

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XII

NUMERO 2

OVIEDO

1 9 7 1

## SUMARIO

---

	<u>Páginas</u>
<i>José M. Pertierra</i> : La influencia del disolvente en la velocidad de la reacción química .....	3
<i>Julio Rodríguez Fernández</i> : Efectos salinos anómalos de complejos de níquel II en la reacción persulfato-ioduro .....	27
<i>J. E. Egocheaga Rodríguez</i> : El número de trirradios digitales en asturianos y su relación con otras poblaciones .....	103

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XII

NUMERO 2

OVIEDO

1 9 7 1

Depósito legal: O. 45 - 1958

---

**IMPRESA Y LIBRERIA "GRAFICAS SUMMA"**  
**Avenida del Mar, 7 y Dr. Casal, 2 - OVIEDO**

# LA INFLUENCIA DEL DISOLVENTE EN LA VELOCIDAD DE LA REACCION QUIMICA

POR

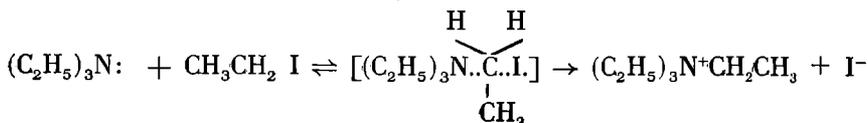
JOSE M. PERTIERRA  
Cátedra de Química Orgánica

La naturaleza del disolvente puede afectar a la velocidad de una reacción química, bien sea por un efecto catalítico, por su acción sobre la actividad termodinámica de los reactivos o por la posibilidad de solvatación de éstos y del complejo intermedio activado. El primer estudio sistemático de la influencia del disolvente sobre la velocidad de la reacción, fue hecho por Menshutkin N. (Zeit. f. physik. Chem. 6, 41, 1890), al establecer una relación aproximada entre velocidad de reacción y la constante dieléctrica del disolvente, al efectuar la reacción entre trietilamina y el yoduro de etilo, aplicando veintidós disolventes para formar  $(C_2H_5)_4N^+I^-$ . Esta reacción, no tiene lugar en fase vapor. Los datos experimentales son:

TABLA I

Disolvente	k . 10 <sup>3</sup> a 100° C	Constante dieléctrica ε
Hexano	0,5	1,89
Dioxano	89,2	2,20
Benceno	40,8	2,27
Eter difenilo	116	2,53 (a 75° C)
Tolueno	25,3	2,37
Yodobenceno	265	4,60
Fluorobenceno	91	5,42
Clorobenceno	138	5,62
Acetona	422	20,3
Benzonitrilo	1.120	25,2
Nitrobenceno	1.380	34,8

En esta reacción, el complejo intermedio activado se formula:



originándose un dipolo, que puede ser estabilizado por los disolventes de creciente constante dieléctrica que lo solvatan, mientras que los reactivos resultan poco afectados por este aumento. Así, una elevación de la constante dieléctrica al cambiar de disolvente, deberá originar una variación en la velocidad de reacción.

von Halban (1913) ensayó diecinueve disolventes en la reacción entre la trimetilamina y el cloruro de p-nitrobenzilo. Los valores de las constantes de velocidad de reacción entre la trimetilamina y el cloruro de p-nitrobenzilo, son mucho más elevados en disolventes polares y en especial los disolventes polares aprótico que en los disolventes no polares. Sus resultados son dados en la segunda columna de la tabla II, tomando como referencia la constante de velocidad de reacción en el metanol, como unidad.

TABLA II

Disolvente	k (relativo a CH <sub>3</sub> OH)	δ Δ G‡	Δ G‡ kcal/mol a 298° K		
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	RX	T <sub>r</sub>
Hexano	4,8 · 10 <sup>-3</sup>	3,2	1,3	1,2	5,7
Eter dietílico	8,8 · 10 <sup>-3</sup>	2,8	1,5	-0,5	3,8
Benceno	8,3 · 10 <sup>-2</sup>	1,5	1,1	-1,0	1,0
Acetato etilo	0,36	0,6	1,1	-1,0	0,9
n-Propanol	0,40	0,5	0,2	0,3	1,0
3-Metilbutanol	0,41	0,5	0,4	0,4	1,3
Etanol	0,52	0,4	0,3	0,1	0,8
Benzato etilo	0,73	0,2	1,3	-1,0	0,5
α-Bromonaftalina	0,79	0,1	1,6	-1,0	0,7
Cloroformo	0,89	0,1	0,1	-1,2	1,0
Metanol	1	0	0	0	0
Acetona	2,4	-0,5	1,3	-1,2	0,4
o-Nitrobenzenceno	3,6	-0,8	1,5	-1,1	-0,4
Acetofenona	4,3	-0,9	1,5	-1,1	-0,5
Nitrobenzenceno	5,1	-1,0	1,5	-1,1	-0,4
Acetonitrilo	14,2	-1,6	1,5	-1,2	-1,3
Nitrometano	45,0	-2,3	1,5	-1,2	-2,0

Para establecer una separación entre los efectos del disolvente en el estado fundamental y sobre el estado de transición, se pueden calcular las contribuciones mediante la ecuación:

$$\Delta G_t^\circ (\text{Tr}) = \Delta G_t^\circ (\text{CH}_3)_3\text{N} + \Delta G_t^\circ (\text{RX}) + \Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger$$

en donde  $\Delta G_t^\circ$  (Y) representa la energía libre de transferencia desde un disolvente 1 a otro disolvente 2, de las especies Y. von Halban (Z. phys. Chem. 84, 129, 1913) dio los coeficientes de velocidad para la reacción entre RX = p-nitrobenzilo cloruro, utilizando los disolventes mencionados, junto con las constantes de la ley de Henry para la trimetilamina y las solubilidades molares del RX. Con dichos valores hemos calculado los que figuran en la última columna de la tabla II. Así para el paso del soluto entre metanol y hexano:  $1,3 + 1,2 + 3,2 \cdot 0 = 5,7$ .

Con los valores de  $\Delta G_t^\circ$  para la trimetilamina y para el cloruro de p-nitrobenzilo, se hallan los valores correspondientes de  $\Delta G_t^\circ (\text{Tr})$  la energía libre estandar de transferencia de los reactivos en el estado de transición desde el metanol (disolvente 1) a cualquiera de los otros disolventes mencionados restantes. Resulta así evidente que la gran aceleración de velocidad alcanzada con el empleo del acetonitrilo o el nitrometano, tiene su origen en la estabilización del estado de transición por estos disolventes dipolares apróticos y que el efecto retardante de los disolventes tales como el benceno, éter y hexano, se debe a la desestabilización del estado de transición de estos disolventes.

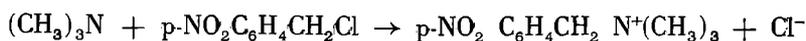
Para la mayoría de los disolventes restantes, en dicha tabla la variación en  $\Delta G^\ddagger$ , ( $\delta \Delta G^\ddagger = \Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger$ ) es también debida principalmente a variaciones en  $\Delta G_t^\circ (\text{Tr})$ , con menores contribuciones del efecto sobre el estado fundamental, a sea,  $\Delta G_t^\circ ((\text{CH}_3)_3\text{N}) + \Delta G_t^\circ (\text{RX})$ .

Examinando las variaciones de  $\Delta G_t^\circ (\text{Tr})$  dados en la tabla II se deduce que la separación de cargas en los estados de transición en la reacción de Menschutkin debe en general ser pequeña, si bien puede variar de un disolvente a otro.

Los datos cinéticos sobre esta reacción continuaron acumulándose. Grimm, Ruf y Wolff (1931) ensayaron la reacción entre trietilamina y yoduro de etilo en diecinueve disolventes. Pickles e Hinshelwood (1928) estudiaron la reacción entre piridina y yoduro de etilo, en diez disolventes. Lassau y Jungers entre tripropilamina y yoduro de metilo, en setenta y ocho disolventes. Laidler y Eyring (1940) señalan que la solvatación de uno o más reactivos, tiende a retardar la velocidad de reacción. Drougard y Decroq (1969) estudian la reacción de trietilamina y  $\alpha$ -bromoacetato de etilo, en cuarenta y nueve disolventes. Dado que la velocidad de reacción química puede ser aumentada en un millón de veces para muchas reacciones, por el simple cambio del disolvente, se reconoció entonces la importancia científica e industrial de estas observaciones, dado que el químico orgánico puede alterar la cinética, reducir el coste de producción, al rebajar el tiempo de

reacción, aumentar el rendimiento y simplificar el tamaño de los reactores. Contrarrestan estas ventajas, el coste de los disolventes, su recuperación y la necesidad de purificar el producto.

Siguiendo una idea de van't Hoff (*Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*, 1, 217, 1898) supuso Dimroth O. (*Annalen* 377, 127, 1910) que el coeficiente de velocidad de reacción química en una serie de disolventes, es inversamente proporcional al producto de la solubilidad de los reactivos. von Halban (1913), en un elegante estudio antes citado, para la reacción:



señaló que esta suposición no era correcta y que la influencia de los disolventes en la velocidad, no puede ser explicada solamente con el efecto de los mismos sobre los reactivos. Los investigadores abandonaron esta base de trabajo como interpretación, potencialmente fructífera y dedicaron su atención a correlacionar las constantes de velocidad en varios disolventes, con algunas de las propiedades físicas de los mismos. (E. A. Moelwyn Hughes. "The Kinetics of Reactions in Solution" Clarendon-Press, Oxford, 1947; G. Glastone, K. J. Lardler y H. Eyring. "The Theory of Rate Process" Mc Graw-Hill N. Y., 1941).

Para el estudio de las fuerzas que aseguran la asociación, entre las partículas existentes en una disolución y las moléculas del disolvente, se aplican con éxito la espectroscopia U V, la I R y la resonancia nuclear magnética, así como la resonancia magnética electrónica. Estas técnicas han aclarado en los últimos años, la estructura de las soluciones de electrolitos. En los espectros I R lejano, las medidas con sales metálicas de los elementos alcalinos, amonio o de tetraalcohilamonio, aparece una banda, que no puede ser asignada al disolvente ni al soluto, y cuya frecuencia depende de la masa del catión. En disolventes polares, tal como el dimetilsulfóxido o 1-metil-2-pirrolidona, o en disolventes de fuerte poder donante de electrones, como la piridina, la frecuencia de dicha banda es independiente, con pocas excepciones, de la naturaleza o la masa del anión. En disolventes no polares, tales como el benceno o tetrahidrofurano, las frecuencias de la banda dependen del anión.

Es bien conocida la amplia variación de la reactividad de los iones en diferentes disolventes, que se estudia en términos de la energía de solvatación, efectos del medio o como funciones termodinámicas de la transferencia de un soluto desde un disolvente puro a otro (R. G. Bates. "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", ed. J. Lagavvski, Academic Press N. Y., 1966); J. F. Coetzee y C. D. Ritchie, "Solute-Solvent Interactions" ed. Marcel Dekker N. Y., 1961).

En mezclas de disolventes, en donde la capa de solvatación de diversos iones, puede tener substancialmente diferente composición, la introducción del concepto de solvatación selectiva, constituye una parte importante en la interpretación de la interacción química (P. Debye, *Z. phys Chem.* 130, 56, 1921). Con el estudio

de las reacciones iónicas tales como sustituciones nucleofílicas, la disociación de ácidos, solubilidades y potenciales electroquímicos, se logró una fructífera distinción entre los disolventes dipolares apróticos (constante dieléctrica  $\epsilon$  mayor que 30) y los disolventes hidroxilados o formadores de puentes de hidrógeno. En particular, la reactividad de los cationes es mucho menos sensitiva a la naturaleza del disolvente. La distinción entre disolventes próticos y apróticos, es decir, que disponen o no de átomos de hidrógeno susceptibles de participar en un enlace o puente de hidrógeno, con moléculas o iones disueltos, es clásica después de los trabajos de Parker A. (Quaterl. Rev. 167, 1962), que señaló la importancia de la solvatación específica de los iones, sobre la velocidad de las reacciones químicas y los productos de las mismas.

Así por ejemplo, el desplazamiento nucleofílico del yodo, desde el  $\text{CH}_3\text{I}$  por el ion cloruro, ocurre  $10^6$  a  $10^7$  veces más rápidamente en disolventes dipolar apróticos (dimetilformamida, DMF) dimetilacetamida o acetona que en disolventes hidroxilados ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Otro notable ejemplo, es la gran disminución de la basicidad, cuando se añaden pequeñas cantidades de agua al hidróxido de benziltrimetilamonio en el disolvente dimetilsulfóxido DMSO. Igualmente las disoluciones diluidas acuosas de los ácidos  $\text{ClOH}_4\text{H}$ ,  $\text{IH}$ ,  $\text{BrH}$  y  $\text{ClH}$  son virtualmente indiferenciables en sus propiedades ácidas, mientras que en disolventes menos básicos que el agua, tales como el ácido acético o un hidrocarburo, dichos ácidos ofrecen un comportamiento diferente entre ellos. (R. P. Bell. "The Proton in Chemistry" ed. Methuen, Londres, 1959).

En disoluciones diluidas en ácidos o bases, la escala de  $p_{\text{H}}$  resulta un concepto útil para relacionar la acidez con la actividad de los iones de hidrógeno. Pero en soluciones concentradas la acidez (en el caso de ácidos) o la acidez recíproca (en el caso de bases) crece mucho más rápidamente, que la concentración estequiométrica del ácido o la base. En 1932, Hammett y Deyrup, indicaron que la acidez en soluciones concentradas de ácidos fuertes, puede ser expresada por la capacidad del ácido en solución a ceder protones a un soluto neutral (indicador). Hammett fue el primero en aclarar los dos efectos del disolvente: el que provoca la ionización de un enlace covalente y el que origina la disociación de los pares de iones que se forman en la primera etapa (disociación iónica). Sus ideas han sido confirmadas, dado que solventes apróticos tal como DMF o DMSO, a pesar de sus altas constantes dieléctricas (36,1 y 45,0, respectivamente) y aun poseyendo grandes momentos dipolares (3,82 y 4,3 D, respectivamente), no son favorables ni a la ionización de haluros de alcohol, ni para las reacciones  $\text{S}_{\text{N}}1$ . Estos dos procesos son más rápidos en disolventes ácidos, aun con débil constante dieléctrica.

## Clasificación de los disolventes.

La clasificación más sencilla y la selección primaria de los disolventes, fue realizada atendiendo a sus constantes dieléctricas, con rango de valores desde 2,0 (ciclohexano) a 78 ( $H_2O$ ); los alcoholes y otros disolventes con propiedades ácidas o básicas tienen valores moderados o altos en esta escala. Otros disolventes casi desprovistos de estas propiedades ácido-base, se distribuyen en dos grupos diferentes: los hidrocarburos alifáticos y aromáticos como solventes de muy baja dieléctrica (de 2 a 10), mientras que la acetona, acetonitrilo y nitrobenzono, se incluyen en un segundo subgrupo con valores moderados de  $\epsilon$  (entre 21 y 36). La clasificación de los disolventes utilizando la constante dieléctrica llevó a considerar las características de acidez-basicidad. Brönstedt J. N. ((1928), estableció ocho tipos, al considerar las propiedades ácidas y básicas de los solventes, así como su constante dieléctrica. El tipo I, agrupa a disolventes completamente activos protolíticamente (donantes y aceptores del protón) por ejemplo  $H_2O$ ,  $CH_3$  ( $H_3OH$ ) ( $\epsilon = 33$ ). En el otro extremo, el tipo VIII con los disolventes apróticos, para indicar que son protónicamente totalmente indiferentes, como por ejemplo benceno,  $Cl_4C$ , etc. Los términos prótico y aprótico son de común uso para distinguir las dos clases principales de disolventes. Los disolventes llamados dipolares apróticos con  $\epsilon > 15$ , no pueden donar átomos de hidrógeno para formar fuertes enlaces o puentes de hidrógeno con las adecuadas especies químicas. Son ejemplos típicos: acetona, dimetilsulfóxido ( $(CH_3)_2SO$ ) y nitrobenzono. En este subgrupo de disolventes apróticos, se encuentran las velocidades de reacción química más intensamente aceleradas, que exceden a lo atribuido al efecto de la diferencia entre las propiedades físicas de disolventes dipolar aprótico y el disolvente reemplazado por éste.

Bell, R. P. (Acid-bas Catalysis, Oxford Univ. Press, 1941), clasificó los disolventes considerando solamente su acidez o basicidad; un grupo de moderada basicidad (acetonitrilo), otro de propiedades básicas pero no ácidas (fenoles). Además distingue los disolventes apróticos, tales como el benceno y tolueno, que tienen propiedades ácidas muy débiles y también básicas, en comparación con los disolventes apróticos como totalmente libres de características de ácido o base, pero los hechos señalan que el benceno posee propiedades básicas, debidas a su capacidad donante de sus electrones  $\pi$ . Así, la constante dieléctrica y los valores de acidez-basicidad, son un modo adecuado de clasificación de los disolventes, dado que estas propiedades intervienen en el proceso de solvatación.

Los compuestos de adición, formados con los hidrocarburos aromáticos u olefinicos con las sales metálicas, pueden ser aislados y constituyen claros ejemplos de aductos típicos:  $(CH_3)_3C = CHCH_3 \cdot ZnCl_2$ ,  $(C_2H_4)_2 \cdot PtCl_2$ ,  $C_6H_6 \cdot AgClO_4$  y  $C_6H_5CH = CH C_6H_5 \cdot 2FeCl_3$ . El ion positivo metálico queda enlazado con el centro no saturado en la molécula orgánica. En el aducto benceno-perclorato de plata,

el ion Ag no está localizado sobre un átomo de C particular, sino más bien implantado equidistante a dos átomos de C en los orbitales de los electrones  $\pi$ . Espectros UV realizados a bajas temperaturas, en soluciones de halógenos en hidrocarburos etilénicos o aromáticos prueban la existencia de complejos  $\pi$  (Baude, E. A. y Nachold, F. C., "Determination of Organic Structures by Physical Methods" ed. Academic Press N. Y., 1955).

Los complejos de transferencia de carga entre halógenos y numerosos compuestos orgánicos que disponen de pares de electrones sueltos, han sido estudiados, hallándose en el caso de la frecuencia de estirado del enlace  $C \equiv N$  en la región de  $2.340 \text{ cm}^{-1}$ , un desplazamiento en los nitrilos hacia frecuencias más altas, cuando se complejan con haluros metálicos,  $F_3B$  o el yodomonocloruro, lo que indica un acortamiento del enlace, al formarse el complejo. El complejo propionitrilo-yodomonocloruro es estable y permite determinar sus funciones termodinámicas  $\Delta H_c$ ,  $\Delta S_c$  y  $\Delta G_c$ .

La solvatación de las partículas cargadas o polares se efectúa no sólo por atracción electrostática del tipo dipolo-dipolo o ion-dipolo, sino que además existen asociaciones más íntimas entre estas entidades y las moléculas del disolvente. Esta solvatación llamada específica, se produce por enlaces o puentes de hidrógeno o por los enlaces debidos a una transferencia de cargas eléctricas con formación de complejos del tipo donador-aceptor, tales como los complejos  $\pi$  o complejos de coordinación, con fuerzas de atracción mucho mayores que la de atracción coulombicas, responsables de la solvatación no específica.

Con ayuda de métodos espectrofotométricos, se evalúa la energía de solvatación específica, que varía con la naturaleza del disolvente y de las partículas existentes en la disolución. Así, por ejemplo, las bandas del grupo  $-OH$  en  $H_2O$  en el espectro IR, se desplazan fuertemente por los aniones, pero no por los cationes. Tanto más pequeño es el anión, más quedará solvatado por el disolvente hidroxilado. La resonancia nuclear magnética RNM, señaló que el catión  $Na^+$  forma complejos con la dimetilformamida y con otras amidas. Se puede incluso distinguir la parte que tiene la constante dieléctrica de un disolvente en el proceso de solvatación y la que se debe, a su carácter donador o aceptor de electrones. También con los espectros RNM, se estudia la solvatación preferencial. Si un soluto se halla en disolución de una mezcla de disolventes, la corteza o capa de solvatación sobre el soluto, no tiene necesariamente la misma composición que el resto del disolvente, sino que puede contener preferencialmente a uno de los disolventes. Aplicando la técnica de RNM, se estudia la solvatación preferencial mediante a) el efecto del disolvente sobre el desplazamiento químico del soluto en el espectro RNM, y b) con el efecto de un soluto paramagnético sobre el tiempo de relajación ( $T_2$ ) transversal RNM del núcleo en la molécula del disolvente.

Si bien las fuerzas coulombicas (ion-dipolo, dipolo-dipolo) y las interacciones de los puentes de hidrógeno proporcionan la contribución principal al proceso

de solvatación, sin embargo no son los factores únicos capaces de influir sobre la reacción, ya que las fuerzas de dispersión y el tamaño de la molécula del disolvente, tienen que ser considerados en ciertos casos. La basicidad del disolvente puede actuar paralelamente a los enlaces de hidrógeno, entre el soluto y el disolvente. Además la transferencia de carga eléctrica o complejos  $\pi$ , requieren ser considerados cuando se aplica un disolvente de naturaleza aromática. La inexplicada baja acidez del ácido pícrico en disolventes aromáticos, por ejemplo en benceno, tiene su razón en el complejo de transferencia de carga entre el ácido pícrico y el disolvente. El grado de disociación de ácidos y bases está profundamente influenciado por el disolvente. Por ejemplo, el ClH, que es ácido fuerte en el agua, no está ionizado en el benceno y no conduce la corriente eléctrica. El poder ionizante del agua, se debe a su elevada constante dieléctrica y a su capacidad de solvatación. La tabla siguiente muestra el efecto de disolventes y sus mezclas, sobre la constante de acidez del ácido acético:  $K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$  y los valores de  $\text{p}K_a = -\log K_a$ :

Disolvente	$K_a$	$\text{p}K_a$
Agua	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
20 % dioxano-80 % agua	$5,11 \cdot 10^{-6}$	5,29
45 % dioxano-55 % agua	$4,93 \cdot 10^{-7}$	6,31
70 % dioxano-30 % agua	$4,78 \cdot 10^{-9}$	8,32
82 % dioxano-18 % agua	$7,24 \cdot 10^{-11}$	10,14
10 % metanol-90 % agua	$1,25 \cdot 10^{-5}$	4,90
20 % metanol-80 % agua	$8,34 \cdot 10^{-6}$	5,08

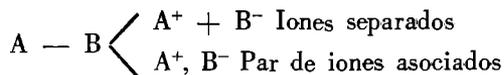
El ácido pícrico es tan fuerte ( $K_a = 6,3 \cdot 10^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$  como el BrH ( $K_a = 1,7 \cdot 10^{-2}$  a  $0^\circ$ ) en solución en dimetilformamida y tanto como el ClH en acetonitrilo, pero en agua los citados hidrácidos son mucho más fuertes que el ácido pícrico. Esto se halla en acuerdo con el orden de solvatación del anión: Picrato  $>$   $\text{Br}^- >$   $\text{Cl}^-$  en disolventes dipolar apróticos, mientras que  $\text{Cl}^- >$   $\text{Br}^- >$  Picrato en solventes próticos.

#### *Disolventes ionizantes.*

Estos disolventes son esencialmente de carácter polar y cuando disuelven un compuesto químico, forman iones en la disolución; las propiedades ionizantes del disolvente determinan la amplitud de la ionización. La teoría electrostática explica la ionización en la solución cuando se introducen iones en el medio líquido, ya pre-existentes o formados, en el soluto, tal como ocurre al disolver un cristal iónico

(ClNa) en un disolvente. Pero no oclara la formación de iones, cuando la materia a disolver no los contiene en su red cristalina, como es el caso de los compuestos con enlaces covalentes.

La ionización de un enlace covalente conduce, sea a un sistema en el que dos iones de signo contrario están separados uno del otro o a un sistema donde el catión y el anión, se hallan ligados por atracción electrostática formando así el llamado par de iones:



Este último tipo de partícula, debido a su neutralidad eléctrica, no contribuye a la conductividad de la disolución (G. W. Dawis, "Ion association", ed. Butterworths, Londres, 1962).

Sólo los disolventes de elevada constante dieléctrica son capaces de romper la atracción electrostática entre los dos iones. Tales disolventes se designan como disociantes. Generalmente, en los que tienen una constante dieléctrica inferior a 10-15 l, no existen iones libres.

Las disoluciones que sólo contienen pares de iones, no son conductoras de la corriente eléctrica y por medidas espectrofotométricas, se puede determinar el porcentaje total de iones libres y asociados en una disolución. En los disolventes de constante dieléctrica superior a 40, la proporción de pares de iones es muy débil, cuando la concentración no es muy elevada. En disolventes de constante dieléctrica media ( $\epsilon$  de 20 a 30) la proporción de iones libres y de iones asociados varía mucho, según la naturaleza del electrolito. En acetona ( $\epsilon = 20.21$ ) los haluros de litio, se comportan como electrolitos débiles, mientras que los haluros de tetrametilamonio, están fuertemente disociados.

