

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LOS SISTEMAS Cd(II) Y Pb(II) CON
SCN⁻ Y CON Cl⁻ EN AGUA-DIOXANO Y DEL Zn(II)-F⁻ EN AGUA-UREA.

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

ABELARDO CABRERA GONZALEZ



a mis padres

a los que he llegado a comprender

a mi mujer Sonia

a la que quiero mucho



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

LA LAGUNA

AGUSTIN AREVALO MEDINA, CATEDRATICO DE
QUIMICA FISICA Y ELECTROQUIMICA DE LA FA-
CULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE
LA LAGUNA

C E R T I F I C O:

Que la presente Memoria
ha sido realizada bajo mi dirección por el
Licenciado en Ciencias D. Abelardo Cabrera Gon-
zalez y constituye su Tesis para optar al gra-
do de Doctor en Ciencias.

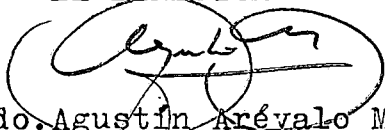
Y para que conste, firmo el presente Certi-
ficado en La Laguna a veinticuatro de Enero de
mil novecientos setenta y seis.

M E M O R I A 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. Abelardo Cabrera González

EL DIRECTOR



Fdo. Agustín Arévalo Me-
dina, Catedrático de Quí-
mica-Física y Electroquí-
mica de la Facultad de
Ciencias de la Universi-
dad de La Laguna.

EL CO-DIRECTOR



Fdo. Jesús Cesar Rodríguez
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.

A mi amigo J. César Rodríguez Placeres por
el gran cariño y entusiasmo depositado en
la codirección y realización de esta tesis.

A mi amigo José Segura Clavell por su va-
liosa ayuda en todo momento de la reali-
zación de esta memoria.

A T. Moreno con el que he trabajado junto
a lo largo de estos años.

A Pedro González, José C. Rodríguez, J. A-
costa, Manuel Barrera y José A. Bonet, por
su desinteresada ayuda.

A C. D. Silgo por la determinación de las
viscosidades que se dan en este trabajo.

A todos y cada uno de los miembros del
Departamento de Química-Física por sus a-
tenciones.

Mi mas sincera gratitud.

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.

INDICE

INTRODUCCION

I.- PARTE EXPERIMENTAL	2
1.1 Aparatos, productos y disoluciones	2
1.1.1 Aparatos	2
1.1.2 Productos	5
1.1.3 Disoluciones	6
1.2 Técnicas experimentales	7
1.3 Análisis de datos	8
II.- ASPECTOS TEORICOS	9
2.1 Características difusivas	9
2.2 Equilibrios de especies coordinadas. Determinación de constantes de estabilidad	14
2.2.1 Método de De Ford y Hume	14
2.2.2 Método de Lingane	16
2.2.3 Correlación de Mihailov	19
2.2.4 Distribución de especies coordinadas. Número medio de ligandos	29
2.3 Influencia del disolvente sobre la estabilización de especies coordinadas	32
III.- SISTEMA Cd(II)-SCN ⁻	35
3.1 Antecedentes bibliográficos	35
3.2 Condiciones de trabajo	39
3.3 Resultados y discusión	39
3.3.1 Características difusivas	39
3.3.2 Equilibrios de especies coordinadas	50
IV.- SISTEMA Pb(II)-SCN ⁻	78
4.1 Antecedentes bibliográficos	78
4.2 Condiciones de trabajo	78

4.3	Resultados y discusión	80
4.3.1	Características defusivas	80
4.3.2	Equilibrios de especies coordinadas	90
V.-	SISTEMA Pb(II)- Cl ⁻	114
5.1	Antecedentes bibliográficos	114
5.2	Condiciones de trabajo	114
5.3	Resultados y discusión	119
5.3.1	Características difusivas	119
5.3.2	Equilibrios de especies coordinadas	129
VI.-	SISTEMA Cd(II)-Cl ⁻	157
6.1	Antecedentes bibliográficos	157
6.2	Condiciones de trabajo	157
6.3	Resultados y discusión	162
6.3.1	Características difusivas	162
6.3.2	Equilibrios de especies coordinadas	172
VII.-	SISTEMA Zn(II)-F ⁻	193
7.1	Antecedentes bibliográficos	193
7.2	Condiciones de trabajo	193
7.3	Resultados y discusión	195
7.3.1	Características difusivas	195
7.3.2	Equilibrios de especies coordinadas	203
VIII.-	RESUMEN Y CONCLUSIONES	222
IX.-	BIBLIOGRAFIA	227
X.-	APENDICE	

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Los trabajos polarográficos con disolventes acuo-orgánicos que se siguen en el Departamento de Química Física han demostrado las posibilidades informativas que se derivan del estudio y análisis de las curvas i - E , tanto de naturaleza puramente electroquímica, en su doble aspecto iónico y electródico, como en lo que se refiere a propiedades y características de los disolventes, lo que es explicable por la mutua correlación que establecen las interacciones de los componentes de estos sistemas a nivel molecular y estructural.

Una de las áreas en desarrollo es el estudio de especies coordinadas y de sus equilibrios en disolución. El método polarográfico es actualmente uno de los más adecuados para conocer muchos de los parámetros de tales especies en orden a su constitución, propiedades de transporte, magnitudes termodinámicas, etc, debido fundamentalmente al desarrollo y solidez de sus planteamientos teóricos así como al perfeccionamiento de las técnicas instrumentales que permiten estimaciones de gran precisión tanto de la corriente límite como del potencial de semionda. La vinculación a que hemos aludido, entre estas informaciones y la naturaleza del disolvente, aumenta el interés de esta temática dada la actualidad que ambos problemas: compuestos de coordinación y disolventes mixtos, poseen desde el punto de vista químico-físico y constituye un planteamiento poco generalizado.

En Tesis anteriores de este Departamento - RODRIGUEZ PLACERES (1974) y SEGURA (1974) - y en publicaciones en los Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, se ha venido desarrollando una línea teórica y experimental de esta investigación en base al estudio de diversos sistemas metal-ligando con disolventes acuo-orgánicos de composición muy variable tanto por la naturaleza del codisolvente (metanol, etanol, dioxano, urea, etc.) como por su contenido en la mezcla.

El intento de establecer correlaciones entre las magnitudes de las especies existentes y las propiedades del medio, ha hecho ver la necesidad de acumular nuevos resultados para poder sistematizar sobre bases mas amplias una interpretación coherente de los hechos observados.

Nuestra Tesis es una aportación, dentro de la sistemática expuesta, al conocimiento de varios sistemas en presencia de mezclas agua-dioxano y agua-urea, que permite un análisis comparativo de resultados con los obtenidos al pasar de uno a otro codisolvente o en medios agua-etanol.

En mezclas agua-dioxano con porcentajes crecientes de este hasta el 40% hemos efectuado el estudio de los complejos Ca(II)-SCN^- , Cd(II)-Cl^- , Pb(II)-SCN^- y Pb(II)-Cl^- , y en medios agua-urea, en condiciones análogas de composición, el de los complejos Zn(II)-F^- . En todos los casos la reducción del ión divalente, nucleo central del complejo, ocurre reversible o "casi" reversiblemente y permite de terminar $E_{\frac{1}{2}}^R$ con precisión y repetibilidad lo que garantiza los resultados referentes a composición y constantes de estabilidad de las distintas especies en equilibrio.

I. PARTE EXPERIMENTAL

1.1 APARATOS PRODUCTOS Y DISOLUCIONES

1.1.1 APARATOS

a) Polarógrafo. En la determinación de las curvas i - V polarográficas se ha utilizado un polarógrafo de inscripción automática AMEL 463, que permite compensar la caída óhmica de potencial en la célula por medio de un tercer electrodo. La banda de registro es de 25cm, la combinación de arrastre de banda y escala de potencial ha sido 5,08 cm/minuto y 100 mV/minuto, velocidad adecuada para nuestras determinaciones, realizando todas las medidas con el Damping con preferencia en la posición 5 con lo cual la amortiguación oscilográfica de la corriente debida a la caída de la gota no perturba la morfología de los polarogramas. El sistema amplificador de corriente posee una linealidad y estabilidad elevada, pero fué necesario emplear un estabilizador automático de tensión debido a que a determinadas horas de trabajo no era posible llevar a cabo registros polarográficos.

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 PHM4c Radiometer de precisión $\pm 0,2$ mV y con la unidad polarográfica Metrohm Polarecord E-261, de precisión superior a $\pm 0,02$ mV, recurriendo a un E.C.S. patrón.

b) Célula y electrodos. La célula es del modelo 494 Metrohm de pared simple y cierre hermético con cinco orificios normalizados a los que se acoplan: 1) electrodo de gotas, 2) tubos de entrada y salida de gas inerte, 3) termómetro con divisiones de $0,1^{\circ}\text{C}$, 4) Electrodo de calomelanos saturado o puente salino,

5) contraelectrodo.

El electrodo de gotas es un capilar de forma cilíndrica y se mantiene vertical solidario con el depósito de mercurio. Como electrodo de referencia se ha utilizado el de calomelanos saturado (E.C.S.). Con el fin de que el mercurio ofrezca una superficie apreciable se preparó en tubo de ensayo ancho provisto de una ligera estrangulación en el fondo. Se sometió previamente a un tratamiento de siliconado, a fin de evitar la penetración de líquido entre el mercurio y la pared del tubo. La conexión eléctrica se hace con una punta de platino amalgamado por vía electrolítica para garantizar un buen contacto. El platino queda en un tubo de vidrio y se unió a la conexión de cobre con soldadura de plata. El contraelectrodo de platino es de la casa Ingold (Zurich), suministra al aparato una señal para contrarrestar la caída óhmica de potencial en la célula.

c) Puente salino. Al emplear electrodo exterior el contacto entre la célula y el electrodo de referencia se realizó mediante un puente de $\text{KCl}_{\text{sat.}}$, $\text{NaCl}_{\text{sat.}}$ y NaClO_4 1M, todos en agar-agar. El NaCl es empleado para separar el $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ y NaClO_4 1M evitando así la formación de KClO_4 insoluble y en consecuencia el falseamiento del potencial.

d) Regulador de vida de gota. Para lograr tiempos de vida de gota apropiados se ha empleado un regulador modelo D.L.P.1 "Drop life time" de la casa Radiometer. El martillo magnético golpea normalmente la cabeza del capilar en la unión con el tubo de plástico de la reserva de mercurio. El control exacto se hizo con un cronómetro Junghans $\pm 0,1$ seg.

- e) Termostato. La célula polarográfica, el electrodo de calomelanos saturado (E.C.S.) y un tubo saturador para el Argón queda en el interior de una vasija de termostatado incluida en el soporte universal modelo 460 de la casa AMEL. El termostato utilizado es de la casa HAAKE, modelo EDUNITHERM con depósito de unos 15 litros de capacidad. Va provisto de una bomba de impulsión regulable que permite enviar el agua al 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 un Gallenkamp graduado de 21 a 27°C, dividido en 0,01°C con certificado de garantía y límite de precisión $\pm 0,002^\circ\text{C}$.
- f) Criostato. En ocasiones se ha hecho uso de un criostato de la casa HETO modelo Hetofrig tipo 03T 623 de 12 lt. de capacidad y bomba de impulsión reguladora de 5lt/minut. de velocidad máxima.
- g) Balanzas. Para las pesadas se dispuso de una balanza Mettler semimicro que permite operar con una aproximación de $\pm 0,05$ mgr.
- h) Microjeringa. Las adiciones de despolarizador se realizaron con una microjeringa Agla. Una vuelta completa del tornillo micrométrico hace avanzar el émbolo de la jeringa y desaloja un volumen de 0,01ml. La microjeringa permite operar con un volumen máximo de 0,5ml de despolarizador y posee una precisión de 0,0002ml.
- i) Cálculos. Se han efectuado con las calculadoras Hewlett-Packard H.P.21, H.P.45; con el computador Olivetti Programma 101 que opera con tarjetas magnéticas y con el ordenador "NOVA 2" de la Data General Corporation que ha puesto a nuestra disposición el Instituto Astrofísico de Canarias.

1.1.2 PRODUCTOS

El agua empleada en las disoluciones ha sido destilada en presencia de permanganato potásico a fin de eliminar la materia orgánica, en aparatos de vidrio Pirex de destilación continua. La usada para lavado y limpieza de material ha sido sólo desionizada mediante columna intercambiadora de iones.

El mercurio se ha sometido a purificación química batiéndolo con borbotado de aire bajo ácido sulfúrico concentrado, lavado repetidas veces y bien seco se tridestila a presión reducida en un aparato de funcionamiento semiautomático y caldeo eléctrico regulable, de la casa Gallenkamp-Towers.

El argón para eliminar el oxígeno disuelto en la disolución y mantener atmósfera inerte es de la casa Oxican de pureza 99,96%.

Despolarizador: perclorato de plomo de la casa Fluka "purum"; perclorato de cadmio Research (U.S.A.); nitrato de cinc de la unión química Belge S.A. para análisis.

Codisolvente: Urea, producto Merck de calidad "p.a". Se comprobaron algunas de sus constantes físicas tales como punto de fusión, densidad y viscosidad en agua a 25°C a varias concentraciones. Sometida a purificación por recristalización obtuvimos idénticos valores, por lo que se renunció a efectuar dicha operación. El dioxano, también Merck "p.a" fué sometido a comprobaciones físicas (densidad, índice de refracción) . Las trazas de peróxido que se forman por exposición al aire, fáciles de detectar en ensayos previos polarográficos, se eliminan fácilmente pasando el producto a través de una columna con alúmina de actividad neutra.

Electrolito inerte: perclorato sódico y nitrato potásico de la casa Merck de calidad "p.a".

Complejantes: Cloruro sódico y fluoruro sódico de la casa Merck calidad "p.a", tiocianato sódico de la casa Carlo Erba.

1.1.3 DISOLUCIONES

Se preparaban 250 ml de perclorato de plomo, perclorato de cadmio y nitrato de cinc valorandolas con regularidad volumétricamente con AEDT, usando como indicadores: negro de eriocromo T para el cinc y cadmio y naranja de xilenol para el plomo.

Las mezclas agua-dioxano se han preparado por pesada directa de ambos líquidos en una balanza Mettler H monoplateo de precisión $\pm 0,1$ mgr. No se prepararon mezclas del 50% en peso debido a la insolubilidad del NaClO_4 1M.

Las mezclas agua-urea utilizadas como disolvente se preparan también por pesada directa. Para evitar que las soluciones concentradas trepen por las paredes del frasco, alterando posiblemente la composición, se introducía primero la urea, y luego el agua con lo cual si no se agitaba quedaba parte de la urea sin disolver. La agitación se realizaba cuando se iba a preparar las disoluciones.

Las disoluciones se preparaban en frascos con tapón esmerilado por mezclas 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 aforado de 100cm^3 , añadiendo las cantidades de sales que correspondiesen en cada caso.

1.2 TECNICAS EXPERIMENTALES

Las manipulaciones que se han realizado en nuestras experiencias son las siguientes: conectado a la red el polarógrafo, queda en periodo de calentamiento durante 60 minutos, al cabo de los cuales se estandariza para su correcto funcionamiento. Eliminado el oxígeno y estabilizada la temperatura prevista se ajusta la altura del depósito de mercurio, se corta el paso de argón, se aplica al capilar el martillo que regula la vida de la gota y finalmente se pone en marcha el polarógrafo. Los polarogramas se registraban con baja velocidad de aplicación del voltaje con objeto de lograr la máxima sensibilidad en las lecturas de voltaje 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 puede tomar es mucho mayor con lo que la curva logarítmica se definía perfectamente, y por otro, la lectura de la pareja i - V gana precisión. Todo ello conduce evidentemente a una gran exactitud en la determinación de los potenciales de semionda.

De las disoluciones en ausencia de ligando se registraban de cinco a siete polarogramas con el objeto de asegurar al máximo los datos correspondientes a la descarga del ión libre que son la base fundamental del método utilizado. Del resto de las disoluciones sólo se registraban dos o tres polarogramas, con vistas a probar la repetibilidad de los datos. Al final volvía a polarografiarse la disolución desprovista de ligando.

1.3 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 pié 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.

Las líneas de Tomes las hemos obtenido por representación de $\log(\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}$ frente a E en papel semilogarítmico de cuatro décadas. En las condiciones de registro empleadas la repetibilidad de las curvas i-V 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 $\pm 0,5\text{mV}$.

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 (μA), 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), Vlcek (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° , 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 :

$$\bar{I}_d = \frac{1}{Z} \int_0^Z i_d dt$$

(donde Z es el tiempo de duración de cada gota)

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

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

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

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

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:

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

Las ecuaciones (4') y (5') predicen la dependencia de \bar{I}_d de las características capilares si bien un análisis del orden de magnitud de m y Z usuales muestra que la variación de \bar{I}_d no supera el 5%.

$$I_d = 607 n D^{\frac{2}{3}} (1 + 34,7 Z + 100 Z^2) \quad (7)$$

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 $m^{2/3} Z^{1/6}$, puede referirse a otra equivalente respecto a la altura eficaz de la reserva de mercurio $i_d \propto h_{ef}^{\frac{2}{3}}$, 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.

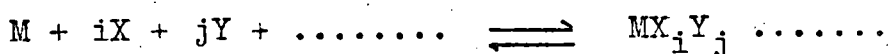
El cálculo del coeficiente de difusión se ha basado en la ecuación (4'), propuesta por Matsuda, si se opera con corrientes medias. Dicha elección está justificada por su buena concordancia con los resultados de medidas directas de D empleando diversos cationes radioactivos, Olsztajn y cols. (1970).

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.

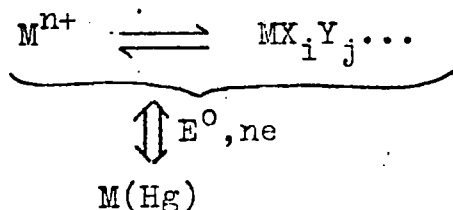
2.2 EQUILIBRIOS DE ESPECIES COORDINADAS. DETERMINACION DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

El caso más general es aquel en que se reducen en el electrodo de gotas, complejos en los cuales más de un tipo de ligando, además de las moléculas de disolvente, están presentes en la esfera de coordinación del ión central.

Consideremos el equilibrio siguiente:



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



Un adecuado razonamiento teórico nos permite llegar a la relación:

$$F_{00} \dots [X, Y, \dots] = \text{antilog} \left[\frac{\Delta E_{1/2}^r}{\frac{2.303 RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] = \sum \beta_{MX_iY_j \dots} [X]^i [Y]^j \quad [1]$$

2.2.1 METODO DE DE FORD Y HUME.

En el caso, de que sola exista un ligando X, la función $F_{00} \dots [X, Y, \dots]$ de la expresión (1) se reduce a:

$$\begin{aligned} F_0 [X] &= \text{antilog} \left[\frac{\Delta E_{1/2}^r}{\frac{2.303 RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] \\ &= \sum_{i=0}^N \beta_i [X]^i = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots \quad [2] \end{aligned}$$

El análisis de la relación (2) 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 β_1 y que corta al eje $F_0[X]$ en 1. De esta forma, se puede obtener un primer valor de β_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 β_2 y una confirmación del valor de β_1 en la intersección con el eje $F_0[X]$. Reiterando este procedimiento podemos ir obteniendo β_2, β_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 2.4 se muestra un estudio del sistema $Zn(II)-SCN^-$, Rodríguez Placeres (1974), en el que se obtienen las siguientes constantes de estabilidad:

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

2.2.2 METODO 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 (2) puede escribirse:

$$F_0 [X] = \text{antilog} \left[\frac{\Delta E_{1/2}}{\frac{2.303 RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] = \beta_i [X]^i \quad (3)$$

Según sea o no constante I_c podrá darse dos casos:

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

$$(E_{1/2}^v) = \text{Cte} - i \frac{2.303 RT}{nF} \log [X]$$

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. Conocida i podemos obtener β_i de la ecuación (3)

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

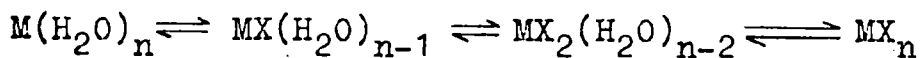
$$(E_{1/2})_c + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{I_c}{I_M} = \text{cte} - i \frac{2.303 RT}{nF} \log [X]$$

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 (3) nos permite conocer β_{MX_i} .

Podrán darse tres casos de sistemas metal-ligando:

- A) Aquel en que se forma una sola especie compleja en todo el rango de concentración de ligando, con exclusión virtual de todas las demás.
- B) Se forman varios complejos, predominando cada uno de ellos en un intervalo de concentración determinado.

C) 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, indicandon3s su pendiente el n3mero de ligandos del complejo m3s estable. En las figuras 2.2, 2.3 y 2.4 se recogen ejemplos gr3ficos ilustrativos de los tres casos.

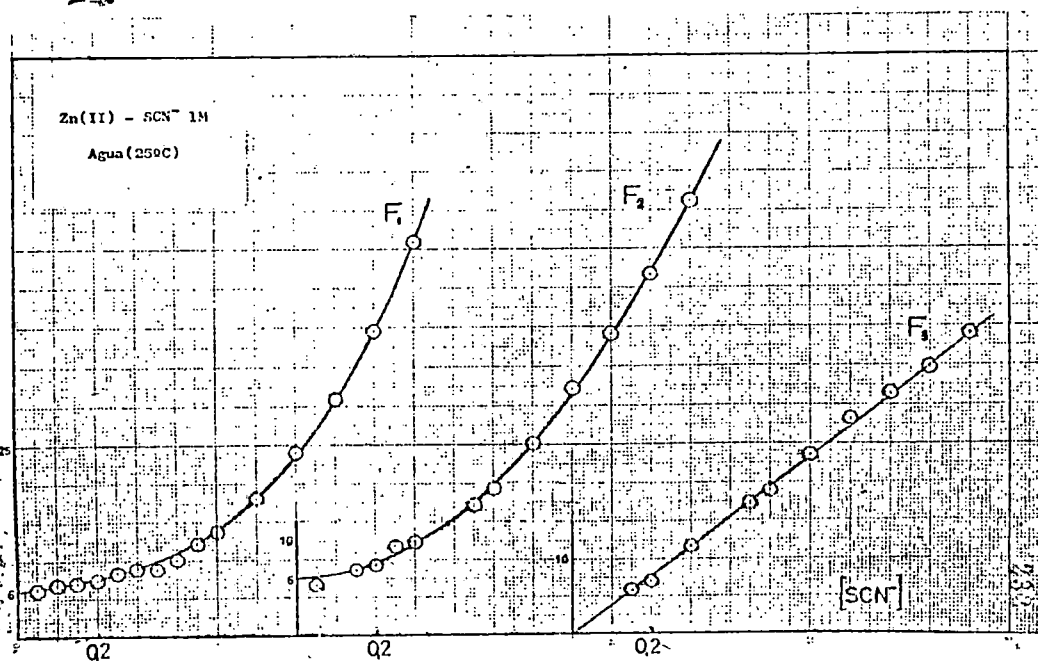


Fig. 2.1

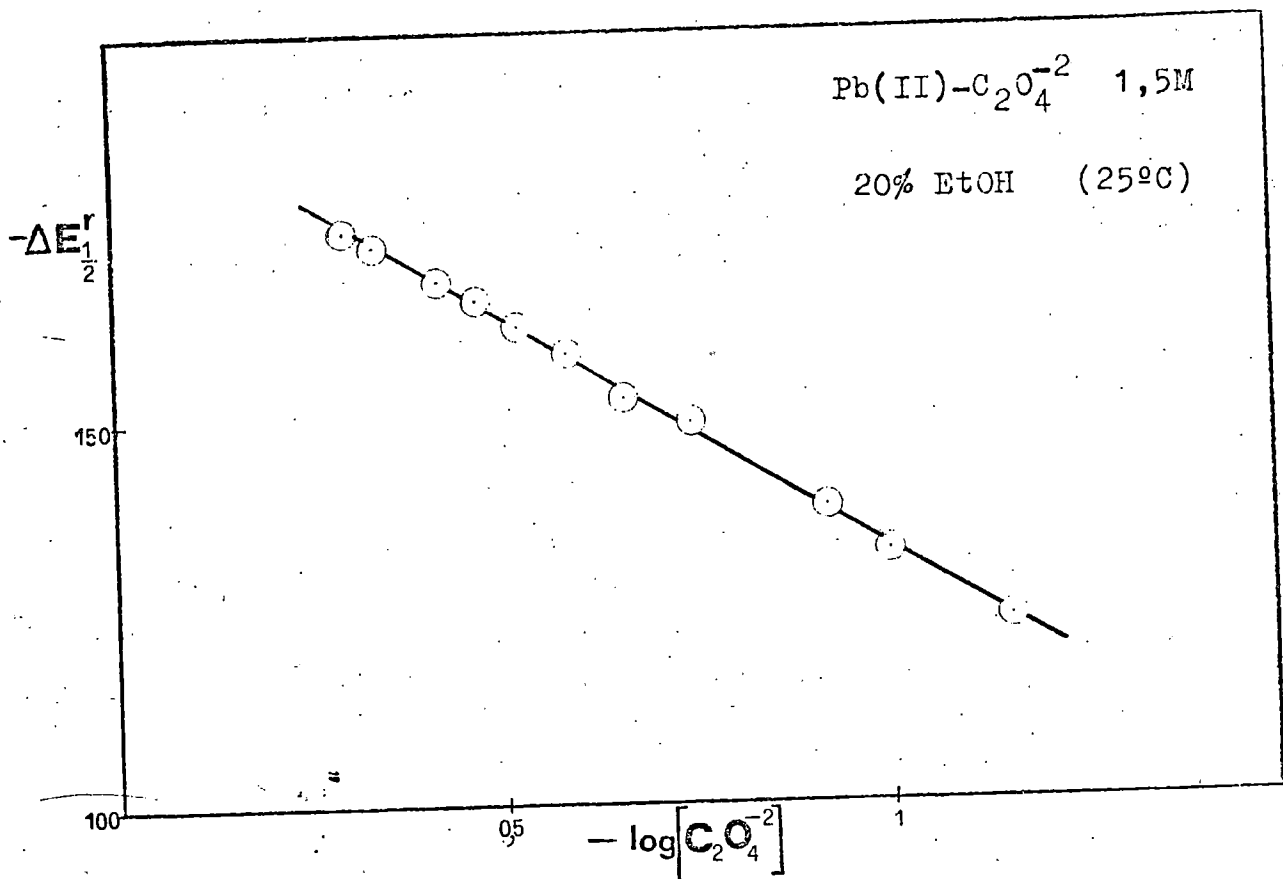


Fig 2.2 Caso A: Existencia de una sola especie coordinada en todo el rango de concentraciones de ligando estudiado. De su pendiente se deduce $j=2$ (Segura, 1974).

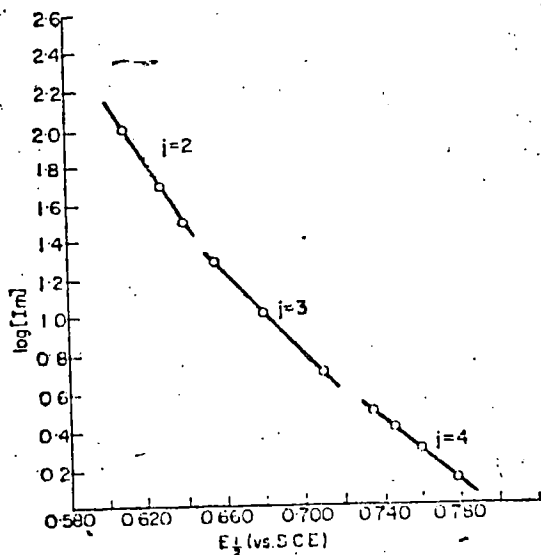


Fig 2.3 Caso B: Formación de varios complejos, predominando cada uno de ellos en un intervalo de concentración determinado (Crow, 1969).

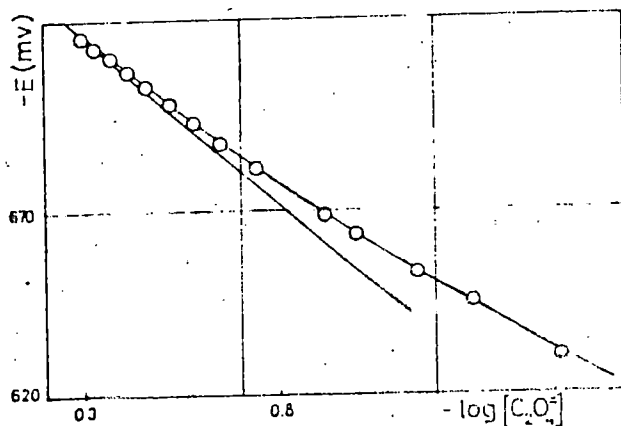


Fig 2.4 Caso C: Sistemas en que existen varios complejos y el acución en una serie de equilibrios móviles (Rodríguez Placeres, 1974).

2.2.3 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 β_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 satisficiera los siguientes requisitos:

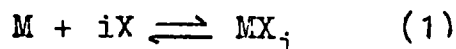
1) La concentración del metal M^{Z+} es suficientemente baja para despreciar la formación de complejos polinucleares.

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.

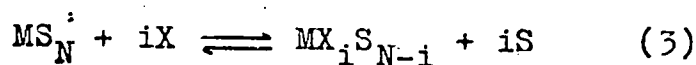
La formación del complejo con i ligandos puede representarse por el esquema:



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 ^{en} 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:

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

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:

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

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

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

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:

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

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 β_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,

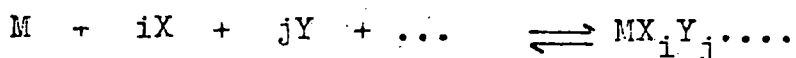
$$A = \frac{F' - 1}{\sum_1^i \frac{a^i [X']^i}{i!}} \quad (18)$$

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.

2.2.4 DISTRIBUCION DE ESPECIES COORDINADAS • NUMERO MEDIO DE LIGANDOS.

Consideremos el equilibrio



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

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

por tanto

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

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

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

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

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

y como

$$\sum_{i+j+\dots=0}^N MX_i Y_j \dots = C_M \quad (5)$$

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:

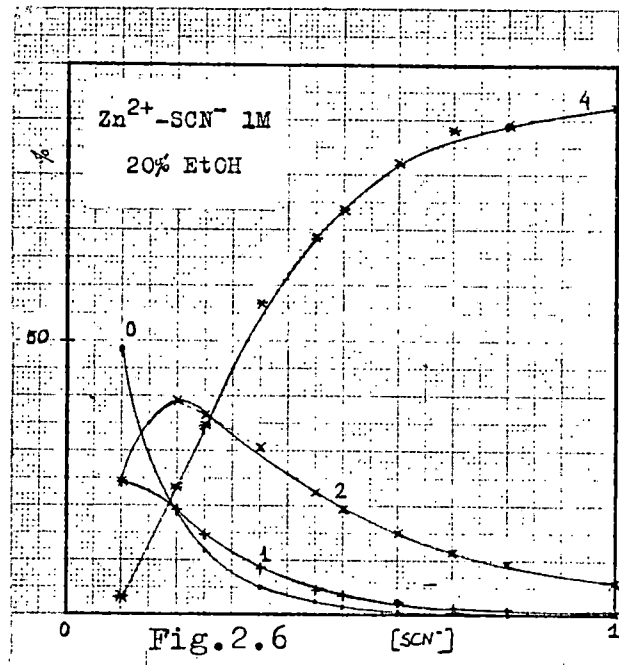
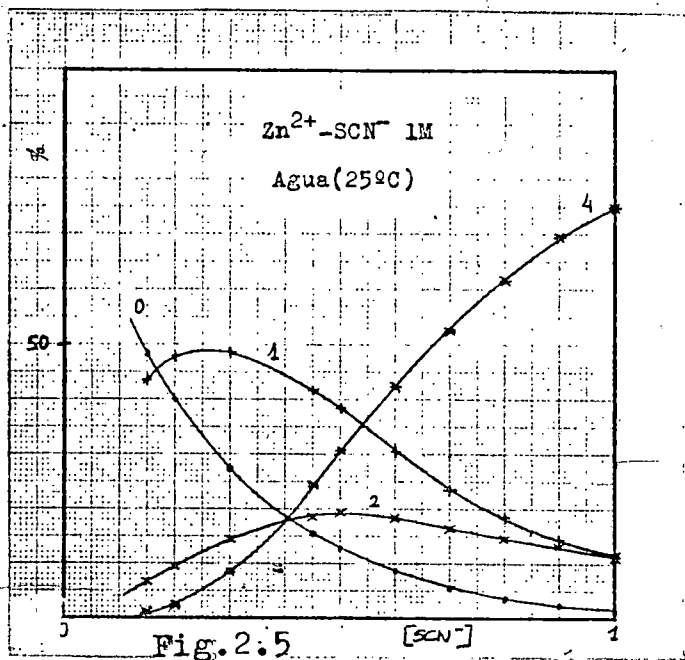
$$\frac{M}{C_M} = \frac{1}{F_0 [X]} \quad (9)$$

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

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 2.5 y 2.6, 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.



El número medio de ligandos, \bar{n} , de un sistema metal-ligando M,X, se define por:

$$\bar{n} = \frac{\text{Concentración total de X enlazado a M}}{\text{Concentración total de M}}$$

$$\bar{n} = \frac{C_X - [X]}{C_M}$$

donde C_X y C_M representan las concentraciones analíticas de ligando y metal respectivamente y $[X]$ es la concentración de ligando libre.

Así \bar{n} se puede expresar también de la siguiente manera :

$$\bar{n} = \frac{[MX] + 2[MX_2] + 3[MX_3] + \dots}{[M] + [MX] + [MX_2] + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i [X]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [X]^i}$$

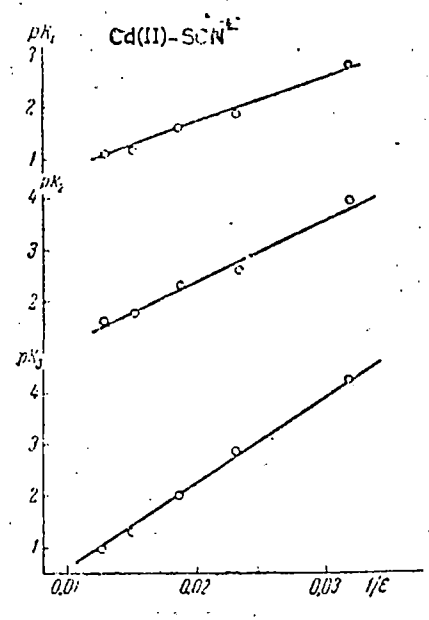
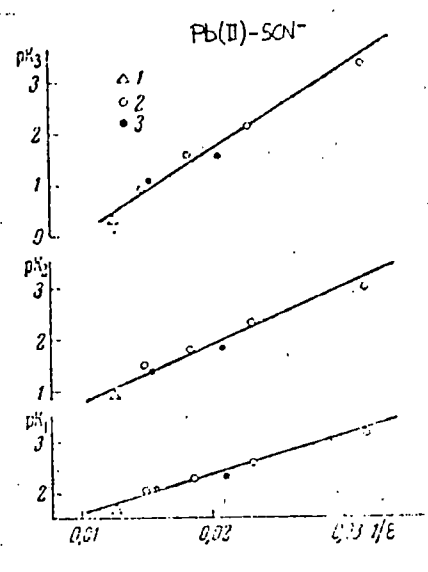
2.3 INFLUENCIA DEL DISOLVENTE SOBRE LA ESTABILIZACION DE ESPECIES COORDINADAS.

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.



СН ₃ ОН, объемн. % (volumetric)	0	30	60	80	100
$K = \frac{d^2}{dz} \text{instabilitat}$					
$K_1[\text{Pb}(\text{CNS})]^+$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
$K_2[\text{Pb}(\text{CNS})_2]^+$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$K_3[\text{Pb}(\text{CNS})_3]^+$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
$K_4[\text{Pb}(\text{CNS})_4]^+$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$(2,0 \cdot 10^{-1})$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
$K_5[\text{Pb}(\text{CNS})_5]^+$		$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$		
Диэлектрический коэффициент ϵ [2]	78,5	66,8	53,8	43,3	31,5

* В оптической исследовании принимал участие В. Г. Равдин.

ТАБЛА 2.1

Constanta de instabilitate constanta de complex Константа неустойчивости комплекс	СН ₃ ОН, объемн. % (volumetric)				
	0	30	60	80	100
$K_1[\text{Cd}(\text{CNS})]^+$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$K_2[\text{Cd}(\text{CNS})_2]^+$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$K_3[\text{Cd}(\text{CNS})_3]^+$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
$K_4[\text{Cd}(\text{CNS})_4]^+$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$K_5[\text{Cd}(\text{CNS})_5]^+$		$2,3 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$		
$K_6[\text{Cd}(\text{CNS})_6]^+$			$1,1 \cdot 10^{-2}$		

ТАБЛА 2.2

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 ϵ 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

$$RT \ln \beta_i = cte + \frac{Ne^2}{2\epsilon} \left(\frac{z_M^2}{r_M} + \frac{z_X^2}{r_X} - \frac{z_{MX_i}^2}{r_{MX_i}} \right)$$

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 β_i 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. SISTEMA $\text{Cd(II)}-\text{SCN}^-$

3.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El sistema Cd(II)-SCN^- ha sido ampliamente estudiado utilizando diversas técnicas experimentales.

En la tabla 3.1 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 notablemente diferentes.

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

a) Cuando se utilizan nitratos como electrolito inerte, para mantener constantes la fuerza iónica, las constantes de formación son algo mas bajas que al operar en presencia de perclorato, en particular la de la especie con tres ligandos.

b) La especie con cuatro ligandos no se reconoce con caracter 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 Cd(II)-SCN^- .

e) No hay referencias a trabajos realizados en mezclas agua-dioxano por vía polarográfica.

Este sistema ha sido estudiado en mezclas agua-etanol y agua-urea en este Departamento por T.Moreno (1976).

TABLA 3.1

Estudios realizados sobre el sistema Cd(II)-SCN⁻.

Método	T ^a	Medio	logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	logβ ₄	logβ ₅	logβ ₆	Referencia
Cd	rt?	var.	2,2						Ferrel (1936)
MHg	25°	3NaClO ₄	1,39	1,98	2,58				Leden (1943)
Pol	25°	var.	1,28			0,07		-0,01	Korshunov (1951)
Pol	30°	2KNO ₃	1,04	1,75	0,78	1,78			Hume (1951)
Pol	25°	EtOH		8,01					Tur'yan (1956)
Pol	25°	0,1KNO ₃	1,74						Tur'yan (1957)
MHg	20°	1,9?KNO ₃	1,90	2,24	2,36				Golub (1957)
MHg	60°	1,9?KNO ₃		1,78	1,81				
MHg	20°	1Mdioxa.		2,18	2,36				
Pol	25°	3NaClO ₄	1,36	1,09	2,38	2,48	2,22	1,72	Tsiang (1957)
MHg	20°	2,5Mdioxa.			3,18	3,03			Golub (1958)
		5Mdioxan.			3,78	3,70		3,25	
		7,5Mdioxa.						4,59	

-continuación-

Pol	25°	2NH ₄ NO ₃	1,08	1,62	0,96	1,64	Tur'yan (1959)
Pol		HCONH ₂	1,78	2,51	1,78	3,80	Hsiung
Pol	25°	2NaClO ₄	1,40	1,88	1,93	2,38	Senise (1961)
Pol	25°	1NaClO ₄	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 ₂ NCHO	3,0	4,5	6,3	6,7	
		MeCN				13,33 14,0	
		70%v MeCN	2,3	3,5	4,3	5,2	
Sp	20°	0,6HClO ₄	1,32				Kumok (1964)
		0,3HClO ₄	1,44				
		0,15HClO ₄	1,53				
Dis	20°	3NaClO ₄	1,60	2,60	2,90		Tribalat (1964)
Dis	20°	1,5NaClO ₄	1,32	1,98	2,55		
Dis	30°	1NaClO ₄	0,7	1,5			Hellwege (1965)
Aix	rt	0 corr.	1,74	2,40	1,40	2,91	Alexandrid(1966)
Cal	25°	3NaClO ₄	1,42	2,24	2,48	2,48	Gerding (1966)
Pol	30°	2KNO ₃	1,00	1,74	0,85	1,64	Humffray (1967)

Cal	25°	0 corr.	3,51			
MHg	25°	3NaClO ₄	1,41	2,24	2,48	2,48
		2NaClO ₄	1,34	2,05	2,25	2,03
		1NaClO ₄	1,32	1,99	2,03	1,88
		0,5NaClO ₄	1,35	2,04	2,08	1,98
		0,25NaClO ₄	1,43	2,10	2,30	
E	35°	0	2,08			
Pol	25°	2KNO ₃	1,12	1,67	0	1,94
Pol	25°	1NaClO ₄	1,45	1,85	2,25	
		2NaClO ₄	1,60	1,84	2,76	

-continuación-

Nancollas	(1967)
Gerding	(1968)
Prasad	(1968)
Momoki	(1967)
Bennes	(1968)

3.2 CONDICIONES DE TRABAJO

En todos los estudios la fuerza iónica $\mu = 1$, se ajustó con NaClO_4 y la concentración de despolarizador fué 0,376 mM. La temperatura de la célula ha sido $25 \pm 0,05$ °C. En la tabla 3.2 se indican los medios estudiados y las características capilares del electrodo de gotas: flujo de mercurio "m" y vida de la gota "τ".

TABLA 3.2
Sistema $\text{Cd(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en agua-dioxano

% Dioxano	m. (mgr/seg)	τ (control.) (seg)
0	1,804	3,05
10	1,804	3,0
20	1,829	3,0
30	1,814	3,0
40	1,800	3,0

3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Todos los polarogramas estan bien definidos, con independencia del contenido de codisolvente y de la concentración de SCN^- en el medio. N_0 ha sido necesario, por tanto, la adición de supresores de máximos. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran como referencia los polarogramas correspondientes a las disoluciones de NaClO_4 1 M y NaSCN 1 M en medio acuoso y en la mezcla con 40% de dioxano.

3.3.1 Características difusivas

En las tablas 3.3 a 3.7 se recogen los valores obtenidos para la constante de difusión I_d y el coeficiente de difusión D , en todos los porcentajes estudiados. Puede observarse que

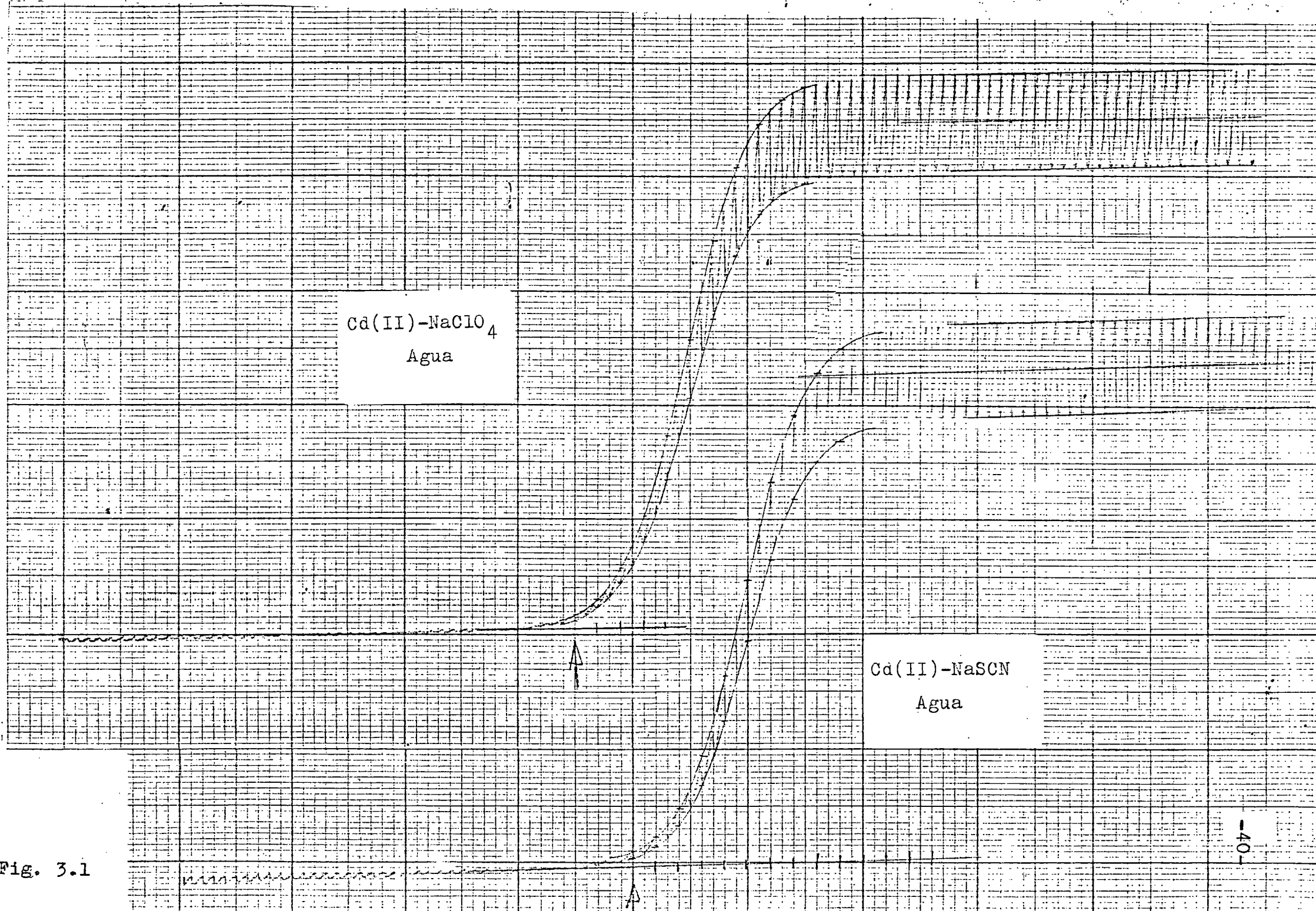


Fig. 3.1

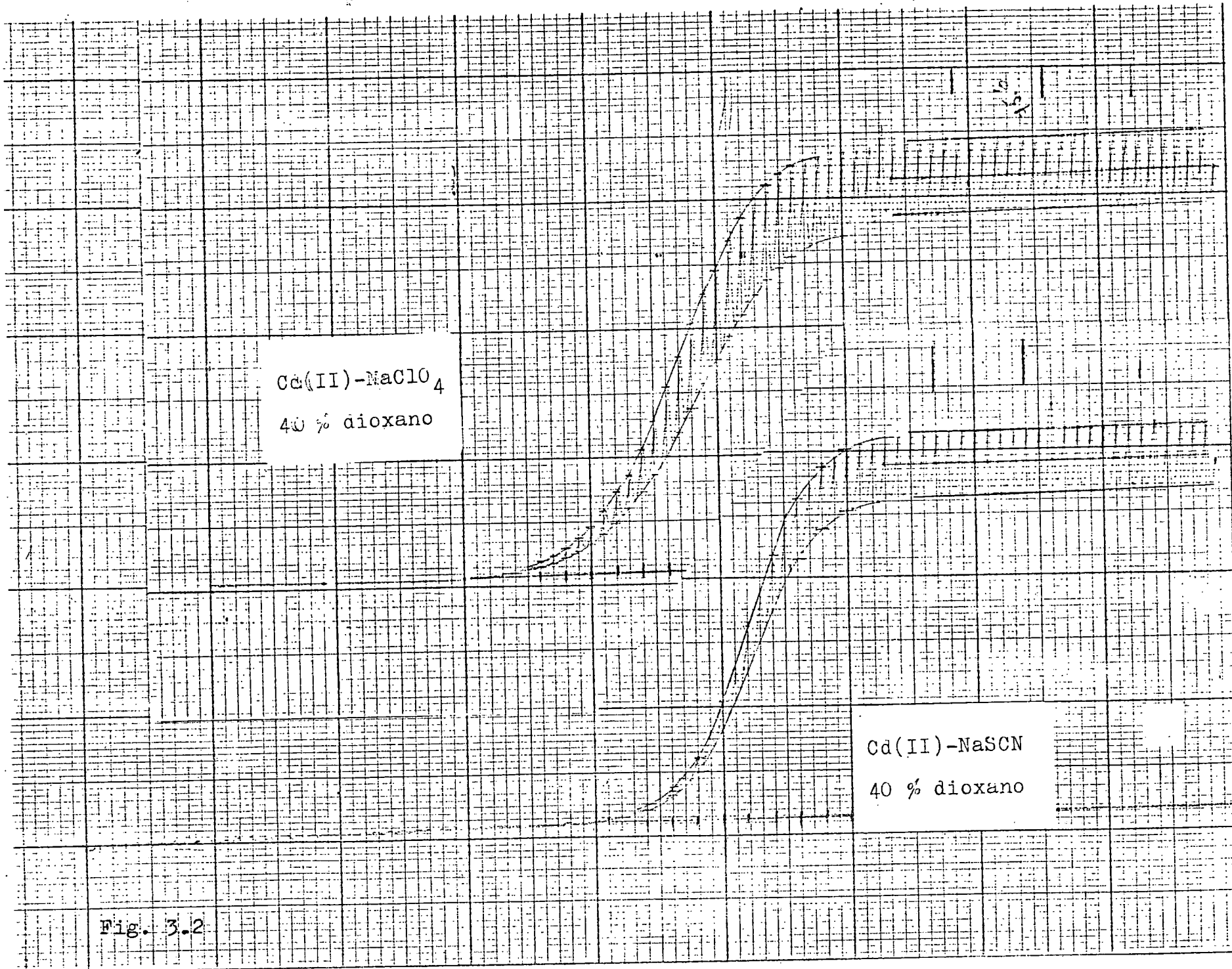


Fig. 3.2

TABLA 3.3

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 3.4

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

$[\text{SCN}^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)	$D_{\text{rel.}}$
0,00	3,07	5,80	1,00
0,05	3,06	5,80	1,00
0,10	3,06	5,76	0,99
0,15	3,03	5,67	0,98
0,20	3,02	5,64	0,97
0,25	3,02	5,63	0,97
0,30	3,07	5,80	1,00
0,35	3,02	5,63	0,97
0,40	3,02	5,64	0,97
0,45	3,02	5,63	0,97
0,50	3,02	5,64	0,97
0,60	3,00	5,58	0,96
0,70	3,00	5,58	0,96
0,80	3,02	5,64	0,97
0,90	2,97	5,46	0,94
1,00	2,97	5,45	0,94

TABLA 3.5

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

[SCN ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	2,88	5,16	1,00
0,05	2,87	5,11	0,99
0,10	2,87	5,12	0,99
0,15	2,83	4,97	0,96
0,20	2,80	4,87	0,94
0,25	2,83	4,96	0,96
0,30	2,79	4,84	0,94
0,35	2,78	4,81	0,93
0,40	2,79	4,83	0,94
0,45	2,77	4,78	0,93
0,50	2,74	4,69	0,92
0,60	2,74	4,68	0,91
0,70	2,72	4,60	0,89
0,80	2,70	4,55	0,88
0,90	2,74	4,68	0,91
1,00	2,68	4,47	0,87

TABLA 3.6

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

$[\text{SCN}^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,61	4,25	1,00
0,05	2,63	4,33	1,02
0,10	2,61	4,26	1,00
0,15	2,56	4,09	0,96
0,20	2,56	4,09	0,96
0,25	2,51	3,94	0,93
0,30	2,52	3,98	0,94
0,35	2,49	3,88	0,91
0,40	2,48	3,87	0,91
0,45	2,47	3,82	0,90
0,50	2,49	3,89	0,92
0,60	2,47	3,82	0,90
0,70	2,47	3,84	0,90
0,80	2,46	3,79	0,89
0,90	2,44	3,75	0,88
1,00	2,43	3,72	0,88

TABLA 3.7

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

[SCN ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	2,36	3,51	1,00
0,05	2,36	3,51	1,00
0,10	2,28	3,27	0,93
0,15	2,25	3,19	0,91
0,20	2,25	3,19	0,91
0,25	2,28	3,29	0,94
0,30	2,24	3,16	0,90
0,35	2,23	3,13	0,89
0,40	2,24	3,17	0,90
0,45	2,19	3,03	0,86
0,50	2,23	3,16	0,90
0,60	2,19	3,05	0,87
0,70	2,19	3,03	0,86
0,80	2,20	3,06	0,87
0,90	2,18	3,00	0,85
1,00	2,15	2,92	0,83

el coeficiente de difusión del Cd(II) en NaClO_4 1M y NaSCN 1M disminuye ostensiblemente con el contenido de dioxano. En la figura 3.3 se compara su variación con la encontrada en los medios agua-etanol y agua-urea. De acuerdo con el cambio de viscosidad de estas mezclas, figura 3.4 los descensos observados no corresponden exactamente a la variación de η , siendo evidente que en el mecanismo de transporte intervienen junto con el proceso de fricción viscosa interacciones locales ión-disolvente. Para el análisis de este efecto se ha calculado en cada sistema el valor del parámetro adimensional $(D.\eta)_{\text{rel}} = (D.\eta) / (D.\eta)_{\text{agua}}$, que corrige la variación del coeficiente de difusión en términos de la viscosidad macroscópica del medio, (ver tablas 3.8 y 3.9). Los datos de viscosidad de las disoluciones de NaClO_4 1M y NaSCN 1M en las distintas mezclas se han obtenido en el Departamento por la Lcda. Silgo (1975). En la figura 3.5 puede seguirse la dependencia $(D.\eta)_{\text{rel}}$ vs. X_{cod} en los medios agua-etanol, agua-urea y agua-dioxano para las disoluciones con NaClO_4 1M. Se observa que en las mezclas con dioxano aparecen desviaciones positivas de la ley de Stokes similares a las obtenidas en las mezclas agua-etanol. Si bien estas últimas se han podido explicar de una forma satisfactoria, en los medios con dioxano no se ha logrado aún una interpretación convincente. Kay y Broadwater (1971) sugieren que el exceso de movilidad está motivado por la deshidratación de los iones a causa de la presencia de codisolvente, no obstante, al aumentar X_{diox} interviene el proceso competitivo de retención de estas moléculas, más voluminosas, que conduce a una pérdida progresiva de movilidad.

En la figura 3.6 hemos representado el coeficiente de difusión relativo D_{rel} , definido por $D_{\text{rel}} = D / D_{\text{NaClO}_4 1M}$, frente a la concentración de ligando, con objeto de poner de manifiesto la variación del coeficiente de difusión con la concentración de tiocianato en cada una de las mezclas. Debemos destacar la disminución de este parámetro al aumentar $[\text{SCN}^-]$ siendo evidente como el descenso de D_{rel} incrementa con el contenido de dioxano. Puesto que este último comportamiento no puede

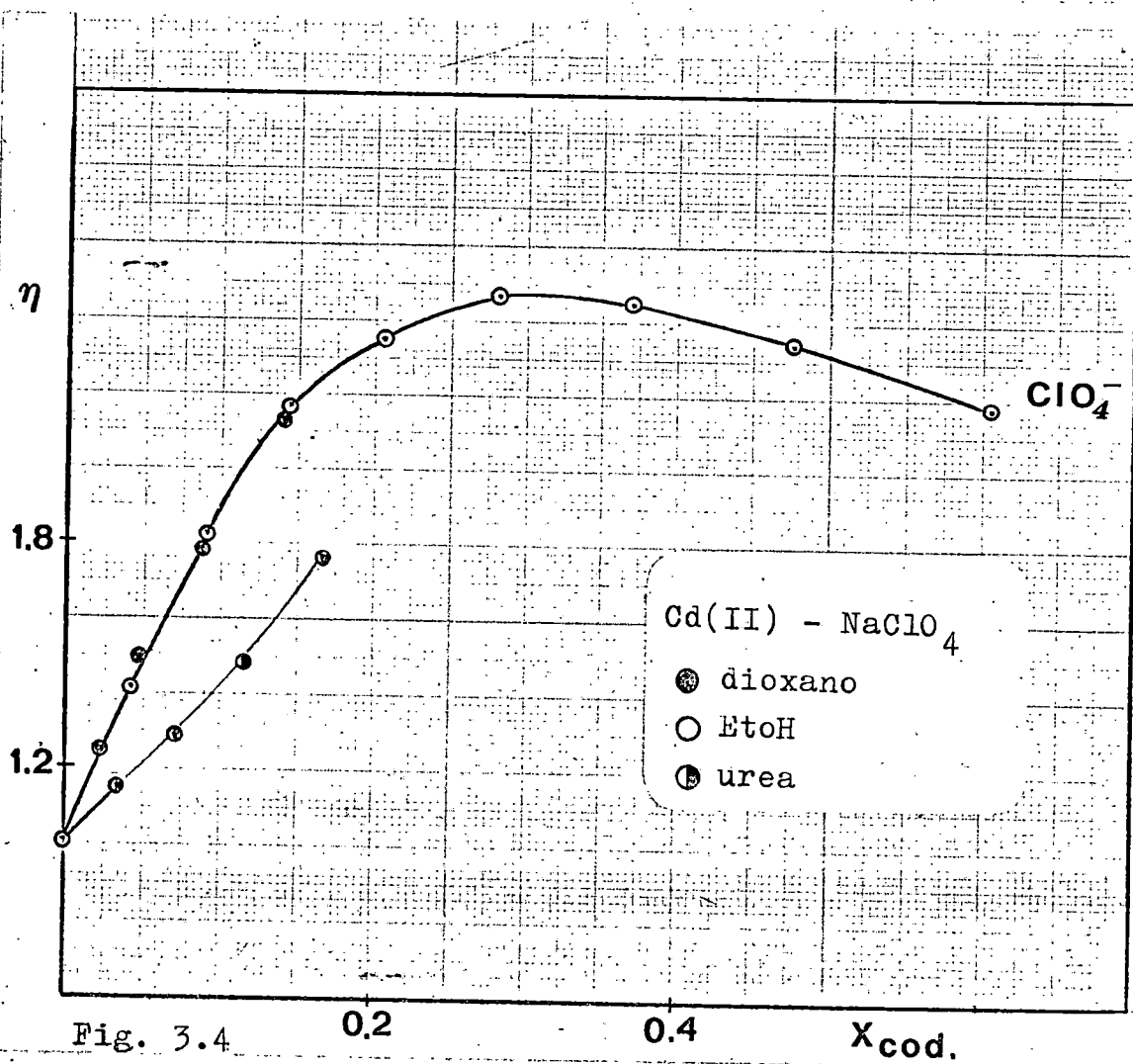
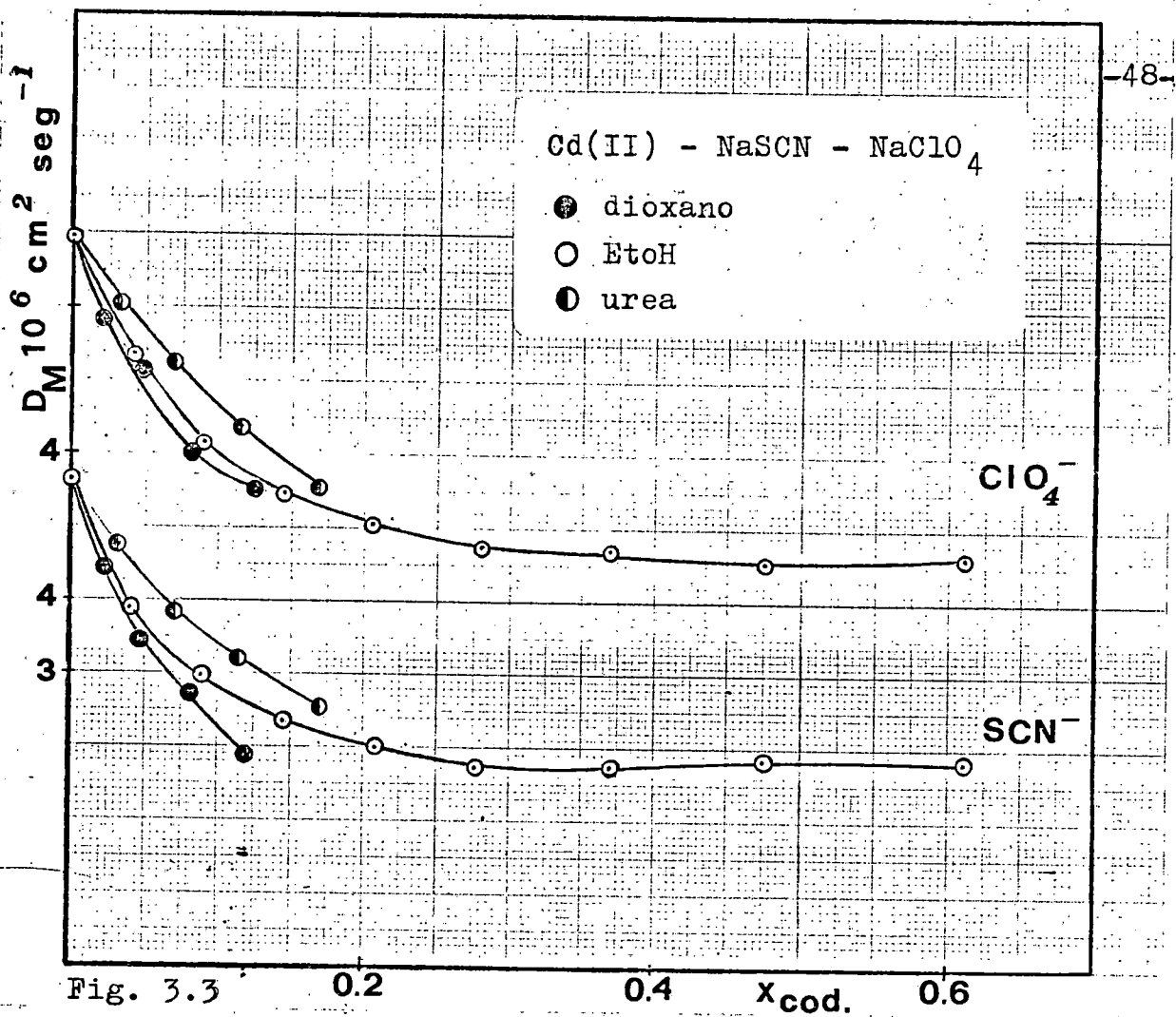


TABLA 3.8

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

% Dioxano	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	η (cp)	$(D.\eta)_{rel.}$
0	6,98	0,9290	1,00
10	5,80	1,112	0,99
20	5,16	1,333	1,06
30	4,25	1,593	1,04
40	3,51	1,895	1,03

TABLA 3.9

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

% Dioxano	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	η (cp)	$(D.\eta)_{rel.}$
0	6,64	0,9644	1,00
10	5,45	1,200	1,02
20	4,47	1,358	0,95
30	3,72	1,640	0,95
40	2,92	1,952	0,89

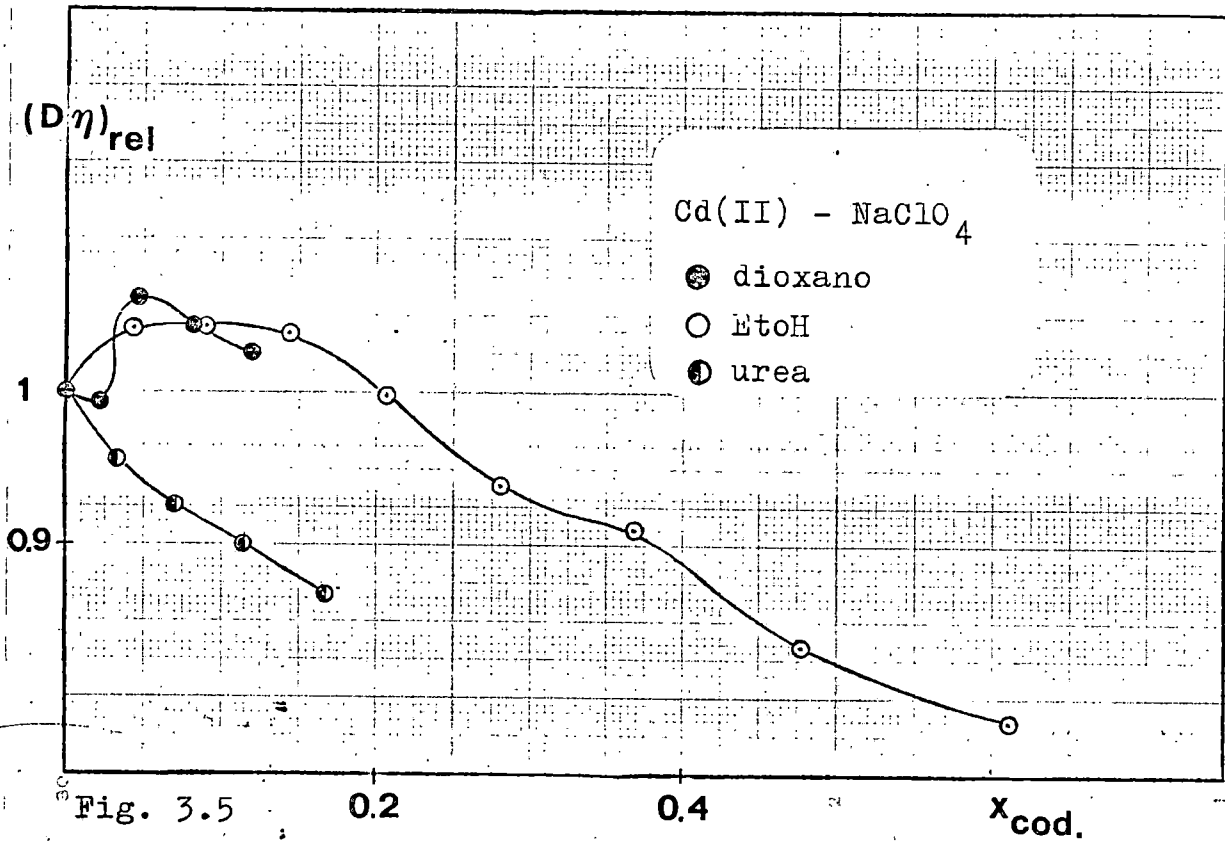


Fig. 3.5

explicarse en términos de la distribución porcentual de las especies coordinadas, figuras 3.7 a 3.11, ni de la variación del número medio de ligandos, \bar{n} , estimamos pueden atribuirse a modificaciones estructurales del medio que contribuye a la pérdida de movilidad de las diferentes especies de Cd(II). En los medios agua-etanol también se pusieron de manifiesto efectos estructurales, pero al contrario de lo que sucede en agua-dioxano, originaban exaltaciones en el mecanismo de transporte de las especies electroactivas.

