

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO POLAROGRAFICO DE ESPECIES COORDINADAS EN DISOLVENTES MIXTOS. SISTEMAS:  $\text{Pb(II)-Cl}^-$ ,  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  y  $\text{Cd(II)-Cl}^-$ - $\text{SCN}^-$ .

T E S I S presentada ante la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna para optar al grado de Doctor en Ciencias por el ldo.:

TEODOMIRO MORENO JIMENEZ



Calla 72



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

LA LAGUNA

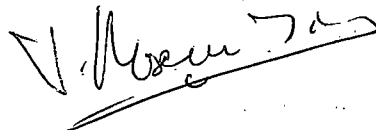
AGUSTIN AREVALO MEDINA, CATEDRATICO DE  
QUIMICA FISICA Y ELECTROQUIMICA DE LA FACUL-  
TAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

C E R T I F I C O: Que la presente Memo-  
ria ha sido realizada bajo mi direccion por  
el Licenciado en Ciencias D.Teodomiro Moreno  
Jimenez y constituye su Tesis para optar al  
grado de Doctor en Ciencias.

Y para que conste, firmo el presente Cer-  
tificado en La Laguna a veinticuatro de Enero  
de mil novecientos setenta y seis.

MEMORIA presentada ante la  
Facultad de Ciencias de la Univer-  
sidad de La Laguna para aspirar al  
Grado de Doctor en Ciencias.

La Laguna 29 de Enero de 1976.



Fdo. Teodomiro Moreno Jimenez

EL DIRECTOR

EL CO-DIRECTOR

Fdo. Agustín Arévalo  
Medina, Catedrático de  
Química-Física y Elec-  
troquímica de la Fa-  
cultad de Ciencias de  
la Universidad de La  
Laguna.

Fdo. Jesús Cesar Rodriguez  
Placeres, Profesor Adjun-  
to de Físicoquímica de la  
Facultad de Farmacia de la  
Universidad de La Laguna.



Deseo expresar mi sincero agradecimiento al Profesor Dr. D. Agustín Arévalo Medina, que con su dirección, permanente ayuda y aliento, ha hecho realidad la presente Memoria.



A Salvador y Eustaquio de León Placeres cuyo recuerdo permanecerá siempre entre nosotros.

Mi profunda gratitud al Dr. D. Jesús César Rodríguez Placeres, amigo y compañero en el Departamento, por su constante ayuda a lo largo de estos años, en los que ha intentado comunicarnos a todos los que formamos el grupo de "Polarografía de especies coordinadas" su desbordante entusiasmo y capacidad de trabajo.

Asimismo quiero dejar constancia de mi agradecimiento a los compañeros y amigos: José Segura, Abelardo Cabrera, José C. Rodríguez, Pedro Gonzalez, Manuel Barrera y José A. Boñet, por la colaboración y ayuda que en todo momento me han dispensado.

Los datos de viscosidades que se dan son posibles gracias a Carmen D. Silgo, a ella y a todos los compañeros del Departamento de Química-Física mi gratitud por las atenciones recibidas durante la realización del trabajo.

Debo dejar constancia de mi gratitud a las entidades que generosamente prestan ayuda a este Departamento: a la Jefatura Provincial de Ganadería por la cesión temporal de la unidad polarográfica AMEL, desde hace varios años, a la Caja General de Ahorros de Santa Cruz de Tenerife por la financiación de instrumental, como el Polarecord METHROHM, que ha hecho posible en gran parte nuestra labor experimental.

I.-	INTRODUCCION .....	1
II.-	ASPECTOS TEORICOS .....	4
	2.1 Características difusivas .....	4
	2.2 Parámetros cinéticos de descarga .....	9
	2.3 Teoría general de la descarga reversible de especies coordinadas en el electrodo de gotas de mercurio.....	13
	2.3.1 Complejos mixtos. Método de Schaap y McMasters.....	13
	2.3.2 Complejos simples. Métodos de De Ford y Hume y Lingane.....	19
	2.4 Correlación de Mihailov.....	25
	2.5 Distribución de especies coordinadas .....	35
	2.6 Influencia del disolvente sobre la estabilización de especies coordinadas.....	38
III.-	PARTE EXPERIMENTAL .....	40
	3.1 Aparatos.....	40
	3.2 Productos .....	42
	3.3 Técnicas experimentales.....	43
	3.4 Análisis de datos.....	44
IV.-	SISTEMA $Zn(II)-NaClO_4-NaNO_3$ .....	46
	4.1 Condiciones de trabajo .....	46
	4.2 Resultados y discusión .....	46
	4.2.1 Características difusivas .....	46
	4.2.2 Aspectos cinéticos de la descarga .....	49
	4.2.3 El $NaNO_3$ como electrolito no complejante.....	53
V.-	SISTEMA $Cd(II)-SCN^-$ .....	54
	5.1 Antecedentes bibliográficos.....	54

5.2	Condiciones de trabajo.....	58
5.3	Resultados y discusión .....	59
A)	ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-ETANOL .....	59
5.3.1	Características difusivas .....	59
5.3.2	Equilibrios de especies coordinadas..	76
B)	ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-UREA .....	121
5.3.3	Características difusivas .....	121
5.3.4	Equilibrios de especies coordinadas .	130
VI.-	SISTEMA Pb(II)-Cl <sup>-</sup> .....	152
6.1	Antecedentes bibliográficos .....	152
6.2	Condiciones de trabajo .....	157
6.3	Resultados y discusión.....	158
A)	ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-ETANOL .....	158
6.3.1	Características difusivas .....	158
6.3.2	Equilibrios de especies coordinadas..	171
B)	ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-UREA.....	197
6.3.3	Características difusivas .....	197
6.3.4	Equilibrios de especies coordinadas..	206
VII.-	SISTEMA Cd(II)-Cl <sup>-</sup> -SCN <sup>-</sup> .....	222
7.1	Condiciones de trabajo .....	222
7.2	Resultados y discusión .....	222
A)	ESTUDIO EN MEDIO ACUOSO.....	222
7.2.1	Equilibrios de especies coordinadas..	222
7.2.2	Características difusivas .....	250

B) ESTUDIO EN 30% DE ETANOL .....	257
7.2.3 Equilibrios de especies coordinadas..	257
7.2.4 Características difusivas.....	258
VIII.-RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	285
IX.- BIBLIOGRAFIA .....	291
X.- APENDICE .....	298

I.- INTRODUCCION

Los estudios con disolvente mixto agua-etanol iniciados en este Departamento por E. Tejera (1966), pusieron de manifiesto que la variación del potencial de semionda de la descarga  $\text{Cd(II)} + 2e \rightarrow \text{Cd}$  en el electrodo de gotas, al cambiar la composición de la mezcla, está relacionada con la naturaleza del electrolito de fondo y con la capacidad de coordinación que muestra su anión frente al  $\text{Cd(II)}$ . Observaciones análogas con otros iones metálicos -  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , etc - motivaron el desarrollo de una serie de estudios acerca de tales equilibrios metal-ligando basados en el propio método polarográfico. La tesis doctoral de Rodríguez Placeres (1974) inició de forma sistemática este tipo de análisis verificando la aplicación de la técnica experimental y la influencia estabilizadora del contenido de codisolvente sobre el número y constante de formación de especies complejas ión metálico-ligando en el caso de mezclas acuo-alcohólicas.

El interés del tema se acrecentó al ampliar el campo de trabajo empleando como codisolventes el dioxano y la urea. En la tesis de Segura (1974) se efectuó el estudio de diversos complejos del  $\text{Pb(II)}$  en dichas mezclas y en la discusión de los resultados se hizo patente la posibilidad de establecer correlaciones significativas entre algunos parámetros de las especies complejas y propiedades macroscópicas del medio, como la viscosidad y la constante dieléctrica, si bien es evidente la participación de otras características químico-físicas del sistema vinculadas a la estructura a nivel molecular de las mezclas.

La conveniencia de disponer de informaciones más amplias que permitan fundamentar en un modelo generalizado la problemática de las interacciones ión-ión, ión-disolvente y agua-codisolvente, justifica la necesidad de nuevas aportaciones de posible y/o inmediata relación con las ya mencionadas. El trabajo que presentamos como memoria

de Tesis Doctoral responde a este planteamiento.

Se ha abordado, en primer lugar, el análisis experimental del empleo del  $\text{NaNO}_3$  como electrolito inerte para mantener constante la fuerza iónica, en sustitución del  $\text{NaClO}_4$ , en el estudio de complejos del  $\text{Zn(II)}$ , problema interesante; desde el punto de vista del método polarográfico, por las deformaciones que presentan las curvas  $i$ - $E$  cuando el anión  $\text{ClO}_4^-$  se encuentra a concentración elevada, las cuales impiden determinar correctamente el potencial de semionda reversible.

Ha sido objeto también de estudio sistemático los sistemas  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  y  $\text{Pb(II)-Cl}^-$  en las mezclas agua-etanol y agua-urea en un amplio rango de composiciones.

Finalmente hemos efectuado el análisis del sistema "mixto"  $\text{Cd(II)-Cl}^-$ - $\text{SCN}^-$ , en medio acuoso y en mezcla agua-etanol al 30%, con el propósito de iniciar aportaciones en esta reciente área de trabajo de los compuestos de coordinación.

Durante las últimas décadas se viene prestando un interés creciente al estudio de complejos con ligandos mixtos, es decir de especies coordinadas en las que intervienen en la esfera de coordinación, aparte de posibles moléculas de disolvente, varios tipos de ligando unidos al ión metálico central. Los primeros estudios, con métodos espectrofotométricos y potenciométricos, demostraron, por las constantes de formación encontradas y simples consideraciones estadísticas, que la formación de tales complejos es un fenómeno bastante general cuando se encuentran en disolución dos o más ligandos, y que existe, de hecho, una preferencia a su estabilización respecto a la de las especies simples cuando la concentración de los ligandos mantienen aproximadamente una determinada relación de equivalencia. En 1961 Schaap y McMasters efectuaron una generalización del tratamiento de De Ford y Hume (1951) para el estudio



polarográfico de complejos en disolución, que permite ampliar dicho método al caso de los complejos con ligandos mixtos. No son muchos los sistemas estudiados, pero se ha podido comprobar la coincidencia de resultados con los obtenidos a partir de otras técnicas experimentales.

La actualidad del tema y la experiencia en el tratamiento de datos polarográficos relacionados con los equilibrios de sistemas metal-ligando, adquirida en el Departamento, estimuló la revisión del planteamiento de Schaap y McMasters y su aplicación con un sistema del que disponemos de información respecto a los complejos simples  $\text{Cd(II)-Cl}^-$  y  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  (esta Tesis). Los resultados son ciertamente interesantes y constituyen la primera aportación al estudio de tales especies en disolvente mixto.

## II.- ASPECTOS TEORICOS

## 2.1 CARACTERISTICAS DIFUSIVAS

En el proceso polarográfico y como consecuencia de la polarización electródica, el paso total de corriente tiende hacia un valor límite de cuyo análisis puede obtenerse una información valiosa sobre el mismo. Esta corriente está integrada por las aportaciones de las corrientes difusivas, migratorias y de carga, y ocasionalmente controlan también su magnitud fenómenos de adsorción, cinéticos y catalíticos.

En polarografía interesan especialmente las reacciones electródicas controladas por la velocidad de difusión de los iones, es decir, cuando la convección y migración eléctrica sean despreciables, condición que se cumple respectivamente en presencia de supresores de máximos o por adición de electrolitos de fondo. Por otra parte, la velocidad de transferencia electrónica en el electrodo debe ser muy grande comparada con la difusión y los productos de la reacción de la interfase electródica no deben interferir dicha reacción. Estas dos últimas condiciones se cumplen en los llamados procesos reversibles, cuyo análisis es el más simple de todos, requiriéndose en los otros casos tratamientos especiales.

La conocida ecuación de Ilkovic (1934) deducida a partir de la ley de Fick, referida a un electrodo plano establece la siguiente relación entre la corriente de difusión,  $i_d$  (A), y el coeficiente de difusión de la especie reducible,  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ )

$$i_d = 709 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (1)$$

siendo  $n$  el número de electrones intercambiados,  $m$  el flujo de mercurio en el capilar ( $\text{mg} \cdot \text{seg}^{-1}$ ),  $t$  el tiempo desde el comienzo de la gota (seg) y  $c$  la concentración de la especie reducible (mM).

La validez de esta ecuación ha sido ensayada por diversos autores: McKenzie (1948), Taylor y cols. (1949), Airey y Smales (1950), Mac Donald y Wetmore (1951), Vleck (1954) y se ha comprobado que el exponente de  $t$  no es exactamente  $1/6$ . Lingane y Loveridge (1944 y 1946) encuentran que  $i_d$  se expresa con más exactitud introduciendo las correcciones empíricas:

$$i_d = 709 n D^{1/2} m^{0,64} t^{0,20} c \quad (2)$$

si bien más adelante (1950), siguiendo la deducción de Ilkovic pero considerando la esfericidad del electrodo obtienen la ecuación teórica:

$$i_d = 709 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c ( 1 + A D^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6} ) \quad (3)$$

con un valor para "A" de 44,5. Este valor de "A" fué confirmado por Kambara y Tachi (1951) así como las discrepancias de (1) respecto a los exponentes observados experimentalmente en (2).

El tratamiento teórico de Matsuda (1953) conduce a otra ecuación más completa:

$$i_d = (i_d)_{Ilk} ( 1 + 23,5 Z + 62,9 Z^2 + \dots ) \quad (4)$$

en ella el factor  $(i_d)_{Ilk}$ , representa la ecuación (1) y la variables  $Z$ , el producto  $D^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6}$ .

Asimismo Koutecky (1953) aplicando la corrección para la difusión esférica y el efecto de crecimiento de la gota, obtiene la expresión de la corriente instantánea:

$$i_d = (i_d)_{Ilk} ( 1 + 39 Z + 150 Z^2 ) \quad (5)$$

El valor de "A" que se encuentra experimentalmente es diferente según los autores, Lingane y Loveridge (1949) y Meites-Meites (1951) obtienen  $36,0 \pm 5,2$ ; Strehlow y Stackelberg (1950)  $19,4 \pm 9$ ; Hans y Jensch (1952), en el

caso del ión  $H^+$ ,  $18,4 \pm 1,7$ . Las dificultades de esta comprobación se relacionan con la elección del coeficiente de difusión, que normalmente suele ser el calculado a partir de la ecuación de Nernst (1888), es decir, referido a la dilución infinita:

$$D_0 = \frac{R T \lambda_0}{n F^2} = 2,67 \frac{\lambda_0}{n} 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{seg}^{-1} \quad (25^\circ\text{C})$$

y con la obtención de la corriente instantánea o curvas  $i-t$ .

Estas últimas, como ha demostrado Kuta y Smoler (1962) están afectadas por la "transferencia de polarización", es decir, por el agotamiento parcial de sustancia electroactiva en la región de crecimiento de la gota a causa de la electrólisis realizada con la gota precedente. Sólo la primera gota, cuando se opera con capilares convencionales, puede servir para una comprobación rigurosa de la validez de las ecuaciones comentadas de  $i_d$ . Los citados autores encuentran que el valor de  $i_d$  en las gotas que siguen a la primera es inferior hasta en un 20% en los primeros instantes de crecimiento y sólo al cabo de varios segundos la gota se enfrenta a un líquido cuya concentración difiere apenas de la del seno de la disolución. La "transferencia de polarización de concentración" puede evitarse operando con primeras gotas, cuidando de aplicar el voltaje en el momento de la caída de una de ellas o bien utilizando capilares con el extremo en ángulo de  $45^\circ$ , Smoler (1963), en los que la caída de la gota arrastra nueva solución al orificio capilar, eliminando así la transferencia de polarización de concentración a las gotas siguientes.

Debe tenerse en cuenta que en la práctica polarográfica las indicaciones del galvanómetro o la traza del sistema de inscripción no sigue el cambio instantáneo de  $i_d$  sino que oscila en torno a un valor medio que coincide

en general con el calculado a partir de :

$$\bar{i}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_d dt$$

( donde  $\tau$  es el tiempo de duración de cada gota )

Referidas a dicho valor las ecuaciones (1), (4) y (5) se expresan de acuerdo con:

$$\bar{i}_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (1')$$

$$= (i_d)_{ilk} ( 1 + 20,5 Z + 42 Z^2 ) \quad (4)$$

$$= (i_d)_{ilk} ( 1 + 34,7 Z + 100 Z^2 ) \quad (5')$$

Walkley (1941) y Lingane (1943) reagruparon con fines prácticos los factores de ( 1' ) para separar en un miembro los datos específicos del sistema en estudio,  $n$  y  $D$ , -fijos a una temperatura dada- y en el otro las magnitudes variables en las diferentes experiencias,  $c$  y  $m$ , es decir:

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} = \bar{i}_d / m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (6)$$

Las ecuaciones (4') y (5') predicen la dependencia de  $I_d$  de las características capilares si bien un análisis del orden de magnitud de  $m$  y  $\tau$  usuales muestra que la variación de  $I_d$  no supera el 5%.

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} ( 1 + 34,7 Z + 100 Z^2 ) \quad (7)$$

La relación más importante prevista en las ecuaciones para la corriente de difusión es la proporcionalidad entre  $i_d$  y  $c$ . En ellas se fundamenta la aplicación del método polarográfico en análisis químico.

También la linealidad de  $i_d$  frente al producto  $m^{2/3} \tau^{1/6}$ , puede referirse a otra equivalente respecto a la altura eficaz de la reserva de mercurio  $i_d \propto h_{ef}^{\frac{1}{2}}$ , se ha utilizado como criterio sencillo para comprobar, por medio de la

ecuación de Ilkovic, el control difusivo del proceso electroquímico.

La posibilidad de calcular coeficientes de difusión de la sustancia electroactiva a partir de datos polarográficos, queda condicionada a la determinación correcta de  $i_d$  y al tipo de ecuación teórica empleada. La medida rigurosa de  $i_d$  se obtiene si las gotas se enfrentan con la disolución en ausencia de cambios locales de concentración por electrólisis precedentes, y además, la corriente se registra instantáneamente con un sistema libre de inercia. No obstante, las desviaciones al emplear valores medios de  $i_d$  y capilares no acodados no afectan la información relativa que pueda alcanzarse de la magnitud de  $D$ , obtenida a partir de una ecuación adecuada de  $i_d$ .

Las constantes de difusión  $I_d$  se han calculado a partir de la ecuación (6) sugerida por Lingane, por ser la expresión más generalizada en las referencias bibliográficas.

El cálculo del coeficiente de difusión se ha basado en la ecuación (4'), propuesta por Matsuda, si se opera con corrientes medias. Dicha elección está justificada por su buena concordancia con los resultados de medidas directas de  $D$  empleando diversos cationes radioactivos, Olsztajn y cols. (1970).

Para analizar las características de la variación de  $D$ , hemos mantenido los mismos criterios seguidos en estudios análogos en este Departamento. La aproximación de la ecuación de Stokes-Einstein combinada con la ecuación de Ilkovic conduce a relaciones del tipo  $D \cdot \eta = \text{cte}$  e  $I_d \eta^{\frac{1}{2}} = \text{cte}$ , lo que supone una situación límite en el comportamiento hidrodinámico del ión. Nuestro estudio se basa en el análisis de una magnitud adimensional,  $(D \cdot \eta)_{\text{rel}}$ , que corresponde a la relación  $(D \eta) / (D \eta)_{\text{H}_2\text{O}}$ ; proporcionándonos el uso de este parámetro normalizado, una reducción de los errores.

2.2. PARAMETROS CINETICOS DE LA DESCARGA

(1970)

Ruzic, Baric, y Branica han propuesto un método gráfico para la evaluación del potencial de semionda reversible y coeficiente de transferencia.

Para el caso de ondas polarográficas cuasi-reversibles, Matsuda y Ayabe han demostrado la siguiente relación:

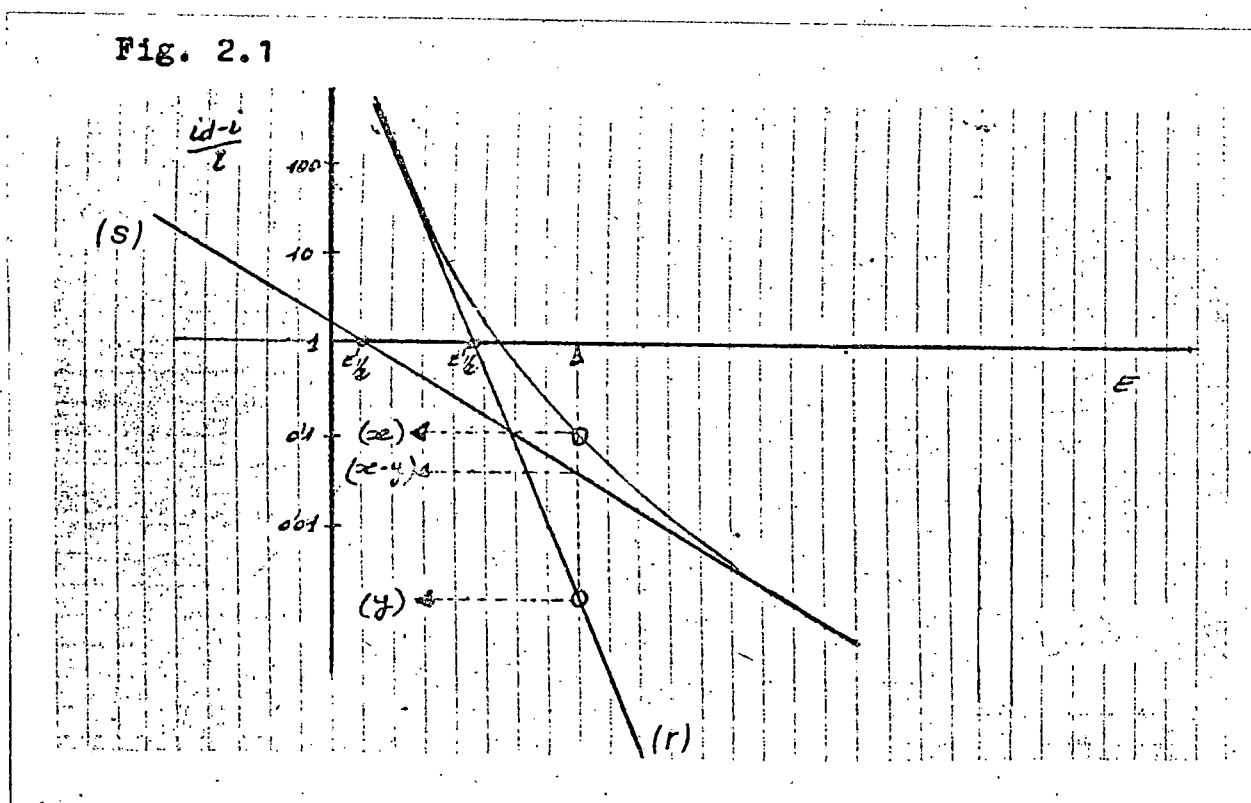
$$\frac{i_d - i}{i} = e^{-\frac{nF(E - E_{1/2}^r)}{RT}} + e^{-\frac{\alpha nF(E - E_{1/2}^r)}{RT}}$$

observamos por tanto que la función  $i_d - i / i$  se obtiene por suma de dos exponenciales. Una representación en papel semilogarítmico de  $i_d - i / i$  vs.  $E$  nos dará la función  $i_d - i / i$  como suma de las dos rectas en que se transforman ambos exponenciales.

En dicha representación, las pendientes de ambas rectas serán, respectivamente:

$$(r) \frac{nF}{2,303 RT} \quad \text{y} \quad (s) \frac{\alpha nF}{2,303 RT}$$

Fig. 2.1





La intersección de la primera recta ( $r$ ) con  $i_d - i/i = 1$  nos dará el valor de  $E_{\frac{1}{2}}^R$  (ya que corresponderá a  $i = i_d/2$ ).

De la pendiente de la segunda recta ( $s$ ) podemos obtener  $\alpha$  y de su intersección con la recta  $i_d - i/i = 1$  deduciremos  $E_{\frac{1}{2}}^{iR}$ .

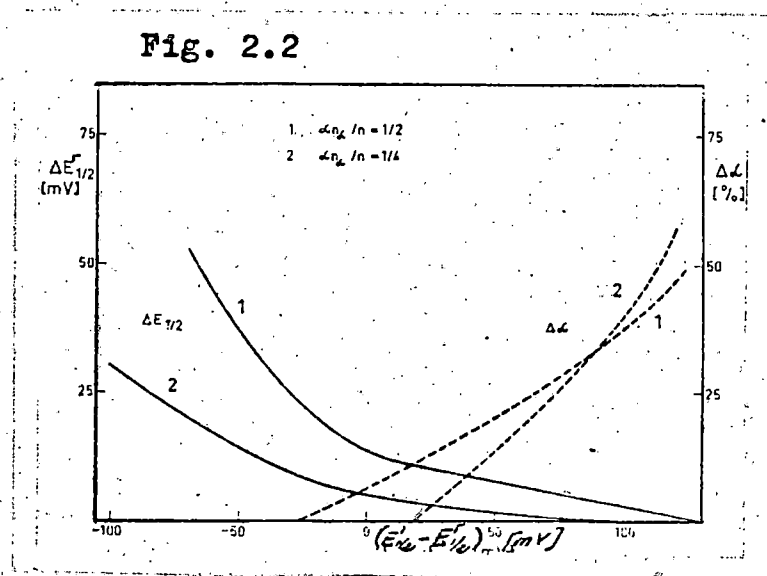
Si al trazar una recta de pendiente  $nF/2,303 RT$ , y prácticamente asíntota a la zona reversible, hemos tenido la suerte de que sea la verdadera función correspondiente a la exponencial ( $r$ ), es evidente que la otra recta ( $s$ ) se obtendrá restando, para cada  $E$ , los valores correspondientes a la función  $i_d - i/i$  (curva) y a la recta. Si no hemos acertado con la verdadera recta correspondiente a la exponencial ( $r$ ), las diferencias indicadas nos definirán, por el contrario, una curva. Por aproximaciones sucesivas lograremos encontrar las verdaderas rectas, y de ellas deducir, como hemos indicado  $E_{\frac{1}{2}}^R$  y  $\alpha$ .

El método tal y como lo hemos planteado podría resultar en extremo latoso. Un estudio de errores del método gráfico de Koryta nos va a permitir su simplificación en la mayor parte de los casos.

El método de Koryta consiste simplemente en obtener ambas rectas como las asíntotas a la zona reversible e irreversible de la onda polarográfica. La exactitud de dicho método requiere el cumplimiento simultáneo de una serie de condiciones; simultaneidad que sólo se da en casos excepcionales.

El estudio de errores de dicho método, reflejado en la figura 2.2, nos permite observar que un aumento en la exactitud de  $E_{\frac{1}{2}}^R$  se traduce en un aumento de error en  $\alpha$  y viceversa; aquéllos casos, en que  $\alpha$  se determina con gran exactitud implican un aumento en el error con que obtenemos  $E_{\frac{1}{2}}^R$ . Las variaciones de  $E_{\frac{1}{2}}^R$  (mV) y  $\Delta\alpha$  son los errores cometidos en el uso del método de Koryta.

Fig. 2.2



Desde el punto de vista de diferencias entre el potencial de semionda reversible y  $E^R_{1/2}$  cabe distinguir tres casos:

- a)  $E'_{1/2} - E^R_{1/2} \geq 2RT/nF$
- b)  $E'_{1/2} - E^R_{1/2} \leq -10 \text{ mV}$
- c)  $2RT/nF > (E'_{1/2} - E^R_{1/2}) > -10 \text{ mV}$

En el caso a)  $E^R_{1/2}$  se podrá obtener sin gran error por el método de Koryta. La otra recta la obtendríamos por diferencia entre los valores de la curva ( función total, suma de los valores de ambas rectas ) y los valores de la recta. En el caso b) será el contrario al que nos encontramos en a), la recta que nos dá  $\alpha$  podemos obtenerla según Koryta con gran exactitud, y la otra la definiremos por diferencia de la curva total. En el caso c) no podremos obtener por Koryta ninguna exactitud, ni en  $E^R_{1/2}$  ni en  $\alpha$  y se ha de proceder por aproximaciones, como ya se ha

Las constantes de velocidad pueden ser calculadas de acuerdo con Matsuda y Ayabe a partir del parámetro  $\Lambda$  y conforme con la expresión:

$$\log \Lambda = \frac{\alpha nF}{2,3RT} (E'_{\frac{1}{2}} - E^r_{\frac{1}{2}}) + \log \frac{i_1}{i_d} - \frac{1}{2} \log z + 0,053$$

siendo, para la reducción de los iones simples:

$$\Lambda = K (f_{\text{ox}} / D_{\text{ox}}^{\frac{1}{2}})^{1-\alpha} (f_{\text{ref}} / D_{\text{red}}^{\frac{1}{2}})^{\alpha}$$

y, para la reducción de iones complejos:

$$= K (f_N / D_N^{\frac{1}{2}}) (f_{\text{red}} / D_{\text{red}}^{\frac{1}{2}}) (f_x c_x)^{-\beta N + p}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los coeficientes de transferencia anódico y catódicos,  $c_x$  la concentración de ligando,  $f_{\text{ox}}, f_N, f_{\text{red}}$  y  $f_x$ , los coeficientes de actividad de la forma oxidada del ión simple, del complejo, de la forma reducida y del ligando;  $D_{\text{ox}}, D_N$  y  $D_{\text{red}}$ , los correspondientes coeficientes de difusión,  $N$  y  $p$  los números de ligandos de los complejos electroinactivos y electroactivos;  $i_1$  la corriente límite media durante la vida de la gota, que es igual a  $i_d$  si no hay ningún impedimento en el proceso difusivo.

También se pueden obtener las constantes de velocidad por la ecuación propuesta por Koryta:

$$K = (D_{\text{red}}^{\alpha} D_{\text{ox}}^{1-\alpha})^{\frac{1}{2}} / 0,886 z^{\frac{1}{2}} \left[ (i_d - 2i) / i \right]_{E=E^r_{\frac{1}{2}}}$$

Los parámetros de la reacción electroquímica obtenidos por el presente método pueden ser usados para el cálculo de  $K$  por cualquiera de las expresiones citadas. La de Matsuda y Ayabe es preferida, pues generalmente conduce a mejores resultados, y por otro lado, sus cálculos no son más complicados.

2.3 TEORIA GENERAL DE LA DESCARGA REVERSIBLE DE ESPECIES COORDINADAS EN EL ELECTRODO DE GOTAS DE Hg.

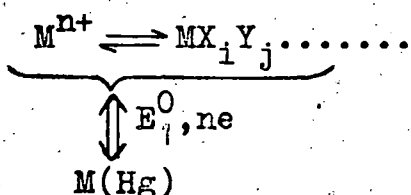
2.3.1 Complejos mixtos. Método de Schaap y McMasters.

Consideremos el equilibrio siguiente:

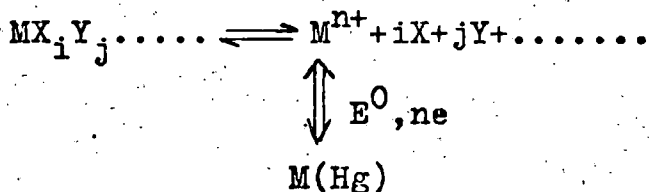


tal que  $i+j+\dots=N$  (índice de coordinación del ión central)

El proceso de reducción en el electrodo de gotas puede indicarse de la forma siguiente:



Esta notación hace énfasis en el hecho de que, para reducciones reversibles, es imposible determinar cuál de las especies reacciona realmente en el electrodo en el proceso de transferencia electrónica. El proceso global puede ser representado como constituido por dos etapas, la primera comprendiendo la disociación del complejo en acuo-ión y ligando, y la segunda, la reducción del acuo-ión:



El potencial en todos los puntos de la onda polarográfica vendrá dado por:

$$E = E_A^0 - \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \frac{C_A^0 \gamma_A}{C_M^0 \gamma_M} \quad (1) \quad \text{donde}$$

$E_A^0$  = Potencial standard

$C_A^0, \gamma_A$  = concentración y coeficiente de actividad de la amalgama formada en la superficie del electrodo de Hg.

$C_M^0, \gamma_M$  = concentración y coeficiente de actividad del ión metálico  $M^{n+}$  en la superficie del electrodo.

Sustituyamos  $C_A^0$  y  $C_M^0$  por sus expresiones en función de las intensidades de corriente, obtenidas por aplicación de la ecuación de Ilkovic. Si hay un exceso de solución base para eliminar la corriente de migración, la corriente en cualquier punto de la onda polarográfica vendrá dada por:

$$\bar{i}_{ij\dots} = K I_{ij\dots} (C_{MX_i Y_j\dots} - C_{MX_i Y_j\dots}^0) \quad (2)$$

para cada especie; donde  $K = m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ , es la constante capilar y  $I_{ij\dots} = 607nD_{ij\dots}^{1/2}$  es la constante de difusión de la especie  $MX_i Y_j\dots$ . La corriente total será:

$$\begin{aligned} \bar{i} &= \sum_0^N \bar{i}_{ij\dots} = K \sum_0^N I_{MX_i Y_j\dots} (C_{MX_i Y_j\dots} - C_{MX_i Y_j\dots}^0) \\ &= K I_C \sum_0^N (C_{MX_i Y_j\dots} - C_{MX_i Y_j\dots}^0) \quad (3) \end{aligned}$$

donde  $I_C$ , valor medio experimental de la constante de difusión de una mezcla de complejos, vendrá expresada en términos de los valores de cada especie individual por:

$$I_C = \frac{\sum_0^N (I_{MX_i Y_j\dots} \beta_{MX_i Y_j\dots} \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j\dots})}{\sum_0^N (\beta_{MX_i Y_j\dots} \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j\dots})}$$

El valor límite de la corriente media se alcanzará cuando  $C_{MX_i Y_j}^0$  sea cero, es decir, el valor de la corriente de difusión  $i_d$  media vendrá dado por:

$$\bar{i}_d = K I_c \sum_0^N C_{MX_i Y_j} \dots \quad (4)$$

por tanto:

$$\bar{i} = \bar{i}_d - K I_c \sum_0^N C_{MX_i Y_j}^0 \dots \quad (5)$$

de donde:

$$\sum_0^N C_{MX_i Y_j}^0 \dots = \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{K I_c} \quad (6)$$

Relacionemos  $C_{MX_i Y_j}^0 \dots$  con  $C_M^0$  a través de la constante de estabilidad termodinámica  $\beta_{MX_i Y_j} \dots$ . Puesto que:

$$\beta_{MX_i Y_j} \dots = \frac{\{MX_i Y_j \dots\}}{\{M\}\{X\}^i\{Y\}^j \dots} \quad (7)$$

la concentración del ión complejo en la superficie electroda será:

$$C_{MX_i Y_j}^0 \dots = \beta_{MX_i Y_j} \dots C_M^0 \gamma_M \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j} \dots \quad (8)$$

La ecuación (8) será válida si las concentraciones de ligandos son grandes y constantes en toda la solución, y los coeficientes de actividad tienen el mismo valor en el seno de la disolución y en la superficie de la gota de mercurio.

Evidentemente:

$$\sum_0^N C_{MX_i Y_j}^0 \dots = C_M^0 \gamma_M \sum_0^N (\beta_{MX_i Y_j} \dots \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j} \dots) \quad (9)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (6)

$$C_M^0 \gamma_M = \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{K I_c \sum_0^N (\beta_{MX_i Y_j} \dots \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j} \dots)} \quad (10)$$

asimismo, para los átomos metálicos en el mercurio podemos formular la siguiente expresión:

$$\bar{i} = K I_A C_A^0 \quad (11)$$

en la cual  $I_A$  es la constante de la corriente de difusión de los átomos metálicos en la amalgama.

Por tanto:

$$C_A^0 = \frac{\bar{i}}{K I_A} \quad (12)$$

sustituyendo en la ecuación (1) los valores de  $C_M^0 \gamma_M$  y  $C_A^0$  dados por (10) y (12) respectivamente obtenemos:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{\bar{i}_d - i} \cdot \frac{I_c}{I_A} \gamma_A \sum_{i+j=0}^N \beta_{MX_i Y_j} \dots \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j} \dots \quad (13)$$

La expresión para el potencial de semionda se obtendrá sustituyendo en la ecuación (13) la condición  $\bar{i} = \bar{i}_d/2$

$$(E_{1/2})_C = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_c}{I_A} \gamma_A \sum_{i+j=0}^N \beta_{MX_i Y_j} \dots \{X\}^i \{Y\}^j \dots / \gamma_{MX_i Y_j} \dots \quad (14)$$

para el "ión simple",  $I_c$  se sustituirá por  $I_M$ ,  $\gamma_{MX_i Y_j}$  por  $\gamma_M$  y  $\beta_{MX_i Y_j} \dots \{X\}^i \{Y\}^j \dots$  por 1, por lo que la expresión del potencial de semionda del acuo-complejo será:

$$(E_{1/2})_S = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_M}{I_A} \frac{\gamma_A}{\gamma_M} \quad (15)$$

Por tanto, el cambio en el potencial de semionda producido por la presencia de los ligandos X, Y, ... vendrá

dado por:

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = (E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_c = \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{I_c}{I_M} \sum_{i+j \dots = 0}^N \beta_{MX_i Y_j \dots} \frac{\gamma_M \gamma_X^i \gamma_Y^j \dots}{\gamma_{MX_i Y_j \dots}} [X]^i [Y]^j \dots \quad (16)$$

si se mantiene constante la fuerza iónica, el término:

$$\frac{\gamma_M \gamma_X^i \gamma_Y^j \dots}{\gamma_{MX_i Y_j \dots}} = \text{cte.}$$

puede englobarse en  $\beta_{MX_i Y_j \dots}$  con lo que esta toma carácter aparente,

$$(\beta_{MX_i Y_j \dots})_{ap.} = \frac{[MX_i Y_j \dots]}{[M][X]^i [Y]^j \dots}$$

quedando:

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{I_c}{I_M} \sum_{i+j \dots = 0}^N \beta_{MX_i Y_j \dots} [X]^i [Y]^j \dots$$

de donde:

$$\frac{\Delta E_{\frac{1}{2}}}{\frac{2.303 RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_c} = \log \sum_{i+j \dots = 0}^N \beta_{MX_i Y_j \dots} [X]^i [Y]^j \dots \quad (17)$$

Todos los términos del primer miembro de la expresión (17) son determinables experimentalmente ( $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ ,  $I_M, I_C, T$ ) o conocidos a priori ( $n, R, F$ ).

Las medidas polarográficas permiten de esta forma la evaluación de la compleja expresión:

$$\sum_{i+j \dots = 0}^N \beta_{MX_i Y_j \dots} [X]^i [Y]^j \dots$$

designada corrientemente por  $F_{00 \dots} [X, Y, \dots]$ , es decir:

$$F_{00 \dots} [X, Y, \dots] = \text{antilog} \left[ \frac{\Delta E_{\frac{1}{2}}}{\frac{2.303 RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] = \sum_{i+j \dots = 0}^N \beta_{MX_i Y_j \dots} [X]^i [Y]^j \dots \quad (18)$$

Por razones de claridad y brevedad, la descripción del análisis de la función  $F_{00 \dots}$  la vamos a hacer para el caso de dos ligandos diferentes, aceptando que como



máximo un total de tres puedan adicionarse al ión central. Cualquier extensión del tratamiento será obvia a partir de la discusión que sigue. La función  $F_{00}[X,Y]$  puede ser escrita en la forma:

$$F_{00}[X,Y] = \{ \beta_{00} + \beta_{01}[Y] + \beta_{02}[Y]^2 + \beta_{03}[Y]^3 \} [X]^0 + \\ + \{ \beta_{10} + \beta_{11}[Y] + \beta_{12}[Y]^2 \} [X] + \\ + \{ \beta_{20} + \beta_{21}[Y] \} [X]^2 + \\ + \{ \beta_{30} \} [X]^3 \quad (19)$$

6

$$F_{00}[X,Y] = A + B[X] + C[X]^2 + D[X]^3 \quad (20)$$

donde los coeficientes A, B, C y D están definidos por la ecuación (19), y son constantes para cualquier valor dado de [Y].

Si se obtienen datos experimentales bajo condiciones tales que la concentración de uno de los ligandos permanece constante mientras se varía la del otro, entonces los datos de  $F_{00}$  pueden ser analizados fácilmente por un tratamiento tipo Leden.

El valor de la constante A para una concentración dada de Y se puede calcular, si se conocen las constantes de formación consecutivas para el sistema simple con ligando Y. Este valor de A puede compararse con el obtenido por representación de  $F_{00}[X,Y]$  frente a [X] para el mismo valor de [Y]. La gráfica representa una ecuación cúbica, la cual intercepta a  $[X]=0$  en A y cuya pendiente límite cuando  $[X] \rightarrow 0$  es B.

Si el valor obtenido de A se resta a  $F_{00}$  y el resultado se divide por [X] en cada valor de [X] muestra una función cuadrática que intercepta en B y cuya pendiente límite es C, esto es:

$$F_{10} = \frac{F_{00} - A}{[X]} \equiv B + C[X] + D[X]^2 \quad (21)$$

Continuando este procedimiento, la función  $F_{20}$  será lineal con ordenada en el origen C, y  $F_{30}$  será igual a la constante D, la función  $F_{30}$  frente a  $[X]$  representará necesariamente una horizontal paralela al eje de abscisas.

Las ecuaciones (19) y (20) muestran que D es igual a  $\beta_{30}$ , la constante global del sistema simple que contiene al metal y a  $[X]$  solamente. El valor de C es igual a  $\beta_{20} + \beta_{21}[X]$  y por tanto, el valor de  $\beta_{21}$  se calculará directamente si  $\beta_{20}$  se conoce del sistema simple. La expresión de B contiene dos constantes desconocidas,  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$  además de  $\beta_{10}$ , la cual se puede conocer a partir del sistema simple, de esta manera, B debe ser determinada en un mínimo de dos diferentes valores de  $[Y]$  para evaluar las dos constantes desconocidas.

### 2.3.2 Complejos simples. Método de De Ford y Hume y Lingane.

Método de DeFord y Hume: En el caso, de que sólo exista un ligando X, la función  $F_{00}..[X, Y, \dots]$ , de la expresión (18) se reduce a:

$$F_0[X] = \text{antilog} \left[ \frac{\frac{\Delta E_1^F}{2}}{2,303RT} + \log \frac{I_M}{I_C} \right]$$

$$= \sum_{i=0}^N \beta_i [X]^i = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_n [X]^n \quad (22)$$

El análisis de la relación (22) puede realizarse por un tratamiento tipo Leden.

La representación de  $F_0[X]$  frente a  $[X]$  determinará una curva de pendiente límite para  $[X] \rightarrow 0$  igual a  $\beta_1$  y que corta al eje  $F_0[X]$  en 1. De esta forma, se puede obtener un primer valor de  $\beta_1$ . Se define una nueva función  $F_1[X]$  tal que:

$$F_1[X] = \frac{F_0[X] - 1}{[X]} = \beta_1 + \beta_2[X] + \beta_3[X]^2 + \dots + \beta_N[X]^{N-1}$$

La representación de esta nueva función frente a  $[X]$  nos proporciona como pendiente límite un primer valor de  $\beta_2$  y una confirmación del valor de  $\beta_1$  en la intersección con el eje  $F_0[X]$ . Reiterando este procedimiento podemos ir obteniendo  $\beta_2, \beta_3, \dots$ .

Para el penúltimo complejo  $MX_{N-1}$  X la correspondiente función F vendrá dada por:

$$F_{N-1}[X] = \beta_{N-1} + \beta_N[X]$$

y la representación de  $F_{N-1}[X]$  frente a  $[X]$  dará una línea recta que nos indicará que hemos llegado a la penúltima función. La última función será independiente de la concentración de ligando:

$$F_N[X] = \beta_N$$

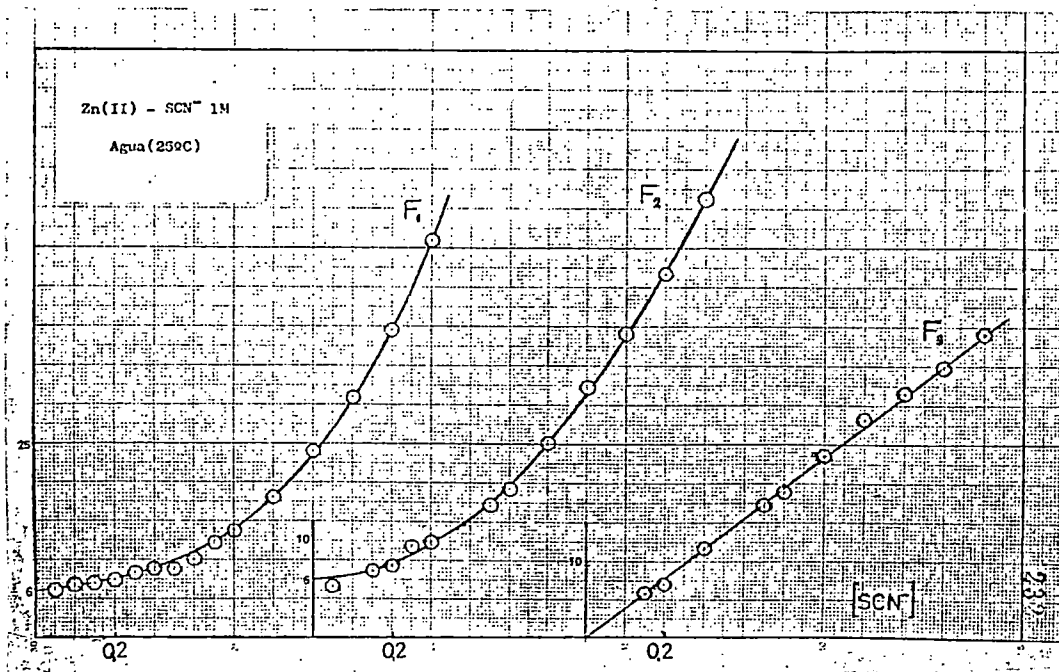
y se encontrará una línea recta paralela al eje de  $[X]$ .

La exactitud en los últimos valores dependerá de la que obtengamos en los primeros (los errores en la determinación de las funciones  $F[X]$  son acumulativos) y en consecuencia, dependerá directamente de la precisión con que los potenciales de semionda puedan ser medidos.

En la figura 2.3 se muestra un estudio del sistema  $Zn(II)-SCN^-$ , Rodríguez Placeres (1974), en el que se obtienen las siguientes constantes de estabilidad:

$$\beta_1=6, \beta_2=6, \beta_3=0, \beta_4=39.$$

Fig.2.3



Método de Lingane: Si un complejo predomina en gran exceso, de forma que se satisfaga:

$$\beta_i [X]^i \gg \beta_k [X]^k \quad \text{para } 0 \leq k \leq N \text{ y } k \neq i$$

la ecuación (22) puede escribirse:

$$F_o [X] = \text{antilog} \left[ \frac{\Delta E_{1/2}}{2,303 RT} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] = \beta_i [X]^i \quad (23)$$

Según sea o no constante  $I_c$  podrá darse dos casos:

a)  $\frac{I_c}{I_M} = \text{cte.}$

$$(E_{1/2})_c = \text{cte} - i \frac{2,303 RT}{nF} \log [X]$$

lo que nos indica que una representación de  $-(E_{1/2})_c$  frente a  $\log [X]$  ha de dar una línea recta de cuya pendiente  $-i \frac{2,303 RT}{nF}$  puede determinarse. Conociendo  $i$  podemos obtener  $\beta_i$  de la ecuación (23)

b)  $\frac{I_c}{I_M} \neq \text{cte.}$

$$(E_{1/2})_c + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{I_c}{I_M} = \text{cte} - i \frac{2,303 RT}{nF} \log [X]$$

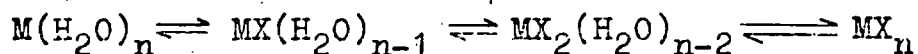
de la representación de  $\left[ (E_{1/2})_c + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{I_c}{I_M} \right]$  vs.  $\log [X]$  se podrá determinar  $i$ , el cual sustituido en (23) nos permite conocer  $\beta_{MX_i}$ .

Podrán darse tres casos de sistemas metal-ligando:

I) Aquel en que se forma una sola especie compleja en todo el rango de concentración de ligando, con exclusión virtual de todas las demás.

II) Se forman varios complejos, predominando cada uno de ellos en un intervalo de concentración determinado.

III) Sistemas en que existen varios complejos y el acuo-i3n en una serie de equilibrios m3viles:



En tales sistemas est3n presentes en cada concentraci3n de Ligando varias especies coordinadas.

El m3todo de Lingane nos permite determinar a cual de los tres casos anteriormente citados pertenece el sistema metal-ligando en estudio. En el caso I obtendremos, como ya indicamos, una recta de cuya pendiente deduciremos  $i$ . El caso II es similar al I, y en 3l, se obtendr3 en lugar de una sola recta varias porciones lineales, una para cada uno de los distintos valores de  $i$ . En el caso III encontraremos una curva, siendo posible que para concentraciones elevadas de ligando los puntos se alineen, indicandonos su pendiente el n3mero de ligandos del complejo m3s estable. En las figuras 2.4, 2.5 y 2.6 se recogen ejemplos gr3ficos ilustrativos de los tres casos.

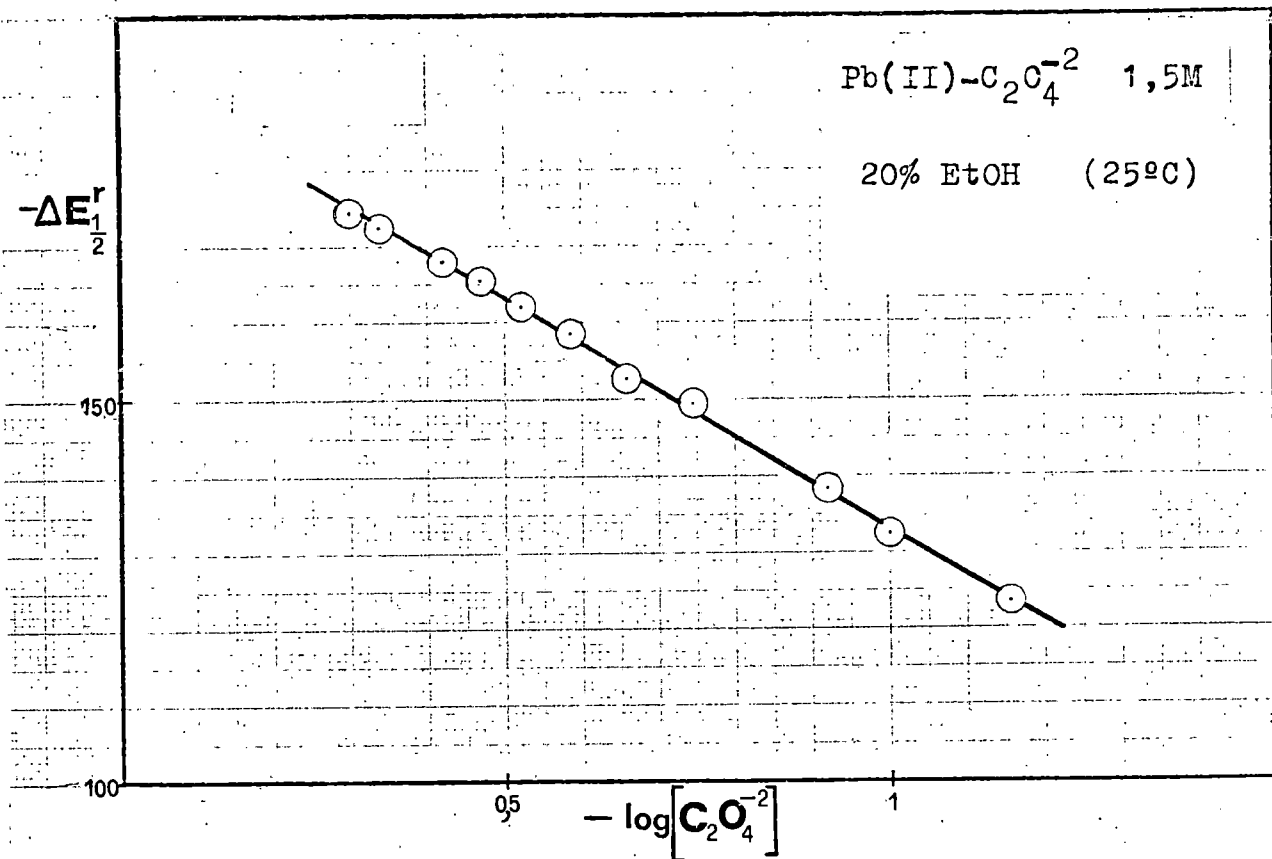


Fig 2.4. Caso I: Existencia de una sola especie coordinada en todo el rango de concentraciones de ligando estudiado. De su pendiente se deduce  $j=2$  (Segura, 1974).

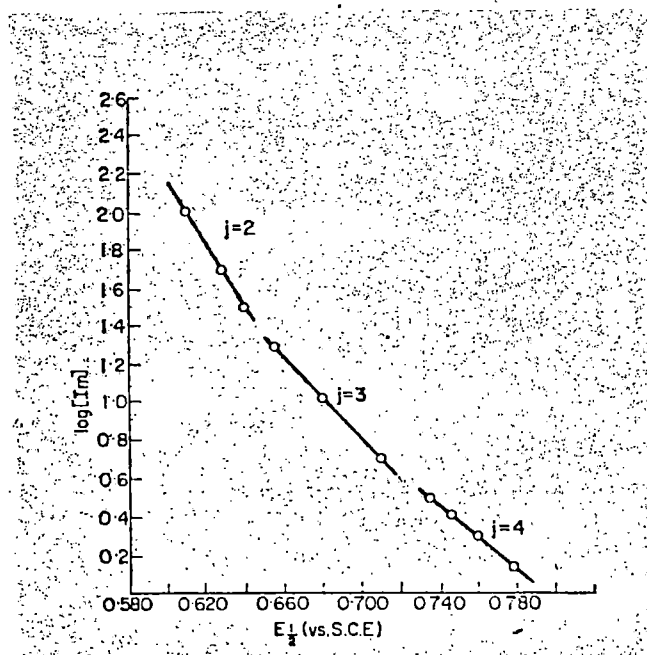


Fig 2.5. Caso II: Formación de varios complejos, predominando cada uno de ellos en un intervalo de concentración determinado (Crow, 1969).

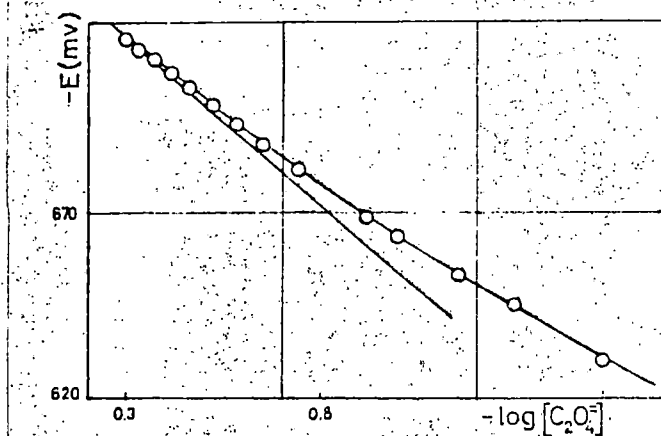


Fig 2.6. Caso III: Sistemas en que existen varios complejos y el acución en una serie de equilibrios móviles (Rodríguez Placeres, 1974).

## 2.4 CORRELACION DE MIHAILOV

M.H.Mihailov (1974-I) ha elaborado un modelo matemático referente a la formación sucesiva de una serie de complejos mononucleares del metal  $M^{Z+}$  con el ligando X. Dicho modelo conduce a la siguiente expresión que relaciona las constantes de estabilidad globales de los complejos  $MX_i$  existentes en la solución:

$$\beta_i = A \frac{a^i}{i!}$$

donde  $\beta_i$ , es la constante de estabilidad global del complejo  $MX_i$ ;  $i$ , es el número de ligandos en un complejo determinado ( $1 \leq i \leq N$ );  $N$  es el número de coordinación del metal  $M$  y siendo  $A$  y  $a$  términos constantes.

La buena aproximación de la teoría propuesta, fué comprobada por el mismo autor para una amplia serie de sistemas metal-ligando, Mihailov y cols.(1974-I a VII).

Bjerrum (1941), van Panthaleon van Eck (1953) y Babko (1955), propusieron algunas relaciones parciales entre las constantes de estabilidad de las distintas especies coordinadas de un sistema metal-ligando. Yatsimirskii (1957), comparó la exactitud con que las relaciones deducidas por estos tres autores describían los datos experimentales correspondientes al sistema  $Al-F^-$ , observando que los mejores resultados se obtenían usando la ecuación empírica de van Panthaleón van Eck (1953). También demostró que dicha ecuación es una buena aproximación para diecisiete sistemas metal-ligando.

La estabilidad de complejos metálicos depende de muchos factores: electrostáticos, estructurales, naturaleza del enlace, etc. Dados los escasos conocimientos de que se dispone en la actualidad sobre tales factores, es difícil creer que se pueda encontrar alguna relación de validez general para todos los sistemas metal-ligando.



Por ello, aún es de gran interés la obtención de una relación válida para un determinado tipo de sistema. Tales relaciones podrían conducir a una clasificación sistemática de los sistemas metal-ligando y a aumentar nuestros conocimientos de ciertas propiedades físicas y químicas. Mihailov (1974) centró su interés en la elaboración de un modelo matemático para el proceso de formación de complejos en solución acuosa.

Consideremos que el proceso de formación de las especies coordinadas de metal  $M^{Z+}$  con el ligando univalente X, obtenido por la disociación del electrolito fuerte M'X en una disolución acuosa de fuerza iónica constante, mantenida por adición de electrolito inerte M'X'.

Supongamos que el sistema en consideración satisface los siguientes requisitos:

1) La concentración del metal  $M^{Z+}$  es suficientemente baja para despreciar la formación de complejos polinucleares.

2) El metal no toma parte en reacciones con el ligando X' y los iones  $OH^-$ .

3) La fuerza iónica de la disolución es lo suficientemente pequeña como para que pueda despreciarse la formación de pares iónicos entre las especies aniónicas y los iones M'.

4) Los coeficientes de actividad de todas las especies son constantes, por lo que puede usarse en las ecuaciones datos de concentración en lugar de las actividades.

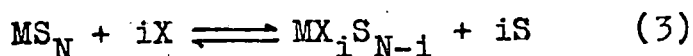
La formación del complejo con i ligandos puede representarse por el esquema:



en la que se omiten las cargas por simplificar, viene regida a una temperatura dada por la constante de estabilidad global:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M][X]^i} \quad (2)$$

De hecho, debe tenerse en cuenta que tanto el catión M como el ligando X están hidratados en disolución acuosa, por lo que el proceso de formación del complejo puede ser interpretado como una sustitución de las moléculas de agua de la primera esfera de coordinación del metal M por ligandos cargados negativamente, Bjerrum (1957), Grinberg (1966) y Basolo y Pearson (1967), más que como una reacción de adición, como se indica en (1), es decir,



donde S denota moléculas de agua y N es el número de coordinación del metal.

Como podemos observar, se ha restringido la reacción a la primera esfera de coordinación de M. Por simplicidad se omiten las moléculas de agua en la segunda y tercera, Mironov (1970), así como también la esfera de hidratación de X.

La interacción entre un ión metálico y un ligando cargado negativamente en solución, depende de múltiples factores, tales como la solvatación, Glueckauf (1955) y Miller (1956), la estructura del disolvente en las esferas de solvatación de los iones, Frank (1965) y Wood y Anderson (1967), y la facilidad relativa con la que los iones de carga opuesta desplazan a las moléculas de agua en la esfera de coordinación, Garnsey (1968) y Wood, Wicker II y Kreis (1971). Hacer cálculos directos para

un sistema teniendo en cuenta todos estos factores, es tarea extremadamente difícil, por ello, y para la finalidad propuesta, basta considerar los efectos totales.

Los supuestos necesarios para la validez de las relaciones que se obtienen son los siguientes:

a) El proceso de formación del complejo implica la sustitución de moléculas de agua coordinadas al ión metálico M en su primera esfera de coordinación por ligandos X cargados negativamente.

b) La disociación del complejo  $\text{MX}_i\text{S}_{\text{N}-i}$  es una sustitución de los ligandos X coordinados al metal M en su primera esfera de coordinación por moléculas de agua.

c) Todas las posiciones de coordinación del ión metálico M son equivalentes.

d) Los iones metálicos M, los ligandos X, así como todos los complejos metálicos y demás iones electrolíticos están distribuidos al azar en la disolución y animados de movimiento caótico.

e) La reacción de formación del complejo se produce a causa de fuerzas de corto alcance: la fuerza dirigida desde el ión M hacia el ligando X, o desde el grupo central M del complejo  $\text{MX}_i\text{S}_{\text{N}-i}$  hacia X, por la cual M atrae a X representado como  $f_{\text{M} \rightarrow \text{X}}$ , y la fuerza dirigida desde X hacia M, o hacia el grupo central M del complejo  $\text{MX}_i\text{S}_{\text{N}-i}$  por la cual X atrae a M simbolizado como  $f_{\text{X} \rightarrow \text{M}}$ . Se acepta que estas fuerzas permanecen constantes independientemente del número de ligandos coordinados al ión metálico M en su primera esfera de coordinación. En el caso más general:

$$f_{\text{M} \rightarrow \text{X}} \quad \neq \quad f_{\text{X} \rightarrow \text{M}}$$

a causa de que las capas de hidratación de M y X contienen distinto número de moléculas de agua y poseen diferente

estructura .

f) Análogamente, la reacción de disociación ocurre como consecuencia de la fuerza dirigida desde el grupo central M del complejo  $MX_iS_{N-i}$  hacia S, por la cual M atrae a la molécula de agua ( $f_{M \rightarrow S}$ ) y de la fuerza dirigida desde el agua hacia el grupo central del complejo  $MX_iS_{N-i}$ , por la que la molécula de agua atrae a M ( $f_{S \rightarrow M}$ ). Se considera también que estas fuerzas son independientes del número de ligandos de la especie compleja.

g) La evolución de la reacción en uno u otro sentido es el resultado de colisiones efectivas entre las partículas interaccionantes, definiendo una "colisión efectiva" como aquella en que las especies que chocan tienen una orientación adecuada y poseen suficiente energía para aproximarse hasta una distancia <sup>en</sup> la cual pueden actuar las fuerzas atractivas.

h) El número de iones M y especies complejas  $MX_iS_{N-i}$  con energía suficiente para producir reacciones de formación será proporcional a su concentración en la solución, y a la temperatura. A una temperatura dada, el número de iones M con energía suficiente será:  $K_M[M]$ ; el de complejos MX:  $K_{MX}[MX]$ ; el de especies  $MX_i$ :  $K_{MX_i}[MX_i]$ ; y el de X:  $K_X[X]$ .

Análogamente, el número de especies complejas que tienen energía suficiente para disociarse, a una temperatura dada, será proporcional a su concentración en la solución, con factores de proporcionalidad:  $K'_{MX}$ ,  $K'_{MX_2}$  ..... ,  $K'_{MX_i}$ . El número de moléculas de agua es  $K_S[S]^2$ .

En el supuesto de que la energía necesaria para el desplazamiento de una molécula de agua por un ligando X en un complejo  $MX_iS_{N-i}$  sea independiente del número de ligandos existente en dicha especie coordinada, se cumplirá:

$$K_{MX} = K_{MX_2} = \dots = K_{MX_i} = K_{CX}$$

Si ocurre lo mismo para la reacción de disociación podemos escribir:

$$K'_{MX} = K'_{MX_2} = \dots = K'_{MX_i} = K'_{CX}$$

El ión metálico no puede considerarse como un miembro de la serie de complejos, al ser simétrica su primera esfera de coordinación y con tener solamente moléculas de agua. Entonces:

$$K_M = A K_C \quad \text{donde } A \text{ es una constante.}$$

i) El ión metálico M hidratado y el complejo hidratado  $MX_i \cdot S_{N-i}$  tienen aproximadamente el mismo volumen.

La probabilidad de que el complejo MX esté presente en solución será la diferencia entre las probabilidades de las reacciones de formación y disociación.

Si la probabilidad de la reacción de formación se expresa como producto de los números de iones M y ligandos X que tienen energía adecuada para producir la reacción y las correspondientes fuerzas atractivas, se podrá poner:

$$P_{for} = \frac{1}{C_M} A \cdot K_X \cdot f_{M-X} \cdot [M] \cdot K_X \cdot f_{X-M} \cdot [X] \quad (4)$$

donde  $C_M$  es la concentración total (analítica) del metal M. La probabilidad de la reacción de disociación vendrá dada de forma similar por el producto del número de especies MX y de moléculas de agua con energía suficiente para producir la reacción y las correspondientes fuerzas atractivas. Si la concentración de complejos MX en solución viene expresada por la ecuación (4), podemos escribir:

$$P_{dis.} = \frac{1}{C_M} K'_X \cdot f_{M \rightarrow S} \cdot A \cdot K_X \cdot f_{M \rightarrow X} [M] K_X \cdot f_{X \rightarrow M} [X] K_S f_{S \rightarrow M} [S] \quad (5)$$

Entonces la probabilidad  $P_{MX}$  de que se encuentre el complejo MX en disolución, vendrá dada:

$$\begin{aligned}
 P_{MX} &= P_{\text{for.}} - P_{\text{dis.}} = \\
 &= \frac{1}{C_M} A \cdot K_X \cdot f_{M \rightarrow X} [M] K_X \cdot f_{X \rightarrow M} [X] - K'_X \cdot f_{M \rightarrow S} \cdot K_S \cdot f_{S \rightarrow M} [S] = \\
 &= \frac{1}{C_M} A \cdot a_0 \cdot (1-d) [M] [X]^2 \quad (6)
 \end{aligned}$$

donde:

$$a_0 = K_X \cdot f_{M \rightarrow X} \cdot K_X \cdot f_{X \rightarrow M} = \text{cte.}$$

$$d = K'_X \cdot f_{M \rightarrow S} \cdot K_S \cdot f_{S \rightarrow M} S = \text{cte.}$$

Análogamente, la probabilidad de que se formen las especies  $MX_2$  en disolución vendrá dada por:

$$P_{MX_2} = \frac{1}{C_M} A \frac{a_0^2}{2!} (1-d)^2 [M] [X]^2 \quad (7)$$

El factor  $\frac{1}{2}$  se debe a que de acuerdo con g) e i), la probabilidad de una colisión efectiva entre el complejo  $MXS_{N-1}$  y el ligando X, que conduce a  $MX_2S_{N-2}$  es solamente la mitad de la probabilidad de una colisión efectiva entre el ión metálico  $MS_N$  y el ligando X. Para el siguiente complejo de la serie,  $MX_3S_{N-3}$ , este factor ha de multiplicarse por  $1/3$ ; para el posterior, por  $1/4$  y para el último por  $1/n$ .

En general, si el complejo es el  $MX_iS_{N-i}$  ( $i > 2$ ), puede deducirse, siguiendo el mismo razonamiento, que su probabilidad de existencia en solución viene dada por:

$$P_{MX_i} = \frac{1}{C_M} A \frac{a_0^i}{i!} (1-d)^i [M] [X]^i \quad (8)$$

6:

$$P_{MX_i} = \frac{1}{C_M} A \frac{a^i}{i!} [M] [X]^i \quad (8')$$

donde

$$a = a_0 (1 - d)$$

Si definimos la probabilidad total como :

$$P = P_M + \sum_{i=1}^{i=N} P_{MX_i} = 1 \quad (9)$$

entonces la probabilidad de encontrar el ión M en la solución,  $P_M$ , será:

$$P_M = \frac{[M]}{C_M} \quad (10)$$

Sustituyendo  $P_M$  y  $P_{MX_i}$  en (9), a partir de las expresiones (8') y (10), tenemos:

$$P = \frac{1}{C_M} [M] \left\{ 1 + A \sum_{i=1}^{i=N} \frac{a^i}{i!} [X]^i \right\} = 1 \quad (11)$$

Multiplicando ambos miembros por  $C_M$  se obtiene la siguiente expresión para la distribución de M (grupo central) en la solución:

$$C_M \equiv [M] \left\{ 1 + A \sum_{i=1}^{i=N} \frac{a^i}{i!} [X]^i \right\} \quad (12)$$

Es evidente que si se iguala la ecuación (12) a la expresión convencional para la distribución de M en solución, se obtiene:

$$\beta_i = A \frac{a^i}{i!} \quad (13)$$

Aplicación a los datos obtenidos por el método polarográfico.-

De acuerdo con el método de De Ford y Hume (1951):

$$F = F_0 [X] = \text{antilog} \left\{ \frac{n F}{2,303 RT} \Delta E_{\frac{1}{2}} + \log \frac{I_M}{I_C} \right\} \quad (14)$$

Como sabemos:

$$F_0 = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_i [X]^i + \dots + \beta_N [X]^N \quad (15)$$

$i$  es el número de ligandos; ( $0 \leq i \leq N$ );  $N$  el número de coordinación del metal  $M$  y  $\beta_i$  es la constante de estabilidad global del complejo  $MX_i$ .

Si el modelo expuesto del proceso de complejación es válido se cumplirá:

$$F = 1 + A \sum_{i=1}^{i=N} \frac{a^i}{i!} [X]^i \quad (16)$$

donde  $A$  y  $a$  son constantes.



Los valores de las constantes A y a podrán obtenerse resolviendo las ecuaciones:

$$(F' - 1) \sum_1^i \frac{[X']^i}{i!} a^{(i-1)} - (F' - 1) \sum_1^i \frac{[X']^i}{i!} a^{(i-1)} = 0 \quad (17)$$

y,

$$A = \frac{F' - 1}{\sum_1^i \frac{a^i [X]^i}{i!}} \quad (18)$$

donde  $F'$  y  $F$  son los valores de la función experimental  $F$  para las concentraciones de ligando  $[X']$  y  $[X'']$  respectivamente.

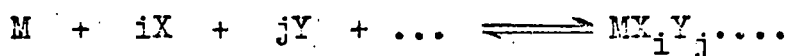
Cuando  $i \leq 5$ , los valores de A y a son obtenidos como raíces reales de las ecuaciones (17) y (18) por métodos convencionales. Cuando  $i > 5$  podría ser obtenida una solución aproximada.

La validez del conjunto de constantes de estabilidad calculadas por este método y por el de De Ford y Hume, se comprueba substituyéndolas en la ecuación (15), determinando las funciones  $F_{\text{calc}}$  correspondientes a diversos valores de X y comparandolas con los obtenidos experimentalmente,  $F_{\text{exp}}$ . Con este objeto, resulta apropiado utilizar la función  $F$ , definida como sigue:

$$F = \frac{F_{\text{calc}} - F_{\text{exp}}}{F_{\text{exp}}} \cdot 100$$

## 2.5 DISTRIBUCION DE ESPECIES COORDINADAS

Consideremos el equilibrio



La constante de estabilidad del complejo  $MX_iY_j \dots$  vendrá dada por:

$$\beta_{MX_iY_j \dots} = \frac{[MX_iY_j \dots]}{[M][X]^i[Y]^j \dots} \quad (1)$$

por tanto

$$\frac{[MX_iY_j \dots]}{[M]} = \beta_{MX_iY_j \dots} [X]^i [Y]^j \dots \quad (2)$$

Dado que la función  $F_{00\dots}[X,Y,\dots]$  está definida, según hemos visto, por:

$$\begin{aligned} F_{00\dots}[X,Y,\dots] = & \{1 + \beta_{01\dots}[Y] \dots + \beta_{02\dots}[Y]^2 \dots + \dots\} [X]^0 + \\ & + \{ \beta_{10\dots} + \beta_{11\dots}[Y] \dots + \beta_{12\dots}[Y]^2 \dots + \dots \} [X]^1 + \\ & + \{ \beta_{20\dots} + \beta_{21\dots}[Y] \dots + \beta_{22\dots}[Y]^2 \dots + \dots \} [X]^2 \\ & \dots \dots \dots \quad (3) \end{aligned}$$

teniendo en cuenta la expresión (2), puede comprobarse fácilmente que

$$F_{00\dots}[X,Y,\dots] = \frac{\sum_{i+j+\dots=0}^N [MX_iY_j \dots]}{[M]} \quad (4)$$

y como

$$\sum_{i+j+\dots=0}^N [MX_iY_j \dots] = C_M \quad (5)$$

donde  $C_M$  es la concentración total de ión metálico añadido, se tiene que

$$F_{00\dots}[X,Y,\dots] = \frac{C_M}{[M]} \quad (6)$$

La fracción de concentración de metal en estado de ión metálico libre  $[M]$ , se puede expresar por la relación:

$$\frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_{00\dots}[X,Y,\dots]} \quad (7)$$

Multiplicando miembro a miembro las ecuaciones (2) y (7), se llega a la expresión:

$$\frac{[MX_i Y_j \dots]}{C_M} = \frac{\beta_{MX_i Y_j \dots} [X]^i [Y]^j \dots}{F_{00\dots}[X,Y,\dots]} \quad (8)$$

que nos permite obtener las fracciones de concentración de metal en forma de cada complejo.

Para el caso particular de complejos simples, la distribución en el equilibrio del acuo-complejo y de las diferentes especies coordinadas, en función de la concentración de ligando, puede evaluarse mediante las siguientes expresiones:

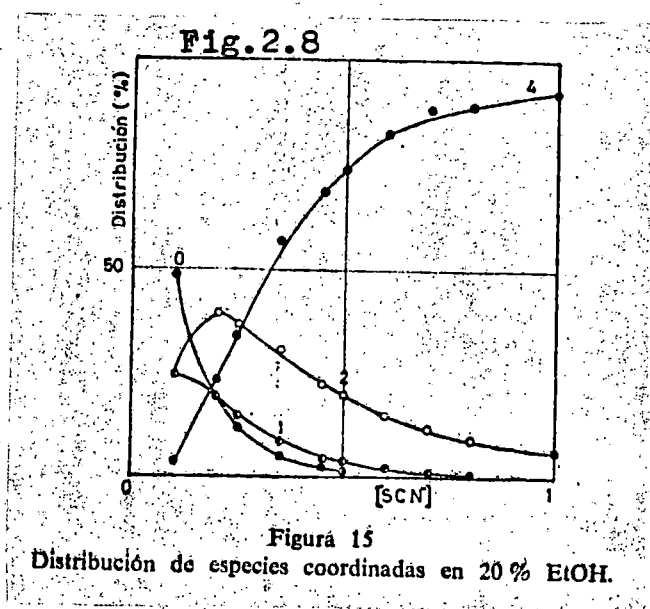
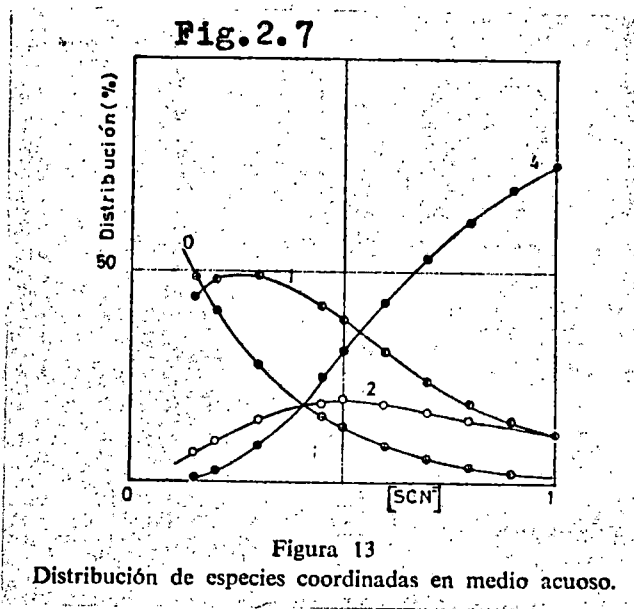
$$\frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_0[X]} \quad (9)$$

$$\frac{[MX_i]}{C_M} = \frac{i[X]^i}{F_0[X]^i} \quad (10)$$

La representación gráfica de la distribución de cada especie en el equilibrio, en función de la concentración de ligando, es la forma más adecuada de seguir la evolución del sistema con los distintos medios en estudio.

En las figuras: 2.7 y 2.8, Arévalo y cols. (1975-b)

podemos observar el marcado aumento de la estabilidad del sistema  $Zn(II)-SCN^-$  al pasar del medio acuoso a la mezcla acuo-alcohólica con 20% de etanol.



## 2. 6 INFLUENCIA DEL DISOLVENTE SOBRE LA ESTABILIZACION DE ESPECIES COORDINADAS.

Se han sugerido diversas hipótesis que intentan explicar la evolución de los sistemas metal-ligando al variar la naturaleza y contenido del codisolvente. Babko y Drako (1950) y Golub (1964) interpretan la estabilización de los sistemas en medios mixtos, como consecuencia de la acción competitiva entre el agua y el disolvente no-acuoso, de la cual se sigue la deshidratación de los acu-iones y una mayor facilidad para la adición de ligandos. Tur'yan (1959) mostró las limitaciones de esta teoría al observar que en medio acuoso el  $Pb^{2+}$  forma con el ión  $SCN^-$  complejos con 1,2,3 y 4 ligandos, mientras que en metanol sólo se ponían de manifiesto los tres primeros. Es ciertamente poco probable que el MeOH en presencia de los iones  $SCN^-$ , ocupe mayor número de lugares en la esfera de coordinación del  $Pb^{2+}$ , que el agua. Por otro lado, se han encontrado pruebas sobre la invariabilidad de la capa de hidratación de los iones  $Cd^{2+}$  en disoluciones agua-metanol.

Tur'yan (1959), al estudiar los sistemas  $Pb(II)-Cl^-$ ,  $Pb(II)-SCN^-$  y  $Cd(II)-SCN^-$  en agua-metanol y agua-etanol, observó que:

- a) La dependencia entre el número de especies coordinadas estables y la concentración del codisolvente presenta un máximo relativo, y
- b) La estabilidad de las especies coordinadas experimenta un marcado incremento al aumentar la concentración de alcohol.

Dichos resultados pueden justificarse en términos de la variación de la constante dieléctrica del medio: al aumentar el contenido de codisolvente, la constante dieléctrica disminuye, lo que debe motivar un incremento en la concentración de los complejos con 1 y 2 ligandos.

Este aumento de las especies  $MX$  y  $MX_2$  ha de inducir la formación de especies con mayor número de ligandos, aún cuando la disminución de  $\epsilon$  ejerce en estos equilibrios una acción opuesta a su avance. Dicho efecto llega a prevalecer en los medios más ricos en alcohol e impide la formación de las especies coordinadas con elevado número de ligandos. Además, Tur'yan propone, basándose en la ecuación de Born, una correlación lineal entre el logaritmo de las constantes de estabilidad y la inversa de la constante dieléctrica

$$RT \ln \beta_{MX_i} = cte + \frac{Ne^2}{2\epsilon} \left( \frac{Z_M^2}{r_M} + \frac{i Z_X^2}{r_X} - \frac{Z_{MX_i}^2}{r_{MX_i}} \right)$$

Aunque dicha dependencia se cumple en diversos sistemas, se han encontrado desviaciones importantes de la linealidad.

Por último, Golub (1964) mostró las limitaciones de las hipótesis de Tur'yan, al estudiar el sistema  $Cd(II)-SCN^-$  en una serie de medios de constante dieléctrica similar y encuentra valores de  $\beta$  no concordantes, por lo que establece que el factor más importante es la naturaleza química del disolvente y no el valor de su constante dieléctrica.

Podemos concluir de todo ello que el problema es demasiado complejo para intentar reducirlo sólo a términos de constante dieléctrica, solvatación, etc., pudiendo depender de cuantas peculiaridades afecten al enlace coordinado, derivadas de la interacción físico-química con el disolvente.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 APARATOS

Sistemas polarográficos. Para la obtención de las curvas i-E de éste trabajo hemos hecho uso de dos polarógrafos:

a) Un polarógrafo de registro automático modelo 463 de la casa AMEL, que permite compensar la caída óhmica de potencial en la célula por medio de un tercer electrodo. El registrador automático es modelo Speedomax de la casa Leeds & Nortrup.

b) Un polarógrafo METROHM Polarecord E 261. Para contrarrestar la caída óhmica se ha utilizado el módulo iR-compensator E 446 (Metrohm Herisau).

La banda de registro en ambos polarógrafos es de 25cm.

El calibrado del potenciómetro del polarógrafo, así como el contraste periódico del E.C.S. de trabajo, se ha efectuado con un potenciómetro -pH Meter 4 tipo PHM 4c Radiometer de precisión  $\pm 0,2\text{mV}$ , y con la unidad polarográfica Metrohm Polarecord E 261, de precisión superior a  $0,02\text{mV}$ , recurriendo a un E.C.S. patrón.

La célula consta de tres electrodos, el de gotas de mercurio, el contra-electrodo que suministra al aparato una señal para contrarrestar la caída óhmica de potencial en la célula y el de calomelanos saturado, situado exteriormente y en contacto con la disolución en estudio por medio de un puente salino de agar-agar. El electrodo de platino es de la casa Ingold (Zurich). El electrodo de calomelanos saturado ha sido preparado en el laboratorio. La utilización del puente salino tiene por objeto evitar el contacto de la disolución del electrodo (KCl sat.) con el  $\text{NaClO}_4$  presente en la disolución a polarografiar, lo que traería consigo la formación de  $\text{KClO}_4$  insoluble y el falseamiento del potencial aplicado. Consta de tres disoluciones en serie: KCl sat., NaCl sat., y  $\text{NaClO}_4$  1M, todas en agar-agar.

La célula utilizada es el modelo 494 de la casa AMEL.



La vasija de termostatao va incluida en el soporte Universal modelo 460 de la casa AMEL.

Regulador de vidas de gota. Para lograr tiempos de vida de gota apropiados se ha empleado un regulador de la casa Radiometer modelo D.L.T.I., consiguiendo los tiempos deseados variando la intensidad del martillo magnético aplicado al electrodo de gotas de mercurio. El control exacto se hizo con un cronómetro Junghans ( $\pm 0,1$  seg).

Termostato. Para mantener la temperatura deseada de  $25^{\circ}\text{C}$  se ha utilizado un termostato de la casa Haake de 14 litros de capacidad, que permite enviar el agua a una cámara exterior con una velocidad máxima de 10 litros por minuto. El termostato se reguló controlando la temperatura en la célula con un termómetro previamente contrastado frente a uno Gallenkamp graduado de 21 a 27 grados, dividido en  $0,01^{\circ}\text{C}$  con certificado de garantía y precisión  $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ .

Balanzas. Para las pesadas se dispuso de una balanza Mettler H monoplato que permite operar con una aproximación de 0,05 mgr.

Para la preparación de las mezclas agua-etanol y agua-urea, se hizo uso de una balanza monoplato de precisión  $\pm 0,1$  grs. de la casa Mettler.

Microjeringa. Las adiciones de despolarizador se realizaron con una microjeringa Agla (Burroughs) (Welcome Ltd. Londres), que va provista de un tornillo de cabeza micrométrica que regula el avance del émbolo y permite operar con una precisión de 0,0002 ml. La aguja es hipodérmica acodada, de acero inoxidable.

Calculadoras. Para los cálculos se ha hecho uso de una calculadora Olivetti Programma 101 y de las calculadoras HP-35 y HP-45. También se utilizó el ordenador "Nova 2" de la Data General Corporation, puesto a nuestra disposición por el Instituto Universitario de Astrofísica de Canarias.

### 3.2 PRODUCTOS

Los percloratos de cinc y de plomo son de la casa Fluka y de calidad "purum". El perclorato de cadmio es de la casa Research (U.S.A.) y el tiocianato sódico de la "Carlo Erba".

El cloruro sódico, nitrato sódico y perclorato sódico son productos Merck de calidad pro-análisis.

El etanol absoluto es de la casa Merck, de calidad pro-análisis con un título mínimo del 99,8%.

La urea utilizada como codisolvente es de la casa Merck y se comprobaron en el Departamento algunas de sus constantes físicas: punto de fusión, densidad y viscosidad en agua a 25°C.

El agua empleada en las disoluciones ha sido destilada en presencia de permanganato potásico, a fin de eliminar las sustancias orgánicas, y redestilada posteriormente. El agua utilizada para el lavado del material de vidrio fué bidestilada en aparato de vidrio Pyrex.

El mercurio se sometió a purificación química con ácido sulfúrico, se lavó reiteradamente, se secó y tridestiló a presión reducida en aparato Gallenkamp-Towers.

Para eliminar el oxígeno disuelto y mantener atmósfera inerte hemos empleado argón de la casa Oxican de pureza superior al 99,96% .

### 3.3 TECNICAS EXPERIMENTALES

Se utilizaban mezclas de sal inerte y ligando, manteniendo la fuerza iónica constante y variando su proporción relativa en la forma que se indica en cada estudio. Las mezclas agua-etanol y agua-urea se preparaban por pesada directa de estas sustancias.

Las disoluciones se preparaban por mezcla de volúmenes medidos de sal inerte y de ligando a partir de disoluciones madres, preparadas por pesada directa. En algunos estudios las disoluciones se obtenían en aforados de 100cc, añadiendo las cantidades de sales que correspondiesen en cada caso. Después de adicionar el despolarizador se enrasaba.

Las disoluciones de despolarizador eran preparadas de forma aproximada y valoradas volumétricamente con AEDT, usando como indicadores : negro de eriocromo T para el cinc y cadmio y naranja de xilenol para el plomo.

De la disolución en estudio se tomaban unos 50ml que se introducían en la célula polarográfica y unos 15ml aprox. que se llevaban al saturador. A continuación se pasaba argón ( aprox. 20 minutos ), con objeto de eliminar todo el oxígeno de la disolución y crear una atmósfera inerte. Comprobada la temperatura de la célula, ajustada la altura de mercurio y conectado el regulador de la vida de la gota, se pone en marcha el polarógrafo. Los polarogramas se registraban con baja velocidad de aplicación de voltaje, con objeto de lograr la máxima sensibilidad en las lecturas de voltajes y, en consecuencia, de las intensidades correspondientes. De esta forma la precisión del análisis logarítmico de los datos aumenta considerablemente; por un lado el número de puntos que se pueden tomar es mucho mayor, con lo que la curva logarítmica se definía perfectamente, y por otro, la identificación de las parejas  $i - E$  gana precisión. Todo ello conduce a una gran exactitud en la determinación de los potenciales de semionda..

En cada caso, se seleccionaba la sensibilidad más idónea para obtener el máximo aprovechamiento de la banda del papel y, con ello, reducir al mínimo los errores en la medida de las intensidades.

De las disoluciones en ausencia de ligando se registraban de seis a ocho polarogramas al iniciar el estudio, volviéndose a registrar dos al finalizarlo. Todo ello tenía por objeto asegurar al máximo los datos correspondientes a la descarga del ión libre, que son la base fundamental de los métodos empleados. Del resto de las disoluciones sólo se registraban dos o tres, con vistas a probar la repetibilidad de los datos.

El flujo "m" de mercurio se ha determinado en la zona en que la corriente polarográfica alcanza el valor límite. Se operaba recogiendo el mercurio que fluía durante un tiempo de aproximadamente seis minutos, controlado exactamente con el cronómetro. El mercurio se lavaba repetidas veces con agua destilada, se secaba y pesaba en la balanza de precisión.

### 3.4 ANALISIS DE DATOS

La intensidad de la corriente se determina por diferencia entre la corriente del polarograma y la residual del electrolito de fondo, obtenida unas veces en experiencia aparte y estimada otras por extrapolación del pie del polarograma.

El valor de la corriente de difusión  $\bar{i}_d$ , se determina como diferencia entre la corriente límite del polarograma y la residual correspondiente.

La transformación de altura en mm, a valor de corriente en A se efectúa teniendo en cuenta la sensibilidad a la que se ha realizado el registro.

Las líneas de Tomes las hemos obtenido por representación de  $(\bar{i}_d - \bar{i}) / \bar{i}$  frente a E en papel semilogarítmico de

cuatro décadas. En las condiciones de registro empleadas en el polarógrafo Amel 463 (19,7 mV/cm, 100mV/min., y Damping 5 ). La repetibilidad de las curvas  $i-E$  es excelente y si se controla el potencial de la rueda en varios puntos del registro, la estimación de los potenciales de semionda es siempre mejor de  $\pm 0,5mV$ . La repetibilidad obtenida con el polarógrafo Metrohm es del mismo orden.

IV.- SISTEMA  $\text{Zn(II)-NaClO}_4\text{-NaNO}_3$

#### 4.1 CONDICIONES DE TRABAJO

El estudio se ha realizado con disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  0,5 M ;  $\text{NaNO}_3$  0,5 M y  $\text{NaClO}_4$  0,25 M -  $\text{NaNO}_3$  0,25M, en medio acuoso y con mezclas agua-etanol de 10, 20, 30, 40 y 50% en peso de alcohol. La concentración de zinc era 0,349 mM, el flujo de mercurio 1,824 mgrs/seg y la vida de la gota, controlada mecánicamente, 3,01 segs. La temperatura en la célula se mantuvo a  $25 \pm 0,05$  °C.

#### 4.2 RESULTADOS Y DISCUSION

Los polarogramas muestran en todos los casos bien definida la corriente límite, no manifestando la simetría de onda característica de los procesos reversibles. Puede observarse un apreciable aumento de la irreversibilidad del proceso al pasar del medio acuoso a las mezclas acuo-alcohólicas.

##### 4.2.1 Características difusivas

La corriente media de difusión se determinó por diferencia entre la corriente límite del polarograma y la residual del electrolito de fondo.

En la tabla 4.1 se recogen los valores obtenidos de la constante de difusión  $I_d$ , coeficiente de difusión  $D$  y parámetro adimensional  $(D\eta)_{rel} = D\eta / (D\eta)_{agua}$  -que corrige la variación de  $D$  en términos de la viscosidad macroscópica del disolvente--.