En contra de lo admitido durante mucho tiempo, ni la constante dieléctrica, ni tampoco el momento dipolar  $\mu$ , expresan la aptitud de un disolvente para transformar un enlace covalente en enlace electrovalente. O sea, que un disolvente disociante no es forzosamente ionizante o viceversa. Es el carácter atrayente o donante de electrones, lo que interviene en dicha transformación. Los disolventes atrayentes de electrones, es decir, ácidos, son susceptibles de provocar la ionización de los enlaces del tipo  $R - X$ . mientras que los disolventes donadores de electrones, es decir, básicos, no son favorables más que para ionizar los enlaces del tipo  $A - H$  o  $R - M$ . Ejemplos: la ionización de compuestos del tipo  $A - H$  por disolventes donantes de electrones, tal como el ácido pícrico, en la dimetilamida y de los ácidos halohídricos en dioxano o éter dietílico. La aptitud de los disolventes básicos, para ionizar los enlaces  $R - M$ , se halla en el caso de compuestos orgánico-litio y orgánico-magnesianos.

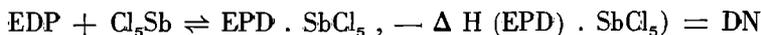
La ionización y la disociación iónica de una molécula  $A - B$  en disolución en un solvente S ocurre en dos etapas: 1.º)  $A - B + nS \rightleftharpoons A^+B^-$ ,  $nS$  la constante

de equilibrio:  $K_s = [A B] / [A^+ B^-]$ . El enlace  $A^{\delta+} - B^{\delta-}$  puede siempre ser considerado como previamente polarizado por la diferencia en electronegatividad de los átomos. Los disolventes donadores de electrones, forman la ionización por su acción sobre el polo  $A^{\delta+}$ . Así,  $S \rightarrow A^{\delta+} - B^{\delta-}$ , mientras que los disolventes aceptores de electrones provocan la ionización, por su acción sobre el polo  $B^{\delta-}$ . Así,  $S \leftarrow B^{\delta-} - A^{\delta+}$ . Los disolventes que disponen de dobletes electrónicos sobre los átomos de oxígeno y son por tanto donadores de electrones, ionizan los enlaces según el primer esquema antes dado, en especial en el caso de moléculas orgánicas. Los enlaces  $R^{\delta-} - H^{\delta+}$  o  $R^{\delta+} - M^{\delta-}$  en los cuales el polo positivo es más fácilmente accesibles, serán ionizados con más facilidad que los enlaces del tipo  $R^{\delta+} - X^{\delta-}$ .

El poder donador de electrones de una especie química, se halla relacionada a su basicidad, que es su capacidad donante frente al protón. Una medida de la basicidad se logra estudiando el desplazamiento  $\delta\nu$  del valor de la resonancia nuclear magnética del protón en el  $Cl_3CH$  en solución infinitamente diluida (extrapolación) en cada disolvente estudiado desde el punto de vista de su basicidad. Se clasifican los disolventes donores y aceptores, según los tipos siguientes:

Tipo	Ejemplo
Donante de un par de electrones (EPD) (base de Lewis)	Dimetilsulfóxido Acetonitrilo
Donor de un electrón (ED) (disolvente reductor)	Metales alcalinos fundidos
Aceptor de un par de electrones (EPA) (ácido de Lewis)	$SO_4H_2$ , $Cl_3Sb$
Aceptor de un electrón (EA) (disolvente oxidante)	Bromo líquido

La donicidad, o sea, el número donador (DN), se define como el valor negativo de la entalpia de interacción entre un donante del par de electrones (EDP) y el  $Cl_5Sb$  a elevada dilución en 1,2-dicloroetano:



Esta cantidad está relacionada con la variación de la energía libre  $\Delta G(EPD, SbCl_5)$  y es proporcional al  $\log K$ , de dicho equilibrio.

*Tabla de valores de donicidad y constante dieléctrica de disolventes:*

Disolvente	DN	$\epsilon$
1,2-dicloroetano	—	10,1
Cloruro de sulfurilo	0,1	10,0
Cloruro de tionilo	0,4	9,2
Cloruro de acetilo	0,7	15,8
Carbonato de tetracloroetileno	0,8	9,2
Cloruro de benzoilo	2,3	23,0
Nitrometano (NM)	2,7	35,9
Carbonato de dicloroetileno (DEC)	3,2	31,6
Nitrobenceno (NB)	4,4	34,8
Anhídrido acético (AA)	10,5	20,7
Oxiclucruo de fósforo	11,7	14,0
Benzonitrilo (BN)	11,9	25,2
Acetonitrilo (AN)	14,1	38,0
Carbonato de propanodiol-1,2 (PDC)	15,1	69,0
Cianuro de benzilo	15,1	18,4
Sulfito de etileno (ES)	15,3	41,0
iso-Butironitrilo	15,4	20,4
Propionitrilo	16,1	27,7
Carbonato de etileno (EC)	16,4	89,1
Acetato de metilo	16,5	6,7
n-Butironitrilo	16,6	20,3
Acetona	17,0	20,7
Acetato de etilo (EtAc)	17,1	6,0
Agua	18,0	81,0
Eter dietílico	19,2	4,3
Tetrahidrefurano (THF)	20,0	7,6
Fosfato trimetilico (TMP)	23,0	20,6
Fosfato tributílico (TBP)	23,7	6,8
Dimetilformamida (DMF)	26,6	36,1
N,N-dimetilacetamida (DMA)	27,8	38,9
Dimetil sulfóxido (DMSO)	29,8	45,0
N,N-dietilformamida	30,9	—
N,N-dietilacetamida	32,2	—
Piridina (Py)	33,1	12,3
Hexametilfosforoamida (HMPA)	38,3	30,0

Para el caso de los disolventes donantes de un electrón (disolventes reductores) tal como el Na líquido, el potencial de ionización es sólo una expresión aproximada de sus propiedades donantes, puesto que es preciso tomar en consideración además sus propiedades solvatantes.

Para los aceptores del par de electrones, tales como  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{I}_2$  fenol, etc., el valor de  $-\Delta H$  (EPD. A) está directamente relacionado a la donicidad del EPD y para cada uno de estos aceptores resulta una relación lineal, al representar DN contra los correspondientes valores de  $-\Delta H$  (EPD. EPA). En la Química de coordinación, el donante de electrones, designado por (EPD), forma un enlace coordinado con el compuesto aceptor de par de electrones (EPA). Son la base Lewis y el ácido Lewis, respectivamente. En las reacciones redox, los donantes de electrones (agentes reductores) efectúan una transferencia completa de electrones, o sea, el agente oxidante.

Según Parker, A. J., los disolventes próticos, sólo son aquellos capaces de formar enlaces de hidrógeno enérgicos con los aniones. Los restantes disolventes, aun cuando posean átomos activos de hidrógeno, tales como  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , etc., deben ser considerados como disolventes apróticos.

*Constantes dieléctricas de los disolventes próticos y apróticos*

Próticos		Apróticos	
p-Cresol	5	Dioxano	2-2,5
Acido acético	6-6,5	Eter dietílico	4,5
Fenol	9-10	Dimetoxi-1,2-etano	6,5-7
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	10-11	Tetrahidrofurano THF	7,6
$\text{NH}_3$ (o $-33^\circ\text{C}$ )	22	Acetona	20-21
$\text{F}_3\text{C COOH}$	27	Nitrobenzeno	35-36
$\text{CH}_3\text{OH}$	32-33	Acetonitrilo	36-37
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	36	Nitrometano	36-37
HCOOH	56-57	Dimetilformamida DMF	37-38
$\text{H}_2\text{O}$	80-81	Dimetilsulfóxido DMSO	45-49
		Tetrametileno-sulfona	44-45
		Hexametilsfosforotriamida HMPT	

Los disolventes apróticos ionizan los enlaces C-metal y pueden disociar, si su polaridad es suficiente, el par de iones formado y favorecer la creación de iones libres. Sólo los aniones quedarán verdaderamente libres y por esto, en condiciones de gran reactividad, pues los cationes quedan solvatados por estos mismos disolventes. Ciertos disolventes dipolares apróticos, solvatan los aniones con una energía

no despreciable. Es el caso del DMSO, cuyo átomo de azufre posee una carga positiva accesible a los aniones gracias a la estructura piramidal de la molécula, hecho que ofrece interés en las reacciones de sustitución nucleofílica.

Al lado de los tres factores principales, que sirven en ocasiones para explicar el poder solvatante de un disolvente aprótico: la basicidad, las propiedades dieléctricas y el impedimento estérico, existen otros factores secundarios, que tienen importancia especial en algunos casos. Así, la posibilidad de conformaciones moleculares especiales o privilegiadas del complejo formado por el disolvente y el catión que queda solvatado. Los factores a distinguir son: a) El poder ionizante depende del poder nucleofílico del disolvente; esta nucleofilia puede en primera aproximación ser achacada a la basicidad. La basicidad, y por esto, el poder ionizante, se ponen en evidencia mediante las determinaciones espectrofotométricas que dan la fuerza de un enlace de hidrógeno entre el disolvente y el reactivo ácido. b) El poder disociante es dependiente de la polaridad del disolvente. Entre las propiedades físico-químicas a relacionar con dicha propiedad, figura en primer lugar la constante dieléctrica. Así, un disolvente de elevada constante dieléctrica, disocia por tanto más fácilmente los pares de iones. Pero la ionización debe tener lugar en una etapa anterior y el disolvente protónico o aprotónico, debe corresponder por su clase con el compuesto a disociar, para que se produzca la disociación. c) El impedimento estérico o espacial, se refiere a las influencias perturbadoras durante la interacción de un centro básico y el protón, tal como ha sido estudiado para la serie de derivados substituidos de la piridina en posición  $\alpha$ , y en los cuales el diter-butil-2,6-piridina la ofrece.

Con ayuda de células galvánicas constituidas de un electrodo de vidrio y un electrodo de calomelanos, se puede estudiar la disociación de los ácidos en un disolvente orgánico tal como DMF. Se observa la existencia de reacciones de asociación anión-ácido análogas a las halladas con otros disolventes del mismo tipo: acetona, acetonitrilo, DMSO. Junto con el equilibrio de disociación del ácido:  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ , se superponen equilibrios de asociación del tipo  $(AH)_n A^-$ . La existencia de enlaces de hidrógeno en los ácidos carboxílicos, está demostrada hace mucho tiempo por numerosos métodos. Pero se conoce ahora, que en disoluciones de ácido acético en  $Cl_4C$ , existen multímeros abiertos en las soluciones concentradas y los dímeros cíclicos que constituyen casi exclusivamente las especies existentes en las soluciones diluidas. El número total de multímeros en estas disoluciones autoasociadas, abiertos o cerrados, así como el número de monómeros se deduce con la ayuda de determinaciones criométricas y el estudio de los espectros de absorción I R, especialmente en la región fundamental de valencia de vibración funcional, que permiten calcular la fracción de vibradores libres, es decir, la fracción de monómeros, aumentada con los multímeros abiertos, gracias a la determinación de grupos funcionales cuyo hidrógeno no interviene directamente en un enlace in-

termolecular. La criometría permite, por otro lado, medir la fracción de partículas del soluto, así como la fracción de los monómeros.

Según Raoult, F. M. (*Cryoscopic Scientia*, Oct., 1901, n.º 13) se atribuyen las propiedades crioscópicas anormales de las disoluciones del alcohol en el benceno, a la autoasociación del soluto. La crioscopia ha sido muy utilizada en el estudio físico-químico de las soluciones asociadas. La relación de Raoult resulta cierta cuando el soluto y el disolvente no son miscibles, en el estado sólido. Pero se ha observado, en investigaciones recientes, la presencia de algunos solutos en la fase sólida durante el fenómeno crioscópico. Por tanto, las anomalías crioscópicas, ya no se atribuyen solamente a la autoasociación del soluto, sino que deben ser considerados los equilibrios: Solvente líquido  $\rightleftharpoons$  Solvente sólido y Solute líquido  $\rightleftharpoons$  Solute sólido.

### *Correlación entre la constante de velocidad de reacción y los parámetros del disolvente.*

En general, cuando en una reacción química se forman productos más polares que los reactivos, la cinética resulta favorecida por los disolventes polares, mientras que si los productos no son más polares que los reactivos, ocurrirá mejor en disolventes no polares.

En 1935, Hughes, E. D., e Ingold, C. K., dieron la primera teoría cualitativa satisfactoria del efecto de los disolventes sobre la velocidad de reacción química, al proponer que para las reacciones donde se originan cargas iónicas o se comprimen en un espacio más pequeño, durante el paso a través del estado de transición, la velocidad específica aumenta con la polaridad del medio, que envuelve a reactivos y al complejo activado. Así el aumento de solvatación del complejo activado, en relación a los reactivos, origina una disminución de la energía del complejo intermedio en comparación a la de aquéllos y por esto disminuye la energía libre de activación de la reacción. Si las cargas iónicas quedan disminuidas o se desplazan a través de un espacio mayor, entonces la reacción es retardada, cuando aumenta la polaridad de los disolventes. Se señala con este término de polaridad, a todas las interacciones de que es capaz el disolvente. La formación o destrucción de cargas iónicas, es tan fuertemente influenciada por el disolvente, como la dispersión o concentración de cargas. Por esto, la aceleración o el retardo de la velocidad de reacción química, se debe a diferencias en la estabilización de los reactivos y del complejo activado por el disolvente, aunque puedan aparecer cambios contrarrestantes en la entropía de activación. La teoría Hughes-Ingold, aun con sus críticas, es una guía útil del efecto de los disolventes sobre la reactividad química.

A nivel cuantitativo, se estudia la correlación entre la constante de velocidad de reacción  $k$  y los parámetros del disolvente, que representan diversos aspectos de la solvatación, tales como la constante dieléctrica, utilizada para medir las acciones electrostáticas entre soluto y disolvente y que ha alcanzado más éxitos, que

los intentos de correlación de los valores de  $k$  con otras propiedades del disolvente, tales como el índice de refracción, la viscosidad y el momento dipolar. Una relación lineal entre  $\ln k$  y  $1/\epsilon$  es aplicable en reacciones ion-ion, hidrólisis de amidas y ésteres en disolventes formados por mezclas de agua y compuestos orgánicos.

Han sido halladas correlaciones satisfactorias entre  $\ln k$  y la llamada función de Kirkwood, J. G. (1934)  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ , para reacciones entre moléculas polares en mezclas de agua y disolventes orgánicos. Este tipo de correlación resulta muy útil solamente para reacciones tales como ion-ion, ion-dipolo, y dipolo-dipolo, en donde las acciones electrostáticas son dominantes. Pero al olvidar las interacciones específicas en dicho tratamiento, no han tenido éxito los intentos de relacionar  $k$  con otras propiedades de los disolventes. Una simple característica física del disolvente, no posee capacidad de expresar adecuadamente todas las interacciones entre las moléculas del soluto y disolvente, o sea, la polaridad del disolvente. Sin necesidad de interpretar y comprender totalmente la complejidad de las interacciones moleculares en la disolución, se ha propuesto elegir una reacción standard y aplicar parámetros del sistema reaccionante cuando se cambia de disolvente, para su correlación con los correspondientes valores de  $k$ . Así, Grundwald, E., y Winstein S. (1948), proponen el parámetro  $Y$  del disolvente, definido por:

$$\log k - \log k_0 = m Y$$

siendo  $k$  y  $k_0$  los coeficientes de velocidad de reacción para la solvolisis del cloruro de *ter*-butilo a 25°C como patrón de reacción, en un disolvente dado y en otro standard (80 % de etanol acuoso), respectivamente. La analogía de esta ecuación con la de Hammett ( $\log (k/k_0) = \sigma \rho$ ), hace corresponder  $m$  e  $Y$  de la primera con las constantes  $\rho$  y  $\sigma$  de la segunda;  $m$  es una medida de la susceptibilidad de la reacción, a los efectos del disolvente. Las velocidades de solvolisis han sido correlacionadas con gran precisión por dicha ecuación; falla, sin embargo, casi siempre, la correlación de estas velocidades con una función de la constante dieléctrica y se deduce que los valores de  $Y$  son una medida de la polaridad del disolvente.

A fines del pasado siglo se descubrió que un disolvente origina con frecuencia un cambio en la posición, intensidad y forma de las bandas de absorción espectral. La absorción atribuida al ion piridinio en el complejo yoduro de 1-alcoholpiridinio, se desplaza hacia longitudes de onda mayores, cuanto menos polar es el disolvente. La posición de la banda de absorción del ion piridinio del yoduro de 1-metil-4-carbometoxipiridinio, es marcadamente sensitiva a la naturaleza del disolvente, variando el máximo de modo paralelo al poder ionizante de los disolventes estudiados. Kosower F. M. (1958), estudió la utilización de estas observaciones para establecer una escala espectroscópica de la polaridad de los disolventes al medir la energía de transferencia de carga y designó por  $Z$  al parámetro de dicha polaridad. La relación  $\log k_s / k_E = S R$ , siendo  $k_s$  el coeficiente de velocidad de reacción, la constante de equilibrio o la función del desplazamiento espectral en

un disolvente dado a 25° C;  $k_E$  representa el parámetro correspondiente en el etanol puro. S es una constante dependiente del disolvente elegido y toma el valor origen de escala 0,00 para el etanol. R es una medida de la sensibilidad de aquella propiedad elegida, entre las tres mencionadas, al cambio de disolvente. Los valores de Z y S se correlacionan muy bien con gran cantidad de datos experimentales (ya 158 de S y 78 de R). Del mismo modo que con todos los otros parámetros de disolventes deducidos empíricamente, las ecuaciones fallan, cuando existen interacciones específicas entre el disolvente y las especies reaccionantes, que difieren de aquellas mismas en el sistema tomado como referencia.

En 1963, D'Inroth K. (Ann. d. Chem. 661, 1, 1968), estableció una escala de disolventes que agrupa un mayor número que cualquier otra clasificación, al determinar la energía molar de transición  $E_T$  para la banda solvatocromática en el espectro de una combinación piridinio-N-fenolbetaina, en una diversidad de solventes, cuyo rango de valores es la más amplia conocida, con longitudes de onda de 810 nm en éter difenilo y 453 nm en agua; una banda en la zona visible que permite una apreciación inmediata de la polaridad de un disolvente, por ejemplo, en metanol dicho compuesto es rojo, mientras que en acetona menos polar, aparece verde. Los 62 valores estudiados de  $E_T$  para otros tantos disolventes y también para varias mezclas de disolventes, proporcionan una buena correlación con otros parámetros empíricos de la polaridad de los disolventes. Una selección de estos parámetros (Reichardt C. Z. angew. Chem. Int. Ed. 4, 29, 1965) se reúnen a continuación:

*Parámetros empíricos de la polaridad de disolventes*

Disolvente	$\epsilon$ a 25° C	Y a 25° C	Z (kcal/mol a 25° C)	$E_T$ kcal/mol
H <sub>2</sub> O	78,5	3,493	94,6	63,1
CH <sub>3</sub> OH	32,6	-1,090	83,6	45,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	24,3	-2,033	79,6	51,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	13,6*	...	...	50,8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,27	...	...	34,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2,38	...	...	33,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	12,2	-3,260	71,3	43,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	5,61	...	...	37,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	34,6	...	...	42,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	25,2	...	...	42,0
CCl <sub>4</sub>	2,23	...	...	32,5
n-hexano	1,90	...	...	30,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	48,9*	...	...	45,0
CH <sub>3</sub> COOH	6,19	-1,639	79,2	51,9

\* Valores a 20° C

Otra medida espectroscópica de la polaridad del disolvente, fue introducida por Kagiya T. et al. (Buc. Soc. Chim. Japan 41, 767, 1968) al medir la frecuencia de las bandas vibracionales de  $O - D$  o  $C = O$  del monodeuterometanol o de la acetofenona, respectivamente en diferentes disolventes. Tomando el deuterometanol como patrón, utiliza la frecuencia del desplazamiento como una medida del poder donante de electrones  $\Delta \nu_D$  y del poder aceptador de electrones  $\Delta \nu_A$ , respectivamente con referencia al benceno.

Los coeficientes de velocidad de reacción química, proporcionan mejores correlaciones con los parámetros del disolvente deducidos empíricamente, que con las propiedades físicas de los mismos. En un esfuerzo para mejorar la solución del problema, se ha propuesto la correlación del coeficiente de velocidad de reacción con dos o más parámetros del disolvente, para atender a más de un aspecto de la solvatación. Las ecuaciones del tipo:  $\log k = a + bX + cY + dZ + \dots$  siendo X, Y, Z los parámetros del disolvente y a, b, c y d las constantes elegidas para el mejor ajuste a los resultados experimentales. Estos parámetros del disolvente constituyen un medio útil para estimar el efecto del disolvente sobre la velocidad de la reacción química.

Las reacciones bimoleculares de aniones  $Y^-$  con moléculas  $RX$ , tal como por ejemplo:  $Y^- + RX \rightleftharpoons [Y..R..X]^{\ddagger} \rightarrow YR + X^-$ , reacciones de eliminación y adición, resultan mucho más rápidas en disolventes dipolares apróticos que en los próticos de constante dieléctrica comparable.

Esta simple observación, es de gran importancia práctica. La velocidad de una reacción heterolítica está evidentemente ligada al poder ionizante y al disociante de los disolventes en cuyo seno tiene lugar. En los disolventes dipolares apróticos, los cationes están fuertemente solvatados, al menos tanto como en los disolventes hidroxilados de constante dieléctrica comparable, tales como  $H_2O$  y  $CH_3OH$ . Los aniones quedan poco o nada solvatados y entonces son más reactivos que en los disolventes próticos. Las reacciones orgánicas donde interviene un anión, resultan muy facilitadas por el empleo de los disolventes dipolares apróticos. Así han sido estudiadas gran número de reacciones en DMF o DMS y sus mezclas con solventes inertes.

La naturaleza del disolvente influye sobre la solvatación, de los reactivos de partida, de los productos de la reacción y sobre el estado de transición o compuesto intermedio activado y de este modo sobre la energía de activación de la reacción y entonces sobre su velocidad. Un cambio de disolvente, modifica así principalmente la velocidad de reacción y en general no hace variar la naturaleza de los productos sintetizados. Habrá influencia del disolvente sobre la naturaleza de los productos de reacción, cuando para una reacción dada existan dos mecanismos posibles en competencia. El disolvente que actúa de modo diferente sobre la velocidad de estos dos mecanismos, favorece uno a costa del otro y se puede modificar de este modo la estequiometría de la reacción, por el cambio del disolvente.

Las reacciones químicas que resultan aceleradas por los disolventes dipolares apróticos serán:

— Las sustituciones nucleofílicas bimoleculares  $S_N 2$  en las series aromáticas y alifática, cuando el agente nucleofílico sea un anión.

— Las eliminaciones bimoleculares  $E_2$ , cuando el agente catalizador sea un anión.

— Las sustituciones electrofílicas unimoleculares  $S_N 1$ , donde la reactividad aumentada de los aniones, eleva su poder catalítico. Por el contrario, las sustituciones nucleofílicas  $S_N 1$ , que resultan favorecidas por la característica electrófila del disolvente, son paralizadas por los disolventes dipolares apróticos.

Un ejemplo de sustitución nucleofílica, son las reacciones  $S_N 2$ , cuya aceleración relativa se expresa por las relaciones entre las constantes de reacción  $k_2$  en el disolvente considerado y la misma constante de reacción en el metanol, en los casos siguientes:

Reacción	Disolvente:	DMF	DMSO	TMS	CES
$n-C_4H_9Br + N_3^-$		2800	1300	380	17
$(NO_2)_2C_6H_3I + SCN^-$		53,9	14,6	37,2	—

TMS = Tetrametileno-sulfona (Sulfoleno); CES = Carbonato de glicol etilénico.

En la síntesis de nitrilos:  $RX + CN^- \rightarrow RCN + X^-$ , el ion cianuro reacciona con el yoduro de metilo,  $5 \cdot 10^5$  veces más rápidamente en DMF que en el agua.

El efecto de las fuerzas del enlace o puente de hidrógeno, que es general para las reacciones anión-dipolo  $S_N 2$  y  $S_N Ar$  y también para las reacciones anión-cación  $S_N 2$  y  $S_N Ar$ , es decir, para un gran número y variedad de estados de transición, queda señalado con los valores para la reacción:  $CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$ , al expresar las constantes de velocidad relativas al disolvente metanol como unidad:

Disolvente:	$CH_3OH$	$HCONH_2$	$HCONHCH_3$	$HCON(CH_3)_2$	$CH_3CON(CH_3)_3$
	1	12,5	45,3	$1,2 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^6$

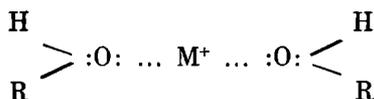
que indican la tremenda influencia de los disolventes apróticos DMF y dimetilacetamida.

