

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

**Cinética y Mecanismo Preliminar de la Reacción de  
Oxidación en Medio Acuoso del Tris Acetilacetato  
Cobaltoso en Presencia de Peróxido de Hidrógeno**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN QUIMICA  
PRESENTA EL LICENCIADO EN QUIMICA  
HUGO RAMIREZ CENTENO

UNIVERSIDAD DE ORIENTE, VENEZUELA  
MEXICO, 1972



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis se desarrolló en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de los Dres.: Jacobo Gómez Lara y Raúl Cetina Rosado, investigadores de este Instituto, a quienes agradezco sinceramente el profundo interés y dedicación en la realización de este trabajo.

## AGRADECIMIENTO

Al personal docente, administrativo y de investigación de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química.

Al personal administrativo y de investigación del Instituto de Química.

**A MIS HIJOS:**

**Jesús  
Victor Hugo**

**A MIS PADRES**

**A MIS HERMANOS**

## CONTENIDO

I.- INTRODUCCION.....	pag. 1
II.- PARTE TEORICA.....	2
1.- Medias reacciones ión electrón.....	2
2.- Potenciales de oxidación.....	3
3.- Modificaciones al potencial de oxidación debidas a diversos compuestos de coordinación.....	4
4.- Proceso de oxidación reducción de complejos en solución.....	9
5.- Disolventes no acuosos.....	26
6.- Reglas de selección para la absorción de radia- ción electromagnética.....	30
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	35
1.- Preparación de reactivos.....	35
1.1.- Preparación del acetilacetonato de Cobalto (II) de sodio.....	35
1.2.- Preparación del acetyl acetonato de Cobalto(III)	35
2.- Valoración de las soluciones.....	36
3.- Medidas espectrofotométricas.....	37
4.- Experimentos.....	41
5.- Resultados.....	42
IV.- DISCUSION.....	48
1.- Cinética.....	48
2.- Parámetros termodinámicos.....	53
V.- CONCLUSIONES.....	54
VI.- BIBLIOGRAFIA.....	56

## ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

Volt	= voltio
V	= voltio
$^{\circ}\text{K}$	= grados Kelvin
K	= constante de equilibrio
E	= Potencial de electrodo
$E^{\circ}$	= potencial estándar de electrodo
$e^{-}$	= electrón
n	= número de electrones
a	= actividad
aq	= acuoso
k	= constante de velocidad
$\Delta H^{\ddagger}$	= entalpía de activación
$\Delta S^{\ddagger}$	= entropía de activación
Ref	= referencia
tem	= temperatura
fen	= fenantrolina
ofen	= ortofenantrolina
en	= etilendiamina
EDTA	= etilendiamina tetracético
$\Psi$	= función de onda
$\Delta$	= energía de transición
$\lambda$	= longitud de onda
h	= constante de Planck
c	= velocidad de la luz
E	= energía
M	= concentración Molar

Pf = punto de fusión  
°C = grados centígrados  
t = tiempo  
k' = constante de velocidad que incluye concentraciones constantes  
i = inicial  
n = orden de reacción  
T = temperatura o<sub>K</sub>  
k<sub>B</sub> = constante de Boltzman  
R = constante universal de los gases (1.9872 cal/mol)  
ΔG<sup>‡</sup> = energía libre de activación  
acac = acetyl acetate  
[ ] = concentración molar  
K<sub>d</sub> = constante de disociación  
> = mayor que  
< = menor que



## I.- INTRODUCCION

El estudio de las velocidades de intercambio entre iones de diferentes estados de oxidación de un mismo metal ha sido un tema ampliamente desarrollado en la última década. Sin embargo, no es común el estudio de las reacciones de oxidación o de reducción en el mismo tipo de sistemas, antes de llegar al equilibrio de intercambio. La determinación de las ecuaciones de velocidad de estas reacciones es útil por su aplicación a diversos sistemas químicos en los cuales se puede producir un efecto catalítico, por ejemplo en reacciones de interés petroquímico como la oxidación de olefinas, la reducción selectiva de dobles enlaces o la polimerización controlada.

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en la oxidación del tris acetilacetonato cobaltoso en presencia de agua oxigenada, y se sugieren algunos mecanismos probables de reacción.

Dichos resultados permiten hacer una primera evaluación del sistema y sugieren ciertas modificaciones a las condiciones experimentales.

El desarrollo posterior de este estudio implicaría su aplicación a sistemas de reacción que puedan ser catalizadas con el compuesto aquí estudiado.

## II.- PARTE TEORICA

II.1.- Medias reacciones ión electrón (1)

Muchos de los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar entre sustancias inorgánicas se producen en disolución (generalmente acuosa) y entre iones, en mayor o menor escala. Estas reacciones se describen comúnmente por medio de ecuaciones iónicas completas, por ejemplo:



En esta reacción, la pérdida de un electrón explica claramente la oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$  al estado de  $\text{Fe}^{+3}$ , pero se presentan dificultades para dar el mecanismo de reducción del ión dicromato. La explicación que generalmente se postula, sugiere que desde el agente reductor son cedidos al agente oxidante un número suficiente de electrones para causar en el estado de oxidación los cambios observados. Esto equivale a afirmar que en el ejemplo anterior el agente oxidante es el  $\text{Cr(VI)}$ . Con ello se desconoce el hecho de que concretamente el ión dicromato es la especie que verdaderamente interviene en la reacción, y también se prescinde de considerar que dicha reacción solamente se lleva a cabo en medio ácido.

Aún cuando se debe admitir que estas consideraciones no afectan particularmente la estequiometría de una ecuación de

oxidación-reducción, debe sin embargo reconocerse que sería deseable establecer un método más riguroso.

## II.2.- Potenciales de oxidación<sup>(1)</sup>

El que una reacción química se produzca, no es sino una consecuencia de la tendencia que tienen los sistemas químicos de alcanzar un estado de equilibrio.

Las condiciones de equilibrio se pueden presentar para cualquier valor de la concentración, si bien en la práctica se considera solamente aquellas reacciones, en que los equilibrios estén suficientemente desplazados para dar cantidades apreciables de productos deseables de reacción. Aún cuando las fuerzas que conducen al establecimiento de un estado de equilibrio dependen del tipo y condiciones de reacción, siempre están gobernadas en sentido termodinámico por la tendencia que posee la energía libre del sistema a decrecer, hasta que al alcanzar el estado de equilibrio la suma de las energías libres de los productos de reacción iguala a la suma de las de las sustancias reactivas en la mezcla de equilibrio. Las alteraciones del valor de la energía libre en los sistemas de oxidación-reducción están vinculadas con la tendencia del reductor a perder electrones y la del oxidante a ganarlos.

La tendencia hacia la pérdida o ganancia de electrones de un sistema dado, puede medirse en forma de fuerza electromotriz o por medición de potenciales. Como es imposible llegar a

obtener valores absolutos de estos potenciales generalmente se miden con respecto a algún patrón arbitrario. Estos potenciales pueden ser denominados potenciales de oxidación-reducción, si bien suelen expresarse en forma de potenciales de oxidación y entonces sus magnitudes miden la facilidad relativa con que se oxidan las formas reducidas de las distintas medias reacciones.

II.3. Modificaciones al potencial de oxidación debidas a diversos compuestos de coordinación<sup>(1)</sup>

El grado en que los estados de oxidación pueden estabilizarse como consecuencia de la formación de complejos o de productos poco solubles, puede medirse en función de la magnitud de los potenciales de oxidación-reducción adecuados. Desafortunadamente, sólo se dispone de esta información para unos cuantos sistemas. Póngase por ejemplo el caso del cobalto (Tabla I)

Tabla I. Potenciales de oxidación para el par cobalto

Par	Media reacción	$E^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$ (Volt)
Co(0) - Co(II)	$\text{Co} + x\text{H}_2\text{O} = \text{Co}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	+ 0.277
	$\text{Co} + 6\text{NH}_3(\text{aq}) = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2} + 2\text{e}^{-}$	+ 0.422
	$\text{Co} + \text{CO}_3^{-2} = \text{CoCO}_3 + 2\text{e}^{-}$	+ 0.632
	$\text{Co} + 2\text{OH}^{-} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^{-}$	+ 0.730
	$\text{Co} + \text{S}^{-2} = \text{CoS}(\beta) + 2\text{e}^{-}$	+ 1.07

Continuación Table I.

Par	Media reacción	$E^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$ (Volt)
Co(II) — Co(III)	$\text{Co}^{+2}(\text{aq}) = \text{Co}^{+3}(\text{aq}) + 1e^{-}$	- 1.842
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-} = \text{Co}(\text{OH})_3 + 1e^{-}$	- 0.200
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3} + 1e^{-}$	- 0.100
	$\text{Co}(\text{CN})_6^{-4} = \text{Co}(\text{CN})_6^{-3} + 1e^{-}$	+ 0.83

Tabla tomada de W.M. Latimer "The oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", Prentice-Hall, New York. 1938.

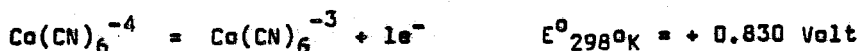
Los datos que se resumen en la Tabla I indican claramente que la oxidación de Co(0) a Co(II) es mucho más fácil de realizar en presencia de grupos que dan origen a la precipitación o a la formación de complejos, que en su ausencia. Estas diferencias son muy marcadas en los pares Co(II) / Co(III). La adición de oxhidrilo o de amoníaco reduce de tal forma el poder oxidante de Co(III) que la oxidación al estado tripositivo puede efectuarse, incluso, por el oxígeno del aire (para el  $H_2O = H_2 + 1/2 O_2$ ,  $E^0_{298^{\circ}K} = - 1.229$  V.). En presencia del ión cianuro, la estabilización es tan pronunciada que el compuesto de Co(II) es oxidado por el agua y no tiene existencia estable en disoluciones acuosas.

Este y otros casos de estabilización no pueden quizás generalizarse, sin embargo, se puede apreciar aplicando la ecuación,  $E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log. K$ , cuáles deben ser las consecuencias de las reacciones de precipitación y de formación de complejos sobre los valores de los potenciales de oxidación. Es evidente que una disminución de las concentraciones de los productos de cualquier par que no vaya acompañada de una disminución simultánea de las concentraciones de los reactivos, debe aumentar el valor del potencial en sentido positivo. De forma semejante, la disminución de las concentraciones de los productos de partida, si no va acompañada de una disminución simultánea de la de los productos de reacción, debe hacer el potencial del sistema

más negativo de lo que corresponde al potencial normal.

Tanto la precipitación como la formación de complejos son la causa que disminuya la actividad iónica. Para un determinado par, un reactivo dado, (si es que ello llega a suceder), provoca la misma disminución en las actividades de los dos estados de oxidación que forman el par. Si, por lo tanto, se supone que cualquier par que contenga un precipitado o un ión complejo no es más que una modificación del par simple en que intervienen los iones libres, su potencial deberá considerarse como un valor corregido, basado en el potencial normal para la reacción simple. Este concepto desde luego no es rigurosamente válido, pero puede utilizarse como una aproximación útil. La dirección en que tiene lugar la modificación que se refleja en el potencial del segundo par, indicará el efecto relativo del agente precipitante o formador de complejos al separar a los reactivos de partida o los productos de reacción.