Puede observarse un rápido descenso del coeficiente de difusión al pasar del medio acuoso a las mezclas acuo-alcohólicas, como era de esperar dado el marcado aumento de la viscosidad de estas mezclas. Sin embargo, el parámetro adimensional  $(D\eta)_{rel}$ , que corrige el efecto de la viscosidad, muestra desviaciones positivas de la

TABLA 4.1

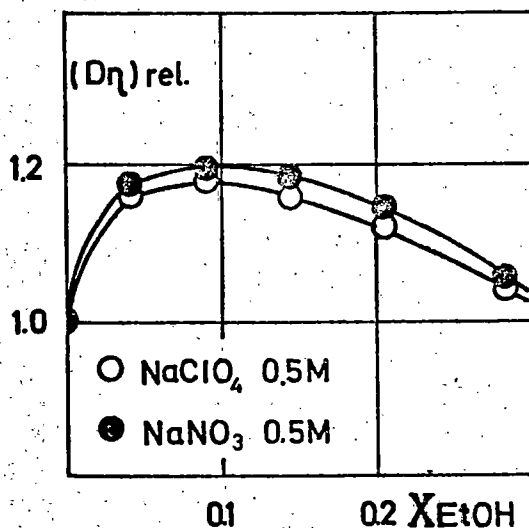
Magnitudes difusivas del Zn(II) en medios agua-etanol

% EtOH	NaClO <sub>4</sub> 0.5 M			NaClO <sub>4</sub> 0.25 M- -NaNO <sub>3</sub> 0.25 M			NaNO <sub>3</sub> 0.5 M		
	I <sub>d</sub>	D.10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )	(Dη) <sub>rel</sub>	I <sub>d</sub>	D.10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )	(Dη) <sub>rel</sub>	I <sub>d</sub>	D.10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )	(Dη) <sub>rel</sub>
0	3.50	7.47	1.00	3.51	7.51	1.00	3.46	7.30	1.00
10	3.07	5.82	1.16	3.11	5.96	1.18	3.06	5.78	1.18
20	2.64	4.35	1.18	2.62	4.29	1.16	2.63	4.32	1.20
30	2.36	3.51	1.16				2.36	3.51	1.18
40	2.23	3.15	1.12	2.20	3.06	1.08	2.23	3.15	1.15
50	2.15	2.93	1.04	2.15	2.93	1.03	2.14	2.90	1.05



ley de Stokes-Einstein, figura 4.1. Tales desviaciones coinciden, en su magnitud y localización, con las encontradas por Arévalo y cols (1975-a) al estudiar el Zn(II), a  $\mu = 0,1$ , en varios electrolitos de fondo:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiBr}$  y  $\text{NaI}$ . Este exceso de movilidad iónica en las mezclas ricas en agua, se ha interpretado como consecuencia del aumento de la estructuración de las mezclas agua-etanol en este dominio de composición. De hecho, la formación del sistema agua-etanol vá acompañada de una entropía de exceso negativa, cuyo mínimo se localiza en  $X_{\text{EtOH}} = 0,2$  a  $0,3$ . El incremento de orden respecto a la mezcla ideal se puede atribuir, en opinión de Franks (1967), a la formación de redes tipo clatrato estabilizadas por la presencia de etanol, cuyas moléculas ocupan las cavidades vacías. Bien sea por separación efectiva de moléculas de agua de la esfera de solvatación o simplemente por relajación de esta, los iones cambian la estructura "local" y se favorece en definitiva el mecanismo de transporte.

Fig.4.1



#### 4.2.2 Aspectos cinéticos de la descarga

, El análisis logarítmico de las curvas  $i$ - $E$  pone de manifiesto el carácter casi-reversible de la descarga y la acusada pérdida de la reversibilidad del sistema al pasar del medio acuoso a los medios mixtos.

A partir de las líneas de Tomes y por aplicación del método de Rucic (1970), hemos determinado los valores del potencial de semionda reversible, potencial de semionda irreversible y coeficiente de transferencia. En la tabla 4.2 se muestran dichos valores.

Podemos observar que en los medios agua-etanol el coeficiente de transferencia no varía apreciablemente, ni con la naturaleza del electrolito ni con el contenido en etanol del disolvente. Esto sugiere que en el dominio de composición estudiado, el mecanismo de transferencia electrónica no varía de modo significativo y que la especie que sufre la reducción es el acuo-ión. En medio acuoso, sin embargo, el coeficiente de transferencia es distinto al operar en uno u otro electrolito, lo que hace pensar en influencias específicas de ambos iones, relacionadas probablemente con la estructura de la doble capa, en el mecanismo de la descarga del  $Zn^{2+}$ .

El cálculo de la constante específica de velocidad "aparente" del proceso  $Zn^{2+} + Hg + 2 e^- \rightleftharpoons Zn(Hg)$ , tabla 4.2, se ha obtenido aplicando:

$$K_s = \Lambda \left[ D_{Zn^{2+}}^{(1-\alpha)} D_{Zn(Hg)}^\alpha \right]^{1/2}$$

en la que

$$\log \Lambda = \frac{nF (E_{1/2}^i - E_1^r)}{2,303 RT} - \frac{1}{2} \log \tau + 0,053$$

tomando los valores de  $D_{Zn(II)}$  de la tabla 4.1 y para  $D_{Zn(Hg)} = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ , Arévalo y cols (1974- ).

TABLA 4.2

Parámetros cinéticos de la descarga del Zn(II)

% EtOH	$-E_{1/2}^R$ (mV)	$-E_{1/2}^i$ (mV)	$\frac{2.303 RT}{\alpha n F}$ (mV)	$\alpha$	$k_s \cdot 10^3$ (cm seg <sup>-1</sup> )
NaClO <sub>4</sub> 0.5 M					
0	1004	958.5	95	0,31	6.05
10	999.5	1001.25	88	0.34	1.79
20	996	1029.5	81	0.37	0.669
30	992	1042.25	80	0.37	0.381
40	991	1040.5	85	0.35	0.403
50	988	1040.25	85.5	0.35	0.368
NaClO <sub>4</sub> 0.25 M + NaNO <sub>3</sub> 0.25 M					
0	1006.25	945.25	111	0.27	7.02
10	1001.25	1006.25	88	0.34	1.64
20	995	1033.5	79	0.37	0.561
40	990	1040.25	83	0.36	0.351
50	988	1040.5	85	0.35	0.363
NaNO <sub>3</sub> 0.5 M					
0	1007	945.75	112.5	0.26	6.84
10	1001.5	1006	88	0.34	1.66
20	996	1037.75	81	0.37	0.527
30	993	1049	83	0.36	0.340
40	991	1047.5	85	0.35	0.333
50	990	1040.5	85	0.35	0.382

Fig.4.2

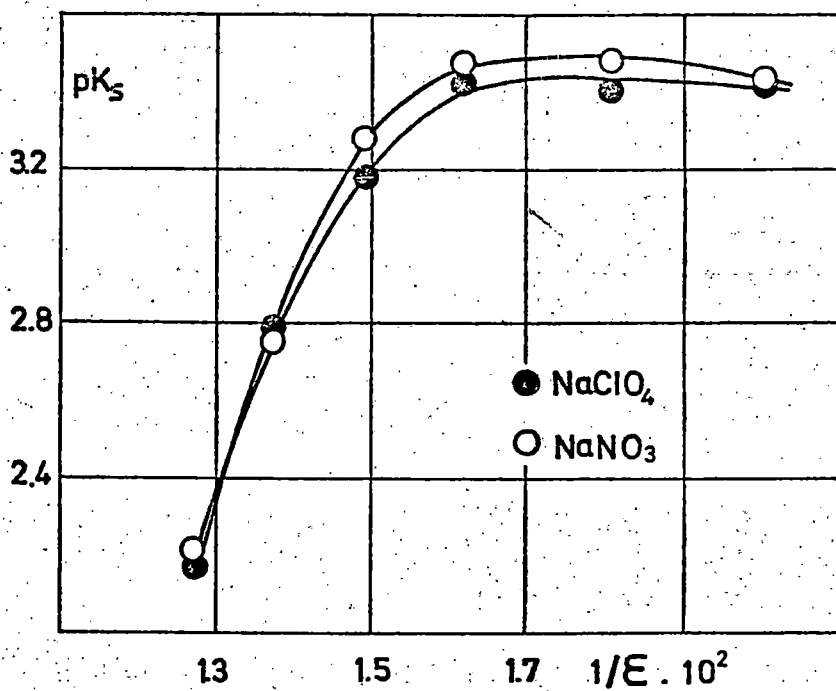
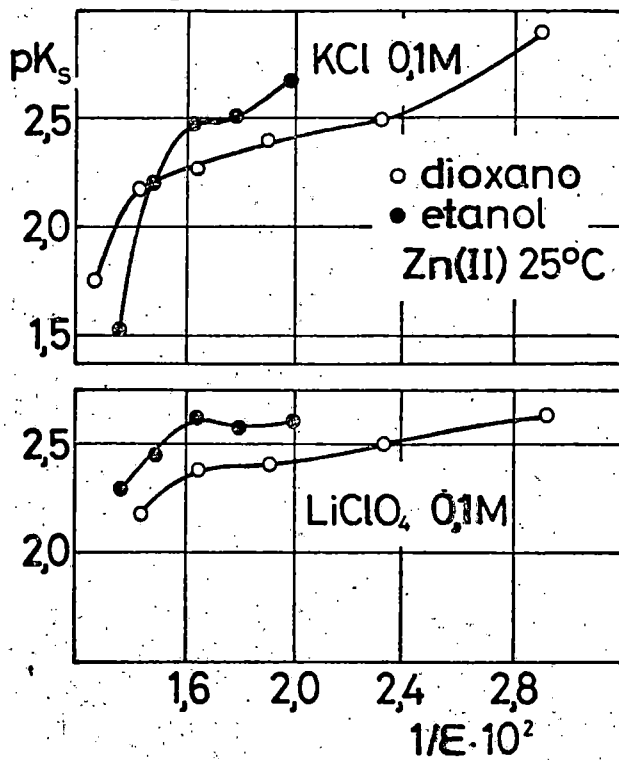


Fig.4.3



La constante de velocidad  $k_s$  disminuye rápidamente con los primeros porcentajes (10 y 20% de EtOH), estabilizándose a partir de la mezcla con 30%. La diferencia por el cambio de electrolito no es importante si bien son ligeramente superiores las  $k_s$  correspondientes al  $\text{NaClO}_4$  en el dominio de composición 20 a 40%. En la figura 4.2, damos la variación de  $pk_s$  frente al recíproco de la constante dieléctrica del medio para conocer la correlación entre ambas magnitudes y comparar con otros datos obtenidos en este Departamento (Tesis de S. Gonzalez 1971) operando con electrolitos análogos a fuerza iónica 0,1, figura 4.3. Los resultados muestran en todos los casos una gran semejanza: un crecimiento prácticamente proporcional en las mezclas diluidas, 0 a 20%, seguido de una zona de estabilización más o menos definida. Debemos destacar la coincidencia con el  $\text{LiClO}_4$  0,1 M en la singularidad del valor en 40%. Los valores de  $pk_s$  son más elevados en nuestro caso de acuerdo con el carácter "aparente" que poseen las  $k_s$ , ya que incluyen el efecto del potencial  $\phi_2$  de la doble capa ( $k_s = k_s^0 \exp[-(1 - )zF / RT]$ ) cuyo valor disminuye al aumentar la fuerza iónica.

Los únicos datos de referencia existentes corresponden a medio acuoso. Hush y Blackledge (1963) por medidas de impedancia con el sistema  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$  en  $\text{NaClO}_4$ , determinaron valores de  $k_s$ , a 25°C, en un amplio intervalo de fuerza iónica; por interpolación (cf. tabla 2) resulta  $k_s(0,5\text{M}) = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ . Aunque el estudio polarográfico de este sistema por Koryta (1962) en  $\text{NaNO}_3$  a distintas concentraciones se realizó a 22°C, pueden estimarse con buena aproximación valores a 25°C mediante la ecuación de Arrhenius con  $H^\ddagger = 7,7 \text{ Kcal/mol}$ , Arévalo y cols. (1975), resulta así  $k_s(0,5\text{M}) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ . La concordancia es muy aceptable y permite indirectamente juzgar la bondad de los resultados en el caso de las mezclas agua-etanol.

#### 4.2.3. El $\text{NaNO}_3$ como electrolito no complejante.

Dado que los potenciales de semionda reversibles, en medios con contenido de etanol superior al 10%, no manifiestan variación sistemática al cambiar un electrolito no complejante,  $\text{NaClO}_4$ , por  $\text{NaNO}_3$ , podemos aceptar la inexistencia de coordinación apreciable entre el  $\text{Zn}^{2+}$  y los iones  $\text{NO}_3^-$  en estos medios, altamente exaltadores de la estabilidad de sistemas metal-ligando. Es lógico suponer, por ello, que tampoco ha de manifestarse coordinación en los medios acuoso y con 10% de EtOH. Los pequeños desplazamientos de  $E_2^r$ , en estos, deben atribuirse a diferencias en el coeficiente de actividad del  $\text{Zn}^{2+}$  y/o a efectos de doble capa que conducen a valores distintos del potencial  $\phi_2$ . Este último efecto queda nivelado con el contenido de EtOH dado su poder de adsorción sobre el electrodo de gotas.

Queda comprobada de esta forma la validez del empleo de los nitratos como electrolitos inertes en los estudios polarográficos sobre coordinación del Zn(II) en medios de capacidad estabilizadora similar o inferior a la de las mezclas agua-etanol, tales como agua-dioxano, agua-metanol, agua-n propanol e isopropanol, agua-urea, etc, que son los más usuales en este tipo de trabajos y objeto de estudio sistemático en nuestro Departamento.

V.- SISTEMA Cd(II)-SCN<sup>-</sup>

## 5.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El sistema  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  ha sido ampliamente estudiado utilizando diversas técnicas experimentales. Como detalle anecdótico digamos que De Ford y Hume aplicaron su método de análisis por vez primera a este sistema.

En la tabla 5.1 figura una extensa referencia bibliográfica de este sistema con indicación del método empleado, condiciones experimentales y valores de las constantes de estabilidad de las especies identificadas por diversos autores. Pueden observarse grandes discrepancias tanto en el número de especies estables como en el valor de sus constantes de estabilidad. Aún cuando la mayor parte de ellas puedan justificarse como consecuencia de ser distintas las condiciones experimentales y/o las técnicas utilizadas, algunos autores en condiciones similares -Senise(1961) y Bennes(1968)- llegan a resultados apreciablemente diferentes.

Un análisis general de estos antecedentes bibliográficos permite destacar las siguientes observaciones:

- a) Cuando se utilizan nitratos como electrolito inerte, para mantener constante la fuerza iónica, las constantes de formación son algo más bajas que al operar en presencia de percloratos, en particular la de la especie con tres ligandos.
- b) La especie con cuatro ligandos no se reconoce con carácter general.
- c) Varios autores confirman la existencia de seis especies coordinadas en medio acuoso.
- d) Los medios de baja constante dieléctrica ejercen un efecto estabilizador sobre las especies  $\text{Cd(II)-SCN}^-$ .
- e) No hay referencias a trabajos realizados en mezclas agua-etanol ó agua-urea.



TABLA 5.1

Constantes de estabilidad del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup>

Método	Tª	Medio	lgβ <sub>1</sub>	lgβ <sub>2</sub>	lgβ <sub>3</sub>	lgβ <sub>4</sub>	lgβ <sub>5</sub>	lgβ <sub>6</sub>	Referencia
Cd	rt?	var.	2,2						FERREL (1936)
MHg	25º	3 NaClO <sub>4</sub>	1,39	1,98	2,58				LEDEN (1943)
Pol	25º	var.	1,28			0,07		-0,01	KORSHUNOV (1951)
Pol	30º	2 KNO <sub>3</sub>	1,04	1,75	0,78	1,78			HUME (1951)
Pol	25º	EtOH		8,01					TUR'YAN (1956)
Pol	25º	0,1 KNO <sub>3</sub>	1,74						TUR'YAN (1957)
MHg	20º	1,9? KNO <sub>3</sub>	1,90	2,24	2,36				GOLUB (1957)
MHg	60º	1,9? KNO <sub>3</sub>		1,78	1,81				
MHg	20º	1M dioxan		2,18	2,366				
Pol	25º	3 NaClO <sub>4</sub>	1,36	2,09	2,38	2,48	2,22	1,72	TSIANG (1957)
MHg	20º	2,5M diox			3,183	3,03			GOLUB (1958)
		5M dioxan			3,78	3,70		3,25	
		7,5M diox						4,59	

Constantes de estabilidad del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup> (Cont.)

Método	TA	Medio	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_3$	lg $\beta_4$	lg $\beta_5$	lg $\beta_6$	Referencia
Pol	25°	2 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,08	1,62	0,96	1,64			TUR'YAN (1959)
Pol		HCONH <sub>2</sub>	1,78	2,51	1,78	3,80			HSIUNG
Pol	25°	2 NaClO <sub>4</sub>	1,40	1,88	1,93	2,38			SENISE (1961)
Pol	25°	1 NaClO <sub>4</sub>	1,31						TRIBALAT (1963)
Sp	22-23°	0 corr	2,51						VASIL'EV (1963)
MHg	20°	MeOH	3,0	5,5	5,9	6,2			GOLUB (1964)
		Me <sub>2</sub> NCHO	3,0	4,5	6,3	6,7			
		MeCN (1)				13,33	14,0		
		70%v/MeCN	2,3	3,5	4,3	5,2			
Sp	20°	0,6 HClO <sub>4</sub>	1,32						KUMOK (1964)
		0,3 HClO <sub>4</sub>	1,44						
		0,15 HClO <sub>4</sub>	1,53						
Dis	20°	3 NaClO <sub>4</sub>	1,60	2,60	2,90				TRIBALAT (1964)

Constantes de estabilidad del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup> (Cont.)

Método	T <sup>o</sup>	Medio	lgβ <sub>1</sub>	lgβ <sub>2</sub>	lgβ <sub>3</sub>	lgβ <sub>4</sub>	lgβ <sub>5</sub>	lgβ <sub>6</sub>	Referencia
Dis	20 <sup>o</sup>	1,5 NaClO <sub>4</sub>	1,32	1,98	2,55				TRIBALAT (1964)
Dis	30 <sup>o</sup>	1 NaClO <sub>4</sub>	0,7	1,5					HELLWEGE (1965)
Aix	rt	0 corr	1,74	2,40	1,40	2,91			ALEXANDRID. (1966)
Cal	25 <sup>o</sup>	3 NaClO <sub>4</sub>	1,42	2,24	2,48	2,48			GERDING (1966)
Pol	30 <sup>o</sup>	2 KNO <sub>3</sub>	1,00	1,74	0,85	1,64			HUMFFRAY (1967)
Cal	25 <sup>o</sup>	0 corr	3,51						NANCOLLAS (1967)
MHg	25 <sup>o</sup>	3 NaClO <sub>4</sub>	1,41	2,24	2,48	2,48			GERDING (1968)
		2 NaClO <sub>4</sub>	1,34	2,05	2,25	2,03			
		1 NaClO <sub>4</sub>	1,32	1,99	2,03	1,88			
		0,5 NaClO <sub>4</sub>	1,35	2,04	2,08	1,98			
		0,25 NaClO <sub>4</sub>	1,43	2,10	2,30				
E	35 <sup>o</sup>	→ 0	2,08						PRASAD (1968)
Pol	25 <sup>o</sup>	2 KNO <sub>3</sub>	1,12	1,67	0	1,94			MOMOKI (1967)
Pol	25 <sup>o</sup>	1 NaClO <sub>4</sub>	1,45	1,85	2,25				BENNES (1968)
		2 NaClO <sub>4</sub>	1,60	1,84	2,76				

## 5.2 CONDICIONES DE TRABAJO

En todos los estudios la fuerza iónica,  $\mu = 1,0$ , fué ajustada con  $\text{NaClO}_4$ . La temperatura en la célula ha sido  $25 \pm 0,05$  °C. En la tabla 5.2 se indican los medios estudiados, las concentraciones de despolarizador  $C_{\text{Cd(II)}}$  y las características capilares del electrodo de gotas: flujo de mercurio "m" y vida de la gota "z".

TABLA 5.2

Sistema  $\text{Cd(II)}-\text{NaClO}_4-\text{NaSCN}$ 

Medio	$C_{\text{Cd(II)}}$ ( mM )	m (mgr/seg)	z (seg)
agua	0,376	1,804	3,05
10% EtOH	0,376	1,804	3,03
20% EtOH	0,376	1,809	3,03
30% EtOH	0,369	1,787	3,05
40% EtOH	0,373	1,827	3,03
50% EtOH	0,373	1,823	3,04
60% EtOH	0,373	1,821	3,02
70% EtOH	0,373	1,769	3,02
80% EtOH	0,373	1,803	3,01
10% Urea	0,373	1,776	3,01
20% Urea	0,373	1,777	3,01
30% Urea	0,373	1,772	3,01
40% Urea	0,373	1,824	3,02

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Todos los polarogramas están bien definidos, con independencia del contenido y naturaleza del codisolvente y de la concentración de tiocianato en el medio. No ha sido necesaria, por tanto, la adición de supresores de máximos. En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran, como referencia, los polarogramas correspondientes a las disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{NaSCN}$  1 M en medio acuoso y en las mezclas con 80% de EtOH y 40% de urea.

#### A) ESTUDIOS EN AGUA-ETANOL

##### 5.3.1 Características difusivas

En las tablas 5.3 a 5.11 se recogen los valores obtenidos para la constante de difusión  $D_d$ , coeficiente de difusión  $D$  y coeficiente de difusión relativo  $D_{rel}$ , en todos los porcentajes estudiados. Puede observarse en la figura 5.4 que el coeficiente de difusión en  $\text{NaClO}_4$  1 M <sup>NaSCN 1M</sup> disminuye ostensiblemente con el contenido en etanol en las mezclas más diluidas, estabilizándose a partir del 40% de EtOH. El descenso de  $D_{\text{Cd(II)}}$  es previsible, teniendo en cuenta el aumento progresivo de la viscosidad en dichos medios.

Se han calculado los valores del parámetro adimensional  $(D\eta)_{rel} = D\eta / (D\eta)_{\text{agua}}$ , que corrige la variación del coeficiente de difusión en términos de la viscosidad macroscópica del medio, figurando estos en las tablas 5.12 y 5.13. Los datos de viscosidad de las disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{NaSCN}$  1 M en las distintas mezclas se han obtenido en el Departamento por la Lcda. Silgo (1975). En la figura 5.5 se muestra la variación del parámetro  $(D\eta)_{rel}$  frente a  $X_{\text{EtOH}}$ . Al igual que ocurre en el estudio  $\text{Zn(II)}-\text{NaClO}_4-\text{NaNO}_3$  0,5 M, en las

Fig. 5.1

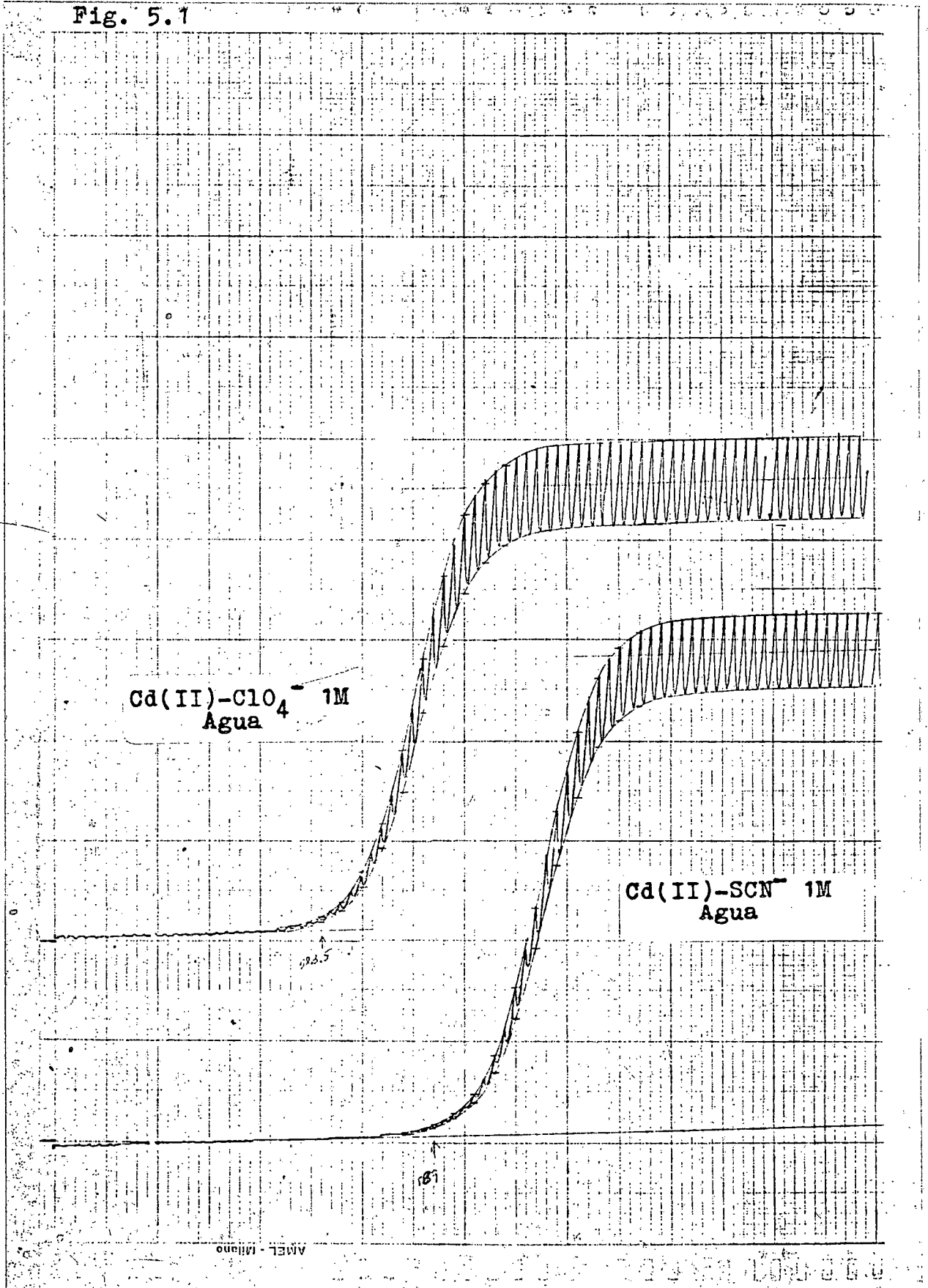
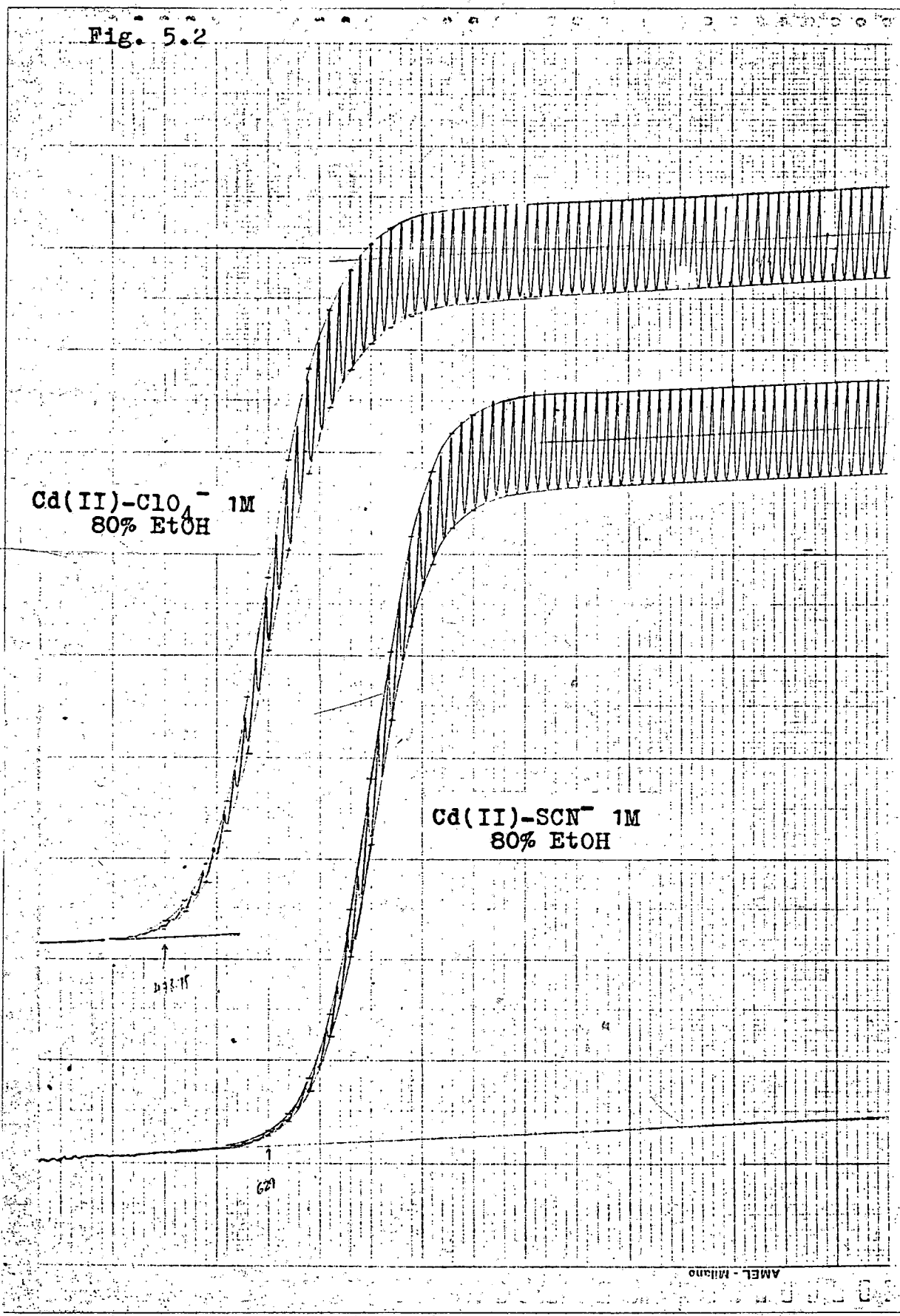


Fig. 5.2



AMEL - Milano

Fig. 5.5

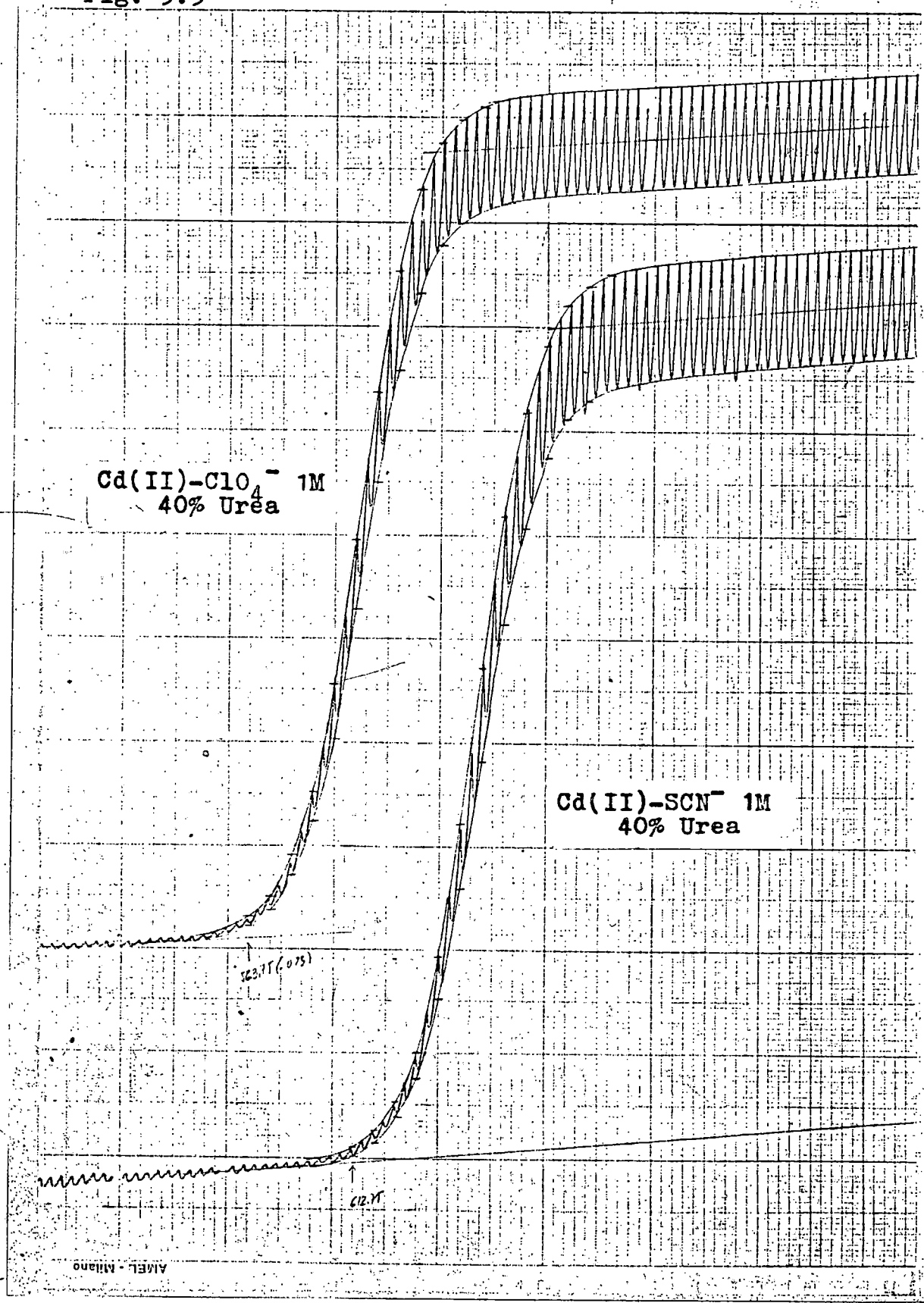




TABLA 5.3

Magnitudes difusivas del Cd(II) en medio acuoso a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	3,38	6,98	1,00
0,05	3,38	6,97	1,00
0,10	3,40	7,05	1,01
0,15	3,37	6,95	1,00
0,20	3,35	6,86	0,98
0,25	3,40	7,04	1,01
0,30	3,37	6,96	1,00
0,35	3,36	6,88	0,99
0,40	3,33	6,79	0,97
0,45	3,31	6,71	0,96
0,50	3,35	6,85	0,98
0,60	3,31	6,69	0,96
0,70	3,33	6,80	0,97
0,80	3,38	6,97	1,00
0,90	3,32	6,76	0,97
1,00	3,29	6,64	0,95

TABLA 5.4

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 10% EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,94	5,35	1,00
0,05	2,98	5,48	1,02
0,10	2,95	5,37	1,00
0,15	2,97	5,46	1,02
0,20	2,86	5,07	0,95
0,25	2,88	5,13	0,96
0,30	2,88	5,14	0,96
0,35	2,88	5,15	0,96
0,40	2,91	5,24	0,98
0,45	2,90	5,19	0,97
0,50	2,86	5,08	0,95
0,60	2,88	5,13	0,96
0,70	2,88	5,13	0,96
0,80	2,84	4,99	0,93
0,90	2,81	4,90	0,92
1,00	2,81	4,91	0,92

TABLA 5.5

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 20% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,58	4,16	1,00
0,05	2,62	4,28	1,03
0,10	2,60	4,23	1,02
0,15	2,59	4,19	1,01
0,20	2,59	4,19	1,01
0,25	2,60	4,21	1,01
0,30	2,59	4,18	1,01
0,35	2,59	4,20	1,01
0,40	2,60	4,23	1,02
0,45	2,59	4,21	1,01
0,50	2,58	4,17	1,00
0,60	2,57	4,12	0,99
0,70	2,55	4,07	0,98
0,80	2,54	4,04	0,97
0,90	2,54	4,03	0,97
1,00	2,54	4,03	0,97

TABLA 5.6

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 30% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,35	3,48	1,00
0,05	2,36	3,51	1,01
0,10	2,35	3,47	1,00
0,15	2,33	3,43	0,99
0,20	2,34	3,45	0,99
0,25	2,33	3,42	0,98
0,30	2,33	3,41	0,98
0,35	2,33	3,41	0,98
0,40	2,33	3,43	0,99
0,45	2,32	3,38	0,97
0,50	2,32	3,38	0,97
0,60	2,30	3,35	0,96
0,70	2,30	3,33	0,96
0,80	2,30	3,35	0,96
0,90	2,28	3,29	0,95
1,00	2,31	3,36	0,97

TABLA 5.7

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 40% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,20	3,06	1,00
0,05	2,20	3,07	1,00
0,10	2,20	3,07	1,00
0,15	2,20	3,07	1,00
0,20	2,19	3,03	0,99
0,25	2,20	3,07	1,00
0,30	2,19	3,04	0,99
0,35	2,19	3,04	0,99
0,40	2,19	3,04	0,99
0,45	2,19	3,04	0,99
0,50	2,19	3,05	1,00
0,60	2,19	3,05	1,00
0,70	2,19	3,03	0,99
0,80	2,19	3,02	0,99
0,99	2,17	2,98	0,97
1,00	2,17	2,99	0,98

TABLA 5.8

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 50% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,09	2,77	1,00
0,05	2,16	2,96	1,07
0,10	2,15	2,93	1,06
0,15	2,14	2,90	1,05
0,20	2,14	2,91	1,05
0,25	2,15	2,92	1,05
0,30	2,14	2,91	1,05
0,35	2,13	2,88	1,04
0,40	2,13	2,87	1,04
0,45	2,13	2,87	1,04
0,50	2,12	2,85	1,03
0,60	2,11	2,83	1,02
0,70	2,10	2,80	1,01
0,80	2,09	2,76	1,00
0,90	2,08	2,76	1,00
1,00	2,08	2,75	0,99

TABLA 5.9

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 60% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,07	2,72	1,00
0,05	2,13	2,88	1,06
0,10	2,12	2,86	1,05
0,15	2,13	2,88	1,06
0,20	2,13	2,89	1,06
0,25	2,12	2,85	1,05
0,30	2,13	2,87	1,06
0,35	2,12	2,85	1,05
0,40	2,12*	2,84	1,04
0,45	2,12	2,85	1,05
0,50	2,11	2,82	1,04
0,60	2,11	2,81	1,03
0,70	2,10	2,79	1,03
0,80	2,09	2,78	1,02
0,90	2,09	2,79	1,03
1,00	2,08	2,75	1,01

TABLA 5.10

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 70% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,02	2,59	1,00
0,05	2,12	2,84	1,10
0,10	2,10	2,80	1,08
0,15	2,10 <sup>a</sup>	2,80	1,08
0,20	2,11	2,81	1,09
0,25	2,11	2,83	1,09
0,30	2,11	2,83	1,09
0,35	2,10	2,80	1,08
0,40	2,11	2,81	1,09
0,45	2,12	2,85	1,10
0,50	2,11	2,83	1,09
0,60	2,11	2,81	1,09
0,70	2,09	2,77	1,07
0,80	2,13	2,88	1,11
0,90	2,15	2,92	1,13
1,00	2,13	2,88	1,11



TABLA 5.11

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 80% de EtOH a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,03	2,62	1,00
0,05	2,16	2,94	1,12
0,10	2,14	2,91	1,11
0,15	2,17	2,97	1,13
0,20	2,17	2,97	1,13
0,25	2,18	3,00	1,15
0,30	2,16	2,94	1,12
0,35	2,17	2,99	1,14
0,40	2,16	2,96	1,13
0,45	2,16	2,96	1,13
0,50	2,16	2,94	1,12
0,60	2,15	2,92	1,12
0,70	2,15	2,92	1,12
0,80	2,14	2,91	1,11
0,90	2,13	2,89	1,10
1,00	2,11	2,83	1,08

TABLA 5.12

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en  $NaClO_4$  1M.

% EtOH	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	6,98	9,290	64,84	1,00
10	5,35	12,62	67,51	1,04
20	4,16	16,25	67,62	1,04
30	3,48	19,35	67,35	1,04
40	3,06	20,98	64,21	0,99
50	2,77	21,98	60,89	0,94
60	2,72	21,81	59,31	0,91
70	2,59	20,90	54,13	0,83
80	2,62	19,44	50,93	0,79

TABLA 5.13

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en NaCl 1M.

% EtOH	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poise	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	6,64	9,644	64,04	1,00
10	4,91	12,91	63,39	0,99
20	4,03	16,84	67,84	1,06
30	3,36	20,00	67,20	1,05
40	2,99	22,46	67,17	1,05
50	2,75	23,43	64,43	1,01
60	2,75	23,25	63,95	1,00
70	2,88	22,28	64,16	1,00
80	2,83	20,95	59,28	0,93

Fig. 5.4

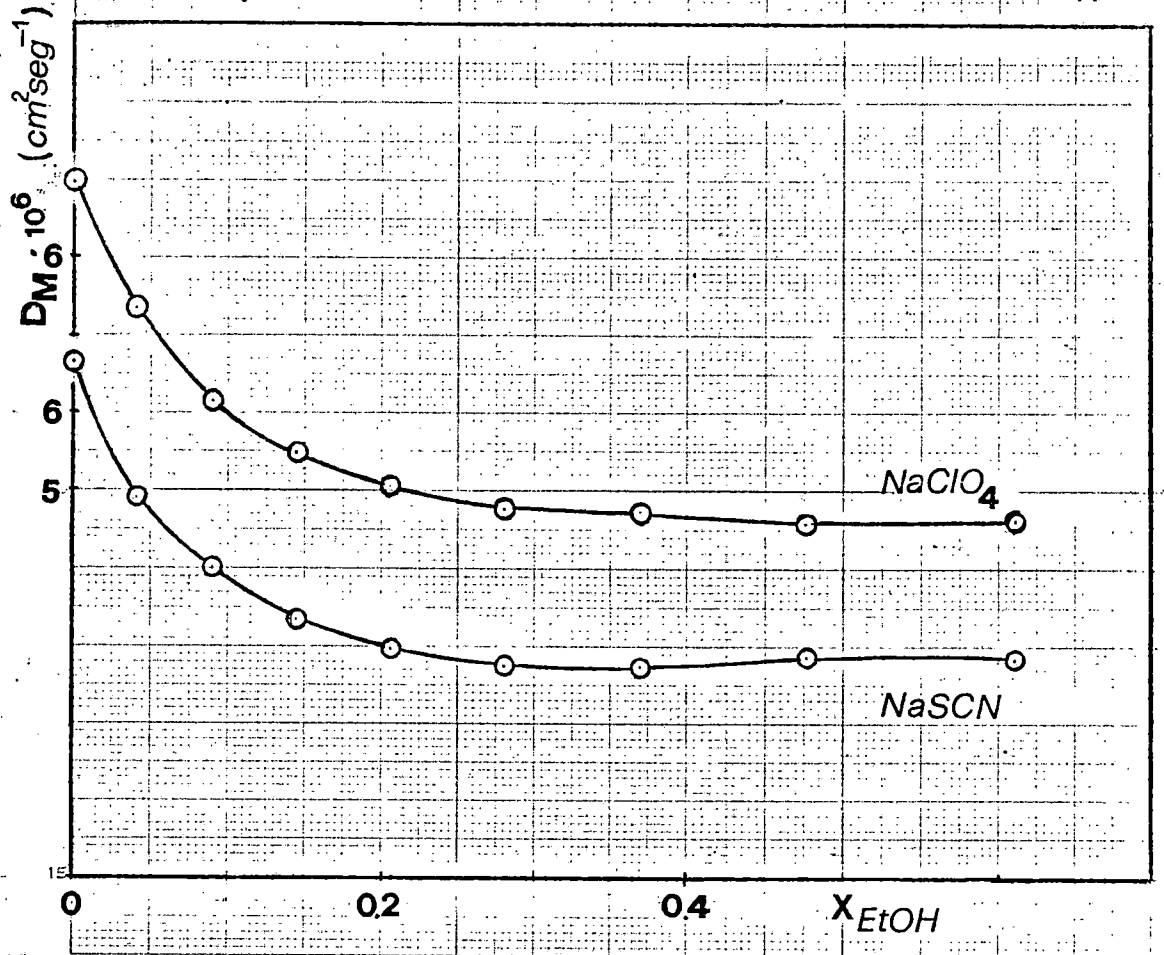
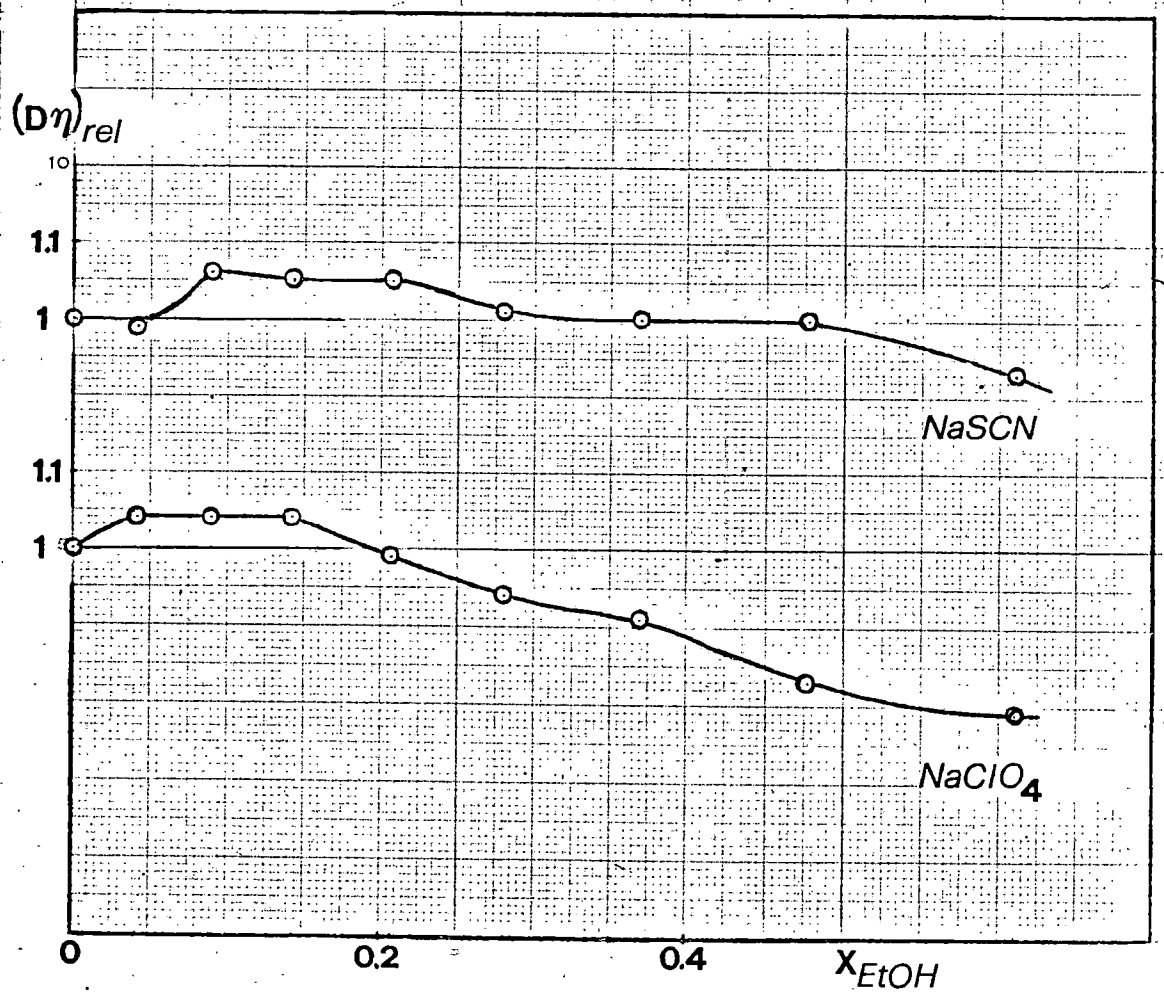


Fig. 5.5

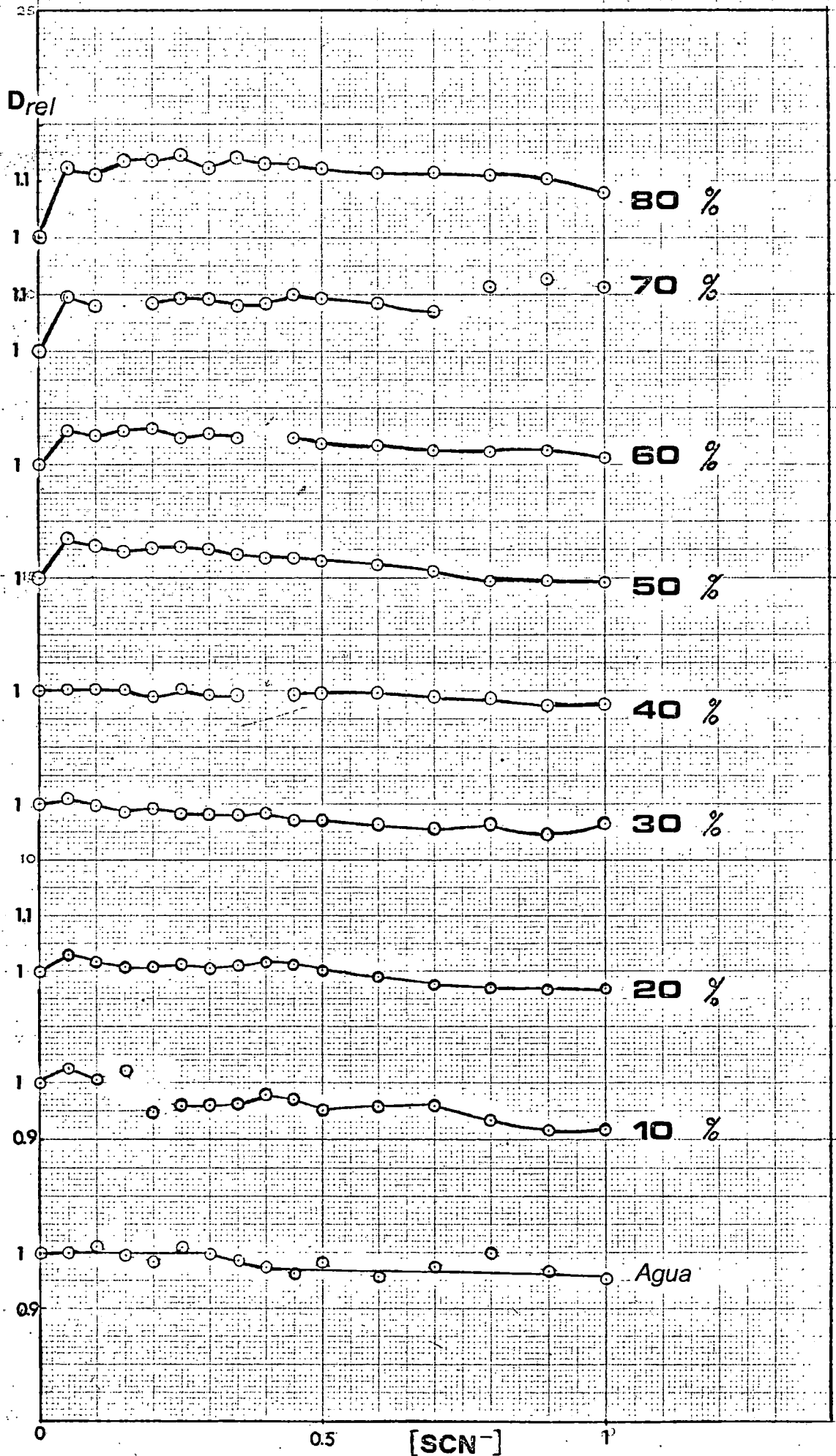


mezclas más ricas en agua, se manifiestan desviaciones positivas de la ley de Stokes, cuya explicación ya comentamos ampliamente. Con el incremento progresivo de etanol se llega a impedir, a partir de altas concentraciones, las estructuras tipo clatrato y además, es posible entre en competencia la solvatación con moléculas de etanol. El mayor tamaño de estas, hace más voluminosas las formas solvatadas del Cd(II) lo que justifica, como consecuencia del aumento de  $r_s$ , el descenso de  $(D\eta)_{rel}$  a contenidos altos de EtOH.

En la figura 5.6 hemos representado el coeficiente de difusión relativo  $D_{rel}$ , definido por  $D_{rel} = D/D_{NaClO_4}$ , frente a la concentración de ligando, con objeto de poner de manifiesto la variación relativa del coeficiente de difusión con la concentración de tiocianato en cada una de las mezclas. Debemos destacar, en las mezclas con contenido de alcohol superior al 20%, el aumento en los valores del coeficiente de difusión relativo con la fracción molar de etanol. Puesto que la variación de  $D_{rel}$ , al pasar de las disoluciones de bajas concentraciones de  $SCN^-$  a las más concentradas es prácticamente independiente del contenido de EtOH del medio, estimamos que el efecto comentado responde a modificaciones estructurales del medio, inducidas por la presencia de los iones  $SCN^-$  que favorecen la movilidad hacia el electródo de las diferentes especies de Cd(II).

El hecho de que la variación de  $D_{rel}$  sea prácticamente independiente del contenido en etanol, hace pensar que el descenso observado se debe fundamentalmente a cambios en el medio, consecuencia de la diferente proporción relativa  $NaClO_4$ - $NaSCN$  y menos al tamaño de las especies Cd(II)- $SCN^-$ .

Fig. 5.6



### 5.3.2 Equilibrios de especies coordinadas

El análisis logarítmico pone de manifiesto en todos los porcentajes de etanol estudiados que la descarga tiene lugar a través de un proceso bielectrónico. En  $\text{NaClO}_4$  1M, figura 5.7, pueden observarse desviaciones de la reversibilidad en las mezclas con mayor contenido de alcohol. Estas desviaciones desaparecen con la presencia de  $\text{SCN}^-$  en el medio, como se puede ver en las figuras 5.8 y 5.9.

A partir de las representaciones  $\log[(i-i_d)/i]$  vs.  $E$  se han obtenido los potenciales de semionda reversibles,  $E_{1/2}^R$ , que figuran en las tablas 5.14 a 5.22.

La figura 5.10 muestra la aplicación del método de Lingane con los datos  $E_{1/2}^R$  vs.  $\log[\text{SCN}^-]$ . La curvatura bien definida en todos los estudios, pone de manifiesto la existencia de varias especies coordinadas en equilibrio móvil entre ellas y el acuación.

Para determinar la naturaleza de estas especies y sus constantes de estabilidad, hemos aplicado el método de DeFord y Hume ( Tablas 5.14 a 5.22 y Figuras 5.11 a 5.20 ). Debemos destacar que mientras en medio acuoso y con 10% de EtOH se pueden detectar las especies coordinadas con 1, 2 y 3 iones  $\text{SCN}^-$ , a partir de la mezcla con 20% se estabiliza el complejo  $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , y en la mezcla con 80% la especie con cinco ligandos.

En la Tabla 5.23 se resumen los valores obtenidos para las constantes de estabilidad globales  $\beta_1$ . Observemos que, en general, las constantes de estabilidad aumentan con el contenido en alcohol del disolvente.

Con objeto de comprobar la validez de la teoría de Tur'yan, según la cual el desplazamiento de los equilibrios de especies coordinadas está regido fundamentalmente por el valor de la constante dieléctrica del medio, en la figura 5.21 se ha representado  $\log\beta_1$  vs.  $1/\epsilon$ . La linealidad es bastante buena en el caso del complejo  $[\text{CdSCN}]^+$  y solo regular en los demás. Las desviaciones que se manifiestan respecto de la dependencia lineal, quizás no fueron observadas

Fig. 5.7

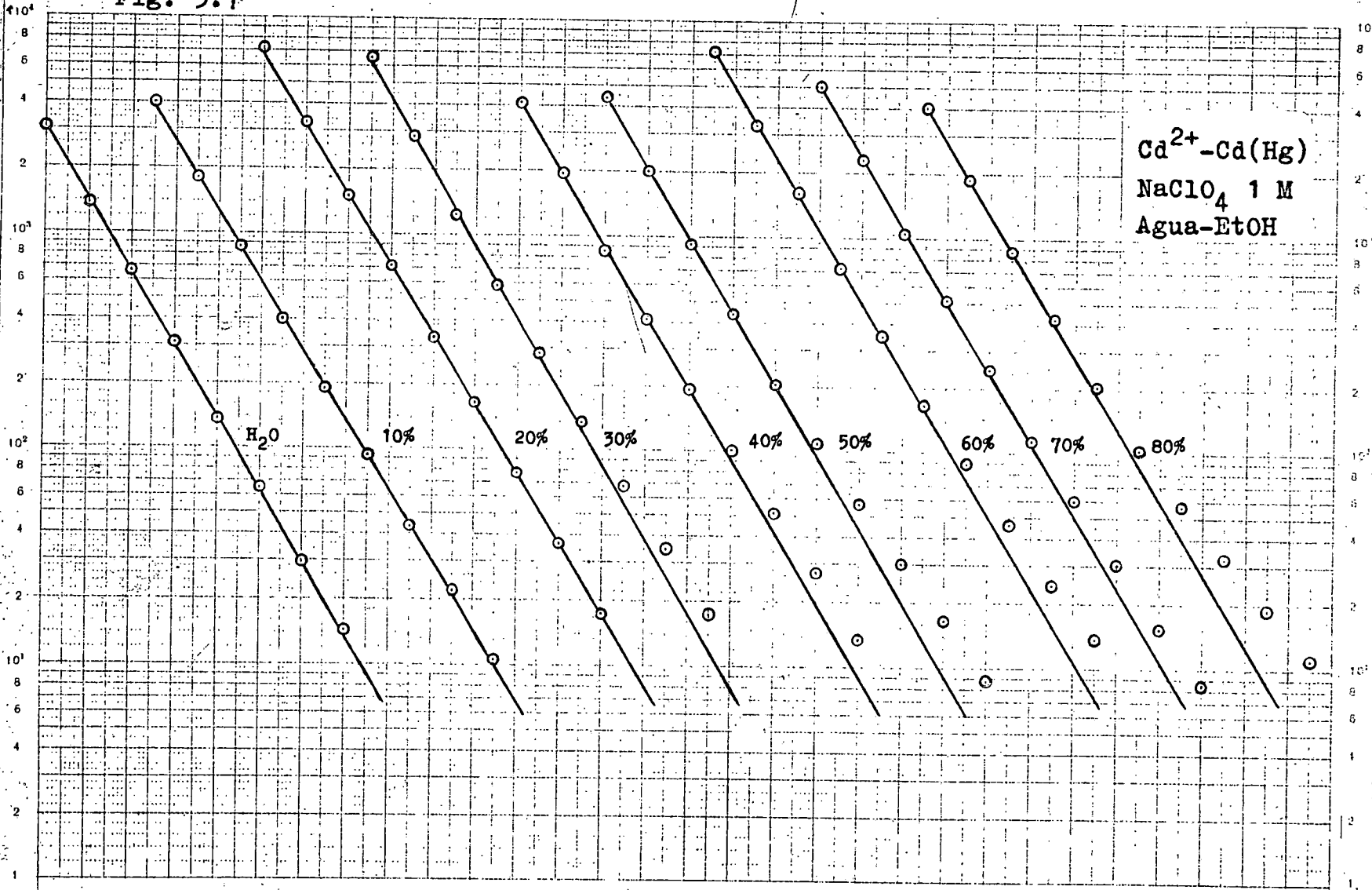


Fig. 5.8

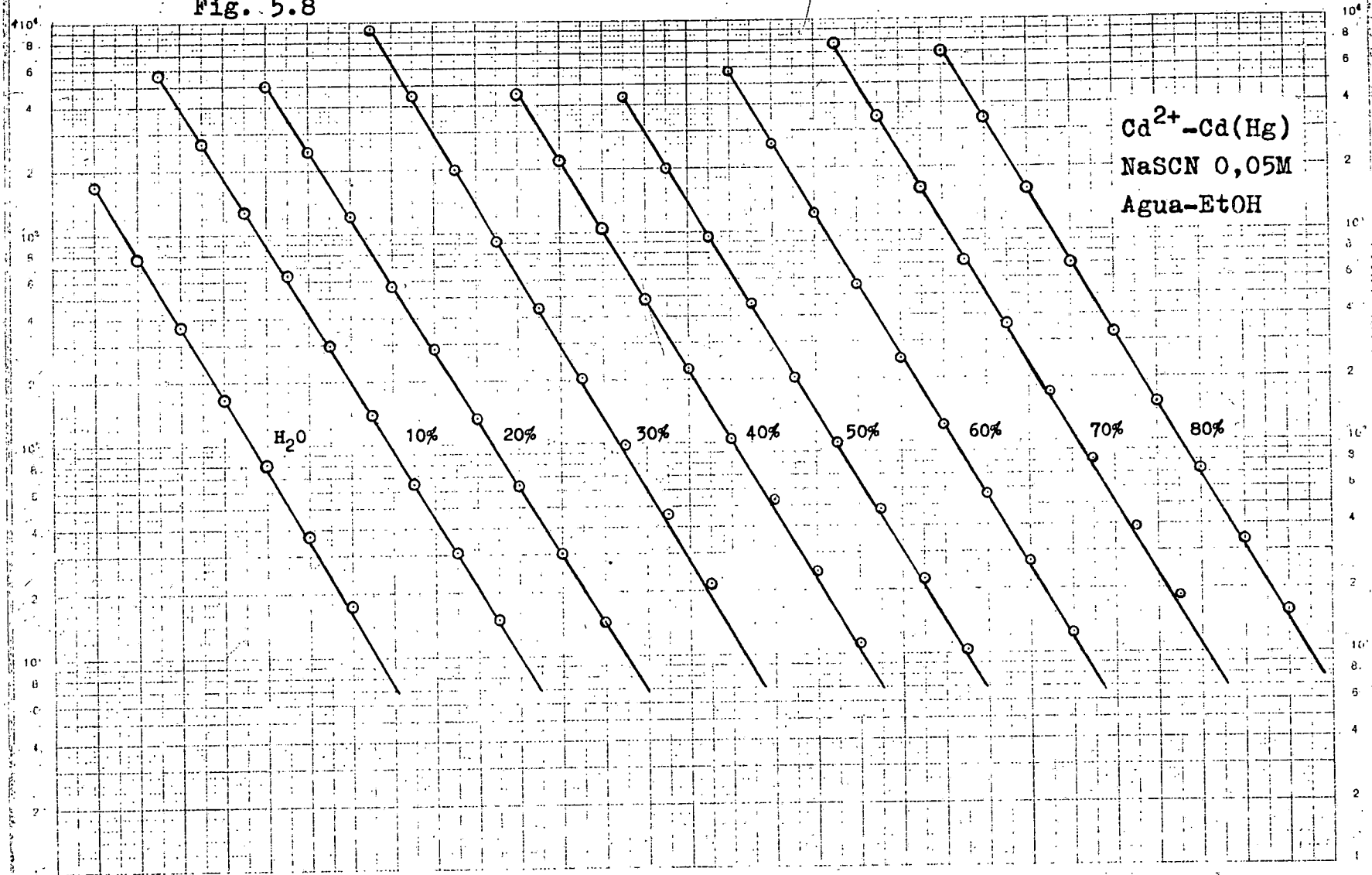




Fig. 5.9

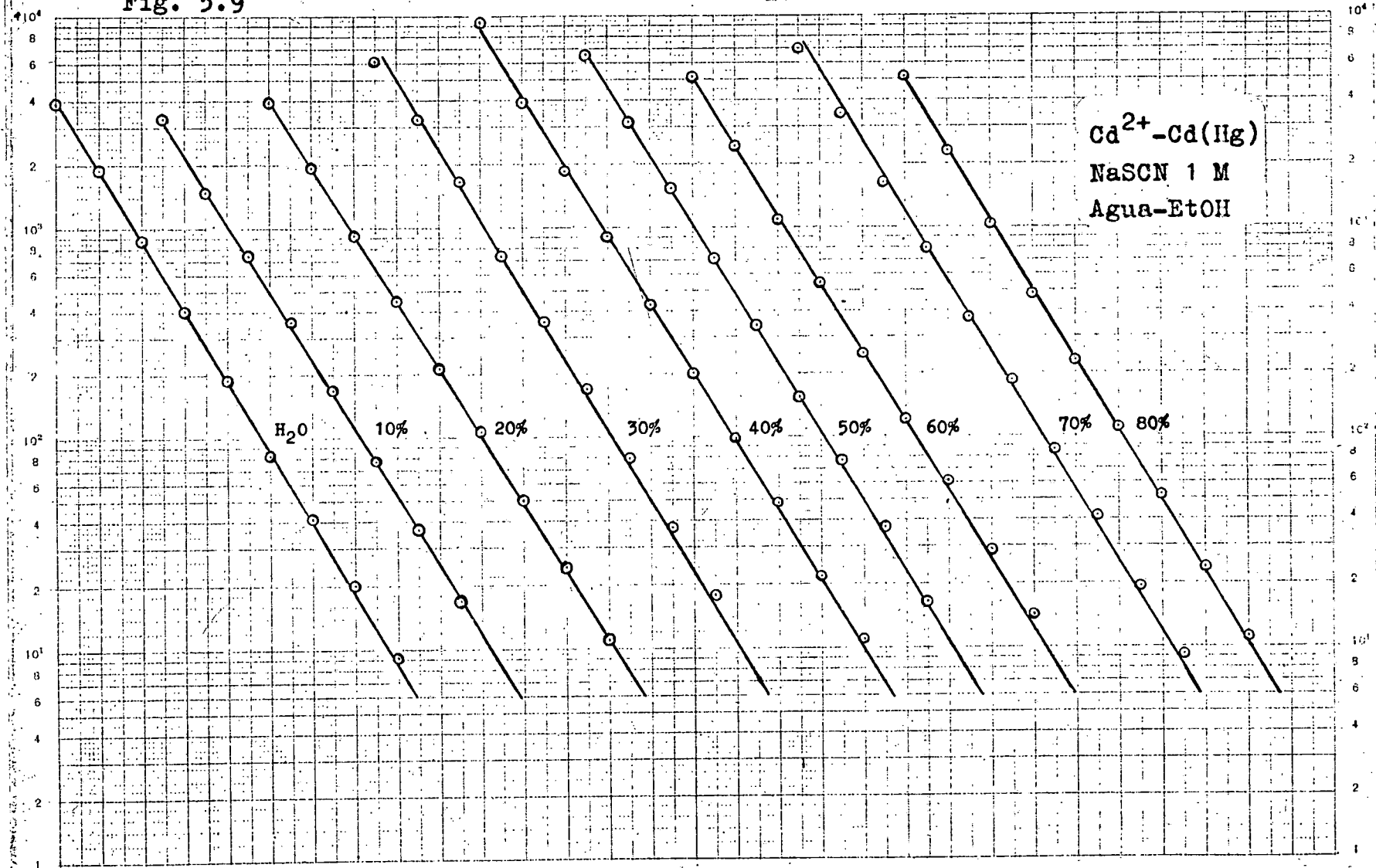


TABLA 5.14

Análisis del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medio acuoso. Método de DeFord y Hume.

$ \text{SCN}^- $	$-E_{\frac{1}{2}}^I$ (mV)	$i_d$ (div)	$F_0$	$F_1$	$F_2$
0,00	579,25	110,1			
0,05	589,5	110	2,2229	24,458	106,17
0,10	597	110,7	3,9603	29,603	106,03
0,15	604	109,8	6,8854	39,236	134,90
0,20	608,5	109,1	9,8365	44,182	125,91
0,25	613,25	110,6	14,044	52,177	132,71
0,30	617,5	109,9	19,676	62,253	144,18
0,35	621,25	109,3	26,491	72,831	153,80
0,40	624,5	108,5	34,368	83,421	161,05
0,45	627,75	107,8	44,550	96,780	172,84
0,50	630,75	109	55,649	109,30	180,60
0,60	636	107,7	84,754	139,59	200,98
0,70	640,5	108,6	119,31	169,02	214,31
0,80	645	110	167,21	207,76	235,95
0,90	648,25	108,2	218,92	242,13	247,93
1,00	625,5	107,2	307,62	306,62	287,62

TABLA 5.15

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 10% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>I</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	573,5	98			
0,05	584,5	99,2	2,3259	26,519	110,38
0,10	592,5	98,2	4,3799	33,799	127,99
0,15	599,25	99	7,3475	42,317	142,11
0,20	605	95,3	11,942	54,710	168,55
0,25	609	95,9	16,203	60,810	159,24
0,30	613,25	96	22,533	71,776	169,25
0,35	617,5	96,1	31,336	86,675	187,64
0,40	621,5	96,9	42,430	103,58	206,44
0,45	624,75	96,5	54,872	119,71	219,36
0,50	627,75	95,4	70,105	138,21	234,42
0,60	633	95,9	104,95	173,24	253,74
0,70	638	95,9	154,88	219,84	284,05
0,80	642,25	94,5	218,82	272,27	314,09
0,90	646,75	93,6	313,60	347,33	362,59
1,00	651,5	93,7	453,41	452,41	431,41

TABLA 5.16

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 20% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^F$ (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	$F_0$	$F_1$	$F_2$	$F_3$
0,00	568	208,9				
0,05	580	212	2,5078	30,156	173,13	262,53
0,10	587,75	211,3	4,5998	35,998	144,98	
0,15	595,25	210,6	8,2745	48,497	179,98	133,19
0,20	600,75	209,6	12,757	58,785	186,43	132,14
0,25	605,75	210,1	18,783	71,130	198,52	154,09
0,30	609,75	209,4	25,730	82,433	203,11	143,70
0,35	614	209,7	35,768	99,338	222,39	178,27
0,40	617,75	210,7	47,666	116,67	237,91	194,78
0,45	621	210	61,593	134,65	251,45	203,21
0,50	624	209,1	78,130	154,26	265,52	211,04
0,60	630,25	207,8	127,89	211,49	316,63	261,05
0,70	635,25	206,3	190,11	270,16	355,23	278,90
0,80	640,25	205,7	280,71	349,64	410,18	312,72
0,90	644,5	205,5	392,12	434,58	458,98	332,20
1,00	648,5	205,3	535,89	534,89	513,39	353,39

TABLA 5.17

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 30% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>F</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
0,00	566	187,5				
0,05	577,5	188,3	2,4375	28,750	155,00	300,00
0,10	585,5	187,2	4,5703	35,703	147,03	70,300
0,15	592,75	186,2	8,0794	47,196	174,64	230,93
0,20	598,5	186,7	12,607	58,035	185,18	225,90
0,25	605,25	186	21,402	81,606	242,42	409,68
0,35	612,25	185,5	37,006	102,88	233,94	268,40
0,40	616,25	186,2	50,334	123,34	255,85	289,63
0,45	619,75	184,8	66,599	145,78	277,29	305,09
0,50	623,25	184,8	87,457	172,91	303,83	327,66
0,60	629,25	183,8	140,28	232,13	351,88	353,13
0,70	634,5	183,3	211,68	300,97	399,95	371,36
0,80	640,25	183,8	330,28	411,60	488,25	435,31
0,90	645	182,1	482,51	535,01	571,12	479,02
1,00	648,5	184,2	626,40	625,40	604,4	464,40

TABLA 5.18

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 40% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>F</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
0,00	561,25	178,3				
0,05	575,5	178,4	3,0305	40,610	232,21	444,16
0,10	585,25	178,6	6,4663	54,663	256,63	466,31
0,15	592,75	178,4	11,606	70,710	278,07	453,80
0,20	599,25	177,4	19,359	91,797	313,99	519,95
0,25	604,75	178,6	29,506	114,02	340,09	520,37
0,30	610	177,7	44,626	145,42	388,07	593,57
0,35	613,75	177,7	59,755	167,87	396,77	533,63
0,40	618,5	177,7 <sup>^</sup>	86,489	213,72	461,80	629,50
0,45	622	177,7	113,58	250,17	491,51	625,58
0,50	625,25	177,8	146,19	190,38	522,76	625,52
0,60	631,75	177,8	242,48	402,46	622,43	687,38
0,70	637	177,4	365,71	521,01	702,88	704,11
0,80	642	177,1	540,64	674,55	806,94	746,20
0,90	646,75	175,9	783,86	874,29	939,21	810,23
1,00	651	176	1096,2	1095,2	1066,2	856,2

TABLA 5.19

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 50% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	$-E_{\frac{1}{2}}^F$ (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
0,00	556,25	170,3				
0,05	573	176	3,5644	51,287	265,75	715,00
0,10	583,5	175,1	8,1132	71,132	331,32	1013,2
0,15	591,5	174,2	15,202	94,678	377,85	985,67
0,20	598,25	174,6	25,651	123,25	426,26	981,32
0,25	604,5	174,8	41,677	162,71	498,83	1075,32
0,30	610,5	174,6	66,564	218,55	601,83	1239,4
0,35	614,25	173,6	86,221	243,49	587,11	1020,3
0,40	618,75	173,3	127,47	316,17	695,43	1163,6
0,45	622,25	173,4	167,29	369,54	736,76	1123,1
0,50	626,25	172,8	229,20	456,40	836,80	1213,6
0,60	632,75	172,1	381,71	634,51	994,18	1273,6
0,70	638,75	171,1	612,50	873,57	1193,7	1376,7
0,80	643,75	170	909,80	1136,0	1372,5	1428,1
0,90	648,5	169,8	1318,4	1463,8	1584,2	1504,6
1,00	653,5	169,5	1949,2	1948,2	1910,2	1680,2

TABLA 5.20

Análisis del sistema  $\text{Cd(II)-NaClO}_4\text{-NaSCN}$  en 60% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^F$ (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	$F_0$	$F_1$	$F_2$	$F_3$
0,00	550,75	167,6				
0,05	572,75	172,3	5,3921	87,842	756,85	1436,9
0,10	585,25	171,9	14,301	133,01	830,10	1451,0
0,15	595	172,6	30,425	196,16	974,43	1929,6
0,20	602,5	172,8	54,486	267,43	1087,1	2010,7
0,25	609	171,6	91,004	360,01	1240,1	2220,2
0,30	615	172,3	144,12	478,63	1428,8	2479,3
0,35	620	171,5	214,39	609,68	1599,1	2611,6
0,40	624,75	171,4	310,48	773,71	1809,3	2810,7
0,45	629,25	171,5	440,47	976,61	2059,1	3053,6
0,50	633,25	170,7	604,20	1206,4	2312,8	3255,6
0,60	640,5	170,5	1023,0	1703,4	2868,5	3639,1
0,70	647	169,8	1771,5	2529,2	3541,8	4081,1
0,80	652,5	169,5	2723,0	3402,5	4190,6	4382,0
0,90	658	169,6	4175,7	4638,6	5098,4	4903,8
1,00	662,5	168,6	5962,6	5961,6	5911,6	5226,6



TABLA 5.21

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 70% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
0,00	543	161,6				
0,05	572	169,3	9,1245	162,49	1649,8	4596,1
0,10	586,5	168	28,430	274,30	1943,0	5229,6
0,15	595,75	168,2 <sup>^</sup>	58,341	382,27	2015,2	3967,8
0,20	605,5	168,4	124,48	617,38	2686,9	6334,5
0,25	613	169	222,38	885,53	3222,1	7208,4
0,30	619,5	169,1	368,63	1225,4	3818,1	7993,7
0,35	625,75	167,9	603,93	1722,6	4693,3	9352,2
0,40	631,25	168,5	923,37	2305,9	5564,8	10362
0,45	635	169,5	1229,1	2729,1	5886,9	9926,5
0,50	639,75	169	1784,3	3566,5	6973,0	11106,0
0,60	647	168,5	3146,7	5242,8	8604,6	11974
0,70	654	167	5475,0	7820,1	11057,2	13767
0,80	660,5	170,5	8894,7	11117	13796,0	15470
0,90	665,25	171,8	12777	14195	15684	15848
1,00	670	170,6	18623	18622	18542	17122

TABLA 5.22

Análisis del sistema  $\text{Cd(II)}-\text{NaClO}_4-\text{NaSCN}$  en 80% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^R$ (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	$F_0$	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$
0,00	528,25	164,1					
0,05	570,75	174,2	25,757	495,23	7902,7	48054	421076
0,10	586,75	173,3	89,963	889,63	7896,3	23963	
0,15	600,5	175,1	259,68	1724,5	10830	35534	56893
0,20	610	175	544,32	2716,6	13083	37915	54575
0,25	618	175,9	1009,5	4033,9	15735	40942	55766
0,30	624,5	174,2	1690,7	5632,2	18441	43136	53786
0,35	631	175,5	2783,4	7949,8	22428	48366	61045
0,40	636,25	174,7	4207,8	10517	26043	51356	60809
0,45	641,5	174,6	6335,7	14077	31060	56801	66223
0,50	647,25	174,2	9935,4	19869	39538	68075	82150
0,60	654,5	173,4	17551	29249	48582	71803	74672
0,70	662	173,5	31448	44925	64036	83622	80889
0,80	669	173,2	54326	67906	84757	99071	90089
0,90	674,25	172,4	82131	91255	101284	106426	88251
1,00	679,25	170,7	122419	122418	122318	116818	89818