3.3.2 Equilibrios de especies coordinadas.

El análisis logarítmico pone de manifiesto en todos los porcentajes de dioxano estudiados, que la descarga tiene lugar a través de un proceso bielectrónico. En NaClO_4 1M, figura 3.12 pueden observarse desviaciones de la reversibilidad en las mezclas con mayores contenidos de dioxano. En todo

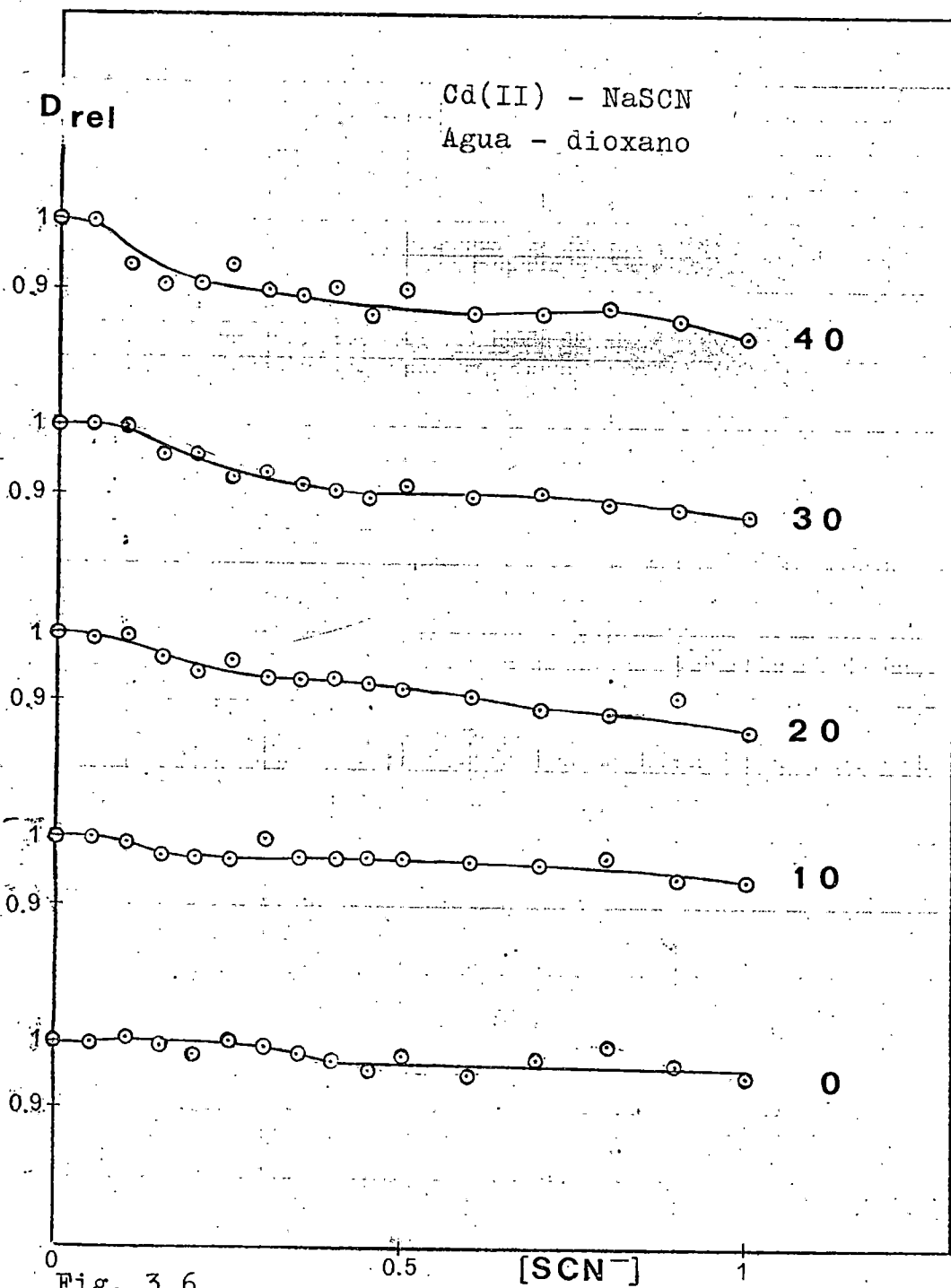
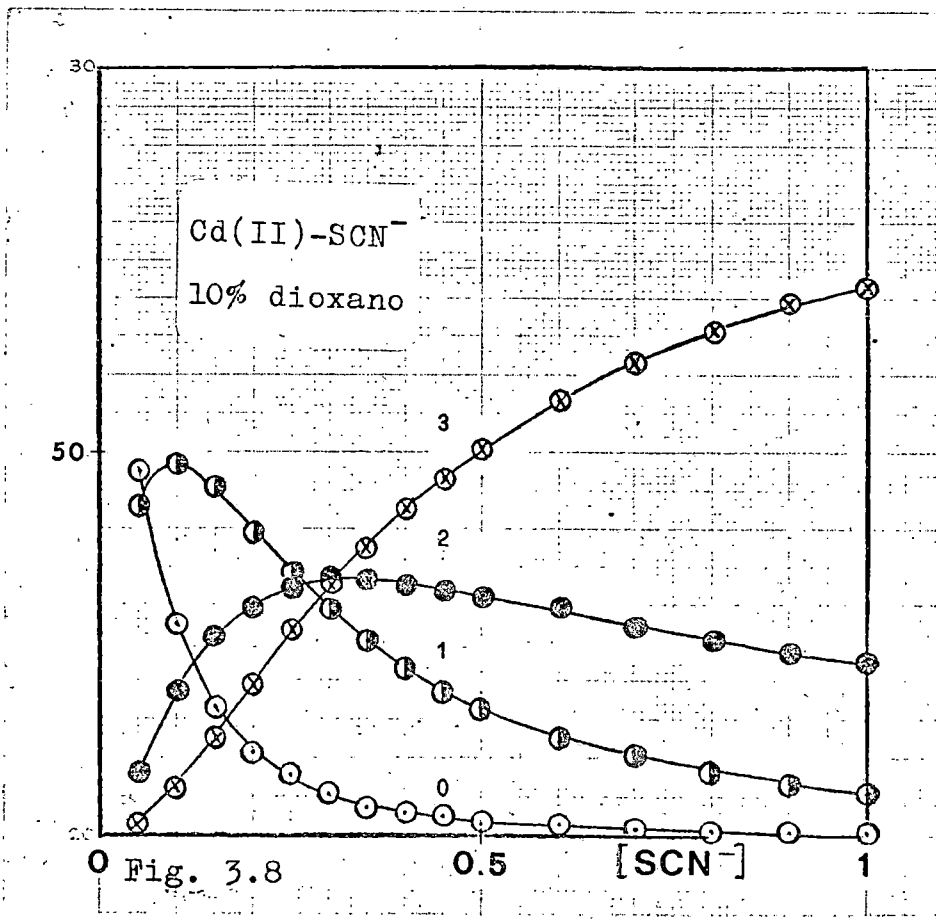
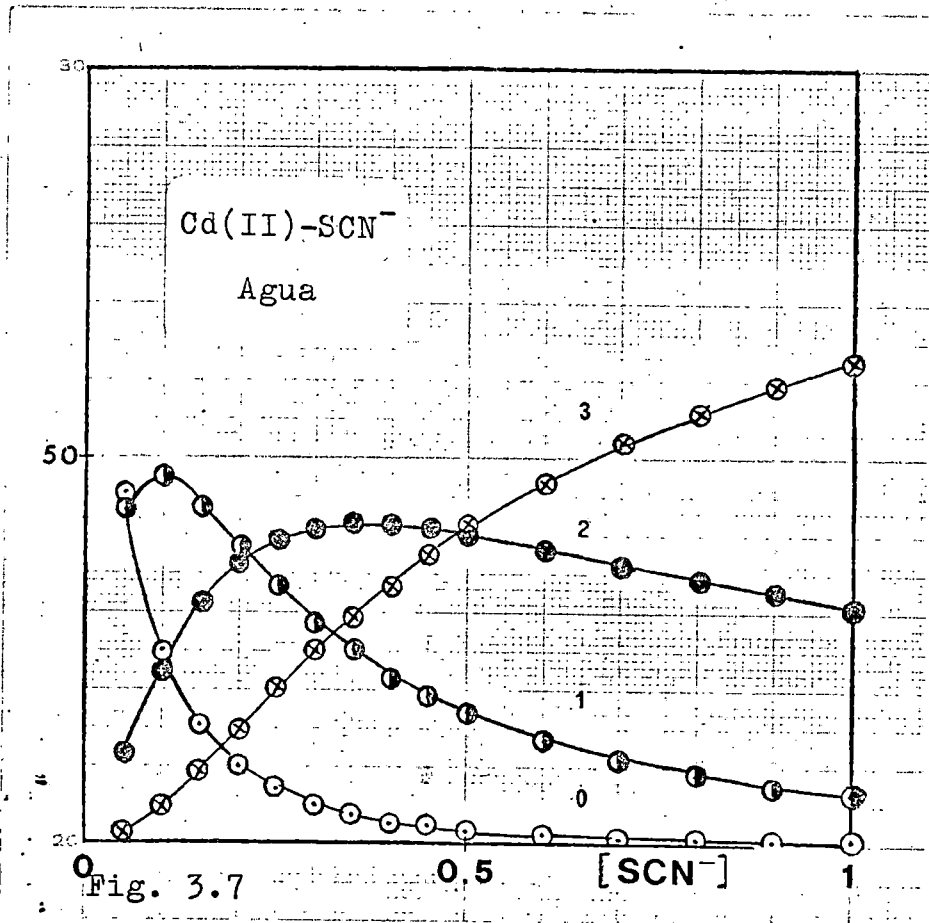
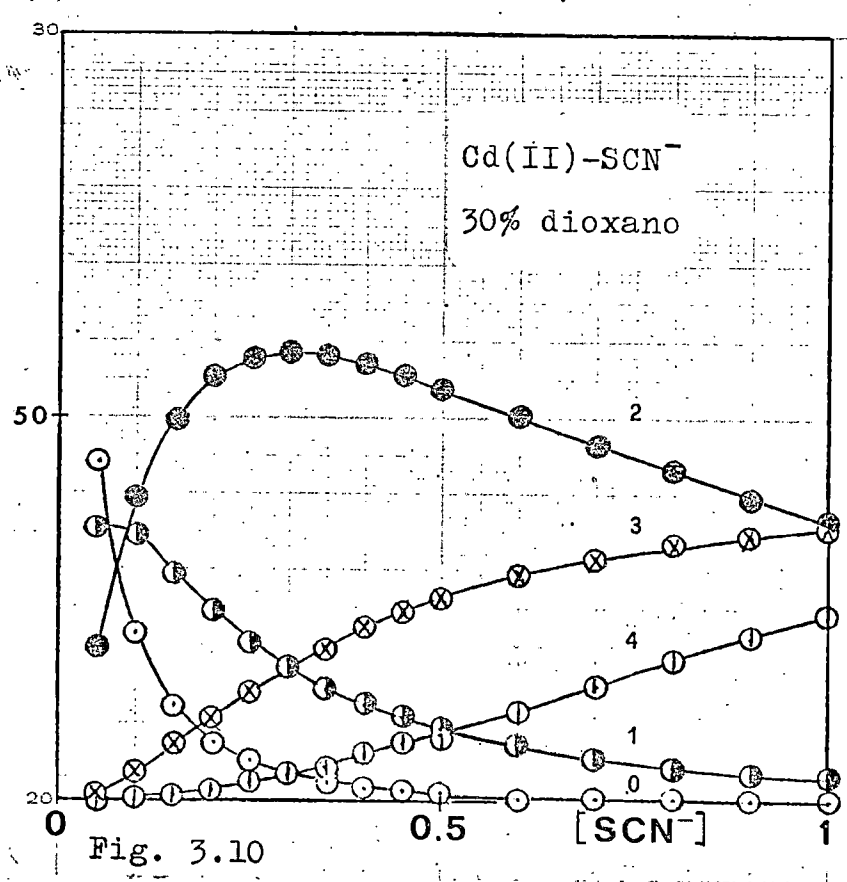
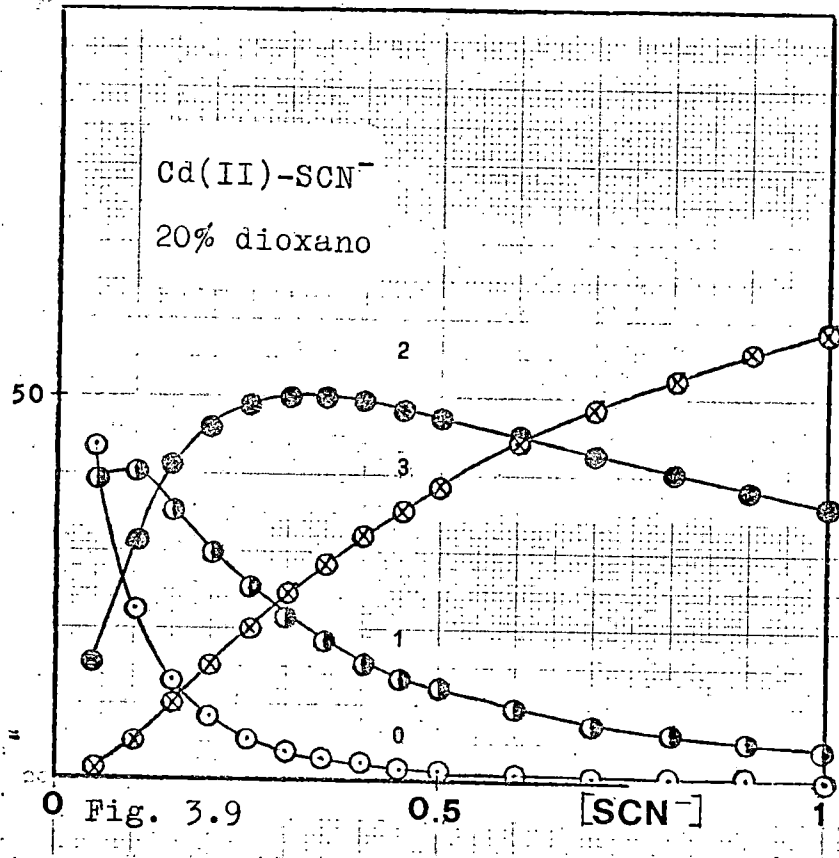
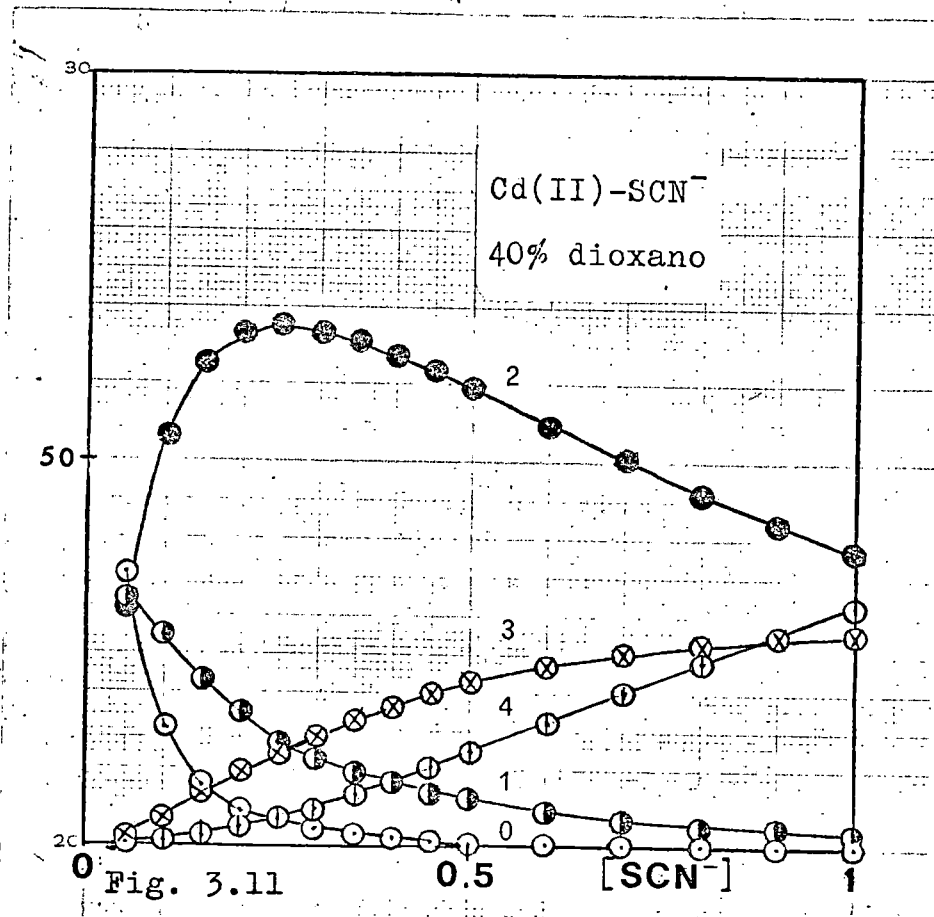
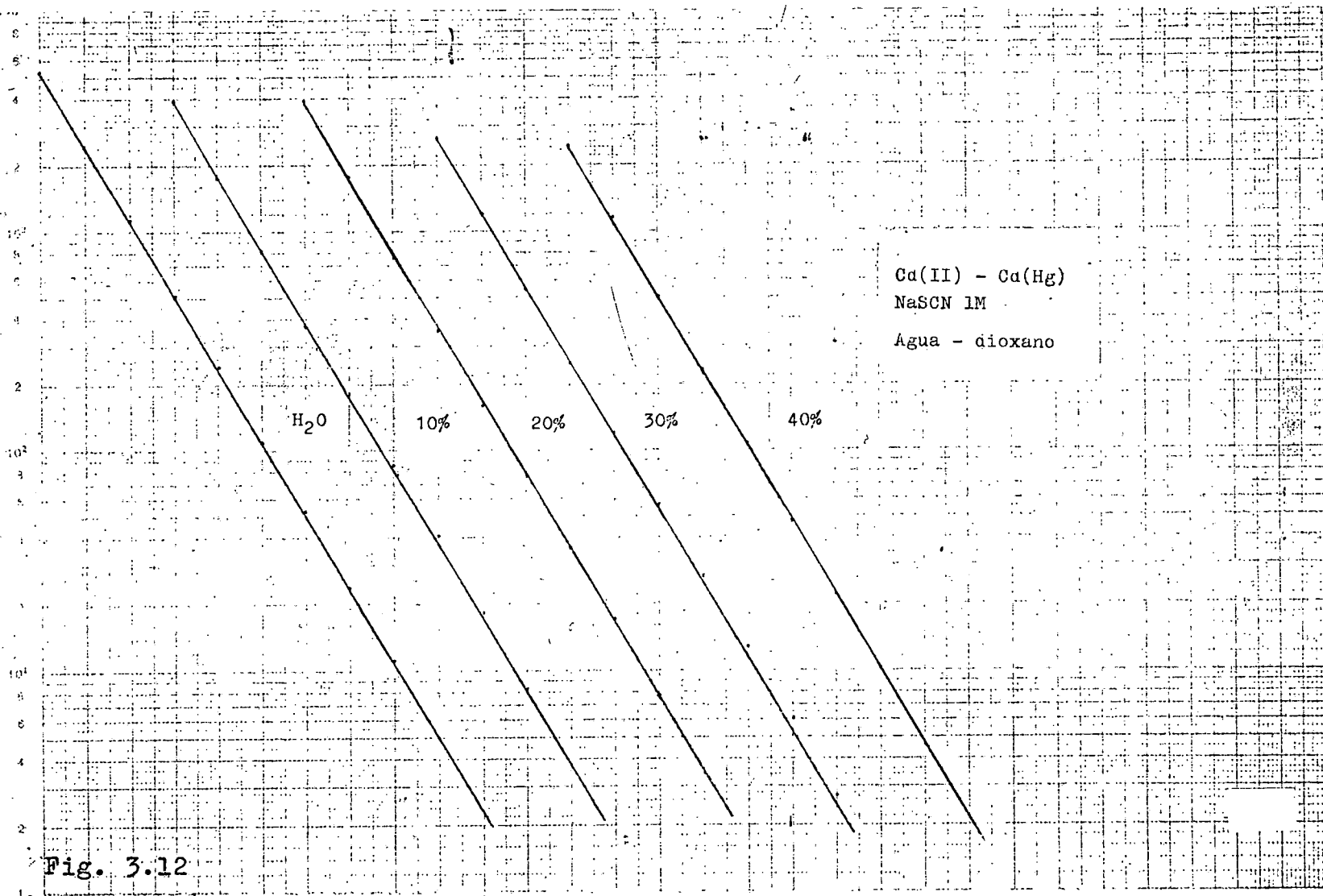


Fig. 3.6









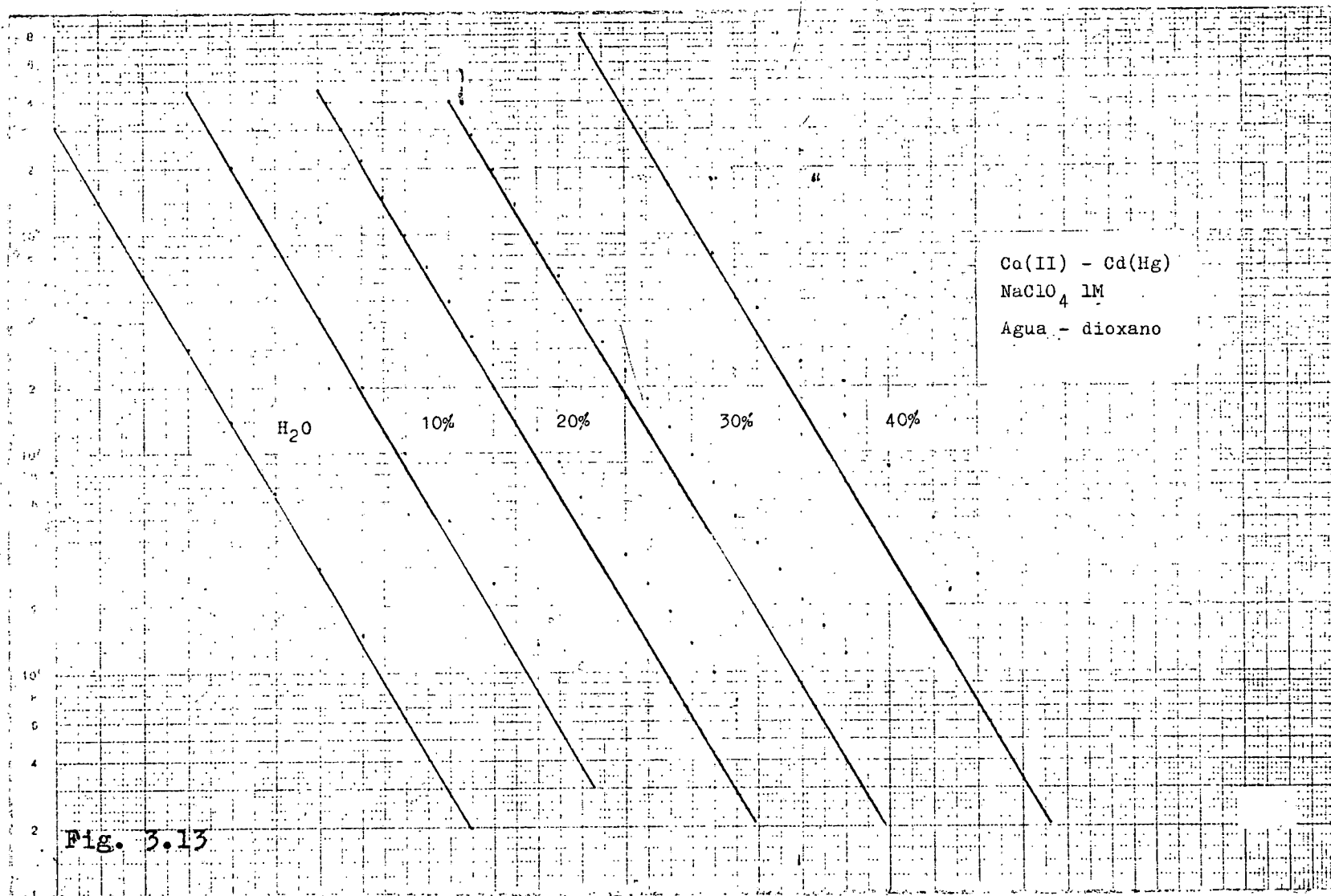
caso la presencia de tiocianato motiva que la descarga transcurra reversiblemente, Figura 3.13. Para determinar los potenciales de semionda reversibles correspondientes a las disoluciones de NaClO_4 1M se procedió a hacer registros de estas previamente filtradas con papel de filtro. En tales condiciones la presencia de trazas de sustancias tensoactivas mejora la morfología de la onda y las desviaciones de la reversibilidad son pequeñas pudiendo determinarse con precisión el valor de $E_{\frac{1}{2}}^r$. Dichos valores coinciden con los obtenidos por extrapolación de la rama reversible de las curvas logarítmicas correspondientes a las disoluciones de NaClO_4 1M no filtradas.

En la figura 3.14 se muestra la aplicación del método de Lingane a estos medios. 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 De Fôrd y Hume (tablas 3.10 a 3.14 y figuras 3.15 a 3.19). Ha de señalarse que mientras en los medios acuosos y con 10% y 20% de dioxano, son detectables las especies coordinadas con 1, 2 y 3 iones SCN^- en las mezclas con 30 y 40% de dioxano se estabiliza también el complejo $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

En la tabla 3.15 se resumen los valores obtenidos para las constantes de estabilidad globales β_i . Puede observarse como, las constantes de estabilidad de los diferentes complejos aumentan, en general, con el contenido en dioxano 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, se ha representado $\log \beta_i$ vs. $1/\epsilon$ (figura 3.20). La dependencia lineal entre $\log \beta_i$ y $1/\epsilon$, prevista en dicha teoría se satisface en cierto grado para la especie $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, sin embargo $\log \beta_1$ y $\log \beta_3$ permanecen invariables.



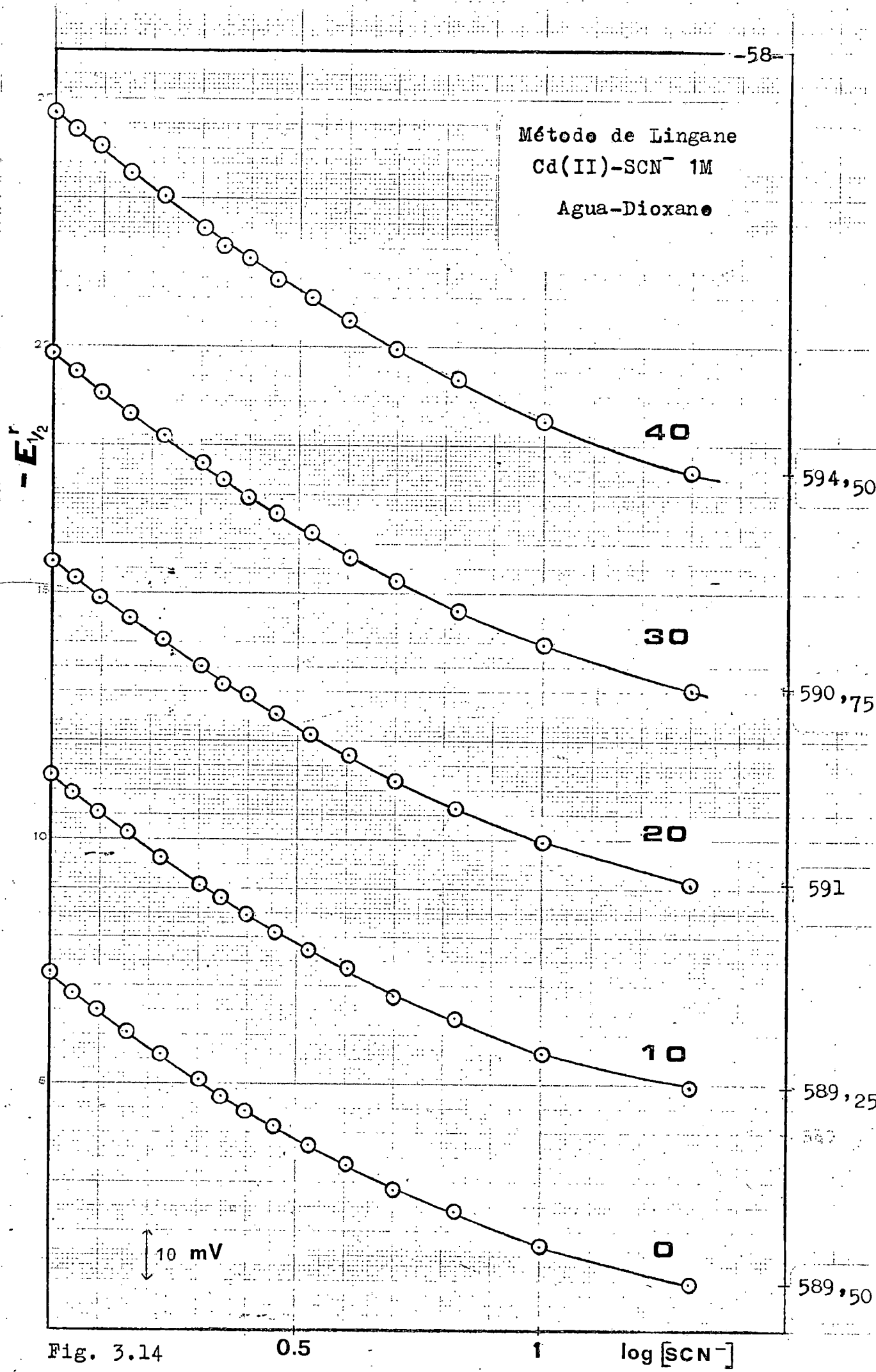


Fig. 3.14

TABLA 3.10

Análisis del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en medio acuoso. Método de DeFord y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{1/2}^{\text{r}}$ (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 3.11

Análisis del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en 10% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[SCN ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	579,75	100,5			
0,05	589,25	100,2	2,1012	22,024	80,489
0,10	596,25	100,2	3,6235	26,235	82,349
0,15	603,5	99,4	6,4226	36,151	121,01
0,20	608	99,1	9,1445	40,723	113,61
0,25	613,75	99	14,322	53,287	141,15
0,30	617,25	100,5	18,526	58,421	134,74
0,35	621	99	25,183	69,093	145,98
0,40	624,75	99,1	33,685	81,714	159,28
0,45	628	99	43,266	94,281	169,51
0,50	630,75	99,1	53,739	105,48	174,96
0,60	636,25	98,5	82,960	136,60	197,67
0,70	641,5	98,5	124,84	176,92	227,02
0,80	645,75	99,1	172,74	214,68	245,85
0,90	649,5	97,4	235,34	260,38	269,31
1,00	653	97,3	309,37	308,37	290,37

TABLA 3.12

Análisis del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en 20% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[SCN ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	580,5	93,9			
0,05	591	93,4	2,2767	25,533	150,67
0,10	599,5	93,5	4,4076	34,076	160,76
0,15	606,25	92,1	7,5676	43,784	171,89
0,20	612	91,1	11,970	54,850	184,25
0,25	617,25	92	17,837	67,347	197,39
0,30	621,25	90,8	24,674	78,915	203,05
0,35	625,5	90,5	34,464	95,612	221,75
0,40	629,25	90,7	46,045	112,61	236,53
0,45	631,5	90,3	55,103	120,23	227,17
0,50	635	89,3	73,171	144,34	252,68
0,60	640,5	89,3	112,27	185,46	279,09
0,70	645	88,5	160,81	228,30	300,44
0,80	649	88	220,81	274,76	320,95
0,90	653	89,3	297,08	328,98	345,53
1,00	656,75	87,2	407,37	406,37	388,37

TABLA 3.13

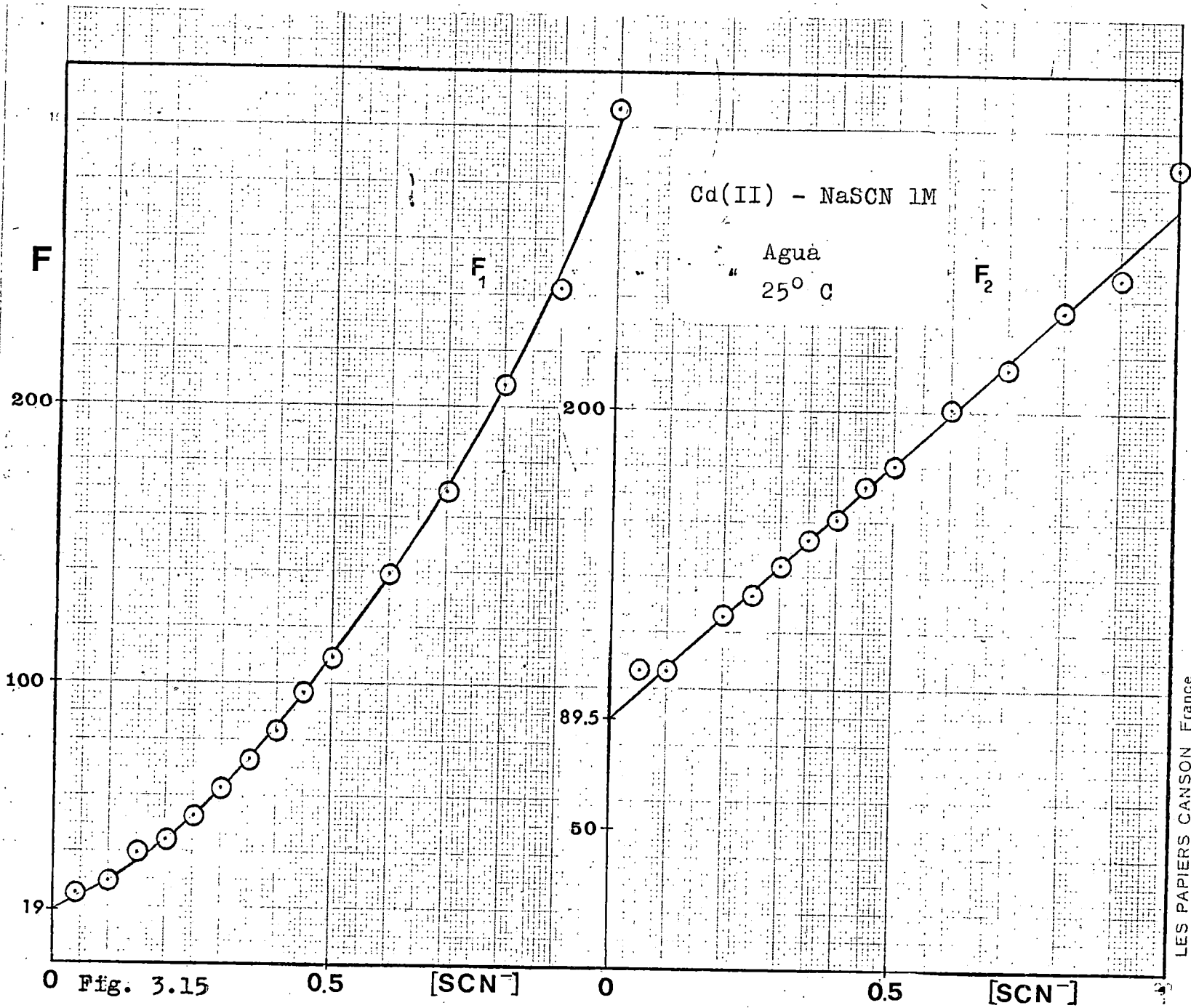
Análisis del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en 30% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[SCN ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
0,00	580	83,2		" "		
0,05	590,75	84	2,2871	25,741	194,82	296,48
0,10	599,5	83,3	4,5575	35,575	195,75	157,53
0,15	606,75	81,6	8,1807	47,871	212,48	216,51
0,20	612,5	81,6	12,799	58,996	214,98	174,91
0,25	617,5	80	19,267	73,070	228,28	193,12
0,30	622,25	80,5	27,714	89,048	243,49	211,64
0,35	626,25	79,4	38,363	106,75	259,29	226,54
0,40	629,75	79,3	50,441	123,60	269,01	222,52
0,45	633	78,7	65,458	143,24	282,75	228,34
0,50	636,25	79,5	83,453	164,91	297,81	235,63
0,60	642	78,8	131,73	217,88	336,47	260,78
0,70	646,75	79	190,18	270,26	363,22	261,75
0,80	650,75	78,4	261,64	325,80	387,25	259,06
0,90	655	78	366,11	405,68	432,97	281,08
1,00	658,75	77,7	492,11	491,11	475,11	295,11

TABLA 3.14.

Análisis del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en 40% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[SCN ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
0,00	581,25	76		"		
0,05	594,5	76	2,8051	36,103	362,05	241,04
0,10	605	73,2	6,5953	55,953	379,53	295,34
0,15	613,25	72,3	12,692	77,945	399,64	330,91
0,20	619,75	72,3	21,051	100,25	411,28	306,38
0,25	625,25	73,5	31,774	123,09	420,38	281,52
0,30	630	71,9	47,012	153,37	451,25	337,50
0,35	633,5	71,6	61,995	174,27	446,49	275,69
0,40	638	72,1	87,391	215,98	494,95	362,37
0,45	640,25	70,4	106,63	234,74	481,65	292,56
0,50	644	71,9	139,80	277,61	519,22	338,44
0,60	650,25	70,6	231,60	384,34	610,57	434,27
0,70	655	70,4	336,17	478,82	658,31	440,45
0,80	660,5	70,7	513,64	640,80	778,50	535,63
0,90	664	70	681,25	755,84	819,82	522,02
1,00	667,5	69,1	906,27	905,27	887,27	537,37



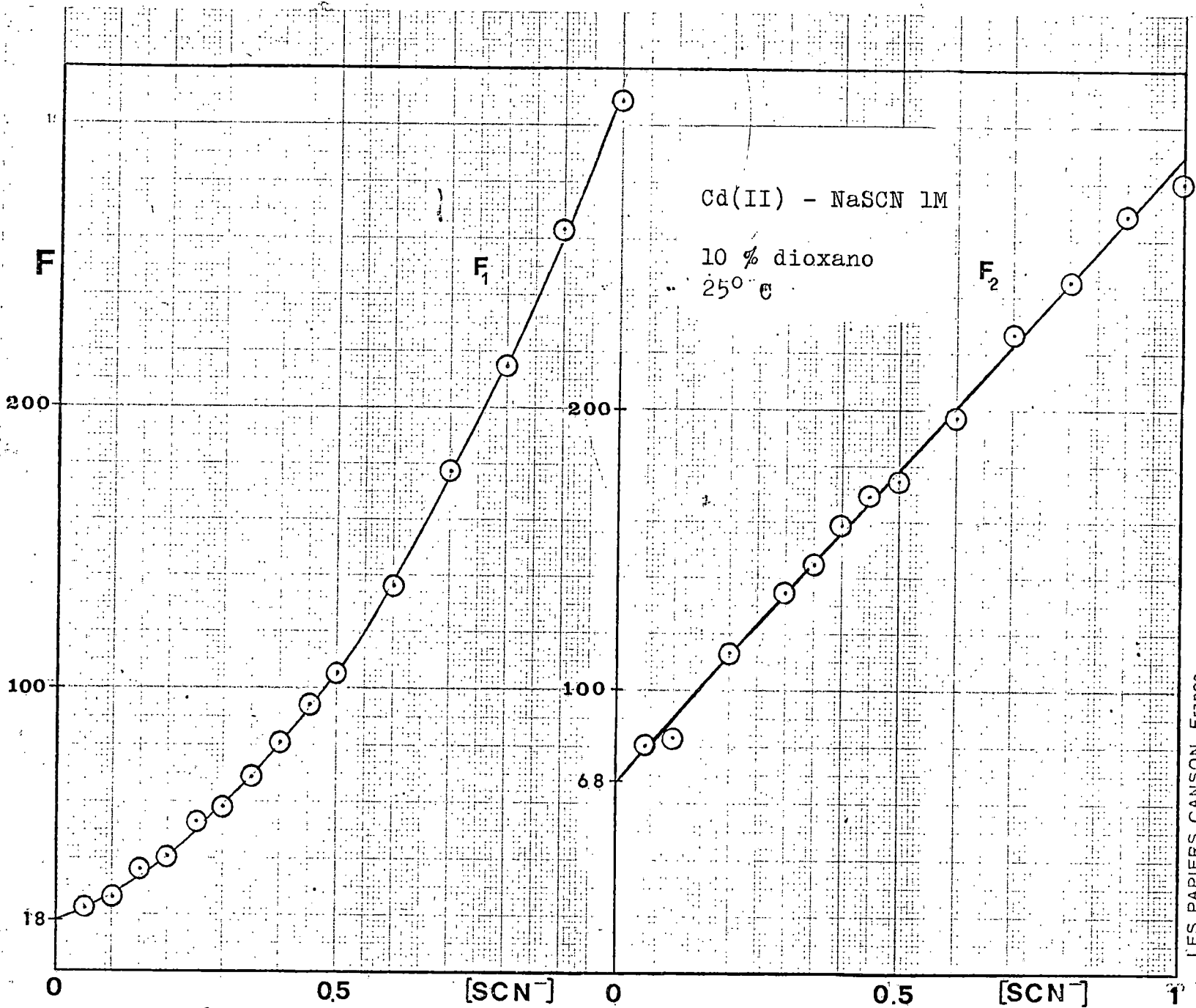


Fig. 3.16

LES PAPIERS CANSON France

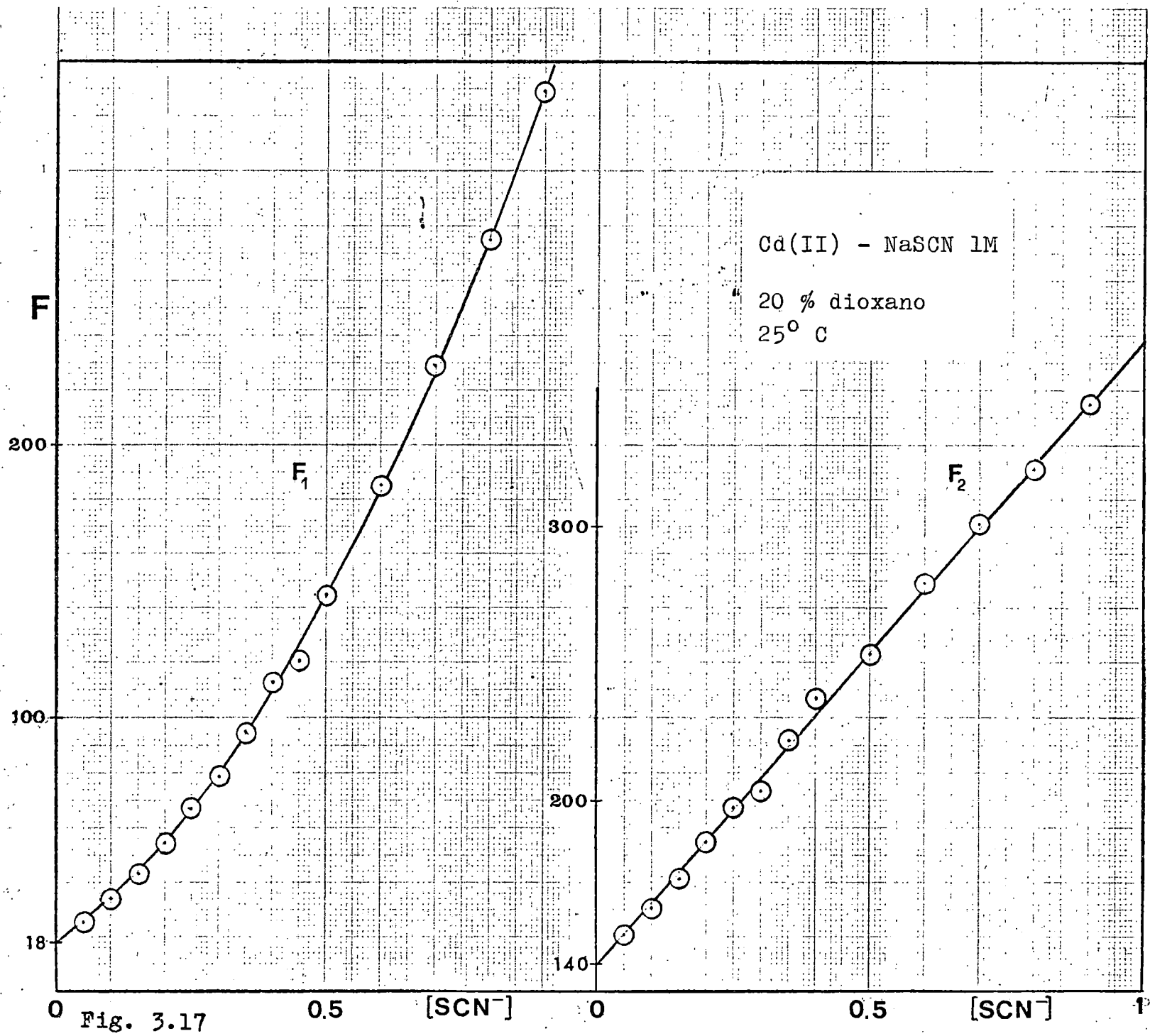


Fig. 3.17

LES PAPIERS CANSON France

Fig. 3.18

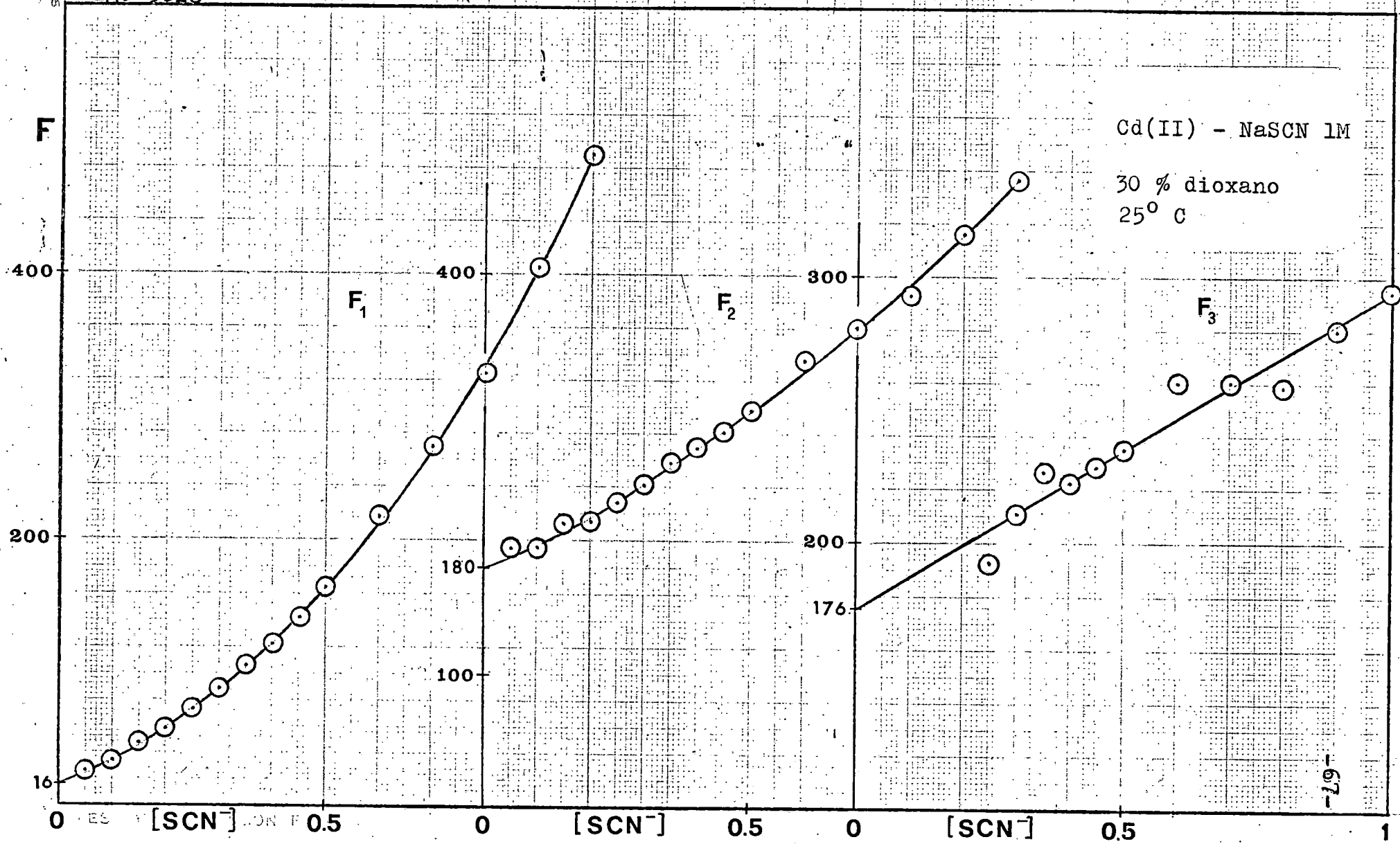


Fig. 3.19

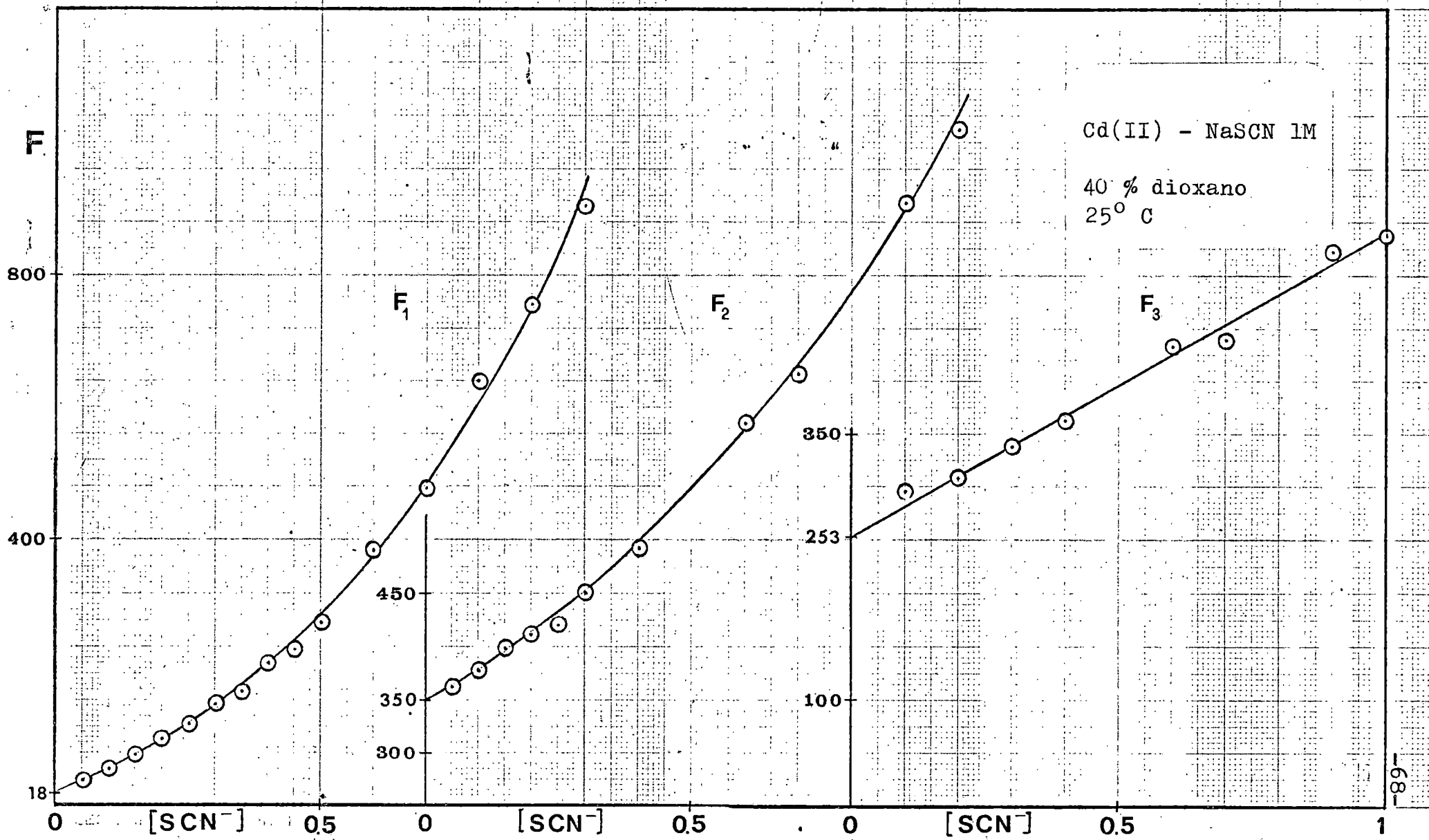


TABLA 3.15

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en medios agua-dioxano. T^a 25°C.

% Dioxano	β_1	β_2	β_3	β_4
0	19	89,5	183	
10	18	68	222	
20	18	140	228	
30	16	180	176	119
40	18	350	253	287

TABLA 3.16

Constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en medios agua-dioxano.

% Dioxano	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
0	19	4,71	2,04	
10	18	3,78	3,26	
20	18	7,78	1,63	
30	16	11,25	0,98	0,86
40	18	19,44	0,72	1,13

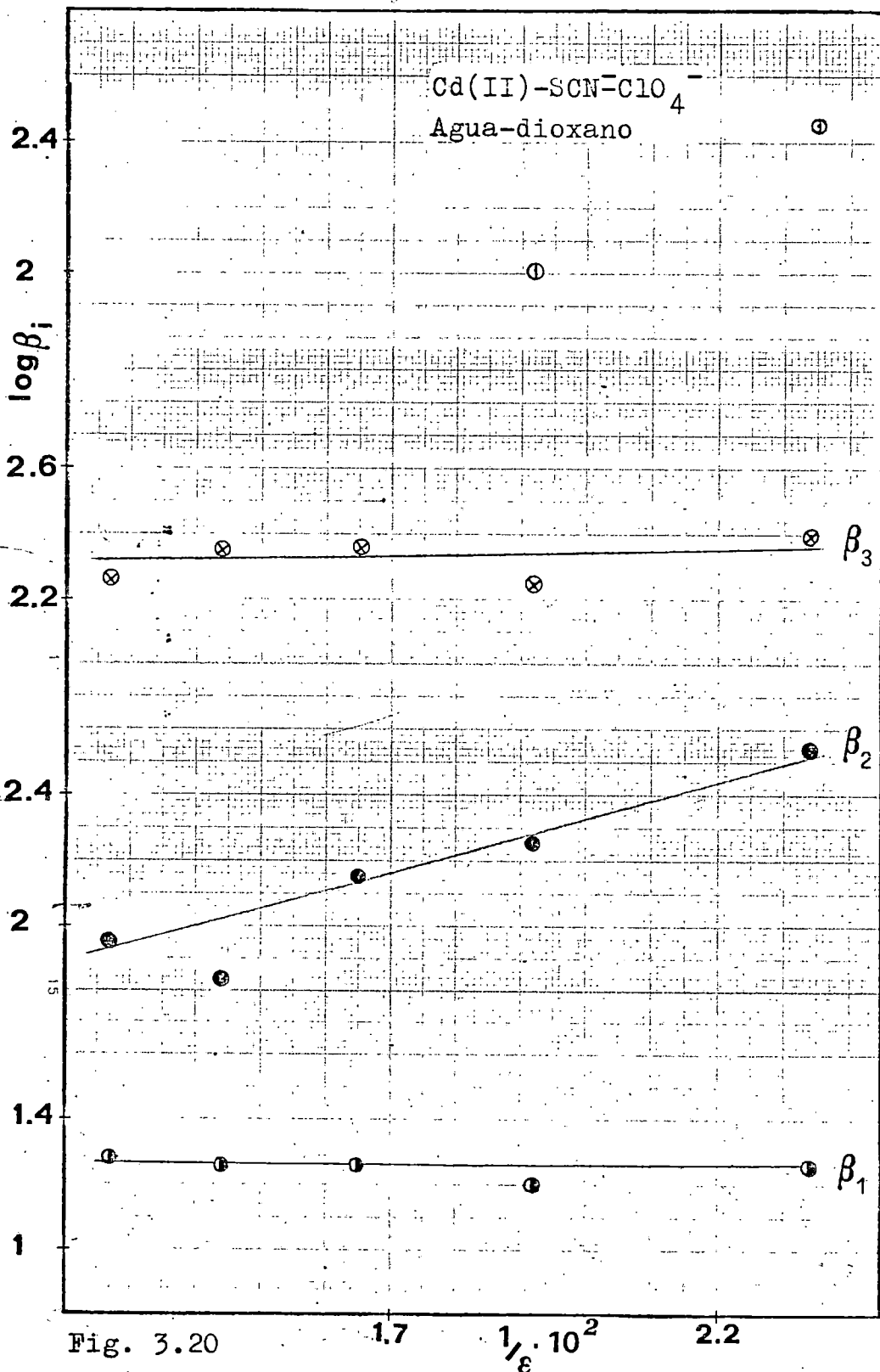


Fig. 3.20

frente al cambio de ϵ .

En este sentido el sistema Cd(II)-SCN^- en medio agua-dioxano tiene un comportamiento intermedio entre el que manifiesta en medios agua-etanol, donde se satisface con buena aproximación la teoría de Tur'yan, y en medios agua-urea en los que no se cumple. Por lo que respecta a los valores de las constantes de estabilidad sucesivas, tabla 3.16, debe resaltarse el hecho de que, con la excepción de la mezcla de 40% de dioxano, se cumple la relación $K_i > K_{i+1}$.

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

- a) 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.
- b) El impedimento estérico aumenta al aumentar i , siempre que estos sean más voluminosos que las moléculas de agua que reemplazan.
- c) Factores electrostáticos, fundamentalmente en complejos con ligandos iónicos.
- d) Ligeras diferencias en la energía de enlace $m-x$ como función de i .

En la tabla 3.17 se comparan los valores experimentales de $K_i/K_{(i+1)}$ con los previsible estadísticamente. Es interesante observar que, a partir del 10% de dioxano, K_1/K_2 disminuye mientras K_2/K_3 aumenta notablemente. Este hecho es consecuencia de la elevada estabilidad relativa del complejo Cd(SCN)_2 .

TABLA 3.17

Sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en agua-dioxano.

$K_i/K_{(i+1)}$	Estadístico	0	10	20	30	40
K_1/K_2	2,40	4,03	4,76	2,31	1,42	0,93
K_2/K_3	1,88	2,31	1,16	4,77	11,48	27,00
K_3/K_1	1,78				1,44	0,64

La distribución porcentual de las especies en función de la concentración de ligando está representada en las figuras 3.7 a 3.11. Como es de preveer, al aumentar la concentración de SCN⁻ el equilibrio se desplaza en el sentido de una mayor participación de las especies con superior número de ligandos. Especial consideración merece el incremento o participación en el equilibrio de la especie Cd(SCN)₂ en las mezclas con contenidos de dioxano superior al 10% como era previsible teniendo en cuenta los valores anteriormente comentados de K_1/K_2 y K_2/K_3 .

Para conocer la estabilidad del sistema en las diferentes mezclas, hemos representado en la figura 3.21 el número medio de ligandos, \bar{n} , frente a la concentración de SCN⁻. Es evidente la dificultad de establecer un orden de estabilidad en todo el rango de concentraciones de ligando, aún así puede afirmarse que los medios más favorables para la formación de complejos son los de 30% y 40% de dioxano, y en el orden 40% > 30%.

Se han determinado las constantes β_i y K_i previstas por la correlación de Mihailov (1974). 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 3.18 y 3.19 se relacionan estas constantes y las determinadas haciendo uso del método de De Ford y Hume. En las figuras 3.22 a 3.26

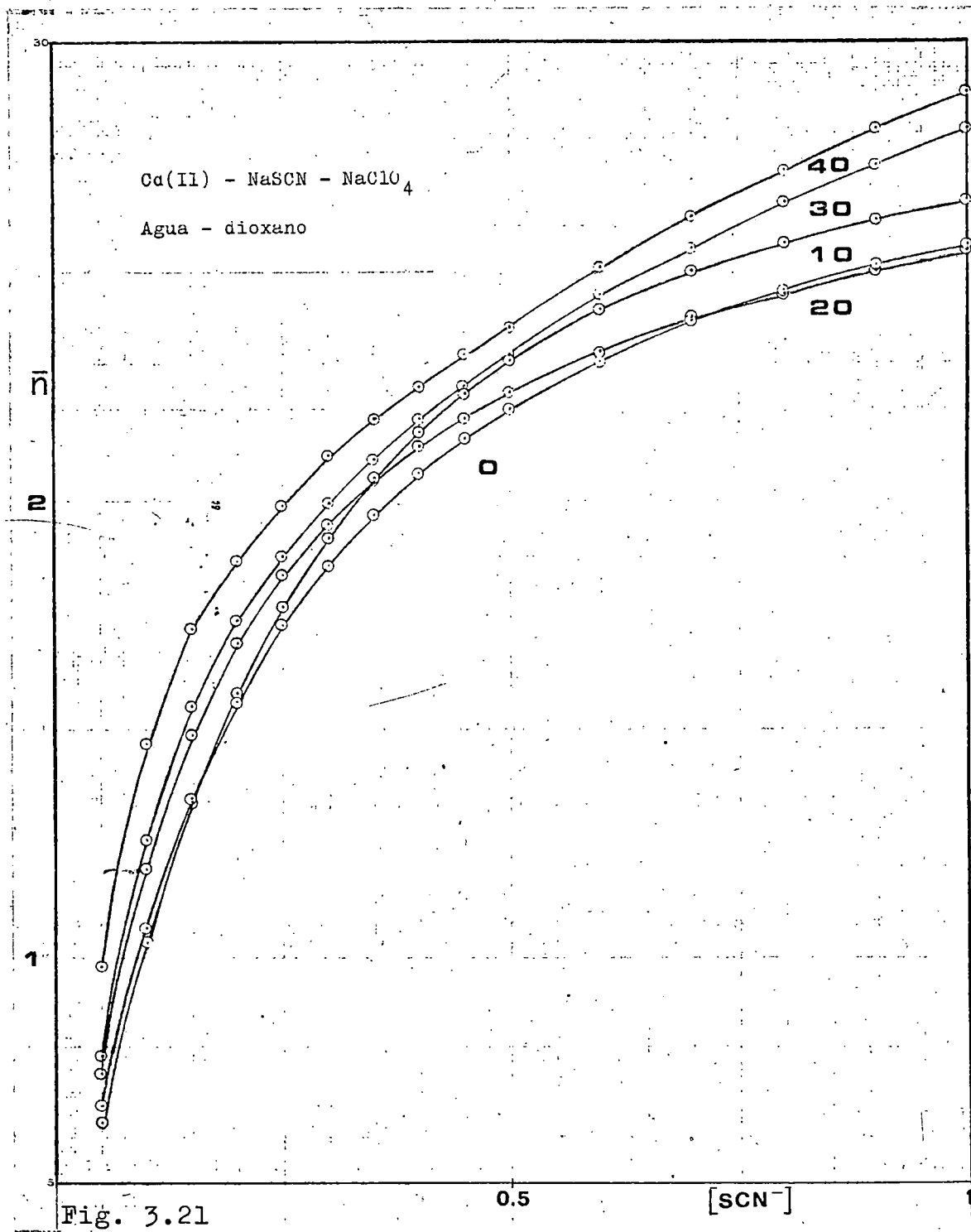


TABLA 3.18

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en medios agua-dioxano, por los métodos de DeFord y Mihailov.

