

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

CINETICA CIS-TRANS-DEL CLORURO DE  
DICLORO-DIETILENDIAMINA COBALTO III



T E S I S  
QUE PARA OBTENER  
EL TITULO DE  
QUIMICO  
PRESENTA  
LUIS MANUEL GUERRA GARDUÑO



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.

CLAS TESIS 1978  
ASO M.T. 217  
FECHA \_\_\_\_\_  
PREC. 200  
5 \_\_\_\_\_



Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE: DR. LIBERTO DE PABLO GALAN

VOCAL : M. en C. NATALIA DE LA TORRE ACEVES

SECRETARIO: QUIM. SELMA SONIA SOSA SEVILLA

1er.

SUPLENTE : QUIM. ESPERANZA SCHRÖDER GUTIERREZ

2do.

SUPLENTE : QUIM. GUILLERMO JOSE VALENZUELA

Sitio donde se desarrolló el tema: Química Experimental Aplicada

Facultad de Química

U.N.A.M.


Sustentante: Luis Manuel Guerra Garduño

Firma:



Asesor : Selma Sonia Sosa Sevilla

Firma:



---

**INDICE**

---

## INDICE POR MATERIAS

	pág.
PROLOGO Y OBJETIVOS.....	3
CAPITULO I	
INTRODUCCION TEORICA.....	6
I.1.- QUIMICA DE LOS COMPLEJOS.....	6
I.1.1.- Propiedades de los complejos.....	6
I.1.2.- Formación de los complejos.....	9
I.1.3.- Estabilidad de los complejos.....	14
I.1.4.- Cinética de las transformaciones en complejos.....	19
I.2.- EL ANALISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCION DE RAYOS X....	25
I.2.1.- Características y propiedades de la radiación X....	25
I.2.2.- Los Rayos X como método de análisis.....	31
2.2.1. El método de análisis cristalino de Bragg...	31
CAPITULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
II.1.- VISION GENERAL.....	36
II.2.- SINTESIS DEL CLORURO DE DICLORO-DIETILENDIAMINA	
COBALTO III.....	38
II.2.1.- Preparación de la forma trans-.....	38
II.2.2.- Preparación de la forma cis-.....	43
II.2.3.- Determinación de la solubilidad del complejo trans	47
II.3.- ANALISIS DEL CLORURO DE DICLORO-DIETILENDIAMINA	
COBALTO III.....	48
II.3.1. El testigo trans-.....	48
II.3.2. El testigo cis-.....	51
II.3.3. El testigo 50-50.....	55

	pág.
CAPITULO III	
DETERMINACION DE LA CINETICA.....	60
III.1.- CLASIFICACION DEL SISTEMA DE LA REACCION.....	60
III.2.- MECANISMO DE LA REACCION.....	62
III.3.- MEDICION DEL PROGRESO DE LA REACCION.....	65
III.3.1.- Espectrometría del progreso de la reacción.....	66
III.3.2.- Determinación por vía húmeda del progreso de la reacción.....	76
III.3.3.- Determinación de la ecuación de la velocidad de reacción.....	78
CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFIA.....	82

#### INDICE POR FIGURAS

Fig.1) Complejo con unión de tipo $MeX_2Y_4$ .....	11
Fig.2) El Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III en su forma estereoisomérica "trans".....	15
Fig.2.b) El Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III en su forma estereoisomérica "cis".....	16
Fig.3) Transiciones electrónicas más importantes.....	26
Fig.4) Diferentes fenómenos de absorción.....	29
Fig.5) Reflexión de Rayos X por planos paralelos.....	32
Fig.6) El espectrómetro de Rayos X de Bragg.....	34
Fig.7) El difractómetro de Rayos X.....	52
Fig.8) Colocación de la mezcla 50-50 sobre el portamuestras del difractómetro de Rayos X.....	53

	pág.
Fig.9a) Preparación de la superficie de incidencia.....	54
Fig.9b) Superficie resultante.....	54
Fig.10) Colección del portamuestras para pelvis dentro del espectrómetro de Rayos X.....	66
Fig.11) Obtención de la gráfica directamente del graficador	67
Fig.12) Comportamiento físico del desarrollo de la reacción	73
Fig.13) Pese en gramos vs. Volumen evaporado.....	75
Fig.14) Velocidad de la reacción.....	77

#### INDICE POR GRAFICAS

Gráf.1) Testigo trans-.....	49
Gráf.2) Testigo cis-.....	51
Gráf.3) Testigo de la mezcla 50-50.....	55
Gráf.4) Prueba de evaporación del 25% del volumen.....	58
Gráf.5) Prueba de evaporación del 75% del volumen.....	59
Gráf.6) Cinética 1. Volumen remanente 17.55 ml.....	68
Gráf.7) Cinética 2. Volumen remanente 11.7 ml.....	69
Gráf.8) Cinética 3. Volumen remanente 5.85 ml.....	70
Gráf.9) Cinética 4. Volumen remanente 0 ml.....	71



---

**PROLOGO Y OBJETIVOS**

---

En la carrera de Química, los cursos de Química Experimental Aplicada le proporcionan al científico en formación la primera oportunidad en sus estudios de llevar a cabo tanto la síntesis como el análisis y los estudios teóricos de sustancias que a él le interesan en particular.

No es de extrañar, pues, que durante estos cursos precisamente, haya nacido un interés por la Química de las sustancias complejas y la decisión de realizar un trabajo de investigación sobre un complejo en particular, el Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III.

Debido a que los complejos presentan los diferentes tipos de enlaces en una misma molécula, se le brinda al químico la posibilidad de estudiar los segundos en conjunto e interactuando unos con otros.

Ya que las diferencias en la naturaleza del enlace químico dan lugar a diferentes ramas del estudio de la Química, las sustancias complejas como moléculas representan "per se" la suma de las posibilidades con respecto a los enlaces, y sean por lo tanto merecedoras de un interés especial.

En este trabajo se presenta el estudio de una sustancia de acuerdo al criterio antes mencionado de pluralidad en el tipo de enlace: el Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III presenta tanto enlaces puramente iónicos (es una sal de cloro) como puramente covalentes (dentro de la molécula de etilendiamina), así como enlaces de coordinación (entre los nitrógenos y el cobalto).

La sustancia seleccionada es además isomérica, hecho que en sí le da un mayor interés.

El objetivo principal del presente estudio es la determinación de la velocidad con la cual el trans-Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III se transforma en su isómero cis-.

Se pretende establecer dicha velocidad por dos métodos independientes uno del otro, a saber: el método tradicional de análisis por vía húmeda, y el método instrumental basado en la difracción de Rayes X. Esta dualidad en la determinación de la cinética entre los isómeros tiene como propósito esencial el asegurar la validez de los resultados obtenidos.

La razón por la cual se emplea la técnica de difracción de Rayes X es que esta última es la técnica de determinación estructural por excelencia en Química Inorgánica, y el objetivo de la presente tesis es una transformación estructural precisamente.

Un estudio cinético en Química Inorgánica comprende todos los aspectos relativos a una sustancia: La(s) técnica(s) para su síntesis, de dónde proviene, a qué tipo de sustancias corresponde, un estudio teórico detallado de su estructura (qué tipos de enlaces intervienen, qué distribución electrónica presenta la molécula en sí), de sus propiedades (solubilidad, puntos de fusión y ebullición, polaridad hacia el exterior, actividad óptica, estabilidad relativa en condiciones de normalidad etc. etc.).

Es por ese que, atendiendo al criterio arriba expuesto, presento como primer capítulo de la presente tesis, una introducción teórica que permita tener "a la mano" la información mínima necesaria para fundamentar los resultados obtenidos en la parte experimental subsecuente.

Aunque este trabajo en su totalidad no tiene una utilidad práctica inmediata, encuentra su justificación plenamente por el hecho de ser

(al menos en su intención original) un poco y modestamente, investigación pura.

El tiempo total de experimentación fué de dos semestres en el Laboratorio de Química Experimental Aplicada de la Facultad de Química de la U.N.A.M., y todos los espectros de Rayos-X se obtuvieron en el Laboratorio Fisicoquímico del Consejo de Recursos Minerales, gracias a la invaluable cooperación del Dr. Liberto de Pablo G., director de este laboratorio.

---

**CAPITULO I**

**INTRODUCCION TEORICA**

---

## 1.- QUIMICA DE LOS COMPLEJOS.

En tanto todas las uniones químicas simples se denominan uniones de primer orden, los enlaces de los complejos reciben el nombre de uniones de orden superior o de coordinación. El estudio de la coordinación, que se ocupa de la formación y constitución de las uniones complejas, fué establecido en 1893 por el químico alemán Alfred Werner.

El comportamiento de los complejos es de especial interés para la química analítica, debido a que todos los cationes metálicos están capacitados en mayor o menor grado a formar complejos. En la mayoría de los casos, la formación dirigida de uniones de éste tipo en iones que normalmente se comportan de manera muy semejante desde el punto de vista químico, lleva a propiedades diferentes.

En analítica, este hecho tiene gran aplicación para la separación, identificación y enmascaramiento de muchos cationes.

### 1.1.- Propiedades de los complejos.

Los complejos se forman por la unión de varios componentes simples, químicamente estables. En solución se disocian sólo en pequeñas proporciones en los iones o moléculas que los constituyen. Debido a éste, no se presentan las reacciones características de los componentes individuales en el análisis cualitativo:

En tanto el  $Zn^{+2}$  forma con  $OH^-$   $Zn(OH)_2$  insoluble, el

el  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  es muy soluble. El  $\text{Ag}^+$  forma con el  $\text{Cl}^-$   $\text{AgCl}$  insoluble, en tanto que el  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  no le es. En lugar de las reacciones características de los iones individuales pueden presentarse otras diferentes, propias del ion complejo.

Como ejemplos típicos de este comportamiento resultan en forma especial los iones complejos del hexaciano ferrate II.

El  $\text{Fe}^{+2}$  forma con  $\text{S}^{-2}$  en solución amoniacal  $\text{FeS}$  negro, con  $\text{OH}^-$  forma  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  incoloro. El ion hexaciano ferrate II  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  por el contrario, no da precipitado con  $\text{S}^{-2}$  o con  $\text{OH}^-$ , pero con  $\text{Fe}^{+3}$  forma el "Azul de Berlín" :  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , y con  $\text{Zn}^{+2}$  reacciona dando  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  de color blanco.

Por lo tanto, los iones complejos pueden ser reconocidos por las reacciones químicas diferentes al comportamiento normal del ion con uniones de primer orden.

Además existen otros signos que nos indican su presencia:

a) Cambio de color al formarse el complejo:

Ejemplos:  $\text{Fe}^{+2}$  verde débil,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  amarillo;  $\text{Ni}^{+2}$  verde,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$  azul;  $\text{CuSO}_4$  blanco,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  azul, en solución amoniacal se forma el ion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  de color azul oscuro. Estos cambios de coloración son prueba cualitativa de la formación de complejos.

b) Cambio en la conductividad electrolítica:

La conductividad electrolítica depende en primer lugar de la cantidad de iones en que se puede disociar una sal. El tipo de los iones no afecta la conductividad de soluciones muy diluidas. Si al disolver  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  éste se disociara completamente en cuatro  $\text{K}^+$ , un  $\text{Fe}^{+2}$  y seis  $\text{CN}^-$ , la conduc-

tividad de la solución diluida debería ser aproximadamente igual a la suma de las conductividades de los iones individuales. Este no es el caso, ya que debido a la formación del complejo se reduce el número de iones disociados, y por lo tanto la conductividad total presente. Así, cuando la conductividad medida de una sustancia sea menor a la conductividad de los componentes individuales, se puede contar con la presencia de un complejo.

c) Cambio en la dirección de migración en la electrólisis:

El ion  $\text{Ag}^+$  libre migra en un campo eléctrico hacia el cátodo y es precipitado ahí como metal. Los iones del diciano argentato I  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  migran por el contrario hacia el ánodo. Para la precipitación del metal se requiere obviamente reducción, la cual sólo es posible en el cátodo por suministro de electrones. Por lo tanto, aún de soluciones con iones complejos cargados negativamente se deposita el metal durante la electrólisis en el cátodo. El sentido y la velocidad de migración de iones complejos y simples se puede determinar por ionoforesis en papel.

d) Cambio en las propiedades que dependen de la presión osmótica:

A través de mediciones del abatimiento del punto de fusión (crioscopia) o en su defecto del incremento en el punto de ebullición (ebullescopía) de una solución, se obtienen datos acerca del número de partículas presentes en dicha solución. Las mediciones crioscópicas permiten la corroboración de las pruebas de conductividad de manera independiente. Proporcionan además la ventaja de determinar partículas neutras, las cuales intervienen mucho en la formación de complejos.



e) Mediciones potenciométricas:

Permiten la determinación de las concentraciones de los iones que intervienen en la formación de complejos.

f) Análisis estructural por Rayos-X:

Los Complejiones (iones complejos) presentan al formar redes cristalinas ordenamientos concretos en el espacio y que son determinados por la hibridación orbital del átomo central y por la naturaleza de los átomos e moléculas que a él se unan (ligandos). Debido a que en el curso de esta tesis se hizo uso de este tipo de análisis en varias ocasiones, en la segunda parte de este primer capítulo se presentan brevemente los fundamentos en que se basa la difracción por Rayos-X.

1.2.- Formación de los complejos.

Los complejos constan de átomos centrales o iones centrales y de ligandos. Como iones centrales aparecen casi siempre cationes de metales pesados de carga alta y de radio pequeño. El número de ligandos que se agrupan ordenadamente en el espacio alrededor del ión central recibe el nombre de número de coordinación.

Frecuentemente aparecen como ligandos aniones como  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ . Pero también es usual encontrar moléculas sin carga como agua y amoníaco o etilendiamina y propilendiamina como ligandos.

Si se trata de uniones que posean 2 o más grupos funcionales, o sea que pueden ocupar varias posiciones de coordinación del átomo central, se habla de ligandos bi- o multidentales, como es el caso de la etilendiamina (que es ligando en el complejo obje-

te de este estudio):  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , o el ácido oxálico:

$\text{HOOC-COOH}$ .

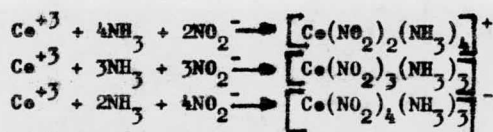
La carga de un complejo corresponde a la suma de las cargas de los iones individuales que lo forman, como se observa en los siguientes ejemplos:



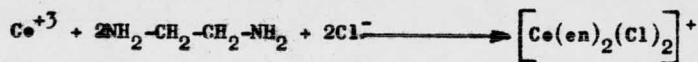
Las moléculas neutras, como el  $\text{H}_2\text{O}$  o el  $\text{NH}_3$ , no contribuyen a la carga:



Cuando un complejo tiene más de un ligando, sigue siendo válida la misma regla para determinar la carga global del complejo:



Así, el complejo usado en esta tesis para determinar la cinética, tendrá la siguiente carga:



Respecto al número de coordinación, se puede decir que los más usuales son el 6 y el 4, conociéndose además la existencia de: 2,3,5,7 y 8. Los primeros son los únicos que presentan Estereoisomería. Para los fines de esta tesis, presento únicamente en detalle la estructura espacial de los complejos con número

de coordinación 6. Las posibilidades geométricas regulares para este número son dos: un hexágono o un octaedro. En un hexágono, que daría una molécula plana (como en el caso del benceno), al tener dos ligandos diferentes de los demás, tendríamos las posibilidades de isómeros en posición orto, en meta o en para, o sea, tres isómeros.

En un octaedro, las posibilidades de isómeros son dos (al tener también dos ligandos diferentes a los demás): en posición trans o en posición cis. (Fig.1)

Debido a que siempre que se tiene presente el número de coordinación 6, sólo se encuentran dos isómeros y no tres, se excluye la posibilidad del hexágono como estructura espacial en este tipo de complejos.

Complejo con unión de tipo  $M_2X_2Y_4$  :

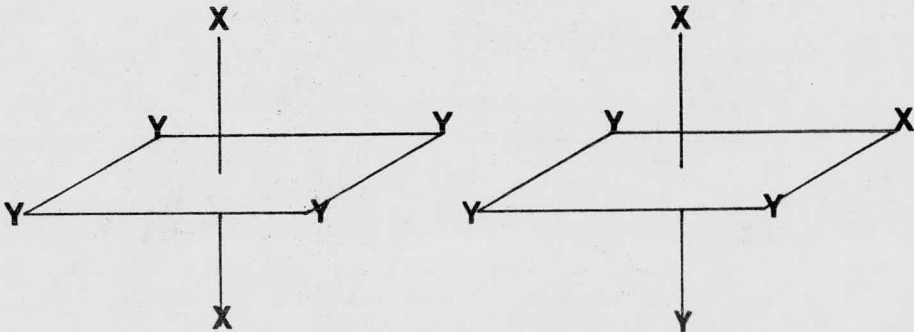
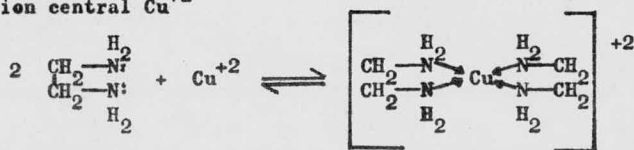


Fig.1 a) Posición trans o axial b) Posición cis o lateral

La isomería óptica, por otro lado, sólo ha sido observada en complejos con número de coordinación 6, aunque teóricamente es posible también en el número de coordinación 4 ( como es el caso de moléculas con carbono asimétrico en química orgánica).

La presencia de dos o más lugares de coordinación en una molécula tiene como consecuencia la formación de anillos, los cuales se presentan preferentemente cuando integran anillos de 5 ó 6 miembros sin tensión (anillos de 3 miembros tienen demasiada tensión para ser estables; los anillos de 4 miembros y de más de 6 son excepciones). Cuando se presenta este fenómeno, los complejos reciben el nombre de "Quelatos" (del griego *χηλῶν* - tijera). La formación de Quelatos tiene como consecuencia un aumento sensible en la estabilidad del complejo (efecto quelático). El complejo objeto de esta tesis tiene como ligandos precisamente una molécula ideal para formar este tipo de anillos, sin embargo esta misma sustancia se encuentra frecuentemente en Quelatos con otros números de coordinación diferentes del 6, como es el caso del ion Dietilendiamina Cobre II, que tiene número de coordinación 4: Dos moléculas de Etilendiamina forman a través de los pares electrónicos libres de los átomos de nitrógeno cuatro uniones de coordinación con el ion central  $\text{Cu}^{+2}$



El complejo quelatado tiene, al igual que el átomo central, la carga de +2.