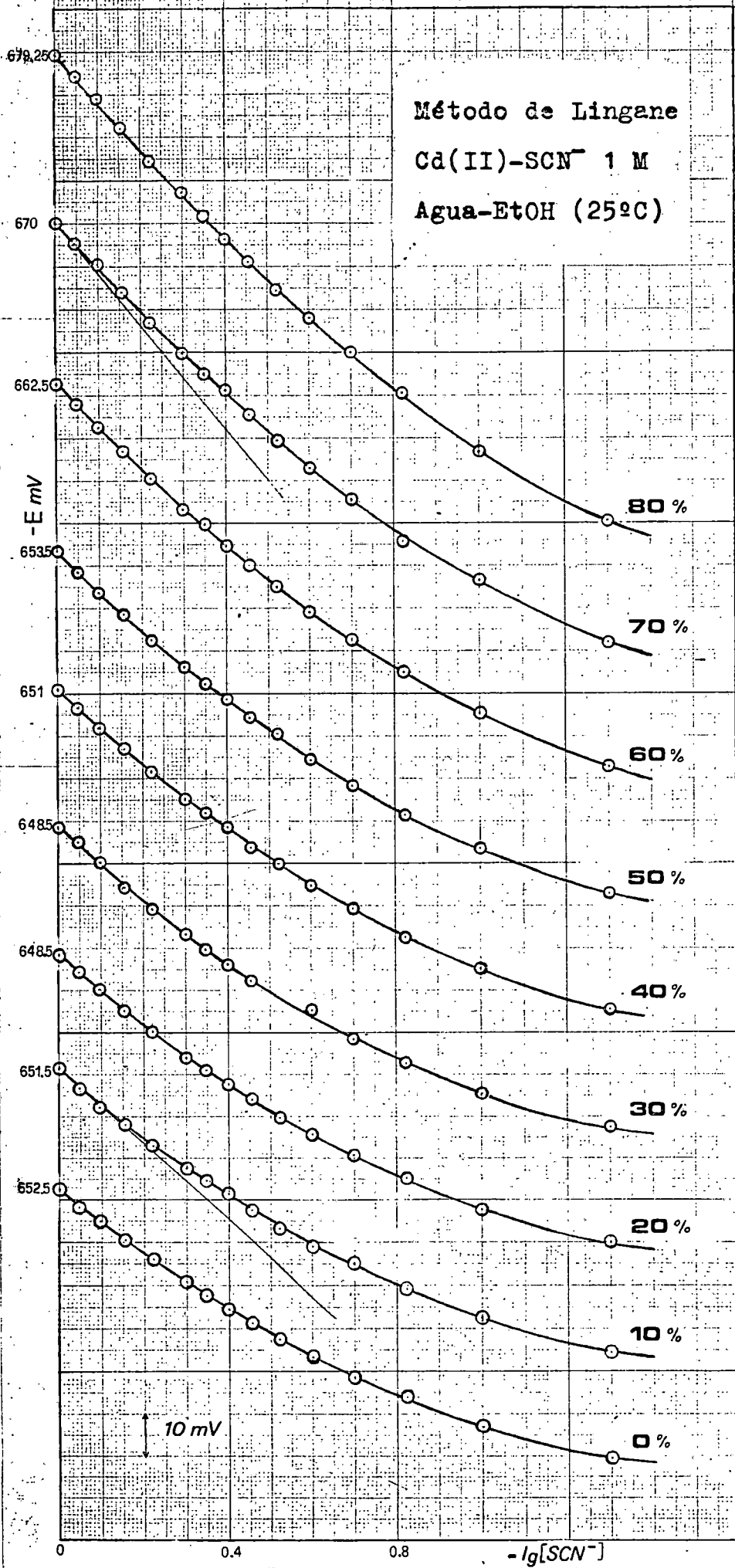


Fig. 5.11

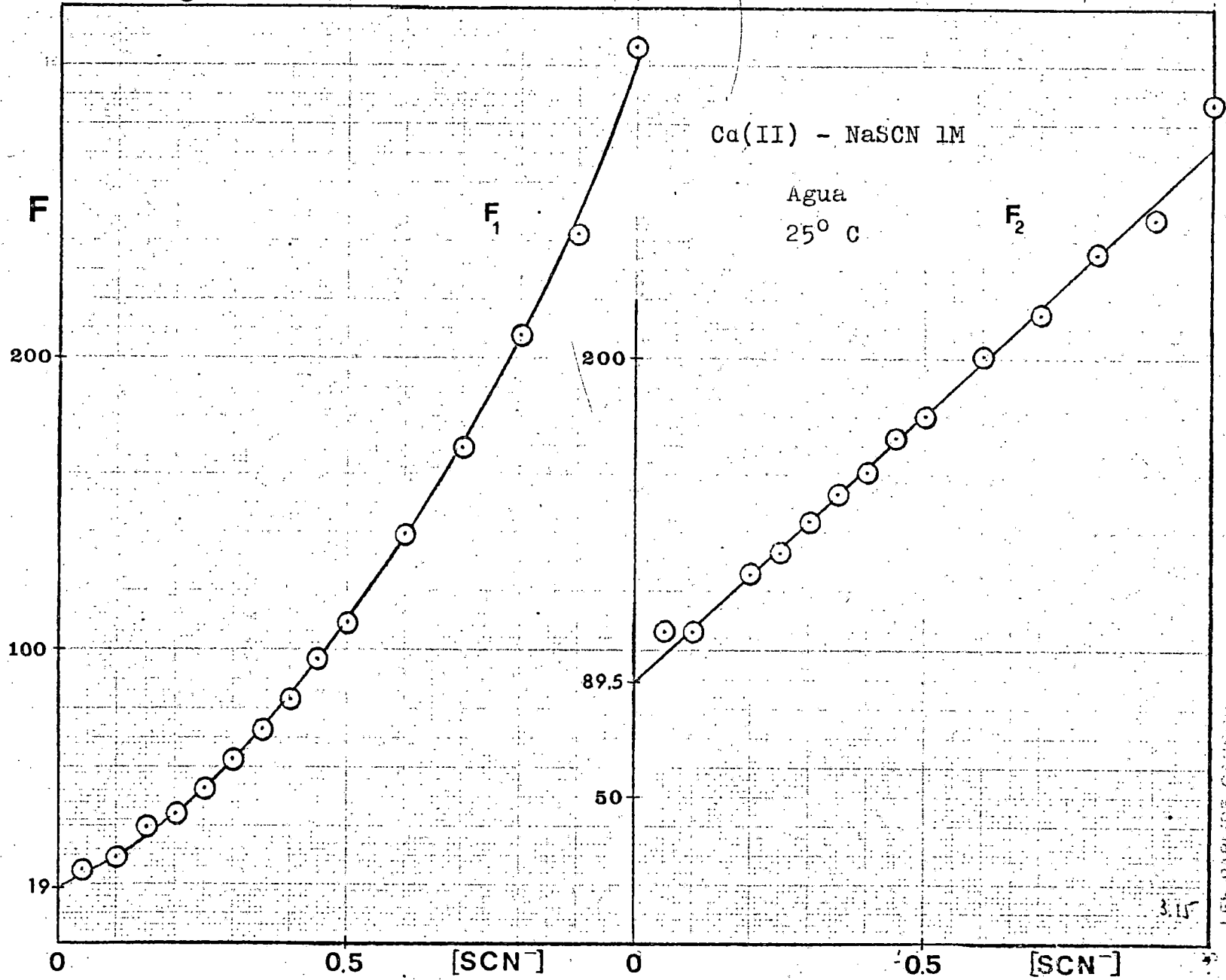


Fig. 5.12

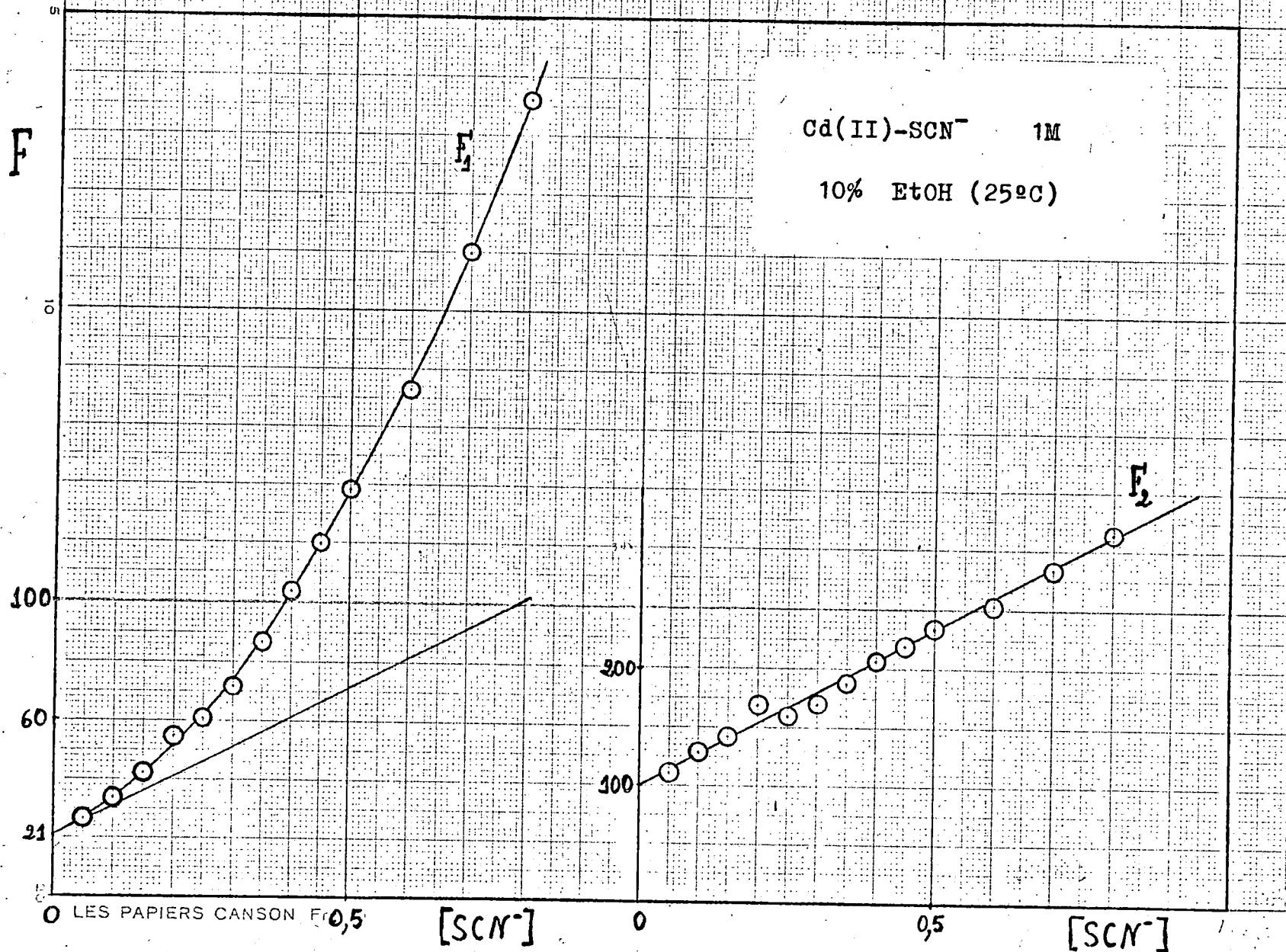


Fig. 5.13

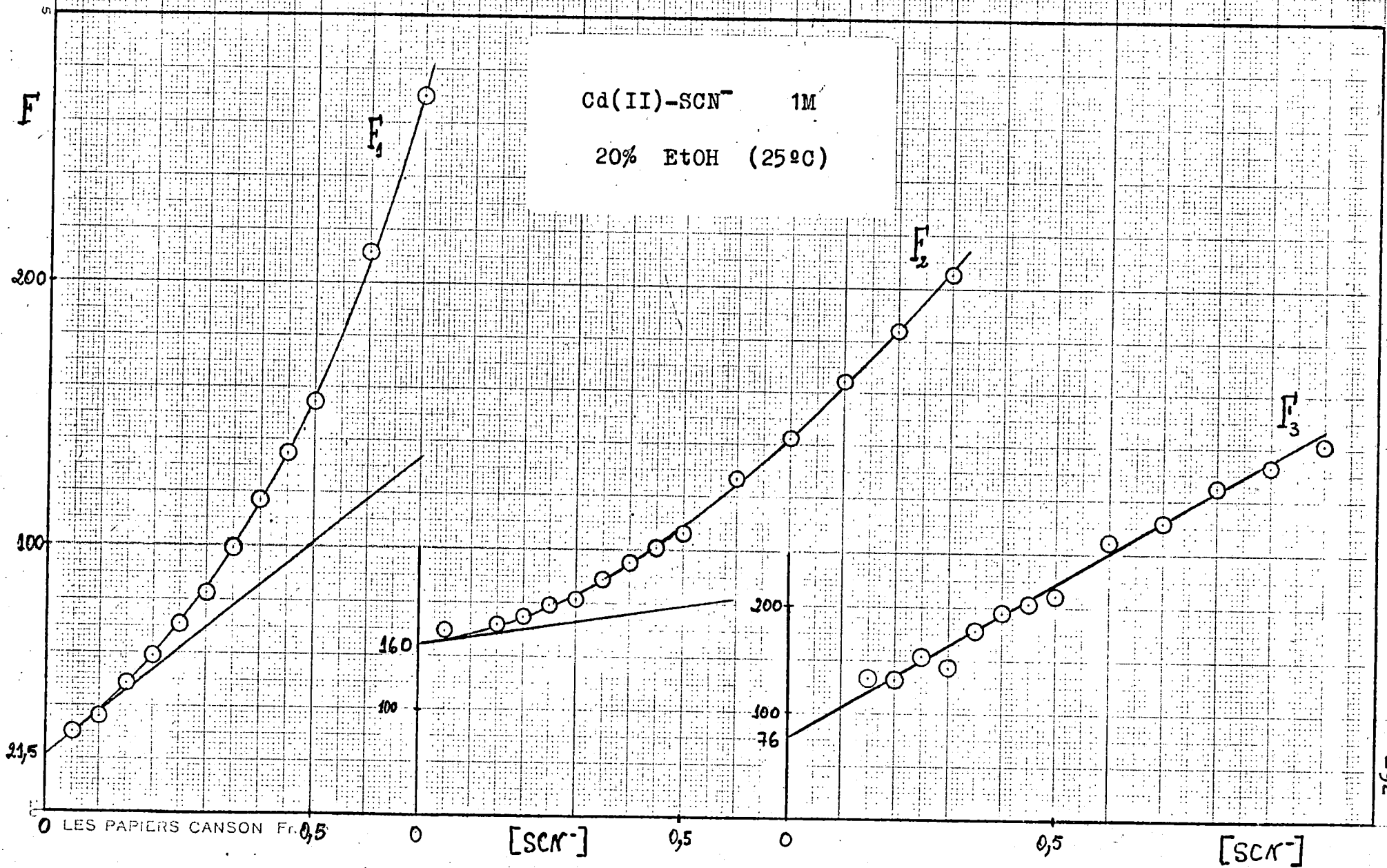


Fig. 5.14

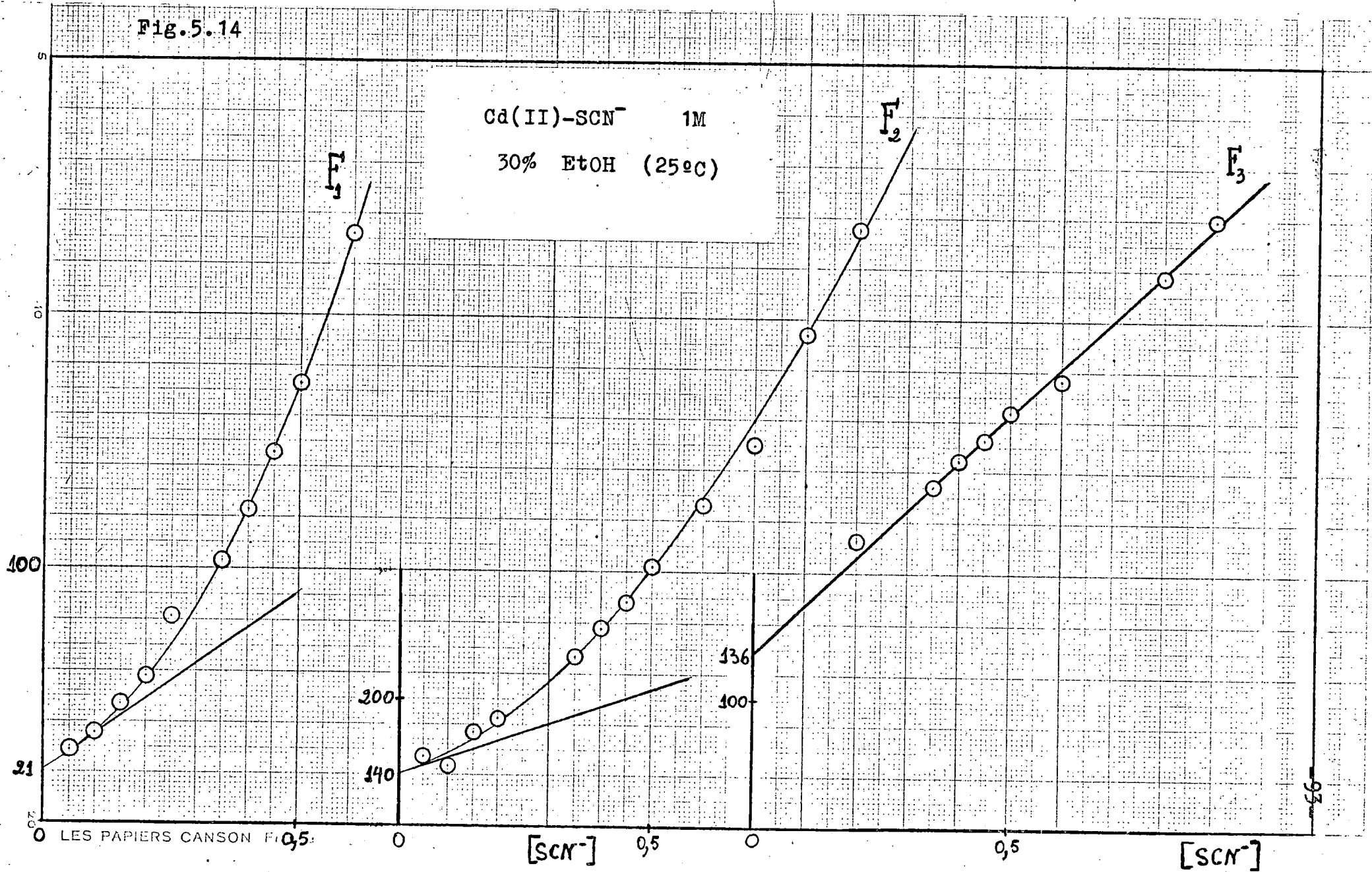


Fig. 5.15

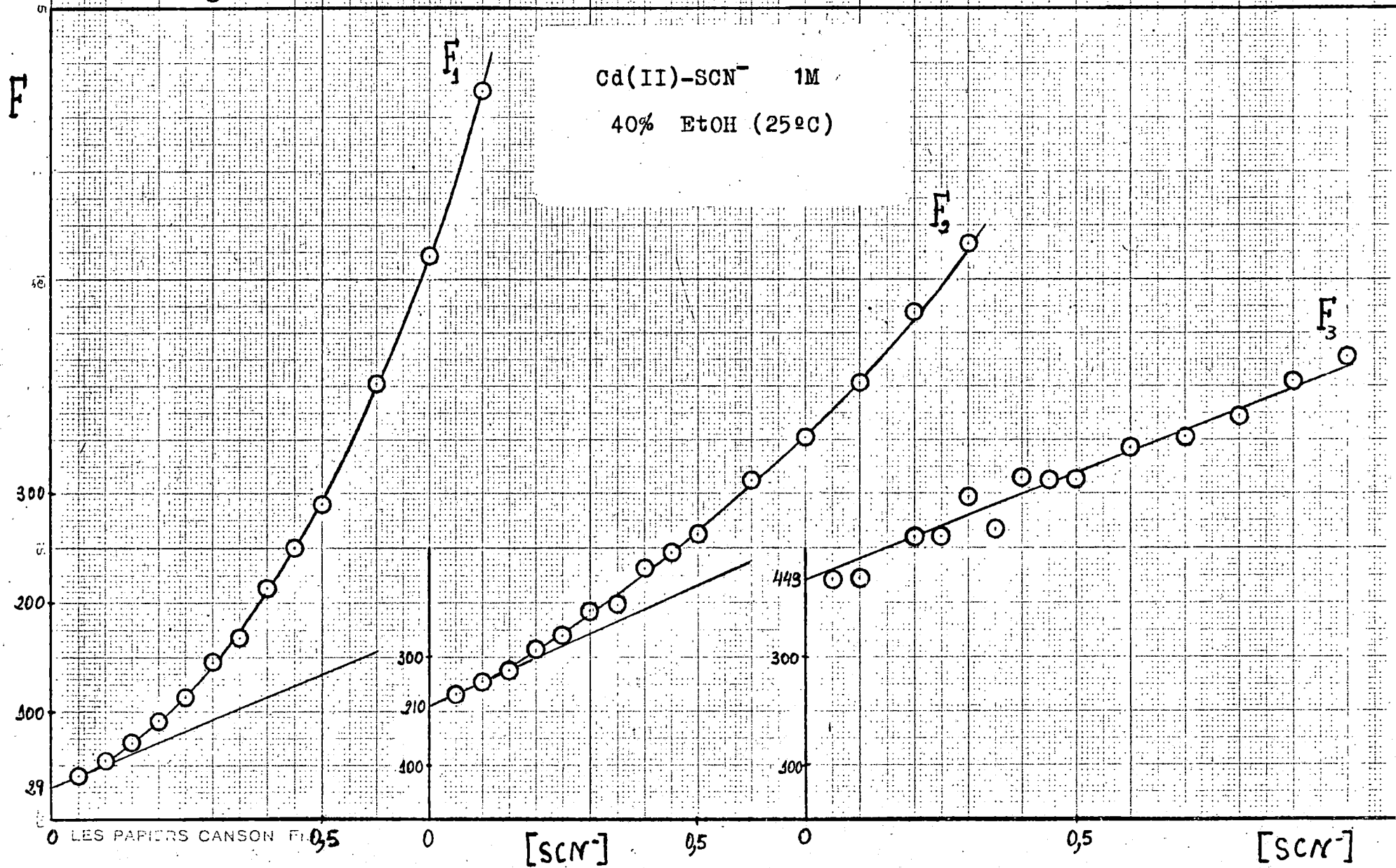




Fig. 5.16

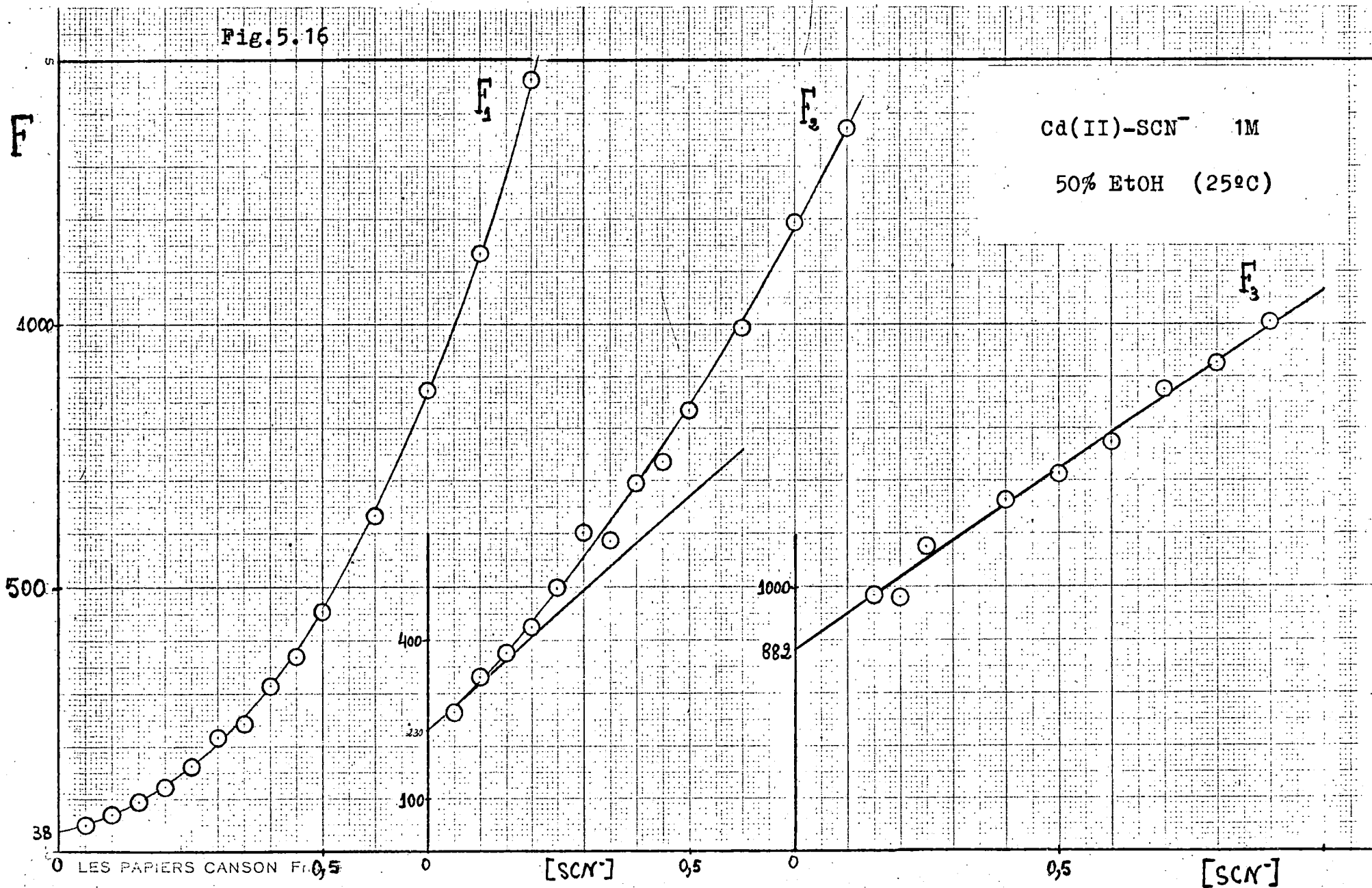


Fig. 5.17

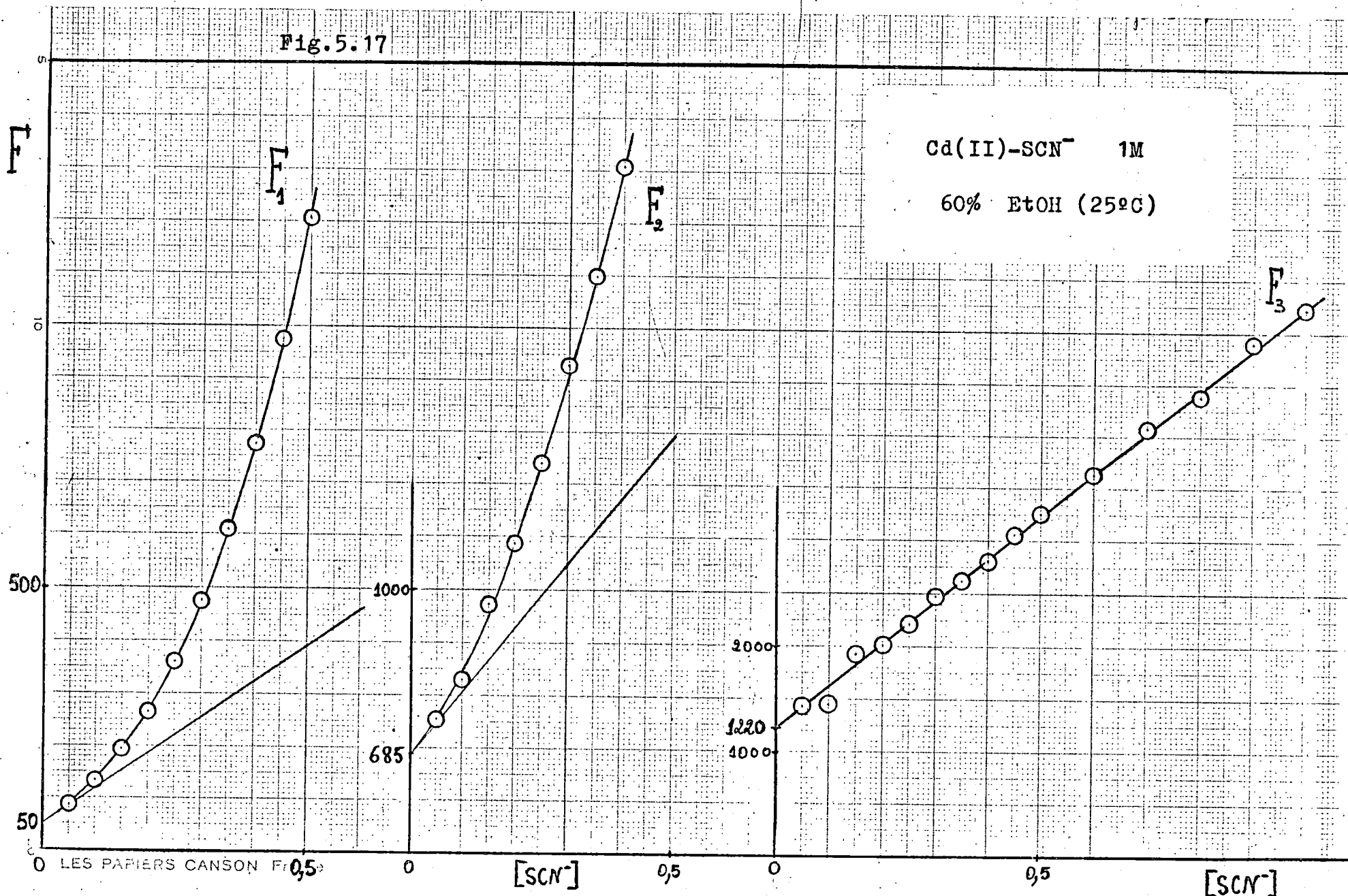


Fig. 5.18

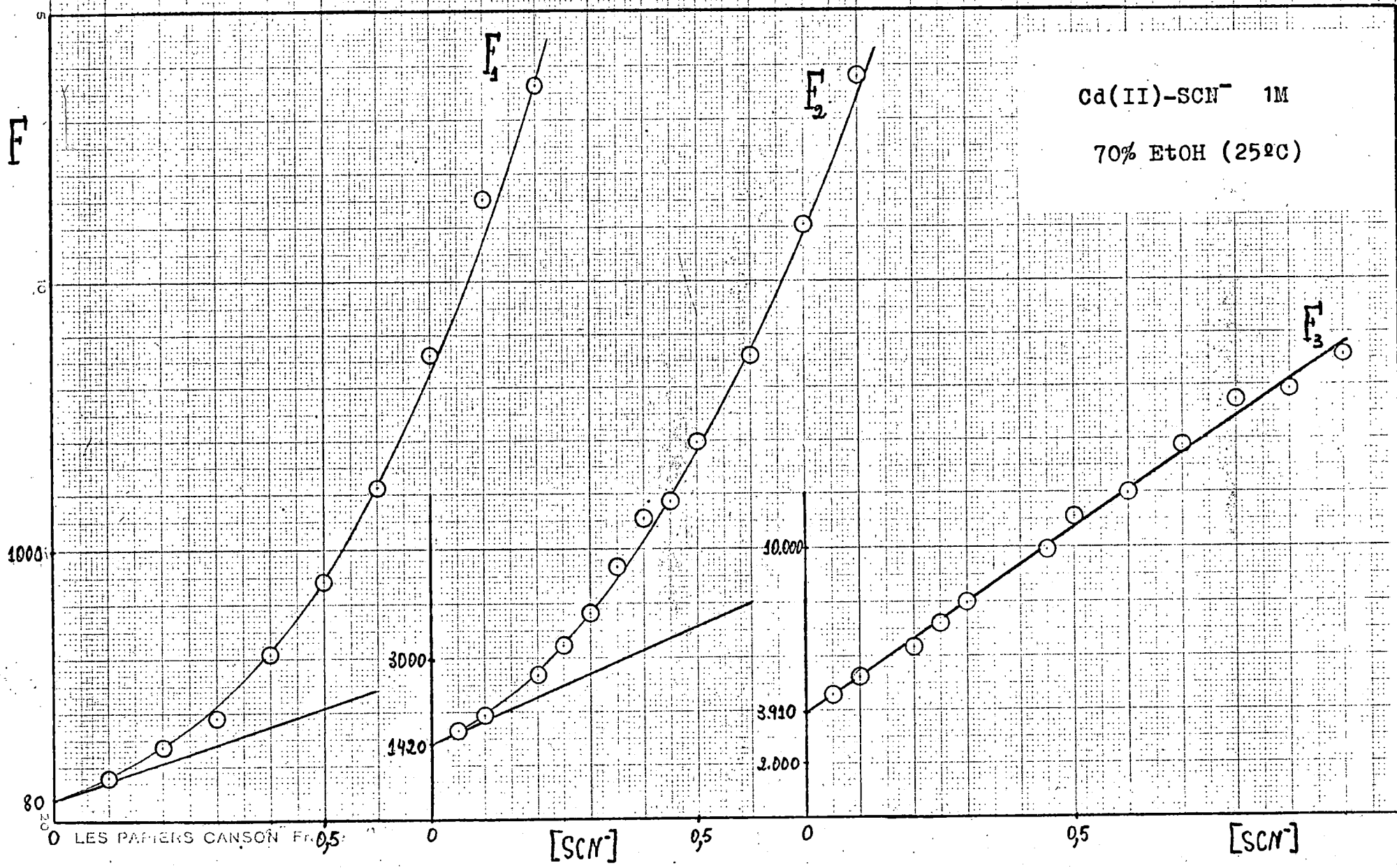


Fig. 5.19

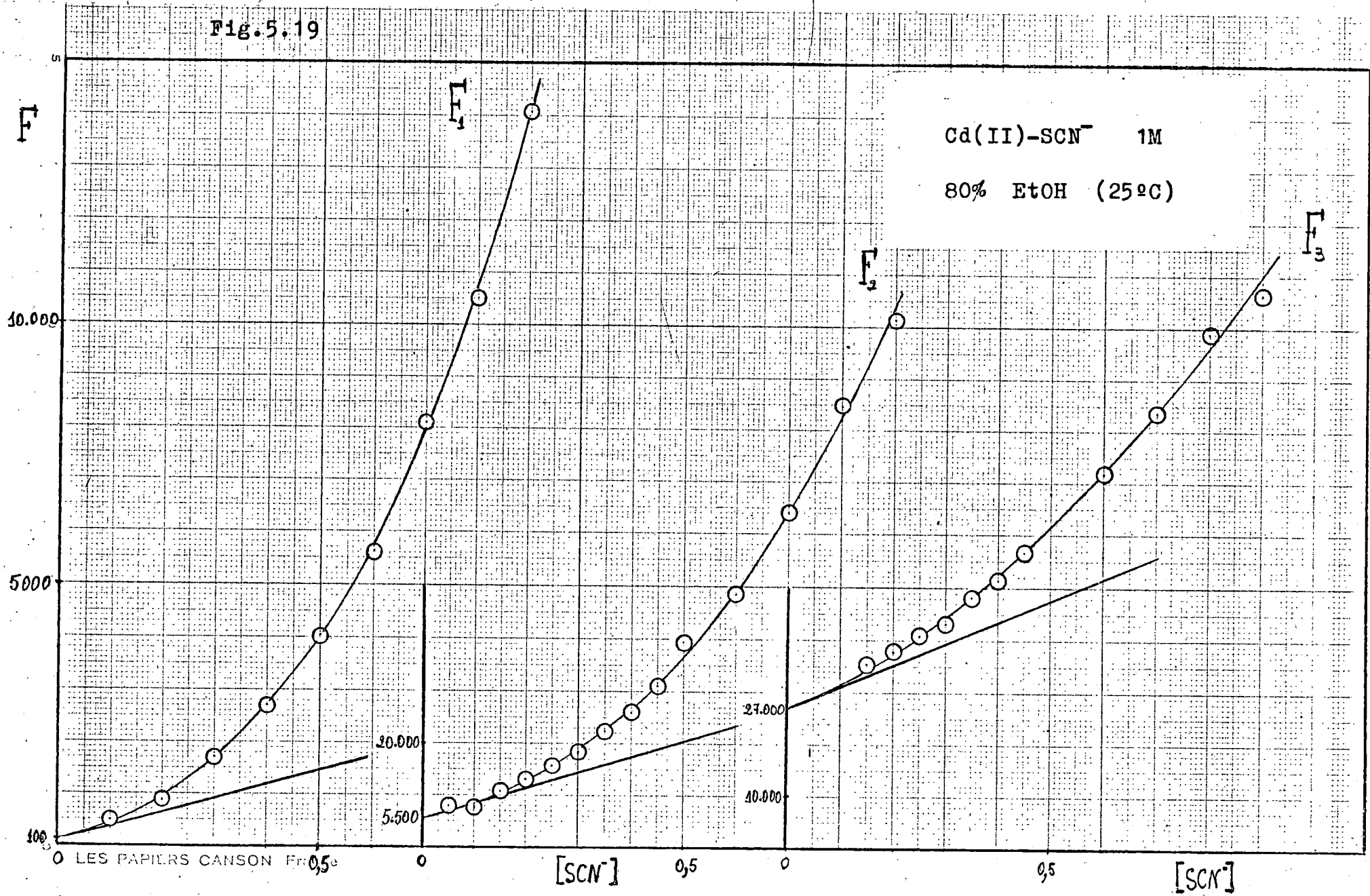


TABLA 5.23

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-etanol.

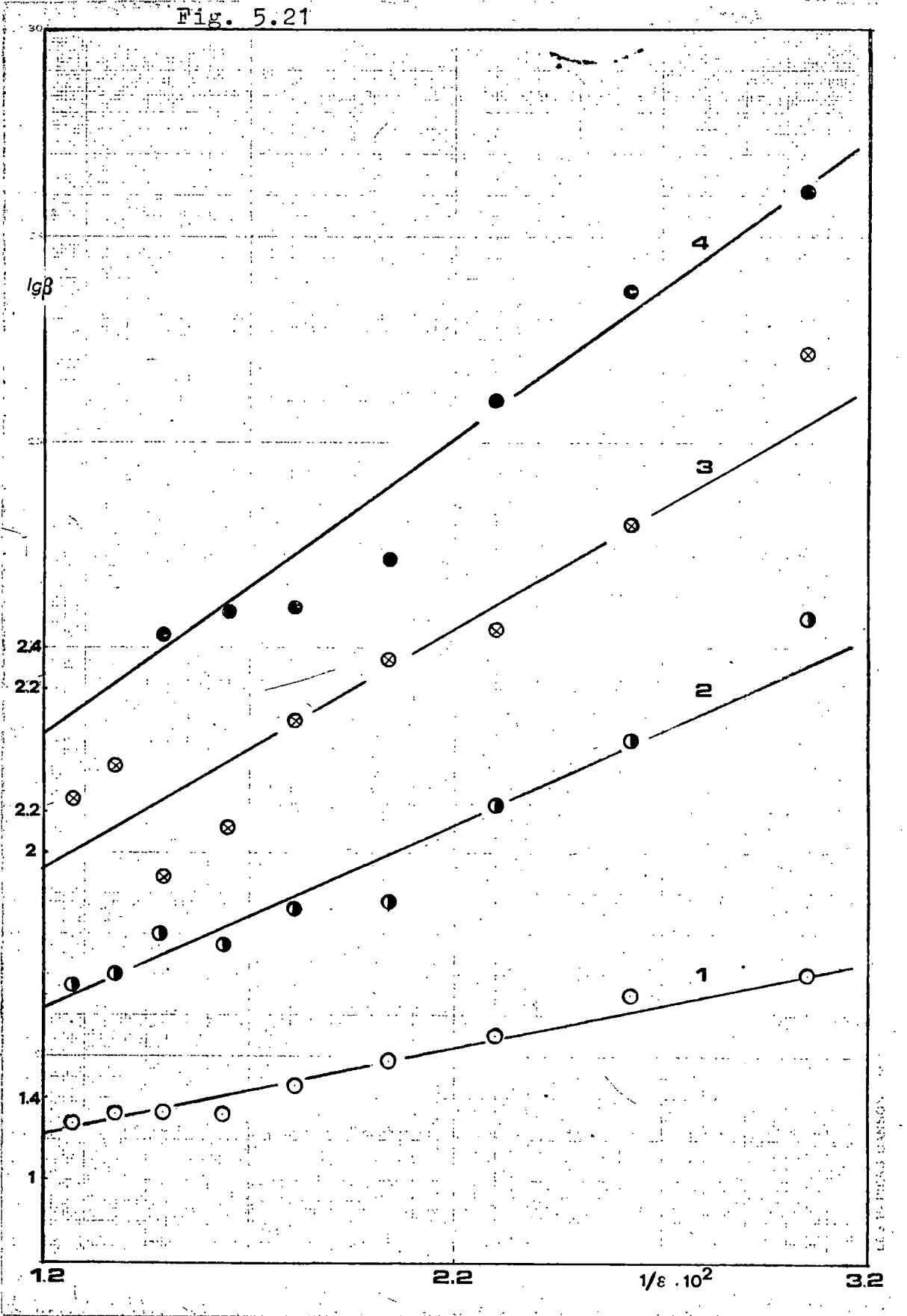
% EtOH	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$
0	19	89,5	183		
10	21	100	265		
20	21,5	160	76	290	
30	21	140	136	376	
40	29	210	443	394	
50	38	230	882	680	
60	50	685	1220	4000	
70	80	1420	3910	13640	
80	100	5500	27000	41000	57000

TABLA 5.24

Constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-etanol.

% EtOH	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$
0	19	4,7	2,0		
10	21	4,8	2,7		
20	21,5	7,4	0,48	3,8	
30	21	6,7	0,97	2,8	
40	29	7,2	2,1	0,89	
50	38	6,1	3,8	0,77	
60	50	13,7	1,8	3,3	
70	80	17,8	2,8	3,5	
80	100	55	4,9	1,5	1,4

Fig. 5.21



LEA T. PINGUS DANSON

por Tur'yan en el estudio que hizo de este sistema en medios agua-metanol, por haber utilizado tan solo mezclas con 0, 30, 60 y 80% de alcohol. Las dependencias  $\log \beta_i$  vs.  $1/\epsilon$  se pueden resumir en las ecuaciones:

$$\log \beta_1 = A_1 + \frac{44}{\epsilon} \quad (1)$$

$$\log \beta_2 = A_2 + \frac{89}{\epsilon} \quad (2)$$

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{108}{\epsilon} \quad (3)$$

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{91}{\epsilon} \quad (3')$$

$$\log \beta_4 = A_4 + \frac{150}{\epsilon} \quad (4)$$

en la ec. (3') no se tienen en cuenta los valores correspondientes a las mezclas con 20 y 30% de etanol.

Tal como propone Tur'yan (1959- ), podemos establecer las siguientes relaciones:

$$\log \beta_1 = A_1 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \left( \frac{4}{r_{Cd^{2+}}} + \frac{1}{r_{SCN^-}} - \frac{1}{r_{[CdSCN]^+}} \right) + \log \gamma_{Cd^{2+}} \quad (5)$$

(aceptando que  $\gamma_{SCN^-} = \gamma_{[CdSCN]^+}$ )

$$\log \beta_2 = A_2 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \left( \frac{4}{r_{Cd^{2+}}} + \frac{2}{r_{SCN^-}} \right) + \log \gamma_{Cd^{2+}} + 2 \log \gamma_{SCN^-} \quad (6)$$

(suponiendo que  $\gamma_{Cd(SCN)_2} = 1$ )

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \left( \frac{4}{r_{Cd^{2+}}} + \frac{3}{r_{SCN^-}} - \frac{1}{r_{[Cd(SCN)_3]^-}} \right) + \log \gamma_{Cd^{2+}} + 2 \log \gamma_{SCN^-} \quad (7)$$

(considerando que  $\gamma_{[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-} = \gamma_{\text{SCN}^-}$ )

$$\log \beta_4 = A_4 + \frac{N e^2}{4,6RT\epsilon} \left( \frac{4}{r_{\text{Cd}^{2+}}} + \frac{4}{r_{\text{SCN}^-}} - \frac{1}{\bar{r}_{[\text{CdSCN}]^+}} \right) + 4 \log \gamma_{\text{SCN}^-} \quad (8)$$

( si  $\gamma_{\text{Cd}^{2+}} \approx \gamma_{[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}}$  )

Si aceptamos, tal como hace Tur'yan (1959- ) en su estudio del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup>, que  $r_{\text{Cd}^{2+}} \approx r_{\text{SCN}^-}$  y tenemos en cuenta que segun nuestros datos difusivos:

$r_{\text{Cd}^{2+}} = r_{\text{Cd}(\text{SCN})_1} = r$ , la combinación de las ecuaciones ( 5 ) y ( 6 ) nos permite obtener:

$$\log \beta_2 - \log \beta_1 = A' + \frac{N e^2}{4,6RT\epsilon} \left( \frac{2}{r} \right) + 2 \log \gamma_{\text{SCN}^-} \quad (9)$$

Teniendo en cuenta -Tur'yan (1959- )- que

$$\log \gamma_{\text{SCN}^-} = a + \frac{18}{\epsilon} \quad (10)$$

podemos establecer la relación

$$45 + 36 = 123 \frac{2}{r}$$

de donde  $r_{\text{Cd}^{2+}} = r_{\text{Cd}(\text{SCN})_1} = r_{\text{SCN}^-} = r = 3,04 \text{ \AA}$ , valor muy similar al obtenido por Tur'yan: 3,2 \text{ \AA}

De ser válidas las consideraciones que hemos hecho se ha de verificar:



$$\log \beta_3 - \log \beta_2 = A_3 - A_2$$

es decir, las pendientes de las dependencias  $\log \beta_3$  vs.  $1/\epsilon$  y  $\log \beta_2$  vs.  $1/\epsilon$  han de ser iguales, lo que estaría de acuerdo con la ecuación (3') antes formulada.

Por otra parte, si, de acuerdo con los resultados comentados al analizar los aspectos difusivos, suponemos que:  $r_{\text{Cd}^{2+}} \approx r_{\text{Cd}(\text{SCN})_i} = r_1$  pero, -considerando la posible bondad de la ecuación (3)- es  $r_1 \neq r_{\text{SCN}^-} = r_2$

$$\log \beta_3 - \log \beta_1 = A_3 - A_1 + \frac{N e^2}{4,6RT\epsilon} \left( \frac{2}{r_2} \right) + 2 \log \gamma_{\text{SCN}^-}$$

y sustituyendo valores

$$64 + 36 = 123 \frac{2}{r_2}$$

de donde  $r_2 = r_{\text{SCN}^-} = 2,46 \text{ \AA}$

De forma análoga

$$\log \beta_3 - \log \beta_2 = A_3 - A_2 + \frac{N e^2}{4,6RT\epsilon} \left( \frac{1}{2,46} - \frac{1}{r_1} \right)$$

$$19 = 123 \left( \frac{1}{2,46} - \frac{1}{r_1} \right)$$

y  $r_1 = 3,97 \text{ \AA}$ , valor aparentemente alto.

Con objeto de discernir cual de las dos posibilidades es la verdadera, hemos recurrido a la ecuación ( 8 ), procediendo de la misma manera.

a)  $r_{\text{Cd}^{2+}} \approx r_{\text{SCN}^-} \approx r_{\text{Cd}(\text{SCN})_1} = r$ . De la ecuación citada resulta:

$$150 + 72 = 123 \frac{4}{r}$$

que nos conduce a  $r = 2,22 \text{ \AA}$ , valor apreciablemente más bajo que el encontrado a partir de las ecuaciones ( 5 ), ( 6 ) y ( 7 ), donde  $r = 3,04 \text{ \AA}$

b)  $r_1 = r_{\text{Cd}^{2+}} \approx r_{\text{Cd}(\text{SCN})_1} \neq r_{\text{SCN}^-} = r_2$ . En este caso:

$$150 + 72 = 123 \frac{4}{r_2}$$

obteniéndose  $r_2 = 2,22 \text{ \AA}$ , en buen acuerdo con el valor obtenido a partir de las ecuaciones ( 5 ) a ( 7 ), donde  $r_2 = 2,46 \text{ \AA}$ .

La distribución porcentual de las especies, en función de la concentración de ligando, está representada en las figuras 5.22 a 5.30. Como es de preveer, al aumentar la concentración de  $\text{SCN}^-$ , el equilibrio se desplaza en el sentido de una mayor participación de las especies superiores. No parece en cambio normal el hecho de que en los porcentajes con 20 y 30% de alcohol la participación del complejo  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  sea superior a la del  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-$  aun a  $[\text{SCN}^-] = 1 \text{ M}$ . En general, la participación tanto del ión libre como del complejo  $[\text{Cd}(\text{SCN})]^+$ , disminuye al aumentar el contenido de EtOH, mientras que la del complejo  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$

Fig. 5.22

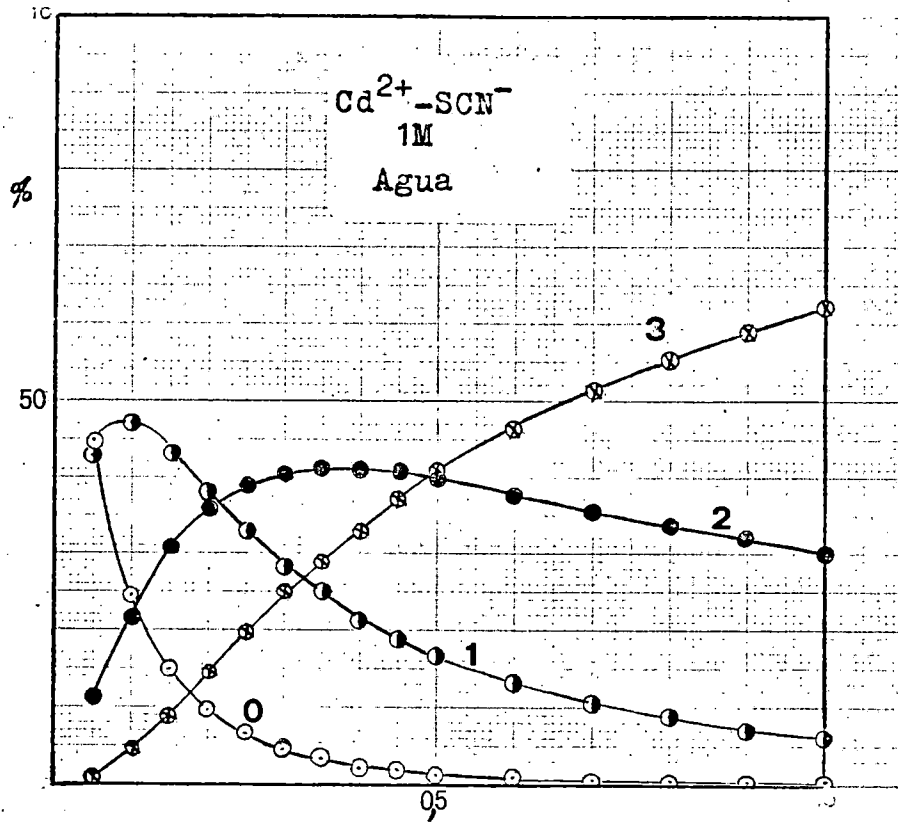
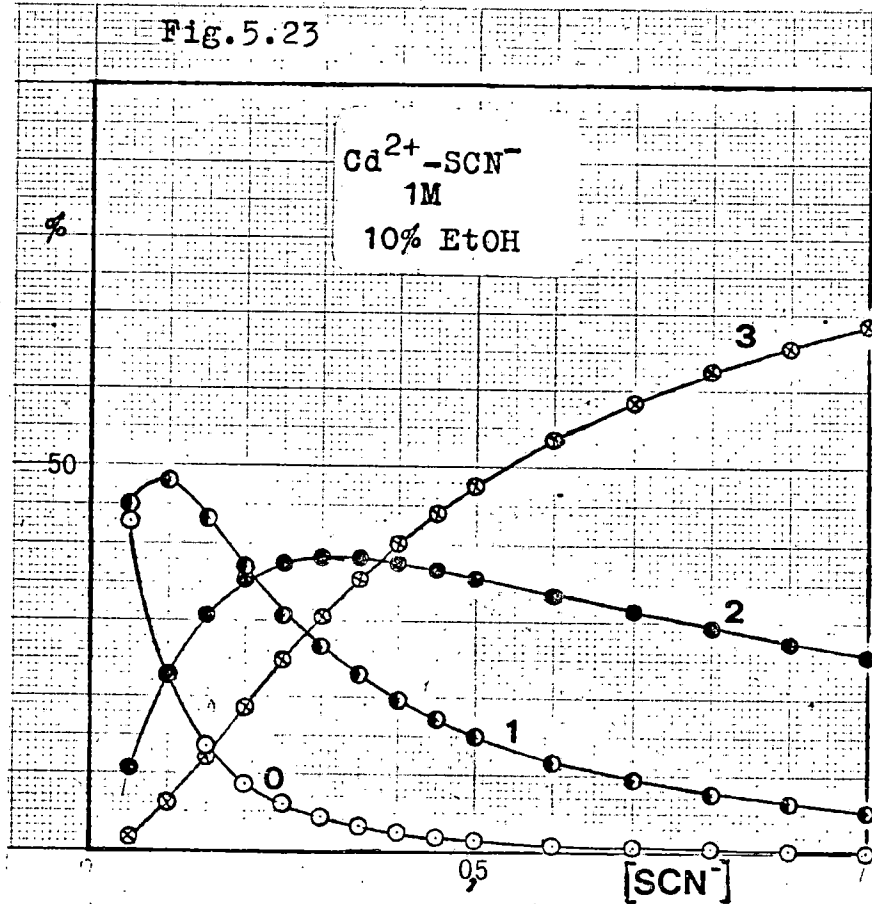
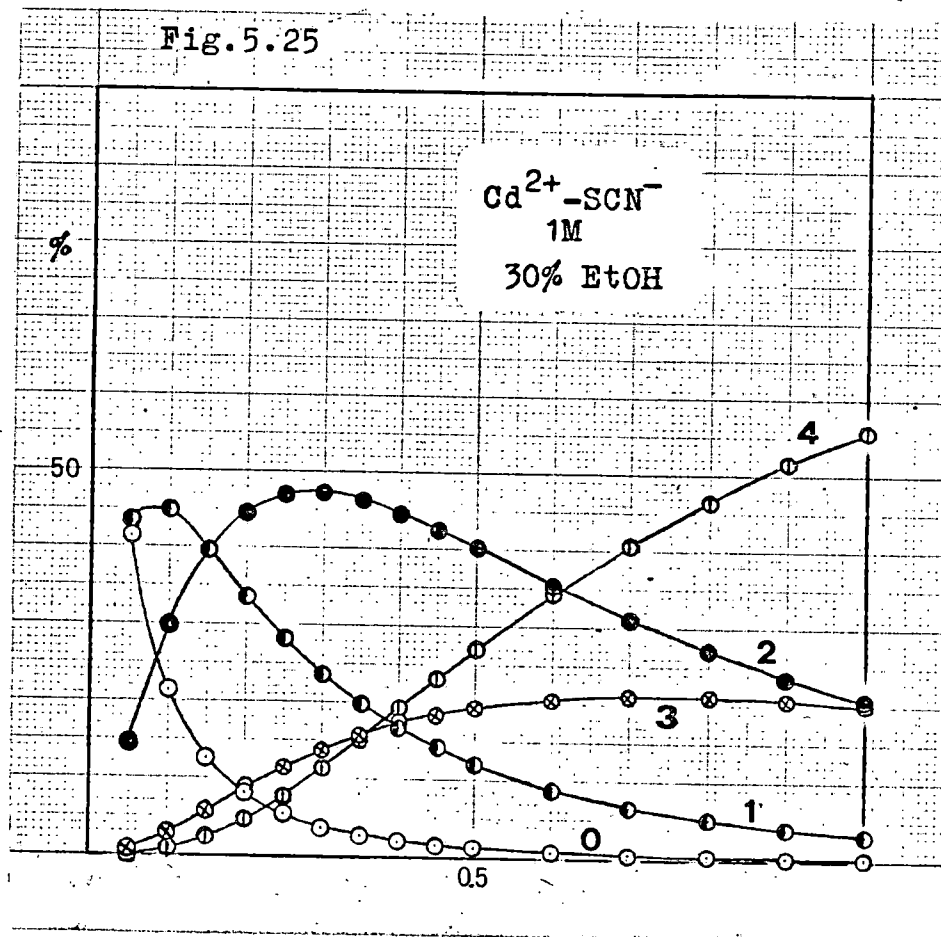
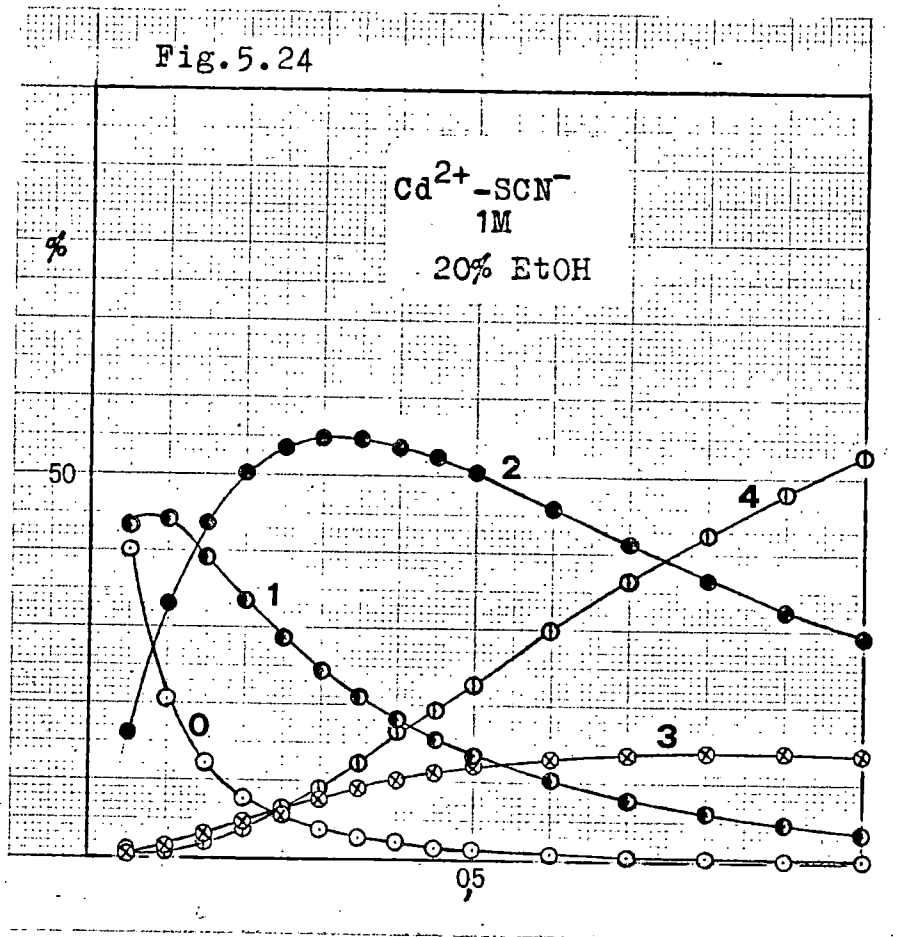
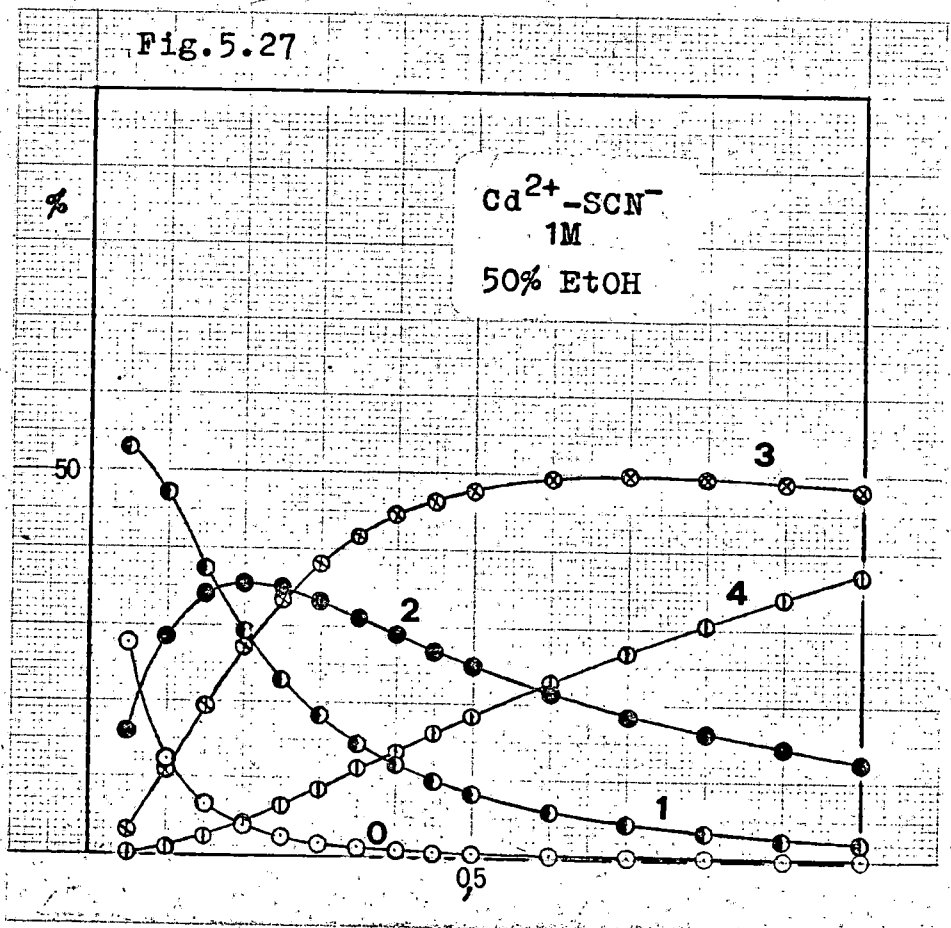
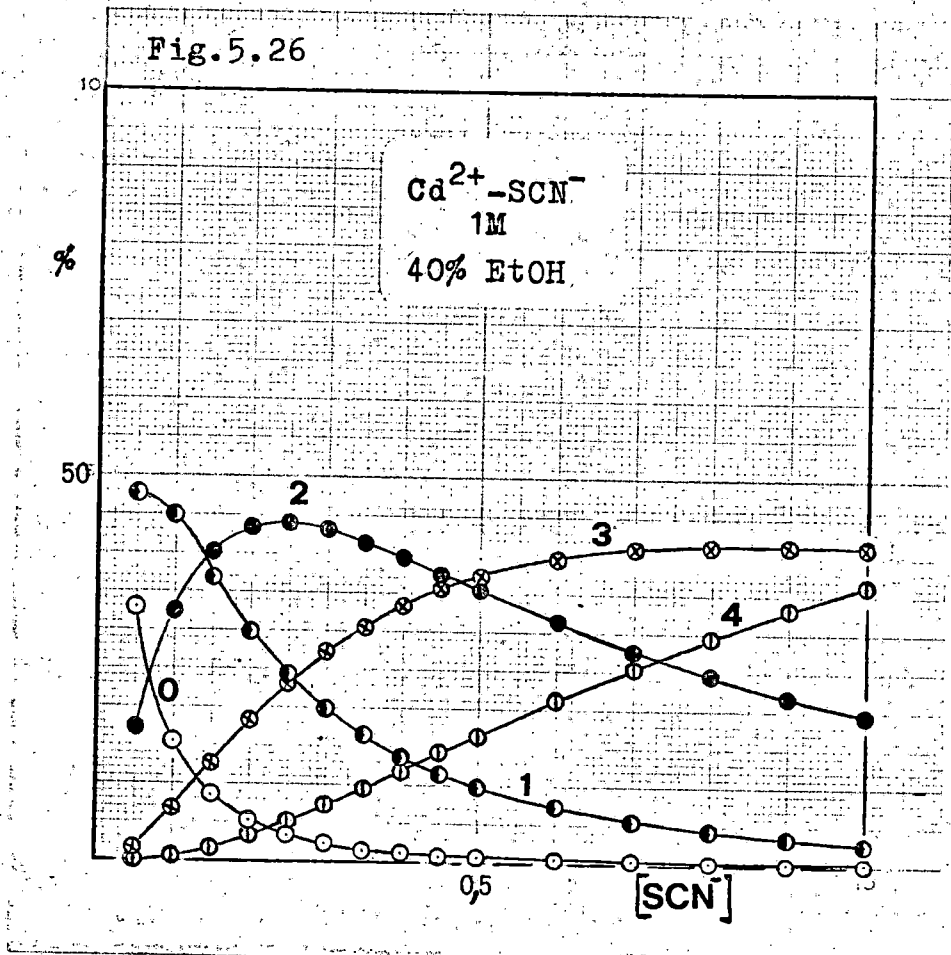


Fig. 5.23







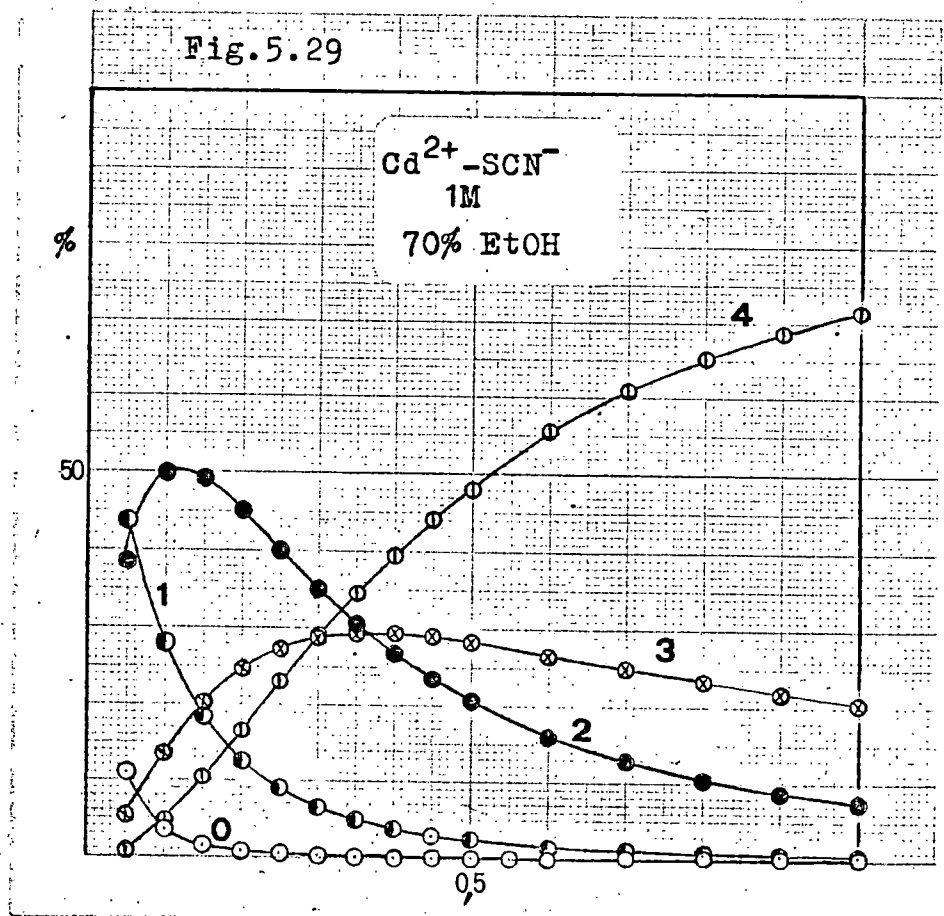
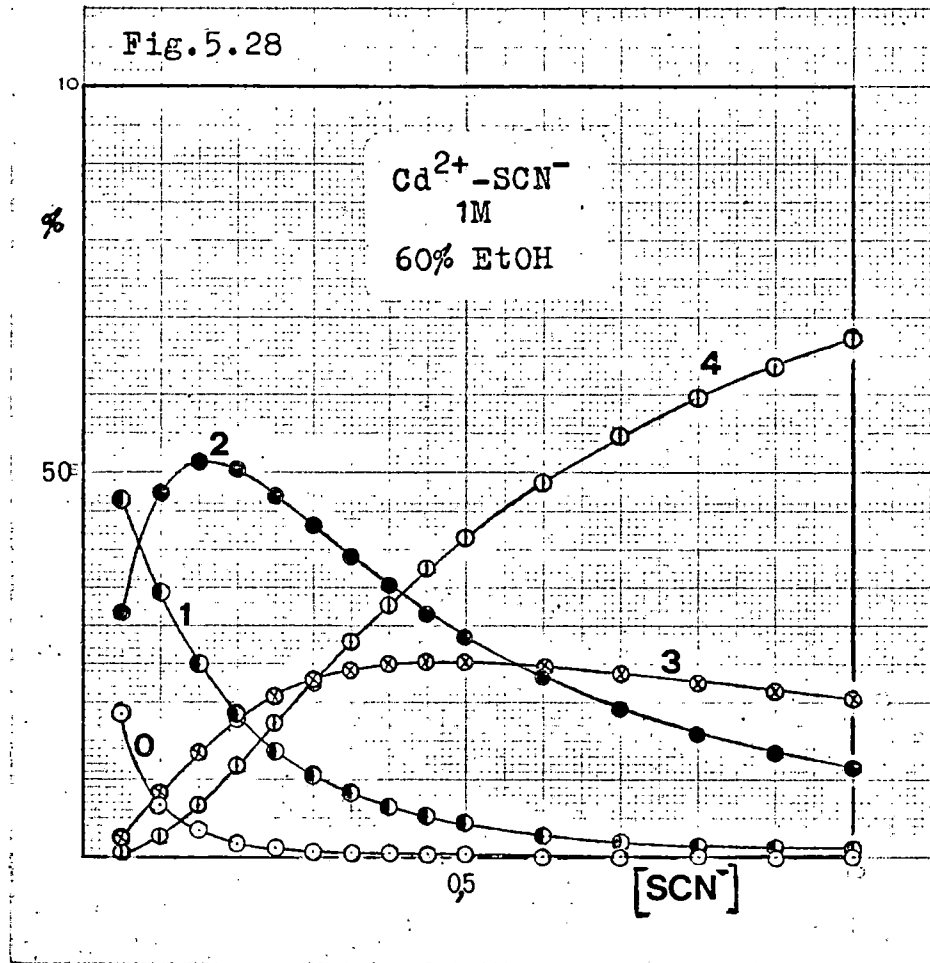
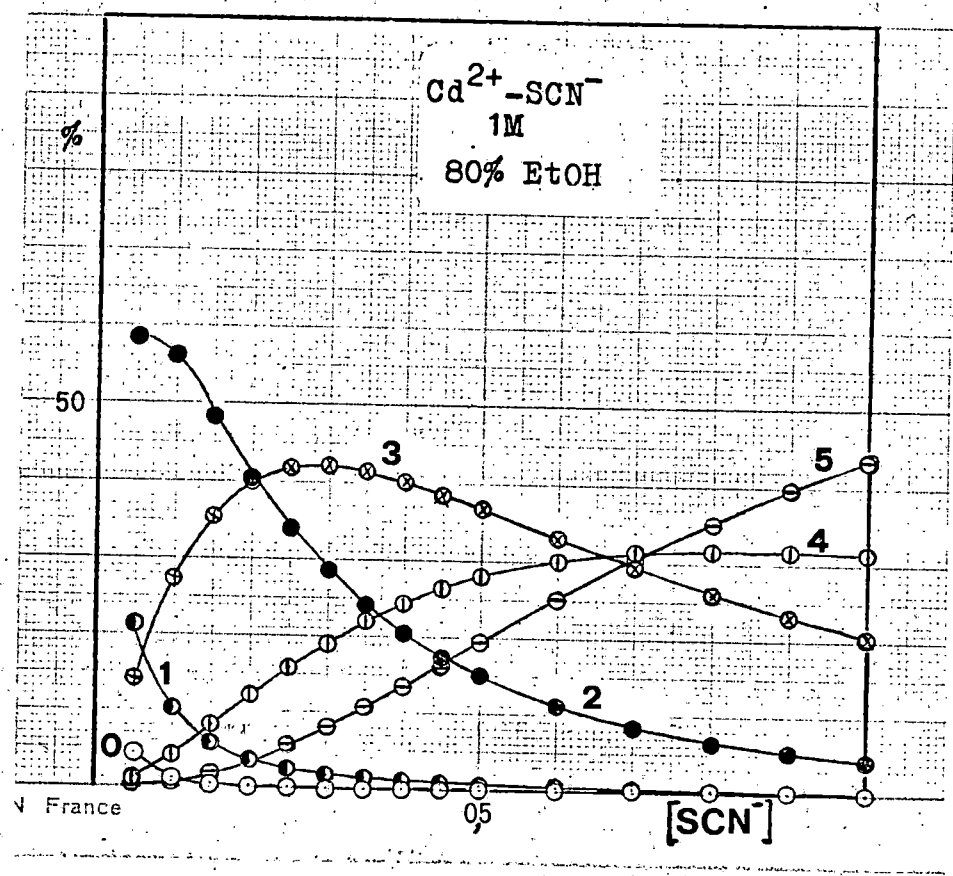


Fig. 5.30



no experimenta una variación regular frente a  $X_{\text{EtOH}}$ . La especie con tres ligandos, que en los medios con 0 y 10% de EtOH es la más abundante, a concentraciones altas de  $\text{SCN}^-$  pierde significación en las mezclas con 20% y 30%, en beneficio de las especies con 2 y 4 ligandos, recuperándose en las mezclas más concentradas, 40% y 50%, en las que en todo el rango de concentración de  $\text{SCN}^-$  estudiado, está más representada que el complejo  $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . Este último complejo vuelve a ser el predominante, a altas concentraciones de  $\text{SCN}^-$ , en las mezclas con 60% y 70% de EtOH, pero pierde importancia en la del 80% en favor de la nueva especie estable  $[\text{Cd}(\text{SCN})_5]^{3-}$ .

Para conocer la estabilidad del sistema en las diferentes mezclas, hemos representado en la figura 5.31 el número medio de ligandos  $\bar{n}$ , frente a la concentración de ligando  $[\text{SCN}^-]$ . Es evidente una tendencia general al incremento de estabilidad al aumentar el contenido de etanol, con la excepción más notable de la mezcla de 30%, que a  $[\text{SCN}^-]$  0,5 M es mayor que la de 40% y a  $[\text{SCN}^-]$  0,8 M mayor que la de 50%.

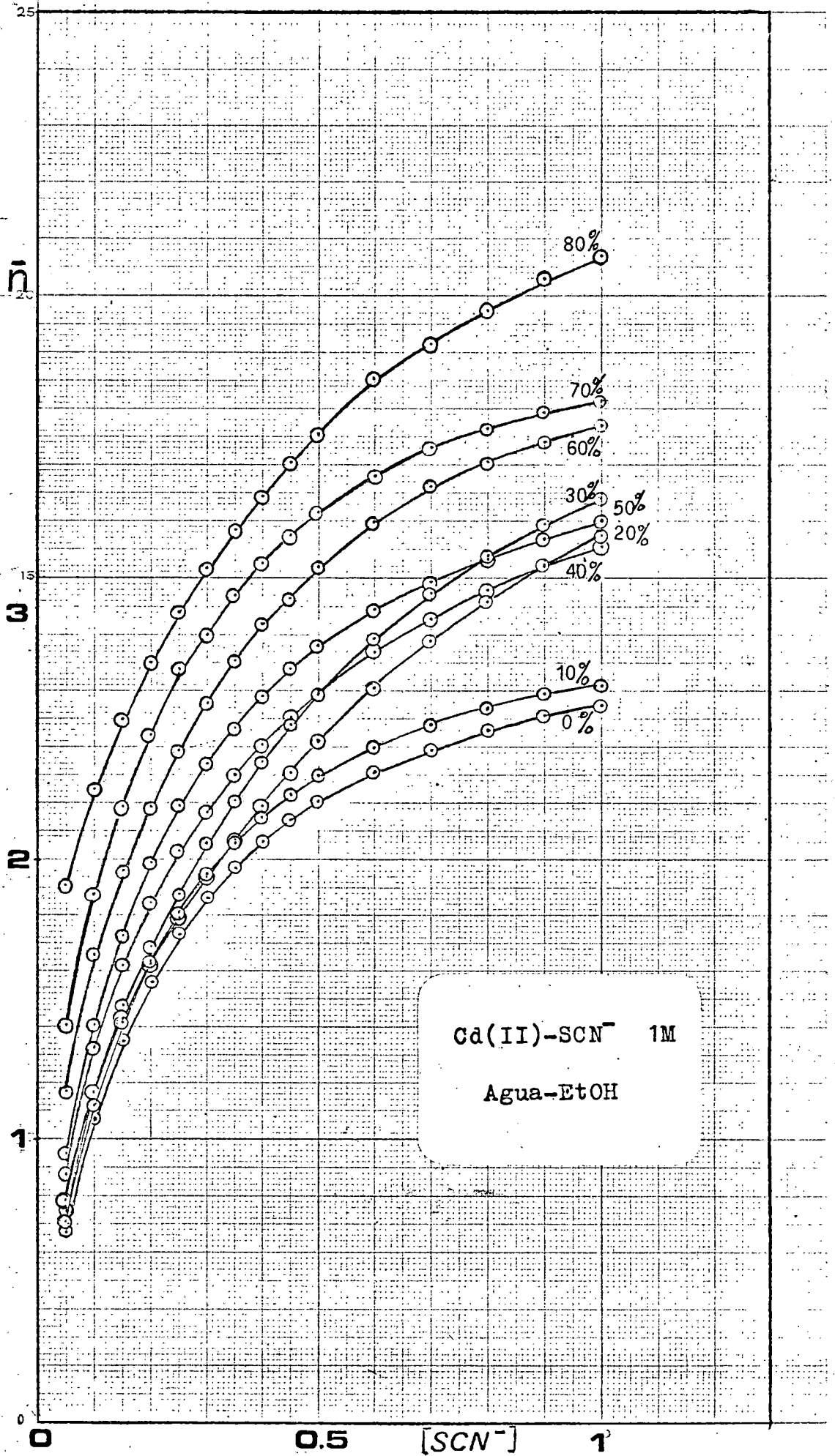
Por lo que respecta a los valores de las constantes de estabilidad sucesivas, tabla 5.24, debemos resaltar el hecho de que en todos los medios estudiados no se satisface la condición:  $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$

Es conocido -como discute Cotton y Wilkinson- que salvo pocas excepciones, se encuentra una progresión ligeramente descendente en los valores de las constantes sucesivas  $K_i$  de una serie de complejos. Entre las razones que permiten explicar este descenso continuo de  $K_i$ , a medida que aumenta  $i$ , pueden citarse:

- 1) Factores estadísticos. En el caso de que el número de coordinación sea el mismo en toda la serie, la probabilidad relativa de sustitución de una molécula de agua por el ligando disminuye al aumentar el número de ligandos en el complejo.



Fig. 5.31



- 2) El impedimento estérico aumenta al aumentar  $i$ , siempre que estos sean más voluminosos que las moléculas de agua que reemplazan.
- 3) Factores electrostáticos, fundamentalmente en complejos con ligandos iónicos.
- 4) Ligeras diferencias en las energías de enlace M-X como función de  $i$ .

Cuando esta variación regular se altera, ha de atribuirse al incumplimiento de alguna o varias de las razones señaladas, por ejemplo:

- 1) Cambio discontinuo en la estructura electrónica del ión metálico al alcanzarse un cierto valor de  $i$ .
- 2) Efectos estéricos especiales que comienzan a actuar en una cierta etapa de la coordinación.

Por último, se han determinado las constantes  $\beta_i$  y  $K_i$  previstas por la correlación de Mihailov. El cálculo de los parámetros  $A$  y  $a$  se ha efectuado con valores de  $F_0$  obtenidos teóricamente a partir de su ecuación de definición. En las tablas 5.25 y 5.26 se relacionan estas constantes y las determinadas haciendo uso del método de De Ford y Hume. Observemos que la concordancia es bastante buena en los medios acuoso y con 10% de alcohol, discrepando apreciablemente en los demás. En las figuras 5.32 a 5.39 se comparan las distribuciones porcentuales correspondientes a ambas series de constantes.

Como ya se demostró en la tesis doctoral de J. Segura (1974), la correlación de Mihailov lleva implícita en su misma formulación matemática el cumplimiento de la relación  $K_i > K_{i+1}$ , para  $i > 1$ . En efecto, la expresión

$$\beta_n = A \frac{a^n}{n!}$$

TABLA 5.25

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-etanol, por los métodos de DeFord y Mihailov.

%	$\beta_1$		$\beta_2$		$\beta_3$		$\beta_4$	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	19	21	89,5	78,9	183	197,4		
10	21	21,6	100	94,8	265	277,3		
20	21,5	34,7	160	95,6	76	175,5	290	241
30	21	29	140	95	136	208	376	342
40	29	45,5	210	157,5	443	363,9	394	630
50	38	54,3	230	218,7	882	587,6	680	1184
60	50	90,4	685	458,3	1220	1549	4000	3926
70	80	161,9	1420	1018,3	3910	4270	13640	13431

TABLA 5.26

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-etanol, por los métodos de DeFord y Mihailov.

% Etanol	K <sub>1</sub>		K <sub>2</sub>		K <sub>3</sub>		K <sub>4</sub>	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	19	21	4,7	3,8	2,0	2,5	-	-
10	21	21,6	4,8	4,4	2,7	2,9	-	-
20	21,5	34,7	7,4	2,8	0,5	1,8	3,8	1,4
30	21	29	6,7	3,3	1,0	2,2	2,8	1,6
40	29	45,5	7,2	3,5	2,1	2,3	0,9	1,7
50	38	54,3	6,1	4,0	3,8	2,7	0,8	2,0
60	50	90,4	13,7	5,1	1,8	3,4	3,3	2,5
70	80	161,9	17,8	6,3	2,8	4,2	3,5	2,1

puede desarrollarse como sigue

$$\beta_1 = A \cdot a = K_1$$

$$\beta_2 = A \cdot \frac{a^2}{2} = \beta_1 \cdot \frac{a}{2} = \beta_1 \cdot K_2$$

$$\beta_3 = A \cdot \frac{a^3}{6} = \beta_2 \cdot \frac{a}{3} = \beta_2 \cdot K_3$$

.....

$$\beta_n = A \cdot \frac{a^n}{n!} = \beta_{n-1} \cdot \frac{a}{n} = \beta_{n-1} \cdot K_n$$

pudiendo establecerse las equivalencias:

$$K_1 = A \cdot a ; K_2 = \frac{a}{2} ; K_3 = \frac{a}{3} ; \dots K_n = \frac{a}{n}$$

es decir, se satisface que  $K_i > K_{i+1}$  ( $i > 1$ )

Por otra parte las relaciones  $K_i/K_{i+1}$  ( $i > 1$ ) han de ser siempre constantes

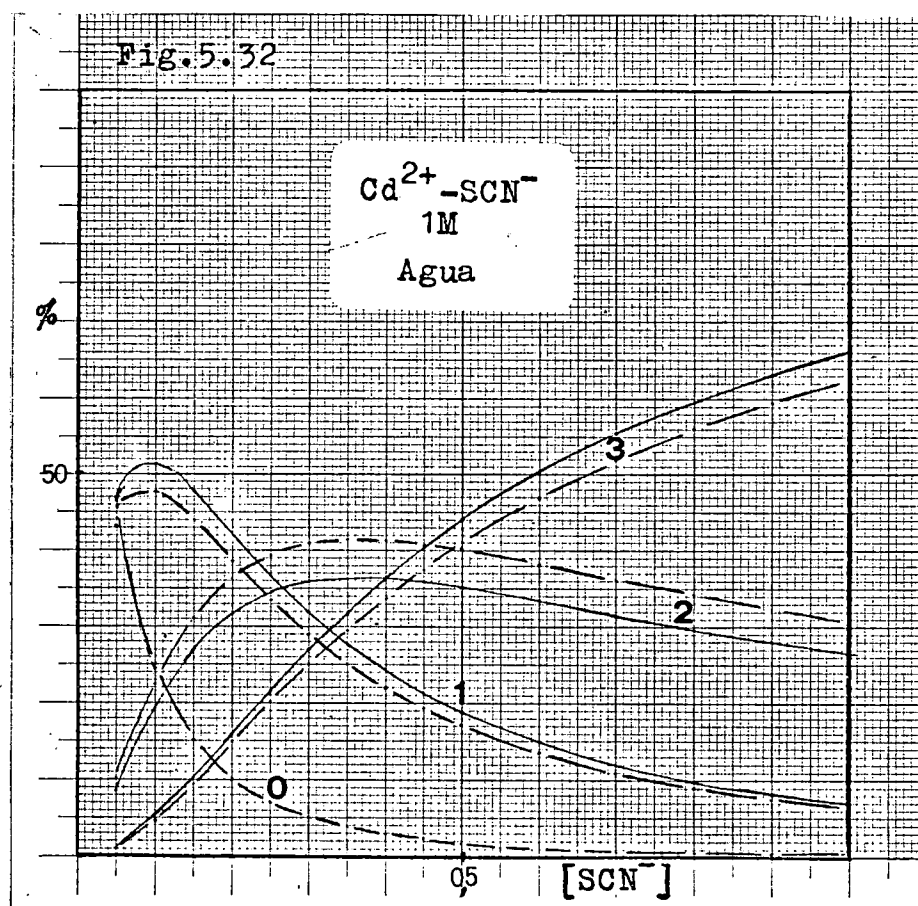
$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{3}{2} ; \frac{K_3}{K_4} = \frac{4}{3} ; \dots \frac{K_{n-1}}{K_n} = \frac{n}{n-1}$$

Puesto que, teniendo en cuenta unicamente factores estadísticos:

$$\frac{K_1}{K_2} = 2,4 ; \frac{K_2}{K_3} = 1,875 ; \dots$$

es evidente que la correlación de Mihailov no puede reflejar efectos culombicos, estéricos o entrópicos que favorezcan la formación de determinadas especies complejas.

Queda claro, por tanto, que la concordancia entre los valores previstos por el modelo de Mihailov y los obtenidos por aplicación del método de De Ford y Hume, no depende fundamentalmente de que se verifique o no la relación  $K_i > K_{i+1}$ : Se podrá dar el caso de que exista mayor concordancia en un sistema en que no se satisfaga esta relación, que en otro que si la cumpla, siempre que en este los valores de  $K_i$  difieran más -relativamente- de los previstos por la expresión de Mihailov, así como, también, el que  $K_2$  compense un valor muy discrepante de  $\beta_1$ .



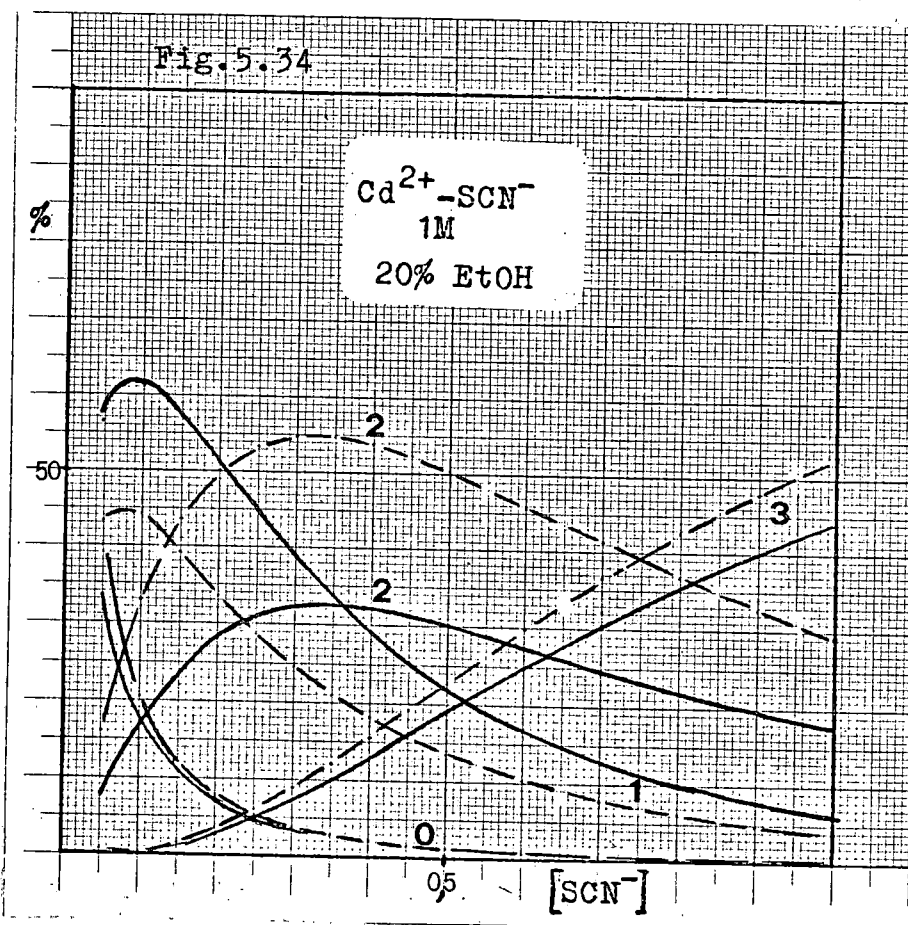
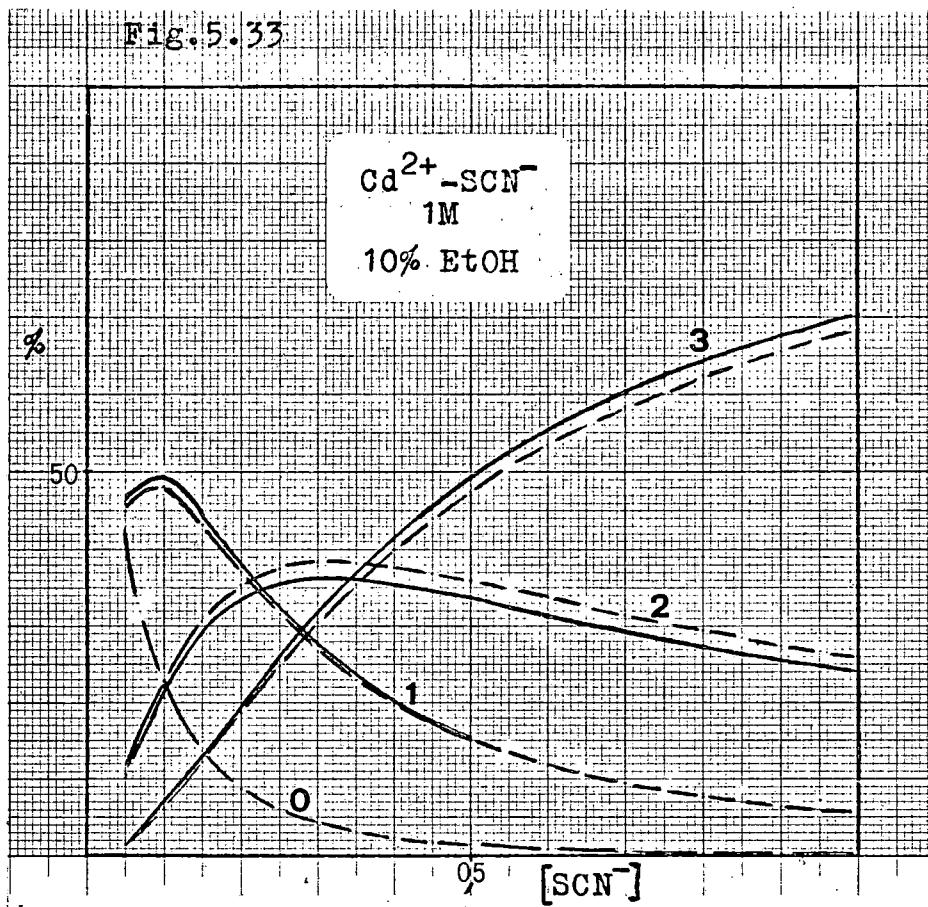


Fig. 5.35

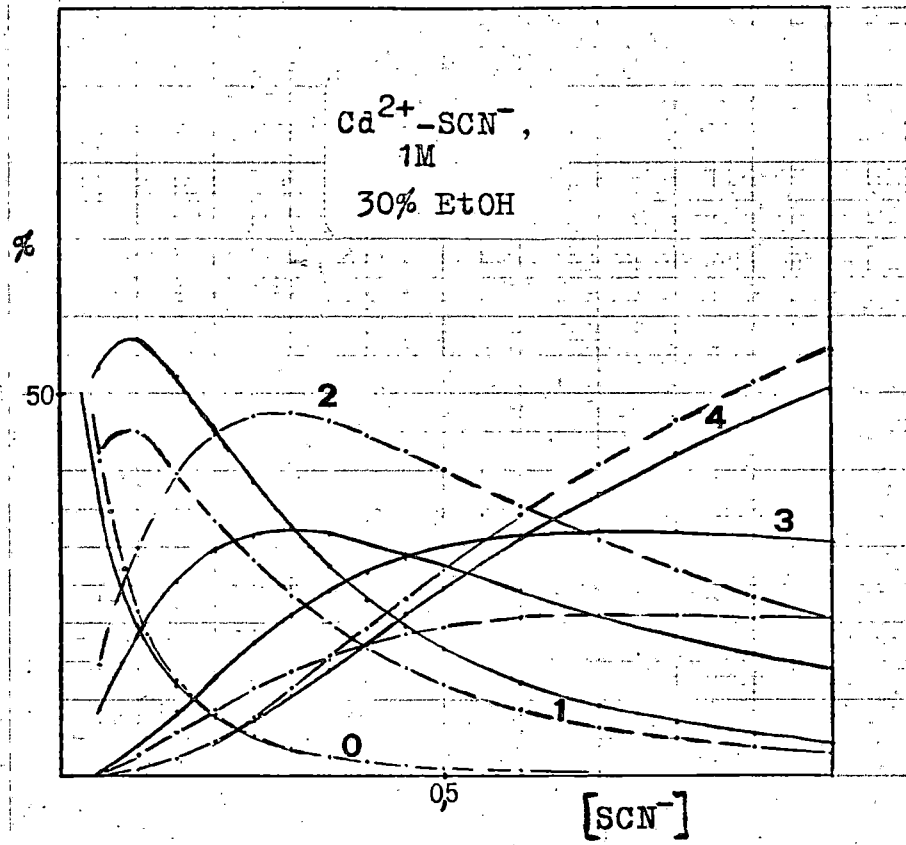


Fig. 5.36

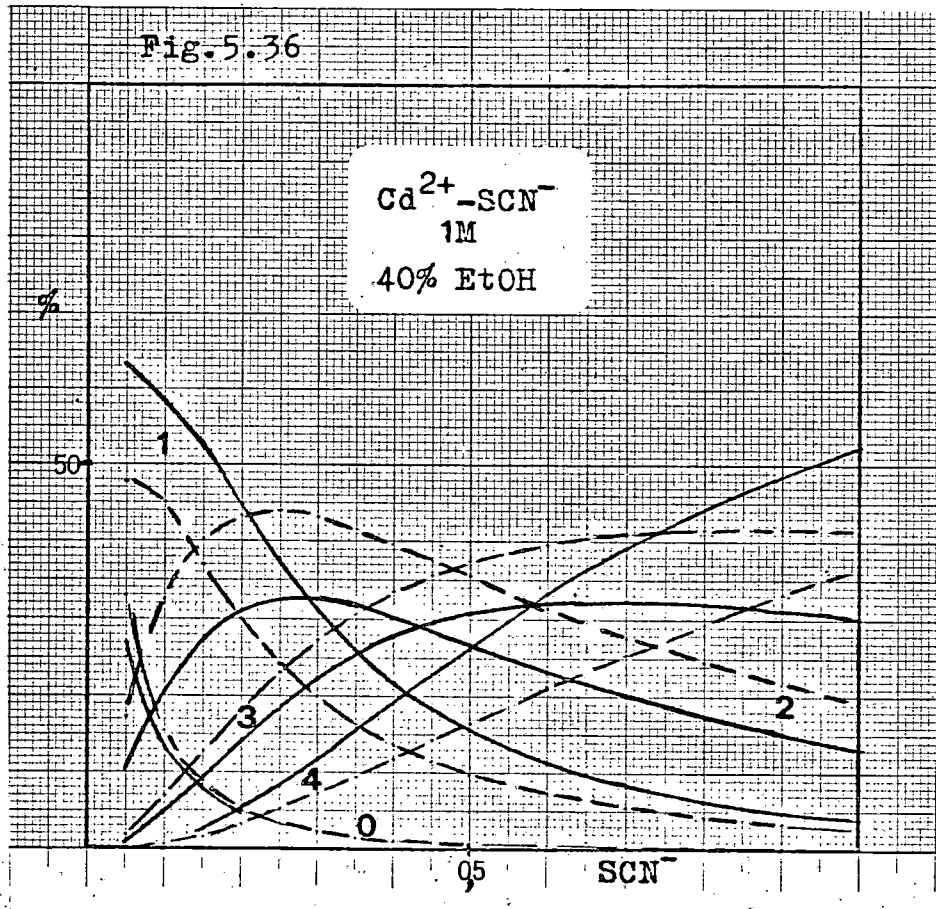




Fig. 5.37

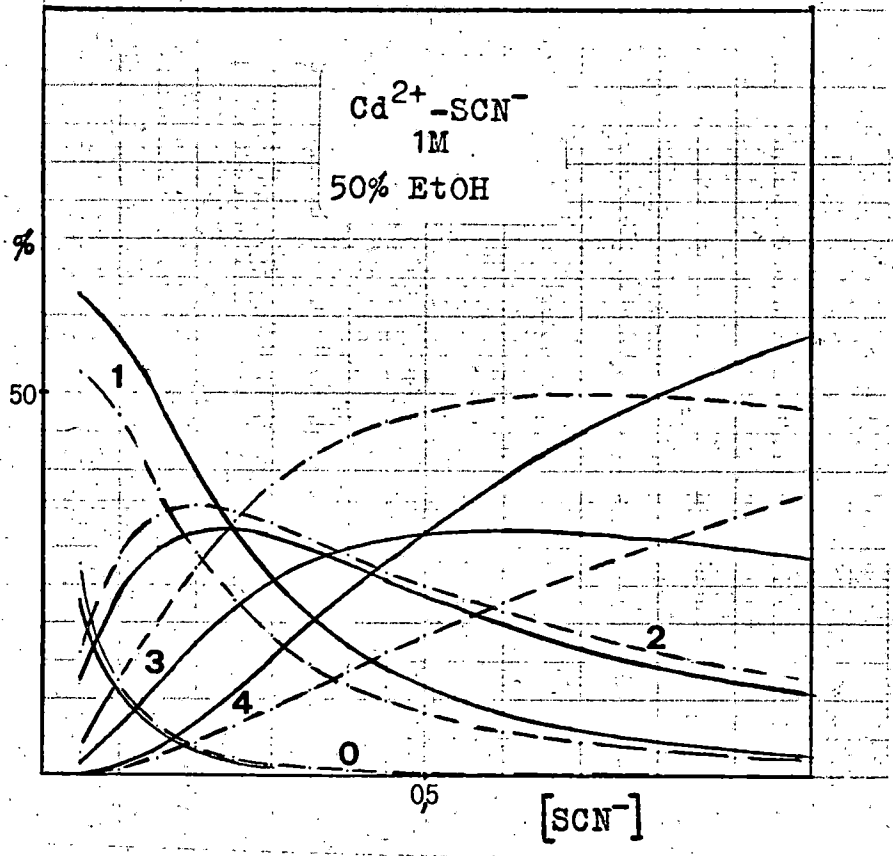


Fig. 5.38

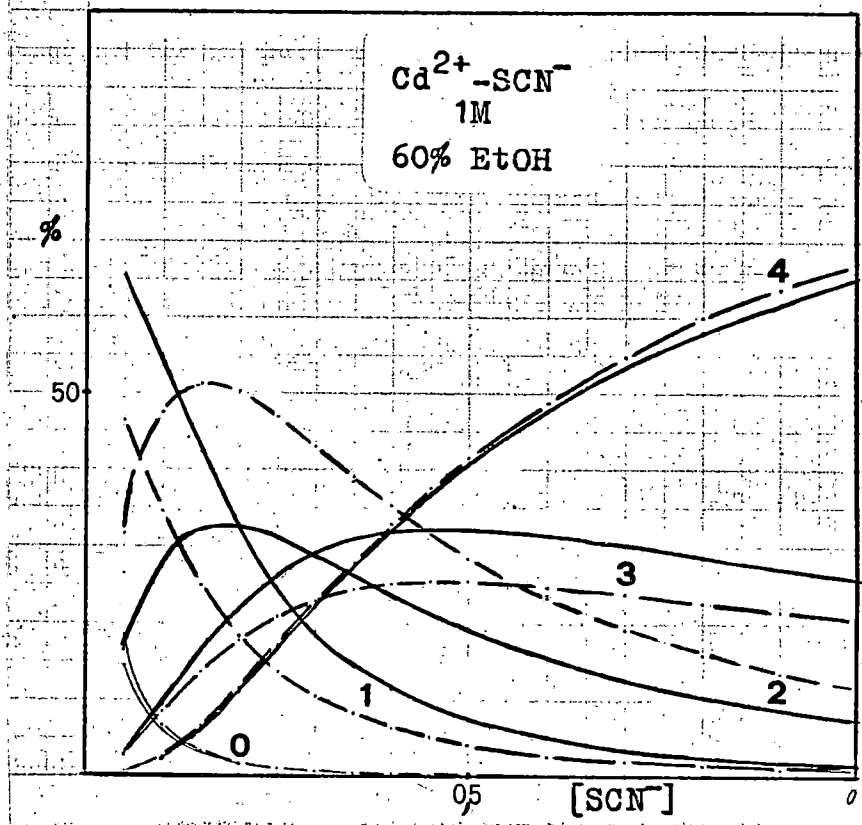
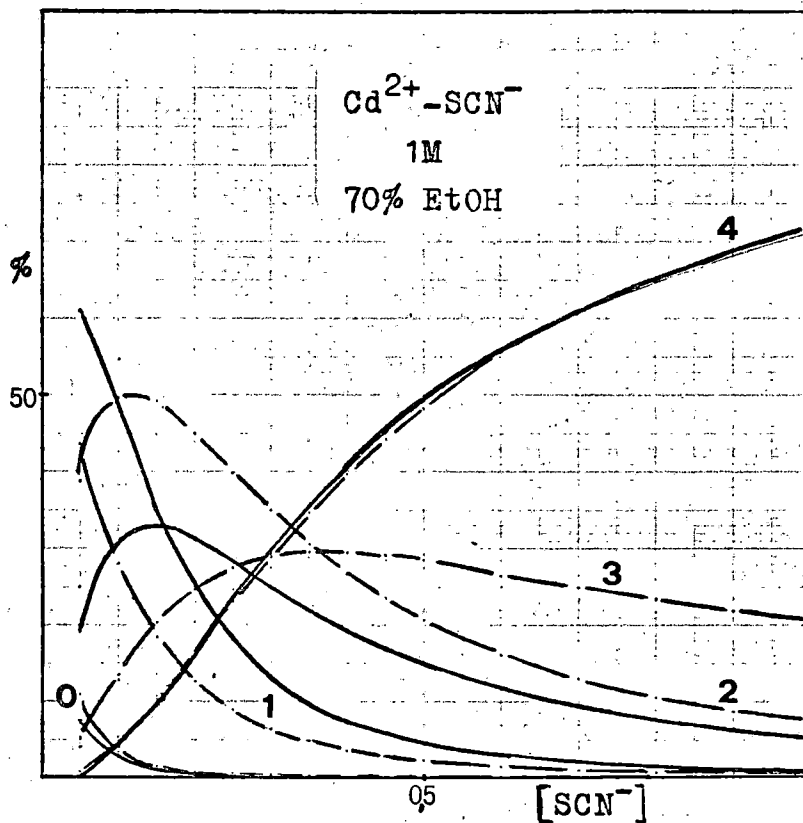


Fig. 5.39



## B) ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-UREA

5.3.3 Características difusivas

En primer lugar hemos realizado un estudio sobre la variación de la corriente límite con la concentración de despolarizador, para comprobar el carácter difusivo de  $i_{lim}$  en estos medios. En las tablas 5.27 y 5.28 y en las figuras 5.40 y 5.41 se resumen los resultados de este análisis. De ellos puede concluirse, que la corriente límite está controlada por la difusión de las especies reducibles hacia el electrodo.