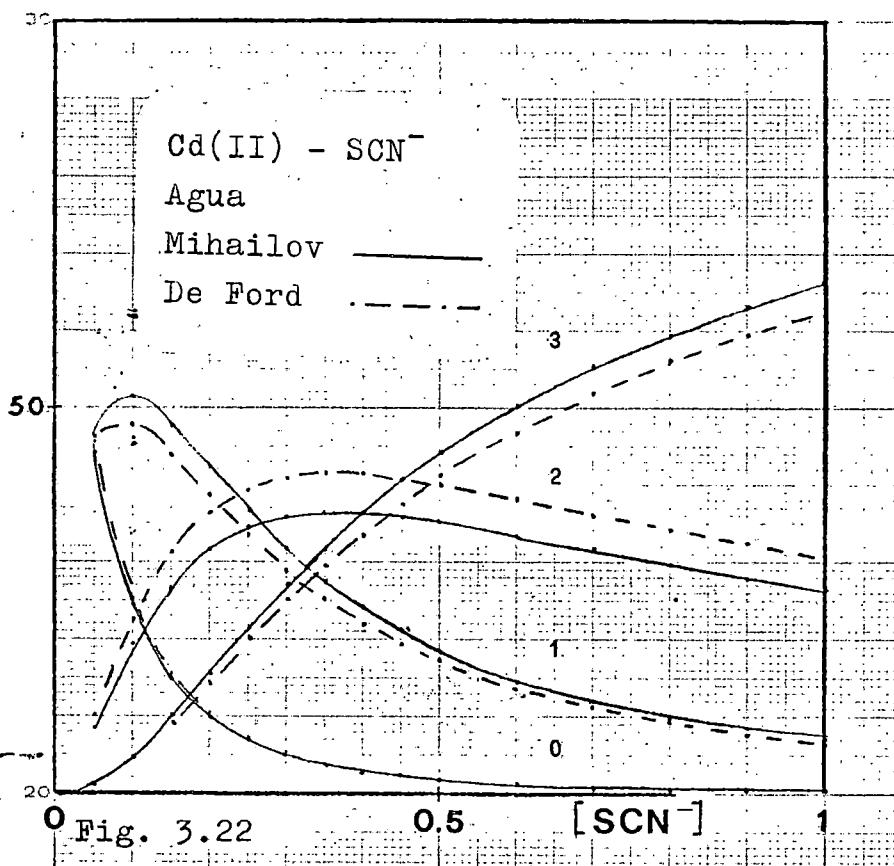
%	1		2		3		4	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	19	21	89,5	78,9	183	197,4	-	-
10	18	17,2	68	74,1	222	213,2	-	-
20	18	24,7	140	102,6	228	284,1	-	-
30	16	46,1	180	114,1	176	188,2	119	232,9
40	18	75,4	350	197,4	253	344,7	287	451,4

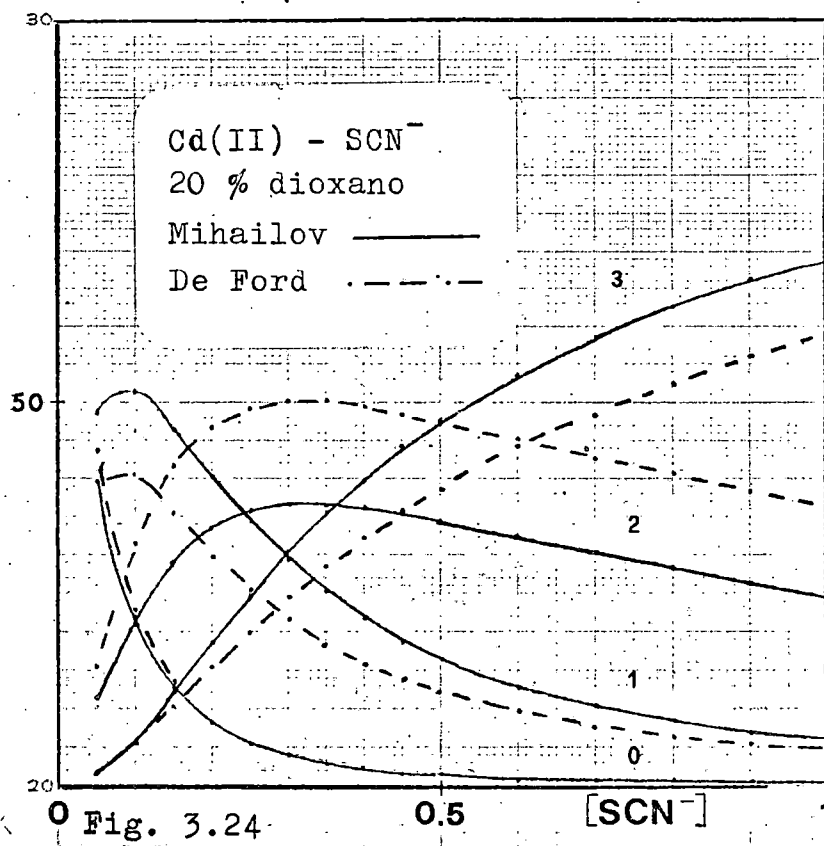
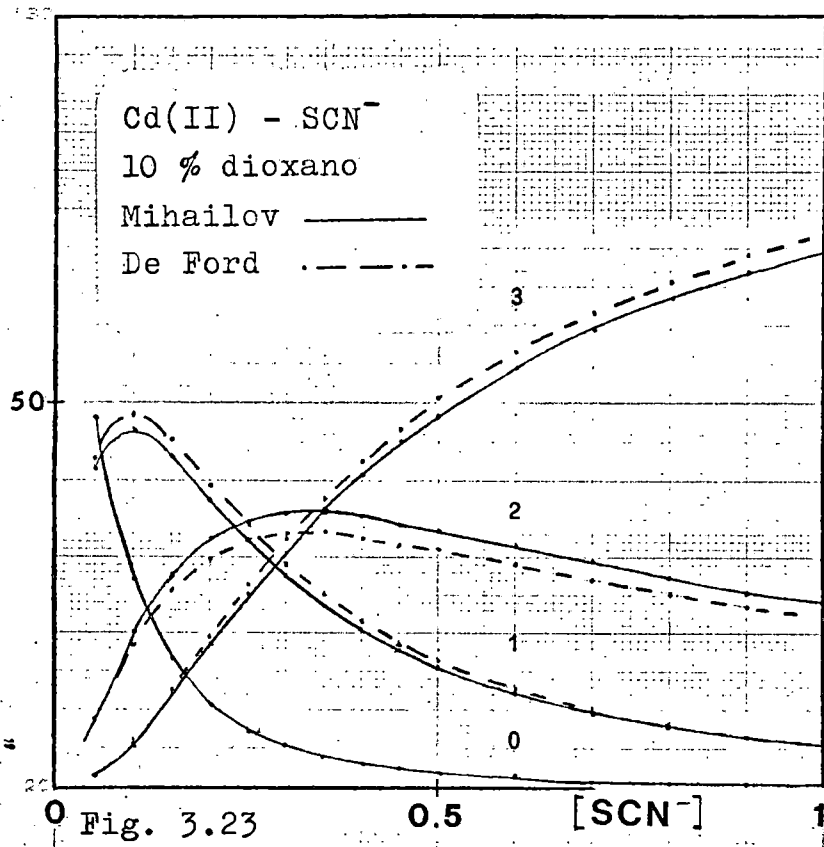
TABLA 3.19

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaSCN-NaClO₄ en medios agua-dioxano, por los métodos de DeFord y Mihailov.

%	K ₁		K ₂		K ₃		K ₄	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	19	21	4,7	3,8	2,0	2,5	-	-
10	18	17,2	3,8	4,3	3,3	2,9	-	-
20	18	24,7	7,8	4,2	1,6	2,8	-	-
30	16	46,1	11,3	2,5	1,0	1,6	0,7	1,2
40	18	75,4	19,4	2,6	0,7	1,7	1,1	1,3

se comparan las distribuciones porcentuales correspondientes a ambas series de constantes. Observemos que la concordancia es bastante aceptable en los medios acuosos y con 10% de dioxano, discrepando notablemente en los demás, en especial en las mezclas con 30% y 40% de dioxano.





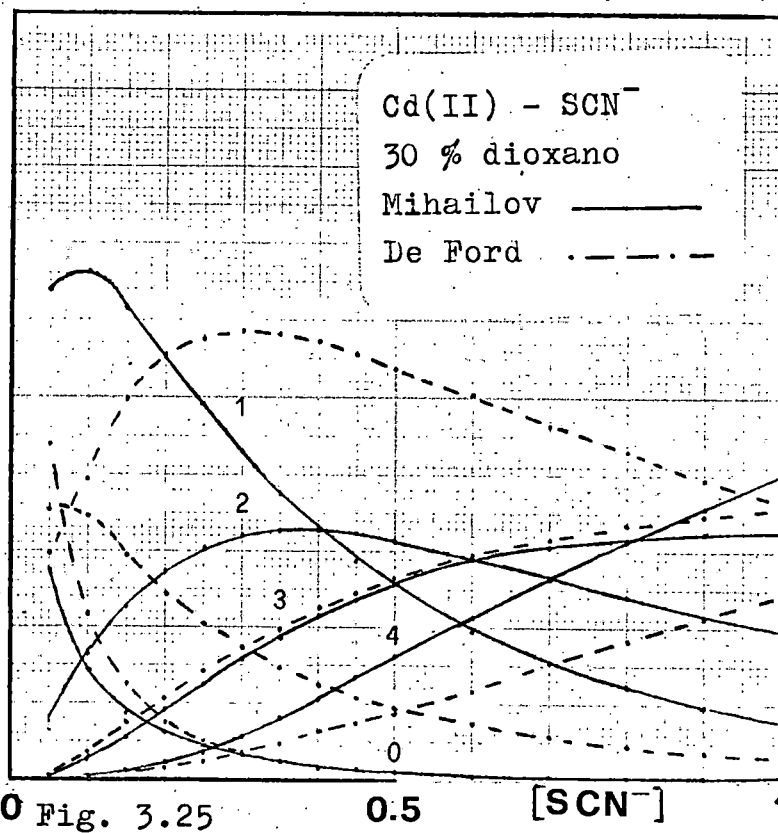


Fig. 3.25

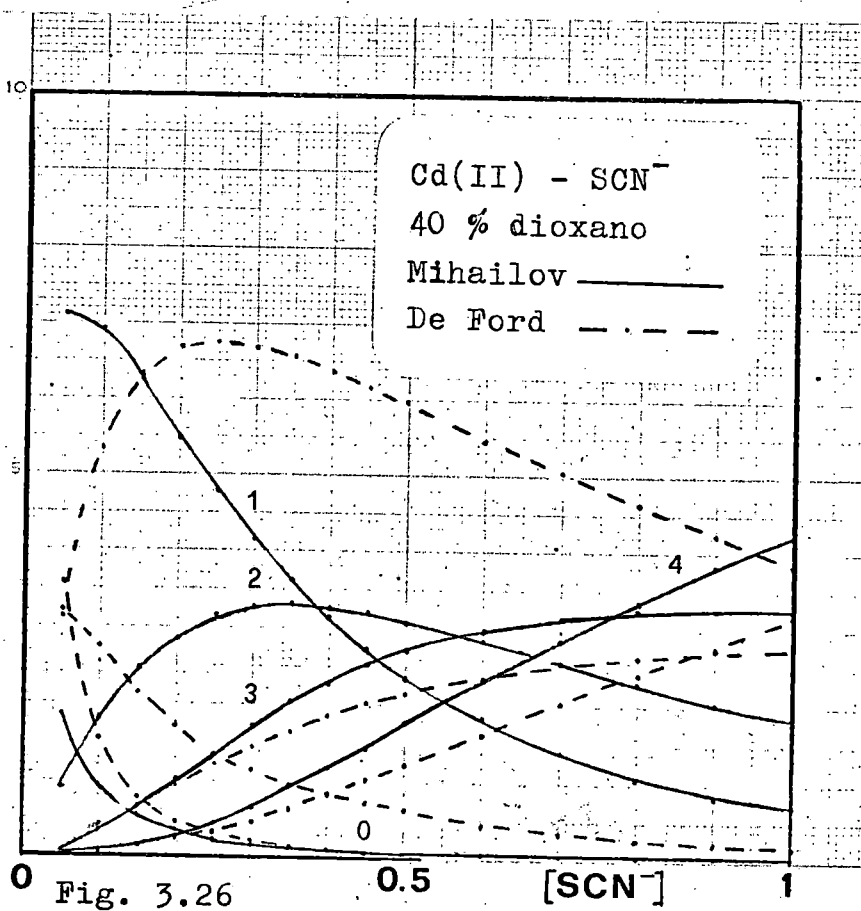


Fig. 3.26

IV. SISTEMA Pb(II)-SCN⁻

4.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El sistema Pb(II)-SCN^- ha sido estudiado por diversas técnicas experimentales. En la tabla 4.1 figura la referencia bibliográfica del sistema, con indicación del método aplicado, condiciones experimentales y valores de las constantes de estabilidad de las especies identificadas por los diversos autores. Pueden observarse algunas discrepancias, tanto en el número de especies estables como en el valor de las constantes de estabilidad encontradas, que pueden tener justificación por las diferentes condiciones experimentales que se han empleado.

4.2 CONDICIONES DE TRABAJO

En todos los estudios la fuerza iónica, $\mu = 1,0$, fué ajustada con NaClO_4 , la concentración de despolarizador era $0,537\text{mM}$ y la temperatura en la célula se mantuvo a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. En la tabla 4.2 se indican los medios estudiados y las características capilares del electrodo de gotas.

TABLA 4.2

Sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en agua-dioxano

% dioxano	m mgr/seg	τ seg
0	1,809	3,00
10	1,767	3,03
20	1,753	3,03
30	1,745	3,02
40	1,763	3,02

TABLA 4.1

Estudios realizados sobre el sistema Pb(II)-SCN⁻

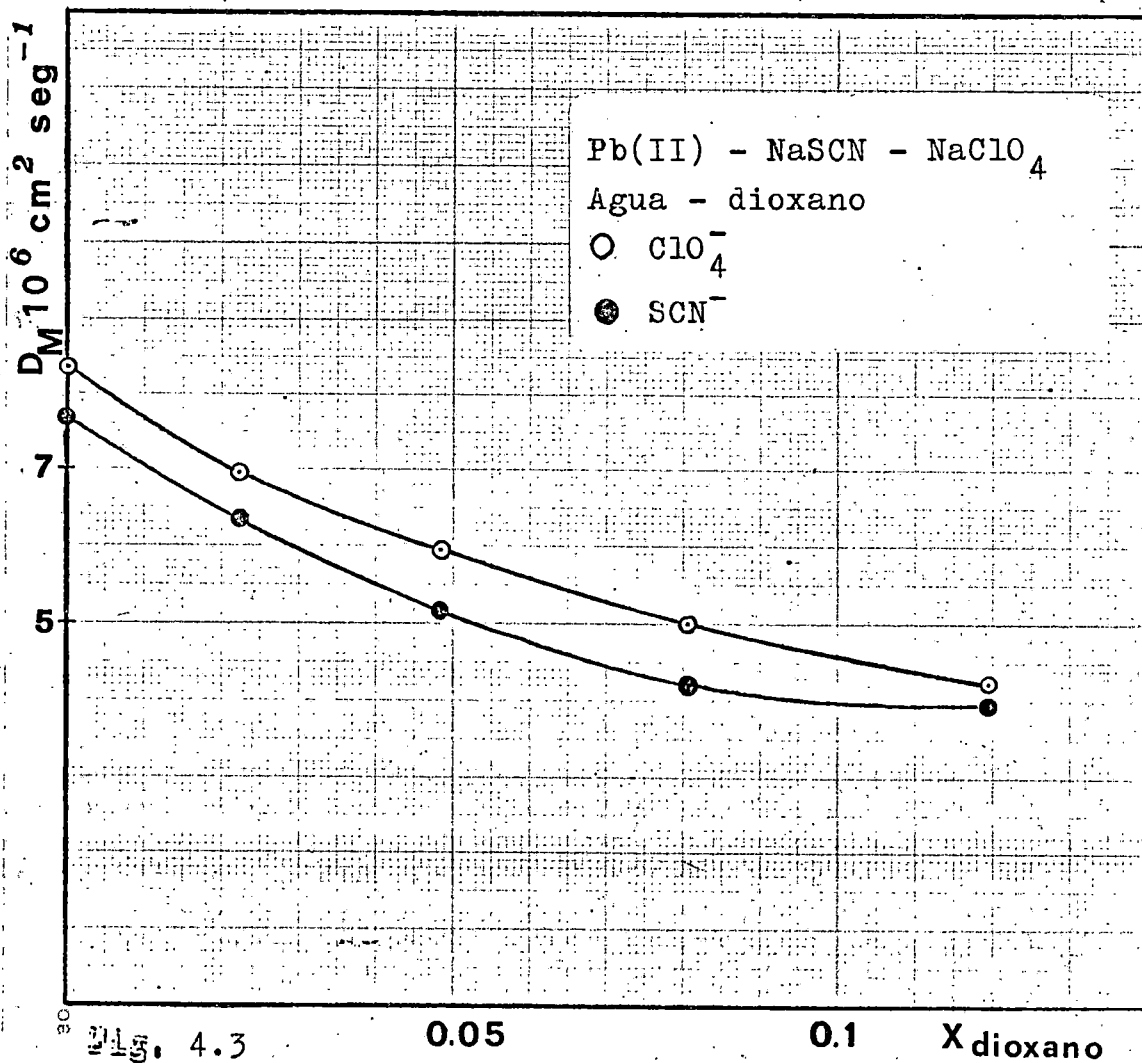
Método	T ^a	Medio	logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	logβ ₄	logβ ₅	logβ ₆	Referencia
Cal	25	0 corr.	1,09						Mancollas (1967)
MHg	25	Me ₂ NCHO	1,30	1,80	1,90	2,04	en Me ₂ NHCO(1) I=1,2 NaClO ₄		Samoilenko (1968)
Sol	25	var.						-0,3	YatsimirsKii (1951)
Sol	25	var.						1,74	
Pol	25	2(NaClO ₄)	0,54	0,87	-1	0,85			Lister (1955)
MHg	20	var.	1,09	2,52					Golub (1957)
MHg	40	var.	1,06						
Pol	25	2K(NO ₃)	-1,3	-0,9	-1,1				Iwase (1957)
Pol	25	3(NaClO ₄)	1,08	1,15	0,83	1,16			Pantani (1958)
MHg	20	5,8(NaNO ₃)					-0,57	-1,01	Golub (1959)
	20	C Me ₂ CO						-0,65 2,5M Me ₂ CO	
								-0,12 5,7M Me ₂ CO	
Sol	25	NH ₄ L var .						-0,27	KorsHunov (1959)
Pol	25	2(NH ₄ NO ₃)	1,70	0,92	0,30	1,08			Tur'yan (1959)
Pol	25	3(NaClO ₄)	0,78	0,99	0,97	0,92	0,86		Tsiang (1959)
MHg	20	6,5(NaClO ₄)						1,74	Golub (1960)
MHg	25	4 Li(ClO ₄)	1,08	1,48	2,58				Mironov (1963)

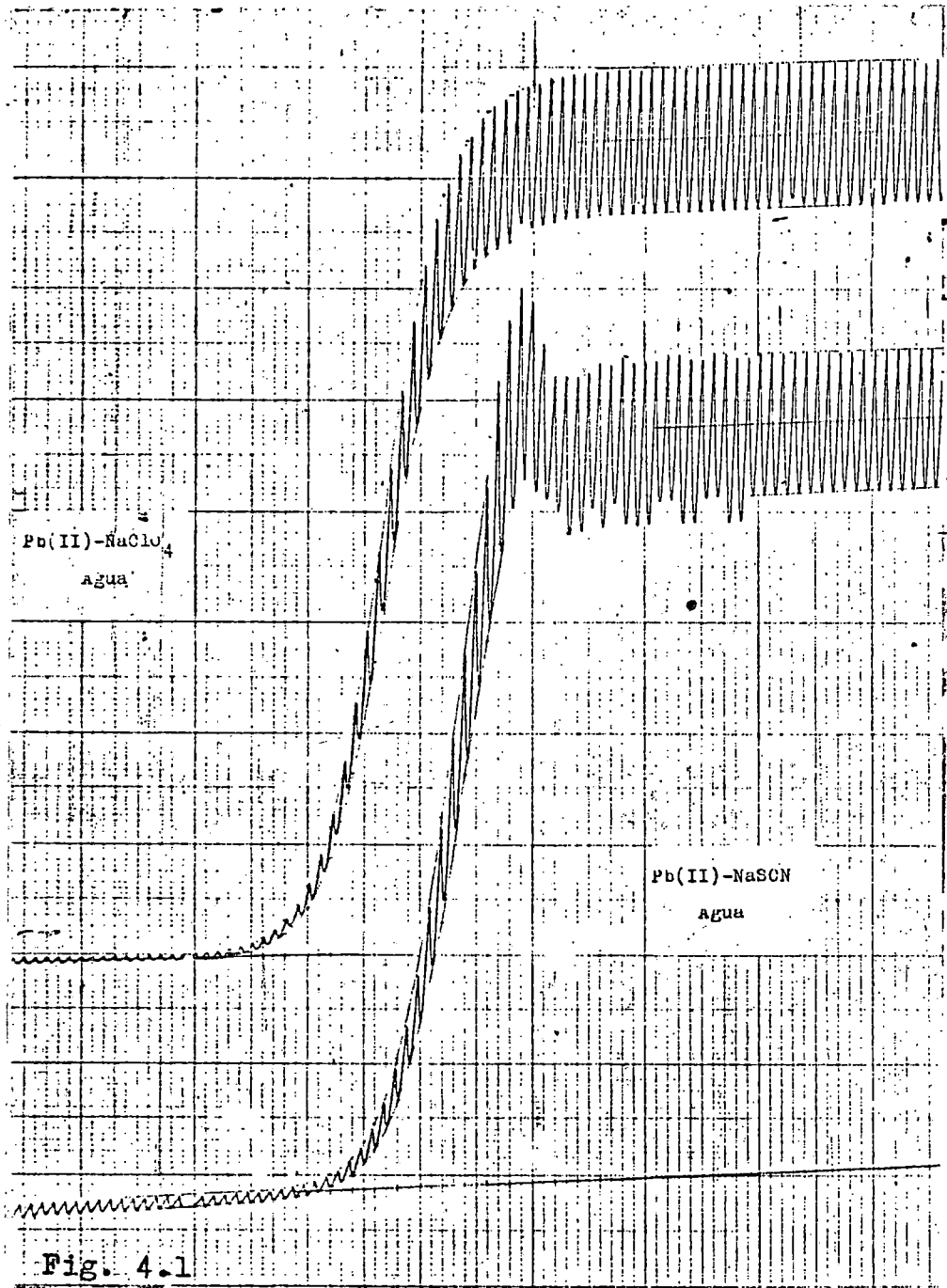
4.3 RESULTADOS Y DISCUSION

En presencia de dioxano todos los polarogramas estan bien definidos, con independencia del contenido de codisolvente y de la concentración de SCN^- . En medio acuoso aparecen ligeras perturbaciones de la corriente, en forma de máximos polarográficos, pero no impiden realizar el análisis de las ondas, en orden a obtener los valores de la corriente de difusión y potenciales de semionda reversible. Para ilustrar lo expuesto de muestra en las figuras 4.1 y 4.2 los polarogramas correspondientes a las disoluciones de $NaClO_4$ 1M y $NaSCN$ 1M en medio acuoso y con 30% de dioxano.

4.3.1 Características difusivas.

Las constantes y coeficientes de difusión obtenidos figuran en las tablas 4.3 a 4.7. El coeficiente de difusión disminuye con el contenido en dioxano del medio, figura 4.3 tal y como cabía esperar por el cambio





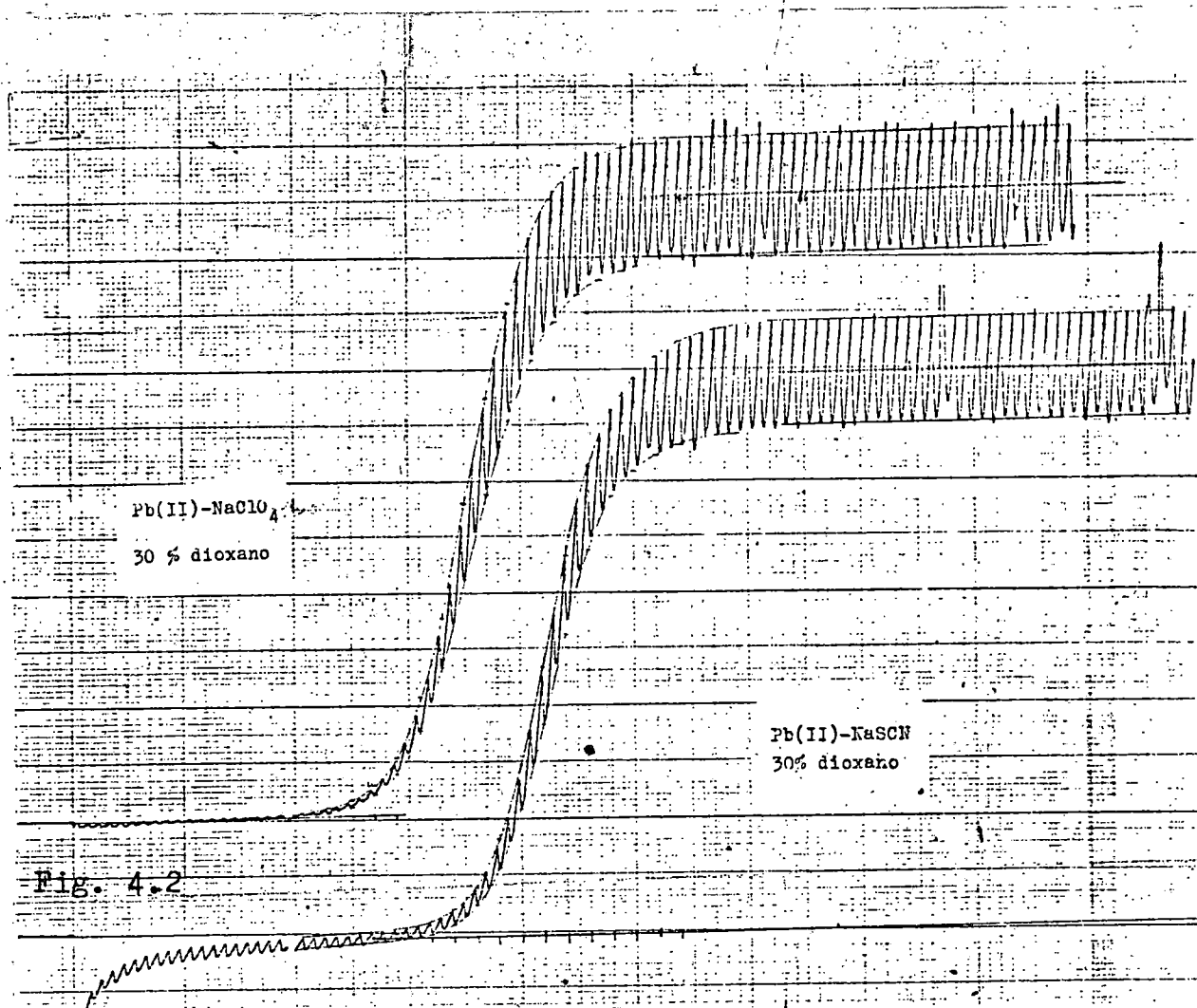


Fig. 4.2

TABLA 4.3

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

[SCN ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	3,72	8,37	1,00
0,05	3,72	8,37	1,00
0,10	3,71	8,33	1,00
0,15	3,69	8,24	0,98
0,20	3,69	8,24	0,98
0,25	3,68	8,19	0,98
0,30	3,67	8,15	0,97
0,35	3,62	7,98	0,95
0,40	3,62	7,97	0,95
0,45	3,63	8,00	0,96
0,50	3,63	8,00	0,96
0,60	3,60	7,89	0,94
0,70	3,59	7,84	0,94
0,80	3,58	7,78	0,93
0,90	3,56	7,73	0,92
1,00	3,56	7,70	0,92

TABLA 4.4

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

[SCN ⁻]	I _a	D _M · 10 ⁶ (cm ² .seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	3,37	6,94	1,00
0,05	3,41	7,09	1,02
0,10	3,43	7,19	1,04
0,15	3,41	7,08	1,02
0,20	3,37	6,94	1,00
0,25	3,37	6,94	1,00
0,30	3,35	6,85	0,99
0,35	3,34	6,82	0,98
0,40	3,32	6,75	0,97
0,45	3,38	6,60	0,95
0,50	3,35	6,85	0,99
0,60	3,30	6,65	0,96
0,70	3,27	6,56	0,95
0,80	3,21	6,33	0,91
0,90	3,22	6,37	0,92
1,00	3,23	6,38	0,92

TABLA 4.5

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

[SCN ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	3,10	5,93	1,00
0,05	3,13	6,03	1,02
0,10	3,10	5,90	1,00
0,15	3,09	5,87	0,99
0,20	3,09	5,88	0,99
0,25	3,05	5,73	0,97
0,30	3,04	5,71	0,96
0,35	3,04	5,71	0,96
0,40	3,05	5,75	0,97
0,45	3,03	5,66	0,95
0,50	2,97	5,44	0,92
0,60	3,01	5,58	0,94
0,70	2,96	5,42	0,91
0,80	2,93	5,30	0,89
0,90	2,90	5,19	0,88
1,00	2,90	5,19	0,88

TABLA 4.6

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

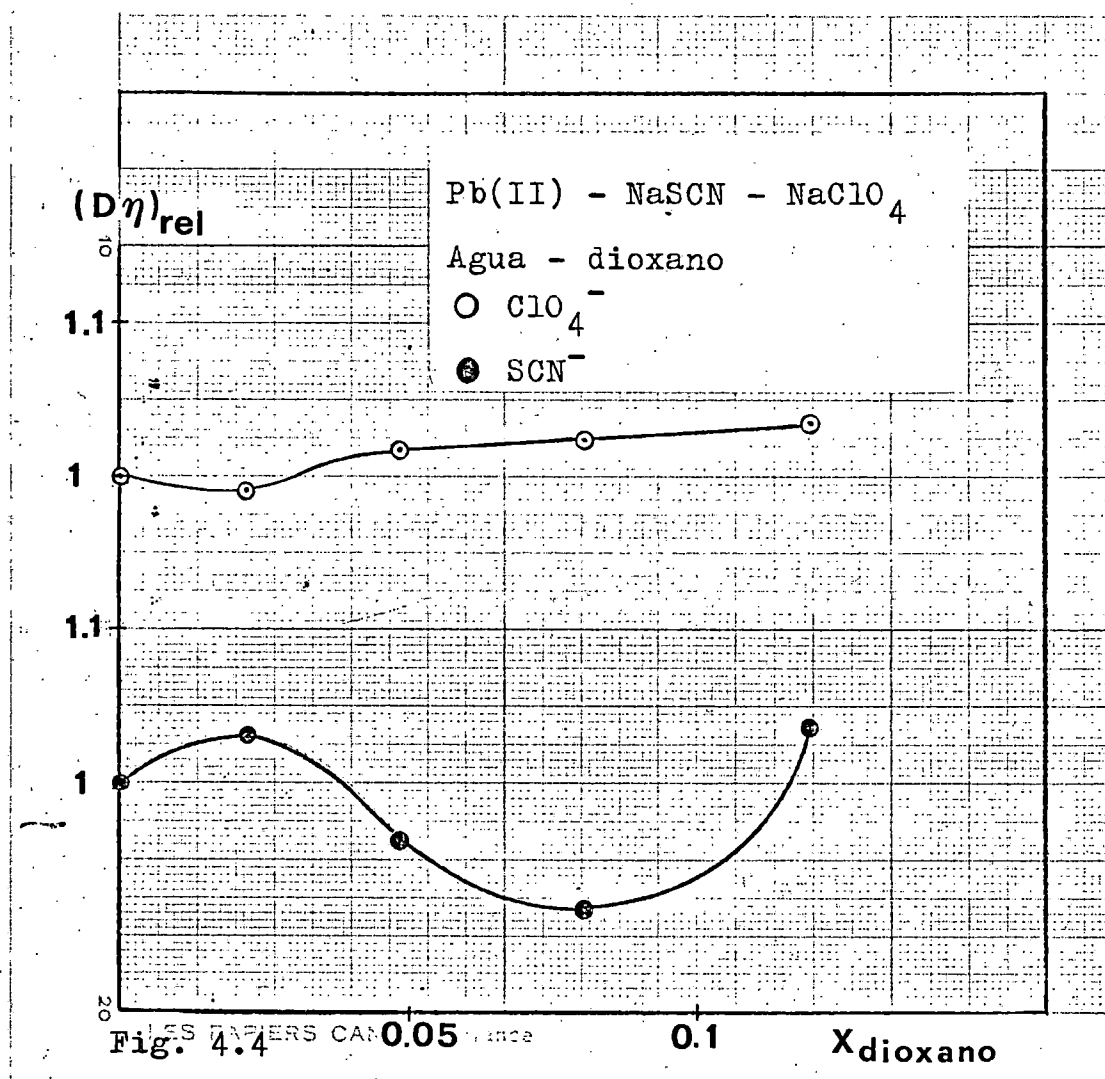
[SCN ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	2,84	5,00	1,00
0,05	2,82	4,93	0,99
0,10	2,83	4,97	0,99
0,15	2,82	4,92	0,98
0,20	2,79	4,84	0,97
0,25	2,78	4,80	0,96
0,30	2,78	4,79	0,96
0,35	2,76	4,74	0,95
0,40	2,76	4,72	0,94
0,45	2,72	4,60	0,92
0,50	2,73	4,63	0,93
0,60	2,67	4,45	0,89
0,70	2,65	4,39	0,88
0,80	2,63	4,31	0,86
0,90	2,62	4,29	0,86
1,00	2,59	4,20	0,84

TABLA 4.7

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

[SCN ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	2,61	4,25	1,00
0,05	2,67	4,44	1,05
0,10	2,72	4,60	1,08
0,15	2,67	4,46	1,05
0,20	2,70	4,54	1,07
0,25	2,71	4,58	1,08
0,30	2,69	4,50	1,06
0,35	2,65	4,40	1,04
0,40	2,67	4,46	1,05
0,45	2,65	4,40	1,04
0,50	2,64	4,36	1,03
0,60	2,58	4,15	0,98
0,70	2,54	4,05	0,95
0,80	2,51	3,96	0,93
0,90	2,50	3,91	0,92
1,00	2,51	3,94	0,93

de la viscosidad en estas mezclas. El análisis de su variación se efectúa mediante el parámetro adimensional $(D.\eta)_{rel}$ en NaClO_4 1M, tabla 4.8 y figura 4.4. Revela ligeras desviaciones positivas de la ley de Stokes análogas a las ya comentadas en el capítulo anterior de esta memoria.



En NaSCN 1M, tabla 4.9 y figura 4.4, el cumplimiento de la ley de Stokes solo debe ser esperado en el caso en que el volumen del acuo-i3n y de las distintas especies coordinadas sea similar. El valor singular del parámetro adimensional $(D.\eta)_{rel}$ en la mezcla con 40%

TABLA 4.8

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

% Dioxano	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	η (cp)	$(D.\eta)_{rel.}$
0	8,37	0,9290	1,00
10	6,94	1,112	0,99
20	5,93	1,333	1,02
30	5,00	1,593	1,02
40	4,25	1,895	1,04

TABLA 4.9

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

% Dioxano	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	η (cp)	$(D.\eta)_{rel.}$
0	7,70	0,9644	1,00
10	6,38	1,200	1,03
20	5,19	1,378	0,96
30	4,20	1,640	0,93
40	3,94	1,952	1,04

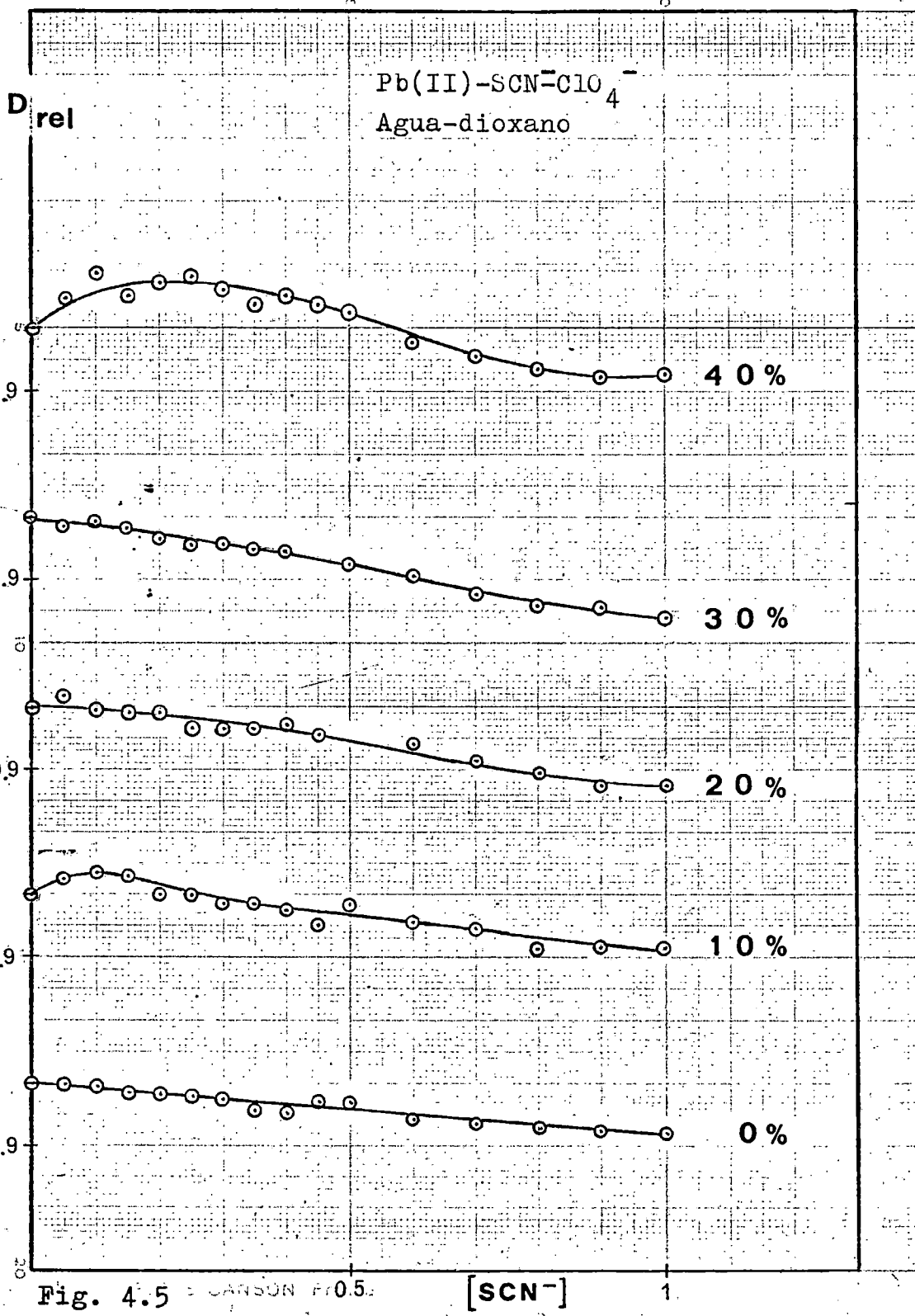
de dioxano veremos a continuación que está relacionado con alteraciones estructurales del medio y condicionan el mecanismo de transporte de dichas especies.

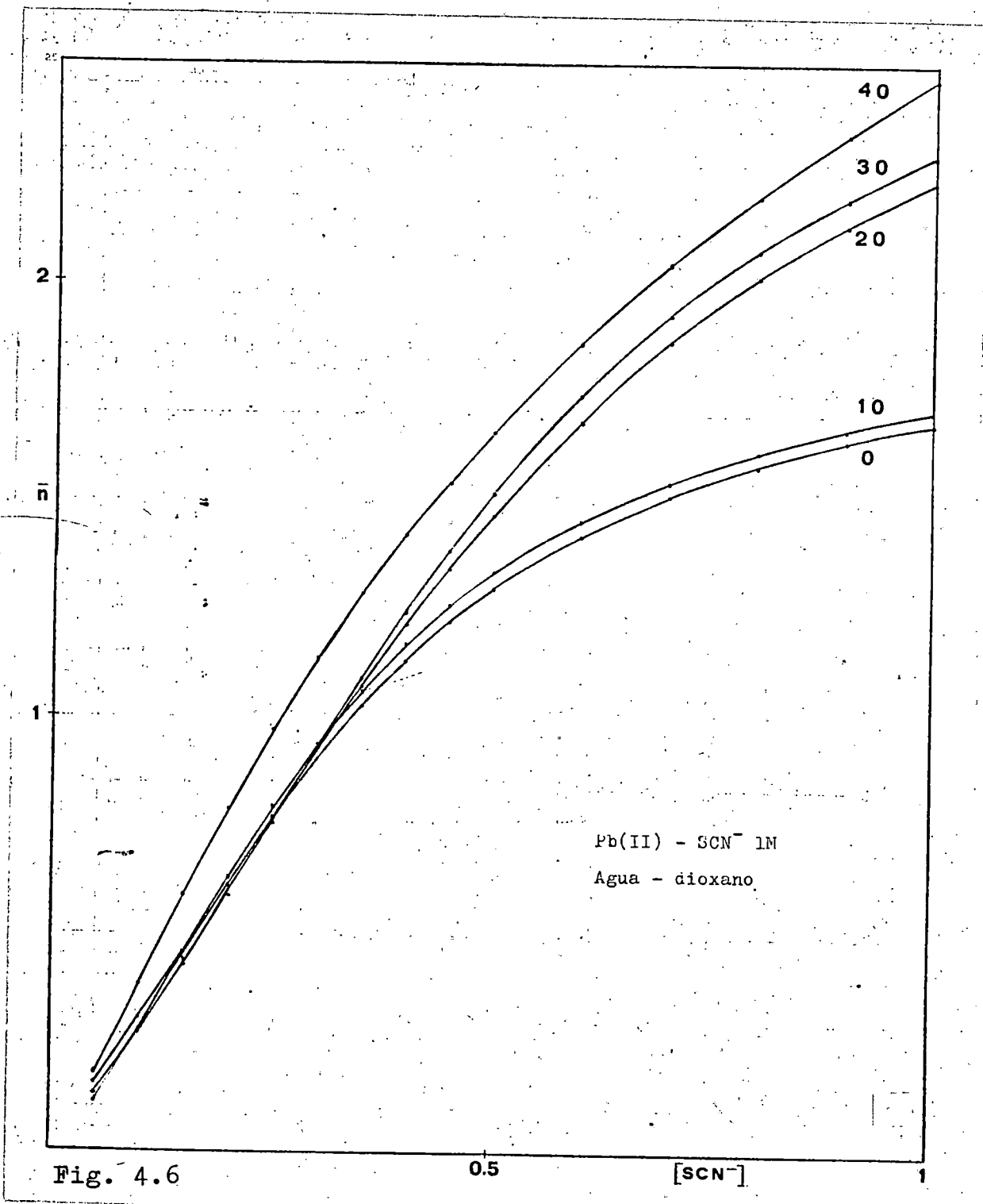
Por lo que se refiere a la variación relativa del coeficiente de difusión con la concentración de tiocianato, figura 4.5, es interesante señalar y comentar los siguientes aspectos:

- a) El descenso del coeficiente de difusión ^{con la} concentración de SCN^- en las mezclas de 0% a 30% de dioxano que puede ser atribuido a un mayor volumen de las especies complejas respecto del que posee el ión $\text{Cd}^{2+}_{\text{aq}}$.
- b) Un decrecimiento casi general en dicho intervalo de D_{rel} con el contenido de dioxano para $[\text{SCN}^-] > 0,3\text{M}$. Si tenemos en cuenta la variación del número medio de ligandos, \bar{n} , con la concentración de SCN^- figura 4.6 puede observarse que hasta $[\text{SCN}^-] \approx 0,3\text{M}$ el valor de \bar{n} es prácticamente similar en estas mezclas, aumentando con el contenido de dioxano para concentraciones de SCN^- más elevadas. Puede, por tanto, justificarse este comportamiento en términos análogos a los expuestos en a).
- c) La variación irregular de D_{rel} en la mezcla con 40% de dioxano. No siendo explicable esta anomalía como simple consecuencia de la distribución porcentual de las especies coordinadas, estimamos que es reflejo de un cambio en la estructura del medio que favorece la movilidad hacia el electrodo de gotas de las especies de Pb(II) .

4.3.2 Equilibrios de especies coordinadas.

El análisis logarítmico pone de manifiesto que en



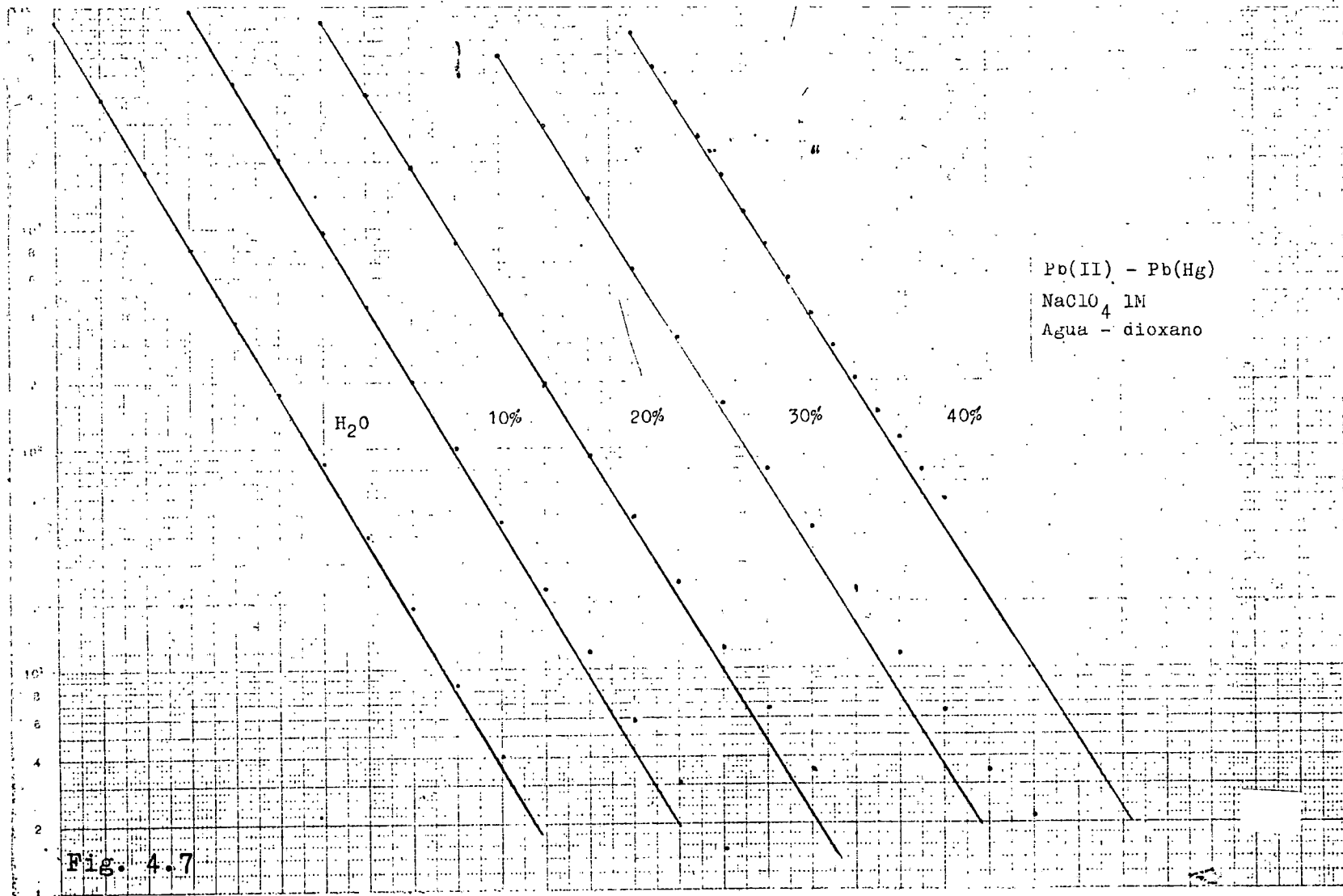


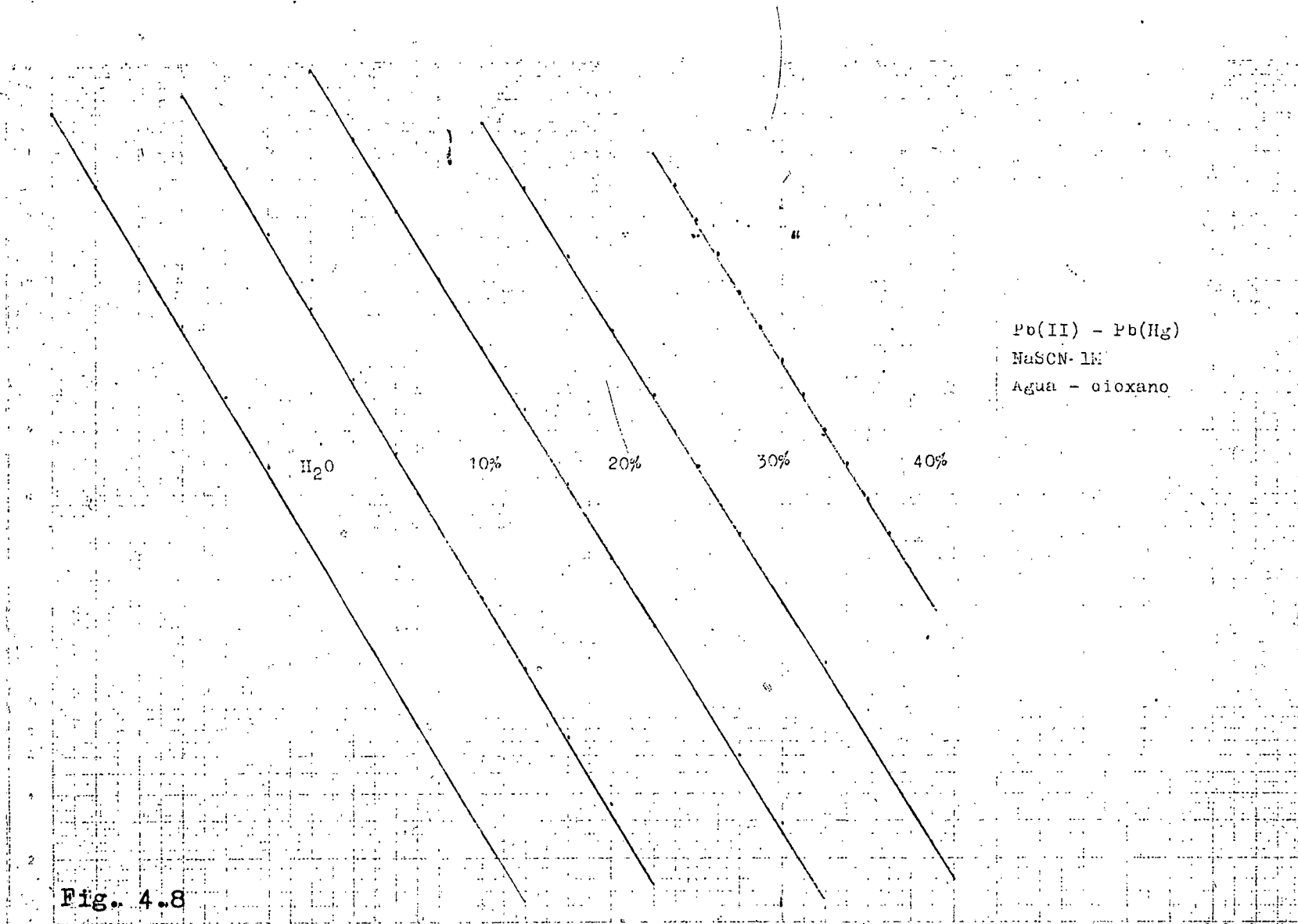
todos los porcentajes estudiados la descarga tiene lugar a través de un proceso bielectrónico. Al igual que ocurría en el estudio Cd(II)-SCN^- , las desviaciones de la reversibilidad en NaClO_4 1M se atenúa, hasta desaparecer, con la concentración de SCN^- . En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las representaciones de $\log(\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}$ vs. E para las disoluciones de NaClO_4 1M y NaSCN 1M. A partir de las representaciones logarítmicas se obtienen los potenciales de semionda reversible, $E_{\frac{1}{2}}^R$.

En la figura 4.9 se muestra la aplicación del método de Lingane a este sistema. El valor de la pendiente límite, mayor que la unidad, nos indica la existencia en el medio de dos o más especies coordinadas en equilibrio, móvil entre ellas y el acuación. Para determinar las especies presentes y el valor de sus constantes de estabilidad hemos recurrido al método de De Ford y Hume. Este análisis figura en las tablas 4.10 a 4.14 y en las figuras 4.10 a 4.14. Es evidente que en los medios acuosos y con 10% de dioxano la función F_1 corresponde a una línea recta, lo que indica la existencia en disolución de los complejos con 1 y 2 ligandos $[\text{Pb(SCN)}]^+$ y Pb(SCN)_2 . En la mezcla con 20% se estabiliza además la especie $[\text{Pb(SCN)}_3]^-$ y en la del 40% el complejo tetra-coordinado $[\text{Pb(SCN)}_4]^{2-}$.

Los valores determinados para β_i se resumen en la tabla 4.15. Con objeto de poner de manifiesto la influencia de la constante dieléctrica en el proceso de coordinación, se ha representado $\log\beta_i$ vs. $1/\epsilon$. Es evidente que en este medio el sistema Pb(II)-SCN^- no satisface en modo alguno la teoría de Tur'yan, según la cual el desplazamiento de los equilibrios está regido principalmente por el valor de la constante dieléctrica del medio.

En la tabla 4.16 se recogen los valores de las constantes de estabilidad sucesivas, K_i . Las alteraciones en todos los casos de la relación $K_i > K_{(i+1)}$ nos





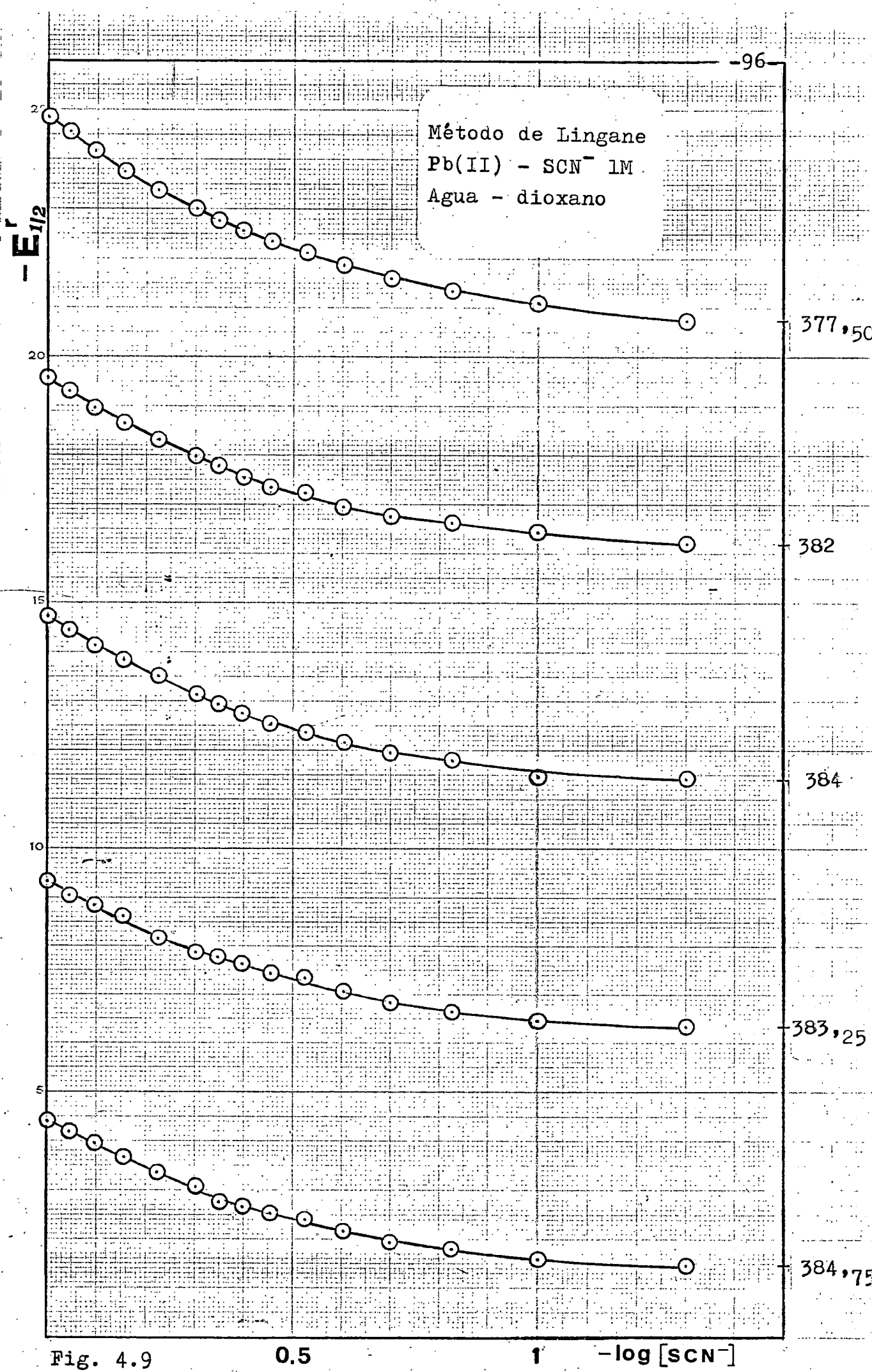


Fig. 4.9

0.5

1

$-\log [\text{SCN}^-]$

TABLA 4.10

Análisis del sistema Pb(II)-NaSCN-NaClO₄ en agua. Método de De Ford y Hume.

[SCN ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	\bar{I}_d (div)	F ₀	F ₁
0,00	383,25	180,1		
0,05	384,75	180,1	1,1239	2,4772
0,10	386	179,6	1,2422	2,4216
0,15	388	178,7	1,4587	3,0582
0,20	389,5	178,6	1,6403	3,2016
0,25	391,5	178,1	1,9220	3,6882
0,30	394	177,6	2,3416	4,4718
0,35	395,25	175,6	2,6102	4,6007
0,40	396,75	175,5	2,9352	4,8380
0,45	397,5	175,9	3,1046	4,6769
0,50	400,75	175,9	3,9984	5,9968
0,60	403,75	174,6*	5,0878	6,8130
0,70	406,75	174*	6,4483	7,7833
0,80	409,25	173,3	7,8653	8,5817
0,90	412	172,7*	9,7768	9,7520
1,00	414	172,4	11,444	10,444

(*) Valor interpolado.

TABLA 4.11

Análisis del sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en 10 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	I_d (div)	F_0	F_1
0,00	381,75	161,1		
0,05	383,25	163	1,1108	2,2152
0,10	384,75	164,2	1,2392	2,3921
0,15	386,5	162,8	1,4323	2,8819
0,20	388,5	161,2	1,6902	3,4509
0,25	390,75	161,1	2,0150	4,0600
0,30	393,25	160	2,4647	4,8823
0,35	394,25	159,7	2,6692	4,7692
0,40	396,25	158,8	3,1366	5,3415
0,45	397,75	157	3,6555	5,7011
0,50	398,5	160,1	3,7067	5,4133
0,60	401,5	157,6	4,7560	6,2600
0,70	406	156,5	6,7986	8,2837
0,80	408,5	153,5	8,4206	9,2758
0,90	410,75	154*	10,000	10,000
1,00	413,5	154,2	12,371	11,371

(*) Valor interpolado.