En los complejos interiores - un caso especial de los Quelatos - las cargas del ion central y de los ligandos que forman anillos se compensan, de manera que estos complejos son neutros. Debido a que con frecuencia el número de coordinación del ion metálico se encuentra saturado en estos casos, y por lo tanto la capacidad de hidratación se anula, la solubilidad de dichos complejos en agua es muy reducida, en tanto que la solubilidad de los mismos en solventes orgánicos es alta.

Por otro lado, complejos con carga exterior (como es el caso de la sustancia que aquí se estudia) forman fácilmente iones, y son por lo tanto fácilmente solubles en agua y muy poco solubles en sustancias orgánicas no polares.

Un grupo interesante de complejos lo forman los metal-aromáticos, que son uniones entre metales y el Benceno o el Ciclopentadieno o sus derivadas. En la unión  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , por ejemplo, en la cual el cromo tiene el grado de oxidación  $+0$ , de cada molécula de Benceno le son proporcionados al metal 3  $\pi$ -pares electrónicos (un total de 12 electrones). El cromo alcanza así una configuración electrónica de gas noble. En el espacio, este tipo de complejos tienen al ion metálico entre dos capas paralelas formadas por una molécula de benceno arriba y otra debajo del metal, y es por esta razón que reciben el nombre de "Estructuras Sandwich".

Los llamados Complejones, de los cuales los más importantes son el ácido etilendiamintetracético (llamado AcDTE, EDTA, Tri-lón B, Versen o simplemente  $\text{H}_4\text{Y}$ ) y el ácido nitriloacético, son formadores de complejos, que forman con facilidad Quelatos fácilmente solubles en agua.

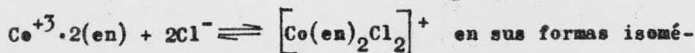
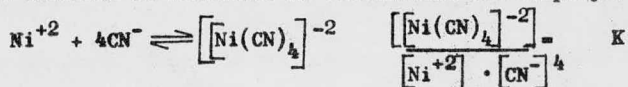
Los complejos de EDTA poseen casi exclusivamente el número de coordinación 6, pudiendo estar hasta 2 posiciones ocupadas por agua u otros ligandos. De esta manera se reduce el número de anillos de cinco miembros posibles, y como la estabilidad del complejo está en relación directa al número de anillos queláticos presentes, la ausencia de uno o más anillos hace decrecer la estabilidad del complejo.

Así, cada anillo quelático aumenta la estabilidad del complejo de EDTA alrededor de cien veces, y por lo mismo, las sales de complejones con Níquel, Zinc o Cobalte, en presencia de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  no dan precipitado del sulfuro correspondiente. Tampoco el oxalato de Calcio precipita en solución amoniacal si hay complejones presentes.

Debido a este carácter poco específico de los complejones, los mismos han encontrado poca aplicación hasta ahora en la química analítica, aunque desde el punto de vista de la química inorgánica, presentan un gran interés teórico.

### 1.3.- Estabilidad de los complejos.

La formación de complejos a partir de soluciones homogéneas con iones diferentes, es una reacción en equilibrio. Si se conocen las concentraciones de los reactivos en el estado de equilibrio, es posible calcular la constante de estabilidad del complejo:



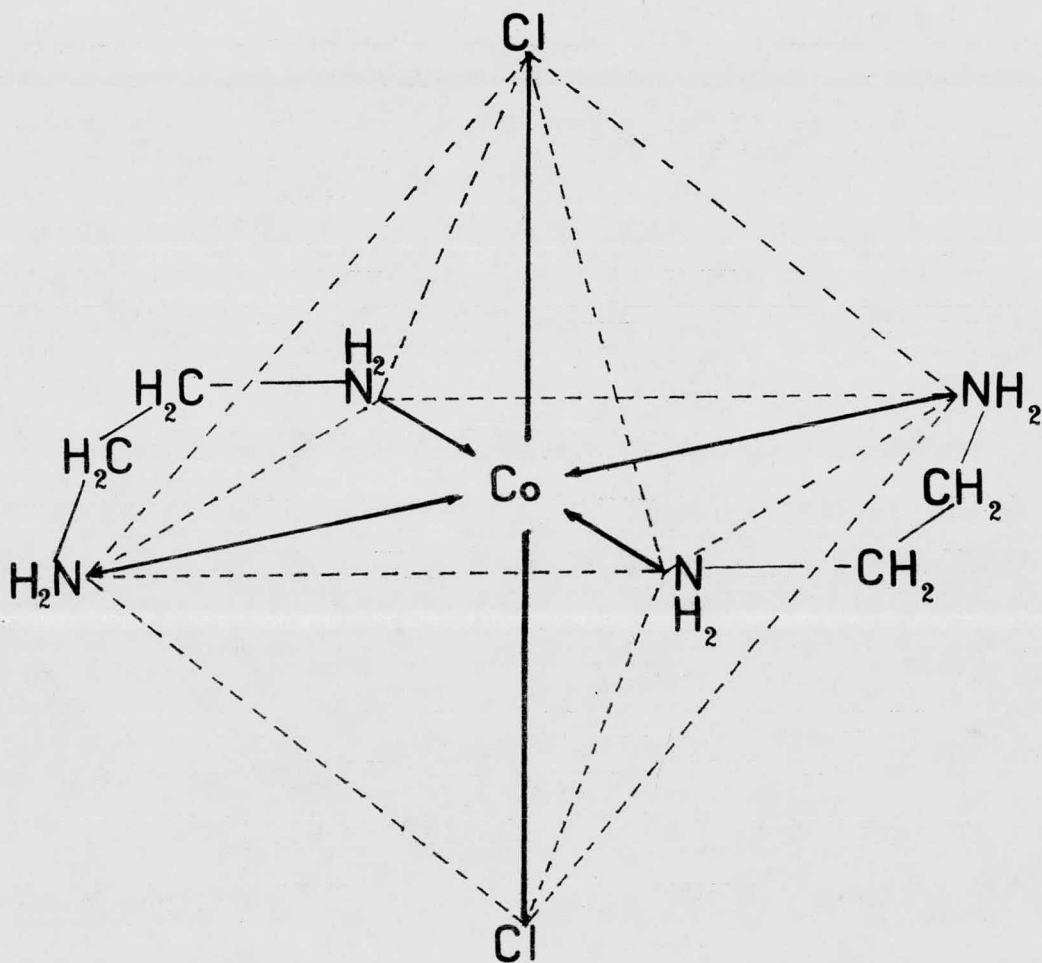


Fig. 2.a) El Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III en su forma estereoisomérica "trans" .

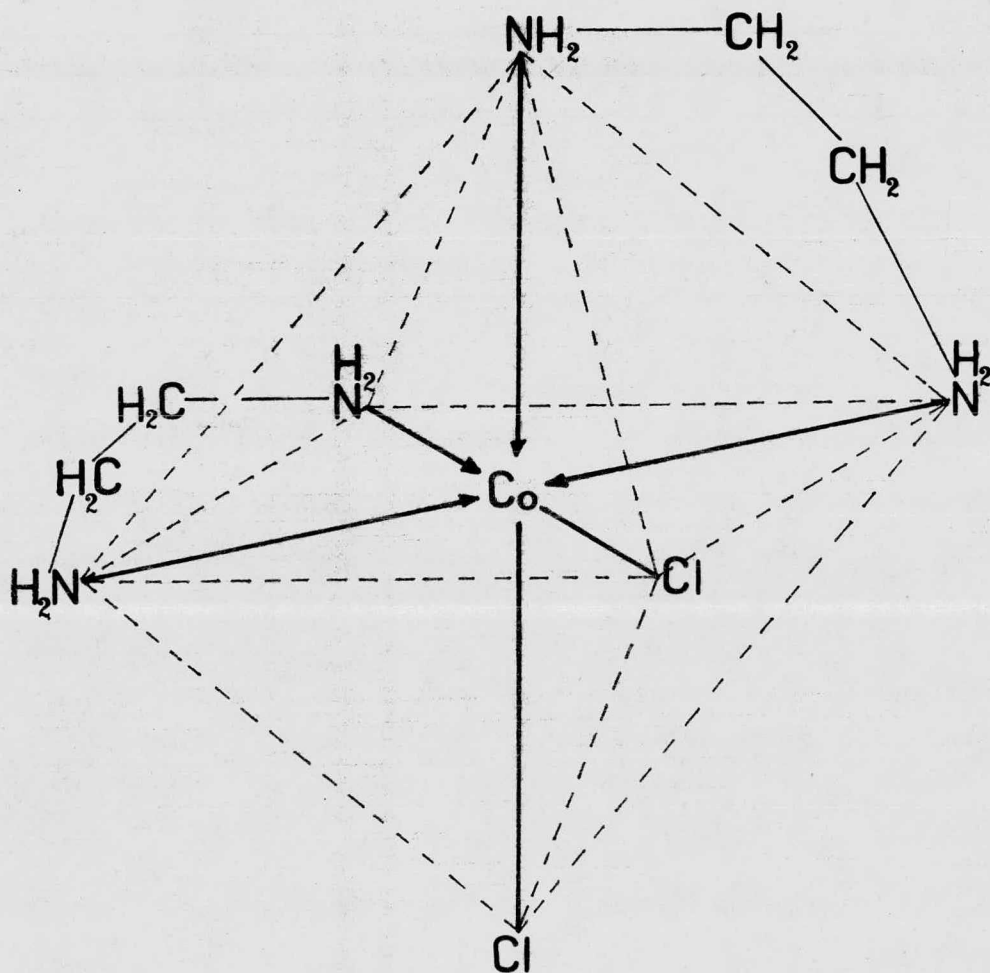


Fig. 2.b) El Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalte III en su forma estereoisomérica "cis" .



La constante de estabilidad (equilibrio) del complejo sería:

$$\frac{[[Co(en)_2Cl_2]^+]}{[Co^{+3} \cdot 2(en)] \cdot [Cl^-]^2} = K$$

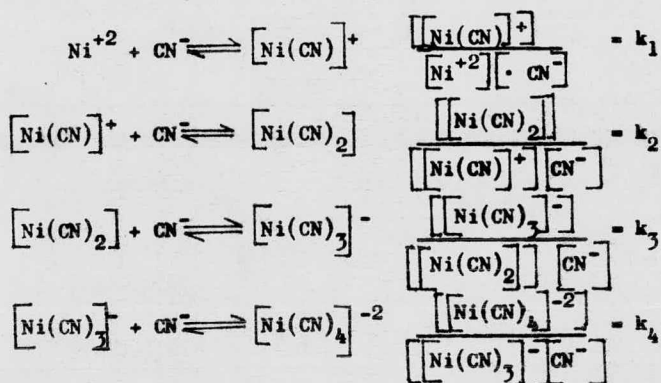
El valor recíproco de la constante de estabilidad recibe el nombre de constante de disociación (constante de inestabilidad) de un complejo, haciéndose necesario diferenciar entre disociación de primer y disociación de segundo orden, correspondiendo la disociación de primer orden a la descomposición de un complejo en sus aniones, o en sus cationes, simples, y en el ión complejo.

La disociación del ión complejo central mismo en sus componentes, se denomina disociación de segundo orden, y es mucho menor que la de primer orden. La constante de estabilidad de un complejo se refiere siempre a la disociación de segundo orden.

Al disminuir el valor de la constante de estabilidad para un complejo, aumenta el número de iones individuales que se encuentran en solución, y por lo tanto, el complejo es menos estable.

Una sustancia que forma uniones poco solubles con el ion central o con los ligandos de un complejo, reacciona con los componentes de éste solamente si su disociación de segundo orden es tan grande, que sobrepase al producto de solubilidad de la unión poco soluble.

Una observación más detallada de la formación de los complejos da como resultado, que ésta se lleva a cabo en pasos. El producto de la reacción del Níquel con el ion Cianuro que expengo en la página 14 como ejemplo, se debe de tomar como el resultado global o final de la reacción que en sí se compone de un sistema de equilibrios independientes, para los cuales es posible calcular constantes de estabilidad individuales:

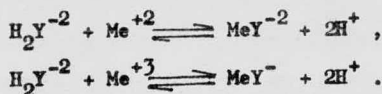


y lógicamente,  $k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = K$ .

Únicamente en complejos muy fuertes, en los cuales los equilibrios de la reacción se encuentran totalmente del lado de los iones complejos, es posible encontrar en solución al ion complejo unitario, (sin disociar). En complejos débiles, por otro lado, se encuentran en solución los componentes de los diversos pasos de formación, e sea, de las reacciones parciales.

Estrictamente, las reacciones parciales se debieran de formular, no con los iones centrales individuales, sino como complejos con  $\text{H}_2\text{O}$ , o "Aquo complejos", en los cuales tiene lugar una sucesiva sustitución del agua por los ligandos del complejo (en el ejemplo con el Níquel y el Cianuro, sustituyendo en cada paso un  $\text{H}_2\text{O}$  por un  $\text{CN}^-$ ).

Es posible también la formación de iones  $\text{H}^+$  al crearse complejos queláticos, como por ejemplo con el EDTA:



El lado de una reacción para el cual se desplaza el equilibrio y con ésto la estabilidad de un complejo, dependen, por lo tanto, del valor del pH. Es por lo mismo que sólo complejos queláticos muy fuer-

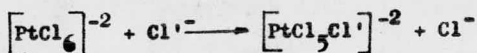
tes con catiões de carga alta son estables en medio ácido. Los cationes de radio grande y carga pequeña sólo son estables para formar complejos en medio neutro o soluciones buffer alcalinas, que atrapan a los iones  $H^+$  que se van formando (o que de por sí están en el medio de reacción).

Para determinar el comportamiento cinético de los complejos (tema central de éste trabajo) es fundamental conocer la velocidad de reacción en las transformaciones que sufren los mismos.

#### 1.4.- Cinética de las transformaciones en complejos.

Un método de análisis de la velocidad de reacción que se usa en estudios cinéticos en complejos, es el empleo de isótopos radioactivos. Aunque las técnicas usadas para la determinación cinética en el presente trabajo no se relacionan con éste, es interesante presentarlo en la introducción teórica para obtener una visión más amplia.

Es posible determinar la velocidad de la sustitución de ligandos al "marcar" alguno de ellos con isótopos del mismo:



(El isótopo está marcado con ' ).

Para comprobar prácticamente la veracidad de dicho mecanismo y la velocidad a la cual se lleva a cabo el intercambio en el ligando, se procede de la manera siguiente: A una solución de  $PtCl_6^{-2}$  se le agrega  $HCl'$  radioactivo y a ciertos intervalos se mide el aumento de radiación en los precipitados del ion complejo como  $K_2 PtCl_6$ .

Dependiendo de la velocidad de reacción en el intercambio de los ligandos se habla de complejos cinéticamente débiles o inertes. Frecuentemente, los complejos cinéticamente inertes, e sea, aquéllos que presentan una velocidad de intercambio en los ligandos pequeña,

son también estables termodinámicamente, o sea que poseen una constante de estabilidad grande. Sin embargo, no existe una relación intrínseca entre éstos dos hechos: En tanto que en los complejos de trioxalato y  $\text{Fe}^{+3}$  o  $\text{Al}^{+3}$  se observa un intercambio de ligandos extraordinariamente rápido, los mismos complejos, pero con  $\text{Ce}^{+3}$  o con  $\text{Cr}^{+3}$  tienen un intercambio muy pequeño, aunque la constante de estabilidad para estos cuatro complejos es muy grande.

Ya que la mayor parte de los complejos de Creme III son inertes, es comprensible que los Aquocomplejos con Cloro (como por ejemplo  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$  o el  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ) liberen en presencia de iones  $\text{Ag}^+$  únicamente el Cl de la unión iónica y no el de la unión compleja. Los ligandos de  $\text{Cl}^-$  por el otro lado, son cambiados lentamente por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y no son precipitados como  $\text{AgCl}$ .

En una clasificación formal de las uniones complejas, se podría decir que las uniones resultantes de fuerzas electrostáticas se denominan complejos de acercamiento, en tanto que las uniones producto de fuerzas de coordinación se podrían llamar complejos de penetración, ya que las capas electrónicas de los componentes del complejo se sobrelapan. Aunque esta clasificación formal caracteriza únicamente casos límite o frontera, entre los cuales hay uniones intermedias o mixtas, la mayor parte de los autores actualmente (y ciertamente todos los consultados para esta tesis) la conserva por presentar un modelo válido y que satisface en lo fundamental la fenomenología de los complejos.

En la suposición que por ejemplo el  $\text{BF}_3$  está formado de  $\text{B}^{+3}$  y  $\text{F}^-$ , y el  $\text{PtCl}_4$  de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Pt}^{+4}$ , es posible establecer que al aceptar un  $\text{F}^-$  para formar  $[\text{BF}_4]^-$  o en su defecto 2  $\text{Cl}^-$  para formar  $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ , se libera energía de acuerdo a la Ley de Coulomb de atracción y re-

pulsión. Asimismo, de acuerdo a esta ley, la unión de más iones al átomo central requeriría de energía en vez de liberarla. Aunque las uniones ionógenas no están dirigidas, debido a que los ligandos se repelen entre sí, se obtiene de todas formas un ordenamiento regular en el espacio, como por ejemplo en forma de un tetraedro o un octaedro.

Ya que la fuerza de atracción de Coulomb es proporcional a la carga e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia de los iones, como iones centrales lo más frecuente es encontrar cationes de metales de transición con carga alta y radio pequeño. Por el contrario, la tendencia a formar uniones complejas en los iones de radio grande (como los de los metales alcalinos) es muy pequeña. Este mismo criterio es aplicable a la unión de moléculas neutras que poseen un momento dipolo: La unión se puede explicar desde el punto de vista electrostático, pero las uniones iónicas con momento dipolar deben de ser más débiles que las iónicas sin momento dipolo, y así es en efecto con muchas de las uniones de complejos Aquo o Amino. Los cationes de radio pequeño y de carga alta tienen además la capacidad de inducir un momento dipolo adicional, debido a su fuerte acción polarizadora. Debido a este fenómeno es posible explicar la estabilidad relativamente alta de muchas de las uniones en complejos Aquo o Amino de muchos cationes de metales de transición.

Un ion metálico puede funcionar como acceptor de pares electrónicos libres de iones o moléculas como el  $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ ,  $:\text{C}\equiv\text{N}:^-$  o  $:\text{NH}_3$ .