Las constantes y coeficientes de difusión obtenidos en los medios con 10, 20 y 30% de codisolvente se recogen en las tablas 5.29 a 5.31. En el estudio con 40% de urea no obtuvimos datos de suficiente repetibilidad, por lo que hemos prescindido de ellos. Dado el aumento de la viscosidad de estas mezclas, el coeficiente de difusión disminuye con el contenido en urea del medio, de forma similar a lo que ocurre en las mezclas agua-etanol más diluidas, figura 5.32.

El análisis del parámetro  $(D\eta)_{rel}$  en  $NaClO_4$  y  $NaSCN$  1 M -tablas 5.32, 5.33 y figura 5.43- muestra desviaciones negativas de la ley de Stokes (valores de  $(D\eta)_{rel}$  inferiores a la unidad), contrariamente a lo que ocurre en los medios acuo-alcohólicos, en los cuales se observa un efecto de exaltación. Este comportamiento se puede atribuir al carácter desorganizador de estructura, -structure breaking- atribuido a la urea, Frank (1968). La urea afecta al grado de ordenamiento molecular del agua como consecuencia de que, al no poder entrar en los apilamientos por puente de hidrógeno, ha de pasar al agua "densa", lo que hace bajar la actividad de esta fase y por tanto, indirectamente, la de la fase estructurada.

Por lo que se refiere a la variación relativa del coeficiente de difusión con la concentración de tiocianato,

TABLA 5.27

Variación de  $\bar{I}_d$  frente a  $C_{Cd(II)}$  en  $NaClO_4$  1M.

Medio	$C_{Cd(II)}$ (mM)	$\bar{I}_d$ (div.)	$\bar{I}_d/C_{Cd(II)}$
Agua	0,369	109,6	297
	0,515	153,1	297
	0,661	197	298
40% urea	0,734	156,8	214
	0,879	187,6	213
	1,023	219,7	215

TABLA 5.28

Variación de  $\bar{I}_d$  frente a  $C_{Cd(II)}$  en  $NaSCN$  1M.

Medio	$C_{Cd(II)}$ (mM)	$\bar{I}_d$ (div.)	$\bar{I}_d/C_{Cd(II)}$
Agua	0,369	107,1	290
	0,515	149,2	290
	0,661	190,6	288
40% urea	0,734	155,6	212
	0,879	187,7	214
	1,023	219,2	214

Fig. 5.40

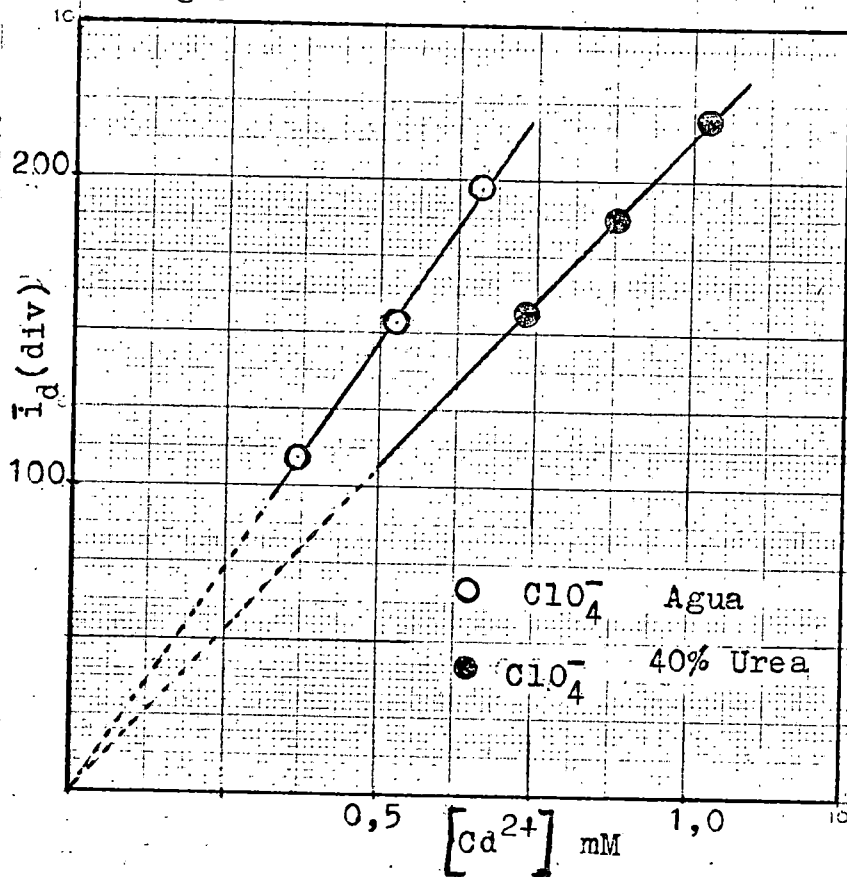


Fig. 5.41

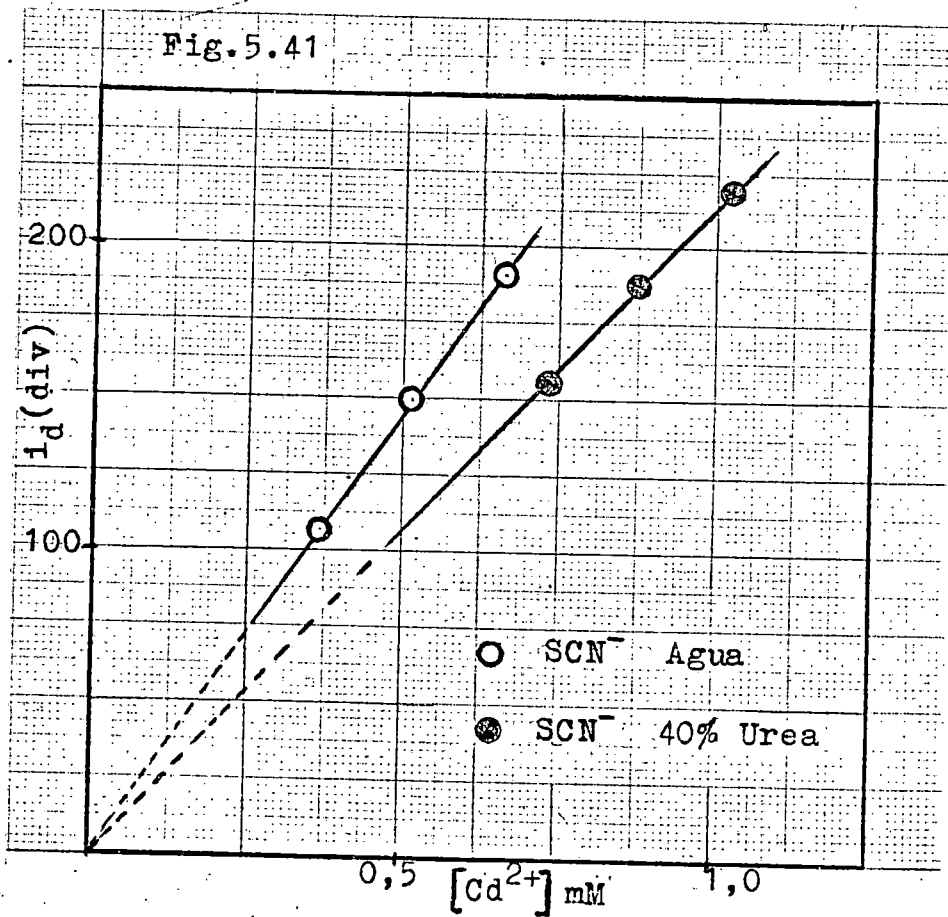


TABLA 5.29

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 10% de urea a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	3,14	6,06	1,00
0,05	3,13	6,03	1,00
0,10	3,12	6,00	0,99
0,15	3,12	5,99	0,99
0,20	3,10	5,90	0,97
0,25	3,08	5,85	0,97
0,30	3,10	5,92	0,98
0,35	3,10	5,93	0,98
0,40	3,10	5,90	0,97
0,45	3,11	5,97	0,99
0,50	3,11	5,95	0,98
0,60	3,10	5,90	0,97
0,70	3,09	5,89	0,97
0,80	3,05	5,75	0,95
0,90	3,06	5,77	0,95
1,00	3,06	5,78	0,95

TABLA 5.30

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 20% de urea a 25°C.

[SCN]	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,91	5,24	1,00
0,05	2,91	5,23	1,00
0,10	2,88	5,16	0,98
0,15	2,89	5,16	0,99
0,20	2,91	5,24	1,00
0,25	2,88	5,14	0,98
0,30	2,89 <sup>*</sup>	5,19	0,99
0,35	2,89	5,17	0,99
0,40	2,88	5,15	0,98
0,45	2,88 <sup>*</sup>	5,14	0,98
0,50	2,89	5,18	0,99
0,60	2,85	5,04	0,96
0,70	2,85	5,04	0,96
0,80	2,85	5,02	0,96
0,90	2,84	5,00	0,96
1,00	2,80	4,88	0,93

TABLA 5.31

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 30% de urea a 25°C.

$[\text{SCN}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,65	4,39	1,00
0,05	2,65	4,38	1,00
0,10	2,68	4,49	1,02
0,15	2,68	4,49	1,02
0,20	2,67	4,46	1,02
0,25	2,66	4,42	1,01
0,30	2,66	4,41	1,00
0,35	2,66	4,42	1,01
0,40	2,65	4,39	1,00
0,45	2,66	4,42	1,01
0,50	2,65	4,39	1,00
0,60	2,64	4,34	0,99
0,70	2,64	4,35	0,99
0,80	2,61	4,25	0,97
0,90	2,60	4,23	0,96
1,00	2,61	4,27	0,97



TABLA 5.32

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en  $NaClO_4$  1M.

% Urea	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	6,98	9,290	64,84	1,00
10	6,06	10,23	61,98	0,96
20	5,24	11,46	60,04	0,93
30	4,39	13,31	58,43	0,90
40	3,57	15,78	56,32	0,87

TABLA 5.33

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en NaCl 1M.

% Urea	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	6,64	9,644	64,04	1,00
10	5,78	10,34	59,77	0,93
20	4,88	11,59	56,56	0,88
30	4,27	13,32	56,82	0,89
40	3,51	15,89	55,77	0,87

Fig. 5.42

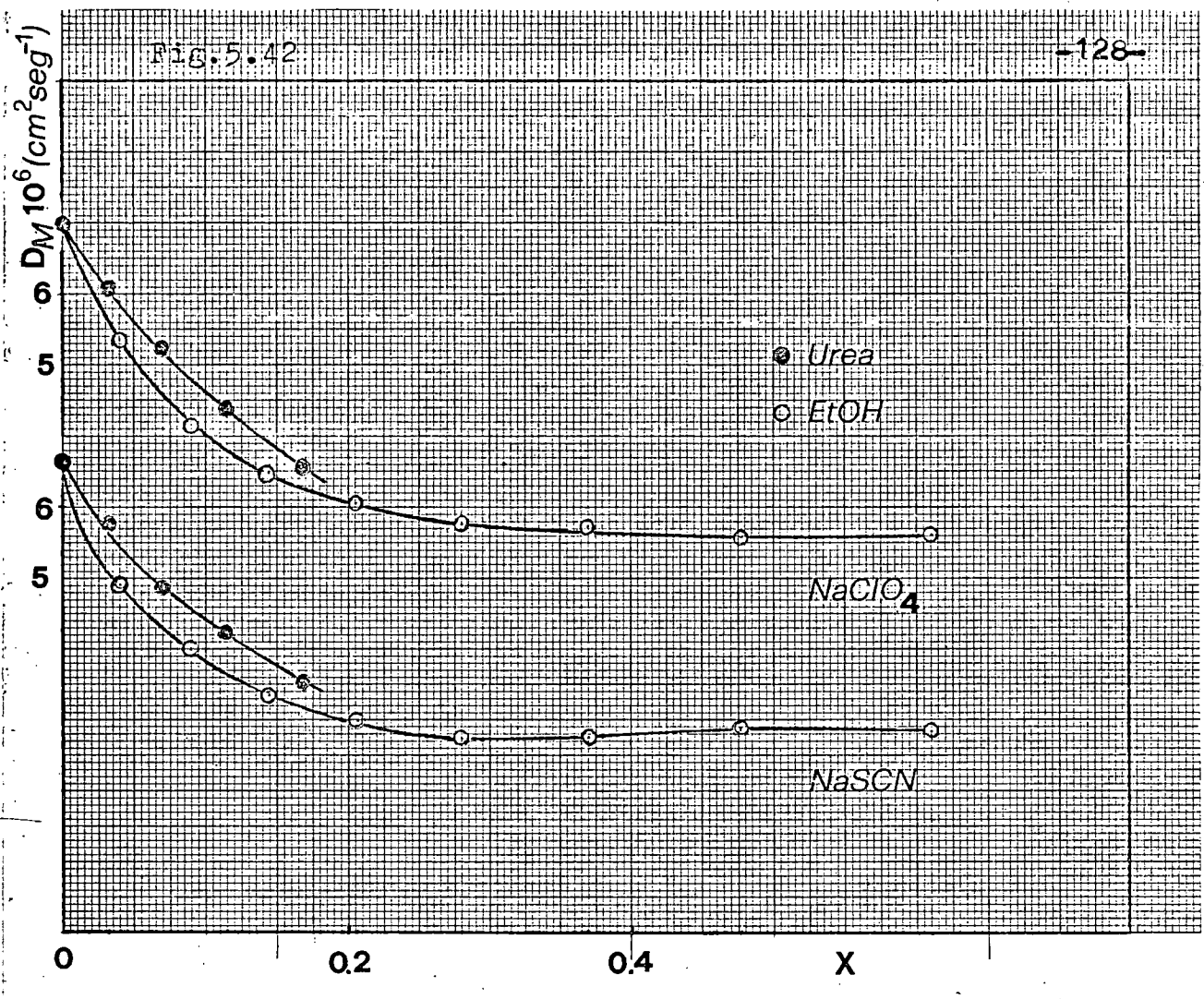
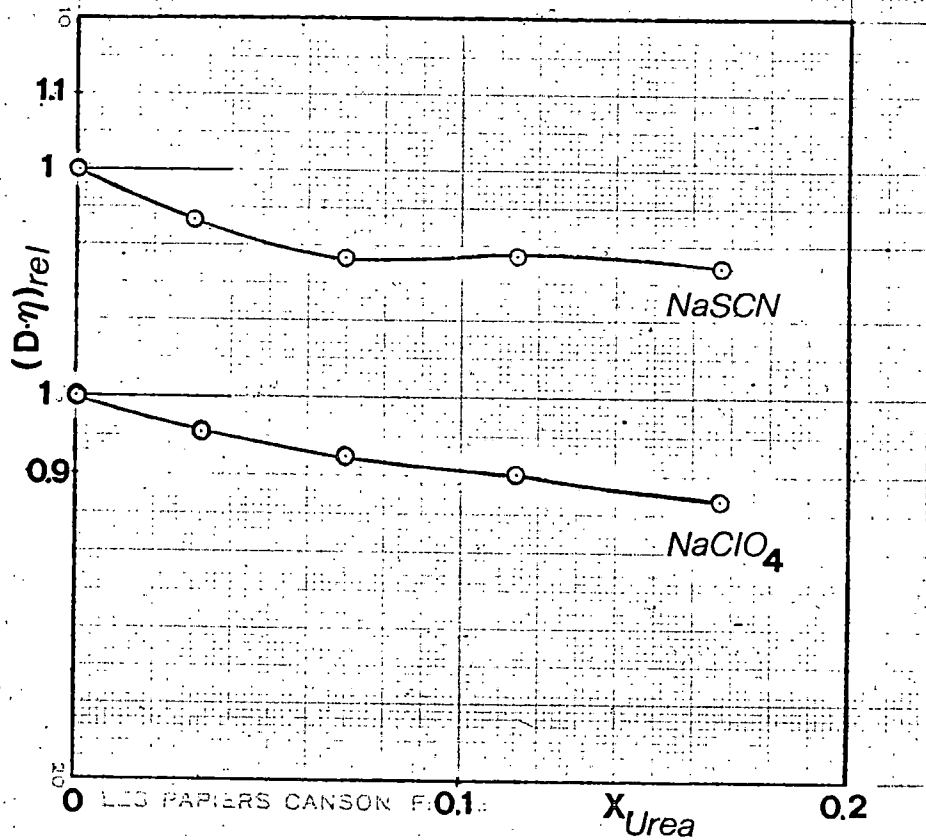


Fig. 5.43



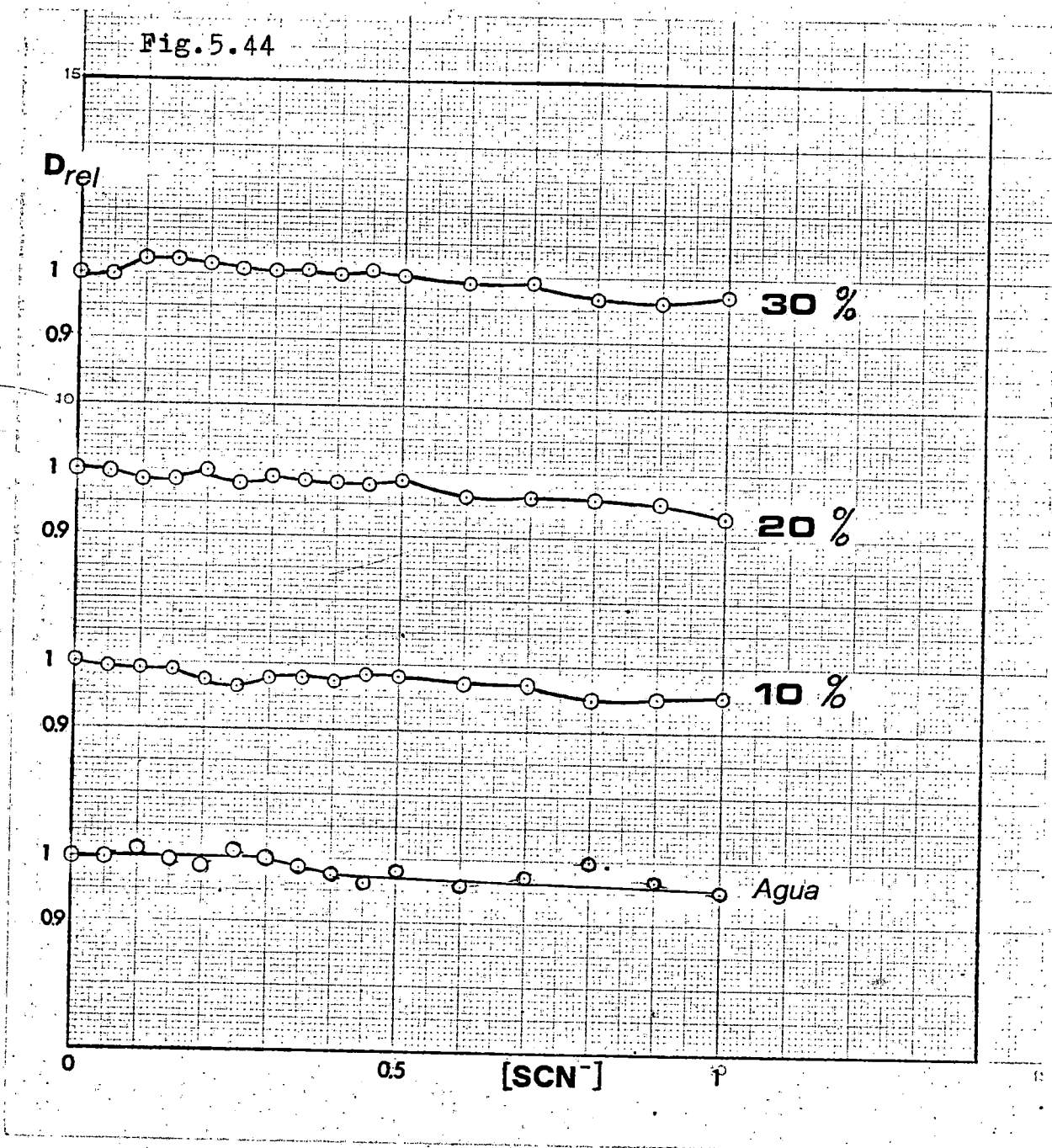


figura 5.44, debemos señalar la ausencia de cambios apreciables con el contenido de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . El único aspecto destacable es el valor superior a la unidad del parámetro  $D_{\text{rel}}$  en 30% a concentraciones de  $\text{SCN}^-$  inferiores a 0,5 M.

#### 5.3.4 Equilibrios de especies coordinadas

La representación de  $\text{Log}[(i_d - i)/i]$  frente a E, nos permitió comprobar que en todos los medios estudiados la reducción tenía lugar a través de un proceso bielectrónico reversible. Como ilustración mostramos en las figuras 5.45 y 5.46, las líneas de Tomes correspondientes a las disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{NaSCN}$  1 M. A partir de estas, hemos obtenido los potenciales de semionda reversibles, que se indican las tablas 5.34 a 5.37. La dependencia  $-E_{1/2}^R$  vs.  $\text{log}[\text{SCN}^-]$  determina líneas de curvatura bien definida, lo que <sup>impide</sup> la aplicación del método de Lingane para determinar las especies coordinadas y sus constantes de estabilidad respectivas, teniendo que recurrirse por ello al tratamiento de De Ford y Hume, figuras 5.47 a 5.51. En todos los medios la función  $F_2$  de De Ford es una recta, por lo que se puede concluir la existencia en equilibrio móvil de las especies coordinadas con 1, 2 y 3 ligandos:  $[\text{Cd}(\text{SCN})]^+$ ,  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  y  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-$ , independientemente del contenido de urea.

En la Tabla 5.38 se resumen los valores de las constantes de estabilidad globales,  $\beta_1$ . Observemos que no presentan una variación regular con el contenido de urea, si bien puede hablarse de una tendencia general al descenso de  $\beta_1$  con la fracción molar de urea, figura 5.52.

La variación de  $\text{log} \beta_1$  frente a  $1/\epsilon$ , figura 5.52, no manifiesta en modo alguno la dependencia lineal prevista por Tur'yan, lo que nos permite afirmar que en este medio no es la constante dieléctrica la magnitud fundamental que controle la evolución de los equilibrios de formación

Fig. 5.45

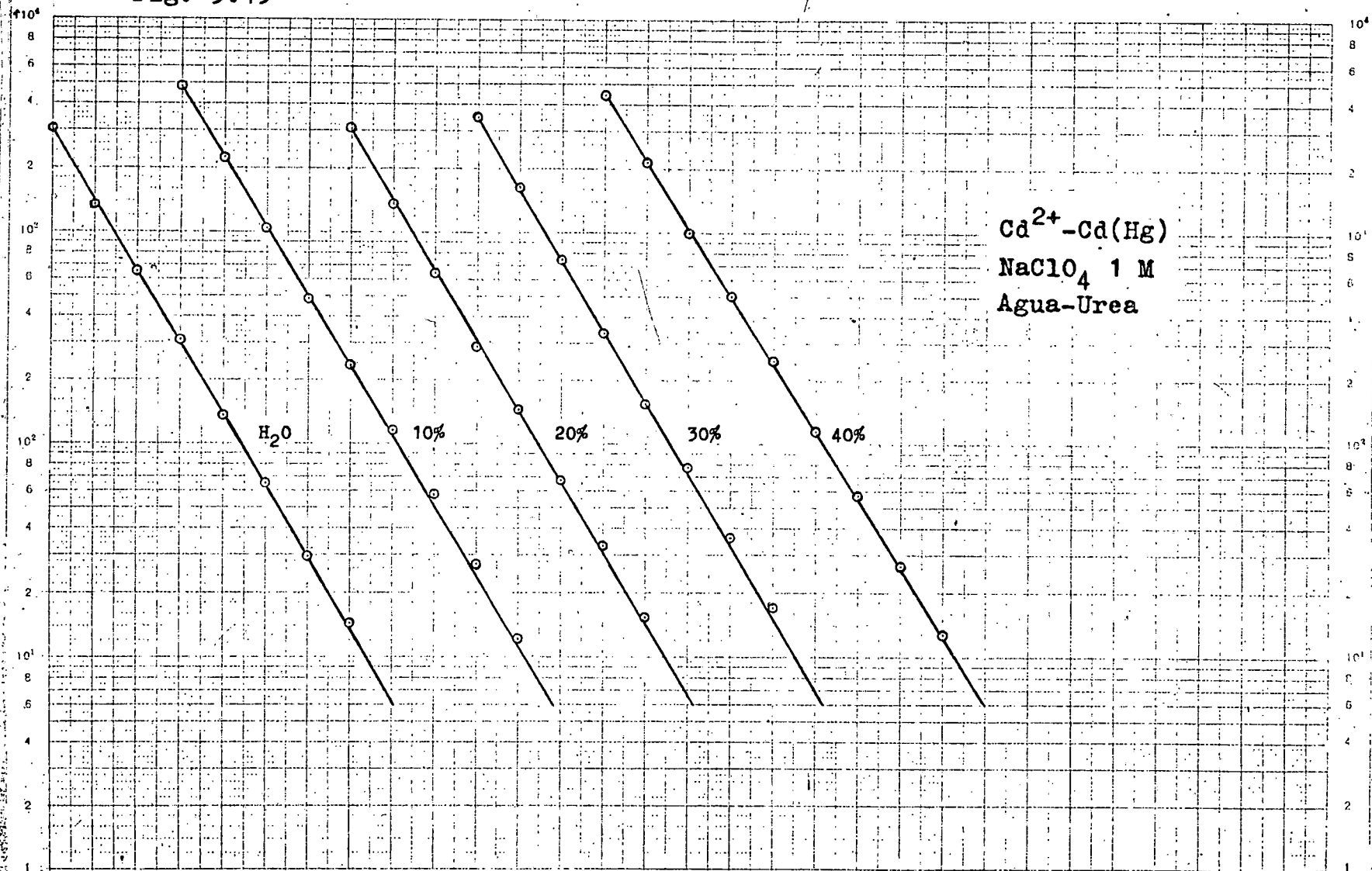
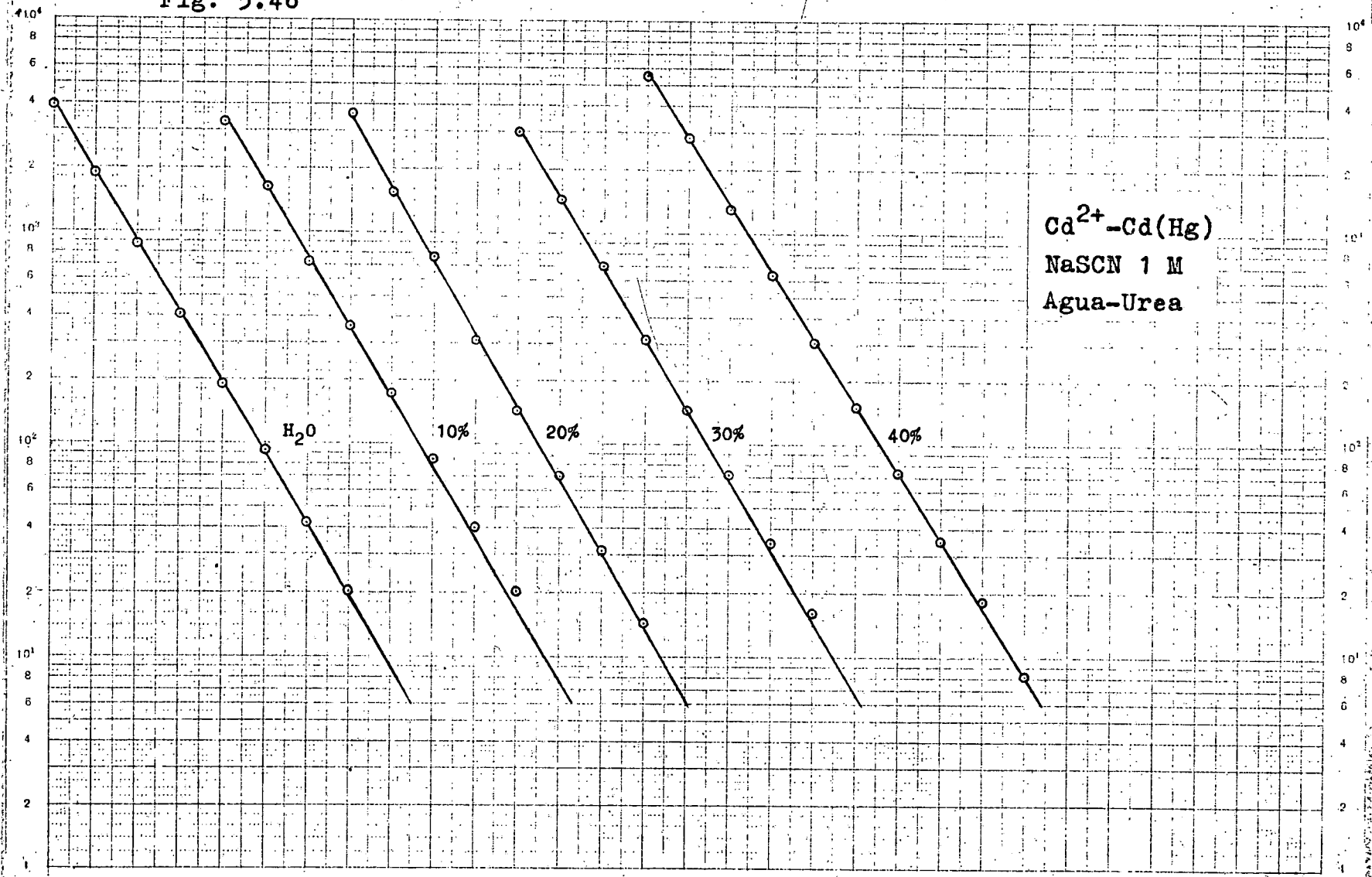


Fig. 5.46



Ca<sup>2+</sup>-Cd(Hg)  
NaSCN 1 M  
Agua-Urea

TABLA 5.34

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 10% de urea. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>F</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	584,5	103			
0,05	595	102,7	2,2712	25,423	78,465
0,10	602,5	102,5	2,0799	30,799	92,993
0,15	608,5	102,4	2,5151	36,768	101,78
0,20	613,5	101,6	9,6910	43,455	109,78
0,25	617,75	101,1	13,558	50,232	114,93
0,30	621,5	101,8	18,029	56,764	117,55
0,35	626	101,9	25,567	70,192	139,12
0,40	628,25	101,6	30,552	73,879	130,95
0,45	631,5	102,2	39,116	84,702	140,45
0,50	634,5	102	49,502	97,005	151,01
0,60	639,75	101,6	71,931	118,22	161,20
0,70	643,75	101,5	102,21	144,58	175,83
0,80	647,5	100,2	108,63	172,04	188,17
0,90	651,25	100,4	185,26	204,73	203,59
1,00	655,25	100,5	552,68	251,68	230,18

TABLA 5.35

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 20% de urea. Método de DrFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>F</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	592,5	97			
0,05	603	96,9	2,2669	25,338	36,754
0,10	609,75	96,2	3,8617	28,617	51,172
0,15	614	96,3	5,3705	29,136	37,577
0,20	618	97	7,2794	31,397	39,486
0,25	622	96	10,042	36,169	50,676
0,30	625,5	96,5 <sup>*</sup>	13,119	40,397	56,322
0,35	627,75	96,3 <sup>*</sup>	15,065	40,185	47,672
0,40	632	96,1	21,850	52,125	71,564
0,45	634	96 <sup>*</sup>	25,558	54,573	69,051
0,50	638	96,4	34,749	67,499	87,998
0,60	643	95,1	51,986	84,976	102,46
0,70	648	95,1	76,722	108,18	120,96
0,80	652,5	94,9	109,14	135,17	139,59
0,90	655,5	94,7	138,14	152,37	143,19
1,00	659,75	93,5	194,77	193,77	170,27

<sup>\*</sup> Valor interpolado



TABLA 5.36

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 30% de urea. Método de DeFord y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	599,75	87,5			
0,05	607,5	87,4	1,8302	16,605	32,094
0,10	613,5	88,5	2,8835	18,835	38,351
0,15	618,5	88,5	4,2556	21,704	44,693
0,20	622,75	88,2	5,9445	24,723	48,613
0,25	627,5	87,8	8,6433	30,573	62,293
0,30	630,25	87,7	10,719	32,396	57,986
0,35	634	87,8	14,336	38,103	66,009
0,40	636,5	87,5	17,476	41,189	65,473
0,45	639,75	87,8	22,430	47,622	72,493
0,50	642,75	87,5	28,427	54,854	79,709
0,60	647,5	87	41,382	67,303	87,172
0,70	652,25	87,1	59,827	84,039	98,627
0,80	655,75	86	79,569	98,211	104,01
0,90	659,75	85,8	108,89	119,88	116,53
1,00	663,25	86,2	142,33	141,33	126,33

TABLA 5.37

Análisis del sistema Cd(II)-NaClO<sub>4</sub>-NaSCN en 40% de urea. Método de DeFord y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	$F_0$	$F_1$	$F_2$
0,00	615,25			
0,05	621,5	1,6267	12,533	30,660
0,10	626,5	2,4007	14,007	30,070
0,15	630,5	3,2777	15,185	27,900
0,20	634,5	4,4751	17,375	31,875
0,25	638,5	6,1099	20,439	37,756
0,30	641,25	7,5684	21,894	36,313
0,35	644	9,3750	23,929	36,940
0,40	646,75	11,613	26,533	38,833
0,45	649,25	14,108	29,129	40,287
0,50	651,75	17,139	32,278	42,556
0,60	655,75	23,400	37,333	43,888
0,70	660,25	33,216	46,023	50,033
0,80	663,25	41,954	51,192	50,240
0,90	666,5	54,032	58,924	53,249
1,00	670,25	72,348	71,348	60,348

Fig. 5.47

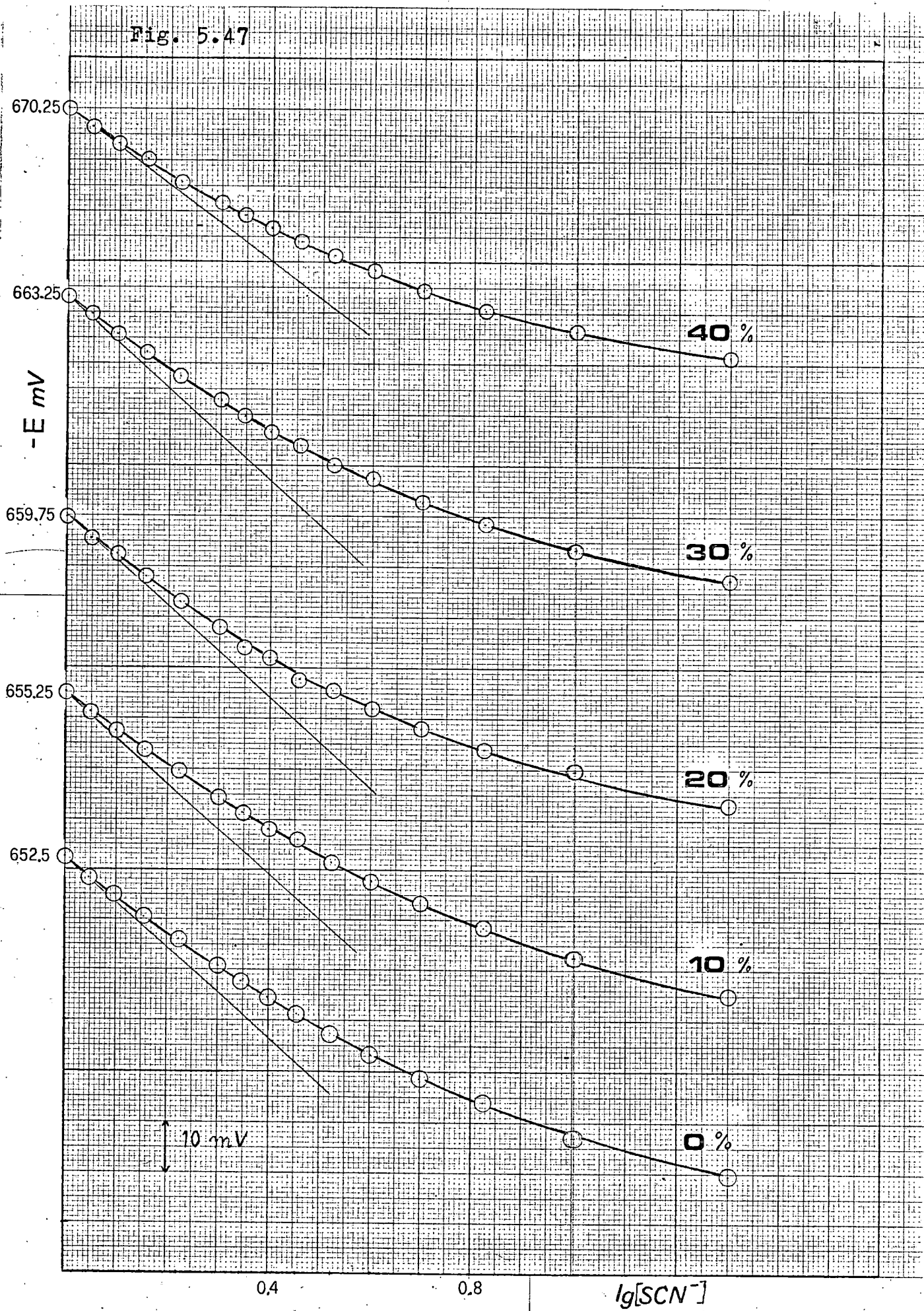


Fig.5.48

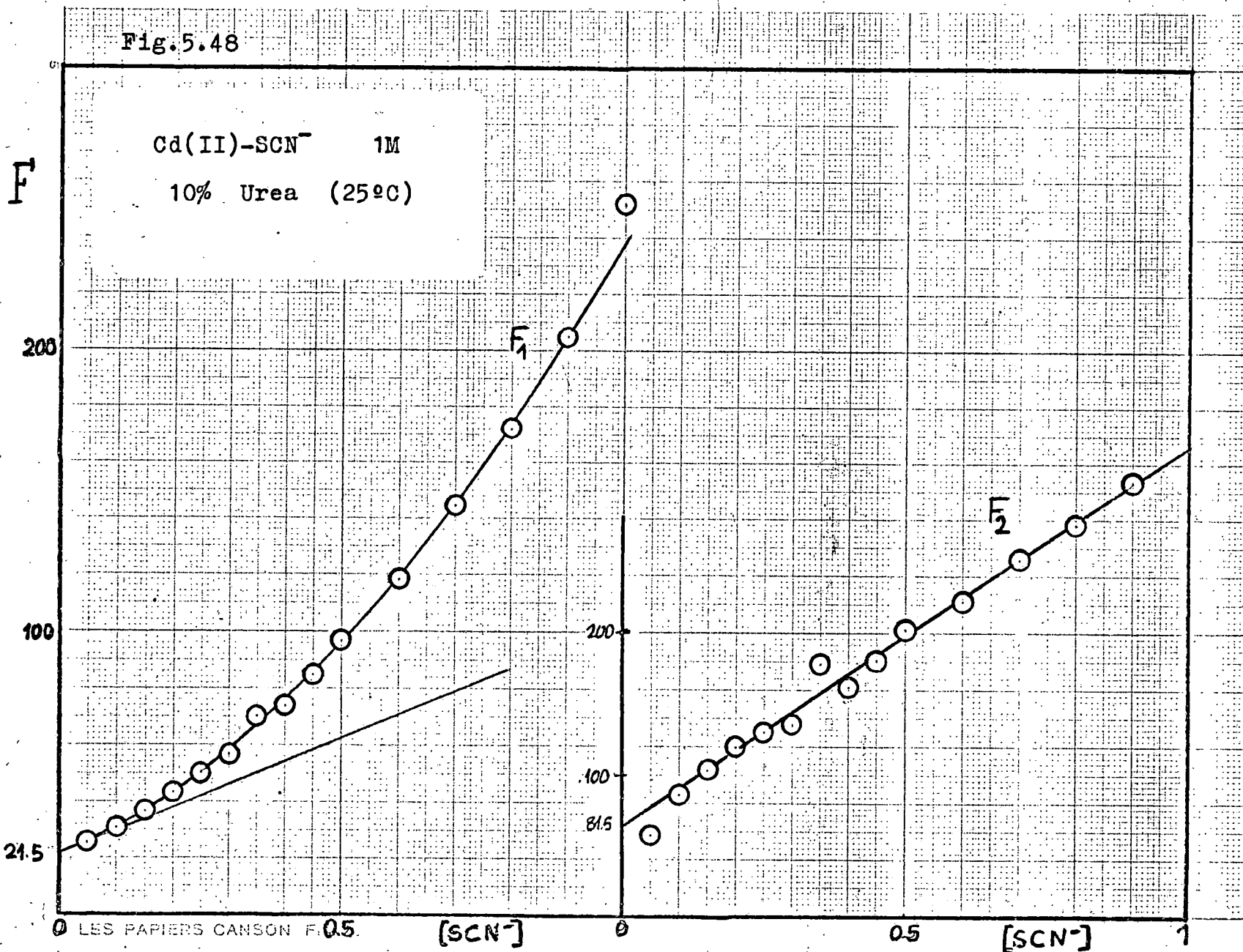


Fig.5.49

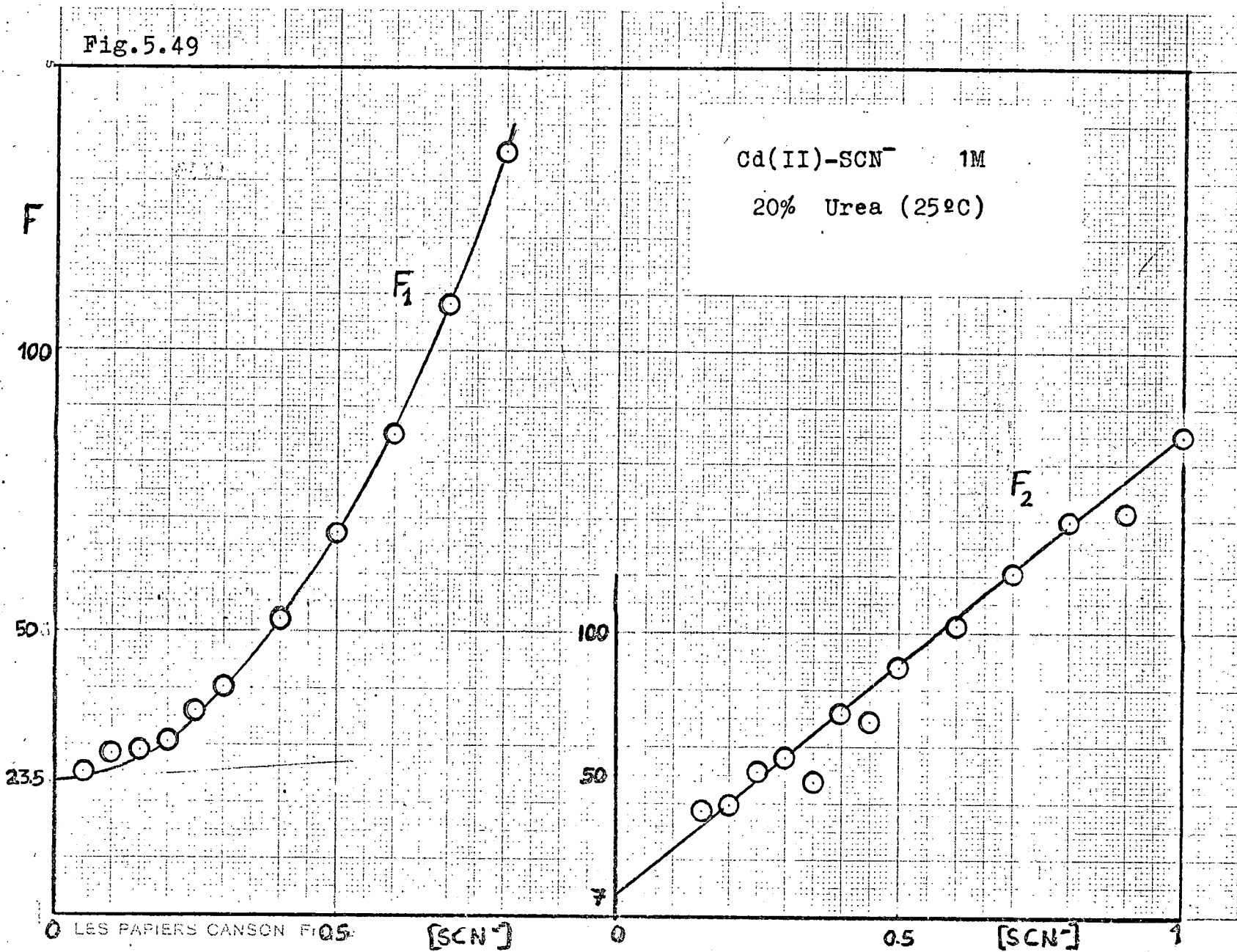


Fig.5.50

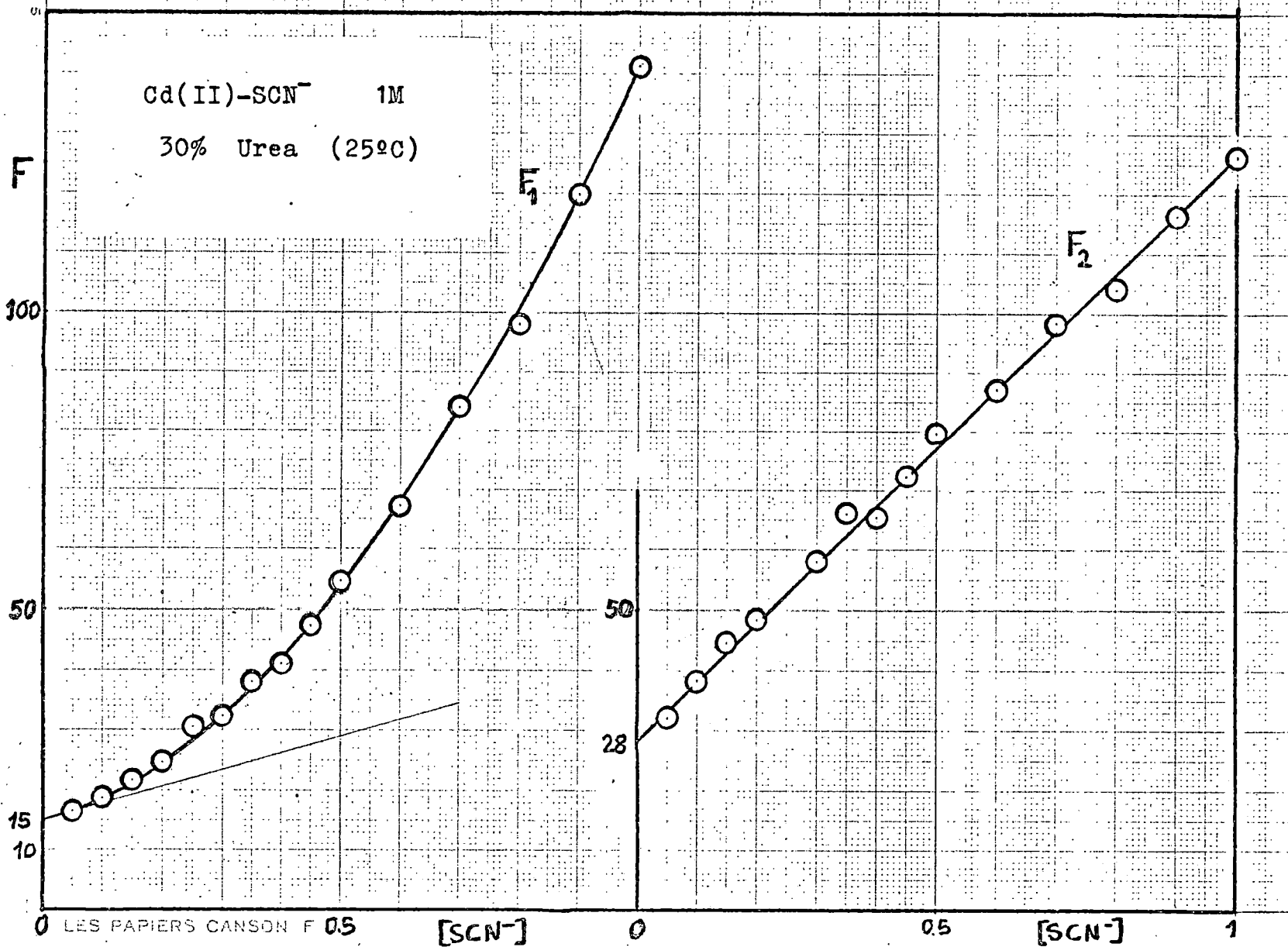


Fig. 5.51

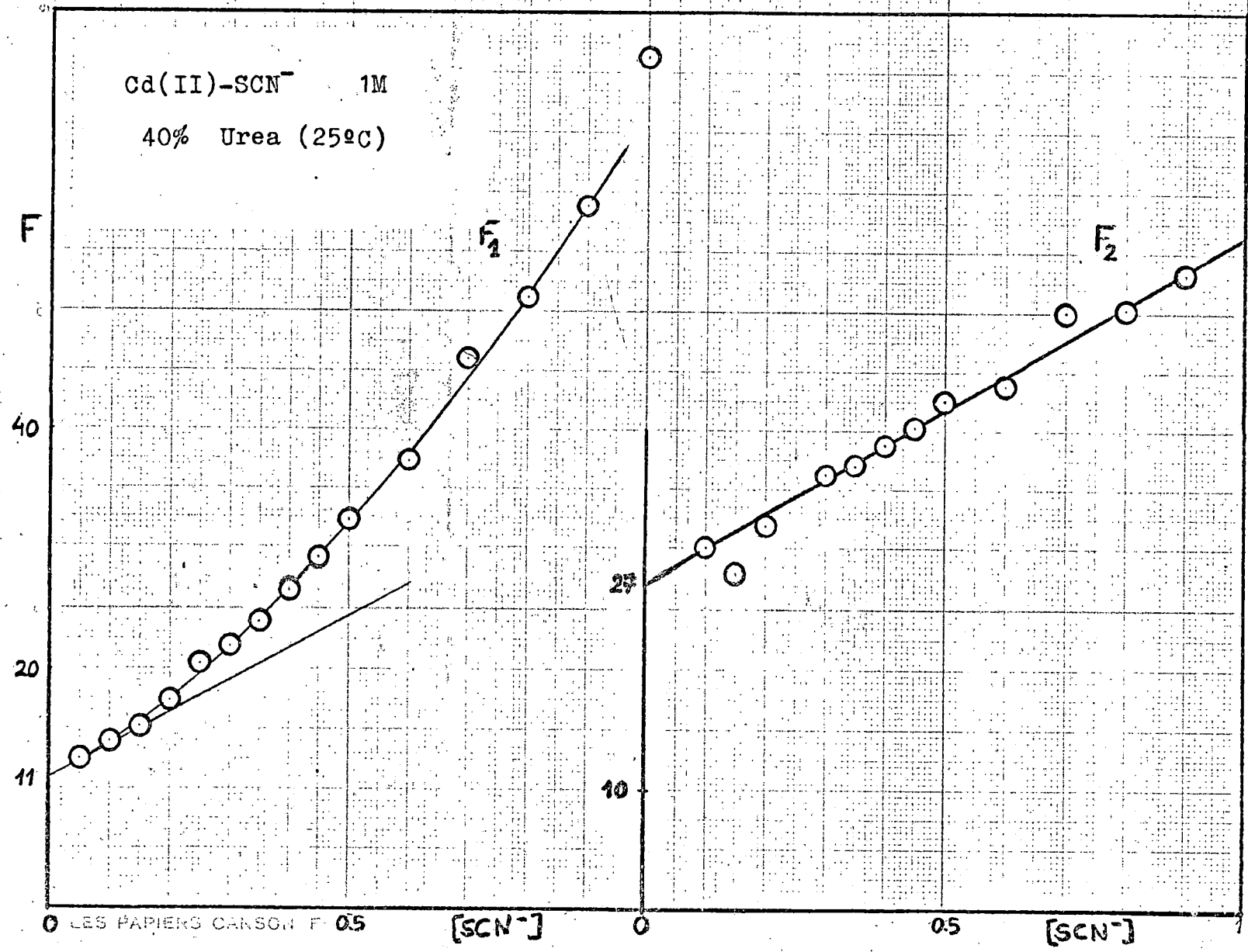


TABLA 5.38

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-urea

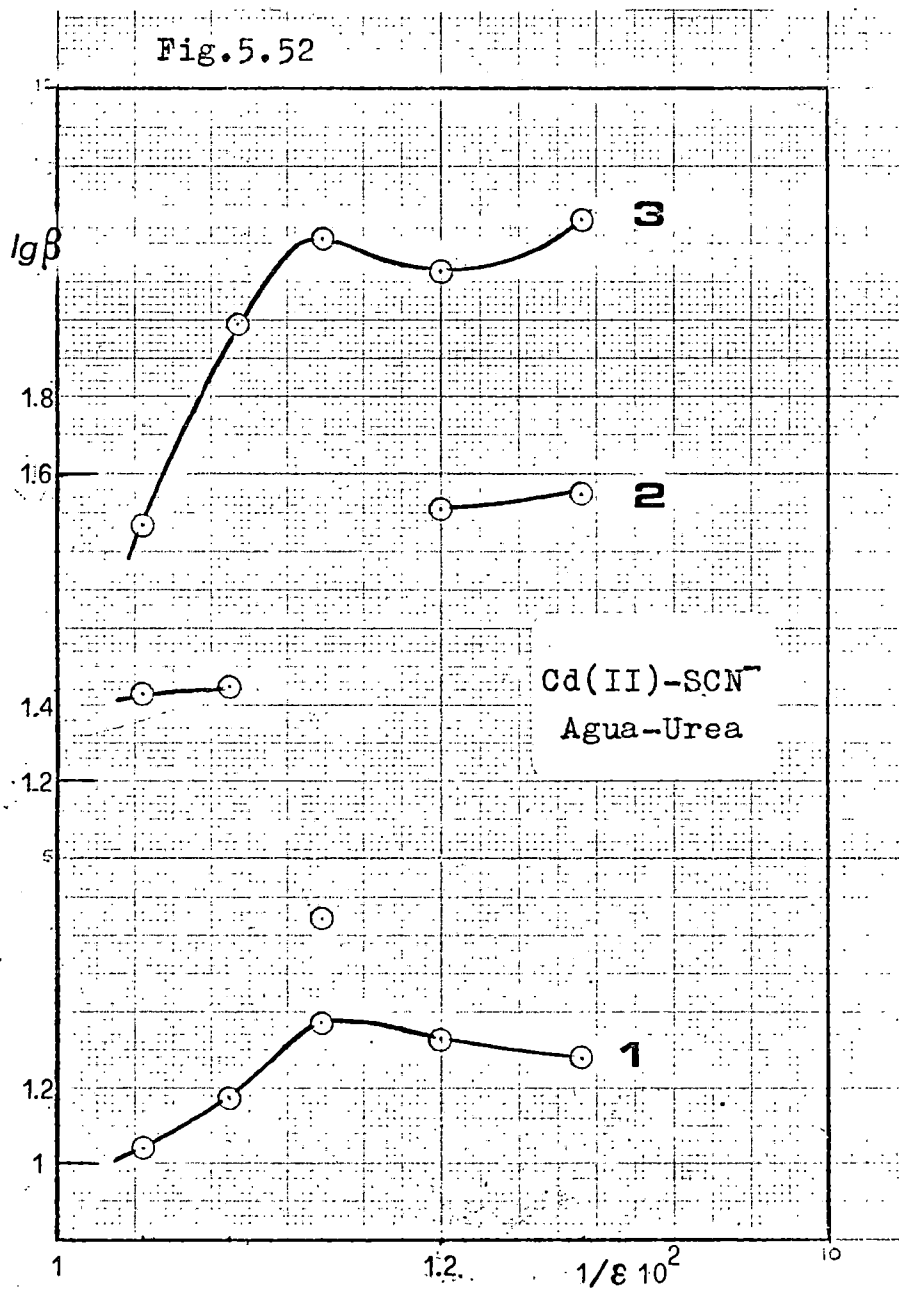
%Urea	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
0	19	89.5	183
10	21.5	81.5	135
20	23.5	7	163.5
30	15	28	98
40	11	27	29.5

TABLA 5.39

Constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua urea

% Urea	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
0	19	4.7	2.0
10	21.5	3.8	1.7
20	23.5	0.30	2.3
30	15	1.9	3.5
40	11	2.5	1.1





de las especies coordinadas. Este resultado, conjuntamente con el obtenido en los medios acuo-alcohólicos indica, de acuerdo con Golub, que el factor más importante es la naturaleza química del disolvente y no únicamente el valor de su constante dieléctrica.

Las distribuciones porcentuales de las especies como una función de la concentración de  $\text{SCN}^-$  se reflejan en las figuras 5.53 a 5.56. De forma análoga a lo que ocurría en agua-etanol, el equilibrio se desplaza en general, al aumentar la concentración de  $\text{SCN}^-$ , hacia una participación más elevada de las especies con mayor número de ligandos. El acuo-ión y la especie  $[\text{Cd}(\text{SCN})]^+$  tienen una representación muy similar en todos los medios. Asimismo, debe destacarse la baja concentración de la especie  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  en 20% de urea, único medio en que a  $[\text{SCN}^-]=1$  la distribución no está ponderada de acuerdo con el índice de las distintas especies en equilibrio. En la mezcla con 40% la especie  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-$  presenta un aporte al equilibrio apreciablemente menor que en las demás.

Por otra parte, la relación funcional entre el número medio de ligandos,  $\bar{n}$ , y la concentración de  $\text{SCN}^-$ , figura 5.57, no indica la existencia de un orden regular en la estabilidad del sistema con el contenido en urea del medio. Solo puede precisarse la serie: 0% > 10% > 40%. Con 20% de urea a  $[\text{SCN}^-] < 0,4\text{M}$  la estabilidad es inferior que en la mezcla de 10%, sin embargo, a  $[\text{SCN}^-] > 0,525\text{M}$ , la estabilidad es superior a la que posee en medio acuoso. Un comportamiento similar se observa en el 30% de urea.

En la tabla 5.39 se resumen los valores de las constantes de estabilidad sucesivas. Podemos ver que en las mezclas con 20% y 30% de urea no se satisface la correlación  $K_i > K_{i-1}$ . También es de destacar el hecho de que sea precisamente en estos medios en los que se presenten anomalías respecto al establecimiento de un orden de estabilidad del sistema.

Fig.5.53

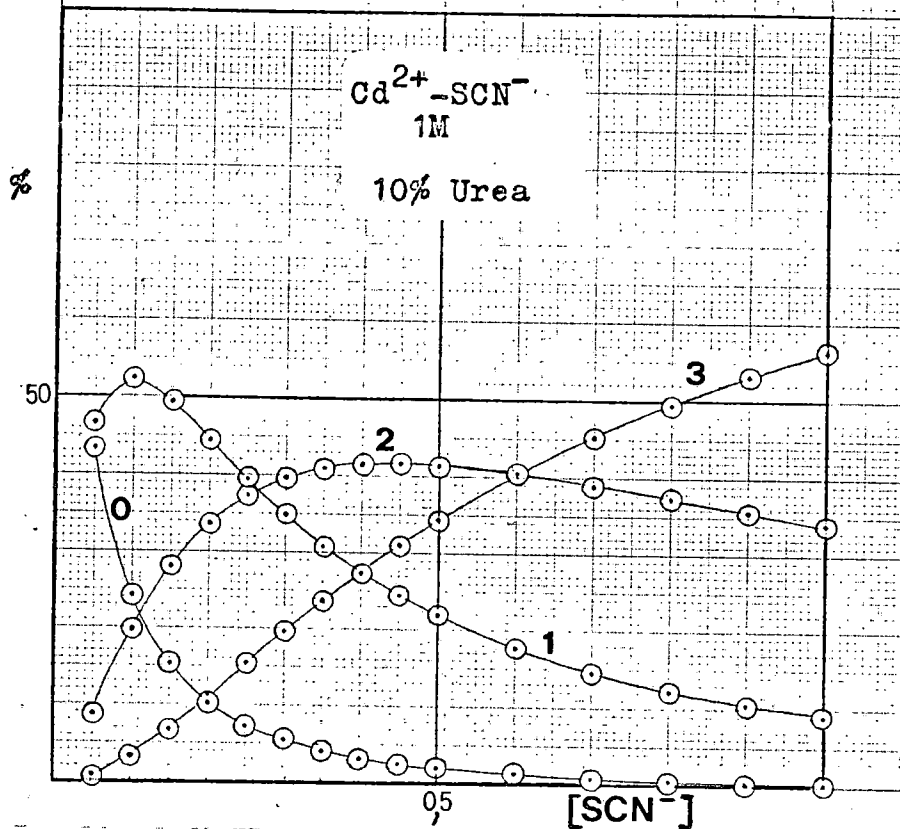
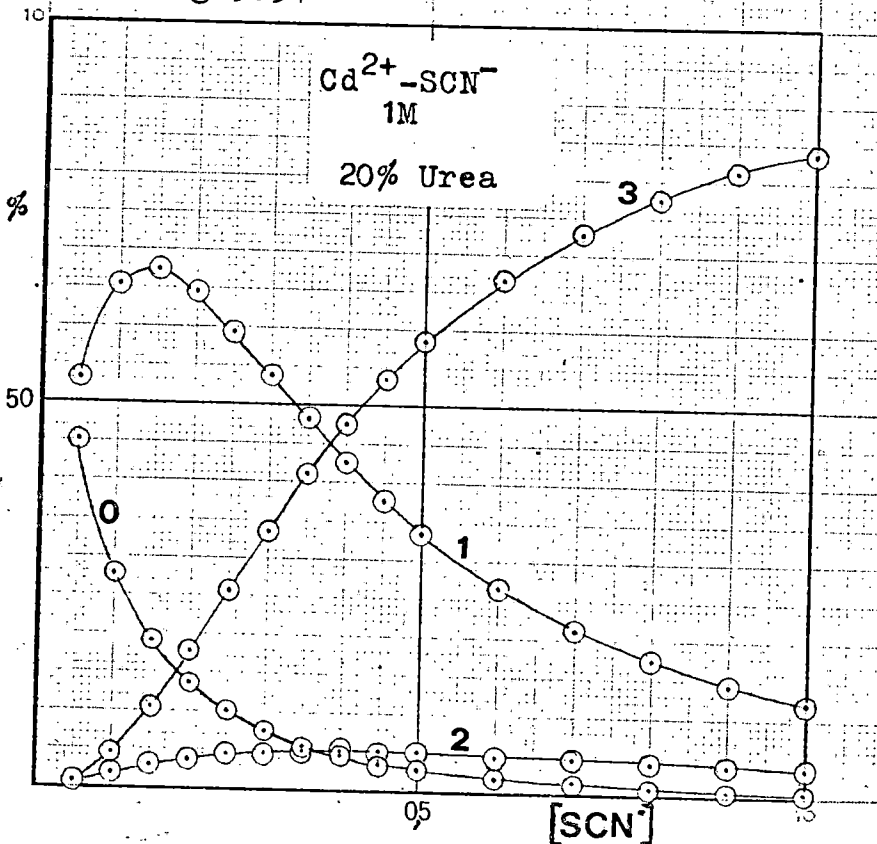


Fig.5.54



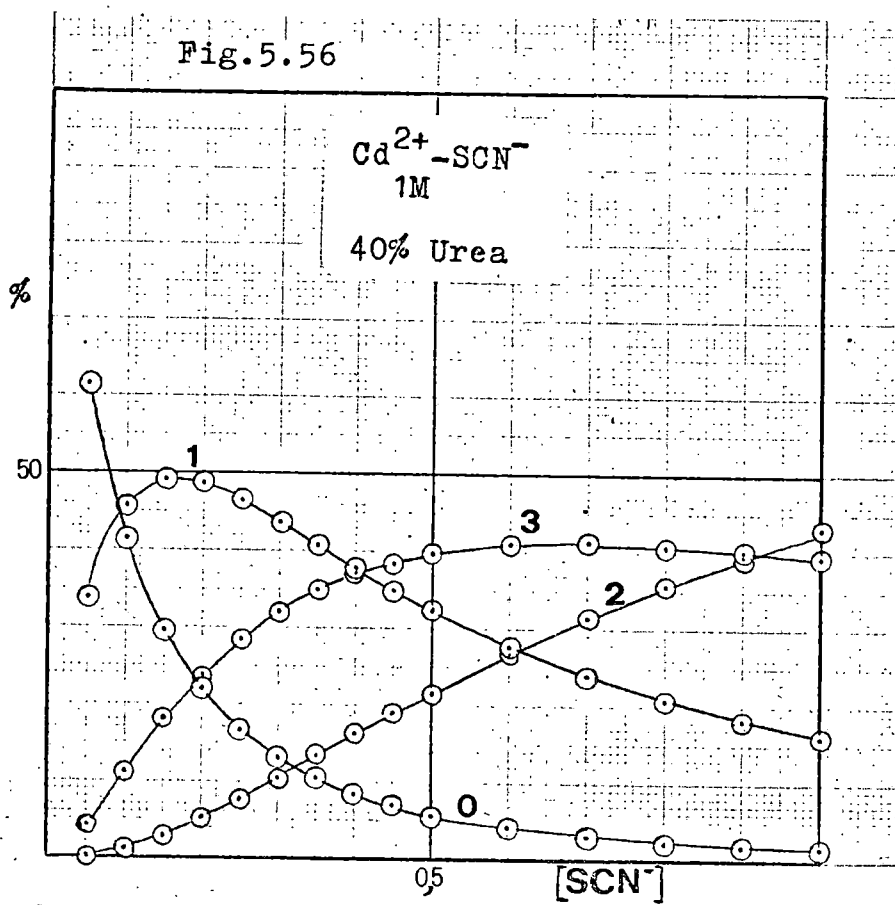
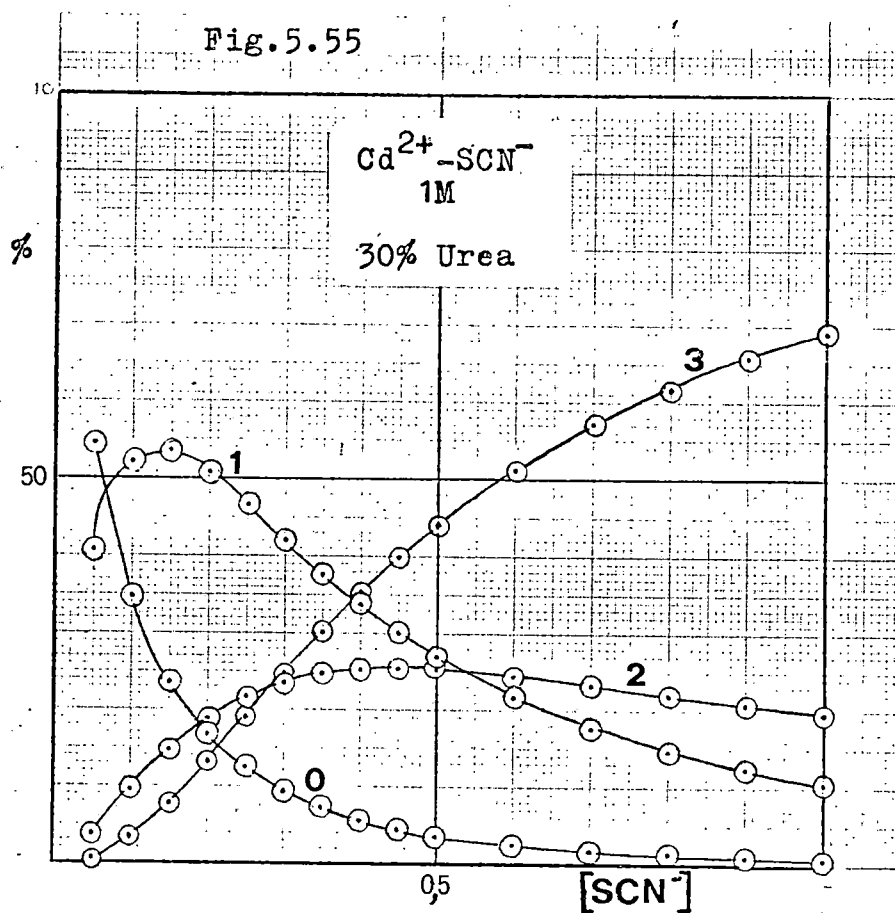
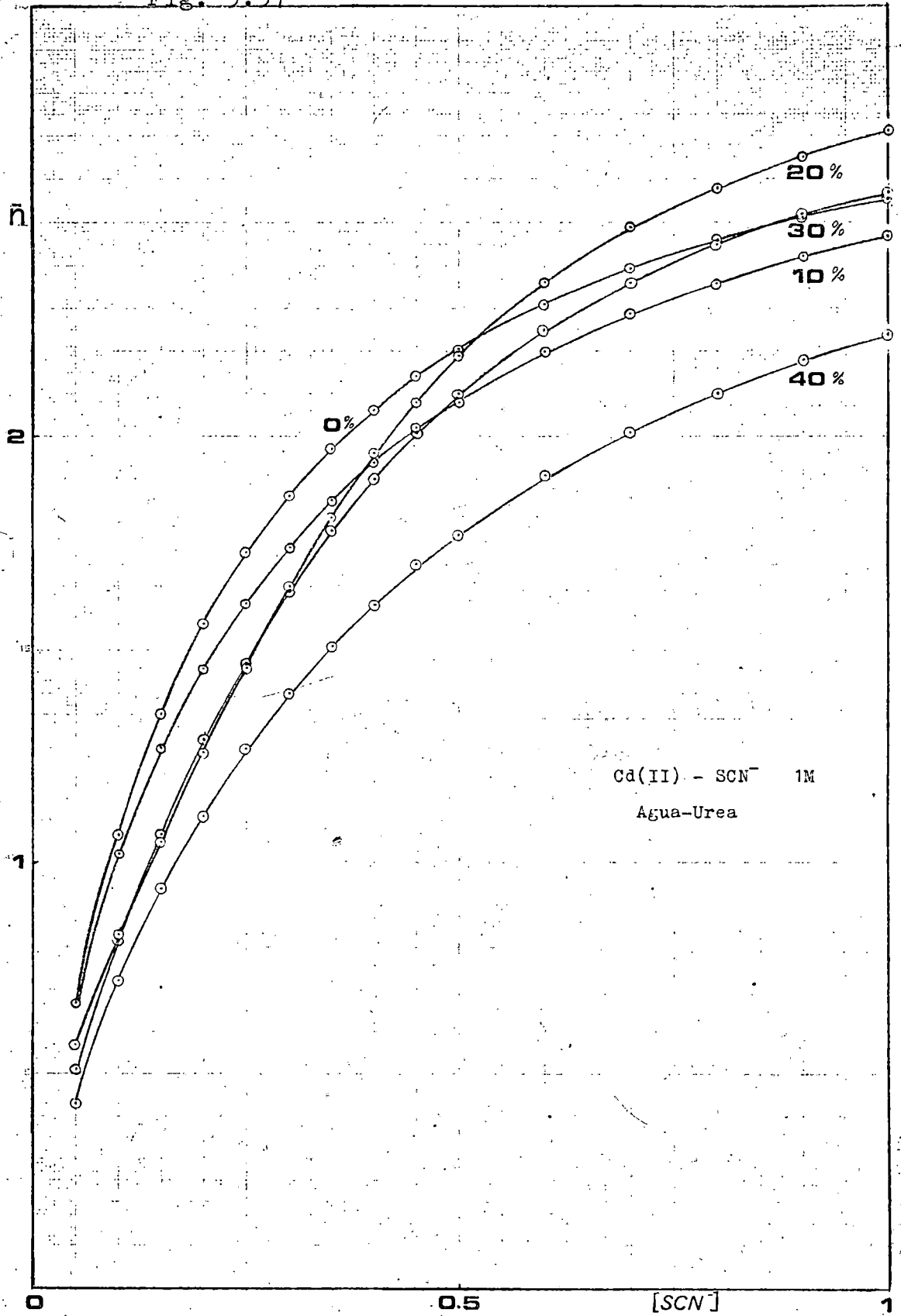


Fig. 5.57



Con criterios análogos a los expuestos en los medios agua-etanol, hemos determinado los valores de las constantes de estabilidad globales,  $\beta_i$ , y sucesivas,  $K_i$ , previstas por la correlación de Mihailov, que se comparan en las tablas 5.40 y 5.41 con los obtenidos por el método de De Ford y Hume. En las figuras 5.58 a 5.61 se muestran las distribuciones porcentuales correspondientes. Observemos la buena concordancia en agua y en las mezclas con 10% y 40% de urea, y las discrepancias más notables en el 20% y 30%.

TABLA 5.40

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-urea, por los métodos de DeFord y Mihailov.

% urea	$\beta_1$		$\beta_2$		$\beta_3$	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	19	21	89,5	78,9	183	197,4
10	21,5	23,5	81,5	73,1	135	151,6
20	23,5	15,4	7	50,3	163,5	109,4
30	15	13,2	28	40,6	98	83,5
40	11	11,6	27	24,4	29,5	34

TABLA 5.41

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medios agua-urea, por los métodos de DeFord y Mihailov.

% urea	$K_1$		$K_2$		$K_3$	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	19	21	4,7	3,8	2,0	2,5
10	21,5	23,5	3,8	3,1	1,7	2,1
20	23,5	15,4	0,3	3,3	23,4	2,2
30	15	13,2	1,9	3,1	3,5	2,1
40	11	11,6	2,5	2,1	1,1	1,4

Fig.5.58

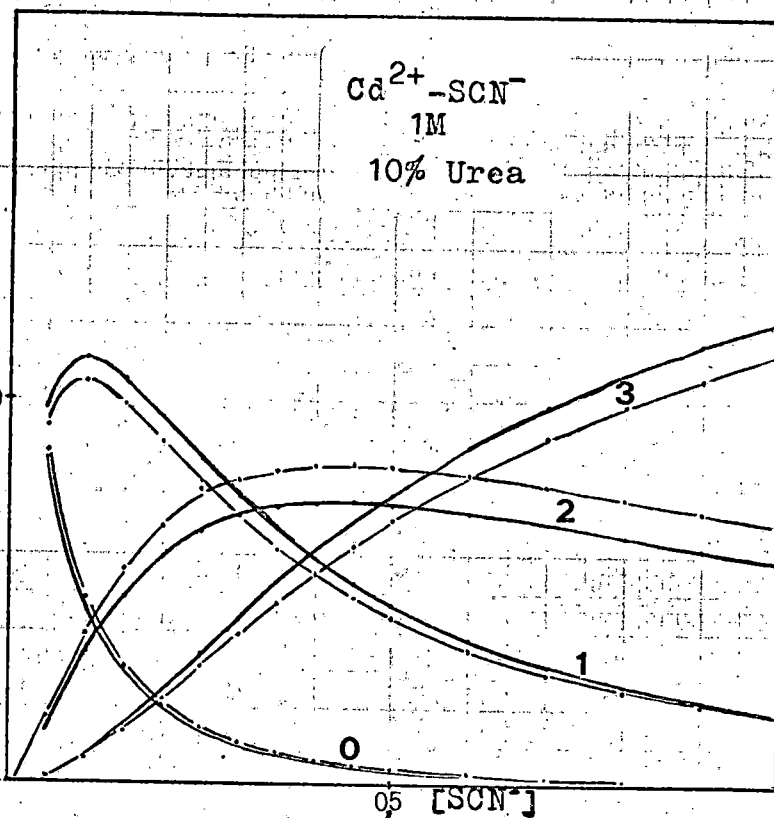


Fig.5.59

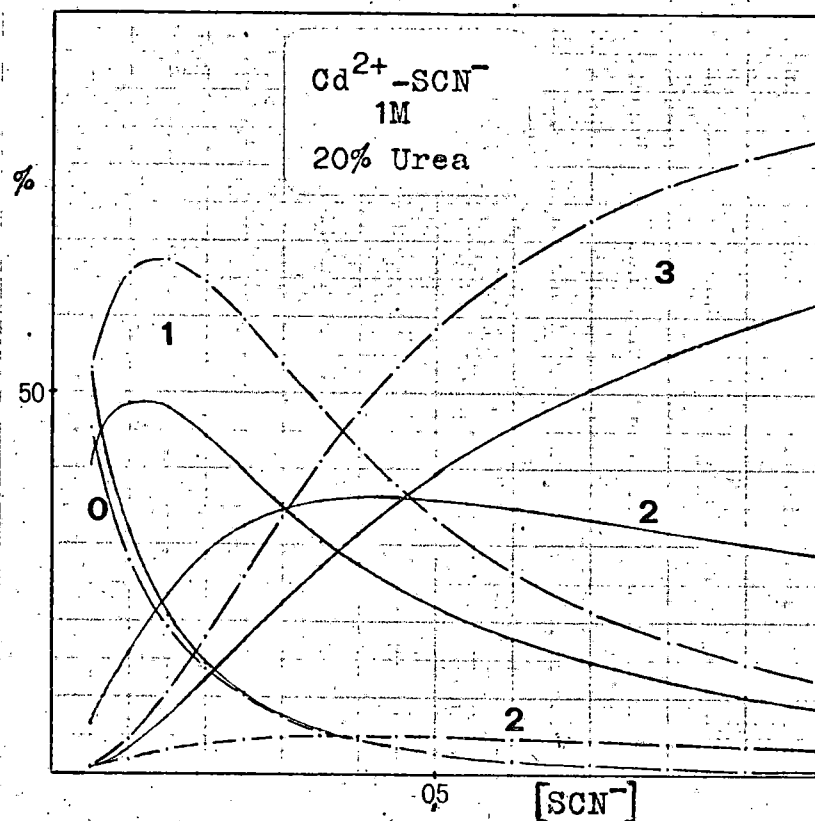




Fig. 5.60

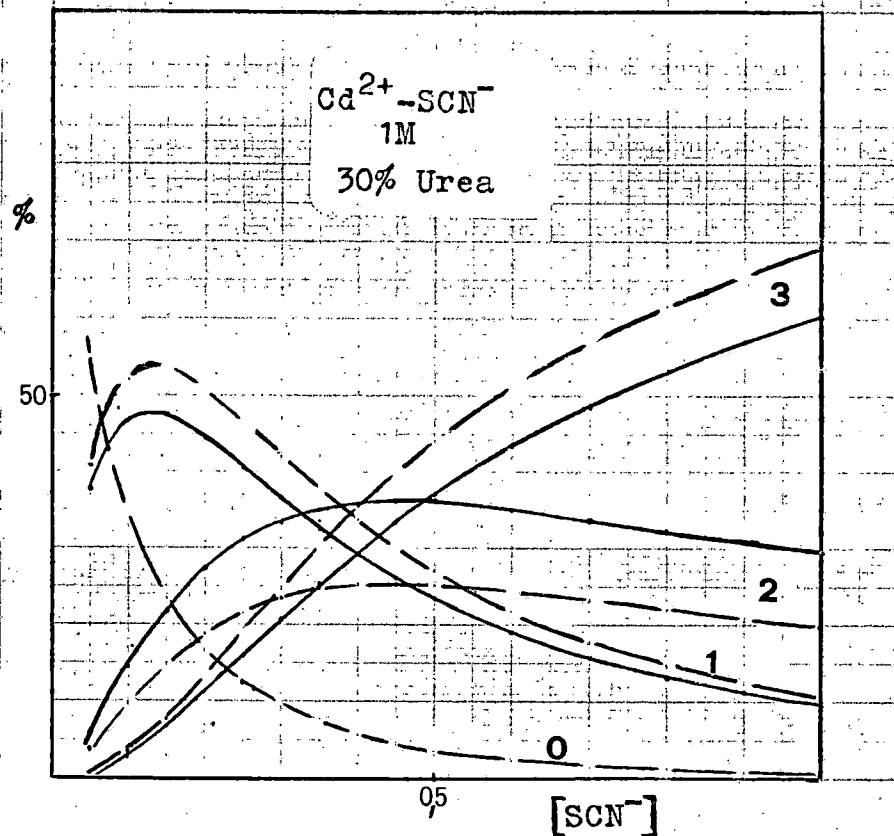
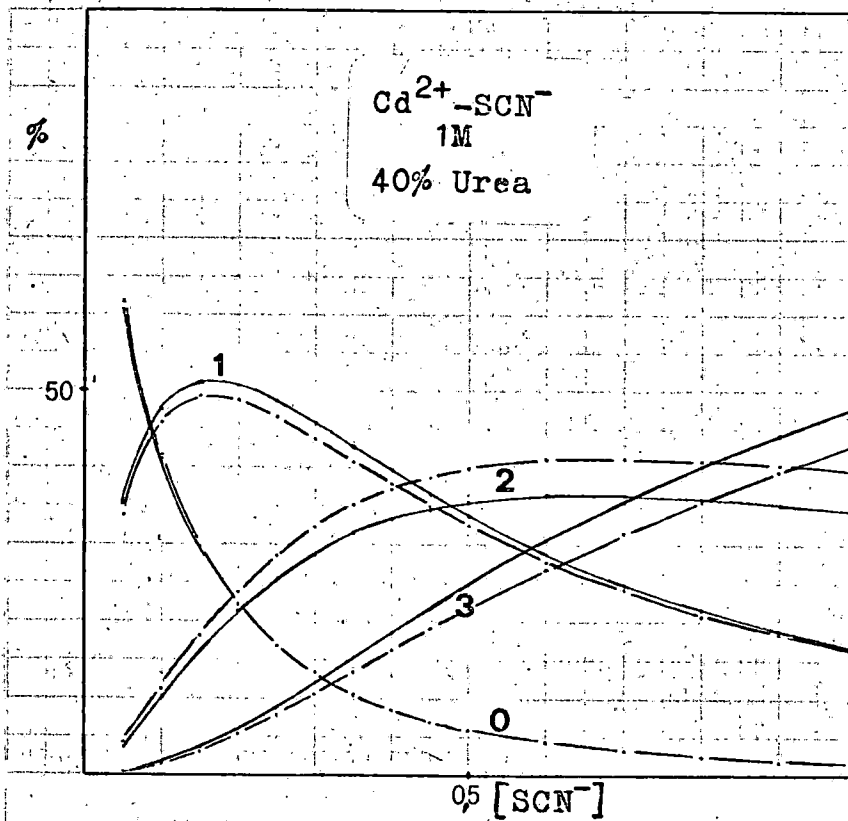


Fig. 5.61



VI. SISTEMA Pb(II)-Cl<sup>-</sup>

## 6.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Se han realizado bastantes estudios del sistema  $Pb(II)-Cl^-$  con el fin de identificar las especies coordinadas presentes en disolución y determinar sus constantes de estabilidad (Sillen 1964 y 1971). Dada la diversidad de condiciones experimentales empleadas, no es de extrañar la gran variedad de resultados obtenidos, tanto en el número de las especies como en el valor de sus constantes. No obstante, hay trabajos que, aun realizados en idénticas condiciones -Kivalo(1955) y Papoff(1957)- dan resultados que difieren notablemente.

En las tablas 6.1, 6.2 y 6.3 figura una referencia bibliográfica parcial de este sistema, indicándose el método utilizado, condiciones experimentales y valores determinados para las constantes de estabilidad de los diferentes complejos. En la tabla 6.1 se resumen los estudios realizados con  $ClO_4^-$ , en la 6.2 los efectuados por vía polarográfica y en la 6.3 los estudios en medios no acuosos.

La validez del único estudio realizado en medios agua-etanol (Tur'yan 1959) es muy discutible debido al empleo de un medio complejante  $-NO_3^-$  para mantener constante la fuerza iónica. Por otro lado, solo estudia los medios con 30, 60 y 80% de etanol, no pudiendo por ello observar las posibles anomalías que se presenten en el intervalo de fracción molar 0 - 0,15, en el cual las mezclas agua-etanol muestran una gran estructuración, habiéndose encontrado en ellas valores singulares de numerosas magnitudes y propiedades físicas.

Como ya indicamos en la introducción de la presente memoria, este es el primer estudio del sistema  $Pb(II)-Cl^-$  en mezclas agua-urea.

TABLA 6.1

Estudios realizados sobre el sistema  $Pb(II)-Cl^-$  en medios de  $ClO_4^-$ .

Método	Tª	Medio	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$	Referencia	
Pol	25	1( $NaClO_4$ )	0,96	0,87	1,37				Kivalo (1955)	
Pol	25	1( $NaClO_4$ )	1,43	2,26	2,08	2,15			Papoff (1955)	
Pol	25	2( $NaClO_4$ )	1,18	1,15	1,49				Kivalo (1957)	
cix	20	1( $NaClO_4$ )	0,81						Karlsson(1957)	
qh	20	1( $NaClO_4$ )	0,66	1,08						
cix.sol		1( $HClO_4$ )	1,81						Zaborenko(1958)	
sol	275	$LiClO_4$ (1)	1,5	2,45	3,15				Duke (1959)	
	300		1,7	2,7	3,15					
MHg	25	5( $NaClO_4$ ?)			1,95				Fridman (1960)	
MHg	25	4( $LiClO_4$ )	1,23	1,72	1,08	1,344	0,6		Mironov (1961)	
		4( $NaClO_4$ )	1,23	1,76	2,15	1,58	1,3			
		4( $KClO_4$ )	1,26	1,81	2,36	2,08	1,5	1,4		
		4( $RbClO_4$ )	1,30	1,85	2,40	2,28	1,7	1,8		
		4( $CsClO_4$ )	1,30	1,88	2,43	2,30	1,7	2,0		
MHg	25	1( $NaClO_4$ )	0,90	1,36	1,45				Mironov (1963)	
		3( $NaClO_4$ )	1,16	1,7	1,97	0,7				
			otros datos para $I=3,2,0,75$							

Estudios realizados sobre el sistema  $\text{Pb(II)-Cl}^-$  en medios de  $\text{ClO}_4^-$  . (cont.)

Método	Tª	Medio	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Referencia
MHg	25	$2,5(\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2)$			2,81				Ben'yash (1964)
MHg	25	$3(\text{LiClO}_4)$	1,16	1,81	1,91	=1,2			Mironov (1964)
sol	25	$3(\text{LiClO}_4)$	1,23	1,87	1,98	1,72			Mironov (1964)
sol, sp	25	$4(\text{HClO}_4)$	1,0	2,47	$K_3$ 0,4		0,15	-1,7	Haight (1965)
MHg	25	$3(\text{LiClO}_4)$	1,19	1,73	2,03	0,85			Mironov (1965)
MHg	25	$3(\text{LiClO}_4)$	1,18	1,72	2,00	1,04			Mironov (1965)
MHg	25	$4(\text{NaClO}_4)$	1,24	1,73	2,14	1,39			Vierling (1966)
		$3(\text{NaClO}_4)$	1,05	1,51	1,83				

TABLA 6.2

Estudios realizados sobre el sistema  $Pb(II)-Cl^-$  por vía polarográfica.