A manera de ejemplo considérese los pares:



En este caso, el potencial del segundo par puede vincularse aproximadamente al del primero por la relación

$$E = - 1.842 - \frac{0.059}{1} \text{ Log. } \frac{a \text{ Co}^{+3}}{a \text{ Co}^{+2}} \quad (2)$$



El hecho de que el potencial para el segundo par sea mucho menos negativo que el del primero, puede interpretarse según la ecuación (2) en el sentido de haberse producido una disminución considerable en la actividad del ión  $\text{Co}^{+3}$  sin que se haya alterado en el mismo modo la del  $\text{Co}^{+2}$ . Esto está de acuerdo con el hecho experimental de que el ión  $\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$  está mucho menos disociado en sus componentes que el ión análogo de  $\text{Co}(\text{II})$ .

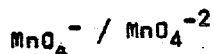
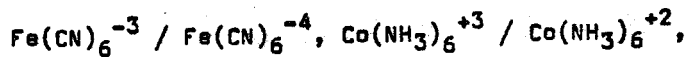
Estas consideraciones son esencialmente aproximaciones, pero son útiles porque describen los rasgos generales en las variaciones que se producen en series de sustancias relacionadas entre sí. Por ser más conveniente se han utilizado en estas consideraciones de carácter aproximado las concentraciones en lugar de las actividades.

#### II.4.- Proceso de oxidación reducción de complejos en solución (2), (3a), (4), (5a)

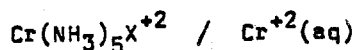
Las reacciones de oxidación-reducción de complejos de iones metálicos diferentes proceden con velocidades muy diferentes y aparentemente por distintos mecanismos (3a, 6, 7). Aunque hay un gran número de datos cinéticos acerca de las velocidades de reacción, es muy poco lo que se conoce del mecanismo de este tipo de reacciones.

No obstante las reacciones redox pueden dividirse en dos tipos: a) aquellas que resultan de una transferencia electrónica sin cambio químico neto, o el así llamado, proceso de

intercambio electrónico, tales como:



$\text{Mo}(\text{CN})_6^{-2} / \text{Mo}(\text{CN})_6^{-3}$ ,  $\text{Fe}(\text{fen})_3^{+3} / \text{Fe}(\text{fen})_3^{+2}$ , etc.; y la mayoría que son b) aquellas en las que hay un cambio químico neto, por ejemplo:



Una reacción redox puede ocurrir por transferencia de átomos, en la cual un radical libre se mueve de una esfera de coordinación a otra, pero muchas reacciones redox se llevan a efecto por uno de los dos mecanismos generales bien establecidos de transferencia de electrones.

En el complejo activado de esfera externa o en el mecanismo de Túnel, cada molécula compleja reactiva retiene su propia esfera de coordinación en el complejo activado ya que no hay ligante común para cada átomo central se supone que el electrón, o más precisamente el equivalente a una carga electrónica, pasa al través de un túnel de una a otra esfera de coordinación.

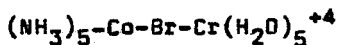
A continuación, se dan algunas conclusiones relativas a estos mecanismos y sacadas de los datos experimentales obtenidos en las investigaciones acerca de las reacciones de intercambio electrónico (2):

a) El intervalo entre los límites de los valores de constantes de

velocidades de segundo orden es muy grande, fluctúa de  $10^{-4}$  - hasta  $10^9$  lts. mol<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>.

- b) Si se presenta poco cambio en las dimensiones moleculares que acompañan a la reacción, se espera una transferencia electrónica rápida, y en general se ha encontrado.
- c) Se facilita una transferencia electrónica rápida, si los electrones pueden llegar del átomo central a la superficie de una molécula reactiva, por un sistema electrónico conjugado (deslocalizado) o al través de un átomo simple.
- d) El mecanismo de esfera externa es correcto cuando ambas moléculas reactivas intercambian sus ligantes más lentamente que la transferencia electrónica.

Otro mecanismo general de transferencia electrónica es llamado mecanismo de esfera interna o complejo activado por intermedio de un puente entre ligantes. El puente puede ocurrir, por un simple ligante monoatómico como en el siguiente caso,



o al través de un puente ligante poliatómico más extenso como en:



en el que se muestra la deslocalización en el oxalato. Aquí, el sistema conjugado facilita el camino para el intercambio entre -

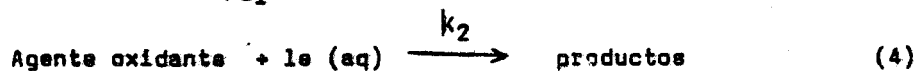
Co(III) y Cr(II) que es de orden 100 veces más rápido que con un ligante puenteado no conjugado.

Todos los datos experimentales obtenidos de reacciones que aparentemente se llevan a efecto, por un mecanismo de esfera interna, conducen a las siguientes generalidades:

- a) La transferencia es bastante rápida al través de moléculas poliatómicas solamente si hay sistemas conjugados.
- b) Si en la reacción hay grandes cambios en las dimensiones moleculares su velocidad de reacción será muy lenta.

Las condiciones que deben ser conocidas para la posibilidad de transferencia electrónica entre dos iones son: el juego de energía del electrón en los dos sitios de reacción (oxidante y reductor) y suficiente superposición de orbitales entre los dos.

El fenómeno de transferencia electrónica ha sido considerado como un fenómeno de penetración de barrera (8,9). Imaginando el caso en que el electrón pase suficiente tiempo en el disolvente como para poder ser solvatado. Para una reacción como  $Fe^{+2}$  como agente reductor, el mecanismo que corresponde a este proceso puede formularse como sigue:



Un mecanismo de este tipo, consiste de pasos discretos,

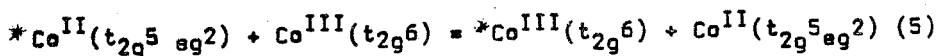
y puede ser rechazado con base en evidencias cinéticas, para todos los sistemas que se han estudiado en detalles. Si la reacción (3) es suficientemente lenta comparada con la (4), la velocidad de la reacción será independiente de la concentración del agente oxidante, mientras si la reacción (3) se mantiene en equilibrio con (4), la velocidad de reacción será inversamente proporcional a la concentración de  $Fe^{+3}$ . Las leyes de velocidades no han sido observadas para sistemas de química simple. Sin embargo, se ha observado en sistemas químicos complejos que las velocidades puedan ser inversamente proporcionales a la concentración del producto formado a partir del agente reductor.

En muchos casos este comportamiento permite atribuir la formación de un estado de oxidación intermediario.

Si el modelo se modifica postulando que el electrón es fuertemente afectado por la presencia del agente oxidante, también podrían satisfacerse las condiciones para la penetración de la barrera, es difícil establecer qué criterio experimental distinguiría los dos casos; si el electrón sobre pasa una barrera de forma y magnitud afectadas por el ión reactivo, o si penetra dicha barrera. Sería posible encontrar una respuesta, si se conociesen los niveles de energías del electrón en el complejo activado, y si puede calcularse la forma y altura de la barrera de energía potencial. El conocimiento de

la distribución de electrones en las moléculas complejas es cosa que todavía no está suficientemente determinada. De aquí que el modelo como fenómeno de penetración de barrera no es siempre útil. Por lo tanto es necesario considerar los dos tipos de mecanismos mencionados anteriormente.

A manera de ejemplo considérese una transferencia electrónica entre una molécula de complejos de Co(II) y una de complejo de Co(III) de espín alto y espín bajo respectivamente, se espera que la reacción de intercambio entre estos dos complejos sea lenta por las restricciones del espín. El intercambio puede ser representado por la siguiente ecuación:

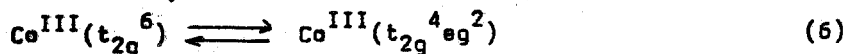


en ella puede verse que los cambios en la configuración electrónica de los dos iones, deben tener lugar cuando ocurre la transferencia electrónica. A continuación algunos datos cinéticos para este tipo de reacción (Tabla II)

Tabla II. Datos cinéticos para algunas reacciones de intercambio Co(II) — Co(III)

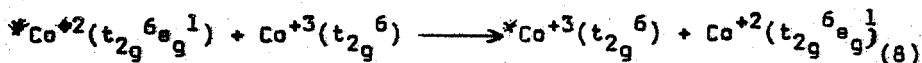
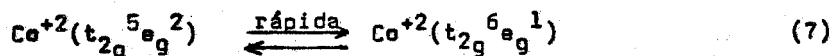
Reacción	temp. °C	( $k$ , $\text{lit. mol}^{-1} \text{seg}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ u.e	Ref.
$\text{Co}^{+2} + \text{Co}^{+3}$	18.4	1.2	10.4	- 22	(10)
$\text{Co}^{+2} + \text{CoOH}^{+2}$	18.4	$6.6 \times 10^3$	-	-	(10)
$\text{Co}(\text{fen})_3^{+2} + \text{Co}(\text{fen})_3^{+3}$	0.00	1.1	16.5	+ 4	(11)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{+2} + \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$	64.5	$10^{-9}$	-	-	(12)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{+2} + \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3} \text{Cl}^-$	64.5	$56.7 \times 10^{-4}$	12.6	- 35	(13)
$\text{Co}(\text{en})_n^{+2} + \text{Co}(\text{en})_3^{+3}$	50.0	$1.4 \times 10^{-4}$	13.2	- 31	(14)
$\text{Co}(\text{EDTA})^{-2} + \text{Co}(\text{EDTA})^{-1}$	100.0	$1.4 \times 10^{-4}$	20.0	1 21	(15,16)

El hecho de que la reacción de intercambio entre Co(II) y Co(III) sea lenta posiblemente se deba a que una pequeña cantidad de Co(III) esté presente en estado de espín alto:



Esta explicación no es tan irracional, ya que el agua no produce un campo fuerte como ligante. Medidas de susceptibilidad magnética no excluyen esta posibilidad, pero la exactitud en las medidas es difícil, ya que el Co(III) oxida ligeramente al agua y las soluciones de Co(III) nunca están completamente libres de Co(II).

Los valores relativamente altos de la constante de velocidad para el intercambio  $\text{Co}(\text{fen})_3^{+2} / \text{Co}(\text{fen})_3^{+3}$ , pueden ser explicados si una pequeña fracción del complejo  $\text{Co}(\text{fen})_3^{+2}$  está presente en la forma de espín apareado ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) (11)



La gran diferencia en constante de velocidad observada para  $\text{Co}(\text{fen})_3^{2+} - \text{Co}(\text{fen})_3^{3+}$  y el complejo de



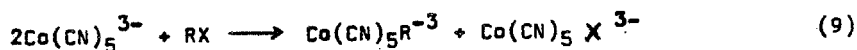
( $k > 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) sugiere que la concentración en equilibrio de  $\text{Co}(t_{2g}^6 e_g^1)$  es pequeña.

Es un hecho muy importante que la reacción de V(II)

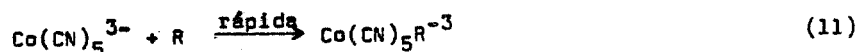
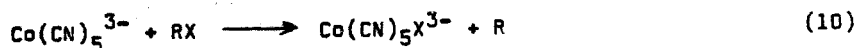


con  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$  ( $k = 4,4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) es más rápida que la del  $\text{Cr}(\text{II})$  con  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$  ( $k = 9 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ ) aunque el potencial redox es mucho más favorable para el  $\text{Cr}(\text{II})$  (18).