Al participar el ion central de los pares electrónicos de sus ligandos, se llega a la formación de uniones coordinativas. Además de los motivos de ordenamiento espacial para la determinación del número

de coordinación, interviene también la tendencia del ion central de alcanzar en lo posible junto con los electrones libres de los ligandos la configuración del gas noble correspondiente.

En el ion del hexamin-Cobalto III,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ , el  $\text{Co}^{+3}$  (con número atómico 27) tiene 24 electrones, y con los  $6 \cdot 2 = 12$  electrones de sus seis ligandos alcanza 36 electrones, o sea, la configuración electrónica del gas noble Kriptón. En el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ , el  $\text{Fe}^{+2}$  (de número atómico 26) alcanza con los 12 electrones de sus ligandos y sus propios 24 también la configuración electrónica del Kr.

Para el complejo objeto de este estudio se puede hacer un cálculo semejante: el  $\text{Co}^{+3}$  tiene 24 electrones y recibe de las dos etilendiaminas 8 (2 de cada  $:\text{NH}_2^-$ ) y 2 más de los electrones de las uniones complejas iónicas, quedando así el  $\text{Co}^{+3}$  con la configuración electrónica del Kriptón también.

Es usual, sin embargo, que no se alcance plenamente la configuración del gas noble correspondiente. Las causas para que suceda esto pueden ser de diversa índole. En algunos casos, el ion central posee un número electrónico impar, lo cual le impide alcanzar el número de electrones del siguiente gas noble, ya que éstos tienen siempre números electrónicos pares. Este es el caso por ejemplo del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ : el ion complejo alcanza con  $23 + 6 \cdot 2 = 35$  un número inferior a la configuración del Kr. Este complejo es por lo tanto más inestable (se usa como oxidante) que el ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  que sí alcanza la configuración del Kriptón.

Un método de interpretación para la formación de uniones atómicas en complejos se basa en la teoría del "valence-bond" establecida por Pauling. De acuerdo con esta teoría, las uniones covalentes dirigidas se forman al entrar en resonancia orbitales híbridas vacías del ion

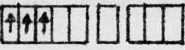

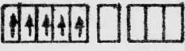

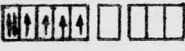

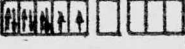
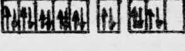
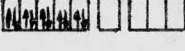
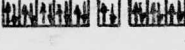
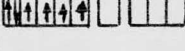
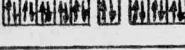
central con un orbital de los ligandos que esté ocupado por un par electrónico libre.

Es posible obtener información acerca de la configuración electrónica tanto de iones simples como de los iones complejos a partir de mediciones magnéticas: En uniones que tienen electrones apareados con spin antiparalelo, se presenta siempre diamagnetismo, en tanto que electrones desapareados con spin paralelo producen siempre paramagnetismo. Del valor ya sea del paramagnetismo o de los efectos indirectos del mismo, es posible determinar el número de electrones desapareados presentes.

Seis uniones equivalentes que estén dirigidas hacia las esquinas de un octaedro resultan de la hibridación de dos orbitales d-, uno s- y tres p-. O sea, al estar presente el número de coordinación 6, se debe esperar una hibridación  $d^2sp^3$  o una  $sp^3d^2$ . Este es precisamente el caso de la hibridación orbital en el Cloruro de Dicloro-Diethylendiamina Cobalto III.

Como se presenta en la Tabla I.- de la siguiente página, todos los metales de transición que tengan como máximo tres electrones d-, tienen por lo menos dos orbitales d- libres, que permiten la aceptación de seis ligandos al formar un octaedro a partir de la hibridación  $d^2sp^3$ . Los cationes con más de tres electrones d- llenan primero todos los estados d- (de acuerdo al principio de Hund) con un electrón, lo cual explica por ejemplo el alto paramagnetismo del ion  $Fe^{+3}$ . En la formación del complejo de éste último con cianuro, los electrones desapareados son "apretujados" al realizarse el apareamiento, de manera que quedan disponibles de nuevo dos orbitales d- libres para formar el híbrido  $d^2sp^3$ . El único electrón desapareado que queda, causa en el complejo resultante únicamente un paramagnetismo débil.

Tabla I.-

Ion libre ó átomo central	Configuración electrónica			Número de electrones desapareados	Magnetismo	Configuración espacial
	3d	4s	4p			
$\text{Cr}^{+3}$				3	paramagnético	
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-3}$				3	paramagnético	$d^2 sp^3$ Octaedro
$\text{Fe}^{+3}$				5	paramagnético	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$				1	paramagnético	$d^2 sp^3$ Octaedro
$\text{Fe}^{+2}$				4	paramagnético	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$				0	diamagnético	$d^2 sp^3$ Octaedro
$\text{Ni}^{+2}$				2	paramagnético	
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$				0	diamagnético	$dsp^2$ Cuadrado plano
$\text{Cu}^{+}$				0	diamagnético	
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$				0	diamagnético	$sp^3$ Tetraedro
$\text{Co}^{+3}$				4	paramagnético	
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{+}$				0	diamagnético	$d^2 sp^3$ Octaedro

El  $\text{Fe}^{+2}$ , por otro lado, posee un electrón más que el  $\text{Fe}^{+3}$ . Después de la formación del complejo se encuentran todos los electrones apareados, resultando así diamagnetismo. En el complejo objeto de este estudio, después del apareamiento de sus 6 d-electrones, quedan libres dos orbitales d-, uno s y tres p-, que al recibir tanto los electrones de los pares libres de las dos etilendiaminas como de los cloros,



deja todos los electrones apareados en los orbitales teniendo spin antiparalelo, con lo que resulta una molécula diamagnética.-

## 2.- EL ANALISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Al igual que todas las técnicas de análisis instrumental usadas en química, la difracción de Rayos X tiene como fundamento la interacción de la energía con la materia que se está analizando. En este caso se trata de la interacción entre la radiación Röntgen ó X y la sustancia cuya estructura se quiere determinar.

### 2.1.- Características y propiedades de la radiación X.

La región de los Rayos X es considerada normalmente como aquella parte del espectro electromagnético que se encuentra entre 0.1 Å y 100 Å, quedando comprendida entre los Rayos  $\gamma$  hacia el lado de mayor energía, y por los Rayos Ultravioleta hacia el lado de menor energía.

En términos energéticos, los Rayos X cubren el range entre 0.1 y 100 keV ( es sea, que usando la ecuación de Planck para calcular la energía de un fotón de Rayos X con una longitud de onda de 1 Å obtendríamos  $E = \frac{12.4}{\lambda}$  en donde E está en keV y  $\lambda$  está dada en Å ).

Como ejemplo, la radiación  $\text{CuK}\alpha$  tiene una energía de 8.05 keV, que corresponden a una longitud de onda de  $\frac{12.4}{8.05} = 1.54 \text{ \AA}$ .

La radiación X resulta cuando la materia es irradiada con un haz de electrones de alta energía. Cuando un elemento es bombardeado con electrones, el espectro resultante consiste de una banda ancha de radiación continua (radiación blanca) a la cual se sobrepone longitudes de onda discretas de intensidad variable. La radiación continua resulta de la desaceleración de los electrones excitantes, debida a la interacción entre éstos y los electrones del elemento blanco.

La distribución de intensidades del continuum, o sea, el número de fotones como función de sus energías respectivas, está caracterizada por una pequeña longitud de onda límite,  $\lambda_{\text{min}}$ , que corresponde a la energía máxima de los electrones excitantes (o en su defecto al kilovoltaje kV empleado):  $\lambda_{\text{min}} = \frac{12.4}{\text{kV}}$ .

La radiación característica resulta del rearrreglo que sufren los electrones orbitales del elemento blanco al ser expulsados uno o más electrones durante el proceso de excitación. La figura 3 representa las transiciones más importantes que tienen lugar durante este proceso:

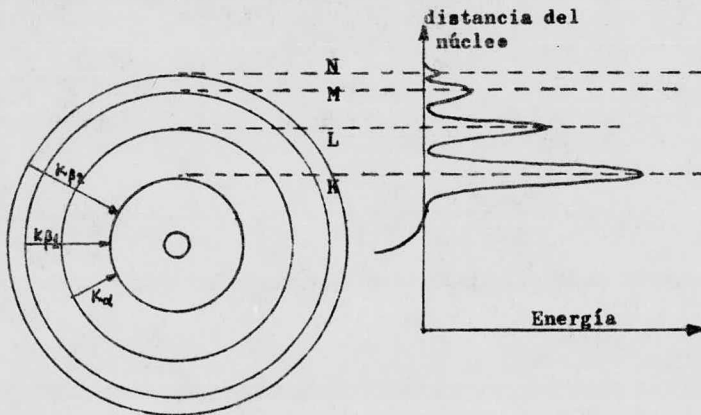


Fig.3) Las transiciones electrónicas más importantes

La posición final en la que quedan los electrones transferidos determina el tipo de radiación resultante, o sea, radiación K, L, M, etc. Así, la expulsión de un electrón K deja al átomo del elemento blanco en el estado  $K^+$  de alta energía. La transferencia de un electrón del nivel L reduce el estado energético de  $K^+$  a  $L^+$  y el exceso de energía resultante,  $K^+ - L^+$ , es emitido como radiación X, en este caso como radiación  $K\alpha$ . En la Tabla II se presentan las energías de unión y de Rayes X para el Cobre:

Tabla II.-

NIVEL	ENERGIA DE UNION (keV)
K	8.978
L <sub>II</sub>	0.953
L <sub>III</sub>	0.933
M <sub>II</sub>	0.078
M <sub>III</sub>	0.075

LINEA	TRANSICION	ENERGIA (keV)	$\lambda$
$K\alpha_1$	KL <sub>III</sub>	8.045	1.5405
$K\alpha_2$	KL <sub>II</sub>	8.025	1.5444
$K\beta_1$	KM <sub>III</sub>	8.903	} 1.3930
$K\beta_3$	KM <sub>II</sub>	8.900	

Obviamente existe un gran número de posibilidades para las transiciones electrónicas si se toman en consideración los diversos estados que cada electrón puede tener. Sin embargo, el espectro de Rayos X resultante de las transiciones es bastante más simple de lo que pudiera aparecer a primera vista, y con tres reglas de selección se cubren las transiciones permitidas. Estas son:

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l = 1$$

$$\Delta J = 0 \text{ ó } 1$$

en donde  $n$  es el número cuántico de grupo ó principal,  $l$  es el número cuántico angular y  $J$  es la suma vectorial de los número cuánticos angular y de spin ( $s$ ). Es común referirse a grupos de transición como  $K$ ,  $L_I$ ,  $L_{II}$ , los cuales se construyen simplemente al combinar los números cuánticos  $l$  y  $J$ , como per ejemplo:

Grupo de transición	Números cuánticos		
	$l$	$s$	$J$
$K$	0	+1/2	1/2
$L_I$	0	+1/2	1/2
$L_{II}$	1	-1/2	1/2
$L_{III}$	1	+1/2	3/2
$M_I$	0	+1/2	1/2
$M_{II}$	1	-1/2	1/2
$M_{III}$	1	+1/2	3/2
$M_{IV}$	2	+1/2	3/2

Cuando un haz de radiación X toca la superficie de una materia absorbente, varios procesos diferentes pueden ocurrir, como se ilustra en la Fig. 4 de la página 29. En este ejemplo, un haz monocromático de radiación con longitud de onda  $\lambda_0$  e intensidad  $I_0$  incide sobre una materia absorbente (a) de grosor  $x_a$  y densidad  $\rho_a$ .

Cada fotón de Rayos X incidente se ve sujeto a les siguientes procesos:

2.1.1. Absorción: Una cierta fracción de la radiación incidente puede pasar a través de la materia sobre la cual choca el haz. Cuando éste sucede, la longitud de onda del haz transmitido no cambia y la intensidad de este haz transmitido,

$$I(\lambda_0) \text{ está dada per } I(\lambda_0) = I_0 \cdot \exp(-(\mu_a \rho_a x_a))$$

en donde  $\mu_a$  es el coeficiente de absorción másico de (a) para la longitud de onda  $\lambda_0$ .

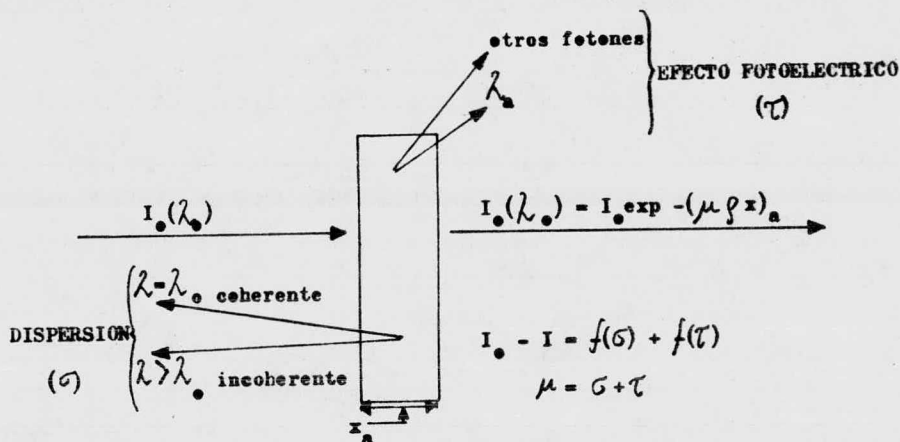


Fig.4) Diferentes fenómenos de absorción

2.1.2. El efecto fotoeléctrico: Es evidente que una cierta cantidad de intensidad igual a  $I_0 - I$  se ha perdido al suceder el fenómeno descrito, debiéndose la mayor parte de esta pérdida al efecto fotoeléctrico. Sin embargo, la absorción fotoeléctrica ocurre para cada uno de los niveles energéticos individuales y el efecto fotoeléctrico total  $\tau_{tot}$  estará determinado por la suma de cada una de las absorciones individuales. Así:

$$\tau_{tot} = \tau_K + \left| \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} \right| + \left| \tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \tau_{M_{III}} + \tau_{M_{IV}} + \tau_{M_V} \right| \dots \tau_n$$

en donde  $\tau_n$  representa el nivel más exterior del átomo que contiene electrones. Es también evidente, que toda radiación producida como resultado de transiciones electrónicas producidas por la expulsión de electrones orbitales tendrán una longitud de onda más larga que  $\lambda_0$ . Tampoco toda la radiación producida será radiación X.

2.1.3. Dispersión: Esta ocurrirá cuando un fotón de Rayos X choca con uno de los electrones del elemento absorbente. En realidad, la difracción de Rayos X es un caso especial de dispersión coherente. Puede suceder también que el fotón de Rayos X pierda parte de su energía en el proceso de colisión, especialmente cuando el electrón se encuentra débilmente unido. En este caso la dispersión se llama incoherente (dispersión Compton), y la longitud de onda de los fotones incoherentemente dispersos será más larga que  $\lambda_0$ . La dispersión total  $\sigma$  se compone de ambos términos, o sea, de la dispersión coherente y de la incoherente. Así:

$$\sigma = (Zf)^2 + (1 - f^2)Z$$

siendo el primer término de la suma la dispersión coherente y el segundo la dispersión incoherente, en donde  $f$  es el llamado factor electrónico estructural.

2.1.4. Coefficiente de absorción másico: El valor de la absorción másica  $\mu$  es una función tanto de la absorción fotoeléctrica como de la dispersión:

$$\mu = \tau + \sigma$$

El coeficiente de absorción másico aumenta directamente con la longitud de onda, de hecho es proporcional a la tercera potencia de la longitud de onda (y a la cuarta potencia del número atómico del elemento absorbente). Generalmente,  $\tau$  es muy grande comparada con  $\sigma$  y se puede decir consecuentemente que:

$$\mu \approx \tau_{\text{tot}}$$

## 2.2.- Los Rayos X como método de análisis.

Tomando en cuenta el carácter electromagnético de la radiación X y el hecho de que si un cristal es en realidad un arreglo ordenado de átomos en el espacio, entonces los planos atómicos del cristal, que están a intervalos de alrededor de  $10^{-8}$  cm uno de otro, deben de fungir como una rejilla natural muy fina en tercera dimensión que difracte los Rayos X. Esto corresponde plenamente a la realidad, como se demostró en 1913 experimentalmente siguiendo una sugerencia del físico alemán Max von Laue para determinar la longitud de onda de la radiación X. Se obtuvieron una serie de patrones de difracción para varias sustancias que demostraban diferencias características de los materiales analizados. Estos patrones de difracción corroboran un arreglo definido de los átomos en un cristal, y permiten una reconstrucción del arreglo cristalino que se debe a una distribución particular en el espacio. Sin embargo, el método de reconstrucción es altamente complicado y difícil. Un método de análisis cristalino mucho más simple es de W.H. y W.L. Bragg.

2.2.1. El método de análisis cristalino de Bragg: Los hermanos Bragg fueron los primeros en llamar la atención sobre el hecho de que si un cristal está compuesto por series de planos atómicos igualmente espaciados, podía ser usado no sólo como una rejilla de transmisión de radiación, como en el método de Laue, sino también como una rejilla de reflexión. Un haz de Rayos X que choque con los átomos que constituyen estos planos, va a ser difractado de tal manera que cause ya sea interferencia o reforzamiento del haz difractado en el primer o más exterior de los planos, y el haz en su conjunto se comportará como si se hubiese reflejado de la superficie del cristal.

En la Fig. 5 se presenta esquemáticamente un frente de onda de Rayos X que se aproximan con un ángulo  $\hat{v}$  a una serie de planos paralelos y equidistantes unos de otros. El frente de onda se denomina GG'G'', y los planos equidistantes W, X, Y, Z, etc. constituyen los planos atómicos del cristal:

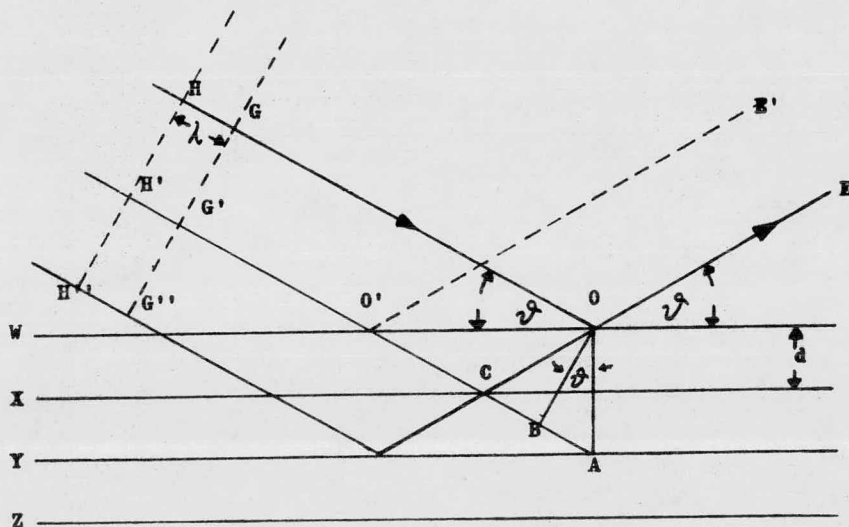


Fig.5) Reflexión de Rayos X por planos paralelos.

