

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

2
2ej

Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTUDIO QUIMICO DE LA REDUCCION DEL COMPLEJO BIS (2,9 DIMETIL
1,10 FENANTROLINA) COBRE (II) EN PRESENCIA DE PALADIO METALICO
COMO CATALIZADOR, EN MEDIO ACUOSO.

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

JESSICA ETHELVINA SOSA OCHOA

ASESOR :

I.Q. RODOLFO CASILLAS VARGAS

GUADALAJARA, JALISCO.

1989.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

I.-	INTRODUCCION	1
II.-	BASES TEORICAS	3
III.-	SECCION EXPERIMENTAL		
	1.- Métodos Utilizados	5
	2.- Pruebas Realizadas	9
IV.-	RESULTADOS Y DISCUSION	15
V.-	RESUMEN	58
VI.-	CONCLUSIONES	61
VII.-	APENDICE 1		
	Reactivos y Aparatos	62
VIII.-	APENDICE 2		
	Cálculos	65
IX.-	APENDICE 3		
	Cálculos	67
X.-	BIBLIOGRAFIA	70

INTRODUCCION

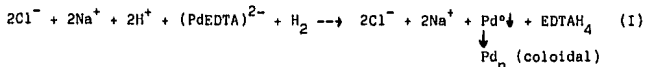
Se sabe que algunos complejos cúpricos se han reducido a partir de sus respectivos complejos cuprosos, fotoquímicamente o en presencia de catalizadores específicos. Sakurai¹ y colaboradores encontraron que las bases de Schiff derivadas del 2-piridincarboxialdehído, 1,6-hexanodiamina o bis(2-aminoetil)sulfuro nos dan complejos estables de Cu(I) al reaccionar con el $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; Rehorek y Thomas² reportan la reducción de quelatos mono y bis dentados de 2,2'-biquinolina; 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina en metanol en la presencia de aminas secundarias como pirrolidina, morfolina, etc. En los últimos años se ha estudiado ampliamente las reacciones de este tipo en los diversos metales de transición, sin embargo se les ha prestado poca atención a las de los complejos de cobre.

Se consideró de interés realizar el estudio de una reacción de este tipo, involucrando un complejo de cobre y como catalizador una especie de paladio; por lo que se hizo un estudio de la reducción del complejo bis(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)cobre(II) en presencia de paladio metálico como catalizador en medio acuoso.

Se utilizaron los complejos de Cu(II) y Cu(I) con el ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (DMP). Se consideró que eran los adecuados para trabajar con ellos, ya que se conocen sus espectros ultravioleta y visible, además de conocer sus estructuras y de que el complejo con el Cu(I) es bastante estable.

El catalizador se prepara a partir de una solución acuosa del complejo (PdEDTA)²⁻ a la cual se le burbujeó hidróge-

no. Se propone como catalizador al paladio metálico coloidal producto de la siguiente reacción:



Sin embargo, se debe considerar la posibilidad de que sea otra la reacción que ocurre, teniendo como posibles opciones de especie catalizadora las siguientes:

-Pd(II) adsorbido sobre paladio metálico.

-Hidruro de paladio, ya sea del tipo PdH_x o PdH_xL_y donde L= ligando.

Siendo el propósito de este trabajo el identificar la especie que actúa como catalizador, es necesario realizar diferentes pruebas en las que se varían las condiciones de reacción, se determina el efecto de algunos surfactantes, gases, etc.; también se trabaja directamente con la solución acuosa del complejo $(\text{PdEDTA})^{2-}$. Todo con el fin de obtener datos que nos permitan apoyar o rechazar la hipótesis de trabajo.

Al realizar este trabajo se espera obtener más información sobre el comportamiento redox de estos complejos así como de las especies catalizadoras.

BASES TEORICAS

En los últimos años se han estudiado complejos cúpricos que se reducen a sus respectivos complejos cuprosos ya sea - fotoquímicamente o en la presencia de ciertos catalizadores.

Sakurai¹ y colaboradores reportan que bases de Schiff - derivadas del 2-piridincarboxialdehído y de la 1,6-hexanodiamina o bis(2-aminoetil) sulfuro dan complejos estables de - cobre (I) al reaccionar con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

Rehorek y Thomas² publicaron sobre el comportamiento redox de quelatos de cobre(II) con ligandos del tipo cuproina en la presencia de aminas secundarias.

También Sundararajan y Wehiry⁶ trabajaron en este tema, reportando la fotoreducción del complejo bis(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)cobre(II) en medio acuoso y metanólico.

Con anterioridad Hall y Marchant⁷ habían reportado la - preparación de complejos de cobre (II) con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina(dmp) mezclando soluciones en solventes orgánicos de sales de cobre(II) y exceso de dmp; obteniéndose complejos con fórmulas $\text{Cu}(\text{dmp})_2\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{dmp})\text{X}_2$. Al hervir - soluciones acuosas de éstos complejos "bis", se reducen cambiando de color y depositándose unos cristales rojos de composición $\text{Cu}(\text{dmp})_2\text{X}$.

Precisamente se trabajó con los complejos de cobre(II) y cobre(I) de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, ya que se conocen ampliamente sus espectros⁸ ultravioleta y visible, así - como otras de sus propiedades⁷, además de que el complejo de cobre(I) es muy estable.

Larrain y Spadine⁹ han reportado que este complejo es -

capaz de reaccionar con oxígeno moléculas a temperatura ambiente, por lo que debemos considerar esta posibilidad.

Se propone que actúe como catalizador de la reducción, la especie de paladio que se obtenga a partir de la reducción del ion cloropaladato(II) con hidrógeno. Este tipo de reacción se ha estudiado desde hace años reportándose^{10, 4, 5} que el paladio precipita por completo como paladio negro formándose una película sobre la superficie cuando la reducción se lleva a cabo en medio acuoso. Esta película es muy porosa y está compuesta de cristales que van de 25 a 90 Å, con un máximo alrededor de 50 Å.

En éste trabajo se usaron concentraciones de cloropaladato(II) muy pequeñas; por lo que las partículas de paladio negro que se obtengan serán muy finas pudiendo considerarse como colóide.

Hirai¹¹; Friedrich¹² y Zenghelis¹³, han reportado la -- preparación de coloides metálicos al reducir soluciones de -- sus sales con hidrógeno. Hirai¹¹, estudió el efecto de polímeros protectores sobre partículas metálicas muy finas. El polímero protector juega un papel importante al estabilizar la dispersión coloidal y al aumentar la selectividad catalítica a través de la interacción con las partículas metálicas.

Al trabajar con paladio e hidrógeno debemos considerar la posibilidad de formación de hidruros. Varios autores --- Fast¹⁴; Kimio¹⁵; Kuessner³; Nandi¹⁶, han reportado la preparación de hidruros de paladio variando condiciones de pre--- sión y temperatura, y usando diferentes soportes.

1.- Métodos Utilizados

Para las diferentes pruebas se usaron 100 ml de una disolución del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ 4×10^{-3} M, a esta disolución se le adiciona 1 ml de la disolución del complejo $(\text{PdEDTA})^{2-}$ 5.64×10^{-3} M, con lo que tendremos aproximadamente 5.64×10^{-6} moles de este complejo en nuestra disolución de prueba. Esta disolución se coloca en matraces Erlenmeyer cubiertos con papel aluminio metálico, para evitar que la disolución entre en contacto con la luz; se utilizan tapones de hule perforados para la entrada de hidrógeno y de la pipeta de muestreo. Se debe cuidar que no caigan partículas extrañas en las disoluciones ya que podrían interferir en nuestra reacción.

El matraz con la disolución de reacción se coloca en un baño a temperatura constante y se le burbujea hidrógeno a -- flujo constante por un tiempo determinado, Figura 1. Una -- vez que se cierra la entrada del hidrógeno se toman alícuotas de la disolución a diferentes tiempos y se determina la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ que ha ido apareciendo. En las pruebas que se utilizó paladio metálico sobre carbón activado es necesario utilizar una barra y agitador magnéticos para mantenerlo disperso, también debe filtrarse la disolución antes de medir su absorbancia.

La concentración del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ se determinó mediante espectrofotometría, utilizando un espectrofotómetro -- en la región visible a una longitud de onda de 465 nm, mi-- diendo la absorbancia de la disolución, suponiendo la ley de Lambert-Beer con una absorbancia molar de $\epsilon = 6486$, se obtiene la concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ vs tiempo. Estos datos --

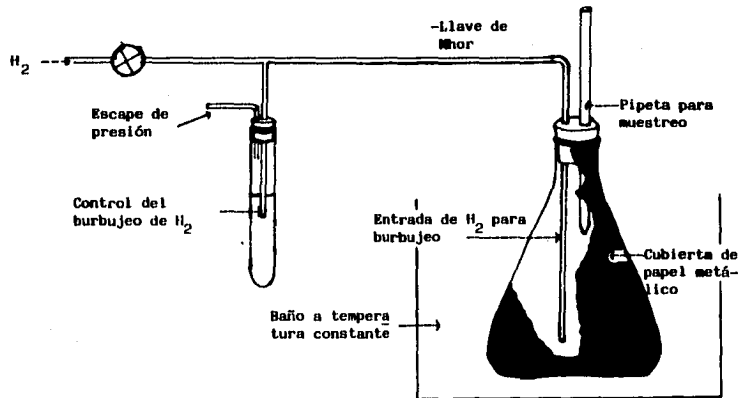


FIGURA # 1

Esquema del sistema en que se lleváron a cabo las reacciones.

se graficaron y utilizaron en la comparación de resultados.

Cada prueba que se realizó se corrió simultaneamente -- con tres disoluciones "blanco" distintas. La primera es una disolución a la que se le agrega 1 ml de la disolución del complejo $(PdEDTA)^{2-}$ pero no se le burbujea hidrógeno. A la segunda disolución no se le añade el complejo $(PdEDTA)^{2-}$, únicamente se le burbujea hidrógeno. Y por último, la tercera es una disolución que contiene únicamente el complejo $Cu(dmp)_2^{++}$. Esto se hizo con el fin de eliminar la posibilidad de que la reacción estuviera siendo catalizada ya sea por el complejo $(PdEDTA)^{2-}$ o por el hidrógeno y no por el producto de la reacción entre ambos. Así mismo con el tercer blanco se eliminaba la posibilidad de que la reacción ocurriera sin la necesidad de un catalizador.

Los datos obtenidos de estos blancos se reportaron cuando se considero eran de importancia o necesarios para el mejor entendimiento de los resultados y por lo tanto de las -- conclusiones a las que se llegó.

Fué necesario en algunas pruebas modificar el procedimiento al preparar las soluciones de prueba; se indicará en cuales se hicieron, cuáles fueron dichas modificaciones y -- por qué se consideró eran necesarias, en la sección de pruebas realizadas.

También se realizaron otro tipo de pruebas en las que se trabajó directamente con soluciones de $(PdEDTA)^{2-}$ y -- $(PdCl_4)^{2-}$ 1.128×10^{-2} M a las que se les burbujeó hidrógeno; siguiendo el cambio de pH de la disolución mediante un pHme-

tro, tomándose nota de los cambios físicos de la disolución como coloración, precipitación, etc.

Se corrieron infrarrojos de muestras de paladio precipitado con hidrógeno y deuterio. Las disoluciones donde ocurrió la precipitación se habían enfriado a una temperatura entre 0° y -2°C.

II.- Pruebas Realizadas

Se fijaron como condiciones de reacción la concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ en $4 \times 10^{-3}\text{M}$, la del PdEDTA^{2-} en $5.64 \times 10^{-5}\text{M}$, el tiempo de burbujeo de hidrógeno en 2 min, y la temperatura de reacción en 30°C , en caso de no ser así se indicó las condiciones a las que se llevó a cabo la prueba.

Se inició el trabajo, realizando algunos experimentos a diferentes temperaturas (24° , 30° , 40° y 50°C) se corrió para cada temperatura una solución de prueba con sus tres blancos. Esta serie de pruebas se desarrolló pensando que era necesario determinar si la reacción ocurría únicamente en la presencia de la especie sugerida como catalizador, o si estaba siendo catalizada por alguno de los otros reactivos; así como si la velocidad de reacción es dependiente de la temperatura.

En la siguiente serie de pruebas se determinó el efecto producido en la velocidad de reacción al burbujear nitrógeno a las disoluciones después de haberles burbujeadado hidrógeno. Se hicieron tres pruebas, la primera se preparó como se menciona en el primer párrafo del capítulo II, (a una disolución de los complejos $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ y PdEDTA^{2-} , se le burbujé hidrógeno y se colocó en un baño a temperatura constante), se dejó reposar 5 min y se burbujé nitrógeno durante 2 min; la segunda solución se preparó usando una disolución de sulfato cúprico a la que se le agregó el PdEDTA^{2-} , se le burbujé nitrógeno durante 2 min, se le agregó una disolución de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (de aquí en adelante nos referiremos de ella llamandola Neocuprofina y en el caso del complejo formado con el cobre usaremos la abreviatura dmp), las

concentraciones de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ y PdEDTA^{2-} deben de ser las especificadas; la tercera disolución se preparó utilizando una disolución de PdEDTA^{2-} a la que se le burbujeó hidrógeno, se dejó reposar 5 min y se le burbujeó nitrógeno durante 2 min, se le agregó una disolución de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, las concentraciones deben ser las especificadas; todas estas pruebas se corrieron a 30°C.

En otra serie de pruebas se varió el tiempo de burbujeo de hidrógeno (2,5, 10, 20, 25 y 30 min), determinando la velocidad de reacción. Esto con el propósito de determinar si se vería afectada la velocidad de reacción al variar la concentración de hidrógeno.

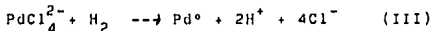
Además se llevaron a cabo pruebas, en las que se estudió el efecto de varios surfactantes, a diferentes concentraciones sobre la velocidad de reacción. Estas concentraciones se manejaron como relaciones molares respecto a la concentración del catalizador. Los surfactantes iónicos que se utilizaron fueron: como surfactante catiónico Quarteramine, amina cuaternaria con un peso molecular promedio de 345 gr/mol, en las siguientes concentraciones (0.01, 0.10, 1.00, 10.00 y -- 100.00 relación molar con respecto al catalizador); como surfactante aniónico se usó el dodecibencensulfonato de sodio ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en las siguientes relaciones (0.01, -- 0.10, 1.00, 10.00 y 100.00) y por último como surfactante -- no-iónico se usó el Crisanol NF 1000, nonilfenol polioxietilenado con un peso molecular de 1000 gr/mol, este surfactante se usó con las siguientes relaciones (0.01, 0.10, 1.00, -- 10.00, 100.00 y 1000.00).