Las reacciones de sustitución electrofílicas, que transcurren según un mecanismo monomolecular  $S_N 1$ , es decir, con intervención de un carbanión, es provocada por una base  $B^-$  cuyo crecimiento de reactividad por una menor solvatación, se traduce en la aceleración de la reacción. La base  $B^-$  es, con frecuencia, el anión metilato  $CH_3O^-$  o el ter-butilato. Estos aniones, en los disolventes hidroxilados, se

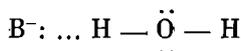
hallan fuertemente ligados a las moléculas del disolvente por enlaces de hidrógeno. La gran reactividad en el medio dipolar aprótico, permite efectuar a la temperatura ambiente, reacciones que precisan de temperaturas más elevadas con otros disolventes.

Las reacciones de eliminación, que proceden según un mecanismo bimolecular  $E_2$ , efectuadas bajo la influencia de nucleófilos fuertes, resultan favorecidas por el empleo de disolventes dipolares apróticos, como por ejemplo, la deshidrohalogenación de los derivados halogenados. Las reacciones de eliminación con intervención de carbaniones, también resultan aceleradas por los disolventes dipolares apróticos. Y como en el caso de las sustituciones electrofílicas, las reacciones de eliminación con intervención de carbaniones, ofrecen una estequiometría influenciada, dado que el carbanión queda libre, al no formar agregados a causa de la solvatación.

Las dos clases especialmente importantes de solvatación, ocurren con las especies deficientes en electrones (principalmente cationes) por coordinación con los pares de electrones del disolvente:



y la solvatación de aniones o átomos ricos en electrones, mediante enlaces o puentes de hidrógeno:



En las reacciones de sustitución, los enlaces hidrógeno tienen una gran importancia por la estabilización de los agentes nucleofílicos. Cuando reacciona un nucleófilo, parte de la energía necesaria para formar el estado de transición tiene que ser consumida para romper dichos enlaces de hidrógeno; por esto, los disolventes que no pueden formar enlaces de hidrógeno con los nucleófilos, deben permitir velocidades de reacción mayores, al disminuir los valores de la energía libre de activación  $\Delta G^\ddagger$ .

Las reacciones que producen iones partiendo de especies neutras, serán aceleradas por los disolventes de gran poder ionizante. Aquellas reacciones en donde los iones iniciales desaparecen para formar moléculas neutras, transcurrirán más lentas, en disolventes ionizantes que en los no polares. Así, por ejemplo:

Mecanismos	Reacciones de sustitución nucleofílica	Efecto de los disolventes de creciente poder ionizante
$S_N 1$	$\text{R} - \text{Cl} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$	Gran aceleración
$S_N 2$	$\text{HO}^- + \text{R} - \text{Cl} \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$	Pequeños efectos
$S_N 2$	$\text{R}_3\text{N} + \text{R}' - \text{Cl} \rightarrow \text{R}_3\text{N}^+\text{R}' + \text{Cl}^-$	Gran aceleración
$S_N 2$	$\text{HO}^- + \text{R}_3\text{S}^+ \rightarrow \text{ROH} + \text{R}_2\text{S}$	Retardo

Las reacciones aceleradas por los disolventes dipolares apróticos, serán posibles las ionizaciones de enlaces C-metal y tendrá lugar la disociación (si la polaridad del disolvente es suficiente) del par de iones formados y favorecerá la creación de iones libres; sólo los aniones quedarán verdaderamente libres y por esto, en forma muy reactiva, pues los cationes quedan solvatados por estos mismos disolventes. Sin embargo, algunos disolventes dipolares apróticos solvatan los aniones, con una energía no despreciable.

El estudio de las reacciones de desplazamiento solvolítico, ha proporcionado a los químicos durante los años últimos muchos conocimientos fundamentales acerca de la estructura y comportamiento de los iones carbonio, así como el papel jugado por el disolvente en la generación y destrucción de dichos iones. El éxito de la teoría del estado de transición en la velocidad absoluta de reacción, conduce con frecuencia al estudio de la estructura de dicho estado de transición y a un número de métodos de cálculo, para estimar los cambios de dicha estructura en una serie de reacciones correlacionadas entre sí y con el postulado de Hammond (1955). El problema es resoluble, si se tiene alguna propiedad medible de un estado de transición a comparar con la misma propiedad en los reactivos y los productos. Habberfield P. A. (Chem. Comm. 194, 1968) mide la entalpía de transferencia del estado de transición, desde un disolvente a otro, lo que permite hallar la estructura del estado de transición. Otro parámetro es la determinación de la variación de la energía libre  $\Delta G$  de transferencia de un estado de transición, desde un disolvente a otro. Para que una reacción ofrezca un efecto de sustitución del disolvente sobre el valor  $\Delta H^\ddagger$ , el grado de semejanza entre el estado de transición y los reactivos (o los productos) deberá ser una función de la similitud entre la entalpía de transferencia desde un disolvente a otro del estado de transición  $\delta H^\ddagger$ , y de la entalpía de transferencia desde un disolvente a otro de los reactivos (o productos),  $\delta \Delta H_s$ , con aplicación a una etapa de la reacción y su estado de transición en los procesos de etapas múltiples. Para las reacciones  $S_N 2$  las variables examinadas han sido: nucleófilos, separación de grupos y sustituciones con donantes de electrones o aceptadores de electrones. Para una comparación entre los dos tipos más comunes de transferencia de carga, en reacciones  $S_N 2$ : nucleófilo negativo + electrófilo neutro y nucleófilo neutro + electrófilo neutro, se eligió un disolvente polar prótico y un disolvente dipolar aprótico, ya que esta combinación proporciona una gran diferencia en las entalpías de activación, para las reacciones  $S_N 2$ .

Las entalpías de transferencia de los reactivos ( $\delta \Delta H_s^r$ ) y de productos ( $\delta \Delta H_s^p$ ) son las diferencias entre los calores de disolución ( $\Delta H_s$ ) de aquellas sustancias en los dos disolventes. La entalpía de transferencia del estado de transición ( $\delta H^\ddagger$ ) se obtiene con la relación:

$$\delta H^\ddagger = \delta \Delta H_s^r + \delta \Delta H_s^p$$

siendo  $\delta \Delta H^\ddagger$ , la diferencia entre las energías de activación de la reacción efectuada en los dos disolventes. La tabla siguiente, contiene los calores de disolución,

determinados en el calorímetro, a la concentración próxima en lo posible o igual a la utilizada para las medidas cinéticas necesarias a la medida del valor de  $\Delta H^\ddagger$ .  
Disolventes: alcohol metílico y dimetilformamida DMF, a 25,0° C.

Compuesto	$\Delta H_s$ (CH <sub>3</sub> OH) kcal/mol	$\Delta H_s$ (DMF)
INa	-7,34	-14,42
CH <sub>3</sub> SCN	-1,14	-0,41
2,4-dinitroanisol	6,16	3,15
4-nitroanisol	5,90	3,79
Cloruro de 4-nitrobenzilpiridinio	4,84	2,52
Bromuro de 4-nitrobenzilpiridinio	7,61	2,18
Bromuro de benzilpiridinio	5,94	1,53
Bromuro de 4-metilbenzilpiridinio	7,00	2,68

La tabla dada a continuación recoge las entalpías de transferencia del metanol a la DMF de reactivos ( $\delta \Delta H_s^r$ ) y productos ( $\delta \Delta H_s^p$ ) y de los estados de transición ( $\delta H^t$ ) para ocho reacciones S<sub>N</sub> 2. Como una medida de la semejanza del estado de transición con los reactivos y con los productos, se ha calculado la relación:  $\delta H^t / (\delta \Delta H_s^p - \delta \Delta H_s^r)$ . El valor numérico de esta relación puede ser positivo o negativo y no aparece una correlación simple, entre su valor numérico y la estructura del estado de transición. Así, por ejemplo, un valor de 0,50, no significa que el estado de transición se halle a mitad de camino entre la estructura de los reactivos y la de los productos. La relación citada, señala cambio en la estructura del estado de transición, como una variación estructural en la reacción; un desplazamiento hacia valores altos en la relación es una indicación de un desplazamiento en la estructura del estado de transición hacia los productos.

*Entalpías de transferencia de reactivos, productos y estados de transición, para reacciones S<sub>N</sub> 2, desde metanol a DMF*

Reacción	$\delta \Delta H_s^r$	$\delta H^t$	$\delta \Delta H_s^p$	$\frac{\delta H_s^p}{\delta \Delta H_s^r}$
SCN <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> I	-4,00	-8,3	-7,38	+2,5
2,4-dinitrofenóxido + CH <sub>3</sub> I	-0,69	-7,1	-8,84	+0,87
4-nitrofenóxido + CH <sub>3</sub> I	3,59	-4,1	-7,94	+0,36
Piridina + 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-0,95	-7,8	-2,32	+5,7
Piridina + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0,03	-5,3	-1,30	+4,0
Piridina + 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0,00	-3,7	-1,21	+3,1
Piridina + 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	1,45	-4,7	-5,43	+1,2
Piridina + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	-0,34	-2,0	-4,41	+0,49

Utilizando los valores dados en la última columna como criterio de estructura del estado de transición se deduce:

1) Al aumentar la basicidad del reactivo nucleofílico, desplaza la estructura del estado de transición hacia la que poseen los reactivos.

2) Al aumentar la basicidad del grupo que se separa, tiende a mover el estado de transición más hacia la estructura de los productos. Estas dos conclusiones han sido pronosticadas por la regla de Swain y Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.* 817, 1962; y las conclusiones 1), 2) y 3) se predicen con las reglas de Harris y Kurz, *J. Amer. Chem. Soc.* 334, 1955.

3) La separación de electrones desde el átomo de carbono sobre el cual tiene lugar la sustitución, desplaza la estructura del estado de transición, hacia la que poseen los productos.

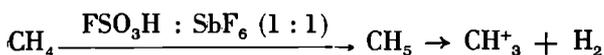
4) Para las reacciones  $S_N 2$ , a igualdad de otros factores, con intervención de un nucleófilo neutro y un electrófilo neutro, el estado de transición se asemeja al de los reactivos, más que a la de los productos, con más intensidad que en el caso de reacciones  $S_N 2$  donde intervengan un nucleófilo negativo y un electrófilo neutro.

La gran disponibilidad de valores  $\Delta H^\ddagger$  en varios disolventes, para muchas reacciones orgánicas, así como la medida fácil de los calores de disolución de reactivos y productos, hace que este método de cálculo e investigación sea muy prometedor para la obtención de una medida experimental de los efectos de estructura y de otras variables sobre la naturaleza del estado de transición.

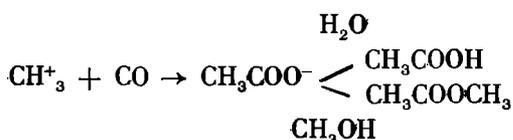
La reactividad de olefinas, acetilenos y aromáticos hacia los agentes electrófilos, está basada en la capacidad donante de electrones  $\pi$  desde los enlaces saturados  $C=C$  y  $C\equiv C$  y los  $\pi$  — aromáticos. Por esto, el análisis de la distribución de la densidad electrónica constituye un medio eficaz para la interpretación de diversos aspectos de los enlaces químicos, las funciones de onda de los orbitales moleculares y de la geometría molecular.

Un ejemplo interesante, lo constituye el estudio de los compuestos de Grignard en diversos disolventes, iniciado con el éter dietílico ya desde su descubrimiento en el año 1900. En los últimos años, ha sido estudiado el equilibrio entre las especies moleculares:  $RMgX$ ,  $R_2Mg$  y  $MgX_2$ . El equilibrio:  $R_2Mg + MgX_2 \rightleftharpoons 2 RMgX$ . La naturaleza de los cambios en este equilibrio, depende de la que posean R, X y el disolvente elegido. Así la composición de los compuestos de Grignard en hidrocarburos, en éter dietílico, tetrahidrofurano y trietilamina (Ashby y Reey, 1966-1969) aunque reproducida en el equilibrio de Schlenk, varía según el valor de la constante de equilibrio del siguiente modo: K es extremadamente pequeña en hidrocarburos, vale casi 4 en tetrahidrofurano y resulta considerable en éter dietílico (480 para  $EtMgBr$ ) y muy considerable en trietilamina, para los cloruros de alcohilmagnesio primarios y también para los bromuros. Se señala así la influencia del disolvente, sobre la posición de un equilibrio químico.

Algunos compuestos neutros, pueden originar en disolución iones carbonio stables. Así el ácido fluorsulfónico  $\text{FSO}_3\text{H}$  es uno de los más fuertes conocidos hasta hasta ahora; muy pocos coácidos son capaces de exaltar su acidez. El  $\text{SbF}_6$ , es un ácido Lewis muy fuerte y actúa como ácido en la disolución del ácido fluorsulfónico, siendo considerada esta mezcla como la más ácida hasta ahora preparada. Puede formar iones alcohol-carbonio al disolver en ella los alcanos, los haluros de alcoholo o los alcoholes. Así el metano a la presión de 25 atm. reacciona en dicho medio ácido:



La presencia del ion  $\text{CH}_3^+$  de elevada reactividad, puede ser demostrada atrapándolo por reacción con óxido de carbono a presión (25 atm.) y efectuando la síntesis del ácido acético o de su éster metílico a  $60^\circ\text{C}$  durante un tiempo de reacción de tres días.



obteniendo un rendimiento de 20-30 % sobre el metano empleado.

Dado que las sales metálicas fundidas, se hallan muy ionizadas, se hace aplicación de las mismas como un medio disolvente para muchas reacciones inorgánicas y orgánicas. Así, por ejemplo, los nitratos fundidos tienen tendencia a disociarse en los iones nitronio y óxido:  $\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{O}^{2-}$ . Se puede aumentar la concentración de  $\text{NO}_2^+$  por la adición de ciertos iones, tal como el  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  que se combinan con el  $\text{O}^{2-}$ :  $\text{NO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_2^+$ . El ion  $\text{NO}_2^+$ , es el agente nitrante de los compuestos aromáticos, sea cuando se realiza con el  $\text{NO}_3\text{H}$  o con una mezcla de nitratos de Li, K y Na (30 : 16 : 54) de p. f. a  $120^\circ\text{C}$ . Haciendo pasar una corriente de  $\text{N}_2$  cargada con vapores de benceno o tolueno, piridina, etc., por dichas sales fundidas a  $250^\circ\text{C}$  se obtienen los correspondientes derivados mononitrados, previa formación de un complejo  $\pi$  entre el reactivo electrofílico y el anillo aromático.

# EFFECTOS SALINOS ANOMALOS DE COMPLEJOS DE NIQUEL II EN LA REACCION PERSULFATO-iodURO

POR

JULIO RODRIGUEZ FERNANDEZ

## INTRODUCCION

El efecto que ejerce la concentración total de una disolución sobre la constante de velocidad de una reacción que tiene lugar en su seno, fue sistematizada primeramente por Brönsted y Bjerrum (1), para reacciones iónicas. La ecuación propuesta, combinada con el cálculo de los coeficientes de actividad según Debye y Hückel (2), conduce a la conocida expresión de Brönsted-Debye confirmada para muchas reacciones, de las que las más características fueron recogidas por Livingston (3).

Un estudio más detallado de algunas de las reacciones que, en disolución diluida, cumplían aparentemente la ecuación de Brönsted-Debye, permitió comprobar a Olson y Simonson (4) que se producían notorias desviaciones y, en particular, que el efecto salino es debido casi exclusivamente a la concentración y naturaleza de los iones de carga opuesta a los reaccionantes. Interpretan este efecto admitiendo la existencia de una asociación iónica y que la acción electrostática de los iones de signo contrario perdura incluso a altas diluciones.

Además de la indicada, en la bibliografía se encuentran diferentes interpretaciones para explicar las anomalías que aparecen al confrontar los resultados experimentales con la ecuación de Brönsted-Debye. En algunos casos se atribuyen a reacciones laterales (5, 6), en otros a una falsa interpretación de los resultados experimentales (7, 8) o a que las disoluciones eran demasiado concentradas para poder aplicar la ley límite de Debye (9, 10, 11, 12, 13). También por la formación de pares iónicos (14, 15, 16).

La teoría de Olson-Simonson, no obstante, es objeto de estudios posteriores que la confirman en algunos casos y la complementan en otros. Citemos el trabajo

de Davies y Williams (17) y particularmente la interpretación teórica de Scatchard (18) cuyos cálculos se basan en la teoría de los electrolitos de Mayer (19) y que justifican la influencia de los iones de carga opuesta sobre el coeficiente de actividad iónica.

Las dos interpretaciones del efecto Olson-Simonson, es decir, asociación iónica o variación en el coeficiente de actividad según Scatchard, aceptada en ambos casos su naturaleza puramente electrostática, al ser confrontadas con los datos obtenidos por otros autores (15, 16, 20, 21, 22, 23) permiten deducir que dicho efecto es mayor cuando los iones reaccionantes son del mismo signo, tienen carga elevada y radio pequeño y se añaden iones de signo contrario. Cuanto más baja es la valencia de los iones añadidos o reaccionantes, mayor es la aproximación a la ecuación de Debye.

Esto justifica que la primera fase de la reacción persulfato-ioduro, que utilizamos en el presente trabajo, haya sido citada con frecuencia en el estudio de efectos salinos. Se trata, en efecto, de una reacción entre iones del mismo signo para los cuales Olson y Simonson postulan que en disoluciones diluidas la velocidad de reacción depende de la naturaleza y concentración de los iones de signo opuesto a los reaccionantes y no de la fuerza iónica total como supone la ecuación de Brønsted-Debye.

Sin embargo, los primeros trabajos relativos a efectos salinos en esta reacción (24, 25, 26, 27, 28, 29) parecieron confirmar la teoría de Brønsted-Debye. No obstante, ya Soper y Williams (7) pusieron en evidencia alguna anomalía. Los resultados de estos experimentos han sido recogidos y ampliados por Meretoja (30).

Trabajos posteriores pusieron de manifiesto, en disoluciones concentradas, efectos salinos específicos (31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38). Indelli y Prue (39) hallaron que estos efectos permanecen aún a altas diluciones, e Indelli y Amis (40) encontraron una relación entre los efectos salinos específicos y la energía de activación. Perlmutter-Hayman y Stein (41) confirman estos resultados en disoluciones diluidas. Howells (42) estudia la influencia del disolvente y posteriormente Indelli, Secco, y Fernández Castañón, (43), estudian el efecto de cationes orgánicos sobre la velocidad de reacción.

Fundamental para nosotros, es el trabajo realizado en este Departamento por Virgili y Fernández Castañón (44), del cual es consecuencia el presente. En él, se llevó a cabo un estudio de la cinética de la primera fase de la reacción, según el procedimiento utilizado por Indelli (39, 40), para precisar efectos salinos de naturaleza no electrostática en disoluciones altamente diluidas. Se utilizaron complejos de cobalto, cromo y níquel y como ligandos en los mismos, amoníaco y moléculas orgánicas de gran volumen. Indiquemos también que en dicho trabajo se encuentra un amplio resumen del aspecto teórico de los efectos salinos.

Los resultados obtenidos son perfectamente interpretables en los casos de los complejos de cobalto y cromo, para los que establecen los correspondientes pa-

rámetros de las ecuaciones cinéticas. En el caso del níquel, concretamente para el catión trietilendiamino níquel (II), se obtuvieron unos efectos sorprendentes y completamente inéditos en el estudio de efectos salinos en la reacción persulfato-ioduro. La constante de velocidad se hace muchísimo mayor que la prevista y aparece un orden distinto de reacción. En dicho trabajo, se apunta la posibilidad de una reacción en cadena, pero ya se indica que para una interpretación correcta es preciso disponer de más datos experimentales.

Objeto de la presente memoria es el estudio de dicho efecto salino aparentemente anómalo, para lo cual se han utilizado, además del indicado, otros complejos de níquel, de acuerdo con lo que se describe en la parte experimental, al objeto de interpretar los resultados obtenidos. Según veremos, al aumentar la concentración del ion complejo añadido, la velocidad de reacción inicialmente se hace mayor, pasa después por un mínimo para incrementar de nuevo a valores superiores a los iniciales. Todas estas peculiaridades han obligado al uso de otras técnicas experimentales a fin de obtener un soporte experimental adecuado a la interpretación propuesta.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Método.*

En el presente trabajo, se sigue el método experimental descrito por Indelli y Prue (39) e Indelli y Amis (40), adoptado anteriormente (44).

En todas las reacciones estudiadas, excepto en el caso del cloruro de níquel en el que se introducen variaciones que después veremos, se utilizan las mismas concentraciones empleadas en los trabajos mencionados, es decir:

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $IK = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $ClH = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $EDTA = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , variando la concentración de sal añadida. Todas las concentraciones se expresan siempre como molaridades salvo indicación en contra. La temperatura en todas las determinaciones fue de  $25^\circ \text{C}$ .

Las sales añadidas fueron:

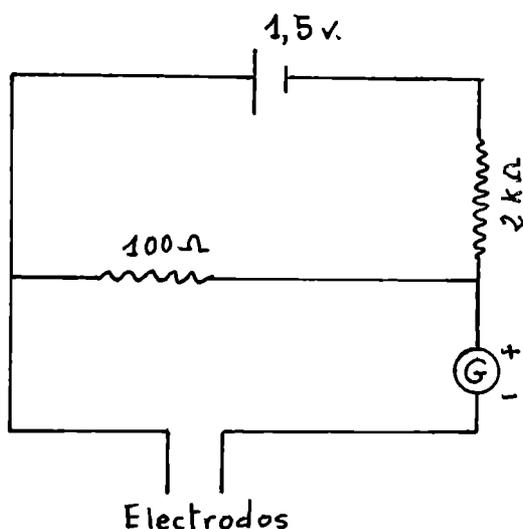
- 1.º  $[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$
- 2.º  $[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$
- 3.º  $[Ni(C_2H_8N_2)_2]Cl_2$
- 4.º  $[Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3$
- 5.º  $Cl_2Ni \cdot 6H_2O$

El primer complejo fue utilizado para corroborar los resultados obtenidos en el trabajo de Virgili y Fernández Castañón (44). Los dos siguientes lo fueron para comparar los efectos atendiendo en el segundo a un mayor tamaño de los ligandos y en el tercero a un número menor.

El cloruro de níquel se utiliza para observar el comportamiento del ion níquel sin la presencia de ligandos orgánicos y finalmente el complejo de cobalto para rastrear en intervalos menores de concentración y comprobar si también aparecía en este caso el mínimo encontrado para los complejos de níquel, aunque la carga del catión sea tres en vez de dos como en los de níquel.

Se ha utilizado un termostato de 100 l, montado en el mismo laboratorio, regulado mediante un relé electrónico y que permite mantener la temperatura dentro de una variación  $\pm 0,02^\circ \text{C}$ . Va provisto de un termómetro dividido en medias décimas, pero la constancia de temperaturas se determina mediante otro termómetro Beckman sumergido igualmente en el termostato.

La reacción se sigue mediante un circuito cuyos detalles están representados en la figura adjunta:



Consta de dos electrodos de hilo de platino de un centímetro introducidos en la vasija de reacción.

Un galvanómetro de espejo permite medir por desplazamientos de su señal luminosa la aparición de yodo.

La disolución de tiosulfato se va adicionando mediante una jeringa micrométrica "Aglá", provista de un capilar que se sumerge en la disolución. El volumen total de la microjeringa es de 0,5 ml, dividido en 50 partes y va provista de un nonius dividido a su vez en otras 50 partes. Cada vuelta completa de la cabeza desplaza una división, es decir, 0,01 ml.

Para medir los tiempos se utilizó un cronómetro Omega de dos agujas, una de las cuales se para a voluntad con objeto de medir los intervalos de tiempo, mientras la otra continúa moviéndose, permitiendo así la medida continua de los tiempos.

Para todas las determinaciones se usa un volumen total de 200 cm<sup>3</sup>. Las concentraciones constantes son las previamente citadas y las de la sal variaron desde 0,1 · 10<sup>-4</sup>, hasta 2 · 10<sup>-4</sup>, exceptuando los casos de Cl<sub>2</sub>Ni · 6H<sub>2</sub>O y [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>, que fueron seguidos hasta mayores valores de concentración.

En los casos en que el intervalo transcurrido para la aparición de iodo, fue superior a los dos minutos, repetimos la experiencia añadiendo cada vez dos divisiones de la microjeringa, es decir, 0,02 cm<sup>3</sup> en vez de 0,01 cm<sup>3</sup> que usamos habitualmente. La concentración de la disolución de tiosulfato sódico es siempre 0,1 M.

Como matraz de reacción se emplea un frasco de color topacio con objeto de eliminar cualquier efecto catalítico producido por la luz.