TABLA 4-12

Análisis del sistema Pb(II)-NaSCN-NaClO₄ en 20 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

[SCN ⁻]	$-E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	\bar{I}_d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	382	148,3			
0,05	384	149,6	1,4583	3,1662	
0,10	384,75	147,9	1,2421	2,4207	
0,15	388	147,5	1,6040	4,0265	5,5097
0,20	389,75	147,6	1,8368	4,1841	4,9203
0,25	391,75	145,6	2,1757	4,7029	6,0117
0,30	393,75	145,4	2,5458	5,1525	6,5085
0,35	395,25	145,4	2,8611	5,3174	6,0496
0,40	397,5	145,9	3,3971	5,9928	6,9818
0,45	399,25	144,7	3,9252	6,5003	7,3341
0,50	401,25	141,8	4,6802	7,3604	8,3208
0,60	404,5	143,6	5,9519	8,2533	8,4222
0,70	408,25	141,5	8,0880	10,126	9,8938
0,80	411,25	139,8	10,543	11,929	10,911
0,90	414,5	138,3	13,461	13,845	11,828
1,00	417,25	138,3	16,674	15,674	12,474

TABLA 4.13

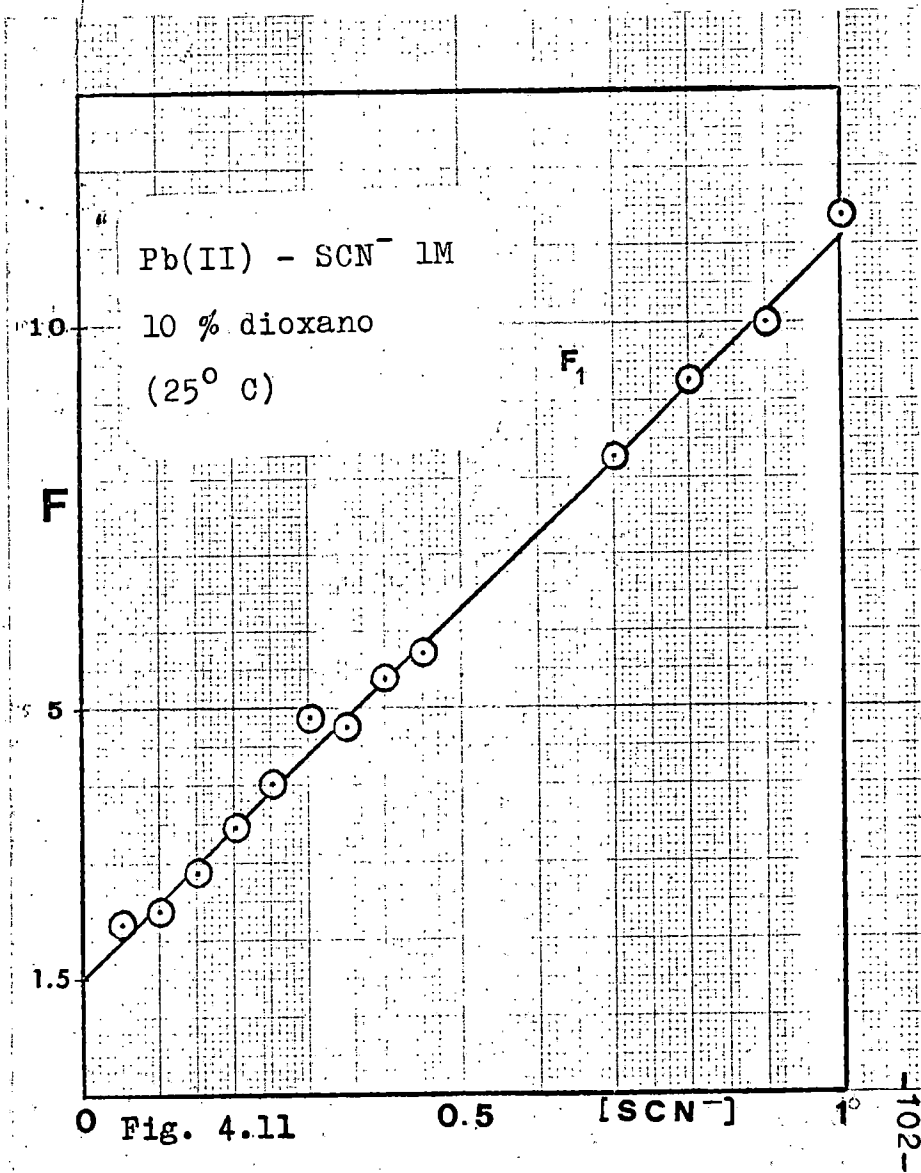
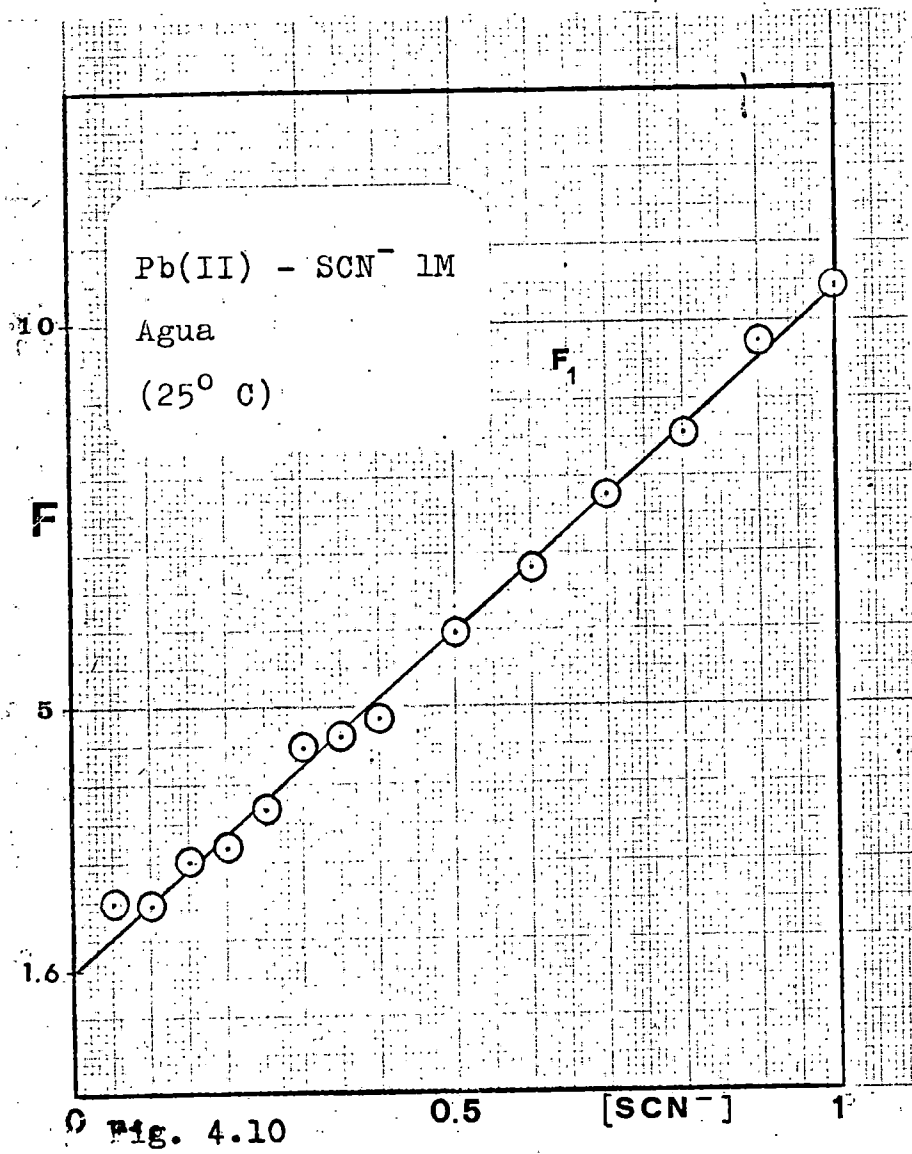
Análisis del sistema Pb(II)-NaSCN-NaClO₄ en 30 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

[SCN ⁻]	$-E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	\bar{i}_d (div)	F_0	F_1	F_2
0,00	381	135,5			
0,05	382	134,4	1,0898	1,7960	
0,10	384,25	135	1,2926	2,9265	4,2649
0,15	386,25	134,3	1,5183	3,4553	6,3683
0,20	387,75	133,1	1,7217	3,6086	5,5431
0,25	389,5	132,6	1,9804	3,9218	5,6870
0,30	392,25	132,4	2,4569	4,8564	7,8545
0,35	393,5	131,8	2,7203	4,9152	6,9006
0,40	395,5	131,5	3,1859	5,4646	7,4116
0,45	397,75	129,7	3,8484	6,3298	8,5106
0,50	399	130,1	4,2287	6,4573	7,9146
0,60	403	128,8	5,8317	8,0528	9,2547
0,70	406,5	126,6	7,6410	9,7017	10,288
0,80	409,75	125,3	10,138	11,423	11,154
0,90	413	125,1	13,078	13,420	12,133
1,00	415,75	123,7	16,383	15,383	12,883

TABLA 4.14

Análisis del sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en 40 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

$[\text{SCN}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^{\text{r}}$ (mV)	\bar{i}_d (div)	F_0	F_1	F_1	F_2	F_3
0,00	376,25	118,9					
0,05	377,5	121,6	1,0777	1,5545			
0,10	381	123,9	1,3890	3,8898	9,8985		
0,15	383,5	121,9	1,7151	4,7672	12,448	4,9868	
0,20	386	123,1	2,0632	5,3162	12,081	1,9050	
0,25	388,75	123,7	2,5434	6,1735	13,094	5,5756	
0,30	391	122,5	3,0599	6,8664	13,221	5,0712	
0,35	393,25	121	3,6909	7,6882	13,681	5,6587	
0,40	395,75	121,9	4,4507	8,6268	14,317	6,5424	
0,45	397,75	121	5,2392	9,4204	14,490	6,1995	
0,50	400	120,5	6,2680	10,536	15,272	7,1440	
0,60	403,75	117,5	8,6071	12,679	16,298	7,6626	
0,70	407,5	115,9	11,684	15,262	17,661	8,5160	
0,80	411,75	114,6	16,450	19,313	20,516	11,0200	
0,90	415,75	113,9	22,598	23,997	23,441	13,046	
1,00	418,75	114,3	28,442	27,442	24,542	12,842	



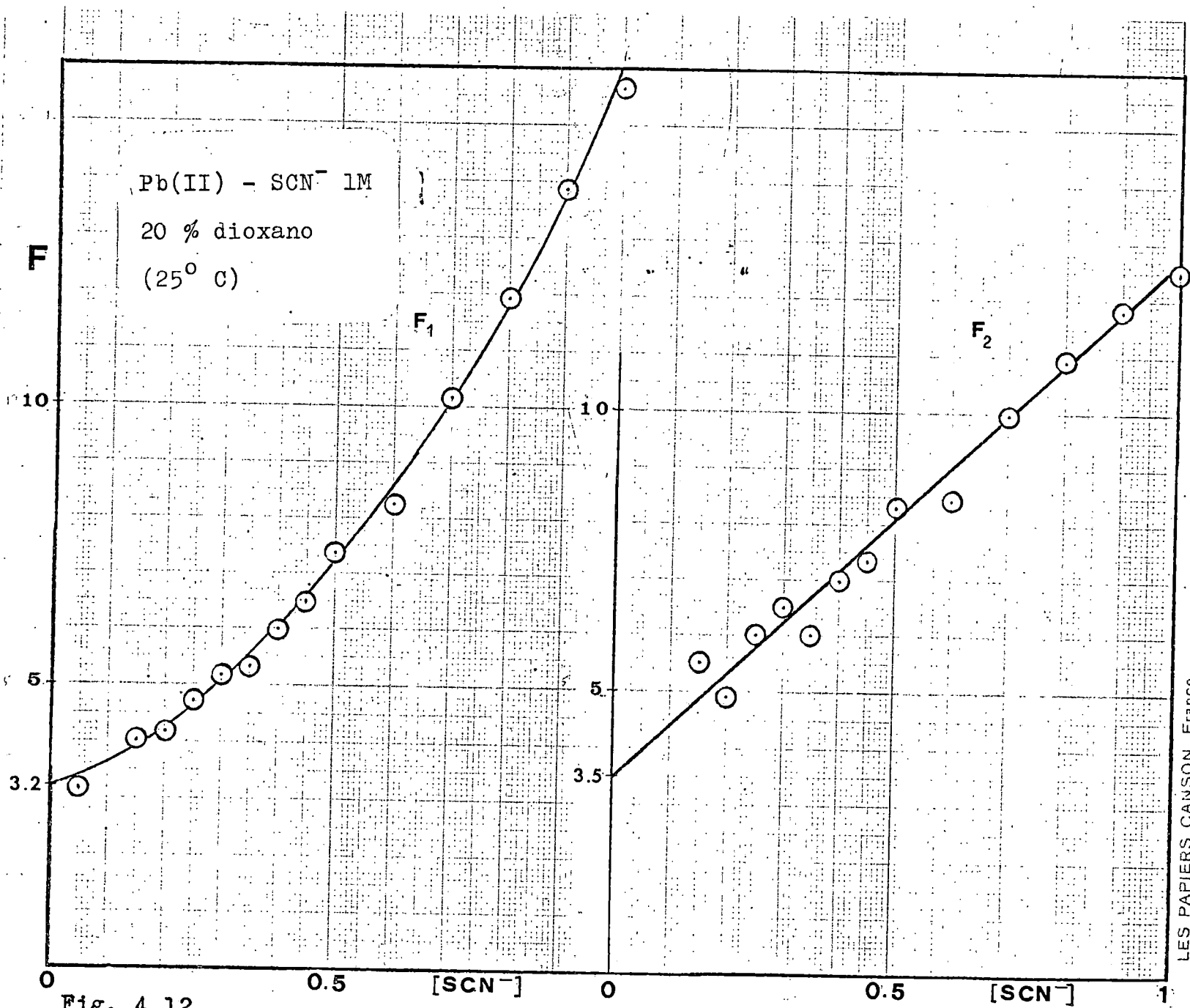


Fig. 4.12

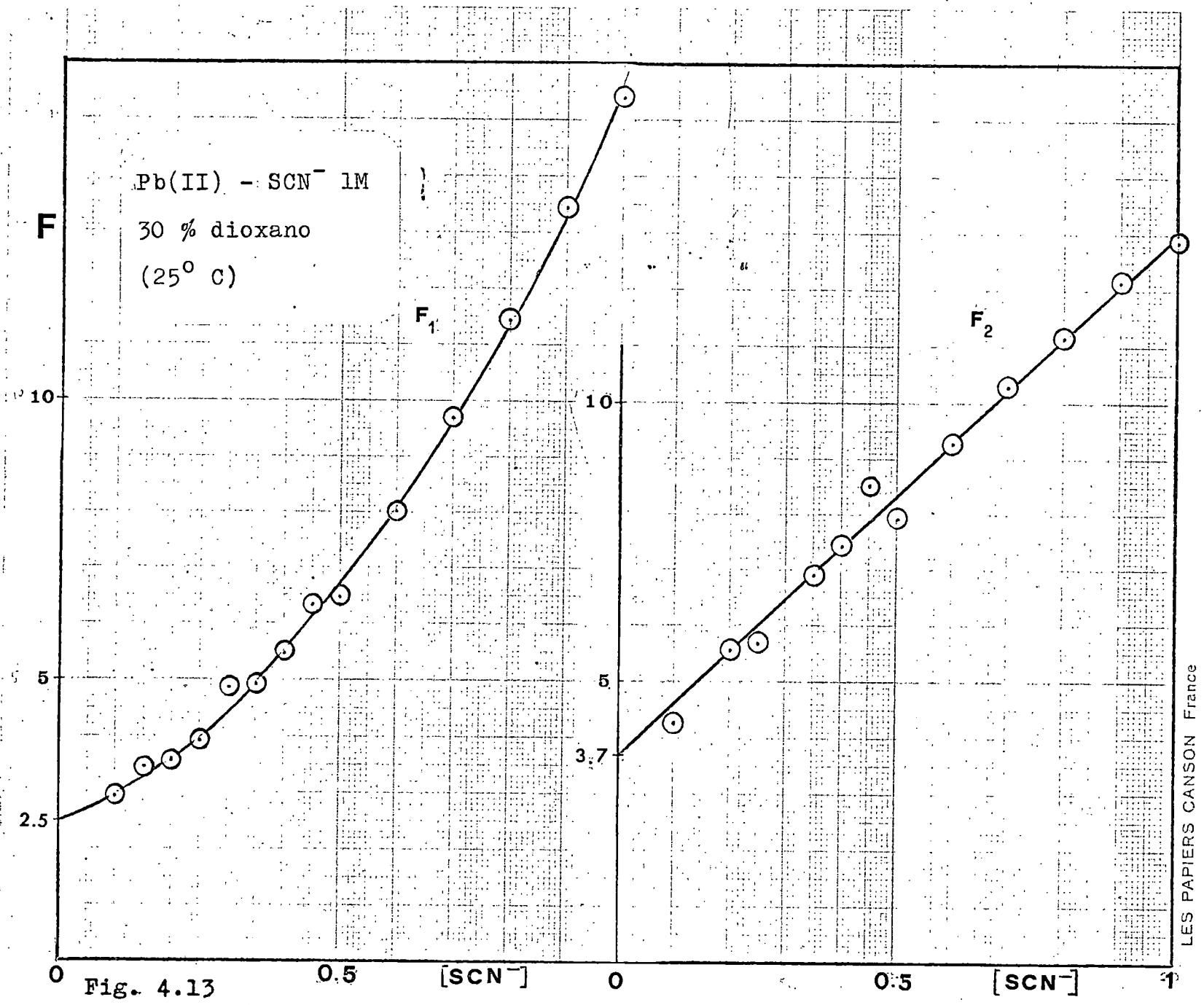


Fig. 4.13

LES PAPIERS CANSON France

Fig. 4.14

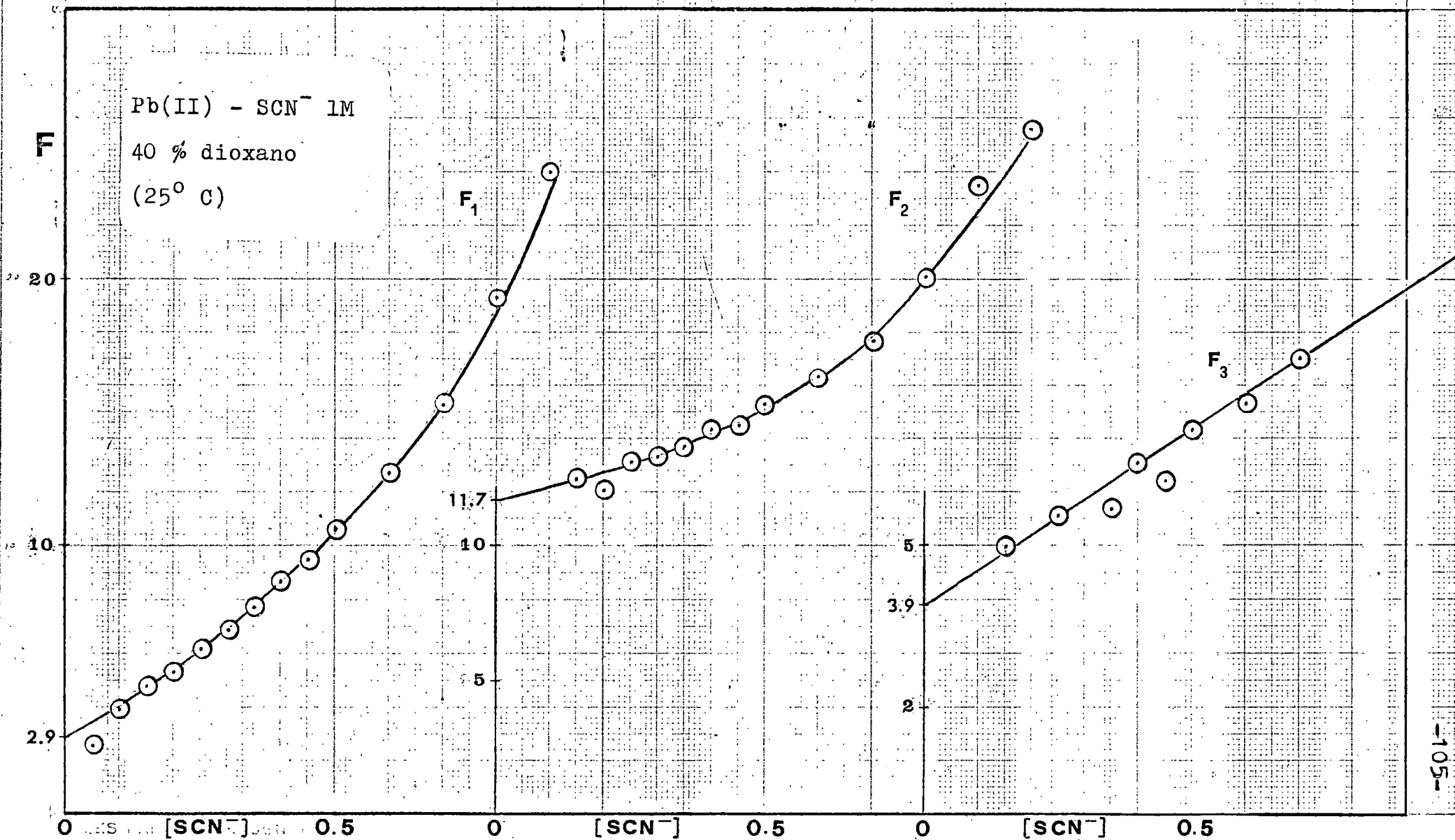


TABLA 4.15

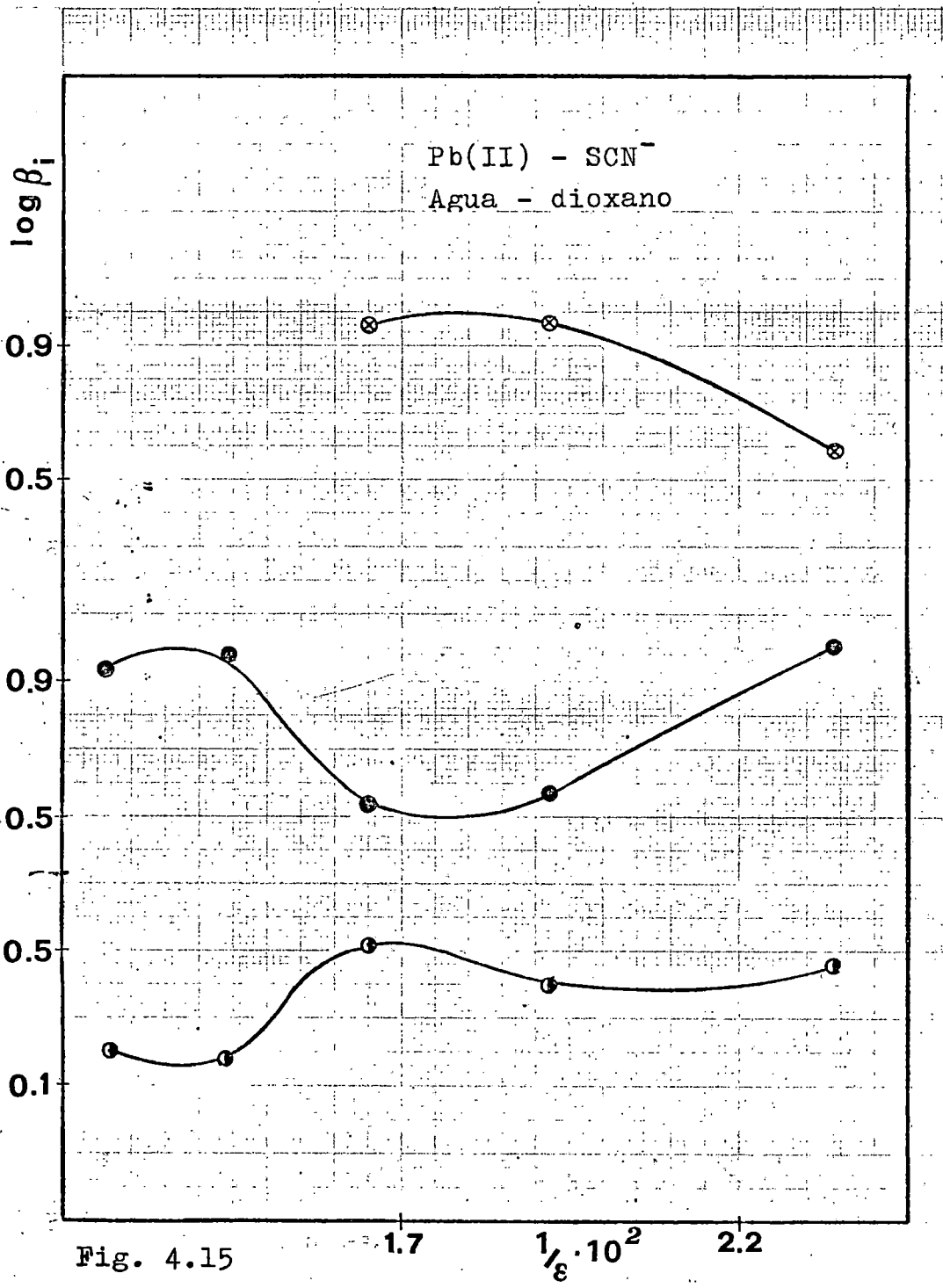
Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en medios agua-dioxano.

% Dioxano	β_1	β_2	β_3	β_4
0	1,6	8,8		
10	1,5	9,6		
20	3,2	3,5	9,2	
30	2,5	3,7	9,3	
40	2,9	11,7	3,9	6,6

TABLA 4.16

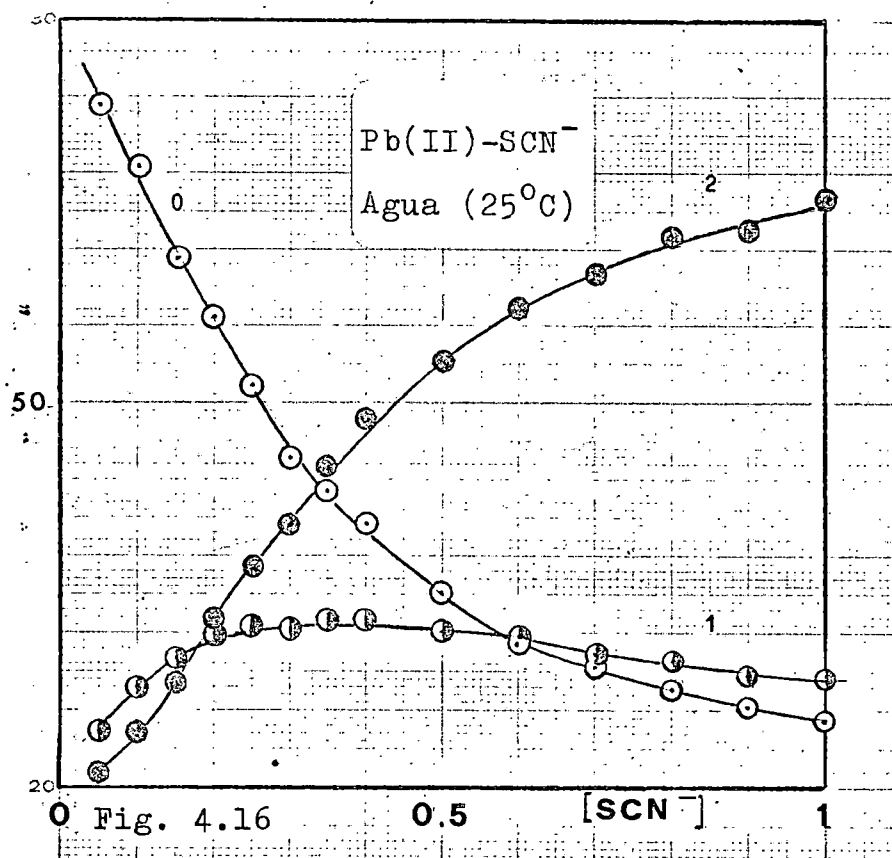
Constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en medios agua-dioxano.

% Dioxano	K_1	K_2	K_3	K_4
0	1,6	5,50		
10	1,5	6,40		
20	3,2	1,09	2,63	
30	2,5	1,48	2,51	
40	2,9	4,03	0,33	1,69

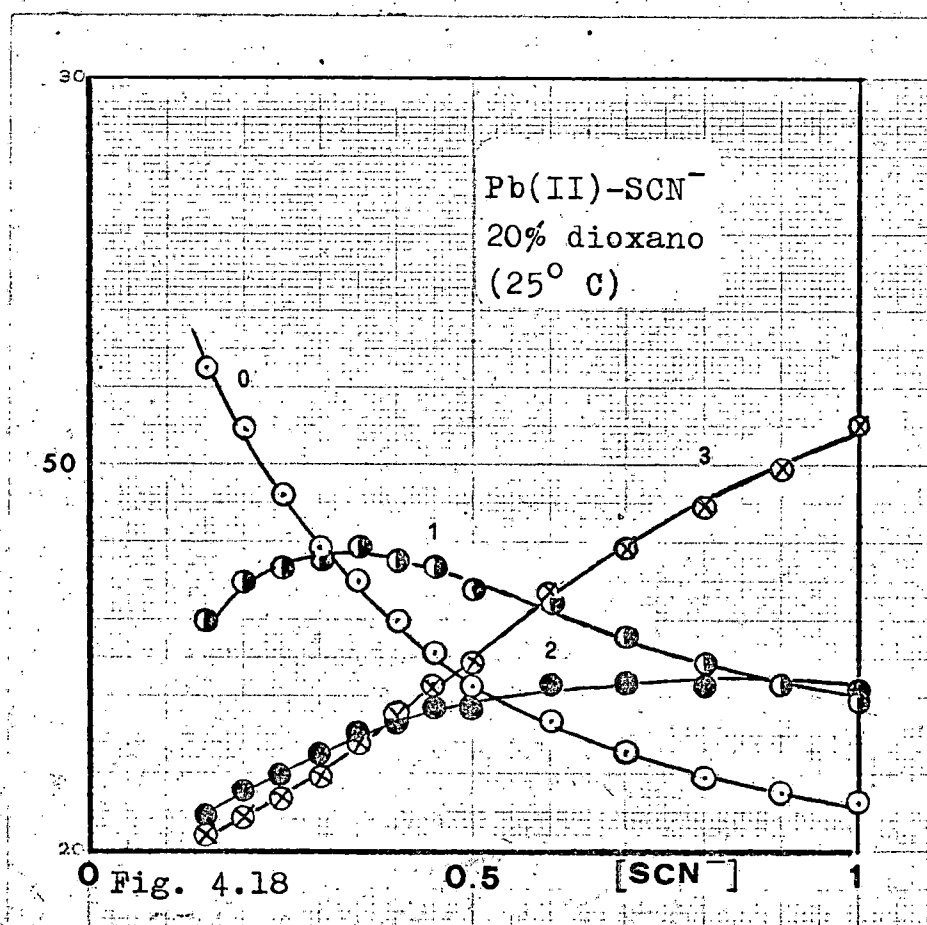
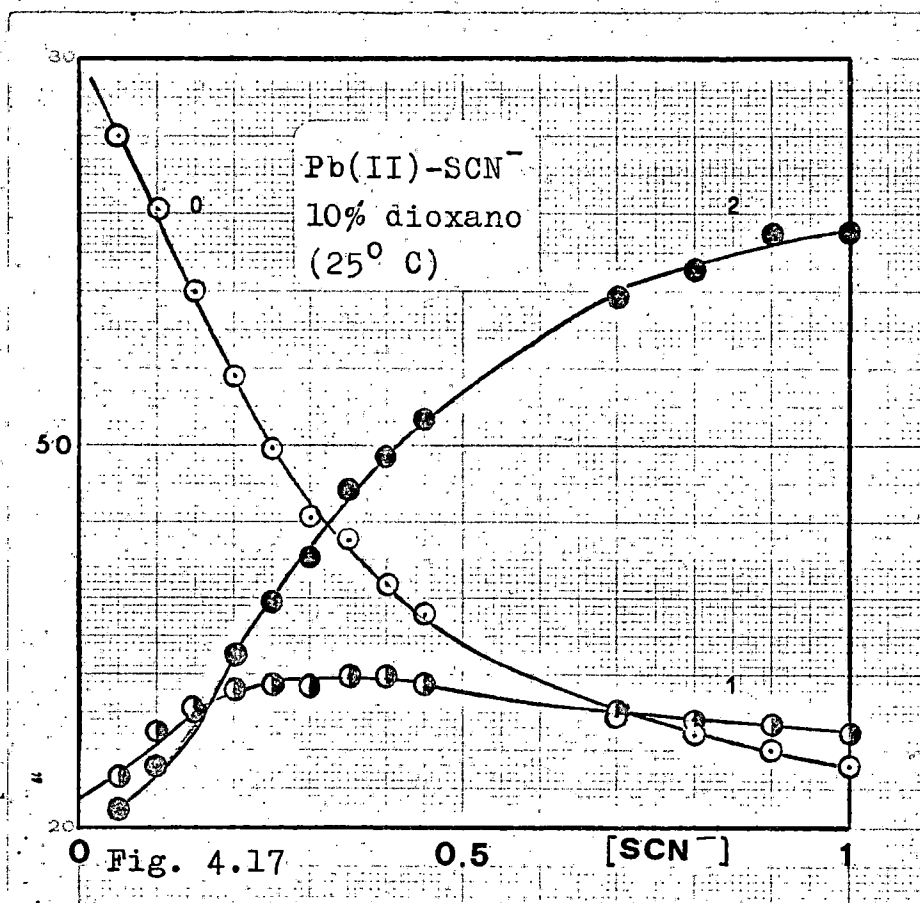


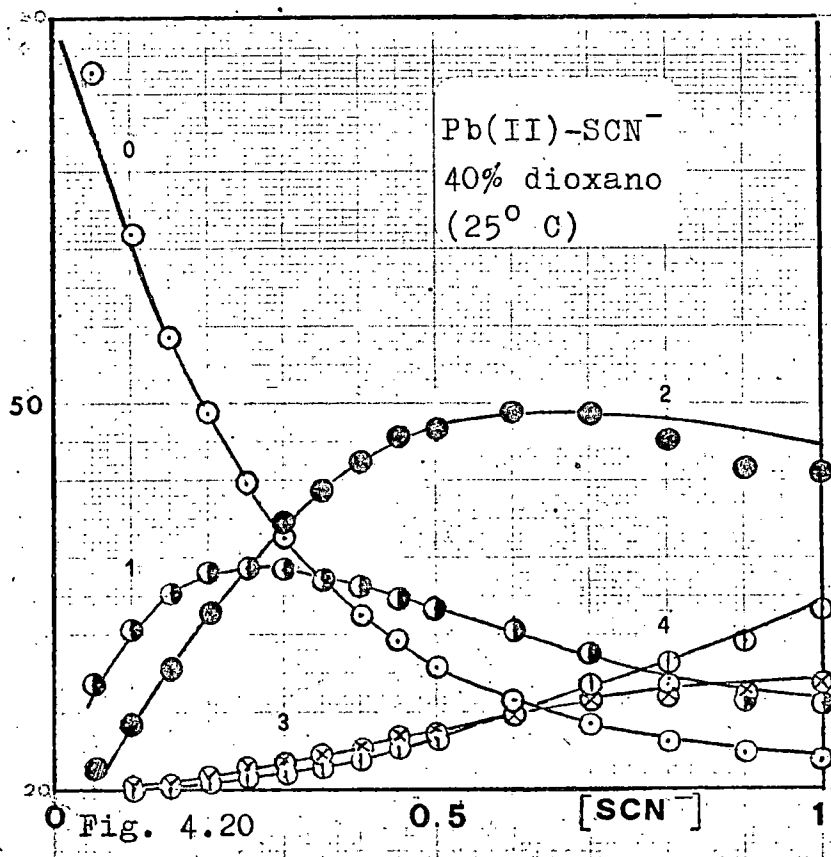
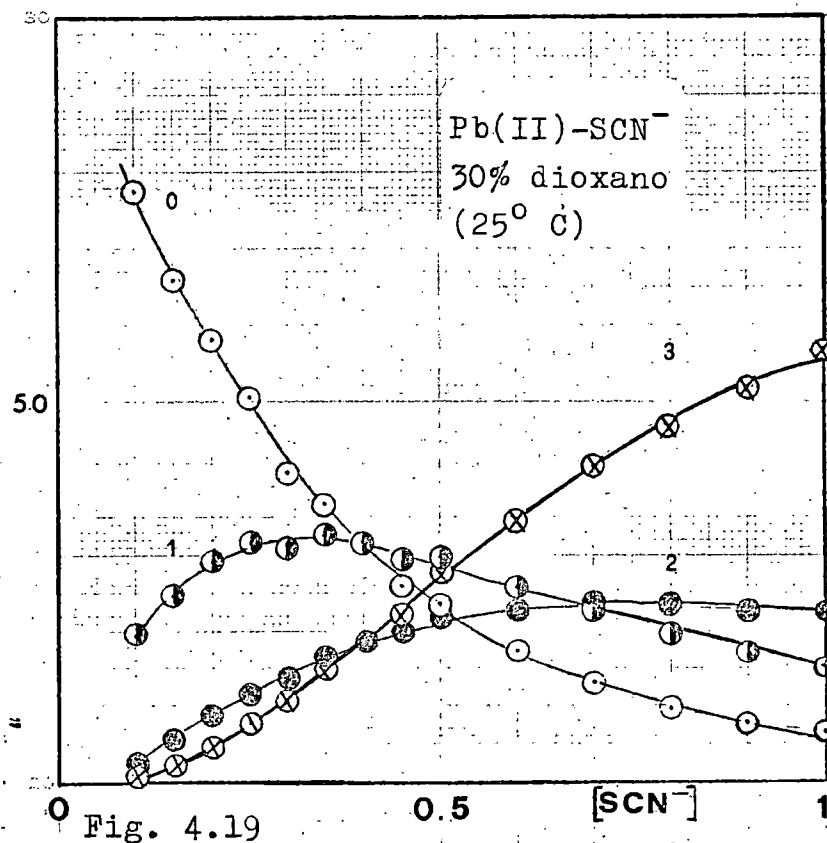
indica que la coordinación no está regida únicamente por factores estadísticos, estéricos, culómbicos y entrópicos.

En las figuras 4.16 a 4.20 se muestra la distribución porcentual de las especies coordinadas en función de $[\text{SCN}^-]$. El valor anormalmente elevado de $K_2/K_3=12,21$ en el 40% de dioxano se manifiesta en la elevada participación en el equilibrio de la especie $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

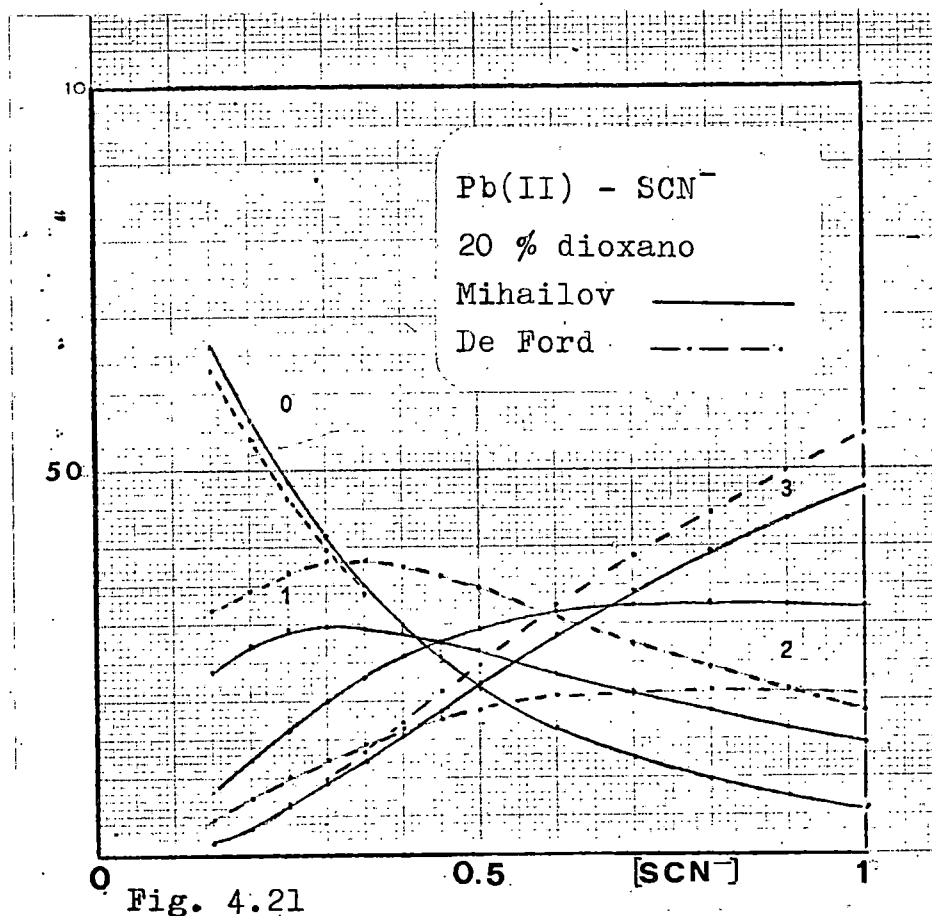


En la figura 4.6 hemos representado en número medio de ligandos, \bar{n} , frente a la concentración de SCN^- con objeto de poner de relieve la estabilidad del sistema en las diferentes mezclas. Observamos que para $[\text{SCN}^-] > 0,3\text{M}$ la estabilidad del sistema aumenta con el contenido de dioxano, siendo de destacar el apreciable incremento en el 40%. Con excepción de este porcentaje para $[\text{SCN}^-] < 0,3\text{M}$ el valor de \bar{n} es prácticamente independiente del contenido de dioxano.





Hemos determinado los valores de las constantes de estabilidad globales, β_i , y sucesivas, K_i , previstos por la correlación de Mihailov (1974) que se comparan en las tablas 4.17 y 4.18 con los obtenidos por el método de De Ford y Hume. En las figuras 4.21 a 4.23 se muestran las distribuciones porcentuales correspondientes. En los medios acuosos y con 10% de dioxano no es posible establecer esta comparación como consecuencia de la existencia de dos únicas especies coordinadas.



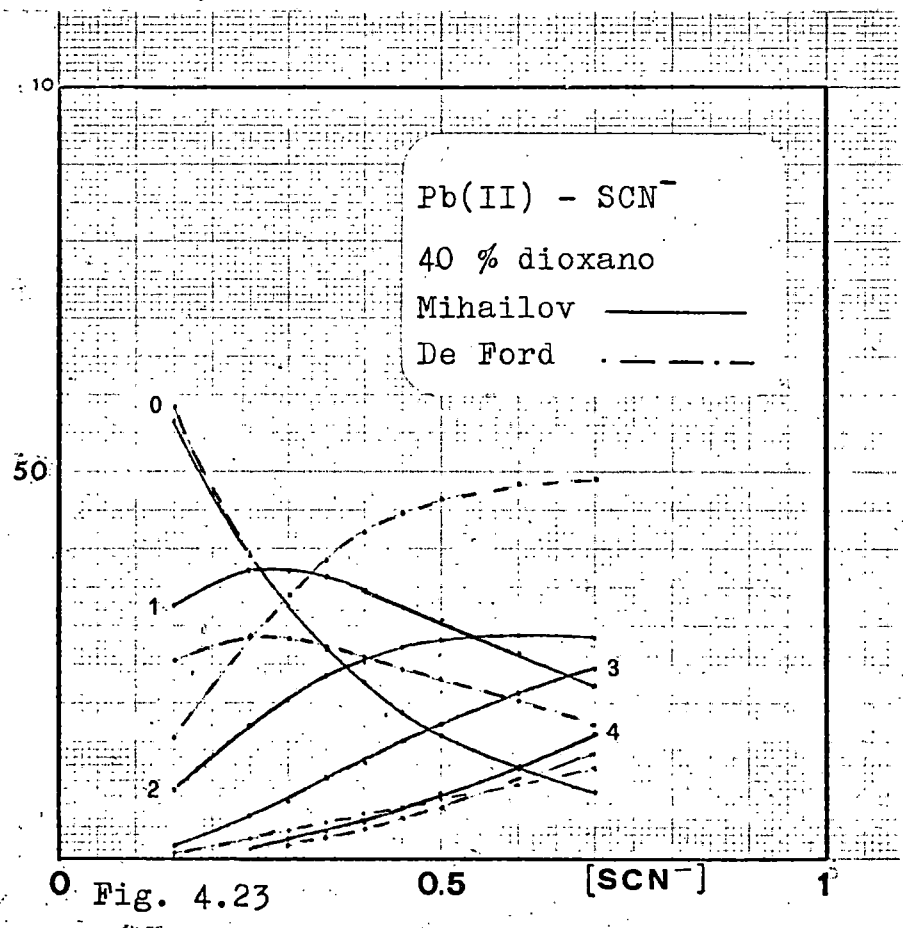
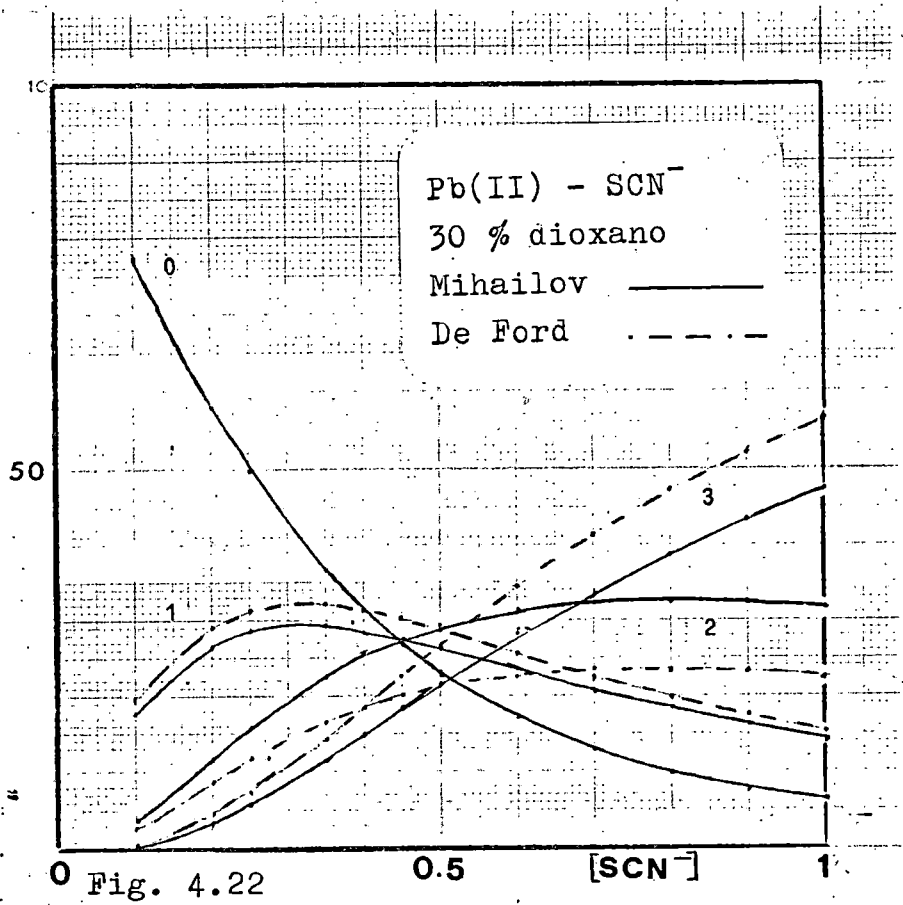


TABLA 4-17

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en medios agua-dioxano, por los métodos de DeFord y Mihailov.

%	β_1		β_2		β_3		β_4	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	1,6	-	8,8	-	-	-	-	-
10	1,5	-	9,6	-	-	-	-	-
20	3,2	2,4	3,5	5,4	9,2	8,1	-	-
30	2,5	2,3	3,7	5,1	9,3	7,6	-	-
40	2,9	3,8	11,7	7,0	3,9	8,7	6,6	8,0

TABLA 4.18

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema $\text{Pb(II)-NaSCN-NaClO}_4$ en medios agua-dioxano, por los métodos de DeFord y Mihailov.

%	K_1		K_2		K_3		K_4	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	1,6	-	5,5	-	-	1,7	-	-
10	1,5	-	6,4	-	-	-	-	-
20	3,2	2,4	1,1	2,3	2,0	1,5	-	-
30	2,5	2,3	1,5	2,2	2,9	1,5	-	-
40	2,9	3,8	4,0	1,8	0,3	1,2	1,7	0,9

V. SISTEMA Pb(II)-Cl^-

5.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El sistema $Pb(II)-Cl^-$ ha sido objeto de numerosos estudios con el fin de identificar las especies coordinadas presentes en disolución y determinar sus constantes de estabilidad, Sillen (1964) y (1971). El empleo de técnicas y condiciones experimentales muy diversas, puede explicar la aparentes variedad de resultados obtenidos. No obstante, hay trabajos que, aún realizados en idénticas condiciones, Kivalo (1955) y Papoff (1957) han llegado a resultados que difieren notablemente.

En las tablas 5.1 a 5.3 figura una referencia bibliográfica parcial de este sistema con indicación del método utilizado, condiciones experimentales, y valores encontrados para las constantes de estabilidad de las especies coordinadas.

El único estudio realizado en medios agua-etanol, Tur'yan (1959), puede ser discutido, en cuanto a validez de resultados, por el empleo de un electrolito con capacidad complejante $-NO_3^-$ para mantener constante la fuerza iónica. Además, se limita a los medios con 30,60 y 80% de etanol, lo que impide observar las anomalías que presentan estas mezclas en el intervalo de fracción molar 0-0,15, de mayor estructuración intermolecular, las cuales conducen a valores singulares de numerosas magnitudes y propiedades físicas.

Este sistema ha sido estudiado ampliamente en mezclas agua-etanol y agua-urea en este Departamento por T. Moreno (1976).

5.2 CONDICIONES DE TRABAJO

Los estudios se realizaron a fuerza iónica constante $\mu=1,0$, empleando $NaClO_4$ como electrolito inerte. En todos los registros la concentración de despolarizador era 0,537mM y la temperatura de la célula $25 \pm 0,05^\circ C$. En la tabla 5.4 se detallan las mezclas estudiadas y las características

TABLA 5.1

Estudios realizados sobre el sistema Pb(II)-Cl⁻ en medios de ClO₄⁻.

Método	T ^a	Medio	logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	logβ ₄	logβ ₅	logβ 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						
Qh.	20	1(NaClO ₄)	0,66	1,08					Karlsson (1957)
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	2,18	1,34	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

116

-continuación-

MHg	25	2,5 Ca(ClO ₄) ₂			2,81				Ben'yash (1964)
MHg	25	3(LiClO ₄)	1,16	1,81	1,91	≈1,2			Mironov (1964)
Sol	25	3(LiClO ₄)	1,23	1,87	1,98	1,72			Mironov (1964)
Sol, sp	25	4(HClO ₄)	1,0	2,47	K ₃ (0,4)		0,15	-1,7	Haight (1965)
MHg	25	3(LiClO ₄)	1,19	1,73	2,03	0,85			Mironov (1965)
MHg	25	3(LiClO ₄)	1,18	1,72	2,00	1,04			Mironov (1965)
MHg	25	4(NaClO ₄)	1,24	1,73	2,14	1,39			Vierling (1966)
		3(NaClO ₄)	1,05	1,51	1,83				

TABLA 5.2

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

Tª	Medio	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ 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	1,45	2,26	2,08	2,15		2,10	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 ₂ O-MeOH y H ₂ O-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)
		2,45	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 5.3

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

Método	T ^a	Medio	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	Referencia
sol,act	25	H ₂ O(CH ₂ OH) ₂	1,64		Garrett (1943) Carmody (1929)
con	25	H ₂ O(CH ₂ OH) ₂	1,58		Norman (1947) James (1949)
sp	18	40%MeOH (mol)	2,74(1,59; en H ₂ O)		Biggs (1955)
pol	25	2LiNO ₃ (H ₂ O ₂ - MeOH, y H ₂ O-EtOH)			Tur'yan (1959)
	25	MeOH (2M LiNO ₃)	2,80	0,86	

capilares del electrodo de gotas.

TABLA 5.4
Sistema Pb(II)-NaCl-NaClO₄ en medios agua-dioxano.

% dioxano	m mg/seg	τ seg
0	1,783	3,06
10	1,779	3,07
20	1,244	3,06
30	1,229	3,01
40	2,104	3,06

5.3 RESULTADOS Y DISCUSION

La dependencia i-E define en todas las condiciones de trabajo ondas de perfecta regularidad, con pié y corriente límite bien definida. Las figuras 5.1 y 5.2 muestran polarogramas correspondientes a la reducción del Pb(II) en NaClO₄ 1M y NaCl 1M en agua y en la mezcla con 30% de dioxano.

5.3.1. Características difusivas.

En las tabals 5.5 a 5.9 figuran los resultados obtenidos para la constante de difusión I_d , coeficientes de difusión D y coeficiente de difusión relativo D_{rel} . La figura 5.3 muestra la variación del coeficiente de difusión del Pb(II), en NaClO₄ 1M y NaCl 1M frente a X_{diox} , así como la correspondiente a las mezclas agua-etanol y agua-urea con fines comparativos. Si bien los descensos con X_{cod} eran de esperar teniendo en cuenta el cambio de la viscosidad de dichos medios, la no correspondencia entre las variaciones de D y η nos permite concluir la existencia de interacciones locales ión-disolvente.

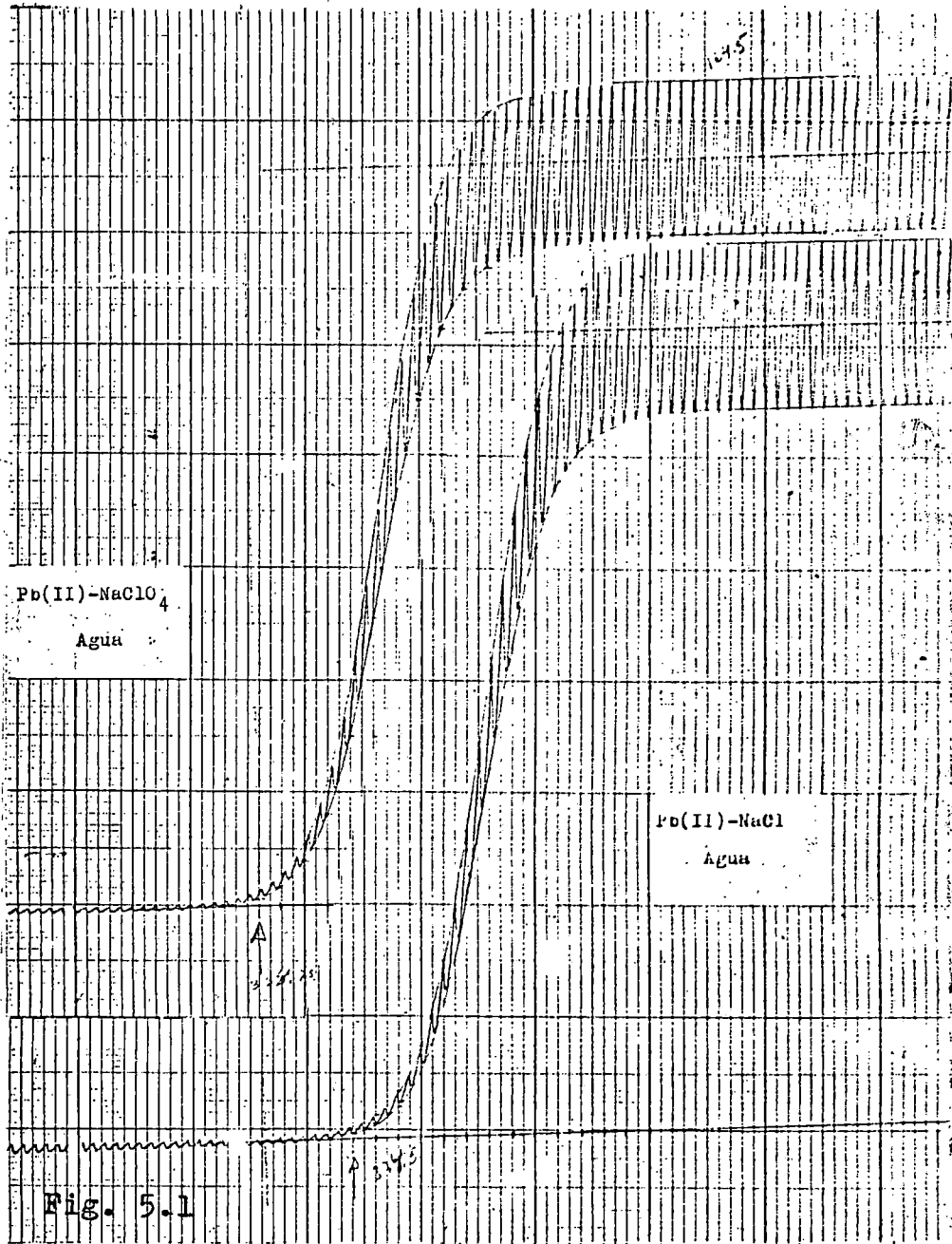


Fig. 5.1

Pb(II)-NaClO₄
30 % dioxano

Pb(II)-NaCl
30 % dioxano

↑
355-65

↓
405-65

TABLA 5.5

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	1,13
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 5.6

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

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	3,37	6,94	1,00
0,05	3,46	7,29	1,05
0,10	3,48	7,39	1,07
0,15	3,53	7,58	1,09
0,20	3,54	7,63	1,10
0,25	3,53	7,58	1,09
0,30	3,54	7,61	1,10
0,35	3,53	7,57	1,09
0,40	3,54	7,61	1,10
0,45	3,53	7,56	1,09
0,50	3,56	7,70	1,11
0,60	3,51	7,50	1,08
0,70	3,54	7,62	1,10
0,80	3,53	7,57	1,09
0,90	3,51	7,51	1,08
1,00	3,54	7,62	1,11

TABLA 5.7

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

[Cl ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² .seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	3,12	5,93	1,00
0,05	3,20	6,22	1,05
0,10	3,21	6,25	1,05
0,15	3,28	6,50	1,10
0,20	3,33	6,71	1,13
0,25	3,37	6,87	1,16
0,30	3,42	7,03	1,19
0,35	3,41	7,01	1,18
0,40	3,43	7,09	1,20
0,45	3,48	7,30	1,23
0,50	3,46	7,21	1,22
0,60	3,47	7,25	1,22
0,70	3,48	7,27	1,23
0,80	3,50	7,37	1,24
0,90	3,41	7,01	1,18
1,00	3,34	6,76	1,14

TABLA 5.8

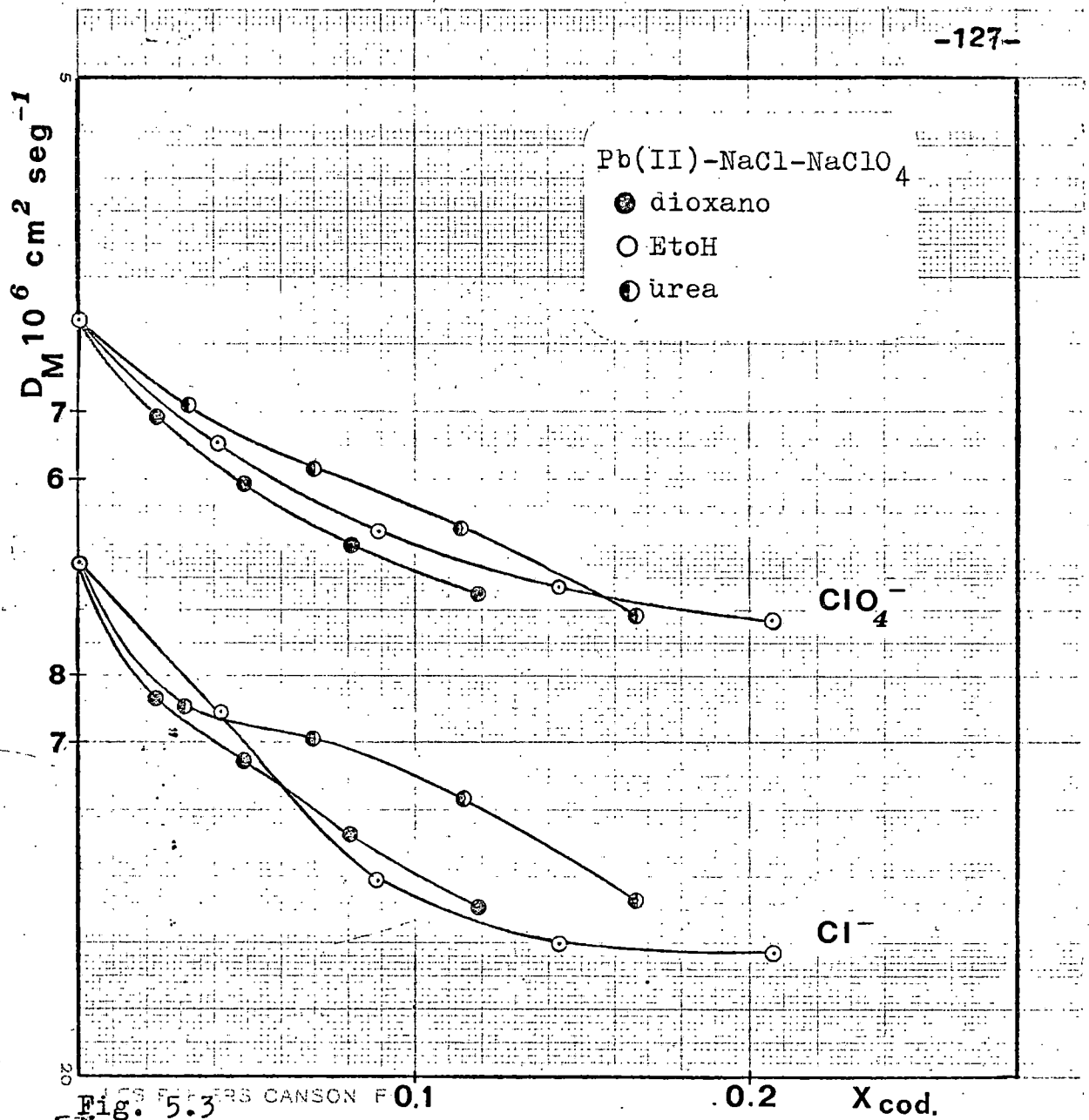
Magnitudes difusivas del Pb(II) en 30% de Dioxano a 25°C.

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	2,85	5,00	1,00
0,05	2,94	5,29	1,06
0,10	2,96	5,37	1,07
0,15	2,98	5,42	1,08
0,20	3,09	5,81	1,16
0,25	3,03	5,59	1,12
0,30	3,05	5,68	1,14
0,35	3,04	5,64	1,13
0,40	3,03	5,61	1,12
0,45	3,05	5,66	1,13
0,50	3,09	5,83	1,17
0,60	3,06	5,72	1,14
0,70	3,09	5,80	1,16
0,80	2,98	5,42	1,08
0,90	2,96	5,37	1,07
1,00	3,04	5,62	1,12

TABLA 5.9

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

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	2,60	4,25	1,00
0,05	2,66	4,44	1,05
0,10	2,71	4,61	1,09
0,15	2,73	4,64	1,05
0,20	2,73	4,67	1,10
0,25	2,74	4,70	1,11
0,30	2,71	4,60	1,08
0,35	2,73	4,65	1,09
0,40	2,70	4,55	1,07
0,45	2,71	4,60	1,08
0,50	2,70	4,56	1,07
0,60	2,66	4,44	1,05
0,70	2,67	4,45	1,05
0,80	2,67	4,46	1,05
0,90	2,65	4,40	1,04
1,00	2,68	4,51	1,06



En las figuras 5.4 y 5.5 se compara la variación del parámetro $(D \cdot \eta)_{rel.}$, en presencia de NaClO_4 1M y NaCl 1M, en medios agua-etanol, agua-urea y agua-dioxano. Las desviaciones positivas respecto a ley de Stokes con agua-dioxano han sido comentadas anteriormente. Podemos observar que en NaCl 1M, dichas desviaciones son mayores en las mezclas agua-dioxano, al contrario que en NaClO_4 1M. Este comportamiento debe atribuirse en parte a las modificaciones estructurales que se producen en los medios agua-etanol en estos dominios de composición.