Al realizar las anteriores series de pruebas se observó una cierta variación en las velocidades de reacción al parecer debidas a cambios de pH en las disoluciones, por lo que se corrieron pruebas a diferentes pH, éstos se ajustaron con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio diluidos según fuera el caso.

Se corrieron pruebas en las que se utilizó como catalizador, una suspensión de paladio metálico sobre carbón activado a la que se le burbujeó hidrógeno. Se hicieron cálculos para que éstas pruebas tuvieran la misma concentración de paladio metálico que las anteriores, sabiendo que el carbón activado contenía un 7% de paladio metálico.

Las pruebas en las que se trabajó con las disoluciones de PdEDTA^{2-} y PdCl_4^{2-} se realizaron a temperatura ambiente - de aproximadamente 22°C , se burbujeó hidrógeno y se registró el cambio de pH, graficando pH vs tiempo de burbujeo de hidrógeno; estas pruebas se hicieron con el fin de detectar el desprendimiento de protones al reducir el hidrógeno al Pd^{2+} a Pd^0 . Se burbujeó hidrógeno durante 60 min, se tomó este tiempo ya que no se detectaron más cambios en el pH, además de que la disolución ya era completamente incolora. Fué necesario trabajar con el PdCl_4^{2-} que se consideró se comportaría de forma similar al PdEDTA^{2-} ya que al trabajar con este no se detectó el cambio de pH debido a que el EDTA actúa como búffer.

Se demostró la reducción de Pd^{2+} por hidrógeno mediante el cambio de pH:



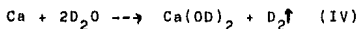
se redujo el Pd^{2+} de una disolución de PdCl_4^{2-} con hidrógeno, se registró el pH inicial de la disolución y el final, o sea después de haberla reducido. Se titula con hidróxido de sodio 0.09 M hasta el pH original de la disolución, de esta -- forma se determina la cantidad de protones liberados en la - reacción. Se determinó la cantidad de Pd^0 precipitado de la disolución por gravimetría.

Se procedió de manera similar con la disolución de PdEDTA^{2-} , solamente que se preparó primero la disolución de EDTA y se le tomó el pH, se agregó el cloruro de paladio y se calentó suavemente hasta disolver, se enfrió y se redujo burbujeando con hidrógeno, hasta que la disolución fué incolora - (60 min de burbujeo con hidrógeno). Se tituló con hidróxido de sodio 0.09 M hasta el pH de la disolución de EDTA. Se de terminó la cantidad de Pd^0 también por gravimetría.

Debido a que en los resultados obtenidos en estas 2 últimas pruebas, se observó una liberación de protones menor a la correspondiente a la cantidad de Pd^0 determinada por gravimetría; se repitió la prueba realizada con el complejo --- PdCl_4^{2-} , solamente que esta vez la disolución se mantuvo a-- proximadamente entre 0° y -2°C mientras se burbujeó con hidrógeno, el Pd^0 precipitado se filtró por succión y lavó con metanol frío saturado de hidrógeno. El precipitado se secó pasandole hidrógeno cuidadosamente, ya que existe el peligro de que se incendie espontaneamente al entrar en contacto con el aire. Una vez que se encontró seco, se sacó un infrarrojo en KBr o Nujol. La disolución filtrada junto con el meta-- nol se tituló hasta el pH inicial de la disolución de PdCl_4^{2-} .

Esta prueba no se le realizó al complejo PdEDTA²⁻ debido a la imposibilidad de separar el Pd⁰ del EDTA₄²⁻ que también precipitó.

Ya que los resultados obtenidos en estas pruebas no fueron suficientes para determinar la especie catalizadora se repitió la prueba anterior, solo que esta vez se redujo con deuterio el Pd²⁺ de la disolución de PdCl₄²⁻. El deuterio se obtuvo a partir de agua deuterada, haciendola reaccionar con calcio metálico:



En esta ocasion también se mantuvo la disolución de PdCl₄²⁻ a una temperatura de 0° a -2°C, mientras se burbujeó el deuterio, (Figura 2), la reacción ocurrió mucho más lentamente que con el hidrógeno, pero se continuó el burbujeo hasta que la disolución era incolora, como en las otras pruebas. El Pd⁰ precipitado se filtró por succión y lavó con metanol frío saturado con deuterio. Una parte del Pd⁰ precipitado se secó pasándole hidrógeno con las precauciones que ya se mencionaron, y el resto se secó pasándole deuterio. A estas muestras una vez secas se les sacó infrarrojos en KBr o Nujol. La disolución filtrada se tituló.

Estas pruebas nos permitieron tener una mejor idea sobre la especie catalizadora de la reacción, permitiéndonos así rechazar o apoyar la hipótesis del paladio metálico coloidal como catalizador.

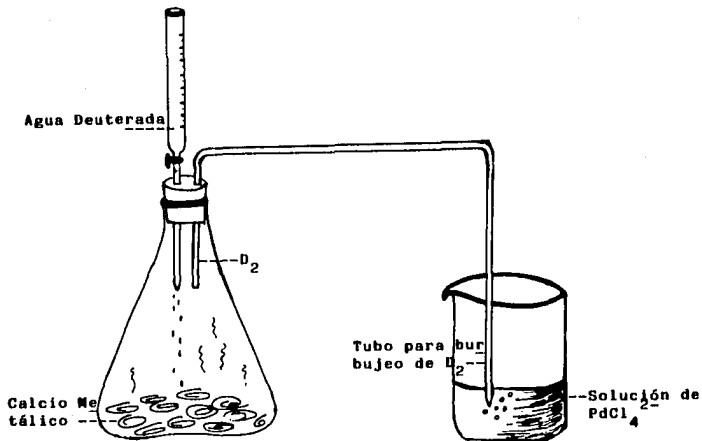


FIGURA # 2
Sistema en el que se llevó a cabo la reducción de la
disolución de $PdCl_4^{2-}$ con deuterio.

RESULTADOS Y DISCUSION

La primera serie de pruebas que se corrieron se llevaron a cabo a una temperatura de 30°C, y se corrieron las siguientes muestras:

a) Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en $\text{PdEDTA}^{2-} + \text{H}_2$ (burbujeado por 2 minutos).

b) Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en PdEDTA^{2-} .

c) Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++} + \text{H}_2$ (burbujeado por 2 minutos).

d) Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$.

Los resultados se muestran en la Tabla I, donde podemos observar que la reducción fué notoriamente mayor en la disolución "a" en comparación con las otras tres disoluciones. La reducción en "a" es de aproximadamente un 5%. En la Figura 3 se muestra la gráfica de concentración en mol/lit del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ vs tiempo (minutos), donde se pueden apreciar más claramente los resultados. La reducción ocurrió en su mayor parte en los primeros 60 minutos, estabilizándose después de un tiempo. Se observó que ocurren variaciones en la concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ aumentando y disminuyendo alrededor de un cierto valor. Estas variaciones se atribuyeron al error experimental.

En las disoluciones que se usaron como blanco la reducción siguió el orden $c > b > d$, en estas disoluciones la reducción fué menor del 1%.

TABLA I

Resultados de las pruebas corridas a una temperatura de 30°C

a		b		c		d	
x	y	x	y	x	y	x	y
30	2.746×10^{-5}	20	1.773×10^{-5}	20	1.989×10^{-5}	20	1.110×10^{-5}
60	1.495×10^{-4}	40	1.973×10^{-5}	40	2.297×10^{-5}	40	1.511×10^{-5}
90	1.773×10^{-4}	60	2.128×10^{-5}	60	2.344×10^{-5}	60	1.681×10^{-5}
120	1.875×10^{-4}	80	2.174×10^{-5}	80	2.572×10^{-5}	80	1.891×10^{-5}
150	1.825×10^{-4}	100	2.297×10^{-5}	100	2.775×10^{-5}	100	1.989×10^{-5}
180	1.758×10^{-4}	120	2.328×10^{-5}	120	2.899×10^{-5}	120	2.004×10^{-5}
210	1.973×10^{-4}	160	2.544×10^{-5}	140	3.006×10^{-5}	160	2.236×10^{-5}
240	1.973×10^{-4}	180	2.544×10^{-5}	160	3.176×10^{-5}	180	2.236×10^{-5}
				220	3.407×10^{-5}		
				240	3.546×10^{-5}		

x= Tiempo (minutos)

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ moles/lit

a= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeado por 2 minutos)

b= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en PdEDTA^{2-} .

c= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ + H_2 (burbujeado por 2 minutos).

d= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$.

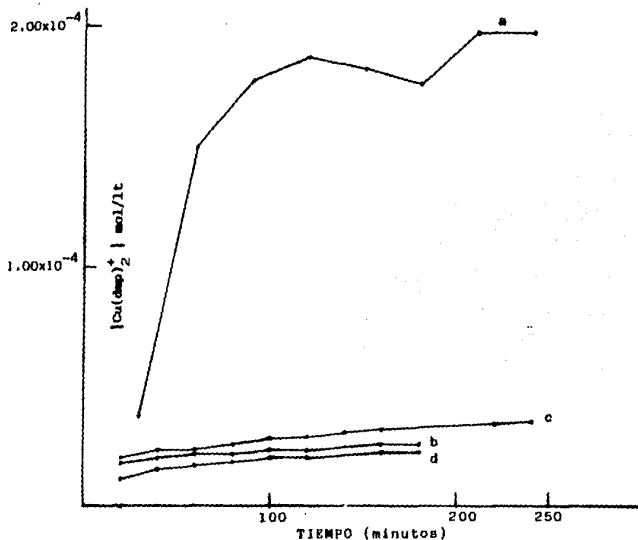


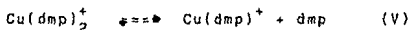
FIGURA # 3.

Resultados para las pruebas corridas a una temperatura de 30°C

- a) Disolución $4 \times 10^{-3}M$ en $Cu(dmp)_2^{++}$, 5.64×10^{-6} en --- $PdEDTA^{2-} + H_2$ (burbujeado por 2 min.)
- b) Disolución $4 \times 10^{-3}M$ en $Cu(dmp)_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6}M$ en -- $PdEDTA^{2-}$.
- c) Disolución $4 \times 10^{-3}M$ en $Cu(dmp)_2^{++} + H_2$ (burbujeado 2 min.)
- d) Disolución $4 \times 10^{-3}M$ en $Cu(dmp)_2^{++}$.

Estos resultados nos confirman que la reducción del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ a $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ fué catalizada por el producto de la reacción entre el complejo PdEDTA^{2-} y el hidrógeno, aumentando considerablemente la velocidad de la reacción; lo que no ocurre estando presentes cualesquiera de estos dos reactivos solos, asimismo con los resultados de la muestra "d" pudimos decir que esta reducción sin un catalizador ocurre, pero muy lentamente.

Para las pruebas que se hicieron a diferentes temperaturas, se muestran los resultados en la Tabla II y en la Figura 4. Unicamente se muestran los datos correspondientes a las disoluciones $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en $\text{PdEDTA}^{2-} + \text{H}_2$ (burbujeado por 2 minutos) a las distintas temperaturas. La velocidad de reacción aumentó al aumentar la temperatura, sin embargo se notó que entre los 30° y 40°C no parece haber gran diferencia. También se notó la variación alrededor de un cierto valor límite en la concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$, que se había observado en la prueba "a" a 30°C , al observarse esto se pensó en la posibilidad de que la disminución en la concentración del $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ se debiera a una disociación térmica, del complejo bis al mono, liberándose dmp , (V).



En la serie de pruebas a las que se les burbujó nitrógeno después de haberles burbujado hidrógeno se obtuvo como resultado una drástica disminución en la velocidad de reacción, Tabla III, siendo comparables con las de las disoluciones blanco.

TABLA II

Resultados para las pruebas corridas a las diferentes temperaturas de 24°, 30°, 40° y 50°C.

24°C		30°C		40°C		50°C	
x	y	x	y	x	y	x	y
30	$2,960 \times 10^{-5}$	30	3.746×10^{-5}	30	1.511×10^{-4}	30	2.846×10^{-4}
60	6.522x "	60	1.495×10^{-4}	60	2.143x "	60	2.968x "
90	1.139×10^{-4}	90	1.773x "	90	2.177x "	90	3.228x "
120	1.295x "	120	1.875x "	120	2.004x "	120	3.253x "
150	1.299x "	150	1.825x "	150	2.121x "	150	3.315x "
180	1.329x "	180	1.758x "	180	1.912x "	180	3.084x "
240	1.324x "	210	1.973x "	210	1.804x "	210	3.330x "
		240	1.973x "	240	1.896x "	240	3.228x "

x= Tiempo (minutos)

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ moles/lit

Nota: Para todas las temperaturas se presentan los resultados correspondientes a las soluciones $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, --- $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en $\text{PdEDTA}^{2-} + \text{H}_2$ (burbujeado por 2 minutos).

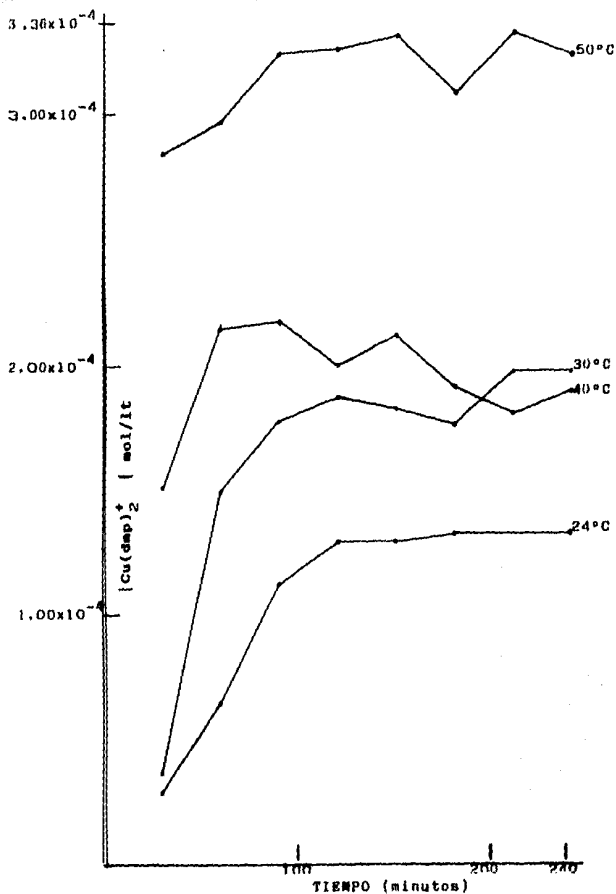


FIGURA # 4.