El procedimiento seguido consiste en introducir primeramente en el matraz de reacción 1 cm<sup>3</sup> de ClH 0,1 M, 1 cm<sup>3</sup> de EDTA 10<sup>-3</sup> M, 50 cm<sup>3</sup> de IK 0,01 M y la cantidad correspondiente de complejo, completando con agua desionizada hasta un volumen de 175 cm<sup>3</sup>. El frasco de reacción se coloca entonces en el termostato introduciendo los electrodos y un agitador, movido por un motor sincrónico que mantiene constante la velocidad de agitación. Si la velocidad de agitación no es constante, se encuentra gran dificultad para apreciar el momento en que aparece el iodo ya que se producen movimientos irregulares en la señal luminosa del galvanómetro. Se agita de 20 a 30 minutos para conseguir la homogeneidad de la disolución y para que se termostatice a 25° C.

Después de este tiempo se añaden 25 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,01 M de persulfato potásico, previamente termostatizada. Una vez añadidos 12,5 cm<sup>3</sup> de dicha disolución se pone en marcha el cronómetro.

Al caer las primeras gotas de persulfato, la señal luminosa del galvanómetro sufre una desviación, que varía según la concentración del complejo utilizado. Después rápidamente retorna a su posición inicial excepto en los casos en que la concentración de complejo es grande y que queda un tanto desplazada. Esta desviación no debe influir en los resultados de la cinética, puesto que no es una medida cuantitativa la que se realiza, pues sólo interesa el desplazamiento de la señal luminosa en su iniciación que es lo que nos indica la aparición del iodo. Inmediatamente añadimos la primera división de microjeringa.

Al cabo de un cierto tiempo se produce una caída en la señal luminosa en el mismo sentido en que antes había tenido lugar la desviación. Esta caída puede ser más o menos rápida según la sal empleada, pero en todos los casos es perfectamente apreciable. Comienza así a desplazarse la señal luminosa del galvanómetro, que previamente había sufrido una muy ligera desviación en sentido contrario y este es el momento en que anotamos el tiempo.

Añadimos acto seguido la segunda división de la microjeringa que contiene el tiosulfato 0,1 M y ponemos de nuevo en movimiento la aguja del cronómetro que se había detenido para anotar el tiempo. Al cabo de otro intervalo de tiempo

vuelven a repetirse estas operaciones. Así determinamos diez puntos experimentales que equivalen aproximadamente a seguir la reacción hasta un 0,4 %.

En trabajos anteriores al nuestro (40) se ha encontrado que el error que se comete al añadir el tiosulfato justamente al aparecer el yodo en lugar de esperar que todo él se hubiera formado ya para evitar una posible reacción entre el tiosulfato y el persulfato, no llega al 4 %, por lo que optamos por añadir el tiosulfato al comenzar su aparición para evitar que la señal luminosa desapareciese de la escala del galvanómetro y se produjera la caída segundos antes de que comenzara a aparecer yodo, con lo cual no se estabilizaría la señal ni se podría apreciar la desviación con la debida exactitud, especialmente en aquellas reacciones que se verifican de forma rápida.

En todos los casos se añade EDTA para evitar la presencia de cationes que podrían interferir en la reacción. Se ha comprobado (40) que a la concentración empleada, esta adición no afecta a la velocidad de reacción y solamente a concentraciones más de diez veces mayores se observa una aceleración de la velocidad. Cuando la sal añadida ha sido de cloruro de níquel, se ha operado primero en presencia de EDTA, repitiendo después todas las determinaciones en ausencia del mismo, con objeto de comprobar si el complejo formado entre ambos tenía alguna influencia en la cinética de la reacción.

El persulfato potásico, el yoduro potásico y el tiosulfato sódico son productos Merck, reactivos para análisis. El agua utilizada tanto para las determinaciones, así como para la limpieza del material era desionizada. Las disoluciones de persulfato potásico se preparan periódicamente, conservándose siempre a baja temperatura. Aunque en estas condiciones la concentración permanece prácticamente constante, se comprobó frecuentemente mediante adición de un exceso de yoduro potásico y valoración del yodo formado con una disolución de tiosulfato, que a su vez se contrasta con otra de iodato potásico de factor conocido.

Los complejos se prepararon a partir de sales de sus metales y en el caso de los de níquel se partió de  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de la Unión Química Belge, S. A., calidad de reactivo.

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .—Se obtuvo a partir de  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , por tratamiento con  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  (70 %), según el procedimiento descrito en Inorganic Synthesis (45).

$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .—Se obtuvo a partir de  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  por tratamiento con  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$  (90 %), según el procedimiento descrito en Inorganic-Synthesis (45).

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ .—Se obtuvo a partir de  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  por tratamiento con  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , según procedimiento descrito en Inorganic-Synthesis (46).

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ .—Se obtiene según el método de Grossman y Schuck por oxidación de una mezcla de cloruro de cobalto (II) y etilendiamina (47).

Para la determinación de conductividades específicas hemos utilizado un puente de conductividad Pye, capaz de medir desde 0,1 micromho, hasta 10 mhos. Este campo está cubierto por cuatro escalas que van desde 0,1 micromho-10 micromhos; 10 micromhos-1.000 micromhos; 1.000 micromhos-0.1 mho y 0.1 mho-10 mhos.

Hemos determinado las conductividades de cada una de las sustancias que utilizamos en la reacción utilizando siempre un volumen de 200 cm<sup>3</sup>. Los valores obtenidos experimentalmente fueron corregidos mediante la determinación de la correspondiente constante de la célula empleada y cuando fue necesario, de la conductividad del agua.

Los valores que figuran en los cuadros correspondientes fueron todos ellos obtenidos experimentalmente y se comprobó su concordancia con los obtenidos previamente y tabulados en la bibliografía (48).

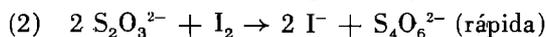
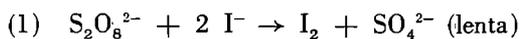
Para la determinación de p<sup>H</sup> utilizamos un aparato Beckman, tipo investigación, realizando mediciones antes o después de añadir el persulfato potásico según se haya considerado más interesante en cada caso.

Ante la posibilidad de que algunos de los resultados consultados en la bibliografía no fueran válidos para nuestro intervalo de concentraciones, también se ha determinado la cinética persulfato-ioduro en presencia de etilendiamina y propilendiamina.

En la técnica seguida por nosotros encontramos, que en los casos en que el p<sup>H</sup> estaba comprendido entre 5 y 7, la oscilación de la señal del galvanómetro se aprecia con mayor claridad. También en algunos casos tuvimos que variar el shunt del aparato, para que la señal entrara en escala.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para cada cinética se tabulan las concentraciones empleadas, los puntos experimentales, es decir, aquellos en que se mide el tiempo y la constante de velocidad obtenida. Para el cálculo de esta última debe tenerse en cuenta que las reacciones que tienen lugar son:



Como la segunda se verifica en tanto haya tiosulfato presente, al regenerarse el ion ioduro, su concentración permanece constante y la reacción es de aparente primer orden. Se calcula gráficamente la pseudo constante k' y de ésta la verdadera k. Para ello se representa log a/a-x frente al tiempo, siendo a la concentración inicial de persulfato consumido en cada intervalo y que siempre es la

mitad del tiosulfato añadido. Para las cinéticas en que se añade una división de microjeringa  $x = 0,5 \cdot 10^{-6}$ .

La fórmula general de la constante para una reacción de primer orden es:  $\ln a/a - x = k' \cdot t$  que aplicada a nuestro caso se transforma en:

$$k = 2,303 \cdot m / IK \quad \text{siendo } m = \frac{\log a/a - x}{t}$$

Todas las cinéticas se repitieron obteniéndose resultados concordantes.

En las gráficas obtenidas para el cálculo de la constante y que se reproducen a continuación de las cinéticas, puede observarse que apenas hay desviaciones de la recta de los puntos experimentales. Sin embargo, en el caso de los complejos de níquel en que aparecen mínimos relativos, en las proximidades del mínimo y a partir de él, se observan desviaciones tendentes hacia valores menores de la constante de velocidad.

En estos casos se han tenido en cuenta solamente los cinco primeros puntos para trazar la recta correspondiente.

Los valores de la constante de velocidad, así como los de su logaritmo, se representan gráficamente frente a la concentración de sal añadida.

A continuación aparecen los resultados cinéticos y las gráficas correspondientes a todas las series realizadas.

#### *Cinética sin adición de sales*

$$\begin{aligned} S_2O_8K_2 &= 1,25 \cdot 10^{-3} \\ IK &= 2,5 \cdot 10^{-3} \\ ClH &= 5 \cdot 10^{-4} \\ EDTA &= 5 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

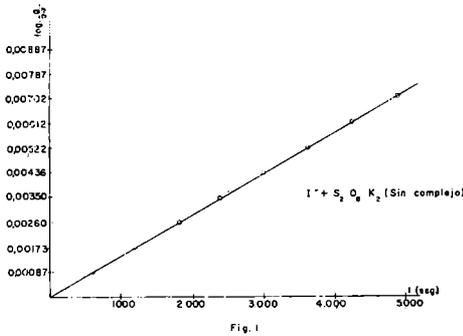
$$\begin{aligned} T^a &= 25^\circ C \\ \mu &= 6,765 \cdot 10^{-3} \\ \sqrt{\mu} &= 8,233 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	624
2	1.120
3	1.828
4	2.431
5	3.043
6	3.662
7	4.283
8	4.921
9	5.510
10	6.080

$$k = 1,314 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

El valor de k está de acuerdo con los obtenidos anteriormente utilizando la misma técnica.



### I. Cinéticas con adición de $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La serie de nueve experimentos que van a continuación, están proyectados para observar el efecto de la adición del complejo a distintas concentraciones.

#### Cinética I-1.

$$\begin{aligned} \text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 &= 1,25 \cdot 10^{-3} \\ \text{IK} &= 2,5 \cdot 10^{-3} \\ \text{ClH} &= 5 \cdot 10^{-4} \\ \text{EDTA} &= 5 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T^a &= 25^\circ \text{C} \\ \mu &= 6,825 \cdot 10^{-3} \\ \sqrt{\mu} &= 8,260 \cdot 10^{-2} \\ [\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= 0,2 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	342
2	612
3	892
4	1.145
5	1.441
6	1.707
7	1.985
8	2.269
9	2.549
10	2.823

$$k = 2,819 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética I-2.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,885 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,296 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 0,4 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	338
2	615
3	890
4	1.175
5	1.454
6	1.731
7	2.009
8	2.279
9	2.561
10	2.865

$$k = 2,795 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

Cinética I-3.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,005 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,37 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 0,8 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	481
2	956
3	1.437
4	1.935
5	2.415
6	2.896
7	3.374
8	3.854
9	4.334
10	4.812

$$k = 1,667 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

Cinética I-4.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

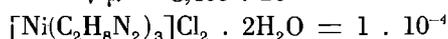
$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,065 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,405 \cdot 10^{-2}$$



\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	626
2	1.190
3	1.757
4	2.347
5	2.946
6	3.542
7	4.141
8	4.786
9	5.428
10	6.064

$$k = 1,353 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

Cinética I-5.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

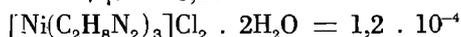
$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,125 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,444 \cdot 10^{-2}$$



\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	395
2	765
3	1.089
4	1.468
5	1.857
6	2.330
7	2.806
8	3.318
9	3.883
10	4.514

$$k = 2,186 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

*Cinética I-6.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,185 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,476 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	238
2	412
3	596
4	798
5	1.015
6	1.263
7	1.537
8	1.835
9	2.228
10	2.618

$$k = 4,04 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

*Cinética I-7.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,245 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,511 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	118
2	216
3	319
4	440
5	570
6	708
7	870
8	1.044
9	1.243
10	1.480

$$k = 7,303 \cdot 10^{-3} l \cdot mol^{-1} seg^{-1}$$

*Cinética I-8.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,095 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,423 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	534
2	991
3	1.466
4	1.972
5	2.506
6	3.053
7	3.631
8	4.200
9	4.805
10	5.427

$$k = 1,634 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética I-9.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,795 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,243 \cdot 10^{-2}$$

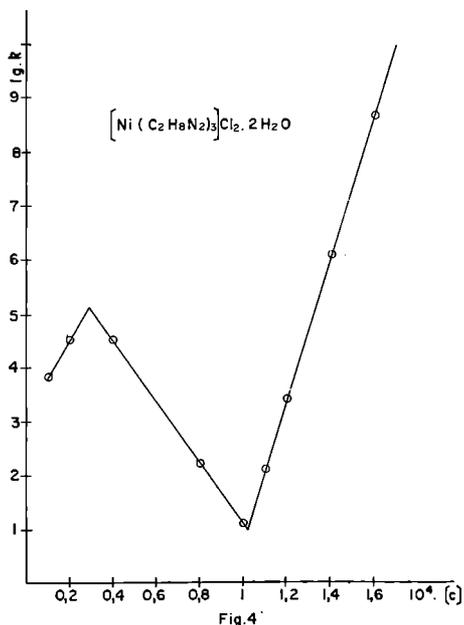
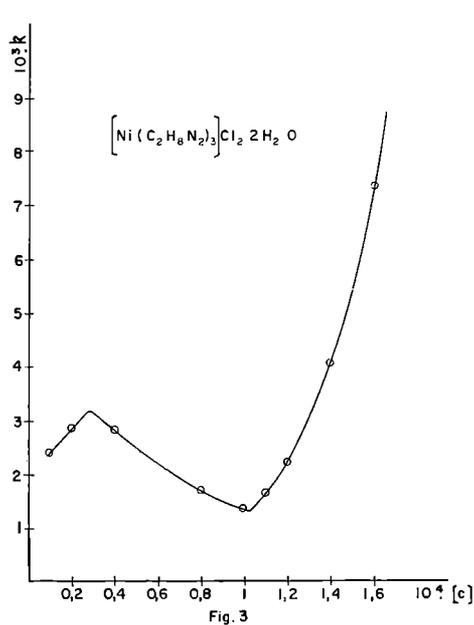
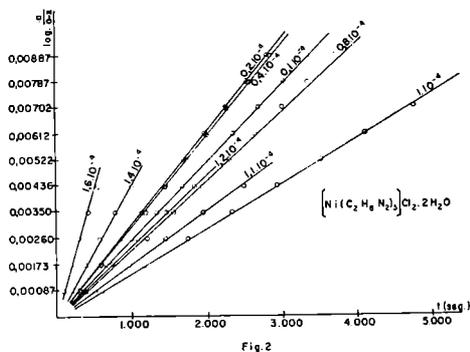
$$[Ni(C_2H_8N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 0,1 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	401
2	685
3	1.017
4	1.348
5	1.695
6	2.030
7	2.368
8	2.705
9	3.041
10	3.378

$$k = 2,370 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

A continuación se representan gráficamente (figuras 2, 3 y 4) los valores obtenidos de acuerdo con lo indicado anteriormente.



## II.—Cinéticas con adición de $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Paralela a la serie anterior, empleamos ahora un complejo de mayor volumen iónico al sustituir el ligando etilendimino por el propilendiamino.

*Cinética II-1.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$CIH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,825 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,26 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	355
2	711
3	1.060
4	1.404
5	1.750
6	2.089
7	2.429
8	2.774
9	3.114
10	3.457

$$k = 2,316 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-2.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$CIH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,885 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,296 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 0,4 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	308
2	644
3	976
4	1.315
5	1.632
6	1.958
7	2.288
8	2.618
9	2.944
10	3.273

$$k = 2,463 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-3.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

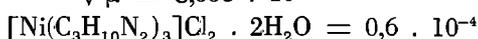
$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,945 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,335 \cdot 10^{-2}$$



\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	320
2	625
3	926
4	1.227
5	1.526
6	1.830
7	2.128
8	2.430
9	2.729
10	—

$$k = 2,625 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-4*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

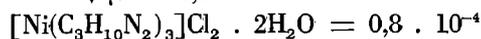
$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,005 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,37 \cdot 10^{-2}$$



\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	336
2	610
3	885
4	1.157
5	1.428
6	1.702
7	1.970
8	2.242
9	2.518
10	2.786

$$k = 2,833 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-5.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,035 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,389 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 0,9 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	424
2	834
3	1.268
4	1.717
5	2.175
6	2.659
7	3.154
8	3.660
9	4.176
10	4.706

$$k = 1,892 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-6*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,065 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,405 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 1 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	520
2	1.025
3	1.594
4	2.160
5	2.742
6	3.322
7	3.894
8	4.477
9	5.064
10	5.644

$$k = 1,477 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-7.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,125 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,441 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	240
2	463
3	688
4	943
5	1.211
6	1.499
7	1.812
8	2.148
9	—
10	—

$$k = 3,447 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética II-8*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,185 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,476 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ni(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

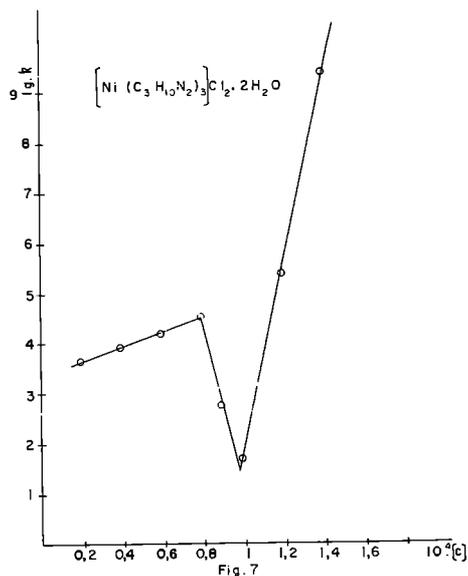
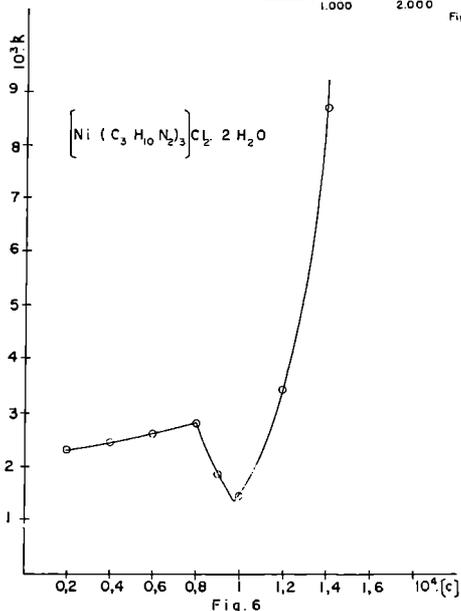
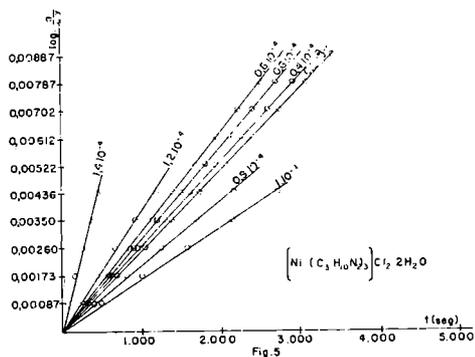
\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	96
2	181
3	275
4	372
5	476
6	586
7	705
8	830
9	964
10	1.113

$$k = 8,722 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$



### III.—Cinéticas con adición de $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ .

En esta serie el volumen iónico del catión complejo es menor que las I y II a causa de tener sólo dos ligandos.

#### Cinética III-1.

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\mu = 6,825 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,26 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	308
2	620
3	939
4	1.226
5	1.550
6	1.889
7	2.206
8	2.555
9	2.852
10	3.196

$k = 2,565 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-2.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 6,885 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,296 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 0,4 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	280
2	550
3	800
4	1.061
5	1.351
6	1.609
7	1.869
8	2.139
9	—
10	—

$k = 2,975 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-3.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,005 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,37 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 0,8 \cdot 10^{-4}$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	200
2	388
3	581
4	777
5	974
6	1.167
7	1.365
8	1.566
9	1.766
10	1.959

$k = 4,124 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-4.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,065 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,405 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 1 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	166
2	336
3	500
4	661
5	828
6	996
7	1.150
8	1.325
9	1.464
10	1.654

$k = 4,856 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-5.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,125 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,441 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 1,2 \cdot 10^{-4}$

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	134
2	267
3	404
4	542
5	685
6	817
7	954
8	1.098
9	1.240
10	1.367

$k = 5,913 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-6.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,155 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,458 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	180
2	341
3	520
4	707
5	884
6	1.057
7	1.232
8	1.406
9	1.580
10	1.754

$k = 4,579 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-7.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,185 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,476 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 = 1,4 \cdot 10^{-4}$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	412
2	789
3	1.169
4	1.550
5	1.940
6	2.318
7	2.700
8	3.074
9	—
10	—

$k = 2,072 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-8.*

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,215 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,496 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$[Ni(C_2H_8N_2)_2]Cl_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	484
2	914
3	1.350
4	1.790
5	2.245
6	2.685
7	3.174
8	3.614
9	—
10	—

$k = 1,787 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-9.*

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,245 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,511 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$[Ni(C_2H_8N_2)_2]Cl_2 = 1,6 \cdot 10^{-4}$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	400
2	791
3	1.195
4	1.620
5	2.054
6	2.512
7	2.976
8	3.468
9	3.974
10	4.493

$k = 2,004 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética III-10.*

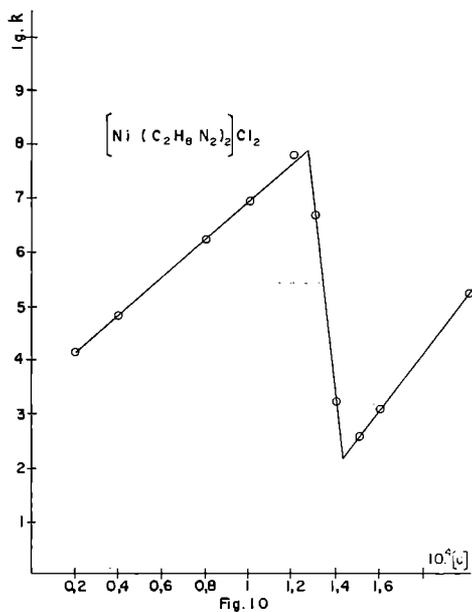
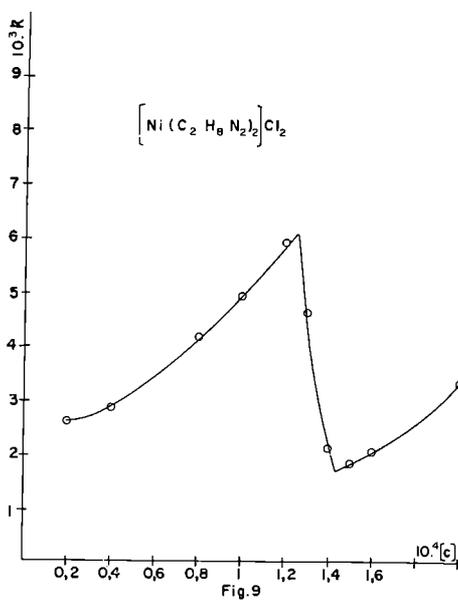
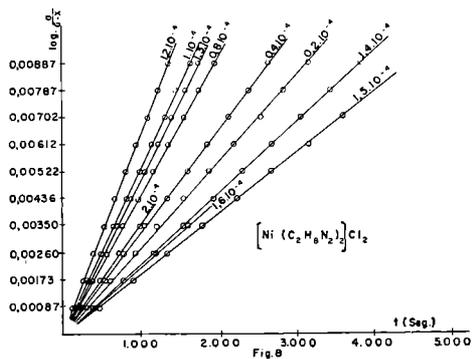
$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,365 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,581 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$[Ni(C_2H_8N_2)_2]Cl_2 = 2 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	245
2	480
3	725
4	1.006
5	1.279
6	1.595
7	1.915
8	2.267
9	2.651
10	3.069

$k = 3,276 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

En las figuras 8, 9 y 10, se ven las correspondientes representaciones gráficas. Lo mismo en esta serie que en la anterior se repite el mismo fenómeno en la variación de los valores de  $k$  frente a la concentración, es decir, crecimiento inicial, disminución hasta un mínimo y nuevo incremento.



#### IV.—Cinéticas con adición de $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con EDTA.

En esta serie se estudian los efectos producidos por el incremento de la concentración del ion-níquel sin ligandos orgánicos.