Tª	Medio	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$	Referencia
25	HCl var.			1,70	1,6			Korshunov (1950)
25	var.	1,64	1,28.	1,85				Vasilev (1951)
25	1( $NaClO_4^-$ )	0,96	0,87	1,37				Kivalo (1955)
25	1	1,43	2,26	2,08	2,15		2,101 0	Papoff (1955)
25	0 corr	1,10	2,26	1,86	0,81			
25	1 HCl	0,88	1,49	1,09	0,94		0,46	Papoff (1956)
25	2( $NaClO_4$ )	1,18	1,15	1,49				Kivalo (1957)
	2		1,16	1,26	1,45			Kivalo (1957)
25	1( $NaClO_4$ )	1,43	2,26	2,08	2,15		2,10	Papoff (1957)
25	3( $LiNO_3$ )	1,46	1,20	0,89	ev. $PbCl_4^{-2}$ , también $K_1-K_4$			Tur'yan (1959)
					para mezclas $H_2O-MeOH$ y $H_2O-EtOH$			
25	$MeOH(2M LiNO_3)$	2,80	3,66					
180	$(Li,K)NO_3(1)$	1,62	2,10	en $(Li,K)NO_3(1, eut)$				Christie (1960)
		2,43	en $(Li,K)NO_3(1, eut)$					Christie (1962)
	$HCONH_2$	1,6	2,87	en $HCONH_2(1)$ $I=0,64 NaClO_4?$				Hsiung (1960)
280	$(K,Na)NO_3(1)$	1,32	0,48(pol)	en $(K,Na)NO_3(1, eut), m unit$				Delimarskii(1963)
		(pol, Pb)	0,78(Pb)					
145	$MNO_3(1)$	1,32	2,36					Inman (1968)

TABLA 6.3

Estudios realizados sobre el sistema  $\text{Pb(II)-Cl}^-$  en medios no acuosos.

Método	$T^\circ$	Medio	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	Referencia
sol,act	25	$\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	1,64		Garrett (1943)
con	25	$\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	1,58		Carmody (1929) Norman (1947)
sp	18	40%MeOH (mol)	2,74(1,59)en $\text{H}_2\text{O}$		James (1949)
pol	25	$2\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH})$ y $\text{H}_2\text{O-EtOH}$			Biggs (1955)
	25	MeOH (2M $\text{LiNO}_3$ )	2,80	0,86	Tur'yan (1959)

## 6.2 CONDICIONES DE TRABAJO

Los estudios se realizaron a fuerza iónica  $\mu = 1,0$ , ajustada con  $\text{NaClO}_4$ . En todos los registros la concentración de despolarizador era  $0,537 \text{ mM}$ , y la temperatura en la célula  $25 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la tabla 6.4 se detallan los medios estudiados y las características capilares del electrodo de gotas: flujo de mercurio "m" y vida de la gota "z".

TABLA 6.4

Sistema  $\text{Pb(II)}-\text{NaClO}_4-\text{NaCl}$ . Magnitudes capilares

Medio	m (mgr/seg)	z(seg)
agua	1,783	3,06
10% EtOH	1,816	3,05
20% EtOH	1,803	3,02
30% EtOH	1,806	3,00
40% EtOH	1,814	3,00
10% Urea	1,781	3,06
20% Urea	1,802	3,06
30% Urea	1,798	3,05
40% Urea	1,828	3,06



### 6.3 RESULTADOS Y DISCUSION

La dependencia  $i-E$  define en todas las condiciones del trabajo -mezclas con etanol y mezclas con urea, y a todas las relaciones  $Cl^- / ClO_4^-$  - ondas de perfecta regularidad y simetría, con pie y corriente límite bien definida. Las figuras 6.1 a 6.3 muestran unos polarogramas que ilustran lo expuesto.

#### A) ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-ETANOL

##### 6.3.1 Características difusivas

En las tablas 6.5, a 6.9 figuran los resultados obtenidos para la constante de difusión  $I_d$ , coeficiente de difusión  $D$  y coeficiente de difusión relativo  $D_{rel}$ . La variación del coeficiente de difusión del Pb(II) en  $NaClO_4$  1 M y  $NaCl$  1 M, con el contenido de etanol se muestra en la figura 6.4. Puede observarse que  $D$  disminuye con el aumento de  $X_{EtOH}$ , como era de esperar dada la variación de la viscosidad en estas mezclas, tablas 6.10<sup>6.11</sup>. Las viscosidades de las disoluciones de  $NaClO_4$  1 M y  $NaCl$  1M en las mezclas estudiadas, fueron obtenidas en el Departamento por la Lcda. Silgo (1975).

Los valores del parámetro adimensional  $(D\eta)_{rel}$ , definido con anterioridad, y que como indicamos incluye la corrección de  $D$  por el cambio de la viscosidad del medio, se detallan en las tablas 6.10<sup>6.11</sup>. La dependencia de este parámetro con el contenido de EtOH se muestra en la figura 6.5. Como en los anteriores estudios en etanol, también en el sistema Pb(II)- $NaClO_4$ - $NaCl$  en EtOH se observan desviaciones positivas de la ley de Stokes en las mezclas con menor contenido de alcohol. Su interpretación se comentó ampliamente en el estudio del sistema Zn(II)- $NaClO_4$ - $NaNO_3$ .

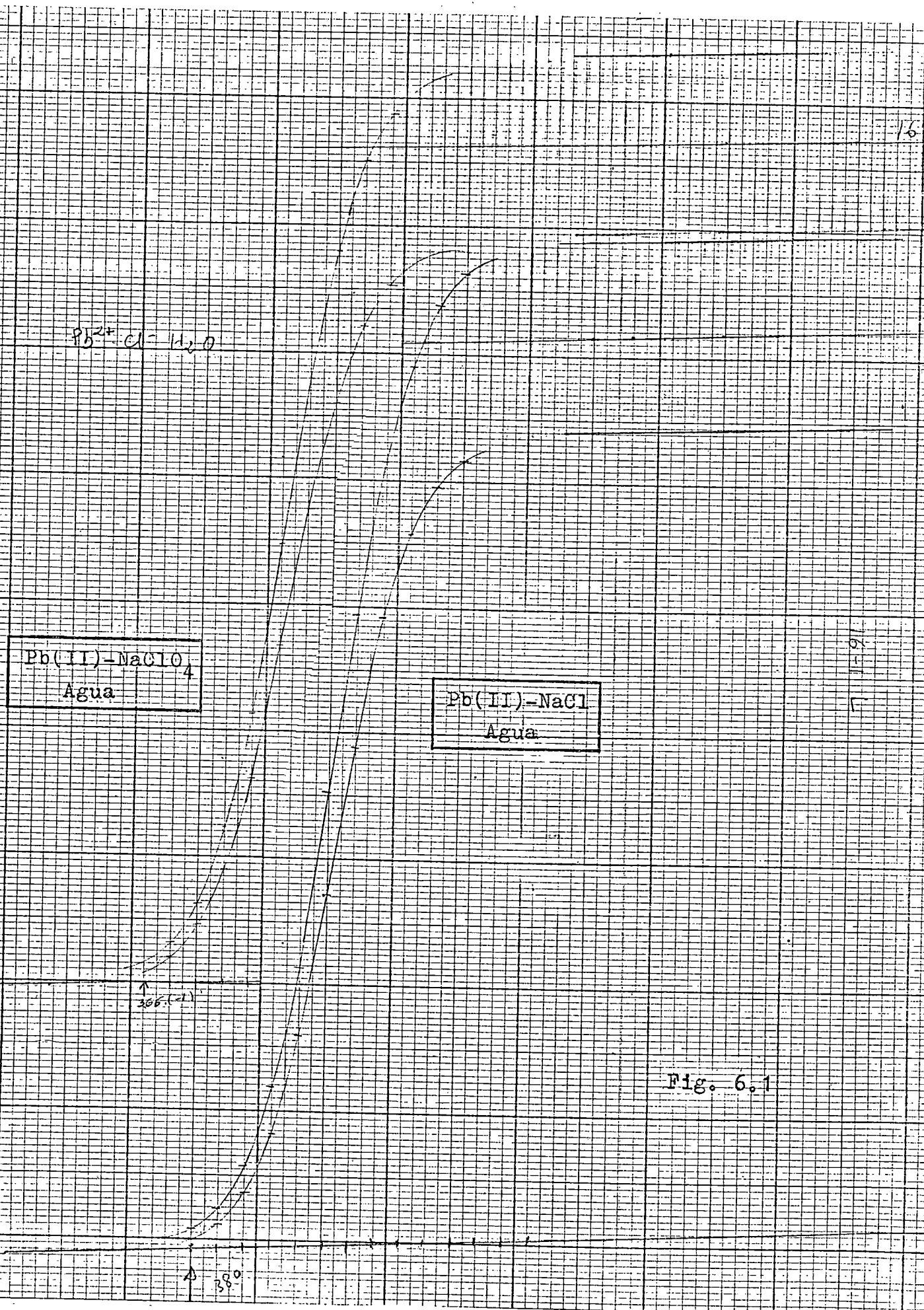
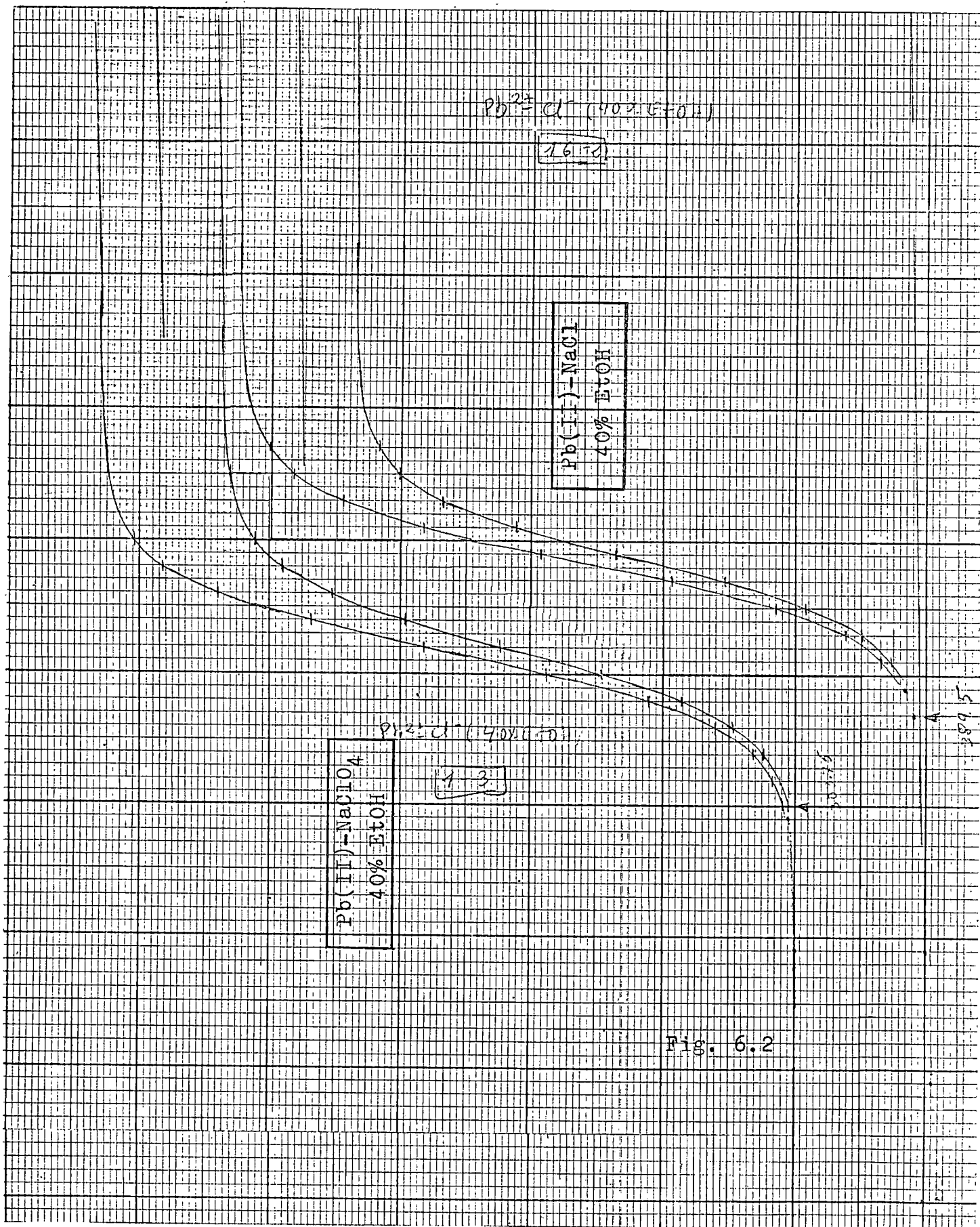


Fig. 6.1



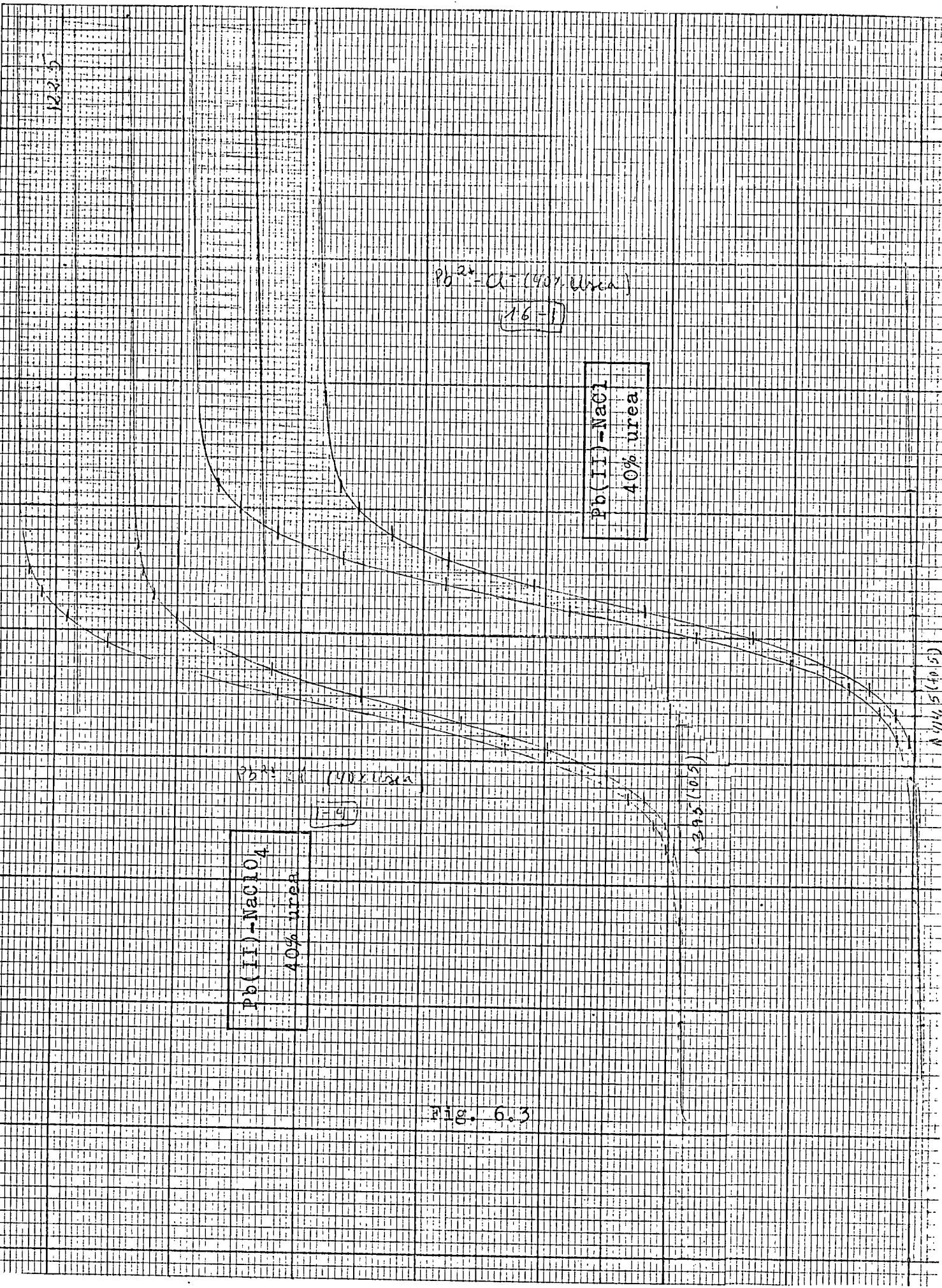


fig. 6.3

TABLA 6.5

Magnitudes difusivas del Pb(II) en medio acuoso a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	3,72	8,37	1,00
0,05	3,80	8,70	1,04
0,10	3,88	9,08	1,09
0,15	3,97	9,47	1,14
0,20	3,96	9,42	1,13
0,25	3,96	9,42	1,13
0,30	3,95	9,39	1,12
0,35	3,96	9,44	1,13
0,40	3,94	9,35	1,12
0,45	3,93	9,30	1,11
0,50	4,00	9,62	1,15
0,60	3,98	9,51	1,14
0,70	3,96	9,42	1,13
0,80	4,05	9,83	1,17
0,90	4,06	9,86	1,18
1,00	4,04	9,81	1,17

TABLA 6.6

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 10% de EtOH a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	3,27	6,56	1,00
0,05	3,38	6,98	1,07
0,10	3,38	7,00	1,07
0,15	3,38	6,99	1,07
0,20	3,44	7,21	1,10
0,25	3,50	7,47	1,14
0,30	3,53	7,58	1,16
0,35	3,48	7,39	1,13
0,40	3,49	7,43	1,13
0,45	3,50	7,46	1,14
0,50	3,50	7,48	1,14
0,60	3,49	7,43	1,13
0,70	3,49	7,44	1,13
0,80	3,51	7,51	1,15
0,90	3,46	7,31	1,11
1,00	3,50	7,46	1,14

TABLA 6.7

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 20% de EtOH a 25°C

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	2,90	5,21	1,00
0,05	2,94	5,34	1,03
0,10	2,91	5,25	1,01
0,15	2,92	5,28	1,01
0,20	2,93	5,31	1,02
0,25	2,92	5,28	1,01
0,30	2,95	5,38	1,03
0,35	2,95	5,37	1,03
0,40	2,94	5,34	1,03
0,45	2,90	5,20	1,00
0,50	2,92	5,28	1,01
0,60	2,91	5,26	1,01
0,70	2,87	5,10	0,98
0,80	2,88	5,14	0,99
0,90	2,86	5,09	0,98
1,00	2,82	4,93	0,95

TABLA 6.8

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 30% de EtOH a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	2,64	4,35	1,00
0,05	2,68	4,48	1,03
0,10	2,67	4,44	1,02
0,15	2,67	4,46	1,03
0,20	2,65	4,40	1,01
0,25	2,64	4,35	1,00
0,30	2,62	4,28	0,98
0,35	2,62	4,28	0,98
0,40	2,62	4,28	0,98
0,45	2,60	4,22	0,97
0,50	2,61	4,25	0,98
0,60	2,59	4,19	0,96
0,70	2,58	4,17	0,96
0,80	2,57	4,13	0,95
0,90	2,53	4,02	0,92
1,00	2,53	4,00	0,92



TABLA 6.9

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 40% de EtOH a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	2,48	3,86	1,00
0,05	2,55	4,08	1,06
0,10	2,54	4,03	1,04
0,15	2,55	4,09	1,06
0,20	2,54	4,03	1,04
0,25	2,51	3,94	1,02
0,30	2,55	4,08	1,06
0,35	2,54	4,03	1,05
0,40	2,50	3,92	1,02
0,45	2,53	4,01	1,04
0,50	2,52	3,98	1,03
0,60	2,52	3,98	1,03
0,70	2,52	3,97	1,03
0,80	2,48	3,85	1,00
0,90	2,49	3,89	1,01
1,00	2,48	3,85	1,00

TABLA 6.10

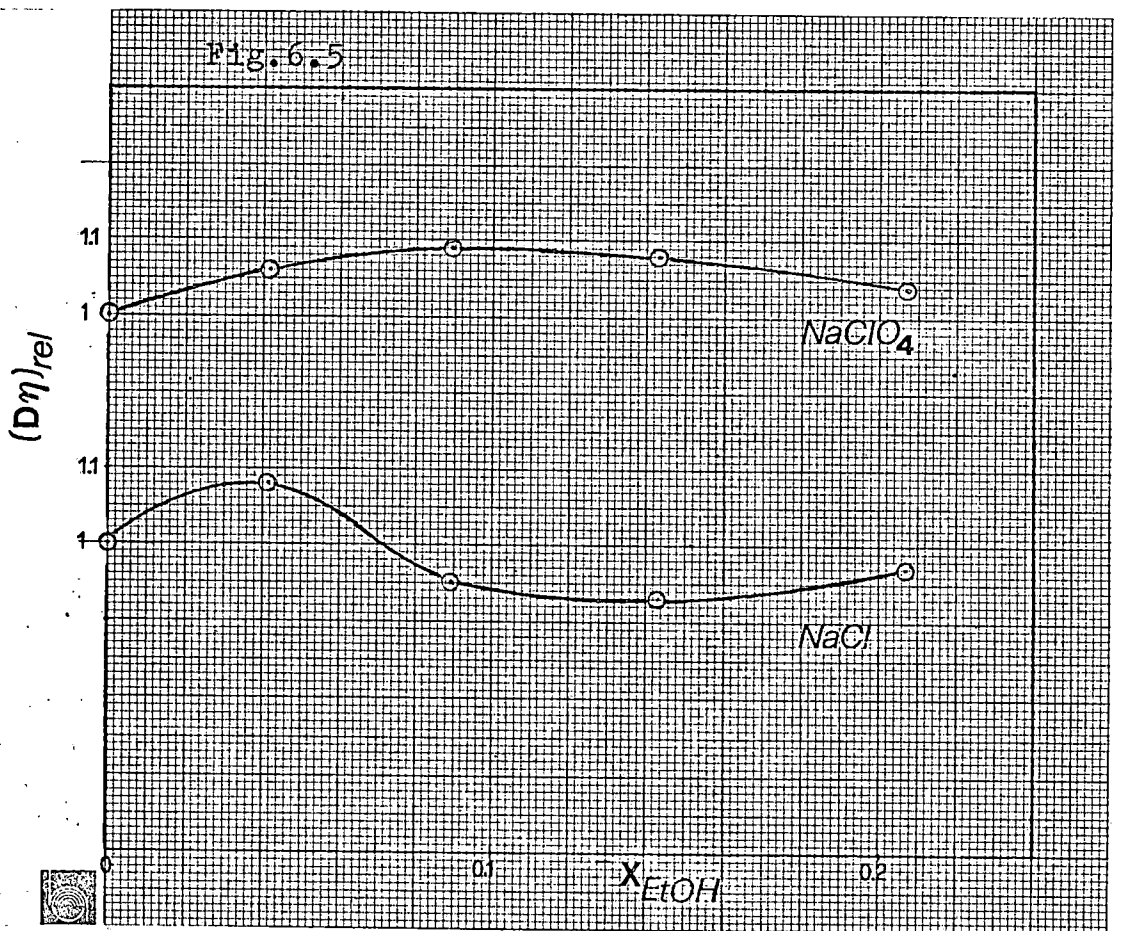
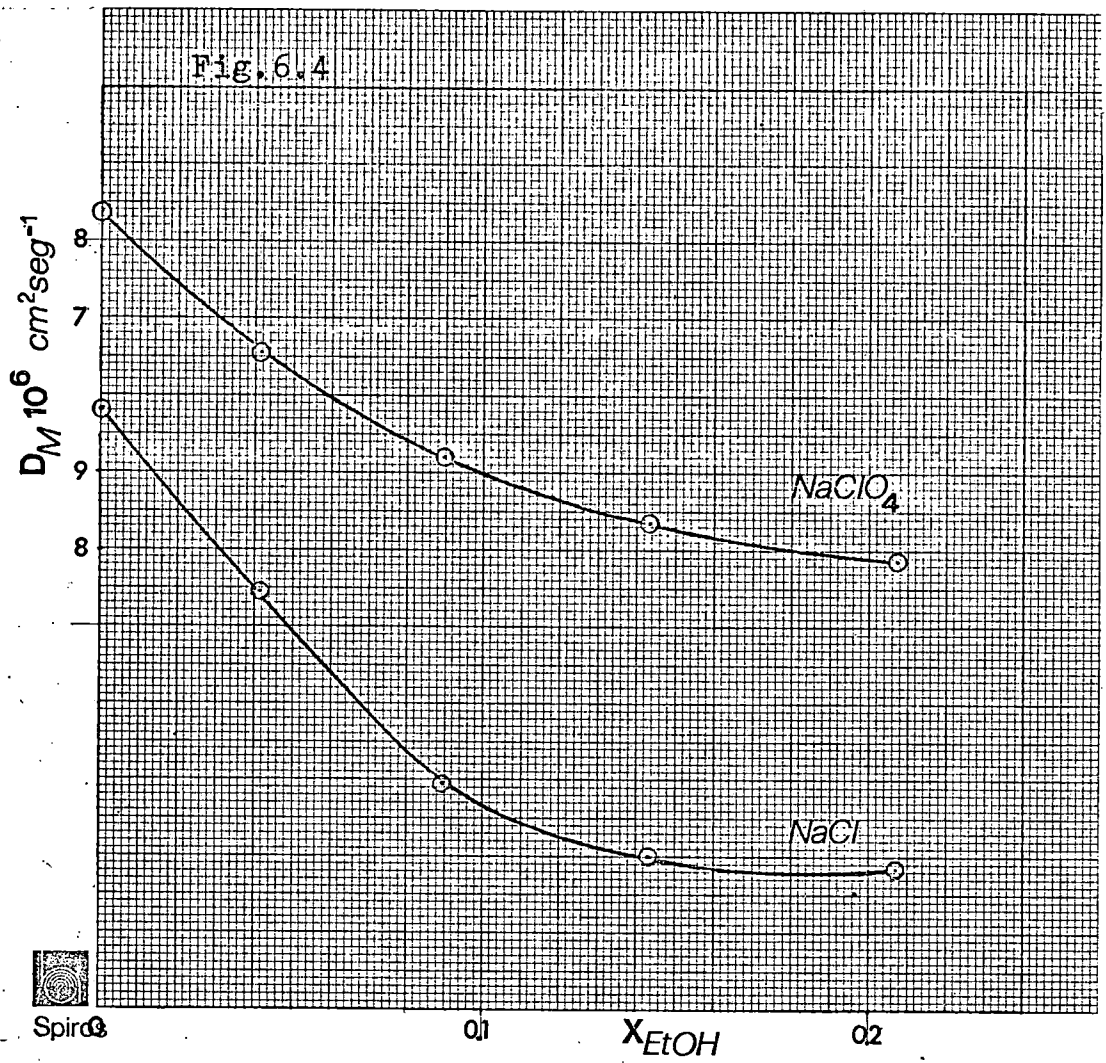
Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en  $NaClO_4$  1M.

% EtOH	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	8,37	9,290	77,76	1,00
10	6,56	12,62	82,77	1,06
20	5,21	16,25	84,68	1,09
30	4,35	19,35	84,19	1,08
40	3,86	20,98	80,99	1,04

TABLA 6.11

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en NaCl 1M.

% EtOH	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	9,81	9,694	95,10	1,00
10	7,46	13,76	102,6	1,08
20	4,93	18,42	90,81	0,95
30	4,00	22,13	88,53	0,93
40	3,85	24,06	92,61	0,97

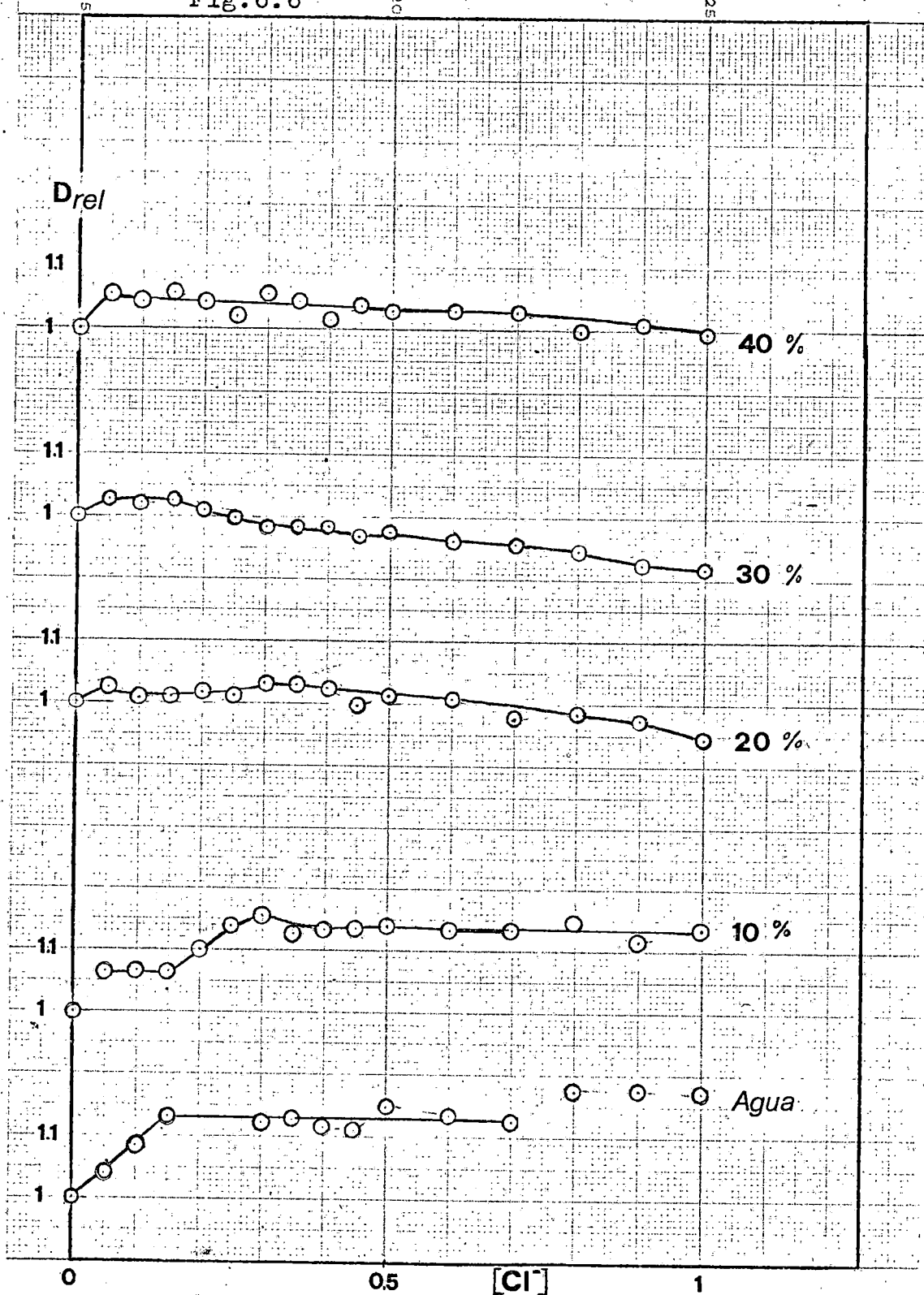


Para facilitar el análisis de  $D_{rel}$  se ha representado en la figura 6.6, los datos obtenidos a cada % de codisolvente, al ir variando la concentración de  $Cl^-$ . De su observación es posible extraer informaciones de interes:

- a) Los cambios a concentraciones bajas de  $Cl^-$  dependen del % de codisolvente.
- b) En los medios con 0% y 10% de EtOH es evidente una estabilización de  $D_{rel}$ .
- c) Al operar en 20% de EtOH o contenidos superiores hay un efecto claro de amortiguación en el crecimiento de  $D_{rel}$ , pudiendose apreciar descensos en este parámetro, con valores inferiores a la unidad en varias unidades por ciento.

Dado que la variación de  $D_{rel}$  con la fracción molar de etanol no puede ser justificada en términos de la distribución porcentual de las especies, figuras 6.16 a 6.20, estimamos que este comportamiento responde a modificaciones estructurales del medio.

Fig.6.6



### 6.3.2 Equilibrios de especies coordinadas

El análisis logarítmico pone de manifiesto que la descarga transcurre a través de un proceso bielectrónico reversible para todas las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y todos los porcentajes de etanol estudiados. En las figuras 6.7 y 6.8 mostramos las líneas de Tomes correspondientes a la descarga del  $\text{Pb(II)}$  en  $\text{NaClO}_4$  y  $\text{NaCl}$  para los distintos contenidos de alcohol. Las representaciones  $\log[(I_d - I)/I]$  vs.  $E$  nos han permitido obtener los potenciales de semionda reversibles  $E_{\frac{1}{2}}^R$ , que aparecen en las tablas 6.12 a 6.16.

La variación de los  $-E_{\frac{1}{2}}^R$  así obtenidos frente a  $\log[\text{Cl}^-]$ , figura 6.9, muestra para todas las composiciones, líneas cuya pendiente límite nos indica la existencia de varias especies coordinadas  $\text{Pb(II)-Cl}^-$ , no siendo por tanto aplicable el método de Lingane, teniendo que recurrirse al tratamiento de De Ford y Hume para la determinación de los complejos que se forman y de sus constantes de estabilidad. El análisis de cada estudio se expone en las tablas 6.12 a 6.16, y la representación de las funciones sucesivas  $F_i$  puede verse en las figuras 6.10 a 6.14.

En medio acuoso las especies ligadas representativas son las  $[\text{PbCl}]^+$  y  $\text{PbCl}_2$ . Las mezclas acuo-alcohólicas favorecen la estabilización de una nueva especie, la  $\text{PbCl}_3^-$ , puesta de manifiesto ya en la mezcla con solo 10% de EtOH. Este efecto se hace aun más patente al considerar el incremento progresivo que muestran las constantes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , y  $\beta_3$  al ir aumentando el % de etanol, tabla 6.17.

Hemos representado asimismo, el  $\log \beta_i$  vs.  $1/\epsilon$  figura 6.15, para dilucidar si este sistema sigue o nó el comportamiento previsto por Tur'yan, respecto a la influencia de la constante dieléctrica del medio sobre el desplazamiento de los equilibrios de especies coordinadas. En el presente estudio se puede aceptar que la dependencia es

Fig. 6.7

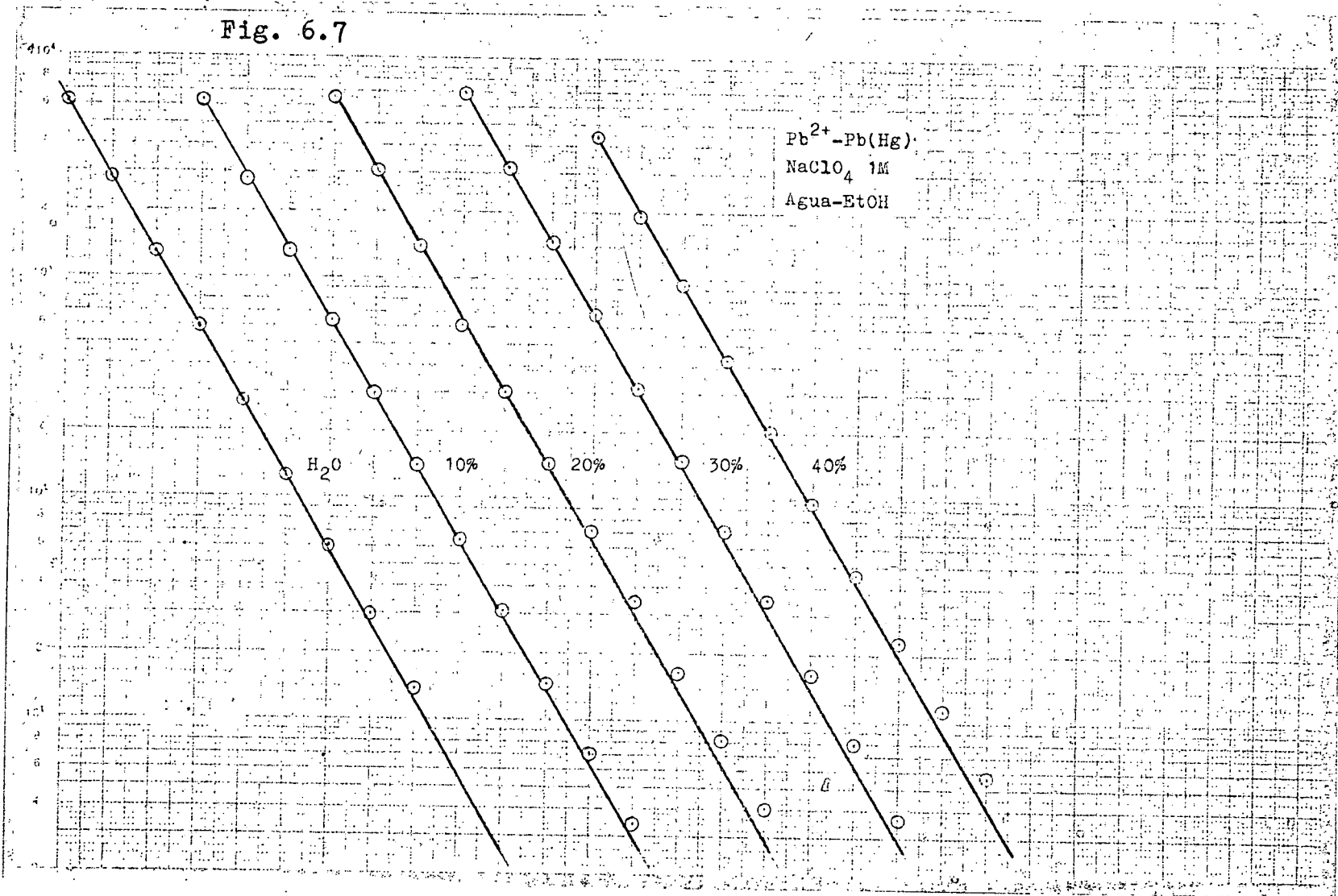


Fig. 6.8

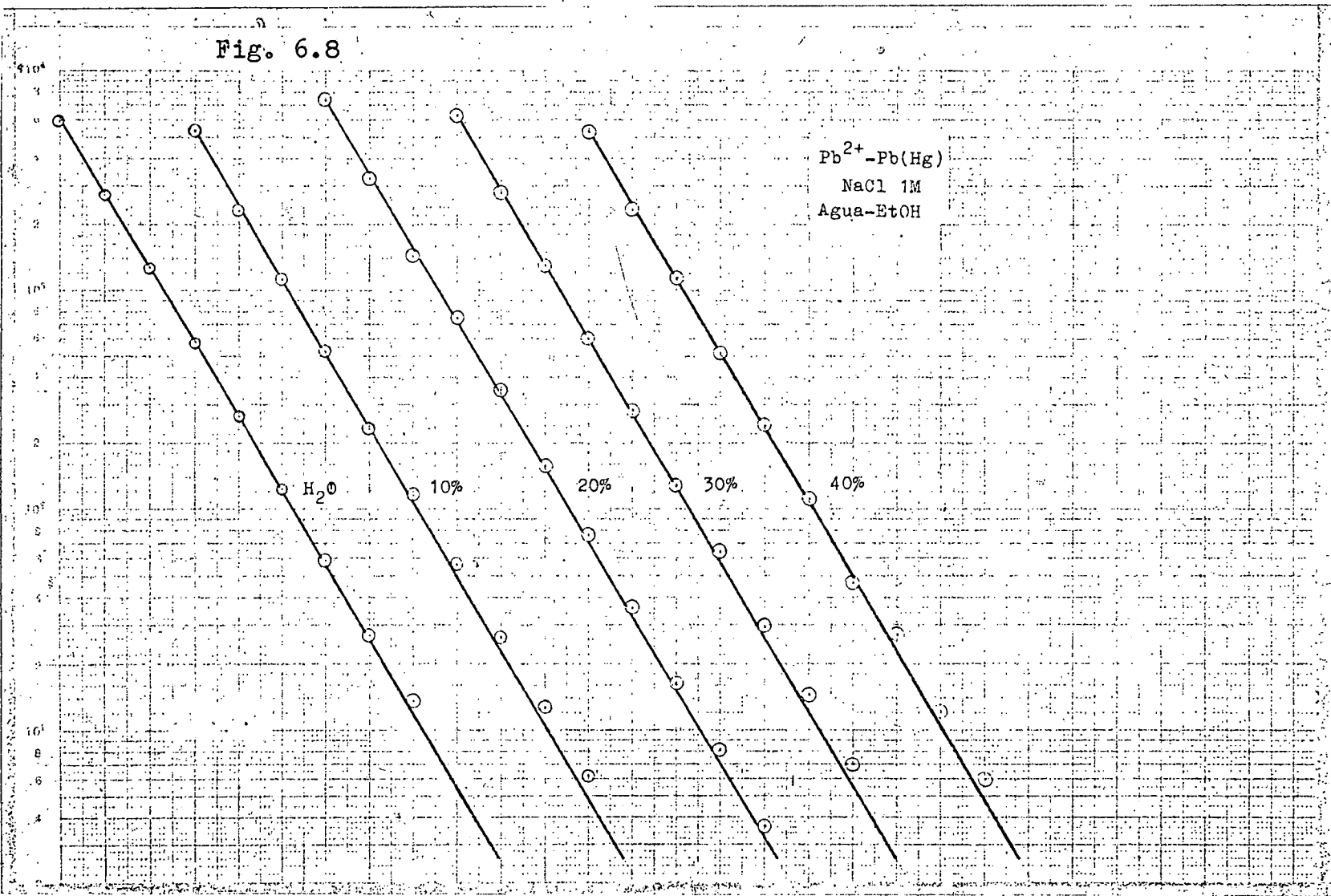




TABLA 6.12

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en agua. Método de De Ford y Hume.

Cl <sup>-</sup>	-E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	I <sub>d</sub> (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>
0,00	383,25	164,4		
0,05	383,75	167,8	1,5033	10,066
0,10	391,75	171,6	1,8567	8,5674
0,15	395,5	175,5	2,4309	9,5394
0,20	398,75	175	3,1397	10,698
0,25	402,5	175	4,2040	12,816
0,30	404,75	174,7	5,0174	13,391
0,35	407,25	175,2	6,0779	14,508
0,40	409,5	174,3	7,4218	16,054
0,45	410,5	173,8	8,2038	16,008
0,50	414	176,9	10,180	18,361
0,60	417,5	175,8	13,452	20,754
0,70	420,75	175	17,404	23,435
0,80	423,5	179	21,077	25,096
0,90	426,75	179,2	27,114	29,016
1,00	428,75	178,7	31,771	30,771

(°) Valor interpolado.

TABLA 6.13

Análisis del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en 10% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

$[\text{Cl}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^R$ (mV)	$i_d$ (div)	$F_0$	$F_1$	$F_2$
0,00	375,5	145,8			
0,05	382,5	150,7	1,6684	13,368	37,358
0,10	387,5	150,9	2,4590	14,590	30,902
0,15	392	150,8	3,4929	16,619	34,128
0,20	396	153,3	4,6911	18,456	34,778
0,25	399	156,1	5,8188	19,275	31,102
0,30	403	157,3	7,8839	22,946	38,155
0,35	405,5	155,3	9,7011	24,860	38,172
0,40	408,5	155,7	12,222	28,054	41,384
0,45	410,75	156	14,533	30,073	41,274
0,50	413	156,2	17,293	32,586	42,172
0,60	417	155,7	23,686	37,810	43,850
0,70	421,5	155,8	33,601	46,572	50,103
0,80	424,25	156,6	41,409	50,511	48,764
0,90	428	154,3	56,273	61,414	55,460
1,00	430	156	66,315	65,315	53,815

TABLA 6.14

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en 20% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[Cl <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	369	141,2			
0,05	377,25	143	1,8768	17,536	70,711
0,10	383,75	141,8	3,1392	21,392	73,923
0,15	389,25	142,1	4,8067	25,378	73,854
0,20	393,5	142,5	6,6728	28,364	71,821
0,25	398,25	142,1	9,6854	34,742	82,966
0,30	401,25	143,6	12,105	37,018	76,727
0,35	405,5	143,4	16,876	45,360	89,600
0,40	408,25	143	20,963	49,907	89,769
0,45	411	141	26,335	56,301	94,003
0,50	413,25	142,1	31,134	60,268	92,536
0,60	418,25	141,9	46,013	75,022	101,70
0,70	422,25	139,6	63,858	89,797	108,28
0,80	426	140,2	85,139	105,17	113,97
0,90	429,25	139,4	110,28	121,42	119,36
1,00	431,75	137,2	136,12	135,12	121,12

TABLA 6.15

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en 30% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

$[Cl^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	$i_d$ (div)	$F_0$	$F_1$	$F_2$
0,00	365,5	130,3			
0,05	377	132,2	2,4127	28,254	125,08
0,10	385,25	131,7	4,6032	36,032	140,32
0,15	392,5	132	8,0757	47,171	167,81
0,20	397,25	131	11,778	53,890	159,45
0,25	401,5	130,2	16,497	61,989	159,96
0,30	406	129,2	23,599	75,330	177,77
0,35	409,75	129,2	31,599	87,426	186,93
0,40	413	129,2	40,696	99,240	193,10
0,45	416	128,2	51,802	112,89	201,99
0,50	419	128,7	65,175	128,35	212,60
0,60	424	127,8	96,865	159,77	229,62
0,70	428,5	127,4	137,93	195,62	248,02
0,80	433,5	126,7	204,69	254,61	290,76
0,90	436,25	125	257,00	284,44	291,60
1,00	439	124,7	319,12	318,12	296,12

TABLA 6.16.

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en 40% de EtOH. Método de DeFord y Hume.

[Cl <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>F</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	361,25	118			
0,05	376,25	121,4	3,1245	42,490	269,80
0,10	386,25	120,6	6,8506	58,506	295,06
0,15	393,25	121,5	11,726	71,507	283,38
0,20	400,25	120,6	20,372	96,861	339,30
0,25	406	119,2	32,248	124,99	383,97
0,30	410,25	121,4	44,080	143,60	382,00
0,35	414,25	120,7	60,532	170,09	403,12
0,40	418,5	118,9	85,545	211,36	455,91
0,45	421,75	120,4	108,80	239,55	467,90
0,50	424,5	119,8	135,45	268,89	479,78
0,60	429,75	119,8	203,82	338,04	515,07
0,70	436	119,7	331,83	472,62	633,74
0,80	438,75	117,8	417,67	520,84	614,80
0,90	442,75	118,5	566,89	628,76	666,40
1,00	445,75	117,8	720,27	719,27	690,27

Fig. 6.9

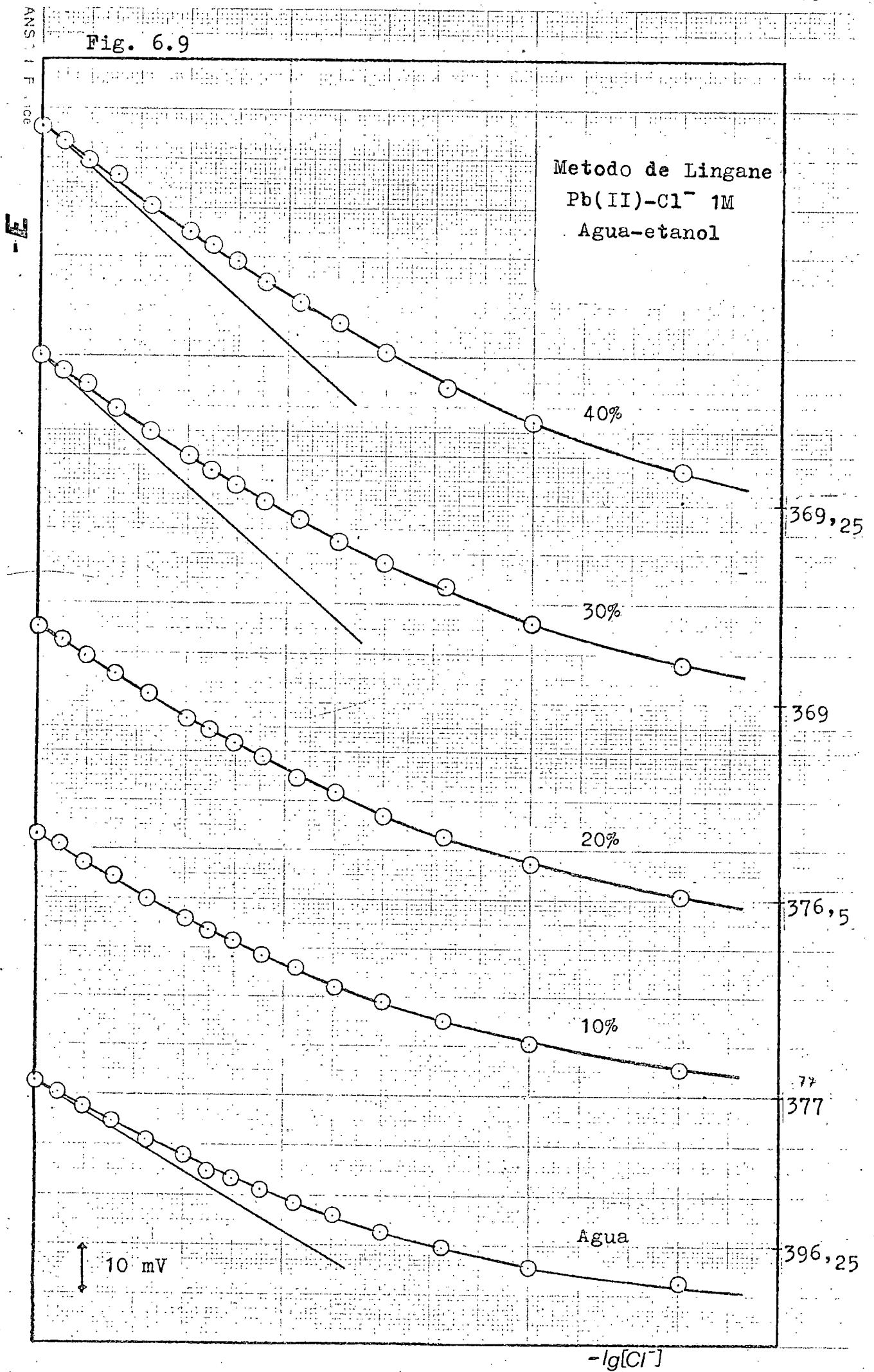


Fig. 6.10

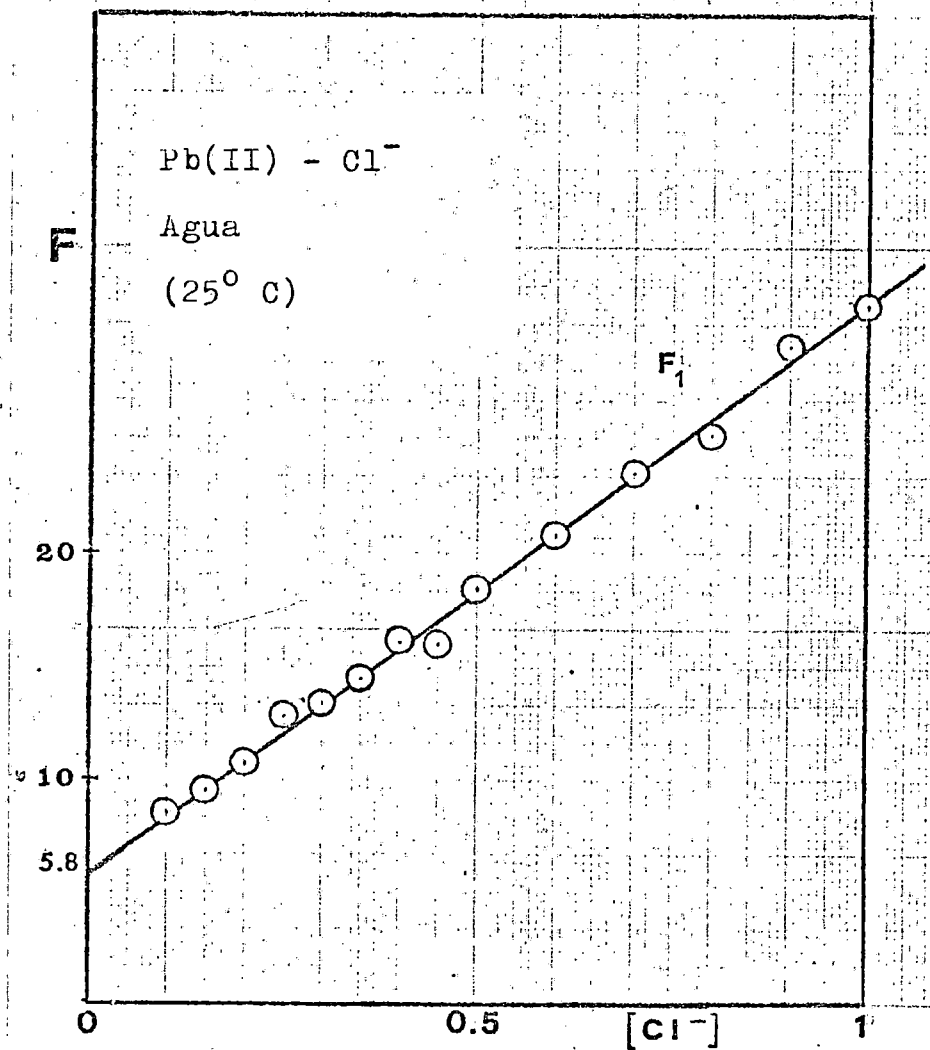


Fig.6.11

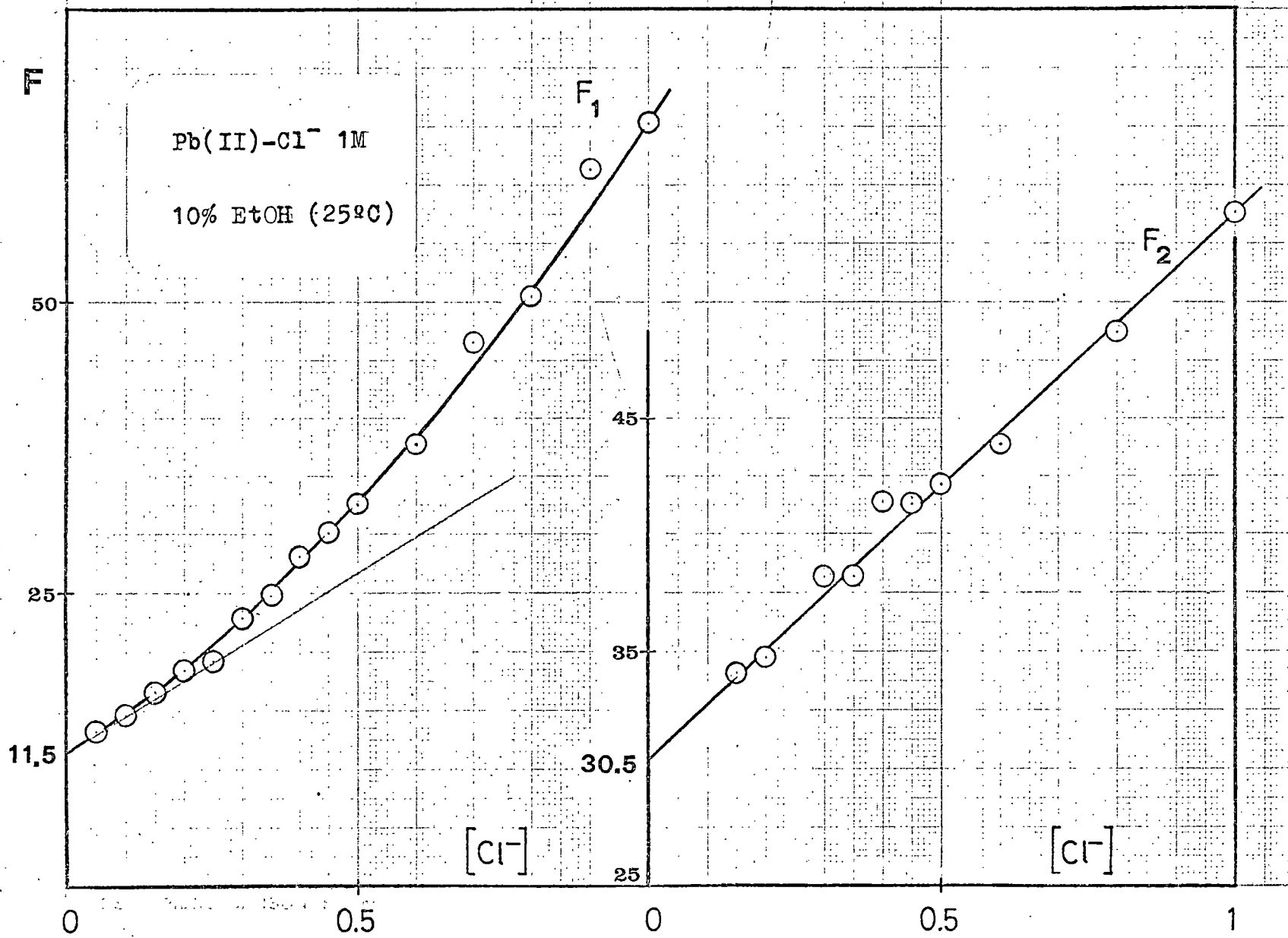




Fig. 6.12

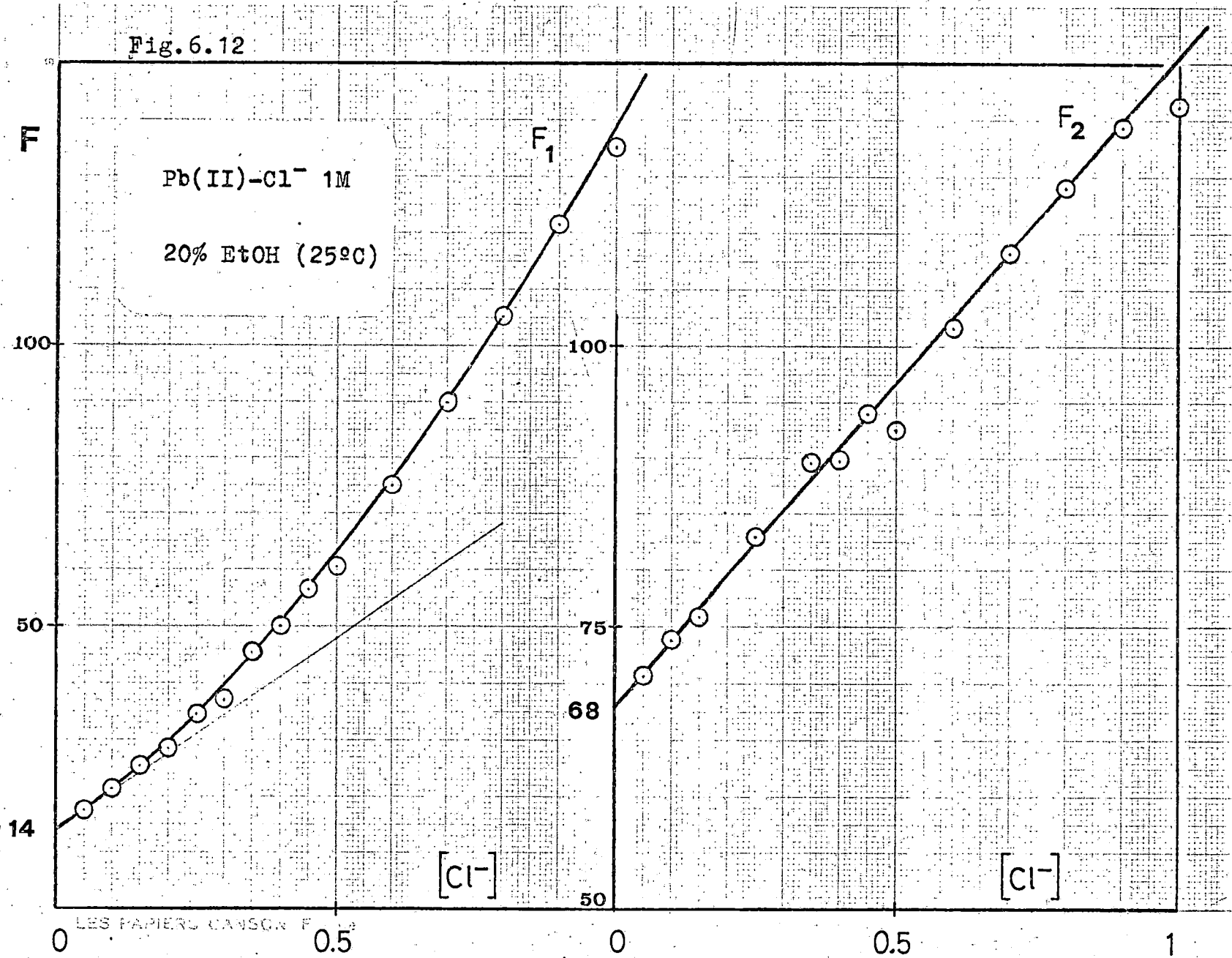


Fig. 6.13

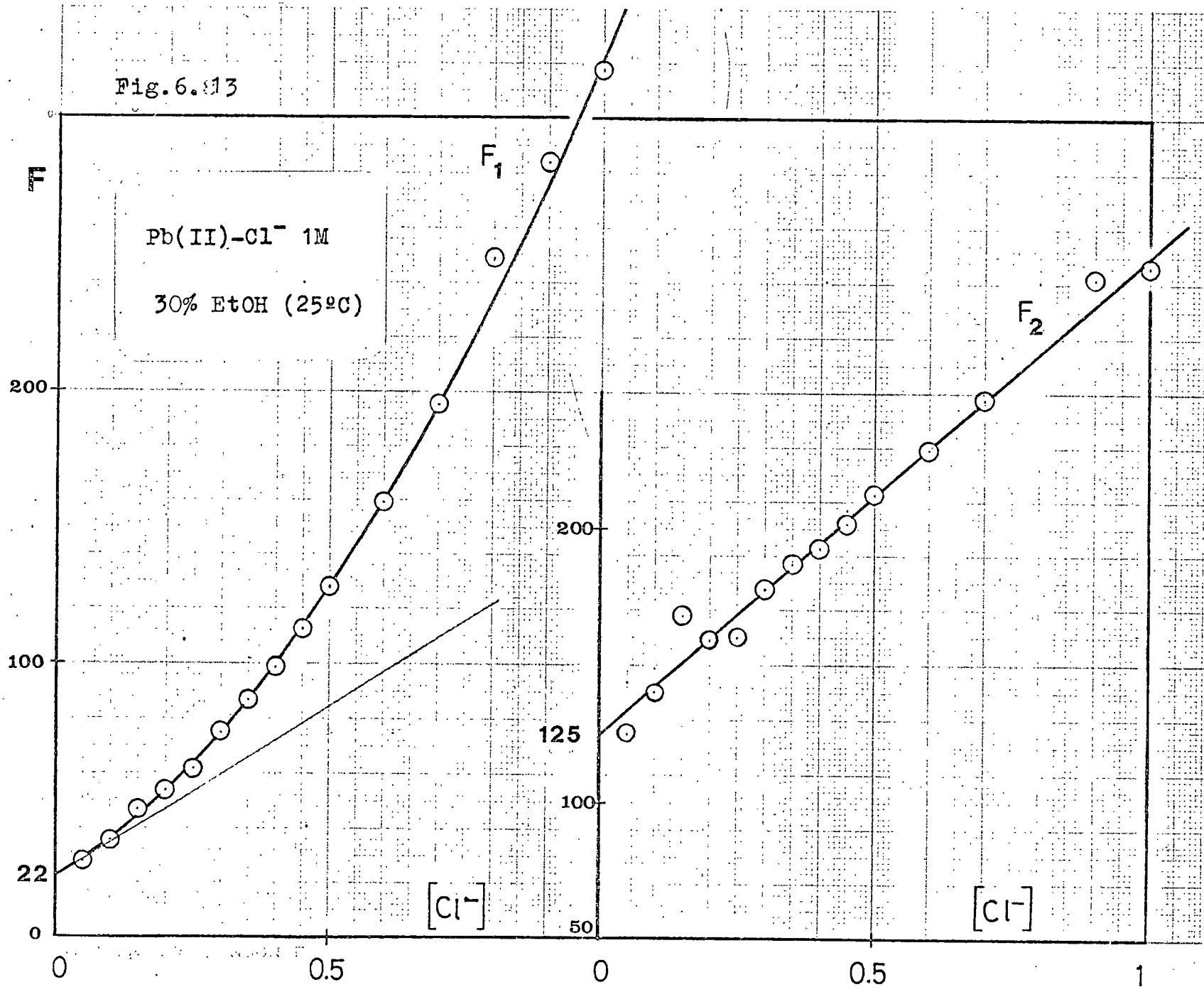


Fig. 6.14

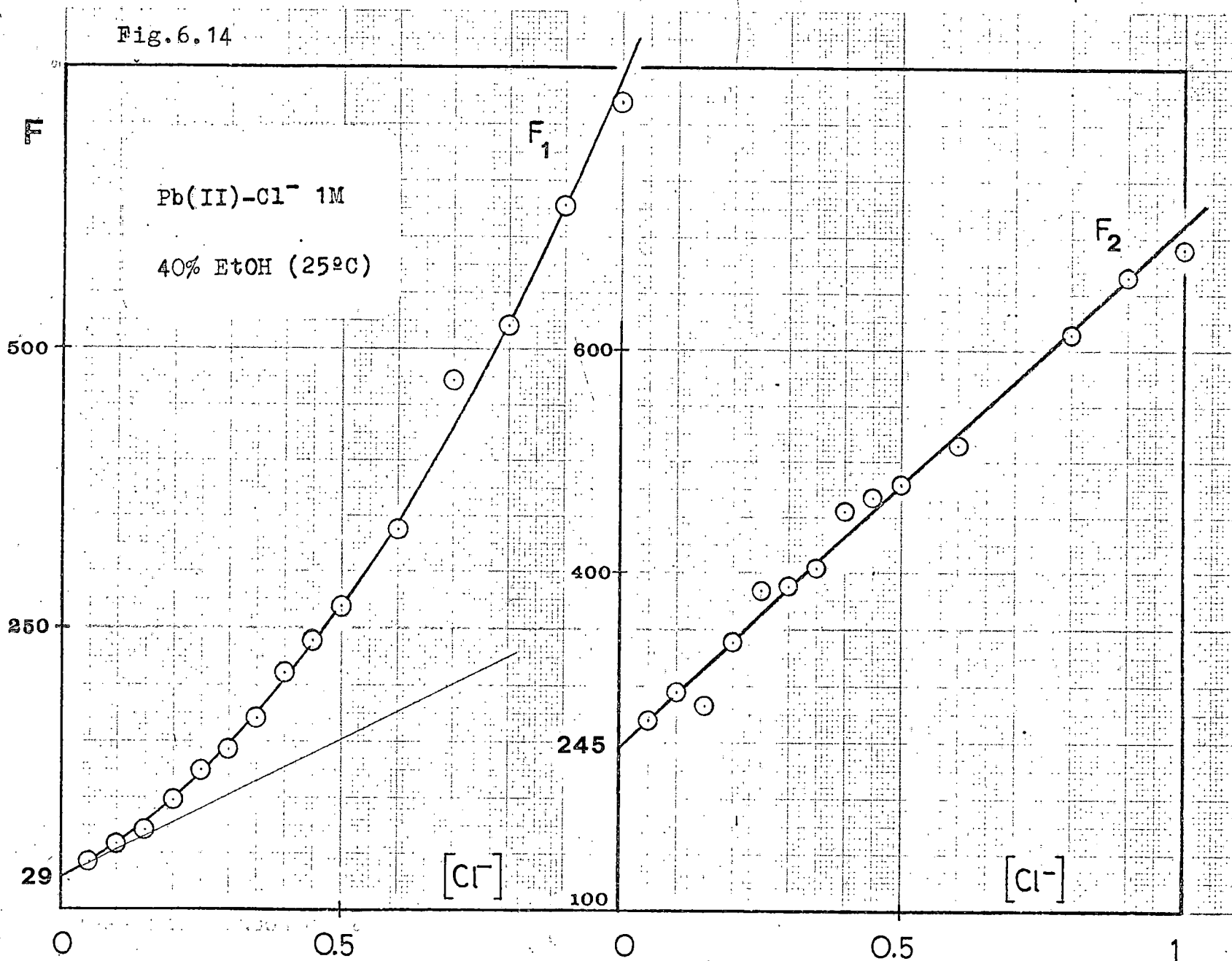


TABLA 6.17

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en medios agua-etanol.

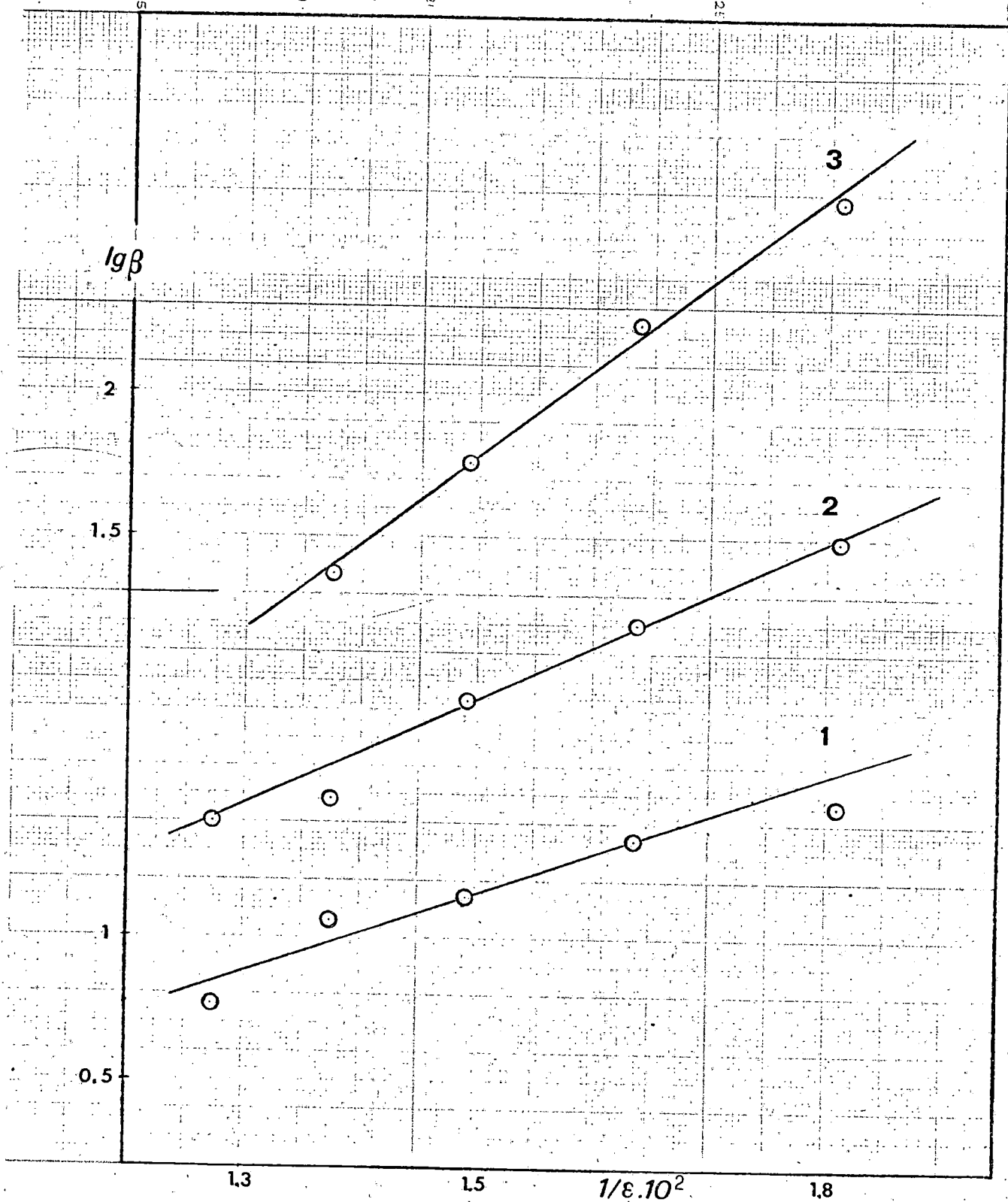
% EtOH	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
0	5,8	25,1	
10	11,5	30,5	23,5
20	14	68	57,5
30	22	125	175
40	29	245	467

TABLA 6.18

Constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en medios agua-etanol.

% EtOH	$K_1$	$K_2$	$K_3$
0	5,8	4,3	
10	11,5	2,7	0,77
20	14	4,9	0,85
30	22	5,7	1,4
40	29	8,4	1,9

Fig. 6.15



lineal. Las pendientes, determinadas por mínimos cuadrados, permiten establecer las siguientes ecuaciones:

$$\log \beta_1 = A_1 + \frac{123}{\epsilon} \quad (1)$$

$$\log \beta_2 = A_2 + \frac{184}{\epsilon} \quad (2)$$

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{299}{\epsilon} \quad (3)$$

como ya se indicó anteriormente, Tur'yan, basandose en la ecuación de Born, demostró la relación:

$$RT \ln \beta_i^0 = \text{const.} + \frac{N e^2}{2 \epsilon} \left( \frac{Z_M^2}{r_M} + \frac{i Z_X^2}{r_X} - \frac{Z_{MXi}^2}{r_{MXi}} \right) \quad (4)$$

Por tanto, en el presente caso, admitiendo las mismas consideraciones que hace Tur'yan (1959-) en su estudio de este sistema, se puede establecer:

$$\log \beta_1 = A_1 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \left( \frac{4}{r_{Pb^{2+}}} - \frac{1}{r_{Cl^-}} - \frac{1}{r_{[PbCl]^+}} \right) + \log \gamma_{Pb^{2+}} \quad (5)$$

$$\log \beta_2 = A_2 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \left( \frac{4}{r_{Pb^{2+}}} + \frac{2}{r_{Cl^-}} \right) + \log \gamma_{Pb^{2+}} + 2 \log \gamma_{Cl^-} \quad (6)$$

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \left( \frac{4}{r_{Pb^{2+}}} + \frac{3}{r_{Cl^-}} - \frac{1}{r_{[PbCl_3]^-}} \right) + \log \gamma_{Pb^{2+}} + 2 \log \gamma_{Cl^-} \quad (7)$$

Si al igual que supone Tur'yan (1959-),  $\gamma_{Pb^{2+}} \approx \gamma_{Cl^-} \approx \gamma_{[PbCl]^+} = \gamma$  de las ecuaciones (5) y (6) resulta:

$$\log \beta_2 - \log \beta_1 = A_2 - A_1 + \frac{N e^2}{4,6RT \epsilon} \frac{2}{r} + 2 \log \gamma_{Cl^-}$$

$$61 + 36 = 123 \cdot \frac{2}{r}$$

Expresión esta última de la que obtenemos 2,54 Å para el radio del ión  $\text{Cl}^-$ , valor que concuerda muy bien con el de 2,4 Å obtenido en este Departamento por medidas de conductividades: Arévalo y cols. (1975).

El valor relativamente elevado de la pendiente de  $\log \beta_3$  vs.  $1/\epsilon$  está en desacuerdo con la suposición  $r_{[\text{PbCl}]^+} \approx r_{[\text{PbCl}_3]^-}$  y conduce a valores absurdos para  $r_{[\text{PbCl}_3]^-}$  por lo que creemos que la ecuación (4) no se satisfice para el complejo  $[\text{PbCl}_3]^-$ .

El análisis de las curvas de distribución, figuras 6.16 a 6.20, manifiesta claramente la influencia estabilizadora del EtOH, desplazando los equilibrios hacia las especies de mayor número de ligandos. Los máximos relativos de las curvas correspondientes a los complejos  $[\text{PbCl}]^-$  y  $\text{PbCl}_2$  se desplazan hacia los dominios de  $[\text{Cl}^-]$  más bajos al aumentar el % de etanol y la especie de mayor número de ligandos,  $[\text{PbCl}_3]^-$ , vá haciéndose asimismo la predominante.

La estabilidad del sistema en las diferentes mezclas queda expuesta en la figura 6.21, en la que se ha representado el número medio de ligandos  $\bar{n}$ , frente a la concentración de  $\text{Cl}^-$ . Observemos que, con independencia de la concentración de ligando,  $\bar{n}$  aumenta con el contenido de alcohol, siendo de destacar el marcado incremento a  $[\text{Cl}^-] > 0,5 \text{ M}$  al pasar del agua a la mezcla con 10% EtOH.

En la tabla 6.18 se recogen los valores de las constantes de formación sucesivas  $K_i$ . Al contrario de lo que sucedía en el sistema  $\text{Cd(II)}-\text{SCN}^-$  en medios agua-etanol, observamos que en todas las mezclas estudiadas se cumple la relación  $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$ , lo que hace pensar que el proceso de coordinación esté regido fundamentalmente por factores estadísticos, culómbicos, entrópicos y estéricos.

Fig. 6.16

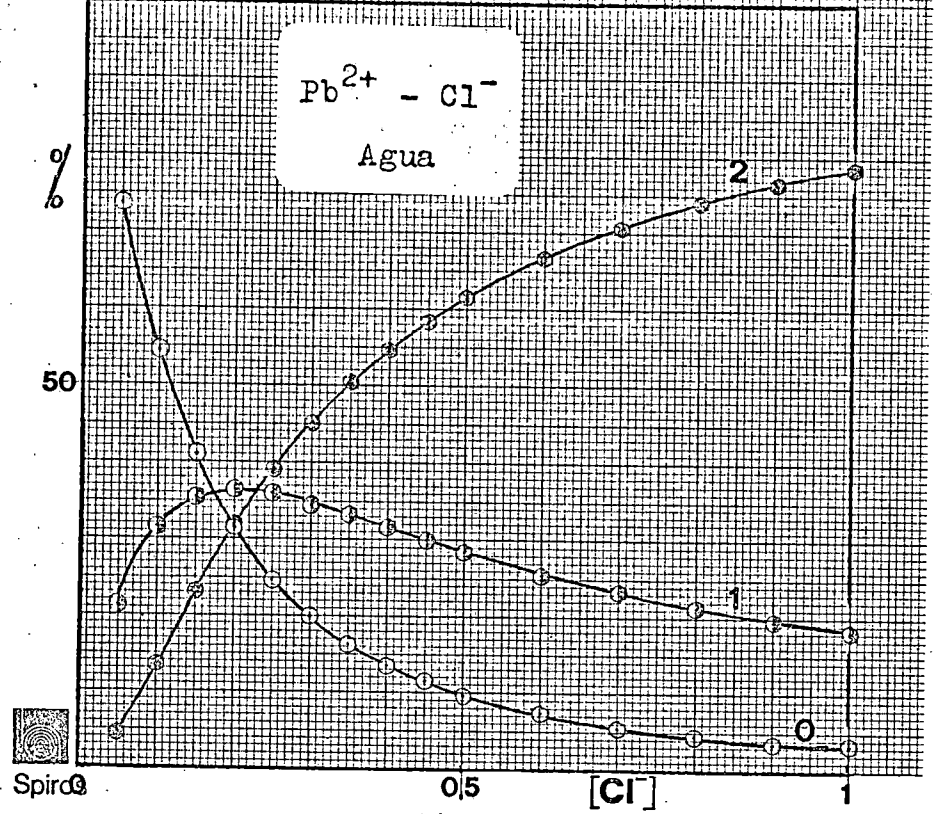


Fig. 6.17

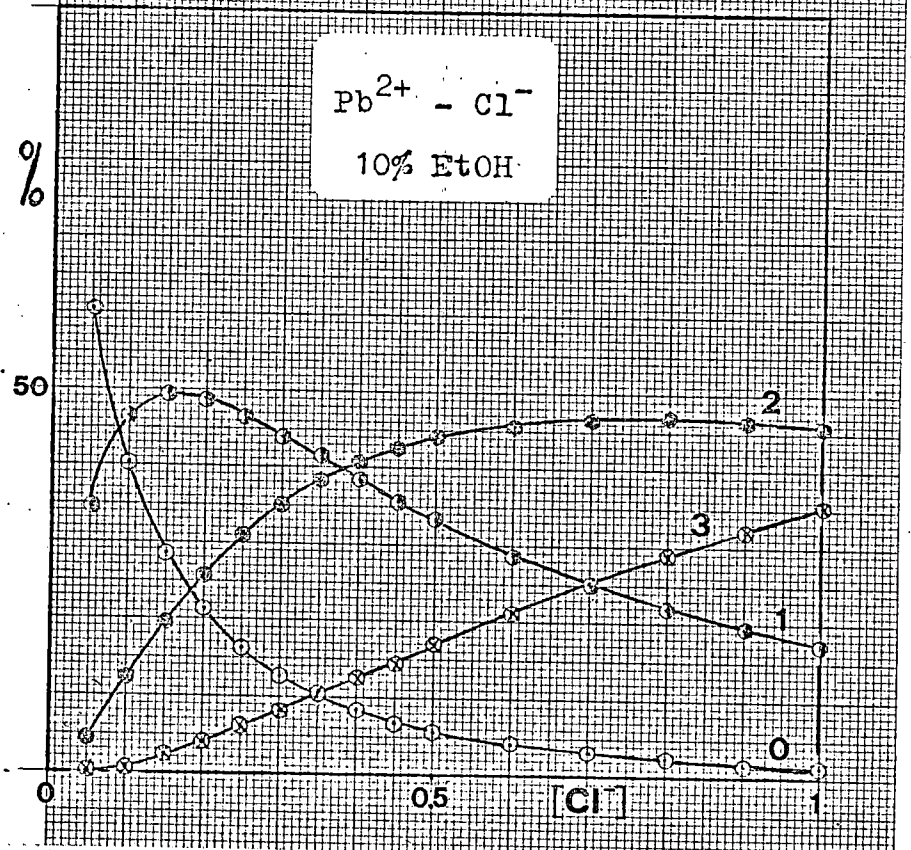




Fig. 6.18

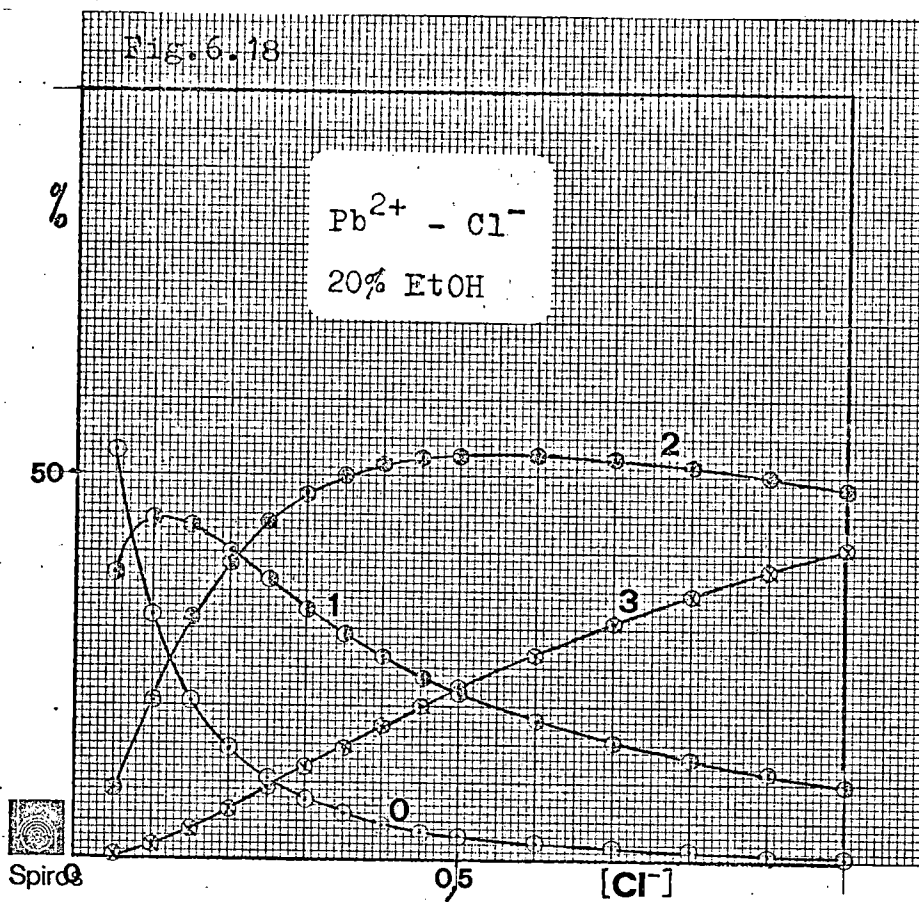


Fig. 6.19

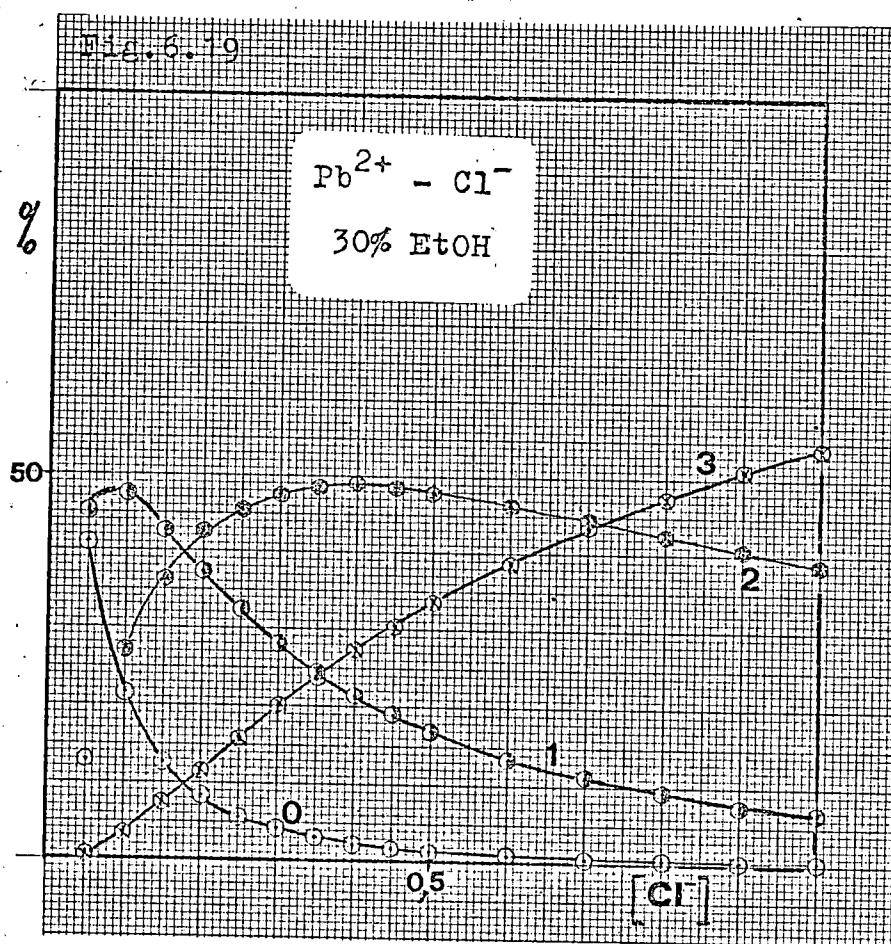


Fig. 6.20

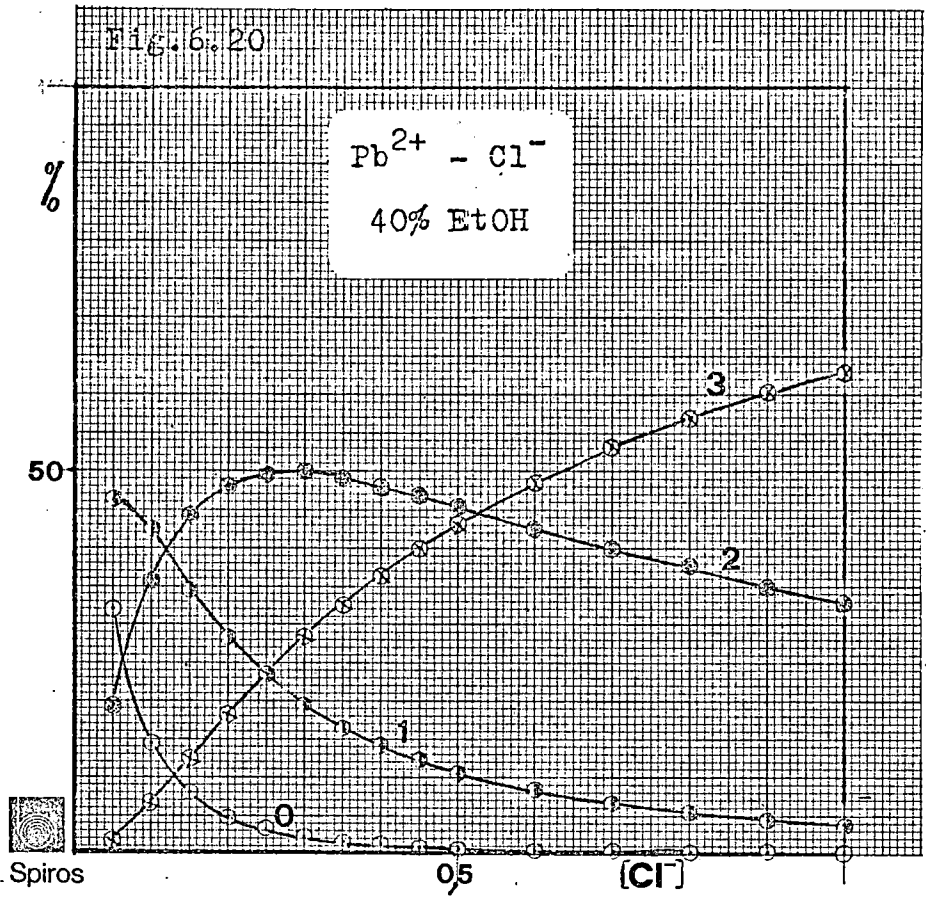
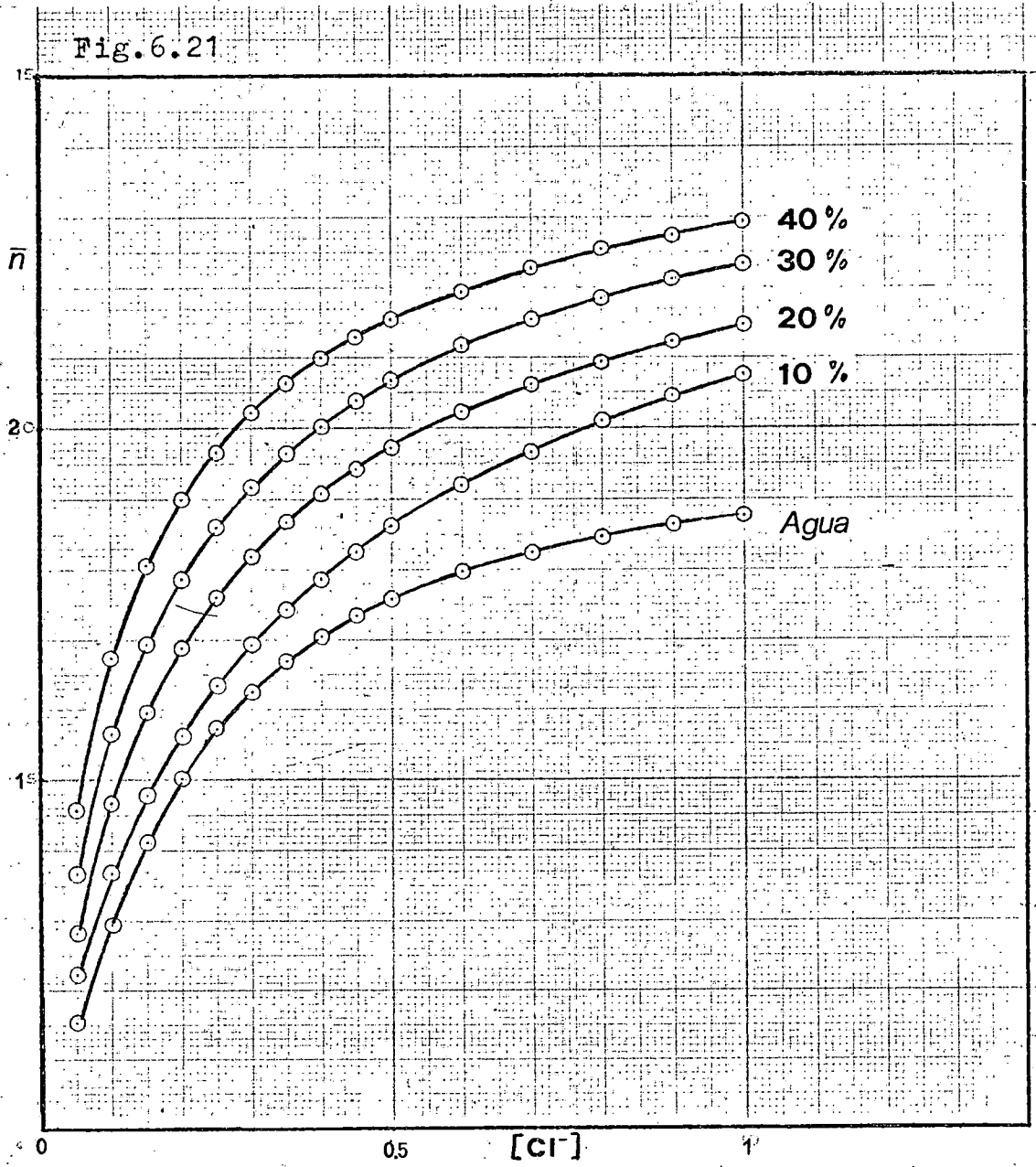


Fig.6.21



Por último, hemos determinado los valores de  $\beta_i$  y  $K_i$  previstos por la correlación de Mihailov. En las tablas 6.20 y 6.21 se comparan con los determinados por aplicación del método de De Ford y Hume, y en las figuras 6.22 a 6.25 se muestran las correspondientes distribuciones porcentuales. En general la concordancia puede estimarse como aceptable.