Parte del haz HGO va a ser reflejado en O siguiendo la recta OE con el ángulo de reflexión  $\hat{v}$ , el cual es el mismo que el ángulo de incidencia. Similarmente, el haz H'G'O' va a ser reflejado parcialmente en O' a lo largo de la recta O'E', y otra vez en C sobre el segundo plano a lo largo de COE. Para emerger sobre OE, el segundo haz ha de recorrer una distancia mayor que el primero, o sea, la distancia H'G'O'CO en vez de la distancia HGO. Si la diferencia en distancia entre las dos trayectorias es exactamente igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, los dos ha-



ces se encontrarán en fase en O, se van a reforzar mutuamente, y la intensidad de los rayos reflejados estará en un máximo. Cuando ambos haces están fuera de fase, sin embargo, habrá interferencia entre los dos, y consecuentemente, la intensidad del haz reflejado será inferior al máximo. La condición, pues, para una intensidad de reflexión máxima es que la distancia  $G'O'C - GO = n\lambda$ , en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X empleados, y  $n$  es un número entero llamado el orden de reflexión.

Si se traza una recta perpendicular de O a la extensión de la línea  $G'O'C$ , en tanto se traza otra de O a A perpendicular a W, X y Y, es evidente que

$$G'O'C = G'A - CA + CO$$

$$G'O'C = G'A \quad \text{porque } CO = CA.$$

Pero además se ve que  $GO = G'B$  y por lo tanto se tiene que

$$G'O'C - GO = G'A - G'B$$

$$G'O'C - GO = BA \quad \text{y}$$

$$BA = n\lambda$$

Se puede demostrar fácilmente que el ángulo BOA es también  $\vartheta$ . Como OE se construyó perpendicular a G'A, entonces

$$\sin \vartheta = \frac{BA}{OA} \quad \text{y por lo tanto}$$

$$BA = OA \sin \vartheta$$

$$BA = d \sin \vartheta \quad \text{en donde } d \text{ es la distancia}$$

entre cualquiera dos planes atómicos en el cristal. Se tiene así:

$$n\lambda = d \sin \vartheta.$$

Esta simple ecuación relaciona directamente a la longitud de onda y el orden de reflexión de los Rayos X con la distancia interplanar  $d$  y el ángulo de reflexión máxima  $\vartheta$ . Sin que sea necesario tener más información a la mane, se puede deducir la razón  $\lambda/d$  midiendo  $n$  y  $\vartheta$ . Por otro lado, si se conoce  $\lambda$ ,  $d$  puede ser calculada y a la inversa, si  $d$  es conocida, el cristal se puede emplear para determinar la lon-

gitud de onda de los Rayos X. Los ángulos de reflexión  $\psi$  y las intensidades de los haces reflejados correspondientes a estos ángulos, pueden ser determinados usando un espectrómetro de Rayos X de Bragg, el cual se representa esquemáticamente en la Fig. 6:

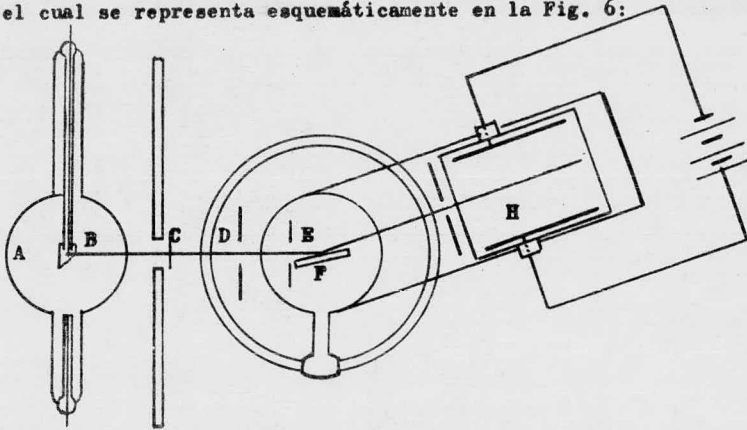


Fig.6) El espectrómetro de Rayos X de Bragg.

Debido a que todos los espectrómetros de Rayos X hoy en día tienen los mismos principios básicos, se presenta una muy breve descripción de su funcionamiento. Los Rayos X generados en el tubo A por el bombardeo de un blanco apropiado B, pasan a través de una serie de rejillas y filtros (C, D, E) para obtener una radiación precisa y monocromática, misma que se hace incidir sobre la cara de un cristal que se encuentra apropiadamente colocado sobre un platina rotatoria F. Este disco rotatorio graduado puede ser rotado para dar cualquier ángulo de incidencia deseado. Coaxialmente con este disco y el cristal se encuentra montada una cámara de ionización H, dentro de la cual pasa el haz reflejado. La ionización del gas que llena la cámara, que puede ser dióxido de Azufre, es proporcional a la inten-

alidad de los Rayos X que pasan a través de la cámara. Ya que la corriente que circula a través del gas en la cámara es proporcional a la ionización del mismo, la intensidad de dicha corriente se mide con un electrómetro y se obtiene así una medida directa de las intensidades de los Rayos X reflejados por el cristal. Si se determinan las intensidades de los haces reflejados en varios ángulos de incidencia, los ángulos a los cuales ocurre una reflexión máxima se pueden conocer así.

Para esta tesis se usó exclusivamente la técnica conocida como Difractometría de polvos, que permite el análisis de cristales con Rayos X de sustancias en forma de polvos, y no precisamente en forma de un solo cristal perfectamente conformado. Sin embargo el principio en el que se basa el espectrómetro de Bragg es el mismo en sus fundamentos para un difractómetro moderno.-

---

**CAPITULO II**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

## 1.- VISION GENERAL.

El desarrollo experimental del presente trabajo se divide fundamentalmente en dos partes, a saber: la síntesis en el laboratorio de Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III en sus dos formas isoméricas, y el análisis del producto de dicha síntesis con respecto a su pureza y rendimiento.

Sin embargo, debido a que se intenta una determinación de las velocidades de reacción en el paso de una forma isomérica a la otra, la división del desarrollo experimental en realidad se subdivide en las varias veces que fué necesario sintetizar el complejo: la primera síntesis se realizó a pequeña escala y con el objeto de determinar la validez y el rendimiento práctico de la técnica escogida. Posteriormente se hizo necesario llevar a cabo una segunda síntesis ya a mayor escala ( debido a que era imperativo usar una cantidad relativamente grande del complejo ) aunque usando la misma técnica, la cual resultó ser válida, como se demuestra más adelante. Finalmente, en la transformación de la forma isomérica trans- a la forma cis- se requirió en realidad de cuatro síntesis simultáneas que fueron interrumpidas a intervalos regulares para poder determinar la velocidad con la cual se lleva a cabo dicho cambio.

Al producto de cada una de las cuatro síntesis arriba mencionadas, fué necesario también hacerle un análisis para determinar las concentraciones relativas de las dos formas isoméricas que se encontraban presentes. O sea que la segunda parte del desarrollo experimental, el análisis, también se subdivide en las varias veces que fué necesario establecer el cambio en las concentracio-

nes. El análisis en sí de las cuatro síntesis simultáneas del cis-Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cebalto III proporciona los datos esenciales para el tema de la presente tesis: Son además del análisis cuali y cuantitativo del producto de las mencionadas reacciones, los resultados numéricos en que se basa el estudio cinético de las transformaciones isoméricas.

La técnica de síntesis escogida resultó ser la más concreta y viable de todas las que fueron revisadas en la literatura sobre síntesis inorgánicas. Sin embargo, la técnica de la determinación cinética en sí fué ideada y desarrollada durante la realización de este trabajo, y posiblemente no represente el óptimo con respecto a determinación de velocidades de reacción en complejos ( ya en la introducción teórica en la página 19, menciona técnicas específicas para la determinación del cambio de ligandos ), pero se trata de una técnica lógica y congruente con el método de síntesis usado.

Cabe mencionar que, como se verá más adelante, al obtener los datos numéricos para la cinética, se repitieron tres veces las experiencias, usando siempre como dato reportable la media aritmética entre estos tres resultados. Si en rigor se quisiera usar un método estadístico más consecuente, se deberían hacer por lo menos cinco determinaciones y eliminar tanto el valor más bajo como el más alto y sacar entonces el promedio de los tres restantes. Para esta síntesis sin embargo, el tiempo que requeriría la obtención de tantos datos resulta demasiado largo, ya que como se verá, la síntesis tan sólo del isómero trans- se lleva 25 horas continuas ( como se trabajó en el laboratorio por periodos diarios de 4 horas, éste representa 3 ó 4 sesiones de trabajo ).

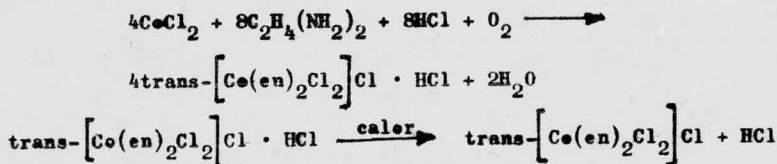
## 2.- SINTESIS DEL CLORURO DE DICLORO-DIETILENDIAMINA COBALTO III.

Entre los complejos inorgánicos que pueden ser resueltos en formas ópticamente activas, el Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III es uno de los más conocidos. Es usado en estudios estereoquímicos y como intermediario en la preparación de otras sales complejas.

Según John C. Bailar Jr. de la Universidad de Illinois <sup>1)</sup>, la mejor técnica para la preparación de la sal en su forma trans- es la dada por Vera Tupizina <sup>2)</sup>, y es la que se tomó para el presente trabajo como guía. Tanto en el procedimiento como en las cantidades obtenidas de la sal, se comprobó plenamente la validez de la técnica escogida. Los reactivos usados fueron grado analítico.

### 2.1.- Preparación de la forma trans-

La ecuación general entre reactivos y productos para la síntesis de la sal en su forma trans- es la siguiente:



Se agregan 600 gramos de una solución de etilendiamina al 10% a una solución que contenga 160 gramos de Cloruro de Cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 500 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Se hace pasar una corriente vigorosa de aire a través de ésta solución por 10 ó 12 horas.

1) Bailar Jr., J.C. Inorganic Syntheses Vol. II, McGraw-Hill, 1946

2) Tupizina Vera. Disertación Doctoral, Universidad de Zúrich, 1912

(Una aereación más prolongada causa que reacciones secundarias no deseables contaminen el producto y hagan descender el rendimiento del mismo).

Se añaden trescientos cincuenta mililitros de ácido clorhídrico concentrado lentamente y con agitación. Esta solución resultante se evapora en el baño de vapor hasta que se forme una costra en la superficie de la misma (más o menos hasta que el volumen remanente sea de unos setecientos cincuenta mililitros).

La solución se deja enfriar y en reposo toda una noche antes de filtrar las plaquetas verde brillante del hidrocloreto de la forma trans. Las plaquetas se lavan con alcohol y éter y se secan en estufa a 110°C. A esta temperatura se pierde el ácido clorhídrico que está aún unido a la molécula de la sal trans-. Al secar, la sal en forma de cristales adquiere un color verde mate y pierden un poco su consistencia de plaquetas para convertirse en un polvo fino.

El rendimiento de la reacción son 83 gramos, o 52 por ciento basados en la etilendiamina con referencia a los siguientes cálculos:

Peso molecular de la Etilendiamina	= 50 u.m.a.
Peso molecular del complejo	= 265.5 u.m.a.
8 moles de Etilendiamina	= 400 gr

En una reacción al 100% basada en la Etilendiamina tendríamos la siguiente relación: cada dos moléculas de Etilendiamina nos producirían una molécula del complejo, o sea que:

100 gr de Etilendiamina (2 moles) = 265.5 gr de complejo  
y consecuentemente podemos establecer que si 100 gr nos producirían 265.5 gr en una reacción que se llevara a cabo al 100%, en-



tences 60 gramos nos producirían x, siendo x la incógnita de la siguiente ecuación:

$$100:265.5::60:x \quad x = \frac{265.5 \cdot 60}{100} = \frac{15930}{100} = 159.3$$

O sea, en una ecuación al 100%, de los 60 gr de Etilendiamina utilizados (ya que se usaron 600 gr de una solución de Etilendiamina al 10% = 60 gr) nos producirían 159.3 gr del complejo. Como no se obtiene esa cantidad, sino 83 gr, el rendimiento reportado para esta técnica es el  $\frac{83}{159.3}$  por ciento, o sea, 52.1%.

Ahora bien, para el presente trabajo se realizó como primera una síntesis a pequeña escala para comprobar la validez de la técnica mencionada. Para esta síntesis se usaron cantidades menores, exactamente el 10% de los reactivos: 60 gr de la solución al 10% de Etilendiamina, 16 gr de Cloruro Cobaltoso y 35 ml de ácido clorhídrico concentrado. En esta primera síntesis se obtuvieron 7.9 gramos de la sal trans-, lo cual nos da un rendimiento de  $\frac{7.9}{15.93} = 0.4959 \cdot 100 = 49.59\%$ , un poco más bajo que el reportado, pero en la síntesis con las cantidades originales que se realizó después, el rendimiento resultó ser muy cercano al 52% reportado. Esta primera síntesis tuvo como objetivo primordial el verificar tiempos de oxidación así como las cantidades de reactivos y las técnicas de adición de los mismos para tener la certeza de obtener el complejo deseado y en las cantidades programadas.

Para la segunda síntesis del complejo trans- se usaron exactamente las cantidades mencionadas en la técnica escogida con muy buenos resultados, como se ve inmediatamente a continuación. La única modificación a la técnica consistió en la fase oxidativa de la misma: En lugar de introducir una corriente vigorosa de aire a

a la solución de los reactivos, se llevó a cabo la circulación de aire por medio de una extracción con vacío, utilizando para tal efecto las bombas en serie del Laboratorio de Química Experimental, las cuales producen alrededor de 0.05 Torr. El resultado práctico fué exactamente el mismo.

Una solución con un volumen total de 1450 ml de reactivos, (constando de: 600 ml de sol. de Etilendiamina, 500 ml de una sol. de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 350 ml de la sol. de HCl conc.) se evaporó entonces según la técnica reportada a un volumen de 750 ml. Después de secar la sal resultante durante 45 minutos a  $110^\circ\text{C}$ , se obtuvo el rendimiento en base a los siguientes cálculos:

Peso del vase conteniendo la sal = 82.412 gr (pese cte.)

Peso total después del secado = 161.960 gr

Peso del producto obtenido = 161.960 - 82.412 = 80.548 gr

El rendimiento  $x$  será por lo tanto la incógnita de la siguiente ecuación:

$$83:52.1::80.548:x \text{ en donde } x = \frac{80.548 \cdot 52.1}{83} = 50.56\%$$

Estos 80.5 gr de la sal trans- obtenida se utilizaron para establecer las características y propiedades de un complejo "testigo", contra el cual se pudieren comparar los resultados del estudio cinético. O sea, se usó como complejo referencia cuando se necesitaba comprobar la naturaleza de alguno de los pasos en la reacción de la sal trans- a la cis-.

Además, una fracción de éstos 80.5 gr se utilizó para crear la mezcla 50-50 entre la sal trans- y la cis-, o sea, una mezcla con 50% de cada uno de los dos isómeros, en la obtención de las gráficas de Rayos-X, con el propósito de fijar en forma "artificial"

• previa a la forma que debería adoptar la gráfica que se obtiene al detener la reacción en el punto medio de su desarrollo.

Debido a que para estos dos testigos o standards no se requería una cantidad determinada, el producto se dividió a groso modo en dos partes.

La tercera síntesis de la sal trans- se llevó a cabo en 4 matraces Kitasato de 250 ml cada uno y en forma simultánea, o sea, tanto la fase oxidativa como la de evaporación hasta la formación de la costra en la superficie, se realizaron al mismo tiempo: Para la oxidación simultánea se conectaron los cuatro Kitasatos "en paralelo" a la bomba de vacío, habiéndose tenido cuidado de que el flujo de aire a través de cada matraz fuese aproximadamente el mismo (Este control se hizo de manera visual, o sea que, observando la turbulencia en la solución producida por la circulación de aire, se tuvo cuidado de que más o menos la misma turbulencia se presentara en cada matraz. Este se fué regulando al cerrar o abrir en mayor o menor grado la entrada de aire para cada matraz). Las cantidades usadas para esta tercera síntesis fueron de 1/10 de las cantidades reportadas en la técnica escogida, igual por lo tanto a las cantidades de la primera síntesis. Los rendimientos obtenidos fueron:

Matraz 1) : 8.250gr equivalen al 51.786% en rendimiento

Matraz 2) : 8.432gr equivalen al 52.928% en rendimiento

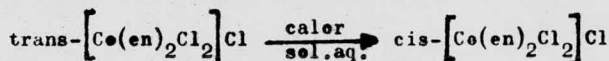
Matraz 3) : 8.015gr equivalen al 50.311% en rendimiento

Matraz 4) : 7.941gr equivalen al 49.846% en rendimiento

El rendimiento promedio en esta síntesis fué por lo tanto del 51.217%, lo cual se encuentra en buena concordancia con las dos síntesis anteriores.

## 2.2.- Preparación de la forma cis-

La ecuación general que rige la conversión del trans-Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III a su isómero cis- es la siguiente:



La conversión a la forma isomérica cis- se lleva a cabo al evaporar una solución neutra de la sal trans- hasta sequedad en el baño de vapor <sup>3)</sup>.

El remanente de la sal trans- no convertida a cis- puede ser eliminado con un poco de agua fría, o bien, la transformación del isómero trans- al cis- puede ser completada si se repite la evaporación. Se debe tener cuidado, sin embargo, de no repetir la evaporación más de dos o máximo tres veces, ya que entonces tiene lugar cierta descomposición de la sal compleja.