Maher y Halpern (19) han estudiado las cinéticas de reacciones entre complejos de pentacianocobalto (II) con haluros orgánicos para formar el pentacianoorgano  $\text{Co}(\text{III})$ , de acuerdo a la siguiente reacción:



En cada caso encontraron que la reacción es de primer orden con respecto al  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  y al halogenuro. Los resultados fueron interpretados en término al siguiente mecanismo:



Estudios de la reducción de complejos de  $\text{Co}(\text{en})_2\text{NCSX}^+$  por  $\text{Cr}(\text{II})$  (20)

y de complejos de  $\text{Co}(\text{en})_2\text{ClX}^+$  por  $\text{Fe}(\text{II})$  (21) en la que  $\text{X}^-$  corresponde a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ , y  $\text{SCN}^-$ , han mostrado que los isómeros cis y trans difieren considerablemente en reactividad. Aunque las reacciones de  $\text{Cr}(\text{II})$  proceden vía complejo activado con el grupo tiocianato como puente, mientras las reacciones de  $\text{Fe}(\text{II})$  proceden por un complejo activado con el cloruro como puente.

Green y colaboradores (22) han estudiado el grado de alargamiento de los enlaces  $\text{Co-NH}_3$  en las reacciones de  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{+3}$ ,

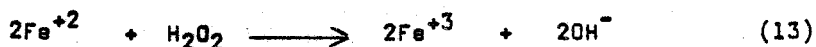
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{+2}$ ,  $\text{Co}(\text{en})_2 \text{NH}_3 \text{Cl}^{+2}$  y  $\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{en})_2 \text{H}_2\text{O}^{+2}$  con Cr(II) y encontraron que el factor  $d$  ( $\ln [^{14}\text{N}]/d(\ln [^{15}\text{N}])$ ) es muy pequeño (1.002 y 1.001) para los dos primeros complejos, e idéntico, con el grupo  $\text{NH}_3$  en la posición cis o trans, en los complejos de etilendiamina. Se concluye que en estas reacciones el menos hay un pequeño cambio en la longitud del enlace  $\text{CO} - \text{NH}_3$  acompañando a la transferencia electrónica.

Newton y Rabideau (23) en una revisión acerca de las cinéticas de reacciones de oxidación de uranio, neptunio, y plutonio con el fin de estudiar los factores que influyen en la entropía de activación de este tipo de reacción, pusieron en evidencia que la entropía depende primordialmente de la carga del complejo activado. Para complejos activados de carga +3, +4, +5, +6, los valores de  $\Delta S^\ddagger$ , la entropía del complejo activado, están entre 29- 40u e, 63 81u e, 72 - 106 u e, 102 - 128 u e, respectivamente. Daugherty y Newton (24) han enfocado estas investigaciones a iones no actínidos. Higginson y colaboradores (25) han fijado su atención a la correlación lineal entre  $\Delta S^\ddagger$  y el cambio de carga del complejo activado, para un gran número de reacciones de intercambio isotópico. Muchas reacciones presentan desviaciones a esta correlación en cuanto a la entropía de reacción se refiere. Por ejemplo, un gran número de reacciones dan entropías positivas, cuando se esperaba entropías negativas. La correlación puede resumirse en la siguiente ecuación:

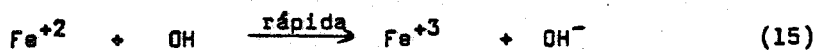
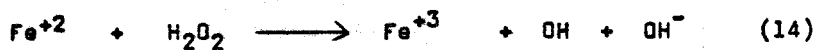
$$\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_0 + \alpha \Delta S^0 \quad (12)$$

para la cual  $\Delta S^\ddagger$  y  $\Delta S^0$  se refieren a la reacción redox en la que hay un cambio químico neto, y  $\Delta S^\ddagger_0$  es la correspondiente entropía de activación (para cargas similares) a partir de la correlación observada para las reacciones de intercambio isotópico. El coeficiente  $\alpha$  tiene un valor comprendido entre 0.5 - 1.00. Para reacciones en las que hay cambios hidrolíticos, por ejemplo, reacciones en las que el V(III) es oxidado a  $VO^{+2}$ . Las correlaciones entrópicas sugieren que al menos ocurre hidrólisis parcial durante la vida media del complejo activado (25).

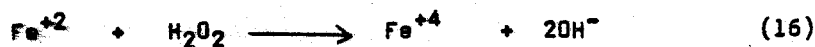
La oxidación de Fe (II) (26) con peróxido de hidrógeno ha sido estudiada con el objeto de confirmar la ecuación:



Para el caso de concentraciones de ión hidrógeno mayores de 0.01 M. la reacción es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos, lo cual está de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Cahill y Taube (27) han sugerido otra disyuntiva:



pero recientes experimentos hechos por Conocchioli y colaboradores (28) han excluido esta posibilidad. El radical libre - oxhidrilo ha sido detectado por medidas de E.S.R. en la reacción correspondiente con Ti (III) (29).

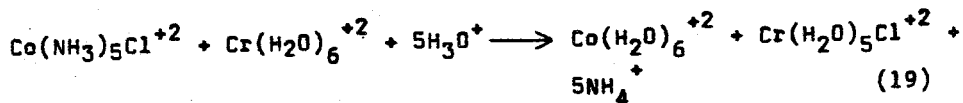
Se forma un peroxo-dicobalto (III) como intermedio,  $(\text{EDTACo-O}_2\text{-CoEDTA})^{-4}$  en la oxidación del complejo de Co(II) EDTA al de Co(III) con peróxido de hidrógeno (30).

Se ha estudiado reacciones en las que el Fe(III) (26),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  (31), Ce(IV) (32) y U(IV) (33), son reducidos con agua oxigenada. En la reacción de Fe(III), el paso inicial es el siguiente:  $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{HO}_2 + \text{H}^+$  (17)

seguido por:  $\text{Fe}^{+3} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 + \text{H}^+$  (18)

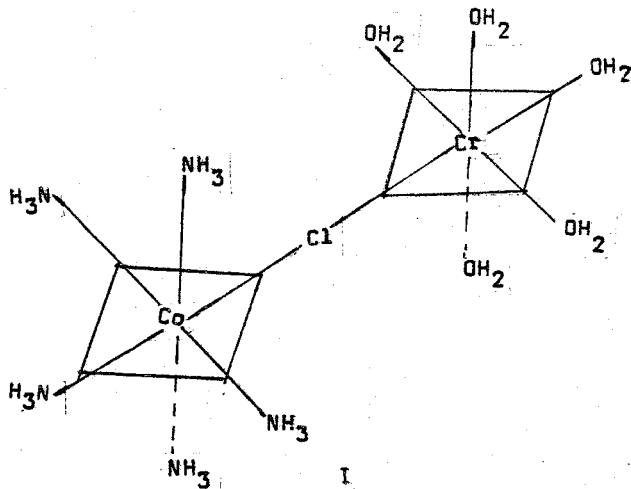
Con el fin de aclarar un poco los dos tipos de mecanismos por los cuales puede llevarse a efecto una transferencia electrónica, discutiremos algunas reacciones en detalle.

Para demostrar la validez del paso de transferencia atómica o del complejo activado con puente, Taube y sus colaboradores (3a) realizaron una serie de experimentos. Una de las muchas reacciones estudiadas fué la reacción:



se observó que al reducir el  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}$  mediante  $\text{Cr}^{+2}$  el derivado de  $\text{Cr}^{+3}$  obtenido, siempre contiene un ión cloruro. Se realizaron entonces estudios más detallados disolviendo - - -  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}$  marcado con el  $^{36}\text{Cl}^-$  en una solución que contenía  $\text{Cr}^{+2}$  y  $\text{Cl}^-$  no marcado. Después de la reducción que se produce muy rápidamente, se examinó el  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{+2}$  obtenido, encontrando que sólo contenía iones  $^{36}\text{Cl}^-$  marcados.

Esto demuestra que el complejo de  $\text{Co}(\text{III})$  constituye la única fuente del cloro que se encuentra en el complejo del  $\text{Cr}(\text{III})$ . Para explicar este proceso, se propuso un mecanismo cuyo complejo activado contiene átomos de cobalto y de cromo ligados al través de un ión cloruro.



El puente de cloruro proporciona un buen sistema para la transferencia de electrones de un metal a otro. Una vez

que se ha transferido un electrón del Cr(II) al Co(III), el Cr(III) formado atrae al  $\text{Cl}^-$  más intensamente que el Co(II) y en consecuencia el cloruro llega a formar parte del complejo de Cr(III). La transferencia directa de un electrón del complejo del cromo al complejo de cobalto, seguido por la transferencia del  $^{36}\text{Cl}^-$  parece muy poco probable. En efecto, si el mecanismo fuera éste, habría que esperar que el cloruro no marcado de la solución fuese incorporado al complejo de Cr(III) con la misma facilidad que el  $^{36}\text{Cl}^-$  ligado inicialmente al cobalto.

El hecho de que los complejos de Co(III) y de Cr(III) sean inertes, mientras los complejos de Cr(II) y Co(II) sean lábiles hace pensar, que la reacción redox, que es rápida, ha finalizado mucho antes de que comiencen a producirse reacciones de sustitución en los complejos de Co(III) y Cr(III). Debido a su carácter lábil, el complejo de  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  puede perder rápidamente una molécula de agua para formar el compuesto intermedio activado I, que contiene el puente. Los resultados obtenidos requieren un mecanismo en el cual resulta que el cloruro coordinado nunca puede escaparse solo a la solución, porque en este caso se formarían cantidades apreciables de  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$  y  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{+2}$  no marcado. El mecanismo que supone la existencia de un puente de  $^{36}\text{Cl}^-$  entre el cromo y el cobalto durante la transferencia de electrones -

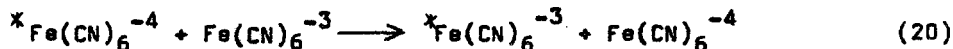
parece explicar muy bien los resultados experimentales.

Se ha estudiado (5a) la reducción de una serie de complejos de Co(III),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{+2}$  mediante solución de Cromo(II), con X igual a  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{SO}_4^{=}$ .

Se observó la transferencia del grupo X al cromo. Los resultados demuestran que todas estas reacciones proceden por el mecanismo de transferencia atómica. Las velocidades de estas reacciones aumentan de acuerdo con el siguiente orden

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- < \text{SO}_4^{=} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ . Es probable que los iones que más fácilmente forman puentes y que proveen el mejor paso para los electrones sean también los que producen las reacciones más rápidas.

Para ilustrar el mecanismo de transferencia electrónica directa, tomemos como ejemplo, la reacción:



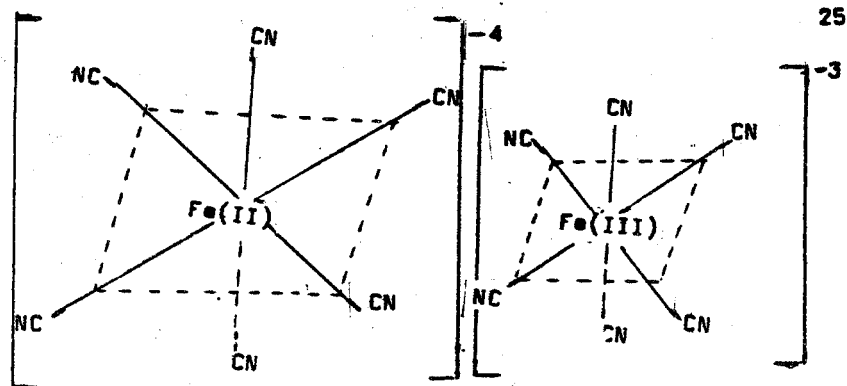
La velocidad de esta reacción redox puede estudiarse marcando cualquiera de los complejos mediante un isótopo radiactivo de Fe o con  $^{14}\text{C}$ ; esta reacción es sumamente rápida.