##### Cinética IV-1

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\mu = 6,825 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,26 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	—
2	774
3	1.129
4	1.487
5	1.837
6	2.195
7	2.540
8	2.892
9	3.241
10	3.593

$k = 2,186 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

### Cinética IV-2

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 6,885 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,296 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,4 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	383
2	738
3	1.092
4	1.441
5	1.789
6	2.138
7	2.490
8	2.838
9	—
10	—

$k = 2,215 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

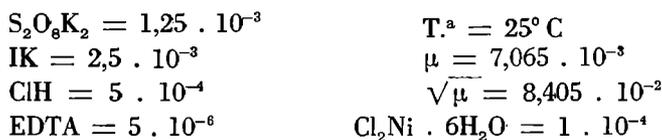
### Cinética IV-3

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,005 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,37 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,8 \cdot 10^{-4}$

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	331
2	656
3	974
4	1.293
5	1.612
6	1.930
7	2.248
8	2.566
9	—
10	—

$k = 2,477 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-4*

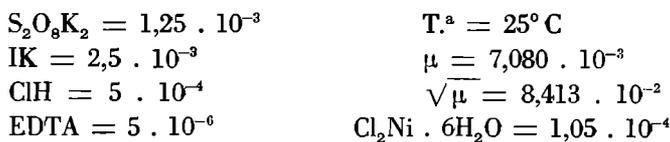


\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	331
2	647
3	962
4	1.277
5	1.588
6	1.900
7	2.210
8	2.522
9	2.835
10	3.145

$k = 2,520 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

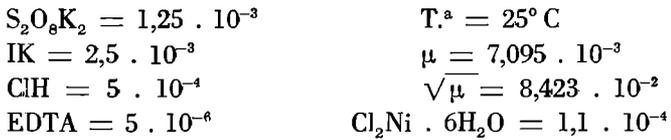
*Cinética IV-5*



<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	318
2	631
3	942
4	1.252
5	1.562
6	1.873
7	2.184
8	2.495
9	—
10	—

$k = 2,572 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-6.*

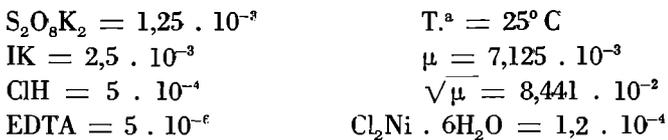


\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	420
2	780
3	1.142
4	1.504
5	1.862
6	2.216
7	2.570
8	2.927
9	3.283
10	—

$k = 2,153 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

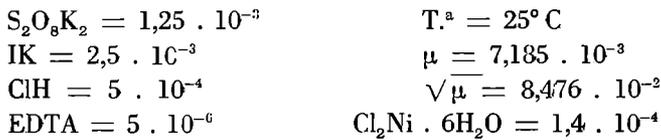
*Cinética IV-7.*



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	366
2	748
3	1.089
4	1.429
5	1.773
6	2.120
7	2.464
8	2.809
9	3.155
10	3.497

$k = 2,251 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-8.*

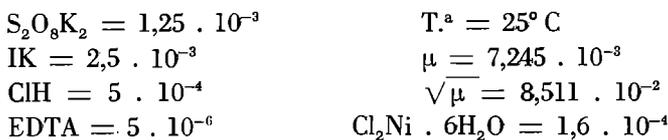


\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	364
2	678
3	995
4	1.306
5	1.623
6	1.939
7	2.251
8	2.566
9	—
10	—

$k = 2,459 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-9.*



<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	315
2	614
3	914
4	1.214
5	1.514
6	1.814
7	2.114
8	2.415
9	2.715
10	3.015

$k = 2,643 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-10*

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,275 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,53 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,7 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	296
2	597
3	905
4	1.192
5	1.492
6	1.792
7	2.089
8	2.383
9	—
10	—

$k = 2,690 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-11.*

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,365 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,581 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 2 \cdot 10^{-4}$

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	350
2	675
3	998
4	1.315
5	1.636
6	1.960
7	2.286
8	2.610
9	—
10	—

$k = 2,451 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-12.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,425 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,617 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,2 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	312
2	612
3	924
4	1.236
5	1.542
6	1.855
7	2.167
8	2.478
9	—
10	—

$k = 2,602 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-13.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,485 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,651 \cdot 10^{-2}$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,4 \cdot 10^{-4}$

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	307
2	606
3	904
4	1.201
5	1.499
6	1.797
7	2.092
8	2.393
9	—
10	—

$k = 2,674 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-14.*

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,605 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,722 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 2,8 \cdot 10^{-4}$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	308
2	612
3	918
4	1.222
5	1.526
6	1.828
7	2.128
8	2.430
9	—
10	—

$k = 2,628 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética IV-15.*

$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T.^a = 25^\circ \text{ C}$
$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\mu = 7,665 \cdot 10^{-3}$
$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} = 8,756 \cdot 10^{-2}$
$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$	$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 3 \cdot 10^{-4}$

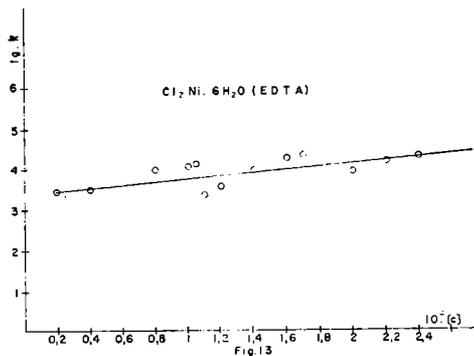
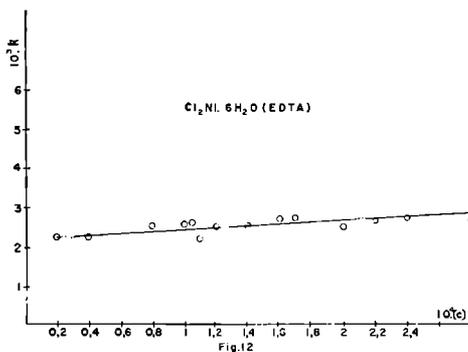
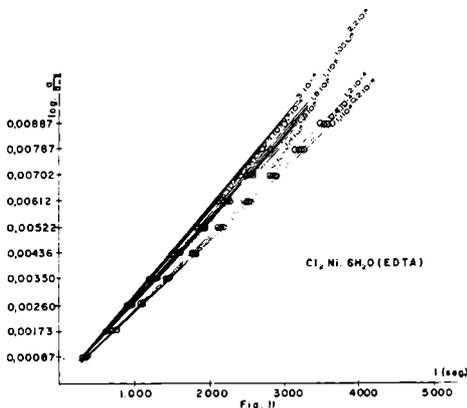
Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	276
2	575
3	877
4	1.173
5	1.470
6	1.767
7	2.065
8	2.363

$$k = 2,739 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Las representaciones gráficas de los quince experimentos de esta serie corresponden a las figuras 11, 12 y 13. Como puede comprobarse, los valores de k ya no presentan mínimo alguno como ocurría en las otras series anteriores.



V.—Cinéticas con adición de  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sin EDTA.

Prácticamente, equivale esta serie a una repetición de la anterior pero sin la adición de EDTA con objeto de estudiar cualquier posible interferencia producida por tal substancia.

Cinética V-1.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,81 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,25 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	365
2	712
3	1.061
4	1.402
5	1.751
6	2.098
7	2.435
8	2.782

$$k = 2,265 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-2.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 6,87 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,289 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 0,4 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	325
2	646
3	972
4	1.293
5	1.616
6	1.933
7	2.249
8	2.571

$$k = 2,477 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-3.

$$\begin{aligned}S_2O_8K_2 &= 1,25 \cdot 10^{-3} \\IK &= 2,5 \cdot 10^{-3} \\ClH &= 5 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T.^a &= 25^\circ C \\ \mu &= 6,99 \cdot 10^{-3} \\ \sqrt{\mu} &= 8,361 \cdot 10^{-2} \\ Cl_2Ni \cdot 6H_2O &= 0,8 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	314
2	631
3	945
4	1.262
5	1.580
6	1.895
7	2.208
8	2.525

$$k = 2,546 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-4

$$\begin{aligned}S_2O_8K_2 &= 1,25 \cdot 10^{-3} \\IK &= 2,5 \cdot 10^{-3} \\ClH &= 5 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T.^a &= 25^\circ C \\ \mu &= 7,050 \cdot 10^{-3} \\ \sqrt{\mu} &= 8,395 \cdot 10^{-2} \\ Cl_2Ni \cdot 6H_2O &= 1 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	301
2	609
3	916
4	1.221
5	1.528
6	1.836
7	2.142
8	2.448

$$k = 2,632 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética V-5.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,080 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,414 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	348
2	694
3	1.034
4	1.376
5	1.720
6	2.065
7	2.409
8	2.753

$$k = 2,327 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética V-6.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,110 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,432 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	325
2	656
3	982
4	1.312
5	1.636
6	1.970
7	2.296
8	2.624

$$k = 2,451 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética V-7.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,170 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,468 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	—
2	512
3	797
4	1.085
5	1.370
6	1.653
7	1.937
8	2.221
9	2.505

$$k = 2,956 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética V-8.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,200 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,485 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	307
2	623
3	941
4	1.254
5	1.568
6	1.890
7	2.210
8	2.532

$$k = 2,556 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-9.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$CIH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,230 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,504 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	299
2	631
3	960
4	1.296
5	1.627
6	1.958
7	2.289
8	2.620

$$k = 2,481 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-10.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$CIH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,290 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,539 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2Ni \cdot 6H_2O = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	344
2	684
3	1.025
4	1.364
5	1.708
6	2.052
7	2.396
8	2.740

$$k = 2,346 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-11.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

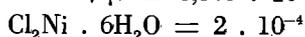
$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,350 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,573 \cdot 10^{-2}$$



\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	340
2	677
3	1.013
4	1.347
5	1.681
6	2.018
7	2.352
8	2.687

$$k = 2,381 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética V-12.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

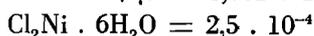
$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,500 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,661 \cdot 10^{-2}$$

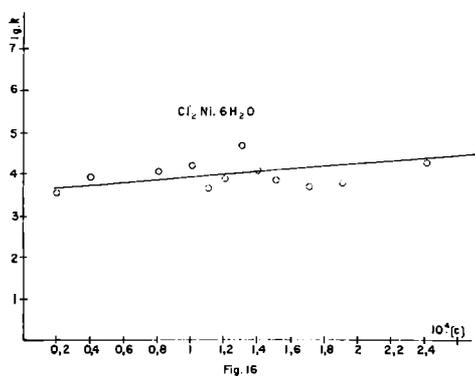
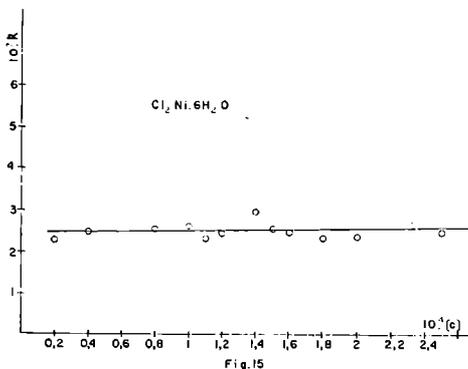
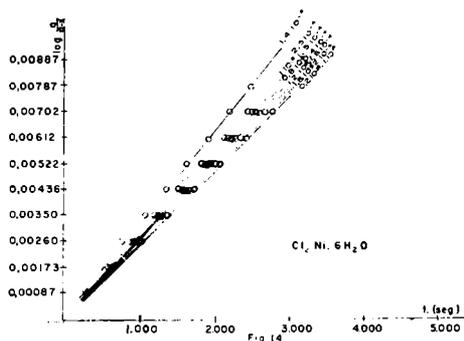


\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	297
2	600
3	905
4	1.206
5	1.504
6	1.805
7	2.106
8	2.407

$$k = 2,671 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

En las figuras 14, 15 y 16, están las gráficas correspondientes. La supresión del EDTA prácticamente no varía el valor de k. Como es lógico no se produce la presencia de mínimo alguno.



## VI.—Cinéticas con adición de $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3$ .

Esta serie está proyectada fundamentalmente para ampliar la gama de concentraciones usada anteriormente (44) al objeto de comprobar si en el caso de esta adición se produce o no alguna variación en el valor de  $k$  que permita suponer que también exista aquí mínimo más o menos desplazado.

### Cinética VI-1.

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\mu = 7,365 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,581 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3 = 1 \cdot 10^{-4}$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	296
2	601
3	908
4	1.220
5	1.528
6	1.838
7	2.149
8	2.460

$$k = 2,643 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VI-2.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,485 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,651 \cdot 10^{-2}$$

$$[Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3 = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	252
2	535
3	817
4	1.104
5	1.388
6	1.676
7	1.962
8	2.249

$$k = 2,941 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VI-3.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$\mu = 7,605 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 8,722 \cdot 10^{-2}$$

$$[Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3 = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	254
2	512
3	784
4	1.047
5	1.316
6	1.586
7	1.854
8	2.122

$$k = 3,071 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VI-4.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{ C}$$

$$\mu = 18,765 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 13,86 \cdot 10^{-2}$$

$$[Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3 = 20 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	—
2	90
3	137
4	183
5	231
6	277
7	325
8	372
9	421
10	468

$$k = 17,42 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VI-5.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{ C}$$

$$\mu = 21,765 \cdot 10^{-3}$$

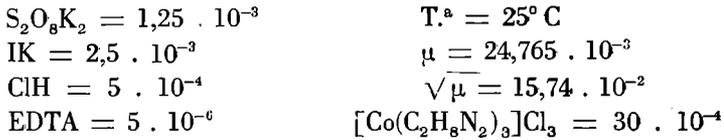
$$\sqrt{\mu} = 14,75 \cdot 10^{-2}$$

$$[Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3 = 25 \cdot 10^{-4}$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	—
2	72
3	—
4	155
5	—
6	237
7	—
8	318
9	—
10	404

$k = 20,71 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética VI-6.*

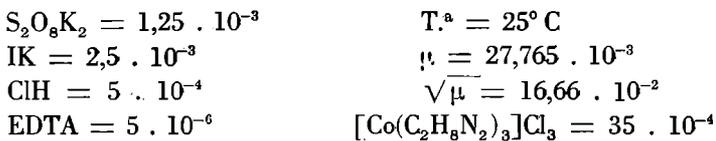


\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	—
2	68
3	—
4	142
5	—
6	216
7	—
8	291
9	—
10	366

$k = 22,54 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética VI-7.*



<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	—
2	63
3	—
4	131
5	—
6	200
7	—
8	270
9	—
10	339

$$k = 24,35 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VI-8.*

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\mu = 30,765 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 17,54 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3 = 40 \cdot 10^{-4}$$

\* \* \*

<i>Puntos experimentales</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
1	—
2	61
3	—
4	127
5	—
6	191
7	—
8	258
9	—
10	325

$$k = 25,34 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VI-9.*

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\mu = 33,765 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\mu} = 18,38 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3 = 45 \cdot 10^{-4}$$

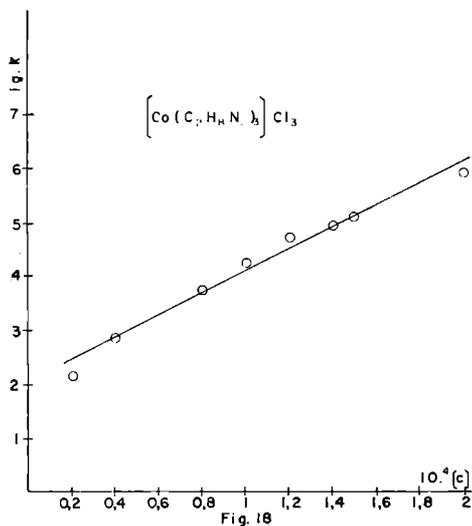
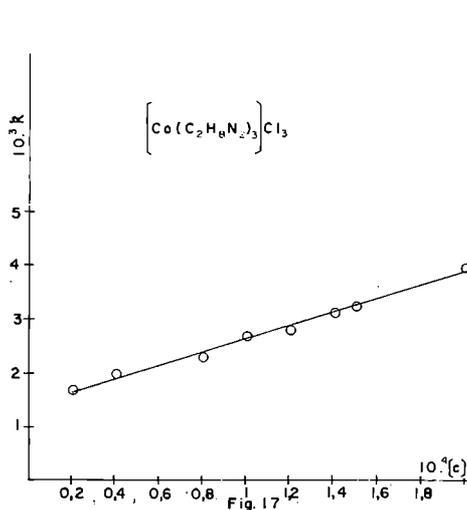
Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	—
2	58
3	—
4	118
5	—
6	180
7	—
8	244
9	—
10	306

$$k = 26,88 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

En las figuras 17 y 18 podemos observar que el comportamiento del complejo es totalmente distinto de los de níquel a pesar de la amplitud de la gama de concentración que se ha utilizado. En toda su escala no aparece mínimo alguno del valor de k.



En la tabla I que se transcribe a continuación, están resumidos todos los valores de las constantes de velocidad obtenidas en el estudio cinético de la reacción con las distintas adiciones de sales, complejas o no, y de acuerdo con las concentraciones empleadas en cada caso estudiado.

TABLA I

Valores de  $k \cdot 10^3$ 

$c \cdot 10^4$	$[\text{Ni(en)}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni(pn)}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni(en)}_2]\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$
0,1	2,370	—	—	—	—	—
0,2	2,819	2,316	2,565	2,186	2,265	1,639*
0,4	2,795	2,463	2,975	2,215	2,477	1,932*
0,6	—	2,625	—	—	—	—
0,8	1,667	2,833	4,124	2,477	2,546	2,349*
0,9	—	1,892	—	—	—	—
1,0	1,353	1,477	4,856	2,520	2,632	2,643
1,05	—	—	—	2,572	—	—
1,1	1,634	—	—	2,153	2,327	—
1,2	2,186	3,447	5,913	2,251	2,451	2,941
1,3	—	—	4,579	—	—	—
1,4	4,040	8,722	2,072	2,459	2,956	3,071
1,5	—	—	1,787	—	2,556	3,199
1,6	7,303	—	2,004	2,643	2,481	—
1,7	—	—	—	2,690	—	—
1,8	—	—	—	—	2,346	—
2,0	—	—	3,276	2,451	2,381	3,874*
2,2	—	—	—	2,602	—	—
2,4	—	—	—	2,674	—	—
2,5	—	—	—	—	2,671	—
2,8	—	—	—	2,628	—	—

3,0	—	—	—	2,739	—	—
5,0	—	—	—	—	—	6,909*
10	—	—	—	—	—	11,239*
20	—	—	—	—	—	17,42
25	—	—	—	—	—	20,71
30	—	—	—	—	—	22,54
35	—	—	—	—	—	24,35
40	—	—	—	—	—	25,34
45	—	—	—	—	—	26,88

en = etilendiamina.

pn = propilendiamina.

\* Valores tomados de (44).

## DETERMINACION DE CONDUCTIVIDADES

El anómalo comportamiento de los complejos de níquel obliga a estudiar todas las posibilidades que permitan la búsqueda de una interpretación coherente con los resultados experimentales. Es evidente que las medidas de conductividad, realizadas en las mismas condiciones a las que tiene lugar la reacción pueden contribuir al esclarecimiento de su acción.

Las determinaciones se han llevado a cabo para un volumen idéntico al utilizado en las cinéticas anteriores, es decir, 200 cm<sup>3</sup>, manteniendo constantes las concentraciones de todas las sustancias salvo la de la sal añadida y que figura en la primera columna de las tablas. En la segunda, aparece la conductividad total, que denominamos "teórica" y que se obtiene por adición de las correspondientes a cada sustancia considerada a dilución infinita. Los correspondientes valores se han obtenido de la bibliografía (48) o han sido determinados por nosotros extrapolando los valores obtenidos para disoluciones diluidas. En la tercera columna se indica el correspondiente valor experimental obtenido y en la cuarta las diferencias entre ambos.

Las medidas realizadas comprenden toda la gama de sales añadidas en los experimentos anteriores y para los límites de concentraciones que se han empleado. La temperatura es siempre de 25° C.

TABLA II

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4} \text{ EDTA} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ IK} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ c. 10 <sup>4</sup> M	$\Sigma \kappa_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Teórico	$\Sigma \kappa_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Experimental	$\Delta \kappa_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ $\Sigma \kappa_{D_r} - \Sigma \kappa_{D_e}$
0,0	9,24	9,02	0,22
0,2	9,40	8,75	0,65
0,4	9,46	8,45	1,01
0,8	9,60	8,10	1,50
1,0	9,73	7,99	1,74
1,2	9,76	7,99	1,77
1,4	9,83	8,01	1,82
2,0	10,01	8,15	1,86

$$\Sigma \kappa_D = \kappa_{ClH} + \kappa_{EDTA} + \kappa_{KI} + \kappa_{[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + \kappa_{\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2}$$

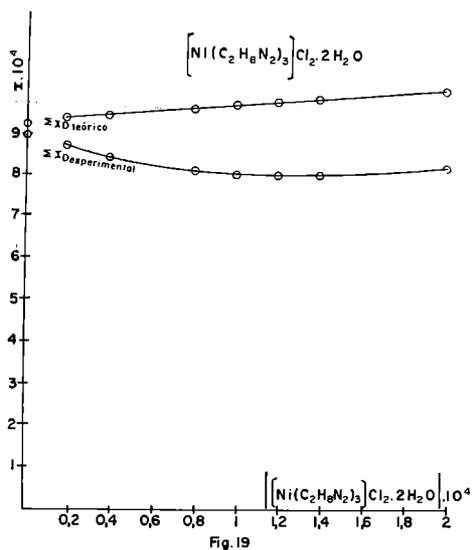


TABLA III

$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$   $\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$   $\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$

$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ c. $10^4\text{M}$	$\Sigma x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Teórico	$\Sigma x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Experimental	$\Delta x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ $\Sigma x_{D_T} - \Sigma x_{D_E}$
0,0	9,24	9,02	0,22
0,2	9,34	8,93	0,41
0,4	9,39	8,56	0,83
0,8	9,51	8,01	1,50
1,0	9,56	7,85	1,71
1,2	9,62	7,64	1,98
1,4	9,67	7,92	1,75
2,0	9,83	7,96	1,87

$$\Sigma x_D = x_{\text{ClH}} + x_{\text{EDTA}} + x_{\text{IK}} + x_{[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2}$$

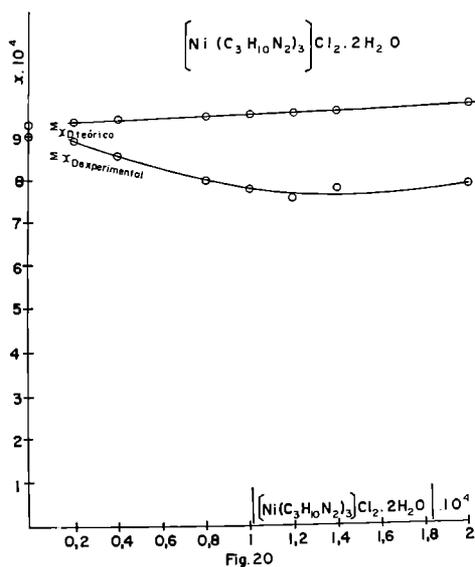


TABLA IV

$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$   $\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$   $\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$

$[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ c. $10^4\text{M}$	$\Sigma x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Teórico	$\Sigma x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Experimental	$\Delta x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ $\Sigma x_{D_r} - \Sigma x_{D_e}$
0,0	9,24	9,02	0,22
0,2	9,36	8,84	0,52
0,4	9,45	8,65	0,80
0,8	9,59	8,31	1,28
1,0	9,62	8,19	1,43
1,2	9,72	8,01	1,71
1,4	9,76	7,92	1,84
2,0	9,99	8,10	1,89

$\Sigma x_D = x_{\text{ClH}} + x_{\text{EDTA}} + x_{\text{IK}} + x_{[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2}$

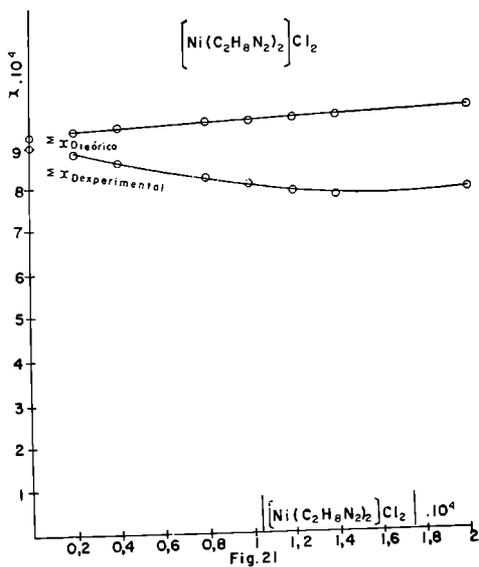


TABLA V

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4} \quad \text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6} \quad \text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c. $10^4\text{M}$	$\Sigma x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Teórico	$\Sigma x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Experimental	$\Delta x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ $\Sigma x_{D_r} - \Sigma x_{D_e}$
0,0	9,24	9,02	0,22
0,2	9,29	9,16	0,13
0,4	9,34	9,21	0,13
0,8	9,45	9,30	0,15
1,0	9,51	9,39	0,12
1,2	9,57	9,44	0,13
1,4	9,64	9,53	0,11
2,0	9,78	9,67	0,11

$$\Sigma x_D = x_{\text{ClH}} + x_{\text{EDTA}} + x_{\text{KI}} + x_{\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2}$$

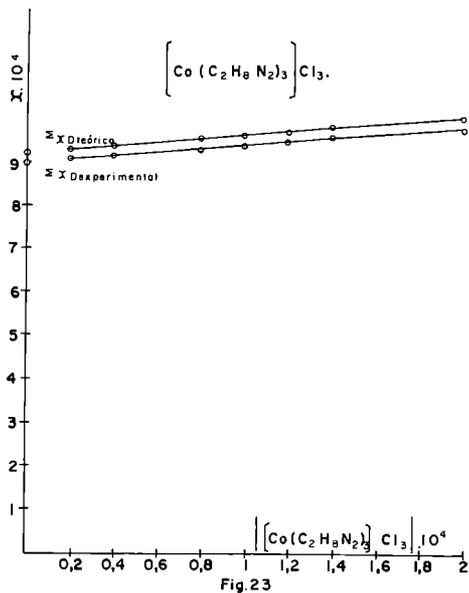
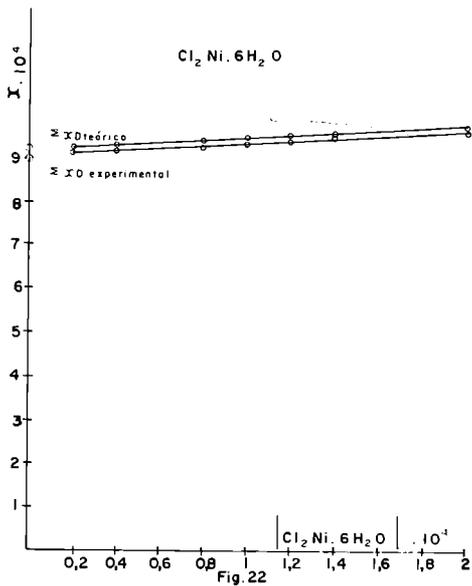


TABLA VI

$$C_{IH} = 5 \cdot 10^{-4} \quad EDTA = 5 \cdot 10^{-6} \quad IK = 2,5 \cdot 10^{-3} \quad S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$[Co(en)_3]Cl_3$ c. $10^4 M$	$\sum x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Teórico	$\sum x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ Experimental	$\Delta x_D \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ $\sum x_{D_T} - \sum x_{D_E}$
0,0	9,24	9,02	0,22
0,2	9,32	9,11	0,21
0,4	9,40	9,21	0,19
0,8	9,55	9,30	0,25
1,0	9,64	9,39	0,25
1,2	9,72	9,48	0,24
1,4	9,83	9,58	0,25
2,0	10,03	9,76	0,27

$$\sum x_D = x_{C_{IH}} + x_{EDTA} + x_{KI} + x_{[Co(en)_3]Cl_3} + x_{S_2O_8K_2}$$

## Determinaciones del $p^H$

Por razones análogas a las que justifican las anteriores determinaciones, se ha estudiado igualmente el efecto que ejerce sobre el  $p^H$  inicial la adición de las distintas sales empleadas en las cinéticas precedentes. Se opera igualmente con las mismas concentraciones de ácido clorhídrico, EDTA y ioduro potásico, pero no se añade el persulfato potásico, pues en determinaciones previas hemos observado que sin su presencia el valor del  $p^H$  se determina con mayor exactitud. En consecuencia, el volumen total de disolución es solamente de 175 cm<sup>3</sup>.