El rendimiento es de 65 a 70 gr del cis-Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III, lo cual, si tenemos en cuenta que según la ecuación de arriba, una mol de trans- debe de producirnos una mol de la sal cis-. Como se partió de 83 gr de trans-, una reacción al 100% nos daría 83 gr de cis-. Sin embargo, como sólo se obtienen entre 65 y 70 gr de cis-, el rendimiento en por ciento será la incógnita de la siguiente ecuación:

$$83:100::65:x \text{ en donde } x = \frac{65 \cdot 100}{83} = 78.31\%$$

(Y si se obtienen 70 gr en vez de 65 gr:

$$83:100::70:x \text{ en donde } x = \frac{70 \cdot 100}{83} = 84.33\%$$

Se tiene por lo tanto, según la técnica escogida, un rendimiento promedio en la conversión isomérica de 81.32%.)

---

3) Jørgensen; J. prakt. Chem.; 39,16 (1889); 41,448 (1890).

Ahora bien, para el isómero cis- fué necesario tener también constantemente a la mano un "testigo", como fué el caso para el trans-. Este "testigo" se obtuvo usando 10 gr de la sal trans- producto de la segunda síntesis de la misma, como se explica en la sección 2.1. (pág.42).

Después de evaporar a sequedad el volumen en que se disolvió la sal trans- (50 ml), se filtró en un embudo Büchner el precipitado remanente y se lavó con agua de hiele. Se secó entonces el producto al aire, obteniéndose un rendimiento de 9.204gr de la sal. Sin embargo, a simple vista era posible observar que entre los cristales del Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina Cobalto III en su forma isomérica cis-, existían las plaquetas verde mate de la forma trans- (el isómero cis- tiene un color violeta oscuro, como se explica en el capítulo III, y recibe por eso el nombre de "violeta" en vez de cis-.) Además, el rendimiento obtenido indicó claramente que una buena parte del isómero trans- que no se transformó, resistió el lavado (aunque la cantidad de agua de hiele usada para este propósito fué mínima, lo cuál podría explicar el fenómeno).

Se procedió pues a repetir la evaporación en baño de vapor, usando los mismos 50 ml para disolver los 9.204 gr del producto de la primera evaporación. Después del secado en el embudo Buchner y el lavado con unas gotas de agua de hiele, se dejó secar la sal nuevamente al aire (sobre el filtro del embudo que hacía circular una leve corriente de aire a través de los cristales) y se pudo entonces observar que las plaquetas verdes del isómero trans- habían desaparecido. El rendimiento de esta segunda evaporación fué de 8.102 gr de la sal cis-. En porciento, haciendo

los cálculos correspondientes, tenemos que éste fué  $x$ , en donde  $x$  se obtiene de:

$$10:100::8.102:x \quad \underline{x = 81.02\%}$$

lo cual está en concordancia con lo reportado en la técnica que se usó como base.

Ya que para la determinación de la cinética se realizó una síntesis simultánea del cis-, o sea, se evaporé simultáneamente el trans- en solución acuosa neutra, deteniendo la evaporación en intervalos constantes, se hizo una prueba con el "testigo" para encontrar las condiciones óptimas de trabajo. Este "testigo" se intentó evaporar en pasos consecutivos, analizando el producto de cada pase para comprobar si la idea de determinar así una velocidad de reacción era congruente. Se usaron 5 gr de la sal trans- y se disolvieron en 100 ml de agua. Se pretendía establecer los intervalos de evaporación respectivamente en 75 ml de volumen remanente (25 ml evaporados), 50 ml, 25 ml, 12.5 ml. Se obtuvieron los resultados dados en la tabla III:

Tabla III.-  
(Evaporación consecutiva)

<u>Peso</u>	<u>Volumen</u>
5 gr en	100 ml
NADA	75 ml
NADA	50 ml
NADA	25 ml
0.403 gr en	12.5ml

El método usado para esta prueba fué el enfriar rápidamente en un baño de hielo el vaso de precipitados en que se realizó la evaporación. Los resultados negativos indican obviamente que esta

evaporación tuvo un error inicial que hace que esta prueba carezca de valor. Se pretendía encontrar la cantidad de cis- que se había producido al cabo de un cierto volumen evaporado. Sin embargo, al no haber precipitado alguno en la solución de la sal, ésto no se pudo hacer. El pequeñísimo cente- nido de la sal al haber evaporado el 87.5% del volumen inicial (solamente el 8.06% del peso original había precipitado) no per- mitió que se sacara ninguna conclusión.

Resultó evidente pues, que usando esas cantidades de sal y de solvente se tenía una solución muy diluida, lo cual impe- día que aún después de evaporar el 87.5% del volumen inicial, la sal precipitase.

El hecho de que al restar únicamente 12.5 ml de los 100 que se tenían originalmente solamente 0.4 gr precipitaran, indica que apenas se estaba alcanzando la cantidad mínima de  $H_2O$  que disuelve los 5 gr de sal con esa proporción, e sea: máxime 12.5 ml para 5 gr (ya que aunque se presentó un precipitado, la solu- ción, que estaba caliente, se enfrió súbitamente en baño de hie- lo, disminuyendo con ésto la solubilidad a temperatura ambiente).

Se hizo imperativo entonces determinar la solubilidad de la sal trans- de una manera exacta, de manera que cualquier dismi- nución por evaporación del volumen inicial, produjera ya un precipitado de la mezcla conteniendo el complejo trans- que aún no sufre conversión, y el complejo cis- ya convertido. Para la simple síntesis del complejo cis- no es necesario ésto, ya que el volumen total se lleva a sequedad, no importando con qué can- tidad se empiece la evaporación, mientras esta cantidad no sea exageradamente grande.

### 2.3.- Determinación de la solubilidad del complejo trans-.

Se hizo esta determinación exclusivamente para el agua a temperatura ambiente en tres ocasiones, obteniéndose las tres veces exactamente el mismo resultado, por lo que debe de ser válido el resultado.

La temperatura reinante en el Laboratorio cuando se llevó a cabo la determinación fué de  $23.5^{\circ}\text{C}$  y no de  $25^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura normalmente utilizada como standard o normal, e sea que la solubilidad obtenida debe ser ligeramente inferior a la que resultaría de una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, esta determinación no es un fin en sí para la presente tesis, y la variación tan pequeña que resultaría de la diferencia de un grado centígrado y medio en la solubilidad de la sal trans- no afecta el resultado de la cinética.

El procedimiento que se siguió en esta determinación fué muy sencillo: Se pesó exactamente 1.00 gramos de la sal trans- y se colocó en un vaso de precipitados, el cual se encontraba sobre un papel blanco para poder distinguir fácilmente en forma óptica cuando toda la sal se hubiese disuelto. Se colocó sobre la abertura del vaso de precipitados una bureta de 50 ml de capacidad graduada con décimas de mililitro y que contenía agua destilada a temperatura ambiente. Se dejó caer entonces una gota a la vez sobre la sal, agitando bien en cada ocasión y dejando reposar la solución para comprobar que aún había cristales sin disolver.

Se continuó este procedimiento hasta la cantidad de 2.6 ml, repitiéndose tres veces, obteniéndose las tres veces el mismo resultado. Como una gota de la bureta son  $\pm 0.1$  ml, la exactitud es mayor al 5% (e en su defecto el error menor al 5%). La solubilidad de la sal trans- es: Solubilidad = 2.6ml/gr a  $23.5^{\circ}\text{C}$ .



### 3.- ANALISIS DEL CLORURO DE DICLORO-DIETILENDIAMINA COBALTO III.

Como se explica en la pág. 41, parte del producto de la segunda síntesis del complejo fué utilizada para las gráficas de los testigos, o sea, los complejos de referencia contra los cuales comparar los resultados de la cinética. Estos testigos que se necesitaron, fueron, a saber: El complejo en su forma isomérica trans- y en su forma cis-, además de una mezcla 50-50 hacia la cual fuese posible extrapolar los resultados de la velocidad de reacción para tener la certeza de que el procedimiento seguido resultó ser congruente.

#### 3.1.- El testigo trans-.

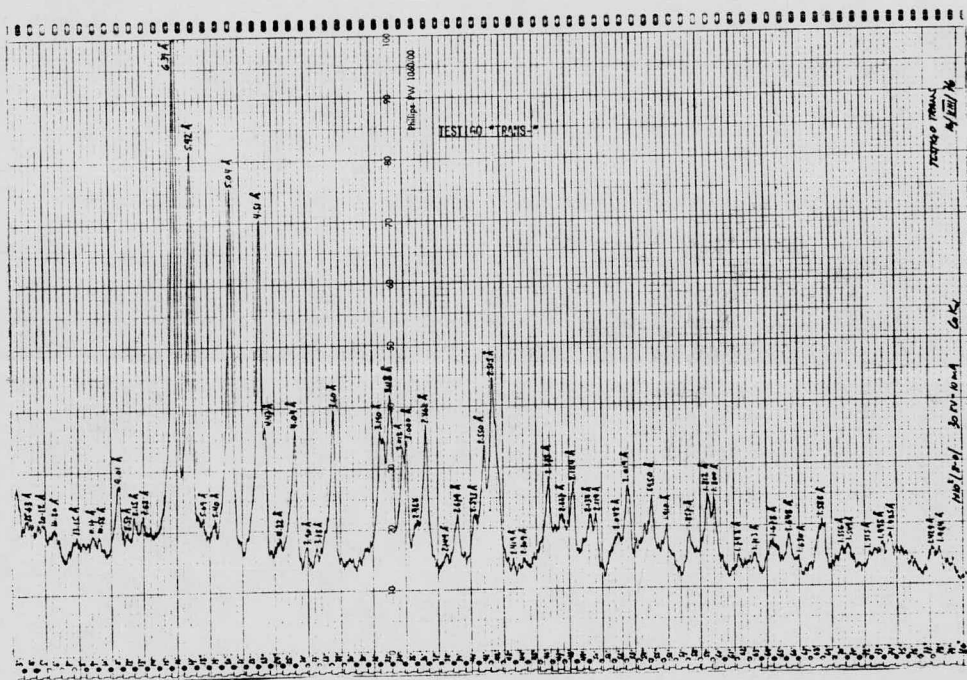
El polvo verde finamente dividido de la forma trans- se colocó en un portamuestras para polvos de un difractómetro Philips usándose una tensión de 30 kilovoltas y una carga de 10 miliamperios para todo el range de 3 a 80 grados.

Debido a la buena cristalización de la sal, se obtuvo una respuesta bastante clara en el difractograma resultante, el cual se representa en la página siguiente como Gráfica 1.

Como se aprecia fácilmente, los picos (o máximos) característicos se encuentran en la región entre  $14^{\circ}$  y  $25^{\circ}$ . Aunque es muy común en espectroscopia de Rayos X que la intensidad absoluta entre los máximos varíe sensiblemente en análisis consecutivos de la misma muestra, la intensidad relativa ( $I/I_0$ ) entre los diferentes máximos se conserva en el mismo rango aproximadamente.

Sin embargo éste último no es siempre absolutamente cierto, y el parámetro constante que se tiene como cierto es la posición de un máximo determinado en el difractograma completo.

Es pues evidente que existen para el testigo trans- cuatro picos determinantes en  $6.39 \text{ \AA}$ ,  $5.92 \text{ \AA}$ ,  $5.04 \text{ \AA}$ , y  $4.51 \text{ \AA}$  (habiendo hecho ya la conversión a grados conforme a la ecuación de Bragg como se explica en la Introducción Teórica, y teniendo en cuenta que el difractor usado tiene anticátodo de Cobalto):



Gráf. 1) Testigo trans-Cloruro de Dicloro-Dietilendiamina  
Cobalto III.

Sin embargo, no se puede determinar con esa sola gráfica cuáles picos son exclusivos de la forma trans- y cuáles del isómero cis-, ya que en realidad se trata de la misma sustancia química, y su geometría en el espacio (octaedro) se conserva. Es más, como era de esperarse, gran parte de los máximos determinantes en la gráfica son comunes a las dos formas isoméricas.

Para el isómero cis-, la gráfica del testigo no dió la misma buena respuesta que para el testigo trans-. Esto puede obedecer a múltiples razones, ya que la formación de impulsos como resultado de la disociación del gas en el contador es un fenómeno que se rige por las leyes de la estadística. Sin embargo, la razón más lógica es el mayor e menor grado de cristalización de la sal.

Ya que en la obtención de la forma cis- se precede evaporando una solución neutra de la sal trans-, es factible que cierta cantidad de producto no cristalice completamente, fenómeno que evidentemente influya en la respuesta obtenida en un difractograma de Rayos X. La posición de los máximos es invariable, sin embargo, y por lo tanto, ya que el testigo no tiene función cuantitativa sino sólo cualitativa de referencia, es perfectamente válido tomarlo en cuenta. Además, como se ve más adelante en la cinética, se obtuvo exactamente el mismo resultado con la síntesis del cis- en las fases de la cinética.

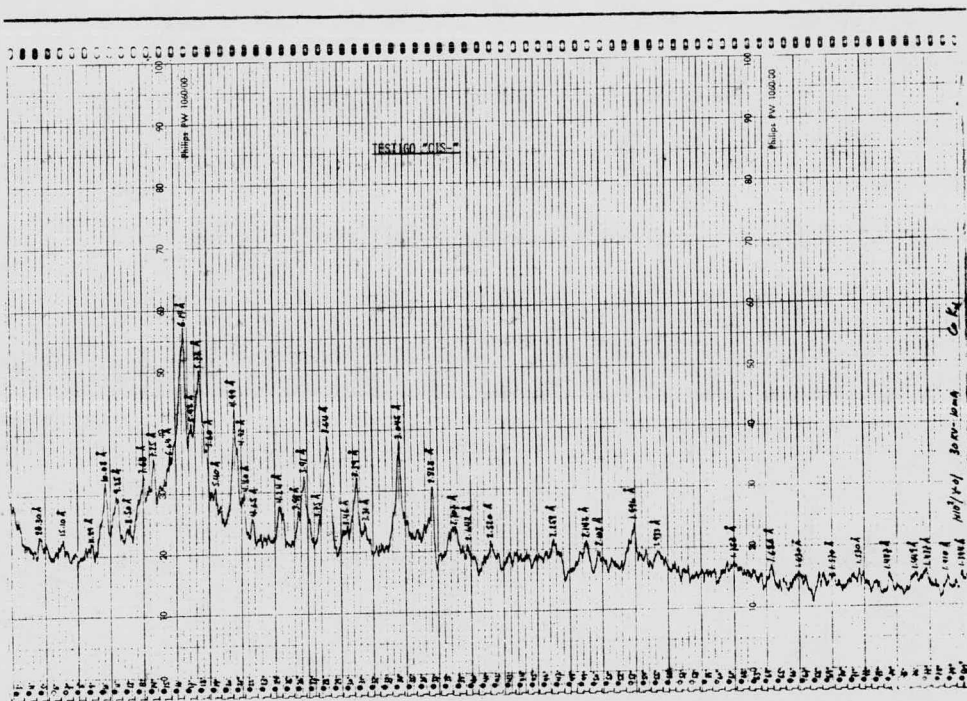
Con respecto a los máximos en la gráfica del testigo trans-, se puede establecer la siguiente relación entre los cuatro máximos determinantes con respecto a su intensidad relativa:

$$I/I_0 = 6.39 \text{ \AA} : 5.92 \text{ \AA} : 5.04 \text{ \AA} : 4.51 \text{ \AA} :: 130 : 82 : 76 : 71$$

Generalmente se toma el pico de mayor intensidad como el que determina la característica sobresaliente en un difractograma.

3.2.- El testigo cis-.

Los máximos en la gráfica del testigo cis- tienen como característica principal con respecto a los del testigo trans-, que el máximo de mayor intensidad se encuentra desplazado  $0.2 \text{ \AA}$  en sentido ascendente con respecto a  $2\psi$  (decreciente con respecto a  $2d$ ) y que aparece un pico determinante en  $5.73 \text{ \AA}$  como el pico segundo en intensidad relativa:



Gráf. 2) Testigo de cis-Clorure de DiCloro-Dietilendiamina

Cobalto III.

Para la obtención de la gráfica del testigo 50-50 se utilizó parte del producto de la segunda síntesis de la sal compleja, como se explica en la pág. 41.

Esto se llevó a cabo de la manera siguiente: Se tomaron 2 gr de la forma cis- y se mezclaron con 2 gr previamente separados de la forma trans- y se colocaron los polvos en un portamuestras para el difractómetro que se utilizó, el cual aparece representado en la figura 7):

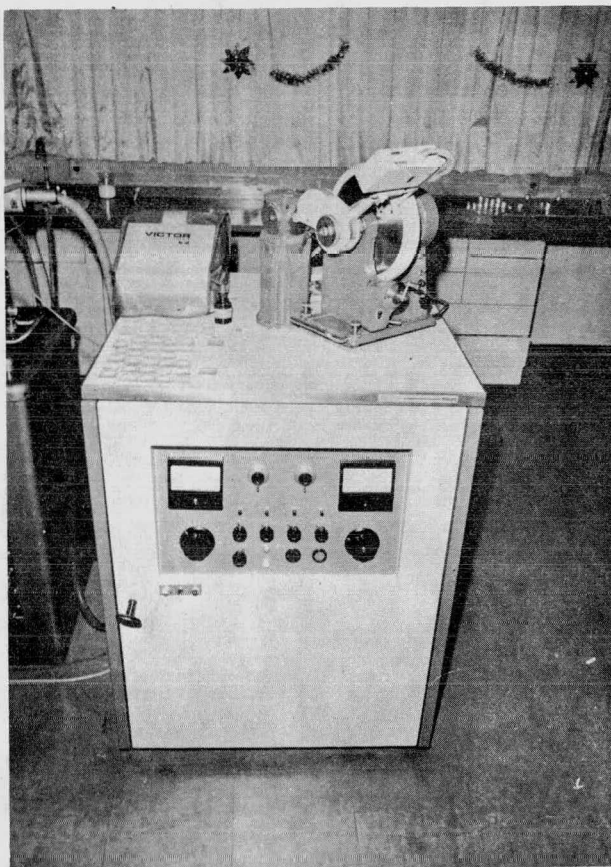


Fig.7)

En la figura 8) se representa el proceso de colocar los polvos en el portamuestras:

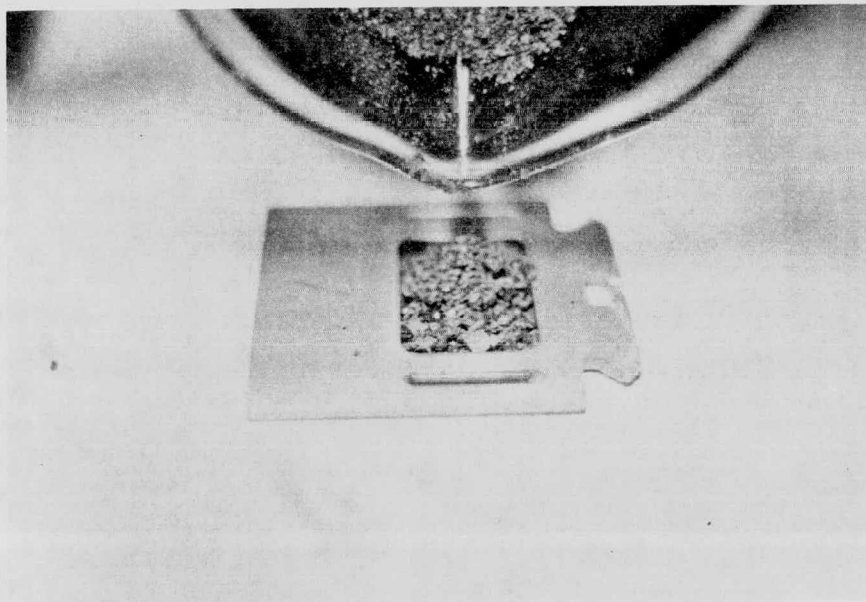


Fig.8) Colocación de la mezcla 50-50 sobre el portamuestras del difractómetro de Rayos X.