Tanto el ión ferrocianuro como el ión ferricianuro son inertes. El  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  es un sistema  $d^6$  de espín bajo; el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  es un sistema  $d^5$  de espín bajo; por lo tanto las reacciones de pérdida o intercambio de  $\text{CN}^-$  o cualquiera reacción de sustitución son todas muy lentas. La reacción redox es muy rápida, este hecho unido a que las reacciones de sustitución son lentas, elimina la posibilidad de un mecanismo de transferencia de

electrones a través de un complejo activado con puente, porque la formación de este complejo equivale a un proceso de sustitución.

Si eliminamos el proceso de puente, sólo nos queda la transferencia directa de electrones. Por razones tóricas existe un requerimiento crítico para este proceso. El principio de Franck-Condon establece que durante una transferencia electrónica, no puede haber un cambio apreciable en la disposición de los átomos. En otros términos, los electrones que son muy ligeros se mueven mucho más de prisa que los átomos, mucho más pesados que ellos. Consideremos al efecto de este principio en el proceso de transferencia electrónica directa. Los grupos ligantes pueden aproximarse más al ión  $\text{Fe}^{+3}$  que al ión  $\text{Fe}^{+2}$ , (II) que es más grande. Durante la transferencia de un electrón de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  hacia  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  no se mueve ninguno de los átomos Fe, C ó N. El resultado de la transferencia será un  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  en que los enlaces Fe-C son demasiado largos y un  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  en el cual los enlaces Fe-C son demasiado cortos. Estos dos productos tendrán una energía superior a la de los iones normales, en los cuales las distancias Fe-C son las que le corresponden (es decir las que dan al sistema la energía mínima).





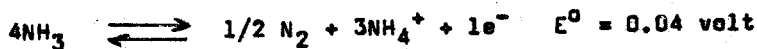
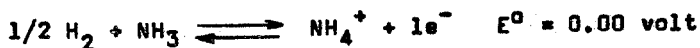
En el ejemplo propuesto, se han tomado iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  y se transfieren electrones, obteniéndose los mismos iones que poseen ahora, cada uno de ellos, una energía mayor. Un sistema de este tipo constituiría un ejemplo de máquina que produce un movimiento perpetuo. Un proceso del cual se obtendría una ganancia de energía como el descrito aquí es imposible; la descripción de la reacción no puede ser correcta. La reacción sólo tiene lugar si se suministra por lo menos la misma cantidad de energía que se obtiene. Es así que antes de que pueda tener lugar la transferencia electrónica, los enlaces Fe-C del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  deben acortarse, los enlaces Fe-C del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  deben alargarse y para que ello ocurra debe agregarse energía al sistema. Una configuración adecuada para esta reacción sería aquella en la cual los iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  tuviesen geometrías equivalentes. En este caso, reactivos y productos de reacción en el proceso de transferencia de electrones serían equivalentes y no se produciría energía como resultado del proceso de transferencia electrónica.

Es posible explicar las velocidades de muchas reacciones que se producen por el mecanismo de transferencia electrónica

considerando la cantidad de energía necesaria para que los productos y reactivos de la reacción se parezcan. Como los iones ferricianuro y ferrocianuro son muy parecidos entre si se requiere sólo una pequeña cantidad de energía (la energía de activación) para que resulten suficientemente parecidos. Por esta razón la transferencia electrónica puede ser rápida.

### II.5.- Disolventes no Acuosos (3a), (34)

De igual manera que las propiedades de un disolvente restringe los límites de la fuerza ácida o básica, así estas propiedades limitan también el intervalo accesible de potenciales de oxidación y desde luego, los tipos de agente oxidante y agente reductor que pueden ser usados. Así, en el amoníaco líquido, si todas las reacciones fueran termodinámicamente controladas no existiese agente oxidante más poderoso que el nitrógeno y agente reductor más poderoso que el hidrógeno. En solución ácida los potenciales de media celda para las siguientes reacciones son:



En medio básico los potenciales son los mismos. Como puede verse, existe un intervalo disponible de 0.04 volt. - (comparado con 0.815 volt para el agua pura y 1.23 volt para solución acuosa ácida). Difícilmente cualquier agente oxidante o

reductor sería estable en amoníaco. Sin embargo, el par hidrógeno y particularmente el par nitrógeno, muestran un sobre voltaje en el disolvente, así que se puede trabajar con un intervalo de agentes reductores y oxidantes termodinámicamente inestables; pero cinéticamente estable.

Tabla III. Límites termodinámicos de reacciones de oxidación-reducción en diversos disolventes

Disolventes	Especies oxidadas más altas	Especies red. más baja
$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$
$\text{HF}$	$\text{F}_2$	$\text{H}_2$
$\text{HCl}$	$\text{Cl}_2$	$\text{H}_2$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{H}_2$
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	$\text{H}_2\text{CO}$	$\text{H}_2$
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}_2$	$\text{H}_2$

En trabajos de transferencia electrónica realizados en disolventes protónicos, como  $H_2O$  y  $CH_3OH$ , han dado resultados sorprendentes.

Horne y Dodson han realizado experimentos (3b) de intercambio  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$  en varios alcoholes. Es notable el hecho de que la velocidad de intercambio decrece mucho cuando se reduce a cero el contenido de agua. Se reduce a valores tan bajos que, considerando los límites de error puede afirmarse que el intercambio no se observa. A medida que se agrega agua, la velocidad de intercambio aumenta linealmente y luego hay una disminución. Para concentraciones comparables de agua, por ejemplo 1 M., la velocidad de intercambio en isopropanol es mucho menor (quizás por un factor de  $10^{-5}$ ) que en etanol. Si la reacción se lleva a efecto al través de un complejo activado con puente, los resultados indican que un alcohol es mucho menos efectivo que el agua para la reacción de intercambio. La gran diferencia entre etanol y agua no parece ser explicable por un mecanismo de penetración de barrera. Por otro lado, la tremenda diferencia en velocidad entre el isopropanol como disolvente es aún inexplicable. Esto posiblemente sea debido a un cambio en el número de coordinación para el  $Fe(III)$  entre el etanol y el isopropanol como disolventes. El gran volúmen del isopropanol comparado con el del etanol debería favorecer un bajo número de coordinación. Para completar la hipótesis es de suponer que el número de coor-

dinación seis permanece constante para el Fe(II).

Grossman y Garner (35) han estudiado el intercambio entre Co(II) y Co(III) en amoníaco. Las velocidades de intercambio observadas resultaron parecidas como cuando se llevaron a cabo los experimentos en agua. Los autores asignan este hecho al intercambio  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++} - \text{NH}_3$  (36).

Ward y Weissman (37) iniciaron el estudio de reacciones redox de sustancias altamente polares en disolventes de baja constante dieléctrica. Lo más notable de los resultados no es solamente la magnitud de las velocidades específicas sino también la dependencia de la velocidad con la naturaleza del catión. A continuación algunos datos de intercambio donde puede verse la influencia del catión.

Tabla IV. El intercambio de Naftalenidos de metales alcalinos con Naftaleno

Catión	Disolvente	k(M seg <sup>-1</sup> )
K <sup>+</sup>	Tetrahidrofurano	$5.7 \pm 1 \times 10^7$
Na <sup>+</sup>	Tetrahidrofurano	$\sim 10^7$
Li <sup>+</sup>	Tetrahidrofurano	$4.6 \pm 3 \times 10^8$
K <sup>+</sup>	1,2 Dimetoxistano	$7.6 \pm 3 \times 10^7$
Na <sup>+</sup>	1,2 Dimetoxistano	$\sim 10^9$

Resumiendo, puede admitirse que es mejor definir el complejo activado usando el agua como disolvente, debido en parte a que la influencia específica de este disolvente es mucho menor, ya que la sustitución de las moléculas se reduce en el agua como disolvente.

#### II.6.- Reglas de selección para la absorción de radiación electromagnética (5b) (38)

Es de interés en este punto dar las reglas de selección e intensidades de las transiciones:

a) Las transiciones en las que el número de electrones desapareados cambia al pasar del estado basal al estado excitado reciben el nombre de transición de spin o de multiplicidad prohibida ya que tienen momento de transición cero.

b) Las transiciones entre orbitales p ó d (por ejemplo las que sólo involucran una redistribución de electrones en una sub-capada), son transiciones prohibidas de Laporte, si la molécula tiene un centro de simetría.

Como resultado de la regla de Laporte, las transiciones d-d en complejos octaédricos son prohibidas y muchos complejos deberían ser incoloro, excepto para los siguientes casos:

1.- Si el ión no tiene simetría octaédrica perfecta sino que está distorsionado de tal manera que desaparece el centro de simetría, los orbitales d y p se "mezclan" (dan híbridos) y la transi

ción ocurre entre niveles d con cantidades diferentes de carácter p. La intensidad de la transición es por lo general proporcional al grado de hibridación y fluctúa entre  $\epsilon = 20 - 50$ .

2.- Un complejo con simetría octaédrica puede absorber luz por el siguiente mecanismo. En el curso de las vibraciones normales de un complejo octaédrico, algunas moléculas se distorsionan ligeramente un instante dado. Los orbitales p y d adquieren hibridación asimétrica y se produce una transición de intensidad reducida ( $\epsilon \sim 5$  a 25). Estas transiciones son permitidas y se les llama vibratorias permitidas y el efecto es descrito como - acoplamiento vibratorio. La función de onda resultante (producto de las funciones de onda electrónica  $\Psi_{elec.}$  y vibratoria  $\Psi_{vib.}$ ) debe ser tal que el momento promedio de la transición sea diferente de cero.

En los complejos de Mn(II), un caso  $d^5$ , no hay transición d-d permitida de spin, todas tienen transición de multiplicidad y Laporte prohibidas.

Si no fuera por el acoplamiento vibratorio, los complejos de Mn<sup>+2</sup> serían incoloros. Así tenemos que el ión - - - - Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>+2</sup>, es rosa pálido, todos los picos de absorción en la región visible son de muy baja intensidad. Ya que no hay centro de simetría en una molécula tetraédrica, las absorciones son un poco más intensas ( $\epsilon = 100 - 1000$ ) que en un complejo octaédrico.