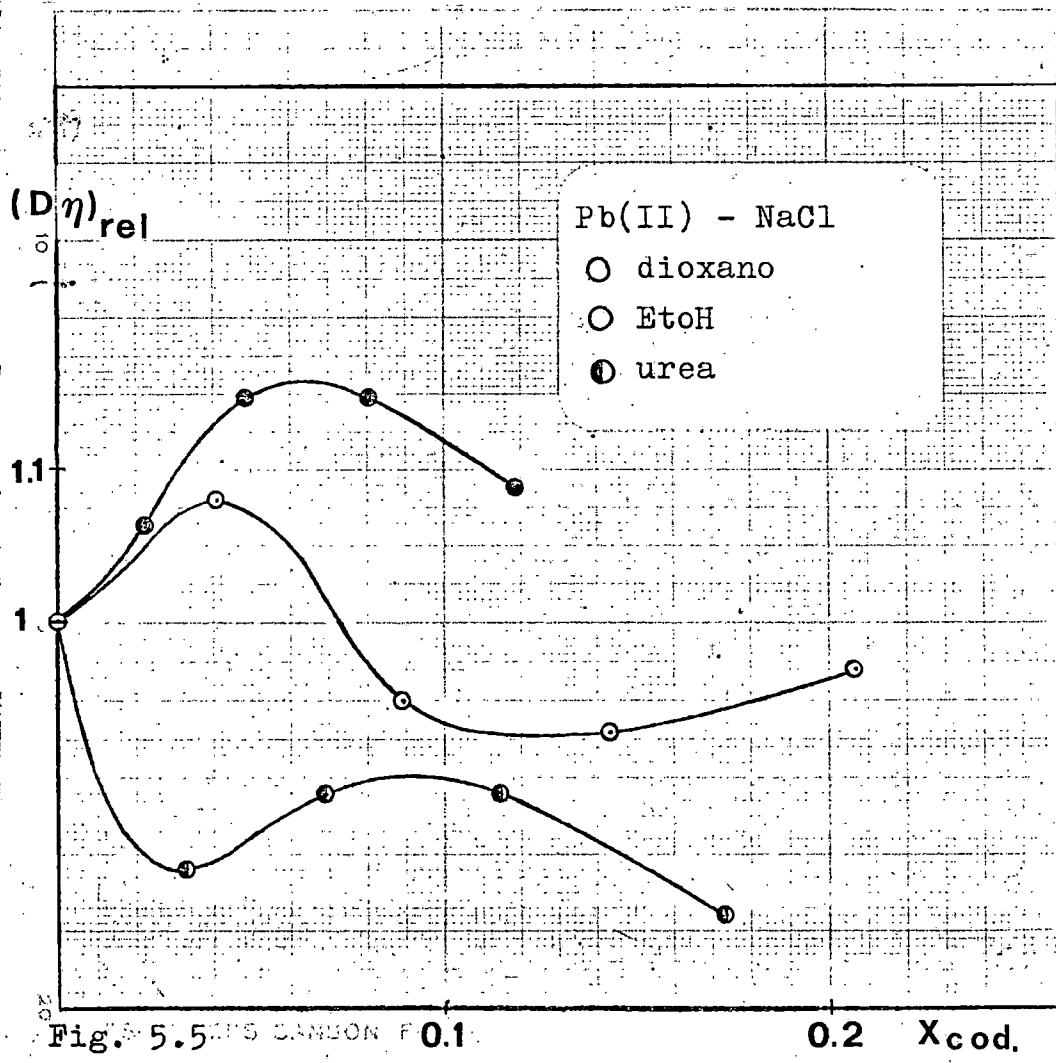
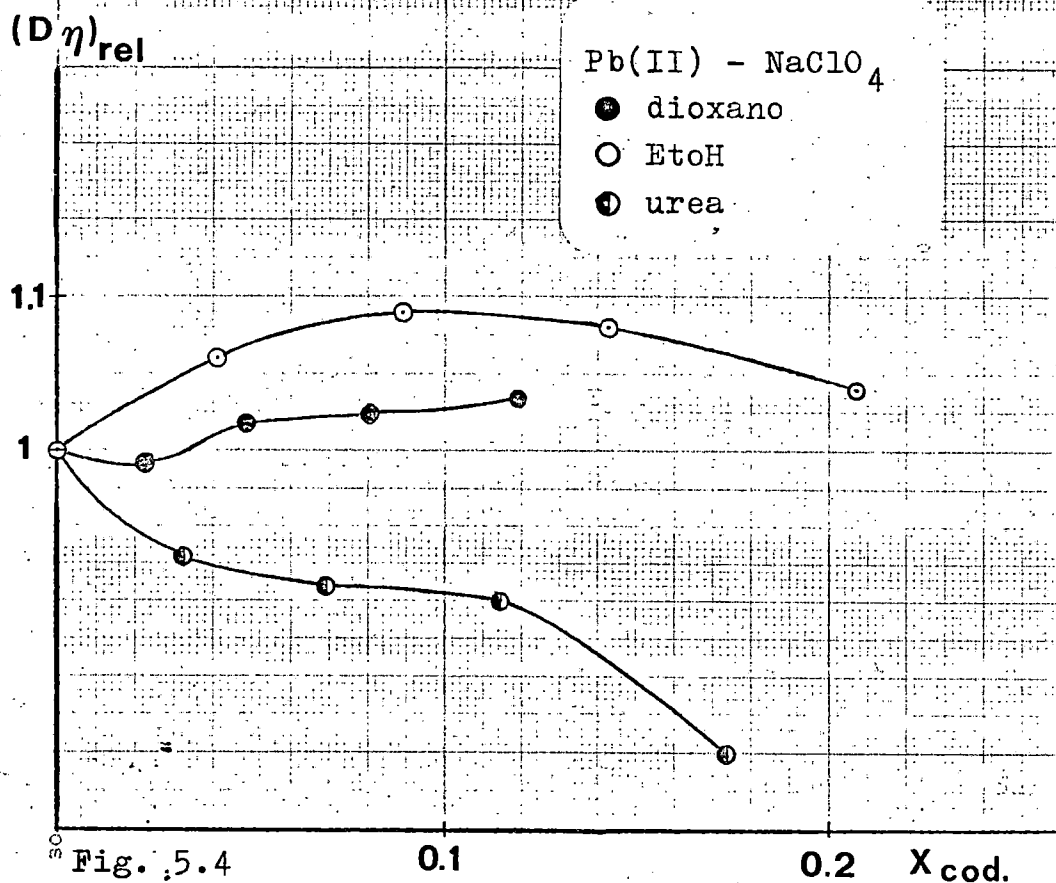


TABLA 5.10

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

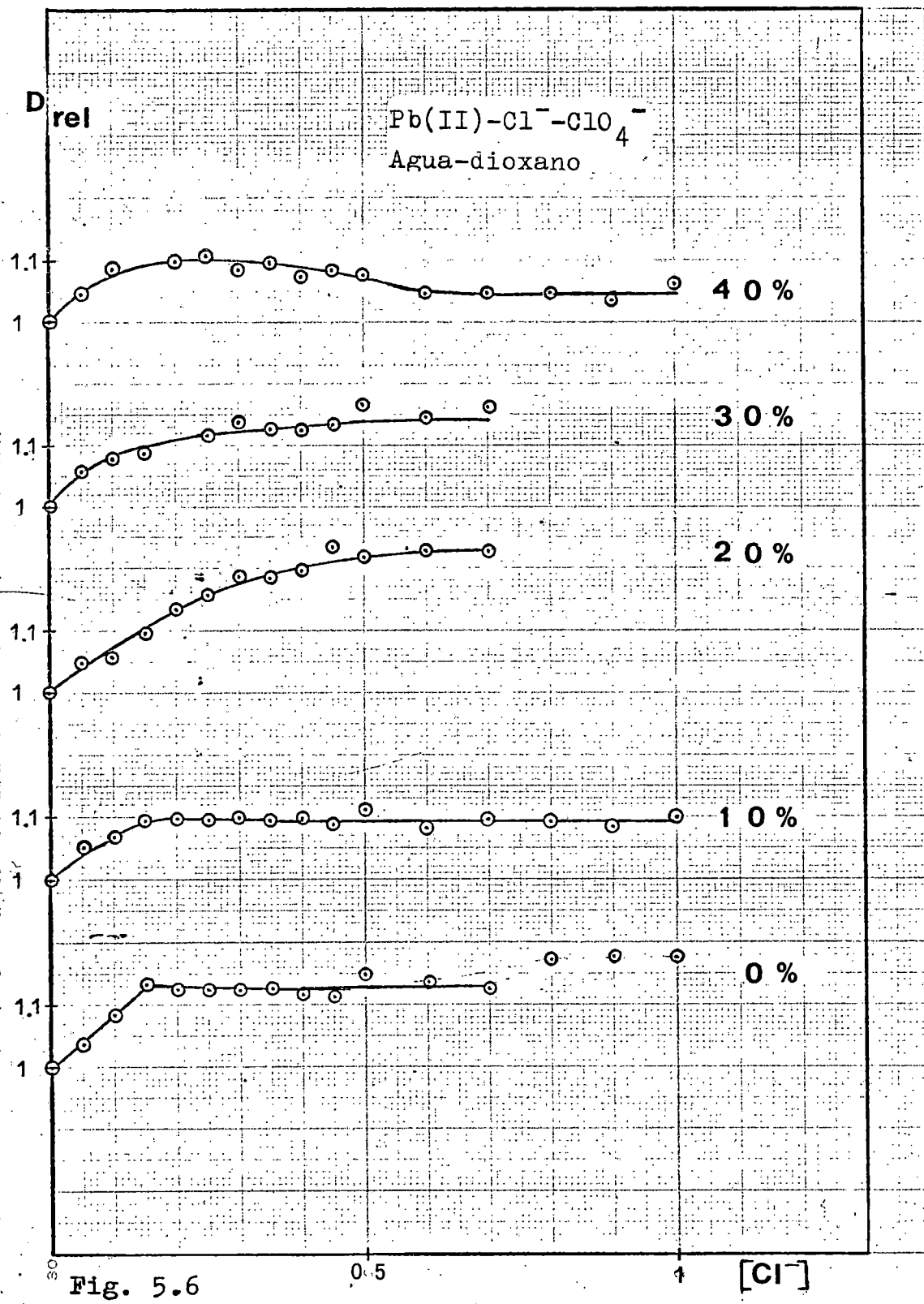
% Dioxano	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	η (cp)	$(D.\eta)_{rel.}$
0	9,81	0,8630	1,00
10	7,62	1,182	1,06
20	6,76	1,436	1,15
30	5,62	1,729	1,15
40	4,51	2,044	1,09

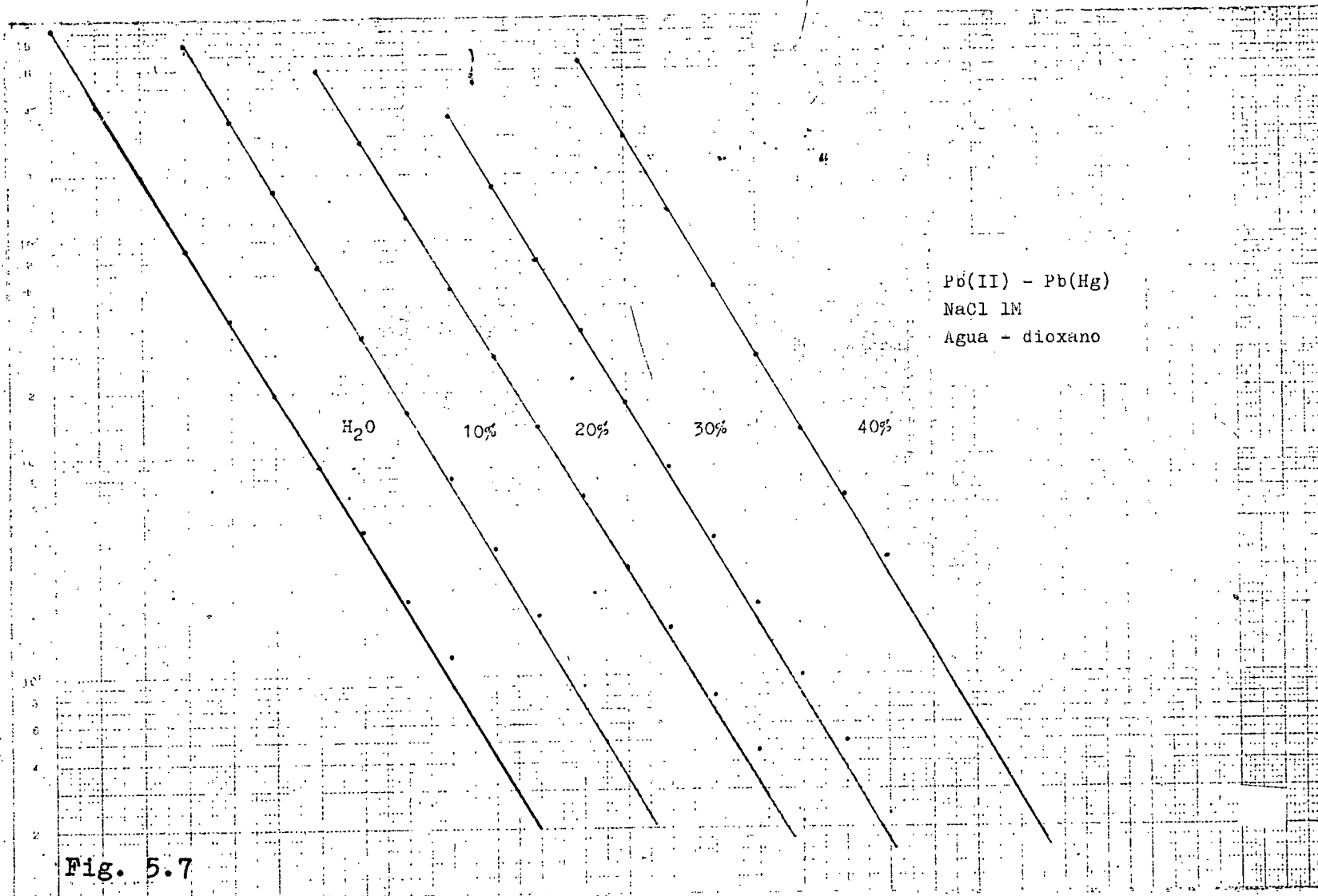
La variación $D_{rel.}$ vs. $[Cl^-]$ se ha representado en la gráfica de la figura 5.6. No se observa una dependencia regular con el contenido de dioxano que pueda justificarse sencillamente como consecuencia de la variación experimentada por la distribución porcentual de las especies, por ello cabe pensar en la existencia de cambios estructurales dependientes de las interacciones disolvente-electrolito, al variar $[Cl^-]$ y el % de dioxano en la mezcla.

5.3.2 Equilibrios de especies coordinadas.

El análisis logarítmico confirma que la descarga transcurre a través de un proceso bielectrónico. La figura 5.7 muestra las representaciones de $\log(\bar{i}_d - \bar{i})/\bar{i}$ vs. E correspondientes a las disoluciones en NaCl 1M para los distintos contenidos de dioxano.

La variación de los potenciales de semionda, obtenidos directamente de las representaciones logarítmicas, frente a $\log [Cl^-]$, figura 5.8, muestra para todas las composiciones, líneas cuya curvatura y pendiente límite nos indican





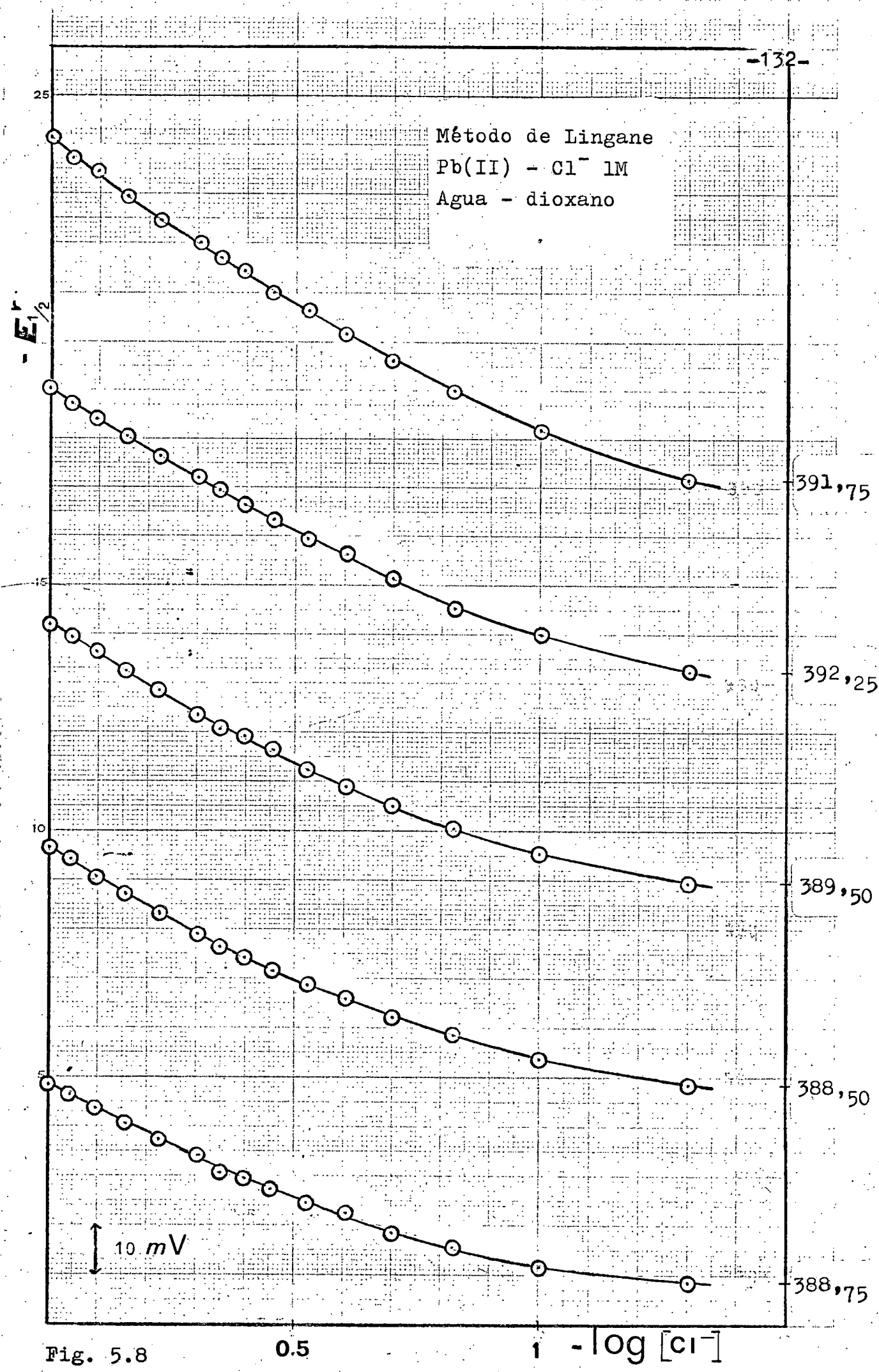
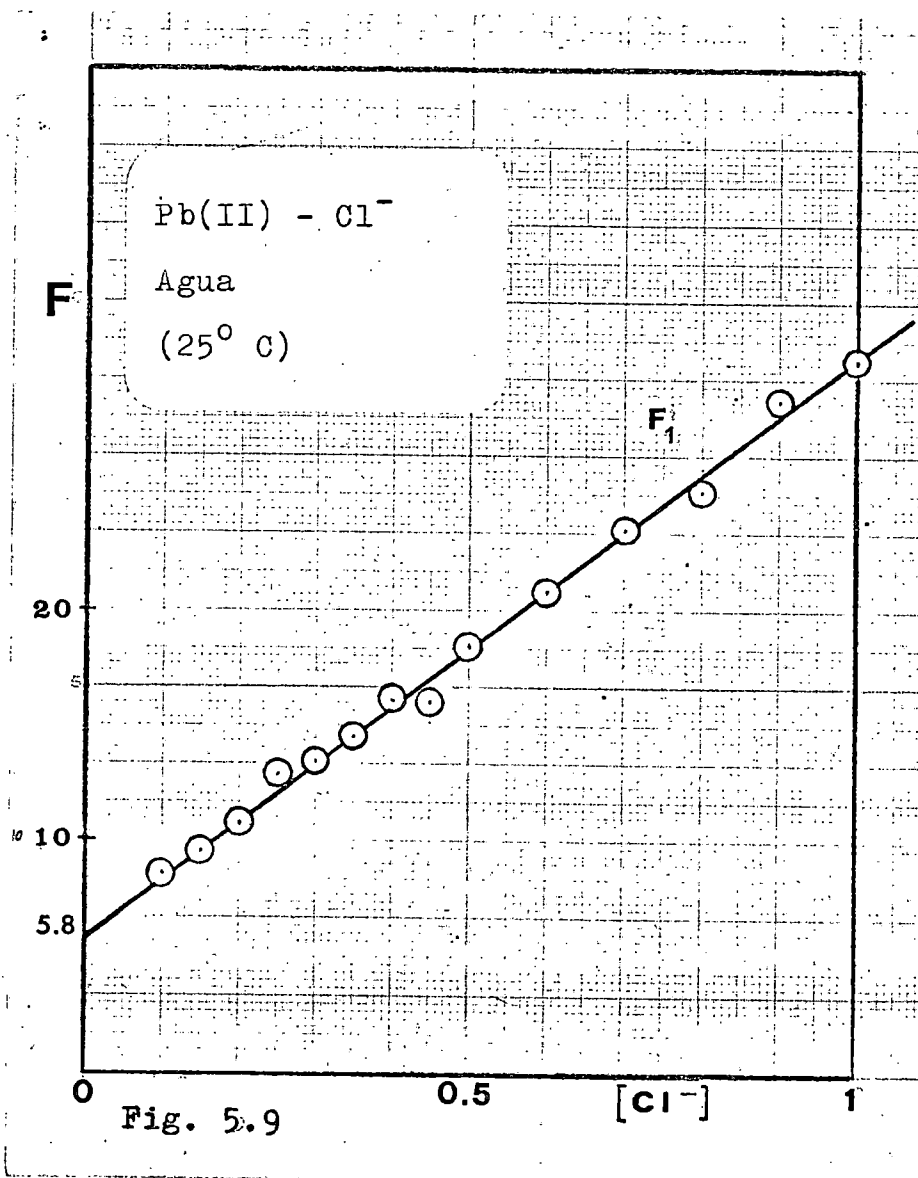


Fig. 5.8

la existencia de más de una especie coordinada Pb(II)-Cl^- , no siendo, aplicable el método de Lingane y ha de recurrirse por tanto al tratamiento de De Ford y Hume para el análisis de la naturaleza de las especies coordinadas que se forman y la determinación de sus constantes de estabilidad. El análisis de cada estudio se expone en las tablas 5.11 a 5.15, y la representación de las funciones sucesivas F_i puede verse en las figuras 5.9 a 5.13.

En medio acuoso las especies coordinadas detectables son las: $[\text{PbCl}]^+$ y PbCl_2 . Las mezclas agua-dioxano favorecen la estabilización de una nueva especie, Pb(Cl)_3^- , puesta de manifiesto ya en la mezcla con solo 10% de dioxano. Este efecto se hace aún más patente al considerar el incremento progresivo que muestran las constantes β_1, β_2 y β_3 , tabla 5.16, al ir aumentando el % de dioxano en la mezcla.



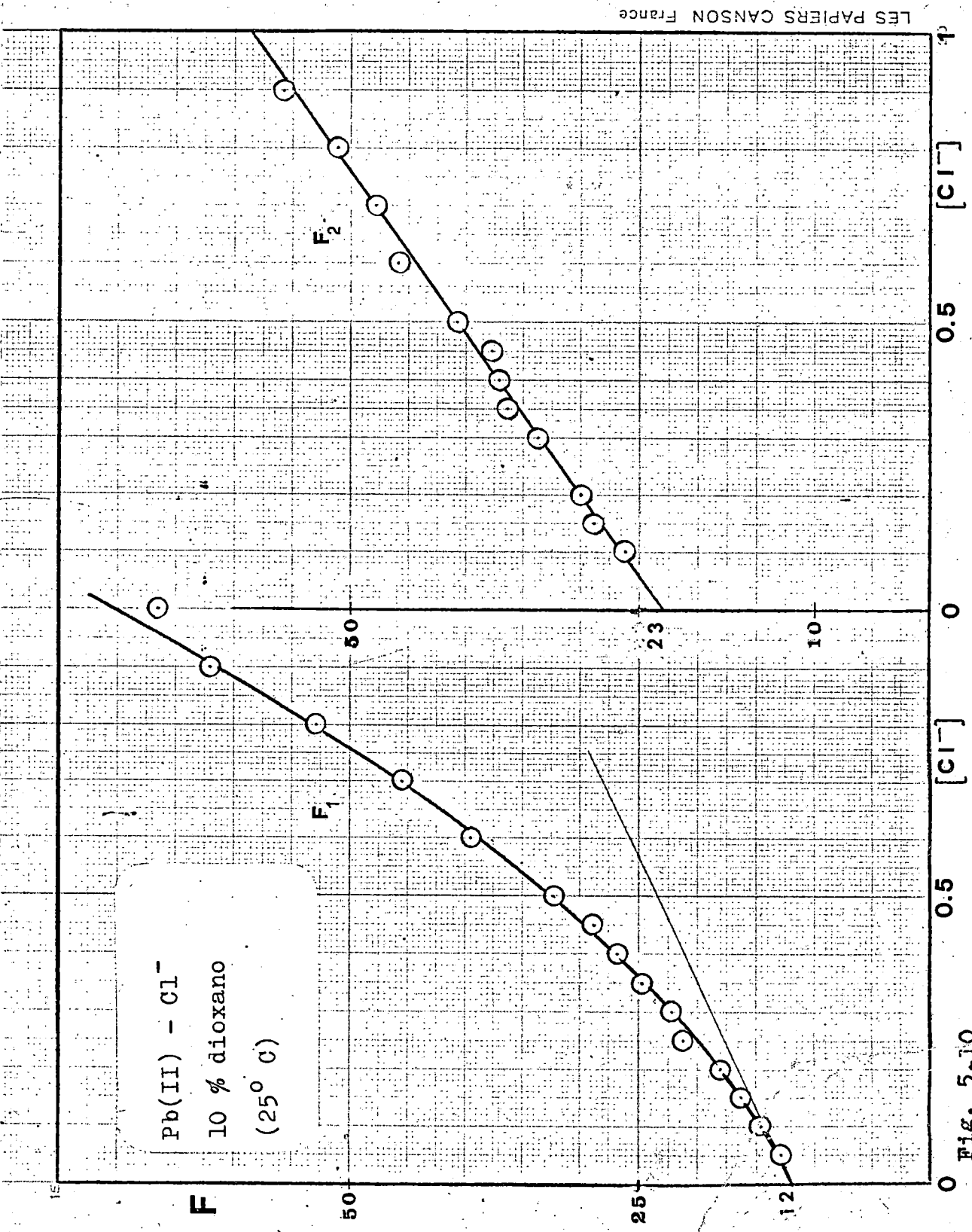


Fig. 5.10

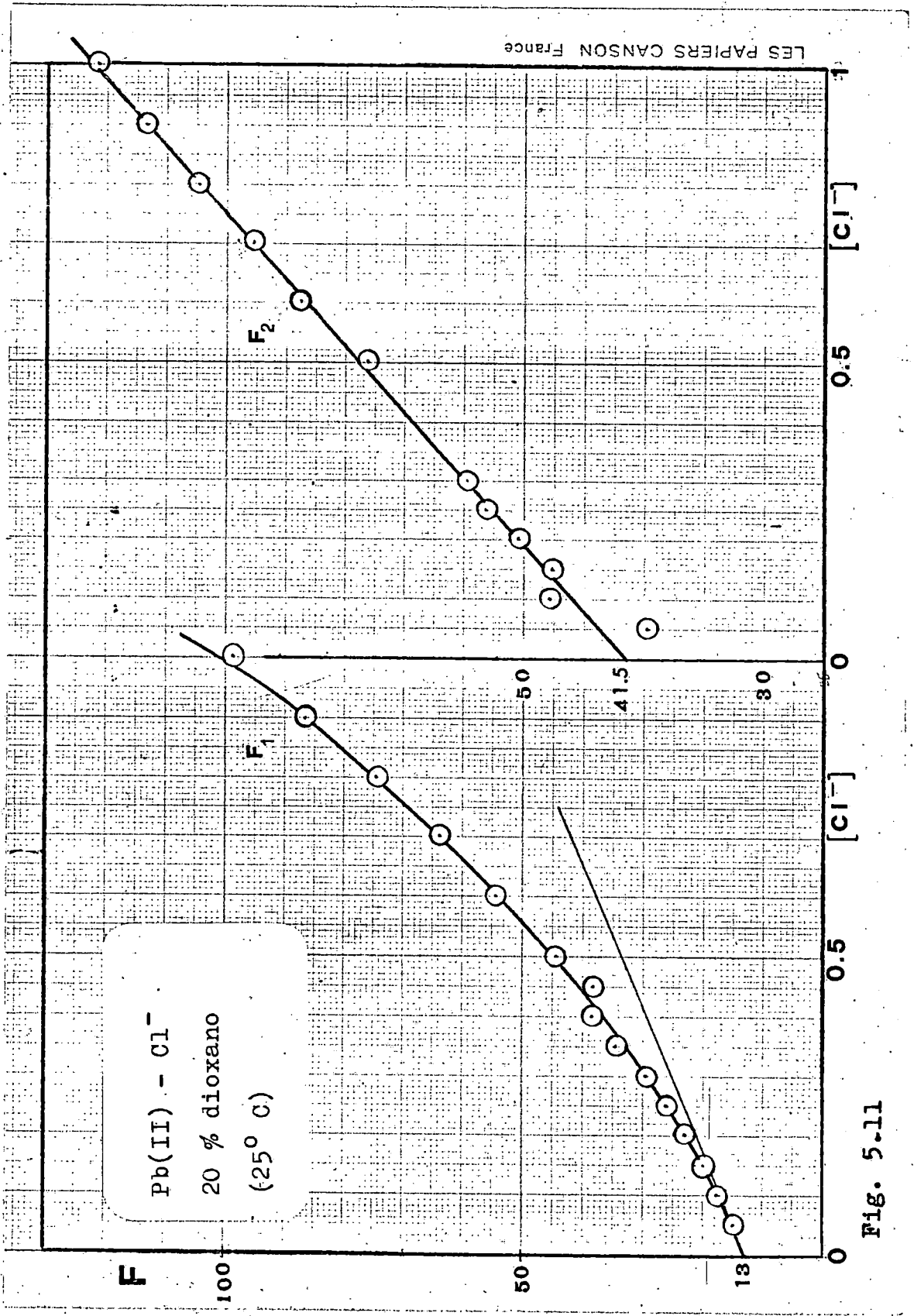
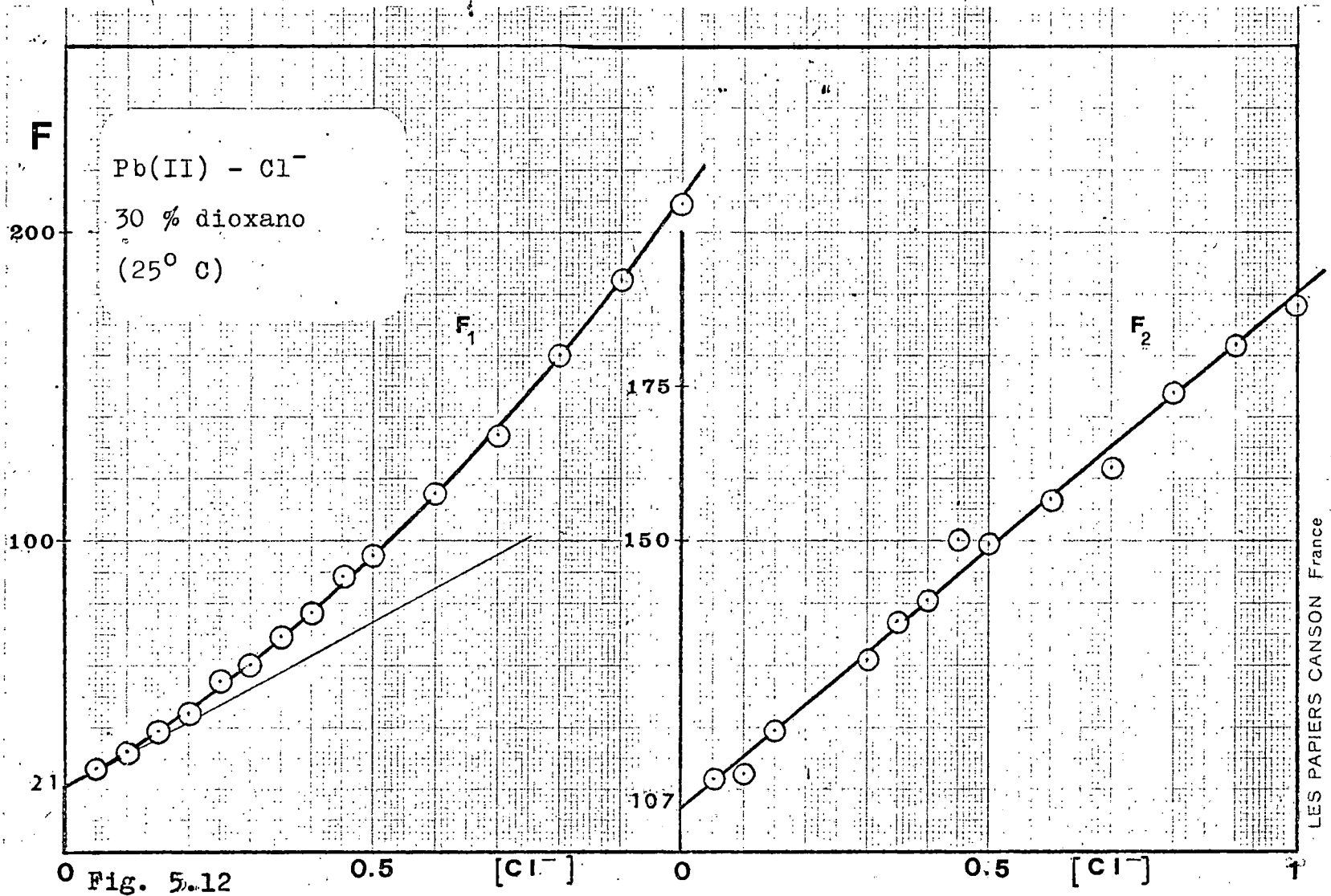


Fig. 5.11



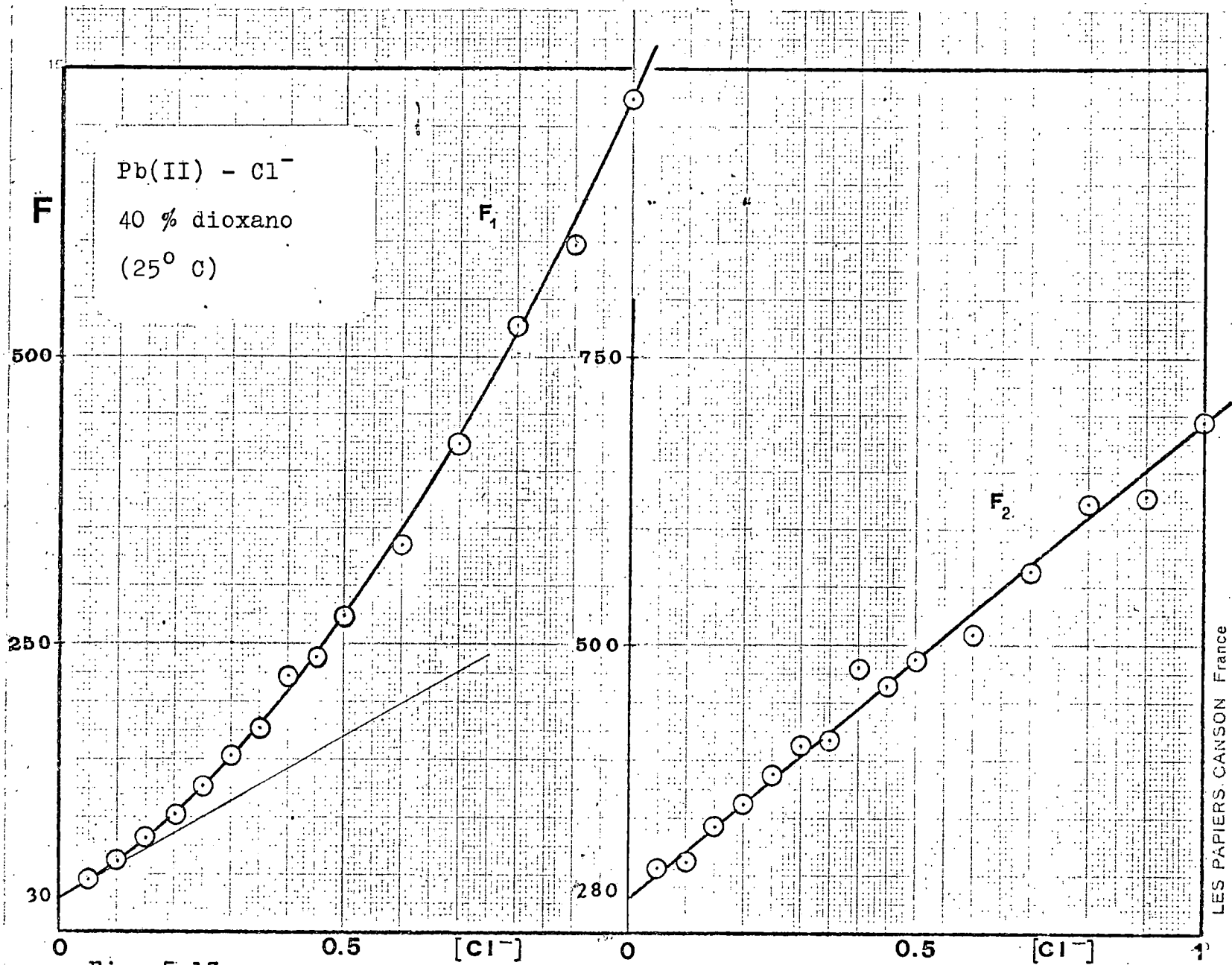


Fig. 5.13

TABLA 5.11

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO₄ en agua. Método de De Ford y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	I _d (div)	F ₀	F ₁
0,00	383,25	164,4		
0,05	388,75	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 5.12

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO₄ en 10 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	\bar{i}_d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	381,75	162			
0,05	388,5	166,3	1,6475	12,950	19,000
0,10	393,75	167,5	2,4615	14,615	26,146
0,15	398,25	169,7	3,4487	16,325	28,833
0,20	402	170,3	4,6016	18,008	30,040
0,25	406	169,7	6,3048	21,219	36,877
0,30	408,5	170,1	7,6413	22,138	33,792
0,35	411,5	169,6	9,6628	24,751	36,431
0,40	414	170,1	11,725	26,812	37,031
0,45	416,25	169,5	14,019	28,931	37,624
0,50	419	171,2	17,193	32,386	40,772
0,60	423,5	168,8	24,752	39,587	45,979
0,70	427,25	170,3	32,851	45,502	47,860
0,80	430,75	169,7	43,293	52,866	51,082
0,90	434,25	169	56,918	62,132	55,702
1,00	436,5	170,2	67,535	66,535	54,535

TABLA 5-13

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO₄ en 20 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^F (mV)	\bar{i}_d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	382	108,2			
0,05	389,5	110,9	1,7493	14,985	39,703
0,10	395,5	111,4	2,7781	17,781	47,809
0,15	400,5	113,6	4,0206	20,137	47,583
0,20	405	115,5*	5,6134	23,067	50,334
0,25	409	116,9	7,5722	26,289	53,155
0,30	412,5	118,4	9,8178	29,392	54,642
0,35	416,25	118,2	13,168	34,766	62,189
0,40	419,25	118,9	16,534	38,836	64,589
0,45	420,75	120,7	18,305	38,456	56,568
0,50	423,75	120	23,255	44,510	63,021
0,60	428,5	120,3	33,575	54,293	68,821
0,70	432,5	120,5*	45,765	63,950	72,785
0,80	436,25	121,4	60,825	74,781	77,226
0,90	439,25	118,2	78,905	86,561	81,735
1,00	442	115,9	99,680	98,680	85,680

(*) Valor interpolado.

TABLA 5:14

Análisis del sistema $\text{Pb(II)}-\text{NaCl}-\text{NaClO}_4$ en 30 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

$[\text{Cl}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^{\text{r}}$ (mV)	I_d (div)	" F_0	F_1	F_2
0,00	381	98,5			
0,05	392,25	101,5	2,3297	26,595	111,90
0,10	400	102,3	4,2258	32,258	112,58
0,15	406,25	102,8	6,8405	38,937	119,58
0,20	411,5	106,6	9,9269	44,635	118,17
0,25	416,25	104,5	14,657	54,628	134,51
0,30	419,75	105,4	19,083	60,277	130,92
0,35	423,25	105	25,155	69,014	137,18
0,40	426,25	104,7	31,863	77,158	140,40
0,45	429,50	105,2	40,841	88,536	150,08
0,50	432	106,8	48,872	95,744	149,49
0,60	436,5	105,7	70,096	115,16	156,93
0,70	440,5	106,5	94,984	134,26	161,80
0,80	444	102,8	129,22	160,28	174,10
0,90	447,25	102,3	167,23	184,70	181,89
1,00	450,5	104,8	210,24	209,24	188,24

TABLA 5-15

Análisis del sistema Pb(II)-NaCl-NaClO₄ en 40 % dioxano. Método de De Ford y Hume.

$[\text{Cl}^-]$	$-E_{\frac{1}{2}}^r$ (mV)	I_d (div)	F_0	F_1	F_2
0,00	376,25	139,1			
0,05	391,75	142,3	3,2669	45,339	306,78
0,10	402	145*	7,1205	61,205	312,05
0,15	410	145,6	13,218	81,456	343,04
0,20	416,25	146	21,443	102,21	361,07
0,25	421,75	146,6	32,767	127,07	388,28
0,30	426,25	144,9	47,059	153,53	411,77
0,35	430	145,7	62,666	176,19	417,68
0,40	434,5	144,2	89,880	222,20	480,50
0,45	437	144,9	108,66	239,25	465,00
0,50	440	144,2	137,91	273,83	487,65
0,60	444,75	142,3	202,28	335,47	509,11
0,70	449,75	142,4	298,32	424,75	563,93
0,80	454,25	142,6	422,87	527,34	621,68
0,90	457,25	141,6	537,89	596,54	629,49
1,00	461,25	143,4	725,17	724,17	694,17

(*) Valor interpolado.

TABLA 5.16

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$ en medios agua-dioxano. $T^\circ 25^\circ\text{C}$.

% Dioxano	β_1	β_2	β_3
0	5,8	25,1	
10	12	23	35,5
20	13	41,5	44,5
30	21	107	83
40	30	280	414

TABLA 5.17

Constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema $\text{Pb(II)-NaCl-NaClO}_4$ en medios agua-dioxano. $T^\circ 25^\circ\text{C}$.

% Dioxano	K_1	K_2	K_3
0	5,8	4,33	
10	12	1,92	1,54
20	13	3,19	1,07
30	21	5,10	0,78
40	30	9,33	1,48

En la figura 5.14 hemos representado $\log \beta_i$ vs. $1/\epsilon$, para dilucidar si este sistema sigue o no el comportamiento previsto por Tur'yan respecto a la influencia de la constante dieléctrica del medio sobre el desplazamiento de los equilibrio de especies coordinadas. En este sistema la dependencia es sensiblemente lineal y permite establecer las siguientes ecuaciones:

$$\log \beta_1 = A_1 + \frac{61}{\epsilon} \quad [1]$$

$$\log \beta_2 = A_2 + \frac{122}{\epsilon} \quad [2]$$

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{121}{\epsilon} \quad [3]$$

Aceptando las consideraciones que establece Tur'yan (1959) al estudiar este sistema en medios agua-etanol se tiene: "

$$\log \beta_1 = A_1 + \frac{Ne^2}{4.6 RTE} \left(\frac{4}{r_{Pb^{2+}}} + \frac{1}{r_{Cl^-}} - \frac{1}{r_{PbCl^+}} \right) + \log r_{Pb^{2+}} \quad [4]$$

$$\log \beta_2 = A_2 + \frac{Ne^2}{4.6 RTE} \left(\frac{4}{r_{Pb^{2+}}} + \frac{2}{r_{Cl^-}} \right) + \log r_{Pb^{2+}} + 2 \log r_{Cl^-} \quad [5]$$

$$\log \beta_3 = A_3 + \frac{Ne^2}{4.6 RTE} \left(\frac{4}{r_{Pb^{2+}}} + \frac{3}{r_{Cl^-}} - \frac{1}{r_{PbCl_3^-}} \right) + \log r_{Pb^{2+}} + 2 \log r_{Cl^-} \quad [6]$$

si, como admite este autor, $r_{Pb^{2+}} \approx r_{Cl^-} \approx r_{PbCl^+} = r$ resulta de las ecuaciones (4) y (5):

$$\log \beta_2 - \log \beta_1 = A_2 - A_1 + \frac{Ne^2}{4.6 RTE} \left(\frac{2}{r} \right) + 2 \log r_{Cl^-}$$

$61 + 31 = 123 \cdot \frac{2}{r}$ de donde $r = 2.54 \text{ \AA}$, valor idéntico al obtenido en el estudio en medio acuo-alcohólico. Este resultado está de acuerdo con el valor de la pendiente

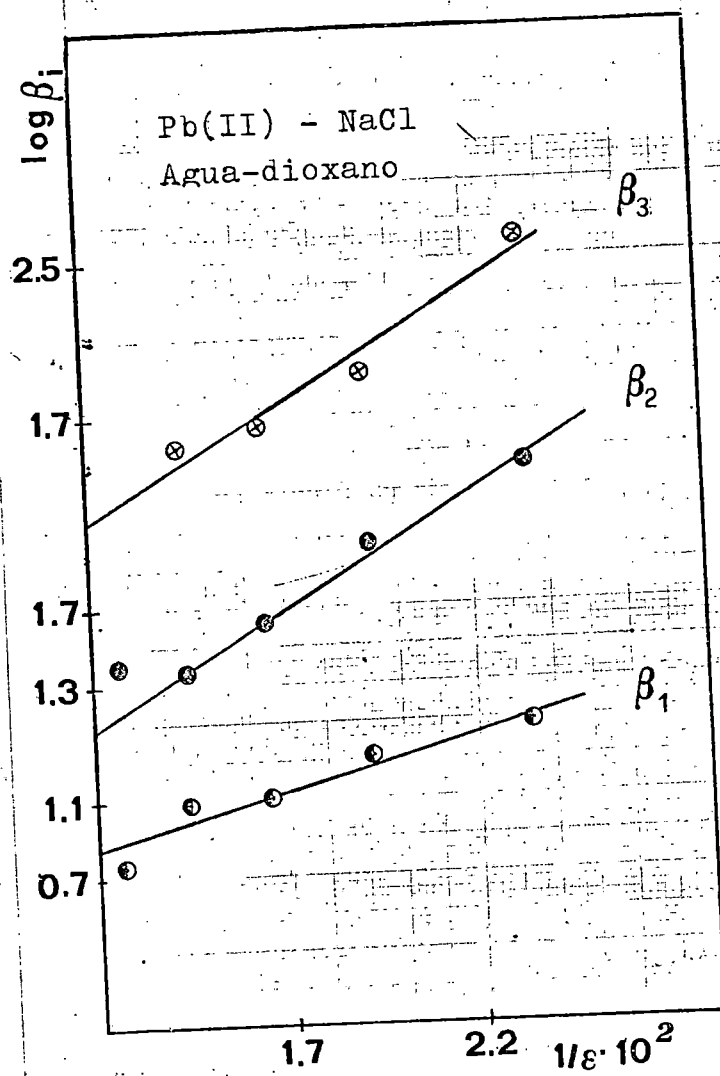


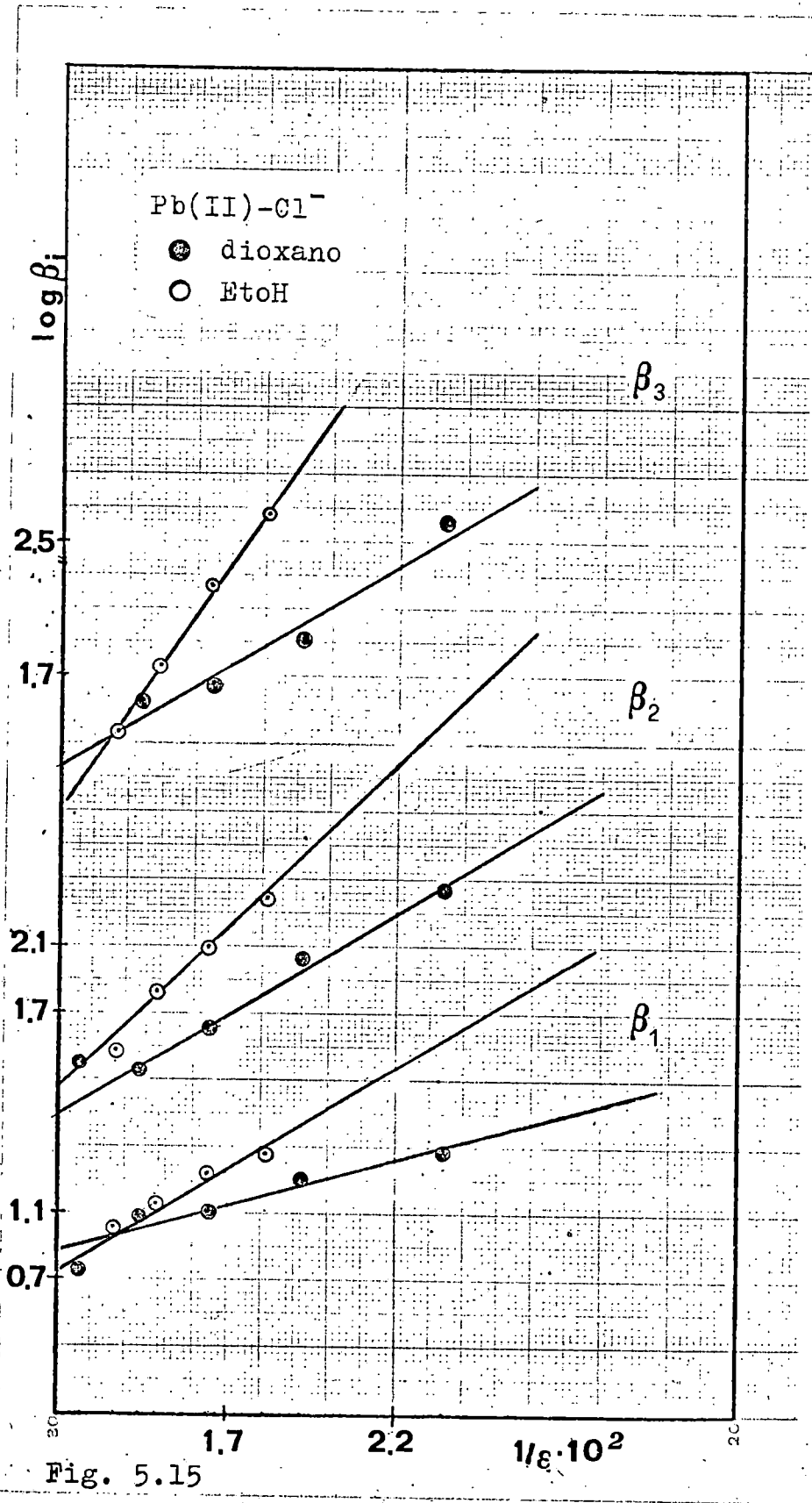
Fig. 5.14

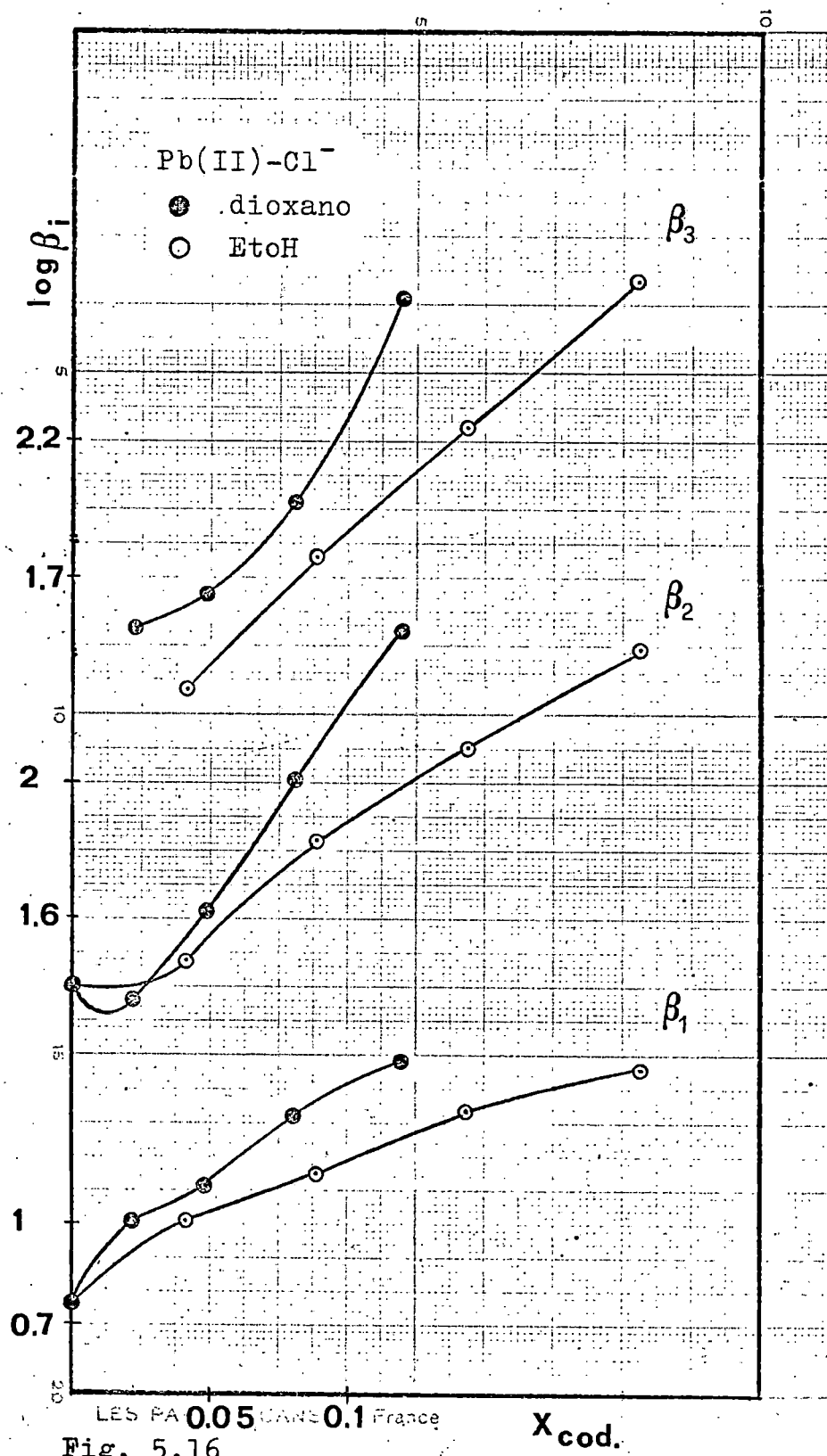
de $\log \beta_3$ vs. $1/\epsilon$ lo que puede aceptarse como comprobación de la validez de las aproximaciones consideradas y del valor del radio efectivo de las especies Pb(II)-Cl^- .

La figura 5.15 permite comparar la dependencia $\log \beta_i$ vs. $1/\epsilon$ para las especies Pb(II)-Cl^- al cambiar los medios agua-dioxano por los agua-etanol. Es evidente que aún satisfaciéndose la teoría de Tur'yan, no responden a una misma relación ambos codisolventes, a diferencia de lo que ocurre en el caso del Pb(II)-Oxalato en agua-etanol y agua-metanol, Arévalo y cols. (1975). Se pone pues de manifiesto que la correlación lineal $\log \beta_i$ vs. $1/\epsilon$ no está exenta de influencias específicas del codisolvente que controlan el proceso de coordinación.

Marple (1969) considera que la fracción molar de codisolvente es una variable más adecuada que $1/\epsilon$. En la figura 5.16 se indica la variación $\log \beta_i$ vs. X_{cod} en los medios agua-etanol y agua-dioxano. De ella se desprende únicamente una mayor capacidad estabilizadora por mol de dioxano. Sin embargo la variación con $1/\epsilon$ permite precisar que la magnitud fundamental que gobierna el proceso de coordinación es la constante dieléctrica y también que la presencia del etanol ejerce un efecto superior en la estabilización de las especies Pb(II)-Cl^- que el que posee el dioxano.

En la tabla 5.17 se indican los valores de las constantes de estabilidad sucesivas, K_i . Observemos que en todas las mezclas se satisface la relación $K_i > K_{(i+1)}$ de forma similar a lo que ocurre para este sistema en los medios agua-etanol y agua-urea, y confirma, de acuerdo con Cotton y Wilkinson, que el proceso de coordinación está regido fundamentalmente por factores estadísticos, coulómicos entrópicos y estéricos. La variación de K_1 y K_2 es muy parecida a la encontrada en las mezclas agua-etanol, discrepando algo más los valores correspondientes a K_3 . Este hecho abunda en el sentido de un mecanismo similar del proceso de coordinación en ambos medios.

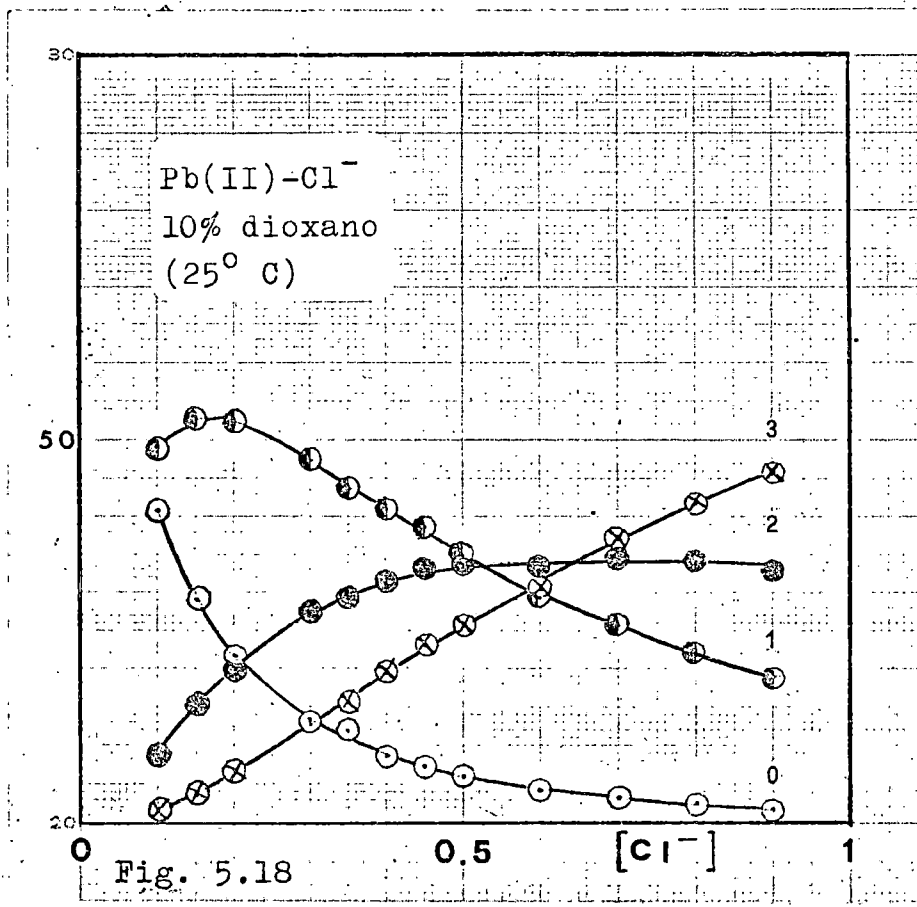
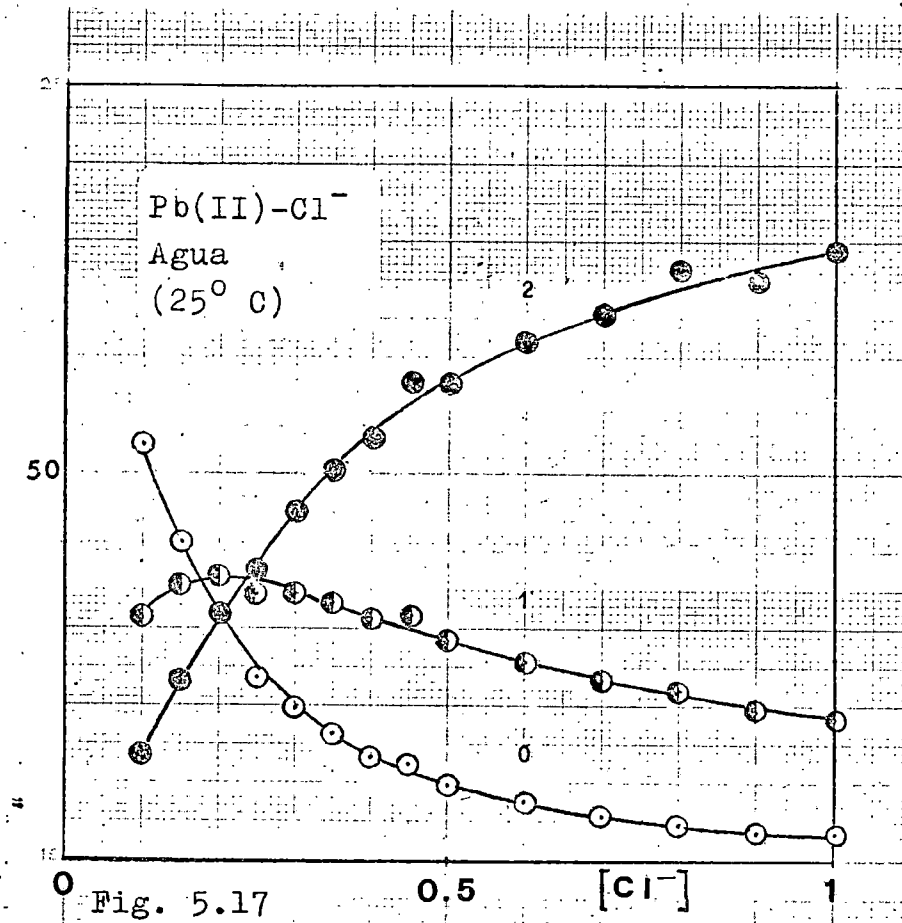


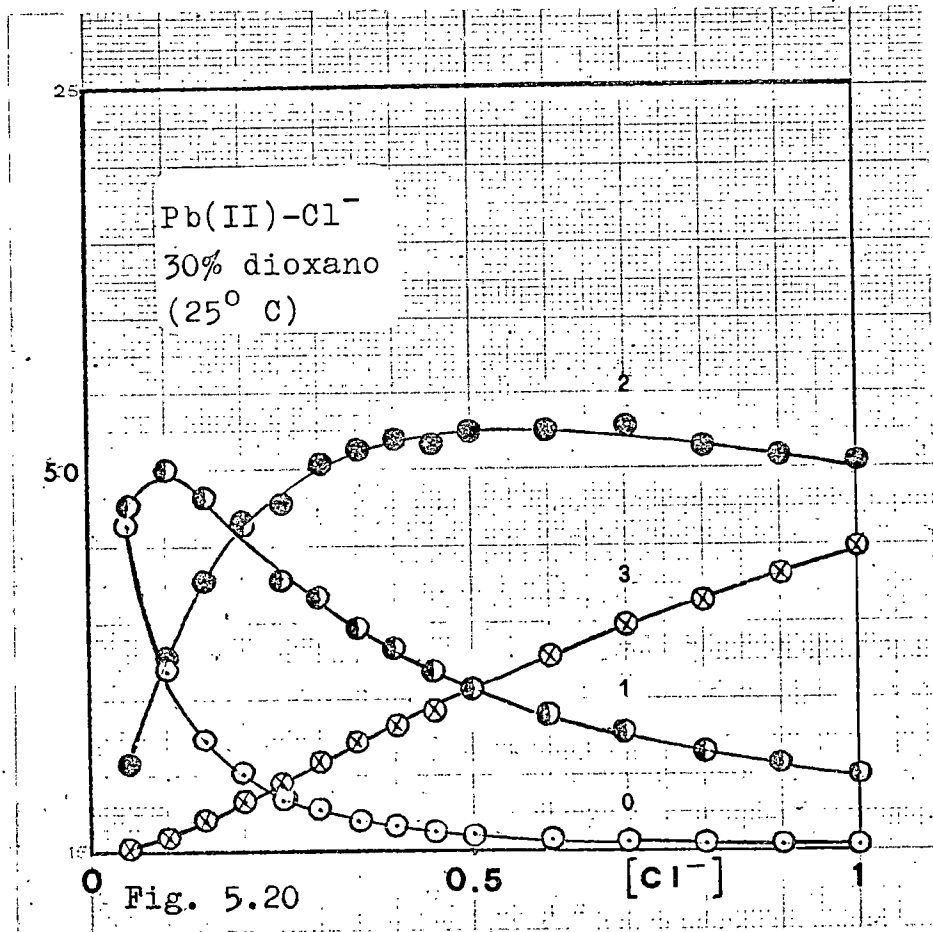
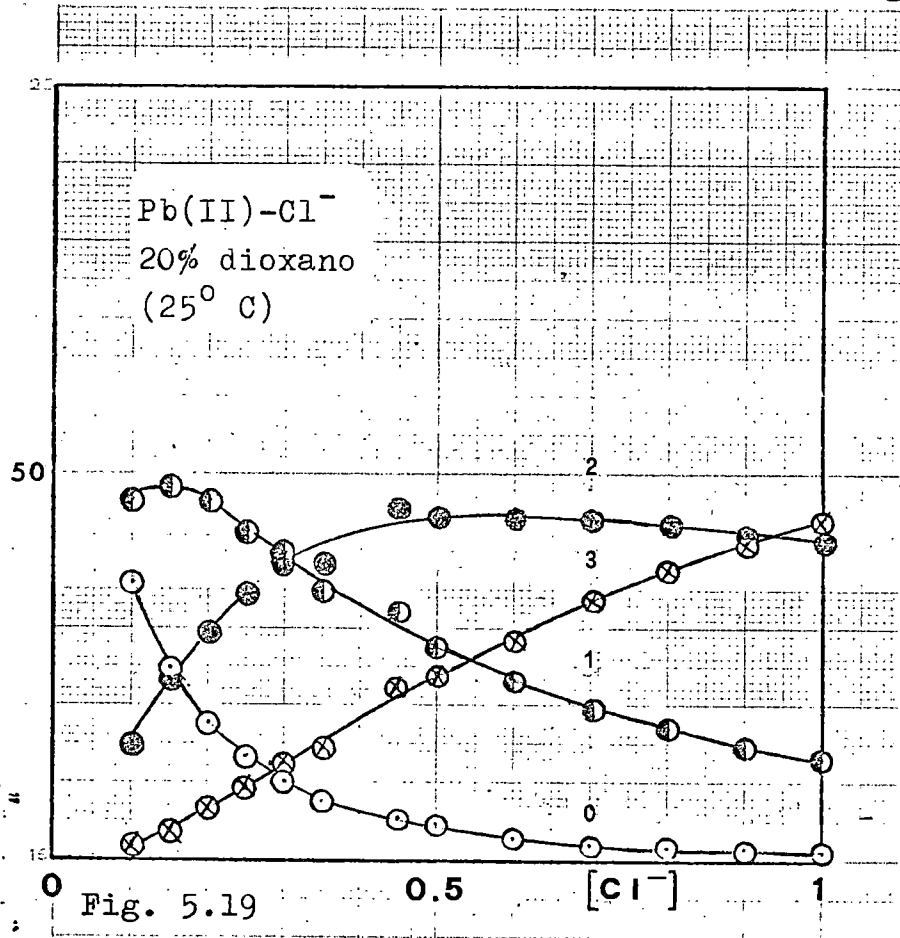


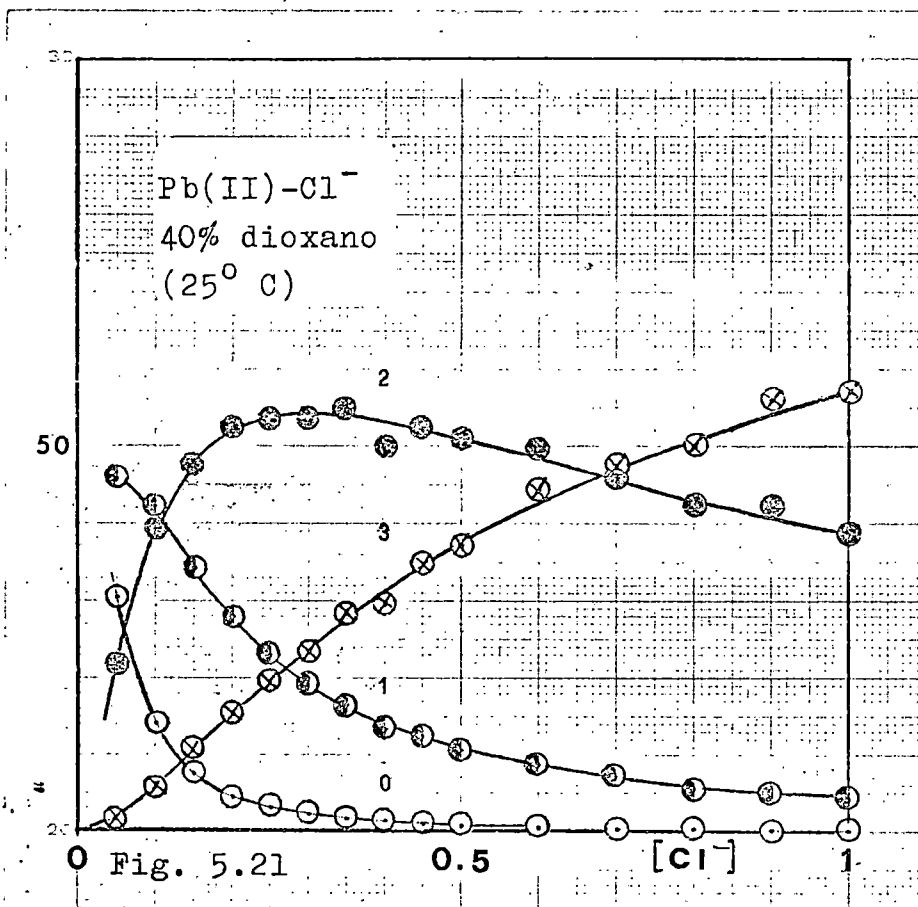
El análisis de las curvas de distribución, figuras 5.17 a 5.21, manifiesta claramente la influencia estabilizadora del dioxano, desplazando en general los equilibrios hacia las especies de mayor número de ligandos. La evolución de los equilibrios es muy parecida a la observada en agua-etanol. La elevada participación de la especie $PbCl_2$ en los medios acuosos y con 30 y 40% de dioxano eran de preveer teniendo en cuenta el bajo valor de K_1/K_2 en el estudio en agua, y los altos valores de K_2/K_3 en las mezclas.

La estabilidad del sistema en las diferentes mezclas queda expuesta en la figura 5.22, en la que se ha representado en número medio de ligandos, \bar{n} , frente a la concentración de Cl^- . Observemos que en el dominio de concentración de Cl^- (0-0.93M), \bar{n} , aumenta con el contenido de dioxano.

Por último, hemos determinado los valores de β_i y K_i previstos por la correlación de Mihailov (1974). En las tablas 5.18 y 5.19 se comparan con los determinados por aplicación del método de De Ford y Hume, y en las figuras 5.23 a 5.26 se muestran las correspondientes distribuciones porcentuales. En 10% y 20% de dioxano la concordancia es aceptable, en especial en la primera mezcla, mientras que en 30% y 40% las diferencias son muy notables.