Esta mezcla 50-50 nos permitió tener una referencia acerca del comportamiento de la reacción durante la evaporación para pasar de la sal trans- a la cis-, ya que teóricamente, aunque en el curso de la cinética no se haya determinado exactamente el punto en el cual la reacción se había llevado a la mitad, por extrapelación de los demás puntos que sí se determinaron, fué posible fijar dicho punto teórico y compararlo con el obtenido en la mezcla al 50% de reactivo y de producto.

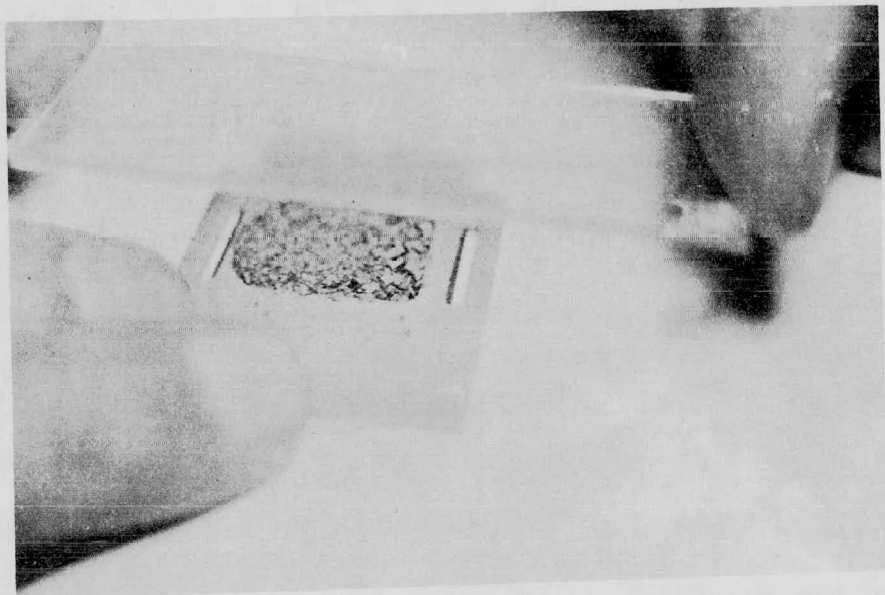


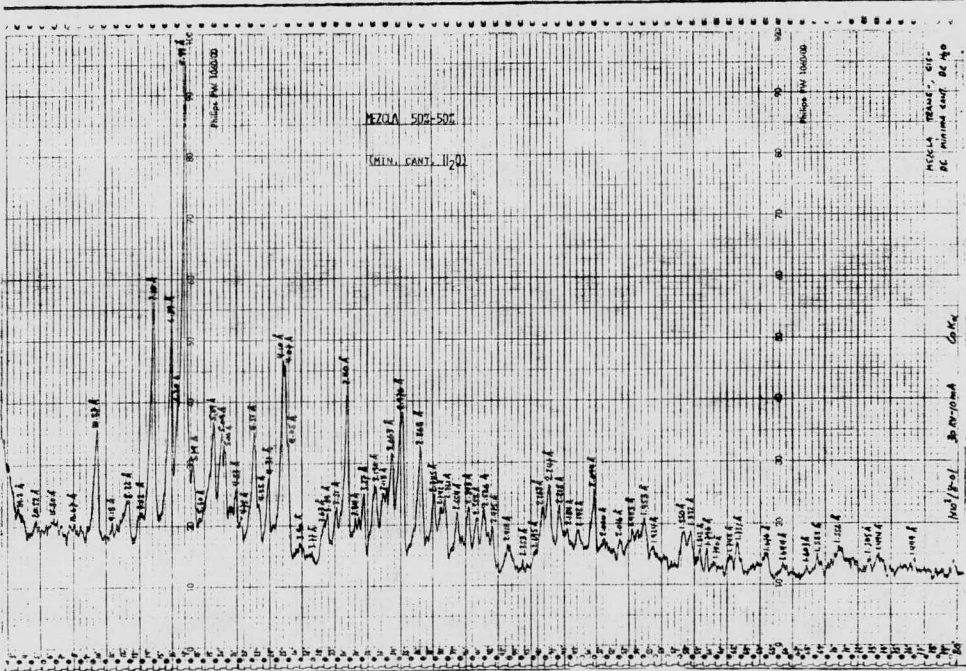
Fig.9a) Preparación de la superficie de incidencia

Fig.9b) Superficie resultante (el tamaño de partícula es grande)



3.3.- El testigo 50-50.

La gráfica resultante de la difracción de la mezcla al 50% de reactivo y producto se representa en la gráfica 3). En rigor, una mezcla de sustancias produce un difractograma que es la suma de los difractogramas individuales de cada uno de los componentes de la mezcla. En la práctica, sin embargo, es usual encontrar tanto reforzamiento como anulación de máximos debido a la interacción de la señal de un componente con la señal de otro.



Gráf.3) Testigo de la mezcla al 50% de isómero trans- y 50% de isómero cis-.



Puede también haber reforzamiento por un ordenamiento preferencial en la muestra, o sea, que las moléculas tienden a agruparse en una dirección determinada, lo cual puede causar una señal mucho más intensa que si las moléculas se encontraran ordenadas (o más propiamente dicho, desordenadas) totalmente al azar. En caso de que el Cloruro de Dicloro-Diisocianato de Cobalto III presente una orientación preferencial, éste no es de importancia esencial para el propósito de la presente tesis, ya que no se comparó por medio de difractogramas de Rayos X con ninguna otra sustancia químicamente diferente, lo que podría ocasionar el reforzamiento o anulación de un máximo esencial del complejo. Al compararse sólo una forma isomérica con otra, y ser los difractogramas muy parecidos entre sí, es válido no tomar en cuenta la posibilidad arriba mencionada.

El difractograma resultante de la mezcla 50-50 es por lo tanto esencialmente la superposición tanto de la gráfica del isómero trans- como de la gráfica del isómero cis-. Analizando esta gráfica, se ve que el pico determinante se encuentra en  $5.99 \text{ \AA}$ , lo cual se encuentra en plena concordancia con el hecho de que ambos isómeros tienen un máximo en común en la misma posición: el testigo trans- lo presenta en  $5.92 \text{ \AA}$  y el cis- en  $5.92 \text{ \AA}$  también, y por lo tanto se suman las intensidades de ambos. (El hecho de que exista una pequeña diferencia entre  $5.99 \text{ \AA}$  y  $5.92 \text{ \AA}$ , o sea, de  $0.07 \text{ \AA}$  se encuentra perfectamente dentro de la tolerancia en la interpretación y medición de las gráficas de Rayos X, ya que convirtiendo a grados, la diferencia es de  $0.2^\circ$ , entre  $17.2^\circ$  y  $17.4^\circ$ ).

Los otros picos determinantes se encuentran, según su intensidad decreciente, en  $7.10 \text{ \AA}$ ,  $6.39 \text{ \AA}$ , una señal desdoblada en  $4.10 \text{ \AA}$  y  $4.07 \text{ \AA}$ ,  $3.40 \text{ \AA}$  y en  $6.20 \text{ \AA}$ .

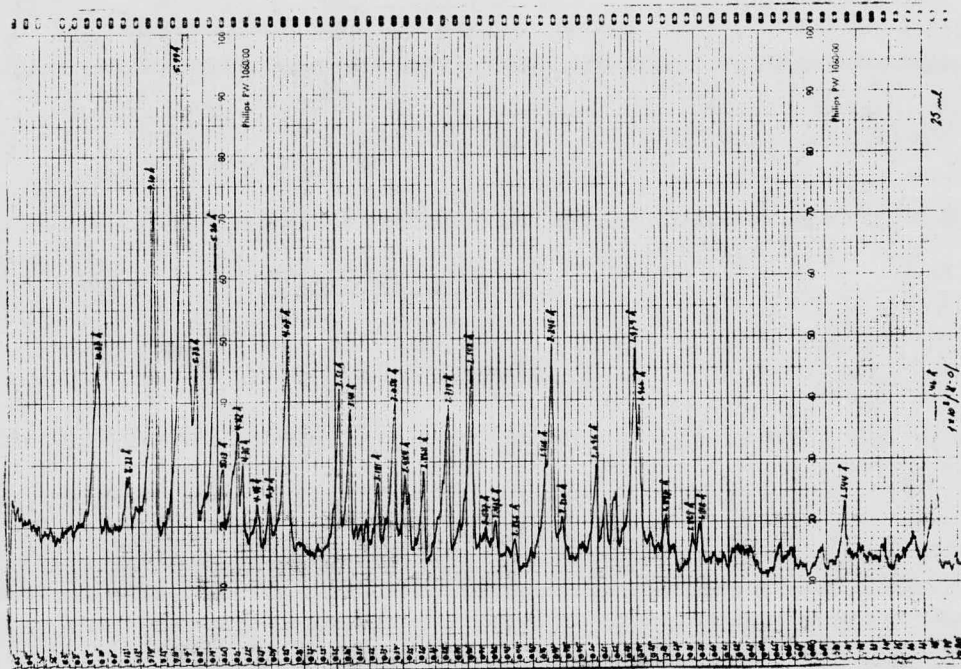
Entre el testigo trans- y el cis-, los cambios más evidentes que se observan son: Un corrimiento del pice de mayor intensidad (como se explica en la pág. 51) , la aparición del pice en  $5.73 \text{ \AA}$  y otro en  $10.08 \text{ \AA}$  que no existen en el testigo trans- y sí en el cis- y la desaparición del pice de  $4.51 \text{ \AA}$  que está presente en el trans- y no en el cis-.

Todos éstos cambios entre los dos isómeros se registran perfectamente en la superposición resultante del difractograma entre los dos isómeros mezclados en el testigo 50-50: Aparecen en una misma gráfica tanto el pice en  $6.39 \text{ \AA}$  del trans- como el corrimiento del mismo pice a  $6.19 \text{ \AA}$  que aparece en el cis-. El pice común a ambos en  $5.92 \text{ \AA}$  aparece inalterado y con el doble en intensidad como era de esperarse. Pices en  $10 \text{ \AA}$  y en  $5.73 \text{ \AA}$  propios del cis- se presentan junto a pices por ejemplo en  $3.19 \text{ \AA}$  y en  $4.51 \text{ \AA}$  que se presentan sólo en el trans-.

Como última experiencia en la fase experimental, se llevó a cabo una prueba de las gráficas que se obtienen al someter a una solución de la sal trans- a evaporación no completa y recoger el sólido resultante. En las gráficas 4) y 5) se representa el resultado de dicha prueba, la cual se llevó a cabo con el propósito de comprobar la viabilidad del proceso que después se llevó a cabo en la cinética.

O sea, se llevó a cabo un procedimiento similar al que fue necesario emplear con los métodos de síntesis para probar su viabilidad.

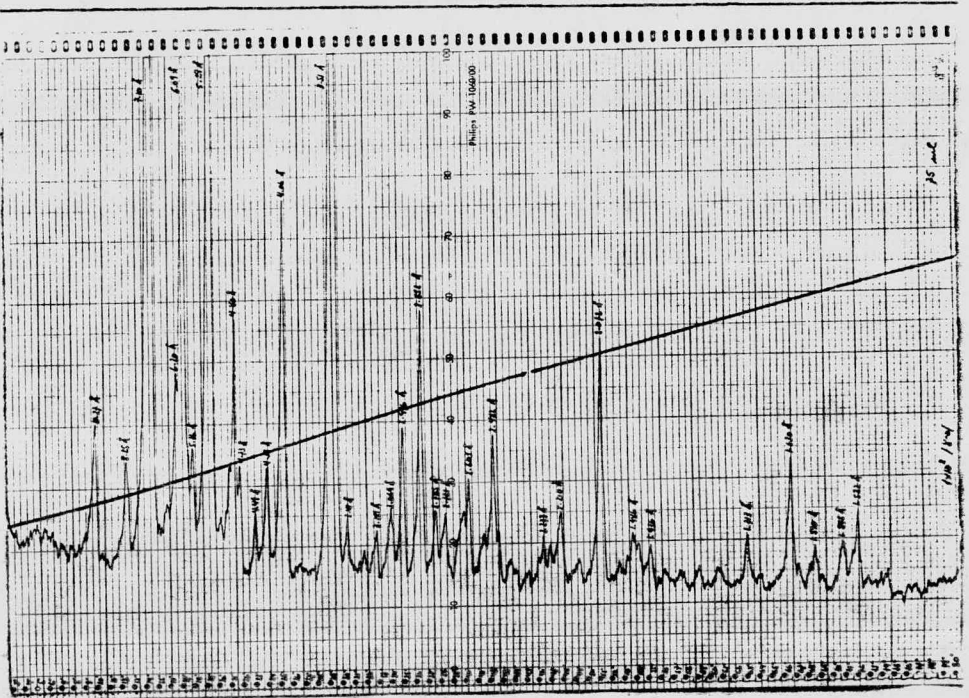
En la gráfica 4) se representa el resultado de la evaporación del 25% del volumen inicial, en tanto que en la gráfica 5) se ha llegado a evaporar el 75% del volumen original.



Gráf.4) Prueba de evaporación del 25% del volumen

Como es fácilmente apreciable en ambas gráficas, a pesar de que los pices esenciales mantienen su posición relativa, hay un cambio en la intensidad de los mismos.

En algunos máximos, como por ejemplo el que aparece en  $7.10 \text{ \AA}$ , el cambio en intensidad es muy notorie entre las dos fases evaporativas.



Gráf.5) Prueba de evaporación de 75% del volumen

---

**CAPITULO III**

**DETERMINACION DE LA CINETICA**

---

## 1.- CLASIFICACION DEL SISTEMA DE LA REACCION.

Ya que la cinética química puede definirse como el estudio de todos los aspectos de la velocidad con que un sistema químico se acerca a una condición de equilibrio, es imperativo realizar una clasificación del sistema de la reacción específica objeto de esta tesis. Al colocar la transposición trans- cis- del Cloruro de Diclora-Dietilendiamina Cobalto III dentro de un grupo específico de reacciones, se obtuvieron la mayor parte de las características que determinan la velocidad de dicha transposición.

La clasificación más general de los tipos de reacción se basa en la extensión en que los productos de reacción resultan favorecidos en el equilibrio, es decir, la reacción se desplaza a la derecha, o no se desplaza, sino que se alcanza el equilibrio antes. En el primer caso, se tienen reacciones monodireccionales, en las que la formación de los productos de reacción está irreversiblemente favorecida en el equilibrio, ya que la velocidad de la reacción inversa es despreciable en todas las circunstancias frente a la de la reacción directa.

En el segundo caso, se tienen los "equilibrios" propiamente dichos, en los que los procesos directo e inverso contribuyen de manera significativa en la definición de la velocidad neta. Ya que la reacción objeto de este estudio tiene un rendimiento apenas del 80% y no de la totalidad del reactivo, es evidente que no es posible clasificarla únicamente como monodireccional, aunque este carácter sea el predominante.

Un sistema más específico de clasificación se funda en la fase característica del sistema en reacción. Esta puede ser gaseosa o condensada (líquida o sólida); el sistema puede ser homogéneo o heterogéneo, en función del número de fases que intervenga en la reacción real.

También se pueden clasificar los sistemas de reacción en la forma en que los reactivos se ponen en contacto entre sí. Así, se pueden mezclar en cantidades fijas durante todo el transcurso de la reacción; o sea, se trata de un sistema "cerrado", mientras que un reactor en el que se adicionan continuamente los reactivos y se separan de la misma forma los productos de reacción constituye un sistema "abierto".

Existe también una clasificación fundada en la regulación de la temperatura, siendo sistemas isotérmicos aquellos en los que se mantiene la temperatura constante por acción de un flujo de calor regulado incorporado o separado del sistema, y adiabático cuando el sistema está térmicamente aislado de sus alrededores.

Ya que la reacción objeto de este estudio se lleva a cabo en solución acuosa en todas sus fases, interviene en ella sólo una fase. Como durante todo el transcurso de la reacción se mantuvieron constantes las cantidades de reactivo (la sal en su forma trans-), el sistema de la reacción evidentemente es un sistema cerrado.

Como la reacción en sí es un proceso de evaporación, es evidente que se mantuvo un flujo constante y regulado separado del sistema para llevarlo a cabo, o sea, el sistema no estaba térmicamente aislado de sus alrededores.

Resumiendo para la reacción específica de transposición entre las dos formas isoméricas podemos decir que se trata de un sistema de reacción:

- a) Monodireccional en su carácter general
- b) Homogénea
- c) Cerrada
- d) Isotérmica.

## 2.- MECANISMO DE LA REACCION.

La determinación del mecanismo de reacción es fundamental para todo estudio cinético posterior de un proceso químico. Para postular un mecanismo de acuerdo en la ley de la velocidad, una buena regla inicial es admitir que el mecanismo más sencillo posible es el correcto hasta que se demuestre lo contrario. Por lo tanto, se toma como referencia el trabajo de Baselo y Pearson<sup>4)</sup>, ya que es el más extenso sobre el particular que se encontró en la literatura, y generalmente se da como referencia en trabajos posteriores, por lo cual se le toma como válido.