Una ayuda para la asignación de bandas resulta del hecho de que las transiciones de multiplicidad permitidas son anchas, mientras las transiciones de multiplicidad prohibidas son por lo

general punteagudas. Las transiciones de multiplicidad permi  
tas  $t_{2g}-e_g$ , conducen a un estado excitado donde la distancia de  
equilibrio internuclear entre el ión metálico y el ligante es -  
más grande que en el estado basal. En el curso de la transición  
electrónica no es necesario el cambio de la distancia (principio  
de Franck - Condon), así que las moléculas excitadas electrónica  
mente se encuentran en un estado vibratorio excitado con las dis  
tancias de enlaces correspondientes a la configuración del esta  
do basal involucrado en la transición. La interacción de un es  
tado excitado con moléculas de disolvente, no en la primera esfe  
ra de coordinación, es variable por que las moléculas de disol  
vente se encuentran bastante alejadas cuando se produce la molé  
cula excitada. Ya que el disolvente no puede cambiar el arreglo  
en el tiempo de transición, un estado dado, excitado, sufrirá in  
teracciones del disolvente con moléculas de disolvente localizado  
a distancia variable. Las energías de solvatación producen un in  
tervalo de energías variables y de estados vibratorios excitados  
y como resultado dará una banda ancha.

En algunas transiciones prohibido de spín se presen  
tan rearrreglos en un nivel determinado. Por ejemplo, en un com  
plejo de Cr(III) una transición ocurre de un estado basal que con  
tiene tres electrones no apareados  $t_{eg}$ , a un estado excitado en -  
el que hay dos electrones apareados  $t_{eg}$  y uno no apareado  $t_{2g}$ . En  
esta transición de multiplicidad prohibida hay pequeñas diferen



cias en las distancias de equilibrio internuclear entre el estado excitado y el estado basal.

Unos de los grandes éxitos de la teoría del campo cristalino ha sido poder interpretar los colores de los complejos. Como consecuencia de las diferencias relativamente pequeñas de energías, que existen entre orbitales d no equivalentes en complejos de metales de transición, la excitación de un electrón a un nivel más alto puede lograrse por absorción de luz visible. Por esta razón, el complejo aparece coloreado. Citemos un ejemplo, la solución acuosa de Ti(III) es violeta, este complejo absorbe luz en la región visible, lo cual se explica por la transición electrónica de un orbital  $t_{2g}$ , a un orbital  $e_g$ . Los espectros de absorción de complejos que contienen más de un electrón d son más complicados porque el número de transiciones electrónicas posibles es mayor.

Cuando la magnitud de la diferencia de energía aumenta, la energía de la radiación necesaria para provocar la transición debe también aumentar y por lo tanto el color de la luz absorbida cambia. El examen del espectro en la región del visible o ultravioleta dan el valor de la energía de transición  $\Delta$ . La siguiente secuencia de las fuerzas del campo de ligante, se ha obtenido de las medidas espectroscópicas de esa energía y recibe el nombre de serie espectroquímica

$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < C_5H_5N < NH_3 < H_2NC_2H_4NH_2 < \text{Ortofenantrolina} < CN^-$ . La química de los iones complejos metálicos podría simplificarse, si pudiera hacerse una lista de ligantes en el or

den del aumento de la fuerza del campo, para todos los iones metálicos y dividirlos en las categorías de campo débil y campo fuerte. Desafortunadamente esto no es posible porque ligantes que producen complejos de bajo espín con un metal dado, con otro producen complejos de alto espín, debido a las variaciones de las energías de apareamiento.

La ecuación de Planck  $E = \frac{hc}{\lambda}$  relaciona la energía E, de una transición electrónica con la longitud de onda de la luz absorbida. h es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-27}$  ergio. seg/molécula) c es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10}$  cm seg<sup>-1</sup>). A partir de la ecuación de Planck es posible calcular la diferencia de energía, que existe entre los orbitales d, que intervienen en la transición electrónica. Reemplazando las constantes h y c y haciendo uso de factores de conversión apropiados - (Número de Avogadro  $6, 02 \times 10^{23}$  moléculas mol<sup>-1</sup> constante de Joule  $4.18 \times 10^7$  ergios cal<sup>-1</sup>) se obtiene  $E = \frac{2.84 \times 10^5}{\lambda}$  E se expresa en kilocalorías por mol y  $\lambda$  en Angströms. El máximo en el espectro visible del  $Ti(H_2O)_6^{+3}$  se encuentra en una longitud de onda de  $5000\text{Å}$ , lo cual nos da un valor de  $57 \text{ kcal mol}^{-1}$  para la diferencia de energías entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ .

## III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- Preparación de reactivosIII.1.1. Preparación del acetilacetonato de cobalto (II) de sodio (39)

Se agrega una solución de - - 47.6g. (0.2 mol) de cloruro de cobalto (II) hexahidratado en - 270ml. de metanol, gota a gota y con agitación vigorosa, durante 25 minutos, a una solución de 24g.(0.6mol) de hidróxido de - sodio y 60g. (0,6mol,) de acetilacetona en 400 ml. de metanol. El precipitado rojizo se filtra por succión y lava con metanol hasta que las aguas de lavado salgan incoloras (alrededor de - 500 ml.); luego con éter y se seca sobre ácido sulfúrico a presión atmosférica hasta peso constante. El rendimiento es de - 74g. (98%).

III.1.2. Preparación del acetilacetonato de Cobalto (III) (40)

Una mezcla de 5g. de carbonato de cobalto (II) (0.042 mol.) y 40 ml. de acetilacetona (0.4 mol.) se calienta a 90°C-100°C en un matraz de 125ml. La mezcla es - agitada (con agitador magnético), agregando 60ml. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10%, gota a gota. Debe tenerse cuidado al agregar el peróxido, sobre todo en los momentos iniciales de la reacción, ya que hay un desprendimiento de CO<sub>2</sub>. La adición requiere unos 45 minutos. Al final de la reacción aparece una capa líquida de color verde in

tenso, y un sólido verde. Se enfría la mezcla en un baño de hielo y sal y filtra. Secados los cristales a 100°C se disuelven en 50ml. de benceno caliente. Se añaden 300 ml. de heptano o éter de petróleo en caliente a la solución bencénica, y la mezcla es enfriada en un baño de hielo y sal. El producto se filtra y seca al aire. El rendimiento es de 10 a 12 gr. (67 a 80%) de cristales verde oscuro (pf = 213°C).

### III.2.- Valoración de las soluciones

Para la valoración del  $\text{Co}(\text{acac})_3\text{Na}$ , se toma la solución ácida, que en 100ml. no debe contener más de 25 mg. del complejo de  $\text{Co}(\text{II})$ , se mezcla con solución próxima a 1M de  $\text{NH}_3$  hasta un pH cerca de 6. La adición de una gota de solución de murexida produce un color amarillo naranja. Se añade solución casi 1M de amoníaco hasta que el color naranja cambie al amarillo, y se valora con solución 0.1M de E.D.T.A.; hasta que el color cambie a violeta. Si por estar mal amortiguada la solución baja demasiado el pH al color amarillo pasa a naranja; en este caso hay que añadir más solución de amoníaco, hasta coloración amarilla, y seguir valorando hasta que este cambie a violeta.

Las soluciones de E.D.T.A. fueron previamente valoradas con acetato de cobalto (II) tetrahidrato; utilizando la misma técnica anterior.

El peróxido de hidrógeno usado fué valorado usando el método yodométrico (41).

Para la valoración del acetilacetonato de cobalto (III), fué necesario descomponer previamente el complejo para así obtener una solución de Co(II); para este proceso se usó ácido sulfúrico y perclórico concentrado.

Las soluciones de KCl se prepararon pesando las cantidades apropiadas y disolviendo en agua.

### III.3.- Medidas espectrofotométricas

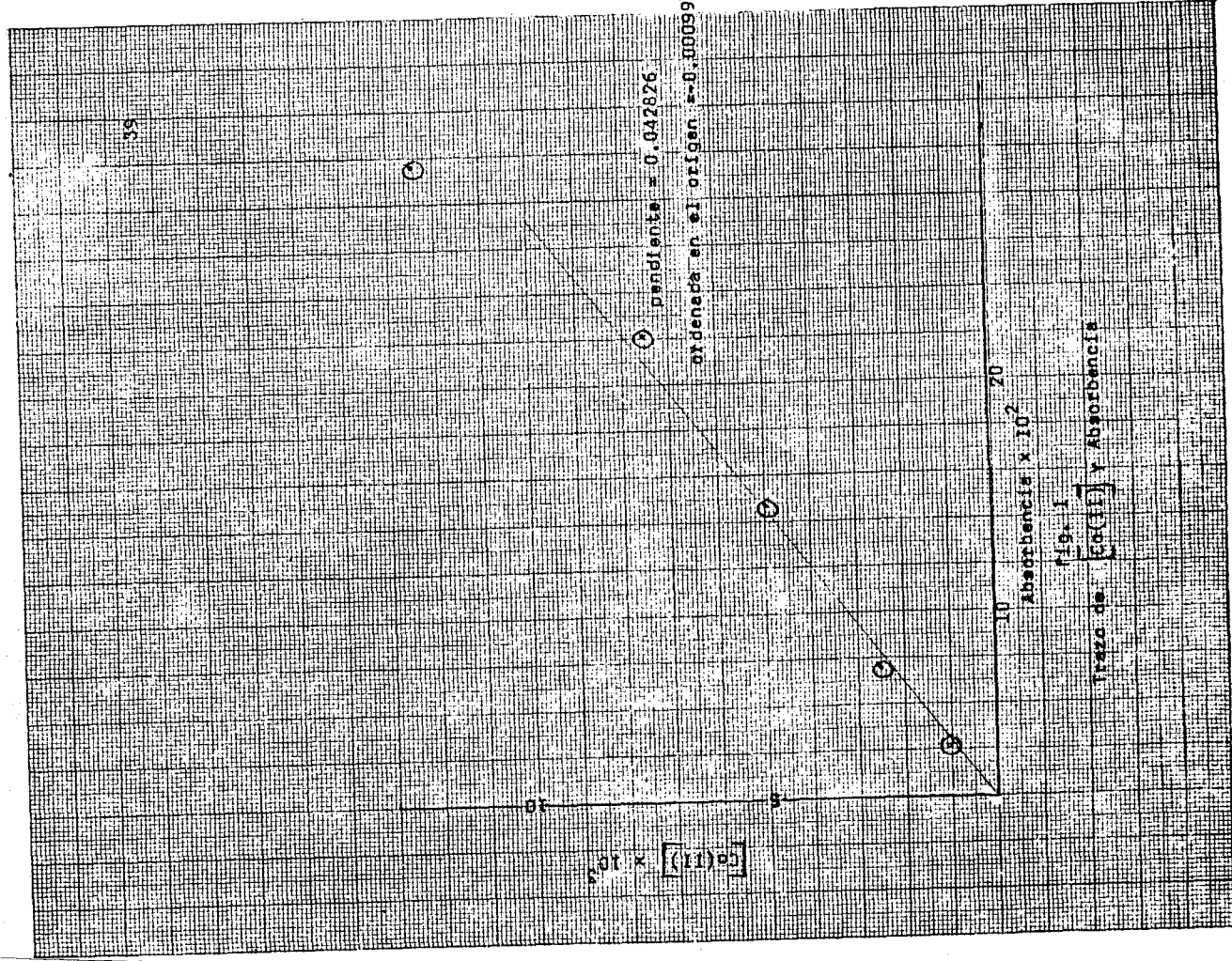
Las medidas de transmisión fueron hechas en un aparato Perkin Elmer 450, usando celdas de cuarzo de 1 cm. El compartimiento de la celda fué mantenido a temperatura constante por circulación de agua de un baño a temperatura constante ( $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ).