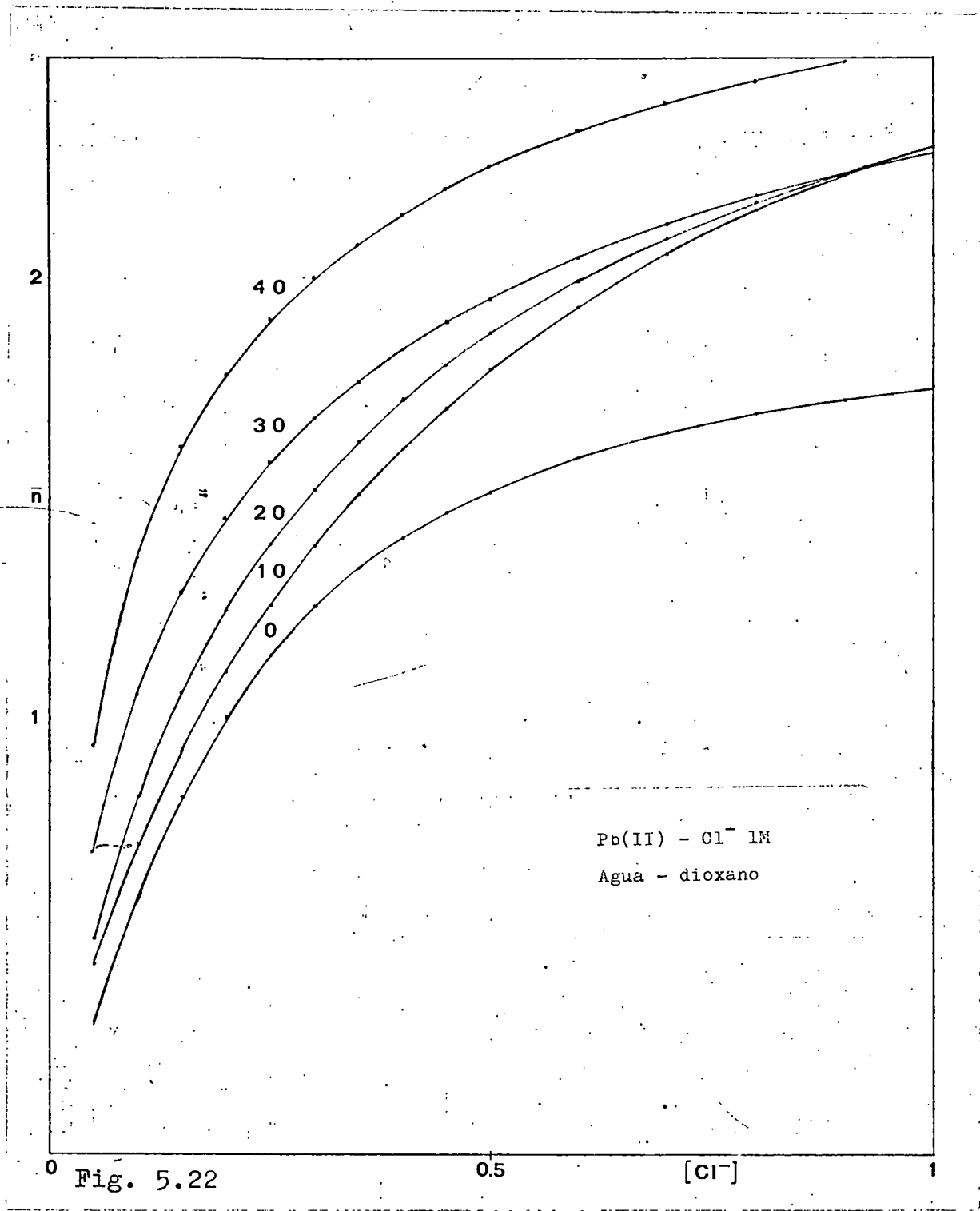


TABLA 5.18

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema $Pb(II)-NaCl-NaClO_4$ en medios agua-dioxano, por los métodos de DeFord y Mihailov.

% Dioxano	β_1		β_2		β_3	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	5,8	-	25,1	-	-	-
10	12	11,8	23	24,4	35,5	33,6
20	13	13,7	41,5	35,1	44,5	59,9
30	21	25,5	107	71,3	83	133
40	30	44,8	280	185,9	414	514

TABLA 5.19

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema $Pb(II)-NaCl-NaClO_4$ en mediso agua-dioxano, por los métodos de DeFord y Mihailov.

% Dioxano	K_1		K_2		K_3	
	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov	DeFord	Mihailov
0	5,8	-	4,3	-	-	-
10	12	11,8	1,9	2,1	1,5	1,4
20	13	13,7	3,2	2,6	1,1	1,7
30	21	25,5	5,1	2,8	0,8	1,9
40	30	44,8	9,3	4,2	1,5	2,8

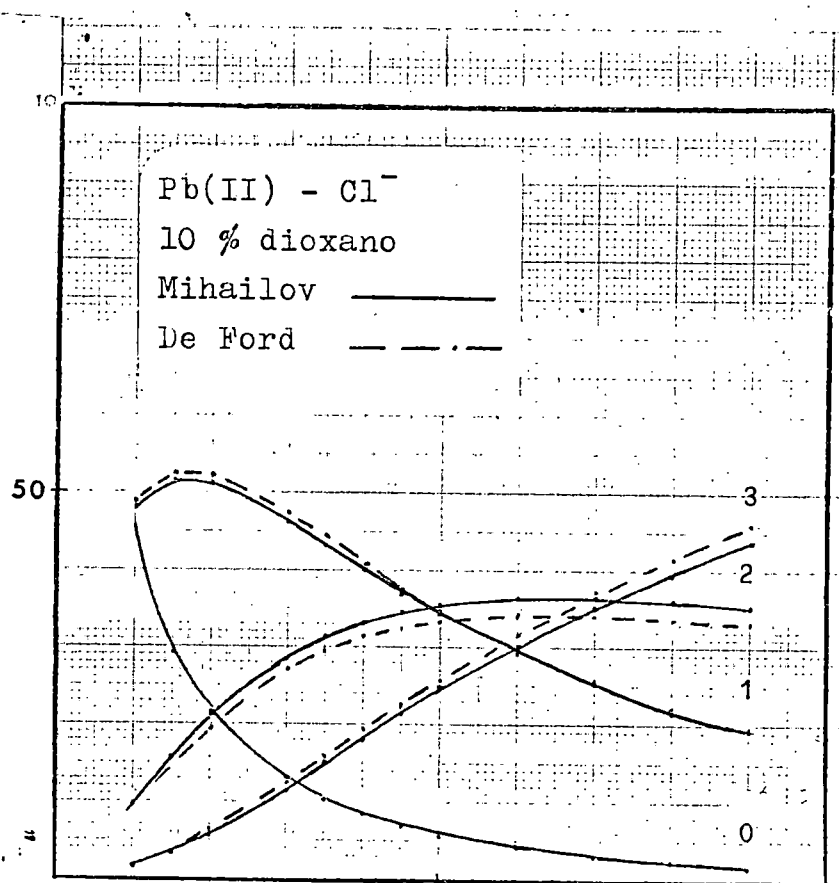


Fig. 5.23

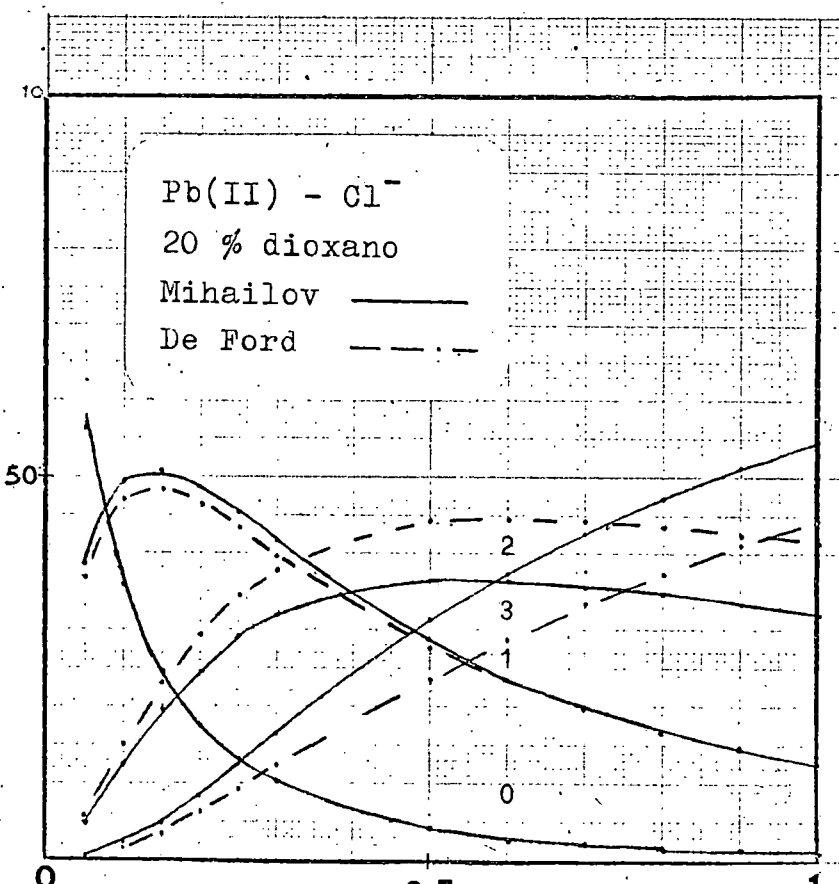


Fig. 5.24

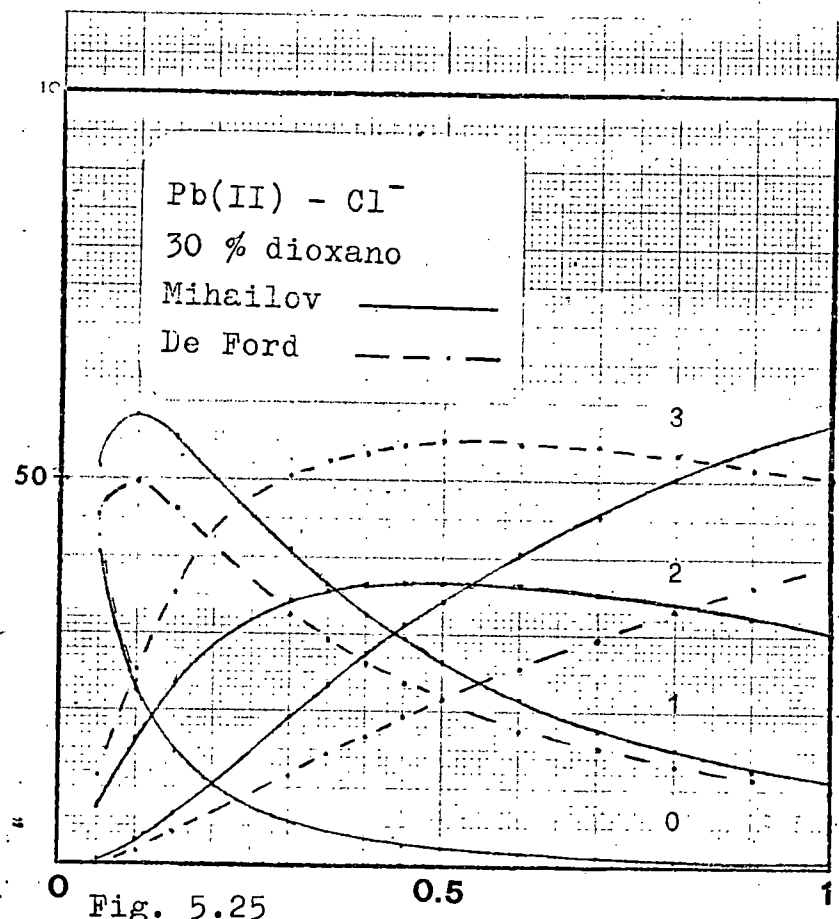


Fig. 5.25

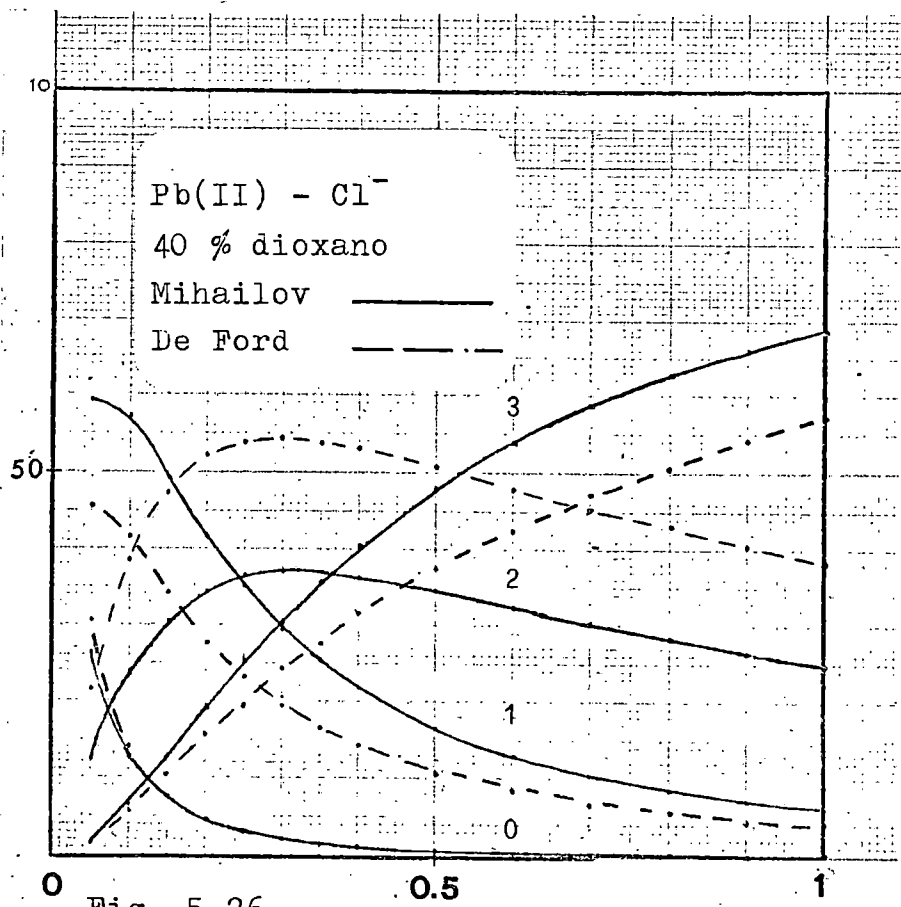


Fig. 5.26

VI. SISTEMA Cd(II)-Cl⁻

6.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El sistema Cd(II)-Cl^- ha sido objeto de numerosos estudios, Sillen (1964) y (1971). En las tablas 6.1 y 6.2 se recogen aquellas referencias bibliográficas que por la afinidad de técnicas o de condiciones experimentales empleadas, juzgamos de mayor interés comparativo.

El único estudio realizado en medios agua-dioxano, Tur'yan (1956), es bastante incompleto, puesto que se limita únicamente al análisis de la especie $[\text{PbCl}]^+$.

6.2 CONDICIONES DE TRABAJO

La concentración de Cd(II) ha sido en todos los casos $0,376\text{mM}$ y la temperatura de la célula $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. La fuerza iónica se ajusta con NaClO_4 a $\mu=1,0$. En la tabla 6.3 figuran las magnitudes capilares.

TABLA 6.3

Sistema $\text{Cd(II)-NaCl-NaClO}_4$ en agua-dioxano

% dioxano	m mg/seg	τ seg
0	1,790	3,03
10	1,817	3,03
20	1,820	3,05
30	1,810	3,04
40	1,825	3,01

TABLA 6.1

Estudios realizados sobre el sistema Cd(II)-Cl⁻ por vía polarográfica.

T ^a	Medio	logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	logβ ₄	logβ ₅	logβ ₆	Referencia
25	var.			0,8	0,2		0	Korshunov (1951)
25	var.	2,19	2,47		"		2,59	Vasilev (1951)
25	3(NaClO ₄)	1,54	2,06	2,46				Eriksson (1953)
25	0 corr.	2,30		Tambien K ₁ en H ₂ O-Dioxano				Tur'yan (1956)
25	EtOH			12,41	en EtOH			Tur'yan (1956)
25	2(NaClO ₄)	1,41	1,92	1,76				Kivalo (1957)
25	0,1(KNO ₃)	1,70						Tur'yan (1957)
25	p% MeOH	1,54(0%)		p% MeOH (0 corr.)				Khotsyanovskii (1958)
		1,96(20%)						
		2,23(45%)						
		3,06(65%)						
25	p% EtOH	2(20%)						Khotsyanovskii (1958)
		2,32(45%)						
180	(Li,K)NO ₃	2,3	3,48	5,08	5,56 en (Li,K)NO ₃			Christie (1960)
		2,95	X unit.					
	HCONH ₂				5,78 en HCONH ₂ (1)			Hsiung (1960)
25	2(LiNO ₃)	1,3	1,6	1,5				Tur'yan (1960)
25	0,01 (LiNO ₃)	1,9						
25	0 corr.	2,1						

25	MeOH	2,1	3,6	5,1	6,1	en MeOH 2 LiNO ₃	
	MeOH	4,0	6,2	8,9		en MeOH 0,01 LiNO ₃	
	MeOH	4,7	7,4	10,1		en MeOH (0 corr.)	
25	97,4%EtOH	2,8	4,7	6,2	6,9	en EtOH (2LiNO ₃)	
		4,4	6,6	9,4		en EtOH (0,01 LiNO ₃)	
		5,5	8,2	11,0		en EtOH (0 corr.)	
25	2NaClO ₄	0,9					Banerjea (1962)
	1,5NaClO ₄	1,06					Tribalat (1963)
240	(K,Na)NO ₃	1,95	240° Cd				
280		1,58	240° pol.		en (K,Na)NO ₃		Delimarkii
		0,74	280° pol.				(1963)
25	3NaClO ₄	1,46	2,24	2,31	1,65		Marple (1965)
	org-H ₂ O	1,53	1,32			para I=0,4M H(ClO ₄) en 80% ProH	Marple (1961)
25	I(LiNO ₃)			1,5		para I=1 a 8 M unid.	Sellers (1965)
40	NH ₄ NO ₃	2,5				en NH ₄ NO ₃ (H ₂ O) ₂	Braunstein
							(1966)
27	4,16NaClO ₄	1,6	2,49	2,91			Marple (1966)
	3,03NaClO ₄	1,49	2,13	2,42			
	0,76	1,46	1,83	1,96			Swinarski (1966)
145	M(NO ₃)(1)	2,19	3,7	4,3		en (Li,Na,K)NO ₃	Inman (1968)

TABLA 6.2

Estudios realizados sobre el sistema Cd(II)-Cl⁻ en medios ClO₄⁻.

Método	T ^a	Medio	log ₁	log ₂	log ₃	log ₄	Referencia
MHg	25	3(NaClO ₄)	1,59	2,23	2,41		Leden (1941)
Sol.	0	3(NaClO ₄)	1,44	2,25	1,88		King (1949)
Sol.	25	3(NaClO ₄)	1,39	2,18	2,39		
Sol.	47,5	3(NaClO ₄)	1,55	2,12	2,46		
Pol.	25	3(NaClO ₄)	1,54	2,06	2,46		Eriksson (1953)
MHg	0	3(NaClO ₄)	1,55	2,18	2,18		Vanderzee (1953)
MHg	25	3(NaClO ₄)	1,54	2,20	2,29		
MHg	45	3(NaClO ₄)	1,54	2,26	2,41		
Sol.	275	LiClO ₄ (1)	1,6				Dube (1959)
Pol.	250	2(NaClO ₄)	1,42	1,92	1,76		Kivalo (1957)
MHg	25	4,5(NaClO ₄)	1,32	2,22	2,31	1,86	Shchukarev(1957)
MHg	25-30	5(NaClO ₄)			2,6(25°C)		
					2,25(50°C)		Fridman (1960)
Pol.	25	2(NaClO ₄)	0,9				Banerjea (1962)
Pol.		1,5(NaClO ₄)	1,06				Tribalat (1962)
MHg	25	3(NaClO ₄)	1,58	2,23	2,35		Mironov (1963)
MHg	15	4(LiClO ₄)	1,77	2,56	3,19	2,54	
MHg	35	4(LiClO ₄)	1,76	2,62	3,21	2,55	
Pol.	25	3(NaClO ₄)	1,46	2,24	2,31	1,65	Marple (1965)
MHg	25	2,5CaClO ₄			3,38		Ben'yash (1964)

-continuación-

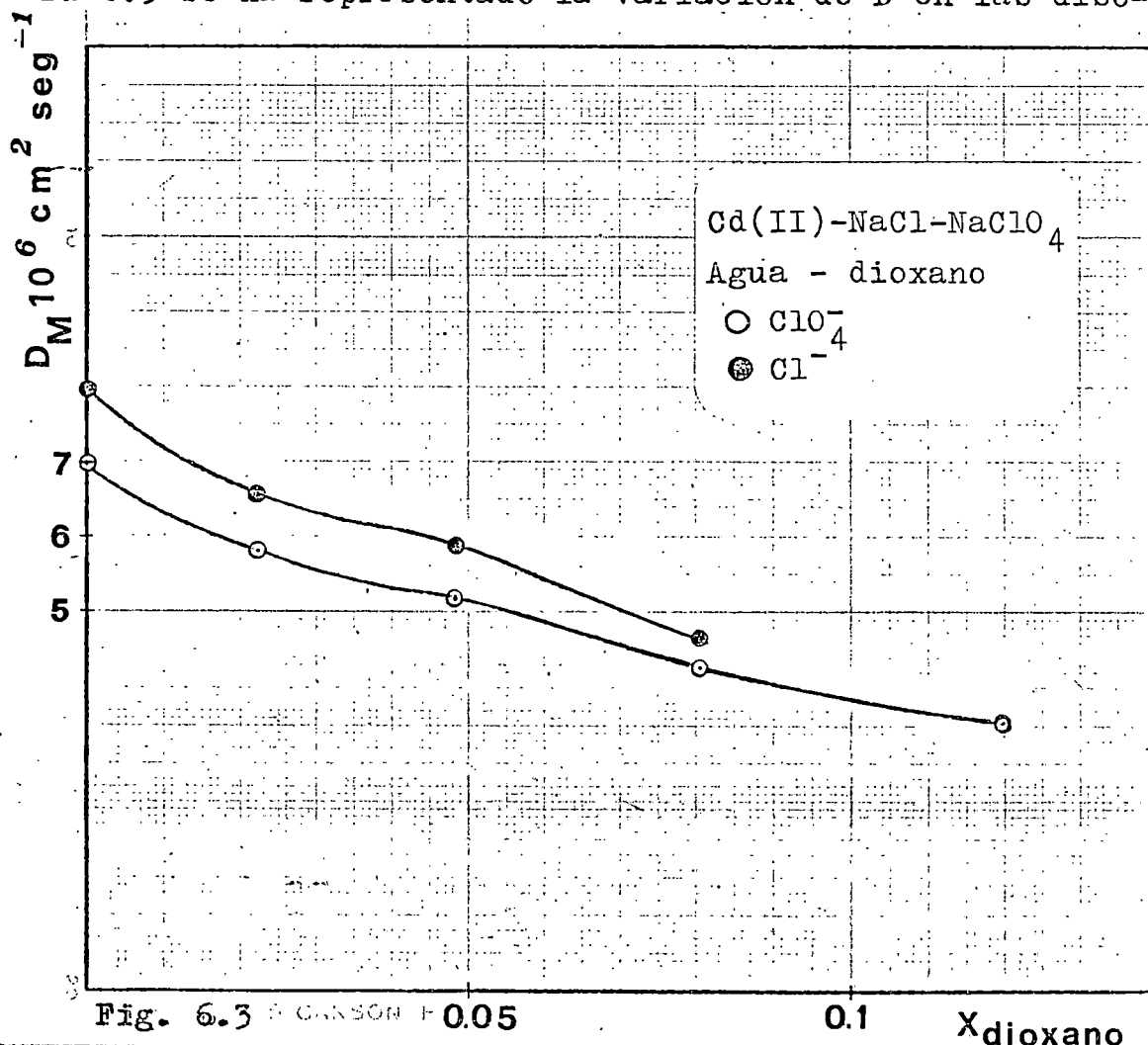
Dis.	30	1(NaClO ₄)	1,2	1,8		Hellwege	(1965)
Cal.	25	3(NaClO ₄)	1,59	3,82	6,24	Garding	(1966)
Pol.	27	3,03(NaClO ₄)	1,49	2,13	2,42	Marple	(1966)
Pol.	27	4,16(NaClO ₄)	1,6	2,49	2,91		
Pol.	27	0,76(NaClO ₄)	1,46	1,83	1,96		
Pob.	25	2(NaClO ₄)	1,36	1,64	1,76	Swinarki	(1966)

6.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Con independencia de la concentración de Cl^- y del contenido en dioxano del medio los polarogramas muestran una definición correcta, no siendo necesaria, por tanto, la adición de supresores de máximos para corregir anomalías en la morfología de la onda. Las figuras 6.1 y 6.2 muestran polarogramas en diversas condiciones operatorias, representativas que ilustran lo expuesto. Sin embargo, en la mezcla con 40% de dioxano, la corriente límite de las curvas i - E , cuando $[\text{Cl}^-] \gg 0,7\text{M}$, no mantiene la pendiente que corresponde a la corriente de carga, definida por extrapolación del pie del polarograma.

6.3.1 Características difusivas.

En las tablas 6.4 a 6.8, se recogen los valores obtenidos para la constante de difusión I_d , coeficiente de difusión D y coeficiente de difusión relativo D_{rel} , en todas las mezclas agua-dioxano estudiadas. En la figura 6.3 se ha representado la variación de D en las diso-



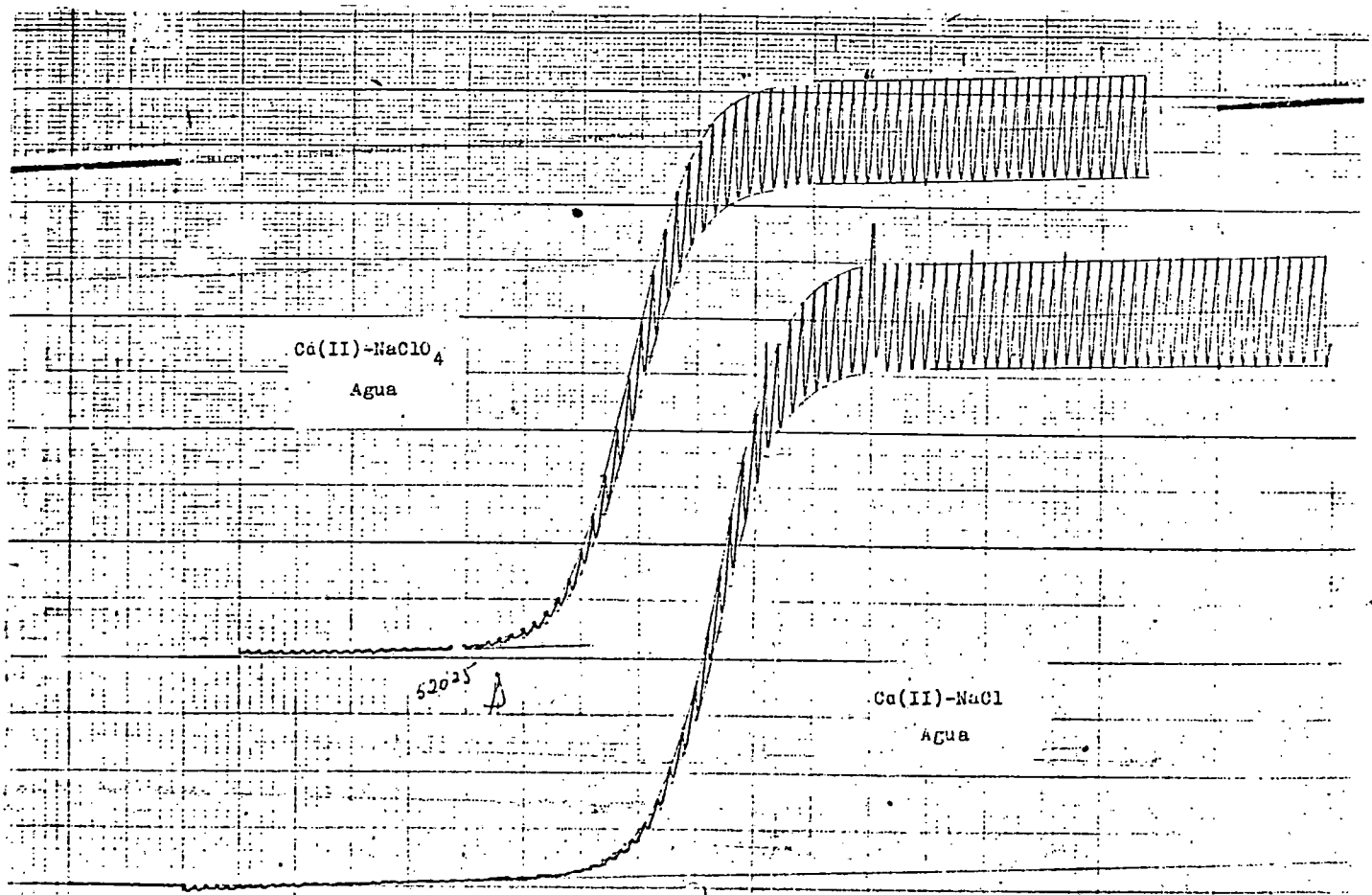


Fig. 6.1

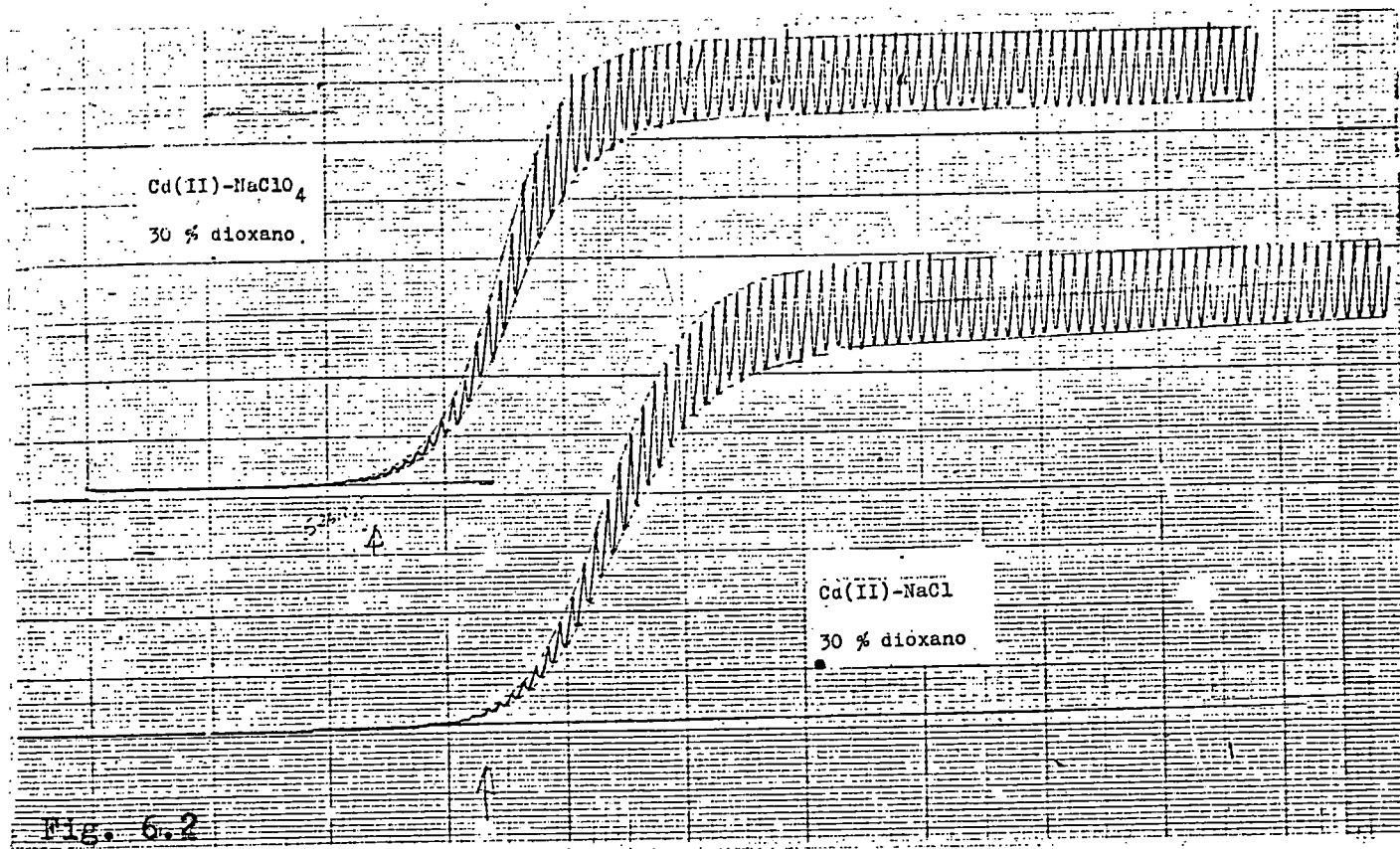


TABLA 6.4

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

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	3,38	6,98	1,00
0,05	3,43	7,16	1,03
0,10	3,43	7,16	1,03
0,15	3,45	7,25	1,04
0,20	3,49	7,44	1,07
0,25	3,51	7,50	1,07
0,30	3,54	7,61	1,09
0,35	3,52	7,53	1,08
0,40	3,53	7,60	1,09
0,45	3,55	7,66	1,10
0,50	3,60	7,89	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 6.5

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

[Cl ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	3,07	5,80	1,00
0,05	3,10	5,94	1,02
0,10	3,14	6,06	1,05
0,15	3,16	6,15	1,06
0,20	3,13	6,02	1,04
0,25	3,16	6,13	1,06
0,30	3,17	6,19	1,07
0,35	3,18	6,24	1,08
0,40	3,21	6,35	1,10
0,45	3,27	6,57	1,13
0,50	3,23	6,41	1,10
0,60	3,24	6,45	1,11
0,70	3,26	6,53	1,13
0,80	3,24	6,46	1,11
0,90	3,29	6,63	1,14
1,00	3,27	6,55	1,13

TABLA 6.6

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

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	2,88	5,16	1,00
0,05	2,93	5,32	1,03
0,10	2,99	5,53	1,07
0,15	3,00	5,56	1,08
0,20	3,01	5,58	1,08
0,25	3,05	5,75	1,11
0,30	3,05	5,74	1,11
0,35	3,05	5,73	1,11
0,40	3,06	5,78	1,12
0,45	3,07	5,81	1,13
0,50	3,08	5,86	1,14
0,60	3,06	5,76	1,12
0,70	3,08	5,83	1,13
0,80	3,02	5,64	1,09
0,90	3,05	5,75	1,11
1,00	3,08	5,84	1,13

TABLA 6.7

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

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	2,61	4,25	1,00
0,05	2,70	4,54	1,07
0,10	2,73	4,64	1,09
0,15	2,75	4,72	1,11
0,20	2,74	4,67	1,10
0,25	2,71	4,59	1,08
0,30	2,79	4,84	1,14
0,35	2,81	4,89	1,15
0,40	2,81	4,95	1,17
0,45	2,81	4,89	1,15
0,50	2,80	4,86	1,14
0,60	2,80	4,86	1,14
0,70	2,80	4,88	1,15
0,80	2,79	4,84	1,14
0,90	2,77	4,78	1,13
1,00	2,74	4,67	1,10

TABLA 6.8

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

$[Cl^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	2,36	3,51	1,00
0,05	2,41	3,65	1,04
0,10	2,44	3,74	1,07
0,15	2,46	3,80	1,08
0,20	2,49	3,88	1,11
0,25	2,51	3,96	1,13
0,30	2,51	3,95	1,13
0,35	2,50	3,91	1,11
0,40	2,52	3,97	1,13
0,45	2,51	3,96	1,13
0,50	2,53	4,00	1,14
0,60	2,51	3,94	1,12
0,70	2,43	3,70	1,05

ciones de NaClO_4 1M y de NaCl 1M, observandose que disminuye con X_{diox} de forma muy similar, si bien la movilidad iónica es superior en NaCl 1M.

Los valores del parámetro adimensional $(D\eta)_{\text{rel}}$ se han representado en la figura 6.4. Las elevadas desviaciones positivas en NaCl han de atribuirse principalmente a la mayor movilidad de la especie coordinada Cd(II)-Cl^- respecto a la del acuo-complejo $[\text{Cd(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$.

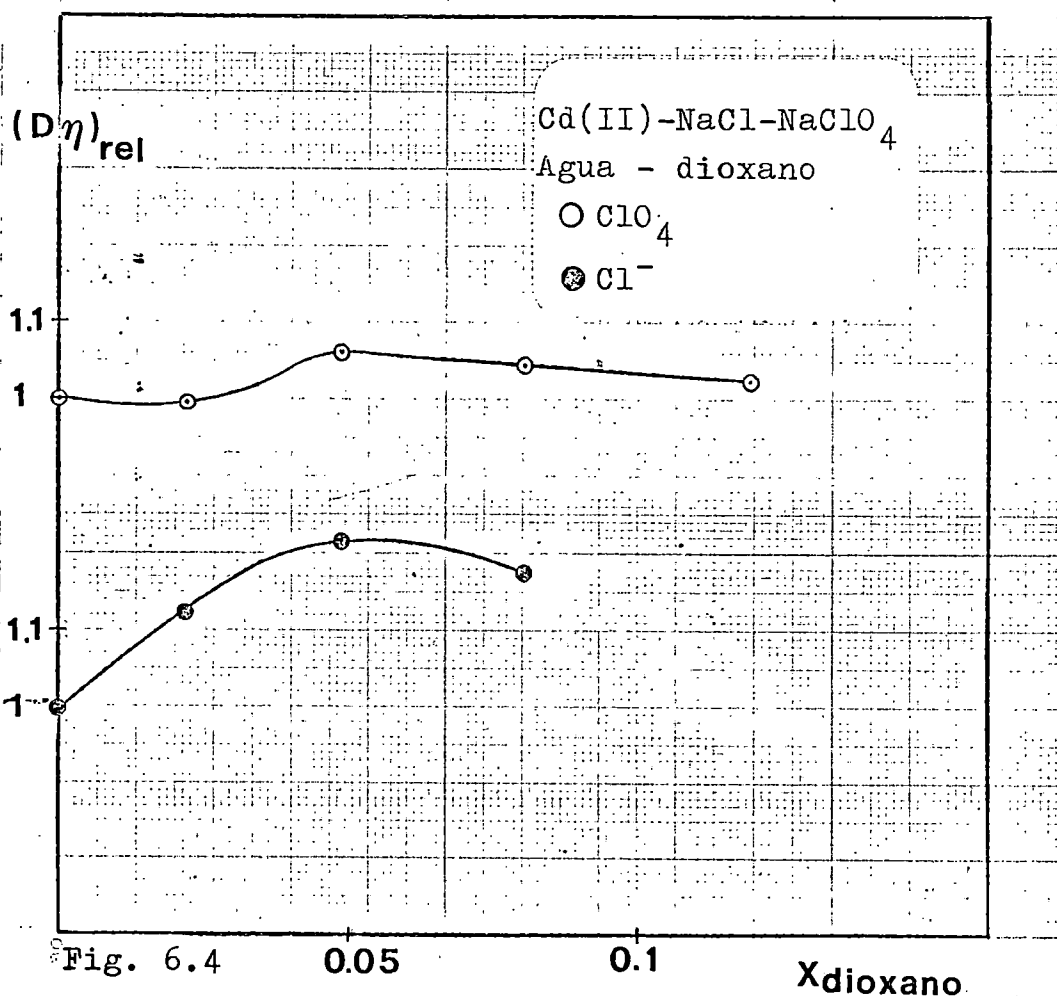


Fig. 6.4

En la figura 6.5 se muestra la dependencia D_{rel} vs. $[\text{Cl}^-]$. Es de destacar el aumento rápido del coeficiente de difusión relativo con las primeras adiciones de ligando y su posterior estabilización a $[\text{Cl}^-] \gtrsim 0,4\text{M}$ lo que indica la evolución de los iones $\text{Cd(II)}_{\text{aq}}$ a formas coordinadas con Cl^- y características de volumen y movilidad

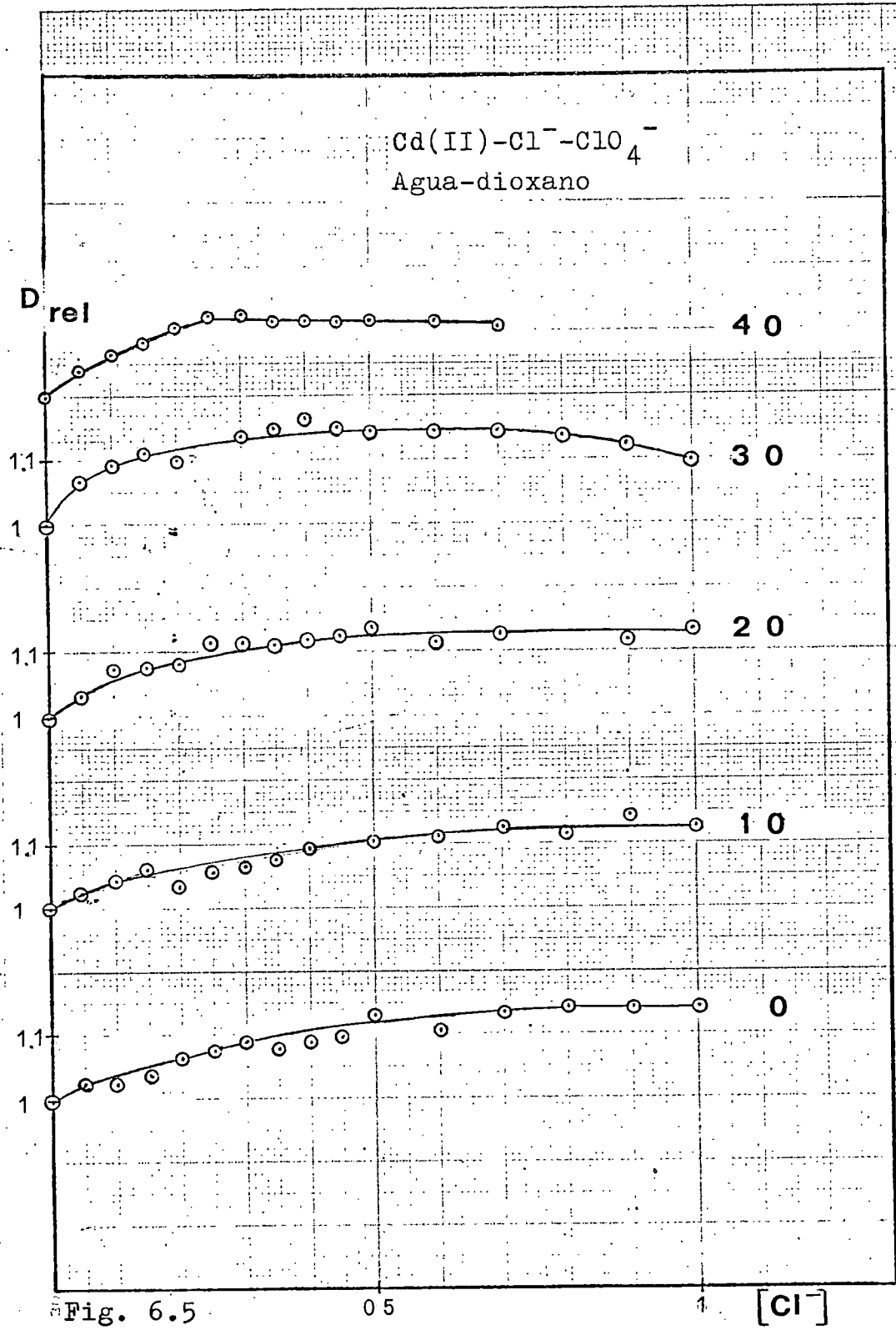


TABLA 6.9

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

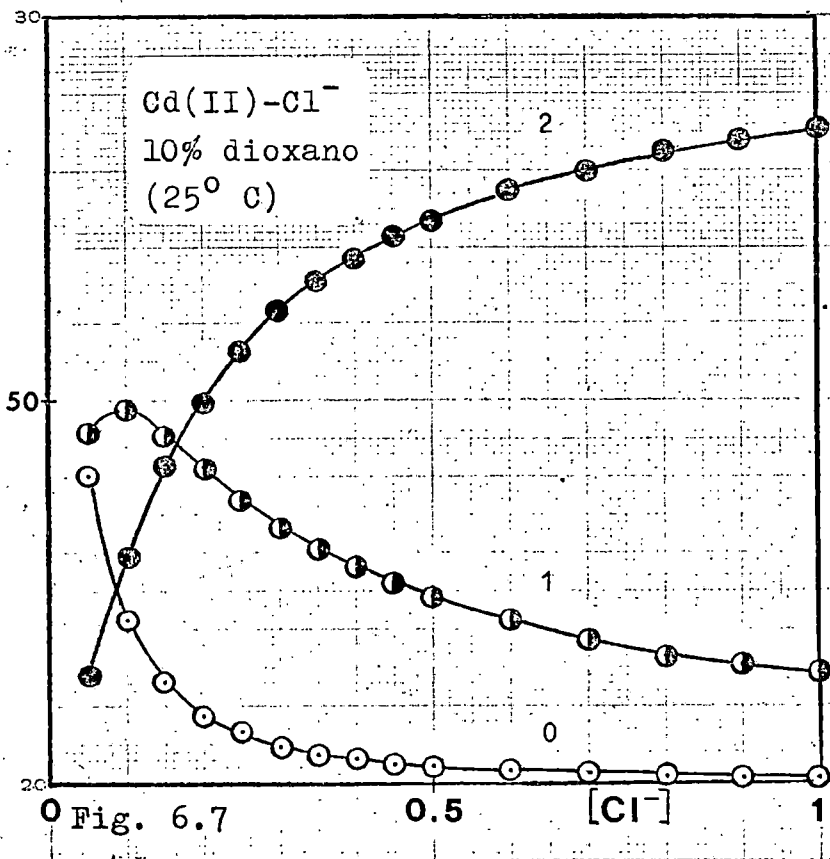
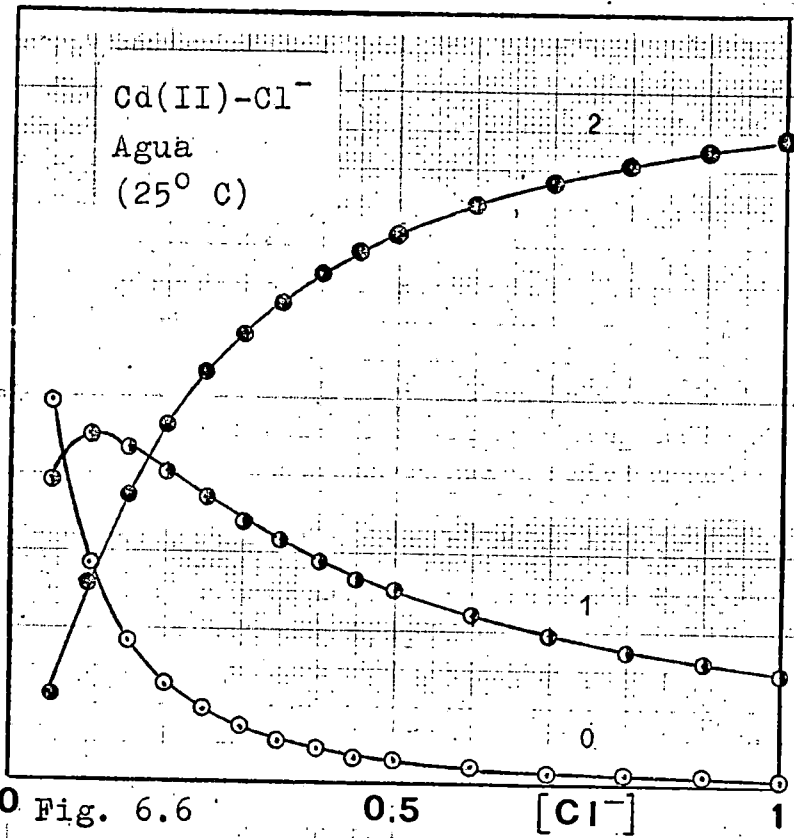
% Dioxano	$D_M \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)	η (cp)	$(D.\eta)_{rel.}$
0	7,98	0,8630	1,00
10	6,55	1,182	1,12
20	5,84	1,436	1,22
30	4,67	1,729	1,17
40	3,39	2,044	1,01

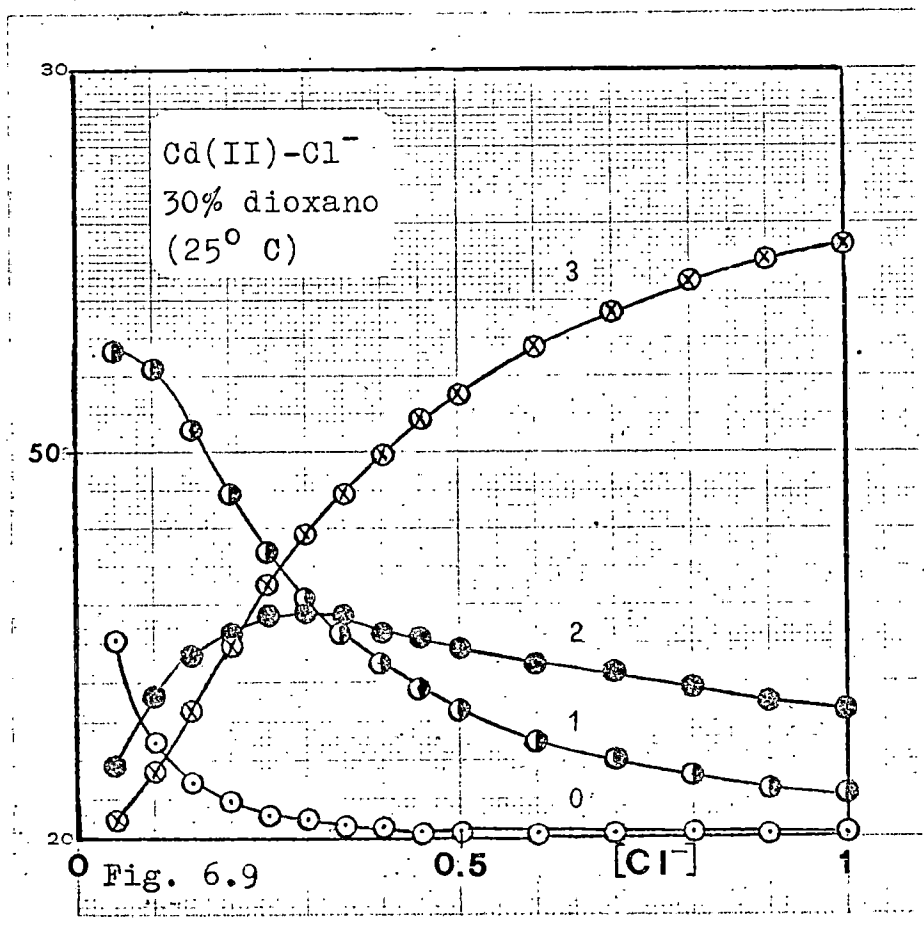
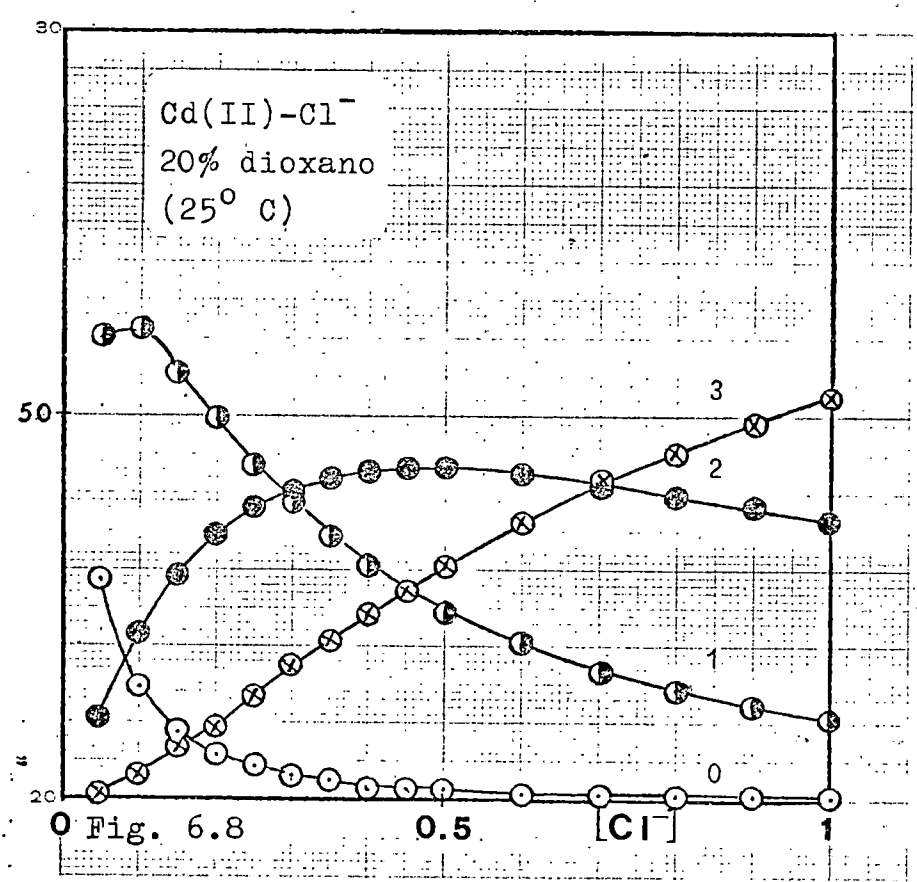
muy parecidas en todas las especies coordinadas Cd-Cl_i. Este hecho queda confirmado por la pequeña variación de $D_{rel.}$ al cambiar el contenido de dioxano, con independencia de las especies coordinadas presentes en el medio y de su distribución porcentual, figura 6.6 a 6.10. Podemos concluir también la ausencia de efectos estructurales y significativos en estas disoluciones.

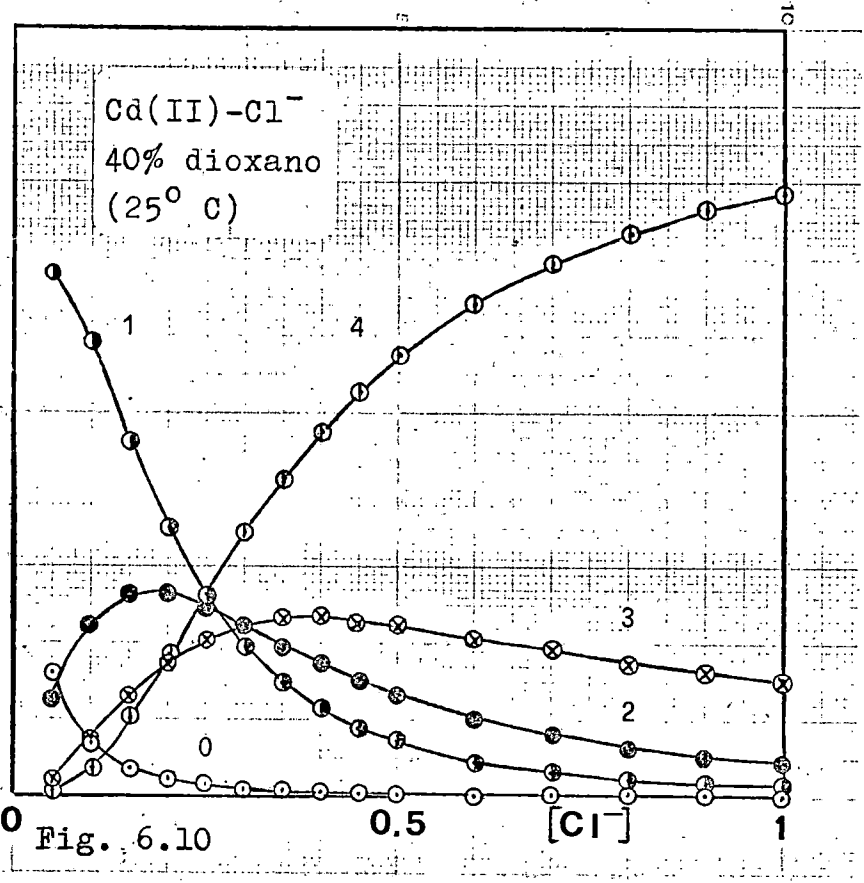
6.3.2 Equilibrios de especies coordinadas.

El análisis logarítmico de las curvas i-E pone de manifiesto que la descarga transcurre a través de un proceso bieletrónico. La desviación de la reversibilidad aumenta con el contenido de dioxano y Cl⁻, siendo muy significativas en las mezclas con 30% y 40%.

La pendiente límite de las representaciones $E_{1/2}^R$ vs. $\log [Cl^-]$, figura 6.11, confirma la existencia en todos los medios de varias especies coordinadas, en equilibrio







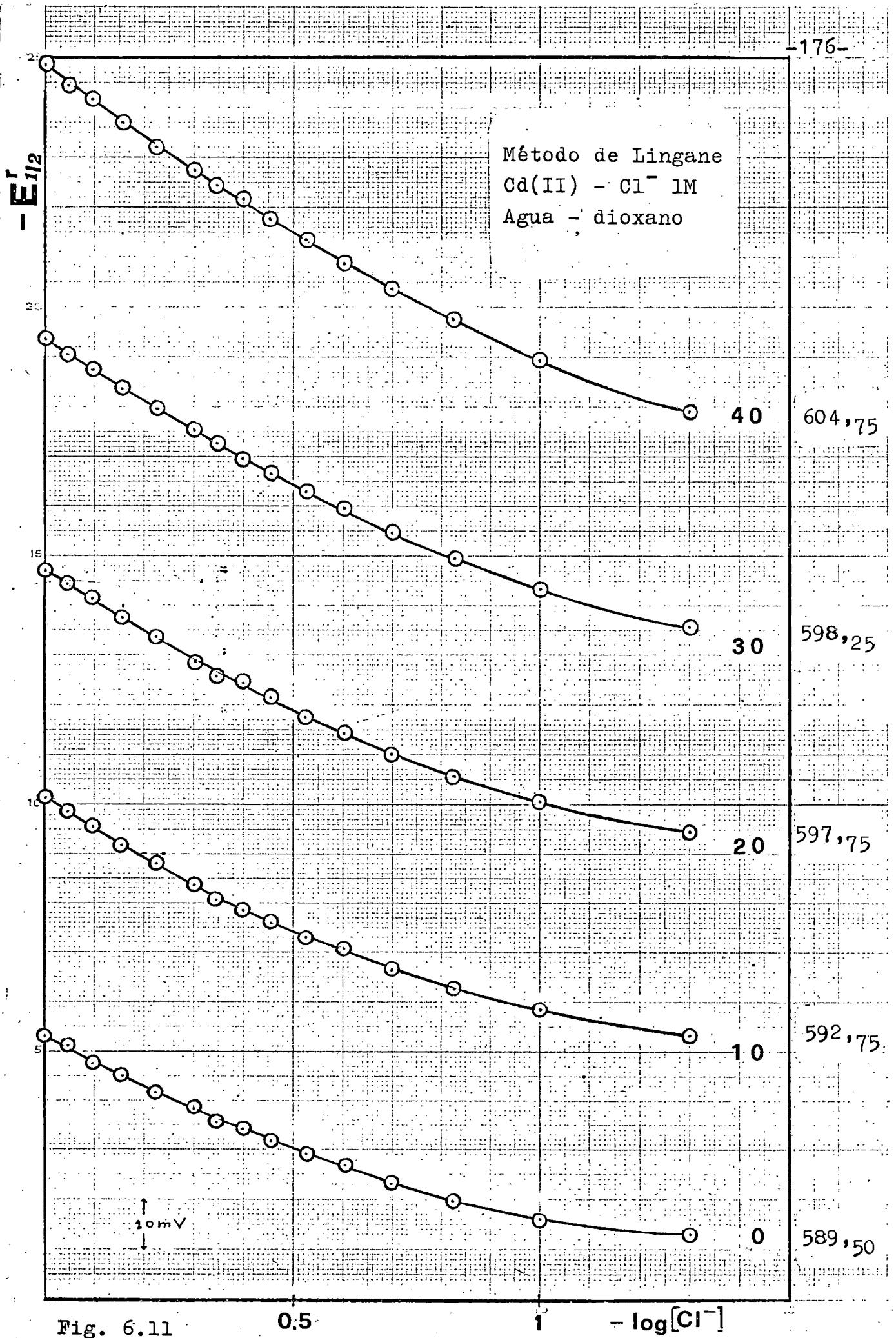


Fig. 6.11

0.5

1

- log[Cl⁻]

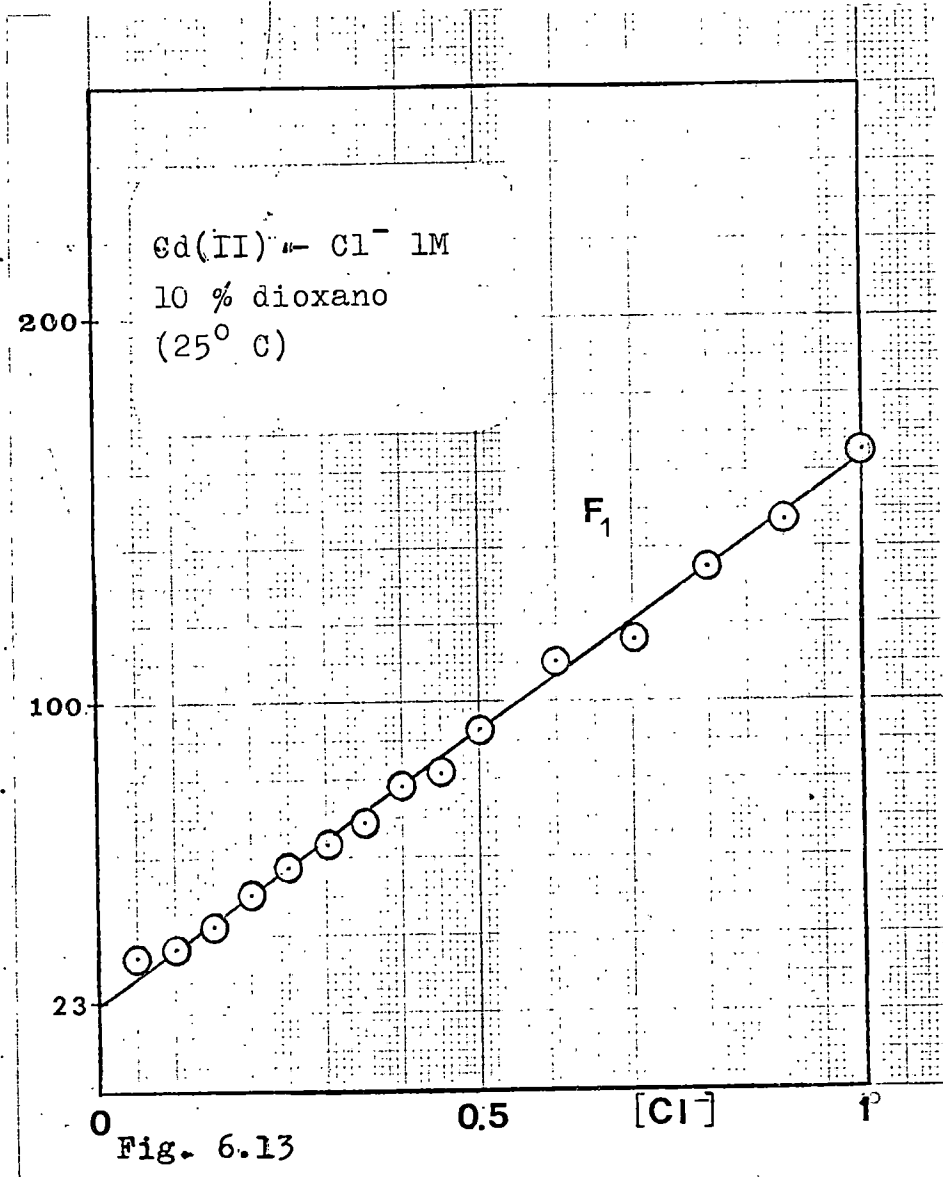
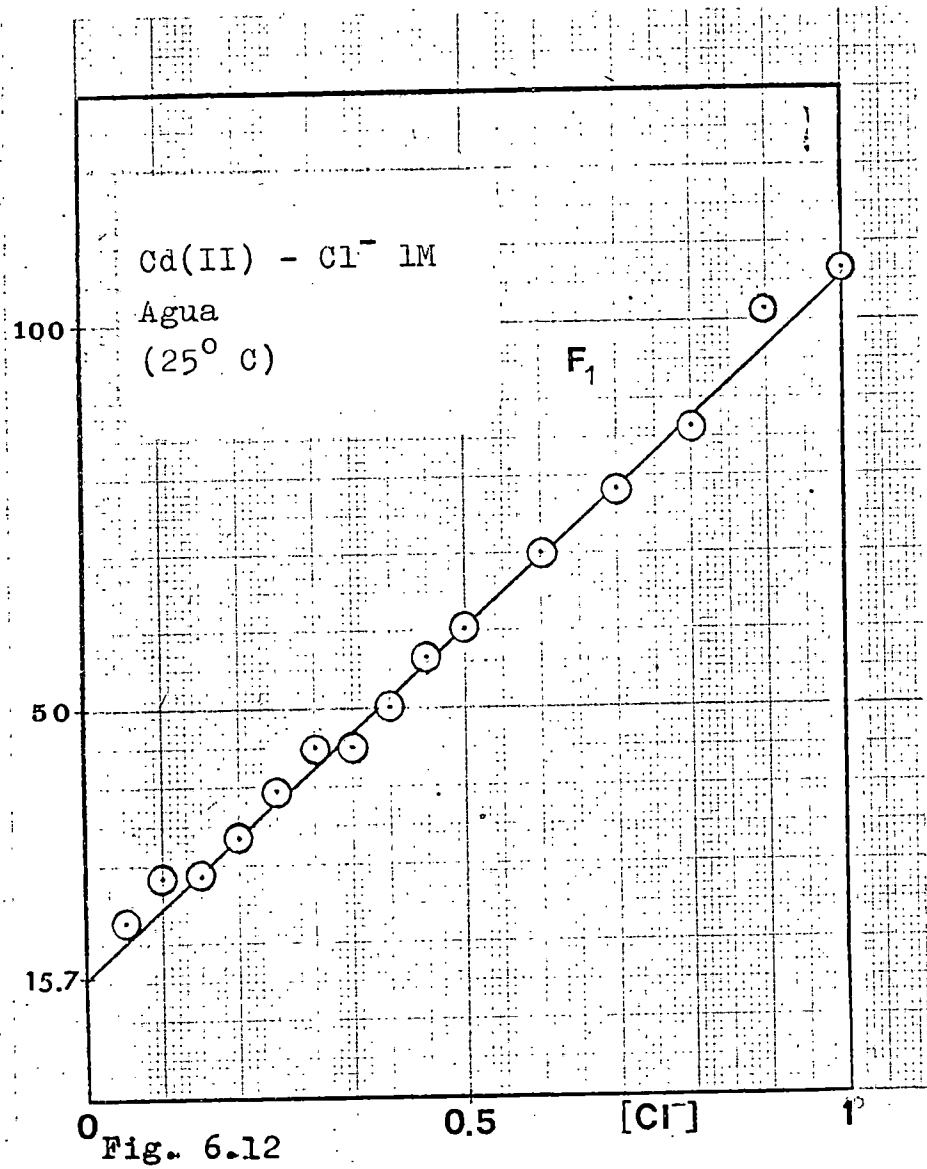
móvil entre sí y con el acuación. Para determinar la naturaleza de estas especies presentes en cada medio y sus constantes de estabilidad se ha aplicado el método de De Ford y Hume, como muestran las figuras 6.12 a 6.16 y se resume en las tablas 6.10 a 6.14. Puede observarse que mientras en agua y con 10% de dioxano sólo son detectables las especies con 1 y 2 ligandos, en los medios 20% y 30% se estabiliza además la especie $[\text{Cd}(\text{Cl})_3]^-$ y en la mezcla con 40% es evidente la presencia en el equilibrio de la forma tetracoordinada $[\text{Cd}(\text{Cl})_4]^{2-}$.