TABLA 6.20

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  1M en medios agua-etanol, por los métodos de De Ford y Mihailov.

%	$\beta_1$		$\beta_2$		$\beta_3$	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
EtOH						
10	11,5	14	30,5	24	23,5	27,5
20	14	16	68	45	57,5	84,5
30	22	29,5	125	95	175	204
40	29	39	245	179	467	545

TABLA 6.21

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  1M en medios agua-etanol, por los métodos de De Ford y Mihailov.

%	$K_1$		$K_2$		$K_3$	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
EtOH						
10	11,5	14	2,7	1,7	0,77	1,1
20	14	16	4,9	2,8	0,85	1,9
30	22	29,5	5,7	3,2	1,4	2,1
40	29	39	8,4	4,6	1,9	3,0

Fig. 6.22

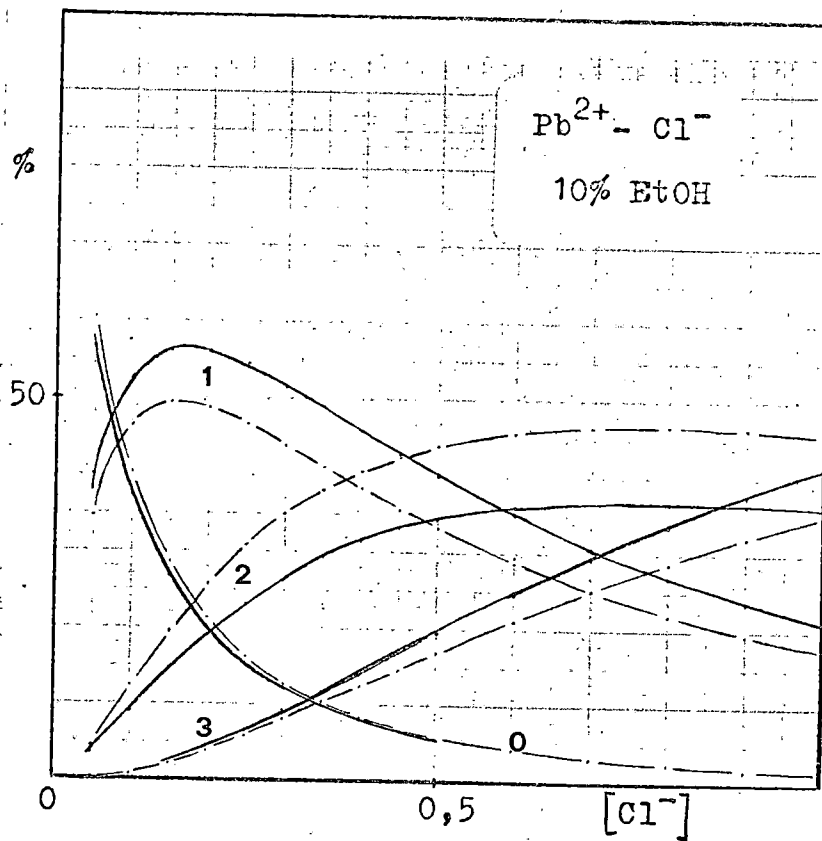


Fig. 6.23

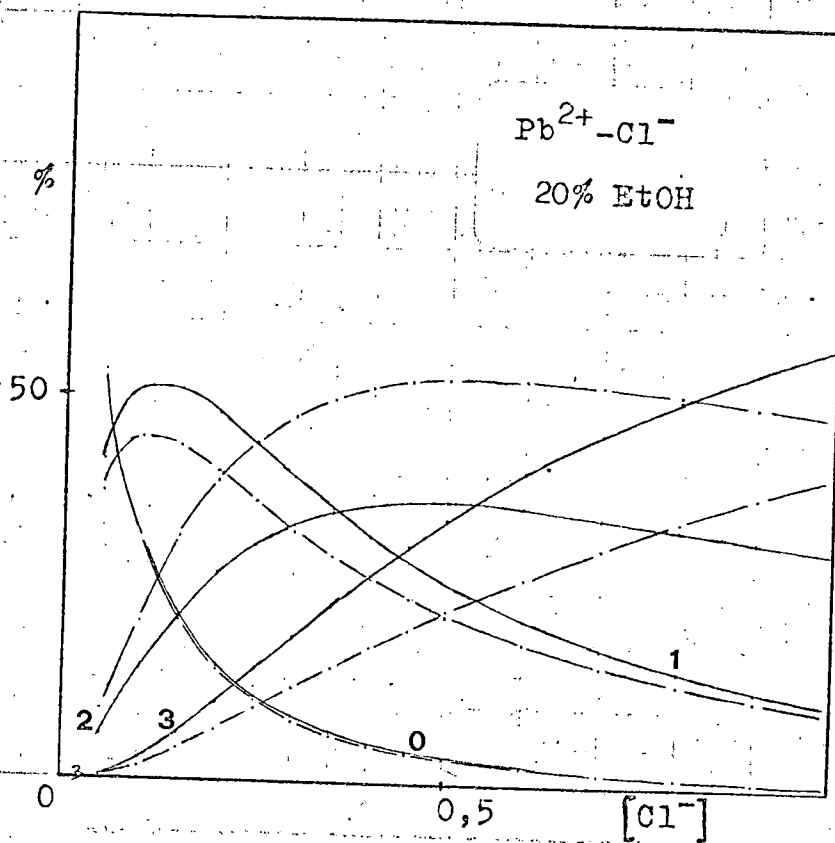


Fig. 6.24

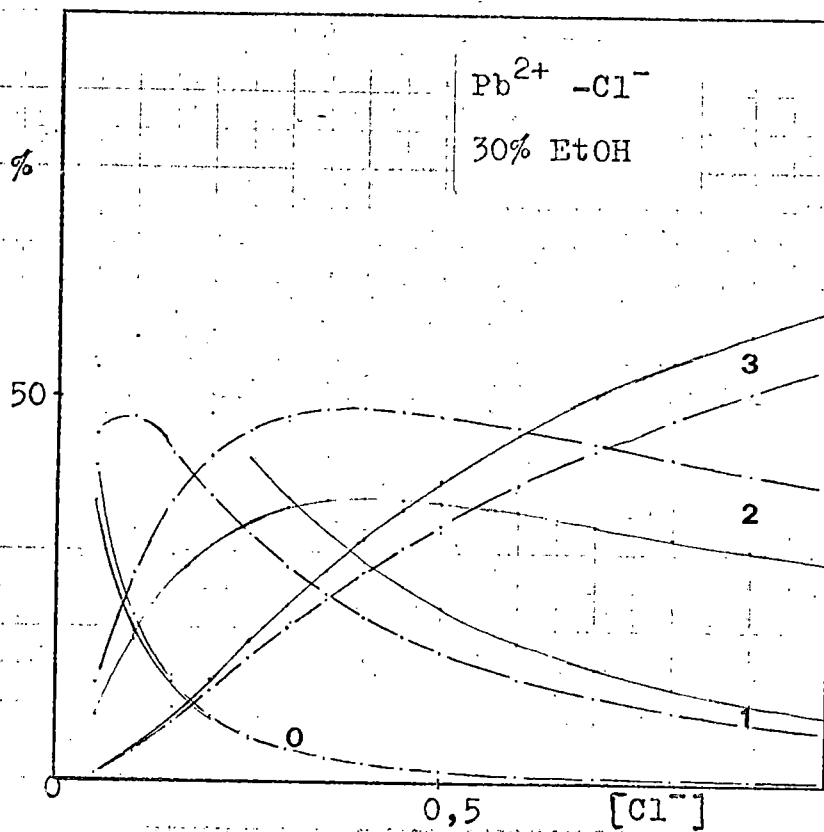
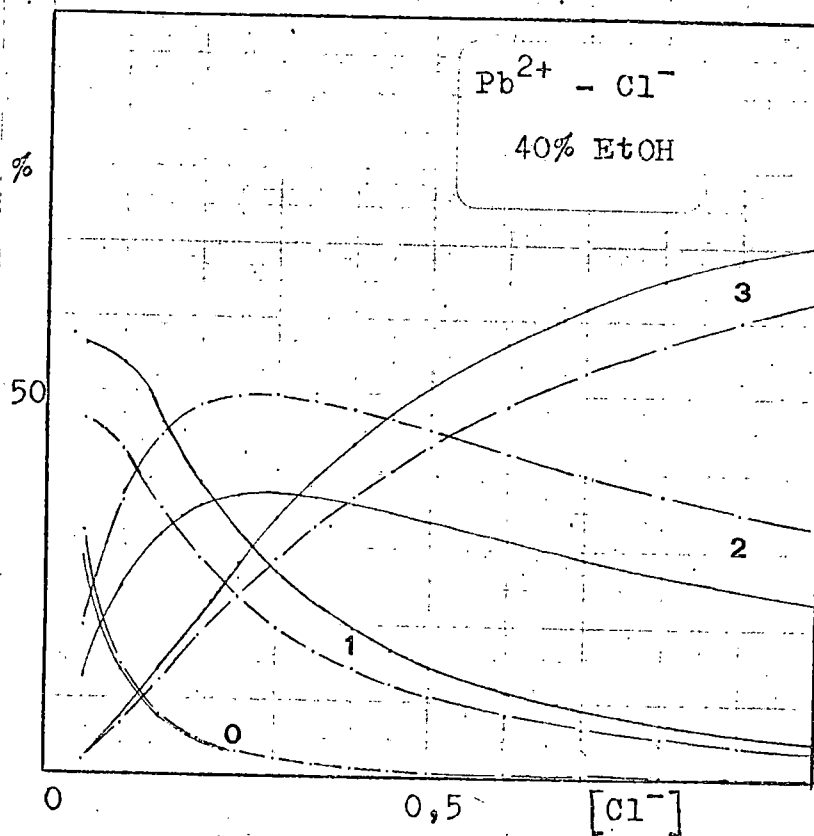


Fig. 6.25



## B) ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-UREA

6.3.3 Características difusivas

Los valores obtenidos para la constante de difusión  $I_d$ , coeficiente de difusión  $D$  y coeficiente de difusión relativo  $D_{rel}$ , se muestran en las tablas 6.22 a 6.25. En la figura 6.26 representamos los coeficientes de difusión  $D$  frente a la fracción molar de codisolvente, para las disoluciones extremas  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{NaCl}$  1 M, comparados con los obtenidos en agua-etanol. Se observan también descensos al incrementarse la  $X_{urea}$ , explicables por el aumento de viscosidad de la mezcla.

El análisis del producto  $(D \cdot \eta)_{rel}$  en  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{NaCl}$  1 M se expone en las tablas 6.26 y 6.27. Las viscosidades de las disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{NaCl}$  1 M en las mezclas agua-urea estudiadas, se obtuvieron en el Departamento por la Lcda. Silgo (1975). En la figura 6.27 se representa la variación del parámetro  $(D \cdot \eta)_{rel}$  con la fracción molar de codisolvente para las disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M, observándose desviaciones negativas de la ley de Stokes en el caso de las mezclas agua-urea. Este comportamiento, contrario al de los medios acuo-alcohólicos, se atribuye al carácter desorganizador de estructura de la urea, como ya se explicó en el sistema  $\text{Cd(II)-NaSCN-NaClO}_4$ .

En cuanto a la variación del coeficiente de difusión relativo  $D_{rel}$  con la concentración de cloruro, figura 6.28, debemos destacar:

- a) Es distinto el curso de los  $D_{rel}$  con los aumentos del % de codisolvente en el caso del etanol y de la urea.
- b) En todos los casos la variación de  $D_{rel}$  se manifiesta principalmente al variar  $\text{Cl}^-$  entre 0 y 0,3 M, siendo de menor importancia los cambios a concentraciones de ligandos superiores.



TABLA 6.22

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 10% de urea a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	3,41	7,10	1,00
0,05	3,45	7,25	1,02
0,10	3,47	7,35	1,04
0,15	3,49	7,41	1,04
0,20	3,55	7,65	1,08
0,25	3,55	7,65	1,08
0,30	3,54	7,63	1,08
0,35	3,54	7,62	1,07
0,40	3,56	7,70	1,09
0,45	3,58	7,79	1,10
0,50	3,58	7,79	1,10
0,60	3,56	7,69	1,08
0,70	3,52	7,56	1,06
0,80	3,45	7,26	1,02
0,90	3,49	7,42	1,05
1,00	3,52	7,52	1,06

TABLA 6.23

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 20% de urea a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	3,17	6,18	1,00
0,05	3,14	6,08	0,98
0,10	3,33	6,79	1,10
0,15	3,30	6,68	1,08
0,20	3,28	6,60	1,07
0,25	3,31	6,70	1,08
0,30	3,32	6,76	1,10
0,35	3,31	6,70	1,08
0,40	3,35	6,85	1,11
0,45	3,34	6,84	1,11
0,50	3,32	6,73	1,09
0,60	3,43	7,18	1,16
0,70	3,43	7,18	1,16
0,80	3,43	7,19	1,16
0,90	3,41	7,07	1,15
1,00	3,41	7,07	1,14

TABLA 6.24

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 30% de urea a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	2,91	5,25	1,00
0,05	2,89	5,17	0,99
0,10	2,96	5,43	1,04
0,15	3,03	5,66	1,08
0,20	3,06	5,78	1,10
0,25	3,06	5,78	1,10
0,30	3,06	5,77	1,10
0,35	3,10	5,91	1,13
0,40	3,06	5,77	1,10
0,45	3,12	5,98	1,14
0,50	3,13	6,01	1,15
0,60	3,15	6,10	1,16
0,70	3,14	6,06	1,16
0,80	3,16	6,15	1,17
0,90	3,17	6,19	1,18
1,00	3,17	6,19	1,18

TABLA 6.25

Magnitudes difusivas del Pb(II) en 40% de urea a 25°C.

$[Cl^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$D_{rel.}$
0,00	2,51	3,95	1,00
0,05	2,43	3,71	0,94
0,10	2,50	3,93	0,99
0,15	2,57	4,12	1,04
0,20	2,59	4,21	1,07
0,25	2,61	4,29	1,09
0,30	2,67	4,44	1,13
0,35	2,68	4,49	1,14
0,40	2,65	4,38	1,11
0,45	2,73	4,64	1,17
0,50	2,72	4,61	1,17
0,60	2,73	4,64	1,18
0,70	2,77	4,77	1,21
0,80	2,75	4,72	1,20
0,90	2,76	4,73	1,20
1,00	2,74	4,68	1,19

TABLA 6.26

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en  $NaClO_4$  1M.

% Urea	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	8,37	9,290	77,76	1,00
10	7,10	10,23	72,63	0,93
20	6,18	11,46	70,84	0,91
30	5,25	13,31	69,89	0,90
40	3,95	15,78	62,31	0,80

TABLA 6.27

Análisis del producto  $(D.\eta)_{rel.}$  en NaCl 1M.

% Urea	$D_M \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot seg^{-1}$ )	$\eta \cdot 10^3$ poises	(D. $\eta$ )	(D. $\eta$ ) <sub>rel.</sub>
0	9,81	9,694	95,10	1,00
10	7,52	10,64	80,02	0,84
20	7,07	11,99	84,76	0,89
30	6,19	13,74	85,03	0,89
40	4,68	16,38	76,64	0,81

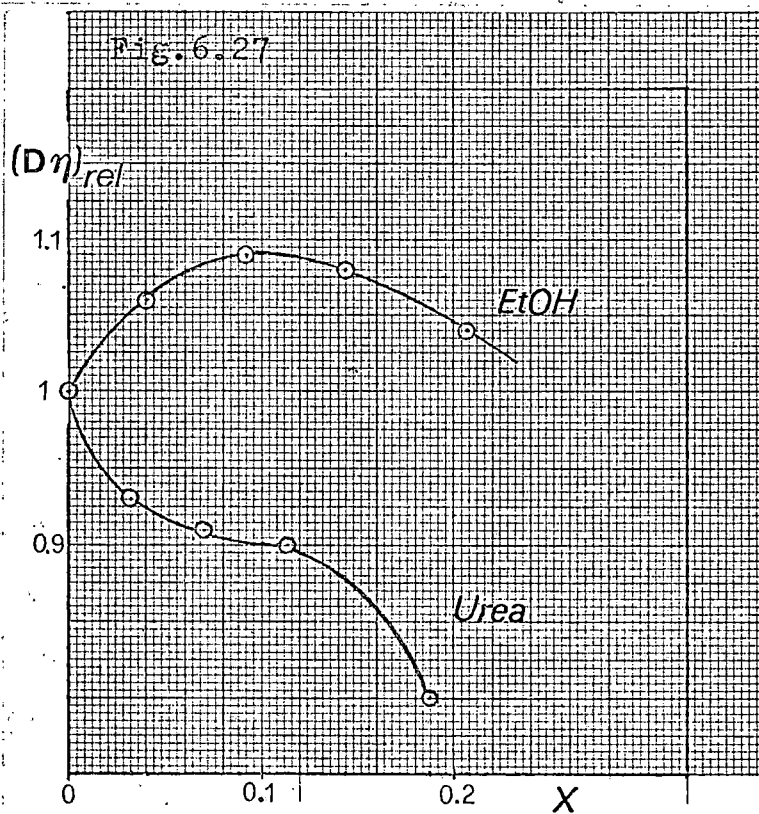
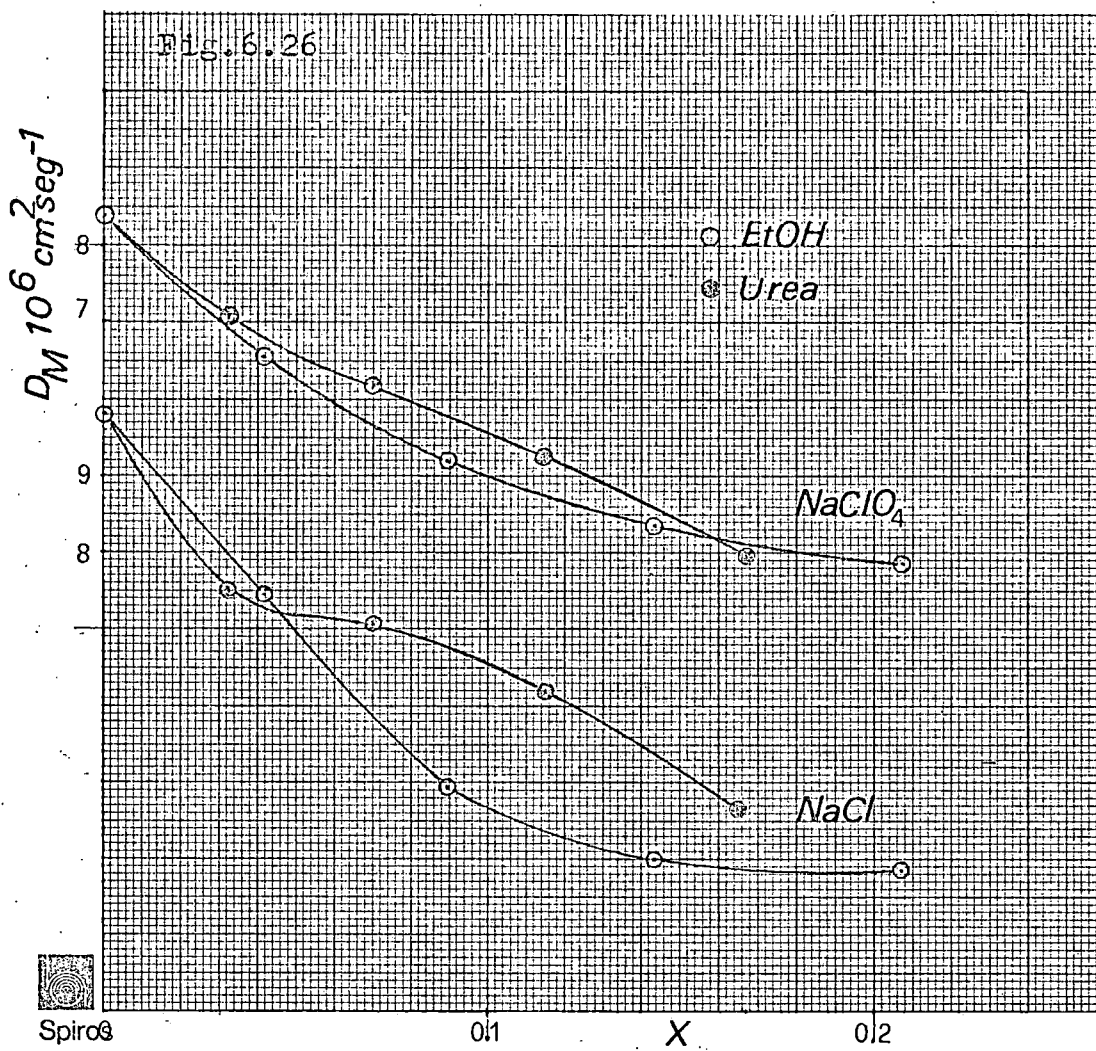
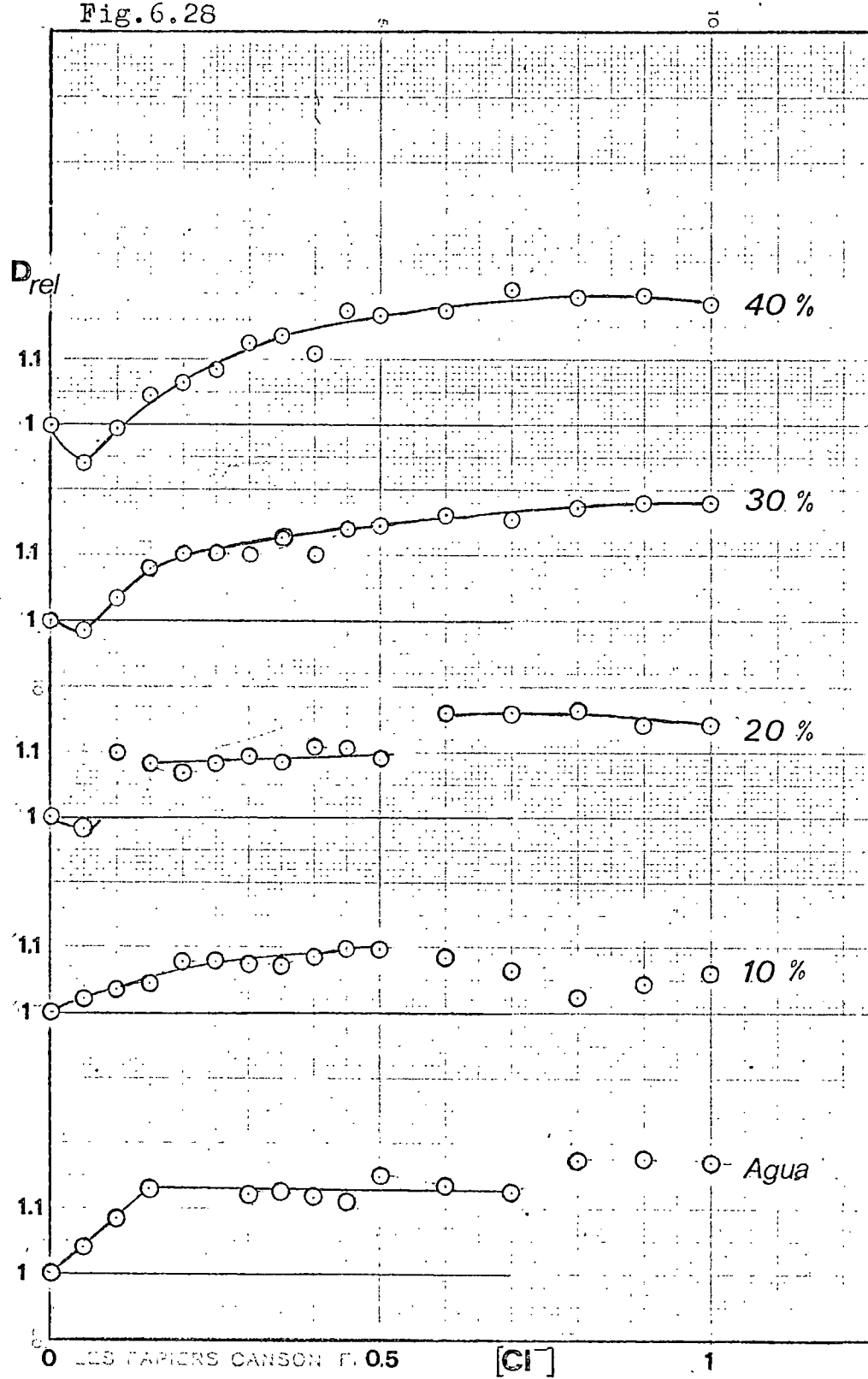


Fig. 6.28



- c) Los cambios a concentraciones bajas de  $\text{Cl}^-$  dependen tanto cualitativa como cuantitativamente del % de codisolvente.
- d) Se presenta la singularidad de que a  $[\text{Cl}^-]=0,05\text{M}$   $D_{\text{rel.}}$  es inferior a 1 a partir de la mezcla con 20% de urea.
- e) Si se exceptúa la mezcla con 10% de urea, en la que  $D_{\text{rel.}}$  no manifiesta desviaciones superiores al 10%, a concentraciones altas de  $\text{Cl}^-$  los valores de  $D_{\text{rel.}}$  oscilan entre 1,15 y 1,20, pudiéndose señalar una ligera tendencia al crecimiento de los valores topes de  $D_{\text{rel.}}$  al aumentar el % de urea.
- f) El comportamiento en 10% de urea no se puede justificar en términos de las distribuciones porcentuales de las especies.



#### 6.3.4 Equilibrios de especies coordinadas

Los potenciales de semionda reversibles  $E_{\frac{1}{2}}^R$ , tablas 6.28 a 6.31, se obtuvieron de la representación  $\log[(I_d - I)/I]$  vs.  $E$ , confirmandose que la reducción tenía lugar a través de un proceso bielectrónico reversible. En las figuras 6.29 y 6.30, se muestran las líneas de Tomes correspondientes a las disoluciones de  $\text{NaClO}_4$  1M y  $\text{NaCl}$  1M.

La representación de  $-E_{\frac{1}{2}}^R$  vs.  $\log[\text{Cl}^-]$ , figura 6.31, muestra en todas las mezclas líneas de curvatura bien definida. No resulta por ello aplicable el tratamiento de Lingane. Para determinar los complejos que se forman y sus constantes de estabilidad hemos empleado el método de De Ford y Hume, tablas 6.28 a 6.31. La función  $F_1$  de De Ford, figuras 6.32 a 6.35, es una línea recta para todos los contenidos de urea, por lo que las especies representativas son las de 1 y 2 ligandos  $\text{PbCl}^+$  y  $\text{PbCl}_2$  respectivamente, las mismas que en medio acuoso si bien las constantes de estabilidad cambian. Los valores de  $\beta_i$  se resumen en la tabla 6.32.

La figura 6.36, en la que se representa  $\log\beta_i$  frente a  $1/\epsilon$ , revela que no existe un comportamiento regular con el contenido de urea, lo que nos permite afirmar que en este medio la constante dieléctrica no controla de forma significativa los equilibrios de formación de los complejos, al igual que ocurría en el sistema  $\text{Cd(II)}-\text{NaSCN}-\text{NaClO}_4$ .

En las figuras 6.37 a 6.40 se representan las distribuciones porcentuales de las especies en función de la concentración de  $\text{Cl}^-$ . La distribución en la mezcla con 10% prácticamente equivale a la que se obtiene en medio acuoso. A contenidos más altos de urea es apreciable el incremento que adquiere la especie  $\text{PbCl}^-$  en detrimento relativo de la  $\text{PbCl}_2$ . En efecto, en disolución acuosa a partir de  $[\text{Cl}^-]=0,25\text{M}$  la especie  $\text{PbCl}_2$  predomina sobre la  $\text{PbCl}^+$ , en tanto que en la mezcla con 40% de urea los iones  $\text{PbCl}^+$  prevalecen en el equilibrio hasta  $[\text{Cl}^-]$  tan alta como 0,6M.

TABLA 6.28

Análisis del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en 10% de urea. Método de DeFord y Hume.

$\text{Cl}^-$	$-E_{\frac{1}{2}}^R$ (mV)	$i_d$ (div)	$F_0$	$F_1$
0,00	394	164,4		
0,05	398	166,2	1,3500	7,0105
0,10	402,5	167,5	1,9022	9,0219
0,15	405,75	168,2	2,4396	9,5973
0,20	409	171	3,0904	10,452
0,25	412,25	171	3,9801	11,920
0,30	415	170,8	4,9360	13,120
0,35	417,5	170,6	6,0035	14,296
0,40	420	171,6	7,2509	15,627
0,45	422	172,7	8,4183	16,485
0,50	424,25	172,6	10,036	18,071
0,60	427,5	171,5	13,008	20,013
0,70	431,25	169,9	17,581	23,687
0,80	433,25	166,4	20,975	24,969
0,90	436	168,3	25,689	27,432
1,00	438,5	169,5	30,987	29,987

TABLA 6.29

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en 20% de urea. Método de DeFord y Hume.

Cl <sup>-</sup>	$-E_{\frac{1}{2}}^R$ (mV)	$i_d$ (div)	$F_0$	$F_1$
0,00	403	148		
0,05	408	146,7	1,4321	8,6415
0,10	412,5	155,5	1,9939	9,9391
0,15	415,5	154,2	2,5396	10,264
0,20	417,25	153,2	2,9293	9,6460
0,25	421,25	154,4	3,9683	11,873
0,30	424	155,2	4,8903	12,968
0,35	425,75	154,4	5,6330	13,237
0,40	428,25	156,2	6,7644	14,411
0,45	430,5	156,1	8,0644	15,699
0,50	431,5	154,8	8,7905	15,581
0,60	435,75	160,1	11,832	18,054
0,70	438,75	160,1	14,945	19,922
0,80	441,25	160,3	18,133	21,416
0,90	443,5	159,1	21,767	23,075
1,00	445,75	159	25,951	24,951

TABLA 6.30

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en 30% de urea. Método de DeFord y Hume.

[Cl <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>
0,00	412	127		
0,05	415	126	1,2731	5,4616
0,10	418,5	129,3	1,6291	6,2913
0,15	421,75	132,3	2,0506	7,0036
0,20	424,5	133,6	2,5152	7,5766
0,25	427,25	133,6	3,1158	8,4631
0,30	429,75	133,5	3,7880	9,2930
0,35	430,5	135,2	3,9652	8,4720
0,40	433,25	133,4	4,9781	9,9452
0,45	436,25	136	6,1674	11,483
0,50	438,25	136,4	7,1853	12,371
0,60	441	137,4	8,8357	13,060
0,70	444,25	137	11,413	14,875
0,80	447,5	138	14,592	16,989
0,90	449,75	138,5	17,322	18,136
1,00	452,5	138,5	21,457	20,457

TABLA 6.31

Análisis del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en 40% de urea. Método de DeFord y Hume.

$[\text{Cl}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^R$ (mV)	$i_d$ (div)	$F_0$	$F_1$
0,00	420,25	120,7		
0,05	424,75	116,9	1,4656	9,3128
0,10	429	120,3	1,9827	9,8271
0,15	432,25	123,4	1,4894	9,9290
0,20	435	124,7	3,0514	10,257
0,25	438,25	126	3,8894	11,557
0,30	440,5	128,3	4,5508	11,836
0,35	443	129	5,4985	12,853
0,40	445	127,3	6,5106	13,777
0,45	447	131,2	7,3813	14,181
0,50	449	130,8	8,6511	15,302
0,60	452	131,3	10,885	16,475
0,70	455	133,1	13,563	17,947
0,80	457,25	132,4	16,245	19,056
0,90	459,75	132,6	19,705	20,783
1,00	463	131,8	25,531	24,531

Fig. 6.29

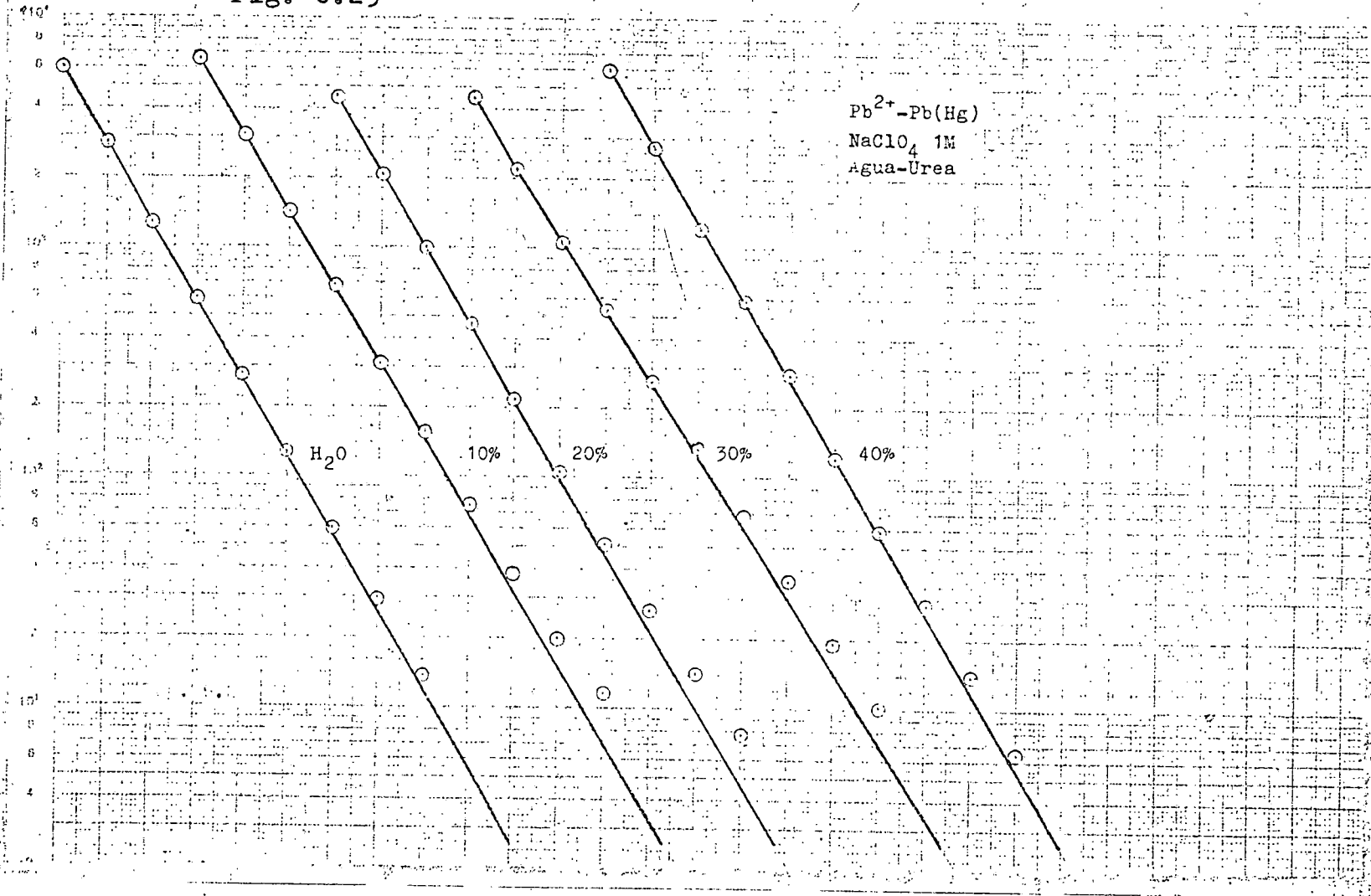
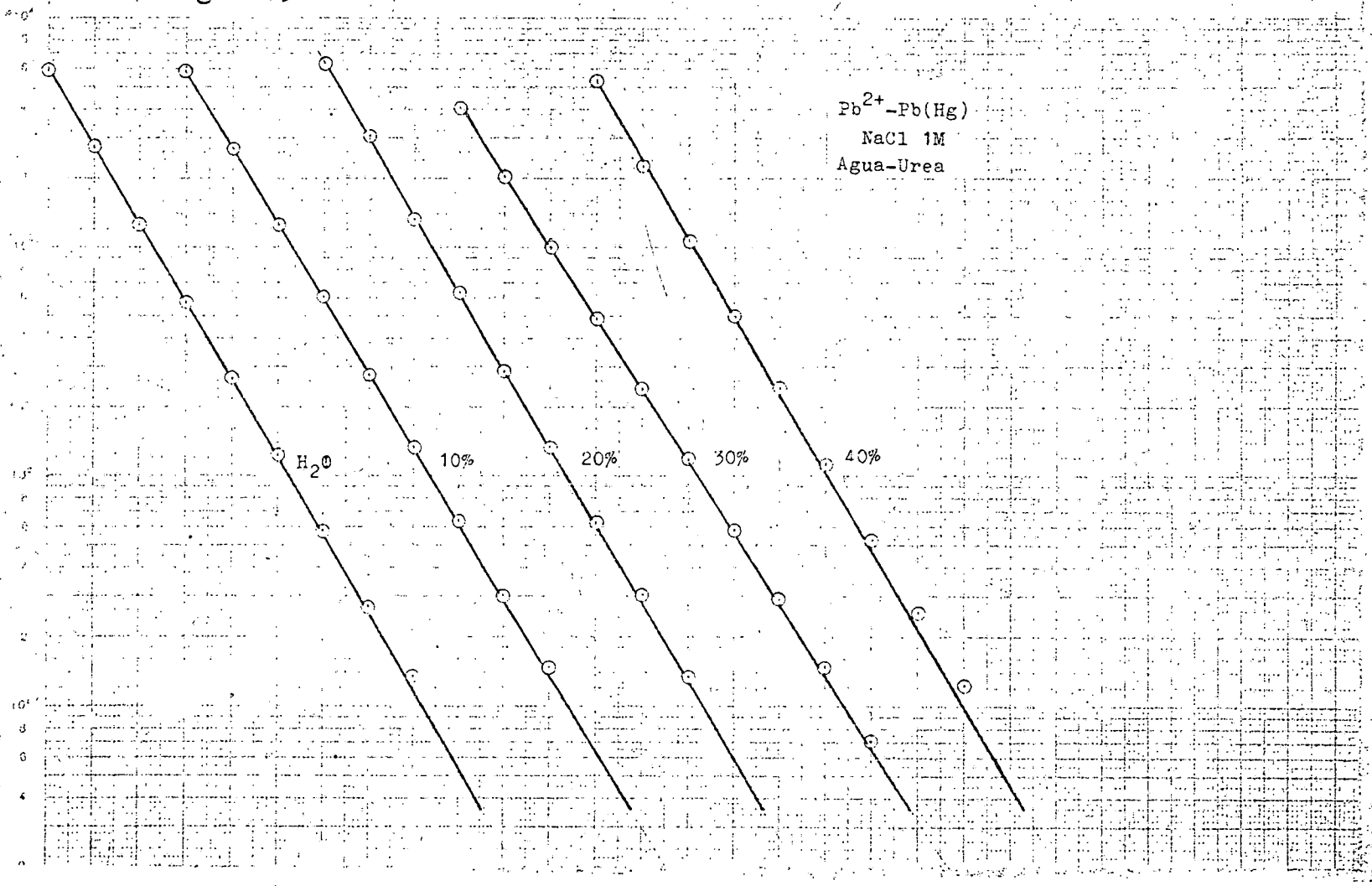


Fig. 6.30



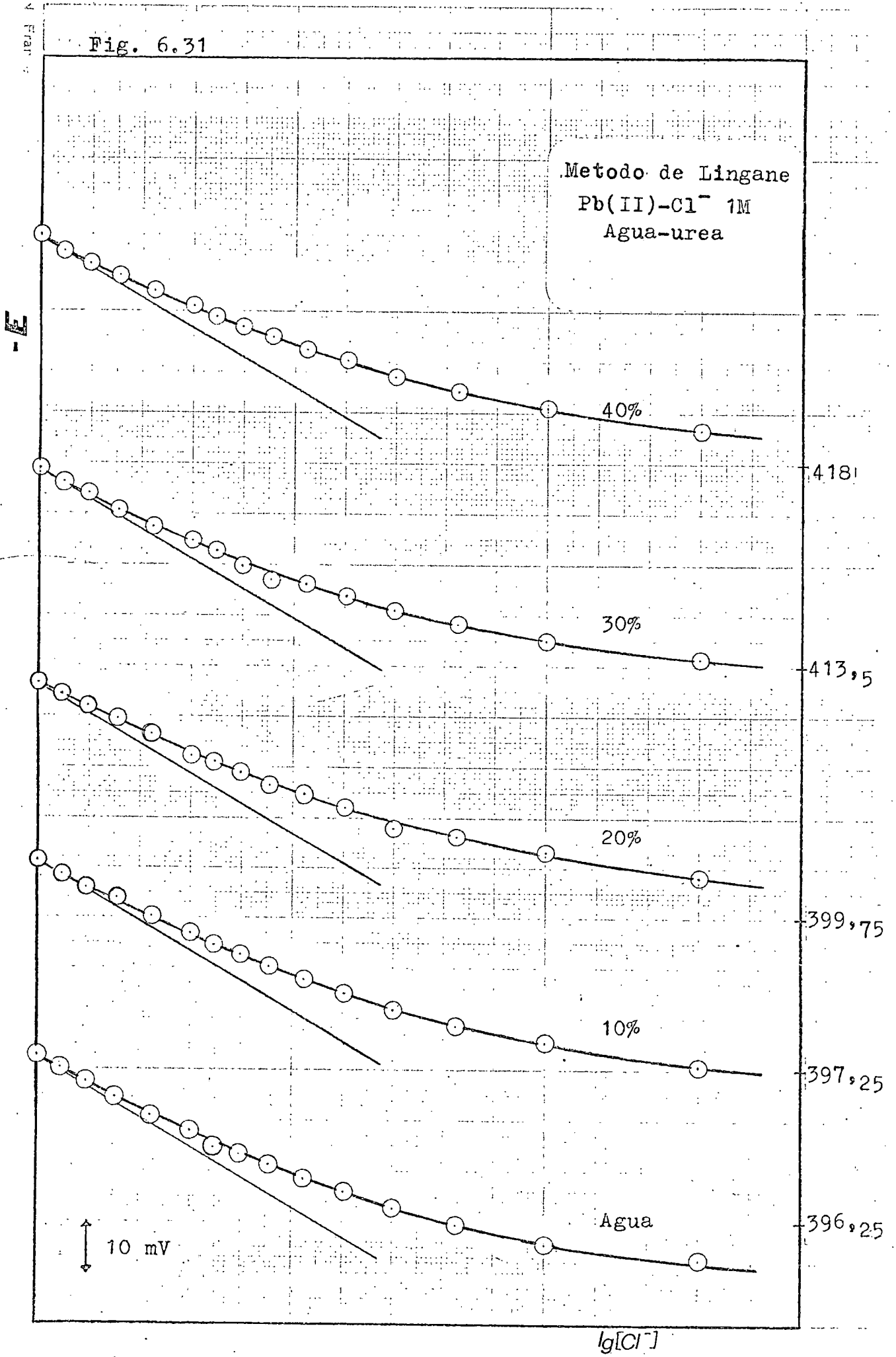




Fig. 6.32

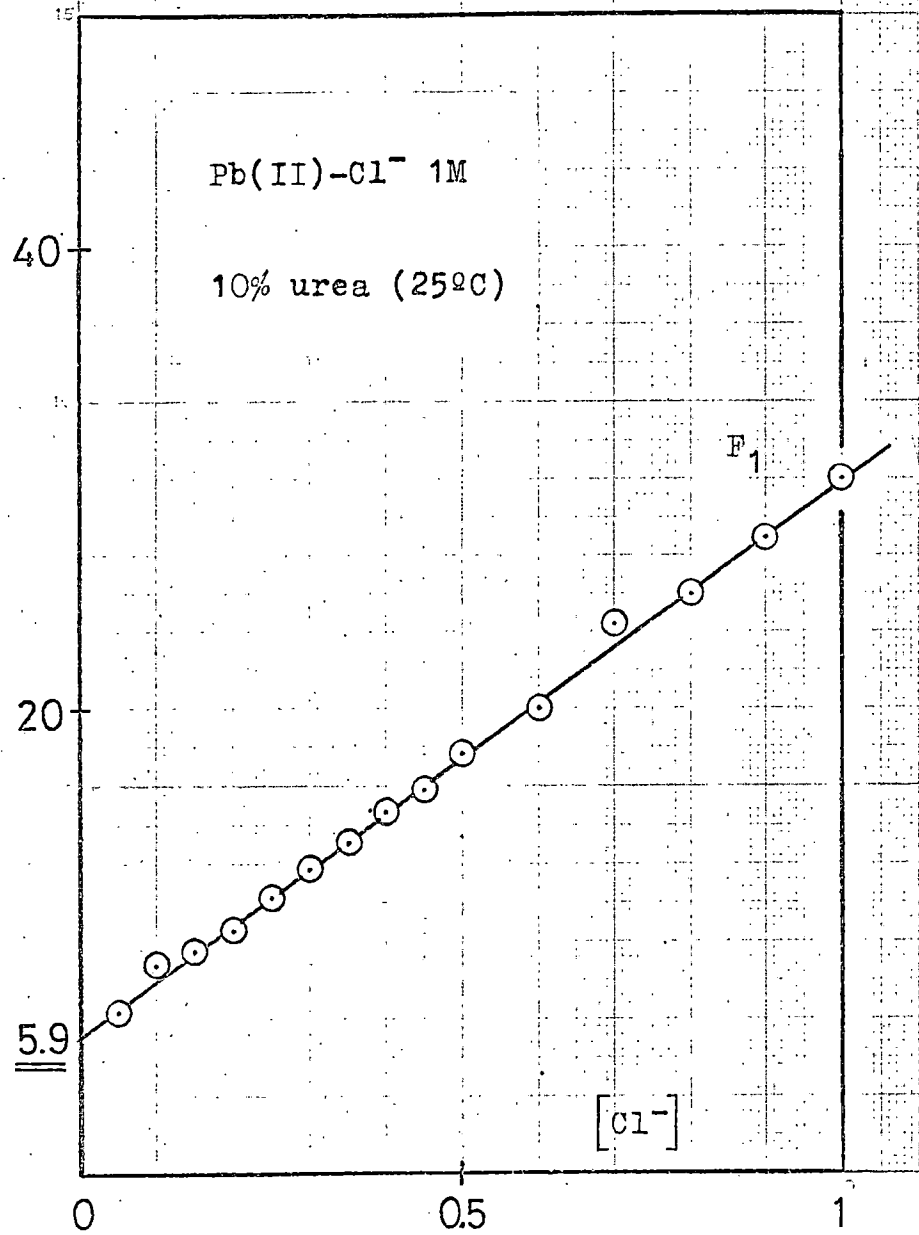


Fig. 6.33

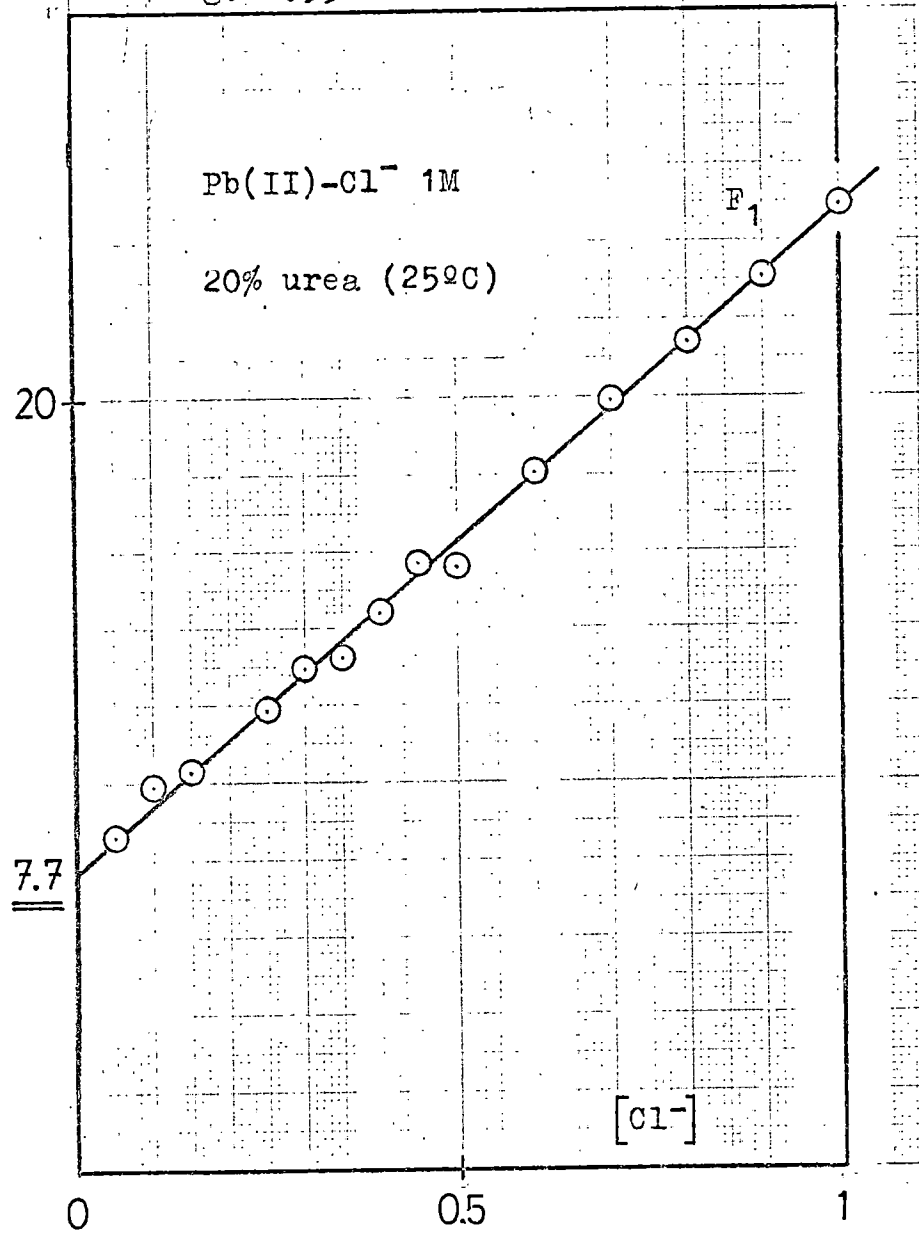


Fig. 6.34

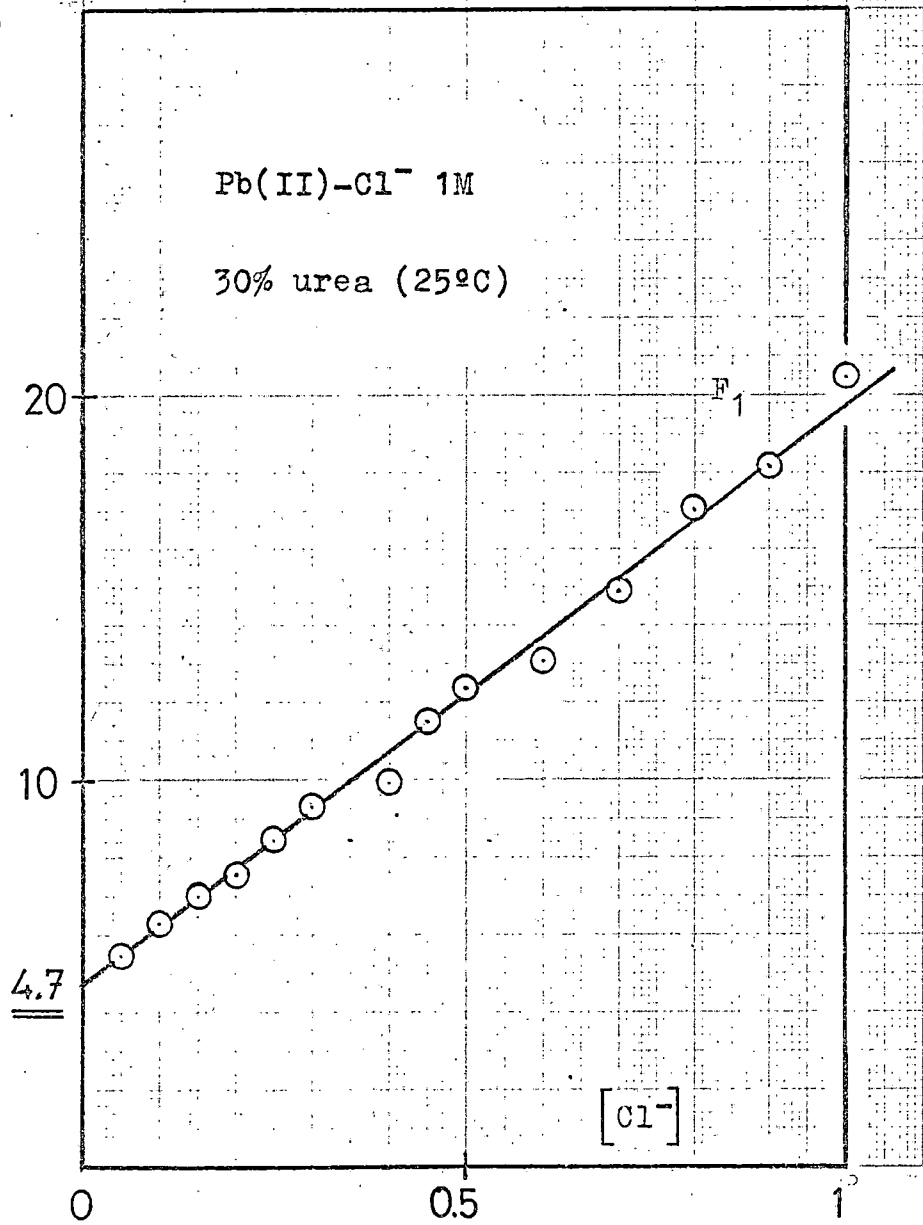


Fig. 6.35

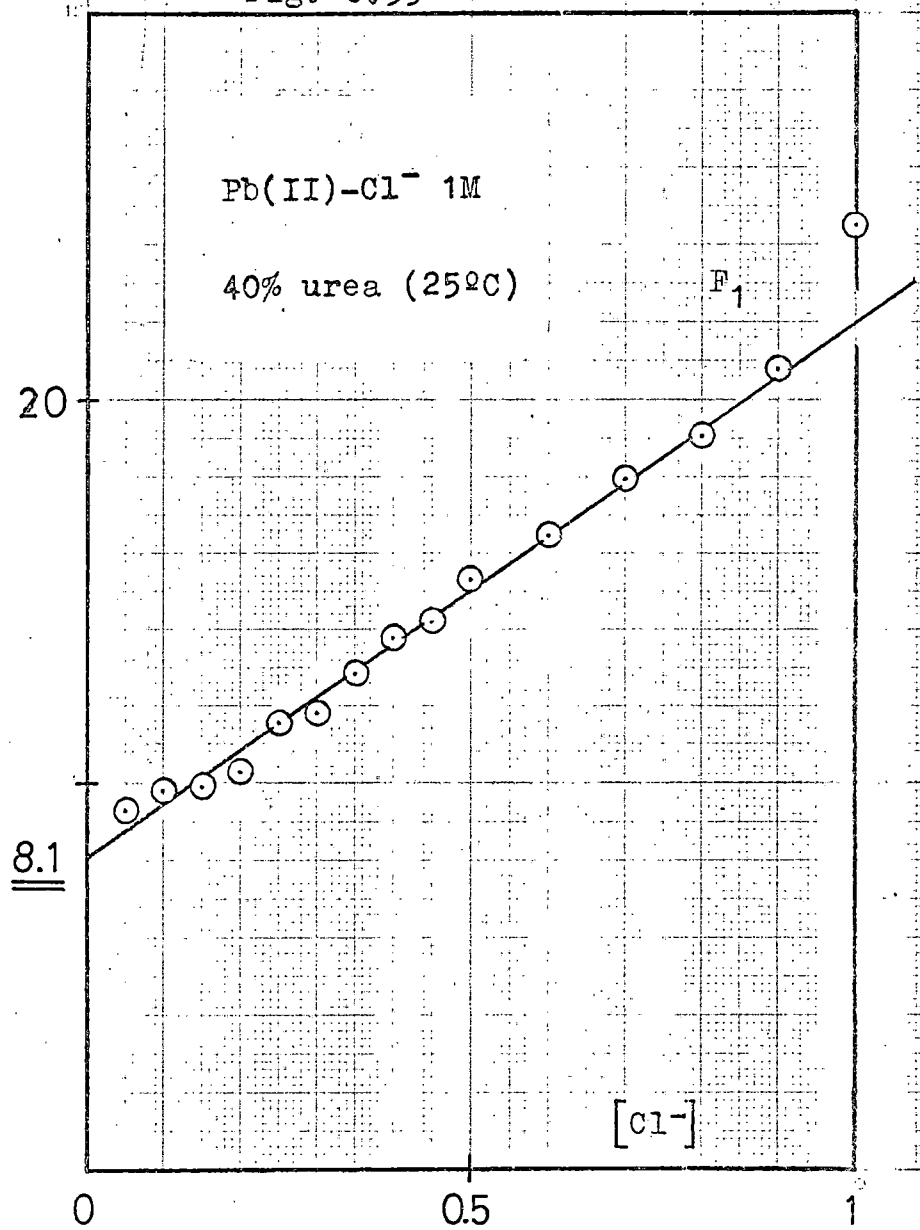


TABLA 6.32

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en medios agua-urea.

% urea	$\beta_1$	$\beta_2$
0	5.8	25.1
10	5,9	24
20	7,7	17,3
30	4,7	15,1
40	8,1	13,8

TABLA 6.33

Constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema  $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$  en medios agua-urea.

% urea	$K_1$	$K_2$
0	5.8	4.3
10	5,9	4,1
20	7,7	2,2
30	4,7	3,2
40	8,1	1,7

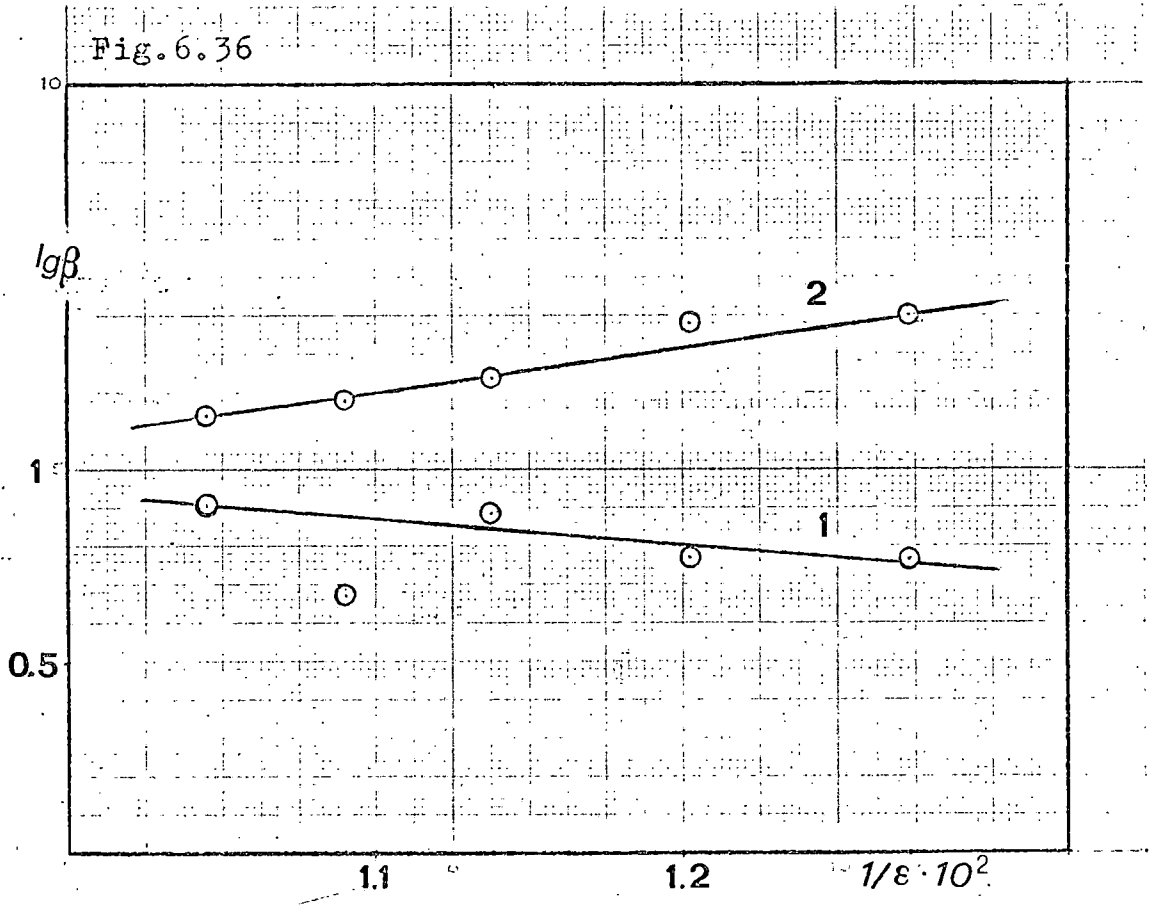


Fig. 6.37

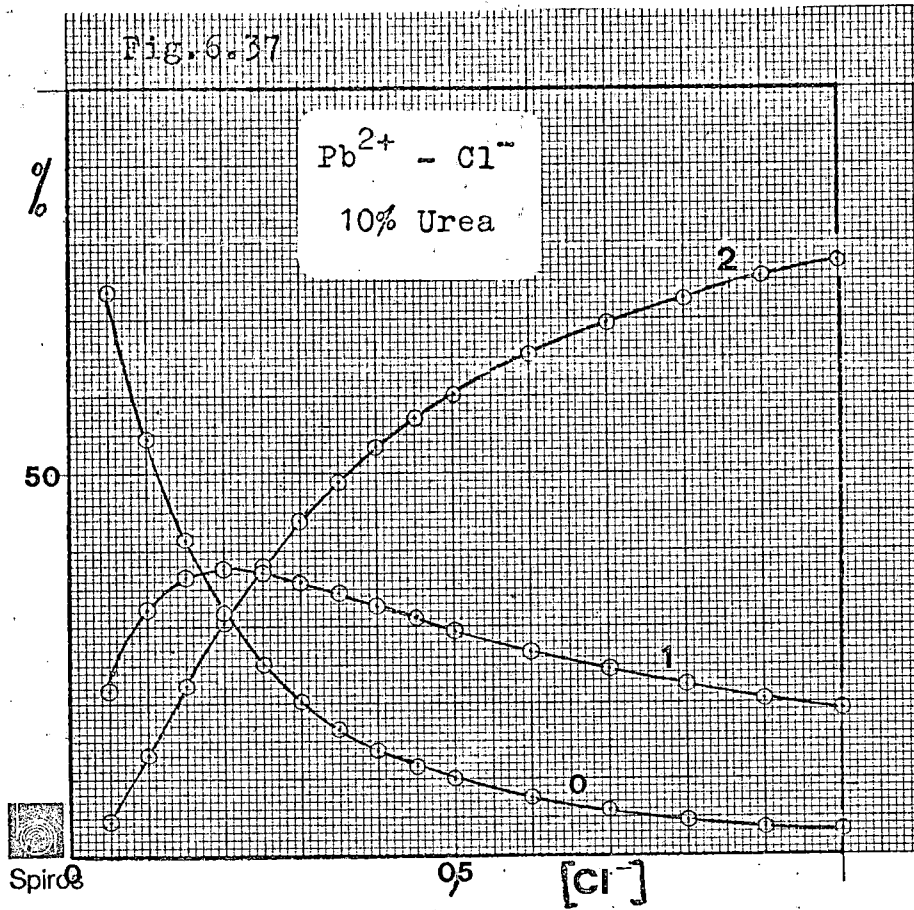
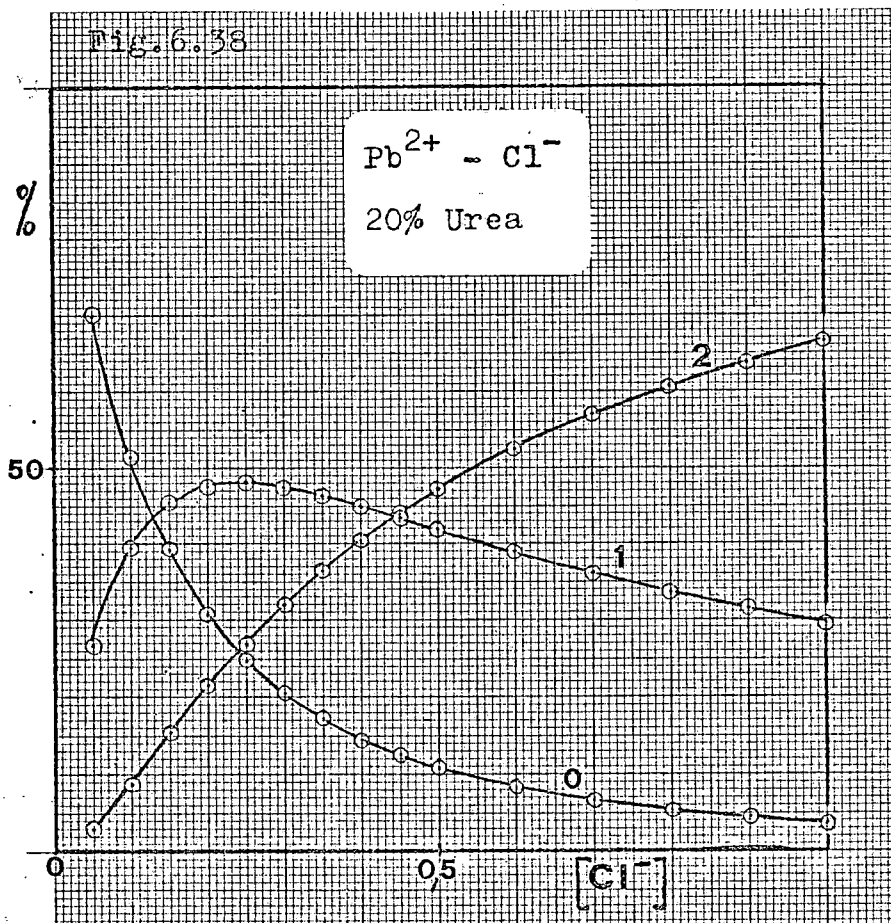
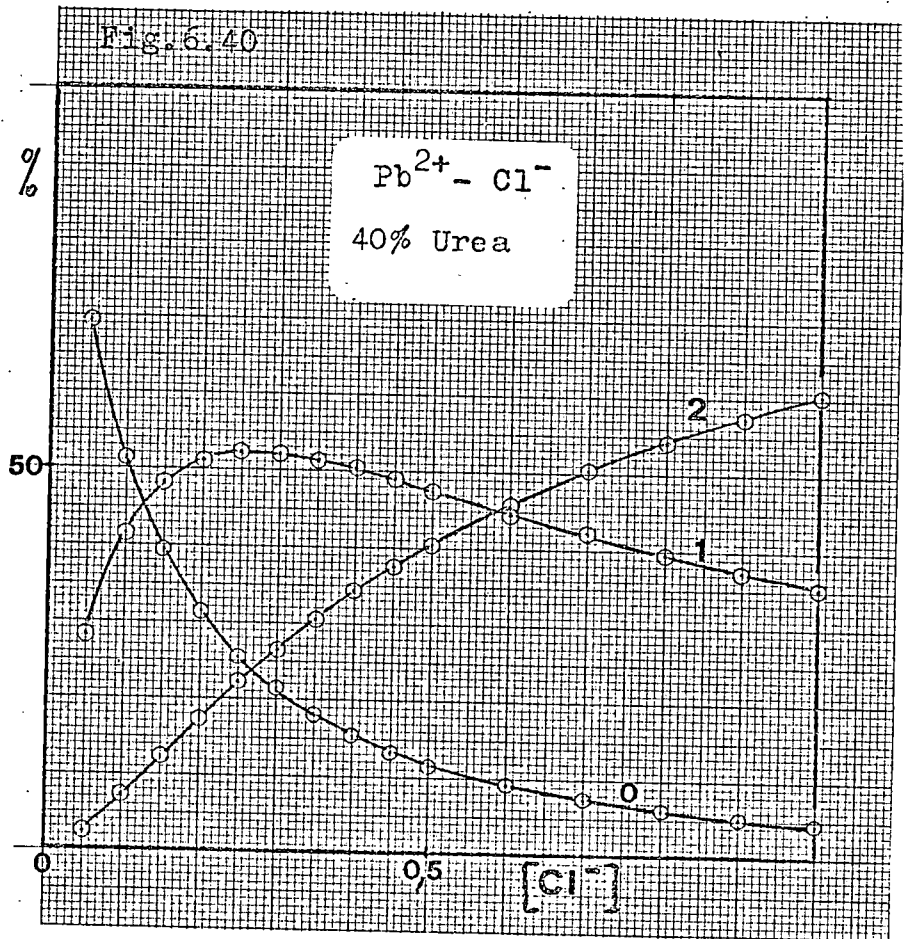
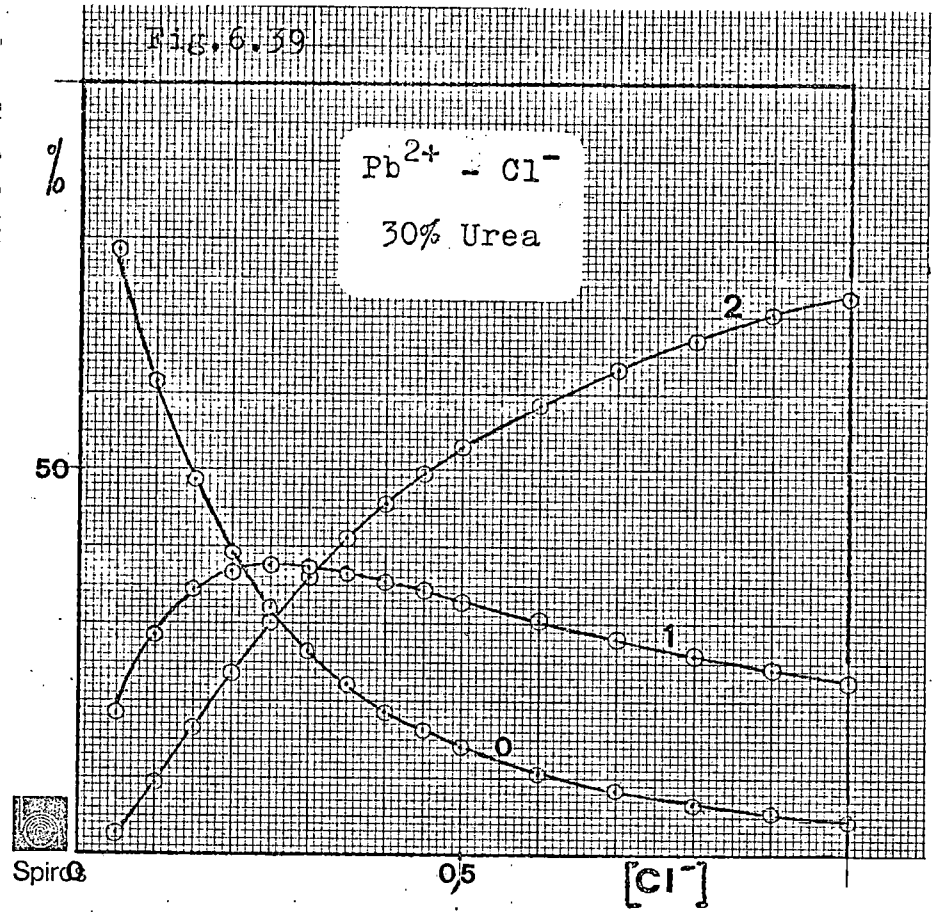


Fig. 6.38



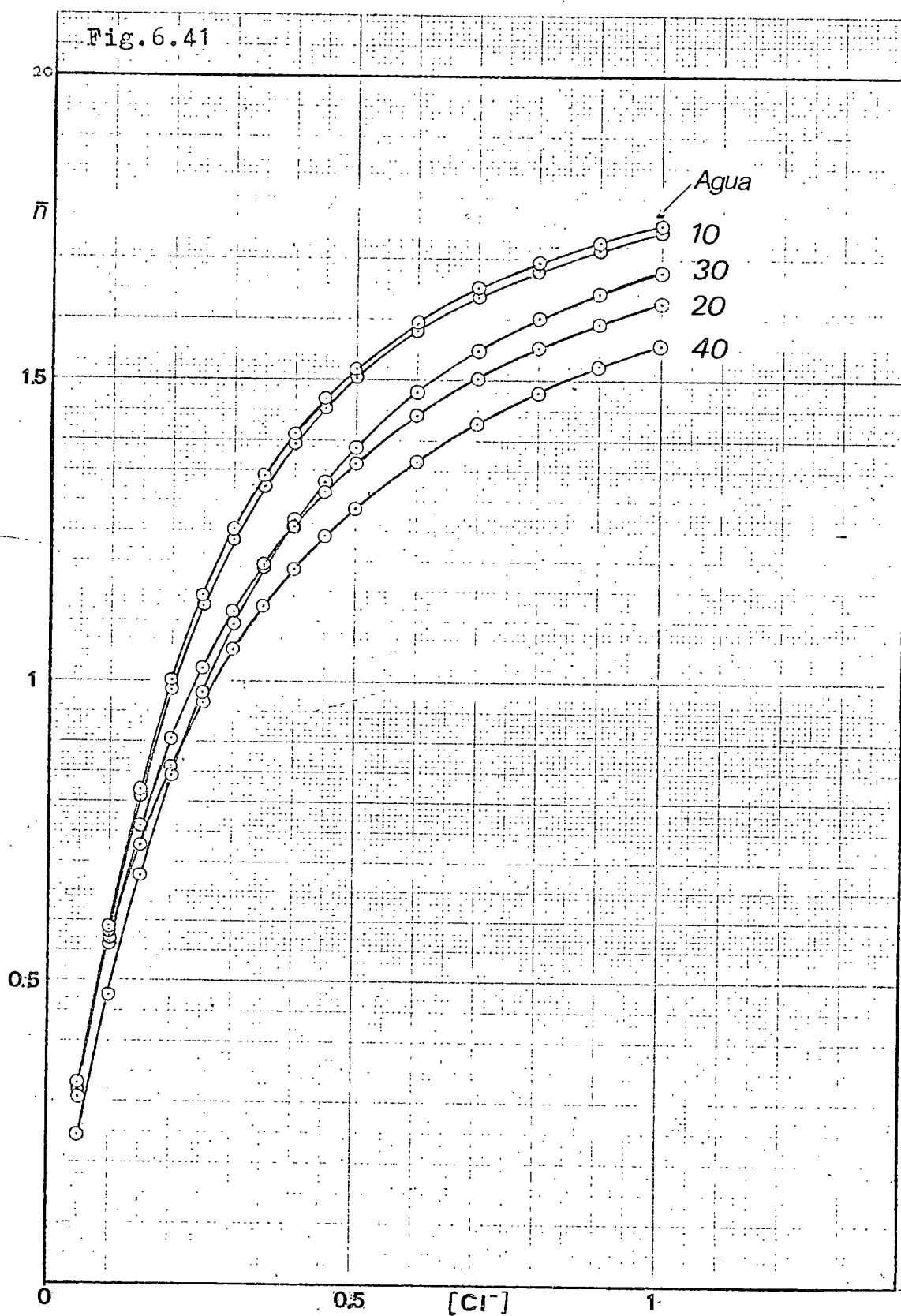


Se deduce evidentemente de tales resultados el efecto desfavorable de la urea sobre la estabilización de formas coordinadas  $\text{Pb(II)-Cl}^-$  con un número elevado de ligandos.

La variación del número medio de ligandos  $\bar{n}$ , con la concentración de  $\text{Cl}^-$  nos da idea de la estabilidad global del sistema y de su cambio con el contenido de urea del medio. En la figura 6.41 exponemos esta dependencia, pudiendo establecer el siguiente orden de estabilidad para  $[\text{Cl}^-] > 0,4\text{M}$ :

agua  $\approx 10\% > 30\% > 20\% > 40\%$

En la tabla 6.33 se detallan los valores de las constantes de formación sucesivas  $K_i$ . Debemos destacar el hecho de que, al igual que en las mezclas agua-etanol, se satisfaga la relación  $K_1 > K_2$ , lo que nos hace pensar que el proceso de complejación está regido únicamente por efectos estadísticos, coulómicos, entrópicos y estéricos.





VII.- SISTEMA Cd(II)-Cl<sup>-</sup>-SCN<sup>-</sup>

No hemos encontrado referencias de estudios precedentes sobre este sistema, por lo que estimamos que la nuestra es la primera aportación en dicho sentido.

El análisis se ha efectuado en medio acuoso y con 30% de etanol, con objeto de poner de manifiesto la influencia del disolvente sobre la estabilización de complejos mixtos. Que sepamos, no se han realizado hasta el momento intentos de este tipo, lo que aumenta el interés de tal investigación.

## 7.1 CONDICIONES DE TRABAJO

La concentración de cadmio ha sido en todos los casos:  $C_{\text{Cd(II)}} = 0,373 \text{ mM}$  y la temperatura en la célula  $25 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ . La fuerza iónica se ajusta con  $\text{NaClO}_4$  a  $\mu = 1,0$ . En las tablas 7.1 y 7.2 figuran las magnitudes capilares.

## 7.2 RESULTADOS Y DISCUSION

Las curvas  $i$ - $E$  resultan bien definidas, con independencia del disolvente y de las concentraciones relativas:  $\text{NaClO}_4$ - $\text{NaSCN}$ - $\text{NaCl}$ . En las figuras 7.1 a 7.4 se muestran diversos polarogramas que ilustran lo expuesto.