En la tabla VII se encuentran todos los valores obtenidos.

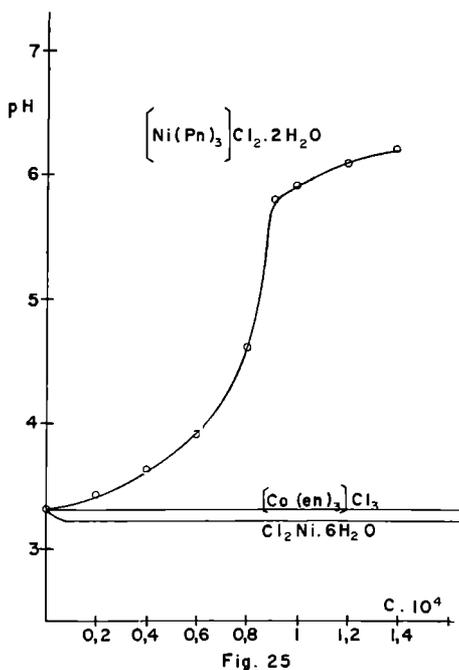
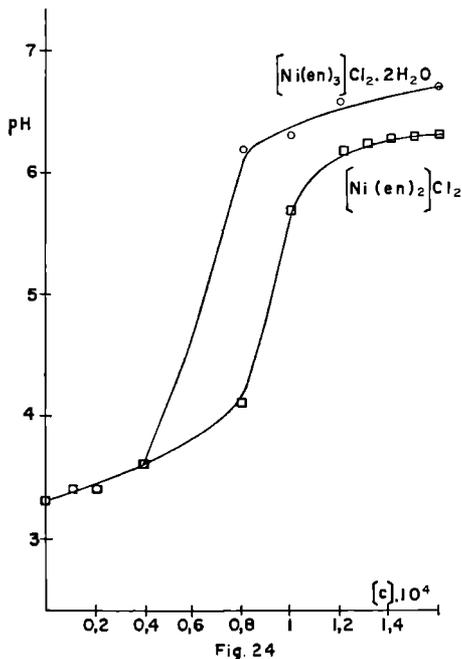
TABLA VII

$c \cdot 10^4 M$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0	3,3	3,3	3,3
0,1	3,4	—	—
0,2	3,4	3,4	3,4
0,4	3,6	3,6	3,6
0,6	—	—	3,9
0,8	6,2	4,1	4,6
0,9	—	—	5,8
1,0	6,3	5,7	5,9
1,2	6,6	6,2	6,1
1,3	—	6,25	—
1,4	—	6,3	6,2
1,5	—	6,3	—
1,6	6,7	6,3	—

Para el complejo  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , el  $p^H$  es prácticamente constante en todo el intervalo estudiado e igual a 3,3. Igualmente para el  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en que el  $p^H$  es 3,2.

En las cinéticas restantes, el  $p^H$  inicial se indica para cada una en particular.

Las figuras 24 y 25 permiten ver gráficamente las variaciones de  $p^H$  recogidas en la tabla anterior.



### VII.—Cinéticas sin adición de complejo y con variación de $p^H$

Los resultados obtenidos anteriormente obligan a considerar lo que pueda ocurrir en una cinética meramente cuando el  $p^H$  incrementa, es decir, en ausencia de cualquier sal añadida. En esta serie se estudian cuatro de ellas con  $p^H$  iniciales crecientes, obtenidos en VII-1 por supresión de la adición de ácido clorhídrico y en las restantes, añadiendo cantidades crecientes de hidróxido potásico.

#### Cinética VII-1.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T^a = 25^\circ C$$

$$p^H = 5,35$$

Puntos experimentales

1  
2  
3  
4  
5

Tiempo en segundos

696  
1.302  
1.908  
2.572  
3.178

$$k = 1,313 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética VII-2.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$OHK = 3,546 \cdot 10^{-5}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$p^H = 5,5$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	747
2	1.394
3	2.033
4	2.675
5	3.329

$$k = 1,245 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

La cinética VIII-3 se ha realizado con concentración de  $OHK = 8,865 \cdot 10^{-5}$ , siendo el  $p = 6,3$ . Aparece en ella un notorio período de inducción y el cálculo de la constante de velocidad da un valor  $k = 1,433 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

La VII-4 se lleva a cabo para una concentración de hidróxido potásico de  $7,5 \cdot 10^{-4}M$  siendo el  $p^H$  de 6,8. Como era de esperar el período de inducción es mucho mayor y el valor de la constante de velocidad resulta  $2,346 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

No se realizan más determinaciones cinéticas a la vista de la aparición del mencionado período de inducción que ha de suponer diferencias en el mecanismo de la reacción en comparación con los casos estudiados.

VIII.—Cinéticas con adición de etilendiamina.

Las series VIII y IX se han proyectado para estudiar el efecto de la adición de cantidades crecientes de etilendiamina en la primera y de propilendiamina en la segunda, por tratarse de ligandos de las sales complejas de níquel que se han utilizado anteriormente. Estas adiciones producen además de la previsible variación en el  $p^H$  un claro efecto sobre la cinética de la reacción y que obliga al uso de menos puntos experimentales para el cálculo de la constante de velocidad.

Cinética VIII-1.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$NH_2CH_2 - CH_2NH_2 = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 3,55$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	621
2	1.220
3	1.822
4	2.406
5	3.006

$k = 1,361 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética VIII-2.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2 = 2 \cdot 10^{-4}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\text{p}^{\text{H}} = 4,4$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	591
2	1.142
3	1.638
4	2.229
5	2.779

$k = 1,479 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

*Cinética VIII-3.*

$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$	$T^a = 25^\circ \text{C}$
$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2 = 2,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$	$\text{p}^{\text{H}} = 5,48$
$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$	

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	645
2	1.230
3	1.808
4	2.401
5	2.991

$k = 1,379 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

Cinética VIII-4.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$NH_2CH_2 - CH_2NH_2 = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 6,5$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	824
2	1.569
3	2.297
4	3.018
5	3.745
6	4.486
7	5.230

$$k = 1,098 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética VIII-5.

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$NH_2CH_2 - CH_2NH_2 = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 6,4$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	939
2	1.758
3	2.580
4	3.400
5	4.220

$$k = 0,984 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Cinética VIII-6.

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$NH_2CH_2 - CH_2NH_2 = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 6,66$$

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	992
2	1.886
3	2.781
4	3.676
5	4.571

$$k = 0,903 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VIII-7.*

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{GH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2 = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{p}^{\text{H}} = 7,1$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	1.160
2	2.171
3	3.161
4	4.161
5	5.159

$$k = 0,808 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética VIII-8.*

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{GH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2 = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{p}^{\text{H}} = 8,63$$

\* \* \*

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	1.470
2	2.948
3	4.423
4	5.903
5	7.389

$$k = 0,536 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

IX.—Cinéticas con adición de propilendiamina.

*Cinética IX-1.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$C_3H_{10}N_2 = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 5,14$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	630
2	1.208
3	1.787
4	2.363
5	2.942

$$k = 1,397 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética IX-2.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$C_3H_{10}N_2 = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 5,9$$

\* \* \*

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	789
2	1.500
3	2.217
4	2.932
5	3.640

$$k = 1,116 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética IX-3.*

$$S_2O_8K_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$IK = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$ClH = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$EDTA = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ C$$

$$C_3H_{10}N_2 = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$p^H = 6,33$$

Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	361
2	1.653
3	2.446
4	3.244
5	4.040

$$k = 1,017 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

*Cinética IX-4.*

$$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{IK} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ClH} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{EDTA} = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$T.^a = 25^\circ \text{C}$$

$$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2 = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{p}^{\text{H}} = 6,58$$

\* \* \*

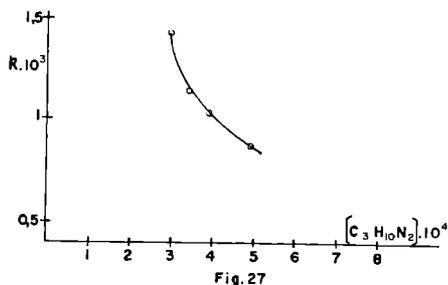
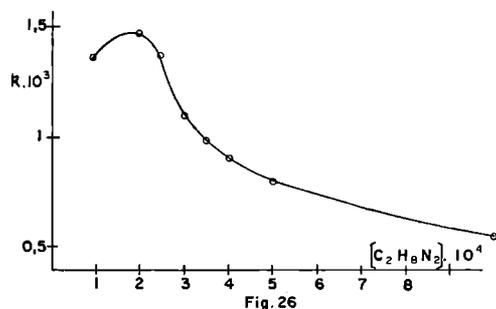
Puntos experimentales

Tiempo en segundos

1	1.036
2	1.980
3	2.915
4	3.855
5	4.793

$$k = 0,848 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

En las figuras 26 y 27 están representadas las variaciones de la constante de velocidad para las dos series estudiadas.



## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De acuerdo con las teorías de Debye y Huckel (2) y de Olson y Simonson (4) la velocidad de una reacción entre aniones es afectada por la fuerza iónica y la naturaleza y concentración de los iones de signo opuesto respectivamente. Así, pues, el efecto que ejercerá la adición de cationes ya sean aislados o bien en forma de complejos será, en principio, el de un aumento en la velocidad de reacción.

En trabajos anteriores al nuestro (24, 25, 26, 27, 28, 29, 7), se confirma esta característica general, aunque en algunos de ellos (31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38) se observa que el efecto no es cuantitativamente el que debía esperarse. Estos casos se explican por la existencia de efectos salinos no electrostáticos o a causa de la disminución de la repulsión entre iones por formación de pares iónicos. Dichos pares iónicos no es preciso que existan como entidades químicas definidas, ya que se admite que siempre que dos iones de signo contrario se encuentran a una distancia tal que se modifiquen sensiblemente sus propiedades puede aceptarse la existencia del par.

En todos los trabajos mencionados las anomalías encontradas consisten esencialmente en que la velocidad de reacción no sufre el incremento que debería esperarse atendiendo al tipo de catión y a su concentración en comparación con otros cationes de carga y propiedades semejantes. Sin embargo, en todos ellos existe un efecto acelerante aunque distinto del previsible.

En la reacción persulfato-ioduro, entre otras, ha sido estudiado también el efecto de las sales de alquilamonio. El trabajo principal, realizado por Indelli y Prue (39) permite observar que el incremento de la velocidad de reacción resulta muy inferior al producido por las sales de potasio y sodio e incluso de litio. Asimismo, al aumentar la concentración de las sales de alquilamonio, se produce una disminución de la velocidad. Estos resultados fueron confirmados en el trabajo de Indelli, Secco y Fernández Castañón (43).

La disminución de la constante de velocidad al aumentar la concentración de sal de tetraalquilamonio observada en la reacción persulfato-ioduro, ha sido también encontrada en las reacciones trimetilfosfato-iones oxhidrilo (49), ferricianuro-ioduro en medio alcalino (50) y tiosulfato-persulfato (51).

En otras reacciones, sin embargo, al añadir sales de tetraalquilamonio, la velocidad de reacción aumenta (52, 53), aunque su acción acelerante generalmente es menor que la de los iones alcalinos salvo algunas (54, 55, 56) en que es análoga o ligeramente superior.

La acción anómala de las sales de tetraalquilamonio, ha sido interpretada (50) admitiendo que el catión a causa de su tamaño no puede ejercer la acción polarizante a la que se atribuyen los efectos salinos no electrostáticos. Así, su acción retardadora en la reacción persulfato-ioduro será debida a que los voluminosos iones de tetraalquilamonio rodean a los iones reaccionantes e impiden la de los cationes alcalinos introducidos con los reactivos.

En la reacción persulfato-ioduro también se encontró (43) que cuando se añaden cationes orgánicos voluminosos, como guanidina y dicianidamida la reacción se acelera. Esto, que parece estar en contradicción con lo que ocurre en las sales de tetraalquilamonio se explica porque, en aquellos iones la carga eléctrica está localizada en el grupo amino, o sea, en la superficie del ión y así puede ejercer una acción polarizante, mientras que en las sales de tetraalquilamonio, la carga eléctrica concentrada en el nitrógeno, queda enmascarada por los grupos alquilo que lo rodean, no pudiendo, por tanto, ejercer su acción polarizante.

Existen en la bibliografía otros casos en que se produce una acción retardadora en la velocidad, tales como las sales de torio en la reacción iodato-ioduro en medio ácido.

Debemos observar, sin embargo, que en todos los casos citados, el efecto encontrado es siempre el de un incremento o una disminución en la velocidad de reacción, pero no aparece nunca la circunstancia de que se den los dos efectos sucesivamente al ir aumentando la concentración de sal añadida. Esto es lo que ocurre en el caso que estudiamos en el presente trabajo, según deducimos de la parte experimental que se resume a continuación.

Hemos realizado en primer lugar una a modo de prueba en blanco, es decir, la reacción persulfato-ioduro sin añadir ninguna sal. Los resultados obtenidos son totalmente concordantes con los de Indelli, resultando para la constante de velocidad en estas condiciones  $1,314 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

Estudiada la cinética de la misma reacción con adición de  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , encontramos que para valores pequeños de la concentración del complejo ( $0,1 \cdot 10^{-4}$  y  $0,2 \cdot 10^{-4}$ ), el valor de  $k$  experimenta un aumento al crecer la concentración,  $2,370 \cdot 10^{-3}$  y  $2,819 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , respectivamente.

A partir de esta concentración de complejo, comienza a observarse una disminución en la velocidad de reacción, al aumentar la concentración de complejo, alcanzándose un valor mínimo para  $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Después de este mínimo, comienza a aumentar de nuevo la velocidad de reacción con la concentración de complejo, de forma que el incremento es aproximadamente igual al que experimentaba antes de comenzar esta disminución anómala.

Representando gráficamente los valores de  $k$  frente a la concentración de complejo (fig. 3), resulta una curva que presenta un máximo y un mínimo relativos para las concentraciones  $0,29 \cdot 10^{-4}$  y  $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , respectivamente. La representación de  $\log k$  frente a dicha concentración (fig. 4), nos da líneas rectas que se cortan en los puntos mencionados como máximo y mínimo.

En esta serie de cinéticas, observamos que al representar los valores de  $\log a/a-x$  frente a los tiempos medidos, en las que corresponden a las proximidades del mínimo de  $k$ , aparecen desviaciones a medida que va siendo mayor el tiempo de reacción y que estas desviaciones son en el sentido de hacer disminuir la velocidad de reacción. Por el contrario, en los otros casos se obtienen rectas perfecta-

mente definidas. Para la determinación de la constante cuando aparecen dichas desviaciones se tienen en cuenta solamente los cinco primeros puntos experimentales, (fig. 2).

Con el complejo  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aparece un aumento en la velocidad de reacción al aumentar la concentración de complejo, entre  $0,2 \cdot 10^{-4}$  y  $0,8 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$  con valores de k respectivamente de  $2,316 \cdot 10^{-3}$  y  $2,833 \cdot 10^{-3}$  l  $\cdot$  mol $^{-1}$  seg $^{-1}$ . Se observa, por tanto, que el aumento en la velocidad de reacción es inferior al caso anterior, aunque persiste en un intervalo mayor de concentraciones.

A partir de  $0,8 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , comienza un descenso mucho más acusado en la velocidad que en el caso anterior, de manera que al llegar al valor  $0,99 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$  aparece el mínimo. Después de esta concentración aumenta la k de una forma mucho más notoria que la experimentada antes de alcanzar la concentración  $0,8 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$  (fig. 6).

Construyendo la gráfica log k en función de la concentración de complejo (figura 7), resultan también tres rectas que se cortan en los valores antes mencionados como máximo y mínimo relativos. El valor de la constante de velocidad para el mínimo es  $1,38 \cdot 10^{-3}$  l  $\cdot$  mol $^{-1}$  seg $^{-1}$ , mientras que el valor de k para el mínimo en el anterior complejo era  $1,25 \cdot 10^{-3}$  l  $\cdot$  mol $^{-1}$  seg $^{-1}$ .

Desde la concentración  $0,2 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , hasta  $0,8 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , la representación de log a/a-x frente a los tiempos anotados (fig. 5), viene dada por rectas perfectamente definidas. Todas ellas pasan por el origen y en todos los casos tomamos diez puntos para la determinación de k. A partir de la concentración  $0,8 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , comienzan a aparecer desviaciones después del quinto punto, en el sentido de retardar la reacción.

En estos casos, para la determinación de k, sólo tuvimos en cuenta, al igual que en el caso anterior, los cinco primeros puntos experimentales.

En el complejo  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ , al aumentar su concentración desde  $0,2 \cdot 10^{-4}$  hasta  $1,2 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , aumenta la velocidad de reacción. Al alcanzar esta concentración (fig. 9), comienza un descenso bastante rápido en el valor de k, de modo que al llegar al valor  $1,43 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , aparece el mínimo. El valor máximo es para la concentración de complejo  $1,27 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ . Los valores de k para el máximo y mínimo son, respectivamente,  $6,03 \cdot 10^{-3}$  y  $1,63 \cdot 10^{-3}$  l  $\cdot$  mol $^{-1}$  seg $^{-1}$ .

En este caso, el complejo tiene un menor número de ligandos y por tanto menor tamaño y peso molecular y el mínimo se desplaza hacia valores más altos de k y lo mismo sucede al máximo.

Después del valor mínimo comienza de nuevo a aumentar la velocidad de reacción y lo hace de una forma prácticamente igual a la inicial.

De igual forma que en los casos anteriores, al representar gráficamente log k frente a la concentración del complejo (fig. 10), aparecen tres rectas perfectamente definidas que se cortan en los puntos que hemos tomado como máximo y mínimo relativos.

También, al igual que en los demás casos estudiados, en la representación de  $\log a/a-x$  frente al tiempo (fig. 8), hasta llegar al mínimo resultan rectas bien definidas, mientras que, a partir del mínimo comienza a aparecer una tendencia hacia una disminución de la velocidad de reacción al aumentar el tiempo. Parece probable que la misma causa que determina la aparición del mínimo, sea la causante de esta desviación, ya que en todos los casos tiende hacia una menor velocidad.

Dado que en (44) al estudiar el complejo  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , quedan intervalos suficientemente grandes de concentración para que pudieran comprender máximos y mínimos relativos, decidimos hacer un rastreo para ver si aparecían estos puntos singulares.

Los resultados obtenidos, después de intercalar valores a lo largo de los utilizados en aquel trabajo, nos permite afirmar que no aparecen tales puntos en el intervalo  $0,2 \cdot 10^{-4}$  a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Es además importante comprobar que en ninguna de las cinéticas estudiadas, se observan desviaciones en la representación de  $\log a/a-x$  frente al tiempo, lo cual parece indicar que sólo aparecen cuando existe comportamiento anómalo.

Por otra parte, los resultados numéricos obtenidos por nosotros confirman la reproducibilidad de estas determinaciones, ya que los valores son totalmente concordantes con los del trabajo mencionado.

A la vista de los resultados anteriores cabría la suposición de que el efecto encontrado fuera característico del níquel. Esta posible conclusión nos llevó a estudiar separadamente el efecto del catión níquel en forma de sal sencilla. Usamos a tal fin el cloruro.

Al aumentar la concentración de  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aumenta la velocidad de reacción y aunque en las proximidades de la concentración  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  aparece una ligera tendencia al descenso de  $k$  está comprendida dentro del error experimental (figs. 12 y 13).

Para ver si el EDTA ejercía alguna influencia sobre la reacción, realizamos las mismas determinaciones en ausencia de EDTA, pues dado que trabajamos con productos de calidad "reactivo para análisis" no era probable la presencia de cationes que interfirieran. Los resultados encontrados son bastante aproximados a los anteriores, según puede verse en las figuras 15 y 16 y en el resumen de la tabla I.

En todas estas cinéticas la representación de  $\log a/a-x$  frente al tiempo da rectas claramente definidas y el hecho de no aparecer ningún punto separado, parece confirmar la no existencia de desviaciones anómalas en el valor de  $k$ . Está claro, pues, que el comportamiento especial de las sales complejas de níquel no es asignable al ion níquel de forma específica.

En el caso del efecto de los iones complejos de cobalto y concretamente sobre la reacción persulfato-ioduro, se observa que el espectro de absorción de los iones de examincobalto (III) con los iones de ioduro, está desplazado hacia mayores longitudes de onda que el de los iones ioduro libres (62) lo cual corresponde

a una menor energía para transferir un electrón del par examincobalto-ioduro a un ion persulfato, que la que se requeriría para la transferencia directa de un electrón del ion ioduro al persulfato.

Ciertamente en nuestro caso parece lógico asumir, que existen dos efectos contrarios entre sí, uno acelerador y otro retardador de la reacción, de manera que, según cuál de los dos prevalezca, la reacción aumentará su velocidad o la retardará. Si tenemos en cuenta la explicación dada para el aumento de velocidad producido por el ion examín-cobalto (III), (62), podríamos admitir que también en nuestro caso ésta es la causa del aumento de velocidad.

La anterior posibilidad quedaría comprobada si se pudiera determinar la existencia de pares iónicos formados por los cationes complejos de níquel y el anión ioduro. Para ello hemos ensayado una determinación de las conductividades de la disolución, en primer lugar, para el catión complejo-ioduro y luego comprobar si esa formación de pares de iones sigue existiendo cuando todas las sustancias reaccionantes están presentes. Debe tenerse en cuenta que tratándose de disoluciones diluidas, la suma de conductividades específicas, determinadas siempre para cada ion en las mismas condiciones de volumen de disolución y de temperatura, debe ser aproximadamente igual a la conductividad específica de la disolución cuando están presentes todas las especies iónicas que intervienen en la reacción.

Decimos aproximadamente igual, porque las conductividades de disoluciones que contienen varios iones, nunca son estrictamente aditivas. Esto es cierto aunque las sales sean del mismo tipo de valencia y de la misma concentración equivalente antes de mezclarlas.

La razón es (63), que la movilidad de un ion queda disminuida por la presencia en su atmósfera iónica de otro de movilidad mayor y aumentada si es más baja. La mezcla, pues, disminuye algo la movilidad del ion que la tenía mayor y aumentará la del que la tenía más baja. El mayor cambio absoluto lo sufrirá el ion de mayor movilidad y el resultado neto, generalmente pequeño, consistirá en una disminución de la conductividad, tanto mayor a más diferencia de movilidades.