Los espectros de absorción del  $\text{Co}(\text{ac ac})_3\text{Na}$  y del  $\text{Co}(\text{ac ac})_3$  fueron hechos desde 750  $\text{m}\mu$  a 350  $\text{m}\mu$ . La concentración de Co(III) fué determinada por medidas a 588  $\text{m}\mu$ , donde el complejo tiene la máxima absorción y la de Co(II) por medidas a 485  $\text{m}\mu$ .

Una vez que se tuvieron los máximos de absorción de los complejos de Co(II) y Co(III), se procedió a obtener las curvas de calibración para ambos complejos (Tabla V, fig. 1,2)

Tabla V. Ley de Lambert y Beer.

Resultados obtenidos para $\lambda$ 485 m $\mu$		
[Co(II)]	% T	Absorbancia
$1 \times 10^{-3}$	91	0.0409
$2.5 \times 10^{-3}$	84	0.0757
$5.0 \times 10^{-3}$	71.3	0.1469
$7.5 \times 10^{-3}$	50.5	0.2218
$12.5 \times 10^{-3}$	42	0.2967
Datos medidos en 588 m $\mu$		
[Co(III)] $\times 10^4$	% T	Absorbancia
2.00	87.8	0.0565
7.50	72.8	0.1379
10.00	66.3	0.1785
15.00	54.0	0.2676
17.50	49.2	0.3080
20.00	46.6	0.3316



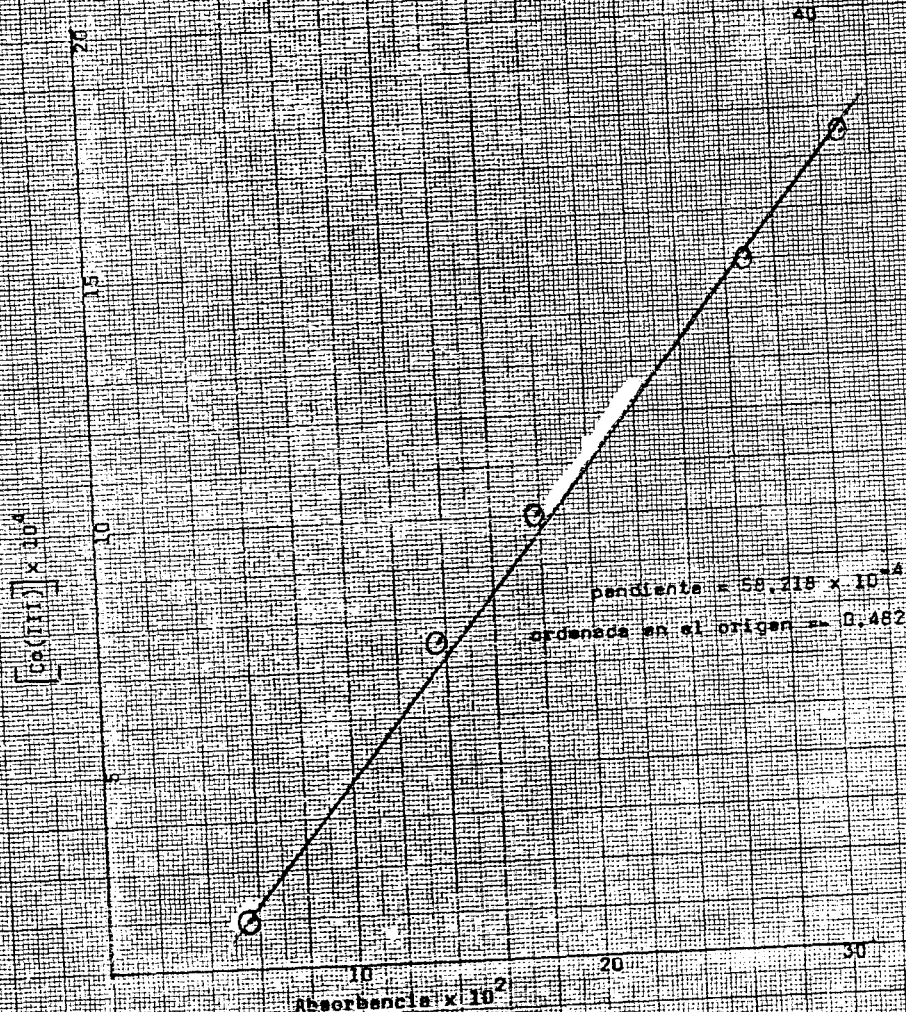


Fig. 2

Trazo de  $[Co(III)]$  y Absorbancia



Trazando en el eje de las ordenadas  $[\text{Co(II)}]$  y la Absorbancia en el de las abscisas,  $[\text{Co(III)}]$  y absorbancia, se obtiene la ecuación de las rectas respectivas:

Para el cobalto (II) la ecuación de la recta es la siguiente:

$[\text{Co(II)}] = 42.826 \times 10^{-3}$  (absorbancia) -  $0.998 \times 10^{-3}$  y para el Co(III) tenemos:

$[\text{Co(III)}] = 58.218 \times 10^{-4}$  (absorbancia) -  $0.482 \times 10^{-4}$

#### III.4.- Experimentos

Las medidas de la velocidad de la reacción de oxidación del acetilacetonato cobaltoso se hicieron sobre soluciones acuosas de fuerza iónica constante: 0.3M de KCl) con concentraciones iniciales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  desde - - -  $2.5 \times 10^{-3}$  hasta  $30 \times 10^{-3}\text{M}$  y del complejo de Co(II) desde - -  $5 \times 10^{-3}$  hasta  $12 \times 10^{-3}\text{M}$ . Después de los primeros resultados se observó que la dependencia con respecto al agua oxigenada era de un orden aparente igual a cero dentro de los límites mencionados así que se escogió como concentración constante  $10 \times 10^{-3}\text{M}$ , y se varió, en estas condiciones, las concentraciones del complejo. Se llega al equilibrio cuando la conversión total apenas está entre 15 y 18%, por otro lado, la velocidad inicial es una función lineal hasta un 10 ó 12% de conversión, es decir, una buena parte de la reacción antes de llegar al equilibrio.

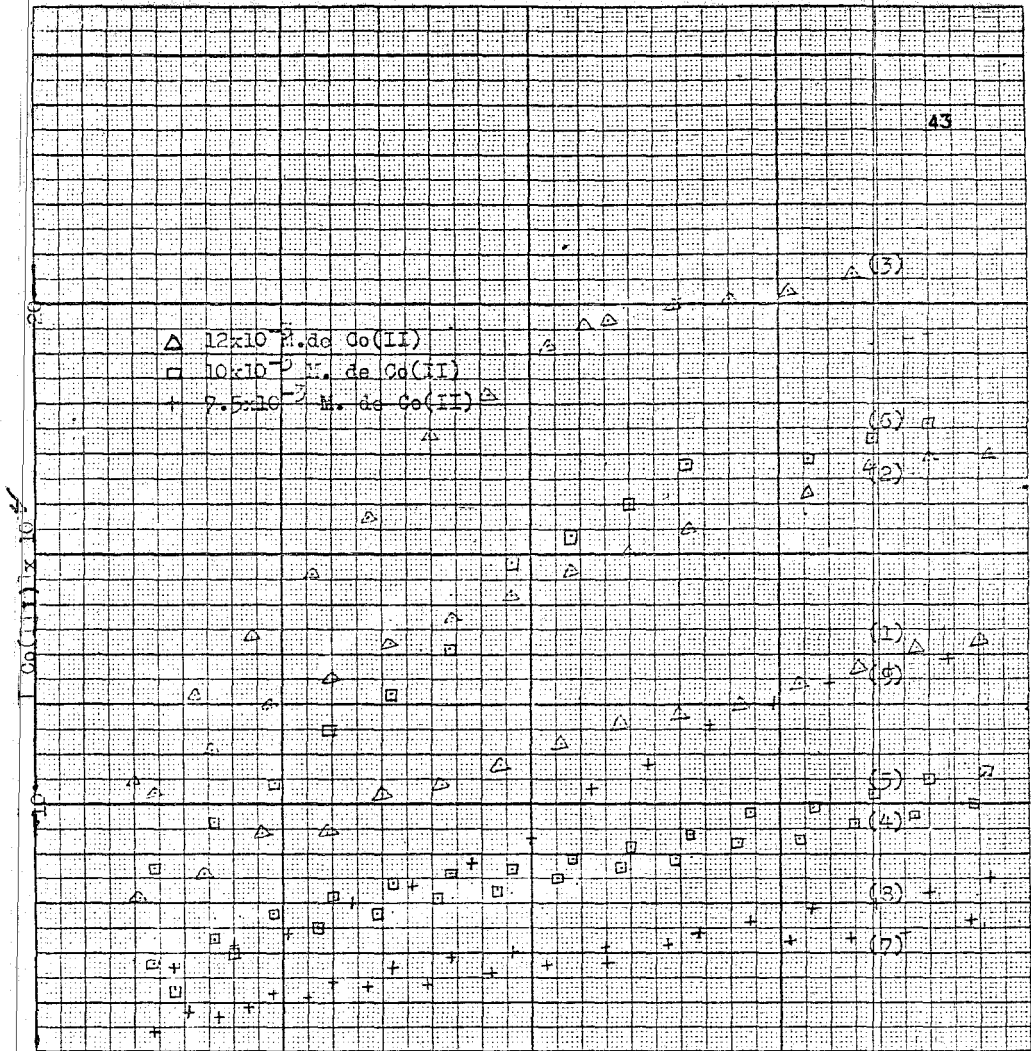
El aparato se programó para que trace, concentración de Co(II) y t en un sistema de coordenadas cartesianas.

### III.5.- Resultados

Tomando en cuenta estas observaciones, se obtuvieron las velocidades iniciales a 3 diferentes temperaturas, 25, 32 y 40°C., según se muestra en la siguiente tabla y en la figura 3.

Tabla VI. Velocidades iniciales de la reacción de oxidación del tris acetilacetato de Co(II) en presencia de  $H_2O_2, 10 \times 10^{-3} M$  a diferentes temperaturas y con una fuerza iónica de 0,3 M., en KCl, en solución acuosa.

$[Co(II)]$ iniciales	Velocidades $\frac{d [Co(III)]}{dt}$ iniciales mol lt <sup>-1</sup> seg <sup>-1</sup>	Temperaturas °C
$12 \times 10^{-3}$	$60.14 \times 10^{-8}$	25
$10 \times 10^{-3}$	$42.48 \times 10^{-8}$	"
$7.5 \times 10^{-3}$	$21.72 \times 10^{-8}$	"
$5.0 \times 10^{-3}$	$15.10 \times 10^{-8}$	"
$12. \times 10^{-3}$	$80.42 \times 10^{-8}$	32
$10 \times 10^{-3}$	$44.37 \times 10^{-8}$	"
$7.5 \times 10^{-3}$	$34.28 \times 10^{-8}$	"
$12 \times 10^{-3}$	$178.34 \times 10^{-8}$	40
$10 \times 10^{-3}$	$153.73 \times 10^{-8}$	"
$7.5 \times 10^{-3}$	$88.30 \times 10^{-8}$	"
$5.0 \times 10^{-3}$	$49.00 \times 10^{-8}$	"



500  
t, seg.  
Fig. 3

Cinética de Oxidación del tris acetilacetionato de  $Co(II)$  a tres diferentes temperaturas, concentración constante de peróxido de hidrógeno  $1 \times 10^{-2} M$ . Fuerza iónica constante en  $0.3 M$  de  $NaCl$ .