Taube<sup>5)</sup> ha establecido que la velocidad de intercambio de ligandos en los complejos octaédricos puede ser de dos tipos: la que corresponde a los complejos débiles y la que corresponde a los complejos inertes, cuyas diferencias se explican en la Introducción Teórica (pág. 19). Débiles se les llama a aquellos complejos muy reactivos, o sea, a los que completan

4) F. Baselo y R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions" Wiley, New York, 1958

5) Taube, H; Chem. Rev., 50, 69 (1952)

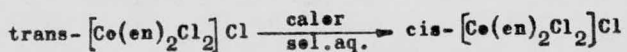


sus procesos de reacción dentro del tiempo necesario para realizar la mezcla, o sea, cerca de 1 minuto a temperatura ambiente y en soluciones 0.1 M. La clasificación de inertes se aplica a aquellos complejos que reaccionan a velocidades demasiado pequeñas para ser medidas o a velocidades que para ser detectadas requieren de técnicas convencionales.

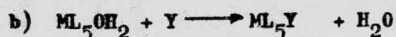
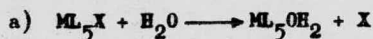
El término inerte no debe ser confundido con el término estable, ya que el primero se debe aplicar sólo a la comparación de velocidades, en tanto que el segundo se usa en un sentido termodinámico. A pesar de que un complejo inerte puede ser estable, ambas propiedades no necesariamente están relacionadas, como se explica en el capítulo I.- pág. 20. Sin embargo, es posible establecer una correlación entre la configuración electrónica de los complejos de los metales de transición y la velocidad en el intercambio de ligandos: para los complejos débiles es posible encontrar siempre por lo menos un orbital d (de la hibridación  $d^2sp^3$ ) disponible para la adición electrónica de un ligando entrante, en tanto en los complejos inertes, cada uno de los orbitales d contiene por lo menos un electrón. (Esto queda explicado con la Tabla I.- en la pág. 24).

Es por lo tanto evidente, que el complejo objeto de esta tesis es un complejo inerte, o que se puede clasificar como un complejo que en sus intercambios en los ligandos presenta una velocidad pequeña.

La ecuación general del sistema de reacción es, como se ha visto:

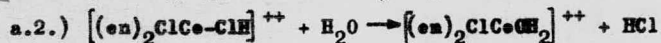
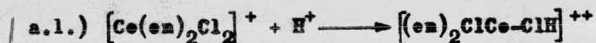


Sin embargo, analizando la reacción paso per paso, se puede establecer<sup>6)</sup> que la sustitución de un ligande per otro se lleva a cabo en medio acuoso (el usado para la transformación en este caso específico) de la siguiente manera:



en donde el paso a) es la sustitución del ligande saliente per una molécula del solvente, en tanto el paso b) involucra la sustitución del agua de coordinación por el ligande entrante.

Resulta evidente que la hipótesis anterior presupone que el ligande saliente es monodentado, lo cual para el complejo objeto de la presente tesis implica a cualquiera de los dos Cloros de coordinación:



El paso a.1.) es rápido, en tanto que la pérdida de una molécula de HCl en a.2.) es lenta, per lo cual es este último el que determina la velocidad. Obviamente, al disminuir la cantidad de solvente per efecto de la evaporación, el complejo pretenado equilibra sus cargas aceptando el par electrónico del Nitrógeno de alguna de las etilendiaminas, teniendo lógicamente que ser ocupado su lugar per un anión presente en la solución, y los aniones más abundantes al progresar la evaporación del H<sub>2</sub>O son los Cloros que se encuentran por un lado como producto de la disociación inicial de la sal trans- en el medio acuoso, y per otro como producto de la salida de una molécula del complejo pretenado en a.2.).

6) S.A. Johnson, F. Basolo; J. Am. Chem. Soc., 85, 1741 (1963)

### 3.- MEDICION DEL PROGRESO DE LA REACCION.

Como se explica en el capítulo de Desarrollo Experimental, se realizó la transformación del isómero trans- al cis- en cuatro síntesis simultáneas, cada una de las cuales se detuvo a un tiempo  $t$  correspondiente a una cantidad constante de solvente evaporado.

Conociéndose ya la solubilidad a temperatura ambiente de la sal trans- (1 gr. en 2.6 ml), se usaron 9 gramos por vase para la evaporación, obteniéndose para cada síntesis el siguiente volumen inicial:

$$9 \text{ gr/vase} = 9 \cdot 2.6 \text{ ml} = 23.4 \text{ ml}$$

Se marcó cada paso de la cinética del 1 al 4, denominándose los volúmenes 2, 3 y 4 como  $x$ ,  $y$  y  $z$  respectivamente, siendo entonces los parámetros de volumen evaporado:

$$23.4 \text{ ml} : 1$$

$$x : 3/4$$

$$y : 1/2$$

$$z : 1/4$$

y por lo tanto

$$\underline{x = 5.85 \text{ ml} \cdot 3 = 17.55 \text{ ml}}$$

$$\underline{y = 11.7 \text{ ml} \cdot 1 = 11.7 \text{ ml}}$$

$$\underline{z = 5.85 \text{ ml} \cdot 1 = 5.85 \text{ ml}}$$

Se detuvo el proceso de evaporación sacando del baño de vapor cada vase al haberse alcanzado el volumen de evaporación respectivo y colocándolo en un baño de hielo.

### 3.1.- Espectrometría del progreso de la reacción.

Al detener la reacción en cada uno de los pasos previstos, se obtuvo la cantidad ya formada de complejo cis- por filtración y posterior lavado con agua helada. El sólido resultante se melió en un mortero de ágata para obtener el tamaño de partícula adecuada (2 micrones) y el polvo se montó sobre un portamuestras como se explica en el capítulo II (pág. 53).

El portamuestras se coloca en el espectrómetro de Rayos X, como se muestra en la figura 10):

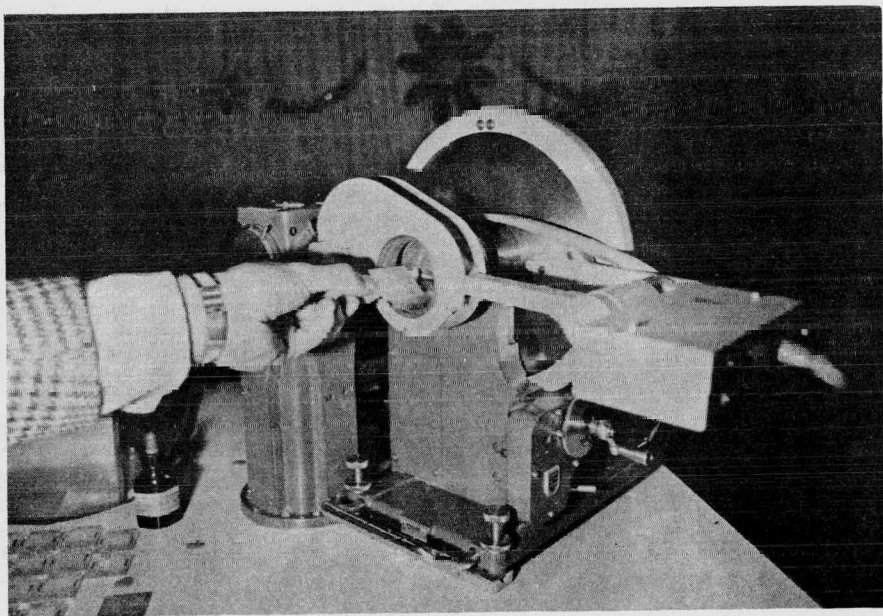


Fig.10) Colocación del portamuestras para polvos  
dentro del espectrómetro de Rayos X.

Al igual que para los tres testigos enunciados en el capítulo anterior, se hizo un barrimiento de la región de difracción completa, obteniéndose la gráfica con las condiciones de atenuación mínimas usuales para difracción, o sea, un rango para cps (cuentas por segundo) de  $1 \cdot 10^2$ . La obtención de la gráfica saliendo directamente del graficador se representa en la figura 11):

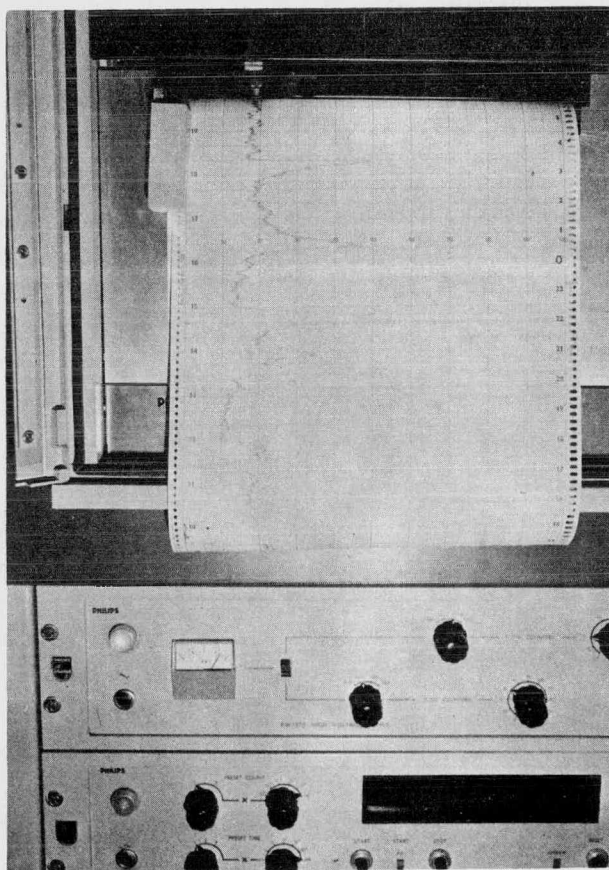
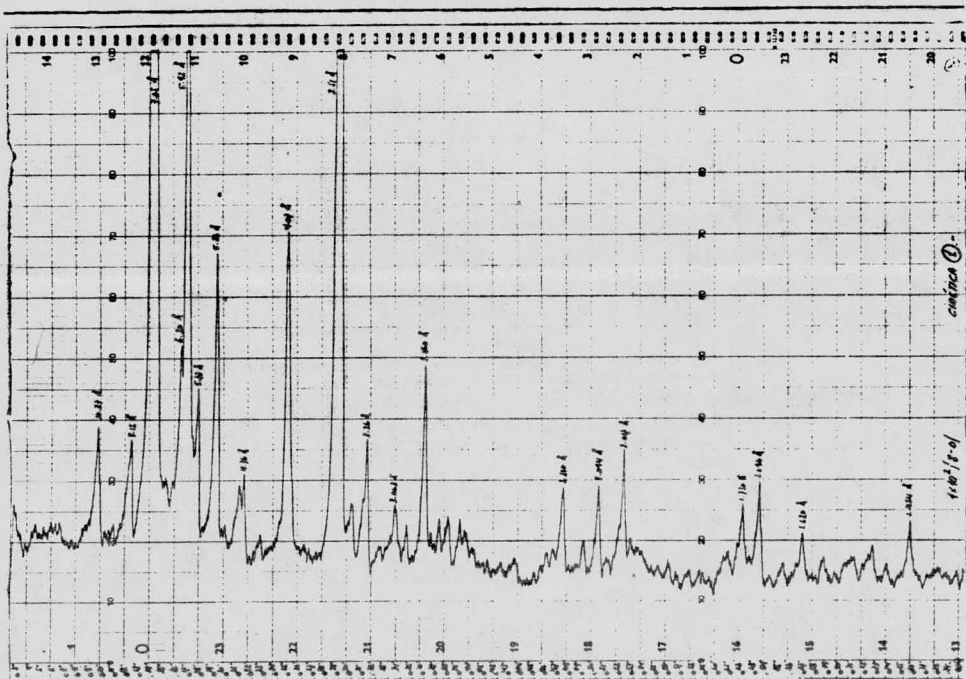


Fig.11)

La primera gráfica de la cinética, o sea, la obtenida al haber el volumen remanente  $x = 17.55$  ml presenta máximos determinantes en  $7.05 \text{ \AA}$ ,  $3.51 \text{ \AA}$  y  $5.92 \text{ \AA}$  en orden decreciente de intensidad, correspondiendo evidentemente el pico de  $5.92 \text{ \AA}$  a los dos isómeros, el trans- y el cis-.

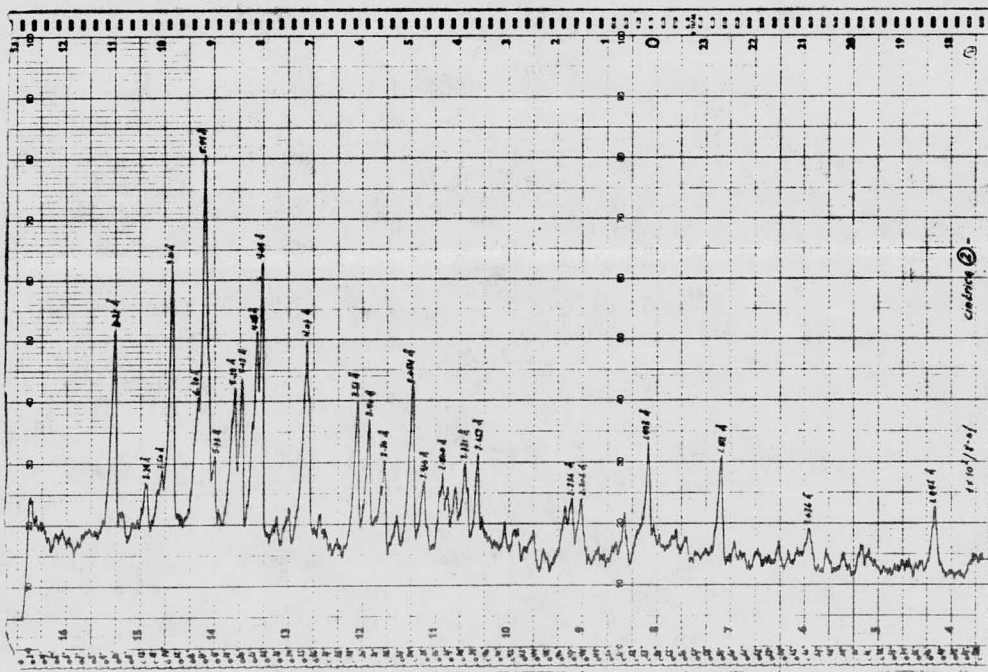
La influencia significativa del trans- sobre el cis-, es evidente aún, como lo demuestra el hecho de que el pico determinante del cis- en  $6.20 \text{ \AA}$  es todavía absorbido casi totalmente por el de  $5.92 \text{ \AA}$ , que presenta intensidad del doble por



Gráf. 6) Cinética 1. Volumen remanente 17.55 ml.

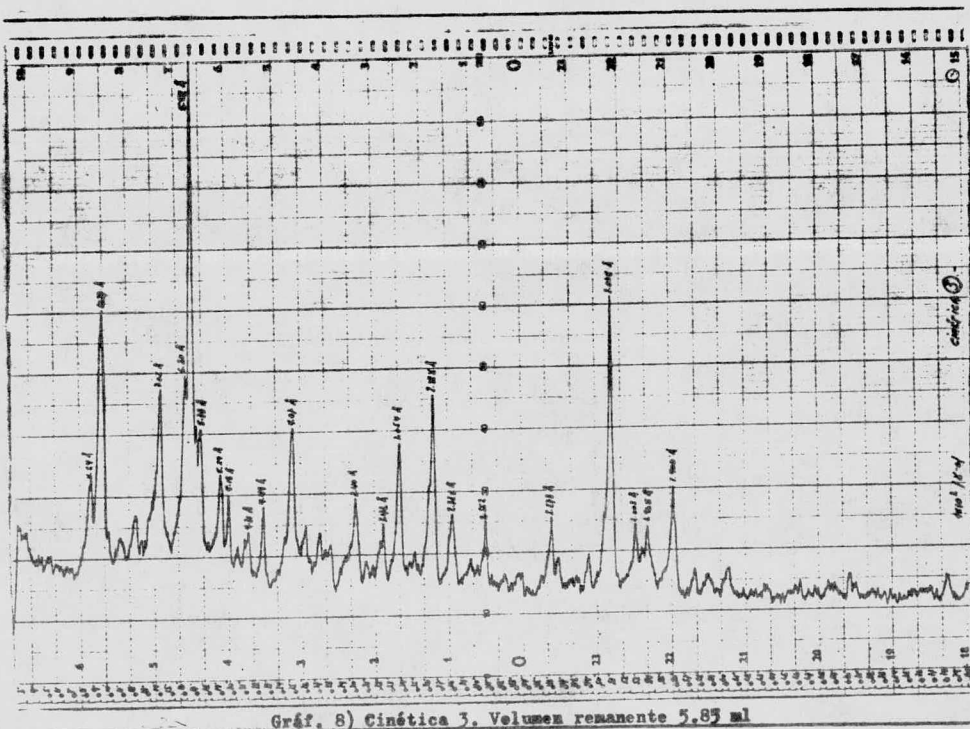
tener todavía la influencia de ambos tipos de moléculas en la difracción. La respuesta obtenida y la forma general del fonde denotan una buena cristalización del sólido. La cinética 1 aparece representada en la gráfica 6) de la página precedente.

La cinética 2, que corresponde a un volumen remanente de  $y = 11.7$  ml, o sea, la mitad del volumen original, se representa en la gráfica 7), presenta una sensible disminución en la intensidad relativa de los dos picos determinantes, en  $7.05 \text{ \AA}$  y  $3.51 \text{ \AA}$ , con respecto a la cinética 1.