Resultados para las pruebas corridas a diferentes temperaturas.

(Nota: Ver Pagina 21)

Nota:

Los resultados que se presentan en la Figura 4, -
corresponden a los de las disoluciones $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$,
 $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en $\text{PdEDTA}^{2-} + \text{H}_2$ (burbujeado por 2 minutos); a
diferentes temperaturas.

En estas pruebas se burbujeó el nitrógeno a una disolución que contenía todos los reactivos "a", a otra que contenía el sulfato cúprico más el PdEDTA²⁻ "f" y por último una que solo contenía el PdEDTA²⁻ "g"; agregando los reactivos faltantes después de haberles burbujeado el nitrógeno.

Como ya lo mencionamos, la velocidad de reacción en todas las disoluciones disminuyó drásticamente. En la Figura 5 lo podemos observar claramente y si la comparamos con la disolución "a", a la que no se le burbujeó nitrógeno observamos el efecto desactivante que tuvo éste en las disoluciones e, f, g. Siguiendo la reducción el orden e > f > g, mediante esta serie de pruebas se dedujo que el hidrógeno juega un papel importante en la reacción, no solamente como reductor del complejo PdEDTA²⁻, sino también como probable activador del paladio metálico o del Pd²⁺, ésta activación se ve impedida al eliminar el hidrógeno de la disolución por arrastre con nitrógeno, desactivando por lo tanto al catalizador.

Se hicieron varias pruebas en las que se añadió a las disoluciones diferentes surfactantes, se utilizó un surfactante catiónico, uno aniónico y uno no-iónico, estas pruebas se hicieron con el propósito de determinar si la reacción se vería afectada por ellos y en que forma; y que esto nos permitiera tener mayor información sobre el catalizador.

En las pruebas que se utilizaron surfactantes se tuvieron los siguientes resultados: En aquellas que se utilizó el surfactante catiónico Quarteramine que es una amina cuaternaria, de la cual se sospecha actúa como coloide ---

TABLA III

Resultados de las pruebas a las que se les burbujeo nitrógeno después de haberles burbujeadado hidrógeno.

e		f		g	
x	x	x	y	x	y
20	2.651×10^{-5}	20	1.233×10^{-5}	20	9.250×10^{-6}
40	2.929×10^{-5}	40	1.634×10^{-5}	40	1.233×10^{-5}
60	3.237×10^{-5}	60	2.035×10^{-5}	60	1.480×10^{-5}
80	3.623×10^{-5}	80	2.389×10^{-5}	80	1.695×10^{-5}
100	3.869×10^{-5}	100	2.621×10^{-5}	100	1.850×10^{-5}
120	3.977×10^{-5}	120	2.898×10^{-5}	120	2.004×10^{-5}
140	4.008×10^{-5}	140	2.929×10^{-5}	140	2.143×10^{-5}
160	4.178×10^{-5}	160	3.114×10^{-5}	160	2.328×10^{-5}
180	4.178×10^{-5}	180	3.237×10^{-5}	180	2.451×10^{-5}
200	4.316×10^{-5}	200	3.376×10^{-5}	200	2.497×10^{-5}
220	4.347×10^{-5}	220	3.422×10^{-5}	220	2.621×10^{-5}
260	4.378×10^{-5}	260	3.715×10^{-5}	260	2.867×10^{-5}
280	4.471×10^{-5}	280	3.746×10^{-5}	280	2.929×10^{-5}
300	4.609×10^{-5}	300	3.839×10^{-5}	300	3.114×10^{-5}

x= Tiempo (minutos)

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ mol/lit

e= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeadado por 2 minutos) + N_2 (burbujeadado por 2 minutos).

f= Disolución $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en PdEDTA^{2-} , $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en CuSO_4 + H_2 (burbujeadado por 2 minutos) + N_2 (burbujeadado por 2 minutos) se agrega la Neocuproína para formar el complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$

g= Disolución $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeadado por 2 minutos) + N_2 (burbujeadado por 2 minutos), se agrega el -- complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$.

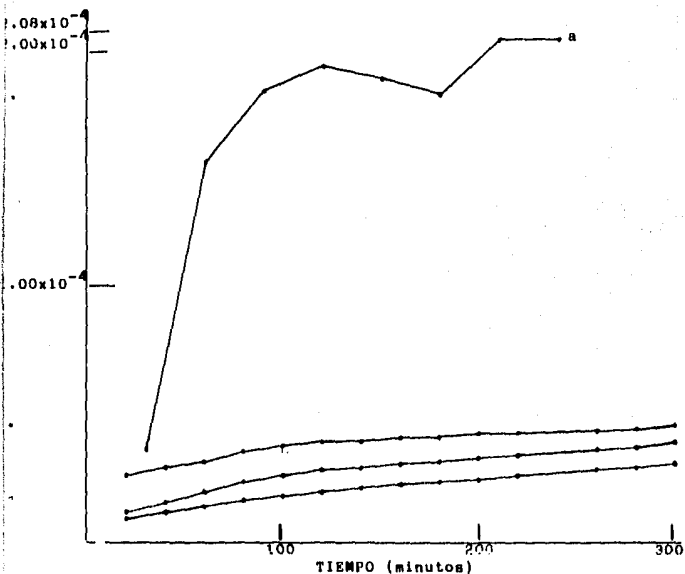


FIGURA 5

Resultados de las pruebas a las que se les burbujeó nitrógeno después de haberles burbujeado hidrógeno.

a=Disolución $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{ M}$ en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeado por 2 minutos):

e=Disolución $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{ M}$ en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeado por 2 minutos) + N_2 (burbujeado por 2 minutos).

f=Disolución $5.64 \times 10^{-6} \text{ M}$ en PdEDTA^{2-} , $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en CuSO_4 + H_2 - burbujeado por 2 minutos) + N_2 (burbujeado por 2 minutos), se agrega la Neocuproína para formar el complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$.

g=Disolución $5.64 \times 10^{-6} \text{ M}$ en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeado por 2 minutos) + N_2 (burbujeado por 2 minutos), se agrega el complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$.

protector del paladio coloidal; se observó una disminución - en la velocidad de reacción, Tabla IV, siendo más notoria éta disminución para las concentraciones menores de Quarteramine. Al incrementarse la concentración de Quarteramine la velocidad de reacción aumenta ligeramente, sin embargo nunca alcanza la de la disolución que no contenía este surfactante, lo anterior se puede observar claramente en la Figura 6.

Se esperaban resultados en los que la velocidad de reacción aumentara, ya que al estabilizar el sistema coloidal, - por lo general aumenta la velocidad de la reacción por él catalizada; sin embargo, si pensamos que la partícula de paladio ya reducido está rodeada por el surfactante, lo que puede impedir una mayor interacción entre el hidrógeno o aún -- con el mismo complejo cúprico, podemos entender la desactivación del catalizador por esta amina, Figura 7.

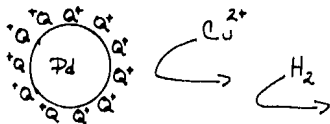


FIGURA 7

Desactivación del paladio coloidal por el surfactante Quarteramine.

El incremento en la velocidad de reacción al incrementar la concentración de Quarteramine se debe al comportamiento que presentan algunos surfactantes, los cuales presentan el comportamiento ilustrado en la Figura 8; Partiendo de una

TABLA IV

Resultados obtenidos a las diferentes concentraciones de Quarteramine (surfactante catiónico).

h		i		j		k		l	
x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
20	2.913×10^{-5}	20	2.775×10^{-5}	20	3.206×10^{-5}	20	3.391×10^{-5}	20	3.145×10^{-5}
40	2.960×10^{-5}	40	2.929×10^{-5}	40	3.530×10^{-5}	40	3.777×10^{-5}	40	3.546×10^{-5}
60	3.083×10^{-5}	60	3.068×10^{-5}	60	3.746×10^{-5}	60	4.085×10^{-5}	60	4.008×10^{-5}
80	3.222×10^{-5}	80	3.083×10^{-5}	80	3.885×10^{-5}	80	4.316×10^{-5}	80	4.347×10^{-5}
100	3.242×10^{-5}	100	3.361×10^{-5}	100	4.162×10^{-5}	100	4.502×10^{-5}	100	4.625×10^{-5}
120	3.391×10^{-5}	120	3.407×10^{-5}	120	4.301×10^{-5}	120	4.779×10^{-5}	120	4.902×10^{-5}
140	3.499×10^{-5}	140	3.530×10^{-5}	140	4.409×10^{-5}	140	4.856×10^{-5}	140	5.211×10^{-5}
160	3.546×10^{-5}	160	3.592×10^{-5}	160	4.486×10^{-5}	160	4.995×10^{-5}	160	5.272×10^{-5}
180	3.592×10^{-5}	180	3.669×10^{-5}	180	4.656×10^{-5}	180	5.103×10^{-5}	180	5.504×10^{-5}
200	3.684×10^{-5}	200	3.700×10^{-5}	200	4.717×10^{-5}	200	5.180×10^{-5}	200	5.735×10^{-5}
220	3.715×10^{-5}	220	3.777×10^{-5}	220	4.779×10^{-5}	220	5.242×10^{-5}	220	5.858×10^{-5}
240	3.761×10^{-5}	240	3.823×10^{-5}	240	4.810×10^{-5}	240	5.334×10^{-5}	240	5.997×10^{-5}
260	3.823×10^{-5}	260	3.869×10^{-5}	260	4.918×10^{-5}	260	5.396×10^{-5}	260	6.167×10^{-5}
280	3.839×10^{-5}	280	3.946×10^{-5}	280	4.933×10^{-5}	280	5.519×10^{-5}	280	6.398×10^{-5}

x= Tiempo (minutos)

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2$ moles/lit.

h= Disolución de prueba + Quarteramine en una relación molar de 0.01 surfactante/catalizador.

i= Disolución de prueba + Quarteramine en una relación molar de 0.10 surfactante/catalizador.

j= Disolución de prueba + Quarteramine en una relación molar de 1.00 surfactante/catalizador.

k= Disolución de prueba + Quarteramine en una relación molar de 10.00 surfactante/catalizador.

l= Disolución de prueba + Quarteramine en una relación molar de 100.00 surfactante/catalizador.

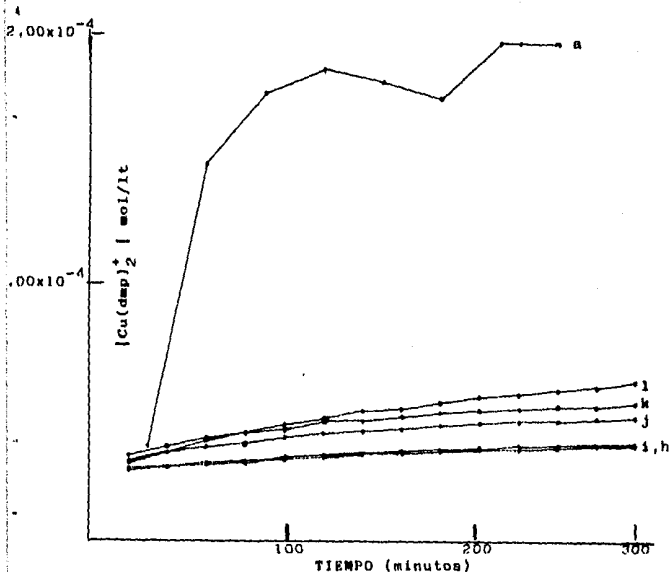


FIGURA 6

Pruebas realizadas con diferentes concentraciones de quateramine (amina cuaternaria).

a= Disolución de prueba, no contiene quateramine.

h= Disolución de prueba + quateramine en una concentración de 0.01 surfactante/catalizador, relación molar.

i= Disolución de prueba + quateramine en una concentración de 0.10 surfactante/catalizador, relación molar.

j= Disolución de prueba + quateramine en una concentración de 1.00 surfactante/catalizador, relación molar.

k= Disolución de prueba + quateramine en una concentración de 10.00 surfactante/catalizador, relación molar.

l= Disolución de prueba + quateramine en una concentración de 100.00 surfactante/catalizador, relación molar.

disolución que no contiene surfactante, al ir incrementando la concentración de éste en la disolución, el efecto que produce en la disolución ira aumentando progresivamente, pero - la concentración alcanza un límite, después del cual el efecto que produce en la disolución no variará o inclusive en ocasiones se presenta una disminución; esto es, el surfactante es efectivo dentro de un rango de concentración determinado.

Efecto del surfactante sobre la velocidad de reacción.

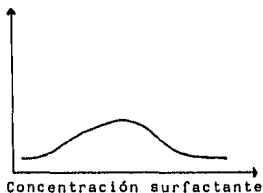


Figura 8

Cuando se utilizó el dodecilsulfonato de sodio como surfactante aniónico se observó, una disminución de la velocidad de reacción, así como el enturbiamiento y precipitación en las disoluciones a concentraciones mayores de $5.6 \times 10^{-5} \text{M}$ de dodecilsulfonato de sodio.

La disminución de la velocidad de reacción se explica por la precipitación del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ con el surfactante, y observamos que aun a concentraciones muy pequeñas de surfactante ($5.7 \times 10^{-7} \text{M}$) la reacción es desactivada.

Dodecilsulfonato de sodio = Na^+D^-

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{D}_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2^+ \cdot \text{D}^-$: Son muy poco solubles en agua.

Así, probablemente mediante la espectrofotometría no se

disolución que no contiene surfactante, al ir incrementando la concentración de éste en la disolución, el efecto que produce en la disolución ira aumentando progresivamente, pero - la concentración alcanza un límite, después del cual el efecto que produce en la disolución no variará o inclusive en ocasiones se presenta una disminución; esto es, el surfactante es efectivo dentro de un rango de concentración determinado.

Efecto del surfactante sobre la velocidad de reacción.

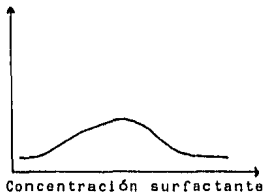


Figura 8

Cuando se utilizó el dodecilsulfonato de sodio como surfactante aniónico se observó, una disminución de la velocidad de reacción, así como el enturbiamiento y precipitación en las disoluciones a concentraciones mayores de $5.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ de dodecilsulfonato de sodio.

La disminución de la velocidad de reacción se explica por la precipitación del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ con el surfactante, y observamos que aun a concentraciones muy pequeñas de surfactante ($5.7 \times 10^{-7} \text{ M}$) la reacción es desactivada.

Dodecilsulfonato de sodio = Na^+D^-

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{D}_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2^+, \text{D}^-$: Son muy poco solubles en agua.