1, 2, 3, a 25, 32,  $40^{\circ}$  respectivamente  
 4, 5, 6, a 25, 32,  $40^{\circ}$  "  
 7, 8, 9, a 25, 32,  $40^{\circ}$  "

Con los datos anteriores se procedió a calcular el orden de reacción aparente con respecto a la concentración del complejo cobaltoso, así como la constante de velocidad de reacción, de acuerdo con:

$$v = k' [\text{Co(II)}]_i^n \quad (21)$$

en la que  $k'$  es la constante de velocidad de reacción que incluye a la concentración constante del agua oxigenada, y el subíndice  $i$  se refiere a concentración inicial.

Los resultados fueron (fig. 4):

$t^\circ\text{C}$	$n$	$k'$	$k = \frac{k'}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$
25	1.58	$0.68 \times 10^{-3}$	$0.68 \times 10^{-1}$
32	1.73	$1.53 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-1}$
40	1.46	$1.74 \times 10^{-3}$	$1.74 \times 10^{-1}$

Con el objetivo de calcular los parámetros termodinámicos de activación, se aplicó la ecuación de Eyring:

$$\log \frac{k}{T} = \log \left[ \frac{k_B}{h} \exp. \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (22)$$

para la cual  $k = \frac{k'}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$

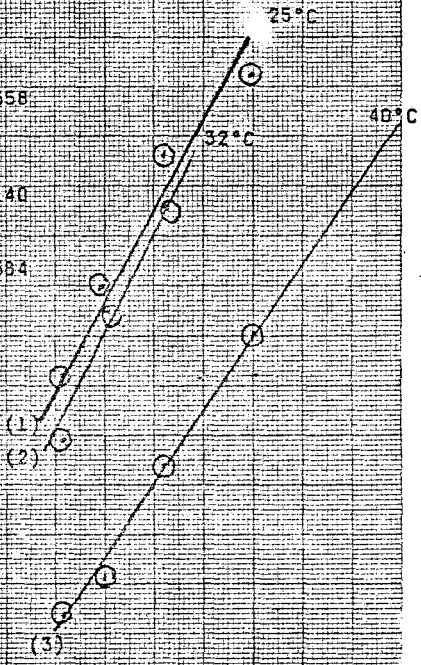
los datos calculados de los parámetros de la recta obtenida al trazar  $\log \frac{k}{T}$  en las ordenadas y  $\frac{1}{T}$  en las abscisas son:

$$\Delta H^\ddagger = 10.84 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -36.3 \text{ u.e.} \quad (\text{fig. 5})$$

$\log V_i$

- (1) pendiente = 1.58  
ordenada en el origen = 3.1658
- (2) pendiente = 1.73  
ordenada en el origen = 2.8140
- (3) pendiente = 1.46  
ordenada en el origen = 2.7884



$\log [Co(H)]_i$

Fig. 4

Trazo de la ecuación (21)

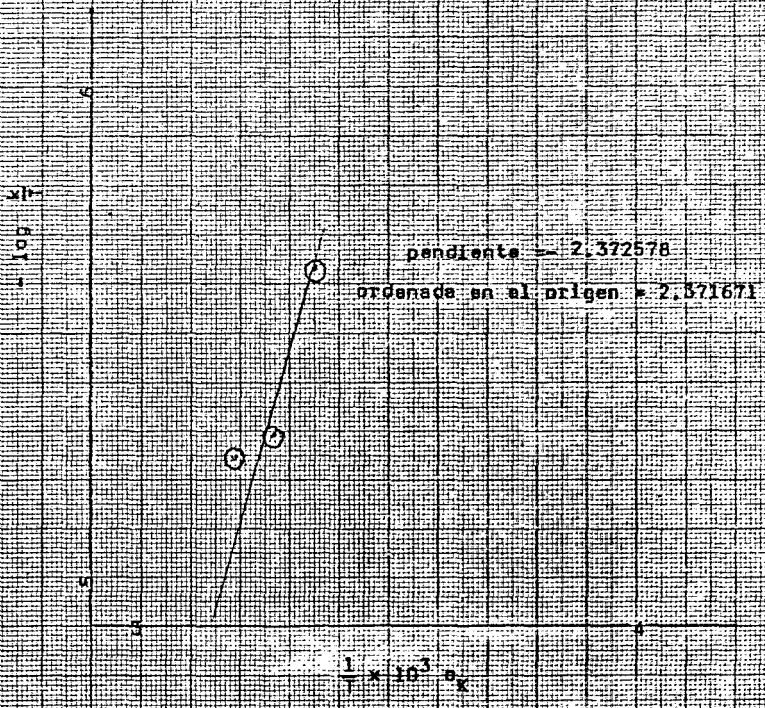


Fig. 5

Trazo de la ecuación de Eyring

y, de acuerdo con la relación  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 21.6 \text{ Kcal/mol.}$$

$$\Delta G_{32^\circ\text{C}}^\ddagger = 21.9 \text{ Kcal/mol.}$$

$$\Delta G_{40^\circ\text{C}}^\ddagger = 22.2 \text{ Kcal/mol.}$$

También se aplicó la ecuación de Arrhenius obteniéndose:

$$A = 1.23 \times 10^5 \text{ y } E_a = 11.17 \text{ Kcal/mol.}$$

Finalmente, los resultados obtenidos para una concentración inicial constante de complejo cobaltoso y diferentes concentraciones de agua oxigenada se muestran en la siguiente - tabla.

Tabla VII. Velocidades iniciales de la reacción de oxidación del triacetil-acetonato cobaltoso a tres diferentes temperaturas,  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  en complejo cobaltoso y  $0.3 \text{ M}$  en KCl.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_i$	Velocidades iniciales $\frac{d[\text{Co(III)}]_i}{dt}$ $\text{Ml}^{-1} \text{ seg}^{-1}$	$t^\circ\text{C}$
$10 \times 10^{-3}$	$15.1 \times 10^{-8}$	25
$5 \times 10^{-3}$	$16.4 \times 10^{-8}$	"
$2.5 \times 10^{-3}$	$16.0 \times 10^{-8}$	"
$10 \times 10^{-3}$	$25.8 \times 10^{-8}$	32
$5.0 \times 10^{-3}$	$29 \times 10^{-8}$	"
$2.5 \times 10^{-3}$	$33 \times 10^{-8}$	"
$10 \times 10^{-3}$	$38.4 \times 10^{-8}$	40
$5 \times 10^{-3}$	$37.6 \times 10^{-8}$	"
$2.5 \times 10^{-3}$	$42.1 \times 10^{-8}$	"

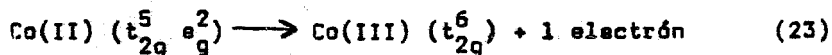
El tratamiento matemático de estos datos da un orden de reacción aparente igual a cero (fig. 6) y los siguientes parámetros termodinámicos:

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &= 10.04 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -40.00 \text{ u.e.} \\ \Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger &= 21.96 \text{ Kcal/mol.} \\ \Delta G_{32^\circ\text{C}}^\ddagger &= 22.24 \text{ Kcal/mol.} \\ \Delta G_{40^\circ\text{C}}^\ddagger &= 22.56 \text{ Kcal/mol.}\end{aligned}$$

#### IV.- DISCUSION

##### IV.1.- Cinética

Cuando se compara las velocidades de reacción y los parámetros termodinámicos obtenidos en este trabajo con los valores obtenidos para sistemas semejantes<sup>(42)</sup> se observa una congruencia en las magnitudes de dichas variables. El hecho de que las velocidades sean en general más bien bajas es debido a que además de la transferencia electrónica necesaria para la oxidación, tiene lugar un cambio en la configuración electrónica según,



lo que implica restricciones debidas al cambio de número de espín total. Por otro lado, la ecuación que se puede establecer con los resultados obtenidos,

$$v = k_{\text{obs}} [\text{H}_2\text{O}_2]^0 [\text{Co(II)}]^{1.5} \quad (24)$$

indica claramente que se tiene sólo una idea de la ecuación real, que deberá ser mucho más complicada, ya que a los órdenes fraccionarios no se les puede dar interpretación mecanística adecuada y el



- (1) pendiente = - 0,00612  
ordenada en el origen = - 6,82
- (2) pendiente = - 0,001821  
ordenada en el origen = - 6,42

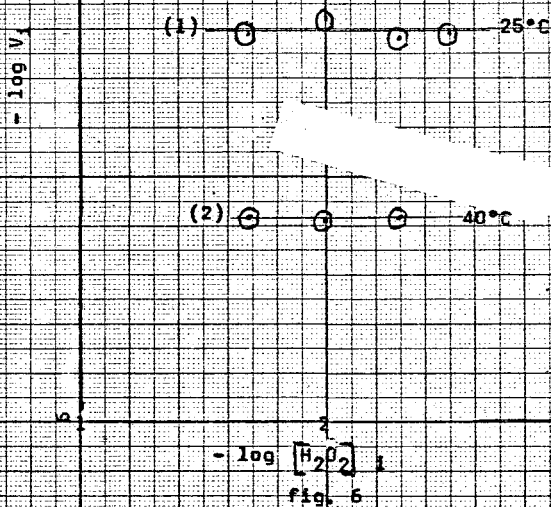
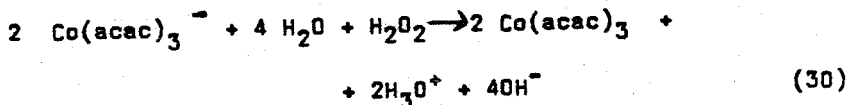
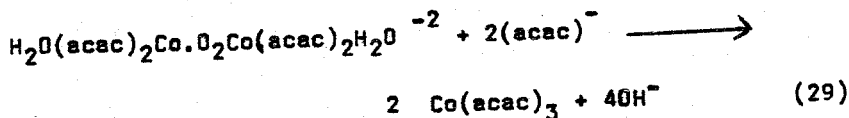
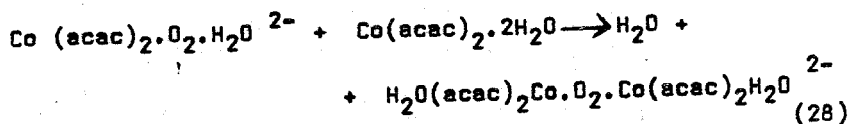
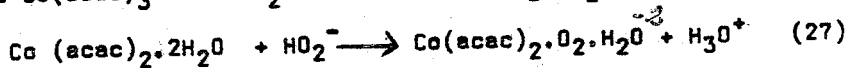
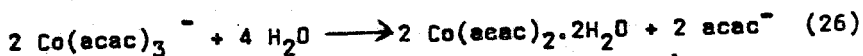
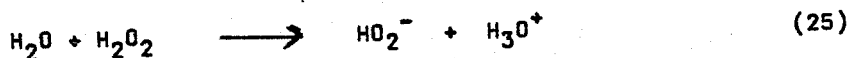


fig. 5

orden cero implica una acción de tipo catalítico, que no parece ser el caso, al menos en la reacción total, ecuación (30), pues la acción oxidante es indispensable para efectuar el paso del complejo cobaltoso al cobáltico. En realidad, el proceso debe de comprender varios pasos dados por la siguiente secuencia;

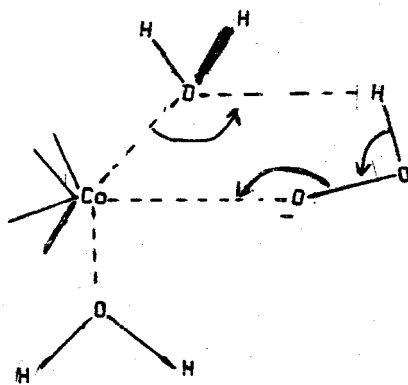


de acuerdo con el valor de la constante de disociación para el peróxido de hidrógeno

$K_d = 2.6 \times 10^{-12}$  m/l (43), al pH que presentan las soluciones al inicio de la reacción, alrededor de 8, gran parte del  $\text{H}_2\text{O}_2$  deberá ya estar disociado, ecuación (25).