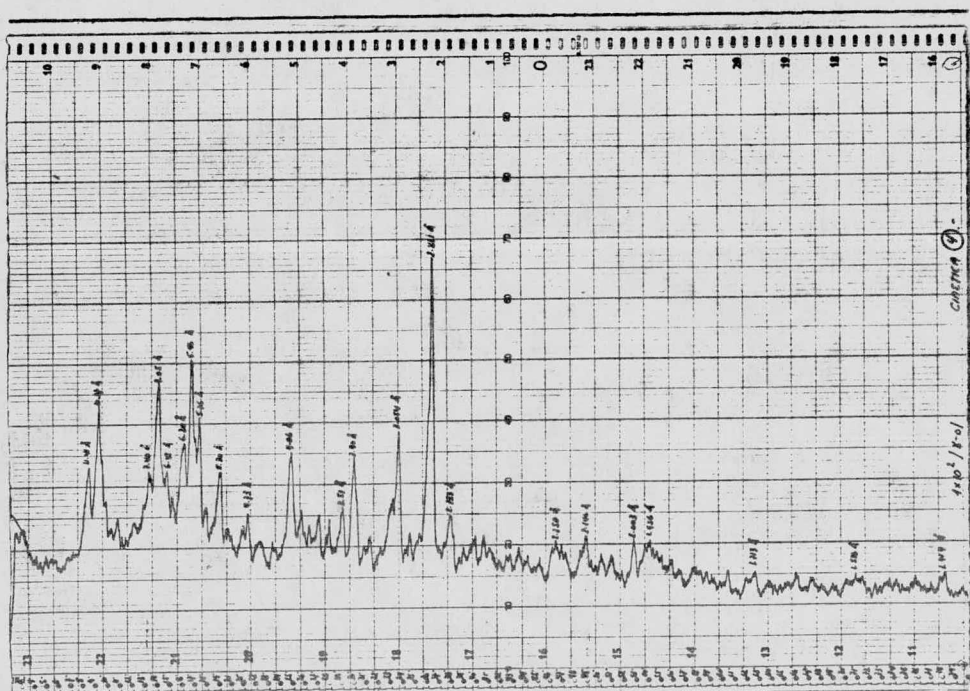
Gráf. 7) Cinética 2. Volumen remanente 11.7 ml

Comparando la Cinética 2 con el testigo de la mezcla artificial 50-50, salta a la vista que no corresponden exactamente a la misma composición en la concentración de los dos isómeros, aunque la concordancia entre los dos picos determinantes de mayor intensidad relativa es evidente. Este fenómeno en sí indica que al haberse evaporado la mitad del volumen inicial no necesariamente se alcanza un 50% en la concentración de un isómero con respecto al otro, como se había pensado inicialmente. La cinética 3, que aparece representada en la gráfica 8) presenta un resaltamiento del pico en 6.20 Å, como era de esperarse.





Los picos determinantes, en orden decreciente de intensidad relativa aparecen aquí en 5.92 Å, 10.27 Å y 2.068 Å. Esta gráfica concuerda bastante bien con la 5) correspondiente a la evaporación de 75% del volumen inicial, ya que el volumen  $v = 5.85$  mililitros es el 25% del total de 23.4 ml con que se inició la evaporación cinética. Únicamente las intensidades relativas de los picos en 7.10 Å y en 3.51 Å (este último aparece en la gráfica 8) como 3.40 Å) con respecto al pico determinante en 5.92 Å varían. En la gráfica 9) se representa la gráfica correspondiente al volumen remanente 0, o sea, la evaporación completa:



Gráf. 9) Cinética 4. Volumen remanente 0 ml

Considerando como parámetro de referencia la aparición del pico en  $10.2 \text{ \AA}$  para el isómero cis-, se estableció el desarrollo de la reacción. El punto 0 (que correspondería a una cinética 0 en la denominación empleada para las gráficas de los diferentes pasos de la reacción) tiene como intensidad del mencionado pico una intensidad de 0.

Al medir las intensidades del máximo de referencia en cada una de las gráficas, se obtuvieron los siguientes resultados:

Pases de la reacción	Intensidad total	Intensidad absoluta
Cinética 1	40 unidades	20 unidades
Cinética 2	52 unidades	33 unidades
Cinética 3	61 unidades	42 unidades
Cinética 4	45 unidades	21 unidades

(unidad: subdivisión mínima horizontal en las gráficas)

El hecho de escoger el pico en  $10.2 \text{ \AA}$  como parámetro de referencia, obedeció a la circunstancia de estar un poco alejado de los otros picos determinantes entre  $7 \text{ \AA}$  y  $4 \text{ \AA}$ , con lo cual se evitó la posibilidad de absorción o reforzamiento en los máximos.

En la cinética 0, es evidente que la concentración del isómero cis- es 0 y por lo tanto no hay intensidad del pico. Al ir aumentando la concentración del isómero cis- la intensidad aumenta proporcionalmente a dicha concentración.

La intensidad absoluta se refiere a la intensidad total de pico como se aprecia en las gráficas de la cinética, menos la

intensidad del fondo que presenta cada gráfica.

Representando en las abscisas de un sistema de coordenadas el volumen evaporado en cada fase de la cinética y en las ordenadas la intensidad del máximo correspondiente, se obtiene un comportamiento físico del desarrollo de la reacción.

En la figura 12 aparece el resultado de dicho comportamiento:

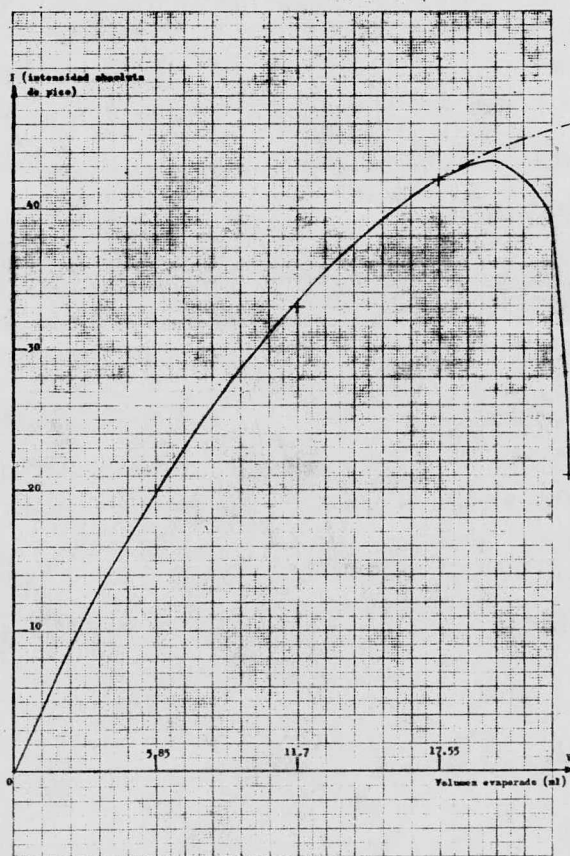


Fig. 12) Comportamiento físico del desarrollo de la reacción (Gráficas de difracción).

La gráfica da resultados congruentes en los tres primeros pases de la evaporación, apreciándose una desviación significativa en el comportamiento de la reacción en la cuarta fase, o sea, cuando el volumen remanente es igual a 0. Este se debe muy probablemente al grado de cristalización de la sal resultante, ya que también para el testigo cis- en el capítulo anterior se observa una respuesta en la gráfica muy similar.

La línea punteada de la Fig. 12 representa una extrapolación de la altura probable que tendría el pico, si el comportamiento de la reacción no hubiese sufrido la desviación observada. Se tiene entonces que en el pase 0, la intensidad de pico es 0 y corresponde a una concentración de sal cis- de 0%. La extrapolación en el pase 4, que corresponde a una concentración del isómero cis- de 100%, tiene una altura de intensidad de pico de 45 unidades.

En la tabla IV se resumen los resultados obtenidos así para el desarrollo de la reacción:

Tabla IV.-  
(Espectrometría de la velocidad de reacción)

Pases de la reacción	Intensidad de pico	% en peso	Peso en gramos
Cinética 0	0 unidades	0%	0.00
Cinética 1	20 unidades	44%	3.96
Cinética 2	33 unidades	73%	6.59
Cinética 3	42 unidades	93%	8.40
Cinética 4	45 unidades	100%	9.00

En la figura 13, se representa la gráfica que se obtiene en

la relación peso vs. volumen evaporado (tomando en el paso 4 el volumen resultante de la extrapolación de la intensidad del pico, ya que la desviación observada no es congruente).

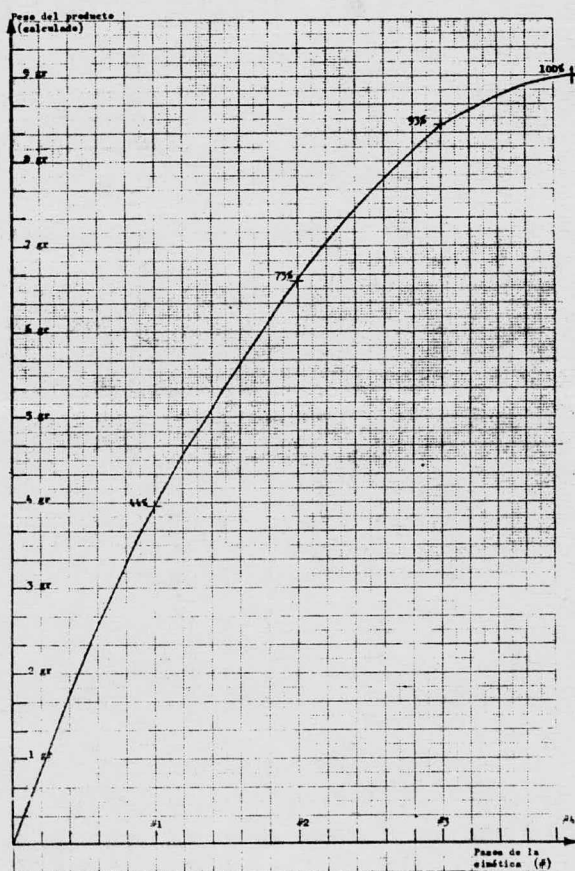


Fig.13) Peso en gramos vs. Volumen evaporado.

### 3.2.- Determinación por vía húmeda del progreso de la reacción.

Al detener la reacción en cada uno de los pasos de la cinética, se obtuvo una cantidad determinada de isómero cis-, como se explica en la página 66.

En la tabla V se presentan los resultados de la medición de los pesos resultantes en cada uno de los pasos en los que se llevaron a cabo determinaciones espectrométricas:

Tabla V.-  
Pesos resultantes en el  
progreso de la reacción

Pase	Volumen evaporado	Peso resultante	% en peso
#1	0.00 ml	0.00 gr	0
#2	5.85 ml	0.6039 gr	6.717
#3	11.7 ml	6.9215 gr	76.906
#4	17.55 ml	8.5950 gr	95.50
#5	23.40 ml	8.9100 gr	99.0

Comparando estos resultados con los obtenidos en la Tabla IV.-, se aprecia una buena concordancia en la tendencia general del desarrollo de la reacción, observándose una discrepancia en el paso correspondiente a la primera evaporación (o sea, la Cinética 1 de la Tabla IV.- y el Paso #2 de la Tabla V.-).

Es evidente también, que los pesos en gramos calculados a priori en la Tabla IV.- corresponden perfectamente a la realidad, con excepción de la mencionada primera evaporación.

En la figura 14 se grafica el progreso de la reacción conforme

a los resultados de la Tabla V.-

Ya que es común graficar las curvas de velocidad de reacción en concentración vs. tiempo, en la Fig. 14 le corresponde un tiempo determinado de evaporación a cada volumen remanente. El tiempo total de evaporación fué de 4 hrs. 17 min., y así, en el primer pase de la cinética se emplearon 1.07 hrs., en el segundo 2.14 hrs. y en el tercero 3.21 hrs.

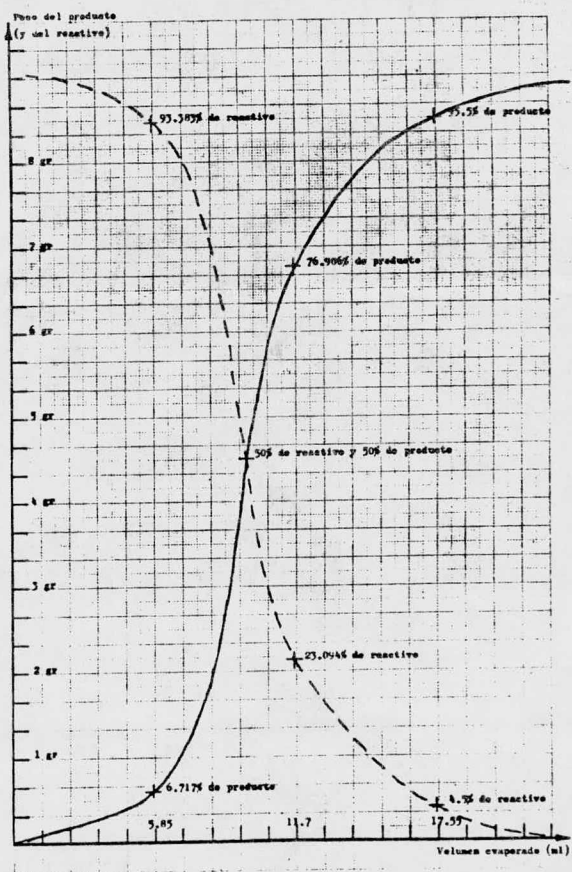


Fig. 14) Velocidad de la reacción

Sustrayendo de 100% el valor en por ciento obtenido para cada pase de la evaporación, se obtiene la cantidad de reactivo aún presente. Al graficar estos datos con los de cantidad de producto obtenida, se obtiene lógicamente en la intersección de ambas curvas el 50% de reactivo y 50% de producto.

Como se aprecia en la Fig. 14, esta intersección corresponde casi perfectamente con el 50% real de producto, o sea, 4.5 gr., ya que se partió originalmente de 9.0 gr.

Este hecho en sí indica que la curva obtenida para el progreso de la reacción concuerda en gran parte con el comportamiento real de dicha reacción.

### 3.3.- Determinación de la ecuación de la velocidad de reacción.

Al denominar la cantidad de moles del isómero trans- en el tiempo 0 como  $n_{T_0}$  y la cantidad de moles del isómero cis- en el tiempo t como  $n_C$ , es evidente que:

$$\frac{dn_C}{dt} = k(n_{T_0} - n_C)$$

Esta ecuación diferencial puede ser resuelta para encontrar la constante k que aplique a las condiciones específicas de la reacción objeto de esta tesis, de la siguiente manera:

Es evidente que:

$$\frac{dn_C}{(n_{T_0} - n_C)} = k \cdot dt$$

y por lo tanto:

$$\int \frac{dn_C}{(n_{T_0} - n_C)} = \int k \cdot dt$$



$$\ln(n_T - n_C) = k \cdot t$$

$$k = \ln(n_T - n_C)/t$$

Ahora bien, sabemos que  $n_T$  es el número de moles iniciales del isómero trans-, del cual se tienen 9 gramos, y que el peso molecular del complejo es 265.5. Por lo tanto, se tienen inicialmente  $\frac{9}{265.5}$  moles, o sea 0.0339 moles de trans-.

Las condiciones finales de la reacción, como se representan en la tabla V.-, son: 8.91 gramos de cis- y un tiempo de 4 horas con 17 minutos, o 4.28 horas.

$n_C$  corresponde entonces en las condiciones finales a  $\frac{8.91}{265.5}$  moles = 0.0335 moles.

Si integramos la ecuación diferencial entre estos límites, se obtiene:

$$\ln(0.0339 - n_C) \Big|_0^{0.0335} = k \cdot (t) \Big|_0^{257}$$

$$\ln 0.004 - \ln 0.0339 = k \cdot (257 - 0)$$

$$k = -0.0083157 \text{ moles} \cdot \text{min}^{-1}$$

Suponiendo que la reacción se llevara completamente a cabo, o sea, que de cada mol de trans- se obtuviese una mol de cis-, la integración de la ecuación diferencial resulta en:

$$\ln(0.0339 - n_C) \Big|_0^{0.0339} = k \cdot (t) \Big|_0^{257}$$

$\ln 0 - \ln 0.0339 = k \cdot (t)$  y es evidente que se obtiene un valor para la  $k$  infinito, lo cual evidentemente es irreal para la presente reacción.

El resultado final entonces para la ecuación de la velocidad,

es:

$$\frac{dn_C}{dt} = -8.3 \cdot 10^{-3} (3.39 \cdot 10^{-2} - n_C)$$



---

9

**CONCLUSIONES**

---

Durante el desarrollo de la presente tesis se cumplió el objetivo primordial enunciado en la página 4: Se estableció una velocidad para la transformación del trans-Cloruro de Di-cloro-Diisilendiamina Cobalto III a su isómero cis-.

Conforme a lo establecido en el prólogo, se fundamentó este resultado con la información necesaria tanto teórica como experimental de los aspectos principales de la sustancia analizada.

Se utilizaron dos métodos de análisis diferentes e independientes uno del otro, siendo los resultados obtenidos por ellos congruentes entre sí en lo general, existiendo desviaciones respecto a la velocidad de reacción en el primer paso de la cinética, principalmente.

Desde el punto de vista de la viabilidad en el análisis, la técnica espectrométrica para la determinación de una velocidad de reacción resultó más compleja en su desarrollo que la vía húmeda, aunque la información obtenible en la primera es mucho más amplia que en la segunda.

Una vez conocidos los "testigos" en una determinación cinética, el análisis cuantitativo por difracción de Rayes X se hace muy exacto cuando el estudio de la altura de picos se lleva a cabo en un ángulo fijo y se hace un conteo de cps (cuentas por segundo) en forma automática, y no corriendo el espectro completo como fue el caso en el presente trabajo. Ahora bien, en este caso, fue necesario realizar el análisis en la forma descrita, y el realizar los conteos automáticos en los diferentes pasos de la evaporación cinética escapaba claramente al alcance y dimensiones de la presente tesis.

Los resultados obtenidos permiten prever el curso de la reac-

ción de acuerdo al mecanismo de la misma .

Se había supuesto que en la evaporación cinética, el 50% de formación de producto correspondería al 50% del volumen evaporado. Sin embargo, los resultados representados en la Fig.14 indican que éste sucede al haberse evaporado 9.6525 mililitros.

La discrepancia entre la suposición mencionada y el dato obtenido experimentalmente no es de trascendencia, ya que la primera obedeció solamente a un juicio a priori que no está relacionado al mecanismo de la reacción.

---

**BIBLIOGRAFIA**

---

- 
- 1.- Helleman-Wiberg: "LEHRBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE",  
71.-80. Auflage, W. de Gruyter & Co., Berlin, 1971.
  - 2.- Maren, S.M. and Prutton, C.F.: "PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY", 4<sup>th</sup> Edition, The Macmillan Company Ltd., London, 1969.
  - 3.- Jander-Blasius: "LEHRBUCH DER ANALYTISCHEN UND PRÄPARATIVEN ANORGANISCHEN CHEMIE", 8. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1969.
  - 4.- Fernelius, W.C., Editor in Chief: "INORGANIC SYNTHESSES", Vol. II, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1946.
  - 5.- Jenkins, R. and de Vries, J.L.: "X-RAY POWDER DIFFRACTOMETRY", N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, 1969.
  - 6.- Harris, G.M.: "CINETICA QUIMICA", Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1973.
-

Esta Tesis se imprimió en Febrero de 1978  
empleando el sistema de reproducción Foto-Offset,  
en los Talleres de Impresos Offsali-G, S. A., Av.  
Colonia del Valle No. 535 (Esq. Adolfo Prieto),  
Tels. 523-03-33 y 523-21-05 México 12, D. F