Así, probablemente mediante la espectrofotometría no se

analizaba correctamente la concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$.

Más si esta desactivación se debiera únicamente a la -- precipitación del complejo cúprico, las concentraciones pequeñas de surfactante no deberían tener ningún efecto, por lo que se pensó que con este surfactante también debe presentarse el mismo efecto que con el anterior, ésto es, impedir la interacción entre el paladio metálico y el hidrógeno o el complejo cúprico. Sin embargo se notó que después de aproximadamente 24 hrs. de haberse dejado la disolución en reposo, a temperatura constante y en ausencia de luz; el precipitado que originalmente tenía un color verde-amarillento muy claro adquirió un color rojo-amarillento muy oscuro, siendo este color el característico del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$; aun más, se observó que si el precipitado se extrae de la disolución original, manteniéndose también a temperatura constante y en la obscuridad, no ocurre esta reducción. Lo anterior nos indica que el paladio metálico presente en la disolución puede reaccionar aunque muy lentamente con el hidrógeno o el complejo cúprico pareciendo que la desactivación no es completa, como en el caso del quateramine. La velocidad de reacción disminuyó al aumentar la concentración de surfactante.

Para determinar la concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$, en estas disoluciones se agregó metanol en un volumen igual de agua, los resultados se muestran en la Tabla V y en la Figura 9.

Como surfactante no iónico se usó el crisanol NF 1000 -- que es un nonilfenolpolioxi-etilenado; las reacciones mostraron un comportamiento caprichoso, sin embargo, al repetirse las pruebas se obtuvieron resultados muy similares a los --

TABLA V

Resultados de las pruebas corridas con diferentes concentraciones de dodecilmencensulfonato de sodio (surfactante aniónico).

m= 0.01		n= 0.10		o= 1.00		p= 10.00		q= 100.00	
x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
20	2.235×10^{-5}	20	2.173×10^{-5}	20	2.436×10^{-5}	20	1.695×10^{-5}	80	1.372×10^{-5}
40	2.543×10^{-5}	40	2.436×10^{-5}	40	2.590×10^{-5}	40	1.711×10^{-5}	100	1.280×10^{-5}
60	2.636×10^{-5}	60	2.559×10^{-5}	60	2.513×10^{-5}	60	1.819×10^{-5}	120	1.326×10^{-5}
100	2.944×10^{-5}	100	2.790×10^{-5}	80	2.498×10^{-5}	100	1.819×10^{-5}	140	1.326×10^{-5}
120	3.098×10^{-5}	120	2.929×10^{-5}	140	2.590×10^{-5}	120	1.803×10^{-5}	160	1.326×10^{-5}
140	3.237×10^{-5}	140	3.098×10^{-5}	160	2.590×10^{-5}	180	1.711×10^{-5}	180	1.372×10^{-5}
180	3.391×10^{-5}	180	3.222×10^{-5}	180	2.621×10^{-5}	200	1.850×10^{-5}	200	1.372×10^{-5}
200	3.520×10^{-5}	200	3.376×10^{-5}	200	2.621×10^{-5}	220	1.865×10^{-5}	220	1.388×10^{-5}
220	3.561×10^{-5}	220	3.407×10^{-5}	220	2.590×10^{-5}	260	2.019×10^{-5}	240	1.326×10^{-5}
260	3.607×10^{-5}	260	3.515×10^{-5}	260	2.605×10^{-5}	280	2.081×10^{-5}	260	1.326×10^{-5}
300	3.731×10^{-5}	300	3.546×10^{-5}	280	2.729×10^{-5}			280	1.326×10^{-5}
				300	2.698×10^{-5}				

x= Tiempo (minutos)

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ moles/lit

m= Disolución de prueba + dodecilmencensulfonato de sodio en una relación molar de 0.01 surfactante/catalizador.

n= Disolución de prueba + dodecilmencensulfonato de sodio en una relación molar de 0.10 surfactante/catalizador.

o= Disolución de prueba + dodecilmencensulfonato de sodio en una relación molar de 1.00 surfactante/catalizador.

p= Disolución de prueba + dodecilmencensulfonato de sodio en una relación molar de 10.00 surfactante/catalizador.

q= Disolución de prueba + dodecilmencensulfonato de sodio en una relación molar de 100.00 surfactante/catalizador.

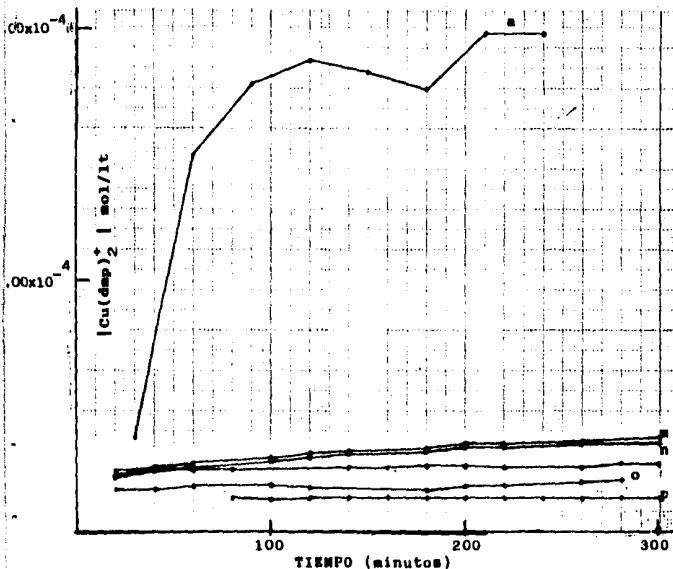


FIGURA 9.

Resultados de las pruebas corridas con diferentes concentraciones de Dodecilsulfonato de sodio (surfactante aniónico).

a= Disolución de prueba.

m= Disolución de prueba + dodecilsulfonato de sodio en una relación molar de 0.01 surfactante/catalizador.

n= Disolución de prueba + dodecilsulfonato de sodio en una relación molar de 0.10 surfactante/catalizador.

o= Disolución de prueba + dodecilsulfonato de sodio en una relación molar de 1.00 surfactante/catalizador.

p= Disolución de prueba + dodecilsulfonato de sodio en una relación molar de 10.00 surfactante/catalizador.

q= Disolución de prueba + dodecilsulfonato de sodio en una relación molar de 100.00 surfactante/catalizador.

obtenidos inicialmente, por lo que se descartó la posibilidad de que este comportamiento se debiera a errores o variaciones en las condiciones de reacción.

En este caso no se observó una disminución brusca de la velocidad de reacción. La reducción varió entre 2.9 y 6 %: - Tabla VI y Figura 10. Se notó en las primeras cuatro disoluciones ($r= 0.01$, $s= 0.10$, $t= 1.00$ y $u= 10.00$ relaciones moles surfactante/ catalizador), que después de un tiempo se alcanzó cierta concentración de $Cu(dmp)_2^+$, la cual permanecía más o menos constante, sin que ocurrieran variaciones tan notorias en la concentración como en las anteriores reducciones.

Las otras pruebas ($v= 100.00$ y $w= 1000.00$ relaciones moles surfactante/ catalizador) muestran un comportamiento diferente, que puede deberse al efecto CMC (concentración micelar crítica). Al alcanzar el tiempo al que para las otras pruebas la velocidad de reacción era prácticamente cero, la velocidad de reacción disminuyó ligeramente en comparación con la inicial, pero la reducción continuó, Tabla VII. Fué sorprendente que para éstas concentraciones de surfactante - la reducción ocurrió aun en ausencia de hidrógeno, Figura 11, siendo mayor la reducción ocurrida en la prueba con una relación molar surfactante/ catalizador de 1000.00.

Este comportamiento nos hace pensar en dos reacciones - en competencia, una en la que participa el catalizador propuesto por nosotros producto de la reducción del complejo $Pd EDTA^{2-}$ con hidrógeno y otra en la que está involucrado el -- crisanol NF 1000.

TABLA VI

Pruebas corridas con diferentes concentraciones de crisanol NF 1000 (surfactante no-iónico).

r= 0.01		s= 0.10		t= 1.00		u= 10.00	
x	y	x	y	x	y	x	y
7	2.390×10^{-5}	17	3.084×10^{-5}	11	1.665×10^{-5}	8	2.236×10^{-5}
15	5.396×10^{-5}	24	5.735×10^{-5}	17	4.595×10^{-5}	14	4.471×10^{-5}
26	1.341×10^{-4}	34	9.975×10^{-5}	25	1.172×10^{-4}	19	7.169×10^{-5}
32	1.588×10^{-4}	39	1.087×10^{-4}	36	1.927×10^{-4}	26	1.048×10^{-4}
38	1.719×10^{-4}	51	1.175×10^{-4}	43	2.220×10^{-4}	37	1.418×10^{-4}
50	1.773×10^{-4}	61	1.172×10^{-4}	67	2.513×10^{-4}	42	1.519×10^{-4}
76	1.773×10^{-4}	76	1.187×10^{-4}	85	2.513×10^{-4}	62	1.650×10^{-4}
109	1.735×10^{-4}	96	1.175×10^{-4}	128	2.411×10^{-4}	85	1.634×10^{-4}
152	1.699×10^{-4}	121	1.153×10^{-4}	165	2.381×10^{-4}	230	1.634×10^{-4}
228	1.707×10^{-4}	189	1.153×10^{-4}				

x= Tiempo (minutos).

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2$ moles/lit.

r= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 0.01 relación molar surfactante/ catalizador.

s= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 0.10 relación molar surfactante/ catalizador.

t= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 1.00 relación molar surfactante/ catalizador.

u= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 10.00 relación molar surfactante/ catalizador.

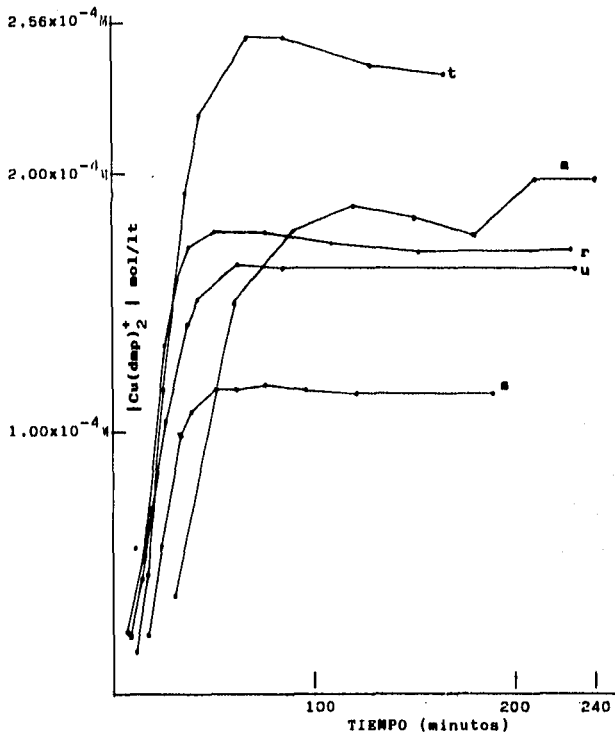


FIGURA 10

Pruebas corridas con diferentes concentraciones de crisanol NF 1000 (surfactante no-iónico).

a= Disolución de prueba.

r= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 0.01 relación molar surfactante/ catalizador.

b= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 0.10 relación molar surfactante/ catalizador.

Nota: Continua en la pag. 35.

t= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 1.00 relación molar surfactante/ catalizador.

u= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 10.00 relación molar surfactante/ catalizador.

TABLA VII

Pruebas corridas con las concentraciones más altas de crisanol NF 1000 (surfactante no-iónico), con y sin hidrógen, en las que se presenta el efecto CMC.

v=100.00		v _h =100.00		w=1000.00		w _h =1000.00	
x	y	x	y	x	y	x	y
8	9.559x10 ⁻⁶	30	7.709x10 ⁻⁶	8	1.465x10 ⁻⁵	12	1.388x10 ⁻⁵
13	2.035x10 ⁻⁵	60	1.465x10 ⁻⁵	20	4.872x10 ⁻⁵	25	2.128x10 ⁻⁵
22	6.244x10 ⁻⁵	90	1.912x10 ⁻⁵	31	8.757x10 ⁻⁵	40	3.114x10 ⁻⁵
34	1.061x10 ⁻⁴	150	2.929x10 ⁻⁵	47	1.278x10 ⁻⁴	53	4.471x10 ⁻⁵
49	1.237x10 ⁻⁴	210	4.209x10 ⁻⁵	60	1.397x10 ⁻⁴	67	4.965x10 ⁻⁵
94	1.364x10 ⁻⁴			73	1.452x10 ⁻⁴	117	9.898x10 ⁻⁵
149	1.480x10 ⁻⁴			110	1.795x10 ⁻⁴	155	1.341x10 ⁻⁴
209	1.576x10 ⁻⁴			161	2.195x10 ⁻⁴	192	1.545x10 ⁻⁴
				198	2.504x10 ⁻⁴	228	2.051x10 ⁻⁴
				222	2.831x10 ⁻⁴	355	3.420x10 ⁻⁴
				330	4.160x10 ⁻⁴		

x= Tiempo (minutos).

y= Concentración de Cu(dmp)₂⁺ moles/lit.

v= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 100.00 relación molar surfactante/ catalizador.

v_h=Disolución de prueba sin hidrógeno + crisanol NF 1000 en una concentración de 100.00 relación molar surfactante/ catalizador.

w= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una concentración de 1000.00 relación molar surfactante/ catalizador.

w_h=Disolución de prueba sin hidrógeno + crisanol NF 1000 en una concentración de 1000.00 relación molar surfactante/ catalizador.