En nuestras medidas de conductividad de la disolución de  $\text{IK}$  y  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $200 \text{ cm}^3$ , siendo la concentración del complejo variada desde  $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  hasta  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , y la del ioduro constante e igual a  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , el valor obtenido fue prácticamente constante. Es decir, al aumentar la concentración del catión complejo, no se incrementa la conductividad. El valor obtenido fue de  $4,1 \cdot 10^{-4}$  mhos. Es evidente, por tanto, que debe producirse un par iónico complejo-ioduro que evita el aumento de la conductividad específica.

En la determinación de conductividades con todas las sustancias reaccionantes presentes, debe encontrarse también este efecto y por tanto no serán aditivas a causa de la formación de pares de iones. La conductividad de la mezcla será menor que la obtenida aditivamente.

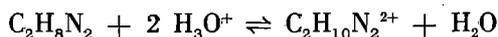
En los valores tabulados en las tablas 2, 3, 4, 5 y 6, se ve que para los complejos  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aparece una disminución de la conductividad de la disolución que confirma la presencia del par iónico. En el caso del  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fig. 19), aparece un mínimo de conductividad entre las concentraciones  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  y  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , que se corresponden con aquellas en que aparece el mínimo en la cinética persulfato-ioduro. Sin embargo, desde el punto de vista cuantitativo no es de esperar una disminución tan grande como la que expresa la tabla II, lo cual nos hace pensar que pueden ser más los pares de iones que se forman o en la existencia de otros efectos coadyuvantes.

En el complejo  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2$ , el mínimo de conductividad aparece entre las concentraciones  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  y  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , coincidiendo también con el mínimo de la cinética persulfato-ioduro. (fig. 20).

Finalmente, para el complejo  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ , el mínimo de conductividad aparece desplazado al valor  $1,4 \cdot 10^{-4}$  (fig. 21), lo que coincide con los resultados de la cinética persulfato-ioduro.

La existencia del mínimo tan acusado nos hace pensar en la posible variación de la concentración de iones hidronio y para comprobarlo hemos procedido a la medida del  $p^H$  inicial de todas las disoluciones obteniendo los valores reseñados en la tabla VII. De ellos se deduce que el  $p^H$  incrementa al aumentar la concentración del complejo de níquel añadido. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que estos complejos son algo lábiles y por tanto se establece un equilibrio de descomposición, desplazado hacia la forma disociada por estar en un medio ácido. Se sabe, en efecto, que la estabilidad de los complejos de níquel (58) disminuye al disminuir el  $p^H$  y el complejo  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  tiene una disociación unas treinta veces mayor en medio ácido que en medio neutro. (59, 60).

Nuestras disoluciones tienen un  $p^H$  inicial, es decir, en ausencia de complejo, de 3,3. Cabría pensar en la acción ejercida por la etilendiamina que queda en libertad pero de acuerdo con (61), ésta aumenta la velocidad de reacción y por tanto no sería la responsable del mínimo en la cinética persulfato-ioduro. Sin embargo, su presencia explicaría tanto el aumento del  $p^H$  al aumentar la concentración de complejo, como la disminución en la conductividad y la aparición de un mínimo ya que consumiría iones hidronio de acuerdo con el equilibrio:



Así también se explica el desplazamiento hacia concentraciones mayores del mínimo de conductividad para el complejo con dos moléculas de etilendiamina, ya que es necesaria una mayor cantidad en el de dos que en el tres, para dejar en libertad el mismo número de moléculas de etilendiamina.

El caso de la propilendiamina sería en todo similar al de la etilendiamina.

Para el compuesto  $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , existe un paralelismo total entre los valores obtenido experimentalmente y la suma de los valores para cada uno de los iones

reaccionantes (fig. 22). Lo mismo sucede para el caso del complejo  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , (figura 23), en que aparecen valores inferiores pero paralelos a los obtenidos aditivamente para todo el intervalo estudiado.

Podríamos pensar también en una posible influencia del ion  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , pues su adición provoca una variación en el  $\text{p}^{\text{H}}$ , pero las medidas de conductividad realizadas antes y después de añadir  $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$  dan el mismo valor para las diferencias. Tampoco la adición de tiosulfato produce alteraciones en las mismas.

La circunstancia de que formen pares iónicos los complejos de níquel y no los de cobalto (III), puede explicarse atendiendo a la mayor estabilidad de estos últimos por ser de orbital interno, mientras que los de níquel son de orbital externo (57).

En la bibliografía (64 y 65) se menciona también la existencia de pares iónicos entre complejos de cobre y etilendiamina con aniones  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ , señalándose que la causa de la asociación no es siempre la mera atracción electrostática, pues puede ser causada por el fuerte efecto polarizante del ion cúprico central sobre el anión extremadamente polarizable.

De igual forma podríamos interpretar nuestros resultados y pensar que en el caso del complejo de cobalto, dada su carga  $3^+$ , tiene una mayor acción polarizante y los pares iónicos se formarían a concentraciones menores.

Este extremo no ha podido ser confirmado experimentalmente, pues nuestro puente de conductividad, ya no permitía apreciar con exactitud variaciones a concentraciones tan bajas.

Según nuestras determinaciones los valores mínimo y máximo de la constante de velocidad se encuentran a las siguientes concentraciones:

	máximo	mínimo
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,29 \cdot 10^{-4}\text{M}$	$1,02 \cdot 10^{-4}\text{M}$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$	$0,99 \cdot 10^{-4}\text{M}$
$[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$	$1,27 \cdot 10^{-4}\text{M}$	$1,43 \cdot 10^{-4}\text{M}$

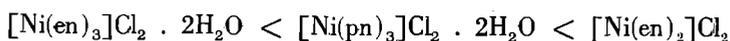
Siendo los correspondientes valores de k:

	máximo	mínimo
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3,207 \cdot 10^{-3}$	$1,250 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,833 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$

$l \cdot \text{mol}^{-1} \text{seg}^{-1}$

Los desplazamientos que se observan comparando estos tres complejos indican que los valores del mínimo de k para los dos complejos con tres moléculas de ligando son sensiblemente iguales, mientras que la concentración en que aparece el mínimo para el complejo con dos moléculas de etilendiamina se desplaza hacia una concentración mayor y el valor de k ha aumentado.

Así, pues, el máximo sufre un desplazamiento en cuanto a concentración según la serie:



Resumiendo lo alcanzado hasta aquí, parece claro que el efecto acelerante producido a añadir complejos de níquel-etilendiamina o níquel-propilendiamina al sistema persulfato-ioduro, es debido a la formación de pares iónicos comprobados por medidas de conductividad y a causa de que la cesión de electrones del par iónico complejo-ioduro es más fácil que la cesión por el ioduro libre.

Falta ahora encontrar una causa que produzca un retardo en la velocidad de reacción para poder interpretar la existencia de un mínimo de  $k$ . Descartados los iones níquel a la vista de los resultados obtenidos en las cinéticas en que se adiciona el cloruro, cabría la posibilidad de que la acción retardadora fuese consecutiva a una variación del  $p^{\text{H}}$

Para comprobar este extremo se ha realizado una cinética persulfato-ioduro sin añadir  $\text{ClH}$ , en la que se observa un pequeño período de inducción y obtenemos para  $k$   $1,313 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , frente al de  $1,314 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  de la prueba en blanco y por tanto totalmente coincidentes.

Si añadimos hidróxido potásico a la concentración de  $3,546 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , el valor de  $k$  pasa a ser  $1,245 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  y al hacer  $8,865 \cdot 10^{-5}\text{M}$  la disolución en  $\text{KOH}$ , el valor de la constante es  $1,433 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  y para  $7,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  en hidróxido potásico  $k$  aumenta a  $2,346 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , apareciendo cada vez un período de inducción más acusado.

Según esto, parece evidente que no es la variación de  $p^{\text{H}}$  por sí sola la causante de la disminución de la velocidad de reacción.

Como puede apreciarse, todos nuestros pasos van encaminados a encontrar el efecto retardador de la velocidad de reacción, para poder explicar como suma de dos efectos contrapuestos los resultados obtenidos en las cinéticas con adición de complejos de níquel.

Para comprobar los resultados de (61), según los cuales, la etilendiamina acelera la velocidad de reacción, realizamos la cinética persulfato-ioduro, añadiendo concentraciones crecientes de aquélla. En los dos primeros valores de  $k$  hallados para concentraciones de etilendiamina  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . y  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , se observa efectivamente un aumento en la velocidad de reacción pero los valores obtenidos de  $k$  muestran, para la concentración  $2,5 \cdot 10^{-4}$  tendencia clara a la disminución. Los tres valores respectivos obtenidos, expresados en  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  fueron:  $1,361 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,479 \cdot 10^{-3}$  y  $1,379 \cdot 10^{-3}$ . Al utilizar una concentración  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , disminuye la velocidad de reacción respecto a la prueba en blanco y ya a partir de este momento y dentro del intervalo estudiado por nosotros, la disminución es mayor al aumentar la concentración de etilendiamina añadida, como puede verse en la figura 26.

Verificado de idéntica forma con propilendiamina (fig. 27), vemos cómo a partir de concentraciones  $3 \cdot 10^{-4}M$ , disminuye de igual forma la velocidad de reacción. Hay, pues, un efecto específico de la etilendiamina y de la propilendiamina, no descrito en la bibliografía y según el cual su acción es acelerante o retardante según su concentración, siempre, evidentemente, en nuestras condiciones de trabajo.

A la vista de este resultado interpretamos el efecto salino anómalo de la forma que indicamos a continuación para cada complejo en particular.

Para el  $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ , observamos que al añadirlo en pequeñas concentraciones aumenta con respecto a la prueba en blanco. Es lo que debe esperarse, puesto que estando en medio ácido el catión complejo se disociará y el incremento de  $k$  se producirá por la suma de efectos del ion complejo, del ion níquel y la  $en^{2+}$  presente, ya que vimos que a pequeñas concentraciones también aumentaba la velocidad de reacción.

A medida que la concentración de catión complejo es mayor, aumenta también la concentración de  $Ni^{2+}$  que acelera siempre y la de  $en^{2+}$  que una vez alcanzada la concentración correspondiente influirá sobre la reacción retardándola.

En efecto, para  $1 \cdot 10^{-4}M$  en complejo, resulta una concentración de etilendiamina  $3 \cdot 10^{-4}M$ , capaz de consumir  $6 \cdot 10^{-4}$  iones gramo por litro de ion hidronio. Como la concentración de ácido clorhídrico es  $5 \cdot 10^{-4}M$ , nos eliminará prácticamente todos los iones hidronio procedentes del ácido. A partir de este valor aproximado, tendremos en la disolución  $en^{2+}$ ,  $[Ni(en)_3]^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  de tal forma que al haber catión complejo en la disolución y a causa del par iónico complejo-ioduro, con mayor facilidad para ceder electrones, se produce de nuevo el aumento de la velocidad de reacción. Aunque persista el efecto retardador de la etilendiamina presente, es claro que siendo el efecto acelerador del ion complejo y del ion níquel mayores que aquél, haya un incremento neto de la velocidad de reacción.

Esto explicaría también que en las proximidades de mínimo de  $k$  y siempre a partir de él, aparezcan desviaciones en las rectas  $\log a/a-x$  frente al tiempo. En efecto, al haber ion complejo en la disolución el equilibrio va desplazándose lentamente hacia la aparición de etilendiamina libre conforme transcurre el tiempo y se producirán así las pequeñas desviaciones observadas en el valor de  $k$  con tendencia a la disminución.

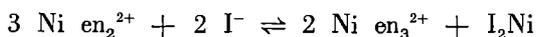
Es interesante observar que en las cinéticas con adición de etilendiamina, al producirse disminución en la velocidad de reacción, se obtienen valores de  $k$  inferiores a los obtenidos en la prueba en blanco mientras que en las cinéticas con adición de complejos de níquel (II)-etilendiamina y níquel (II)-propilendiamina la constante de velocidad es siempre superior.

En el caso de añadir  $[Ni(en)_2]Cl_2$ , la marcha de la reacción es prácticamente la misma que la anterior, pero en este caso, será necesaria una mayor concentración de complejo para alcanzar el mínimo de  $k$ . El valor teórico basándonos

en el caso anterior lo obtendríamos partiendo de que como cada mol del complejo  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tiene tres de etilendiamina y el de  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ , posee únicamente dos, a partir del mínimo encontrado para el primer caso  $1,02 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$  multiplicado por 3/2 nos daría el valor teórico  $1,53 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ . El valor experimental encontrado es  $1,43 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l $^{-1}$ , en buena concordancia con el esquema propuesto.

También podríamos considerar para este caso que existen indicios (66) de que la estabilidad del grupo quelato es mayor cuando el níquel tiene tres, así el  $\text{Ni(en)}_2\text{Br}_2^0$  se transforma en el complejo  $\text{Ni(en)}_3\text{Br}_2 + \text{Br}_2\text{Ni}$  (67). Igualmente los dien complejos reaccionan con el CNH (mientras que los trien no lo hacen) aunque solamente en la extensión precisa para reajustarse en el compuesto trien y en el níquelcianuro (68).

De la misma forma podemos pensar en nuestro caso:



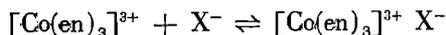
Para el complejo  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la explicación sería cualitativamente la misma, justificándose las variaciones cuantitativas por su distinta constante de estabilidad y el hecho de que la propilendiamina da disminuciones de k para concentraciones que no son idénticas a las de etilendiamina.

En cuanto al máximo relativo de k ha de tenerse en cuenta que para el complejo  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  se requerirá una mayor concentración para la misma de etilendiamina en comparación con  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lo que supone también un incremento en la de ion níquel de forma que al sumarse los efectos aceleradores debe esperarse un mayor intervalo de aumento y un incremento mayor, tal como se observa experimentalmente.

Para el complejo  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la diferencia con el  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , consiste en que el efecto retardador de la propilendiamina a igual concentración es inferior al de la etilendiamina, lo que trae consigo la aparición de un máximo de k más acusado.

Nos hemos referido en este trabajo a los efectos específicos que originarían los descensos anómalos de la velocidad de reacción, entendiendo como tales aquellos que no siguen la norma conocida hasta ahora, aunque hemos logrado interpretarlos como consecuencia del tipo de complejos de que se trata. Cabría todavía la posibilidad de tener en cuenta otros factores que también influirán, tales como la posible oxidación de los iones  $[\text{Ni}(\text{Y})_n]^{2+}$  con  $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$  (69), sin embargo, su pequeña extensión no justifica los efectos estudiados.

Indiquemos finalmente que para el caso del  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  en la bibliografía se encuentran datos acerca de la formación de pares de iones con  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{N}_3^-$  (70), habiéndose determinado las constantes de equilibrio a 25° C a fuerza iónica constante para los equilibrios:



donde X representa  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{N}_3^-$ . Como nosotros no hemos observado la existencia de tal equilibrio al medir las conductividades, suponemos que la formación de pares en el caso del níquel, es mucho mayor a las concentraciones estudiadas, probablemente a causa de tratarse de complejos de orbital externo, mientras que el de cobalto es de orbital interno.

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup>—Empleando una técnica experimental adecuada, se ha llevado a cabo el estudio cinético de la etapa inicial de la reacción persulfato-ioduro a alta dilución, en ausencia de sales adicionales y en presencia de concentraciones variables de los cationes complejos trietilendiamino níquel (II), dietilendiamino níquel (II) y tripropilendiamino níquel (II), comprobándose un efecto acelerante de dichos cationes sobre la velocidad de reacción.

2.<sup>a</sup>—El efecto salino producido por los complejos de níquel puede considerarse anómalo por cuanto en intervalos determinados de concentraciones aparecen un máximo y un mínimo relativos de la constante de velocidad lo que no ocurre en el caso de adición del catión trietilendiamino cobalto (III), cuyo efecto se estudia igualmente para el intervalo de concentraciones  $0,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  a  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .

3.<sup>a</sup>—Tampoco aparecen efectos anómalos en las cinéticas estudiadas con adición de cloruro de níquel (II), con o sin la presencia de EDTA. Se comprueba un efecto acelerante y que el EDTA no modifica sensiblemente los datos cinéticos, probablemente a causa de no estar presentes cationes extraños en cantidad suficiente para modificar la velocidad de reacción.

4.<sup>a</sup>—Se confirma que, en general, tiene mayor importancia la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de cationes (signo opuesto a los iones reaccionantes) que la consecutiva a una simple variación de la fuerza iónica total de la disolución.

5.<sup>a</sup>—Se estudia el efecto de la variación del  $\text{p}^{\text{H}}$  mediante la supresión del ácido clorhídrico y la adición de cantidades crecientes de hidróxido potásico, observándose la presencia de un período de inducción y comprobándose que la variación del  $\text{p}^{\text{H}}$  no explica por sí sola los efectos anómalos de los complejos de níquel.

6.<sup>a</sup>—En el estudio de las cinéticas de reacción en presencia de cantidades crecientes de etilendiamina y propilendiamina se observa a partir de determinadas concentraciones, que el efecto inicial acelerante se convierte en retardador de la velocidad de reacción. Este fenómeno no había sido descrito en la bibliografía de la reacción estudiada ni de otras semejantes.

7.<sup>a</sup>—Se da una interpretación del efecto salino anómalo en base a la presencia de dos efectos opuestos, uno acelerador producido por la asociación iónica catión complejo-ioduro que favorece la cesión de electrones al ion persulfato y otro retardador debido a la presencia de etilendiamina o propilendiamina libres procedentes de la disociación del complejo.

8.<sup>a</sup>—Se comprueba la presencia de los pares iónicos mencionados mediante medidas de conductividad estudiándose las variaciones de la misma producidas por los iones complejos utilizados así como por los de níquel. También la disociación del ion complejo por medidas del  $p^H$  de la disolución inicial para concentraciones variables de los mismos.

9.<sup>a</sup>—La presencia de la etilendiamina o propilendiamina libres permite interpretar asimismo el hecho observado de que en las proximidades del mínimo de la constante de velocidad, la representación gráfica de  $\log a/a-x$  frente al tiempo, presente desviaciones respecto a la recta obtenida en otros casos y tienda a valores menores de la velocidad de reacción.

10.<sup>a</sup>—La no aparición de efectos anómalos para el catión trietilendiamino cobalto (III), se explica considerando que su estabilidad es mucho mayor que los de níquel y por tanto, no está presente etilendiamina libre en las condiciones en que se han estudiado los efectos salinos en el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) BRONSTED, J. N. y BJERRUM, N.: Glasstone, S. Química-Física, pág. 1.004. Aguilar. Madrid, 2.<sup>a</sup> edic. (1957).
- (2) DEBYE, P. y HUCKEL, E.: Idem. pág. 861.
- (3) LIVINGSTON, R.: J. Chem. Educ. 7, 2.887 (1930).
- (4) OLSON, A. R. y SIMONSON, T. R.: J. Chem. Phys. 17, 1.167 (1949).
- (5) LA MER, V. K. y KANNER, M. E.: J. Am. Chem. Soc., 53, 2.832 (1931).
- (6) NIELSEN, R. F.: J. Am. Chem. Soc., 58, 206 (1936).
- (7) SOPER, F. G. y WILLIAMS, E.: Proc. Roy. Soc. (London) 140 A, 59 (1933).
- (8) KNUDSEN, O. M. y KING, C. V.: J. Am. Chem. Soc., 60, 687 (1938).
- (9) LA MER, V. K.: J. Am. Chem. Soc., 55, 1.739 y 3.687 (1933).
- (10) KAPPANNA, A. N. y PATNARDHAN, H. W.: J. Indian Chem. Soc., 9, 379 (1932).
- (11) VON KISS, A. y VASS, P.: Z. An. Allgem. Chem., 217, 305 (1934).
- (12) MILLER, C. C.: Proc. Roy. Soc., A, 145, 288 (1934).
- (13) JANNELLI, L.: Gazz. Chim. II, 83, 983 (1953).
- (14) LA MER, V. K. y FESSENDEN, R. W.: J. Am. Chem. Soc. 54, 2.351 (1932).
- (15) WYAT, P. A. K. y DAVIES, C. W.: Trans. Faraday Soc., 45, 774 (1949).
- (16) FORCHEIMER, O. L. y EPPLE, R. P.: J. Am. Chem. Soc., 74, 5.772 (1952).
- (17) KING, E. L. y PANDOW, M. L.: J. A. Chem. Soc., 75, 3.063 (1953).  
DUKE, F. R. y BORCHERS, C. E.: J. Am. Chem. Soc., 75, 5.186 (1953):  
DUKE, E. y QUINNEY, P. R.: J. Am. Chem. Soc., 76, 3.880 (1954).  
BRUBAKER, C. H. y COURT, A. J.: J. Am. Chem. Soc., 78, 5.530 (1956):  
SUTCLIEFE, L. H. y WEBER, J. R.: Trans. Faraday Soc., 52, 1.225 (1956).  
SELBIN J. y BAILAR, J. C.: J. Am. Chem. Soc., 79, 4.285 (1957).  
DODSON, U. y BLACK, A. H.: J. Am. Chem. Soc., 79, 3.657 (1957).  
BRUBAKER, C. N. y GROVES, K. O.  
MICKEL, J. P. y PKNOP, C.: J. Am. Chem. Soc., 79, 4.641 (1957).  
DAVIES, C. W. y WILLIAMS, I. W.: Trans. Faraday Soc., 54, 1.547 (1949).
- (18) SCATCHARD, G.: Natl. Bur. Standards (U.S.) Cir. n.º 524, 185 (1953).
- (19) MAYER, J. E.: J. Chem. Phys., 18, 1.426 (1950).
- (20) INDELLI, A.: Gazz. Chim. Ital., 92, 365 (1962).
- (21) INDELLI, A.: Ann. Chim., 46, 367 (1956).
- (22) KEALY, R. M. y KILPATRICK, M. L.: J. Am. Chem. Soc., 77, 5.258 (1955).
- (23) HOPPE, J. I. y PRUE, J. E.: J. Chem. Soc., 1.775 (1957).
- (24) KING, C. V. y STEIN-BACH, O. F.: J. Am. Chem. Soc., 52, 4.779 (1930).
- (25) KISS, A.: Rec. Trav. Chim., 48, 509 (1929).
- (26) KISS, A. y BOSSANYI, I.: Rec. Trav. Chim., 47, 619 (1928).
- (27) KISS, A. y BOSSANYI, I.: Acta Sci. Univ. Francisco Josephinae. Acta Chem; Mineral, Phisica, 1, 59 (1929).
- (28) KISS, A. y BOSSANYI, I.: Z. Physik. Chem., 134, 26 (1928).
- (29) KISS, A., BOSSANYI, I. URMANCZY, A.: Acta Lit. Sci. Univ. Hung. Francisco-Josephinae, Sect. Chem. Mineral, Phys; 2, 210 (1932).