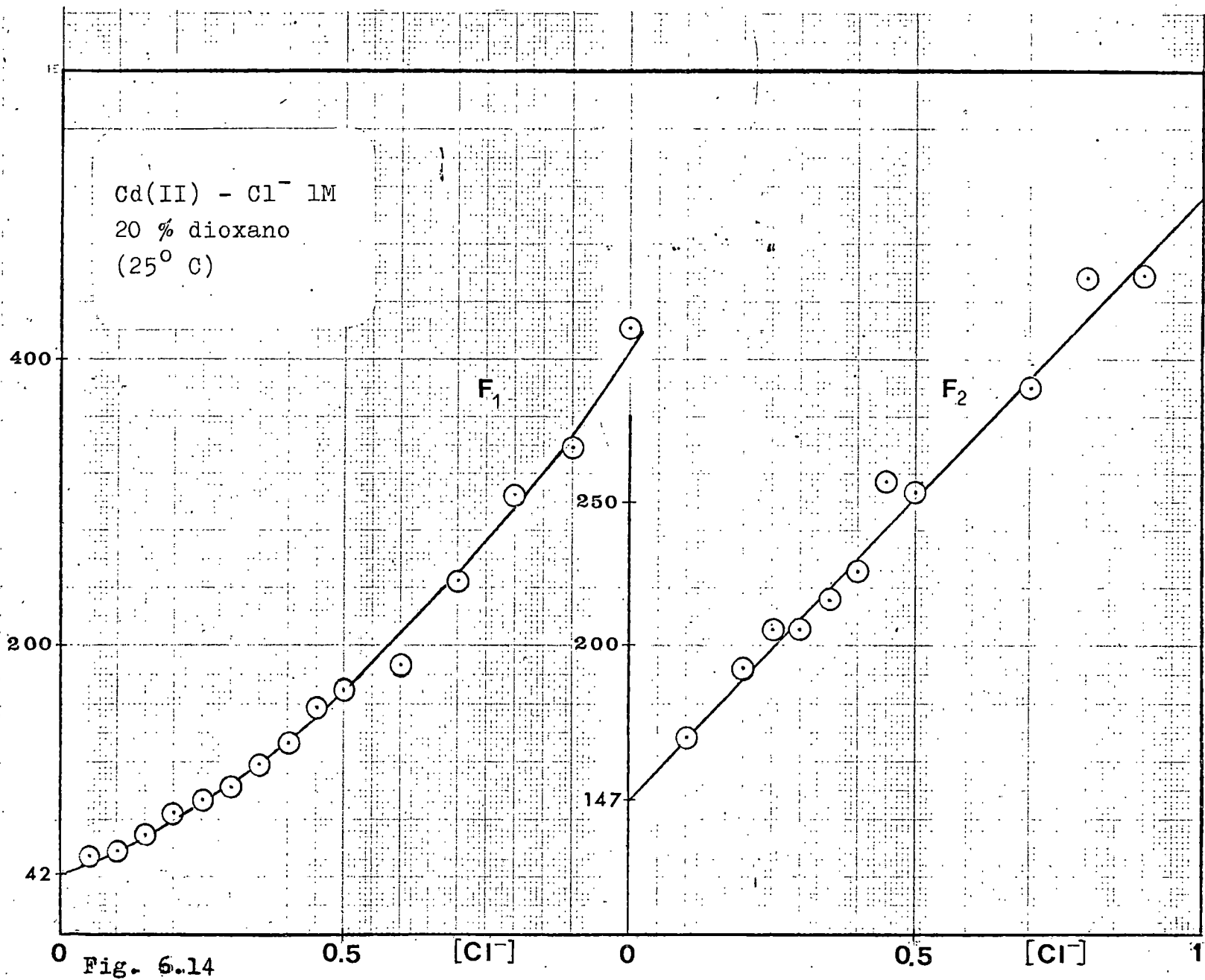
Los valores obtenidos para las constantes de estabilidad globales β_i , se resumen en la tabla 6.15. Puede señalarse por su importancia en el apreciable aumento en la estabilidad de los complejos, que ejerce, el porcentaje de codisolvente.

Como se observa en la figura 6.17, este sistema no satisface, en general, en los medios agua-dioxano, la teoría de Tur'yan.

En la tabla 6.16 se relacionan los valores de las constantes de estabilidad sucesivas, K_i . La relación $K_i > K_{i+1}$ no se sigue en las mezclas con 30% y 40% de dioxano; la frecuencia con que se producen estas alteraciones en medios mixtos acu-orgánicos indica que los parámetros físicos macroscópicos (constante dieléctrica, etc.) no son los únicos factores condicionantes de estos equilibrios siendo evidente la gran influencia de la naturaleza del codisolvente así como de su estructura en el proceso de coordinación. Este hecho se vé confirmado por las amplias variaciones de los valores de $K_i/K_{(i+1)}$.

La distribución porcentual de las especies en función de la concentración de ligando está representada en las figuras 6.6 a 6.10. Al aumentar la concentración de Cl^- el equilibrio se desplaza en el sentido de una mayor participación de las especies con mayor número de ligandos.





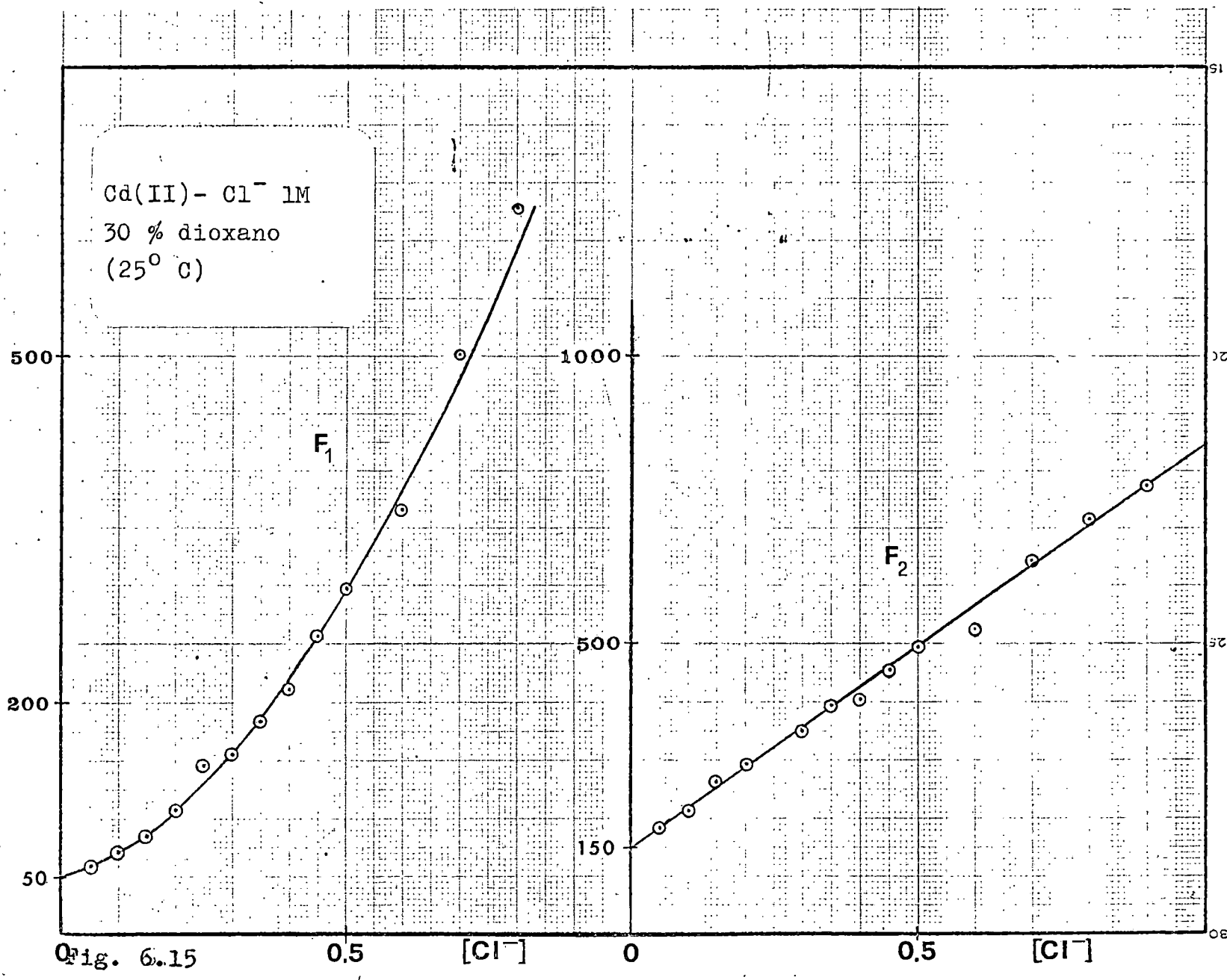


Fig. 6.15

Cd(II) - Cl⁻ 1M
40 % dioxano
(25° C)

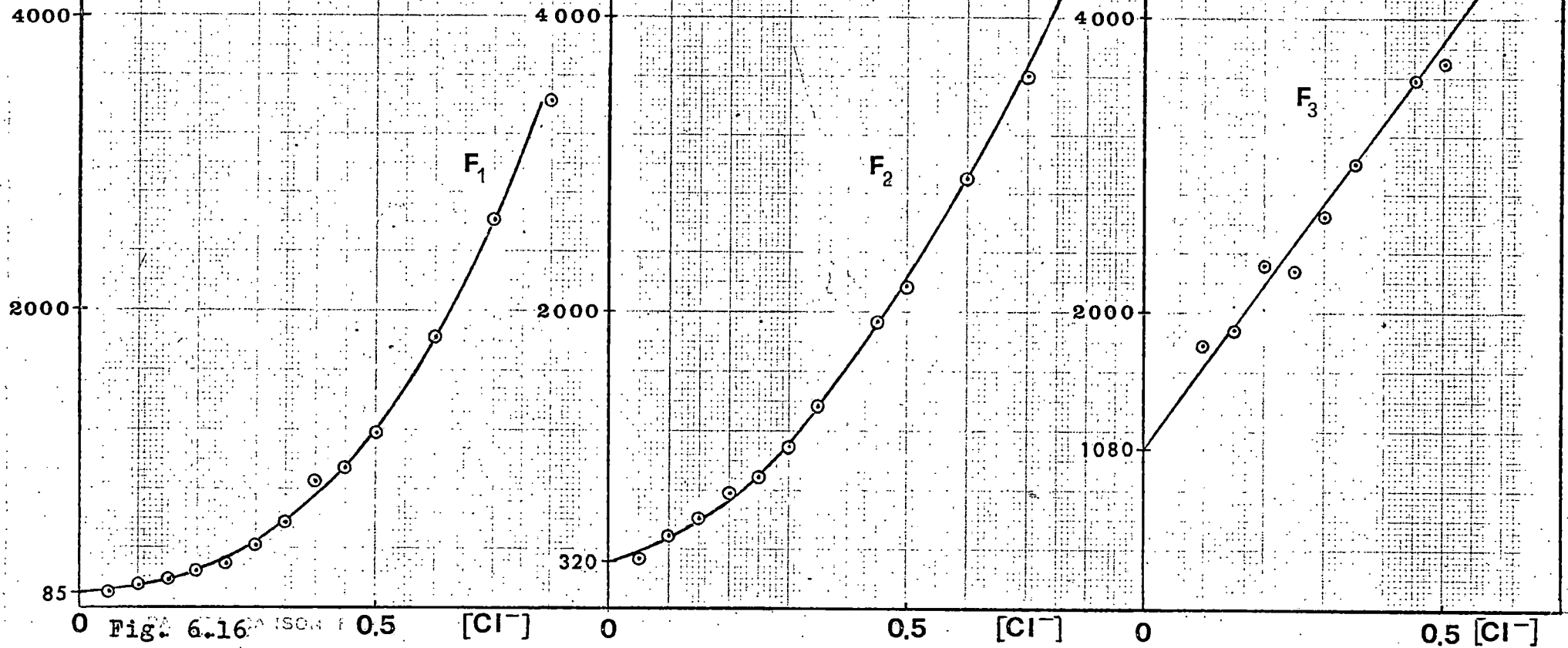


Fig. 6.16

TABLA 6.10

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en medio acuoso. Método de DeFord y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^F (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁
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	112,3	5,3300	28,867
0,20	606	113,8	7,7625	33,813
0,25	610,5	114,3	10,971	39,883
0,30	614,25	115,2	14,575	45,250
0,35	615,75	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	624,75	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

TABLA 6.11

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en 10% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁
0,00	579,75	102,5		
0,05	592,75	103,8	2,7166	34,332
0,10	599,75	104,9	4,6356	36,356
0,15	605,75	105,7	7,3392	42,262
0,20	611	104,5	11,171	50,856
0,25	615,25	105,5	15,404	57,618
0,30	618,75	106,1	20,115	63,715
0,35	621,5	106,5	24,823	68,065
0,40	625	107,9	32,294	78,234
0,45	627,25	109,5	37,773	81,717
0,50	630	108,1	47,396	92,791
0,60	634,5	108,4	67,092	110,15
0,70	637,25	109,1	82,574	116,53
0,80	640,75	108,5	109,04	135,04
0,90	643,5	110	133,22	146,91
1,00,	646,25	109,3	166,08	165,08

TABLA 6.12

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en 20% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	580,5	94			
0,05	597,75	95,6	3,7658	55,315	266,31
0,10	605,75	97,5	6,8829	58,829	168,29
0,15	612,5	97,8	11,605	70,699	191,31
0,20	617,5	98	17,092	80,459	192,30
0,25	622,25	99,5	24,366	93,463	205,85
0,30	625,75	99,4	32,029	103,43	204,77
0,35	629,25	99,3	42,102	117,44	215,53
0,40	632,5	99,8	53,951	132,38	225,95
0,45	636,25	100,1	72,024	157,83	257,40
0,50	638,5	100,5	85,470	168,94	253,88
0,60	642	99,6	113,25	187,09	241,81
0,70	647,5	100,3	172,56	245,09	190,13
0,80	651,75	98,5	244,62	304,53	328,16
0,90	654,75	99,5	305,87	338,74	329,71
1,00	659	100,3	422,41	421,41	379,41

TABLA 6.13

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en 30% de Dioxano. Método de DeFord y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d (div)	F ₀	F ₁	F ₂
0,00	580	85,1			
0,05	598,25	88,1	3,9674	59,348	186,97
0,10	607,5	89,1	8,1239	71,239	212,39
0,15	615	89,8	14,452	89,679	264,53
0,20	620,75	89,4	22,712	108,56	292,80
0,25	627	88,5	37,321	145,28	381,13
0,30	630,5	91,2	47,558	155,19	350,65
0,35	635	91,6	67,214	189,18	397,67
0,40	638,25	92,2	86,001	212,50	406,21
0,45	642	91,6	115,91	255,35	456,34
0,50	645,25	91,3	149,77	297,53	495,07
0,60	650,25	91,3	221,03	366,72	525,87
0,70	656,25	91,5	351,84	501,21	644,58
0,80	660,75	91,1	501,64	625,79	719,74
0,90	664,5	90,5	676,14	750,16	777,95
1,00	667	89,4	831,51	830,51	780,51

TABLA 6.14

Análisis del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en 40% de dioxano. Método de De Ford y Hume.

[Cl ⁻]	-E _{1/2} ^F (mV)	I _d	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
0,00	581,25	78,1		"		
0,05	604,75	79,7	6,1049	102,10	341,94	438,8
0,10	616	80,6	14,492	134,92	499,23	1792,3
0,15	624,25	81,3	27,308	175,39	602,59	1883,9
0,20	632	82,2	49,377	241,88	784,42	2322,1
0,25	638	83,1	77,919	307,67	890,70	2282,8
0,30	644,25	83	126,90	419,67	1115,60	2651,9
0,35	650	82,5	199,75	567,85	1379,6	3027,3
0,40	657,25	83,2	348,27	868,18	1957,9	4094,9
0,45	660	83,1	431,93	957,62	1939,2	3598,1
0,50	664	83,5	586,89	1171,8	2173,6	3707,1
0,60	672	82,9	1101,9	1834,9	2916,5	4327,4
0,70	678,5	82,9	1827,7	2609,6	3606,5	4695,0
0,80	683,75	82,9	2750,4	3436,7	4189,7	4837,1
0,90	692,25	82,9	5330,4	5921,5	6485,0	6850,1
1,00	698,75	82,9	8841,2	8840,2	8755,2	8435,2

TABLA 6.15

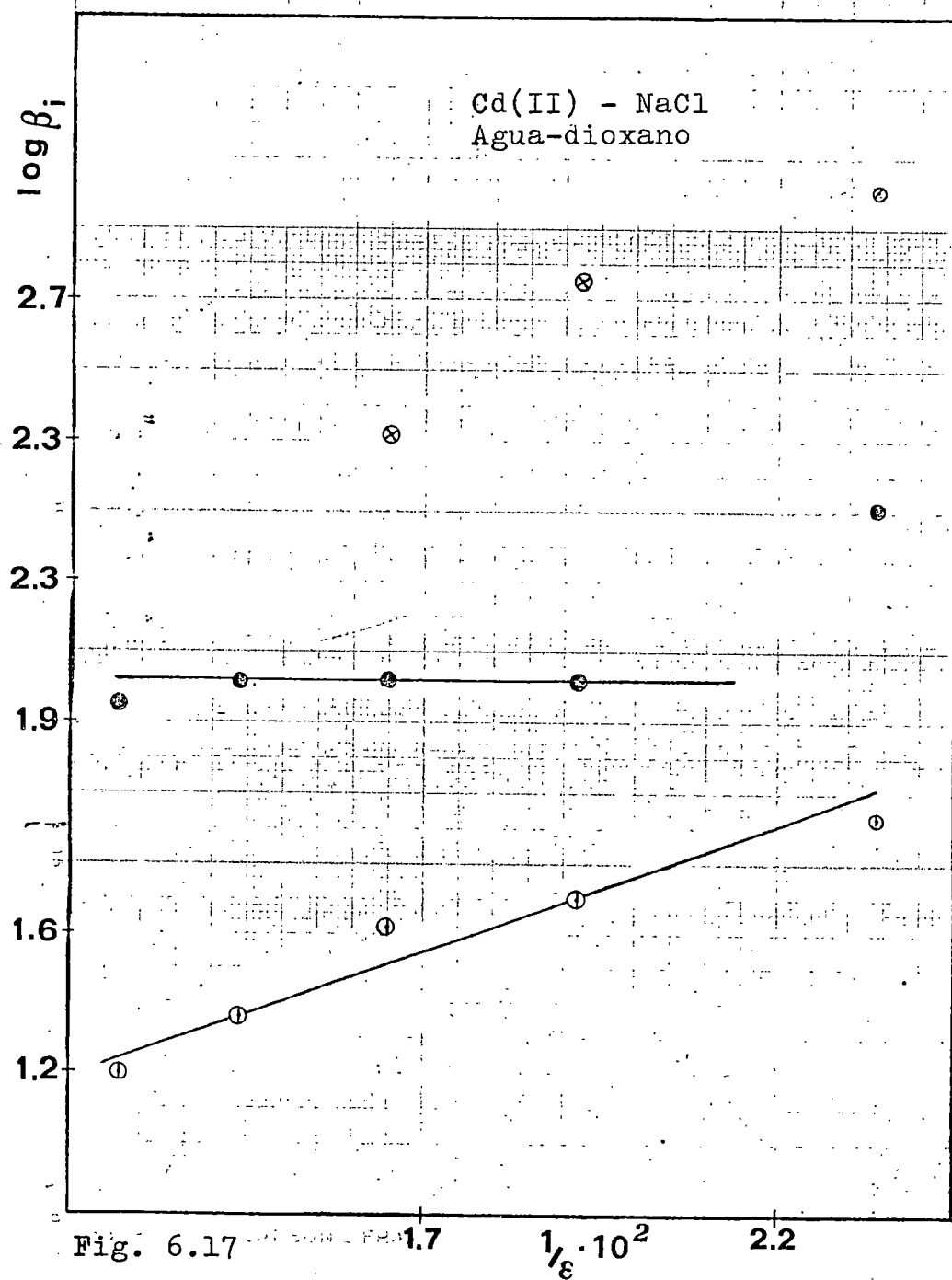
Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en medios agua-dioxano. T^a:25°C.

% Dioxano	β_1	β_2	β_3	β_4
0	15,7	90	-	-
10	23	140	-	-
20	42	147	209	-
30	50	150	700	-
40	85	320	1080	5540

TABLA 6.16

Constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en medios agua-dioxano. T^a:25°C.

% Dioxano	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
0	15,7	5,73	-	-
10	23	6,09	-	-
20	42	3,50	1,42	-
30	50	3,00	4,67	-
40	85	3,76	3,38	5,13



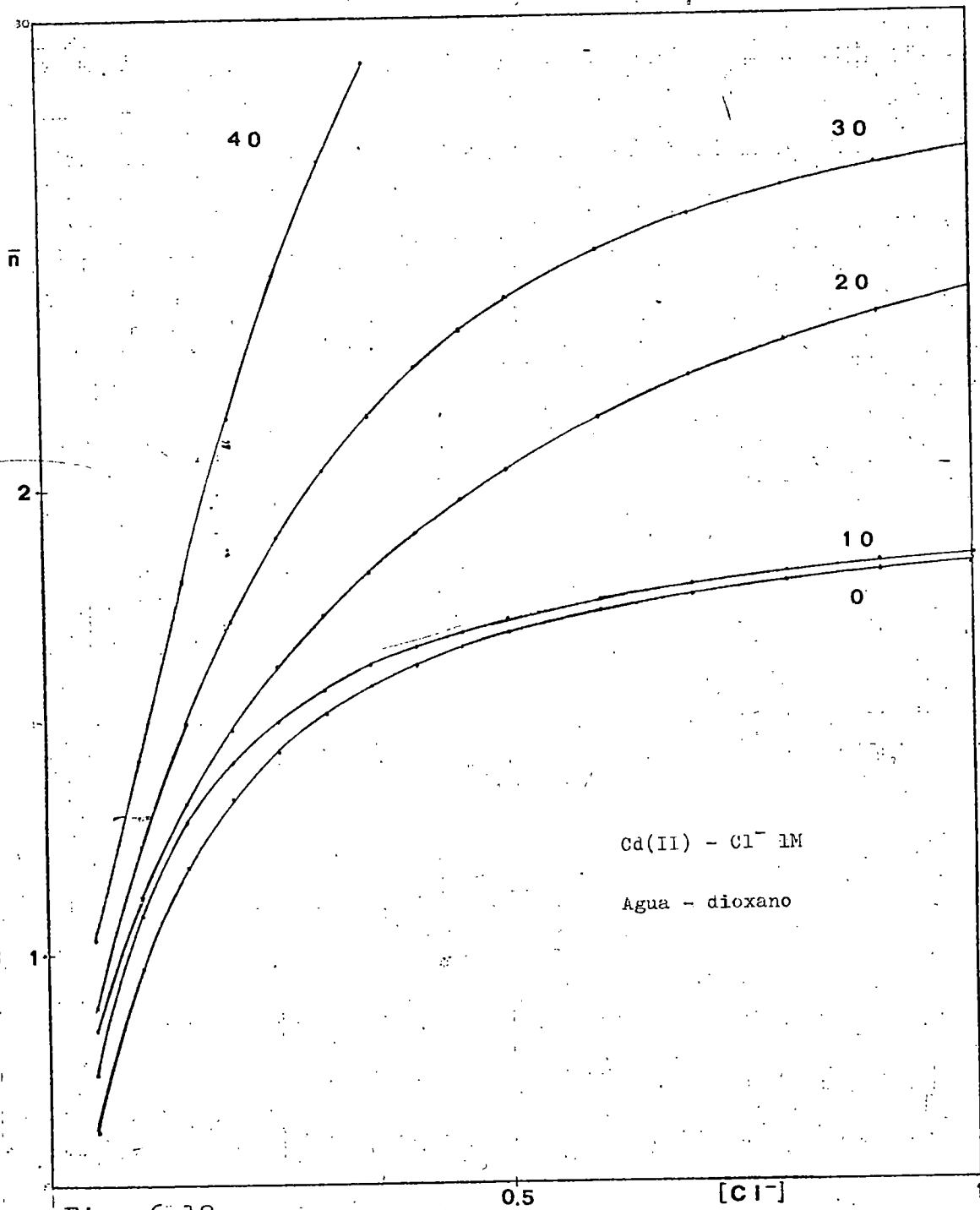
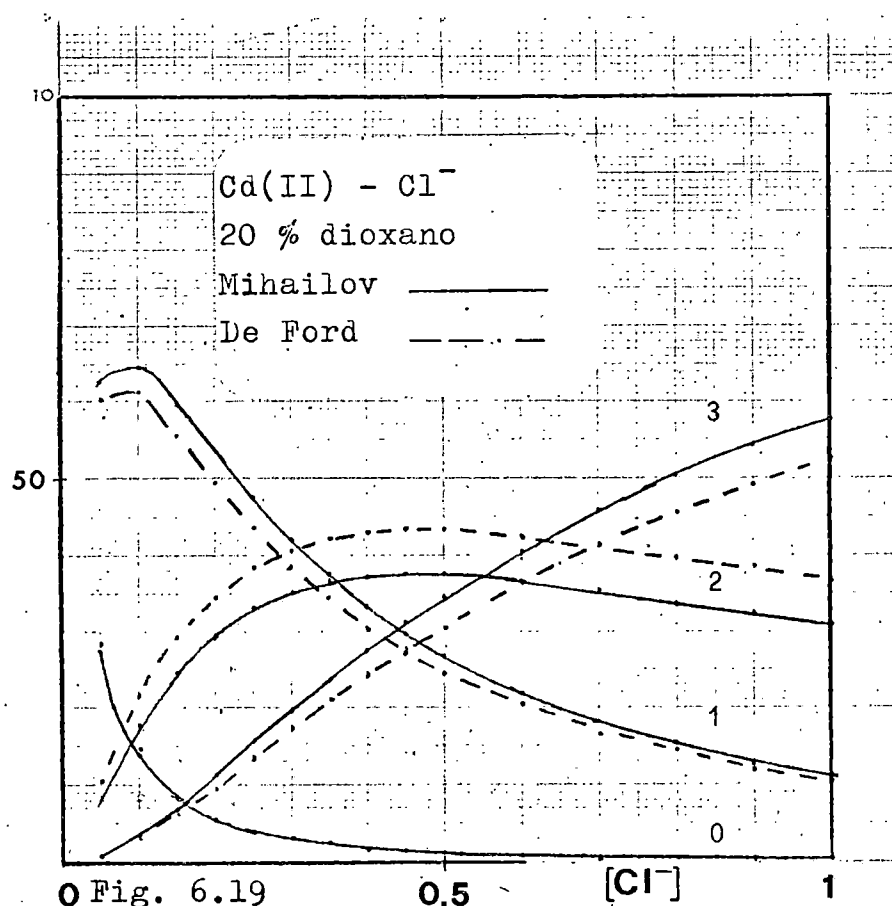


Fig. 6.18

Es interesante, comprobar la creciente participación relativa del complejo $[CdCl]^+$ respecto al $[Cd(Cl)_2]^+$ con el contenido en dioxano del disolvente, relacionado con el incremento de K_1/K_2 .

Para conocer la tendencia del Cd(II) a coordinarse con iones Cl^- en la gráfica 6.18, puede seguirse el número medio de ligandos, \bar{n} , vs. $[Cl^-]$; de ella se deduce que la estabilidad del sistema Cd(II)- Cl^- aumenta con el porcentaje de dioxano.

Se han determinado los valores de las constantes de estabilidad globales y sucesivas previstas por la correlación de Mihailov (1974), que se comparan en las tablas 6.17 y 6.18 con las obtenidas haciendo uso del método de De Ford y Hume. En las figuras 6.19 a 6.21 se compara las distribuciones porcentuales correspondientes. En general, las discrepancia aumentan con el contenido en dioxano del medio.



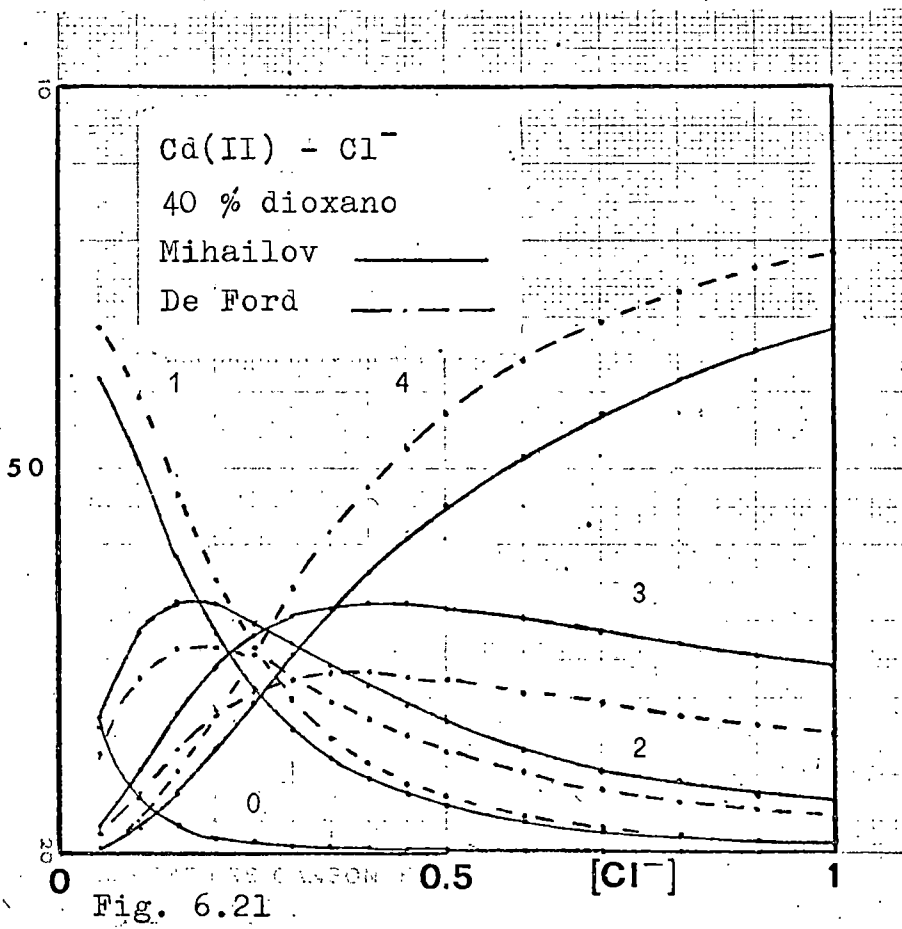
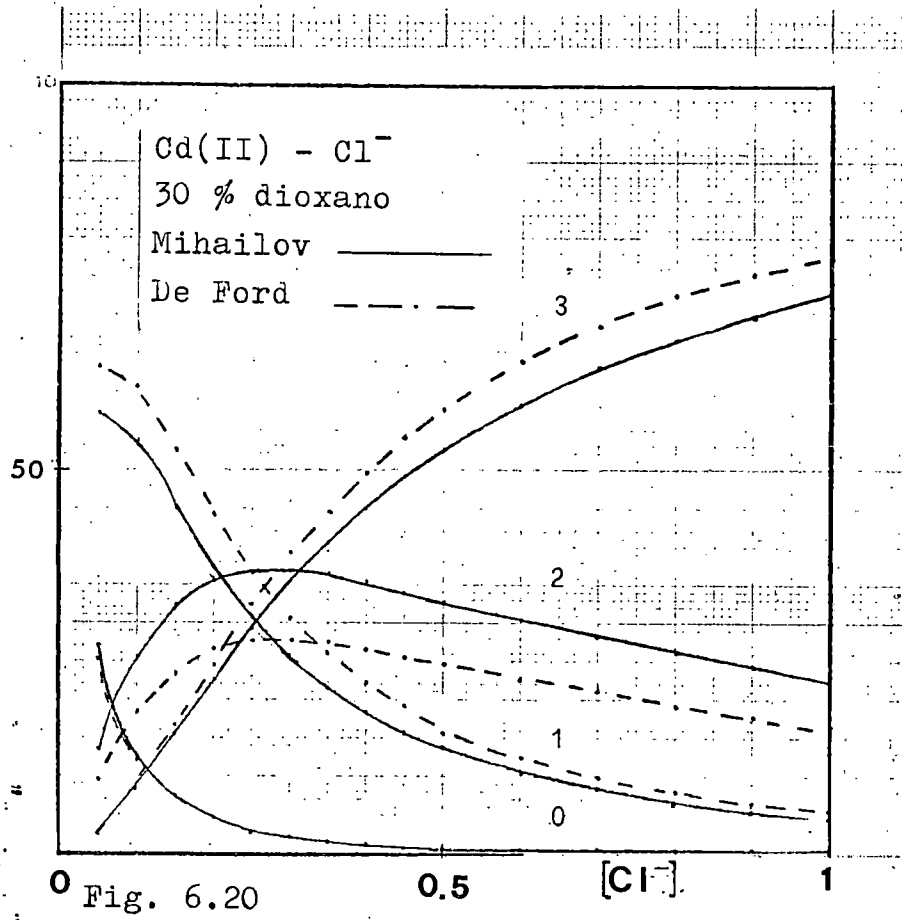


TABLA 6.17

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en medios agua-dioxano, por los métodos de De Ford y Hume.

%	β_1		β_2		β_3		β_4	
	De Ford	Mihailov	De Ford	Mihailov	De Ford	Mihailov	De Ford	Mihailov
0	15,7	-	90	-	-	-	-	-
10	23	-	140	-	-	-	-	-
20	42	45,6	147	126,8	209	235,2	-	-
30	50	42	150	200,4	700	638,7	-	-
40	85	72,6	320	410	1080	1542	5540	4355

TABLA 6.18

Estudio comparativo de las constantes de estabilidad sucesivas de las especies coordinadas del sistema Cd(II)-NaCl-NaClO₄ en medios agua-dioxano, por los métodos de De Ford y Mihailov.

%	K_1		K_2		K_3		K_4	
	De Ford	Mihailov	De Ford	Mihailov	De Ford	Mihailov	De Ford	Mihailov
0	15,7	-	5,7	-	-	-	-	-
10	23	-	6,1	-	-	-	-	-
20	42	45,6	3,5	2,8	1,4	1,8	-	-
30	50	42	3,0	4,8	4,7	3,2	-	-
40	85	72,6	3,76	5,65	3,38	3,76	5,13	2,82

VII. SISTEMA $Zn(II)-F^-$

7.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El sistema $Zn(II)-F^-$ ha sido poco estudiado por lo que respecta a la identificación de las especies coordinadas presentes en disolución y a la determinación de sus constantes de estabilidad. La tabla 7.1 muestra las referencias bibliográficas de este sistema, con indicación del método utilizado, condiciones experimentales y valores obtenidos para β_1 . Puede observarse que en medio acuoso todos los autores coinciden en señalar la existencia de una única especie coordinada, $[ZnF]^+$, de baja estabilidad. En medios mixtos agua-etanol con 10% de codisolvente, se ha comprobado en nuestro Departamento la estabilización de una nueva especie coordinada: ZnF_2 . Recientemente, Arévalo y cols. (1975), al estudiar el sistema $Zn(II)-F^-$ en medio acuoso a fuerza iónica constante $\mu=0,5$ con KNO_3 como electrolito inerte, han puesto también de manifiesto la existencia en este medio, del complejo ZnF_2 .

7.2 CONDICIONES DE TRABAJO

Los estudios se han realizado a fuerza iónica constante $\mu=0,5$ ajustada con KNO_3 . En todas las disoluciones la concentración del despolarizador $Zn(II)$ ha sido constante e igual a 0,500mM, y la temperatura de la célula se mantuvo a $25 \pm 0,05^\circ C$. En la tabla 7.2 figuran los medios.

TABLA 7.2

Sistema $Zn(II)-KF-KNO_3$ en agua-urea.

% urea	m mg/seg	τ seg
10	1,779	3,03
20	1,784	3,03
30	1,785	3,04
40	1,790	3,03

TABLA 7.1

Estudios realizados sobre el sistema Zn(II)-F^- .

Método	T ^o	Medio	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Referencia
Red.	15-35	0,5NaClO ₄	0,7(15 ^o C) 0,73(25 ^o C) 0,73(35 ^o C)		Paul (1955)
	25	0 corr.	1,26		
Qh.	20	1NaClO ₄	0,77		Ahrland (1956)
Red.	15	0,5NaClO ₄	0,70		Connich (1958)
Red.	25	0,5NaClO ₄	0,73		
	25	0 corr.	1,26		
Red	35	0,5NaClO ₄	0,73		
Pol.	25	2(NaClO ₄)	0,85		Mesarić (1963)
Pol.	18	1(NaNO ₃)	1,53		Swinarski (1965)
Pol	25	0,3(NaNO ₃)	0,92		Varvicka (1967)
Pol.	(30 [±] 0,1)	KNO ₃ 1,0M	0,95		Bond (1968)
Pol.	25	0,5NaClO ₄ 10% EtOH	0,70	1,88	Arévalo y cols. (1973)

estudiados y también las características capilares del electrodo de gotas.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Todos los polarogramas están bien definidos, con independencia del contenido de codisolvente en las mezclas y de la concentración de fluoruro en el sistema. Las figuras 7.1 y 7.2 muestran, para ilustración, los polarogramas correspondientes a las disoluciones de KNO_3 0,5M y de KF 0,5M en los medios con 10% y 30% de urea.

7.3.1 Características difusivas.

En las tablas 7.3 a 7.6 se recogen los valores calculados para la constante de difusión I_d y el coeficiente de difusión D en todas las mezclas agua-urea estudiadas. En la mezcla con 40% de urea, observamos que los coeficientes de difusión a F^- 0,25M decrecen de forma muy rápida con la concentración de ión F^- , como consecuencia- posiblemente- de la precipitación parcial de Zn(II) . En general los coeficientes de difusión del Zn(II) disminuyen ostensiblemente con el contenido de urea, como era previsible por el aumento de la viscosidad de estas mezclas, si bien, al no corresponderse exactamente estas variaciones debe pensarse en la existencia de otros cambios de tipo estructural en el medio, originados por interacciones locales ión-disolvente. Para el análisis de este efecto se ha calculado el valor del parámetro adimensional $(D.\eta)_{\text{rel.}}$ - que compensa la variación del coeficiente de difusión en términos de la viscosidad macroscópica de la mezcla disolvente- en las disoluciones con KNO_3 0,5M. En la figura 7.3 puede seguirse la dependencia $(D.\eta)_{\text{rel.}}$ vs. X_{urea} . Las desviaciones respecto a la ley de Stokes-Einstein son de naturaleza negativa (valores de $D.\eta < 1$), lo que puede justificarse en términos de la capacidad desorganizadora de estructura - structure breaking- atribuida a la

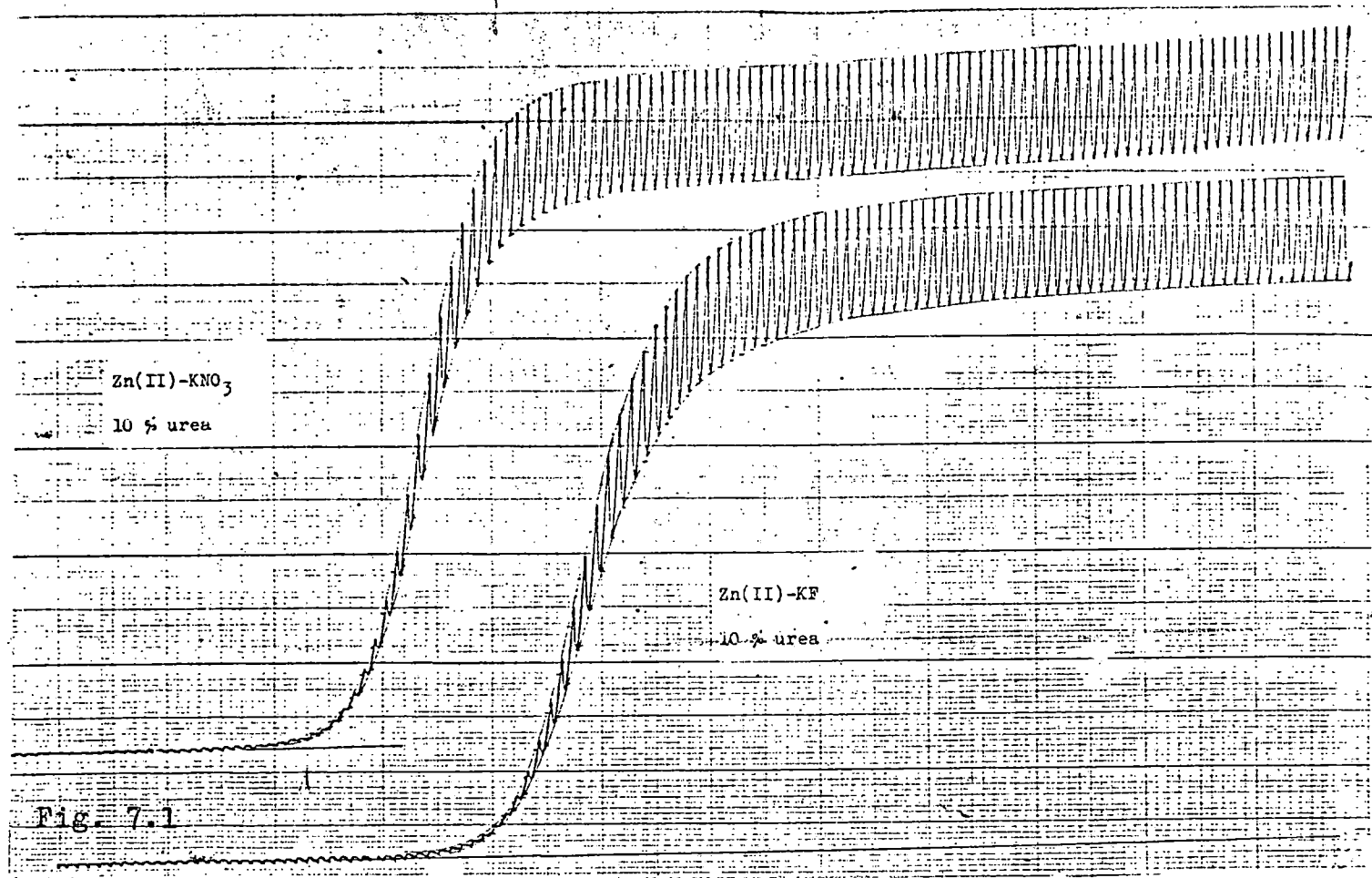


Fig. 7.1

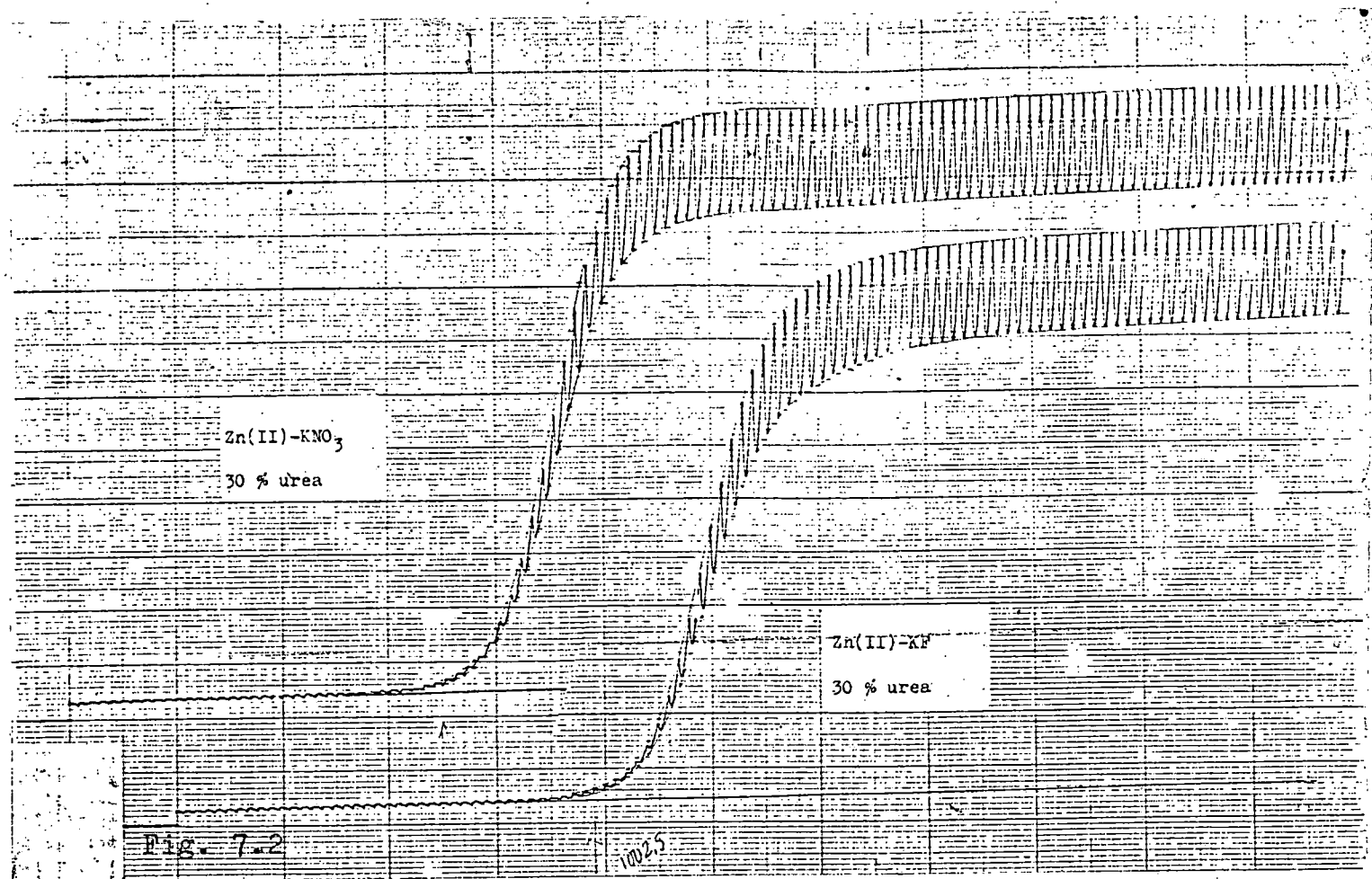


TABLA 7.3

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

$[F^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)	$D_{rel.}$
0,00	3,27	6,54	1,00
0,03	3,28	6,58	1,01
0,05	3,28	6,60	1,01
0,07	3,26	6,53	1,00
0,10	3,27	6,57	1,01
0,15	3,24	6,44	0,99
0,20	3,23	6,40	0,98
0,25	3,22	6,37	0,97
0,30	3,20	6,27	0,96
0,35	3,20	6,27	0,96
0,40	3,18	6,22	0,95
0,45	3,17	6,17	0,94
0,50	3,17	6,19	0,95

TABLA 7.4

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

[F ⁻]	I _d	D _M · 10 ⁶ (cm ² · seg ⁻¹)	D _{rel.}
0,00	3,06	5,78	1,00
0,03	3,04	5,71	0,99
0,05	3,05	5,75	1,00
0,07	3,06	5,76	1,00
0,10	3,04	5,72	0,99
0,15	3,05	5,75	1,00
0,20	3,02	5,63	0,97
0,25	2,99	5,54	0,96
0,30	3,02	5,61	0,97
0,35	2,97	5,46	0,95
0,40	2,96	5,42	0,94
0,45	2,96	5,43	0,94
0,50	2,97	5,44	0,94

TABLA 7.5

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

$[F^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,80	4,88	1,00
0,03	2,80	4,89	1,00
0,05	2,80	4,88	1,00
0,07	2,80	4,88	1,00
0,10	2,80	4,89	1,00
0,15	2,80	4,87	1,00
0,20	2,79	4,85	0,99
0,25	2,77	4,78	0,98
0,30	2,77	4,77	0,98
0,35	2,75	4,70	0,96
0,40	2,73	4,65	0,95
0,45	2,72	4,60	0,94
0,50	2,69	4,50	0,92

TABLA 7.6

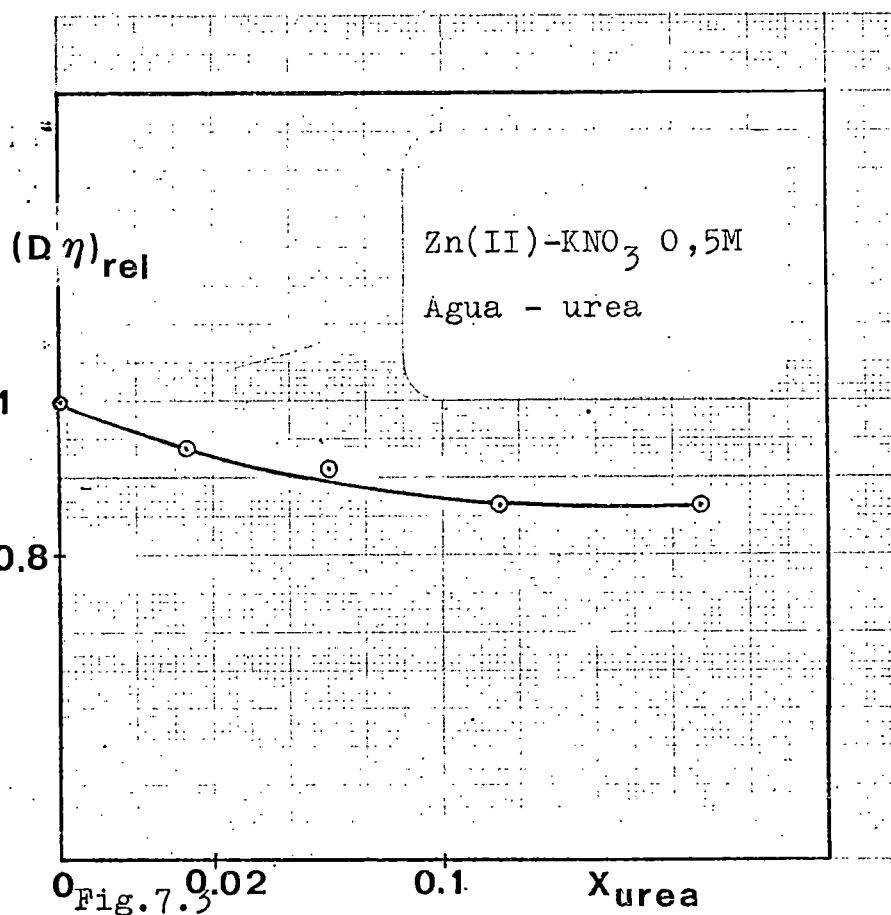
Magnitudes difusivas del Zn(II) en 40% de urea a 25°C.

$[F^-]$	I_d	$D_M \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)	$D_{\text{rel.}}$
0,00	2,61	4,24	1,00
0,03	2,58	4,15	0,98
0,05	2,62	4,29	1,01
0,07	2,56	4,09	0,97
0,10	2,60	4,23	1,00
0,15	2,58	4,16	0,98
0,20	2,62	4,29	1,01
0,25	2,62	4,29	1,01

TABLA 7.7

Análisis del producto $(D.\eta)_{rel.}$ en KNO_3 1M.

% urea	$D_M \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot seg^{-1}$)	η cp	$(D.\eta)_{rel.}$
0	7,48	0,893	1,00
10	6,54	0,957	0,94
20	5,78	1,051	0,91
30	4,88	1,184	0,87
40	4,24	1,361	0,87



urea, Frank (1968). De acuerdo con dicho autor esta capacidad es más bien indirecta y se justifica como consecuencia de que al no poder entrar en la fase estructurada del agua las moléculas de urea pasan a la de agua densa,

siguiendose así la disminución de la actividad de esta fase y por tanto, a causa del equilibrio, también la de la fase estructurada. En tales condiciones la solvatación iónica aparecerá reforzada y las partículas pierden movilidad.

Por lo que se refiere a la variación relativa del coeficiente de difusión con la concentración del ión F^- , figura 7.4, debemos señalar la ausencia de cambios apreciables con el contenido de codisolvente y el ligero descenso de D con la concentración de ligando.

7.3.2. Equilibrios de especies coordinadas.

El análisis logarítmico puso de manifiesto que en todos los porcentajes estudiados el número de electrones que participan en la descarga, corresponde a $n=2$. Hasta el 20% de urea, en general las desviaciones de la reversibilidad disminuyen con el contenido de $CO(NH_2)_2$, siendo muy similares en los medios con 20%, 30% y 40% de codisolvente. Así mismo, la concentración de ión fluoruro hace disminuir el carácter reversible del proceso de descarga. En las figuras 7.5 y 7.6 se muestran representaciones de $\log(I_d - I)/I$ vs. E que ilustran lo expuesto.

La figura 7.7 corresponde a la aplicación del método de Lingane - $E_{1/2}^r$ vs. $\log[F^-]$ - en estos medios. Como consecuencia de la curvatura de estas líneas para determinar la naturaleza de las especies coordinadas presentes en disolución y el valor de sus constantes de estabilidad ha de aplicarse el método de De Ford y Hume (tablas 7.8 a 7.11 y figuras 7.8 a 7.11). Se comprueba así que en todos los porcentajes analizados existen en equilibrio las especies coordinadas ZnF^+ y ZnF_2 .

En la tabla 7.12 se resumen los valores obtenidos para las constantes de estabilidad globales β_1 . La correspondiente al complejo Zn^+ aumenta ligeramente con el contenido de urea en el medio, no así la de la especie ZnF_2 ,

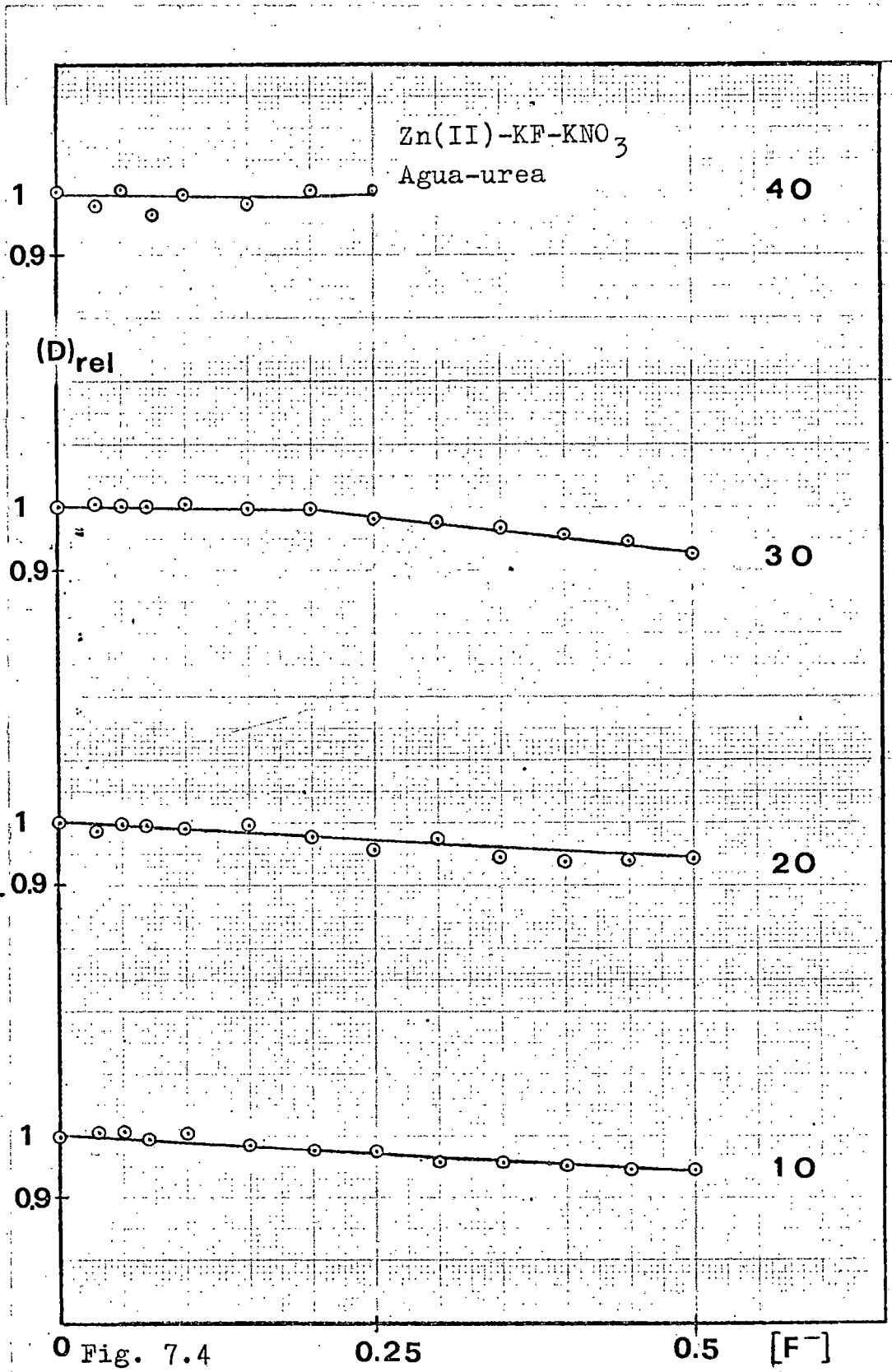
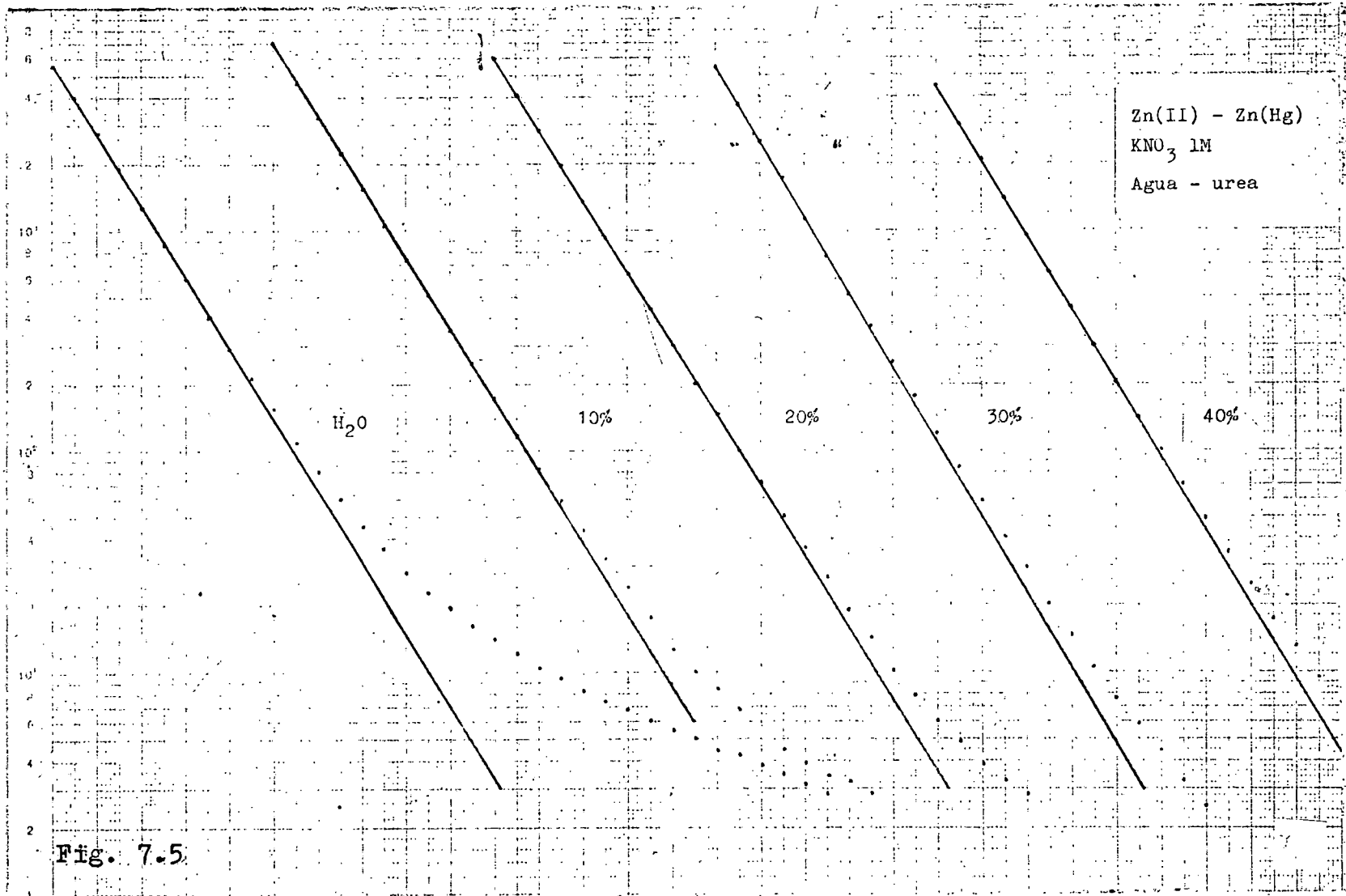


Fig. 7.4



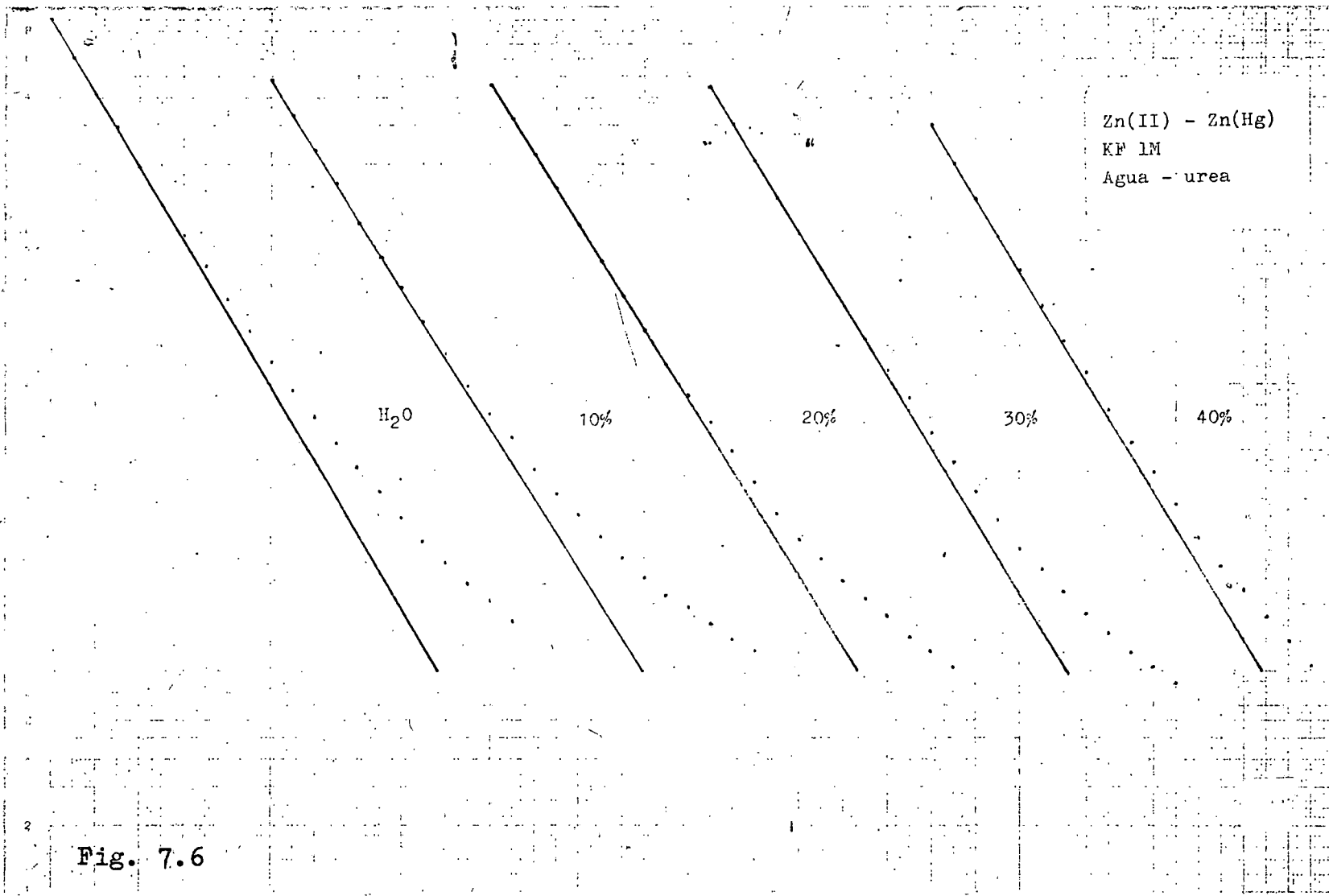


Fig. 7.6

206

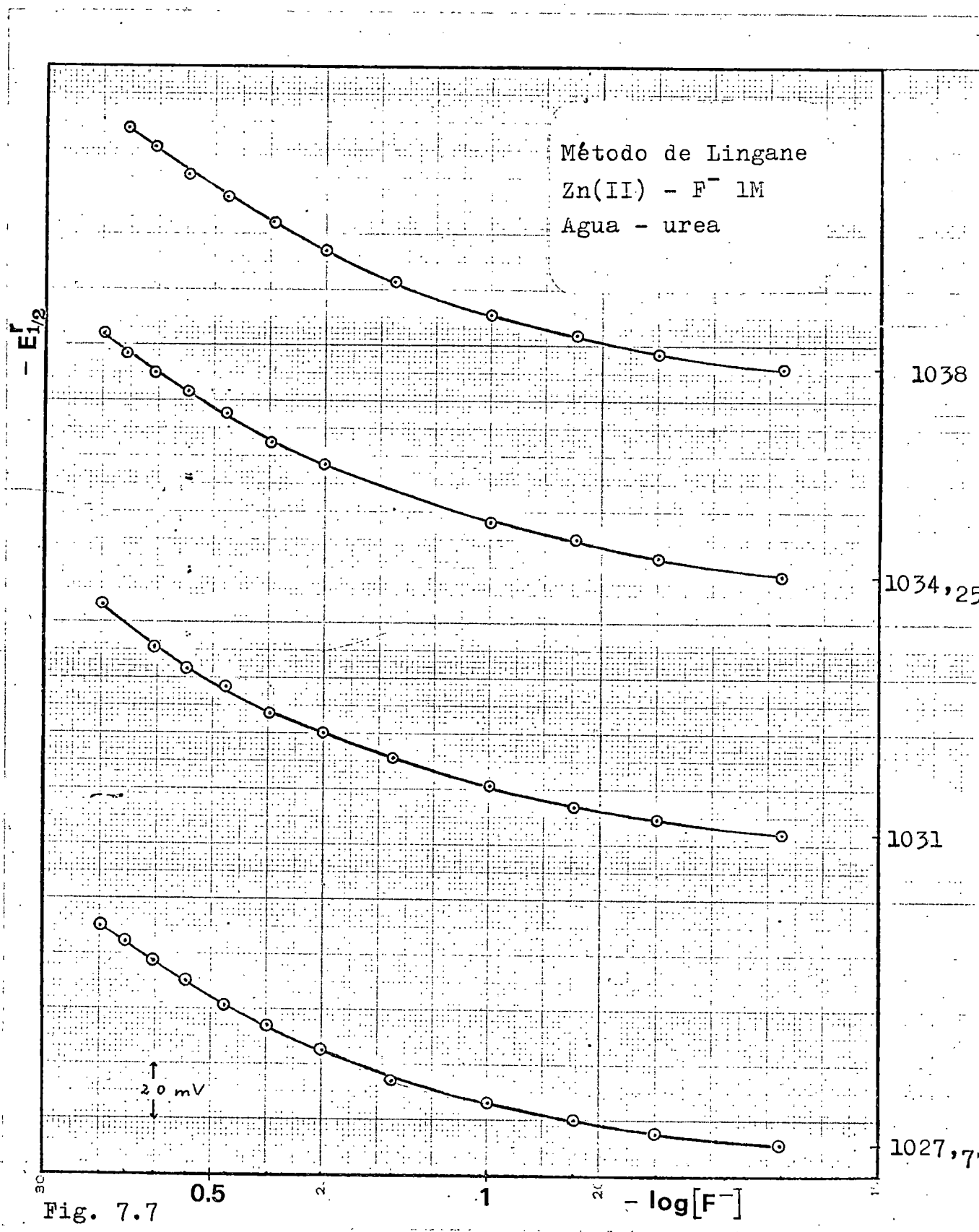


TABLA 7.8

Análisis del sistema Zn(II)-KF-KNO₃ en medio 10% urea. Método de De Ford y Hume.