### A) ESTUDIO EN MEDIO ACUOSO

#### 7.2.1 Equilibrio de especies coordinadas

Las representaciones de  $\log [(i_d - i)/i]$  vs.  $E$  revelan que la descarga tiene lugar a través de un proceso bielectrónico reversible. A partir de ellas se han obtenido directamente los valores de los potenciales de

Fig. 7.1

Ca(II)-Cl<sup>-</sup>-SCN<sup>-</sup> Agua

0,20

[SCN<sup>-</sup>] = 0,30 [Cl<sup>-</sup>] = 0,00

0,35

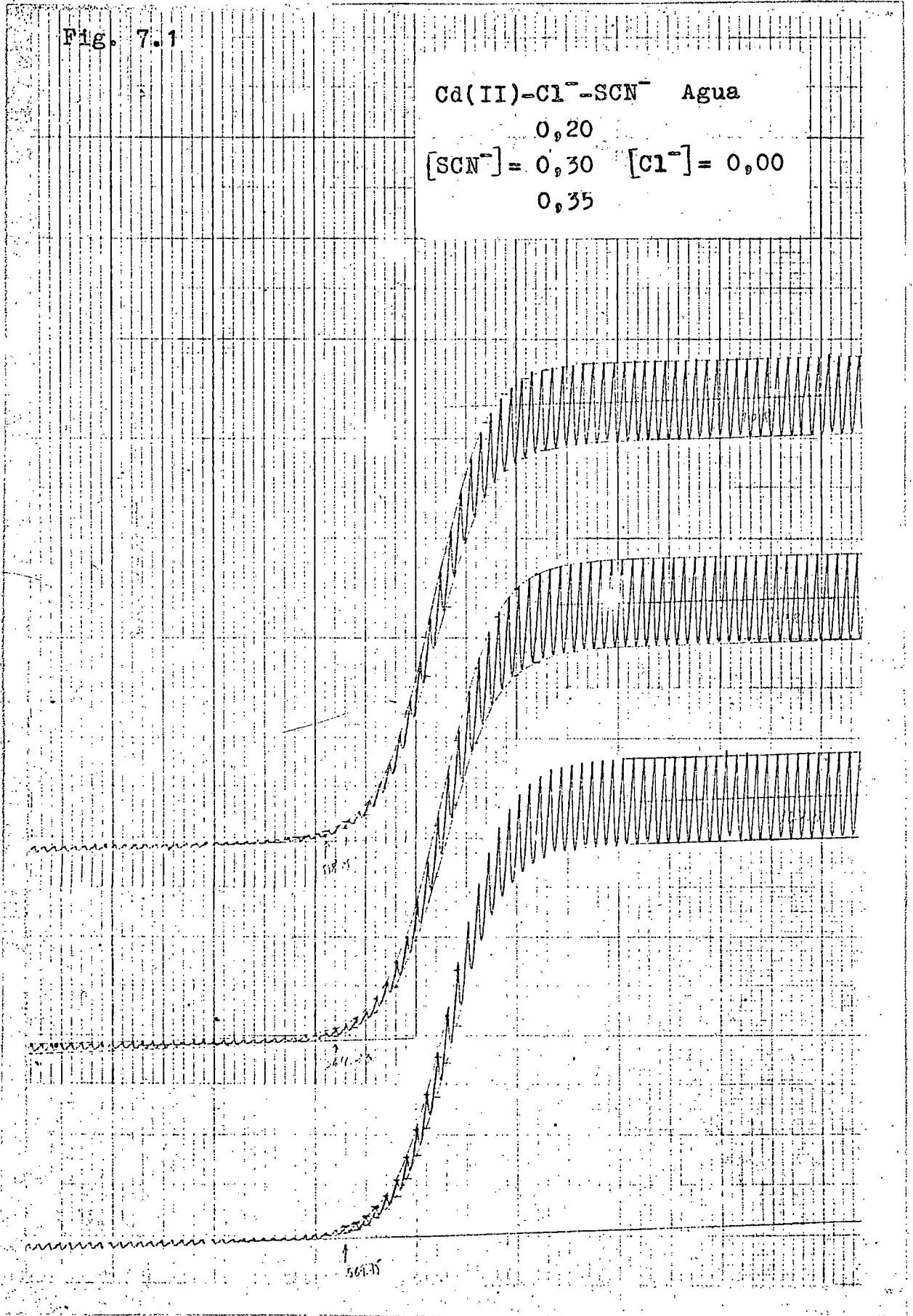


Fig. 7.2

Cd(II)-Cl<sup>-</sup>-SCN<sup>-</sup> Agua  
0,20                    0,80  
[SCN<sup>-</sup>] = 0,30    [Cl<sup>-</sup>] = 0,70  
0,35                    0,65

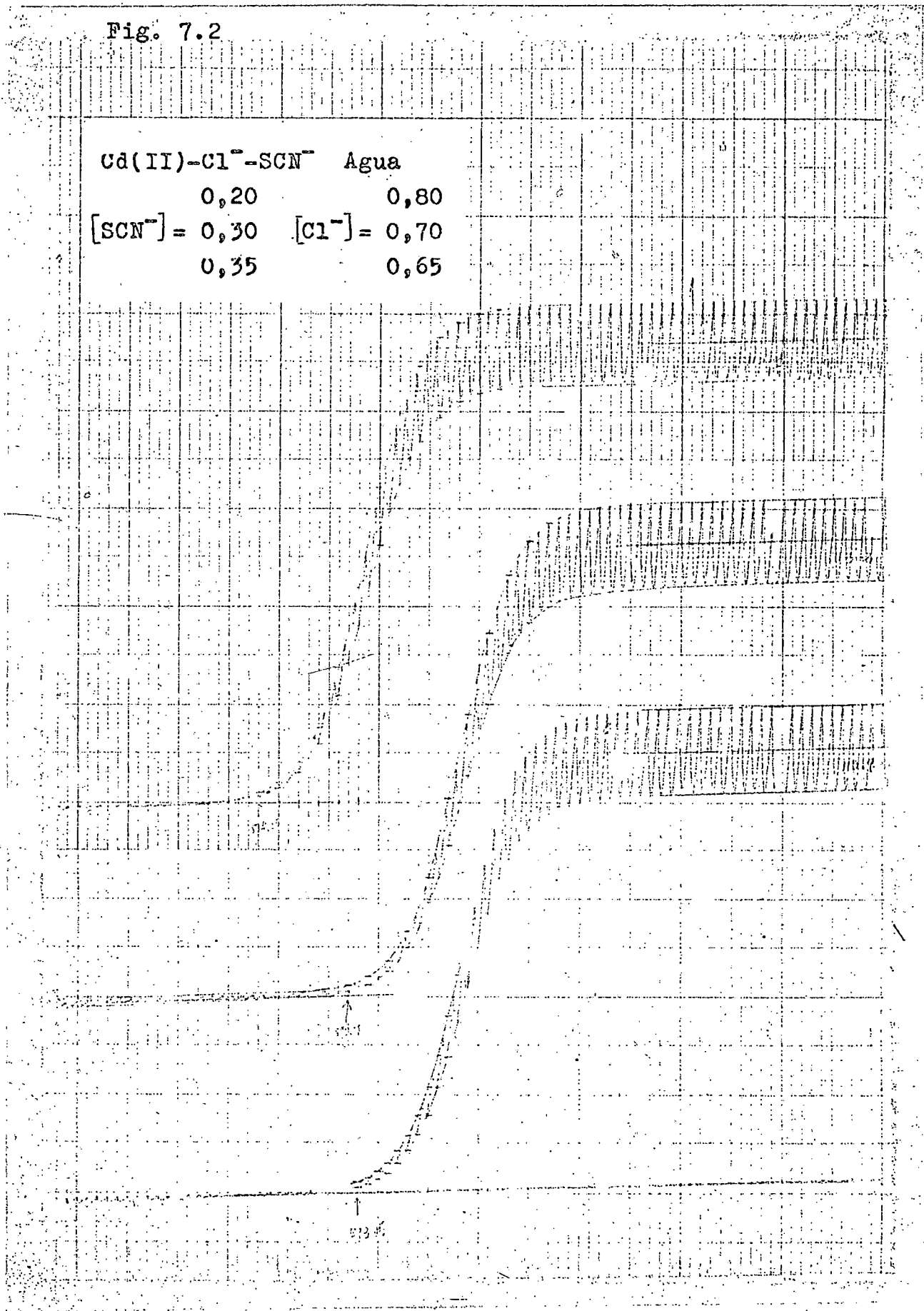


Fig. 7.3

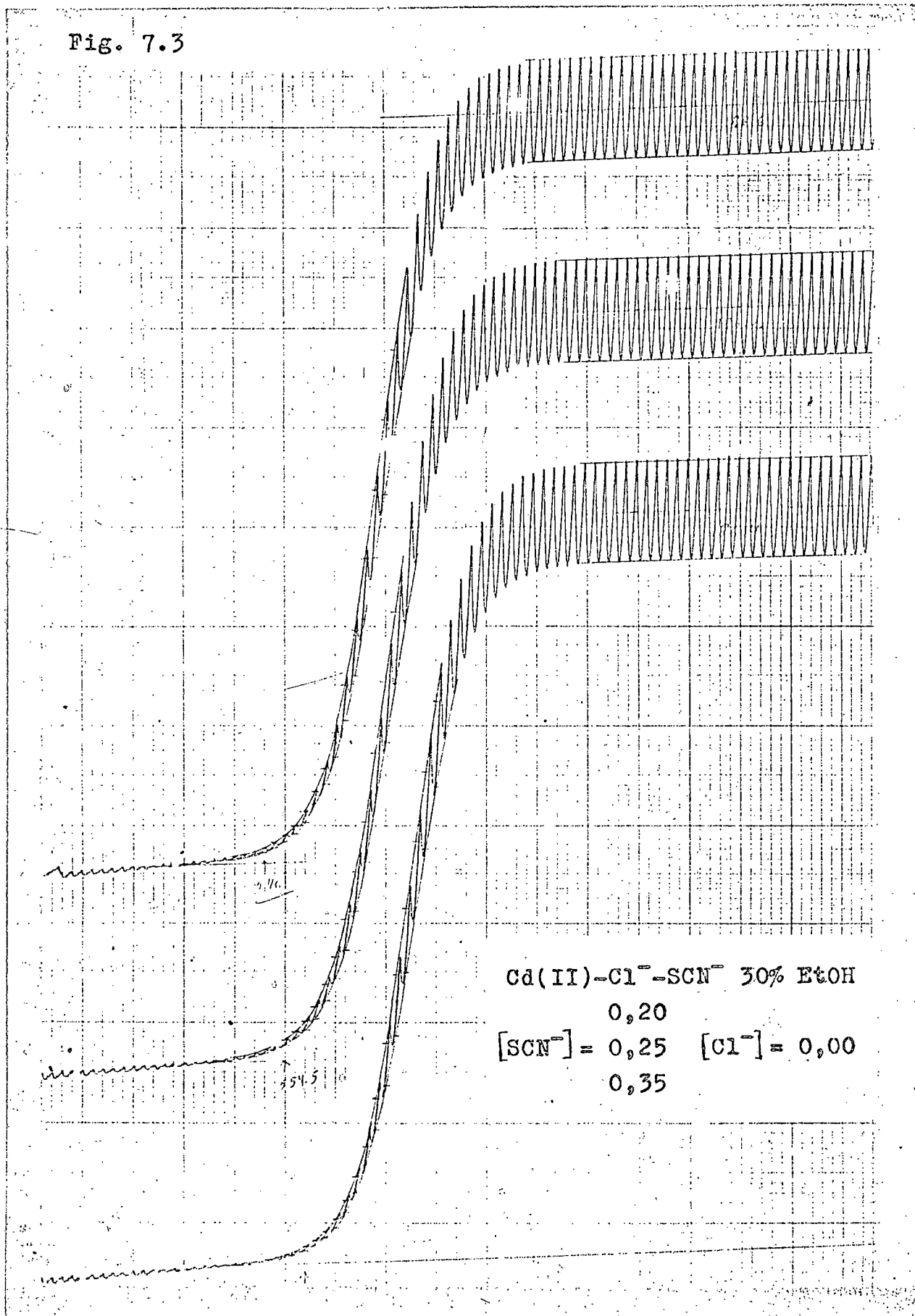


Fig. 7.4

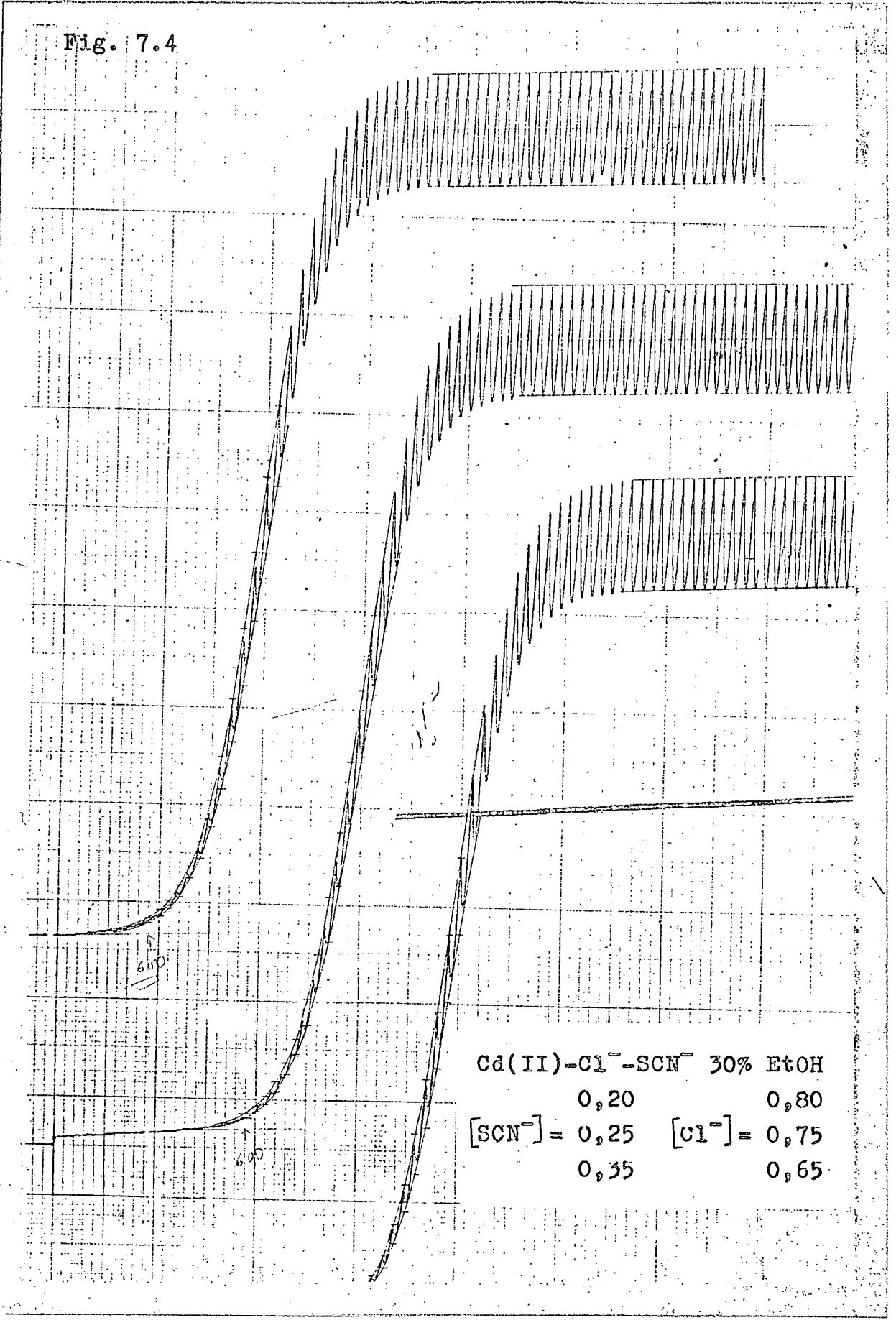


TABLA 7.1

Características capilares del sistema  $\text{Cd(II)-Cl}^- \text{-SCN}^-$  en agua.

$[\text{SCN}^-]$	m (mg/seg)	$\tau$ (seg)
0,00	1,764	3,02
0,20	1,787	3,02
0,30	1,784	3,03
0,35	1,770	3,03

TABLA 7.2

Características capilares del sistema  $\text{Cd(II)-Cl}^- \text{-SCN}^-$  en 30% EtOH.

$[\text{SCN}^-]$	m (mg/seg)	$\tau$ (seg)
0,00	1,796	3,02
0,20	1,770	3,04
0,25	1,777	3,03
0,35	1,793	3,02

semionda reversibles,  $E_{\frac{1}{2}}^r$ .

Para la determinación de las constantes de estabilidad de las especies coordinadas  $\text{Cd(II)-Cl}^-$ , hemos aplicado el método de De Ford y Hume, tabla 7.3. En la figura 7.5 podemos observar que la función  $F_1$  es una línea recta bien definida, lo que nos indica la presencia en el medio de los complejos  $[\text{CdCl}]^+$  y  $\text{CdCl}_2$ , cuyas constantes de estabilidad son respectivamente  $\beta_1 = 15,7$  y  $\beta_2 = 90$ . Puesto que en medio acuoso, como ya vimos anteriormente, el  $\text{Cd(II)}$  forma con los iones tiocianato complejos con 1, 2 y 3 ligandos, resulta lógico esperar que la función  $F_{00}$ , tablas 7.4, 7.5 y 7.6, manifieste el siguiente desarrollo:

$$F_{00} = \{1 + \beta_{01}[\text{SCN}^-] + \beta_{02}[\text{SCN}^-]^2 + \beta_{03}[\text{SCN}^-]^3\}[\text{Cl}^-]^0 + \\ + \{ \beta_{10} + \beta_{11}[\text{SCN}^-] + \beta_{12}[\text{SCN}^-]^2 \}[\text{Cl}^-] + \\ + \{ \beta_{20} + \beta_{21}[\text{SCN}^-] \}[\text{Cl}^-]^2 \quad (1)$$

$$\text{es decir: } F_{00} = A + B[\text{Cl}^-] + C[\text{Cl}^-]^2 \quad (2)$$

siendo

$$A = 1 + \beta_{01}[\text{SCN}^-] + \beta_{02}[\text{SCN}^-]^2 + \beta_{03}[\text{SCN}^-]^3$$

$$B = \beta_{10} + \beta_{11}[\text{SCN}^-] + \beta_{12}[\text{SCN}^-]^2$$

$$C = \beta_{20} + \beta_{21}[\text{SCN}^-]$$

Partiendo de esta consideración, al representar

la función  $F_{10} = \frac{F_{00} - A}{[\text{Cl}^-]}$  frente a  $[\text{Cl}^-]$  se obtendrá una recta, de cuya ordenada en el origen puede dedu-



TABLA 7.3

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en medio acuoso. Método de De Ford y Hume.

[SCN <sup>-</sup> ]	-E <sub>1/2</sub> <sup>F</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>
0,00	579,25	110,1		
0,05	589,25	111,7	2,1469	22,938
0,10	596,75	111,7	3,8492	28,492
0,15	601	112,4	5,3300	28,867
0,20	606	113,8	7,7625	33,803
0,25	610,5	114,3	10,971	39,883
0,30	614,25	115,2	14,575	45,250
0,35	616	114,6	16,790	45,113
0,40	619	115,1	21,114	50,285
0,45	622	115,6	26,553	56,784
0,50	624,25	117,4	31,151	60,302
0,60	628,25	116,1	43,007	70,011
0,70	631,75	117,6	55,756	78,222
0,80	634,75	118,1	70,124	86,405
0,90	638,25	118,1	92,086	101,21
1,00	640,25	118,1	107,60	106,60

Fig.7.5

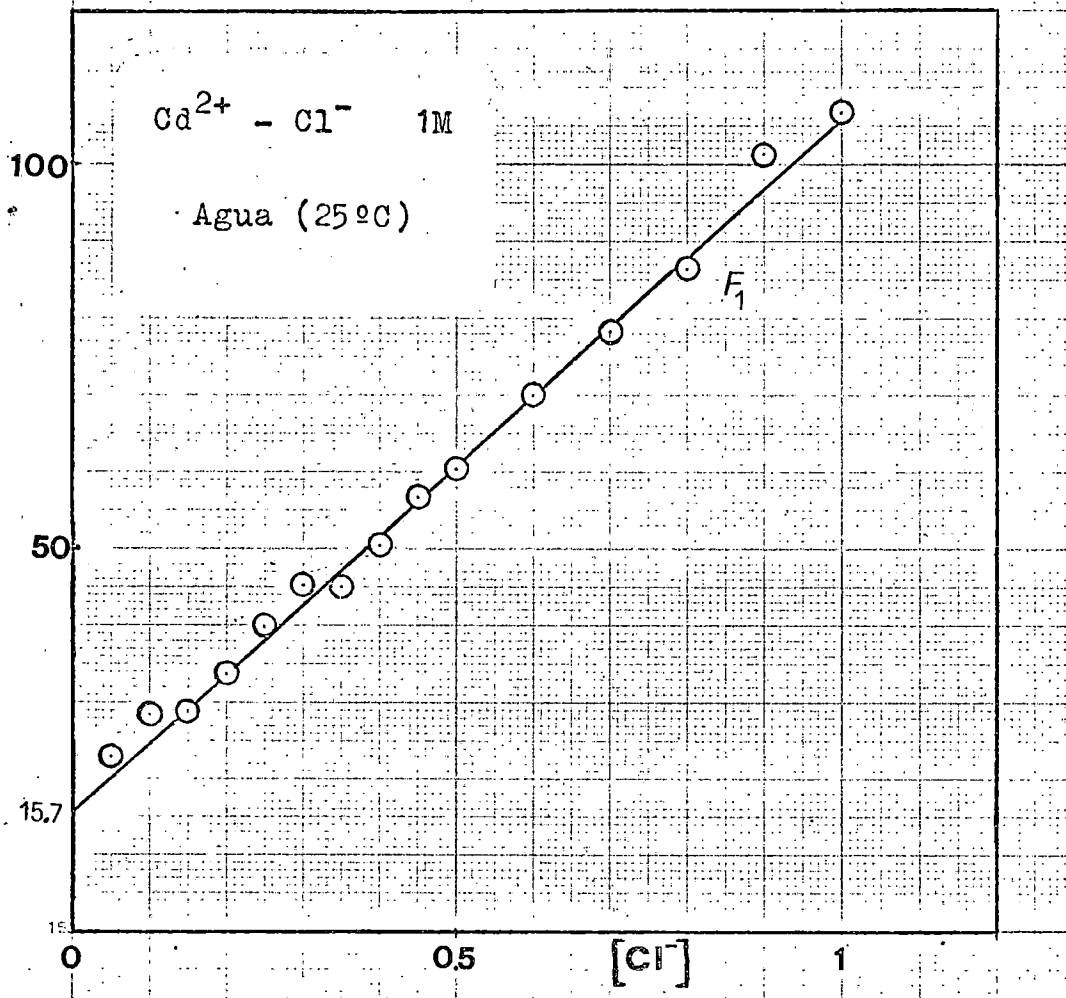


TABLA 7.4

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medio acuoso y [SCN<sup>-</sup>]=0,20 M. Método de Schaap y McMasters.- Características de la reducción del Cd<sup>2+</sup> en NaClO<sub>4</sub> 1M:  $-E_{\frac{1}{2}}^r=579,25\text{mV}$  ;  $\bar{I}_d=109,3$  div.

[Cl <sup>-</sup> ]	$E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	$\bar{I}_d$ (div)	F <sub>00</sub>	F <sub>10</sub>
0,04	31,75	109,4	11,830	55,760
0,08	34,75	109,6	14,915	66,438
0,12	37	110,9	17,562	66,351
0,16	40	112,2	21,925	77,031
0,20	41,75	112,9	24,969	76,845
0,24	43,75	112	29,410	82,541
0,28	46,25	112,8	35,475	92,410
0,32	47,5	112,2	39,309	92,842
0,36	48,75	112,3	43,288	93,578
0,40	50,5	113,6	49,038	98,595
0,48	53,25	112,4	61,393	107,90
0,56	56	114,6	74,588	116,05
0,64	58,5	114	91,090	127,33
0,72	60,75	114,6	107,96	136,61
0,80	62,5	115	123,28	142,11

TABLA 7.5

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medio acuoso y SCN<sup>-</sup> = 0,30M. Método de Schaap y McMasters.- Características de la reducción del Cd<sup>2+</sup> en NaClO<sub>4</sub> 1M:  $-E_{\frac{1}{2}}^R = 579,25 \text{ mV}$ ;  $\bar{I}_d = 110,1 \text{ div.}$

[Cl <sup>-</sup> ]	$E_{\frac{1}{2}}^R$ (mV)	$\bar{I}_d$ (div)	F <sub>00</sub>	F <sub>10</sub>
0,035	39,75	109	22,296	94,161
0,070	41,75	108,8	26,100	101,42
0,105	43	109,5	28,583	91,266
0,140	45,5	110	34,566	111,19
0,175	47,75	110,4	41,034	125,91
0,210	48	111	41,614	107,68
0,245	50,25	110,6	49,759	125,55
0,280	51,25	110,6	54,844	128,02
0,315	52,75	111,1	60,177	130,72
0,350	54,5	111,2	68,406	141,16
0,420	57,75	112,8	87,474	163,03
0,490	58,75	111,7	95,486	156,09
0,560	61,25	112,8	114,87	171,20
0,630	62,75	113,2	128,64	174,03
0,700	66	112,9	166,11	210,16

TABLA 7.6

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en medio acuoso y SCN<sup>-</sup> = 0,35M. Método de Schaap y Mc.Masters.-Características de la reducción del Cd<sup>2+</sup> en NaClO<sub>4</sub> 1M: -E<sub>1/2</sub><sup>R</sup> = 579,25 mV ;  $\bar{i}_d$  = 110,1 div.

Cl <sup>-</sup>	E <sub>1/2</sub> <sup>R</sup> (mV)	$\bar{i}_d$ (div)	F <sub>00</sub>	F <sub>10</sub>
0,0325	43,25	108,2	29,495	122,92
0,0650	44,75	108,5	33,056	116,25
0,0975	46	108,8	36,334	111,12
0,1300	48	109	42,377	129,83
0,1625	49,5	109,9	47,236	133,76
0,1950	51	110,6	52,751	139,75
0,2275	52,25	110	58,459	144,87
0,2600	53,5	110,2	64,316	149,29
0,2925	54,75	110,2	70,889	155,18
0,3250	56	110,5	77,922	161,30
0,3900	57,75	110,3	89,456	163,99
0,4550	60	110,5	106,39	177,77
0,5200	61,75	110,5	121,91	185,41
0,5850	63,75	111	141,81	198,82
0,6500	65	111,1	156,16	201,02

cirse el valor de B y de la pendiente el valor de C. Las gráficas 7.6 a 7.8 muestran la comprobación experimental de dicha dependencia. En la tabla 7.7 se resumen los valores obtenidos de A, B y C.

TABLA 7.7

Sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub>

[SCN <sup>-</sup> ]	A	B	C
0,20	9,6	56,2	108,5
0,30	19	91	137
0,35	25,5	112	144,6

Dichos resultados permiten desarrollar los siguientes cálculos y comentarios:

- a) En el estudio del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup> encontramos:  $\beta_{01} = 19$ ,  $\beta_{02} = 89$  y  $\beta_{03} = 183$ . Los datos de A están en muy buen acuerdo con los calculados a partir de estas constantes de estabilidad: 9,8, 19,7 y 26,5.

Admitiendo que  $\beta_{01} = 19$ , los valores de  $\beta_{02}$  y  $\beta_{03}$  que se obtienen, aplicando el método de De Ford y Hume a los datos de A (tabla 7.7) son  $\beta_{02} = 86$  y  $\beta_{03} = 171$ , en buena concordancia con los encontrados en el análisis del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup>.

- b) Los valores de B, apreciablemente superiores a  $\beta_{10} = 15,7$ , ponen de manifiesto la existencia de complejos mixtos. De no existir el complejo  $[\text{CdCl}(\text{SCN})_3]^{2-}$ , o superiores

Fig.7.6

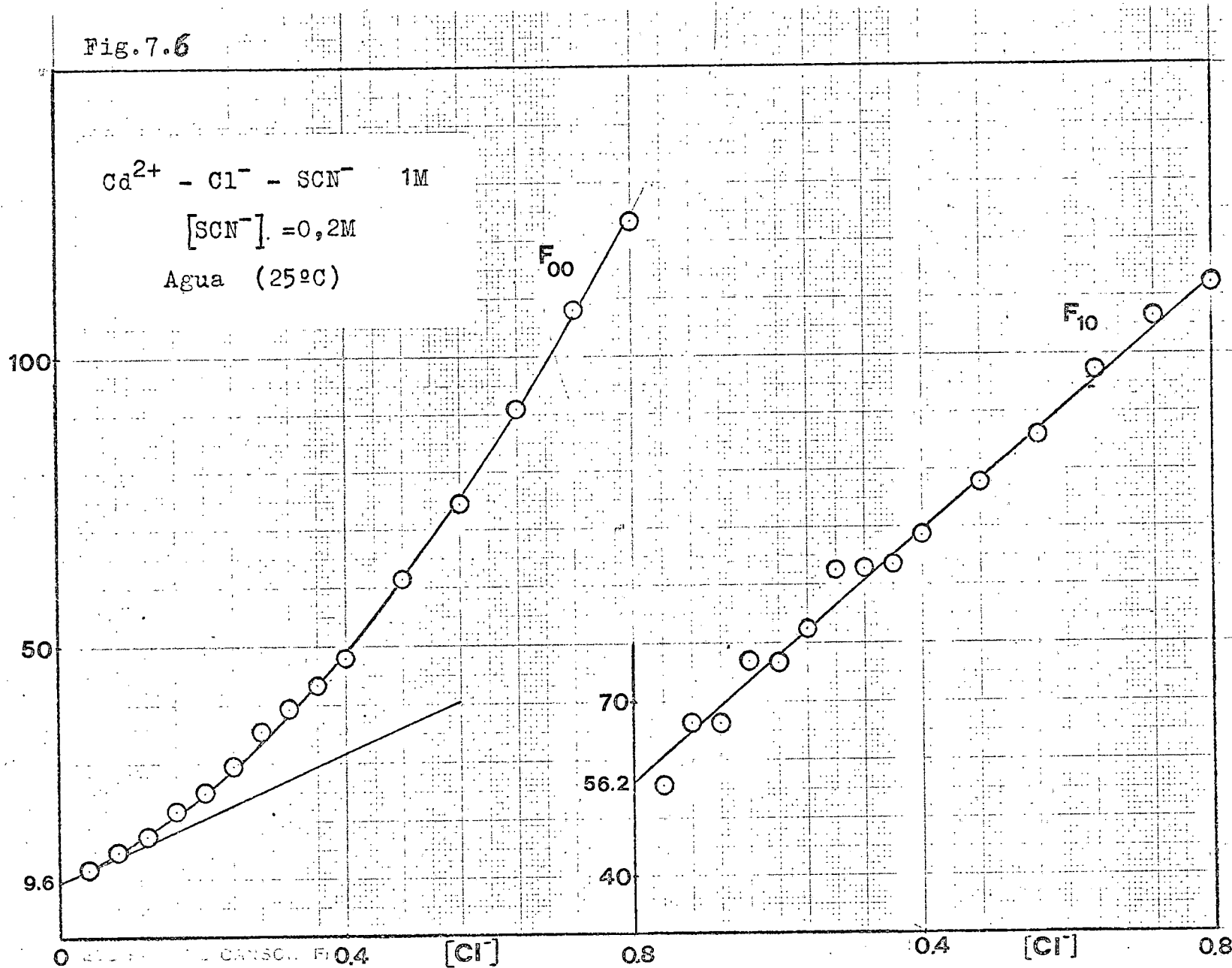


Fig.7.7

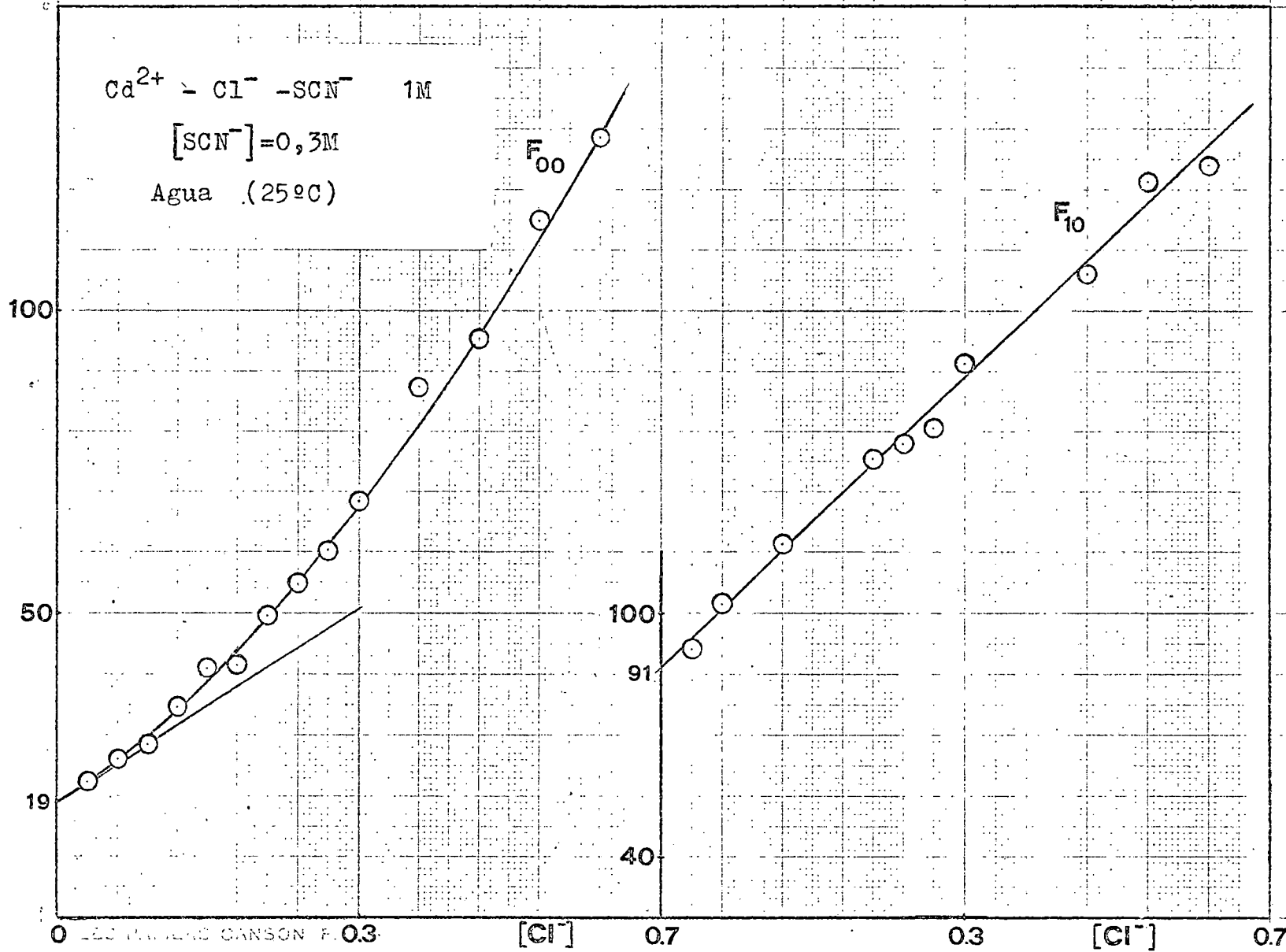
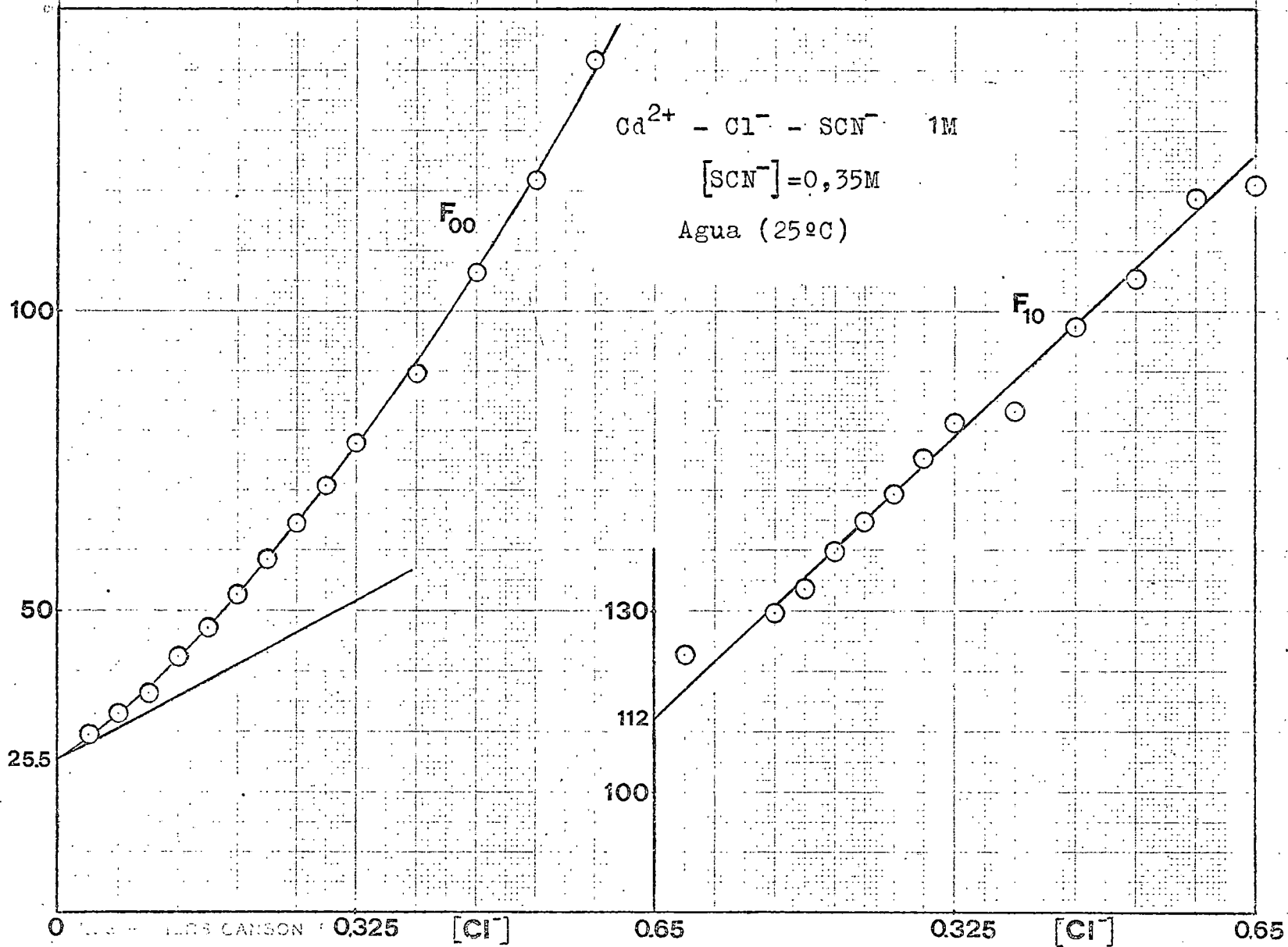




Fig.7.8



$$B = \beta_{10} + \beta_{11}[\text{SCN}^-] + \beta_{12}[\text{SCN}^-]^2$$

La representación de la función  $\frac{B - \beta_{10}}{[\text{SCN}^-]}$  vs.  $[\text{SCN}^-]$  debe definir una línea recta, de ordenada en el origen  $\beta_{11}$  y pendiente  $\beta_{12}$ . En la figura 7.9 se recoge esta relación, de la que se obtiene:  $\beta_{11} = 106$  y  $\beta_{12} = 484$ .

También pueden obtenerse  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$  resolviendo analítica ó gráficamente las ecuaciones:

$$15,7 + \beta_{11} \cdot 0,20 + \beta_{12} \cdot 0,20^2 = 56,2$$

$$15,7 + \beta_{11} \cdot 0,30 + \beta_{12} \cdot 0,30^2 = 91$$

$$15,7 + \beta_{11} \cdot 0,35 + \beta_{12} \cdot 0,35^2 = 112$$

- c) Si tenemos en cuenta que el complejo  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2]^{2-}$  tiene pocas posibilidades de existencia, C viene dado, de acuerdo con (1), por:

$$C = \beta_{20} + \beta_{21}[\text{SCN}^-] \quad (3)$$

Resolviendo la ecuación (3) para los diferentes estudios, se obtiene:

$$[\text{SCN}^-] = 0,20 \text{ M} \dots\dots\dots \beta_{21} = 92,5$$

$$[\text{SCN}^-] = 0,30 \text{ M} \dots\dots\dots \beta_{21} = 156,7$$

$$[\text{SCN}^-] = 0,35 \text{ M} \dots\dots\dots \beta_{21} = 156$$

tomando en definitiva como valor de la constante de estabilidad del complejo  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2\text{SCN}]^-$ ,  $\beta_{21} = 156$ .

En la figura 7.10 se ha representado C frente a la  $[\text{SCN}^-]$ . De la pendiente de la recta se obtiene

Fig.7.9

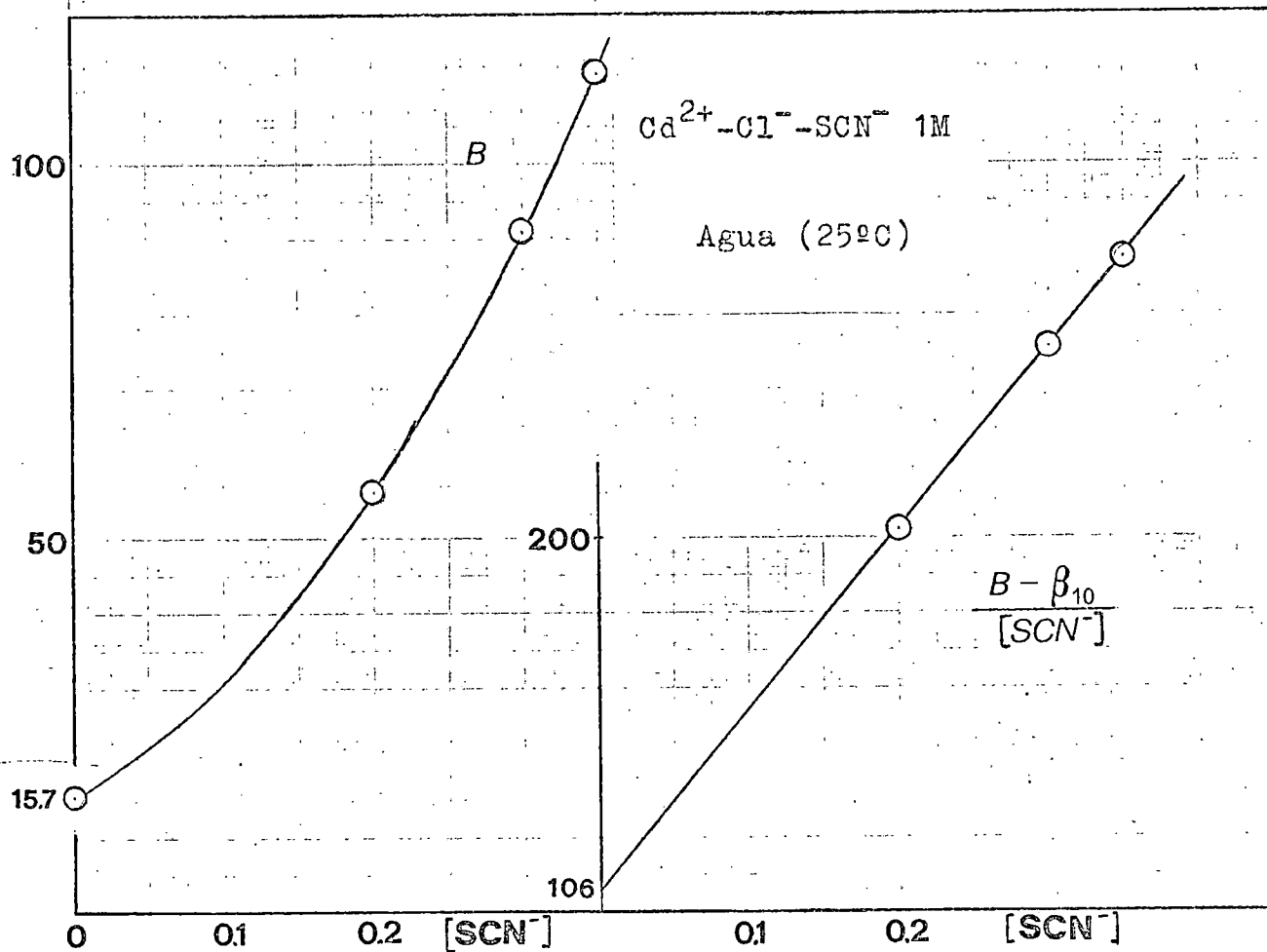
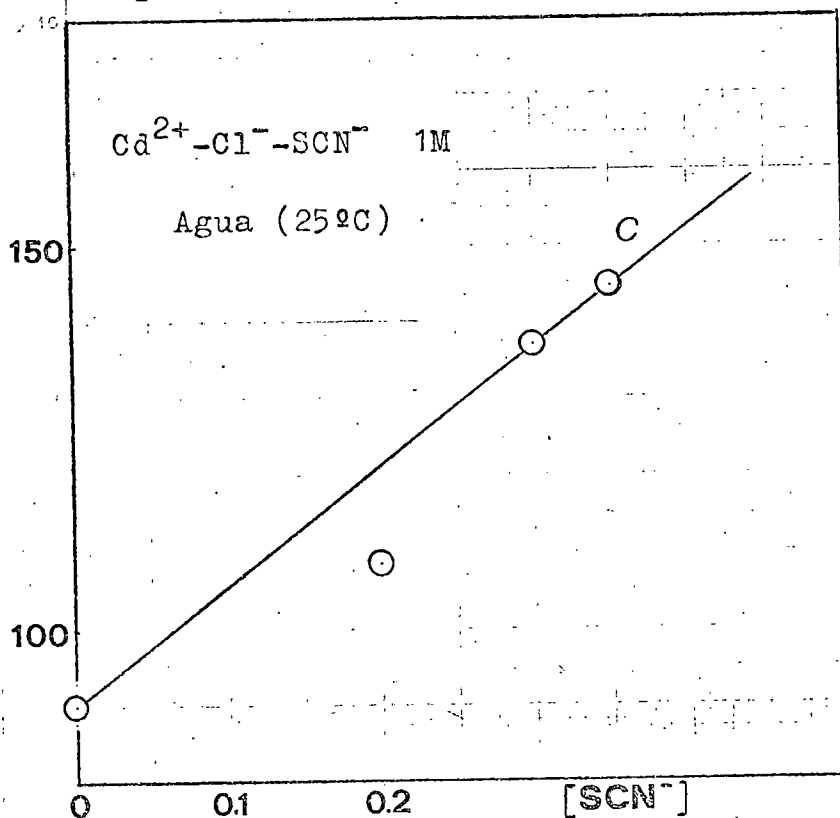


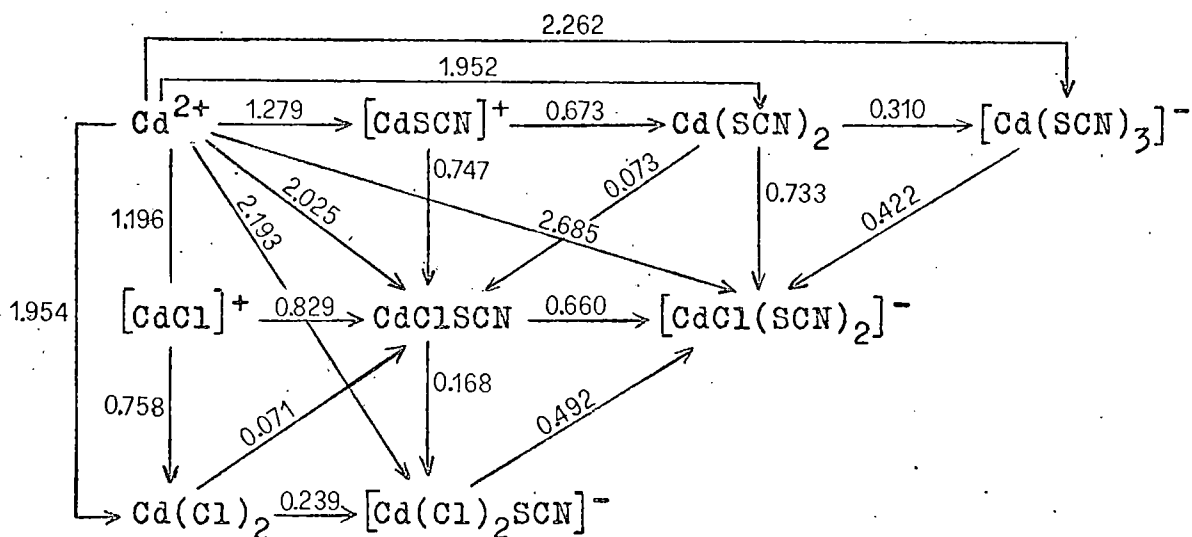
Fig.7.10



tambien  $\beta_{21} = 156$ .

En el esquema de la figura 7.11 se resumen, expresadas en forma logarítmica, las constantes de estabilidad de los complejos Cd(II)-Cl<sup>-</sup>-SCN<sup>-</sup> existentes en medio acuoso.

Figura 7.11



En las figuras 7.12 a 7.14 se muestran las distribuciones porcentuales de las diferentes especies. Como es lógico, en todas ellas, la participación de las especies  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $[\text{CdSCN}]^+$ ,  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  y  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-$  disminuye con la concentración de Cl<sup>-</sup>. Únicamente los complejos  $\text{CdCl}_2$  y  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2\text{SCN}]^-$  incrementan al aumentar [Cl<sup>-</sup>] en todo el rango estudiado. Debe asimismo destacarse el notable incremento de  $[\text{CdCl}(\text{SCN})_2]^-$  con la concentración de tiocianato, así como el descenso de la representación en el equilibrio de la especie  $\text{CdCl}_2$ .

La variación de los números medios de ligandos  $\bar{n}_{\text{Cl}^-}$  y  $\bar{n}_{\text{SCN}^-}$  se ha representado en la gráfica 7.15. Como era de esperar,  $\bar{n}_{\text{SCN}^-}$  disminuye con la concentración de Cl<sup>-</sup> dada la competencia entre ambos iones.

Fig. 7.12

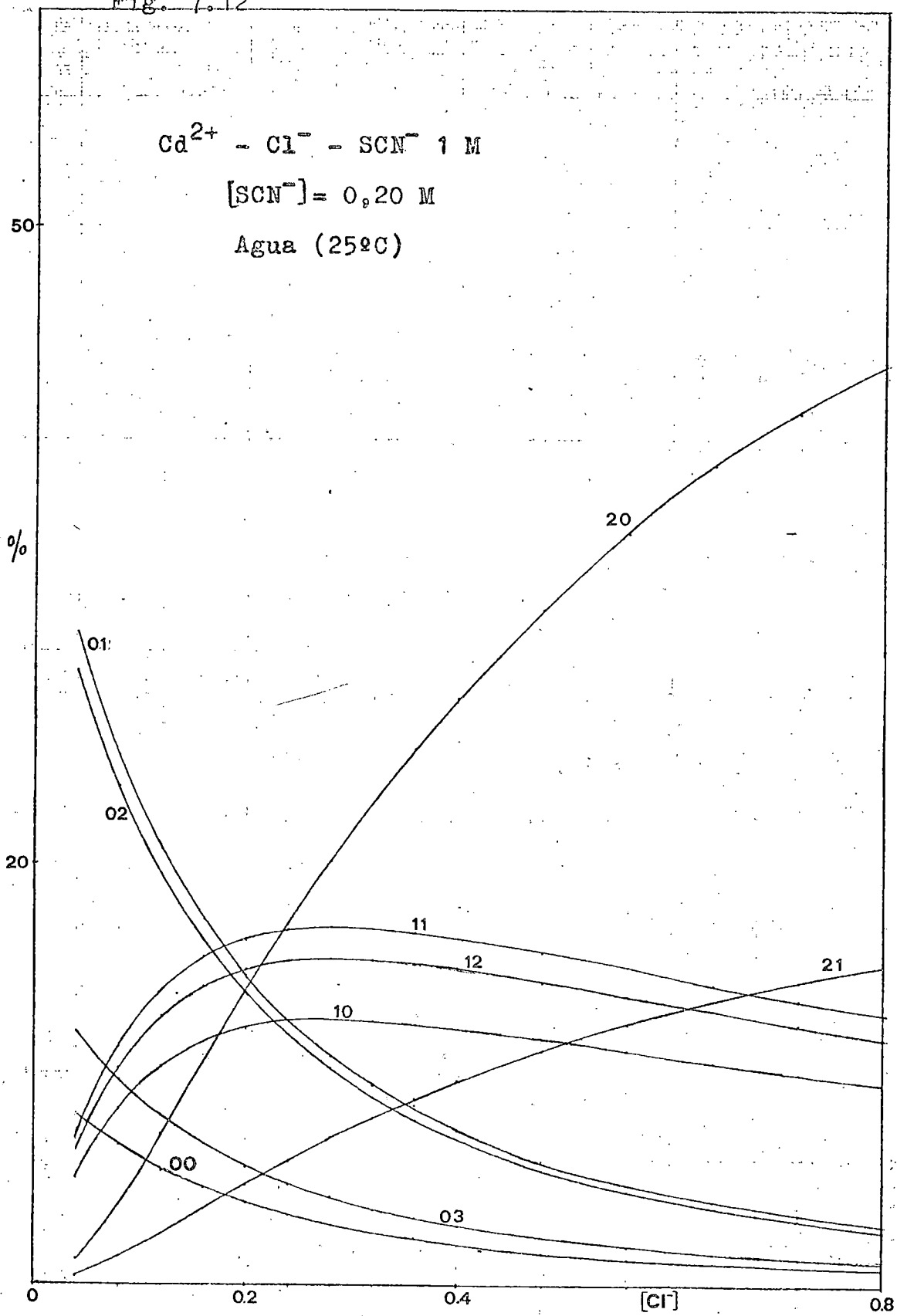


Fig. 7.13

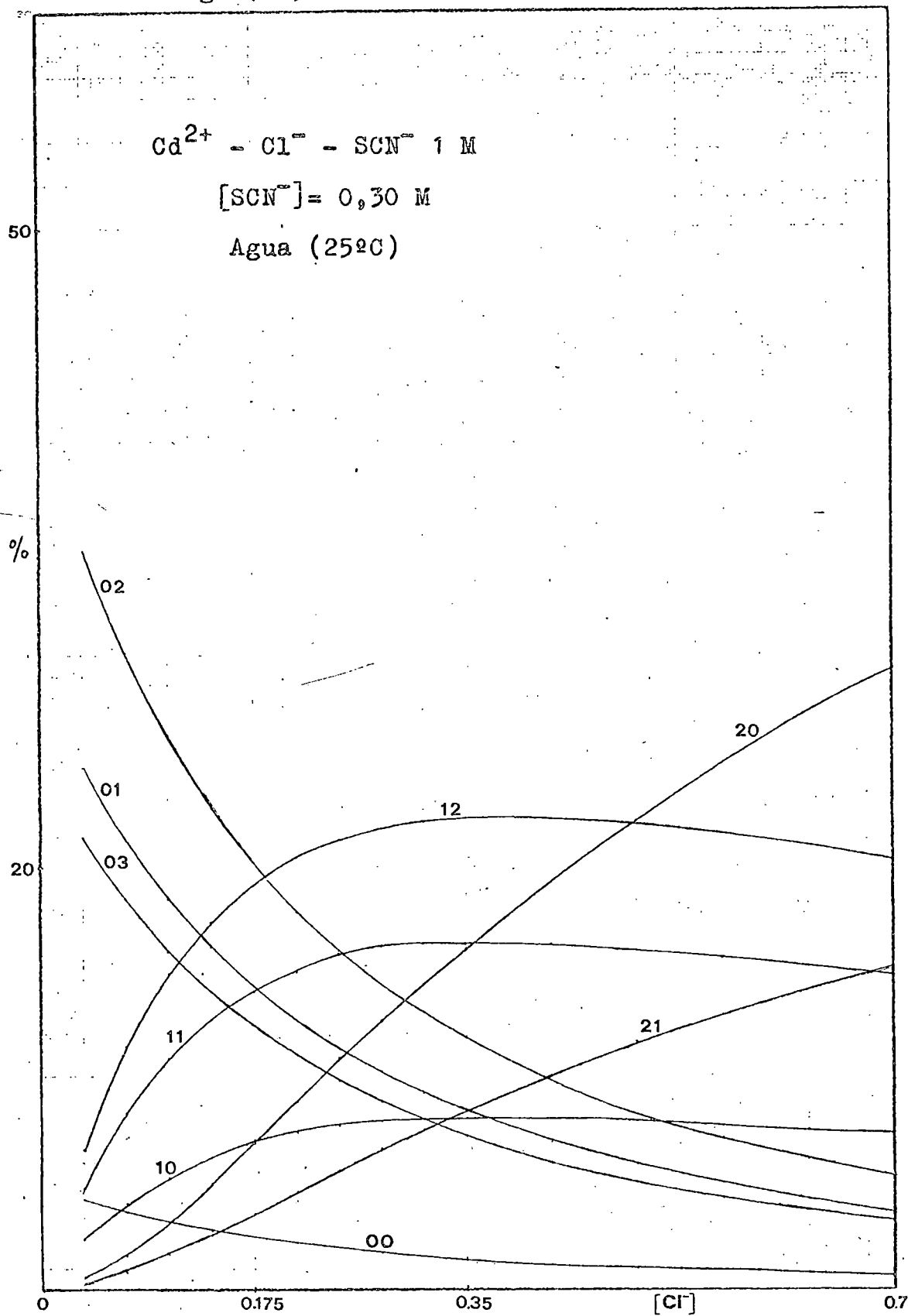
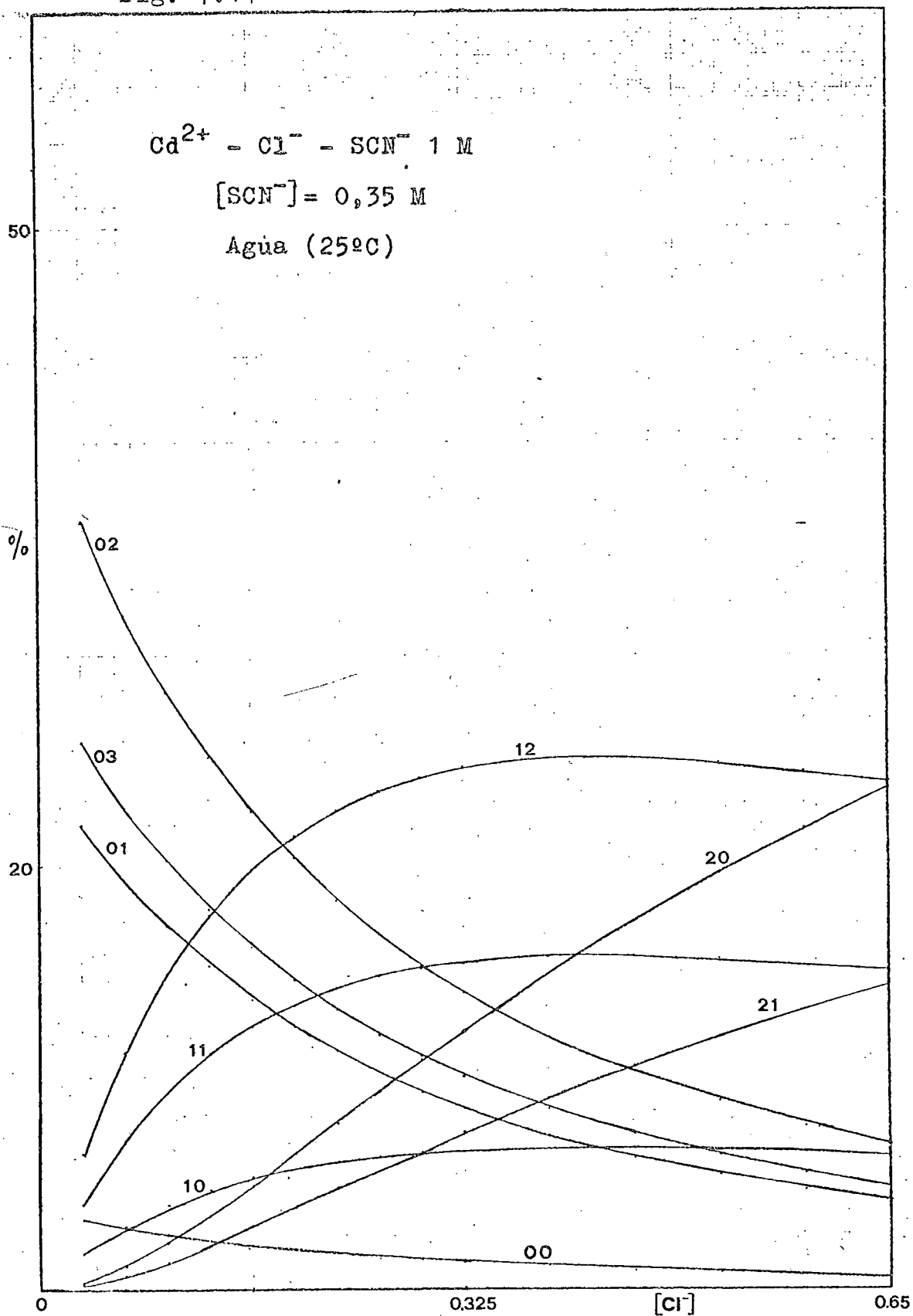
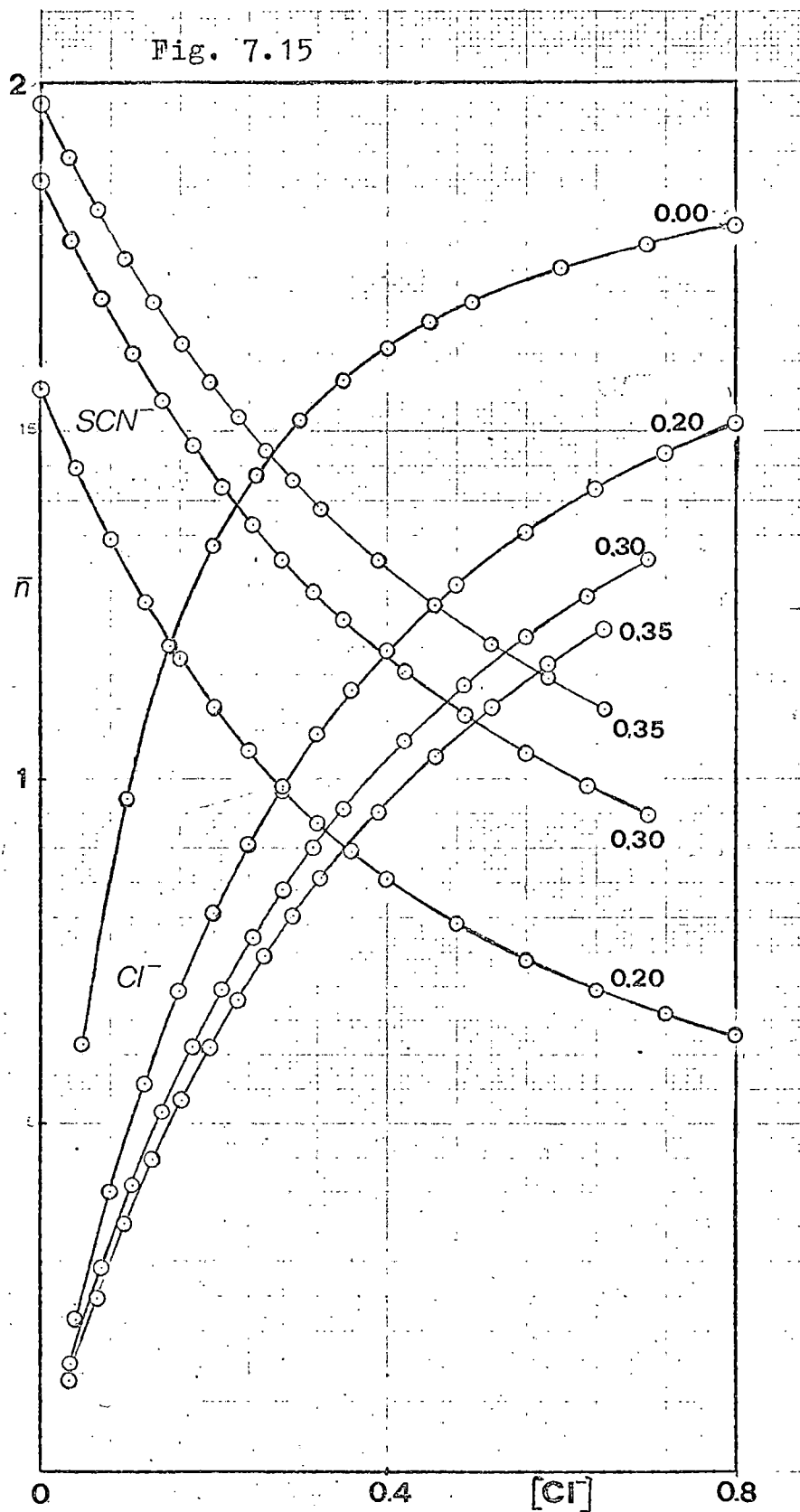


Fig. 7.14



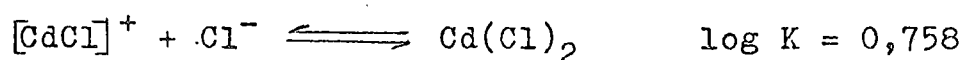
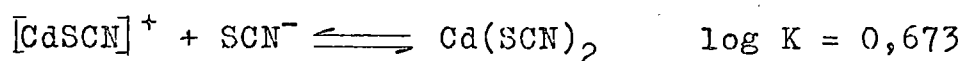




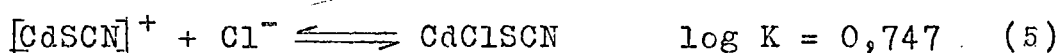
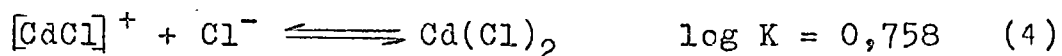
Asimismo,  $\bar{n}_{Cl^-}$  aumenta con la concentración de  $Cl^-$  y con el descenso de  $[SCN^-]$  en el medio.

Los valores obtenidos para las constantes de estabilidad sugieren diversas observaciones interesantes.

Así, la tendencia del  $Cd^{2+}$  a coordinar un ligando  $SCN^-$  es mayor que a tomar un  $Cl^-$ , sin embargo, es más fácil la entrada de un segundo ión  $Cl^-$ , que la de un nuevo  $SCN^-$ :



Este fenómeno no tendría explicación únicamente en términos de efectos entrópicos favorables, dado que no podría justificarse el hecho de que los equilibrios:



tengan constantes similares, puesto que la reacción (5) está favorecida por un factor estadístico 2, Kanemura y Watters (1967).

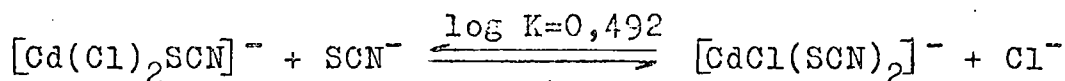
En definitiva, la adición de un  $Cl^-$  al complejo  $[CaCl]^+$  se vé notablemente estabilizada.

Observemos también que la adición de un tercer ión clóruo al  $CdCl_2$  está impedida y sin embargo, puede coordinar un ión  $SCN^-$  debido posiblemente, a que la formación del complejo mixto  $[Cd(Cl)_2SCN]^-$  tiene un factor estadístico 3. El impedimento de la especie  $CdCl_2$  a coordinar un nuevo ligando  $Cl^-$  se vé confirmado por:

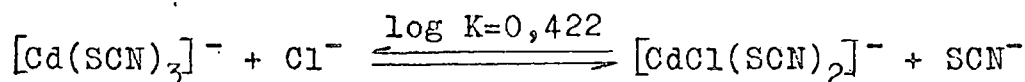
- a) La tendencia de ésta a adicionar un ión  $SCN^-$  dando lugar al complejo mixto  $[Cd(Cl)_2SCN]^-$ , es

menor que la del  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  a formar la especie simple  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-$ , menos probable estadísticamente.

b) La constante del equilibrio

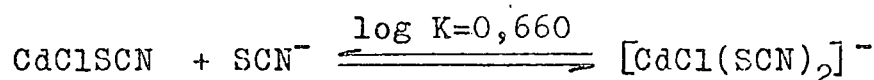
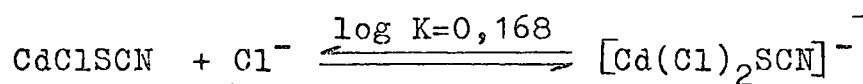


es mayor que la del



a pesar de que esta tenga un factor favorable 3.

c) La menor tendencia, apreciable, del complejo mixto  $\text{CdClSCN}$  a coordinar un ión cloruro, que un ión tiocianato



Tanto en el sistema  $\text{Cd}(\text{II})-\text{SCN}^-$  como en el  $\text{Cd}(\text{II})-\text{Cl}^-$  se verifica  $K_i > K_{i+1}$ , lo que hace pensar que el proceso de coordinación esté regido fundamentalmente por factores estadísticos, coulombicos, entrópicos e impedimentos estéricos. No existen por tanto: efectos estéricos especiales -que solo comienzan a actuar en una cierta etapa de la coordinación- cambios bruscos en la estructura electrónica del ión metálico al alcanzarse un cierto valor de  $i$ , etc.

En base a consideraciones de carácter estadístico se puede demostrar -Cotton y Wilkinson (1963)-, que

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{\bar{n}(N-n)} \quad (6)$$

En la tabla 7.8 se comparan los valores de  $\frac{K_i}{K_{i+1}}$

obtenidos experimentalmente, con los calculados haciendo uso de la expresión (6)

TABLA 7.8

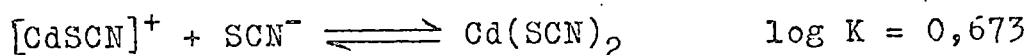
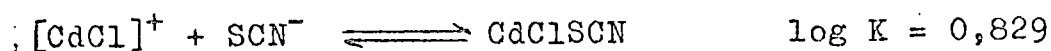
Sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub>

$\frac{K_i}{K_{i+1}}$	Experim.	Estadíst.
$K_1/K_2$	4,033	2,4
$K_2/K_3$	2,304	1,875

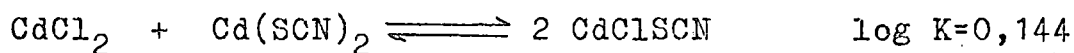
Observemos que ambos casos es mayor el valor experimental que el previsto de acuerdo con las consideraciones estadísticas. Este resultado puede justificarse, teniendo en cuenta que  $K_1$  se ve favorecido respecto a  $K_2$ , tanto en lo que se refiere a aspectos culómicos como entrópicos, de igual manera que  $K_2$  respecto a  $K_3$ .

Para el sistema Cd(II)-Cl<sup>-</sup>, también el valor de  $K_1/K_2$  (2,74) supera al estadístico (2,4). En su justificación pueden aducirse idénticos motivos a los expuestos para el Cd(II)-SCN<sup>-</sup>. La menor diferencia en este caso debe atribuirse a la estabilización del complejo CdCl<sub>2</sub>, comentado ya con anterioridad.

Si se analiza la tendencia del SCN<sup>-</sup> a adicionarse como segundo ligando a los complejos [CdCl]<sup>+</sup> y [CdSCN]<sup>+</sup>



puede observarse que la formación del complejo mixto está más favorecida, en un factor  $10^{0,156}$ , sin embargo este valor es inferior al previsto por el factor estadístico 2, ( $10^{0,301}$ ), quizás como consecuencia de la comentada anteriormente tendencia del  $[\text{CdCl}]^+$  a coordinar un ión cloruro. El valor inferior de la constante de estabilidad del complejo mixto 1:1, se confirma por la constante del equilibrio de desproporción:



cuyo valor es apreciablemente más bajo del esperado por consideraciones estadísticas,  $\log K = 0,602$ .

Los valores experimentales de las constantes de estabilidad de los complejos mixtos, pueden ser comparadas con las de los complejos simples, mediante las ecuaciones propuestas por Watters (1960). El principio fundamental de estas ecuaciones estriba en que el valor medio de la variación de energía libre por ligando en el complejo mixto, es similar al que tiene en el complejo simple conteniendo el mismo número total de ligandos. Las constantes de estabilidad de los complejos mixtos  $\text{MAB}$ ,  $\text{MAB}_2$  y  $\text{MA}_2\text{B}$  pueden ser estimadas por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\beta_{11} = 2 \beta_{20}^{1/2} \cdot \beta_{02}^{1/2}$$

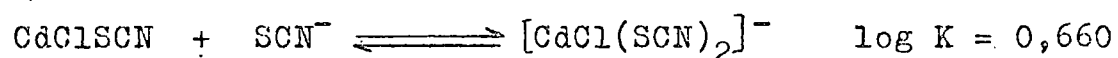
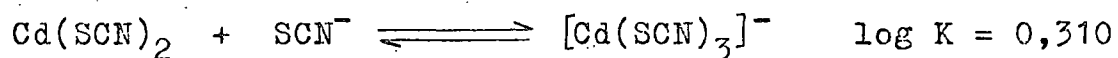
$$\beta_{21} = 3 \beta_{30}^{2/3} \cdot \beta_{03}^{1/3}$$

$$\beta_{12} = 3 \beta_{30}^{1/3} \cdot \beta_{03}^{2/3}$$

Aplicando la primera ecuación a nuestros datos se obtiene  $\beta_{11} = 179,5$ , notablemente superior al resultado obtenido experimentalmente  $\beta_{11} = 106$ , lo que abunda

en los razonamientos hechos anteriormente sobre una estabilización del complejo  $\text{CdClSCN}$ , inferior a la esperada por consideraciones puramente estadísticas. Al no ser posible el conocimiento de  $\beta_{30}$ , no pueden calcularse  $\beta_{21}$  y  $\beta_{12}$ .

Por último, detengámonos en analizar la tendencia de los complejos  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  y  $\text{CdClSCN}$  a tomar un nuevo  $\text{SCN}^-$ :



Como vemos sigue favorecida la adición de un  $\text{SCN}^-$  que origine la formación de un complejo mixto, de acuerdo con las previsiones estadísticas citadas.

### 7.2.2 Características difusivas

En las tablas 7.9 a 7.12 se recogen los valores obtenidos de la constante de difusión  $I_d$ , coeficiente de difusión  $D$ , y coeficiente de difusión relativo  $D_{rel}$ .

En la gráfica 7.16 aparecen representados los valores de  $D_{rel}$  frente a  $Cl^-$  para las distintas concentraciones de  $SCN^-$  estudiadas. En ausencia de tiocianato se observa que el coeficiente de difusión relativo aumenta con la concentración de ión cloruro, posiblemente debido al menor volumen de las especies  $CdCl_i$  respecto al del acuo-ión. En apoyo de esta observación está la variación de la distribución porcentual de las especies, figura 7.17 y la del número medio de ligandos  $\bar{n}_{Cl^-}$ , figura 7.15. En presencia de tiocianato el coeficiente de difusión relativo disminuye, en general, al aumentar  $[SCN^-]$ . Teniendo en cuenta que en el intervalo  $0 \leq [SCN^-] \leq 0,35$  M el valor del coeficiente de difusión del Cd(II) en  $NaClO_4-NaSCN$  1 M, permanece prácticamente constante, creemos que este comportamiento puede ser atribuido fundamentalmente a la menor participación de los iones  $Cl^-$  en la coordinación, al aumentar la concentración de  $SCN^-$ , como puede observarse en la figura 7.15, en la que se representa  $\bar{n}_{Cl^-}$  frente a  $[Cl^-]$ .

TABLA 7.9

Magnitudes difusivas del Cd(II) en medio acuoso a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-]=0,00$  .

$[\text{Cl}^-]$ (M)	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	3,38	6,98	1,00
0,05	3,43	7,17	1,03
0,10	3,43	7,17	1,03
0,15	3,45	7,25	1,04
0,20	3,49	7,43	1,07
0,25	3,51	7,49	1,07
0,30	3,54	7,61	1,09
0,35	3,52	7,53	1,08
0,40	3,53	7,59	1,09
0,45	3,55	7,66	1,09
0,50	3,60	7,88	1,13
0,60	3,56	7,72	1,11
0,70	3,61	7,91	1,13
0,80	3,63	7,98	1,14
0,90	3,63	7,98	1,14
1,00	3,63	7,98	1,14

TABLA 7.10

Magnitudes difusivas del Cd(II) en medio acuoso a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-]=0,20$

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	3,34	6,84	1,00
0,04	3,38	6,99	1,02
0,08	3,39	7,02	1,03
0,12	3,43	7,18	1,05
0,16	3,47	7,34	1,07
0,20	3,49	7,42	1,09
0,24	3,46	7,31	1,07
0,28	3,49	7,41	1,08
0,32	3,47	7,34	1,07
0,36	3,47	7,35	1,08
0,40	3,51	7,51	1,10
0,48	3,48	7,36	1,08
0,56	3,54	7,64	1,12
0,64	3,53	7,56	1,11
0,72	3,54	7,64	1,12
0,80	3,56	7,69	1,13



TABLA 7.11

Magnitudes difusivas del Cd(II) en medio acuoso a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-]=0,30$

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,000	3,32	6,74	1,00
0,035	3,35	6,85	1,02
0,070	3,34	6,82	1,01
0,105	3,36	6,91	1,03
0,140	3,39	6,97	1,03
0,175	3,39	7,02	1,04
0,210	3,41	7,09	1,05
0,245	3,40	7,04	1,04
0,280	3,40	7,04	1,04
0,315	3,41	7,10	1,05
0,350	3,41	7,12	1,06
0,420	3,46	7,31	1,08
0,490	3,43	7,18	1,06
0,560	3,46	7,31	1,08
0,630	3,48	7,36	1,09
0,700	3,47	7,32	1,09

TABLA 7.12

Magnitudes difusivas del Cd(II) en medio acuoso a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-]=0,35$

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,0000	3,32	6,74	1,00
0,0325	3,32	6,75	1,00
0,0650	3,33	6,79	1,01
0,0975	3,34	6,82	1,01
0,1300	3,35	6,85	1,02
0,1625	3,38	6,96	1,03
0,1950	3,40	7,04	1,04
0,2275	3,38	6,97	1,03
0,2600	3,38	6,99	1,04
0,2925	3,38	6,99	1,04
0,3250	3,39	7,03	1,04
0,3900	3,39	7,00	1,04
0,4550	3,39	7,03	1,04
0,5200	3,39	7,03	1,04
0,5850	3,41	7,09	1,05
0,6500	3,41	7,10	1,05

Fig. 7.16

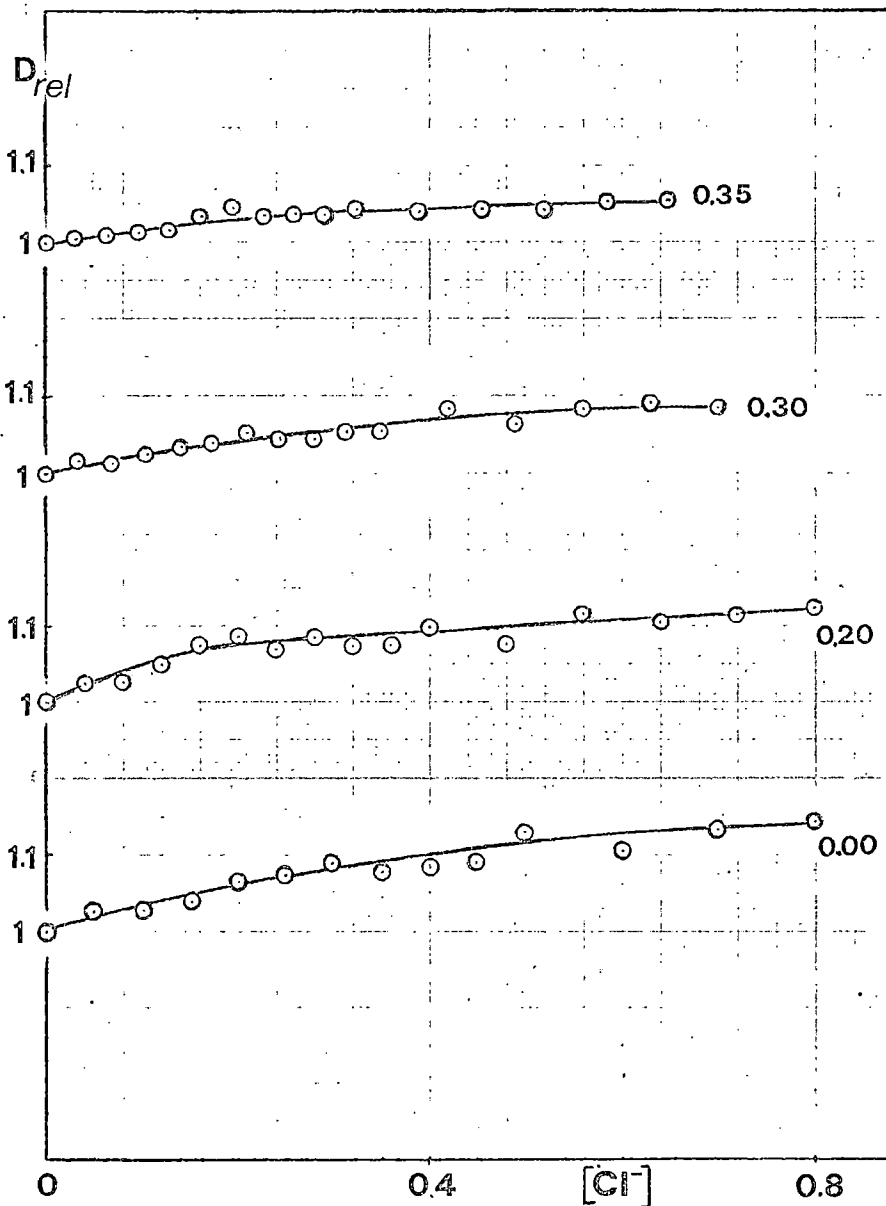
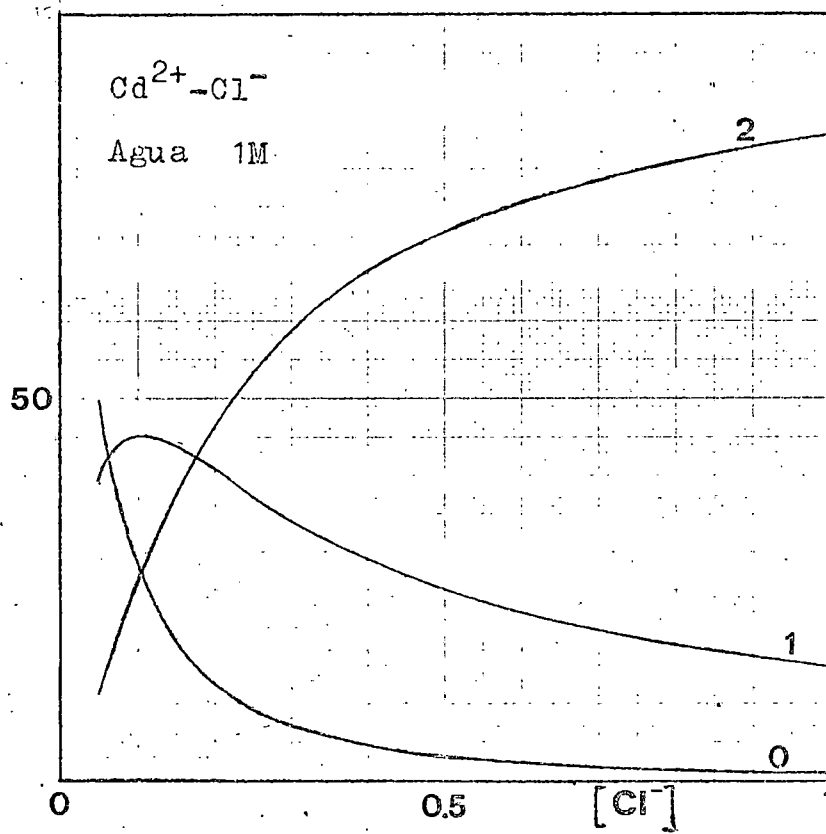


Fig. 7.17



## B) ESTUDIO EN 30% DE ETANOL

7.2.3 Equilibrio de especies coordinadas

Las representaciones  $\log (\bar{i}_d - \bar{i})/\bar{i}$  vs. E, ponen de manifiesto que la descarga transcurre a través de un proceso reversible con participación de dos electrones. Las rectas que se obtienen definen con precisión los potenciales de semionda reversibles  $E_{\frac{1}{2}}^R$ .

Las determinaciones de las especies coordinadas Cd(II)-Cl<sup>-</sup> estables en este medio, así como el valor de sus constantes globales  $\beta_1$ , fué posible por aplicación del método de De Ford y Hume (1951), tabla 7.13 y figura 7.18. Dado que la función  $F_2$  define una línea recta, los complejos existentes en el medio son [CdCl]<sup>+</sup>, CdCl<sub>2</sub> y [CdCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, es decir, se ha estabilizado la especie con tres ligandos, no detectada en medio acuoso.

Como se indicó en el estudio del sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup>, las especies coordinadas estables en este medio son las de número de ligandos uno, dos, tres y cuatro. En la tabla 7.14 se indican las constantes de estabilidad de las especies Cd(II)-Cl<sup>-</sup> y Cd(II)-SCN<sup>-</sup>. En prin-

TABLA 7.14

Constantes de estabilidad globales de los sistemas Cd(II)-Cl<sup>-</sup> y Cd(II)-SCN<sup>-</sup>. en 30% de EtOH.

Sistema	1	2	3	4
Cd(II)-Cl <sup>-</sup>	53	130	880	
Cd(II)-SCN <sup>-</sup>	21	140	136	376

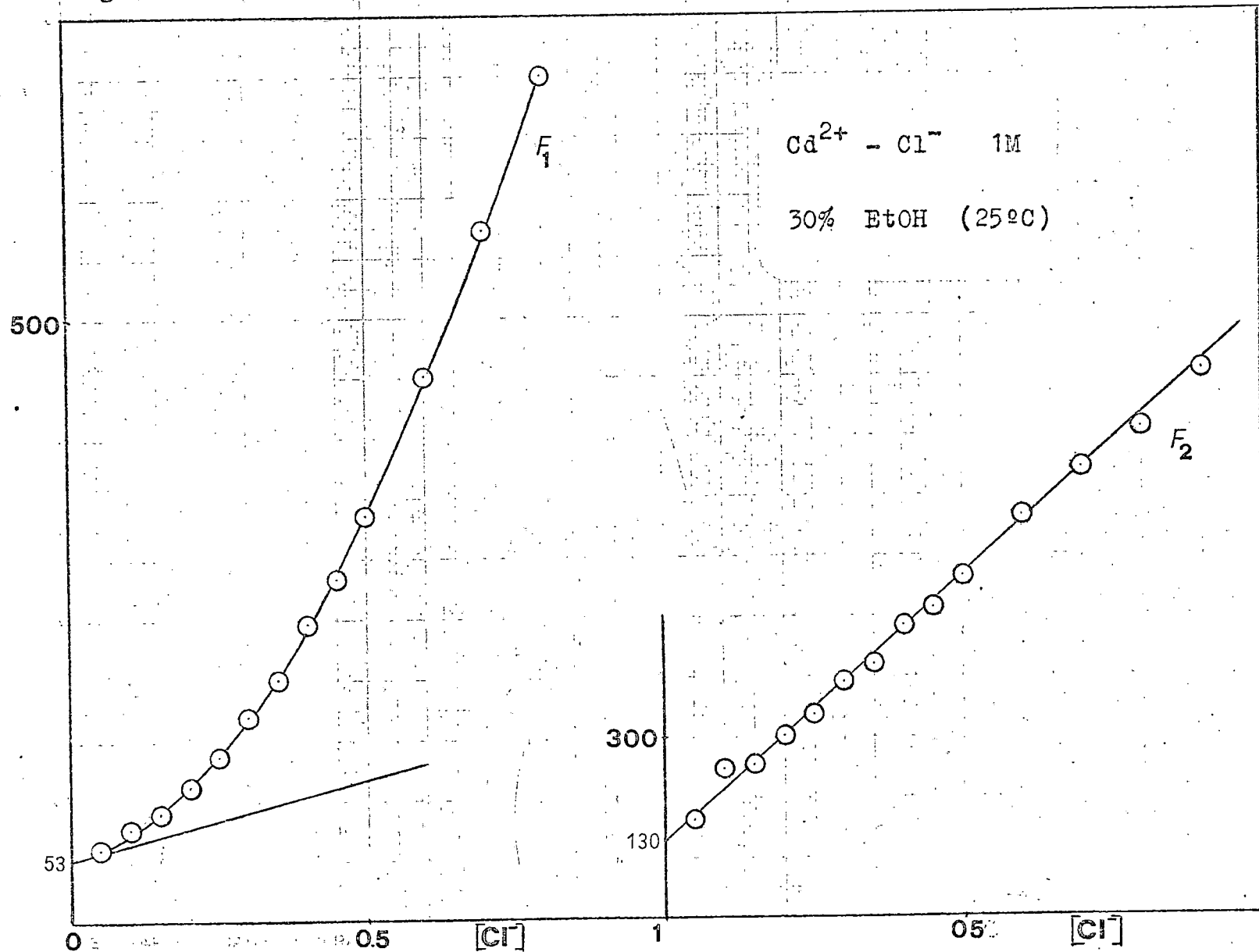
cipio, de no existir una exaltación en la coordinación, fenómeno poco probable, parece razonable suponer que los

TABLA 7.13

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO<sub>4</sub> en 30% de EtOH. Método de De Ford y Hume.

Cl <sup>-</sup>	-E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
0,00	566	188,4			
0,05	584,5	195,9	4,0597	61,193	163,86
0,10	594,5	197	8,7930	77,930	249,30
0,15	601,25	199,5	14,685	91,231	254,87
0,20	607,5	201,2	23,779	113,40	201,98
0,25	612,75	202,5	35,413	137,65	338,60
0,30	617,75	203	52,136	170,45	391,51
0,35	621,75	203,4	71,042	200,12	420,34
0,40	626,25	205	99,813	247,03	485,08
0,45	629,5	205,1	128,80	284,00	513,33
0,50	633	205	169,22	336,44	566,88
0,60	639,25	207,4	272,21	452,01	665,02
0,70	644,25	207	402,32	573,31	743,30
0,80	648,5	206,3	561,98	701,23	810,29
0,90	652,75	206	783,50	869,44	907,16
1,00	657,25	204,6	1119,8	1118,8	1065,8

Fig. 7.18



complejos mixtos que se formen, sean aquellos en los que el número máximo de ligandos coordinados a ión central no sea superior a cuatro, esto es:  $\text{CdClSCN}$ ,  $[\text{CdCl}(\text{SCN})_2]^-$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2\text{SCN}]^-$ ,  $[\text{CdCl}(\text{SCN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2]^{2-}$  y  $[\text{Cd}(\text{Cl})_3\text{SCN}]^{2-}$ , con una menor probabilidad de los tres últimos.

Por tanto, la función  $F_{00}$ , tablas 7.15 a 7.17, vendrá dada por:

$$F_{00} = \{1 + \beta_{01}[\text{SCN}^-] + \beta_{02}[\text{SCN}^-]^2 + \beta_{03}[\text{SCN}^-]^3 + \beta_{04}[\text{SCN}^-]^4\}[\text{Cl}^-]^0 \\ + \{\beta_{10} + \beta_{11}[\text{SCN}^-] + \beta_{12}[\text{SCN}^-]^2 + \beta_{13}[\text{SCN}^-]^3\}[\text{Cl}^-] + \\ + \{\beta_{20} + \beta_{21}[\text{SCN}^-] + \beta_{22}[\text{SCN}^-]^2\}[\text{Cl}^-]^2 + \\ + \{\beta_{30} + \beta_{31}[\text{SCN}^-]\}[\text{Cl}^-]^3$$

o bien,

$$F_{00} = A + B[\text{Cl}^-] + C[\text{Cl}^-]^2 + D[\text{Cl}^-]^3$$

donde

$$A = 1 + \beta_{01}[\text{SCN}^-] + \beta_{02}[\text{SCN}^-]^2 + \beta_{03}[\text{SCN}^-]^3 + \beta_{04}[\text{SCN}^-]^4$$

$$B = \beta_{10} + \beta_{11}[\text{SCN}^-] + \beta_{12}[\text{SCN}^-]^2 + \beta_{13}[\text{SCN}^-]^3$$

$$C = \beta_{20} + \beta_{21}[\text{SCN}^-] + \beta_{22}[\text{SCN}^-]^2$$

$$D = \beta_{30} + \beta_{31}[\text{SCN}^-]$$

La representación de la función  $F_{10}$  vs.  $\text{Cl}^-$  ha de definir una curva, puesto que

$$F_{10} = \frac{F_{00} - A}{\text{Cl}^-} = B + C[\text{Cl}^-] + D[\text{Cl}^-]^2$$



TABLA 7.15

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en 30% de EtOH y [SCN<sup>-</sup>]=0,20M. Método de Schaap y McMasters.- Características de la reducción del Cd<sup>2+</sup> en NaClO<sub>4</sub> 1M: -E<sub>1/2</sub><sup>r</sup>=566 mV ; I<sub>d</sub>=187,2 div.

[Cl <sup>-</sup> ]	E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	I <sub>d</sub> (div)	F <sub>00</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>20</sub>
0,04	38	188,4	19,139	153,48	86,875
0,08	42,5	191	26,798	172,48	280,94
0,12	45,75	192,1	34,315	177,63	230,21
0,16	49	191,2	43,536	190,85	255,33
0,20	52,25	195	56,070	215,35	326,74
0,24	54,75	195,2	68,046	229,36	330,66
0,28	57,5	196,3	83,817	252,92	367,76
0,32	60	197,6	101,15	275,48	392,13
0,36	62,75	197,7	125,24	311,77	449,37
0,40	64,75	198,6	145,67	331,68	454,21
0,48	69,5	201,3	208,02	406,29	533,94
0,56	74	199,7	297,65	508,30	639,82
0,64	77,25	202	386,42	583,46	677,29
0,72	81,25	201,6	518,44	702,00	766,66
0,80	84,5	202,7	664,06	813,83	829,78

TABLA 7.16

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en 30% de EtOH y [SCN<sup>-</sup>]=0,25M. Método de Schaap y McMasters.- Características de la reducción del Cd<sup>2+</sup> en NaClO<sub>4</sub> 1M: -E<sub>1/2</sub><sup>r</sup>=566 mV ; i<sub>d</sub>=187,4

[Cl <sup>-</sup> ]	E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>00</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>20</sub>
0,0375	43	187,6	28,397	214,32	648,46
0,0750	47	195,6	37,185	224,33	457,75
0,1125	50,25	190,8	49,094	255,42	581,48
0,1500	53,25	192,3	61,525	274,44	562,90
0,1875	56,25	195,3	76,516	299,50	584,00
0,2250	59	194,1	95,368	333,37	637,19
0,2625	61,5	194,1	115,86	363,80	662,08
0,3000	64,25	197,4	141,11	402,51	708,38
0,3375	66,25	197,9	164,47	426,99	702,21
0,3750	68,75	199,3	198,40	474,78	759,41
0,4500	73	199,9	275,37	566,70	837,11
0,5250	76,75	200,5	367,62	661,45	898,00
0,6000	80,5	201,3	490,29	783,21	988,69
0,6750	83,75	200	635,54	911,37	1068,7
0,7500	86,5	199,6	788,83	1024,6	1112,8

TABLA 7.17

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO<sub>4</sub> en 30% de EtOH y [SCN<sup>-</sup>]=0,35M. Método de Schaap y McMasters.- Características de la reducción del Cd<sup>2+</sup> en NaClO<sub>4</sub> 1M: -E<sub>1/2</sub><sup>r</sup>=566 mV ; i<sub>d</sub>=188,9 div.

[Cl <sup>-</sup> ]	E <sub>1/2</sub> <sup>r</sup> (mV)	i <sub>d</sub> (div)	F <sub>00</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>20</sub>
0,0325	50,25	189	49,959	295,04	1,0769
0,0650	53	189,2	61,819	329,99	538,25
0,0975	55,5	190	74,666	351,76	582,11
0,1300	58	190,2	90,755	387,58	712,15
0,1625	60,25	191,7	107,28	411,77	718,57
0,1950	62,25	192,7	124,71	432,49	705,06
0,2275	64,5	193	148,35	474,62	789,54
0,2600	66,5	191,8	174,42	515,58	848,40
0,2925	68,75	194,2	205,24	563,67	918,59
0,3250	70	195,5	224,71	567,21	837,57
0,3900	73,5	195,6	294,94	652,74	917,29
0,4550	76,75	196,6	377,92	741,86	982,11
0,5200	79,75	197,6	474,91	835,66	1039,7
0,5850	82,5	198,5	585,62	932,04	1089,0
0,6500	85,25	199,3	722,50	1049,4	1160,7

y la función  $F_{20}$  una recta

$$F_{20} = \frac{F_{10} - B}{[Cl^-]} = C + D[Cl^-]$$

En las gráficas 7.19 a 7.21 podemos comprobar que en efecto, para todas las concentraciones de  $SCN^-$  estudiadas, la representación  $F_{20}$  vs.  $[Cl^-]$  es lineal. En la tabla 7.18 se indican los valores obtenidos para A, B, C y D.