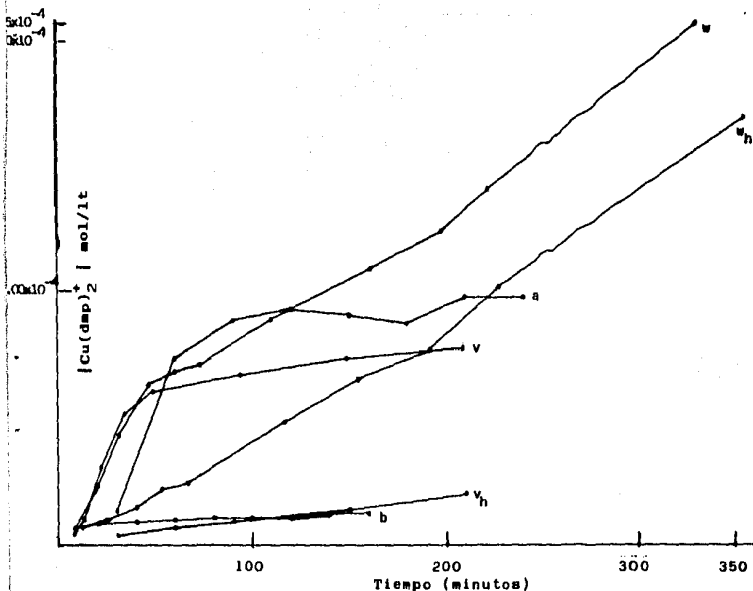


FIGURA 11

Pruebas corridas con las concentraciones más altas de crisanol NF 1000 (surfactante no iónico), con v sin hidrógeno, en las que se presenta el efecto CMC.

a= Disolución de prueba.

b= Disolución de prueba sin hidrógeno.

v= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una relación surfactante/ catalizador de 100.00 (relación molar).

v_h=Disolución de prueba sin hidrógeno + crisanol NF 1000 en una relación surfactante / catalizador de 100.00 (relación molar).

w= Disolución de prueba + crisanol NF 1000 en una relación molar surfactante/ catalizador de 1000.00 (relación molar).

w_h=Disolución de prueba sin hidrógeno + crisanol NF 1000 en una relación molar surfactante/ catalizador de 1000.00 (relación molar).

Se hicieron pruebas a diferentes pH encontrándose que efectivamente el pH influye en la velocidad de reacción, los datos se encuentran en la Tabla VIII y en la Figura 12, observándose que la velocidad de reacción máxima se encuentra alrededor de un pH: 3.1 - 3.5, siendo este el pH aproximado del sulfato cúprico. A pH más altos, partiendo de aproximadamente 4.0 se observó una drástica disminución en la velocidad causada principalmente por una insolubilización de la neocuproína, que es poco soluble en agua y a la probable formación de una sal básica del sulfato cúprico. Para pH's mas bajos, de aproximadamente 2.6 se observó también una disminución de la velocidad de reacción, pero mucho menor comparada con la ocurrida a pH altos; debiéndose esto a una probable desestabilización del sistema coloidal que actúa como catalizador.

Al planearse la realización de unas pruebas en las que se sustituyó el complejo PdEDTA²⁻ por paladio metálico sobre carbón activado, se buscaba confirmar que el paladio metálico coloidal actuaba como catalizador de la reacción. Se usó la misma concentración de 5.64×10^{-6} M de paladio, usada en las pruebas anteriores. Calculandose que el carbón activado contenía un 7% de paladio metálico.

Se le burbujeó hidrógeno a una de las disoluciones (A), otra prueba se llevó a cabo en la ausencia de éste gas (B) y a otra prueba se le burbujeó nitrógeno (C). Los resultados fueron éstos: en la disolución que se burbujeó con hidrógeno A, se observó una rápida reducción alcanzando el complejo --Cu(dmp)₂⁺ su concentración máxima en aproximadamente 40 min., a partir de este tiempo se observa una rápida disminución en

TABLA VIII

Resultados para las pruebas corridas a diferentes pH's.

pH= 3.4		pH= 3.6		pH= 2.65		pH= 4.0		pH= 5.10	
x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
30	3.746×10^{-5}	20	3.700×10^{-5}	27	6.923×10^{-5}	20	1.218×10^{-5}	20	1.079×10^{-5}
60	1.495×10^{-4}	40	8.665×10^{-5}	47	8.403×10^{-5}	40	1.788×10^{-5}	50	1.310×10^{-5}
90	1.773×10^{-4}	100	1.195×10^{-4}	67	8.773×10^{-5}	60	2.467×10^{-5}	80	1.542×10^{-5}
120	1.875×10^{-4}	120	1.202×10^{-4}	107	8.942×10^{-5}	80	3.238×10^{-5}	110	1.696×10^{-5}
150	1.825×10^{-4}	140	1.210×10^{-4}	187	9.328×10^{-5}	100	3.623×10^{-5}	200	1.881×10^{-5}
180	1.758×10^{-4}	220	1.218×10^{-4}	207	9.405×10^{-5}	180	4.317×10^{-5}	230	2.035×10^{-5}
210	1.973×10^{-4}	260	1.233×10^{-4}			200	4.379×10^{-5}	260	2.236×10^{-5}
240	1.973×10^{-4}								

x= Tiempo (minutos)

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ moles/lit

Nota: Los pH's de las disoluciones se ajustaron con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio diluidos según fuera el caso.

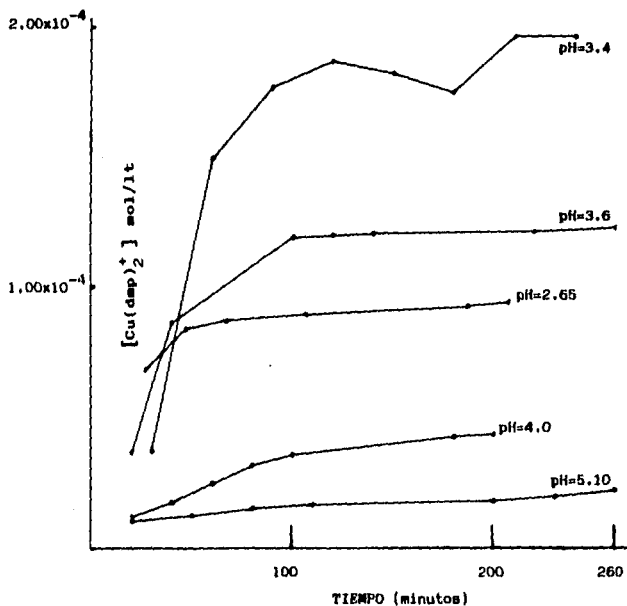
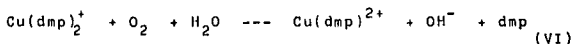


FIGURA 12

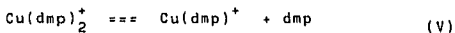
Resultados para las pruebas corridas a diferentes pH's.

la concentración de este complejo. En las disoluciones a la que no se le burbujeó hidrógeno B y la que se burbujeó con nitrógeno C no se observó la más mínima reacción, Tabla IX. En la Figura 13 se comparan las velocidades de reacción de estas disoluciones, con las de las disoluciones a y b pruebas que se corrieron en las mismas condiciones con hidrógeno y sin hidrógeno respectivamente, conteniendo el complejo Pd-EDTA²⁻ en vez del Pd⁰/carbón activado. En dicha figura se observa claramente que la reducción en A es mayor y mucho más rápida que en a, sin embargo, en A tenemos una rápida desaparición del complejo Cu(dmp)₂⁺, habiendo alcanzado casi la concentración tenida en los primeros minutos de reacción.

Esto puede deberse a la oxidación del complejo Cu(dmp)₂⁺ como se ve en la reacción (VI), o como ya se mencionó en la



primera parte de este trabajo a una disociación termal del complejo bis al mono, liberándose dmp, reacción (V).



Mientras que en las disoluciones B, C no ocurrió ninguna reacción, en b ocurrió una muy ligera reducción casi despreciable. Estos resultados soportan la hipótesis de que el que actúa como catalizador es el paladio metálico, más este debe ser activado inicialmente, lo que se logra burbujeándole hidrógeno.

Se trabajó con disoluciones concentradas ($1.128 \times 10^{-2}\text{M}$), tanto de PdEDTA²⁻ y PdCl₄²⁻, a estas disoluciones se les burbujeó hidrógeno, observándose cambios en el pH, y los cambios

TABLA IX

Resultados de las pruebas realizadas con paladio metálico sobre carbón activado como catalizador.

A		B		C	
x	y	x	y	x	y
3	1.172×10^{-4}	20	4.625×10^{-6}	20	4.625×10^{-6}
13	2.498×10^{-4}	40	4.625×10^{-6}	40	4.625×10^{-6}
23	2.899×10^{-4}	100	4.625×10^{-6}	100	4.625×10^{-6}
33	2.821×10^{-4}	200	4.625×10^{-6}	200	4.625×10^{-6}
43	3.022×10^{-4}	300	4.625×10^{-6}	300	4.625×10^{-6}
53	2.905×10^{-4}				
73	2.590×10^{-4}				
93	2.621×10^{-4}				
113	2.482×10^{-4}				
133	2.328×10^{-4}				
273	1.480×10^{-4}				
293	1.449×10^{-4}				
333	1.341×10^{-4}				

x= Tiempo (minutos).

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ moles/lit

A= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en paladio metálico sobre carbón activado $\frac{2}{1} \text{H}_2$ (burbujeado por 2 min).

B= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en paladio metálico sobre carbón activado.

C= Disolución $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, $5.64 \times 10^{-6} \text{M}$ en paladio metálico sobre carbon activado $\frac{2}{1} \text{N}_2$ (burbujeado por 2 min).

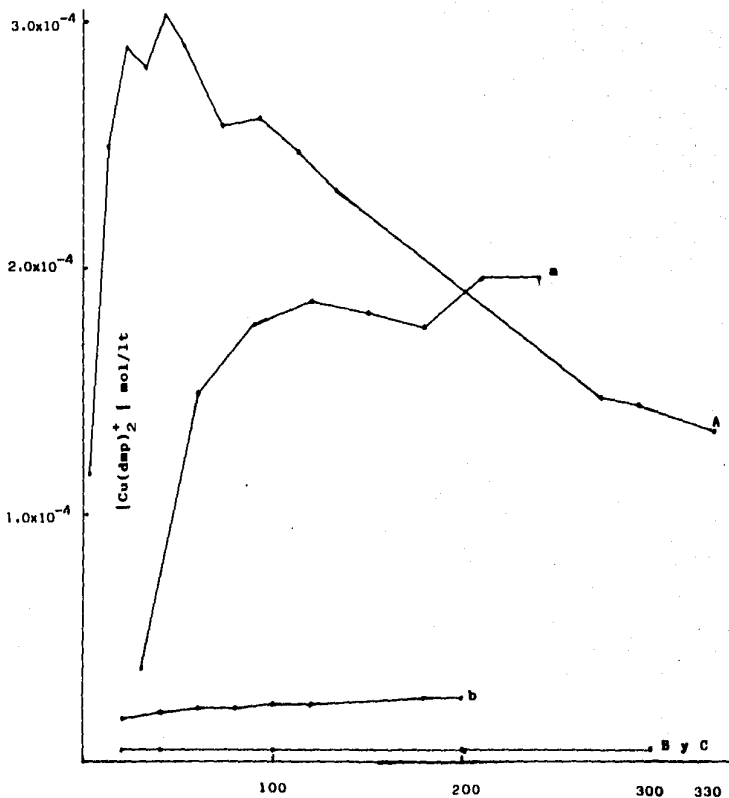


FIGURA 13

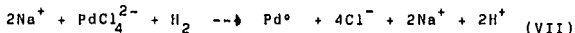
Datos de las pruebas realizadas con paladio metálico sobre carbón activado como catalizador.

Ver pagina 43 para explicación sobre disoluciones.

- a= Disolución 4×10^{-3} M en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, 5.64×10^{-6} M en PdEDTA^{2-} + H_2 (burbujeado por 2 min).
- b= Disolución 4×10^{-3} M en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, 5.64×10^{-6} M en PdEDTA^{2-} .
- A= Disolución 4×10^{-3} M en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, 5.64×10^{-6} M en paladio me
tálico sobre carbón activado \uparrow H_2 (burbujeado por 2 min).
- B= Disolución 4×10^{-3} M en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, 5.64×10^{-6} M en paladio me
tálico sobre carbón activado.
- C= Disolución 4×10^{-3} M en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$, 5.64×10^{-6} M en paladio me
tálico sobre carbón activado \uparrow N_2 (burbujeado por 2 min).

en la coloración de la disolución debidos a la precipitación - del paladio.

Se propuso la reacción (VII) con la cual se confirmó la reducción del complejo PdCl_4^{2-} siguiendo la liberación de protones durante la reacción.



En la disolución de PdCl_4^{2-} se detectó disminución del pH. El pH disminuye rápidamente en los diez primeros minutos de burbujeo para seguir disminuyendo más lentamente hasta aproximadamente los 30 min., después de los cuales no se observa ningún cambio de pH, ver Figura 14. En ambas disoluciones PdCl_4^{2-} y PdEDTA^{2-} se notó en los primeros segundos un oscurecimiento de la disolución debido a la aparición de -- las primeras partículas de paladio metálico, el burbujeo de la disolución se prolongó durante 60 min., ya que hasta este tiempo la disolución era completamente incolora, además de -- no haberse detectado ningún cambio en el pH por más de 30 -- min. El paladio precipitó como paladio negro o se depositó como una película sobre las paredes del recipiente.

Se observó que si se preparaba la disolución del complejo y se dejaba reposar por unas horas antes de burbujearle - hidrógeno, se requería aproximadamente el doble del volumen de hidrógeno requerido anteriormente para obtener los resultados anteriores. También se pudo observar que al dejarse - en contacto con el aire la disolución ya reducida, ésta ad-- quiere lentamente el color característico del complejo antes de ser reducido, lo que probablemente se debe a la oxidación

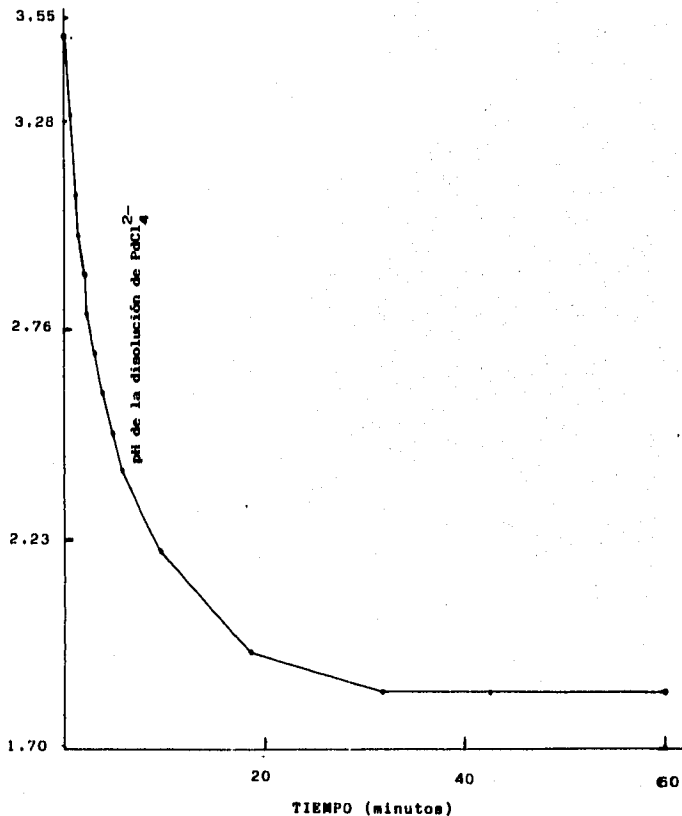


FIGURA (14)

Disminución del pH durante la reducción con hidrógeno -
de una disolución de PdCl_4^{2-} 1.128×10^{-2} M.

del paladio por el oxígeno presente en el medio ambiente, - sin embargo, no se observó cambio alguno en el pH, aún después de varios días.