- (30) MERETOJA, A.: *Ann. Acad. Sci. Fenicae. Ser. A, II, Chem. n.º 24, 59 (1947).*
- (31) CARASSITI, V. y DEJAK, C.: *Atti. Accad. Nasl. Classe Sci. fis., mat. y nat., (8) 3, 445 (1947).*  
*Atti. Accad. Aci. Ist. Bologna, Classe Sci., fis. Rend., Ser, 11, 2 (1955).*  
*Soc. Ital. Prog. Sci. Atti., 45 (1955).*
- (32) CARASSITI, V. y DEJAK, C.: *Atti. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 15, 63 (1957).*
- (33) CARASSITI, V. y DEJAK, C.: *Ann. Chim., 49, 233 (1959).*
- (34) CARASSITI, V. y DEJAK, C.: *Ann. Chim., 49, 1.718 (1959).*
- (35) HOWELLS, W. J.: *J. Chem. Soc., 1939, 463.*
- (36) HOWELLS, W. J.: *J. Chem. Soc., 1941, 641.*
- (37) HOWELLS, W. J.: *J. Chem. Soc., 1943, 203.*
- (38) ROLLA, M. y CARASSITI, V.: *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Univ. Bologna, 7, 37 (1949).*
- (39) INDELLI, A. y PRUE, J. E.: *J. Chem. Soc., 1959, 107.*
- (40) INDELLI, A. y AMIS, E. S.: *J. Am. Chem. Soc., 82, 333 (1960).*
- (41) PERLMUTTER-HAYMAN, B. y SEIN, G.: *J. Chem. Phys., 40, 848 (1964).*
- (42) HOWELLS, W. J.: *J. Chem. Soc. Suppl. n.º 1, 5.844 (1964).*
- (43) INDELLI, A., SECCO, F. y FERNANDEZ CASTAÑÓN.: *Ann. Chim. 56, 207 (1966).*
- (44) VIRGILI, J. y FERNANDEZ CASTAÑÓN.: *Tesis Doctoral. Oviedo (1968).*
- (45) *Inorgánic Syntheses, 6, 200.*
- (46) *Inorgánic Syntheses, 6, 198.*
- (47) GROSSMAN y SHUCK.: *Ber., 39, 1.899 (1906).*
- (48) CONWAY, B. E.: *Electrochemical Data. Elsevier Pub. Co. London. (1952).*
- (49) INDELLI, A.: *Congrs. Chim. Pure et Appli., 16, París (1957). Ment. Sect., Chim. Minerale, 779.*
- (50) INDELLI, A.: *J. Phys. Chem., 65, 972 (1961).*
- (51) INDELLI, A., BARTOCCI, V., FERRANTI, F. y LUCARELLI, M. G.: *J. Phys. Chem. 70, 631 (1966).*
- (52) INDELLI, A. y GIACOMELLI, A.: *Ann. Chim., 55, 170 (1965).*
- (53) INDELLI, A. NOLAN, G. y AMIS, E.: *J. Am. Chem. Soc., 82, 3.237 (1960).*
- (54) INDELLI, A.: *Ann. Chim., 47, 586 (1957).*
- (55) INDELLI, A.: *Trans. Faraday Soc., 59, 1827 (1963).*
- (56) INDELLI, A., FERRANTI, F. y SECCO, F.: *J. Phys. Chem., 70, 631 (1966).*
- (57) WELLS, A. F.: *Structural Inorgánic-Chemistry 3.ª edic. Oxford, 1962.*
- (58) AHMED, A. K. S. y WILKINS, R. G.: *J. Chem. Soc. 1960-2895.*
- (59) AHMED, A. K. S. y WILKINS, R. G.: *J. Chem. Soc. 1960-2.901.*
- (60) WILKINS, R. G.: *J. Chem. Soc. 1962-4.475.*
- (61) AFANAS'EV, P. V.: *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.) 559, 1937.*
- (62) ORGEL, L. E.: *Quart. Revs. 8, 422 (1959).*
- (63) DAVIES, C. W.: *Ión-Asociación. Butterworths. London (1962).*
- (64) YONEDA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan. 29, 68 (1956).*
- (65) YONEDA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan. 28, 125. (1955).*
- (66) SIDGWICK, N. V.: *Los elementos químicos y sus compuestos. 2, 577. Aguilar. Madrid (1962).*
- (67) HIEBER, W. y LEVY, E.: *Z. Elektrochem., 39, 26 (1933).*
- (68) WERNER, A., PASTOR, J., SPRACK, W. y MEGERLE, W.: *Z. Anorg. Chem., 21, 201 (1899).*
- (69) BOUCHAL, K. y HRABAK, F.: *Collection Chem. Commum. 31 (12), 4.651-61 (1966).*
- (70) EVANS, M. G. y NAMELLES, G. H.: *Trans. Faraday Soc. 49, 363-71 (1953).*

El presente trabajo constituye la tesis doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé, Catedrático de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, y fue presentada el día 10 de octubre de 1970 ante el Tribunal constituido por:

**PRESIDENTE:**

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé.

**VOCALES:**

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Prof. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

Prof. Dr. D. Antonio Espurz Sánchez.

**SECRETARIO:**

Prof. Dr. D. Pablo Sanz Terrero.

Habiendo obtenido la calificación de "Sobresaliente cum laude".

# EL NUMERO DE TRIRRADIOS DIGITALES EN ASTURIANOS Y SU RELACION CON OTRAS POBLACIONES

POR

J. E. EGOCHEAGA RODRIGUEZ

Prof. Adjunto de Antropología de la Facultad de Ciencias. Oviedo

El presente trabajo supone un avance del estudio sobre caracteres dermopapilares que con mayor extensión se está preparando sobre una muestra de 512 asturianos (262 varones y 250 mujeres).

La muestra se ha obtenido, fundamentalmente, entre estudiantes de Enseñanza General Básica, Enseñanza Media y Enseñanza Universitaria de varios centros académicos de la provincia y para lo que se han manejado 2.500 fichas, de las que únicamente se han utilizado las de aquellos individuos no emparentados que tenían los cuatro abuelos de origen asturiano. Los dermatoglifos se han tomado, por los métodos habituales, en unas fichas dispuestas al efecto.

Como es sabido, el estudio de las líneas dermopapilares presenta particular interés en los trabajos de sistemática racial debido a la temprana formación de éstas (tercero a cuarto mes de vida intrauterina), a su escasa variabilidad ambiental, a su estabilidad genética (debido a su carácter polimero y escasa mutabilidad) lo que les hace muy poco sensibles a la deriva genética (genetic drift) y, a todo esto, hay que añadir la ausencia de selectividad matrimonial (assortative mating), la acusada variabilidad racial y la fácil conservación de los dermatoglifos.

En los estudios sobre dermatoglifos se atiende a la información que aportan las impresiones digitales (Geipel, 1935), a la de las líneas principales y figuras de las regiones hipotenar y tenar y a las de la primera, segunda, tercera y cuarta áreas interdigitales de la palma (Cummins y Midlo, 1961).

En el presente trabajo nos referimos al número de trirradios digitales. En el caso particular de las figuras dactilares, se distinguen, como es sabido, tres tipos principales: ARCOS, PRESILLAS y TORBELLINOS. En los arcos las crestas papilares van de uno a otro lado cruzando la yema del dedo y la figura carece de tri-

rradios. Las presillas están formadas por una o más líneas que se introducen por un lado de la impresión, se curvan y tocan o cruzan una línea imaginaria trazada desde el delta o trirradio al núcleo y terminan, o tienen tendencia a terminar, en el mismo lado de la impresión por el que las líneas entraron; las presillas se pueden abrir hacia el lado radial o cubital de la mano. Los torbellinos son figuras que tienen dos o más trirradios, a diferencia de las presillas que únicamente presentan uno, y se encuentran formas diversas en las que las líneas del núcleo se cierran sobre sí mismas, en unos casos, o forman un arrollamiento espiral, o bien presentan algunas otras formas (raquetas nucleares, torbellinos fortuitos, etc.)

Como se puede ver, la secuencia arco-presilla-torbellino supone un aumento sucesivo en el número de trirradios de cada figura, por una parte, y, por otra, presenta, generalmente, una correspondencia con el llamado "valor cuantitativo individual" (VCI), también denominado "número dactilar" (ND) o, por los anglosajones, "ridge-count" (RC), el cual nos da el número de líneas existentes entre el trirradio más alejado del núcleo de la figura y el centro de éste. Dado que en los arcos el VCI es cero y que en los torbellinos, por lo general, se presentan los valores más altos, se puede establecer una correspondencia entre el "número de trirradios individual" (índice de pattern intensity) y el "valor cuantitativo individual medio" (VCIM) que se obtiene como promedio del VCI de los diez dedos.

Por otra parte, Pons (1958) no sólo ha demostrado la alta correlación existente entre estos dos valores, sino que señala la ventaja de utilización del "número de trirradios individual" cuando interesa obtener una rápida idea de la complicación de las muestras en una serie analizada, dado que este valor se acomoda a las frecuencias de las formas reales arco, presilla, torbellino, de un lado y reúne, en parte, las propiedades de los caracteres cuantitativos de otra.

En la serie de asturianos estudiada por nosotros se han hallado unos valores promedio para el número de trirradios individual y que se recogen en el cuadro 1.

## CUADRO I

*Promedio de deltas (pattern intensity) en asturianos*

n	sexo	D	I	D + I
262	♂	13,06	12,02	12,54 ± 0,23
250	♀	12,13	11,73	11,92 ± 0,24
512	♂ + ♀	12,59	11,87	12,23 ± 0,17

Según se puede apreciar en el cuadro 1, existe un cierto dimorfismo manual, siendo más altos los valores para la mano derecha que para la izquierda en ambos

sexos, aunque, según parece (Pons, 1951 y 1952), sea frecuente el que los valores más altos sean de la mano derecha entre los varones y en la izquierda entre las mujeres. En este caso las mujeres presentan un alto porcentaje de presillas y torbellinos en la mano derecha y de ahí el valor hallado para el "pattern intensity" de la mano derecha.

Se puede apreciar también en el cuadro 1 el dimorfismo sexual, ya que los varones presentan valores sensiblemente más altos que las mujeres.

En el cuadro 2 se representan los valores calculados para el "índice de Dankmeijer" (definido por la relación porcentual entre arcos y torbellinos) por ser también bastante indicativos.

CUADRO 2

*Índice de Dankmeijer en asturianos*

n	sexo	D	I	D + I
262	♂	12,47	17,89	17,72
250	♀	23,86	33,53	28,52
512	♂ + ♀	17,61	28,92	22,83

Se puede apreciar en el cuadro 2 cómo la relación de arcos a torbellinos es bastante más alta en las mujeres que en los varones.

Para las diferencias sexuales puestas de manifiesto por el índice de "pattern intensity", se ha calculado la significación estadística del valor de la diferencia para ambas manos reunidas; para  $t = 1,88$  se ha encontrado una probabilidad comprendida entre 0,05 y 0,1, por lo que se puede inferir que la diferencia de 0,62, que existe entre los valores de "pattern intensity", para ambas manos de varones y mujeres, no es estadísticamente significativa.

Teniendo en cuenta lo anteriormente señalado, vamos a realizar a continuación la comparación entre la muestra de asturianos y otras poblaciones. En primer lugar atenderemos al análisis comparativo con otras series de españoles, una de barceloneses (Pons, 1952) y otra de vascos (Pons, 1954) y cuyos datos se disponen en el cuadro 3.

CUADRO 3

*Promedio de deltas en españoles*

serie	n	♂	♀	♂ + ♀
Asturianos	262 ♂ + 250 ♀	12,54	11,92	12,23
Barceloneses	100 ♂ + 100 ♀	12,32	11,89	12,10
Vascos	102 ♂	12,89	—	—

Al carecer la serie de vascos de los datos correspondientes a las mujeres, únicamente podemos establecer comparaciones entre los varones de las tres series. Se puede comprobar, atendiendo a los datos del cuadro 3, que de los tres grupos son los barceloneses los que presentan valores promedio del índice de "pattern intensity" más bajos, siguiéndoles los asturianos y, con los valores más altos, los vascos. Para el valor de ambos sexos reunidos se puede ver que son los asturianos los que lo presentan más alto. Igualmente se puede comprobar que tanto entre asturianos como entre barceloneses se mantienen los valores más altos para los varones que para las mujeres. Así mismo, la variabilidad entre los varones (y también entre las mujeres en las series de asturianos y barceloneses) en las tres series no es excesiva y muestra, por lo que respecta al índice de "pattern intensity", la proximidad genética de los tres grupos, no habiéndose podido determinar la significación estadística de las diferencias entre ellos por carecer de datos suficientes en las series de barceloneses y vascos.

En el cuadro 4 se han dispuesto los valores comparativos para el índice de Dankmeijer.

#### CUADRO 4

##### *Valores del índice de Dankmeijer en españoles*

serie	n	♂	♀	♂+♀
Asturianos	262 ♂ + 250 ♀	17,72	28,52	22,83
Barceloneses	100 ♂ + 100 ♀	17,44	28,95	23,08
Vascos	102 ♂	13,99	—	—

Atendiendo al índice de Dankmeijer se observa, por lo que respecta a los varones, que quienes presentan el índice más bajo son los vascos, a los que siguen los barceloneses y a éstos los asturianos, es decir, se produce una alteración por lo que se refiere al orden establecido por el índice de "pattern intensity", pero es muy posible que si dispusiéramos de los datos correspondientes a ambos sexos se podría establecer una ordenación en la que el valor del índice de Dankmeijer más bajo correspondería a los vascos y el más alto a los barceloneses, dado que entre asturianos y barceloneses, cuando se consideran los valores para ambos sexos reunidos, el grupo que presenta los valores más altos es el de los barceloneses.

En el cuadro 5 se recogen los datos de algunas poblaciones de európidos para el índice de "pattern intensity", que se han tomado de los trabajos de Pons (1952 y 1953).

CUADRO 5

*Valores de índice de "pattern intensity" en európidos*

series	n	♂	♀	♂+♀
Alemanes, Tettngang (Wurttemberg) (Steiner, 1936)	3.582 ♂ + ♀	—	—	11,4
Holandeses de Urk (Piebenga, 1938)	200 ♂ + 200 ♀	11,23	11,57	11,41
Ingleses (Collins, 1913)	5.000	—	—	11,53
Caraitas (Polonia) (Pons, 1953)	121 ♂ + 106 ♀	11,70	11,66	11,68
Alemanes (Heilderberg) Bettman, 1932)	100 ♂ + 100 ♀	—	—	11,74
Holandeses (Dankmeijer, 1934)	2.222 ♂ + 278 ♀	11,85	11,36	11,79
Frisonos, Flamencos y Walones (Piebenga, 1938)	400 ♂ + 400 ♀	11,98	11,62	11,80
Noruegos (Bonnievie, 1923)	24.518	—	—	11,83
Franceses (Sanniè, 1939)	1.000 ♂ + 1.000 ♀	12,09	11,64	11,86
Portugueses (Pina, 1934)	1.000 ♂ + 1.000 ♀	12,24	11,54	11,89
Alemanes, Ströbeck (Karl, 1934)	315 ♂ + 241 ♀	11,97	11,89	11,33
Ingleses (Galton, 1892)	500	—	—	11,95
Ainú (Tikabumi) (Kishi y Kuwashima, 1935)	448 ♂ + 73 ♀	12,65	11,50	11,96
Daneses (Bonnievie, 1933). Dextrómanos.	131 ♂ + 69 ♀	12,10	11,85	12,03
Portugueses (Lopes, 1931)	500 ♂ + 500 ♀	12,07	12,04	12,05
Rumanos (Carpatos) (Abel, 1940)	100	—	—	12,08
Flamencos (Piebenga, 1938)	200 ♂ + ♀	—	—	12,10
BARCELONESES (Pons, 1952)	100 ♂ + 100 ♀	12,32	11,89	12,10
Sur de Selva Negra (Kuhn, 1939)	208 ♂ + 267 ♀	12,22	11,94	12,11
Búlgaros, Instrian (Abel, 1940)	131	—	—	12,17
Ainú (Hidaka) (Koya, 1937)	81 ♂ + 107 ♀	12,91	11,86	12,20
ASTURIANOS (Egocheaga, 1972)	262 ♂ + 250 ♀	12,54	11,92	12,23
Gran Rusia (Seneovsky, 1927)	11.000 ♂ + 11.000 ♀	12,59	11,89	12,24
Húngaros (Rinoz) (Abel, 1940)	87	—	—	12,31
ESPAÑOLES (Oloriz, 1908)	10.000 ♂	12,37	—	—
Italianos (Piamonte) (Abel, 1940)	152	—	—	12,52
Franceses (Bayle, 1926)	15.000	—	—	12,52
Ainú. Iburí (Koya, 1937)	102 ♂ + 167 ♀	12,93	12,40	12,65
Turcos (Abel, 1940)	66	—	—	12,78
VASCOS (Pons, 1954)	102 ♂	12,89	—	—
Portugueses (Valadares, 1931)	1.000 ♂ + 1.000 ♀	12,99	12,61	12,80

series	n	♂	♀	♂+♀
Alemanes, Leipzig (Sachsi, 1934)	225 ♂	12,86	—	—
Italianos (Falco, 1908)	1.597 ♂	13,14	—	—
Ainú. Saru-Gegund (Okada, 1935)	58 ♂	13,29	—	—
Italianos (Gasti, 1907) "Normali"	100 ♂	13,14	—	—
H'ndúes (Schlaginhaufen, 1906)	27 ♂ + ♀	—	—	13,41
Italianos (Mte. Gargano) (Abel, 1935)	100	—	—	13,50
Arabes Ruala (Shanklin y Cummins, 1937)	200 ♂	13,54	—	—
Judíos del Yemen (Fleischhacker, 1943)	10 ♂ + ♀	—	—	13,70
Bereberes de Giado (Pons, 1953)	167 ♂ + 107 ♀	14,59	13,31	13,95
Armenios (Abel, 1940)	179	—	—	14,12
Sirios (Leriche, 1932)	1.004	—	—	14,55

Según se puede comprobar en el cuadro 5, los valores del promedio de "pattern intensity" presentan amplia variabilidad incluso dentro de las mismas comunidades nacionales (véase, por ejemplo, Ainú, Alemanes, Italianos). Considerando el valor para ambos sexos reunidos se puede señalar, a grandes rasgos, ya que existen amplias trasgresiones y regresiones, que se produce un aumento en el valor del promedio del "pattern intensity", es decir, de deltas, desde el oeste al este, alcanzándose los valores más altos entre las poblaciones del Próximo Oriente Asiático. De manera que, remitiéndonos a lo ya expuesto por Pons (1952) y utilizando sus mismas palabras, se puede señalar que "queda de manifiesto que el norte y nordeste de Europa, donde predominan las complejiones depigmentadas, se hallan valores pequeños en la "pattern intensity". Las poblaciones de la Europa centrooccidental, con probable predominio de tipos raciales alpinos, acusan, mayor proporción de deltas. La transgresión es, no obstante, muy acusada. Tienden a valores ligeramente mayores las poblaciones de las penínsulas Ibérica e Italiana, siendo los de la última los que más se desvían en este sentido. Pocas diferencias existen entre las poblaciones del sudeste de Europa y los del grupo anterior, a excepción hecha de los tártaros de Rumania y de los armenios, que presentan valores muy altos. Los húngaros, con situación geográfica ya muy centroeuropea y con predominio racial alpino, quedan dentro de la variabilidad del grupo centrooccidental. Claramente contrapuestos a las poblaciones del norte y nordeste de Europa están los orientálicos del Próximo Oriente, cuyos valores de la "pattern intensity" son siempre notoriamente elevados".

El conocimiento de otros aspectos de las líneas dermopapilares (valor cuantitativo individual medio, índice de Cummins para las líneas principales de la palma y frecuencia de las figuras de las regiones y áreas de la palma) nos permitirá ir situando mejor a los asturianos y establecer relaciones genéticas más estrechas con otras poblaciones.

No quisiéramos terminar sin apuntar aquí, aunque no sea más que a título indicativo, el hecho ya señalado por algunos autores de la relación existente entre la "primitividad" de ciertas figuras dermatoglíficas y su área geográfica de distribución. Se ha señalado la complejidad creciente de las figuras dactilares del este de Europa hacia el centro de Asia, y este hecho se ha interpretado en el sentido de considerar que en los Primates superiores la línea evolutiva va desde una "primitiva" gran abundancia de torbellinos hasta una "moderna" abundancia de arcos, pensándose que en la especie *H. sapiens*, la abundancia de torbellinos es un rasgo "primitivo" (Cummins, 1961) (Sánchez Cascos, 1969), lo que explicaría el hecho, según estas hipótesis, de que desde el centro de Asia se habrían dirigido corrientes raciales migratorio-evolutivas hacia euro-áfrica, sud-asiático-australiana y americana, de forma que es posible apreciar en cada una de estas flechas migratorias una gradual reducción tanto del número de trirradiales como del valor cuantitativo total (TFRC).

En el cuadro 6 se puede apreciar la variación de los porcentajes de torbellinos, presillas y arcos de diversos grupos raciales.

CUADRO 6

	Torb.	Pres.	Arc.
Chinos	52 %	48 %	1 %
Indios	42 %	56 %	2 %
Negros	30 %	59 %	11 %
Noruegos	26 %	67 %	7 %
Hotentotes	19 %	76 %	5 %
Pigmeos	16 %	67 %	16 %

En esta lista se puede apreciar cómo mientras la frecuencia de torbellinos va disminuyendo progresivamente desde los Chinos a los Pigmeos, la de presillas va aumentando, llamando la atención la abundancia de presillas en los Hotentotes, mientras que son en ellos bastante escasos los arcos (Marcozzi, 1961).

Nosotros pensamos que no se pueden argumentar razones suficientes para que no se pueda sostener la idea de una evolución morfológica desde la forma más

sencilla de figura dermopapilar, el arco, hacia la más compleja, el torbellino. Los procesos biológicos se producen siempre desde las estructuras más simples hacia las más complejas, y aunque la Paleontología nos facilita abundantes ejemplos de procesos evolutivos conducentes a la "simplificación" de estructuras, aquéllos tienen un sentido muy distinto al del caso que nos ocupa. Por otra parte, no se puede descartar la posibilidad de que tanto en el hombre como en el resto de los Primates superiores se haya producido una evolución convergente por lo que respecta a las líneas dermopapilares, por lo que no es lícito sacar conclusiones a base de hacer un estudio comparativo entre los simios actuales y el hombre y mucho menos pensar que los dermatoglifos del hombre tienen sus antepasados entre los de los monos, ya que ello supondría, por una parte, considerar la ascendencia humana entre los simios y, de otra, olvidar que no solamente los homínidos han evolucionado sino que también lo han hecho las demás ramas de Primates.

Por otra parte, no se puede olvidar la forma en la que se produce la distribución geográfica de un nuevo rasgo aparecido en el patrimonio genético de una raza o especie. La propagación se hace en forma de ondas, a partir de la zona en que ha aparecido el nuevo carácter, hacia la periferia, de forma que los individuos o grupos que presenten el rasgo más "primitivo" se encuentran más marginados respecto a los que presentan el rasgo más "moderno" (P. Teilhard de Chardin, 1963). Interpretando los hechos de esta forma se explica el porqué los Chinos tendrían más alto porcentaje de torbellinos, mientras que éste descende a medida que nos alejamos hacia Europa o Africa. Los grupos más marginados presentarán un porcentaje menor de torbellinos cuanto más alejados se encuentren del centro geográfico evolutivo, que presenta el carácter más "moderno" (Indios, Negros, Noruegos), o cuanto más aislados genéticamente se encuentren del grupo que presenta el rasgo más "moderno" (Hotentotes, Pigmeos).

Dejamos, pues, para otra ocasión, la discusión más detallada de este tema que nos llevaría al planteamiento de diversas preguntas relacionadas con el momento de la evolución filogenética en que hacen su aparición las figuras dermatoglíficas, las ventajas adaptativas que ello comporta, etc.

Las transgresiones que se presentan, como es el caso del alto porcentaje en deltas de Italianos, Tártaros y Armenios, podría explicarse si se tiene en cuenta la mayor facilidad que para el flujo genético presentan las vías naturales de emigración y comunicación entre los pueblos.

## RESUMEN

Se ha determinado el índice de "pattern intensity" para una muestra de 512 individuos (262 varones y 250 mujeres) de ascendencia asturiana, encontrándose que, de acuerdo con él, pueden situarse entre los europeos centrooccidentales.

Exstiendo, por otra parte, bastante concordancia con los valores determinados para los españoles (Oloriz, 1908) en general y también para barceloneses (Pons, 1952) y vascos (Pons, 1954). Siendo el valor encontrado para los barceloneses el más bajo, seguido del de los asturianos y vascos, respectivamente, más altos.

Finalmente se realizan unas consideraciones acerca de si son los torbellinos los productos iniciales o finales de la evolución de las figuras dermopapilares.

## BIBLIOGRAFIA

- CUMMINS y MIDLO (1961): "Finger Prints, Palm and Soles. An introduction to Dermatoglyphics". Dover Publications, Inc. New York.
- GEIPEL, G. (1935): "Anleitung Zur erbbiologischen Beuteilung der Finger und Handleisten". J. F. Lehmauns Editor. Munich.
- MARCOZZI, V. (1961): "El hombre en el espacio y en el tiempo", pp. 82. Ediciones Studium. Madrid.
- PONS ROSELL, J. (1951): "Impresiones dermopapilares en indígenas de la Guinea Española en relación con otras poblaciones. I Muestras dactilares". Inst. de Estudios Africano. C.S.I.C. Madrid.
- " (1952): "Impresiones dermopapilares en estudiantes universitarios barceloneses". Trab. Inst. Bern. Sah., XIII/2, pp. 1-51. Barcelona.
- " (1953): "Impresiones dermopapilares en varias poblaciones (Bantú de Natál, Bereberes de Giado, Garaitas de Polonia y Dauada del Fezzan)". Trabj. Inst. Bern. Sah. C.S.I.C., XIV/1, pp. 1-26. Barcelona.
- " (1954): "Impresiones dermopapilares en vascos y su relación con otras poblaciones". Trab. Inst. Bern. Sah. C.S.I.C., XIV/3, pp. 57-77. Barcelona.
- " (1958): "El número de trirradios digitales. Contribución a la genética de los caracteres dermopapilares". Genet. Iber. X/1-2, pp. 87-98. Madrid.
- SANCHEZ CASCOS, A. (1969): "Del mito a la ciencia. I Huellas dactilopalmares". Bol. Fund. Jiménez Díaz, I/4, pp. 191-194.
- TEILHARD DE CHARDIN (1963): "La aparición del hombre". Edita Taurus. Madrid.

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION:

DIRECTOR: *Prof. Dr. Siro Arribas Jiménez*

SECRETARIA: *Srta. Dr. R. Moro García*

La suscripción anual es de 150 pesetas para España y de 250 pesetas  
para el extranjero (comprendidos los gastos de envío)