TABLA 7.18

Sistema  $Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO_4$  en 30% de EtOH.

$[SCN^-]$	A	B	C	D
0,20	13	150	125	875
0,25	20,36	190	430	911
0,35	40,37	295	560	920

Los datos de A fueron obtenidos por media de los correspondientes cuatro registros de disoluciones  $Cd^{2+}$ - $NaSCN$  xM -  $NaClO_4$  (1-x)M (x= 0,20, 0,25, 0,35).

Estos resultados permiten desarrollar los siguientes calculos y comentarios:

- a) Los valores de B, superiores a  $\beta_{10} = 53$ , indican la formación de complejos mixtos, dado que:

$$B = \beta_{10} + \beta_{11}[SCN^-] + \beta_{12}[SCN^-]^2 + \beta_{13}[SCN^-]^3$$

La representación de la función

$$\frac{B - \beta_{10}}{[SCN^-]} = \beta_{11} + \beta_{12}[SCN^-] + \beta_{13}[SCN^-]^2$$

Fig. 7.19

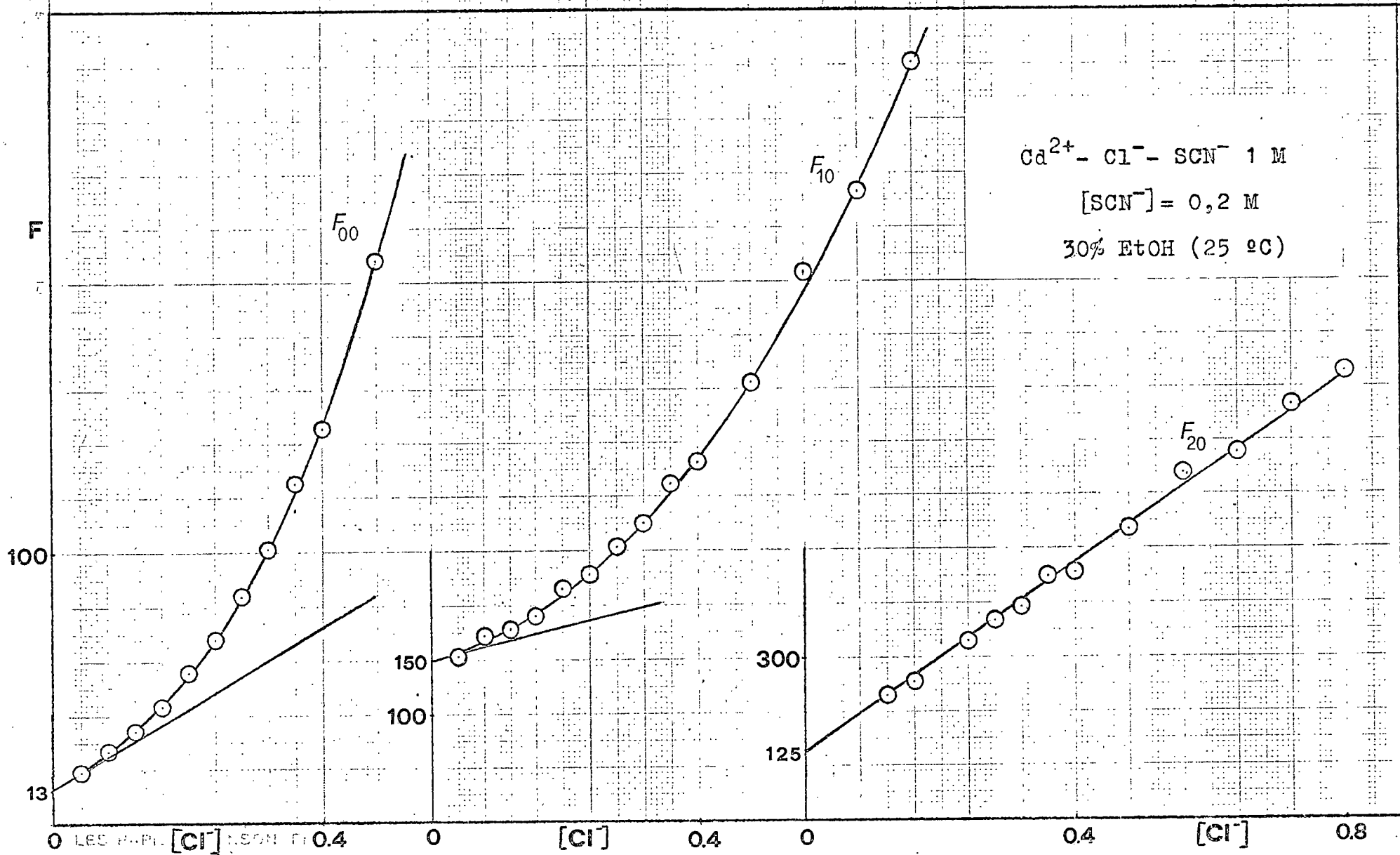


Fig. 7.20

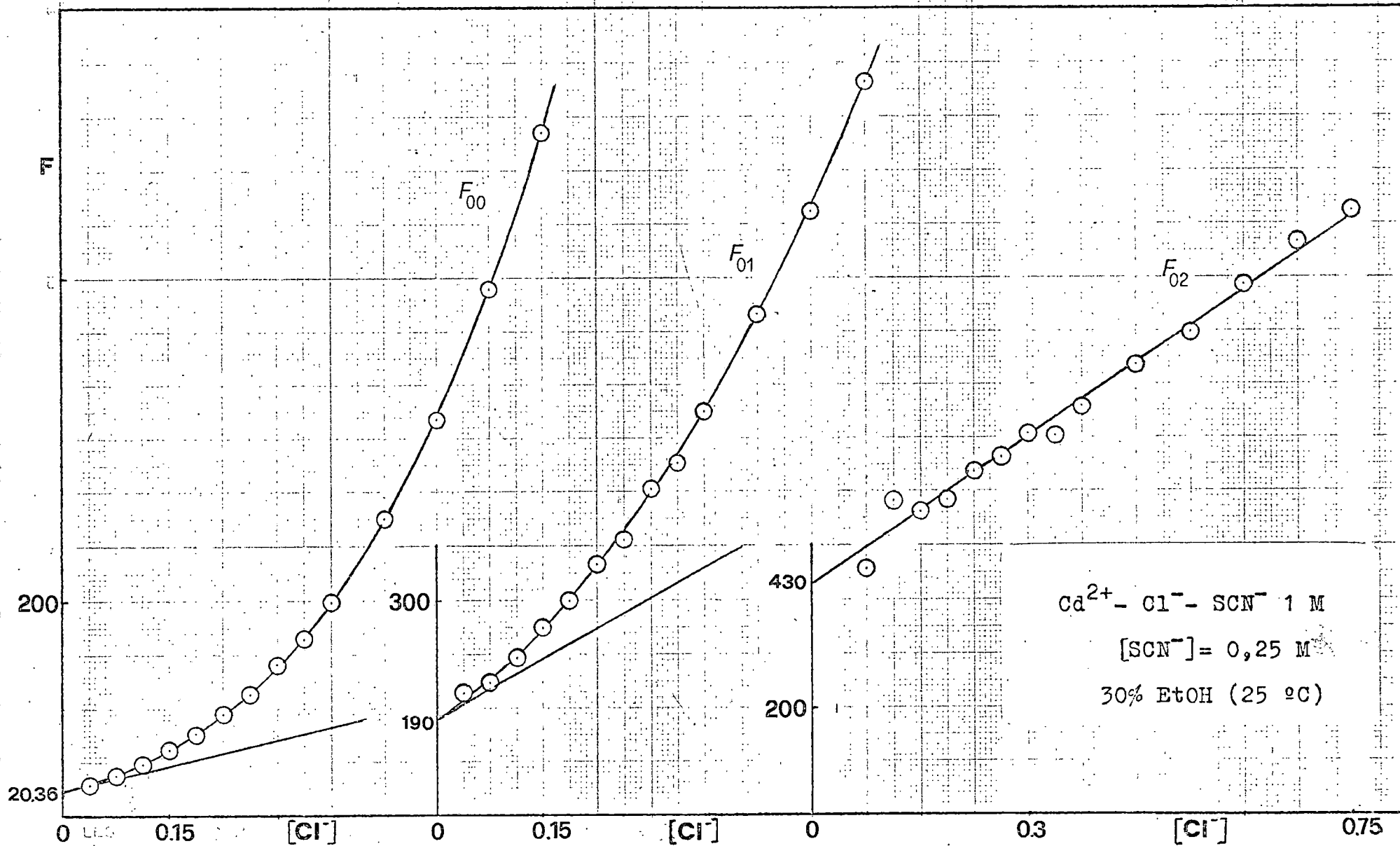
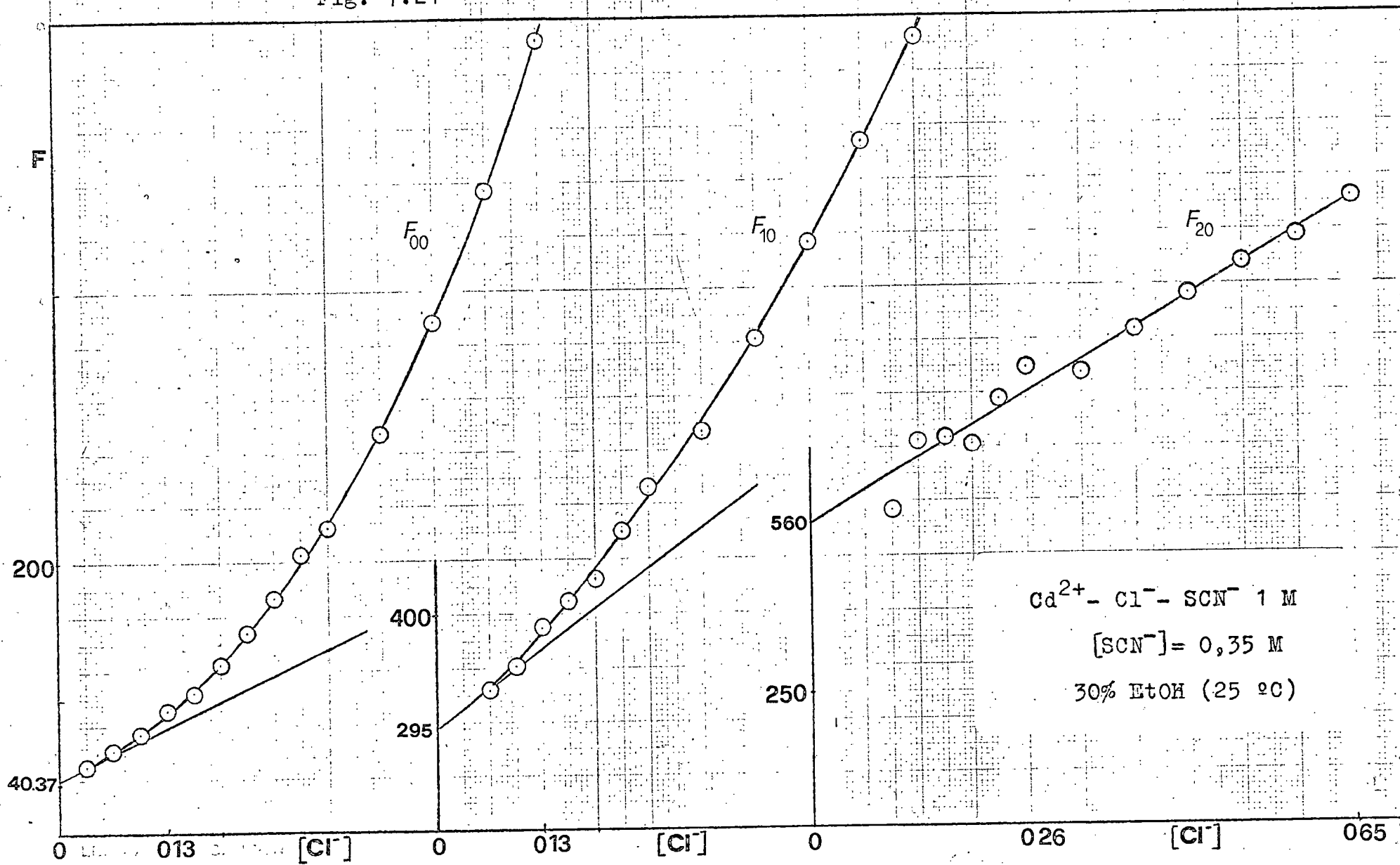


Fig. 7.21



frente a  $[\text{SCN}^-]$ , define una recta en el caso de que el complejo  $[\text{CdCl}(\text{SCN})_3]^{2-}$  tenga baja estabilidad. En la figura 7.22 se observa una buena linealidad para dicha dependencia. Las constantes de los complejos así determinados son:

$$\beta_{11} = 208$$

$$\beta_{12} = 1370$$

b) Teniendo en cuenta la definición de C

$$C = \beta_{20} + \beta_{21}[\text{SCN}^-] + \beta_{22}[\text{SCN}^-]^2$$

es evidente que la no existencia significativa del complejo  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2]^{2-}$  implicaría que C vs.  $[\text{SCN}^-]$  sea una recta, de ordenada en el origen  $\beta_{20} = 130$  y pendiente  $\beta_{21}$ . De esta representación gráfica se obtiene  $\beta_{21} = 1210$ , figura 7.23.

c) Los valores de D, próximos a  $\beta_{30} = 880$ , nos permiten concluir la baja estabilidad de la especie coordinada  $[\text{Cd}(\text{Cl})_3\text{SCN}]^{2-}$  en este medio.

En el esquema de la figura 7.24 se resumen los resultados obtenidos. Los datos representan en cada caso  $\log \beta_{ij}$  ó  $\log K_{ij}$ .

Las distribuciones porcentuales de las diferentes especies se muestran en las figuras 7.25 a 7.27. De acuerdo con lo esperado, la participación de las especies  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $[\text{CaSCN}]^+$ ,  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]^-$  y  $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$  decrece con la concentración de cloruro. Solo el complejo  $[\text{CdCl}_3]^+$  incrementa su contribución en el equilibrio al aumentar  $[\text{Cl}^-]$  en todo el intervalo estudiado.

En la figura 7.28 se recoge la dependencia de los números medios de ligandos  $\bar{n}_{\text{Cl}}$  y  $\bar{n}_{\text{SCN}^-}$  frente a  $[\text{Cl}^-]$ . Su variación es similar a la observada en medio acuoso:



Fig. 7.22

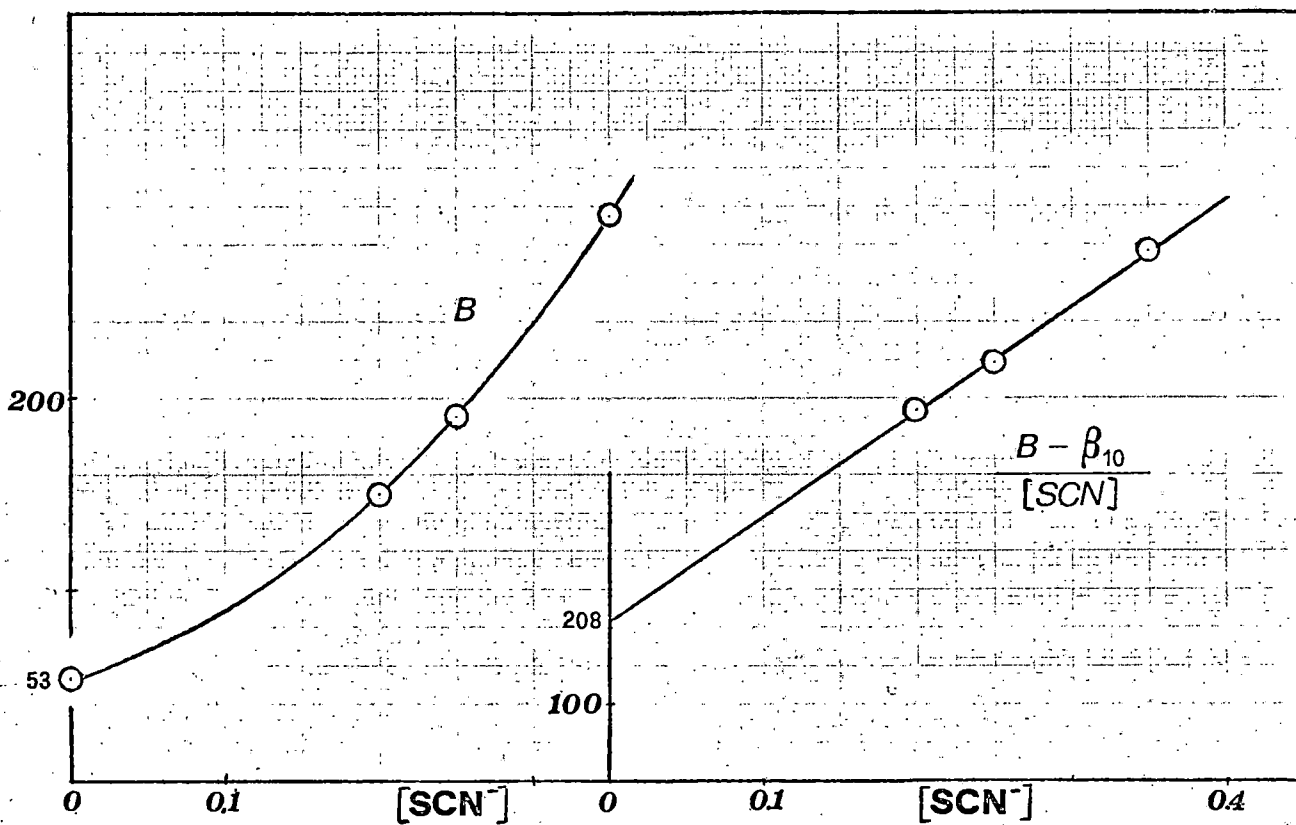


Fig. 7.23

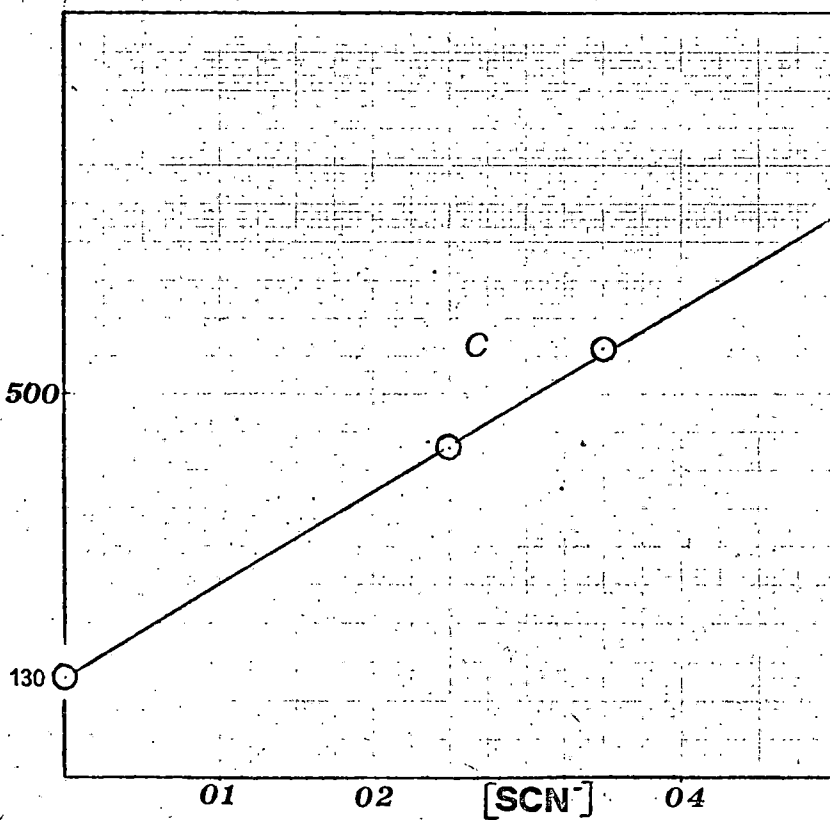


Figura 7.24

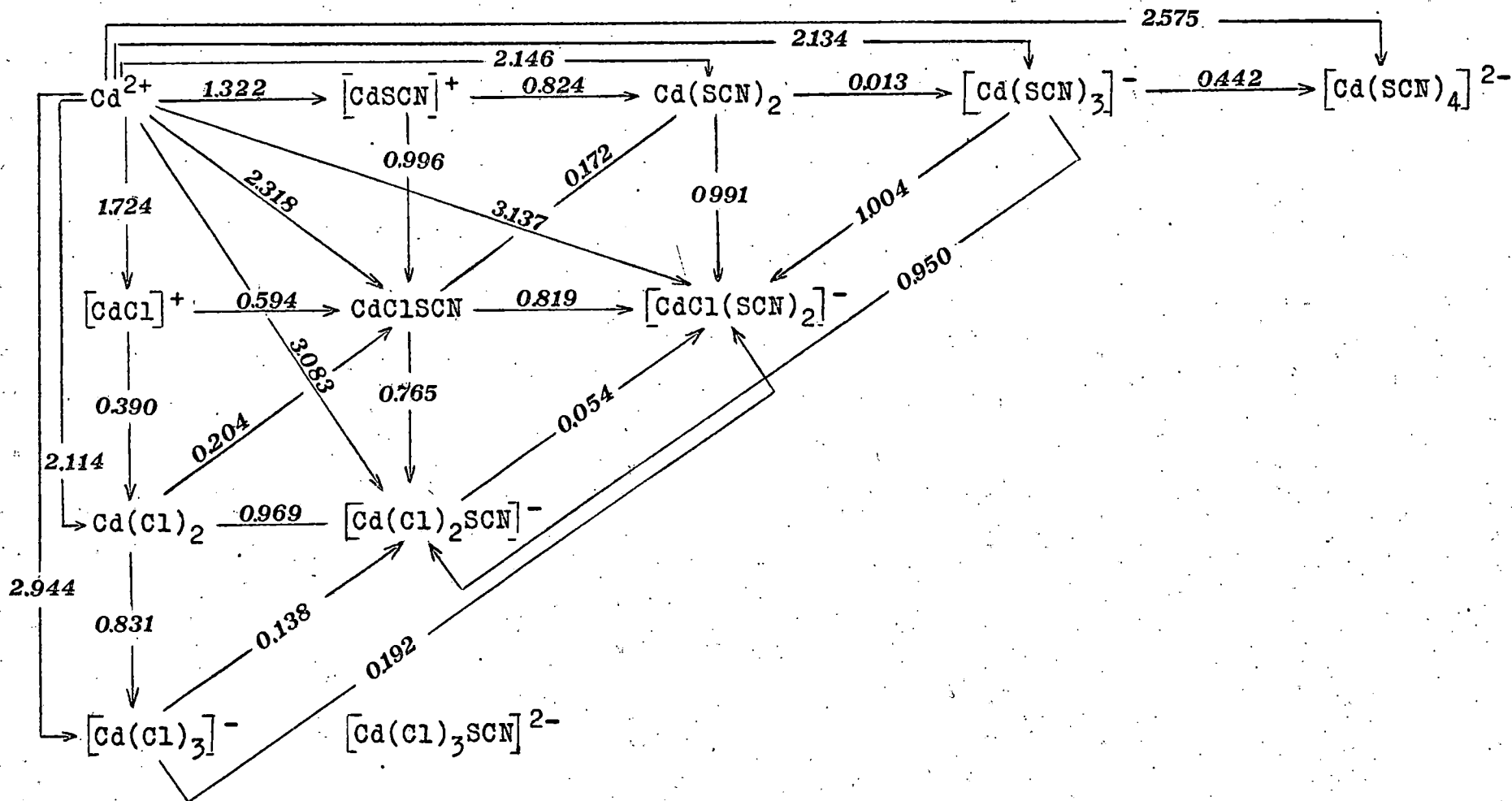


Fig. 7.25

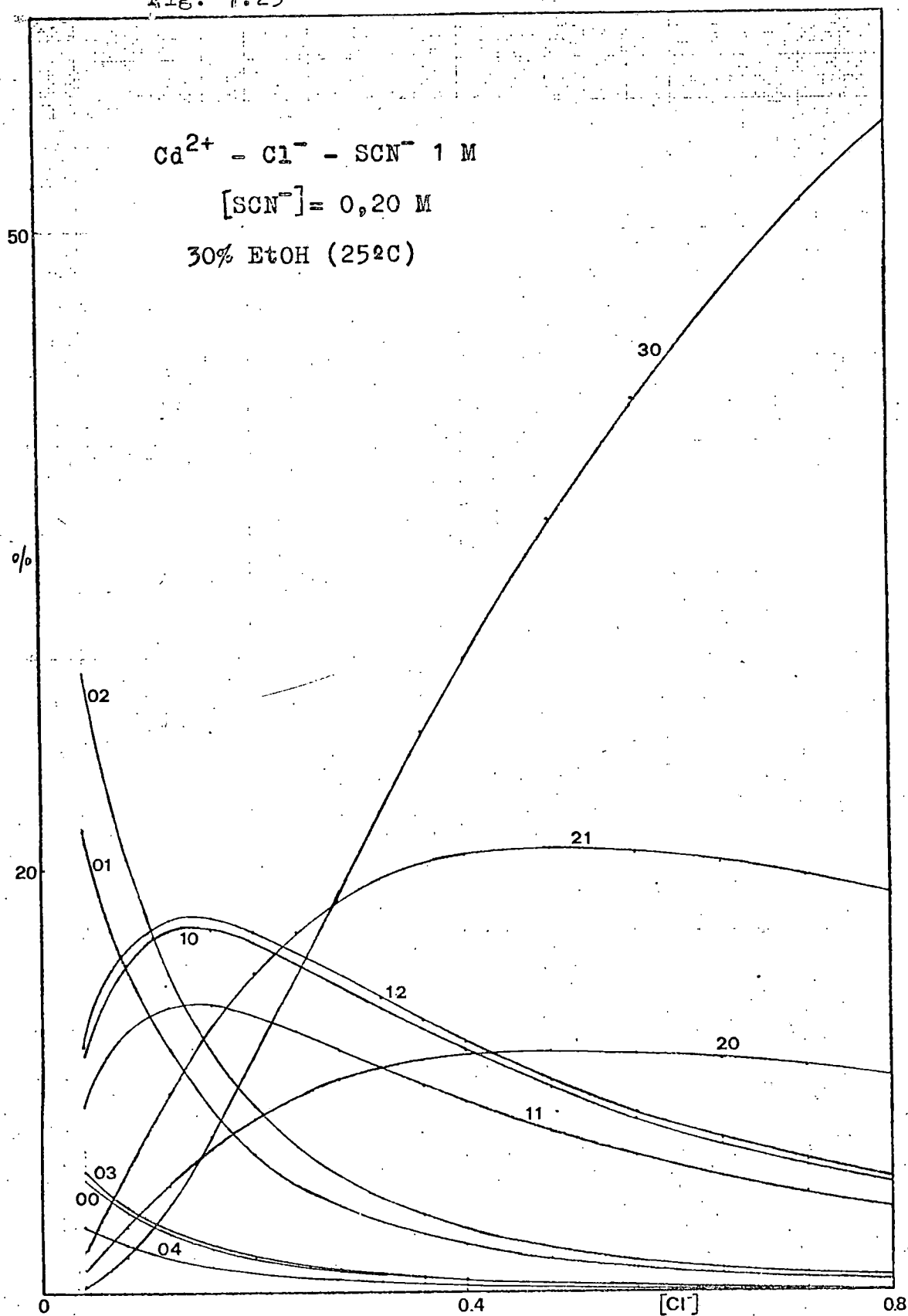


Fig. 7.26

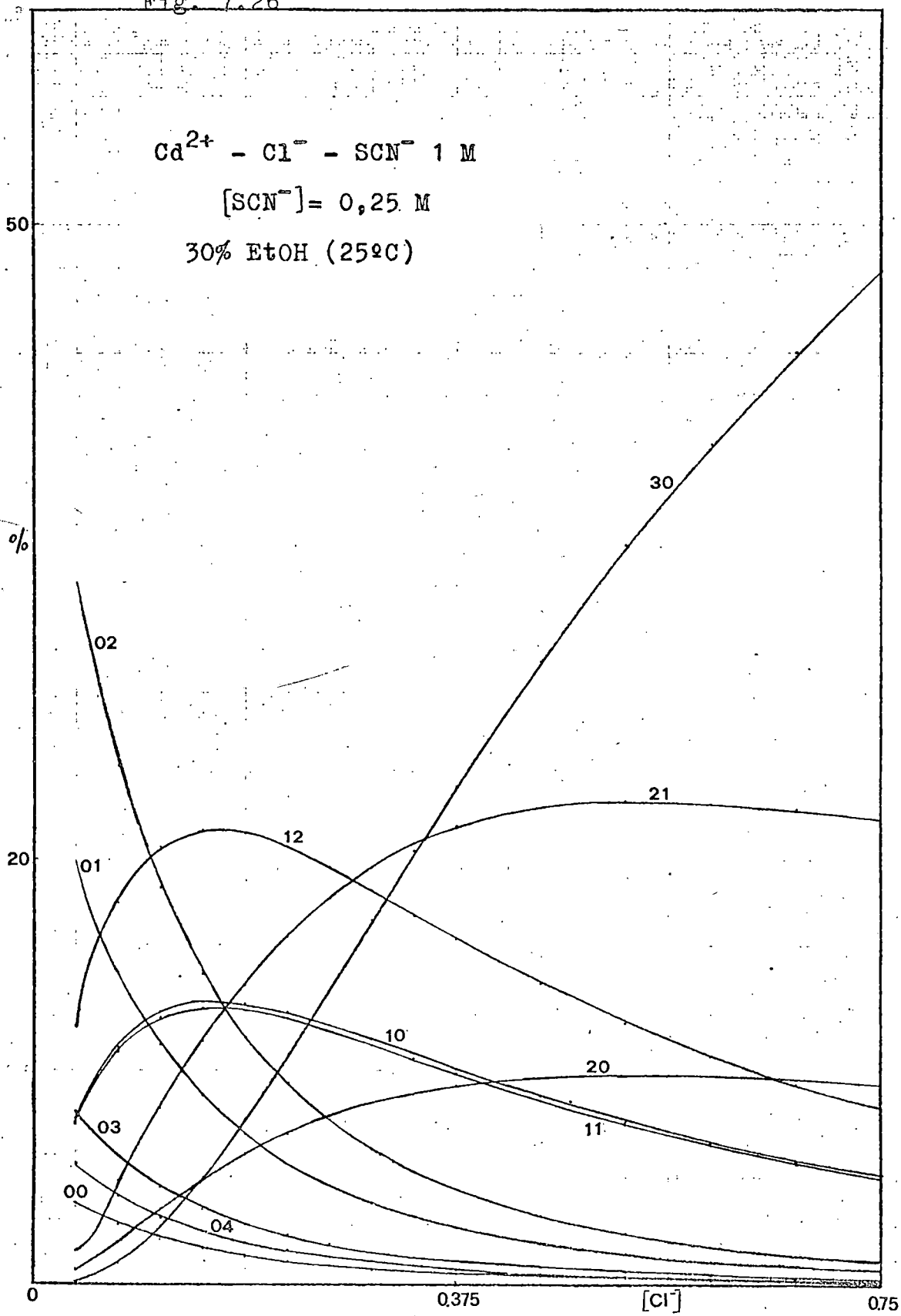


Fig. 7.27

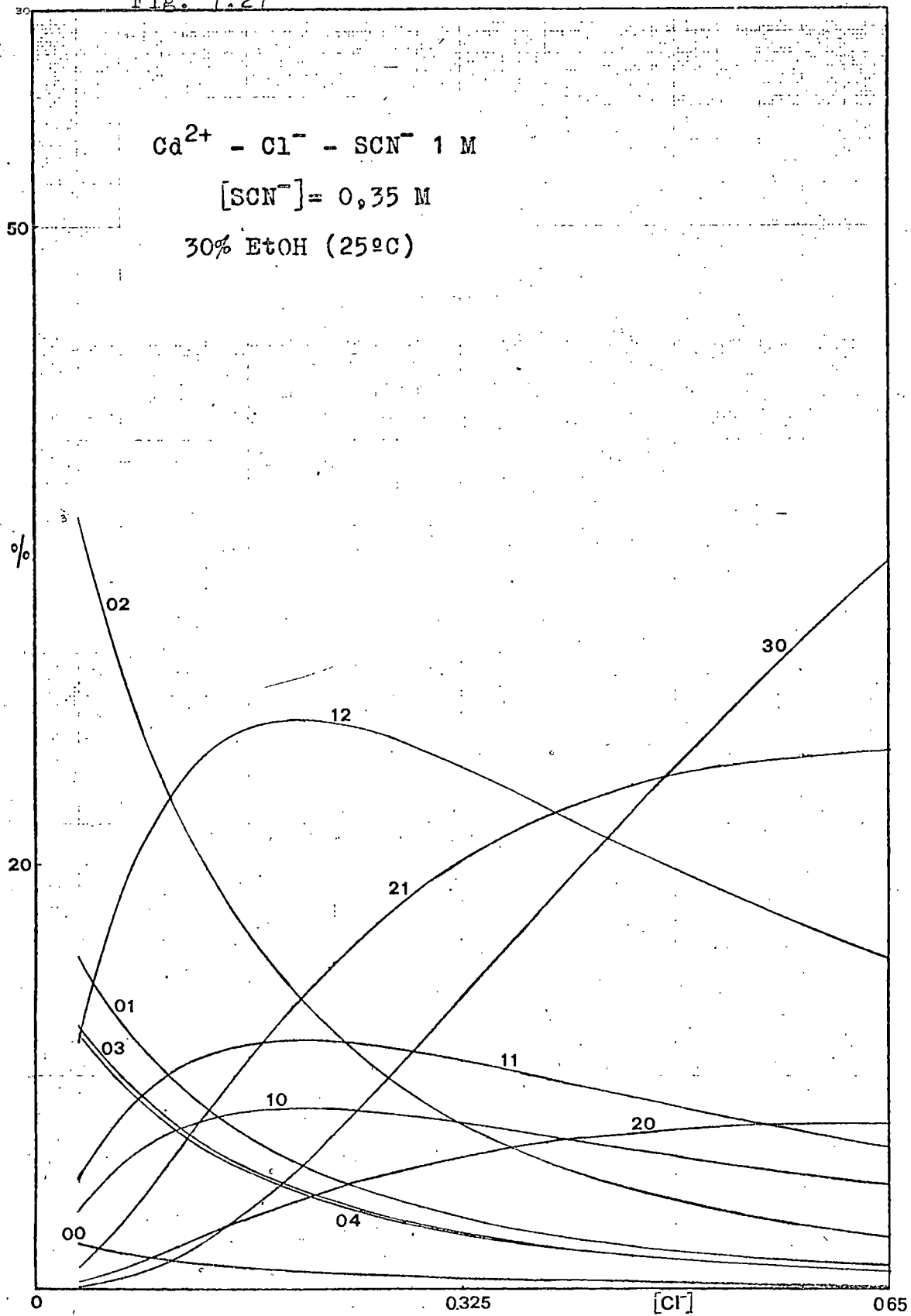
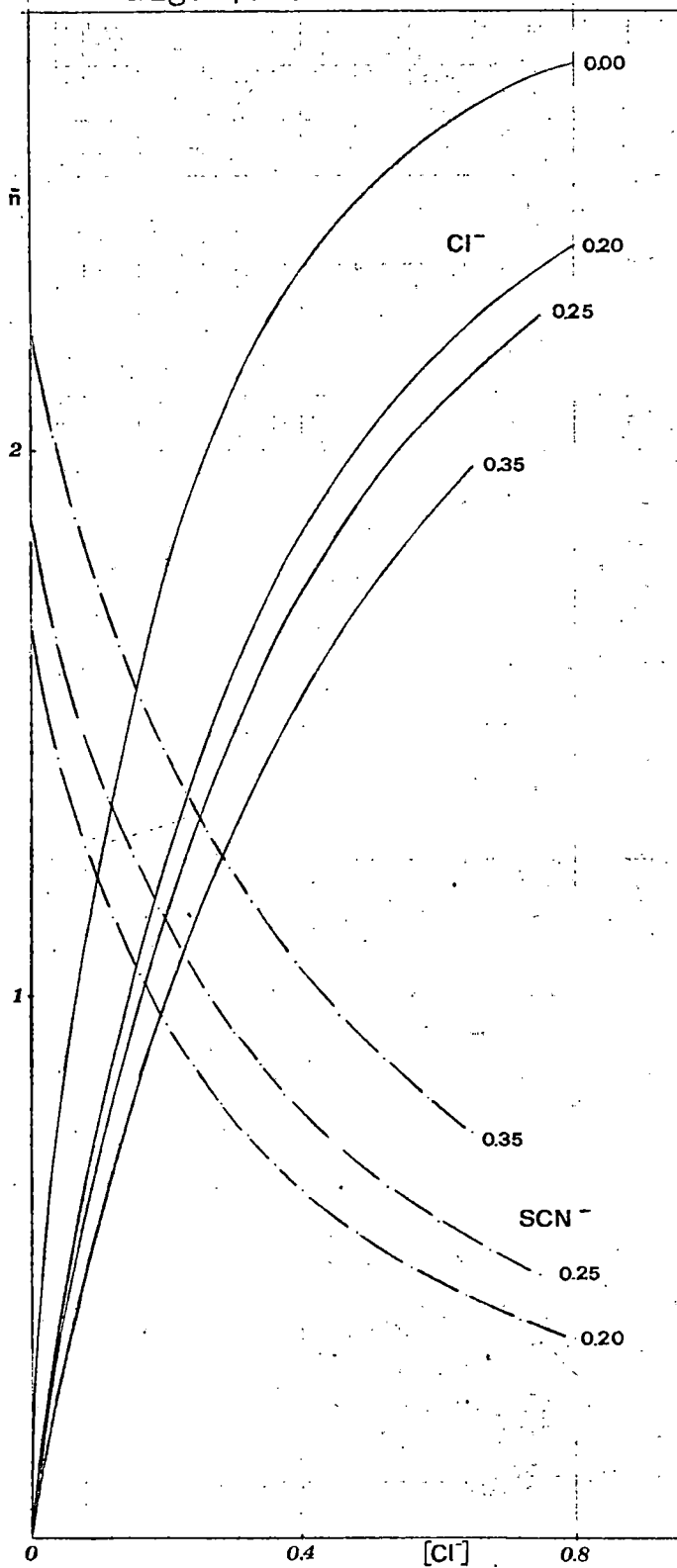


Fig. 7.28



disminución de  $\bar{n}_{\text{SCN}^-}$  con la concentración de cloruro -dada la competencia que se establece con los iones cloruro- y aumento de  $\bar{n}_{\text{Cl}^-}$  con  $[\text{Cl}^-]$  y descenso de  $[\text{SCN}^-]$  en el medio.

La relación  $K_i > K_{i+1}$  se ve alterada tanto en el sistema  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  como en el  $\text{Cd(II)-Cl}^-$ , lo que nos indica que en el proceso de coordinación hay otros efectos a considerar, aparte de los estadísticos, electrostáticos, entrópicos y estéricos. Es de señalar el bajo valor de la constante  $K_{03}$  respecto a las  $K_{02}$  y  $K_{04}$ , así como el de  $K_{02}$  respecto a  $K_{30}$ .

En la tabla 7.19 a parecen comparados los valores de  $K_i/K_{i+1}$  obtenidos experimentalmente, con los calculados haciendo solo consideraciones estadísticas.

TABLA 7.19

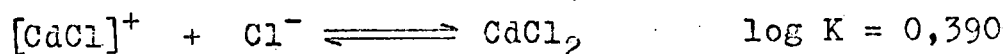
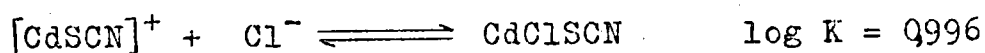
Sistema  $\text{Cd(II)-NaCl-NaSCN-NaClO}_4$  en 30% de EtOH.

$K_i/K_{i+1}$	Estadíst.	Experimental	
		$\text{Cd(II)-SCN}^-$	$\text{Cd(II)-Cl}^-$
$K_1/K_2$	2,4	3,15	21,6
$K_2/K_3$	1,88	6,87	0,362
$K_3/K_4$	1,78	0,35	

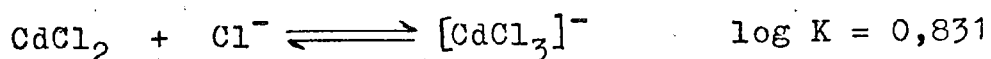
Solo la relación  $K_1/K_2$  en el  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  es aceptable. Los datos de  $K_{03}$  y  $K_{02}$ , anormalmente bajos, explican las discrepancias que aparecen en las restantes relaciones.

Pasemos a analizar los equilibrios parciales. En primer lugar, veamos la tendencia del  $\text{Cl}^-$  a coordinarse

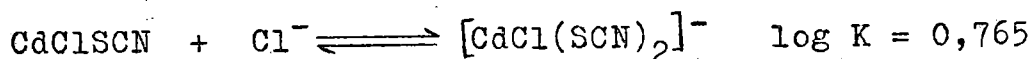
como segundo ligando a los complejos  $\text{CaCl}^+$  y  $\text{CaSCN}^+$ :



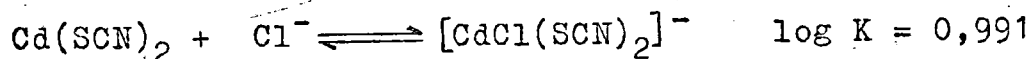
La diferencia apreciablemente superior a la prevista, teniendo en cuenta que la primera reacción se ve favorecida por un factor 2, insiste en el bajo valor, ya comentado, de  $K_{20}$ . También debemos atribuir a la baja tendencia del  $\text{Cd(II)}$  a ligar un segundo ión  $\text{Cl}^-$ , el hecho de que la reacción



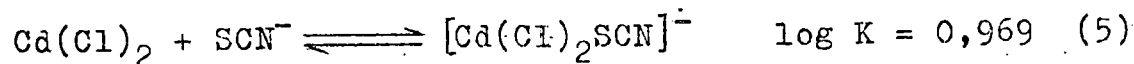
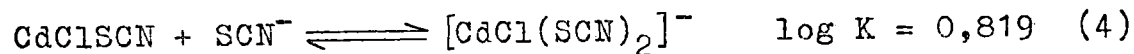
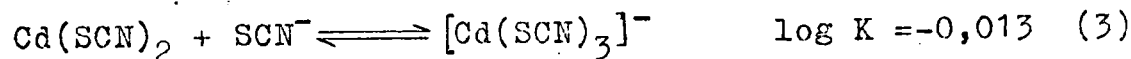
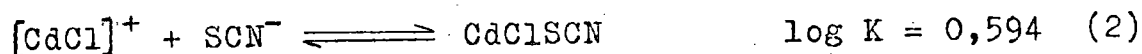
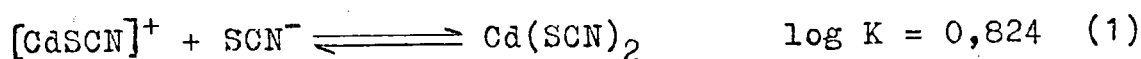
sea más probable que la



Este comportamiento ya no se observa cuando se trata de coordinar un solo ión  $\text{Cl}^-$ :



Analícemos ahora los equilibrios que se refieren a la coordinación de un ión tiocianato:

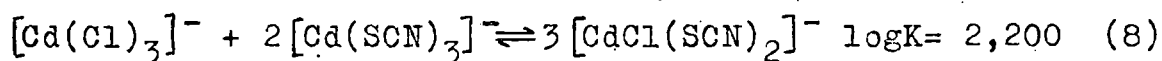
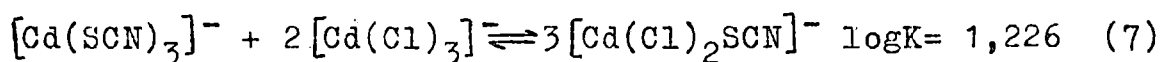
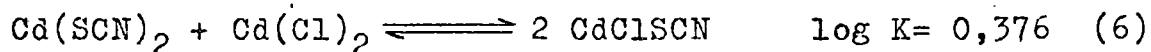


Si bien resultan lógicos los valores de las constantes de los equilibrios (4) y (5), no lo son, ni el bajo valor de (3), ni el que la reacción (1) transcurra más



facilmente que la (2), que tiene un factor estadístico 2. Esta última observación posiblemente tenga su explicación en la poca tendencia del complejo  $[\text{CdCl}]^+$  a coordinar un segundo ligando.

Por lo que se refiere a las reacciones de desproporción se obtiene:



mientras que por consideraciones estadísticas al proceso (6) le correspondería  $\log K = 0,602 (= \log 4)$  y a los (7) y (8)  $\log K = 1,431 (= \log 27)$ . El elevado que posee la constante de equilibrio (8) puede relacionarse con la baja tendencia del Cd(II) a coordinar 3 iones  $\text{SCN}^-$ .

En cuanto a las constantes de estabilidad de los complejos mixtos, calculadas a partir de las expresiones propuestas por Watters (1960), hemos obtenido los siguientes valores:

$$\beta_{11} = 270 \quad \beta_{12} = 760 \quad \beta_{21} = 1420$$

Se puede observar una concordancia bastante aceptable con los resultados experimentales en el caso de  $\beta_{11}$  y  $\beta_{21}$ . La desviación apreciable de  $\beta_{12}$  respecto al valor experimental, puede justificarse teniendo en cuenta el valor anómalo de  $\beta_{03}$  encontrado, que hace poco aceptable a nuestro caso el supuesto de Watters, de que la variación de energía libre por ligando en el complejo mixto, sea similar a la que tiene en el complejo simple conteniendo el mismo número de ligandos. Su influencia en el cálculo de  $\beta_{12}$ , al depender de  $\beta_{03}^{2/3}$ , es más importante que en el caso de  $\beta_{21}$ , proporcional a  $\beta_{03}^{1/3}$ .

#### 7.2.4 Características difusivas

Los resultados obtenidos de la constante de difusión  $I_d$ , coeficiente de difusión  $D$  y coeficiente de difusión relativo,  $D_{rel}$ , se recogen en las tablas 7.20 a 7.23.

En la figura 7.29 aparecen representados los valores de  $D_{rel}$  frente a  $[Cl^-]$ , para las distintas concentraciones de tiocianato estudiadas. Al igual que ocurre en agua cuando no hay  $SCN^-$  en el medio, el coeficiente de difusión relativo aumenta con la concentración de ión cloruro. En 30% de EtOH, los incrementos de  $D_{rel}$  son mayores, lo que está de acuerdo con la variación del número medio de ligandos, figura 7.28, y confirma en definitiva, el menor volumen de la especie  $CdCl_i(H_2O)_{6-i}$  respecto al del acu-complejo  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ .

También, de forma similar a lo que observábamos en medio acuoso, en presencia de  $SCN^-$ ,  $D_{rel}$  disminuye, en general, con la concentración de  $SCN^-$ , como consecuencia de la disminución de  $\bar{n}_{Cl}$ , figura 7.28.

En la figura 7.30 mostramos la distribución porcentual de las especies del sistema  $Cd(II)-Cl^-$  en 30% de EtOH.

TABLA 7.20

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 30% de EtOH a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-]=0,00$

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,35	3,48	1,00
0,05	2,44	3,75	1,08
0,10	2,46	3,79	1,09
0,15	2,49	3,88	1,12
0,20	2,51	3,95	1,14
0,25	2,53	4,00	1,15
0,30	2,53	4,02	1,16
0,35	2,54	4,03	1,16
0,40	2,56	4,09	1,18
0,45	2,56	4,10	1,18
0,50	2,56	4,09	1,18
0,60	2,59	4,18	1,20
0,70	2,58	4,17	1,20
0,80	2,57	4,14	1,19
0,90	2,57	4,13	1,19
1,00	2,55	4,08	1,17

TABLA 7.21

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 30% de EtOH a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-]=0,20$

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,34	3,45	1,00
0,04	2,37	3,52	1,02
0,08	2,40	3,62	1,05
0,12	2,41	3,66	1,06
0,16	2,40	3,62	1,05
0,20	2,45	3,76	1,09
0,24	2,45	3,77	1,09
0,28	2,46	3,81	1,10
0,32	2,48	3,86	1,12
0,36	2,48	3,86	1,12
0,40	2,49	3,90	1,13
0,48	2,53	4,00	1,16
0,56	2,51	3,94	1,14
0,64	2,54	4,03	1,17
0,72	2,53	4,01	1,16
0,80	2,55	4,05	1,18

TABLA 7.22

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 30% de EtOH a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-] = 0,25$ .

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,0000	2,34	3,44	1,00
0,0375	2,35	3,49	1,02
0,0750	2,45	3,78	1,10
0,1125	2,40	3,60	1,05
0,1500	2,41	3,65	1,06
0,1875	2,45	3,77	1,10
0,2250	2,43	3,72	1,08
0,2625	2,43	3,72	1,08
0,3000	2,48	3,84	1,12
0,3375	2,48	3,86	1,13
0,3750	2,50	3,92	1,14
0,4500	2,51	3,94	1,15
0,5250	2,51	3,96	1,15
0,6000	2,52	3,99	1,16
0,6750	2,51	3,94	1,15
0,7500	2,50	3,93	1,14

TABLA 7.23

Magnitudes difusivas del Cd(II) en 30% de EtOH a 25°C  
y  $[\text{SCN}^-] = 0,35$

$[\text{Cl}^-]$	$I_d$	$D_M \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ )	$D_{\text{rel.}}$
0,0000	2,32	3,39	1,00
0,0325	2,35	3,48	1,03
0,0650	2,35	3,49	1,03
0,0975	2,36	3,52	1,04
0,1300	2,37	3,52	1,04
0,1625	2,39	3,58	1,06
0,1950	2,40	3,61	1,07
0,2275	2,40	3,63	1,07
0,2600	2,39	3,58	1,06
0,2925	2,42	3,67	1,08
0,3250	2,43	3,72	1,10
0,3900	2,43	3,72	1,10
0,4550	2,45	3,76	1,11
0,5200	2,46	3,79	1,12
0,5850	2,47	3,83	1,13
0,6500	2,48	3,86	1,14

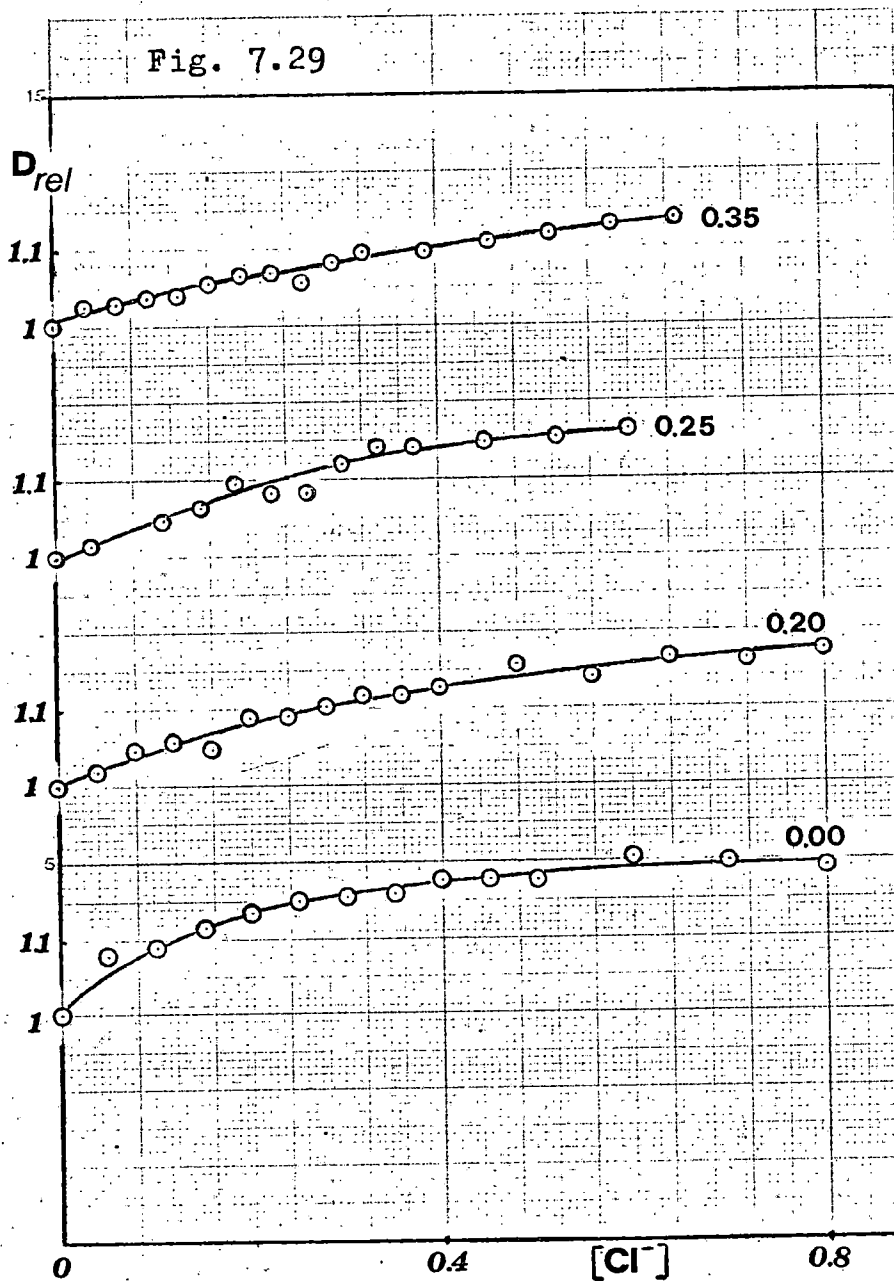
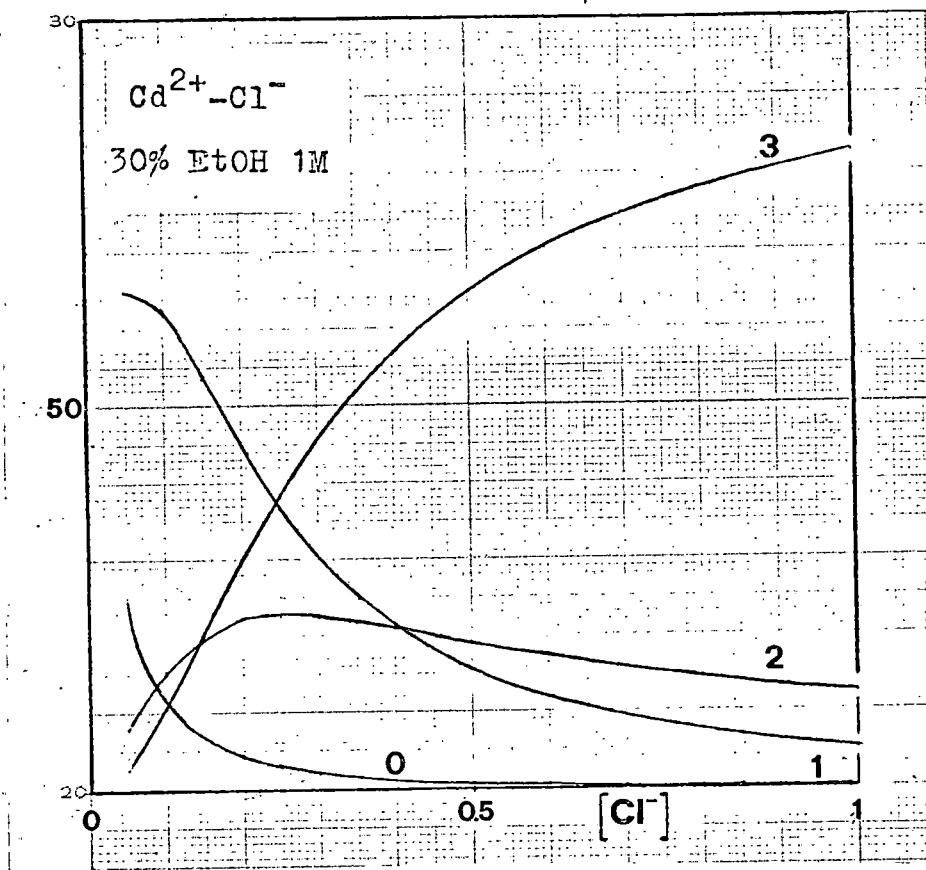


Fig.7.30





VIII.-RESUMEN Y CONCLUSIONES

Ha sido objeto de esta tesis aportar datos cuantitativos e informaciones que contribuyan a un conocimiento más amplio de los equilibrios de especies coordinadas y de su cinética electródica en disolventes mixtos, así como su relación con las propiedades de estas mezclas.

Los estudios realizados pueden agruparse en tres apartados:

- A. Sistema  $\text{Zn(II)-NaNO}_3\text{-NaClO}_4$  en agua-etanol.
- B. Sistemas  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  y  $\text{Pb(II)-Cl}^-$  en agua-etanol. y agua-urea.
- C. Complejos mixtos.- Sistema  $\text{Cd(II)-Cl}^- \text{-SCN}^-$  en medio acuoso y con 30% de EtOH.

A. Sistema  $\text{Zn(II)-NaNO}_3\text{-NaClO}_4$  en agua-etanol.

Se han utilizado las mezclas con 0,10,20,30,40 y 50% en peso de etanol. La fuerza iónica se ha mantenido constante:0,5, así como la temperatura:25°C.

De los resultados conseguidos se llega a las siguientes conclusiones:

- 1.- La reducción del  $\text{Zn(II)}$  en el electrodo de gotas en las condiciones ensayadas, transcurre de acuerdo con el proceso:  $\text{Zn(II)} + 2e + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Zn(Hg)}$  de modo "casi-reversible" ( $10^{-5} < k_s^0 < 10^{-2}$ ,  $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ ).
- 2.- En todas las disoluciones estudiadas se ha calculado la constante de difusión " $I_d$ " y el coeficiente de difusión " $D$ " del  $\text{Zn(II)}$ .
- 3.- El análisis del parámetro adimensional  $(D\cdot\eta)_{\text{rel}}$  muestra desviaciones positivas de la ley de Stokes,

que han sido interpretadas en términos del carácter "s.m" del etanol.

- 4.- La aplicación del método de Ruzic y colbs. permite determinar los potenciales de semionda  $E_{1/2}^R$  y  $E_{1/2}^i$  y el coeficiente de transferencia  $\alpha$ .
- 5.- En las mezclas agua-etanol, el coeficiente de transferencia no varía con la naturaleza del electrolito de fondo y sólo ligeramente con el contenido de EtOH. Estos hechos están de acuerdo con las siguientes características del proceso: a) en el dominio de composición estudiado el mecanismo de la transferencia electrónica  $Zn(II) + 2e$  no varía de modo significativo, b) la especie que interviene en la reducción electroquímica es el acuoión.
- 6.- En medio acuoso la naturaleza del anión ejerce una incidencia específica en el mecanismo de descarga del  $Zn^{2+}$ .
- 7.- Se han calculado las constantes de velocidad  $k_s$  en todos los estudios realizados, observándose que disminuyen rápidamente al aumentar el porcentaje de etanol en el medio y se estabiliza a partir de la mezcla con 30%.
- 8.- Se ha comprobado la no existencia de coordinación entre el ión  $Zn^{2+}$  y los iones  $NO_3^-$  en estos medios, lo que demuestra la validez del empleo de nitratos para ajustar la fuerza iónica en estudios polarográficos de especies coordinadas del  $Zn(II)$ , en disolventes mixtos cuya capacidad estabilizadora sea similar a la de las mezclas agua-etanol.

B. Sistemas Cd(II)-SCN<sup>-</sup> y Pb(II)-Cl<sup>-</sup> en agua-etanol y agua-urea.

El sistema Pb(II)-Cl<sup>-</sup> se ha estudiado en mezclas agua-etanol y agua-urea con 0 a 40% en peso de co-disolvente y el sistema Cd(II)-SCN<sup>-</sup> en mezclas agua-etanol con 0 a 80% y agua-urea con 0 a 40%. La fuerza iónica se ha mantenido constante: 1,0 , con NaClO<sub>4</sub> y la temperatura a 25°C.

De los resultados conseguidos se llega a las siguientes conclusiones:

- 1.- En todas las condiciones ensayadas el sistema  $Pb(II) + 2e + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg)$  se reduce "reversiblemente" (  $k_s < 10^{-2}$  cm.seg<sup>-1</sup> ). El sistema  $Cd(II) + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$  se reduce también "reversiblemente" a excepción de en las disoluciones con NaClO<sub>4</sub> 1M y contenidos de etanol superiores al 20% .
- 2.- Se aportan valores de la constante de la corriente de difusión "I<sub>d</sub>" y del coeficiente de difusión "D<sub>M</sub>" del Cd(II) y Pb(II) en todas las condiciones estudiadas.
- 3.- El análisis del parámetro adimensional (D.η)<sub>rel.</sub> muestra desviaciones positivas de la ley de Stokes en los medios agua-etanol y negativas en los medios agua-urea. Ambos comportamientos encuentran justificación en términos de la estructura de ambos tipos de mezclas, teniendo en cuenta el carácter "s.m" del etanol y "s.b" de la urea.
- 4.- El análisis de la variación del coeficiente de difusión relativo ha permitido también poner de manifiesto la existencia de otras modificaciones

estructurales del medio en las mezclas agua-etanol. En el sistema  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  se pudieron justificar inequívocamente como consecuencia de la interacción  $\text{SCN}^- - \text{EtOH}$ .

- 5.- La aplicación del método de Lingane permite comprobar que en todos los estudios realizados existen dos o más especies coordinadas en equilibrio móvil entre ellas y el acuación.
- 6.- Utilizando el método de De Ford y Hume se han determinado las especies coordinadas presentes en cada medio y el valor de sus constantes de estabilidad. En general se observa un marcado aumento de  $\beta_1$  con la concentración de etanol en el medio y sólo ligeras variaciones - no regulares - con el contenido de urea.
- 7.- Se ha comprobado que los sistemas  $\text{Cd(II)-SCN}^-$  y  $\text{Pb(II)-Cl}^-$  satisfacen la teoría de Tur'yan en los medios agua-etanol; pero no en los agua-urea, en los cuales se observa incluso comportamientos contradictorios respecto a la influencia de la constante dieléctrica del medio.
- 8.- En los medios agua-etanol se han calculado los radios iónicos efectivos de las especies presentes en disolución. El valor obtenido para el radio del ión cloruro,  $r_{\text{Cl}^-} = 2,54 \text{ \AA}$ , está en perfecto acuerdo con los determinados en éste Departamento por medidas de conductividad.
- 9.- En todas las mezclas estudiadas se han obtenido las distribuciones porcentuales de las especies coordinadas en función de la concentración de ligando; así como la dependencia  $\bar{n}$  vs.  $[\text{X}^-]$ , que permite establecer fácilmente la tendencia de los iones metálicos a coordinar ligandos.

10.- Se ha realizado un estudio crítico de la correlación de Mihailov y se han calculado las constantes de estabilidad previstas por la misma, comparandose con las obtenidas por el método clásico de De Ford y Hume.

C. Complejos mixtos.- Sistema Cd(II)-Cl<sup>-</sup>-SCN<sup>-</sup> en medio acuoso y con 30% de EtOH.

En cada medio se han realizado tres estudios variando la concentración de tiocianato entre 0,20 y 0,35M. La fuerza iónica se mantuvo constante con NaClO<sub>4</sub> en 1,0 y la temperatura a 25°C.

Este estudio constituye la primera aportación experimental al análisis de la influencia del medio sobre la estabilidad de complejos mixtos.

De los resultados obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

- 1.- Se ha mejorado el desarrollo teórico del método de Schaap y McMasters para el estudio polarográfico de complejos con varios ligandos.
- 2.- En las condiciones ensayadas la reducción del Cd(II) en el electrodo de gotas ocurre "reversiblemente" a través del proceso  $Cd(II) + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$ .
- 3.- Se ha calculado la constante de la corriente de difusión "I<sub>d</sub>" y el coeficiente de difusión "D<sub>M</sub>" del Cd(II) en todas las disoluciones en estudio.
- 4.- El análisis de la variación del parámetro adimensional D<sub>rel</sub> con la concentración de Cl<sup>-</sup> permite establecer el menor volumen de las especies  $CdCl_i(H_2O)_{6-i}$  respecto al del acuo-complejo  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ .

- 5.- Se ha puesto de manifiesto la existencia en ambos medios de los complejos  $\text{CdClSCN}$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2\text{SCN}]^-$  y  $[\text{CdCl}(\text{SCN})_2]^-$ , determinando asimismo el valor de sus constantes de estabilidad.
- 6.- Se discute con detalle la tendencia del  $\text{Cd}(\text{II})$  a coordinarse con los iones  $\text{SCN}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , señalando la existencia de alteraciones respecto de la tendencia general, favorecida estadísticamente, a la formación de complejos mixtos.
- 7.- Las constantes de estabilidad de los complejos mixtos calculadas aplicando el método de Watters, se comparan y discuten con las obtenidas por el método de Schaap y McMasters. De dicho análisis pueden deducirse nuevas pruebas que justifican ciertas peculiaridades de la química de coordinación del  $\text{Cd}(\text{II})$ .
- 8.- Se ha obtenido la distribución porcentual de las especies en todas las condiciones experimentales estudiadas, así como la dependencia del número medio de ligandos,  $\bar{n}$ , con la concentración del ión cloruro.
- 9.- Queda comprobado el carácter estabilizador de complejos mixtos por parte de las mezclas agua-etanol.

IX.-BIBLIOGRAFIA



- ALEXANDRIDES G. y CMMISKEY C.; J. Inorg. Nuclear Chem.,  
28, 2025 (1966)
- AREVALO, A., ACOSTA, J.; An. Quim., 70, 478 (1974)
- AREVALO, A., GONZALEZ, S. y DOMINGUEZ B. ; An. Quim.  
71, 655 (1975)
- AREVALO, A., GONZALEZ, S. y VIVO, A.; An. Quim. 71,  
662 (1975)
- AREVALO, A., BAZO, A. RODRIGUEZ PLACERES, J. C. y MORENO T.  
An. Quim. 71, 361 (1975)
- AREVALO, A., VIVO, A., ESTESO, M.A.y LLORENTE, M<sup>a</sup>.L.;  
An. Quim. pend. publ.
- BABKO, A.K. y DRAKO, O.F.; Zh. Obshch. Khim. 20, 228 (1950)
- BABKO A. K.; "Fisiko Chimitcheskii Analiz Kompleksnih Soe-  
dineniiv Rastvorah", Kiev (1955)
- BASOLO y PEARSON R. G.; "Mechanisms of Inorganic reactions.  
"A Study of metal complexes in solution"  
John Wiley, New York (1967)
- BENNES, R.; "Etude Polarographique de quelques complexes  
mixtes", These. Univers. Montpellier (1968)
- BEN'YASH, E.Y., MASLAKOVA, T.G.; Zhur. Neorg. Khim. 9,  
2731 (1964)
- BIGGS, A.I., PANCKHURST M.H. y PARTON H.N.; Trans. Faraday  
Soc., 51, 802 (1955)
- BJERRUM J., "Metal ammine formation in aqueous solution"  
P. Haas, Copenhagen (1941)
- BJERRUM J., SILLEN, L.G. y SCHWARZENBACH G. "Stability  
constants, p II. The Chemical Society,  
London (1957)
- BRAUNSTEIN, J. BLANDER M. y LINDGREN, R.M.; J. Amer. Chem.  
Soc., 84, 1529 (1962)
- CARMODY W.R.; J. Amer. Chem. Soc., 51, 2905 (1929)

- CHRISTIE J.H. y OSTERYOUNG, R.A.; J. Amer. Chem. Soc., 82, 1841 (1960)
- COTTON y WILKINSON. "Química Inorgánica avanzada". Limusa Wiley, Mexico (1973)
- CROW, D.R. "Polarography of Metal Complexes". Academic Press (1969)
- DE FORD, D.D. y HUME D.N.; J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321 (1951)
- DELIMARSKII Y.K. y GRISHCHENKO V.F.; Ukrain Kim. Zhur, 29, 502 (1963)
- DOMINGUEZ, B.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1974)
- DUKE, F.R. y FLEMING, R.A.; J. Electrochem. Soc., 106, 130 (1959)
- TEJERA, E.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1966)
- FERREL, E. RIDGION, J.M. y RILEY, H.L.; J. Chem. Soc., 1121 (1936)
- FRANKS, H.S.; Z. Phys. Chem. 228, 364 (1965)
- FRANKS, F.; "Physico-Chemical Process in Mixed Aqueous Solvents", Ed. Franks F., Heinemann London (1967), p. 50
- FRIDMAN, Y.D. SARBAEN D.S. y SOROCHAN, R.I.; Zhur. Neorg. Khim. 5, 791 (1960)
- GARNSEY, R. y PRUE, J.E.; Trans. Faraday Soc. 64, 1206 (1968)
- GARREH A.B., NOBLE M.V. MILLER, S.; J. Chem. Edec. 19, 485 (1942)
- GERDING P.; Acta. Chem. Scand. 20, 2771 (1966)
- GERDING P.; Acta. Chem. Scand. 22, 1283, (1968)
- GLUECKAUF, E.; Trans. Faraday Soc. 51, 1235 (1955)
- GOLUB, A.M. y BILYK, O.G.; Zhur Neorg. Khim., 2, 2723 (1957)

- GOLUB, A.M. y AVACHENKO G.D.; Zhur. Neorg. Khim., 3, 333  
(1958)
- GOLUB, A.M. y SAMOILENKO V.M.; Zhur. Neorg. Khim. 9,70 (1964)
- GOLUB, A.M. y AKMYRADOV R.; Ukrain. Khim. Zhur. 30, 1016  
(1964)
- GRIMBERG A.A.; "Vedenie v Khimiju Kompleksnih Soedineii, 3rd  
Edn. p. 423 Isd Khimia, Moskva (1966)
- HAIGHT, G.P. y PETERSON J.R.; Inorg. Chem. 4, 1073 (1965)
- HANS W. y JENSCH W.; Z. Elektrochem 56, 648 (1952)
- HELLWEGE H.E. y SCHWEITZER G.K.; J. Inorg Nuclear Chem,  
27, 99 (1965)
- HSIUNG H-S.; Thesis, Univ. Cincinnati, Univ. Microfilms  
60-6444, Diss. Abs., 21, 3629
- HUME D.N. y DeFORD D.D. y CAVE G.C.B.; J. Amer. Chem. Soc.  
73, 5323 (1951)
- HUMFFRAY A.A., BOND A.M. y FORREST J.S.; J. Electroanalyt.  
Chem. 15,67 (1967)
- HUSH, N.S. y BLACKLEDGE, J.; J. Electroanal. Chem. 5. 420  
(1963)
- ILKOVIC D.; Coll. Czech. Chem. Commun. 6, 498 (1934)
- INMAN D., LOVERING D.G. y NARAYAN R.; Trans. Faraday Soc.  
64, 2476 (1968)
- JAMES J.C.; J. AMER. Chem. Soc., 71, 3243 (1949)
- KAMBARA T. y TACHI I.; Proc. Intern. Polarog. Cong. Prague  
1st. Congres. p. 126
- KANEMURA y WATTERS J.I. ; J. Inorg. Nuclear Chem. 29, 1701  
(1967)
- KARLSSON C.; "Comunicación personal" (1957)
- KIVALO P.; Suomen Kem. 28, B, 155 (1955)
- KIVALO P. y RASTAS J.; Suomen Kem. 30 B, 128, 143 (1957)

- KIVALO P. y LUOTO R.; Suomen Kem.; 30, B, 163 (1957)
- KORSHNOV I.A. POCHINALLO A.P. y TIKHOMIROVA ; Zhur. Neorg. Khim. 2, 68 (1957)
- KORSHUNOV I.A. y KRESNYAKOVA Z.V. ; Zhur. Obshchei Khim. 1950, 20 (1962)
- KORYTA J. ; Electrochimica Acta. 6, 67-74 (1962)
- KOUTECKY J.; Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 18, 597 (1953)
- KUMOK V. N. y SEREBRENNIKOV V.V.; Zhur. Neorg. Khim. 9, 2148 (1964)
- KUTA y SMOLER I.; Progress in Polarography. Vol. I, p.43
- LEDEN I.; Diss, Lund, 49 y p.79
- LINGANE J.J.; Chem. Rev. 29,1 (1941)
- LINGANE J.J.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 588 (1943)
- LINGANE J.J. y LOVERIDGE B.A.; J. Am. Chem. Soc. 66, 1425 (1944)
- LINGANE J.J. y LOVERIDGE B.A.; J. Am. Chem. Soc. 68, 395 (1946)
- LINGANE J.J. y LOVERIDGE B.A.; Anal. Chem. 21, 52. (1949)
- MAC DONALD J.J. y WETMORE F.E.W.; Trans. Faraday Soc. 47, 533 (1951)
- MARPLE L.W.; J. Chem. Soc. (A), 2626 (1969)
- MATSDA H. ; Bull. Chem. Soc. Japan 26, 342 (1953)
- MCKENZIE H.A.; J. Am. Chem. Soc. 70, 3197 (1948)
- MEITES-MEITES T.; J. Am. Chem. Soc. 72, 3686 (1951)
- MIHAILOV M.H.; J. Inorg. Nuclear. Chem 36, 107 (1974-I)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V. Ts. y KHALIN V.A., J. Inorg. Nuclear Chem. 36, 115 (1974-II)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A., J Inorg Nuclear Chem. 36, 121 (1974-III)

- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A., J. Inorg. Nuclear Chem., 36, 127 (1974-IV)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A., J. Inorg Nuclear Chem. 36, 133 (1974-V)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A., J Inorg Nuclear Chem. 36, 141 (1974-VI)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A., J. Inorg Nuclear Chem. 36, 145 (1974-VII)
- MILLER D.G.; J. Phys. Chem., 60, 1296 (1956)
- MIRONOV V.E.; Zhur, Neorg. Khim., 6, 405 (1961)
- MIRONOV V.E. y FEDOROV V.A.; Zhur. Neorg. Khim. 8, 2529 (1963)
- MIRONOV V.E. KUL'BA F.Ya. FEDOROV V.A.; Zhur. Neorg. Khim 9, 1641 (1964)
- MIRONOV V.E. KUL'BA F.Ya. FEDOROV V.A y FEDOROVA A.V.; Zhur. Neorg. Khim. 9, 2138 (1964)
- MIRONOV V.E., KUL'BA F.Ya. y FEDOROV V.A.; Zhur. Neorg, Khim. 10, 914 (1965)
- MIRONOV V.E. KUL'BA F.Ya. y FEDOROV V.A.; Zhur. Neorg Khim. 10, 1388 (1965)
- MIRONOV V.E. ; Usp. Khim. 39, 702 (1970)
- MOMOKI K., SATO M., OGAWA M.; Analitical Chem. 10, 39, p. 1072 (1967)
- NANCOLLAS G.H. y TORRACE K.; Inorg. Chem. 6, 1567. (1967)
- NEERNSTEW.; Z. Physik. Chem. 2, 613 (1888)
- NORMAN J.W. y GARRET A.B.; J. Amer. Chem. Soc. , 69, 110 (1947)
- OLSZTAJN M., TURQ. P., CHIMIA M.; J. Chim. Phys. 67, 217 (1970)
- PAPOFF P. RICCOBONI L. y CALIUMI M. ; Gazzetta 85, 69 (1955)
- PAPOFF P. ; Suomen Khem. 29, B, 97 (1956)

- PAPOFF P. CALIUMI M.A. y FERRARI G. ; *Ricerca Sci.* 27, supp  
A, polar. 3, 131 (1957)
- PEREZ CEBALLOS J.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1974)
- PRASAD B. ; *J. Indian. Chem. Soc.* 45, 1037 (1968)
- RODRIGUEZ PLACERES J.C.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1974)
- RUZIC I. BARIC A. y BRANICA M.; *J. Electroanal. Chem.* 29,  
411 (1970)
- SCHAAP W.B. y McMASTERS D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4699  
(1961)
- SEGURA CLAVELL J. ; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1974)
- SENISE P. y NEVES E.F.A. ; *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4146 (1961)
- SMOLER I.; *J. Electroanal. Chem.* 6, 465 (1963)
- SILGO C.D.; Tesis Doctoral en desarrollo. Univ la Laguna
- STREHLOW y von STACKELBERG M.; *Z. Elektrochem.* 54, 51 (1950)
- TAYLOR J.K., SMITH R.E. y COOTER I.L.; *J. Res. Natl Bur. I  
Ltd. (R.P. 1978)*, 42, 387.
- TRIBALAT S. y CALDERO J.M. ; *J. Electroanalyt. Chem.* 5, 176  
(1963)
- TRIBALAT S. y CALDERO J.M.; *Compt. Rend.* 258, 2828. (1964)
- TSIANG H-G y HSU K.H. ; *Acta Chim. Sinica* 23, 196 (1957)
- TUR'YAN Ya.; *Zhur. Analit Khim.*, 11,71 (1956)
- TUR'YAN Ya. I y SEROVA G.F. ; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 339  
(1957)
- TUR'YAN Ya I y BONDARENKO N.I. ; *Zhur. Neorg. Khim.* 4,  
1070 (1959)
- Tur'YAN Ya I y CHEBOTAR N.G.; *Zhur. Neorg. Khim.* 4, 599  
(1959)
- VAN PANTHALEON C. L.; *Récl. Trav. Chim. Pays Bass*; 72  
529 (1953)

VASILEV A.M. y PROUKHINA V.E. ; Zhur. Analit Khim. 6,  
218 (1951)

VASIL'EV V.P. y MUKHINA P.S.; Zhur. Neorg. Khim.8, 1895  
(1963)

VIERLING F. SCHORSCH G. y BYE J.; Rev Chim. Minerale  
3, 875 (1966)

VLCEK A.A.; Chem. Listy Zvesti, 8, 661 (1954)

WAKLEY A. ; J. Am. Chem Soc. 63, 2278 (1941)

WATTERS J.I. y DEWITT R.; J.Am.Chem.Soc.,82,1333 (1960)

WOOD R.H. y ANDERSON H.L.;J.Phys.Chem.,71,1869 (1967)

WOOD R.H., WICKER R.K. y KREIS R.W.; J.Phys.Chem.,75,2313,  
(1971)

YATSIMIRSKII K.B. y TETYUSHKINA V.D.; Zhur. Neorg. Khim,  
2,320 (1957)

ZABORENKO K.B., KOLOSOV I.V. y FOMIN V.V.; Doklady Akad  
Nauk S.S.S.R, 123,688 (1958)

GONZALEZ S.; Tesis doctoral.Univ.La Laguna (1971)

X.-APENDICE



## ABREVIATURAS

Act	.....	Coeficiente de actividad
Ag	.....	f.e.m. con electrodo de plata
Aix	.....	Intercambio de anión
Cal	.....	Calorimetría
Con	.....	Conductividad
Dis	.....	Distribución entre dos fases
Ir	.....	Espectro infrarrojo
MHg	.....	f.e.m. con electrodo amalgamado
Pb	.....	f.e.m. con electrodo de plomo
Pf	.....	Punto de fusión
Pol	.....	Polarografía
Sol	.....	Solubilidad
Sp	.....	Espectrofotometría
Rt	.....	Temperatura ambiente

**INSTRUCCIONES**

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	/V	49	C/:	73		97	
2	S(id)	26	DV	50	A ◊	74		98	
3	C/↑	27	AV	51	E/*	75		99	
4	S(c)	28	B↑	52	B*	76		100	
5	C↑	29	A/W	53	V	77		101	
6	S(m)	30	D↓	54		78		102	
7	D/↑	31	B:	55		79		103	
8	S(t)	32	AV	56		80		104	
9	D↑	33	A+	57		81		105	
10	D/V	34	B+	58		82		106	
11	AV	35	A/↑	59		83		107	
12	B/↑	36	D/↑	60		84		108	
13	A/V	37	:	61		85		109	
14	D/↓	38	B↑	62		86		110	
15	B/:	39	B-	63		87		111	
16	AV	40	A↑	64		88		112	
17	A+	41	/W	65		89		113	
18	B/+	42	B/↓	66		90		114	
19	A/↑	43	Ax	67		91		115	
20	D/↑	44	B/↓	68		92		116	
21	:	45	BV	69		93		117	
22	B/↑	46	B/x	70		94		118	
23	B/-	47	Cx	71		95		119	
24	A↑	48	C/↑	72		96		120	

GRÁFICAS BIQU. - 84570

**Constantes en Tarjeta:**


## Descripción del Programa:

Constante de la corriente de difusión.-

El programa calcula  $I_d = \frac{i_d}{c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$

Para el cálculo de  $m^{1/3}$  y de  $t^{1/3}$  se utiliza la formula recurrente:

$$X_{n+1} = 1/3 \left[ 2 \sqrt{d/X_n} + X_n \right]$$

En las instrucciones del programa, para cada "S" se ha puesto entre paréntesis la magnitud a introducir.

La máquina imprime  $I_d$  con A  $\diamond$

Se utiliza con 4 cifras decimales

### Ordenes:

- 1.- Pulsar V
- 2.- Introducir  $i_d$
- 3.- Pulsar S
- 4.- Introducir c
- 5.- Pulsar S
- 6.- Introducir m
- 7.- Pulsar S
- 8.- Introducir t
- 9.- Pulsar S

### Datos a Registrar:

- $i_d$  en microamperios
- c en milimoles
- m en miligramos/segundo
- t en segundos

**INSTRUCCIONES**

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	/V	49	D↑	73		97	
2	S	26	D√	50	D/↓	74		98	
3	↓	27	A√	51	E/:	75		99	
4	C/:	28	B↑	52	E/↑	76		100	
5	D/↑	29	A/W	53	A:	77		101	
6	S	30	D↓	54	A-	78		102	
7	D↑	31	B:	55	-	79		103	
8	S	32	A√	56	D:	80		104	
9	E/↑	33	A+	57	D↑	81		105	
10	E/√	34	B+	58	D↓	82		106	
11	A√	35	A/↑	59	AX	83		107	
12	B/↑	36	D/↑	60	E/-	84		108	
13	A/V	37	:	61	A√	85		109	
14	E/↓	38	B↑	62	D+	86		110	
15	B/:	39	B-	63	AX	87		111	
16	A√	40	A↑	64	A◇	88		112	
17	A+	41	/W	65	V	89		113	
18	B/+	42	B√	66		90		114	
19	A/↑	43	B/:	67		91		115	
20	D/↓	44	CX	68		92		116	
21	:	45	E/↑	69		93		117	
22	B/↑	46	A:	70		94		118	
23	B/-	47	A+	71		95		119	
24	A↑	48	E/X	72		96		120	

GRÁFICAS BIGU. - 54573

**Constantes en Tarjeta:**


## Descripción del Programa:

Calculo del coeficiente de difusión según Matsuda.

$$20,5.D \frac{t^{1/6}}{m^{1/3}} + D^{1/2} - \frac{I_d}{1214} = 0$$

Hemos partido de la expresión:

$$I_d = 607 n D^{1/2} \left( 1 + 20,5 \frac{t^{1/6}}{m^{1/3}} \right) D^{1/2}$$

para  $n=2$

En el cálculo de  $m^{1/3}$  y  $t^{1/3}$  se utiliza la formula recurrente:

$$X_{n+1} = 1/3 \left[ 2 \sqrt{a/X_n} + X_n \right]$$

Se utiliza con 9 cifras decimales

El  $D_M$  se imprime con A  $\diamond$

### Ordenes:

- 1.- Registrar los datos constantes tras imprimir la tarjeta.
- 2.- Pulsar V
- 3.- Introducir  $I_d$
- 4.- Pulsar S
- 5.- Introducir t
- 6.- Pulsar S
- 7.- Introducir m
- 8.- Pulsar S

### Datos a Registrar:

-1214 C/†  
20,5 C†  
Constante de difusión  $I_d$   
Vida de gota, t en segundos  
Flujo, m en miligramos/segundo

### INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S	26		50		74		98	
3	↓	27		51		75		99	
4	S	28		52		76		100	
5	+	29		53		77		101	
6	C:	30		54		78		102	
7	C/↑	31		55		79		103	
8	D ↓	32		56		80		104	
9	C/-	33		57		81		105	
10	C/:	34		58		82		106	
11	A ◊	35		59		83		107	
12	V	36		60		84		108	
13		37		61		85		109	
14		38		62		86		110	
15		39		63		87		111	
16		40		64		88		112	
17		41		65		89		113	
18		42		66		90		114	
19		43		67		91		115	
20		44		68		92		116	
21		45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRAFICAS NIQU. - 84579

Constantes en Tarjeta:


Descripción del Programa:

Cálculo de 
$$\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$$

en la cual  $\bar{i}_d$  representa el valor de la corriente media de difusión e  $\bar{i}$  el valor medio de la corriente para cualquier potencial obtenido a partir de los valores ( $i_{mx.}$  e  $i_{min.}$ ) leídos en el polarograma.

Ordenes:

- 1.- Registrar el valor de la corriente de difusión y posteriormente el 2.
- 2.- Pulsar V
- 3.- Introducir  $i_{max.}$
- 4.- Pulsar S
- 5.- Introducir  $i_{min.}$
- 6.- Pulsar S
- 7.- Se continúa en la orden 2.

Datos a Registrar:

corriente de difusión  $D\uparrow$   
introducir  $2C\uparrow$

### INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S	26		50		74		98	
3	↓	27		51		75		99	
4	DX	28		52		76		100	
5	d↑	29		53		77		101	
6	d↓	30		54		78		102	
7	D:	31		55		79		103	
8	AX	32		56		80		104	
9	EX	33		57		81		105	
10	e↑	34		58		82		106	
11	e↓	35		59		83		107	
12	E:	36		60		84		108	
13	dX	37		61		85		109	
14	D:	38		62		86		110	
15	FX	39		63		87		111	
16	e+	40		64		88		112	
17	d+	41		65		89		113	
18	c+	42		66		90		114	
19	A◇	43		67		91		115	
20	V	44		68		92		116	
21		45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGÚ. - 84579

Constantes en Tarjeta:




## Descripción del Programa:

Cálculo de :

$$F = \beta_0 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \beta_3 [X]^3$$

Función polinómica de De Ford y Hume, en la cual  $\beta_0=1$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , y  $\beta_3$  representan los valores de las constantes de estabilidad de las especies coordinadas que se forman en el sistema  $\text{Pb(II)-NO}_2^-$  en los diversos medios estudiados.

### Ordenes:

- 1.- Registrar los parámetros  $1, \beta_1, \beta_2$  y  $\beta_3$
- 2.- Pulsar V
- 3.- Registrar el primer valor de la concentración X del ligando.
- 4.- Pulsar S
- 5.- Registrar el segundo valor de la concentración X del ligando.
- 6.- Pulsar S....etc.

### Datos a Registrar:

introducir	1C ↑
introducir	$\beta_1$ D ↑
introducir	$\beta_2$ E ↑
introducir	$\beta_3$ F ↑

**INSTRUCCIONES**

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	AX	49	S	73	S	97	S
2	F*	26	↑	50	S	74	S	98	S
3	E*	27	E↑	51	S	75	S	99	S
4	D*	28	+	52	S	76	S	100	S
5	C*	29	E↑	53	S	77	S	101	FW
6	B/*	30	B+	54	S	78	S	102	E↑
7	B*	31	B↑	55	S	79	S	103	F√
8	BY	32	A/↑	56	S	80	S	104	E↑
9	S	33	D/↓	57	S	81	S	105	AV
10	B/↓	34	↓	58	S	82	S	106	↑
11	+	35	D+	59	S	83	S	107	C↓
12	B/↑	36	D↑	60	S	84	S	108	:
13	↓	37	CY	61	S	85	S	109	E:
14	AX	38	AZ	62	S	86	S	110	A◇
15	↑	39	B/↓	63	S	87	S	111	C↓
16	F↑	40	BX	64	S	88	S	112	F
17	+	41	C↑	65	S	89	S	113	A◇
18	F↑	42	DX	66	AW	90	AY	114	B/X
19	S	43	C-	67	DX	91	AX	115	B↑
20	X	44	C↑	68	F-	92	E↑	116	B-
21	↓	45	B/↓	69	F↑	93	DX	117	D:
22	C↑	46	AX	70	B↓	94	E-	118	A◇
23	+	47	F↑	71	Y	95	RW	119	V
24	C↑	48	W	72	S	96	S	120	

GRAFICAS BIGNU. - 54570

**Constantes en Tarjeta:**


**Descripción del Programa:**

Calculo de la ecuación de una recta por el método de mínimos cuadrados.-

$$y=ax+b$$

La máquina imprime:

- 1.- A ◊ Coeficiente de correlación
- 2.- A ◊ Pendiente de la recta
- 3.- A ◊ Ordenada en el origen

Si en la representación, los valores de la abcisa estan multiplicados por un número, la pendiente que se obtiene está dividida por ese mismo número.

Se utiliza con 9 cifras decimales

---

**Ordenes:**

- 1.- Pulsar V
- 2.- Introducir x
- 3.- Pulsar S
- 4.- Introducir y
- 5.- Pulsar S
- 6.- Se puede continuar en la orden 2.

**Datos a Registrar:**

Valor de abcisa  
Valor de ordenada

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Pablo Sanz Pederns (Presidente), Aquilino Arce-  
la Medina (Vocal), Benito Rodríguez Ríos (Vocal), Fer-  
nando Casado Rubio (Vocal), Pedro San Pedro (Secreta-  
rio)

mereciendo la calificación de Sobrelieute cum laude  
La Laguna, 2 de Febrero de 1974.