En la disolución de PdEDTA²⁻ no se detectó el cambio de pH, debido a la presencia del EDTA que actúa como buffer.

Con los datos obtenidos, podemos calcular la concentración de protones presentes en la disolución, para lo que utilizamos las expresiones:

$$\text{pH} = -\log | a_i | \quad \text{(VII)} \quad a_i = | i | f_i \quad \text{(VIII)}$$

$$-\log f_i = \frac{0.509 Z_i^2 (I)^{\frac{1}{2}}}{1 + (I)^{\frac{1}{2}}} = 0.31 \quad \text{(IX)}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{(X)}$$

donde:

a_i = Actividad de una especie iónica.

i = Especie iónica.

f_i = Coeficiente de actividad.

$[C_i]$ = Concentración molar de i .

Z_i = Carga del ión.

I = Fuerza iónica.

C_i = Concentración molar de cada especie iónica en disolución.

de esta forma obtenemos que la concentración de protones $[H^+]$ = $1.64 \times 10^{-2} M$ en la disolución ya reducida, correspondiendo éste valor, osiamente a un 73 % del valor esperado. (Ver -- desarrollo detallado en la sección de cálculos, pag. 65)

Para las disoluciones de PdCl_4^{2-} y PdEDTA^{2-} que se redujeron y después se titularon con hidróxido de sodio se obtuvieron éstos resultados:

-Disolución del complejo PdEDTA^{2-}

Concentración molar de PdEDTA^{2-} :	$1.128 \times 10^{-2} \text{M}$
pH disolución EDTA:	5.15
pH _o disolución PdEDTA^{2-} :	3.25
pH _f disolución PdEDTA^{2-} :	2.90
Volumen consumido de NaOH 0.09M:	10,80 ml
moles H^+	9.720×10^{-4} moles

Nota: pH_o = pH inicial de la disolución de PdEDTA^{2-} ,

pH_f = pH final de la misma disolución, esto es después de la reducción con hidrógeno.

correspondiendo la cantidad de moles de H^+ obtenida a un 86% del valor esperado. El precipitado de paladio se filtró y lavó dejándose secar 48 hrs., a temperatura ambiente, obteniéndose:

gr Pd° = 0.0577 gr

siendo este peso un 96% del esperado. (Pueden verse los cálculos para la obtención de estos datos en la sección de cálculos, pag. 67)

-Disolución del complejo PdCl_4^{2-}

Concentración molar de PdCl_4^{2-} :	$1.128 \times 10^{-2} \text{M}$
pH _o disolución PdCl_4^{2-} :	3.70
pH _f disolución " :	2.55
Volumen consumido de NaOH 0.09M:	10.50 ml
moles H^+ :	9.450×10^{-4} moles

Nota: pH_0 = pH inicial de la disolución de $PdCl_4^{2-}$.

pH_f = pH final de la misma disolución, esto es después de la reducción con hidrógeno.

la cantidad de moles de H^+ corresponde a un 84 % del valor esperado. Se obtuvieron:

$$\text{gr Pd}^0 = 0.0541 \text{ gr}$$

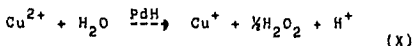
que corresponden a un 90% del valor esperado. (Ver el desarrollo detallado de estos datos en la sección de cálculos, - pag. 68).

Si observamos únicamente los resultados obtenidos al de terminar la concentración de H^+ en nuestras disoluciones ya reducidas mediante el cambio de pH, o por titulación con --- NaOH 0.09M, podemos decir que aún después de 60 min de burbujeo con hidrógeno, el Pd^{II} presente en la disolución no ha sido reducido por completo a paladio metálico, observándose a este tiempo una reducción de aproximadamente un 80 - 85%; sin embargo, los datos obtenidos al cuantificar el paladio precipitado, siendo aproximadamente un 90 a 96% del valor esperado, nos permiten pensar que algo del Pd^{II} puede ser adsorbido por el paladio metálico precipitando junto con éste.

Nos inclinamos más por la primera posibilidad; pensando que el resultado obtenido con el paladio metálico precipitado puede deberse a impurezas o a rastros de humedad presentes en el precipitado, más no con esto queremos dar por descartada la segunda posibilidad.

Observando los datos reunidos hasta ahora podemos concluir que efectivamente nuestra reacción de reducción es catalizada por una especie de paladio que puede ser el paladio

coloidal, sin embargo también observamos que el hidrógeno - tiene un papel importante, no únicamente como reductor del Pd^{II} , sino como activador del paladio coloidal; al observar esto caemos en la cuenta de que nuestro catalizador podría - ser algún tipo de hidruro, (X); algunos autores como Kuess-



ner³, A.Z.; Helpern⁴, J.; Demener⁵ han realizado trabajos relacionados con la reducción de sales metálicas con hidrógeno y mecanismos de formación de hidruros metálicos.

Al considerar esto decidimos efectuar una serie de pruebas a las que se les burbujeó hidrógeno por diferentes tiempos, presentándose los datos en la Tabla (X) y Figura 15.

En ellos podemos observar claramente que la velocidad de reacción en los primeros cuarenta minutos aumentó al aumentar la concentración de hidrógeno, sin embargo también aumentó la velocidad de desaparición del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$. El porcentaje de reducción en estas disoluciones va desde un 5% hasta un 35%.

También se repitieron las pruebas en las que se había burbujeado nitrógeno a las disoluciones, únicamente en esta ocasión se prepararon 200 ml de una disolución $4 \times 10^{-3}\text{M}$ en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ se colocaron en un baño a 30°C constantes, y se burbujeó hidrógeno (D), a los 6 min., se tomó una alícuota de 100 ml a la que se le burbujeó nitrógeno (E), a los 19 min., se tomó una alícuota de 50 ml de la disolución E y se le burbujeó de nuevo con hidrógeno (F). Los resultados se pueden

TABLA (X)

Resultados de las pruebas a las que se les burbujeo hidrógeno por diferentes tiempos.

w= 2 min.		w= 5 min.		w= 10 min.		w= 15 min.		w= 20 min.		w= 25 min.		w= 30 min.	
x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
30	3.746×10^{-5}	5	3.161×10^{-5}	15	7.555×10^{-5}	15	8.480×10^{-5}	25	3.454×10^{-4}	25	8.210×10^{-4}	30	9.713×10^{-4}
60	1.495×10^{-4}	30	2.929×10^{-4}	35	3.199×10^{-4}	30	2.491×10^{-4}	45	6.656×10^{-4}	35	9.944×10^{-4}	50	1.405×10^{-3}
90	1.773×10^{-4}	50	3.970×10^{-4}	55	3.854×10^{-4}	50	4.510×10^{-4}	85	6.475×10^{-4}	45	1.064×10^{-3}	70	1.353×10^{-3}
120	1.875×10^{-4}	70	4.047×10^{-4}	75	3.958×10^{-4}	90	4.607×10^{-4}	130	6.938×10^{-4}	65	1.012×10^{-3}	110	1.256×10^{-3}
150	1.825×10^{-4}	90	3.854×10^{-4}	195	3.546×10^{-4}	135	4.510×10^{-4}	155	6.745×10^{-4}	85	9.736×10^{-4}	135	1.185×10^{-3}
180	1.758×10^{-4}	215	3.469×10^{-4}	220	3.520×10^{-4}	160	4.356×10^{-4}	190	6.321×10^{-4}	125	8.267×10^{-4}	160	1.168×10^{-3}
210	1.973×10^{-4}					195	4.587×10^{-4}	210	6.321×10^{-4}	145	8.210×10^{-4}	200	1.200×10^{-3}
240	1.973×10^{-4}					215	3.913×10^{-4}			180	8.480×10^{-4}		
										200	8.640×10^{-4}		

x= Tiempo (minutos).

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ moles/lt

w= Tiempo de burbujeo de hidrógeno (minutos)

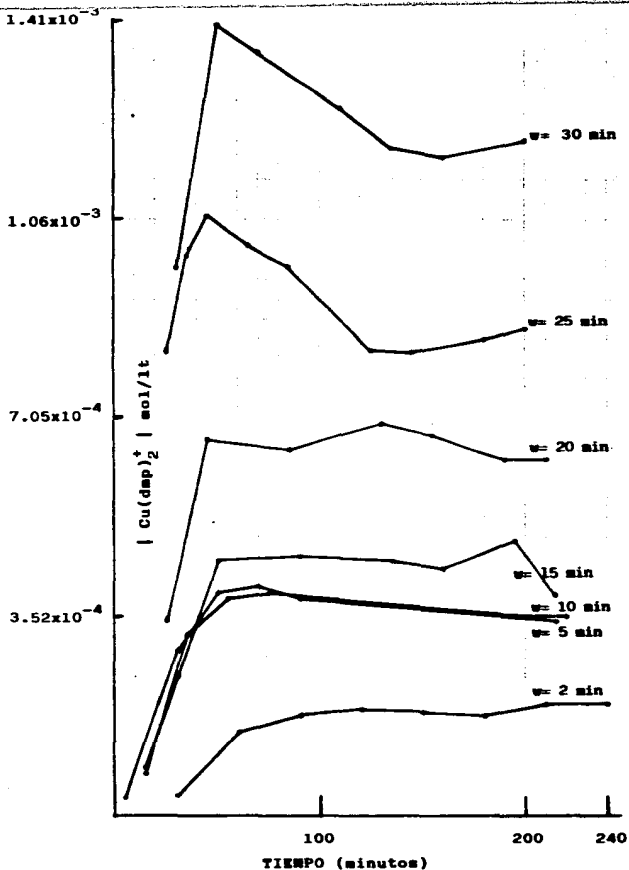


FIGURA 15

Resultados de las pruebas a las que se les burbujeo hidrógeno por diferentes tiempos.

observar en la Tabla (XI) y en la Figura 16; se aprecia claramente que el catalizador es desactivado al burbujear el nitrógeno, y vuelto a activar al burbujearle de nuevo con hidrógeno; lo que confirma que la desactivación se lleva a cabo por arrastre de gases, lo que nos permite activarlo de nuevo desplazando a su vez al nitrógeno. Llama la atención el aumento en la velocidad de reacción de la disolución F -- comparada con la de la disolución D.

En las primeras pruebas que se efectuaron se eliminó la posibilidad de que estuviera reaccionando el complejo - - - Cu(dmp)₂⁺ con el hidrógeno, como ya se mencionó en la pag. - 16 y 18 no ocurrió una reducción apreciable en estas condiciones.

Estos resultados nos sugieren que la reacción no es catalizada por el paladio metálico coloidal sino que éste debe ser activado de alguna forma por el hidrógeno. En la introducción se mencionó la posibilidad de que la especie catalizadora sea un hidruro de paladio, suposición que parecen confirmar las pruebas:

-En las que el catalizador es desactivado al burbujear - nitrógeno a la disolución, si el catalizador fuera el paladio metálico coloidal, el nitrógeno no tendría el efecto desactivante que tiene.

-La velocidad de reacción así como la concentración del complejo Cu(dmp)₂⁺ aumenta al incrementarse el tiempo de burbujeo de hidrógeno, explicandose por una más completa reducción del Pd^{II} presente en la disolución, así como el de tener una mayor cantidad de hidrógeno disponible para la -

TABLA XI

Datos de las reacciones de las disoluciones D, E y F, a las que se burbujeó con hidrógeno, nitrógeno e hidrógeno respectivamente.

D		E		F	
x	y	x	y	x	y
2	1.542×10^{-5}				
6	2.080×10^{-5}	se toma alícuota de 100 ml de D y se burbujea con nitrógeno - por 2 min.			
		6	2.080×10^{-5}		
		19	5.520×10^{-5}	se toma alícuota de 50 ml de E y se burbujea con hidrógeno por 2 min.	
				19	5.520×10^{-5}
23	1.619×10^{-4}	30	6.630×10^{-5}	38	3.392×10^{-4}
43	2.158×10^{-4}	52	7.092×10^{-5}	57	4.229×10^{-4}
64	2.158×10^{-4}	72	7.092×10^{-5}	99	4.523×10^{-4}
107	2.261×10^{-4}	111	7.169×10^{-5}	119	4.574×10^{-4}
127	2.261×10^{-4}	136	7.246×10^{-5}	143	4.625×10^{-4}
150	2.107×10^{-4}	163	7.246×10^{-5}	176	4.420×10^{-4}
200	2.000×10^{-4}	200	7.360×10^{-5}	200	4.320×10^{-4}
230	2.080×10^{-4}			220	4.440×10^{-4}

x= Tiempo (minutos).

y= Concentración de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ moles/lit

D= Disolución de prueba + H_2 (burbujeado por 2 min.)

E= Alícuota de "D" tomada a las 6 min., de reacción, se le burbujeó nitrógeno por 2 min.

F= Alícuota de "E" tomada a los 19 min., de reacción, se burbujeó con hidrógeno por 2 min.

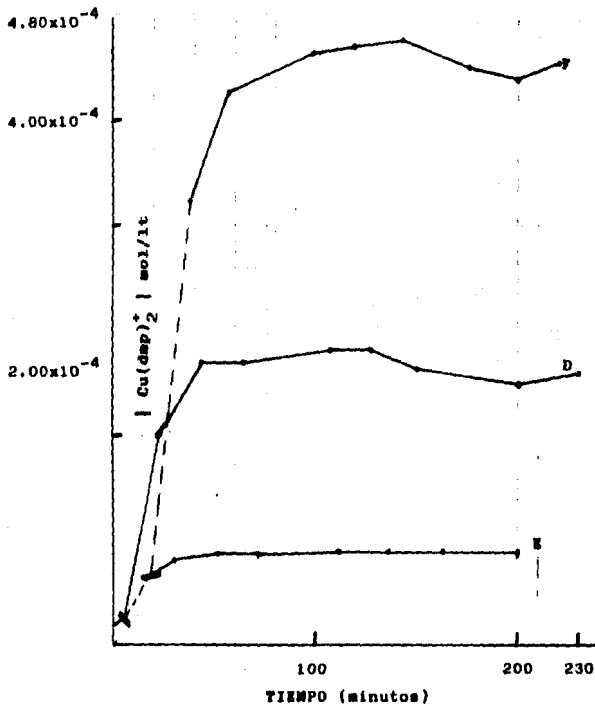


FIGURA # 16

Datos de las reacciones de las disoluciones D, E y F, a los que se burbujeó con hidrógeno, nitrógeno e hidrógeno respectivamente.