[F ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	I _d	F ₀	F ₁
0,00	1026	144,2	"	"
0,03	1027,75	144,7	1,1420	4,7328
0,05	1028,75	144,9	1,2327	4,6546
0,07	1030	144,1	1,3663	5,2322
0,10	1031,50	144,5	1,5312	5,3123
0,15	1034	143	1,8797	5,8647
0,20	1036,25	142,6	2,2458	6,2291
0,25	1038,50	142,2	2,6833	6,7330
0,30	1040,25	141,1	3,0988	6,9961
0,35	1042,50	141,1	3,6920	7,6915
0,40	1044,25	140,5	4,2489	8,1224
0,45	1046	139,9	4,8899	8,6442
0,50	1047,50	140,1	5,4877	8,9755

TABLA 7.9

Análisis del sistema Zn(II)-KF-KNO₃ en medio 20% de urea. Método de De Ford y Hume.

[F ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	i _d	F ₀	F ₁
0,00	1029	135,5		
0,03	1031	134,6	1,1763	5,8759
0,05	1032,25	135,1	1,2917	5,8339
0,07	1033,50	135,3	1,4216	6,0228
0,10	1035,25	134,7	1,6363	6,3633
0,15	1037,75	135,1	1,9820	6,5466
0,20	1040	133,6	2,3879	6,9395
0,25	1041,75	132,5	2,7599	7,0365
0,30	1044,25	133,4	3,3293	7,7643
0,35	1045,75	131,5	3,7957	7,9878
0,40	1047	131	4,1996	7,9990
0,45	1047,75	131,1	4,4487	7,6638
0,50	1051,50	131,2	5,9522	9,9045

TABLA 7.10

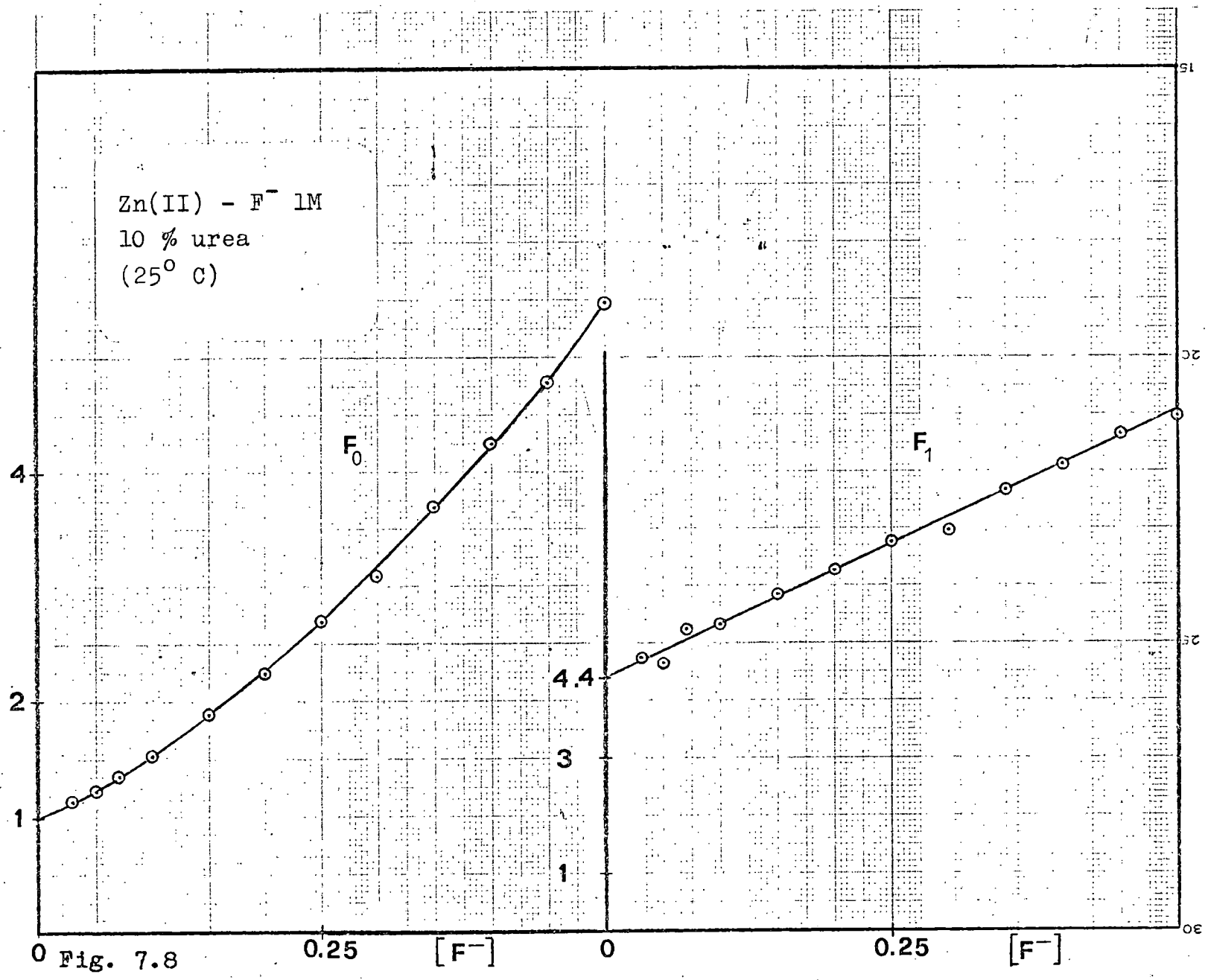
Análisis del sistema Zn(II)-KF-KNO₃ en medio 30% de urea. Método de De Ford y Hume.

[F ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	I _d	F ₀	F ₁
0,00	1032,25	124,1	"	"
0,03	1034,25	124,2	1,1675	5,5841
0,05	1035,75	124,1	1,3132	6,2638
0,07	1037,50	124,1	1,5048	7,2120
0,10	1039	124,2	1,6899	6,8987
0,15	1040,25	124	1,8656	5,7705
0,20	1044,25	123,7	2,5533	7,7663
0,25	1046,25	122,8	3,0053	8,0210
0,30	1048,75	122,6	3,6569	8,8562
0,35	1050,75	121,7	4,3045	9,4415
0,40	1052,75	121	5,0588	10,147
0,45	1054,25	120,3	5,7184	10,485
0,50	1056	119	6,6246	11,249

TABLA 7.11

Análisis del sistema Zn(II)-KF-KNO₃ en 40% de urea. Método de De Ford y Hume.

[F ⁻]	-E _{1/2} ^r (mV)	I _d	F ₀	F ₁
0,00	1035	115,5	"	"
0,03	1038	114,2	1,2774	9,2467
0,05	1039,25	116,1	1,3849	7,6989
0,07	1041	113,3	1,6263	8,9470
0,10	1042,75	115,3	1,8313	8,3131
0,15	1045,75	114,3	2,3333	8,8886
0,20	1048,50	116,2	2,8430	9,2151
0,25	1051	116,1 [^]	3,4568	9,8272
0,30	1053,25	115,5 [^]	4,1399	10,466
0,35	1055,25	115 [^]	4,8584	11,024
0,40	1057,75	114,5 [^]	5,9279	12,320
0,45	1059,50	114 [^]	6,8229	12,940
0,50	1060,25	113,5 [^]	7,2649	12,520



0 Fig. 7.8

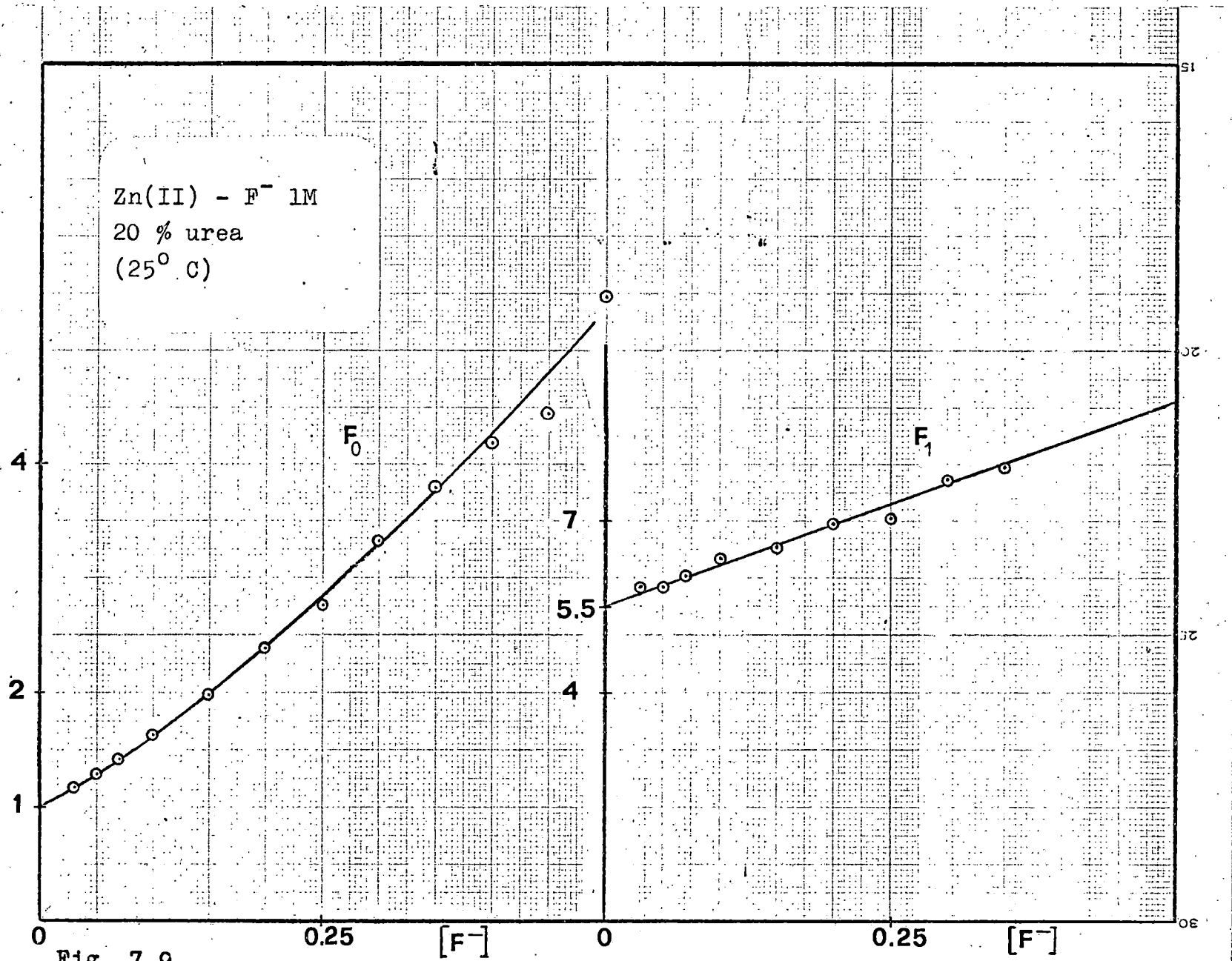


Fig. 7.9

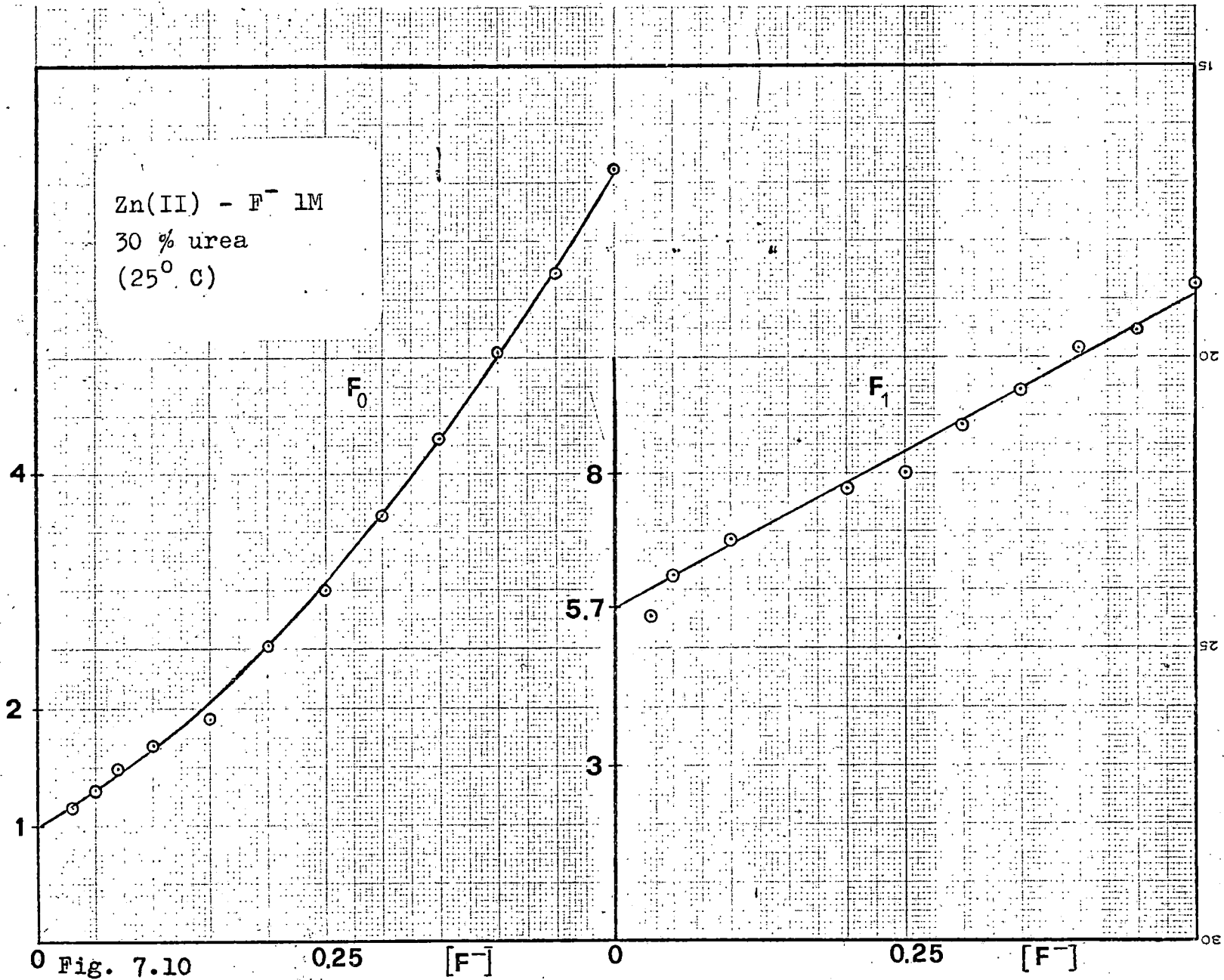


Fig. 7.10

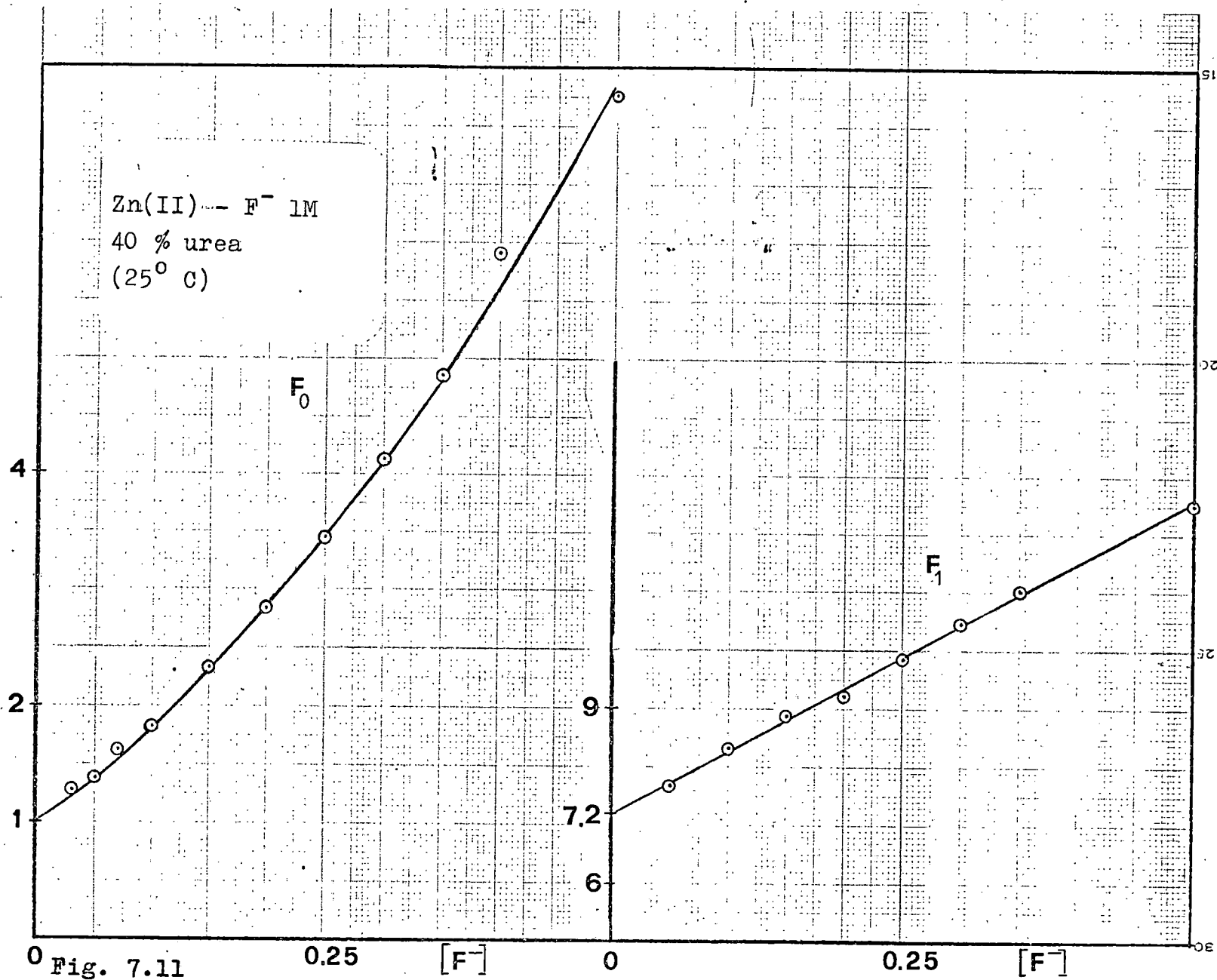


Fig. 7.11

TABLA 7.12

Constantes de estabilidad globales de las especies coordinadas del sistema $Zn(II)-KF-KNO_3$ en medios agua-urea.

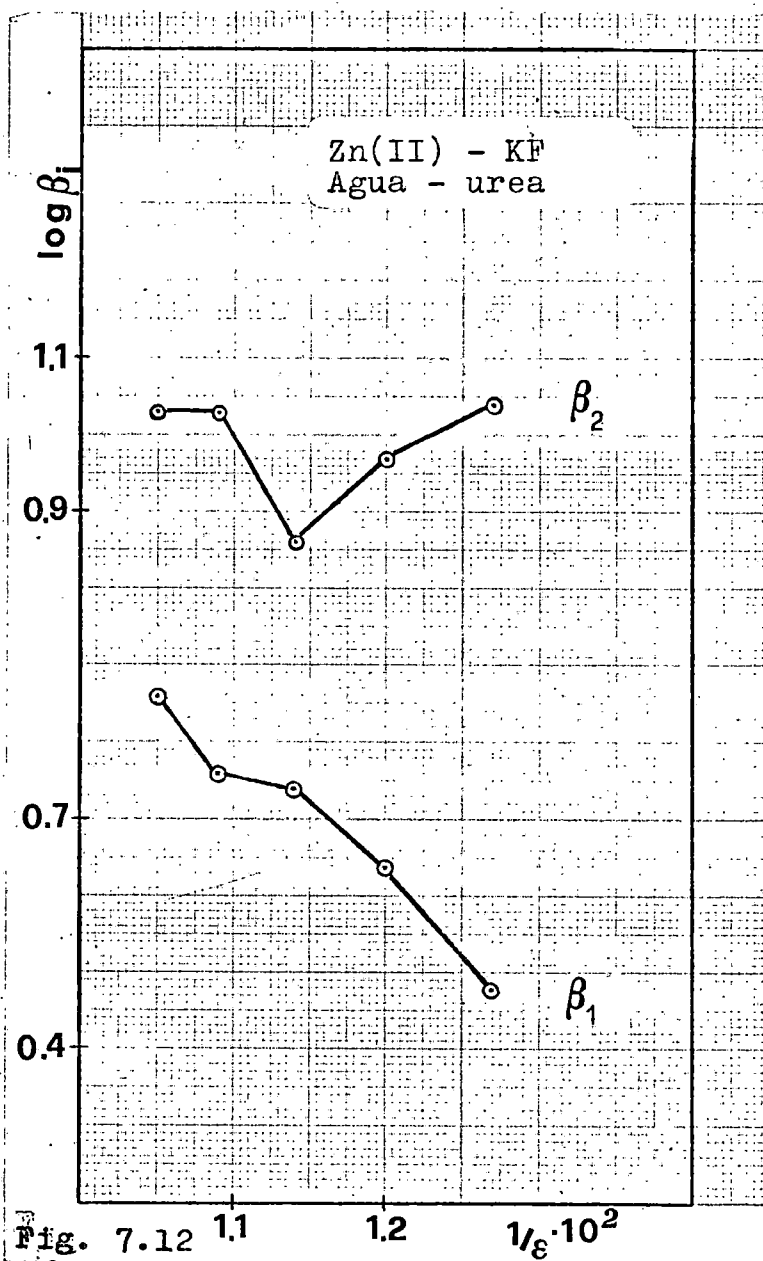
% urea	β_1	β_2
0	3	11
10	4,4	9,4
20	5,5	7,2
30	5,7	10,8
40	7,2	10,7

que disminuye en los medios diluidos hasta el 20% de urea y crece de nuevo, hasta un valor constante, e igual al del medio acuoso, en 30% y 40% de codisolvente.

En todos los estudios sobre equilibrios de sistemas ión-ligando realizados en este Departamento, en presencia de medios mixtos agua-urea, se ha comprobado que la influencia de la urea como codisolvente sobre las constantes de estabilidad no poseen una significación bien definida, careciendo su variación de regularidad al cambiar el contenido de urea. Teniendo en cuenta que el descenso de la constante dieléctrica debe ejercer, lógicamente, un papel favorecedor de la estabilidad de especies coordinadas que impliquen uniones ión-ión de cargas opuestas- comprobada en diversos medios- debemos concluir la existencia de un comportamiento, característico de estas mezclas, que modifica o se superpone al efecto de dicha variable macroscópica.

En la figura 7.12 se ha representado $\log \beta_1$ frente al recíproco de la constante dieléctrica. Como puede verse no se satisface, en modo alguno, la correlación lineal

prevista por Tur'yan.



Por lo que se refiere a los valores de las constantes de estabilidad sucesivas K_i , tabla 7.13, debemos resaltar el hecho de que en todos los medios mixtos se satisfaga la relación $K_i > K_{(i+1)}$, cuyo significado se ha venido comentando ampliamente con anterioridad.

En la figura 7.18 se muestra la variación del número medio de ligandos, \bar{n} , con F^- . Es evidente la imposibilidad de establecer un orden para la estabilidad del sistema $Zn(II)-F^-$ en estos medios. El resultado es similar a los encontrados, en este Departamento al estudiar los sistemas $Pb(II)$ -Oxalato, $Cd(II)$ -tiocianato, y $Pb(II)$ -cloruro en estas mismas mezclas, agua-urea.

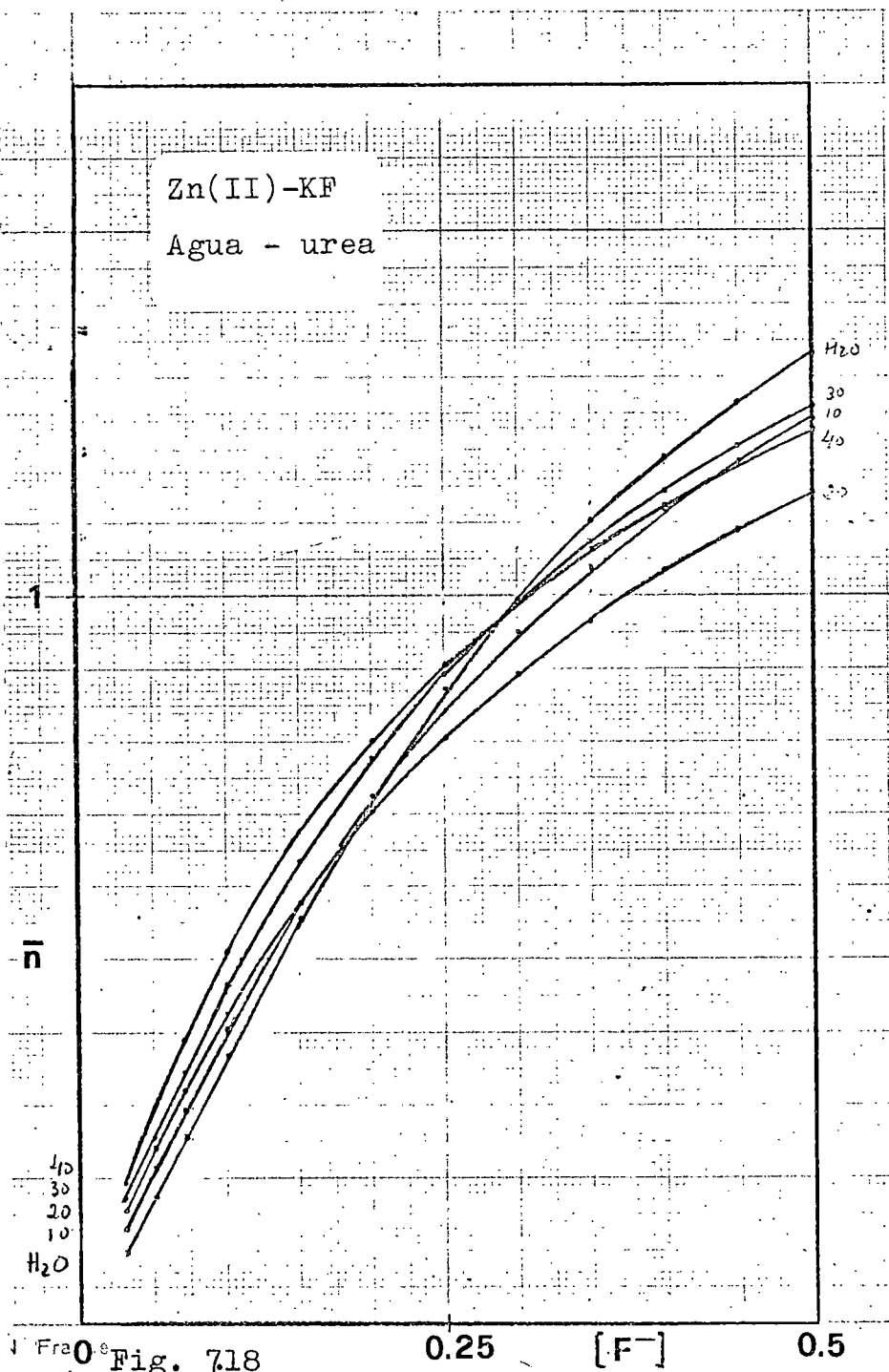


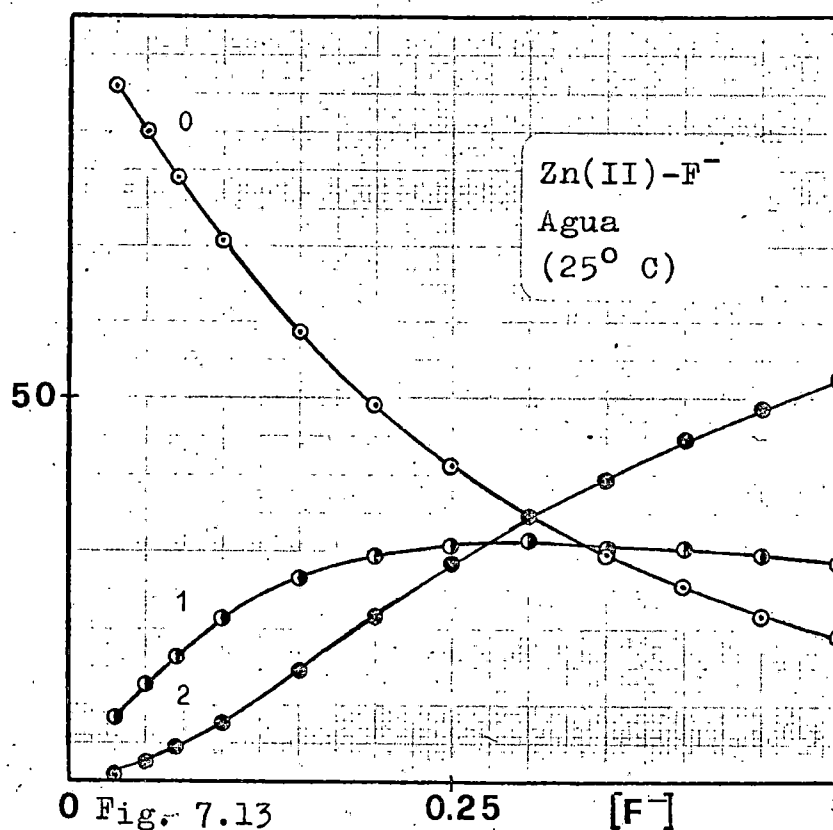
Fig. 7.18

TABLA 7.13

Constantes de estabilidad escalonadas de las especies coordinadas del sistema $Zn(II)-KF-KNO_3$ en medios agua-urea.

% urea	K_1	K_2
0	3	3,67
10	4,4	2,14
20	5,5	1,31
30	5,7	1,89
40	7,2	1,49

La distribución porcentual de las especies en función de la concentración de ligando está representada en las figuras 7.13 a 7.17. Como era de preveer, al aumentar la concentración de ión F^- el equilibrio se desplaza en el sentido de una mayor participación de las especies con mayor número de ligandos.



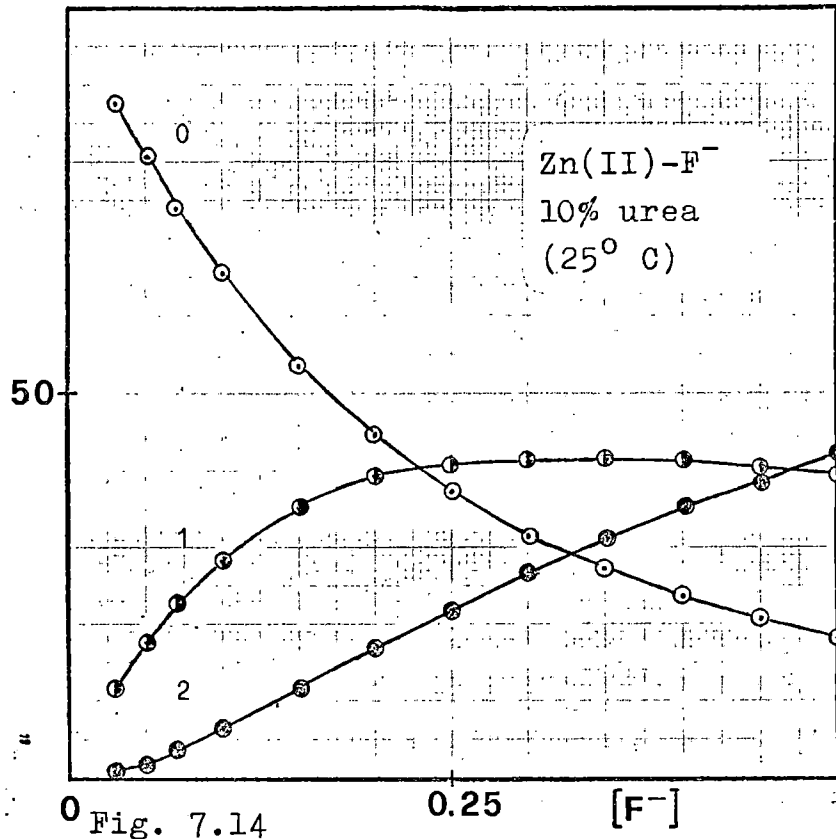


Fig. 7.14

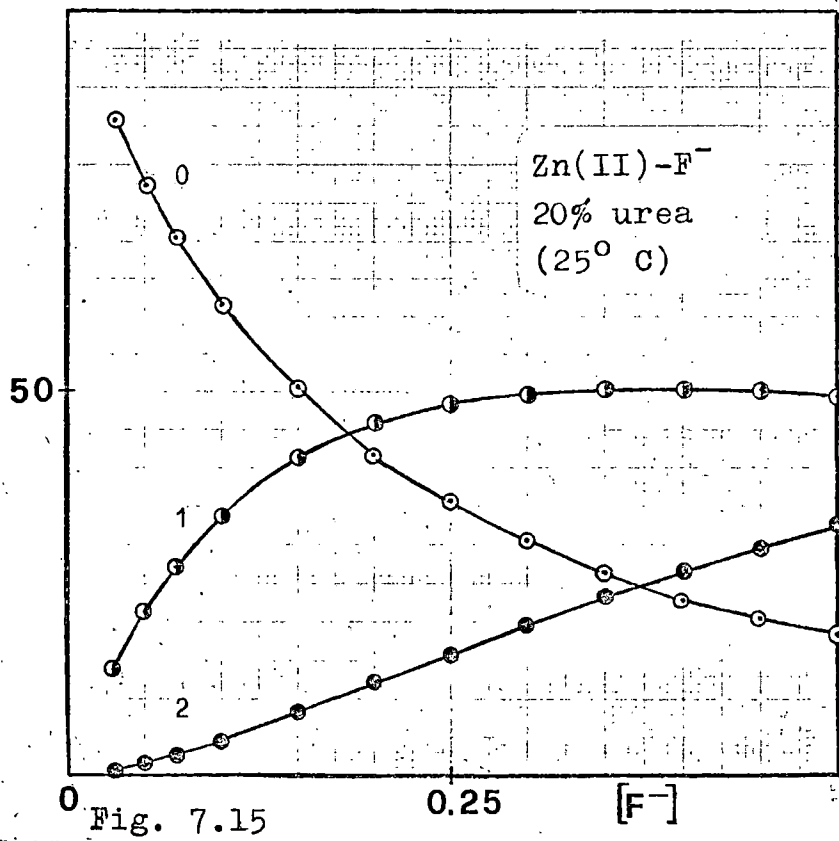
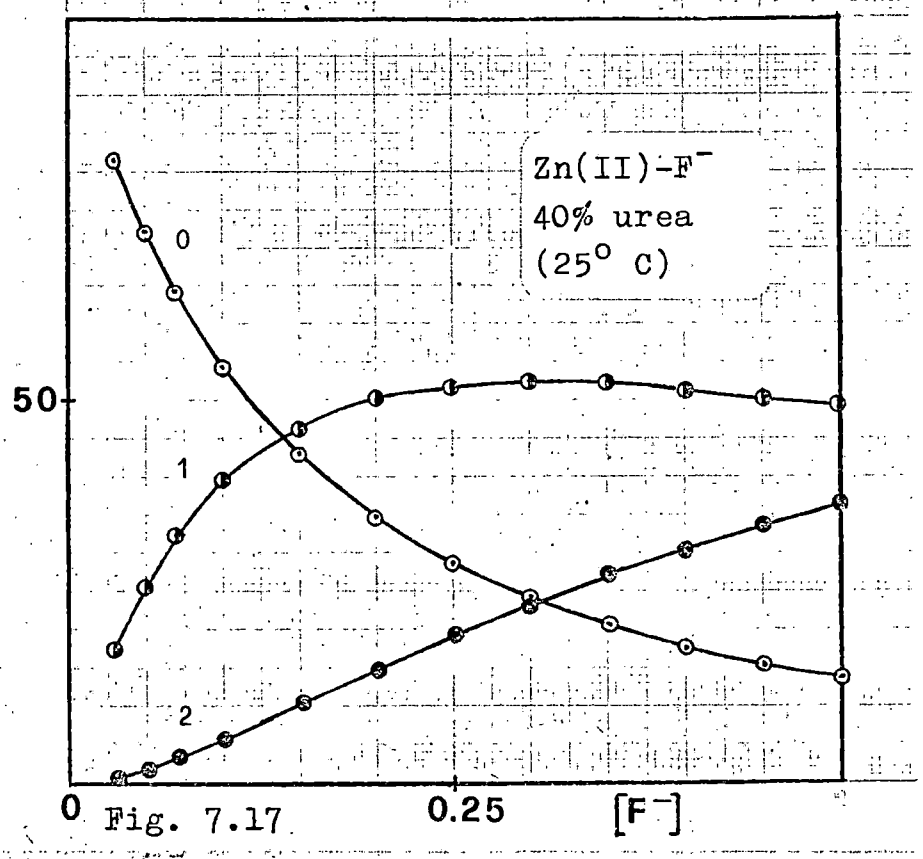
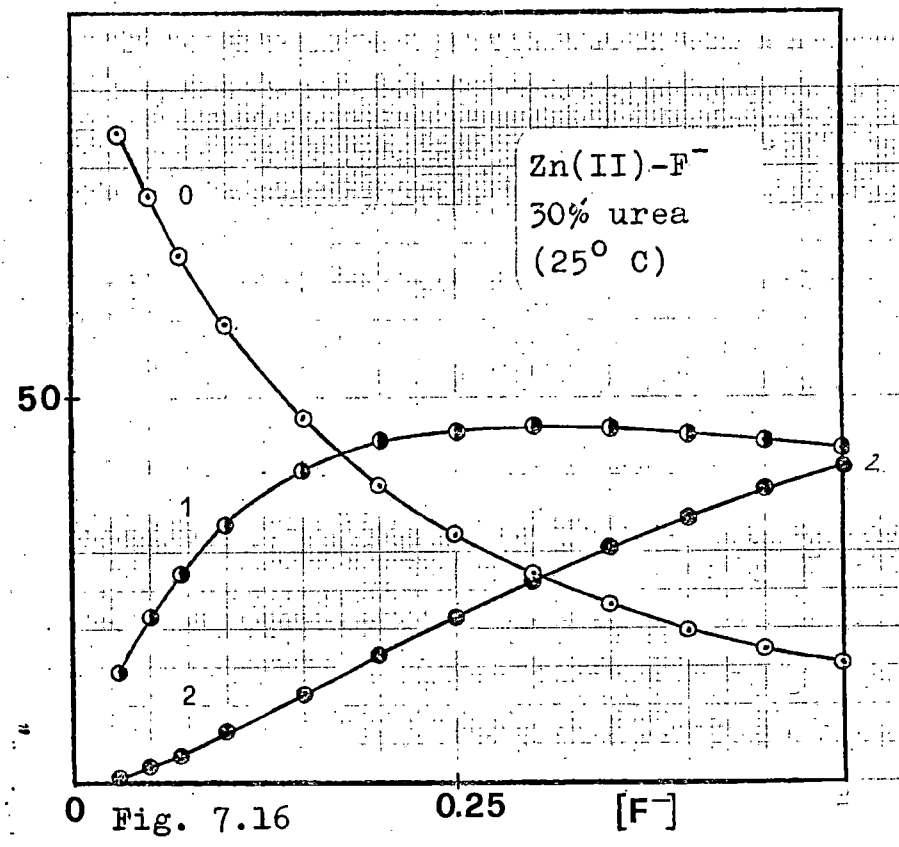


Fig. 7.15



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 dos apartados:

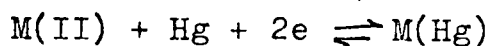
- A. Estudios en medios agua-dioxano.
- B. Estudios en medios agua-urea.

A. ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-DIOXANO

Se han analizado los sistemas Cd(II)-SCN⁻, Cd(II)-Cl⁻, Pb(II)-SCN⁻ y Pb(II)-Cl⁻ en las mezclas con 0,10,20,30 y 40% en peso de dioxano. Se ha mantenido constante la fuerza iónica, a $\mu=1$, con NaClO₄ y la temperatura en la célula a 25°C.

Como resumen de los resultados obtenidos pueden establecerse las siguientes conclusiones:

1. En todas las condiciones ensayadas la reducción del Pb(II) y Cd(II) transcurre de acuerdo con el proceso bielectrónico:



En las disoluciones de NaClO₄ 1M la desviación de la reversibilidad aumenta con el contenido de dioxano, siendo bastante apreciable en el caso del Cd(II) en las mezclas con 30% y 40%.

En presencia de SCN^- la reducción del Cd(II) y Pb(II) transcurre reversiblemente en todos los medios estudiados.

La reversibilidad disminuye ligeramente con la concentración de Cl^- en la descarga del Cd(II) y aumenta en la del Pb(II) .

2. En todas las disoluciones estudiadas se ha calculado la constante de difusión " I_d " y el coeficiente de difusión " D ", del Cd(II) y del Pb(II) .
3. El análisis del parámetro adimensional $(D.\eta)_{\text{rel}}$ muestra desviaciones positivas de la ley de Stokes, que revelan la participación de efectos estructurales del medio en el mecanismo de transporte y permiten atribuir un comportamiento "s.m" al dioxano en sus mezclas con agua.
4. El análisis de la variación del coeficiente de difusión relativo ha puesto de manifiesto la existencia de modificaciones estructurales del medio en el caso de los sistemas Cd(II)-SCN^- , Pb(II)-Cl^- y Pb(II)-SCN^- , así como obtener informaciones sobre los tamaños relativos de las diferentes especies coordinadas.
5. La aplicación del método de Lingane muestra que en todas las condiciones ensayadas existen dos o más especies coordinadas en equilibrio móvil entre ellas y el acu-ión.
6. Utilizando el método de De Ford y Hume se han determinado las especies coordinadas presente en cada medio y el valor de su constante de estabilidad. En general se observa un aumento de la estabilidad del sistema con la concentración de dioxano en el medio.

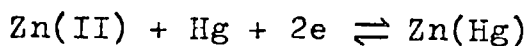
7. Se ha comprobado que únicamente el sistema $Pb(II)-Cl^-$ satisface la teoría de Tur'yan, poniéndose de manifiesto, inequívocamente, influencias específicas del codisolvente en el proceso de coordinación.
8. El valor obtenido para el radio del ión Cl^- , $r_{Cl^-} = 2,54 \text{ \AA}$, está en perfecto acuerdo con el determinado en este Departamento, polarográficamente y por medidas de conductividad, en medios agua-etanol.
9. Se comprueba que la dependencia $\log \beta_i$ vs. $1/\epsilon$ posee una mayor significación que la $\log \beta_i$ vs. $X_{cod.}$ sugerida por Marple.
10. 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. $[X^-]$, que permita establecer la tendencia de los iones metálicos a coordinar ligandos.
11. Se han calculado las constantes de estabilidad previstas por la correlación de Mihailov y se comparan con las obtenidas por el método clásico de De Ford y Hume.

B. ESTUDIOS EN MEDIOS AGUA-UREA

Se ha estudiado el sistema $Zn(II)-F^-$ en las mezclas con 10, 20, 30 y 40% en peso de urea manteniendo constante la fuerza iónica a $\mu = 0,5$, con KNO_3 , y la temperatura en la célula, a $25^\circ C$.

De los resultados obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

1. En todas las condiciones ensayadas la reducción del Zn(II) transcurre de acuerdo con el proceso:



En general, la desviación de la reversibilidad aumenta con la concentración de ión F^- en el medio, disminuye con el contenido de urea hasta la mezcla con 20% de codisolvente y se mantiene constante a porcentajes superiores.

2. En todas las disoluciones con 10% a 30% de urea, se ha calculado la constante de difusión " I_d " y el coeficiente de difusión "D" del Zn(II), así como en la mezcla con 40% de urea para las disoluciones con $[\text{F}^-] \leq 0,25\text{M}$.
3. El análisis del parámetro adimensional $(D \cdot \eta)_{\text{rel}}$ muestra desviaciones negativas de la ley de Stokes que han sido interpretadas en términos del carácter "s.b" de la urea.
4. La variación del coeficiente de difusión relativo D_{rel} con la concentración de F^- es similar en todos los medios agua-urea analizados.
5. Aplicando el método de De Ford y Hume se ha comprobado la existencia, en todos los medios, de las especies coordinadas con 1 y 2 ligandos, y se ha determinado el valor de su constante de estabilidad.
En general, se observan ligeras desviaciones -no regulares- de β_1 con el contenido de urea.
6. Se ha comprobado la existencia de un proceso característico de las mezclas agua-urea que compensa el efecto favorecedor de la constante dieléctrica sobre β_1 y β_2 .

- 126
7. En todas las mezclas estudiadas se han calculado las distribuciones porcentuales de las especies coordinadas en función de la concentración de ligando; así como la dependencia \bar{n} vs. $[F^-]$, que permite establecer la tendencia de los iones metálicos a coordinar ligandos.

IX. BIBLIOGRAFIA

- AHRLAND S. y ROSENGREN K.; Acta Chem. Scand., 10, 727 (1956)
- AIREY L. y SMALES A.A; Analyst., 75, 287 (1950)
- ALEXANDRIDES G. y CUMMISKEY C.; J. Inorg. Nuclear Chem., 28, 2025 (1966)
- AREVALO A., BAZO A., RODRIGUEZ PLACERES J.C.; An. Quim., 71, 361 (1975)
- BABKO A.K.; Fisiko Chimitcheskii Analiz Kompleksnih Soedineniiv Rastvorah, Kiev (1955)
- BABKO y DRAKO O.F.; Zh. Obshch. Khim., 20, 228 (1950)
- BANERJEA D. y SINGH I.P.; J. Indian Chem. Soc., 39, 353 (1962)
- BASOLO F. y PEARSON R.G.; "Mechanisms of Inorganic reactions. A Study of metal complexes in solution". John Wiley, New York (1967)
- BENNES R.; Tesis Univ. de Montpellier (1968)
- BEN'YASH E. Ya. y MASLAKOVA T.G.; Zhur. Neorg. Khim., 9, 2731, (1964)
- BIGGS A.I., PANCKHURST M.H. y PARTON N.H.; Trans. Faraday Soc., 51, 802 (1955)
- BJERRUM J.; "Metal amine 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)
- BOND A.M.; J. Electroanal. Chem., 20, 109 (1969)
- BRAUNSTEIN J., ALVAREZ-FUNES A.R. y BRAUNSTEIN H.; J. Phys. Chem., 70, 2734 (1966)
- CARMODY W.R.; J. Amer. Chem. Soc., 51, 2905 (1929)
- CHRISTIE J.H. y OSTERYOUNG R.A.; J. Amer. Chem. Soc., 82, 1841 (1960)
- CONNICK R.E. y PAUL A.D.; J. Amer. Chem. Soc., 80, 2069 (1958)
- COTTON y WILKINSON; "Quimica Inorgánica avanzada". Limusa Wiley, Mexico (1973)

- 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)
- DUKE F.R. y FLEMING R.A.; J.Electrochem.Soc.,106,130 (1959)
- ERIKSSON L.;Acta Chem.Scand.,7,1146 (1953)
- FERRELL E.,RIDGION J.M. y RILEY H.L.; J.Chem.Soc.,1121 (1936)
- FRANK H.S.; Z.Phys.Chem.,228,364 (1965)
- 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)
- GARRETT A.B.,BRYANT R. y KIEFER G.F.; J.Amer.Chem.Soc.,65
1905,(1943)
- GERDING P.; Acta Chem.Scand.,20,79 (1966)
- 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 SAMOILENKO V.M.; Ukrain.Khim.Zhur.,23,17 (1957)
- GOLUB A.M. y IVACHENKO G.D.;Zhur.Neorg. Khim.,3,333 (1958)
- GOLUB A.M. y ROMANENKO L.I.; Ukrain.Khim.Zhur.,26,418 (1960)
- GOLUB A.M. y AKMYRADOV R.; Ukrain. Khim. Zhur.,30,1016 (1964)
- GRIMBERG A.A.; " Vedenie v Khimiju kompleksnih Soedineii,
3 rd Edn.p.423 Isd Khimia,Moskwa (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, Univer.Cincinnati,Univ.Microfilms,
60-6644,Diss.Abs.21,3629.

- HUMFFRAY A.A., BOND A.M. y FORREST J.S.; J. Electroanalyt. Chem., 15, 67 (1967)
- ILKOVIC D.; Coll. Czech. Chem. Commun., 6, 498 (1934)
- INMAN D., LOVERING D.G. y NARAYAN R.; Trans. Faraday Soc., 64, 2476 (1968)
- IWASE A.; J. Chem. Soc. Japan, 78, 1659 (1957)
- JAMES J.C.; J. Amer. Chem. Soc., 71, 3243 (1949)
- KAMBARA T. y TACHI I.; Proc. Intern. Polarog. Cong. Prague 1st. Congress. p. 126
- KAY R.L. y BROADWATER T.L.; Electrochim Acta., 16 667 (1971)
- KARLSSON C.; " Comunicación personal " (1957)
- KHOTSYANOVSKII O.I. y KUDRA O.K.; Izvest. VUZ Khim., No 1, 43 (1958)
- KHOTSYANOVSKII O.I. y KUDRA O.K.; Izvest. VUZ Khim., No 2, 36 (1958)
- KING E.L.; J. Amer. Chem. Soc., 71, 3855 (1949)
- KIVALO P.; Suomen Kem., 28, B, 155 (1955)
- KIVALO P. y RASTAS J.; Suomen Kem. 30B, 128, 143 (1957)
- KIVALO P. y LUOTO R.; Suomen Kem.; 30, B, 163 (1957)
- KORSHUNOV E.L. y KRENSNYAKOVA; Zhur. Obshchei. Khim., 20, 1962 (1950)
- KORSHUNOV I.A., MALYUGINA N.I. y BALABANOVA O.M.; Zhur Obshchei Khim., 21, 620, (1951)
- 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 (1962).
- LEDEN I.; Z. phys. Chem., A, 188, 160 (1941)

- LEDEN I.; Diss, Lund, p. 79 (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)
- LISTER M.W. y RIVINGTON D.E.; Canad.J.Chem., 33, 1572 (1955)
- MAC DONALD J.J. y WETMORE F.E.W.; Trans. Faraday Soc. 47,
533 (1951)
- MARPLE L.W.; J.Inorg. Nuclear Chem. 27, 1693 (1965)
- MARPLE L.W.; J.Inorg. Nuclear Chem., 28, 209 (1966)
- MARPLE L.W.; J.Chem. Soc. (A), 2626 (1969)
- MATSUDA 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)
- MESARIC S.S. y HUME D.N.; Inorg. Chem., 2, 1063 (1963)
- MIHAILOV M.H.; J. Inorg. Nuclear. Chem 36, 107 (1974-I)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A.; J.Inorg.Nucl.
Chem., 36, 121 (1974-III)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A.; J.Inorg.Nucl.
Chem., 36, 115 (1974-II)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A.; J.Inorg.Nucl.
Chem., 36, 127 (1974-IV)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A.; J.Inorg.Nucl.
Chem., 36, 133 (1974-V)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A.; J.Inorg.Nucl.
Chem, 36, 141 (1974-VI)
- MIHAILOV M.H., MIHAILOVA V.Ts. y KHALKIN V.A.; J.Inorg.Nucl.
Chem., 36, 145 (1974-VII)

- MIRONOV V.E.; Zhur, Neorg. Khim., 6, 405 (1961)
- MIRONOV V.E., KUL'BA F.Ya. y TRIFONOV O.I.; Zhur. Neorg. Khim. 8, 2113 (1963)
- MIRONOV V.E., KUL'BA F.Ya. y NAZAROV V.A.; Zhur. Neorg. Khim. 8, 916 (1963)
- MIRONOV V.E. y NAZAROV V.A.; Zhur. Neorg. Khim., 8, 1857 (1963)
- 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., KUL'BA F.Ya. y 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)
- MORRIS D.F.C. y SHORT E.L.; J. Inorg. Nuclear Chem., 25, 291, (1963)
- MOMOKI K., SATO M., OGAWA M.; Analytical Chem., 10, 397, p. 1072 (1967)
- NANCOLLAS G.H. y TORRACE K.; Inorg. Chem., 6, 1567, (1967)
- NERNST W.; Z. Physik. Chem., 2, 613 (1888)
- OLSZTAJN M., TURQ. P. y CHIMIA M.; J. Chim. Phys., 67, 217 (1970)
- PANTANI F. y DESIDERI P.; Gazzetta, 88, 1183 (1958)
- 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)
- PAUL A.D.; Thesis. Univer. California, Berkeley. UCRL. 2926 (1955)
- PRASAD B.; J. Indian. Chem. Soc., 45, 1037 (1968)
- RODRIGUEZ PLACERES J.C.; Tesis Doctoral, Univ. La Laguna (1974)

- SAMOILENKO V.M.; Zhur. Neorg. Khim., 13, 79 (1968)
- SEGURA CLAVELL J.; Tesis Doctoral, Univ. La Laguna (1974)
- SELLERS D.E. y VANDERBORGH N.E.; J. Amer. Chem. Soc., 87, 1206 (1965)
- SENISE P. y NEVES E.F.A.; J. Am. Chem. Soc., 83, 4146 (1961)
- SHCHUKAREV S.A., LILICH L.S. y LATYSHEVA V.A.; Uchenye Zapiski Leningrad Univ. Ser. Khim. Nauk, No. 15 (211) (1957)
- SILGO C.D.; Comun. Priv. (1975)
- SILLEN L.G.; "Stability constants of metal-ion complexes" The Chemical Society, London (1964) y suplemento nº 1 (1971)
- SMOLER I.; J. Electroanal. Chem., 6, 465 (1963)
- STREHLOW y V. STACKELBERG M.; Z. Electrochem., 54, 51 (1950)
- SWINARSKI A. y GRODZICKI A.; Roczniki. Chem., 40, 373 (1966)
- SWINARSKI A. y GRODZICKI A.; Roczniki. Chem., 39, 3 (1965)
- TAYLOR J.K., SMITH R.E. y COOTER I.L.; J. Res. Natl. Bur. Ltd. (R.P. 1978), 42, 387 (1949)
- TSIANG H-G. y HSU K.H.; Acta Chim. Sinica., 23, 196 (1957)
- TSIANG H-G. y HSU K.H.; Kexue tongbao., 331 (1959)
- TRIBALAT S. y CALDERO J.M.; Compt. Rend., 255, 925 (1962)
- TRIBALAT S. y CALDERO J.M.; J. Electroanalyt. Chem., 5, 176 (1963)
- TRIBALAT S. y CALDERO J.M.; Compt. Rend., 258, 2828 (1964)
- TUR'YAN Ya. I.; Zhur. Analyt. 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 CHEVOTAR G.N.; Zhur. Neorg. Khim., 4, 599 (1959)

- TUR'YAN Ya.I. y SHTIPEL'MAN R.Ya.; Zhur.Neorg.Khim.,4,
808 (1959)
- TUR'YAN Ya.I.; Zhur.Neorg.Khim.,1,2337 (1956)
- TUR'YAN Ya.I. y SEROVA G.F.; Zhur.Neorg.Khim.,2,336 (1957)
- TUR'YAN Ya.I. y ZANTALAI B.P.; Zhur.Neorg.Khim.,5,1748
(1960)
- VANDERZEE C.E. y DAWSON H.J.; J.Amer.Chem.Soc.,75,5659
(1953)
- VAN PANTHALEON C.L.; Recl.Trav.Chim.Pays Bass.,72,529 (1953)
- VASIL'EV V.P. y MUKHINA P.S.; Zhur.Neorg.Khim.,8,1895 (1963)
- VASILEV A.M. y PROUKHINA V.I.; Zhur.analit.Khim.,6,218
(1951)
- VIERLING F., SCHORSCH G. y BYE J.; Rev.Chim.Minerale,3,
875 (1966)
- VLCEK A.A.; Chem.Listy.Zvesti.,8,661 (1954)
- VAVRICKA S.y KORYTA J.; J. Coll.Czech.Chem.Comm.,32,2346
(1967)
- WAKLEY A.; J.Am.Chem.Soc.,63,2278 (1941)
- WOOD R.H. y ANDERSON H.L.; J.Phys.Chem.,71,1869 (1960)
- WOOD R.H., WICKER R.K.y KREIS R.W.; J.Phys.Chem.,75,2313
(1971)
- YATSIMIRSKII K.B.; Zhur.Fiz.Khim.,25,475 (1951)
- YATSIMIRSKII K.B.; Zh.Neorg.Khim.,11,491 (1957)
- ZABORENKO K.B., KOLOSOV I.V. y FOMIN V.V.; Doklady Akad.
Nauk S.S.S.R.,123,688 (1958)

X. APENDICE

ABREVIATURAS

Act.....	Coeficiente de actividad
Aix.....	Intercambio de anión
Cal.....	Calorimetría
Cd.....	f.e.m con electrodo de cadmio
Con.....	Conductividad
Dis.....	Distribución entre dos fases
E.....	Fuerza electromotriz no especificada
MHg.....	f.e.m. electrodo amalgamado
Pol.....	Polarografía
QH.....	Electrodo de quinhidroma
Red.....	f.e.m. con electrodo redox
Sol.....	Solubilidad
Sp.....	Espectrofotometría

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	B/*	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 SIGÚ. - 8457a

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 ◊

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

4

Descripción del Programa:

Calculo del coeficiente de difusión según Matsuda.

$$20,5 \cdot D \frac{t^{1/6}}{m^{1/3}} + D^{1/2} - \frac{I_d}{1214} = 0$$

Hemos partido de la expresión:

$$I_d = 607 n D^{1/2} + 20,5 \frac{t^{1/6}}{m^{1/3}} D^{1/2}$$

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	

GRÁFICAS SIGU. - 8457b

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 ($i_{\text{mx.}}$ e $i_{\text{min.}}$) leídos en el polarograma.

Ordenes:

- 1.- Registrar el valor de la corriente de difusión y posteriormente el 2.
- 2.- Pulsar V
- 3.- Introducir $i_{\text{max.}}$
- 4.- Pulsar S
- 5.- Introducir $i_{\text{min.}}$
- 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 SIGU. - 84370

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 β_3 representan los valores de las constantes de estabilidad de las especies coordinadas que se forman en el sistema $Pb(II)-NO_2^-$ en los diversos medios estudiados.

Ordenes:

- 1.- Registrar los parámetros $1, \beta_1, \beta_2$ y β_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 β_1 D ↑
- introducir β_2 E ↑
- introducir β_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	A√
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	

GRÁFICAS BIGU. - 84370

Constantes en Tarjeta:

10

Descripción del Programa:

Calculo de la ecuación de una recta por el método de mínimos cuadrados.-

$$y=ax+b$$

La máquina imprime:

- 1.- A \diamond Coeficiente de correlación
- 2.- A \diamond Pendiente de la recta
- 3.- A \diamond 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 D. Juan Saucedo Gomez (Presidente), D. Agustín Arevalo Medina, D. Benito Rodríguez Ríos, y D. Fernando Camacho Rubio (vocales) y D. Marmel Cortijo Merida (secretario).

mereciendo la calificación de Sobresaliente cum laude

La Laguna, 5 de Marzo de 1976