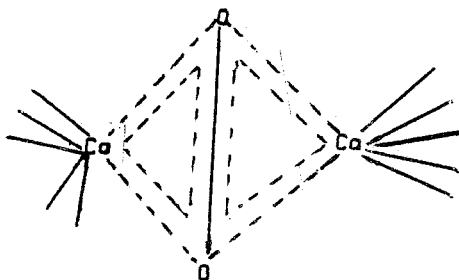
Por otro lado, se sabe que los complejos octaédricos de Co(II) se hidrolizan fácilmente (39)(30) así que a las concentraciones tan bajas que se utilizan podemos suponer la ecuación (26), para confirmar este comportamiento se hizo prue-

bas para obtener el derivado de la acetilacetona con la 2,4-dinitrofenil hidriacina con resultados positivos en las disoluciones cobaltosas y negativas en las disoluciones cobálticas. O sea dos moléculas de agua sustituyen a una molécula de acetilacetona. Esta nueva entidad, formada en una reacción lo bastante rápida como para que definitivamente no sea el paso determinante, va a reaccionar con el ión hidropéroxido desplazando a una molécula de agua pero aún sin oxidar el cobalto, ecuación (27), el mecanismo posible para esta reacción podría ser, primero, un ataque del ión hidropéroxido, aumentando el número de coordinación del ión  $\text{Co(II)}$  y después una redistribución cíclica de densidad electrónica con eliminación de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , según se ilustra en la fórmula III.



III

Así pues, la reacción (27), si puede ser una de las determinantes de la velocidad total. El siguiente paso podría ser la formación de un puente peróxido, hecho que se presenta muy frecuentemente en estos sistemas y cuya identidad y estructura son bien conocidas y discutidas (44), ecuación (28), lo que implica multiplicar por 2 la reacción (26). La reacción (28) puede ser también una de las que intervengan en la ecuación de la velocidad. Dada la estructura del puente peróxido<sup>(44)</sup>(IV)



IV

los iones acetilacetonato disociados en la reacción (26) podrán ahora atacar al mencionado puente, produciéndose ya finalmente la oxidación propiamente dicha con el rompimiento del enlace O-O en una reacción comparativamente rápida, ecuación (29), sumando (25), dos veces (26), (27), (28) y (29) se obtiene (30). Combinando apropiadamente la anterior serie de reacciones y considerando

que los pasos que determinan la velocidad de reacción son (27) y (28) se llega a la ecuación (31).

$$v = k_a [\text{Co}(\text{acac})_3^-] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{acac}^-]^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} + k_b [\text{Co}(\text{acac})_3] [\text{OH}^-] [\text{acac}^-]^{-1} \quad (31)$$

en donde  $k_a$  y  $k_b$  contienen diversas constantes de equilibrio y de disociación.

Aunque no se ve de esta ecuación la dependencia obtenida experimentalmente según ecuación (24), de todas maneras se explica la reducción de la velocidad de reacción con el aumento de la concentración de iones hidrógeno o de acetilacetona libre.

#### IV.2. Parámetros termodinámicos

Cuando se comparan los valores de los parámetros termodinámicos de activación obtenidos, primero considerando la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  constante y después considerando la concentración de  $\text{Co}$  constante, se obtiene una excelente concordancia para los valores de  $\Delta H^\ddagger$ , así como para los valores de  $\Delta S^\ddagger$  y los de  $\Delta G^\ddagger$ . No obstante si se intentase una interpretación para  $\Delta\Delta S^\ddagger = -4$  u.e. (-40 con respecto a -36 u.e.) el mecanismo cíclico sería una explicación simple y plausible. Esto sugiere que los posibles complejos activados, formados según las reacciones (27) y (28), tengan energías semejantes, pero los requisitos estéricos del complejo activado sobre el cual tiene influencia decisiva el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reacción (27), son mayores que los que

presenta el complejo activado de la reacción (28), que dependería básicamente del Co. De acuerdo con el posible mecanismo presentado en el esquema (III) la redistribución cíclica de densidades electrónicas es la que seguramente causaría ese tipo de efecto entrópico.

#### V.- CONCLUSIONES

1.- Se midió la cinética de la reacción de oxidación del triacetilacetonato cobaltoso en presencia de peróxido de hidrógeno a tres diferentes temperaturas, obteniéndose valores para  $k'$  observada de una magnitud comparable a las reportadas para sistemas similares.

2.- Los parámetros termodinámicos calculados con la ecuación de Eyring dan valores que están dentro de los límites esperados para estos sistemas.

3.- Se trató de estudiar el sistema aquí descrito por el método potenciométrico, pero los resultados obtenidos no fueron reproducibles, tal vez porque la reversibilidad de la reacción de óxido-reducción no es lo suficientemente rápida para establecer el equilibrio apropiado en el electrodo de calomel utilizado.

4.- Se sugiere una secuencia de reacciones, ya que los resultados obtenidos implican una reacción compleja. Las ecuaciones obtenidas a partir de esta secuencia explican la dependencia inversa de  $[H^+]$  y  $[acac^-]$ .

5.- Se sugiere la continuación del estudio utilizando sistemas semiacuosos para aumentar el intervalo de concentraciones del com

plejo y así poder obtener más datos experimentales que ayuden a confirmar las sugerencias aquí expuestas.

## VI.-BIBLIOGRAFIA

- 1.- T. Moller, "Química Inorgánica", 3ªed. Reverté, S.A. cap 8 (1961).
- 2.- M. C. Day, Jr. y J. Selbin "Theoretical Inorganic Chemistry", 2ªed. Reinhold, Nueva York, p.p. 481-483 (1969).
- 3a.- H. Taube, Avances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 1,1 (1959).
- 3b.- Horne y Dodson. Private communication a H. Taube.
- 4.- A.G. Sykes, Avances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 10, 153 (1967).
- 5a.- F. Basolo y R. Johnson, "Química de los Compuestos de coordinación", Reverté, S.A. p.p. 156-161 (1967).
- 5b.- Idem p.p. 49-51
- 6.- F. Basolo y R. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2ªed.; John Wiley & Sons, inc; Nueva York, (1967).
- 7.- J. Halpern, Quart. Rev. 15, 2071 (1961)
- 8.- R. J. Marcus; B.J. Zwolinski; y H.J. Eyring, J. Phys. Chem. 59, 432 (1954).
- 9.- J. Weiss, Proc. Roy. Soc. A 222, 128 (1954).
- 10.- H.S. Habib; y J.P. Hunt; J. Am. Chem. Soc. 88, 1668 (1966).
- 11.- B.R. Baker; F. Basolo; y H.M. Neumann; J. Phys. Chem. 63, 371 (1959).
- 12.- D.R. Stranks; Discussions Faraday Soc. 29, 73 (1960).
- 13.- N.S. Biradar; D.R.; y M.S. Vaidya; Trans. Faraday Soc. 58 2421 (1962).



- 14.- D.R. Stranks; Proc. Symp. Exchange Reactions, Brookhaven, discusión en p.p. 100. IAEA; Vienna, 1965.
- 15.- A.W. Adanson y K.S. Vorres; J. Inorganic & Nucl. Chem. 3, 206 (1956).
- 16.- Y.A. Im; y D.H. Busch; J. Am. Chem. Soc. 83, 3362 (1961).
- 17.- M.W. Dietrich; y A.C. Wahl; J. Chem. Phys. 38, 1591 (1963).
- 18.- A. Zwickel; y H. Taube; J. Am. Chem. Soc. 83, 793 (1961).
- 19.- J.P. Maher; y J. Halpern; J. Am. Chem. Soc. 87, 5361 (1965).
- 20.- A. Haim; y N. Sutin; J. Am. Chem. Soc. 87, 4210 (1965).
- 21.- P. Benson; y A. Haim; J. Am. Chem. Soc. 87, 3826 (1965).
- 22.- M. Green; K. Schug; y H. Taube; Inorg. Chem. 4, 1184 (1965).
- 23.- T.W. Newton; y S.W. Rabideau; J. Phys. Chem. 63, 365 (1959).
- 24.- N.A. Daughterty; y T.W. Newton; J. Phys. Chem. 67, 1090 (1963).
- 25.- W.C.E. Higginson; D.R. Rosseinky; J.B. Stead; y A.G. Sykes; Discussions Faraday Soc. 29, 49 (1960).
- 26.- W.G. Barb; J.M. Baxendale; P. George; y K.R. Hargrave; Trans. Faraday Soc. 47, 462 (1951).
- 27.- A.E. Cahill; y H. Taube; J. Am. Chem. Soc. 74, 2313 (1952).
- 28.- T.J. Conocchioli; E.J. Hamilton; y N. Sutin; J. Am. Chem. Soc. 87, 926 (1965).
- 29.- W.T. Dixon; y R.O.C. Norman; J. Chem. Soc. p.p. 3119 (1963).
- 30.- R.G. Yalman; J. Phys. Chem. 65, 556 (1961).
- 31.- K.K. Girard; y D.V.S. Jain; J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2653 (1965).
- 32.- G. Czapski; B.H.J. Bielski; y N. Sutin; J. Phys. Chem. 67, 201 (1963).

- 33.- F.B. Baker; y T.W. Newton; J. Phys. Chem. 65, 1897 (1961).
- 34.- T.C. Waddington; "Non-aqueous solvents", Nelson (1969).
- 35.- J.J. Crossman; y C.S. Garner; J. Chem. Phys. 28, 268 (1958).
- 36.- H.V.D. Weisendanger; W.H.; y C.S. Garner; J. Chem. Phys. 27, 668 (1957).
- 37.- R.L. Ward; y S.I. Weissman; J. Am. Chem. Soc. 79, 2086 (1957).
- 38.- R.S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry".  
Van Nostrand Reinhold Co. p.p. 161-2 (1965).
- 39.- J.B. Ellerns; y R.O. Ragsdale; Inorganic Syntheses, 11, 87 (1968).
- 40.- B.E. Bryant; y W.C. Fernelius; Inorganic Syntheses, 5, 188 (1957).
- 41.- F. Orozco D. "Análisis Químico Cuantitativo", imprenta Universitaria, México, p.p. 347 (1944).
- 42.- Referencia 4 pag. 168.
- 43.- S.S. Mohammad; y T.N. Rao; J. Chem. Soc. 1077 (1957).
- 44.- J.A. Connor; y E.A.V. Ebsworth; Avances in Inorganic Chemistry; 6, 333-4 (1964).