D= Disolución de prueba + H₂ (burbujeado por 2 min.)

E= Alícuota de "D" tomada a los 6 min., de reacción, se le burbujea nitrógeno por 2 min.

F= Alícuota de "E" tomada a los 19 min., de reacción, se burbujea con hidrógeno durante 2 min.

formación del hidruro.

-Las pruebas con el paladio metálico sobre carbón activado el cual actúa como catalizador de la reacción únicamente si se encuentra presente el hidrógeno, siendo los resultados de estas pruebas los principales indicadores de que la especie catalizadora es un hidruro de paladio.

Se buscó confirmar la sospecha de que el catalizador es un hidruro de paladio por medio de la espectroscopía infra-roja, para lo que se burbujeó una disolución de PdCl_4^{2-} a una temperatura entre 0° y -2°C con hidrógeno, una vez que el paladio ha precipitado por completo, se filtró y lavó con metanol frío saturado con hidrógeno, se secó el paladio pasandole hidrógeno, inmediatamente después se tomó un infrarrojo en KBr o Nujol.

Al correrse el infrarrojo en KBr no se detectó ninguna banda, mientras que en Nujol aparecen bandas a los números - de onda: 1710 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} , $1170-1160\text{ cm}^{-1}$, y 1030 cm^{-1} - estas bandas que obviamente no corresponden al Nujol son de intensidad baja y poca resolución, ver Figura 17.

Es difícil precisar la longitud de onda a la que apare- cerían bandas para un hidruro de paladio, por lo que se uti- lizó deuterio para reducir la disolución de PdCl_4^{2-} , esto con el fin de tener un desplazamiento de las bandas hacia longi-tudes de onda menores; en el caso de que estas bandas corres-pondieran a un hidruro de paladio.

El deuterio se obtuvo a partir de agua deuterada D_2O , - la cual se hizo reaccionar con calcio metálico, (IV).

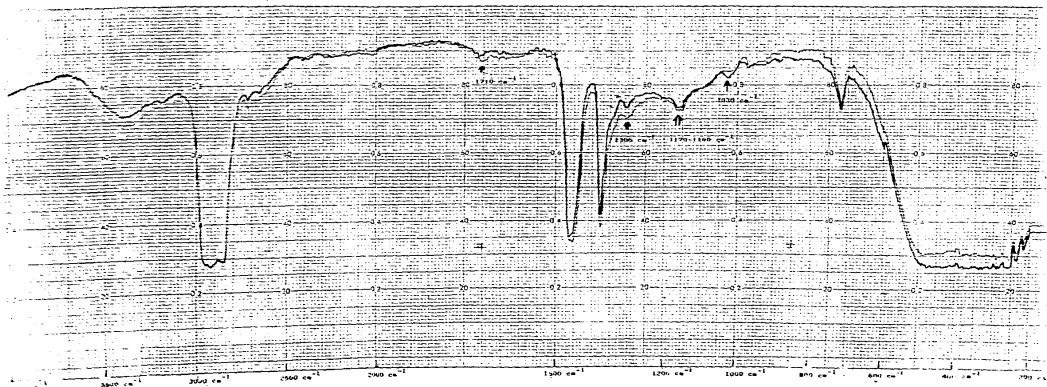
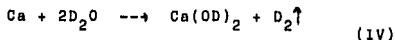


FIGURA (117) Espectro infrarrojo del precipitado obtenido al reducir una solución de $(\text{PbCl}_2)_2$ con hidrógeno a $0^\circ - 2^\circ\text{C}$. aerada con hidrógeno / tejal.

PERKIN-ELMER *

GRATING 283 (25)

PERKIN-ELMER *



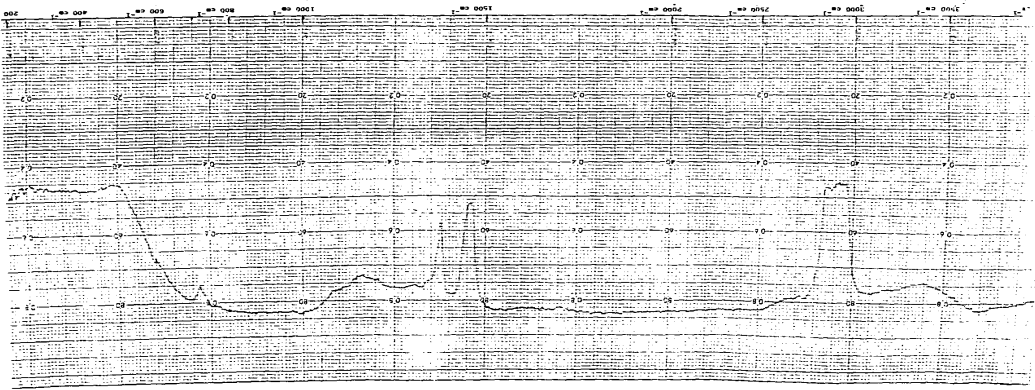
Se armó un aparato como el que se mostró en la Figura 2 para burbujear la disolución.

Se corrió el infrarrojo del precipitado obtenido al burbujear una disolución de PdCl_4^{2-} con deuterio y secado así -- mismo con deuterio, las bandas aparecen a 1710 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} , $1170\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ y 970 cm^{-1} , ver Figura 18. Se incluye un infrarrojo del Nujol, Figura 19, que nos permite comparar los espectros obtenidos.

Observamos que las bandas no presentan ningún desplazamiento, a no ser la última banda que efectivamente en la Figura 18 aparece a una frecuencia de onda menor, 970 cm^{-1} vs 1030 cm^{-1} de la Figura 17.

Más este ligero desplazamiento no nos permite afirmar -- que la muestra sea efectivamente un hidruro de paladio, ya -- que esperabamos que el corrimiento de las bandas se efectua -- ra en todas, no únicamente en una.

FIGURE 129 Spectra Infra-Red del Muelo



10000 9800 9600 9400 9200 9000 8800 8600 8400 8200 8000 7800 7600 7400 7200 7000 6800 6600 6400 6200 6000 5800 5600 5400 5200 5000 4800 4600 4400 4200 4000 3800 3600 3400 3200 3000 2800 2600 2400 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 200

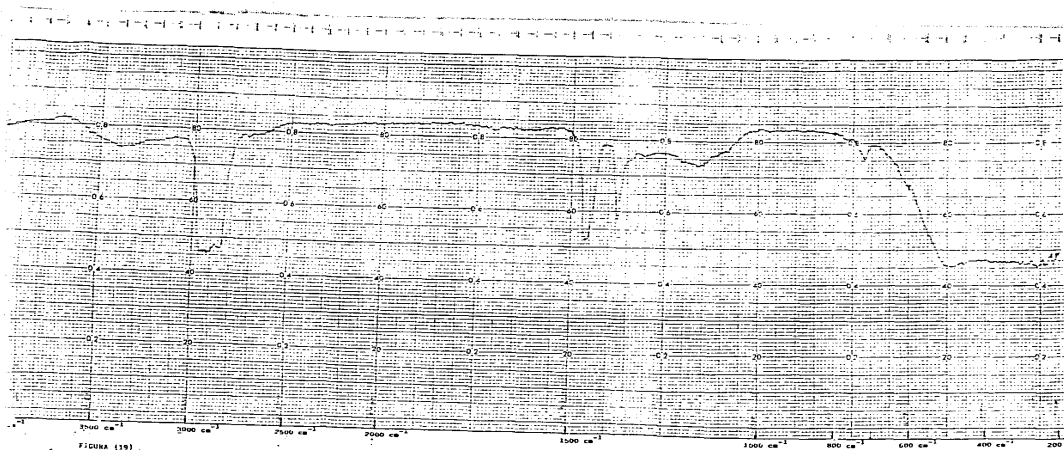


FIGURA (19) Espectro infrarrojo del NaCl

PERKIN-ELMER*

CHART NO. 763-1253

PERKIN-ELMER*

CHART NO. 263 II

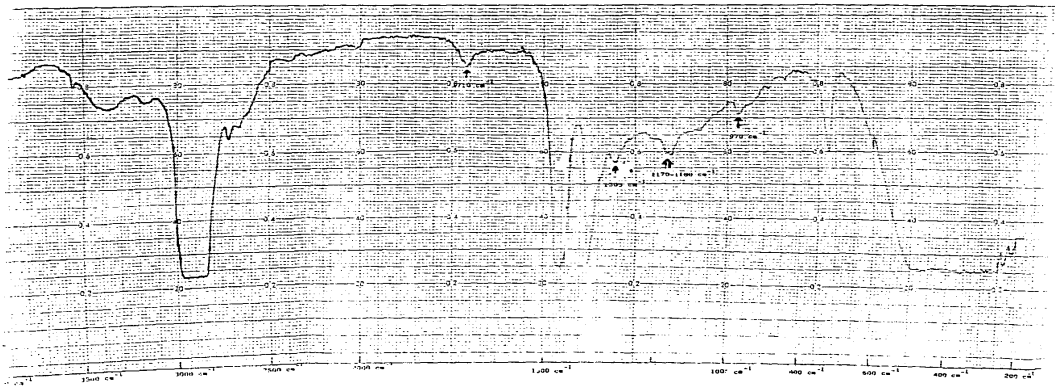


Figura 183 Espectro infrarrojo del precipitado obtenido al reducir una solución de $(\text{PbCl}_2)_2$ con deutero a D_2 - PVC , según con deutero / Mujal

PERKIN ELMER

CHARTRON 282 253

PERKIN ELMER

CHARTRON 282 253

RESUMEN

Se lleva a cabo la reducción del complejo Bis(2,9- dimetil- 1,10- fenantrolina)cobre II en medio acuoso, temperatura constante y en presencia de un catalizador producto de la reacción del ión PdEDTA^{2-} e hidrógeno.

El propósito es determinar la especie de paladio que actúa como catalizador, considerandose las siguientes especies:

-Paladio metálico coloidal.

-Paladio II adsorbido sobre paladio metálico.

-Hidruro de paladio del tipo PdH_x o PdH_xL_y donde L= ligando.

El avance de la reacción se siguió, determinando a diferentes tiempos la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$, mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 465 nm.

Se observó que la reducción ocurre únicamente en la disolución que contiene los complejos $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ y PdEDTA^{2-} y se le burbuejó hidrógeno, permitiéndonos afirmar que en estas condiciones la reducción del complejo Bis(2,9- dimetil- 1,10- fenantrolina)cobre II es catalizada por el producto de la reacción entre el complejo PdEDTA^{2-} y el hidrógeno.

Se observó que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura; que el nitrógeno actúa como desactivante de la reacción al eliminar por arrastre al hidrógeno presente, ya que el hidrógeno en la reacción no sólo actúa como reductor del complejo PdEDTA^{2-} , sino también como activador del paladio metálico, activación que se ve impedida al eliminar el hidrógeno de la disolución.

En las series que se utilizó el surfactante catiónico -

quarteramine y el surfactante aniónico dodecilsulfonato de sodio, la velocidad de reacción disminuyó. En el caso del quarteramine se explica si pensamos que la partícula de paladio ya reducida es rodeada por el surfactante, lo que impide una mayor interacción entre el hidrógeno o aún con el mismo complejo cúprico.

Mientras que con el dodecilsulfonato de sodio se debe a la precipitación de los complejos $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ y $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ con el surfactante lo que interfiere con la medición espectrofotométrica.

Al usar el surfactante no-iónico crisanol NF 1000, no se observó un comportamiento constante, para las concentraciones mayores de surfactante ocurre la reducción aún en ausencia de hidrógeno.

La velocidad de reacción máxima se obtiene en un pH 3.1 a 3.5 disminuyendo la velocidad de reacción a pH's más altos o más bajos.

La serie en la que se utilizó paladio metálico sobre carbón activado al que se burbujea con hidrógeno, se redujó obteniéndose datos muy similares a los registrados al usar el PdEDTA^{2-} e hidrógeno.

Al trabajar con disoluciones de PdCl_4^{2-} y PdEDTA^{2-} a las que se burbujeó con hidrógeno se notó que el paladio precipita como paladio negro o se deposita como una película sobre las paredes del recipiente. El color característico del complejo desaparece por completo quedando la solución incolora, registrándose un cambio de pH en la disolución debido a la liberación de protones.

Una serie de pruebas confirmó que la velocidad de reacción aumenta considerablemente al incrementar el tiempo de burbujeo de hidrógeno. También si se burbujea una disolución en reacción con nitrógeno se desactiva el catalizador y si se burbujea de nuevo con hidrógeno se reactiva éste continuando la reacción a una velocidad mayor.

Al correrse un infrarrojo en nujol de una muestra de paladio precipitado con hidrógeno a una temperatura de 0°C a -2°C, se detectaron bandas en las longitudes de onda: 1710, 1305, 1170-1160 y 1030 cm^{-1} , estas bandas presentan poca resolución y baja intensidad.

Se corrió también para una muestra precipitada con deuterio y secada así mismo con deuterio, las bandas aparecen a 1710, 1305, 1170-1160 y 970 cm^{-1} ,

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo los podemos resumir de la siguiente manera.

a) La reducción del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{++}$ a $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ en medio acuoso y en ausencia de luz es catalizada por el producto de la reacción entre el complejo PdEDTA^{2-} y el hidrógeno.

b) La presencia de algunos surfactantes en la disolución de reacción desactiva al catalizador, impidiendo la interacción entre el paladio metálico coloidal y el hidrógeno.

c) Al aumentar el volumen de hidrógeno burbujeado a la disolución aumenta considerablemente la velocidad de reacción.

d) El catalizador es desactivado al burbujearle nitrógeno a la disolución, sin embargo se vuelve a reactivar si se le burbujea de nuevo hidrógeno.

Estos resultados indican que la especie que actúa como catalizador es un tipo de hidruro de paladio siendo los más probables PdH o PdH_2 .

APENDICE 1:

I.- Reactivos y Aparatos

-2,9- Dimetil- 1,10- fenantrolina. (Neocuprofina) $C_{14}H_{12}N_2$, Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, Wis.

-Sulfato cúprico pentahidratado. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, MERCK-México S.A., Naucalpan de Juárez, Edo. de México.

-Cloruro de paladio. $PdCl_2$, K & K Laboratories, Rare & - Fine Chemicals.

-Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético. (EDTA) $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, MERCK-México, S.A., Naucalpan de Juárez, Edo. de México.

-Quarteramine al 50% activo. (Surfactante catiónico), -- Quimi-Kao, Guadalajara, Jal.

-Dodecilbencensulfonato de sodio. (Surfactante aniónico), $C_{18}H_{29}NaO_3S$, MERCK-México, S.A., Naucalpan de Juárez, Edo. - de México.

-Crisanol NF 1000. (surfactante no-iónico) Nonilfenol po lioxietilenado, Christianson S.A. de C.V., Guadalajara, Jal.

-Hidrógeno gaseoso. H_2 , Infra del Centro, Guadalajara, - Jal.

-Paladio metálico sobre carbón activado, al 7% en pala- dio.

-Agua deuterada. D_2O , Aldrich Chemical Company, Inc. Mil- waukee, Wis.

-Calcio metálico. Ca, MERCK-México, S.A., Naucalpan de - Juárez, Edo. de México.

-Agua destilada, H_2O , proporcionada por el almacén de -- reactivos químicos de la Universidad Autónoma de Guadalajara.

-Disolución de sulfato cúprico $4.00 \times 10^{-2} M$.- Sulfato cúprico (2.4970 gr) en agua destilada (250 ml). Se prepararon grandes cantidades de disolución para almacenarlo y evitar errores en la concentración por las continuas preparaciones. Esta disolución se conservó en frascos cubiertos con papel metálico para evitar reacciones secundarias debidas a la luz.

-Disolución de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (dmp) --- $4.000 \times 10^{-2} M$.- Dmp (2.1727 gr) en agua destilada (250 ml) ligeramente acidificada con ácido sulfúrico conc. Se tuvo la precaución de que esta disolución no estuviera en contacto con la luz ya que provoca cambios en la coloración en ella, para esto se guarda en frascos cubiertos con papel metálico y se conservan en una gaveta oscura.

-Disolución del complejo $PdCl_4^{2-}$ $5.64 \times 10^{-3} M$.- Cloruro de paladio(II) (0.0500 gr), cloruro de sodio (0.0165 gr), se disuelven en aproximadamente 15 ml de agua agitando y calentando suavemente hasta disolver, aforar a 50 ml. Se debe preparar en el momento en que se va a utilizar.

-Disolución del complejo $PdEDTA^{2-}$ $5.64 \times 10^{-3} M$.- Cloruro de paladio(II) (0.0500 gr), EDTA (0.1049 gr), se disuelven en aproximadamente 15 ml de agua, agitando y calentando suavemente, aforar a 50 ml.

-Disolución de $Cu(dmp)_2^{++}$ $4.000 \times 10^{-3} M$.- Se prepara utilizando 10 ml de la disolución de sulfato cúprico $4.000 \times 10^{-3} M$, 20 ml de la disolución de dmp $4.000 \times 10^{-2} M$, se afora a 100 ml.

-Disolución de quarteramine al 2%. - Quarteramine (4.0 gr) en agua destilada (100 ml).

-Disolución de dodecilbencensulfonato de sodio al 2%. - Dodecilbencensulfonato de sodio (2.0 gr) en agua destilada - (100 ml).

-Disolución crisanol Nf 1000 al 3.7%. - Crisanol NF 1000 (3.7 gr) en agua destilada (100 ml).

Aparatos:

-Balanza eléctrica Sartotius tipo 2403.

-Barra de agitación magnética, Curtin Matheson Scientific Inc.

-pHmetro Corning modelo 10. Scientific Instruments, Curtin de México, S.A. de C.V.

-Espectrofotómetro ultravioleta-visible, Perkin-Elmer - 402.

-Espectrofotómetro infrarrojo, Perkin-Elmer 283.

APENDICE 2:

Cálculos para la determinación de la concentración de protones liberada al reducir una disolución de PdCl_4^{2-} con hidrógeno.



La disolución de tetracloruro de paladio PdCl_4^{2-} que se preparó tenía una concentración de:

$$| \text{PdCl}_4^{2-} | = 1.128 \times 10^{-2} \text{M}$$

El pH inicial de la disolución es:

$$\text{pH}_0 = 3.5$$

al que le corresponde una concentración de protones de:

$$| \text{H}^+ |_0 = 3.16 \times 10^{-4} \text{M}$$

Tenemos que el pH final de la disolución es:

$$\text{pH}_f = .185$$

al que le corresponde una concentración de protones de:

$$| \text{H}^+ |_f = 1.413 \times 10^{-2} \text{M}$$

Por lo tanto tenemos que el aumento en la concentración de protones de la disolución es de:

$$| \text{H}^+ |_f - | \text{H}^+ |_0 = 1.381 \times 10^{-2} \text{M}$$

Sabemos que el pH se refiere a la actividad de la especie iónica o sea:

$$\text{pH} = -\log | a_1 |$$

si tenemos las siguientes expresiones:

$$a_1 = | i | f_1$$

$$I = \sum C_i Z_i^2$$

$$-\log f_1 = \frac{0.509 Z_1^2 (I)^{\frac{1}{2}}}{1 + (I)^{\frac{1}{2}}} - 0.3I$$

donde:

a_i = Actividad de una especie iónica.

i = Especie iónica

f_i = Coeficiente de actividad.

$|C_i|$ = Concentración molar de i

Z_i = Carga del ión.

I = Fuerza iónica

C_i = Concentración molar de cada especie iónica en disolución.

Podemos calcular:

$$I = \frac{1}{2} | 4(1.128 \times 10^{-2})(1)^2 + 2(1.128 \times 10^{-2})(1)^2 + 2(1.128 \times 10^{-2})(1)^2 |$$

$$I = 4.512 \times 10^{-2} M$$

$$-\log f_i = \frac{0.509(1)^2 (4.512 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (4.512 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}}} = 0.3(4.512 \times 10^{-2})$$

$$-\log f_i = 7.562 \times 10^{-2}$$

$$f_i = 0.8402$$

Con estos datos, podemos obtener la concentración de protones en la disolución.

$$|H^+| = \frac{1.281 \times 10^{-2}}{0.8402} = 1.643 \times 10^{-2} M$$

Tenemos que la concentración de la disolución es de $1.128 \times 10^{-2} M$, por lo que esperabamos una liberación de protones de $2.256 \times 10^{-2} M$. Con esto tenemos que la concentración obtenida corresponde a un 72.8 % del valor esperado.

$2.256 \times 10^{-2} M$ ---- 100 % Concentración esperada

$1.643 \times 10^{-2} M$ ---- 72.8% Valor experimental

APENDICE 3:

Cálculos para la determinación del número de moles de protones liberados al reducir disoluciones de PdEDTA^{2-} y PdCl_4^{2-} con hidrógeno.

La disolución de PdEDTA^{2-} con la que se trabajó tiene una concentración de:

$$[\text{PdEDTA}^{2-}] = 1.128 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Se preparó primero una disolución de EDTA, a la cual se le tomó el pH:

$$\text{pH}_{\text{EDTA}} = 5.15$$

Esta disolución se calentó suavemente, se agregó el PdCl_4^{2-} agitando hasta disolver, se enfrió y tomó el pH:

$$\text{pH}_{\text{PdEDTA}^{2-}} = 3.25$$

Una vez que se redujo burbujeándole hidrógeno durante 60 min, se tomó el pH final:

$$\text{pH}_{\text{final}} = 2.90$$

Se tituló la disolución con una disolución de hidróxido de sodio 0.09 M hasta alcanzar el pH de la disolución de EDTA, se tomó nota del volumen consumido:

$$V_{\text{NaOH}} = 10.80 \text{ ml}$$

A este volumen consumido le corresponden las siguientes moles de protones:

$$\text{moles } \text{H}^+ = (0.09 \text{ mol/l}) (10.80 \text{ ml} / 1000 \text{ ml/l}) = 9.720 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Tenemos que la concentración de la disolución original es de $1.128 \times 10^{-2} \text{ M}$, si se redujeron 50 ml, se esperaba una liberación de 1.128×10^{-3} moles de protones. Con esto tenemos que las moles obtenidas corresponden a un 86.2 % del valor esperado.

1.128×10^{-3} moles	----	100 %	Valor esperado
9.720×10^{-4} moles	----	86.2%	Valor experimental

El precipitado de paladio se filtró sobre un filtro de vidrio previamente tarado, se lavó con agua varias veces y se dejó secar a temperatura ambiente.

$$gr_{Pd} = 5.77 \times 10^{-2} \text{ gr}$$

Tenemos que los gramos de paladio que se esperaba obtener son:

$$5.64 \times 10^{-4} \text{ mol} (106.4 \text{ gr/mol}) = 6.001 \times 10^{-2} \text{ gr}$$

con esto tenemos que los gramos obtenidos en nuestra prueba corresponden a un 96.15% del valor esperado.

6.001×10^{-2} gramos	----	100 %	Valor esperado
5.770×10^{-2} gramos	----	96.15%	Valor experimental

DISOLUCION $PdCl_4^{2-}$:

La disolución de $PdCl_4^{2-}$ con la que se trabajó tiene una concentración de:

$$[PdCl_4^{2-}] = 1.128 \times 10^{-2} \text{ M}$$

y un pH de:

$$pH = 3.7$$

Una vez que se redujo burbujeandole hidrógeno durante - 60 min, se tomó el pH final:

$$pH_{\text{final}} = 2.55$$

Se tituló la disolución con una disolución de hidróxido de sodio 0.09 M hasta alcanzar el pH de la disolución inicial, tomando nota del volumen consumido:

$$V_{NaOH} = 10.5 \text{ ml}$$

A este volúmen consumido le corresponden las siguientes moles de protones:

$$\text{moles H}^+ = (0.09 \text{ mol/l})(10.50 \text{ ml}/1000\text{ml/l}) = 9.450 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Tenemos que la concentración de la disolución original es de $1.128 \times 10^{-2} \text{ M}$, si se usaron 50 ml, se esperaba una liberación de protones de 1.128×10^{-3} moles. Si las moles de protones obtenidas en la prueba fueron 9.450×10^{-4} moles corresponden a un 83.8 % del valor esperado.

1.128×10^{-3} moles	----	100 % Valor esperado
9.450×10^{-4} moles	----	83.8% Valor experimental

El precipitado de paladio se filtró sobre un filtro de vidrio previamente tarado, se lavó con agua varias veces y se dejó secar a temperatura ambiente.

$$\text{gr}_{\text{Pd}} = 5.41 \times 10^{-2} \text{ gramos}$$

Tenemos que los gramos de paladio que se esperaban obtener son:

$$(5.64 \times 10^{-4} \text{ mol})(106.4 \text{ gr/mol}) = 6.001 \times 10^{-2} \text{ gr}$$

asi los gramos que se obtuvieron en la prueba corresponden a un 90.2 % del valor esperado.

6.001×10^{-2} gramos	----	100 % Valor esperado
5.410×10^{-2} gramos	----	90.2% Valor experimental

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Sakurai, T.; Kimura, M.; Nakahara, A. **Bull. Chem. Soc. Japan** 1981, 54 (10). "A facile reduction of - copper(II) leading to formation of four and five coordi nate complexes".
- 2.- Rehorek, D.; Thomas, P. **Z. Chem.** 13 (12). "Metal chela- tes with ligands of the cuproine and ferroin - type. XV. Redox behavior of copper(II) chelates with cu proine type ligands in the presence of secondary amines".
- 3.- Kueasner, A. **Z. Elektrochem.** 1962, 66. "The mechanism - of the catalytic phase-boundry reaction of -- hydrogen with Pd, Ta, Tl".
- 4.- Helporn, J.; Harrod, F.J.; Potter, P.E. **Can. J. Chem.** - 1959, 37. "Catalytic activation of hydrogen in aqueous solution by the chloropalladate(II) ion".
- 5.- Demenev, N.V.; Buinov, N.N.; Milgutina, M.I. **Doklady - Adad. Nauk. U.S.S.R.** 73, 1950. "Electron-mi--- croscopic study of the structure of palladium films pro duced on the surface of aqueous solutions of metal salts by the action of reducing gases".
- 6.- Sundararajan, J.; Whery, E.L. **J. Phys. Chem.** 1972, 76 - (11). "Photoredox chemistry of Bis(2,9-di- methyl-1,10-phenanthroline)copper(II) complexes in a--- queous and methanolic media".
- 7.- Hall, R.J.; Marchant, N.K. **Australian J. Chem.** 1962, 15, "Coordination compounds of substituted 1,10-phenan throlines and related dipyridyls. III. Complexes of co- pper and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline".

- 8.- Frederick, G. *Anal. Chem.* 1952, 24."2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline, a new specific in spectro-- photometric determination of copper".
- 9.- Larrain, M.J.; Spadine, E. *Bol. Soc. Quim. Peru* 1963, - 49 (4)."Reaction of molecular oxygen with complexes of copper(I) and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline".
- 10.- Ipatieff, V.V.; Troner, V.G. *Compt. Rend. acad. sci. -- U.R.S.S.* 1, 1934."The mechanism of the removal of noble metals from solutions of their salts by hydrogen under pressure. I. The removal of palladium from solutions of palladium chloride".
- 11.- Hirai, H. *Makromol Chem Suppl.* 1965, 14."Polymer effect on fine metal particles and reactive metal complexes".
- 12.- Friedrich, F.N. *Patente* 2,329,934 USA, 1944."Catalytic hydrogenation of various materials or compounds in the liquid phase".
- 13.- Zenghelis, C. *Compt. redn.* 205, 1937."Production of colloids by hydrogen".
- 14.- Fast, J.D. *Tech. rundschau* 7, 1942."Gas permeability of metals".
- 15.- Kimio, T. *Repts. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.* 17, 1949."Adsorption of hydrogen on palladium".
- 16.- Nandi, R.K.; Pitochai, R.; Wong, S.S.; Cohen, J.B.; Burwell, R.L.; BUTT, J.B. *J. CATAL.* 1981, 70 (2). - "Palladium/Silica I. In situ x-ray diffraction studies during treatment and hydrogenolysis".

- 17.- Cotton, F.A.; Wilkinson, G. **Advanced Inorganic Chemistry**
4th Ed., Wiley Interscience, USA.
- 18.- Gould, E.S. **Inorganic reactions and structure**, Henry --
Holt and company, New York, USA.
- 19.- Durrant, P.J.; Durrant, B. **Introduction to advanced i--**
norganic chemistry 2th Ed., William/Clowes & -
Sons, Great Britain.
- 20.- Demitras, G.C.; Russ, C.R. **Inorganic Chemistry**, Prentice
-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA.