

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO ELECTROANALITICO DEL SISTEMA COBRE -
PERCLORATO CUPRICO - CLORURO DE SODIO - AGUA.
DETERMINACION DE LAS CONSTANTES OPERACIONALES
DE EQUILIBRIO DE LOS CLOROCOMPLEJOS DE COBRE.

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR:

ROBERTO ROMAGNOLI

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

(ORIENTACION QUIMICA ANALITICA)

- 1986 -

DIRECTOR DE TESIS :

PROFESOR DR. VICENTE FRANCISCO VETERE

El presente trabajo de tesis se realizó en los laboratorios de la División Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y en Dependencias del Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT) aprovechando los beneficios del convenio de cooperación mutua entre ambos entes. Ha sido realizado bajo la dirección del Prof. Vicente Francisco Vetere y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, para optar al grado académico de Doctor en Ciencias Químicas, Orientación Química Analítica.

Señor DECANO:

Señores PROFESORES:

Deseo expresar mi agradecimiento a los Doctores Vicente J.D. Rascio y José A. Catoggio, quienes con su apoyo y colaboración, contribuyeron de una u otra forma a facilitar mi labor.

Además manifiesto mi gratitud al Dr. Vicente Francisco Vetere, un profundo conocedor de la Química Analítica, por brindarme la posibilidad de iniciarme en el trabajo científico, y por su asesoramiento en todas las etapas de la realización de este trabajo.

A la memoria de mi padre

A mi madre

A mi esposa

A mis hijos.

INDICE

PAG.

CAPITULO I: NOTAS INTRODUCTORIAS Y PROPOSITO DEL TRABAJO DESARROLLADO.	
I.1. Objetivos	1
I.2. Los electrodos metálicos como indicadores en potencio <u>metría</u>	1
I.3. Sistema de trabajo.....	4
I.4. Modelo de reacción del electrodo de cobre	5
I.5. Breve descripción de la labor experimental.....	7
CAPITULO II: ESTUDIOS PRELIMINARES.	
II.1. Resumen de las investigaciones realizadas hasta el pre <u>sente</u> acerca de los clorocomplejos de cobre.....	11
II.1.1. Resumen de las investigaciones realizadas has <u>ta</u> el presente acerca de los clorocomplejos del ión cobre (+1)	11
II.1.1.a. Investigaciones electrométricas...	11
II.1.1.b. Investigaciones realizadas por medidas de solubilidad.....	12
II.1.1.c. Investigaciones espectrofotométricas.....	13
II.1.2. Resumen de las investigaciones realizadas has <u>ta</u> el presente acerca de los clorocomplejos de ión cobre (+2).....	13
II.1.2.a. Investigaciones electrométricas...	14
II.1.2.b. Investigaciones espectrofotométricas	15
II.1.2.c. Otras investigaciones.....	16
II.2. Estudios preeliminarios para establecer el modelo de respuesta del electrodo de cobre.....	17
CAPITULO III: DETERMINACION DE CONSTANTES OPERACIONALES DE EQUILIBRIO.	
III.1. Consideraciones previas.....	22
III.2. Determinación de la constante de repro <u>porcionamiento</u> .	22
III.2.1. Generalidades.....	22
III.2.2. Descripción del procedimiento experimental empleado para realizar la reacción de repro <u>porcionamiento</u>	23
III.2.3. Valoración del ión cúprico.....	23
III.2.4. Valoración de ión cuproso.....	24
III.3. Cálculo del valor operacional del potencial normal de electrodo para la cupla redox Cu^+/Cu^0	25
III.4. Determinación de la constante de estabilidad de los clorocomplejos de ión cobre (+1).....	29
III.4.1. Consideraciones teóricas.....	29
III.4.2. Determinación del número de ligandos de los clorocomplejos del ión cobre (+1). Parte ex <u>perimental</u>	30

	<u>PAG.</u>
III.4.3. Determinación de la constante de estabilidad del complejo CuCl_2^- . Parte experimental.	36
III.5. Determinación de la constante del producto de solubilidad del cloruro cuproso.....	37
III.6. Comparación de los valores obtenidos experimentalmente para las constantes de equilibrio con los valores encontrados en la bibliografía.....	39
III.7. Conclusiones.....	42
CAPITULO IV: ESTUDIO DE LA FUERZA RELATIVA DEL COMPLEJO CuCl_n^{2-n} POR VOLUMETRIA DE PRECIPITACION.	
IV.1. Análisis previo.....	43
IV.2. Determinación del efecto complejante de los aniones cloruro, sulfato y nitrato. Análisis teórico.....	44
IV.3. Parte experimental.....	46
IV.3.1. Preparación de las soluciones.....	46
IV.3.2. Instrumental y electrodos.....	47
IV.3.3. Procedimiento.....	47
IV.4. Expresión de los resultados.....	48
IV.5. Discusión de los resultados obtenidos.....	69
CAPITULO V: DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO CuCl^+ POR MEDIDAS CONDUCTIMETRICAS.	
V.1. Introducción.....	74
V.2. La ecuación de Onsager.....	74
V.3. Solución de la ecuación de Onsager para electrolitos del tipo 2 - 2. Cálculo de la constante de disociación.....	77
V.4. Cálculo de la constante de disociación para otros electrolitos.....	79
V.5. Cálculo de los factores de actividad.....	80
V.6. Parte experimental.....	82
V.7. Expresión de los resultados.....	86
V.8. Medidas potenciométricas.....	87
V.9. Análisis de los resultados.....	89
V.9.1. Soluciones de sulfato cúprico.....	89
V.9.2. Soluciones de nitrato cúprico y de cloruro cúprico.....	90
CAPITULO VI: ESTUDIO POTENCIOMETRICO CON ELECTRODO DE COBRE EN SOLUCIONES DE PERCLORATO CUPRICO QUE CONTIENEN CLORUROS.	
VI.1. Introducción.....	100
VI.2. Análisis teórico de la curva de respuesta del electrodo a través de ecuaciones de balance de materiales para las especies involucradas en las instancias en que:	102
VI.2.1. Sólo se forman sales cuprosas no complejas y solubles.....	103

	<u>PAG.</u>
VI.2.2. Sólo se forma un precipitado de cloruro cuproso.....	103
VI.2.3. Sólo se forma cloruro cuproso precipitado que se disuelve parcialmente como anión diclorocuprato (I).....	104
VI.2.4. Sólo se forma el anión complejo diclorocuprato (I).....	105
VI.3. Parte experimental y cálculos	105
VI.4. Discusión de los resultados.....	106
CAPITULO VII: CONCLUSIONES FINALES.....	115
APENDICE I : SIMBOLOS	121
APENDICE II : LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS.....	122
BIBLIOGRAFIA.....	155

CAPITULO I

NOTAS INTRODUCTORIAS Y PROPOSITO DEL TRABAJO DESARROLLADO

I.1. Objetivos:

El propósito de este trabajo es proponer un modelo general de reacción para el electrodo de cobre que permita interpretar la respuesta potenciométrica del mismo en soluciones que contengan cloruro y perclorato cúprico. Así que, la primera etapa consistirá en plantear el modelo general de reacción a partir del cual se podrán inferir todos los equilibrios que existen en la interfase electrodo-solución. Conocido los equilibrios se podrá calcular la respuesta potenciométrica del electrodo en ese medio planteando las ecuaciones de balance de materiales correspondientes. El hecho de encontrar buena concordancia entre el modelo propuesto y los resultados experimentales corroboraría la hipótesis acerca de que la reacción del electrodo es la de corrosión del mismo por los iones cúpricos presentes, la cual se describirá más adelante. El cálculo de las constantes de estabilidad de todos los equilibrios que se establecen en la interfase electrodo-solución si bien no es el propósito del trabajo, es un elemento accesorio importante para realizar los cálculos con las ecuaciones de balance de materiales.

Los estudios potenciométricos sobre el tema son escasos y durante largo tiempo no se han hecho trabajos de este tipo con el sistema aquí considerado. Ninguna de las investigaciones realizadas considera al electrodo de cobre como un electrodo mixto, razón por la cual las conclusiones que se han extraído de esos estudios son erróneas. De esta manera ésta investigación trata de interpretar la respuesta potenciométrica del electrodo de cobre en todos los medios, en especial en presencia de complejantes como cloruro, que hace que el electrodo exhiba un comportamiento tan particular.

I.2. Los electrodos metálicos como electrodos indicadores en potenciometría.

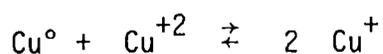
Los electrodos metálicos se usan intensamente en potenciometría directa e indirecta en química analítica. Sin embargo en la mayoría de los casos no se conoce cabalmente el modelo de reacción del electrodo, lo cual va en detrimento de un mejor aprovechamiento del mismo. Además en muchos casos se forman sobre los electrodos películas insolubles de sales o de óxidos que complican el seguimiento de la respuesta del electrodo en un medio particular. Por ejemplo el elec

trodo de cobre en soluciones aireadas luego de 24 horas presenta sobre su superficie una película formada por óxido cuproso y óxido cúprico. Si dicho elemento, en cambio, se usa en soluciones alcalinas que contengan aniones como perclorato, sulfato, nitrato, etc., se podrá observar sobre su superficie la formación de una película de sales básicas. Por otro lado, al usar el electrodo en medios complejos, en la interfase electrodo-solución aparecerán equilibrios de formación de especies complejas que influirán en la respuesta del electrodo según su constante de estabilidad.

Casi todos los electrodos que se usan en mediciones potenciométricas pueden sufrir reacciones de corrosión, por varias causas. Como todas las medidas potenciométricas se efectúan a la atmósfera, el oxígeno del aire puede producir una reacción de corrosión sobre la superficie del electrodo. Esto limita el rango de concentraciones donde es útil el electrodo, dado que llega un momento en el cual la concentración de iones producidos por corrosión es mayor que la analítica entonces la respuesta del electrodo se hace independiente de la concentración agregada. Otra causa que hace que el electrodo experimente reacciones de corrosión es la existencia de equilibrios entre iones, de diferentes estados de oxidación, del mismo o de otros metales. Esto hace que haya reacciones redox sobre la superficie del electrodo que son las que determinan el potencial del electrodo. Esto podría aclararse con algunos ejemplos que se dan a continuación.

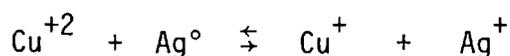
El electrodo de hierro en soluciones aireadas experimenta una corrosión intensa con acumulación de productos de corrosión en la interfase electrodo-solución, lo cual en principio lo inhabilita para ser usado como electrodo indicador. Otros, en cambio, como el de plata o el de oro son poco afectados por la corrosión atmosférica. El electrodo de cinc en un medio ácido puede llegar a experimentar un proceso de corrosión con desprendimiento de hidrógeno. En general, a pesar de todo lo dicho si el electrodo es estudiado adecuadamente podría ser empleado en química analítica como electrodo indicador. Además en casi todos los casos de la práctica corriente en potenciometría y para soluciones normalmente aireadas el potencial del electrodo no difiere sensiblemente del potencial reversible dado que la concentración de oxígeno disuelto es baja.

El electrodo de cobre en presencia de iones cúpricos y en ausencia de oxígeno presenta el siguiente equilibrio:



En ausencia de agentes complejantes este equilibrio está desplazado hacia la izquierda y el electrodo se comporta como un electrodo reversible al ión cobre (+2) siguiendo una ley de Nernst con una pendiente de 29,1 mv/década a 20°C. En el caso de existir agentes complejantes que estabilicen al ión cúprico o al ión cuproso el electrodo se hace reversible al complejo correspondiente con una pendiente que dependerá del número de coordinación del complejo. En estos casos se puede llegar a valores de p-metal muy altos.

Otro ejemplo de un electrodo que puede sufrir un proceso de corrosión es el de Ag/AgCl en soluciones concentradas de cloruros y en presencia de iones cúpricos, dado que el cloruro estabiliza al cuproso, la reacción general de corrosión es:



Se podrán citar muchos otros casos similares. En conclusión estos electrodos deberían ser considerados como electrodos mixtos estando su potencial en un medio particular, determinado por las reacciones redox que describen el proceso de corrosión que ocurre en la interfase electrodo-sol; en el caso de existir complejantes en ese medio el potencial dependerá también de las constantes de estabilidad de los complejos, dado que éstos acentuarán el proceso de corrosión en uno u otro sentido. Cuando los procesos de corrosión son rápidos y se alcanza un estado en el cual las variables no cambian apreciablemente con el tiempo, es posible efectuar medidas potenciométricas casi en condiciones de equilibrio.

Estas medidas pueden ser interpretadas considerando todos los equilibrios en la interfase electrodo-solución y determinando las constantes operacionales de dichos equilibrios. Con todos esos datos se puede calcular el potencial del electrodo en un medio particular a través de ecuaciones de balance de materiales para todas las especies que participan en dichos equilibrios. En relación a las constantes de formación de los complejos es necesario determinar los valores operacionales más que utilizar las tabulaciones de constantes. Si no se toman los valores operacionales de las constantes se introduce una variable más, difícil de manejar (en especial a valores altos de fuerza iónica) y que es el cambio de los coeficientes de actividad con la concentración. De allí que todas las determinaciones, aún las medidas potenciométricas finales se hagan en las mismas condiciones de fuerza iónica y acidez.

Los electrodos de membrana no representan un recurso útil ya que las membranas son atacadas por los agentes complejantes y por otros iones metálicos. La membrana sensible a los iones cobre está construida en base a sulfuros de cobre y de otros metales ligados con resina epoxi y es alterada por la presencia de cloruros y también de algunos cationes como Ag^+ , etc.; aún en los niveles de concentración en los cuales el fabricante considera que no hay riesgos. Se ha observado también que la membrana sensible a los iones plomo es atacada por los cloruros.

En resumidas cuentas cada vez que se debe utilizar un electrodo en química analítica es necesario plantear un modelo de reacción para el electrodo. La primera parte del modelo es conocer cuál es la reacción del electrodo. En segunda instancia es necesario conocer cuáles son todos los equilibrios que se establecen en la interfase electrodo-solución, especialmente si hay complejantes en el medio. Luego se necesitan conocer la constante operacional de cada equilibrio. Al conocer cuáles son los equilibrios y sus constantes se puede saber cuál será la respuesta del potencial esperable para el electrodo en el medio particular.

Por otro lado este procedimiento será aplicable a cualquier electrodo metálico en cualquier medio; ya sea que se formen complejos, precipitados sobre la superficie del electrodo, etc. El secreto es conocer la reacción de electrodo y buscar la mejor técnica para medir los equilibrios en la interfase. Entonces todo el comportamiento del electrodo puede describirse con ecuaciones de balance de materiales.

I.3. Sistema de trabajo.

Para realizar esta investigación de todos los electrodos metálicos se elige el de cobre porque éste es particularmente complejo; los números de oxidación más comunes de la forma oxidada son +1 y +2, el primero de los cuales corresponde a una especie que es inestable frente a la oxidación atmosférica, inestable frente a la posibilidad de dismutarse y susceptible de ser complejado por ligandos sencillos como el cloruro, siendo éstos complejos inestables también frente a la oxidación atmosférica. Las opiniones recogidas en cuanto a los complejos que forma el ión cúprico con el cloruro son dispares. Todo el procedimiento utilizado en resolver la problemática del electrodo de cobre podrá ser usado para cualquier electrodo metálico.

El ligando elegido es el cloruro, cuya concentración se variará desde 10^{-4} hasta 4 M, en un medio de acidez perclórica 1 M y fuerza iónica igual al valor correspondiente a una solución de NaClO_4 4 M, para lo cual se agregará en cada caso el volumen necesario de solución neutra de perclorato de sodio 4 M. El medio ácido es necesario para evitar la formación de películas de óxido sobre el electrodo (1). La fuerza iónica constante mantiene constante los factores de actividad de los iones.

La temperatura de trabajo es $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

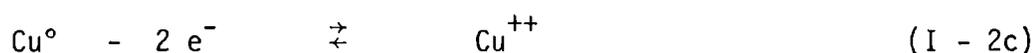
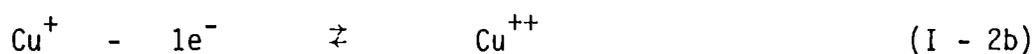
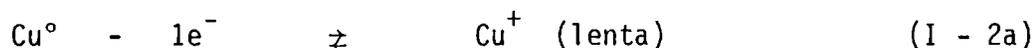
I.4. Modelo de reacción del electrodo de cobre.

Existen razones fundadas para suponer que la reacción de electrodo de cobre en presencia de iones cúpricos es:



lo cual indicaría que el electrodo es efectivamente un electrodo mixto que experimenta una reacción de corrosión por el ión cúprico presente.

La reacción que experimenta el electrodo de cobre a su potencial de corrosión ha sido muy estudiada. Los modelos de reacción varían desde aquél en que se propone como reacción de electrodo la siguiente, en dos pasos (2):



hasta uno que sugiere que la reacción del electrodo es (I - 1c) (3). Entre los dos extremos existe un espectro muy grande de interpretaciones con todas las variaciones que se puedan imaginar. Muchas de estas interpretaciones se contradicen entre sí.

Evidentemente la reacción (I-1c) puede ser desplazada hacia la derecha o hacia la izquierda por la acción de agentes complejantes que estabilicen alternativamente a uno u otro ión. Para poder expresar en forma cuantitativa este despla

zamiento será necesario determinar la constante K_r de dicha reacción (Sec. III.2).

La presencia de iones cloruro en el medio estabilizará preferentemente al ión cuproso según los equilibrios:



Teniendo en cuenta las ecuaciones (I - 3) y (I - 4) se ve que será necesario determinar la constante del producto de solubilidad del cloruro cuproso, lo cual se hace por medidas de solubilidad (Sec. III - 5) y también el número de ligandos y las constantes de estabilidad de los clorocomplejos del ión Cu (+1). Para determinar el número de ligandos se polariza anódicamente el electrodo de cobre en soluciones de cloruro de sodio de diferente concentración y de la pendiente de la curva $E = f \log (\text{Cl}^-)$ se saca el valor de n (número de ligandos); este es un procedimiento no convencional y además no figura en la bibliografía revisada. La constante de estabilidad se determina generando coulombimétricamente sal cuprosa en soluciones concentradas de ligando (1 M y 2 M respectivamente) y midiendo la fem del electrodo de cobre en esas soluciones. Ver Sec. (III.4).

El ión cloruro también compleja al ión cúprico dando, según la bibliografía, cuatro complejos (4). En realidad se ha encontrado que forma un solo complejo con una constante de estabilidad muy baja (Sec. V.9.2), que se determina por un procedimiento conductimétrico. La ecuación que interpreta la formación de dicho complejo es:



El valor encontrado es sustancialmente diferente al encontrado en las tabulaciones de constantes de equilibrio, pues la reacción global de electrodo considerada en la obtención de dichos valores, ec. (I - 2c), y la de esta investigación ec. (I - 1c) son diferentes.

Finalmente si la ecuación (I - 1c) es la que representa la reacción del electrodo, una vez calculadas las constantes de estabilidad de todos los equilibrios que existen en la interfase electrodo-solución, será posible predecir la respuesta de potencial que tendrá un electrodo de cobre en una solución de perclorato cúprico con los valores de acidez y de fuerza iónica establecidos. Sobre la base de

los valores de las constantes se ha calculado la concentración teórica de ión cuproso libre y de allí el valor teórico del potencial de electrodo. Los valores teóricos muestran buena concordancia con los valores experimentales, Sec. (VI.3 y 4). La curva E vs $\log(C_L)$ presenta tres zonas bien definidas: la primera donde $E =$ constante, gobernada por la reacción (I-1c), de tal manera que el potencial es independiente de la concentración de cloruros. La segunda zona caracterizada por la formación de una película blanca de cloruro cuproso sobre la superficie del electrodo, en donde las reacciones (I-1c) y (I-3) son las que gobiernan el potencial del electrodo; y una tercera zona caracterizada por la disolución total de la película por el aumento de la concentración de cloruros, ecu.(I-4). En este caso el electrodo se hace reversible al anión diclorocuprato (I), Sec. (VI.2..4). El procedimiento empleado para obtener la curva de respuesta del electrodo es el potenciométrico.

Si bien la tarea final de esta investigación es realizar un estudio potenciométrico del sistema cobre - perclorato cúprico - cloruro de sodio - agua, antes de llegar a ese punto es necesario determinar las constantes operacionales de los diferentes equilibrios mencionados. Esta no es una tarea redundante; pues, en primer lugar más que los valores tabulados se necesitan los valores operacionales, según se explicó y por otro lado existen discrepancias entre las distintas determinaciones de dichos valores según los diferentes autores. En la determinación de los valores de las constantes surgen algunas conclusiones valiosas para el estudio potenciométrico que se realizará finalmente.

De acuerdo a esto se hace la división en capítulos que se detalla a continuación.

I.5. Breve descripción de la labor experimental.

La finalidad de este capítulo es la de presentar un panorama completo de la labor que será desarrollada luego.

En el Capítulo II se incluye un resumen del estado actual de las investigaciones realizadas hasta el presente acerca de los clorocomplejos de cobre junto con una descripción de los estudios preliminares que llevaron a establecer el modelo de reacción propuesto para el electrodo de cobre.

El tercer capítulo es una descripción de los procedimientos seguidos para determinar las constantes de equilibrio de las reacciones mencionadas en este

primer capítulo, en los cuales interviene el ión cobre (+1).

Los valores de la constante de reproporcionamiento encontrados en la bibliografía no son tan diferentes unos de otros (Tabla III-7), a lo sumo en el peor de los casos el mayor de los valores es 3,3 veces más grande que el menor de ellos. No ocurre lo mismo con los valores del KpS del cloruro cuproso donde la relación vale 30. Para el valor de la constante de estabilidad del complejo CuCl_2^- la relación mencionada vale 50. (Tabla III-8).

Por otra parte en este capítulo se llega a la conclusión que el anión relevante en cuanto a la determinación del potencial es el CuCl_2^- y no el CuCl_3^- ni el CuCl_4^{2-} . De tal forma que cuando el electrodo de cobre este en presencia de cloruros, con o sin iones cúpricos, el potencial dependerá de la concentración del complejo diclorocuprato (I).

En el capítulo III se ha utilizado una técnica para determinar el número de ligandos de un complejo que es original y no figura en la bibliografía revisada. Esta técnica consiste en polarizar el electrodo anódicamente en soluciones de ligando y medir la pendiente de la recta E vs $\log C_L$ que es proporcional al número de ligandos del complejo en cuestión.

La constante de equilibrio de la reacción (I-5) es tratada en los capítulos IV y V. En el capítulo cuatro se hace una estimación de la fuerza complejante del anión cloruro sobre el ión cúprico, a través de estudios competitivos en la precipitación de sales básicas, pudiéndose estimar a partir de estos datos que el ión CuCl^+ es mucho más inestable que el par iónico $\text{Cu}^{++}\text{SO}_4^{--}$. Este estudio demuestra que solamente el primer complejo puede tener relevancia, y los demás, si existen, es sólo en muy pequeña proporción. Para probar definitivamente esto, se recurre en el capítulo V a una técnica conductimétrica y se determina el valor de la constante de estabilidad de la especie CuCl^+ . Esto tiene varios perfiles que son dignos de mencionar. En primera instancia las conclusiones extraídas contradicen la afirmación corriente de que para un electrodo de cobre en soluciones de perclorato cúprico de determinada concentración que contienen cloruro a diferentes concentraciones el potencial dependerá de los cuatro complejos que forma el ión cúprico con el ligando cloruro. De aquí resulta obvio que todos los complejos que forma el ión cúprico con el cloruro con número de coordinación mayor que 1, si existen, son irrelevantes, aún hasta concentraciones de cloruros del orden de 4 M.

La utilización de equilibrios competitivos y el sistema de cálculo original

empleado en la determinación de la estabilidad relativa de un complejo cuya constante se ignora es susceptible de ser aplicado a muchos otros complejos.

La determinación de esta constante es necesaria pues en bibliografía se han encontrado valores que van desde 0,27 hasta 631 (Tabla V-13). Teniendo un número para esta constante se puede saber cómo afecta la respuesta de potencial del electrodo el complejo del ión cobre (+2) con el cloruro.

Finalmente el procedimiento de cálculo de la constante operacional presentado en este capítulo es bastante más simple que muchos de los procedimientos que figuran en la bibliografía.

Los fundamentos de los métodos utilizados para la determinación de constantes de estabilidad son los que figuran en la bibliografía clásica sobre el tema (5 a 37) y se detallan en el apéndice II.

La etapa siguiente (Cap. VI), es la aplicación de lo estudiado al sistema electrodo de cobre - perclorato cúprico - cloruro de sodio - agua. El electrodo de cobre en soluciones de sus iones de distinta concentración ha sido estudiado previamente (Sec. III.3) al igual que la respuesta de dicho electrodo en soluciones de cloruro con diferentes concentraciones de cloruro (Sec III.4). Toda esta información es volcada en esta oportunidad al mencionado sistema. Sobre la base de la reacción global de electrodo, ec. (I-1c), se plantea un modelo de cálculo (original) a partir de ecuaciones de balance de materiales, este sistema permite predecir punto por punto la respuesta del electrodo de cobre en este medio complejante elegido.

Esta etapa es la conclusión natural de todo el trabajo experimental descrito en los capítulos precedentes. En presencia de cloruros el electrodo de cobre se comporta como un electrodo reversible al cuproso. Los compuestos que forma el cuproso con el cloruro por tener constantes de estabilidad mayores que las de los compuestos que forma el cúprico con el cloruro, desplazan el equilibrio de la reacción (I-1c) hacia la derecha; transformándose el ión cúprico en la interfase en ión cuproso que es, a su vez, precipitado o complejado según la concentración de cloruro en el medio.

Los estudios potenciométricos realizados hasta el presente han considerado, en la mayoría de los casos, como reacción de electrodo la ecuación (I-2c). La que aquí se propone, ecuación (I-1c) es sustancialmente diferente; y no se trata solamente de un cambio de ecuaciones sino que conceptualmente el electrodo debe ser

tratado no como un electrodo de primera especie sino como un electrodo mixto. Al reformular la reacción de electrodo se puede explicar claramente el comportamiento potenciométrico del electrodo en todo el rango de concentraciones de cloruros, lo cual no ha sido encontrado en la bibliografía revisada.

También se ve que no es posible determinar la constante de estabilidad del complejo CuCl^+ por potenciometría; ya que ésta es baja y la de los compuestos cuprosos mucho más significativa.

En el capítulo VII se registran las conclusiones finales.

El apéndice I contiene los símbolos que se han usado a lo largo del trabajo y su significado.

El apéndice II presenta un resumen de los fundamentos de los métodos para determinar constantes de equilibrio.

Finalmente se incluye un listado de la bibliografía revisada.

CAPITULO II

ESTUDIOS PRELIMINARES

En éste capítulo se consignarán dos tipos de investigaciones. Una de ellas es de tipo bibliográfico y es un resumen del estado actual de las investigaciones realizadas acerca de los clorocomplejos del cobre incluyendo los estudios de tipo electrométrico. La otra consiste en una serie de ensayos tentativos y observaciones de tipo experimental que llevaron a la formulación del modelo de reacción para el electrodo de cobre.

II.1 Resumen de las investigaciones realizadas hasta el presente acerca de los clorocomplejos de cobre.

II.1.1 Resumen de las investigaciones realizadas hasta el presente acerca de los clorocomplejos del ión cobre (+1).

II.1.1.a Investigaciones electrométricas

Las investigaciones electrométricas son abundantes y las diferencias entre unas y otras y entre ellas y otro tipo de investigaciones no son tan agudas como en el caso de los clorocomplejos de ión cúprico.

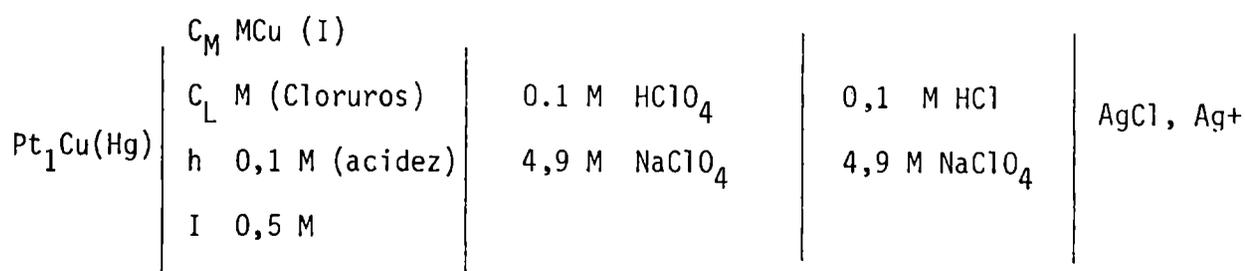
Hay trabajos de potenciometría, de polarografía y voltamétricos en general. Uno de los trabajos más antiguos es el de Szabó y Szabó (38), donde se establece la existencia de complejos del tipo CuCl_n^{1-n} ($n = 2$ a 4). Los autores generan el compuesto cuproso electrolíticamente y determinan las constantes de equilibrio por medidas potenciométricas con electrodo de cobre. Además, hacen notar que la concentración de haluro alcalino debe ser por lo menos 1M para evitar la formación de sales cúpricas.

Sukhova y col. (39) hicieron un estudio crítico de las determinaciones de constantes de equilibrio hechas hasta esa fecha (1968) indicando que los investigadores que habían trabajado antes no habían tenido en cuenta la presencia simultánea de otros complejos al determinar las constantes de formación de los aniones clorocuprato (I). Además de los complejos mencionados demostraron la existencia de complejos polinucleares del ión cuproso, que responden, en general, a la fórmula $\text{Cu}_p\text{Cl}_q^{(q-p)}$ donde, p varía entre 1 y 5, y q lo hace de 2 a 7.

Los mismos investigadores (40) encontraron que la composición de los complejos no cambia al elevar la concentración de electrolito soporte de 6,5 a 14M, para lo

cual utilizaron sales de amonio.

Uno de los últimos estudios potenciométricos registrados es el de Ahrlund y Rawsthorne (41); estos autores combinan medidas de solubilidad con medidas potenciométricas. No sólo calculan las constantes de formación de los complejos mononucleares de cobre (I), sino también aportan evidencia acerca de la existencia de los complejos polinucleares. Además, indican que el complejo CuCl_4^- probablemente se forme a valores de concentración de ligando superiores a 5M. También determinaron el Kps del cloruro y la existencia de la especie no cargada CuCl . La celda que utilizaron en las medidas es la siguiente:



Kozin, Lepesov y Nagibin (42 y 43) usaron el electrodo de disco rotatorio para determinar la composición y las constantes de estabilidad de los clorocomplejos de cobre (I) en soluciones de cloruro de litio. Encontraron complejos del tipo CuCl_n^{1-n} ($n = 2$ a 4). Para concentraciones de cloruro entre 0,2 y 1,2 g/l predomina la especie CuCl_2^- , entre 1,2 y 5 g/l la especie CuCl_3^- y para concentraciones mayores de 5 g/l la especie CuCl_4^{3-} . Los resultados de Andrushchenko (44) obtenidos por una técnica de polarización anódica son similares a los de Kozin y col., excepto que encuentran complejos con tres cloruros.

Moreau (45) y Moreau y col. (46) en sus estudios cinéticos y termodinámicos hallaron que la especie que difunde desde la superficie del electrodo es el diclorocuprato (I). En todo el esquema de reacciones considerado no contemplaron la reacción de corrosión según la ec. (I-1c).

Simões Gonçálves y Correia Dos Santos (47), a través de un estudio polarográfico, determinaron que el complejo dominante en solución es el anión diclorocuprato (I) y que sobre la superficie del electrodo se reduce el acuo-complejo.

II.1.1.b Investigaciones realizadas por medidas de solubilidad

Los compuestos cuprosos se presentan para realizar medidas de solubilidad. La solubilidad relativamente baja del cloruro aumenta extraordinariamente con la concentración de cloruros por la formación de complejos. Sin embargo esta práctica se ve dificultada por la alta oxidabilidad de los compuestos cuprosos en la at

mósfera.

Bödlander y Storbeck (48) y Noyes y Chow (49) concuerdan en que para concentraciones de HCl entre 0,05 N y 0,30N existe preponderantemente la especie CuCl_2^- y luego, a concentraciones más altas, la especie CuCl_3^- .

Chang y Cha (50) determinaron, por medidas de solubilidad, la constante de estabilidad de anión triclorocuprato (I), al mismo tiempo que hallaron los coeficientes de actividad de ese anión a varias concentraciones. Establecieron que el mencionado anión aparece a concentraciones más bien altas de cloruro, siendo su concentración aproximadamente 0,1M cuando la concentración de ácido clorhídrico es 1,78M.

Fritz, en un trabajo mucho más moderno (51), encuentra que las especies en solución son CuCl , CuCl_2^- , CuCl_3^- y CuCl_4^{2-} ; siendo el anión dihalogenado y el trihalogenado las principales especies solubles para concentraciones de cloruros menor que 5M. Las especies triplemente representan la mayor contribución a altas concentraciones de cloruro; sin embargo, la distribución de las especies triplemente cargadas es, para Fritz, un problema a resolver.

II.1.1.c Investigaciones espectrofotométricas

Los estudios espectrofotométricos de los complejos de cobre (I) no son tan abundantes como los de los complejos de cobre (II)

Mc Connell y Davidson (52) señalan que las especies solubles son los aniones CuCl_2^- y CuCl_3^- .

Fontana y col. (53) estudiaron el comportamiento del cloruro cuproso en soluciones de concentración 10^{-3}M hasta casi saturación, a $\text{pH} = 0$, de ácido clorhídrico, y variando la concentración de cloruro desde 1 hasta 5 M, a 25°C . El espectro mostró un hombro a 230-235 nm y dos bandas a 195-215 nm y 273-290 nm, respectivamente (273-275 nm para soluciones cuya concentración de cloruros $4\text{M} < (\text{Cl}^-) < 5\text{M}$ y $(\text{CuCl}) < 0,6\text{M}$, y 275-290 nm para soluciones con $(\text{Cl}) > 5\text{M}$ y $(\text{CuCl}) > 0,6\text{M}$). El hombro corresponde a la formación del complejo CuCl_2^- y la banda a 273-275 nm a la formación del ión complejo CuCl_3^- . La banda a 275-290 nm la formación, por pasos, del complejo $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$ (dinuclear). Las medidas se efectuaron entre 200 y 1000 nm.

II.1.2 Resumen de las investigaciones realizadas hasta el presente acerca de los cloro-complejos de ión cobre (+2).

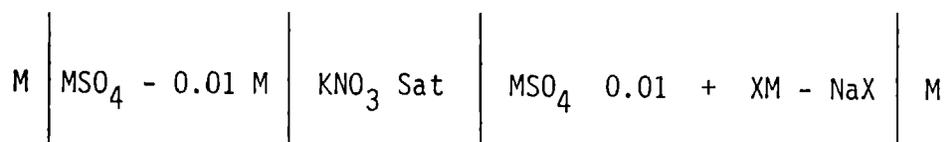
II.1.2.a Investigaciones electrométricas

En este rubro se consignarán varios tipos de estudios excepto los electroforéticos que serán mencionados en la Sec.II.7.3.

No existe gran cantidad de estudios potenciométricos acerca de estos complejos. Los más antiguos (4 y 54) fueron durante muchos años los únicos.

Estos estudios fueron calificados por Schwing-Weill (55) como "aberrantes".

Esta investigadora sostiene que las medidas potenciométricas hechas hasta esa época no son confiables porque los cloruros atacan el electrodo. En realidad, los estudios mencionados no son confiables, pero el problema radica en que la reacción del electrodo considerada no es la correcta más que en la agresividad de los cloruros para con el electrodo. La técnica utilizada en dichos trabajos es la medida de la f.e.m. de la celda de concentración del tipo:



M = Metal X = haluro

mientras que la reacción de electrodo es la representada por las ecuaciones (I-1a) (I-1b) y (I-1c). Estos autores admitieron lo difícil que resultaba hacer las medidas con electrodo de cobre y observaron la formación de una película de haluro cuproso, por esto no los llevó al replanteo del modelo de reacción. Hata la revisión de 1973 de Schwing-Weill (55) no se habían registrado nuevos trabajos de potenciometría de ese sistema; recién en 1976 aparece un estudio potenciométrico y cinético (46) del electrodo en el que, se da un esquema de reacciones posibles del electrodo y se establece que la especie que difunde desde la superficie del electrodo es el CuCl_2^- . La reacción (I-1c) no está contemplada en dicho esquema.

La medida de actividades de ión cúprico con electrodo de membrana ORION en soluciones de cloruro, está sujeta a error dado que los cloruros atacan al electrodo de membrana; esto se observó, a pesar de lo indicado en los manuales del fabricante (55).

Cattrall y Pui (56) lograron actividades del ión tetraclorocuprato (II) utilizando un electrodo de platino cubierto con una mezcla de composición 30% de policloruro de vinilio y 70% de clorocuprato (II) de tricaprilmetilamonio y en soluciones de alta concentración de cloruro (6M y 10,8M).

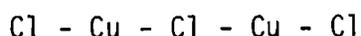
Entre los estudios voltamétricos, que son tan escasos como los potenciométricos, sobresale el trabajo de Simões Gonçalves y Correia Dos Santos (47), quienes señalan que a valores de fuerza iónica de 0,70M la especie dominante es el ión CuCl^+ y que el valor de la constante de estabilidad es menor que 8,9 y critican los datos obtenidos por Burrell (47), quien trabajando por voltametría de stripping anódico había obtenido para la primera constante el valor de 1585.

II.1.2.b Investigaciones espectrofotométricas

Los métodos espectrofotométricos han sido usados durante varias décadas para estudiar los cloro-complejos del ión cobre (+2). La mayoría de los investigadores encuentran que se forma un solo complejo con una constante de estabilidad de valor relativamente bajo (Ver Tabla V-13). Otros autores encuentran cuatro clorocomplejos, todos con valores bajos de constantes de formación (Ver la misma tabla).

Bjerrum y Skibsted (57) indican que el método espectrofotométrico usualmente de valores confiables de los productos $k_n \epsilon_n$ de las constantes consecutivas y de los correspondientes coeficientes de extinción, pero no se adaptan bien para la determinación de estas cantidades individualmente para complejos muy fuertes o muy débiles. Además puntualizan los autores que los intentos para obtener resultados cuantitativos en el estudio de la formación de complejos sucesivos débiles necesitan del uso de muchas aproximaciones y los estudios de tales sistemas sólo podrán dar resultados semi cuantitativos.

Mc Connell y Davidson (52 y 58) en 1950 encontraron dos complejos de cobre cúprico en solución acuosa, CuCl_2 , siendo éste último el componente mayoritario a medida que aumenta la concentración de cloruros. También postularon la existencia de complejos del tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}_{1+n}^{2-n}$, en los que el estado de oxidación de uno de los iones del cobre es +1 y el del otro +2. El más llamativo de acuerdo con las medidas absorciométricas, es el Cu_2Cl_3 , que se puede representar por la siguiente fórmula desarrollada:



Este complejo no tiene carga y es fuertemente coloreado y se forma en pequeña proporción, con una constante de estabilidad muy baja.

También encontraron complejos del tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}^{++}$ y Cu_2Cl_2^+ , que no contribuyen a la interacción de absorción. Puede considerarse que el complejo Cu_2Cl_3 se origina por el choque de las especies CuCl^+ y CuCl_2^- .

El trabajo de Kruh (59) inicialmente había postulado la existencia de la especie CuCl^+ , pero los resultados experimentales le impulsaron a admitir la existencia del complejo CuCl_2 .

Los últimos trabajos publicados y que se han podido detectar (60 a 62), siguen sosteniendo la existencia de los cuatro complejos mononucleares del ión cúprico pero siempre con valores bajos para las constantes de formación. Sin embargo Pershits y Kalenikova (63) por un lado, y Vilcu y col. (64) por el otro, sostienen que la diferencia en la posición de los máximos de absorción puede deberse a alteraciones de las interacciones ión - dipolo.

II.1.2.c. Otras investigaciones.

En esta sección se han agrupado diversas investigaciones que abarcan desde medidas de solubilidad hasta estudios sobre propiedades magnéticas de este sistema polémico que es motivo de estudio.

Las medidas de solubilidad son relativamente modernas (65), y se realizaron atacando con soluciones de cloruro un precipitado de yodato de cobre (II). De esta manera se han detectado los cuatro complejos mononucleares del ión cúprico, con números de coordinación de 1 a 4. En el mismo trabajo se dan también valores bajos para las constantes de formación. Tabla (V - 13). Además éstos científicos critican el trabajo de Bjerrum y Skibsted (57) al que califican de mera especulación.

Los estudios realizados con la técnica de electroforesis (66 a 68) revelan que, a bajas temperaturas y a concentraciones moderadas de ácido clorhídrico, los clorocomplejos migran hacia el cátodo; aumentando la temperatura se forman clorocomplejos de cobre (II) de orden superior que migran hacia el ánodo. La carga media de los complejos decrece de +2 a -2. Del examen de los gráficos: velocidad de migración de la zona versus concentración de ácido clorhídrico, se observa que para invertir la velocidad de migración para una concentración de ácido 4 M se necesitan 82°C de temperatura y que, aumentando la concentración de ácido descende la temperatura a la cual se produce la inversión.

Los estudios por susceptibilidad magnética en diversos solventes, entre ellos el agua, revelan la existencia de cuatro clorocomplejos de cobre (II), encontrándose que el color de la solución cambia de azul a verde para valores de la concentración de cloruro cúprico superiores al 13% (69).

Por difracción de rayos X se encontró que en soluciones casi saturadas de cloro en ácido clorhídrico 12,2 N existía el complejo $\text{Cu}_4\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_8$ (70).

Taichi y Toshikazu (71), empleando la técnica de extracción con solventes (tri-n-octilamina en benceno) detecta cuatro complejos de cobre (II) mononucleares con números de coordinación de 1 a 4, señalando que recién para una relación ligando: metal del orden de 135: 1 se forma el complejo CuCl_3^- y que la proporción en la mezcla de complejos nunca sobrepasa el 20 % . Para esta relación ligando-metal empieza a formarse el complejo $\text{CuCl}_4^{=}$ que para una relación ligando: metal de 1100 1 constituye el 70 % de la mezcla de complejos. Sin embargo los tetraclorocupratos (II) no resisten la dilución y sus soluciones acuosas presentan las propiedades del ión cúprico simple (72).

II.2 Estudios preliminares para establecer el modelo de respuesta del electrodo de cobre.

Una serie de ensayos y observaciones experimentales fueron los que permitieron bosquejar un modelo de reacción del electrodo de cobre que pueda explicar los diferentes casos estudiados en este trabajo. A continuación se detallarán brevemente los mismos.

El electrodo de cobre en presencia de iones cúpricos y en ausencias de sustancias estabilizantes del ión cuproso sigue la ley de Nernst con una pendiente de aproximadamente 29 mv/década hasta concentraciones del orden de 10^{-4} M, en soluciones aireadas, luego el valor de la pendiente disminuye y la respuesta de potencial del electrodo de cobre se hace constante a partir de una concentración del orden de 10^{-5} M de perclorato cúprico. En soluciones desaireadas se llega prácticamente hasta una concentración del orden de 10^{-6} M. A partir de este valor de concentración la respuesta se hace prácticamente constante. Como ejemplo, en la Tabla II-1 se dan las medidas de potencial del electrodo de cobre versus el E.C.S. (Electrodo de calomel saturado) para un medio con un valor de fuerza iónica igual al que corresponde a una solución de perclorato de sodio 4 M, y una acidez perclórica 0,1 M , en un medio normalmente aireado. Al eliminar parcialmente el oxígeno por pasaje de una corriente de nitrógeno mejora la pendiente del último tramo de la curva aunque los valores que corresponden a concentraciones más altas no resultan sensiblemente afectados.

TABLA II.1

$C_{Cu^{++}}$	E (mv) vs E.C.S.
10^{-7}	-28.0
10^{-6}	-28,2
10^{-5}	-20,0
10^{-4}	- 4,0
10^{-3}	+23,5
10^{-2}	+54,5
10^{-1}	+84,1

Lo que ocurre en estos casos es que en soluciones aireadas hay una reacción entre el electrodo de cobre y el oxígeno disuelto, que conduce a una respuesta del electrodo como si la concentración en la interfase fuera 10^{-5} M. Al eliminar el oxígeno la señal se sensibiliza bastante.

Dejando reposar 24 horas el sistema aireado se observó sobre el electrodo una película formada por óxido cúprico y óxido cuproso. Por supuesto, a partir de este momento cambia radicalmente la respuesta del electrodo. Como consecuencia de estas observaciones se decidió elevar la acidez del medio a 1 M.

En presencia de complejantes para el ión cúprico se llegó a obtener en el laboratorio una respuesta que siguió la ecuación de Nernst hasta un valor de p-metal igual a 15, estimándose que se puede llegar a valores aún más altos. En este caso el electrodo se ha hecho selectivo al complejante.

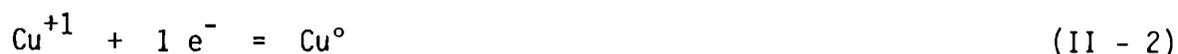
En estas condiciones el electrodo respondería a la reacción general:



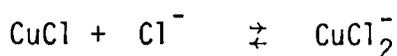
Por otro lado se ha observado que las láminas de cobre colocadas en soluciones que contengan cloruro, en ausencia de iones de cobre y normalmente aireadas se cubren luego de las 24 horas de una película de cloruro cuproso que se va disolviendo en forma más o menos lenta, siendo la velocidad de disolución mayor cuanto

mayor es la concentración de cloruro. Paralelamente los compuestos cuprosos sufren un proceso de oxidación por el oxígeno disuelto formándose sales básicas de cobre si el pH de la solución no es demasiado bajo.

El electrodo de cobre en presencia de cloruros y de iones cobre (+1) y en ausencia de aire y de iones cúpricos se comporta como un electrodo reversible a un complejo con dos ligandos, pues la pendiente del gráfico E versus $\log. C_L$ es aproximadamente + 117 mv a partir de concentraciones de cloruro del orden de $10^{-2}M$. Por razones de diagramación estos resultados se incluyen en el capítulo III. De todo esto se desprende que el electrodo se comportaría como si la reacción general del electrodo fuera:



y según lo expuesto deberían existir los siguientes equilibrios:



Las ecuaciones de Nernst serían, respectivamente:

$$E = E^{\circ}_{Cu^{+}/Cu^{\circ}} + 58,2 \log K_{pS} - 58,2 \log (Cl^{-}) \quad (II - 3)$$

$$E = E^{\circ}_{Cu^{+}/Cu^{\circ}} - 58,2 \log K_2 + 58,2 \log (CuCl_2^{-}) - 58,2 \log (Cl^{-})^2 \quad (II - 4)$$

Siendo

$$K_2 = \frac{(CuCl_2^{-})}{(Cu^{+})(Cl^{-})^2}$$

Como la pendiente máxima encontrada experimentalmente es + 117 mv/década se infiere que no existen complejos con número de coordinación mayor que 2 que puedan influir en el potencial del electrodo.

Un ensayo que ha sido decisivo en el desarrollo del modelo de reacción del electrodo de cobre es el siguiente: se colocan placas delgadas de cobre (3 x 5 x 0,02 cm) en soluciones de perclorato cúprico 0,1 M y acidez 1 M en ácido perclórico, ajustando la fuerza iónica, (4 M), y agregando cloruro de sodio en tres concentraciones diferentes: 10^{-3} , 0,1 y 2 M, respectivamente. En el primer caso hubo un leve ataque sobre la placa, en el segundo se formó una película blanca de cloruro cuproso y en el tercero se consumió totalmente la placa de cobre no observándose residuos sólidos de ningún tipo. Estas experiencias indican que el elec

trodo de cobre es corroído por los iones cúpricos cuando existen en el medio iones cloruros que actúan como estabilizantes del ión cuproso. El grado y los productos de corrosión que se forman depende de la concentración analítica de cloruros. Esto sugiere una reacción de corrosión del tipo:



Una prueba adicional en apoyo de este modelo es el hecho de haber encontrado ión cobre (+ 1) en equilibrio con cobre metálico y perclorato cúprico; equilibrio que según la bibliografía se alcanza en menos de 15 minutos (73 a 75).

Dado la influencia del cloruro en el fenómeno de corrosión, para formular el modelo general es necesario contemplar la formación de cloro complejos con ambos iones del cobre, es decir, que en rigor la ecuación anterior debería escribirse:



Es necesario también tener en cuenta la posible formación de cloruro cuproso sobre el electrodo.

El equilibrio de la ecuación que representa la corrosión del electrodo de cobre por sus propios iones se puede expresar también en función de la constante de reproporcionamiento K_r : $(\text{Cu}^{+})^2 / (\text{Cu}^{++})$. (II - 6)

La presencia de complejantes que estabilicen uno u otro catión marcará el sentido de la reacción y por lo tanto la respuesta del electrodo.

En consecuencia para corroborar este modelo, como ya ha sido dicho, será necesario determinar: la constante de reproporcionamiento, la constante de estabilidad del anión diclorocuprato (I), la constante del producto de solubilidad y la constante del ión complejo monoclorocobre (II); y obteniendo estos valores, plantear las ecuaciones de balance de materiales y calcular así la respuesta del electrodo para cualquier condición del sistema.

Este modelo planteado es completamente general e incluye todos los modelos presentados hasta ahora para interpretar el comportamiento del electrodo de cobre. Si el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda (favoreciendo la formación de ión cobre (+2)) la respuesta del electrodo se puede describir por la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} + 29,1 \log (\text{Cu}^{++}), \text{ a } 20^{\circ}\text{C} \quad (\text{II} - 6)$$

En cambio si el equilibrio se desplaza en el sentido de favorecer la formación de ión cobre (+1), la respuesta del electrodo se podrá seguir por la ecuación:

$$E = E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} + 58.2 \log (\text{Cu}^{+}), \text{ a } 20^{\circ}\text{C} \quad (\text{II} - 7)$$

En este trabajo se prestó especial atención al caso en que debe aplicarse el modelo completo de reacción (cobre - perclorato cúprico - cloruro de sodio - agua).

CAPITULO III

DETERMINACION DE CONSTANTES OPERACIONALES DE EQUILIBRIO

III.1. Consideraciones previas

La finalidad de esta parte de la tarea es determinar los valores de las constantes operacionales de equilibrio de los clorocomplejos del ión cobre (+1) y especialmente la de la reacción de reproporcionamiento que viene dada por la ecuación global (I-1c).

Estos valores se compararán con los de la bibliografía, pero en este caso puede haber variaciones con respecto a dichos valores por tratarse de sistemas de alto valor de fuerza iónica (4 M en NaClO_4). Estos valores serán necesarios para entender la respuesta del electrodo de cobre en medios de cloruro de sodio de diferente concentración.

La constante de la reacción global (I-1c) se calcula utilizando un procedimiento volumétrico.

Para calcular la constante de estabilidad de los clorocomplejos se recurre a una técnica que consiste en polarizar anódicamente el electrodo de cobre en soluciones de cloruro de sodio de diferente concentración, de manera de generar ión cuproso en la interfase electrodo-solución. De esta forma se puede conocer el número de ligandos de los complejos formados. Esto simplifica el trabajo que se deriva del hecho de ser el cuproso inestable frente a la oxidación atmosférica. Por esta razón se pasa continuamente nitrógeno purificado por la celda.

En otra serie de experiencias se genera coulombimétricamente sal cuprosa en soluciones concentradas de ligando y por medidas potenciométricas se determina el valor de la constante de estabilidad del complejo formado.

A partir de esta determinación y aplicando el método de solubilidad se determina la constante del producto de solubilidad del cloruro cuproso.

Es obvio que a partir de este trabajo resultará claro a qué especies responde el electrodo de cobre en soluciones de cloruro sódico.

III.2. Determinación de la constante de reproporcionamiento

III.2.1. Generalidades

Para determinar el valor de la constante de equilibrio de la reacción (I-1c):



Se utilizó una técnica volumétrica que se detallará en las Sec.(III - 2.2.)y (III - 2.3.).Esta técnica ya ha sido utilizada previamente (73 y 74), aunque el re_ activo empleado es diferente. La forma de producir la reacción mencionada es simi_ lar a la que recurren otros autores (75).

III.2.2. Descripción del procedimiento experimental empleado para realizar la reac_ ción de reproporcionamiento.

En un erlenmeyer de 1 litro de capacidad se colocaron 15 g de polvo de cobre y 500 ml de una solución de perclorato cúprico 0,1 M, regulando la acidez de mane_ ra que resulte 1 M en HClO_4 y ajustando la fuerza iónica de la manera indicada en el Cap. I. El polvo de cobre antes de ser utilizado se lava con solución de áci_ do perclórico 1 + 1 a la temperatura de ebullición y luego se lava por decantación con agua destilada fría acidulada con ácido perclórico.

El contenido del erlenmeyer se calienta a ebullición y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos, reponiendo continuamente el agua perdida por eva_ poración. Luego se lo retira de la fuente de calor y se lo enfría en corriente de nitrógeno con agitación cohtinua la cual se realiza utilizando un buzo y un a_ gitador magnético. Una vez enfriado el sistema se tapa el erlenmeyer y se sella el cierre con un adhesivo parafínico. Se lo deja en reposo durante 24 horas a la temperatura indicada, agitando de cuando en cuando. Transcurrido ese lapso se destapa el recipiente, asegurándose previamente que se hallan perfectamente sedi_ mentadas todas las partículas sólidas, y entonces se extraen dos alícuotas para titular en una de ellas el ión cúprico presente y en la otra el ión cuproso.

III.2.3. Valoración de ión cúprico.

Una alícuota de 10 ml de la solución anterior se coloca en un erlenmeyer de 250 ml y se le agregan 50 ml de agua destilada, 5 ml de ácido sulfúrico 5 M y 10 ml de solución de KI 10 %. Se agita el erlenmeyer, se lo tapa y se lo deja en la os_ curidad durante diez minutos. Al cabo de ese tiempo se valora el yodo liberado con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N, utilizando como indicador engrudo de almidón. Antes de finalizar la titulación se agrega 1 g de tiocianato de amonio para provocar por transposición la liberación del yodo adsorbido por el yoduro cuproso precipitado. La expresión de cálculo es:

$$N_{Cu^{++}} = \frac{V_{S_2O_3^{2-}} \cdot N_{S_2O_3^{2-}}}{10} \quad \begin{array}{l} V = \text{Volumen (ml)} \\ N = \text{Normalidad} \end{array} \quad (\text{III} - 2)$$

NOTA: Previamente la solución de tiosulfato fue valorada utilizando una solución de yoduro de potasio que es oxidada por un volumen determinado de una solución de dicromato potásico patrón (0.1 N).

II.2.4. Valoración del ión cuproso

Una alícuota de 100 ml de la solución original se coloca en un erlenmeyer de 500 ml de capacidad, en donde previamente se han adicionado 50 ml de solución de dicromato de potasio 2×10^{-3} N junto con 10 ml de mezcla sulfofosfórica (150 ml H_2SO_4 conc. + 150 ml H_3PO_4 conc. + 700 ml de agua destilada) y donde a su vez se evacuó el aire pasando nitrógeno. Esta operación se hace homogeneizando continuamente la solución y en forma rápida para evitar la oxidación del cuproso por el oxígeno del aire. El exceso de dicromato de potasio se valora por retorno con solución de sulfato ferroso de título conocido. La normalidad de la solución ferrosa es $3,28 \times 10^{-3}$ N y se obtuvo contrastándola con una solución valorada de dicromato potásico 2×10^{-3} N. El indicador utilizado es difenilamina sulfonato de bario al 0,25 % en agua destilada. La expresión de cálculo es:

$$N_{Cu^+} = \frac{(VN)_{Cr_2O_7^{2-}} - (VN)_{Fe^{++}}}{100} \quad (\text{III} - 3)$$

La preparación de la solución que contiene los iones cuproso y cúprico en equilibrio se hizo por triplicado y cada valoración por duplicado. En la Tabla (III - 1) se dan las molaridades de los iones en equilibrio (en promedio de dos determinaciones) y los correspondientes valores de K_r .

N_{Cu^+}	$N_{Cu^{++}}$	$K_r \times 10^6$
$6,08 \times 10^{-4}$	0,1118	3,31
$6,05 \times 10^{-4}$	0,1003	3,65
$5,88 \times 10^{-4}$	0,1010	3,42
$\overline{K_r} \times 10^6$		3,46

TABLA III - 1

El valor promedio de K_r según los resultados que figuran en la Tabla III-1 es:

$$K_r = 3,5 \times 10^{-6}$$

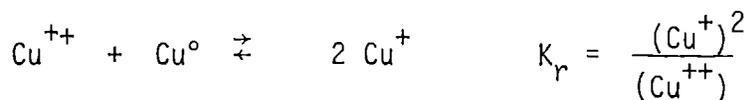
En la Sec. (III-5) se hará una comparación de este valor con los encontrados en la bibliografía.

III.3. Cálculo del valor operacional del potencial normal de electrodo para la cupla redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ$.

El potencial del par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ$ puede calcularse por la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ} + 58,2 \log (\text{Cu}^+) \quad (\text{III} - 4)$$

Como existe un equilibrio entre los iones cuprosos y cúpricos, según la ecuación global (I - 1c)



con una constante de equilibrio K_r cuyo valor en las condiciones de trabajo resultó ser $K_r = 3,5 \times 10^{-6}$ (sec. III.2). La ecuación (III-4) puede volverse a escribir reemplazando la concentración de iones cuprosos por la expresión:

$$(\text{Cu}^+) = (K_r (\text{Cu}^{++}))^{1/2} \quad (\text{III} - 5)$$

con lo cual:

$$\text{a. } E = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ} + 58,2 \log [K_r (\text{Cu}^{++})]^{1/2} \quad (\text{III} - 6)$$

$$\text{b. } E = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ} + \frac{58,2}{2} \log K_r + \frac{58,2}{2} \log (\text{Cu}^{++})$$

Según la ec. (III-6) se puede medir el potencial del electrodo de cobre para diferentes concentraciones de perclorato cúprico y a partir de estas medidas calcular el valor buscado.

Experimentalmente se prepararon soluciones de perclorato cúprico de diferentes concentraciones: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M, respectivamente. La acidez y la fuerza iónica se ajustaron a los valores que se indicaron en el capítulo 1.

Los electrodos fueron construidos con varillas de cobre de pureza espectroscópica marca JOHNSON, MATTHEY & Co. LIMITED, cuyo diámetro era: 5 mm. El área expuesta del electrodo medía $3,93 \text{ cm}^2$, el resto de la varilla se cubrió con un material inerte de naturaleza parafínica. Los electrodos se pulen mecánicamente,

se desengrasan con sustancias alcalinas y se los sumerge en solución de ácido perclórico 1 + 1 durante 30 segundos. Finalmente son electrocristalizados con una solución de perclorato cúprico 0.1 M y acidez 0,2 M en ácido perclórico con agitación constante de 1800 r.p.m. La densidad de corriente empleada en la electrocristalización es 5 m A/cm^2 . Terminada esta operación se los lava cuidadosamente con agua destilada, se los seca y están listos para ser usados. La celda usada en las determinaciones potenciométricas está esquematizada en la figura (III-1). El electrodo de referencia se coloca en un compartimiento aparte para evitar la precipitación de sales insolubles en el punto de contacto de la solución de llenado del electrodo de referencia con el electrolito perclorato de sodio. El electrodo de referencia usado en este caso, y en todas las medidas realizadas en este trabajo es el de calomel saturado, marca ORION (Figura III-2), cuyo potencial se midió contra un electrodo de calomel preparado en el laboratorio. La diferencia de potencial del electrodo ORION con respecto al otro resultó ser: - 41,5 mv. La solución de llenado del compartimiento del electrodo de referencia es NaNO_3 5%. El extremo de este compartimiento que va sumergido en la solución a medir va sellado con un tapón de agar con nitrato sódico de igual concentración. La celda de medida es de vidrio PYREX.

El instrumento de medida que se usa en todas las medidas de potencial es el voltímetro ORION, digital, Modelo 701 A.

Las medidas se efectúan sin agitar el sistema .

Los resultados de las medidas efectuadas (Promedio de tres determinaciones) figuran en la Tabla (III- 2) y el gráfico (III-1) es la representación del potencial del electrodo de cobre en función de la concentración de perclorato cúprico.

A partir del valor de la ordenada al origen del gráfico E vs log c (Gráfico (III-2)) y de acuerdo a la ecuación (III-6) se puede calcular el valor del potencial redox para la cupla $\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ$. Según el mencionado gráfico el valor de la ordenada al origen es:

$$Y_0 = + 115 \text{ mv}; \quad Y_0 = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ} + 29,1 \cdot \log K_r \quad (\text{III} - 7)$$

con lo cual el valor del potencial redox de la cupla resulta ser:

$$E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ} = + 274 \text{ mv}$$

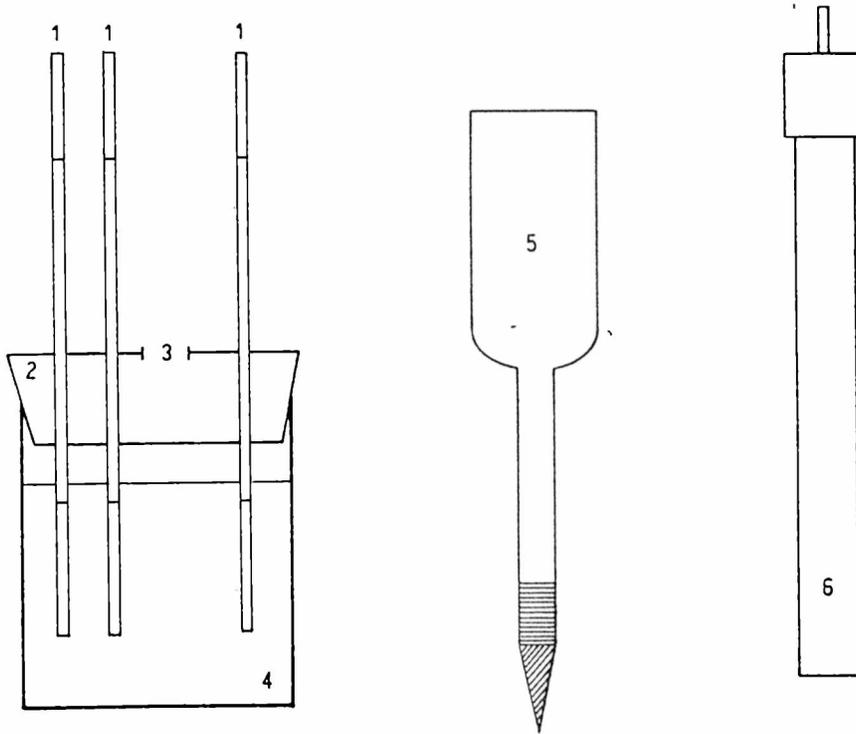


FIGURA III - 1. Celda para medidas potenciométricas.
1- Electrodo de cobre. 2- Tapón. 3- Orificio.
4- Vaso de vidrio Pyrex (Capacidad 250 ml). 5- Compartamiento para el electrodo de referencia. 6- Electrodo de referencia.

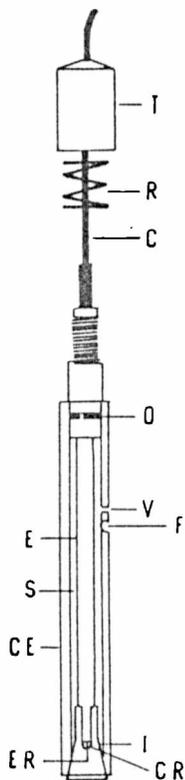


FIGURA III - 2. Electrodo de referencia Orion (Modelo 90 - 01).

- T: Tapa.
- R: Resorte cubierto con resina epoxi.
- O: O-Ring.
- C: Cable.
- V: Ventana.
- F: Agujero de llenado.
- I: Cono interno.
- CR: Canal de referencia.
- ER: Elemento de referencia.
- CE: Cubierta externa.
- S: Solución de llenado.
- E: Cuerpo del electrodo.

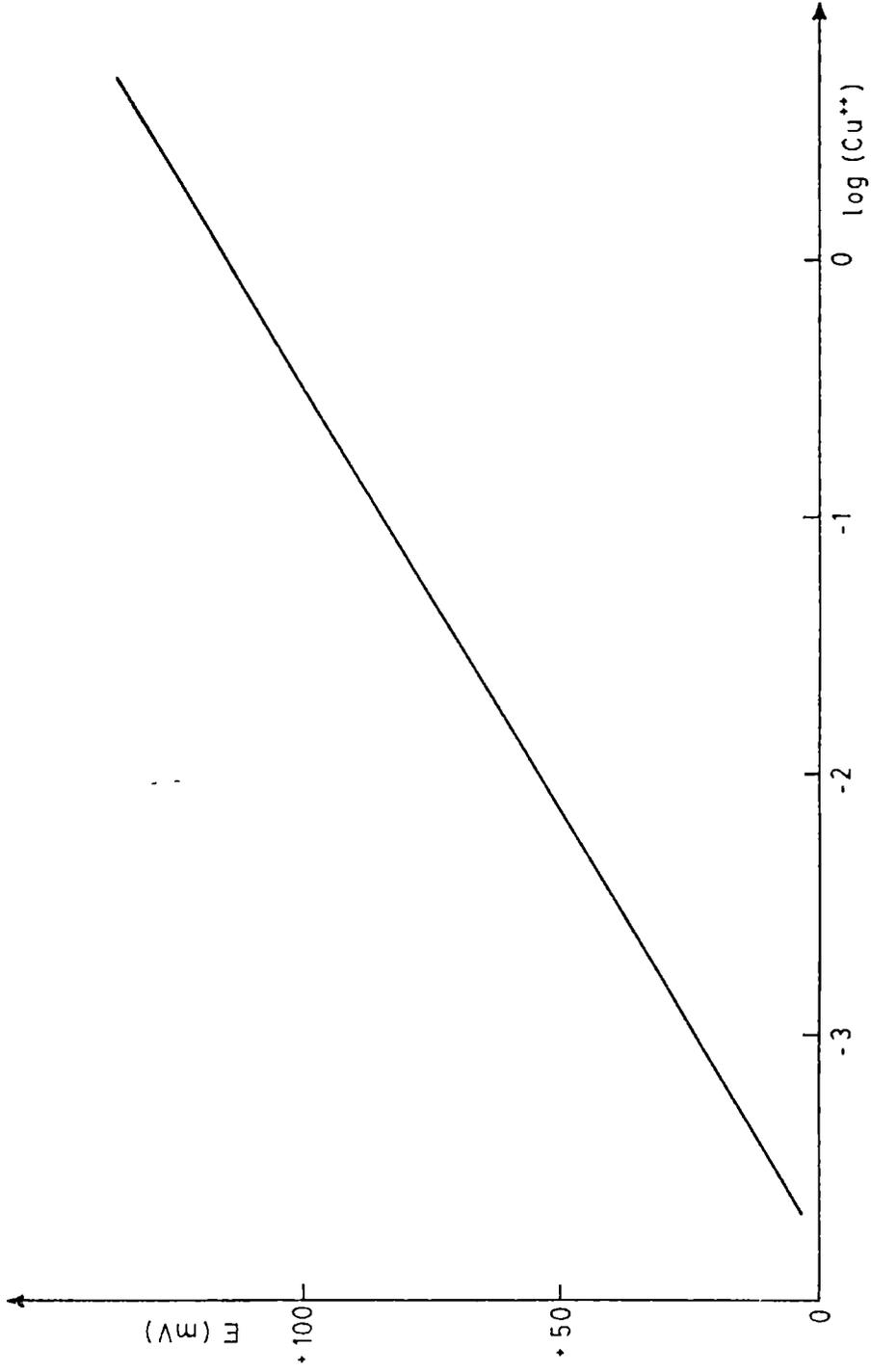


GRAFICO III - 1. Potencial del electrodo de cobre respecto al E.C.S. en función del logaritmo de la concentración de perclorato cúprico. Pendiente = $\frac{\Delta E}{\Delta \log C} = + 29.7$. Ordenada al origen (Y_0) = + 115 mV.

teniendo en cuenta que el valor de la constante de reproporcionamiento es $K_r = 3,5 \times 10^{-6}$ según lo calculado en la Sec. (III-2).

Los valores del potencial redox en milivoltios para el par $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{\circ}$ según la bibliografía son: + 350(76); + 337(77); + 350(78).

El encontrado en este trabajo + 115 mv (escala calomel saturado) y 318 (escala hidrógeno).

Para el par redox $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ}$ figuran en bibliografía los siguientes valores: + 510 (76); + 521 (77); + 520 (78); + 507 (75).

El arrojado por este trabajo experimental: + 274 mv (escala calomel saturado) y + 477 (escala hidrógeno). Por supuesto que los valores experimentales presentados son de tipo operacional.

(Cu^{++})	$\log (\text{Cu}^{++})$	E (mv)
10^{-3}	-3	+ 23,5
10^{-2}	-2	+ 54,5
10^{-1}	-1	+ 84.1

- TABLA III-2 -

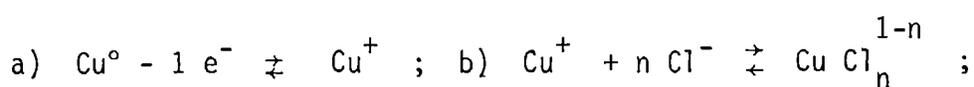
III.4. Determinación de las constantes de estabilidad de los clorocomplejos del ión cobre (+ 1).

III.4.1. Consideraciones teóricas.

Cuando sólo están presentes en la solución compuestos cuprosos, el electrodo de cobre responde a dichos iones según la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ}} + 58,2 \log (\text{Cu}^{+}) \quad (\text{III} - 8)$$

Si se tiene en cuenta el equilibrio de formación de complejos representado por las ecuaciones:



c) $K_n = \frac{(\text{Cu Cl}_n^{1-n})}{(\text{Cu}^{+})(\text{Cl}^{-})^n} \quad (\text{III} - 9)$

La ecuación (III-8) puede escribirse:

$$E = E_{\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0}^{\circ} + 58,2 \log \frac{(\text{Cu Cl}_n^{1-n})}{(\text{Cl}^-)^n K_n} \quad (\text{III} - 10)$$

$$E = E_{\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0}^{\circ} - 58,2 \log K_n + 58,2 \log (\text{Cu Cl}_n^{1-n}) - n 58,2 \log (\text{Cl}^-) \quad (\text{III-11})$$

Si se polariza un electrodo de cobre en soluciones de cloruro de diferente concentración, e incluso con diferentes densidades de corriente -siempre y cuando sean pequeñas-, para cada densidad de corriente la pendiente de la curva E (potencial del electrodo) vs. log. c será proporcional al número de ligandos. Para un ligando su valor será de 58 mv por década, para dos de 116, etc. Lo que se logra al polarizar es generar una pequeña cantidad de compuestos cuprosos en la interfase electrodo-solución, que aunque desconocida, fija el valor del potencial del electrodo a un valor tal que dependerá del tipo particular de complejos que se formen en solución y de su constante de formación. Esta respuesta esta gobernada por la ecuación (III-II). Por otra parte, a partir de esta ecuación y conociendo la concentración de ligando libre y el número de coordinación de los complejos se puede evaluar la constante de estabilidad de los complejos involucrados. Esto se puede lograr generando coulombimétricamente una pequeña cantidad de compuestos cuprosos en una solución concentrada de ligando y midiendo el potencial de un electrodo de cobre colocado en esa solución.

III.4.2 Determinación del número de ligandos de los clorocomplejos del ión cobre (+1) Parte experimental.

La celda electrolítica utilizada es una adaptación de la celda diseñada por Manuele (80). El material utilizado para construir la celda es acrílico y su capacidad 230 ml (figura III-3).

El electrodo de trabajo se logra montando sobre un soporte de teflón tres varillas de cobre de 0,5 cm de diámetro de calidad espectroscópica . Las varillas de cobre se colocan en el soporte a presión, practicando en el mismo agujeros de diámetro un tanto menor que el de las varillas (Ver figura III-4).

Cada electrodo antes de ser usado se somete al tratamiento descrito en la sección (III-3). De esta manera se logra tener simultáneamente tres electrodos de trabajo.

El electrodo de referencia es el mismo que ha sido descrito en la Sec. (III-3).

Como contraelectrodo se utiliza una chapa de platino de $0,81 \text{ cm}^2$ de área. Este electrodo se lo coloca en un compartimiento que tiene una placa de vidrio

sinterizado en el extremo.

El circuito de polarización está esquematizado en la figura (III-5).

Treinta minutos antes de comenzar la experiencia y durante todo el curso de la misma se burbujea por la celda nitrógeno purificado por medio de un tren de absorción de oxígeno usando como agente absorbente solución de sulfato cromoso que se renueva en contacto con amalgama de cinc y dos frascos lavadores más, uno con agua y otro con solución de ácido perclórico 1 M.

Como electrolitos se utilizaron soluciones de cloruro de sodio con valores de concentración comprendidos entre 10^{-5} M y 4M la acidez y la fuerza iónica se mantienen en los valores establecidos en el capítulo I. La acidez de la solución que contiene una concentración de cloruro de orden de 4M se alcanzó con ácido clorhídrico concentrado. Las medidas se realizaron en soluciones agitadas (1800 r.p.m).

Las densidades de corrientes de polarización anódica seleccionadas para efectuar las medidas son $23,7 \frac{\mu a}{cm^2}$ y $49,2 \frac{\mu a}{cm^2}$. Los gráficos de E vs. log. C son los indicados como (III-2) y (III-3). En abscisas se ha graficado la concentración total de ligando pues para los valores de interés esta concentración es mucho mayor que el cuproso generado por polarización.

En la tabla (III-3) figuran los potenciales leídos para las diferentes concentraciones de cloruro y para las dos densidades de corriente elegidas.

- TABLA III - 3 -

POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COBRE (en mv) PARA SOLUCIONES DE CLORURO

Densidad de corriente $i(\mu a/cm^2)$	Concentración molar de las soluciones de cloruro de sodio										
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-2}	0.025	0.1	1	2	3	4
23.7	-18.9	-18.9	-35.5	-56.1	-81.3	-120	-189	-297	-346	-372	-378
49.2	-2.9	-2.9	-15.9	-38.6	-65,1	-104	-174	-288	-332	-350	-366

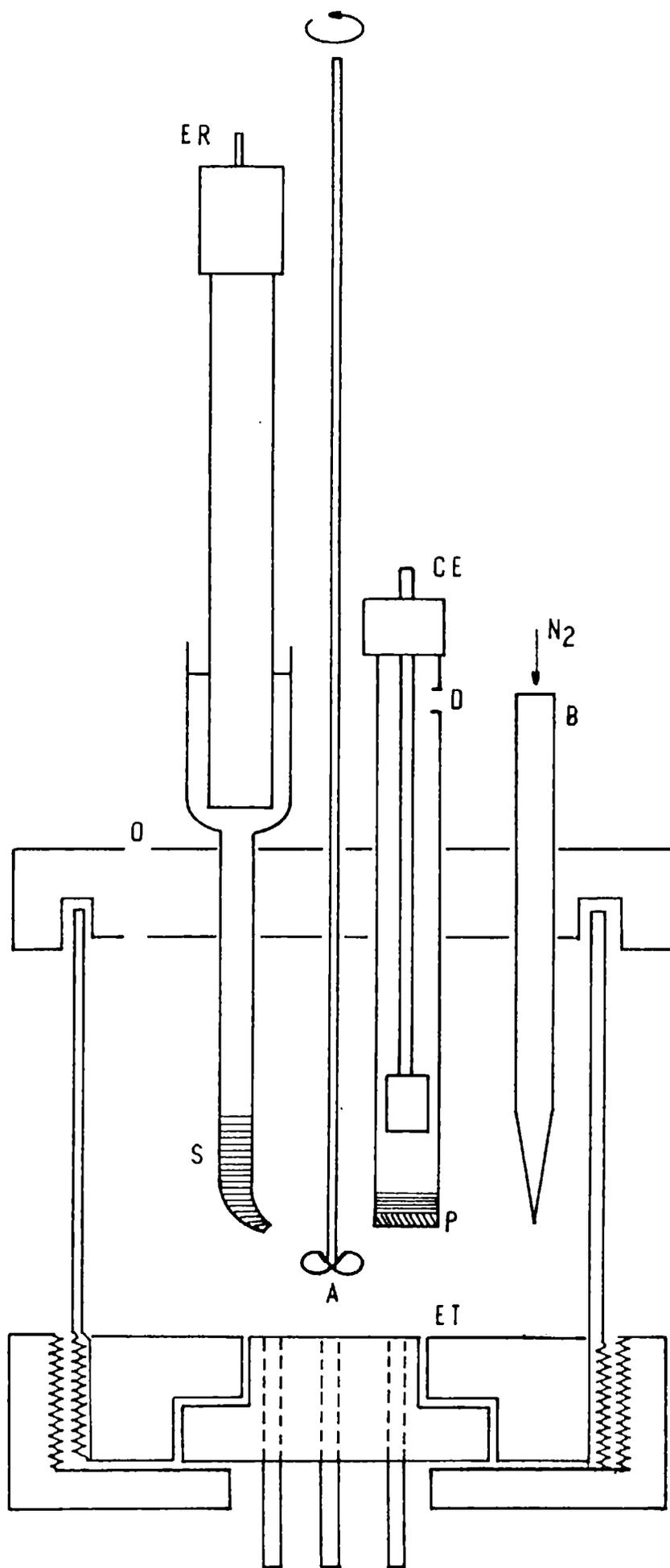


FIGURA III - 3. Celda electrolítica.

ET: Electrodo de trabajo; ER: Electrodo de referencia;
CE: Contraelectrodo; B : Burbujeador de nitrógeno; A :
Agitador; S : Puente salino; O : Orificio; P : Placa de
vidrio sinterizado.

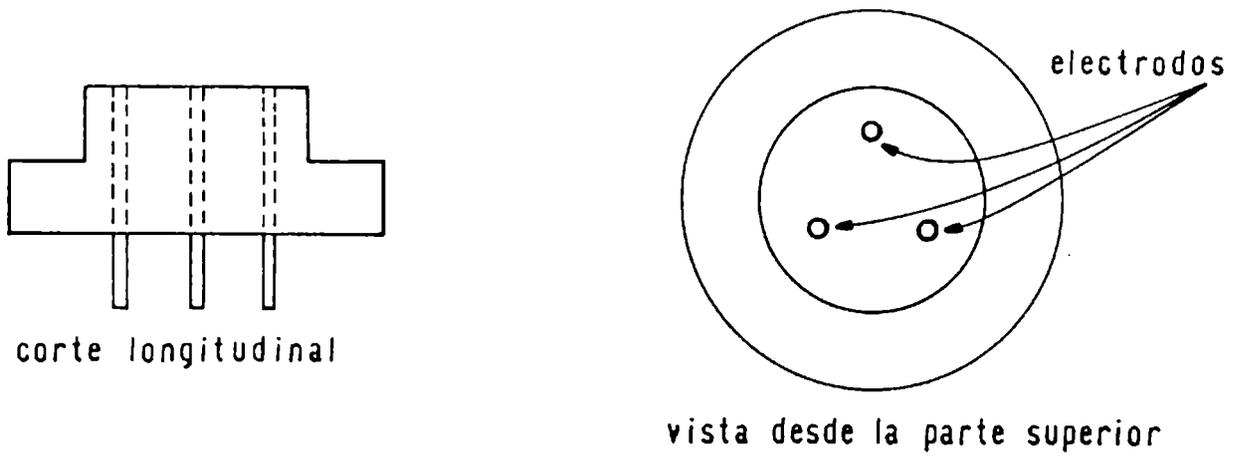


FIGURA III - 4. Electrodo de trabajo.

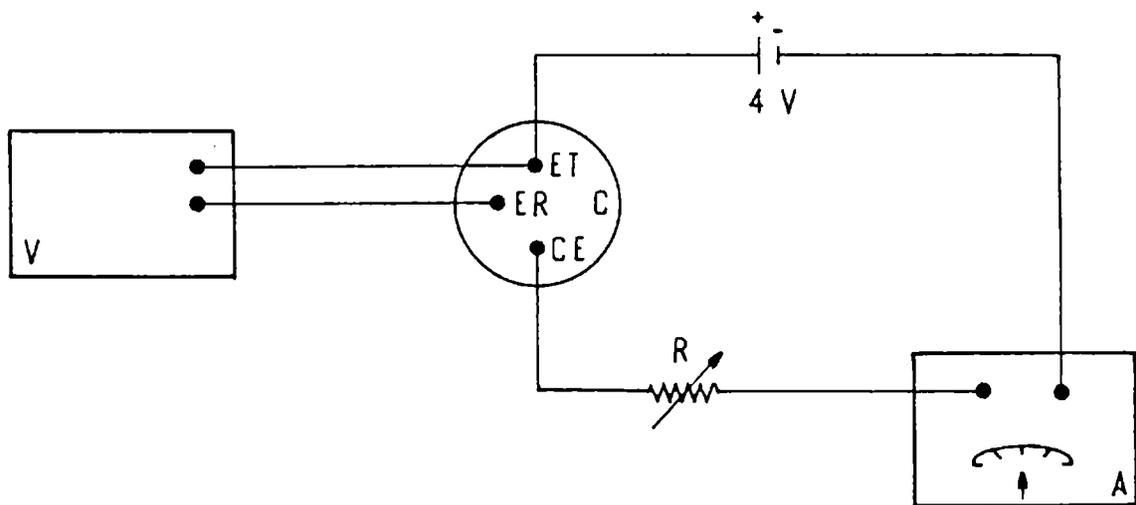


FIGURA III - 5. Circuito de polarización.

V: Voltímetro; C: Celda electrolítica; R : Resistencia; A : Amperímetro de escala reflejada; ET : Electrodo de trabajo; ER : Electrodo de referencia; CE : Contraelectrodo.

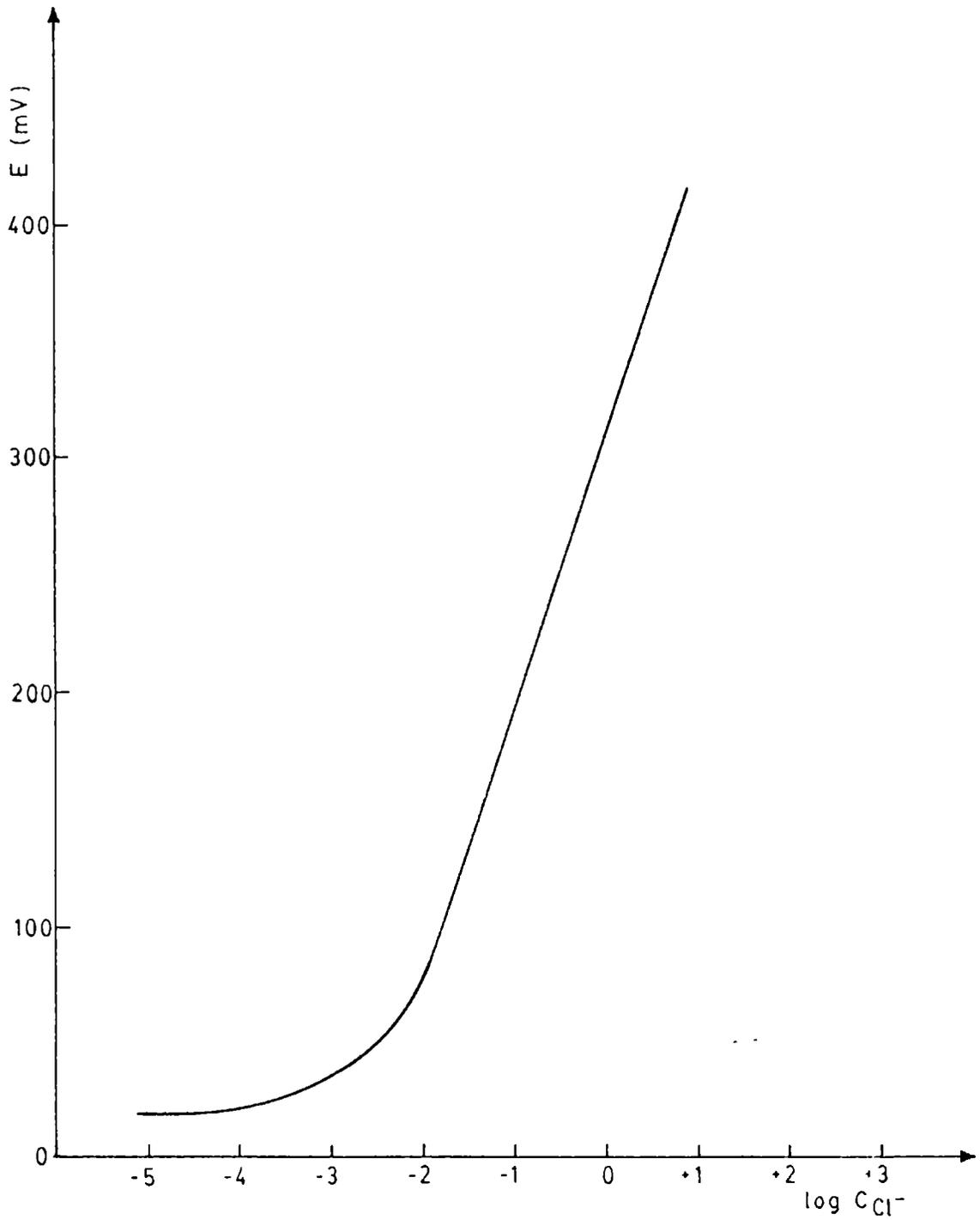


GRAFICO III - 2. Potencial del electrodo de cobre (respecto al E.C.S.) polarizado anódicamente en función de la concentración analítica de cloruro - Densidad de corriente de polarización 23,7 $\mu\text{a}/\text{cm}^2$.
Pendiente = $\frac{\Delta E}{\Delta \log C} = + 117$

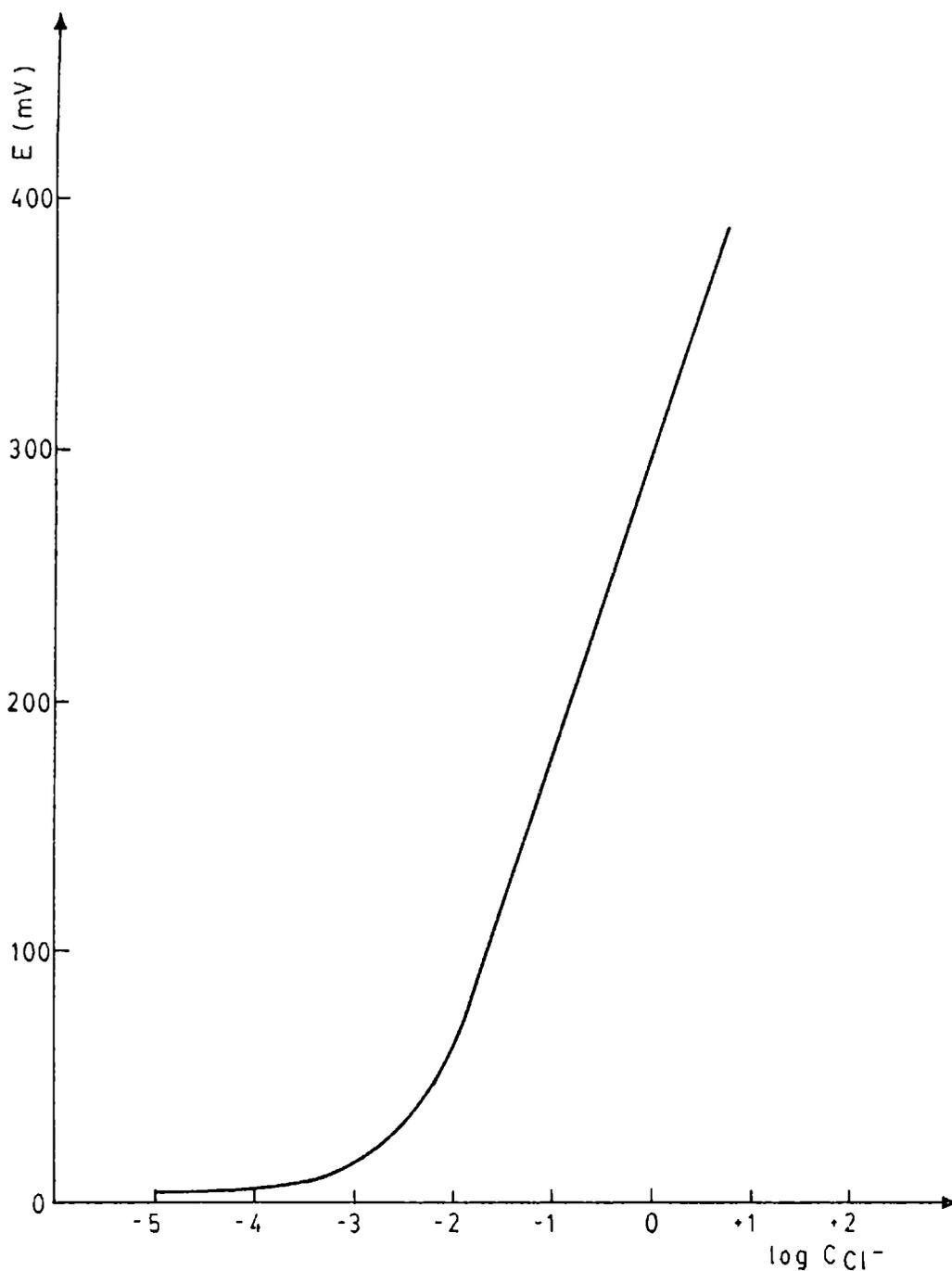


GRAFICO III-3. Potencial del electrodo de cobre (respecto al E.C.S.) polarizado anódicamente en función de la concentración analítica de cloruros. Densidad de corriente de polarización 49,2 $\mu\text{a}/\text{cm}^2$.

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta E}{\Delta \log C} = + 118$$

La pendiente de la parte recta del gráfico (III-2) es 117 y la del gráfico (III-3) 118. Esto indicaría que el número de ligandos es dos para concentraciones de ligando mayores que 0,01M.

III.4.3 Determinación de la constante de estabilidad del complejo CuCl_2^- : Parte experimental.

Para determinar esta constante de equilibrio se genera compuesto cuproso, en diferentes concentraciones, coulombimétricamente, en soluciones de alta concentración de ligando (1 y 2M respectivamente).

La celda utilizada en esta etapa es similar a la de la figura (III-1) y el volumen de solución empleado fue 200 ml.

En el compartimiento que luego ocupará el electrodo de referencia se coloca una malla de platino que funcionará como contraelectrodo en la generación de ión cuproso. El circuito de polarización es el de la figura (III-5) y los electrodos para la medida potenciométrica son los descritos en la sección (III-3). La corriente que se usa para generar el complejo cuproso es de 32 ma, la cual se hace circular durante un tiempo predeterminado con agitación constante del sistema. Transcurrido ese lapso, se corta la corriente, se introduce el electrodo de referencia, se suspende la agitación y se efectúan las lecturas con el milivoltímetro. La concentración de ligando se elige alta para asegurarse que todo el cuproso esté complejado y que la concentración de ligando libre sea aproximadamente la analítica.

En las tablas (III-4) y (III-5) se dan los tiempos de generación de cloruro cuproso y las medidas potenciométricas

- TABLA III - 4 -

t (min)	(Cu Cl_2^-)	E (mv)	$K_2 \cdot 10^{-5}$
5	4.97×10^{-4}	-253	5,58
10	9.95×10^{-4}	-236	5,67
20	1.99×10^{-3}	-219	5,77
40	3.98×10^{-3}	-201	5,85
60	5.97×10^{-3}	-191	5,73
$\overline{K_2} \times 10^{-5}$			5,72

- TABLA III - 4 -

t (min)	(Cu Cl ₂ ⁻)	E(mv)	K ₂ 10 ⁻⁵
5	4.97 x 10 ⁻⁴	-289	5,80
10	9.95 x 10 ⁻⁴	-270	5,63
20	1.99 x 10 ⁻³	-254	5,76
40	3.98 x 10 ⁻³	-236	5,70
60	5.97 x 10 ⁻³	-226	5,76
$\overline{K_2} \times 10^{-5}$			5,73

REFERENCIAS:

- t : Tiempo de generación de CuCl
- (CuCl₂⁻): Concentración de complejo calculado por la ley de Faraday
- E : Potencial del electrodo de Cu vs ECS Orion.

De acuerdo a la ec. (III-11) se calcula el valor de K₂

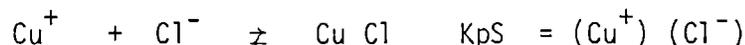
$$\log K_2 = \frac{1}{58.2} (E_{Cu^+ / Cu^0}^0 - E + 58.2 \log (CuCl_2^-) - 2 \times 58.2 \log (Cl^-)) \quad (III-12)$$

que resulta ser

$$K_2 = 5.7 \times 10^5$$

III.5 Determinación de la constante del producto de solubilidad del cloruro cuproso.

Para realizar la determinación de la constante del producto de solubilidad del cloruro cuproso que corresponde al equilibrio:

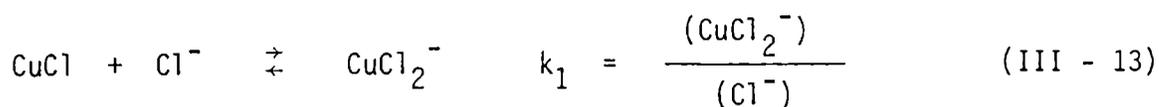


se recurre a medidas de solubilidad, de tal manera de disolver dicha sal en presencia de exceso de ligando. Para lograr esto se prepara una solución madre del anión complejo diclorocuprato (I) disolviendo 15g de óxido cuproso con la cantidad suficiente de ácido clorhídrico (40 ml), en presencia de polvo de cobre debidamente tratado (ver sec. III.2.2), y agitando la solución, en corriente de nitrógeno todo el tiempo que sea necesario, para asegurarse de que todo el cobre esté bajo la forma de cobre (I). La acidez y la fuerza iónica se llevan a los valores usuales. Por otro lado, se preparan tres soluciones con el mismo valor de fuerza iónica y de acidez,

pero cada una de ellas con concentraciones variables de cloruro (0,1; 0,5 y 1 M, respectivamente). A cada una de ellas se agregan 5 g de polvo de cobre para mantener un ambiente reductor. En cada una de ellas se vierte una cantidad de solución madre hasta que empieza a precipitar cloruro cuproso y luego un ligero exceso. En todos los casos luego del agregado se hace burbujear nitrógeno purificado y se agita el sistema con ayuda de un buzo y un agitador magnético. Si es necesario, se puede calentar la solución a través de la plancha calefactora incorporada al agitador magnético. El propósito de estas operaciones es asegurarse que los compuestos cúpricos que puedan haberse formado por acción del oxígeno del aire en manipuleo de las muestras sean reducidos completamente. Estas soluciones de cloruro cuproso en equilibrio con el anión complejo diclorocuprato (I) se preparan en erlenmeyers de 250 ml de capacidad. Los erlenmeyers son luego tapados y sellados y dejados en reposo durante 24 horas por lo menos. Transcurrido ese lapso se destapan y rápidamente se extrae con pipeta 10 ml para valorar el ión cuproso y 10 ml de cada una de las 3 diluciones practicadas (1:4; 1:25 y 1:50) para valorar cloruros.

El cloruro cuproso disuelto se valora con dicromato potásico (Sec. III-24) y el cloruro total con una técnica potenciométrica.

La concentración total de cuproso es la concentración de complejo, dado que el agente complejante siempre está presente en gran exceso con respecto al catión cobre (I). A la concentración total de cloruros en solución encontrada por valoración potenciométrica con solución de nitrato de plata previamente titulada (0,0959 N) es necesario restarle la concentración de complejo calculada sobre la base del Cu^+ valorado multiplicada por un factor 2, para encontrar la concentración de ligando libre. La ecuación que interpreta la solubilización del cloruro cuproso es:



Fácilmente se puede ver que:

$$k_1 = K_2 K_{pS} \quad (\text{III} - 14)$$

La Tabla (III - 6) resume las determinaciones efectuadas.

- TABLA III - 6 -

C_{Cl^-}	N_{Cl^-}	N_{Cu^+}	$K_2 K_{pS}$	$K_{pS} \times 10^7$
0.1 M	0.0915	0.0101	0.142	2.49
0.5 M	1.9517	0.2217	0.147	2.58
1 M	3.4093	0.3708	0.139	2.43
$\bar{K}_{pS} \times 10^7$				2.50

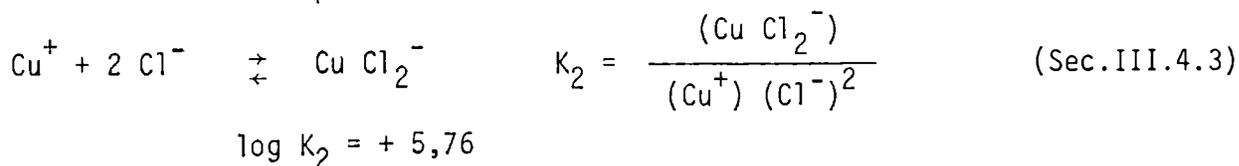
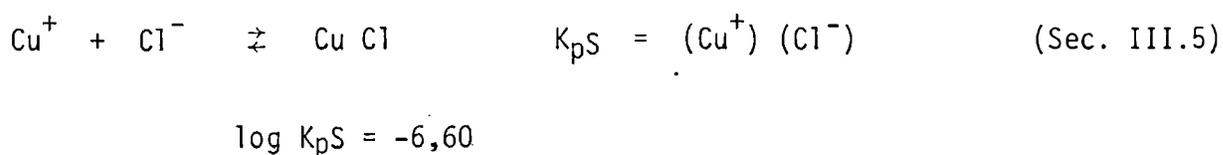
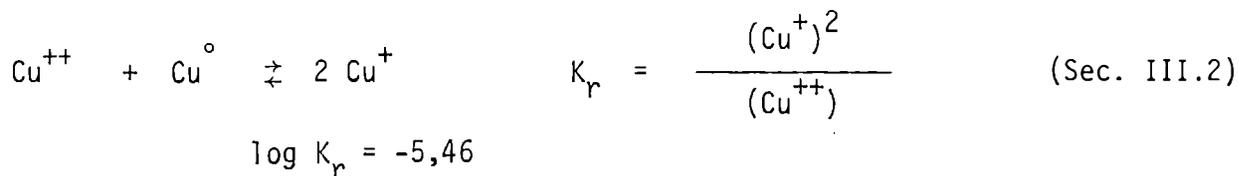
C_{Cl} Concentración de cloruro agregada antes de precipitar CuCl

N_{Cl^-} Normalidad de cloruro en equilibrio

N_{Cu^+} Normalidad de cuproso en equilibrio.

III.6. Comparación de los valores obtenidos experimentalmente para las constantes de equilibrio con los valores encontrados en la bibliografía.

Las reacciones estudiadas en este capítulo y las correspondientes constantes operacionales de equilibrio correspondientes, se detallan a continuación:



Todas estas constantes se han determinado con facilidad haciendo uso del conjunto de técnicas que existen para este caso. El objetivo es comparar estos valores con los de la bibliografía y ver si están en el orden de los que figuran en las publicaciones que se citarán. De todas maneras, va a haber diferencias debido al valor de fuerza iónica empleado y a la temperatura a la cual se trabajó. A pesar de todo, estos son valores operacionales que es necesario conocer para efec

tuar los cálculos del capítulo 6 que permitirán seguir la respuesta del electrodo de cobre en soluciones de perclorato cúprico y en presencia de cloruros. Para esto también será necesario conocer, como se dijo en el capítulo 1 la constante de estabilidad de ión clorocobre (II), pero esto será objeto de una investigación aparte.

Los valores extraídos de la literatura se consignan en las tablas (III - 7) para la reacción (I-1c) y (III - 8) para las reacciones (I - 3) y (I - 4). Para ello se han consultado algunas publicaciones especializadas sobre el tema (81-85) y artículos individuales. En dichas tablas se incluye además el medio en que fueron determinadas las constantes, la temperatura de trabajo y el método empleado para la determinación. Los valores indicados con (*) son valores criticados por Smith y Martell (85).

- TABLA III - 7 -

TEM (°C)	MEDIO	METODO	log K	REFERENCIA BIBLIOGRAF.
25	NaClO ₄ 0.5-0.3N Na ₂ SO ₄ 0.1-1M Acidez: 0.02 - 0.03 M	Culombimetría	-5,73±0.03	75
25	1.5 M, Ca(ClO ₄) ₂ HClO ₄ 0.1 M	Culombimetría	-6,06	79
25	0.2 M H ₂ SO ₄	Stripping químico	-6,25	86
25	NaClO ₄	Culombimetría	-6,25	86
25	Na ₂ SO ₄	Culombimetría	-6,11	86
25	VAR, HClO ₄	Volumétrico	-5,80	74
-	Acuoso	-	-7 < K < -6	87
-	-	-	-6,20	77
25	HClO ₄ 0.1 M NaClO ₄ 5 M	Espectrofotométrico	-5,95	41

- TABLA III - 8 -

TEMP (°C)	MEDIO	METODO	log KpS	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log k ₁	log k ₂	log k ₃	log k ₄	REF.
18	KCl VAR	Solubilidad Electrodo de Cu	-5,92	4,60	-	-	-	-	-	-	48
18	VAR	Solubilidad Electrodo de Cu	-	5,50	5,70	-	-	-	-	-	48,88
25	0 CORR	ΔG Solubilidad	-6,73*	5,54	-	-	-	-	-	-	89
23	0 CORR	Electrodo de Cu	-	-	5,84	-	-	-	-	-	38
25	0 CORR	Solubilidad	-5,91	4,73	4,22	-	-	-	-	-	50
25	VAR	ΔG	-	5,38	5,34	-	-	-	-	-	90
25	5 M NaClO ₄	Solubilidad Electrodo Cu(Hg)	-7,38*	6,00*	5,99*	<4,7*	2,70*	3,30*	-0,01	<-1,3*	41
25	14M NH ₄ NO ₃	Medida de F.E.M.	-	6,30	6,08	5,70	-	-	-	-	40
25	VAR	Electrodo de Cu	-	-	4,93	-	-	-	-	-	91
20	0,2M NaNO ₃	Velocidad de reacción.	-	5,19*	5,19	-	3,63	-	-	-	92
25	NH ₄ Cl VAR	Potenciometría	-	6,04*	5,98*	5,60*	-	-	-	-	39
25	NaCl VAR	Potenciometría	-6,60	-	-	-	-	-	-	-	93
-	1M NaCl (4-y)M NaClO ₄ 0,5 ≤ y ≤ 3	Potenciometría	-	5,79	5,51	-	-	-	-	-	94
25	Na Cl 5 M	ΔG	-6,70	5,48	4,81	-	-	-	-	-	51
25	-	ΔG	-6,49	5,31	-	-	-	-	-	-	77

La concordancia de los valores obtenidos con los que figuran en bibliografía es en general buena. Lo que sí, es notable que entre los trabajos previos sobre el particular no existe unanimidad en cuanto al valor de las constantes. Esto es cierto para todas las constantes determinadas en este capítulo. De manera que los valores aquí encontrados se aproximan a un grupo de los valores que figuran en la bibliografía y difieren de otros.

Es interesante destacar lo revelado en el trabajo de Malyszko y Duda (79) acerca de la variabilidad del valor de los potenciales formales con la fuerza iónica y de la constante de equilibrio de la reacción (I-1c) con dicho parámetro. Elevando la concentración de perclorato de calcio de 0,5 M a 4,4 M dichos autores encontraron que el potencial normal $E^{\circ}\text{Cu}^+/\text{Cu}^{\circ}$ cambia su valor en 166 mv y la constante mencionada eleva su valor de $6,3 \times 10^{-7}$ a $3,3 \times 10^{-5}$.

III.7. Conclusiones:

De la labor experimental realizada se desprende que:

a) El electrodo de cobre en solución desaireada de cloruros responde al ión cuproso a través del complejo correspondiente (CuCl_2^-). Esto concuerda con los resultados de Kozin, Lepesov y Nagibin (95), quienes verificaron lo mismo, aunque para concentraciones altas de cloruro.

b) El número máximo de coordinación encontrado experimentalmente para los cloro-complejos de cobre (I) es 2, no detectándose por potenciometría la especie CuCl_3^- , lo cual no quiere decir que no exista; tal vez el hecho de no haberla detectado se deba al valor bajo de su constante de formación a partir de la especie con número de coordinación 2.

c) Siempre que una superficie de cobre esté en contacto con una solución de iones cúpricos se formará una cantidad pequeña de iones cuprosos, en ausencia de agentes complejantes, según la reacción (I-1c).

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA FUERZA RELATIVA DEL COMPLEJO $CuCl_n^{2-n}$ POR VOLUMETRIA DE PRECIPITACION

IV.1 Análisis previo.

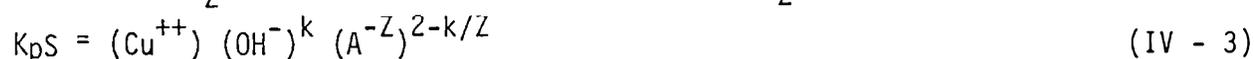
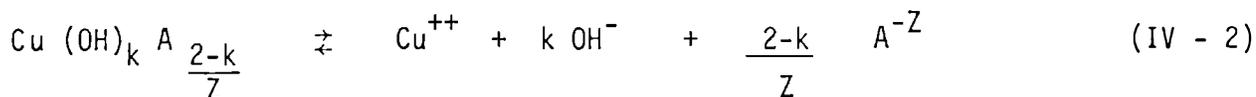
Las soluciones de cobre cúprico precipitan el hidróxido cúprico cuando a dicha solución se agrega una base del tipo del hidróxido de sodio o del hidróxido de potasio. Cuando en la solución, además, se hallan presentes algunos aniones, como ser cloruro, sulfato o nitrato, precipitan sales básicas de composición aproximadamente constante (96 y 97) que responden a la fórmula general.



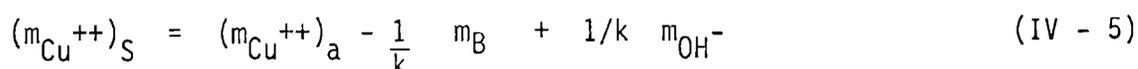
El hecho de que precipite el hidróxido de cobre o la sal básica depende de la concentración del anión. La estequiometría de la sal básica depende de la naturaleza del anión presente. Los aniones cloruro, sulfato y nitrato forman trihidroxisales de solubilidad similar. Los valores de las constantes del producto de solubilidad son: $5,43 \times 10^{-18}$, $7,67 \times 10^{-18}$, $4,24 \times 10^{-17}$, respectivamente, estos valores se encontraron extrapolando a valor cero de fuerza iónica. (96)

Las soluciones de perclorato cúprico de concentración inferior a 0,1M dan lugar a la precipitación de hidróxido cúprico frente al agregado de una base. Esto hace posible calcular el Kps del hidróxido cúprico ya sea por procedimientos amperométricos o potenciométricos (96 y 98). Para concentraciones mayores del anión precipita una hexahidroxisal.

Estas hidroxisales insolubles presentan en solución acuosa el siguiente equilibrio:



En la ecuación (IV-3) lo único que se puede conocer por medidas directas es la concentración de iones oxhidrilos midiendo el pH; la concentración de cobre (II) soluble y la del anión soluble se pueden calcular mediante las expresiones (IV-4) y (IV-5).



$$(m_A)_S = (m_A)_a - \frac{2-k}{kZ} m_B + \frac{2}{Z} (m_{Cu^{++}})_a + \frac{2-k}{Zk} m_{OH^-} \quad (IV - 5)$$

Donde

$m = n^{\circ}$ de milimoles

a = agregados

s = soluble

B = base agregada

De esta manera es posible calcular el Kps de las sales.

Nasanen y Tamminen (96) calcularon los Kps de las hidroxisales de los aniones cloruro, nitrato y sulfato y observaron cambios abruptos en las pendientes de las curvas $pKps$ vs. $\sqrt{\mu}$ y lo atribuyeron a los complejos que forma el ión cúprico con cada uno de los aniones. De todas estas constantes de formación de complejos la que no se conoce es la del nitrato cúprico.

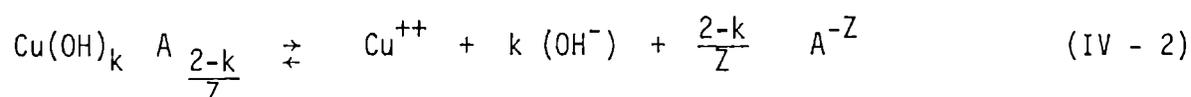
Si es cierto que estos aniones forman complejos con el cobre cúprico, elevando sucesivamente la concentración del anión la precipitación de la sal básica debería ocurrir a valores de pH cada vez mayores por efecto de la complejación. El Δ pH, para un cambio dado en la concentración del anión, dependerá de la fuerza del agente complejante. Tanto es así que ciertos ligandos como la trietanolamina y el EDTA que forman con el anión cobre complejos con constantes de formación cuyos valores son: $1,2 \times 10^4$ y $6,3 \times 10^{18}$ respectivamente (16 y 81), evitan la precipitación de la sal básica de cobre aún a valores de pH muy altos.

El propósito de esta etapa del trabajo es, en primer lugar, determinar si los tres aniones Cl^- , $SO_4^{=}$, NO_3^- tienen un efecto complejante sobre el ión cúprico, y luego determinar la fuerza relativa de los complejos a través de la medida de los pH de titulación media, para distintas concentraciones de anión agregado.

IV.2 Determinación del efecto complejante de los aniones cloruro, nitrato y sulfato,

Análisis teórico.

Para el equilibrio:



La expresión de la constante, según vimos es:

$$K_{pS} = (Cu^{++}) (OH^-)^k (A^{-Z})^b ; \quad b = \frac{2-k}{Z} \quad (IV - 3)$$

Al mismo tiempo: $K_w = (H^+) (OH^-)$ (IV - 4)

K_w constante del producto iónico del agua $K_w / (H^+) = (OH^-)$ (IV - 5)

Sustituyendo la ec. (IV-5) en la (IV-3) y despejando la concentración de protones resulta:

$$(H^+)^k = (Cu^{++}) K_w^k (A^{Z-})^b / K_{pS}$$
 (IV - 6)

En la mitad de la titulación

$$(H^+)_{1/2}^k = (Cu^{++})_{1/2} K_w^k (A^{Z-})^b / K_{pS}$$
 (IV - 7)

Tomando logaritmos en ambos lados de la ec. (IV-7) y multiplicando ambos lados de la ecuación por -1 se tiene:

$$k p H_{1/2} = \log K_{pS} - \log (Cu^{++})_{1/2} - k \log K_w - b \log (A^{Z-})$$

$$p H_{1/2} = \frac{1}{k} (\log K_{pS} - \log (Cu^{++})_{1/2} - k \log K_w) - \frac{b}{k} \log (A^{Z-})$$
 (IV - 8)

La ecuación (IV-8) vincula el $pH_{1/2}$ (el valor del pH a la mitad de titulación) con la concentración de anión libre, en ausencia de efecto complejante del anión. En caso contrario debería tenerse en cuenta el siguiente equilibrio:



$$K_n = \frac{(Cu A_n^{2-nZ})}{(Cu^{++}) (A^{Z-})^n}$$
 (IV - 11)

A partir de la ecuación (IV-11) se establece que:

$$(Cu^{++}) = \frac{(Cu A_n^{2-nZ})}{(A^{Z-})^n K_n}$$
 (IV - 12)

Introduciendo las expresiones (IV-5), (IV-12) en la (IV-3) y reordenando factores se tiene que

$$(H^+)_{1/2}^k = (Cu A_n^{2-nZ})_{1/2} K_w^k \frac{(A^{Z-})^b}{(A^{Z-})^n} \times \frac{1}{K_n K_{pS}}$$
 (IV - 13)

De allí, tomando logaritmos y multiplicando ambos miembros de la ecuación por -1

$$k p H_{1/2} = \log K_n K_{pS} - \log (Cu A_n^{2-nZ})_{1/2} - k \log K_w - \log (A^{Z-})^{b-n}$$

$$p H_{1/2} = \frac{1}{k} (\log K_n K_{pS} - \log (Cu A_n^{2-nZ})_{1/2} - k \log K_w) + \frac{n-b}{k} \log (A^{Z-})$$

(IV - 14)

La ecuación (IV-14) vincula el pH de la mitad de la titulación con la concentración de ligando libre (cloruro, nitrato o sulfato) cuando los mencionados aniones tienen efecto complejante sobre el ión cúprico. Experimentalmente se puede conocer el pH a la mitad de titulación para diferentes valores de la concentración de un anión dado, titulando una solución de sal cúprica (que contenga concentraciones variables de dicho anión) con una solución de hidróxido de sodio de concentración conocida; luego se grafica para cada anión $\text{pH}_{1/2}$ vs. $\log(A^{-Z})$. De un examen de las ecuaciones (IV-8) y (IV-14) se notará que si el gráfico $\text{pH}_{1/2}$ vs. $\log(A^{-Z})$ tiene una pendiente menor que cero dicho anión no tiene efecto complejante sobre el ión cúprico. Si la pendiente es mayor que cero el anión en cuestión complejará al cobre cúprico. (ver gráficos IV-18 a IV-20)

IV.3 Parte Experimental:

IV.3.1 Preparación de las soluciones.

Se prepararon tres soluciones: cloruro cúprico, nitrato cúprico y sulfato cúprico, cada una de ellas de concentración 8×10^{-3} M. Para prepararlas se parte en los tres casos de cobre metálico electrolítico, pesando en cada caso a la décima de miligramo, la cantidad correspondiente del metal. Cada porción de metal pesada se coloca en un vaso de precipitación de 250 ml y se ataca con porciones de ácido nítrico 1+1 de 5 ml, hasta disolución total, calentando el vaso de precipitación cubierto con vidrio de reloj; finalmente se hierva la solución resultante y se evapora a seco sobre un baño maría. En el caso de la solución de sulfato cúprico y de cloruro cúprico se humedece el sólido, una vez frío, con porciones de a 1ml de solución 1+1 del ácido del mismo anión, evaporando a sequedad y enfriando luego antes de efectuar un nuevo agregado. Este procedimiento se repite tres veces. Luego, los tres residuos secos se toman con agua destilada y finalmente se llevan a volumen en un matraz de 500 ml.

La solución de hidróxido de sodio se preparó a partir de una solución concentrada libre de carbonatos (50%) de manera que resulte ser 0,2M; luego, esta solución se diluye diez veces para utilizarla en las valoraciones potenciométricas. La solución diluida se valora con biftalato de potasio, por pesada individual y usando fenolftaleína como indicador. Además de ésta se preparan soluciones que tengan una concentración de base 0,02 M y diferentes concentraciones de los aniones mencionados. Los valores elegidos son: 0,1; 0,5; 1; 2 y 4 M. En el caso del sul-

fato de sodio sólo se llegó a una concentración del orden de 2 M por ser éste el valor de la solubilidad de la sal en las condiciones de trabajo.

IV.3.2 Instrumental y electrodos

Para realizar las medidas de pH se utilizó un voltímetro digital ORION, modelo 701A, DIGITAL IONALYZER; para agitar las soluciones, un agitador magnético PRECYTEC. El pH de las soluciones se midió con un electrodo de vidrio combinado, también de la firma ORION, modelo 91-04; dicho electrodo se calibró utilizando un regulador de pH 4,00 (biftalato de potasio 0,05M) y uno de pH 6,86 a base de fosfatos (NaPO_4H_2 0,025 M y $\text{Na}_2\text{PO}_4\text{H}$ 0,025 M).

IV.3.3 Procedimiento.

Para efectuar la titulación potenciométrica se coloca en un vaso de precipitación de 100 ml de capacidad 25ml de la solución a valorar (cloruro, nitrato o sulfato cúprico, 8×10^{-3} M). Al vaso se agregan 10 ml de ácido del mismo anión diluido (aprox. 0,02 M) y 10 ml de agua destilada. Todos los volúmenes se miden con pipeta de doble aforo. Luego se sumerge el electrodo y se agita la solución por medio de un buzo. Desde bureta se agrega reactivo titulante, solución de hidróxido de sodio 0,02 M; además cada sal, como se dijo, se titula en presencia de sales de sodio del mismo anión, en concentraciones diferentes de esa sal de sodio se indicó en la sección (IV-3.1). En este caso el vaso de precipitación se le agrega, además de la sal cúprica correspondiente sal sódica sólida, pesada en balanza analítica, de manera que la concentración de ésta en la solución en el vaso tenga los valores de concentración mencionados (0,1; 0,5; 1; 2 y 4 M). De esta forma durante el curso de toda la titulación la concentración de la sal sódica permanece constante. Para aclarar esto se puede dar un ejemplo: la solución de cloruro cúprico 8×10^{-3} M se valora con una solución de NaOH 0,02 M en una primera etapa; luego una solución que tenga la misma concentración de cloruro cúprico y que a su vez sea 0,1 M en cloruro de sodio se valora con una solución que sea 0,02 M en NaOH y 0,1 M en cloruro de sodio. En una tercera etapa se valora una solución de cloruro cúprico de la misma concentración que las anteriores y con una concentración de cloruro de sodio 0,5 M, con NaOH 0,02 M y 0,5 M en cloruro de sodio.; se continúa así hasta cubrir todo el espectro de concentraciones, y repitiendo lo mismo con todos los otros aniones.

IV.4. Expresión de los resultados:

Todas las titulaciones se hicieron por duplicado y los resultados figuran en las tablas (IV - 1) a (IV - 20) que corresponden a los gráficos (IV - 1) a (IV - 17) respectivamente. En los gráficos y en las tablas se indican el tipo de anión estudiado y la concentración total empleada del mismo.

Los volúmenes indicados en las tablas (IV - 1), (IV - 2) y (IV - 3) se tomaron directamente de los gráficos de pH vs ml de reactivo. El primer punto equivalente corresponde a la valoración de la acidez libre y el segundo al final de la valoración de la totalidad de ión cobre (+2).

Los pH de la mitad de la titulación se tomaron también de dichos gráficos. Los valores de k y b se calcularon a partir del número de milimoles de base gastados en la titulación entre los dos puntos equivalente, teniendo en cuenta que:

$$k + \frac{2 - k}{Z} = 2 \quad (IV - 15)$$

Teniendo los valores de k y b se calculan luego los valores de las concentraciones de ión cúprico soluble y de anión soluble mediante las ecuaciones de balance de material que se dan a continuación:

En todos los casos la concentración de ión cobre solubles es

$$(Cu^{++}) = \frac{25 \times 8 \times 10^{-3}}{2 V_{T1/2}} \quad (IV - 16)$$

$$(Cl^-) \text{ ó } (NO_3^-) = \frac{V_{PE1} \times N_{base} + (A) V_{T1/2} + 0,4 - 0,1 b}{V_{T1/2}} \quad (IV - 17)$$

$$(SO_4^{=}) = \frac{1/2 V_{PE1} N_{base} + (A) V_{T1/2} + 0.2 - 0.1 b}{V_{T1/2}} \quad (IV - 18)$$

$$(OH^-)_{1/2} = 10^{-(14 - pH_{1/2})} \quad (IV - 19)$$

En la ecuación (IV - 16) se desprecia la contribución de la disociación de la sal básica.

Si bien los cálculos de las concentraciones de anión soluble se hacen en base a las ecuaciones (IV - 17) y (IV - 18) a los efectos prácticos no son necesarias las conexiones allí consignadas, y la concentración de la sal sódica es la concentración total de anión de la solución.

REFERENCIAS DE LAS TABLAS (IV-1) a (IV-3)

- C_{NaA} Concentración total de sal de ligando A (Cl^- , NO_3^- ó SO_4^{2-})
- * La concentración de ligando es la que proviene de la sal cúprica y del ácido mineral libre.
- V_{PE1} Volumen gastado en la titulación hasta el punto equivalente 1
- V_{PE2} Volumen gastado en la titulación hasta el punto equivalente 2
- V Volumen, en ml, de NaOH 0,02 M gastado para precipitar todo el ión cúprico presente en la solución; $V = V_{PE2} - V_{PE1}$
- $V_{1/2}$ Volumen, en ml, de NaOH 0,02 M gastado para precipitar la mitad de la cantidad de ión cúprico presente; $V_{1/2} = (V_{PE2} - V_{PE1}) \times 1/2$
- $V_{T1/2}$ Volumen total de NaOH 0,02 M gastado al alcanzar el punto de "mitad de titulación"; $V_{T1/2} = 45 + V_{PE1} + V_{1/2}$
- k y b coeficientes estequiométricos $Cu(OH^-)_k (A)_b$
- $pH_{1/2}$ valor del pH en el punto que corresponde al volumen $V_{T1/2}$
- (Cu^{+2}) concentración de cobre soluble en el punto de ordenada $pH_{1/2}$
- (A^-) concentración de anión soluble (cloruro, nitrato o sulfato) en dicho punto
- Kps valor de Kps mixto (del ión oxhidrilo se dan actividades y del resto de los iones concentraciones).

- TABLA IV - 1 -
SOLUCION DE CLORURO CUPRICO

C_{NaA}	V_{PE1}	V_{PE2}	V	$V_{1/2}$	$V_{T1/2}$	k	b	$pH_{1/2}$	(Cu^{++})	(Cl^-)	$\log(Cl^-)$	Graf. Tabl.	KpS
*	10,5	28,2	17,7	8,85	64,35	1,77	0,23	6,4	$1,55 \times 10^{-3}$	$9,12 \times 10^{-3}$	-2,04	1 4	$1,86 \times 10^{-17}$
0,1	10,6	25,5	14,9	7,45	63,05	1,49	0,51	5,15	$1,59 \times 10^{-3}$	0,109	-0,96	2 5	$3,33 \times 10^{-17}$
0,5	10,7	25,4	14,7	7,35	63,05	1,47	0,53	5,00	$1,59 \times 10^{-3}$	0,509	-0,29	3 6	$6,52 \times 10^{-17}$
1	10,7	25,3	14,6	7,30	63,00	1,46	0,54	4,94	$1,59 \times 10^{-3}$	1,009	0,004	4 7	$9,44 \times 10^{-17}$
2	10,6	25,2	14,6	7,30	62,9	1,46	0,54	4,82	$1,59 \times 10^{-3}$	2,009	0,30	5 8	$9,26 \times 10^{-17}$
4	10,4	24,9	14,5	7,25	62,65	1,45	0,55	4,70	$1,60 \times 10^{-3}$	4,009	0,60	6 9	$1,12 \times 10^{-16}$

- TABLA IV - 4 -

V (ml)	pH	V _d (ml)	pH
0	2,38	19	6,38
1	2,43	20	6,42
2	2,47	21	6,47
3	2,53	22	6,52
4	2,60	23	6,57
5	2,68	24	6,65
6	2,78	25	6,73
7	2,88	26	6,87
8	3,05	27	7,12
9	3,28	28	8,46
10	3,74	29	9,96
11	5,82	30	10,50
12	6,06	31	10,71
13	6,13	32	10,84
14	6,18	33	10,96
15	6,22	34	11,04
16	6,26	35	11,11
17	6,30	36	11,16
18	6,34		

- TABLA IV - 5 -

Vol (ml)	pH	Vol (ml)	pH
0	2,38	18	5,16
1	2,42	19	5,18
2	2,47	20	5,21
3	2,53	21	5,25
4	2,60	22	5,32
5	2,67	23	5,44
6	2,76	24	5,66
7	2,87	25	6,32
8	3,00	26	9,55
9	3,22	27	10,23
10	3,57	28	10,52
11	5,62	29	10,69
12	5,21	30	10,81
13	5,14	31	10,90
14	5,12	32	10,97
15	5,11	33	11,03
16	5,13	34	11,08
17	5,15	35	11,12

- TABLA IV - 6 -

Vol(ml)	pH	Vol(ml)	pH
0	2.32	19	5.05
1	2.37	20	5.11
2	2.43	21	5.20
3	2.49	22	5.26
4	2.56	23	5.40
5	2.64	24	5.63
6	2.73	25	6.43
7	2.86	26	9.37
8	3.02	27	10.04
9	3.24	28	10.32
10	3.71	29	10.48
11	5.01	30	10.60
12	4.93	31	10.69
13	4.90	32	10.75
14	4.89	33	10.81
15	4.93	34	10.85
16	4.94	35	10.89
17	4.99	36	10.93
18	5.01	38	10.99

- TABLA IV - 7 -

Vol(ml)	pH	Vol(ml)	pH
0	2,26	18	4.99
1	2,31	19	5.02
2	2,37	20	5.09
3	2,43	21	5.15
4	2,49	22	5,24
5	2,57	23	5,40
6	2,66	24	5,69
7	2,77	25	7,18
8	2,92	26	9,41
9	3,12	27	9.98
10	3,56	28	10,24
11	5,13	29	10,40
12	4,93	30	10,50
13	4,92	31	10,59
14	4,88	32	10,66
15	4,92	33	10,70
16	4,94	34	10,74
17	4,96	35	10,78

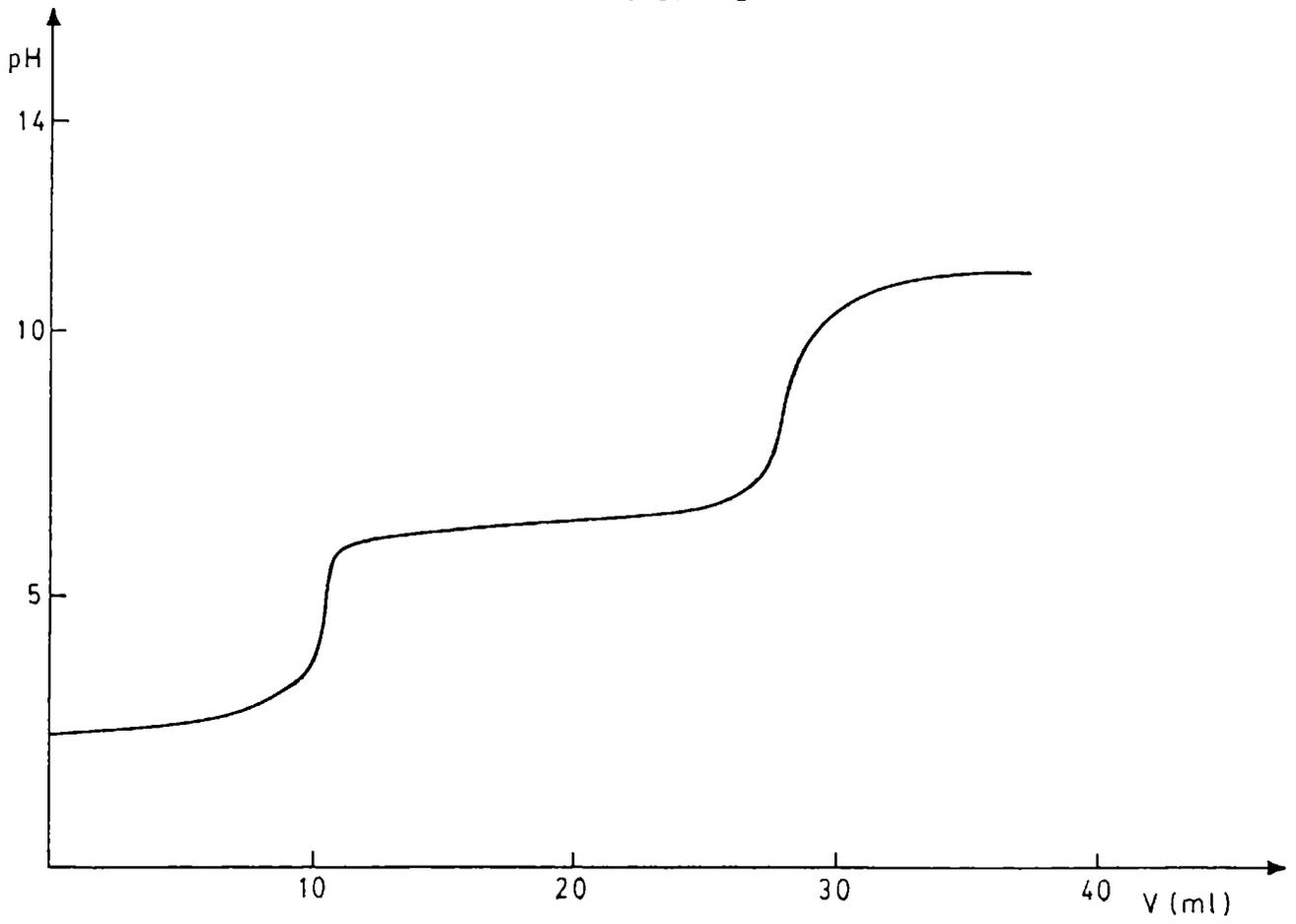
- TABLA IV - 8 -

Vol(ml)	pH	Vol(ml)	pH
0	2.08	18	4.89
1	2.12	19	4.94
2	2.17	20	4.97
3	2.23	21	5.06
4	2.30	22	5.15
5	2.38	23	5.30
6	2.47	24	5.64
7	2.58	25	7.32
8	2.72	26	9.24
9	2.95	27	9.84
10	3.37	28	10.09
11	4.91	29	10.24
12	4.78	30	10.34
13	4.76	31	10.42
14	4.77	32	10.48
15	4.78	33	10.53
16	4.79	34	10.57
17	4.83	35	10.60

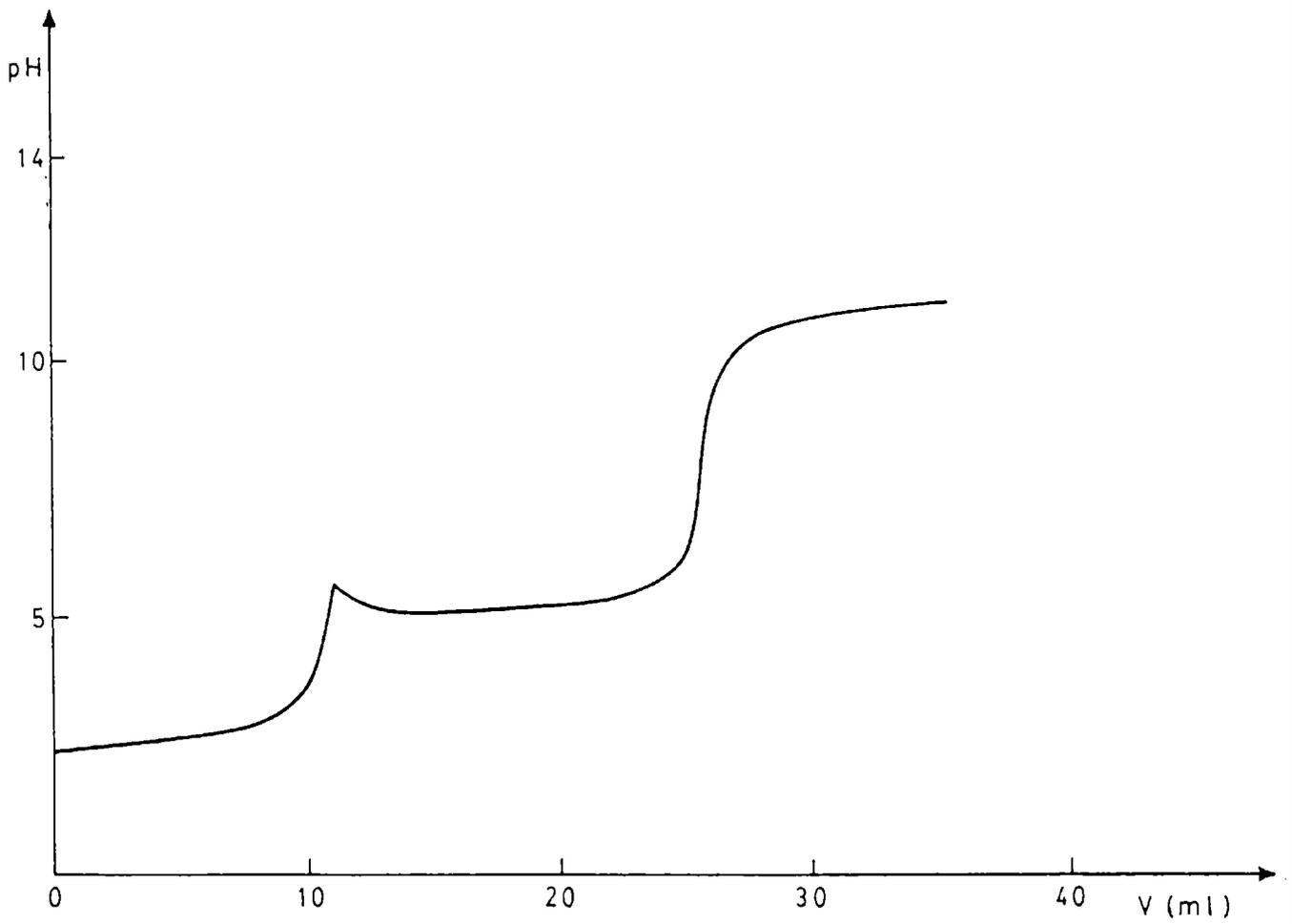
- TABLA IV - 9 -

Vol (ml)	pH	Vol(ml)	pH
0	1.60	18	4.67
1	1.65	19	4.72
2	1.71	20	4.83
3	1.77	21	4.88
4	1.86	22	4.99
5	1.93	23	5.19
6	2.03	24	5.65
7	2.15	25	7.86
8	2.31	26	9.09
9	2.59	27	9.64
10	3.24	28	9.90
11	4.50	29	10.03
12	4.49	30	10.12
13	4.50	31	10.18
14	4.52	32	10.23
15	4.55	33	10.27
16	4.59	34	10.30
17	4.63	35	10.34

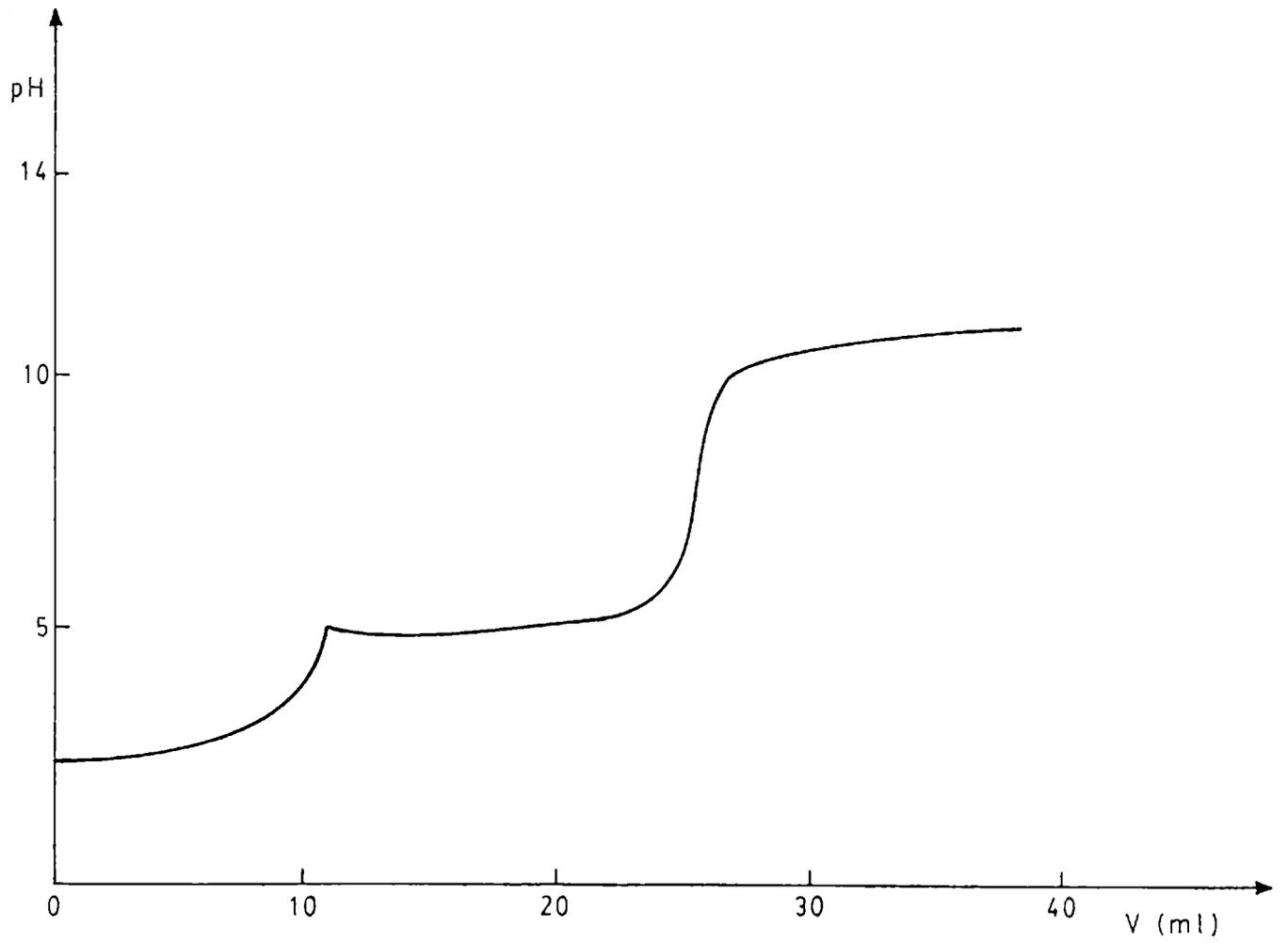
- GRAFICO IV - 1 -



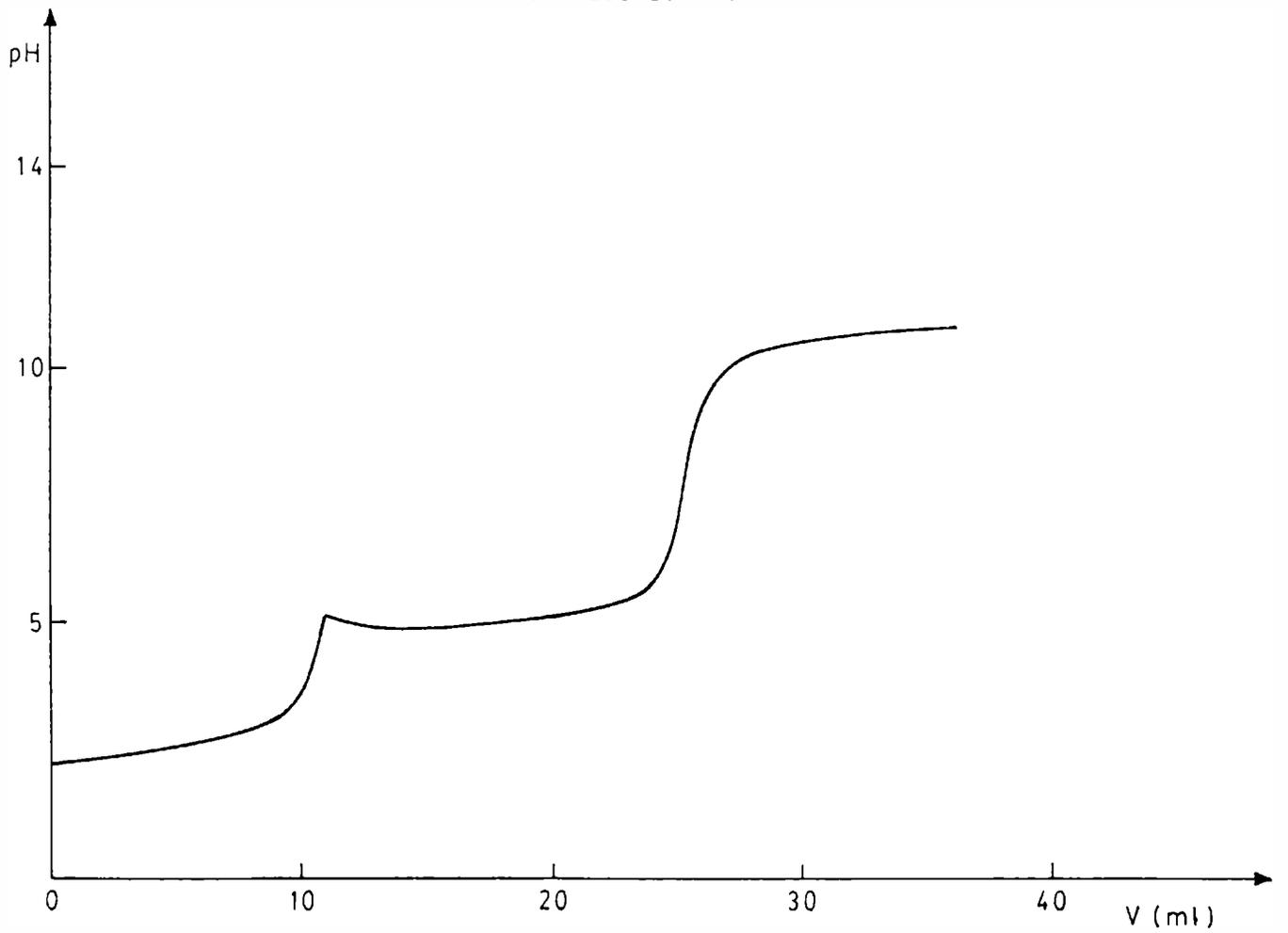
- GRAFICO IV - 2 -



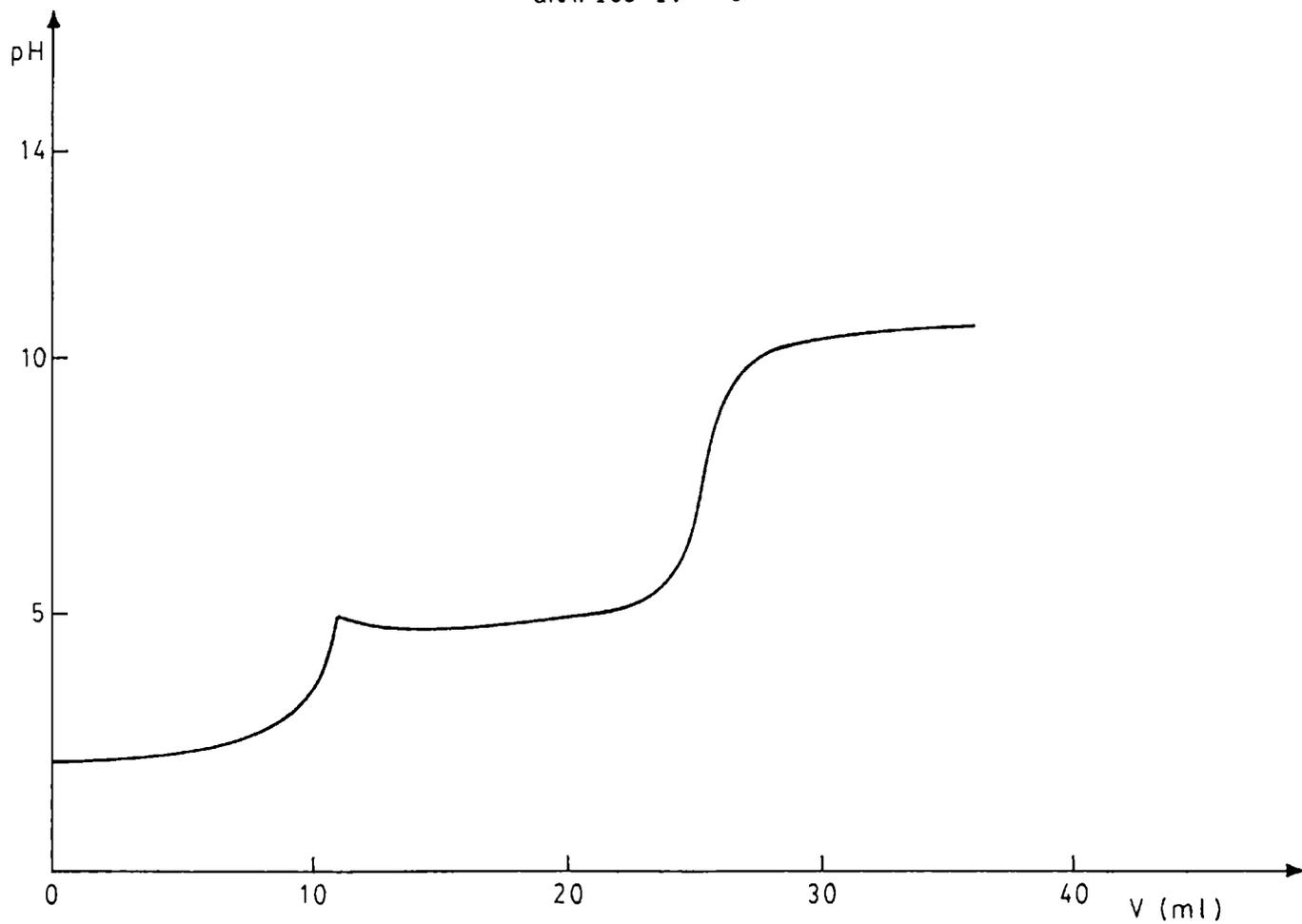
- GRAFICO IV - 3 -



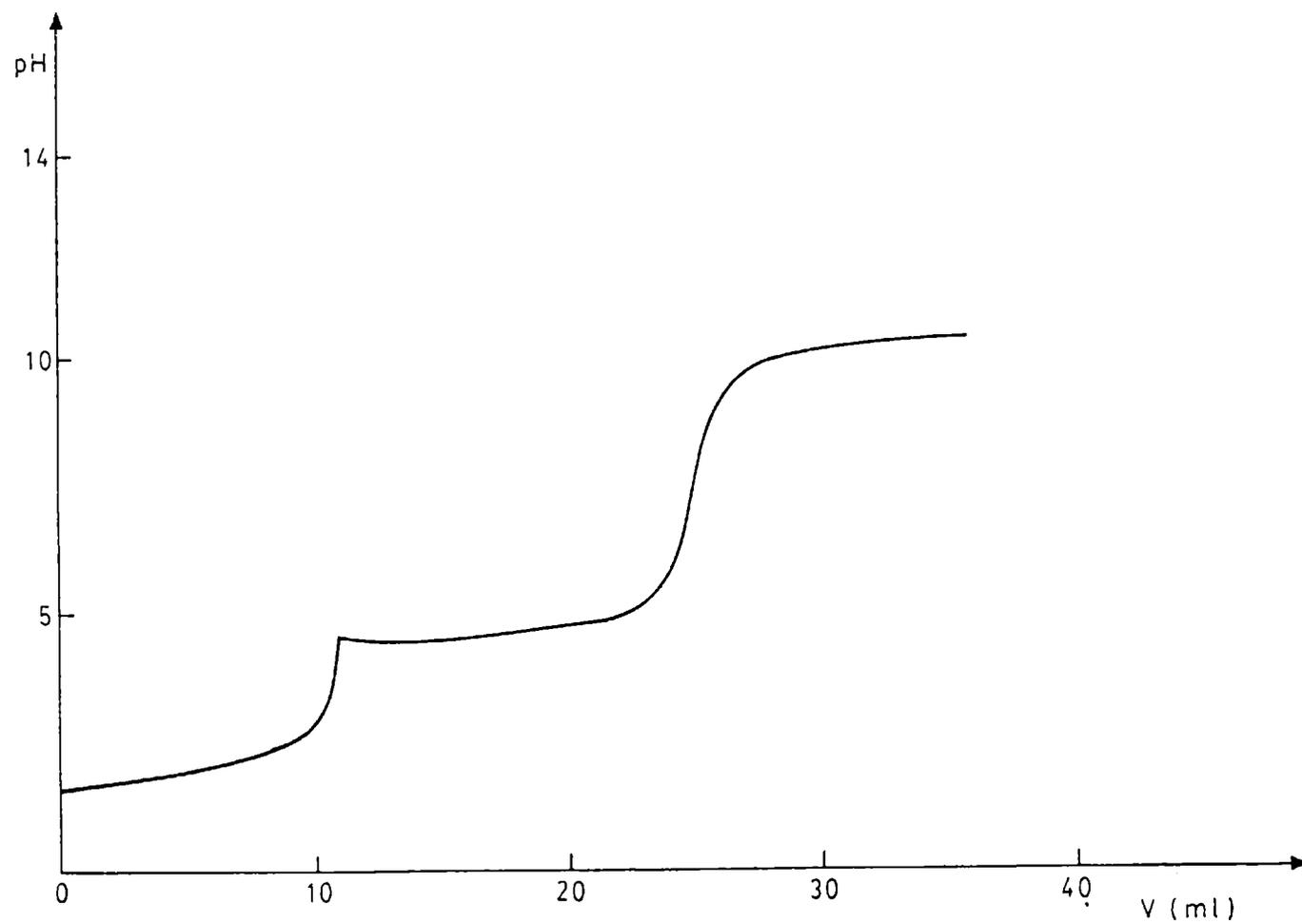
- GRAFICO IV - 4 -



- GRAFICO IV - 5 -



- GRAFICO IV - 6 -



- TABLA IV - 2 -

SOLUCION DE NITRATO CUPRICO

C _{NaA}	V _{PE1}	V _{PE2}	V	V _{1/2}	VT _{1/2}	k	b	pH _{1/2}	(Cu ⁺⁺)	(NO ₃ ⁻)	log(NO ₃ ⁻)	GRAF / TABL	KpS
*	8.5	26,1	17.6	8,8	62,3	1,76	0,24	5,53	1,61x10 ⁻³	8,76x10 ⁻³	-2,06	10 / 7	6,38x10 ⁻¹⁹
0.1	6.0	21,3	15.3	7,65	58,15	1,53	0,47	5,60	1,72x10 ⁻³	0.108	-0.97	11 / 8	8,42x10 ⁻¹⁷
0.5	6.6	21,05	14.45	7,2	58,8	1,45	0,55	5,50	1,70x10 ⁻³	0.508	-0,29	12 / 9	5,54x10 ⁻¹⁶
1	6.75	21,3	14.55	7,3	59.0	1,45	0.55	5,40	1,69x10 ⁻³	1.009	4x10 ⁻³	13 / 10	5,76x10 ⁻¹⁶
2	6.45	21,3	14.85	7,4	58.9	1,48	0.52	5,25	1,70x10 ⁻³	2.008	0.30	14 / 11	2,74x10 ⁻¹⁶
4	6.65	20.9	14.25	7,1	58.8	1,43	0.57	5,21	1,70x10 ⁻³	4.008	0.60	15 / 12	1,01x10 ⁻¹⁵

- TABLA IV 10 -

Vol (ml)	pH
0	2,47
1	2,53
2	2,60
3	2,68
4	2,79
5	2,91
6	3,08
7	3,36
8	4,14
9	5,93
10	6,15
11	6,20
12	6,29
13	6,34
14	6,39
15	6,44
16	6,48
17	6,53
18	6,56
19	6,62

Vol(ml)	pH
20	6,65
21	6,73
22	6,80
23	6,88
24	7,03
25	7,33
26	8,84
27	10,12
28	10,53
29	10,72
30	10,84
32	11,04
34	11,17
36	11,28
38	11,36
40	11,41
42	11,48
44	11,52
46	11,56

- TABLA IV -11 -

Vol(ml)	pH
0	2,50
1	2,58
2	2,69
3	2,82
4	3,01
5	3,31
6	4,75
7	5,83
8	6,04
9	6,09
10	6,52
11	5,55
12	5,57
13	5,57
14	5,58
15	5,61
16	5,67
17	5,75
18	5,82
19	5,90
20	6,47
21	7,48
22	9,79
23	10,23
24	10,43
25	10,57
26	10,67
27	10,74
28	10,81
29	10,86
30	10,90

- TABLA IV - 12 -

Vol (ml)	pH
0	2,52
1	2,60
2	2,69
3	2,81
4	2,98
5	3,25
6	3,86
7	5,84
8	5,41
9	5,40
10	5,43
11	5,42
12	5,44
13	5,46
14	5,49
15	5,53
16	5,57
17	5,63
18	5,71
19	5,84
20	6,06
21	7,75
22	9,70
23	10,08
24	10,27
25	10,41
26	10,51
27	10,57
28	10,63
29	10,68
30	10,72

-TABLA IV-13 -

Vol (ml)	pH
0	2,45
1	2,53
2	2,63
3	2,75
4	2,91
5	3,15
6	3,68
7	5,74
8	5,35
9	5,34
10	5,32
11	5,34
12	5,36
13	5,38
14	5,41
15	5,45
16	5,50
17	5,56
18	5,64
19	5,75
20	5,96
21	6,99
22	9,44
23	9,95
24	10,16
25	10,30
26	10,39
27	10,46
28	10,52
29	10,57
30	10,61

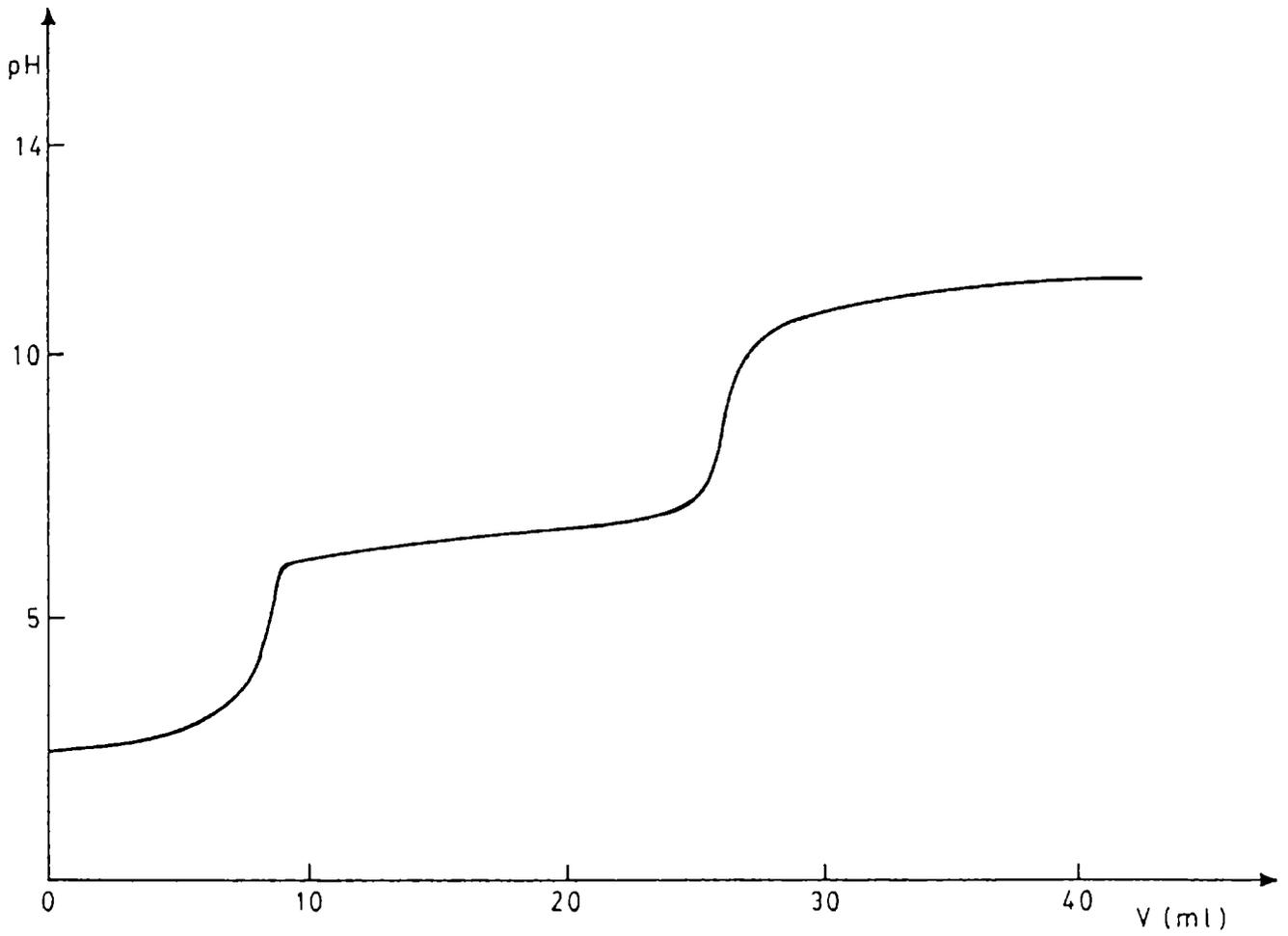
- TABLA IV-14 -

Vol (ml)	pH
0	2,37
1	2,45
2	2,54
3	2,67
4	2,83
5	3,06
6	3,67
7	5,25
8	5,15
9	5,17
10	5,17
11	5,20
12	5,19
13	5,20
14	5,24
15	5,27
16	5,34
17	5,39
18	5,49
19	5,62
20	5,84
21	7,30
22	9,44
23	9,88
24	10,07
25	10,19
26	10,28
27	10,35
28	10,40
29	10,44
30	10,48

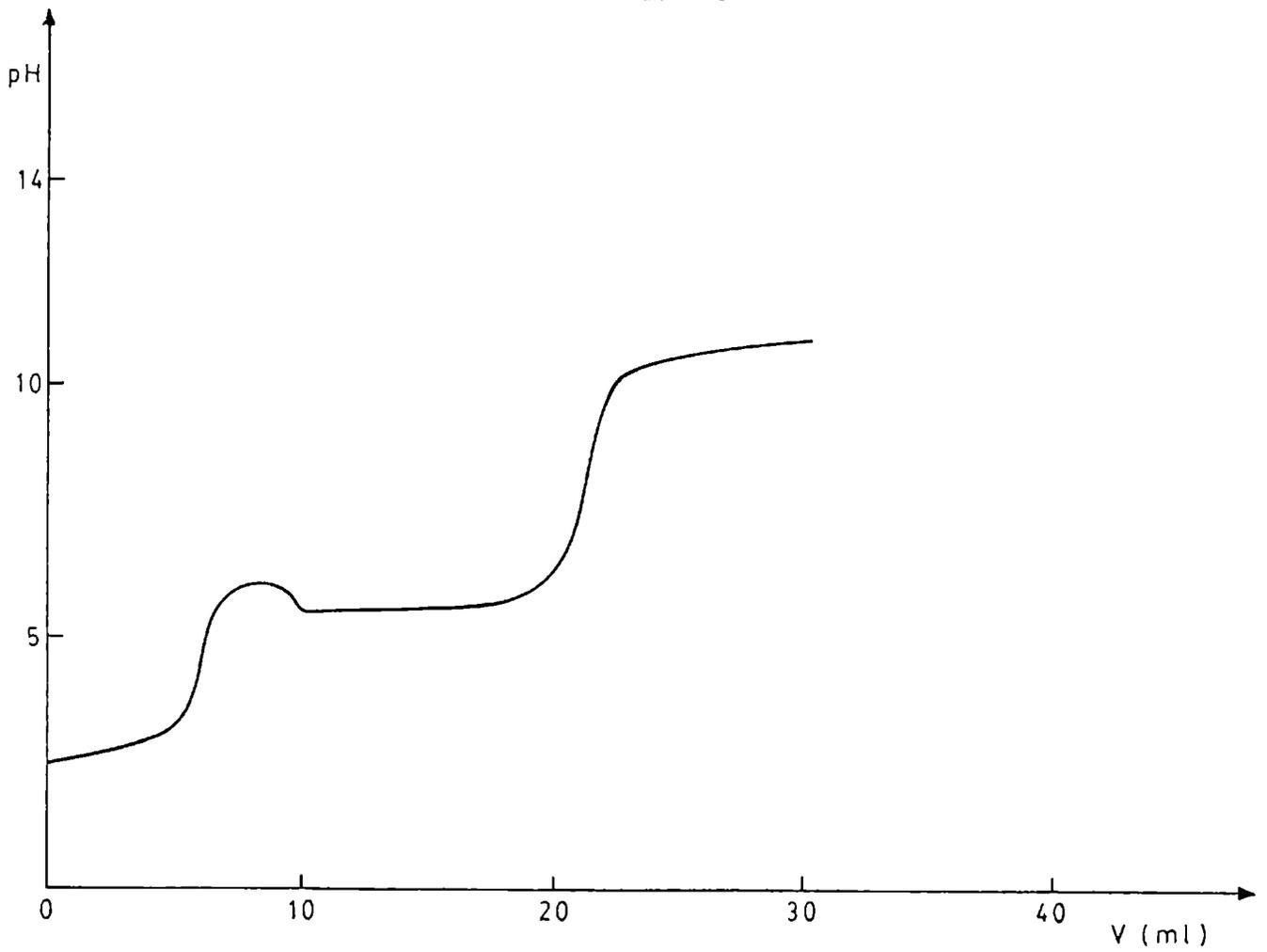
- TABLA IV -15 -

Vol (ml)	pH
0	2,30
1	2,37
2	2,47
3	2,59
4	2,75
5	3,00
6	3,74
7	5,23
8	5,23
9	5,22
10	5,22
11	5,16
12	5,20
13	5,21
14	5,23
15	5,26
16	5,31
17	5,37
18	5,46
19	5,60
20	5,89
21	8,39
22	9,64
23	10,00
24	10,16
25	10,25
26	10,33
27	10,39
28	10,43
29	10,47
30	10,50

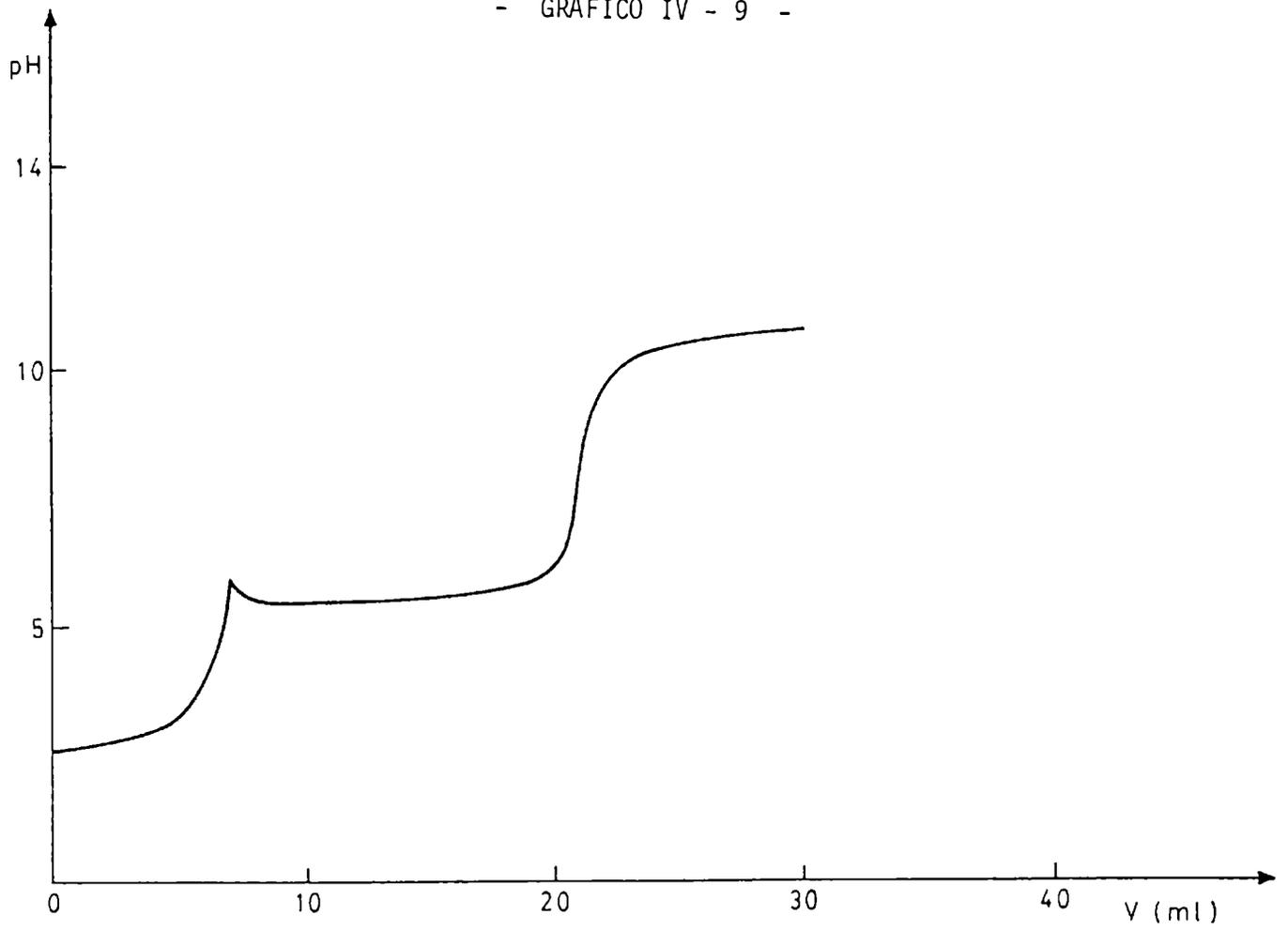
- GRAFICO IV - 7 -



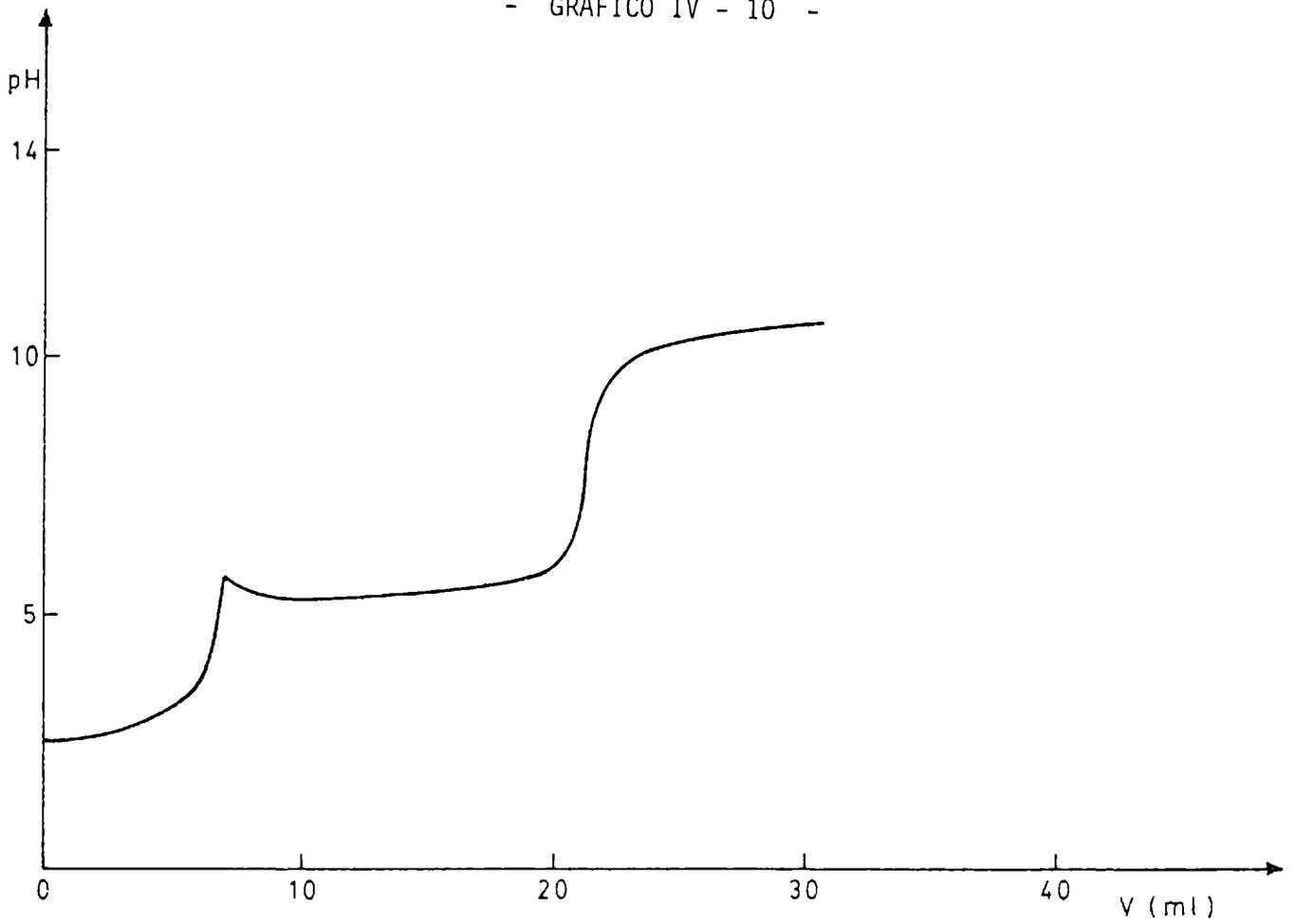
- GRAFICO IV - 8 -



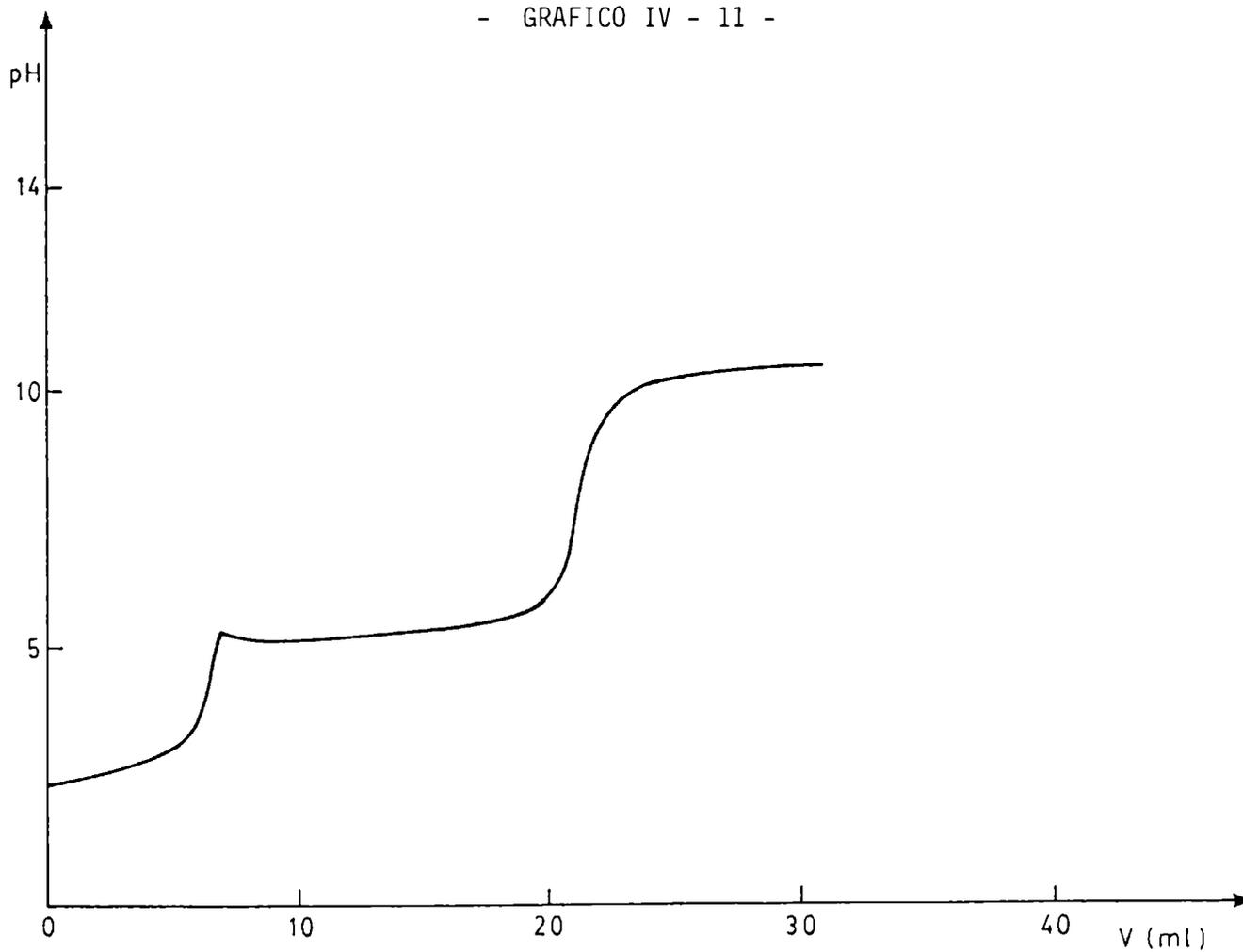
- GRAFICO IV - 9 -



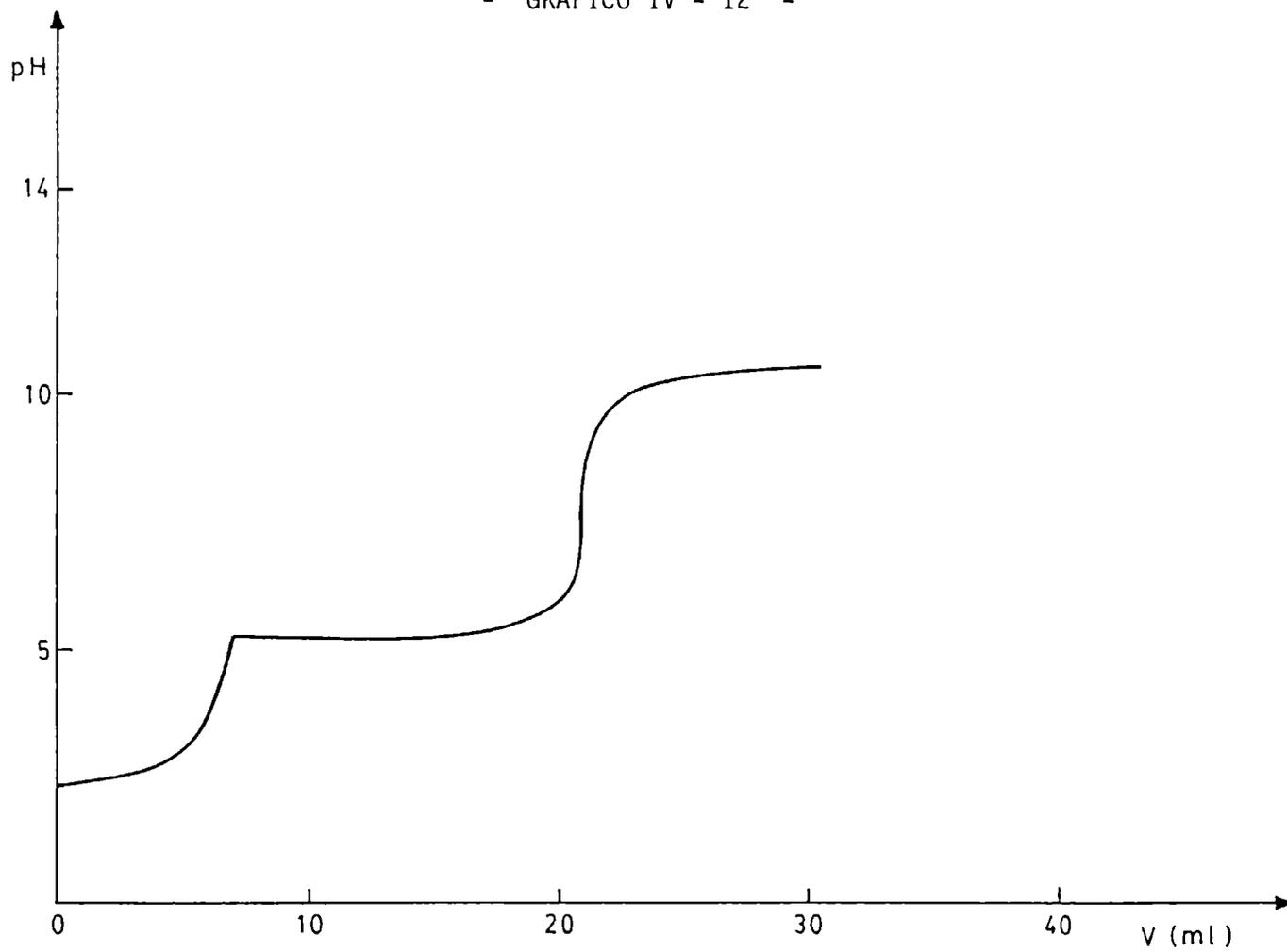
- GRAFICO IV - 10 -



- GRAFICO IV - 11 -



- GRAFICO IV - 12 -



SOLUCION DE SULFATO CUPRICO

C_{NaA}	V_{PE1}	V_{PE2}	V	$V_{1/2}$	$VT_{1/2}$	k	b	$pH_{1/2}$	(Cu^{++})	(SO_4^-)	$\log(SO_4^-)$	GRAF TABL.	KpS
*	5,4	21,1	15,7	7,85	58,25	1,57	0,22	5,60	$1,72 \times 10^{-3}$	$3,99 \times 10^{-3}$	-2,40	13 16	$3,39 \times 10^{-17}$
0,1	6,7	22,6	15,9	7,95	59,65	1,59	0,21	5,87	$1,68 \times 10^{-3}$	0,104	-0,98	14 17	$1,25 \times 10^{-16}$
0,5	7,3	24,0	16,7	8,35	60,65	1,67	0,165	6,22	$1,65 \times 10^{-3}$	0,504	-0,30	15 18	$1,50 \times 10^{-16}$
1	7,0	24,5	17,5	8,75	60,75	1,75	0,125	6,40	$1,65 \times 10^{-3}$	1,004	$1,84 \times 10^{-3}$	16 19	$1,05 \times 10^{-16}$
2	7,9	25,5	17,6	8,8	61,7	1,76	0,12	6,12	$1,62 \times 10^{-3}$	2,004	0,30	17 20	$2,38 \times 10^{-17}$

- TABLA IV -16 -

Vol (ml)	pH
0	2,68
1	2,77
2	2,90
3	3,06
4	3,32
5	3,87
6	5,72
7	5,87
8	5,88
9	5,91
10	5,92
11	5,94
12	5,94
13	5,94
14	5,93
15	5,97
16	6,02
17	6,08
18	6,12
19	6,28
20	6,55
21	8,35
22	9,88
23	10,43
24	10,69
25	10,86
26	10,97
27	11,07
28	11,14
29	11,20
30	11,26

- TABLA IV -17 -

Vol (ml)	pH
0	3,07
1	3,13
2	3,22
3	3,34
4	3,48
5	3,68
6	4,03
7	5,55
8	6,02
9	5,85
10	5,84
11	5,84
12	5,85
13	5,87
14	5,90
15	5,93
16	5,97
17	6,01
18	6,08
19	6,17
20	6,30
21	6,52
22	7,05
23	9,40
24	10,07
25	10,40
26	10,61
27	10,74
28	10,84
29	10,92
30	10,99

- TABLA IV -18 -

Vol (ml)	pH
0	3,29
1	3,35
2	3,43
3	3,53
4	3,66
5	3,82
6	4,08
7	4,63
8	5,57
9	5,73
10	5,93
11	6,24
12	6,18
13	6,19
14	6,17
15	6,23
16	6,26
17	6,28
18	6,33
19	6,41
20	6,67
21	6,67
22	6,80
23	7,31
24	8,80
25	9,47
26	9,82
27	10,16
28	10,39
29	10,51
30	10,63
31	10,71
32	10,78
33	10,83
34	10,88
35	10,92

- TABLA IV -19 -

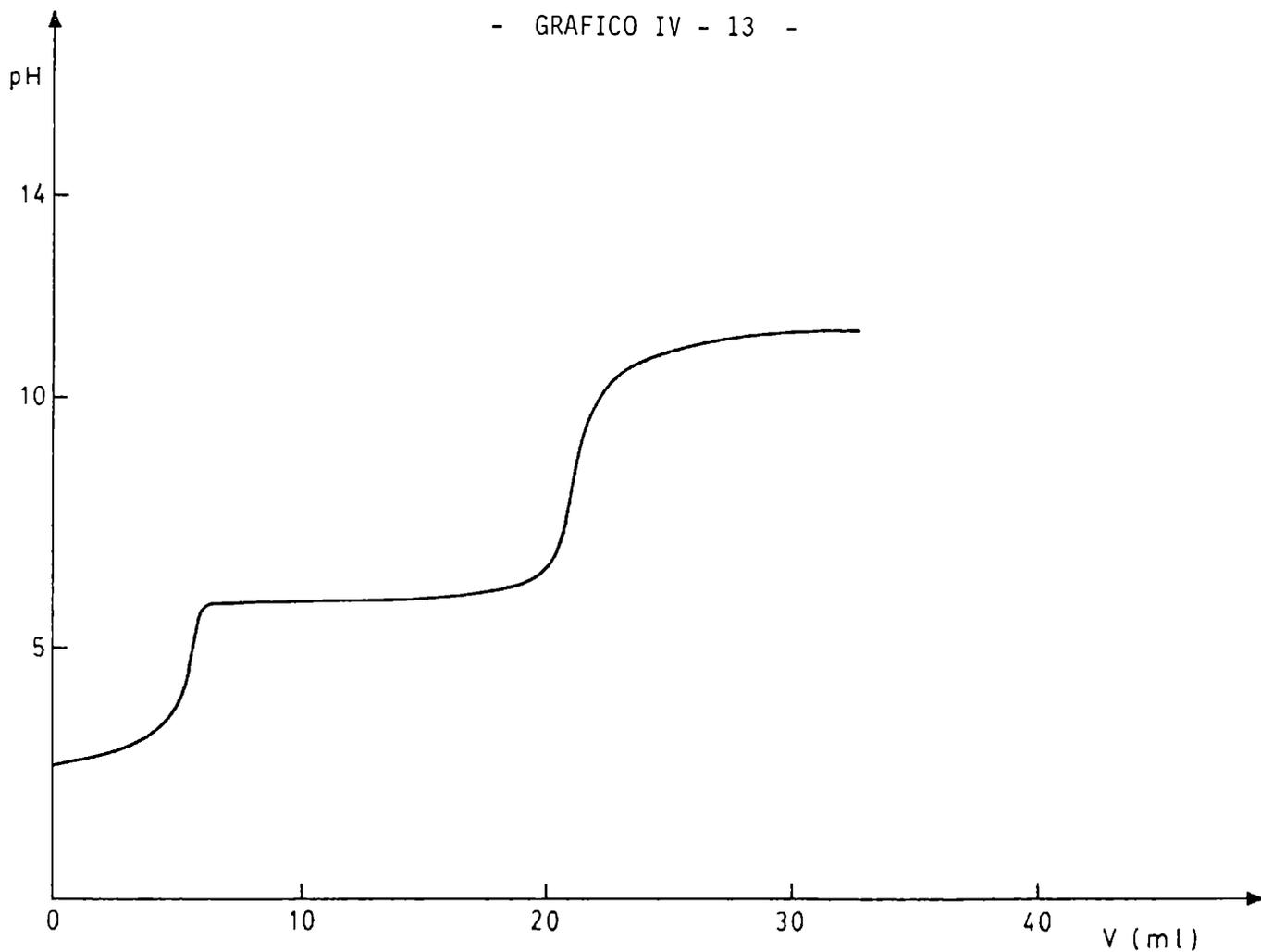
Vol (ml)	pH
0	3,42
1	3,49
2	3,57
3	3,67
4	3,78
5	3,96
6	4,19
7	4,62
8	5,43
9	5,57
10	5,66
11	5,80
12	5,90
13	6,08
14	6,26
15	6,33
16	6,38
17	6,40
18	6,45
19	6,50
20	6,66
21	6,71
22	6,95
23	7,23
24	8,09
25	9,17
26	9,73
27	10,11
28	10,31
29	10,43
30	10,84
31	10,62
32	10,68
33	10,72
34	10,77
35	10,81

- TABLA IV - 20 -

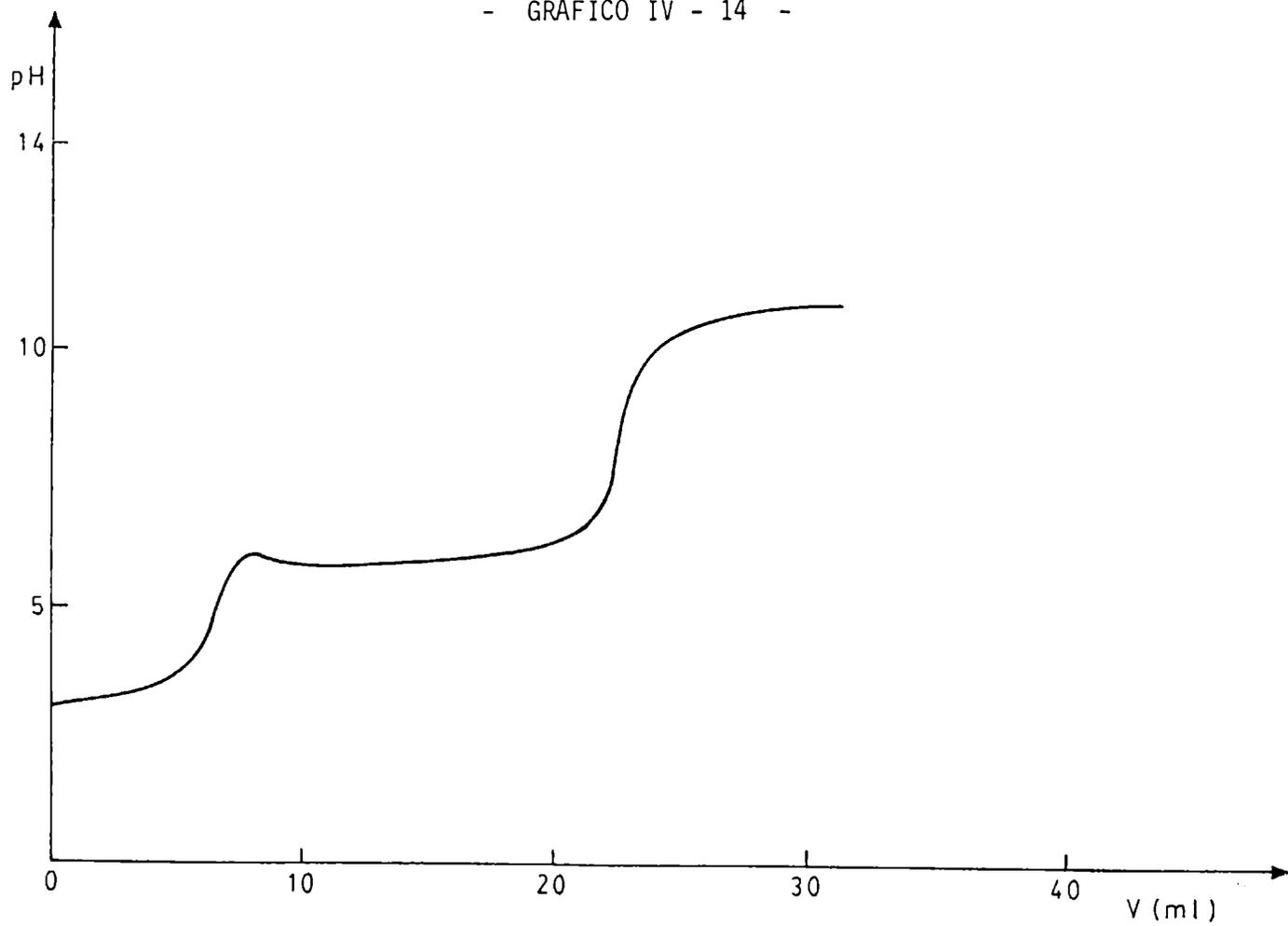
Vol (ml)	pH
0	3,52
1	3,58
2	3,66
3	3,75
4	3,86
5	4,01
6	4,19
7	4,49
8	5,07
9	5,53
10	5,61
11	5,67
12	5,72
13	5,79
14	5,89
15	5,98
16	6,08
17	6,22
18	6,36
19	6,50
20	6,63
21	6,68
22	6,78

Vol (ml)	pH
23	6,86
24	7,15
25	7,97
26	8,88
27	9,33
28	9,72
29	9,94
30	10,13
31	10,23
32	10,33
33	10,40
34	10,46
35	10,51
36	10,55
38	10,61
40	10,67
42	10,71
44	10,74

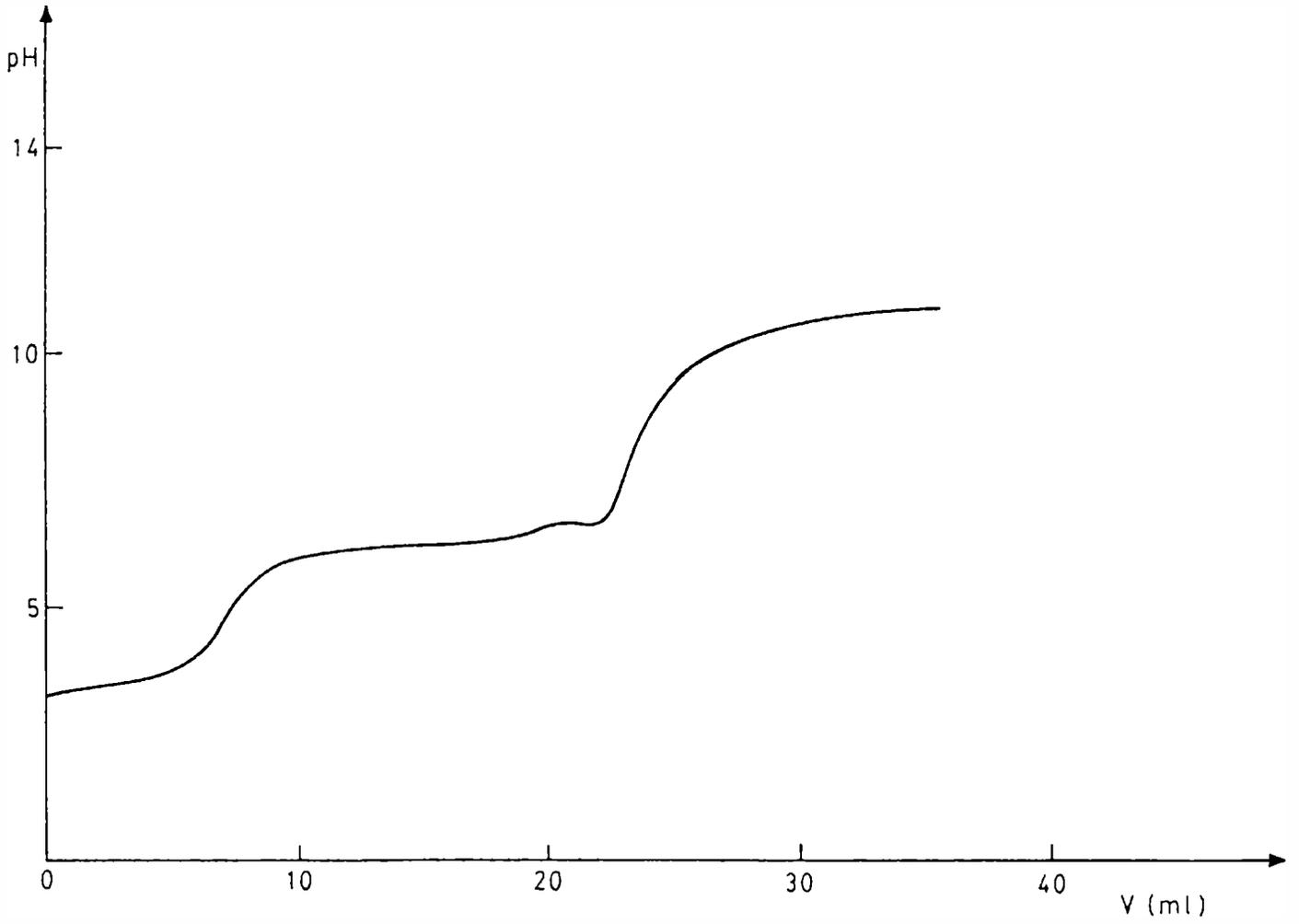
- GRAFICO IV - 13 -



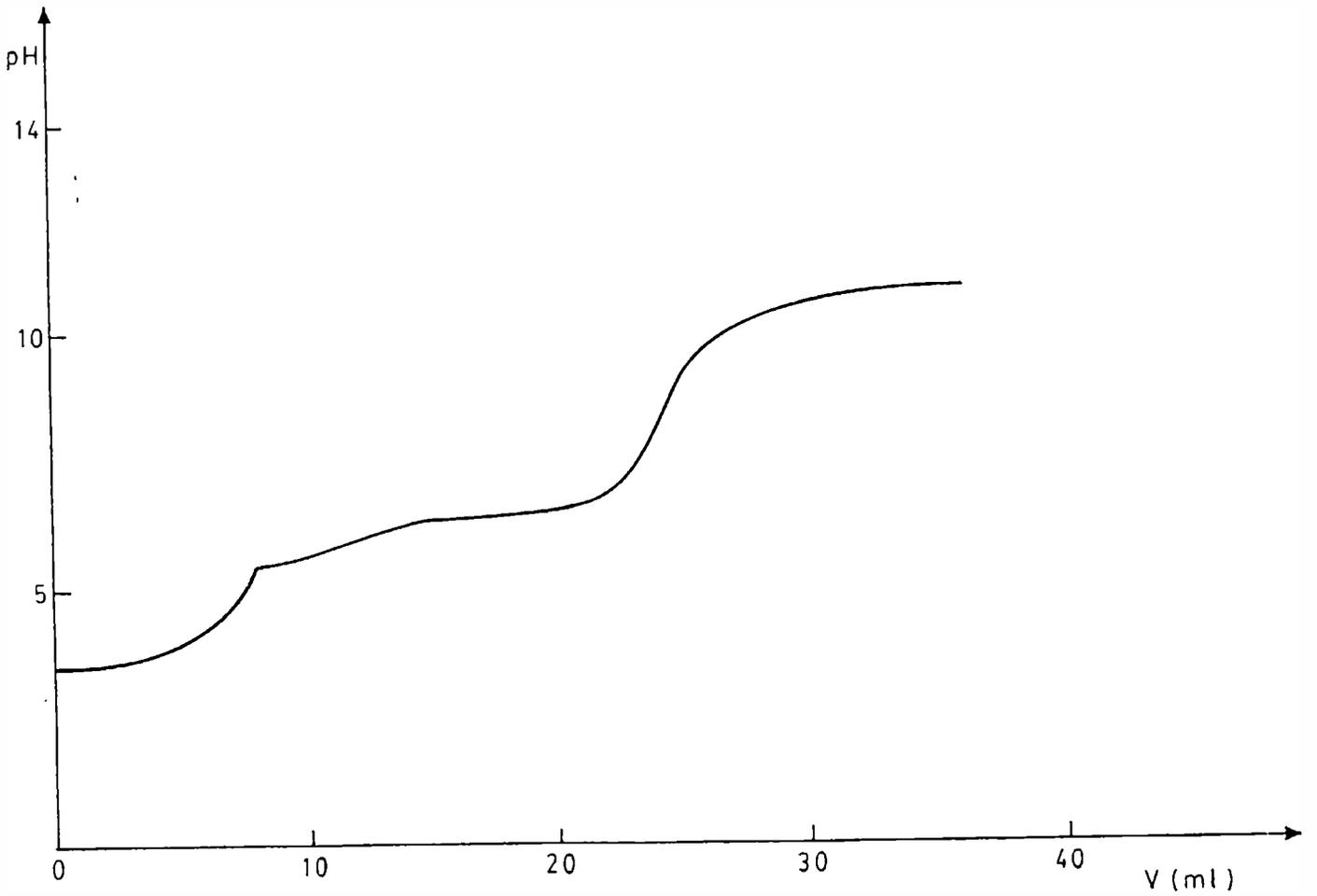
- GRAFICO IV - 14 -



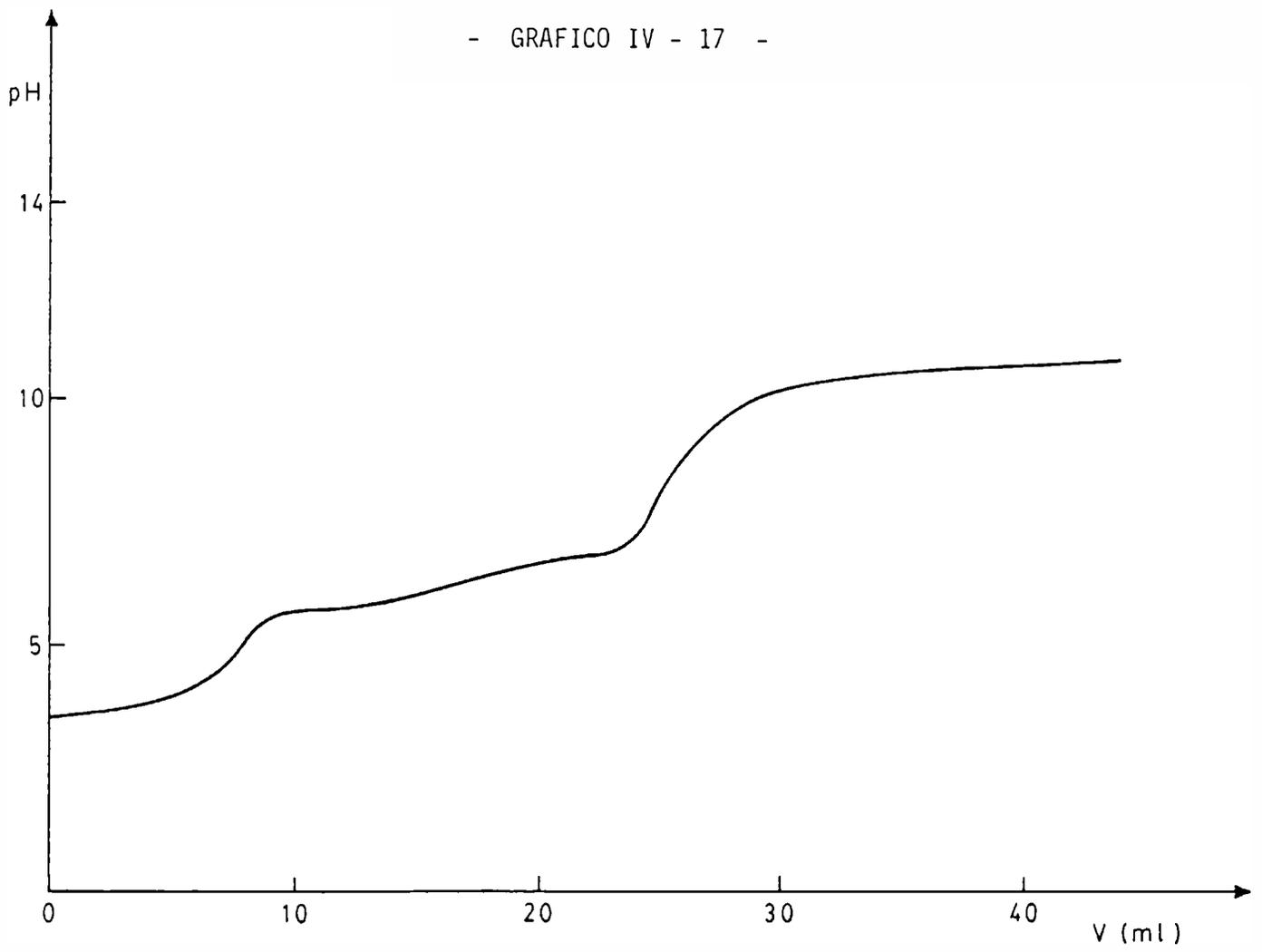
- GRAFICO IV - 15 -



- GRAFICO IV - 16 -



- GRAFICO IV - 17 -



IV.5 Discusión de los resultados obtenidos

a) Los valores de Kps obtenidos son similares a los que figuran en la bibliografía (81, 82 y 96). Las variaciones del mencionado parámetro con la concentración de sal sódica agregada se pueden interpretar según las ecuaciones de Näsanen y Taminem (96) para la variación del Kps con la fuerza iónica. El valor de Kps obtenido es mixto, pues contiene la actividad de los iones oxhidrilos.

b) Cuando no se agrega sal sódica puede precipitar algo de hidróxido cúprico junto con la sal básica, esto explicaría los valores de Kps obtenidos en esos casos

c) La tabla (IV-21) y el gráfico (IV-21) corresponden a la determinación del Kps del hidróxido cúprico cuyo valor es $2,69 \times 10^{-19}$ y pKps 18,57. Los valores de pKps encontrados en la bibliografía oscilan entre 18 y 20 (81, 82, 96, y 99).

d) La disminución en el $\text{pH}_{1/2}$ a medida que aumenta la concentración de sal sódica en el caso del nitrato cúprico y del cloruro cúprico se debe a que al aumentar la concentración de anión libre disminuye la concentración de oxhidrilos necesaria para precipitar la sal básica. No es así en el caso del sulfato cúprico en donde el efecto complejante del anión es mayor entonces, la concentración de ión cobre (II) libre es menor y por ende la concentración de oxhidrilos necesaria cada vez mayor.

e) Los gráficos (IV-18) a (IV-20) registran la variación del $\text{pH}_{1/2}$ en función del logaritmo decimal de la concentración de anión libre. En el caso del nitrato y del cloruro cúpricos la pendiente de la recta es negativa, lo cual según lo dicho en la sección (IV-2) indicaría la ausencia de efecto complejante para estas sustancias. No ocurre lo mismo con el sulfato cúprico para el cual la pendiente es positiva; esto indicaría que hay un efecto de asociación entre los iones del electrolito. A esta altura de la investigación sería prematuro afirmar que los aniones cloruro y nitrato no tienen efecto complejante sobre el ión cúprico. En caso de existir dicho efecto sí se puede afirmar que:

$K_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} \cong K_{\text{CuCl}_2} < K_{\text{CuSO}_4}$. Además es válido suponer que las constantes de asociación del cloruro y del nitrato cúprico son similares dado que el comportamiento de ambas sales es similar frente a la precipitación de los compuestos básicos.

f) Es sistema de ecuaciones usado para establecer si se forman o no complejos con los aniones (Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^-) y el ión cobre (+2) es original.

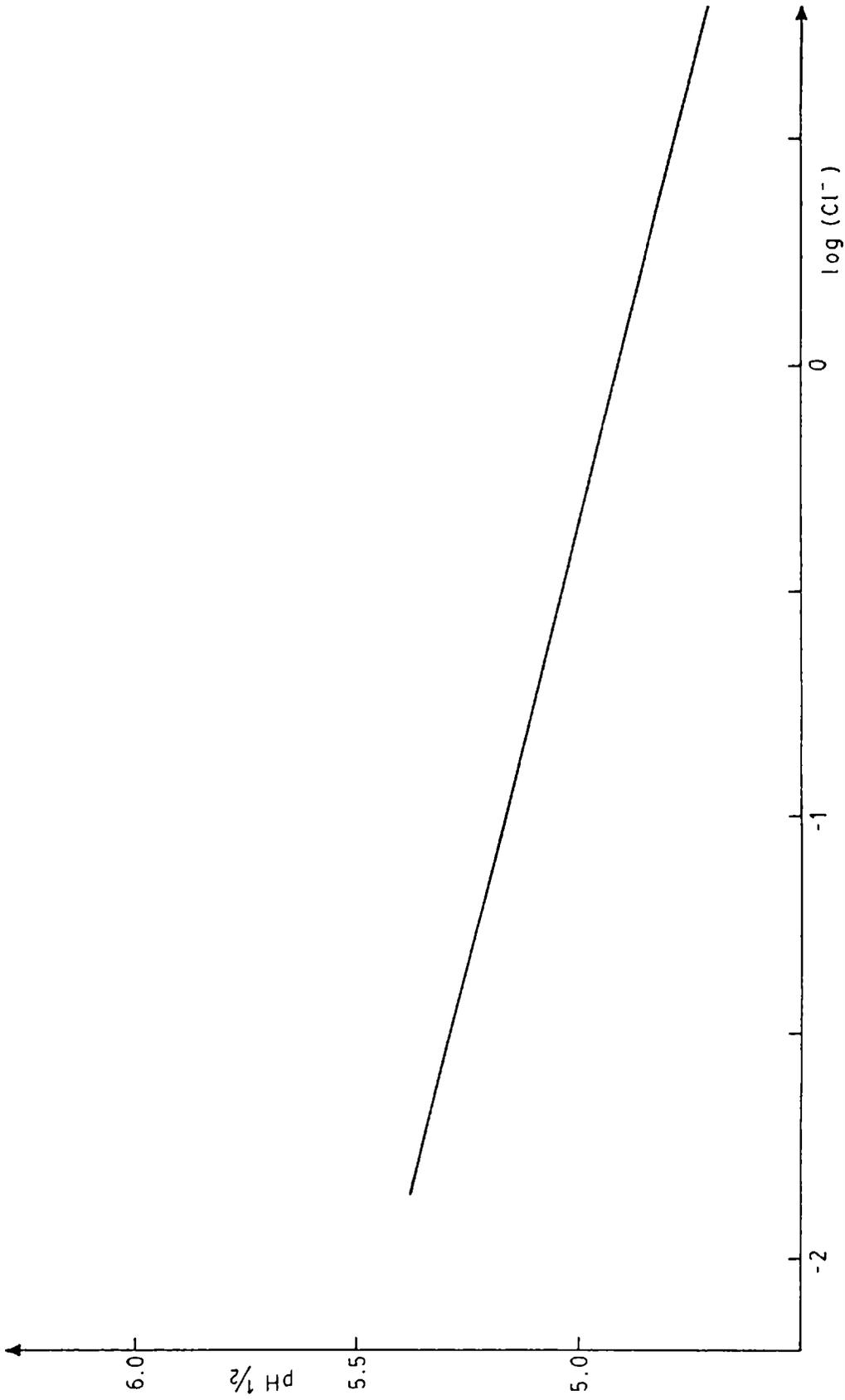


GRAFICO IV - 18. pH de la mitad de titulación (solución de cloruro cúprico $8 \times 10^{-3}M$) en función de la concentración de cloruro soluble.

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta \text{pH}_{1/2}}{\Delta \log(\text{Cl}^{-})} = -0,252$$

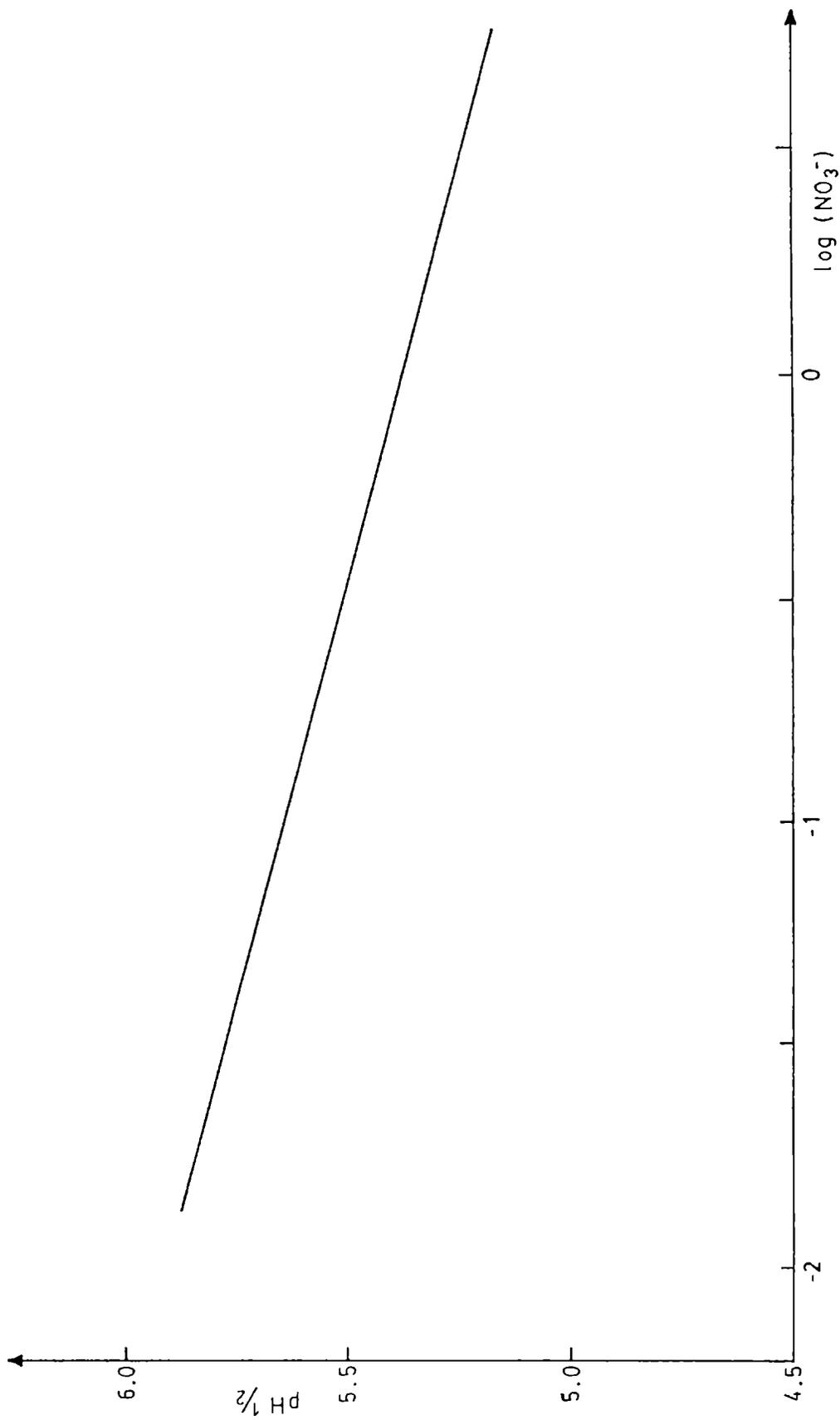


GRAFICO IV - 19. pH de la mitad de titulación (solución de nitrato cúprico $8 \times 10^{-3} \text{M}$) en función de la concentración de nitrato soluble.

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta \text{pH}_{1/2}}{\Delta \log(\text{NOB}^-)} = -0,264$$

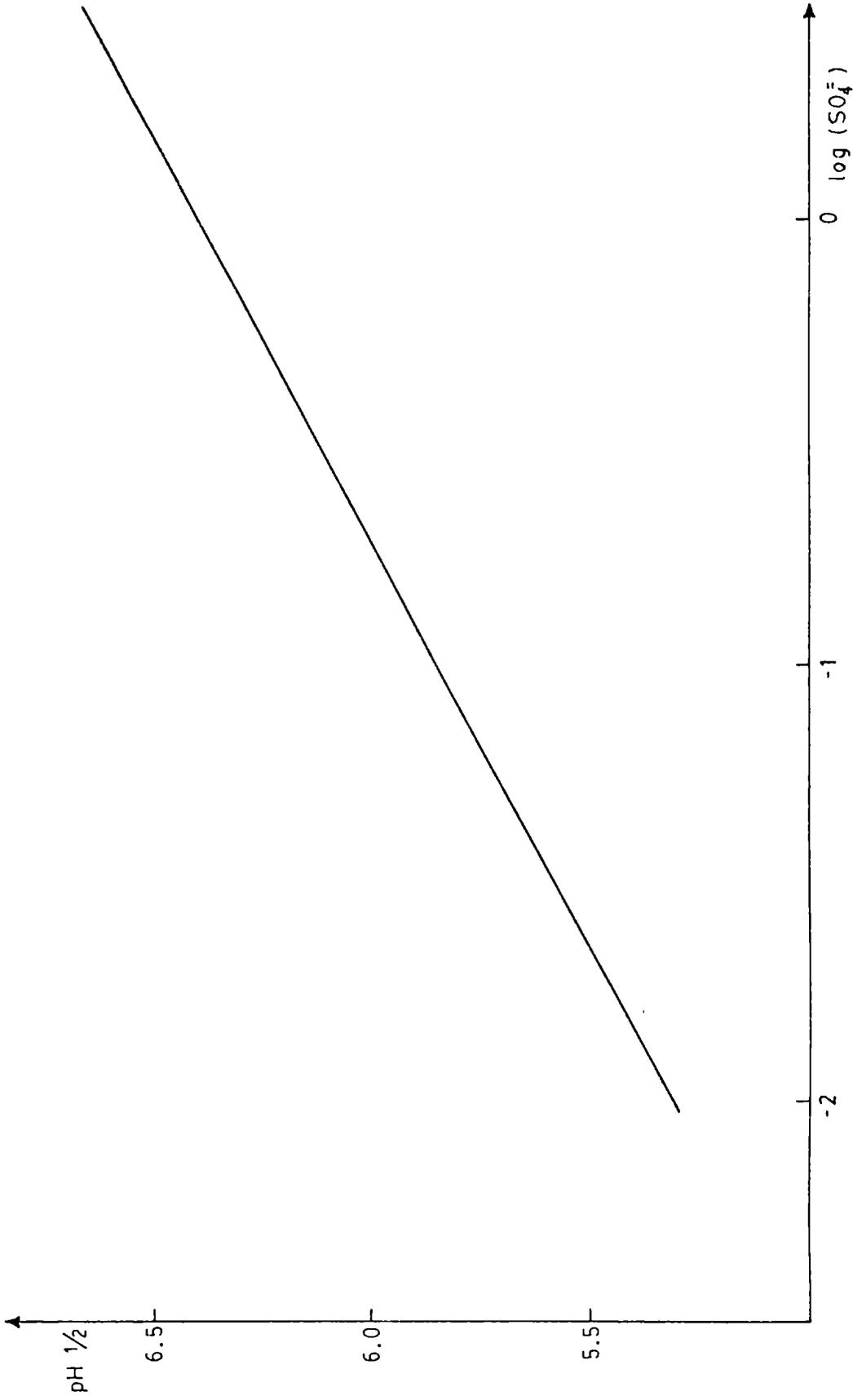


GRAFICO IV - 20. pH de la mitad de titulación (solución de sulfato cúprico $8 \times 10^{-3}\text{M}$) en función de la concentración de sulfato soluble. Pendiente = $\frac{\Delta \text{pH} 1/2}{\Delta \log(\text{SUM}^-)} = + 0,55$

- TABLA IV - 21 -

Vol (ml)	pH	Vol (ml)	pH
0	3,04	19	6,65
1	3,26	20	6,65
2	4,03	21	6,65
3	5,81	22	6,68
4	6,04	23	6,74
5	6,14	24	6,79
6	6,19	25	6,98
7	6,25	26	7,68
8	6,29	27	8,47
9	6,34	28	9,48
10	6,39	29	10,03
11	6,44	30	10,29
12	6,48	31	10,52
13	6,52	32	10,66
14	6,55	33	10,78
15	6,58	34	10,87
16	6,61	35	10,94
17	6,64	40	11,18
18	6,65		

- GRAFICO IV - 21 -

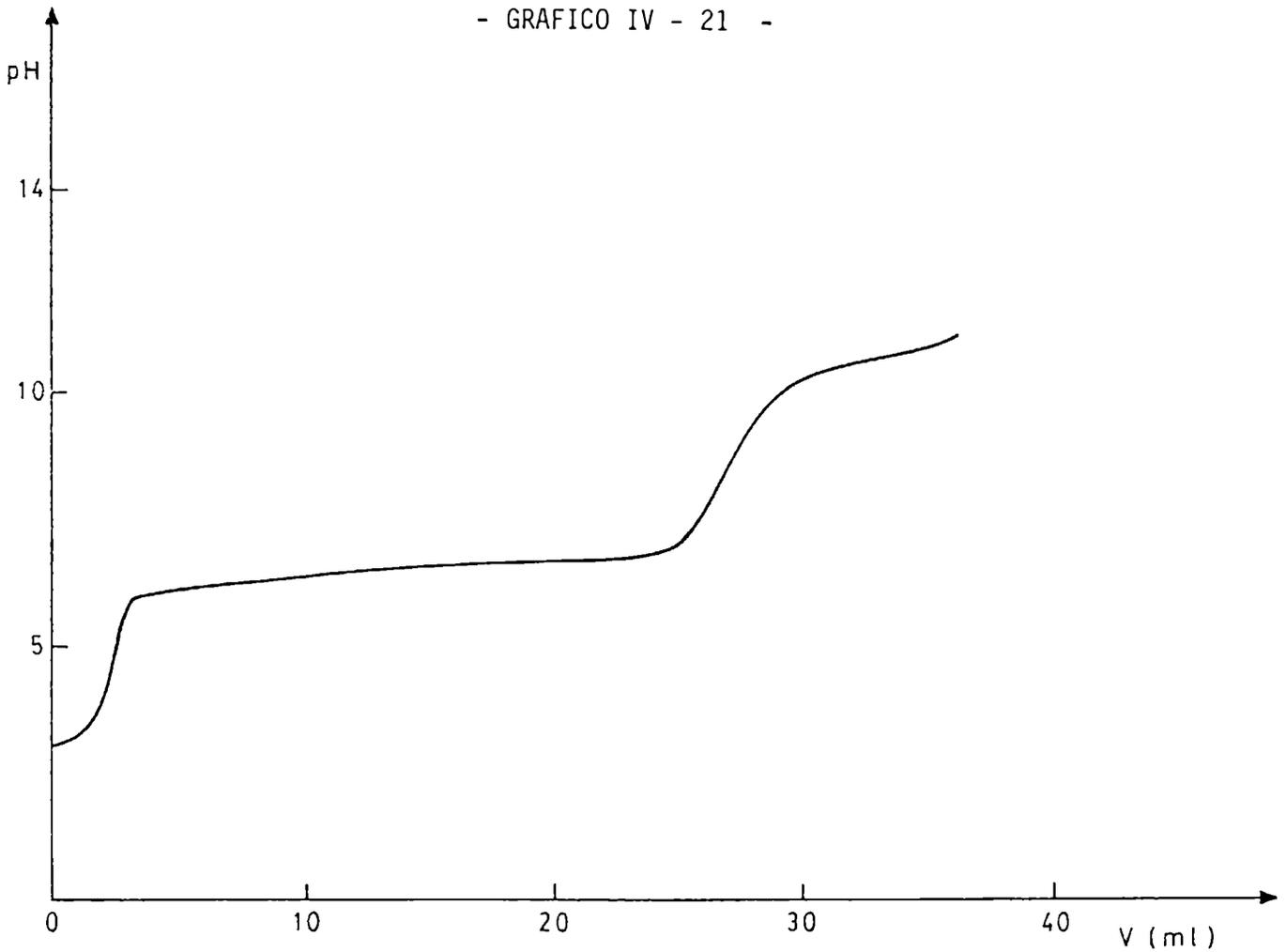


GRAFICO IV - 21. Curva de titulación de la solución $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0.0098 M -
 $\text{pH}_{1/2} = 5,56$.

CAPITULO V

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO CuCl^+ POR MEDIDAS CONDUCTIMETRICAS.

V.1. Introducción

De acuerdo con los ensayos de precipitación cuyos resultados fueron analizados en el capítulo IV, se puede deducir que la fuerza del complejo que forma el ión cúprico con el ión cloruro es similar a la del complejo que forma el mismo catión Cu^{+2} con el anión nitrato. Ambos complejos tienen a su vez una constante de estabilidad menor que la del sulfato de cobre (II). Además, en estos casos sería más propio hablar de asociaciones iónicas que de complejos propiamente dichos. La constante de estabilidad del par sulfato cúprico tiene un valor de 126 a 234 según consta en la bibliografía (81 y 82); entonces la constante del catión CuCl^+ debe ser menor que dicho valor (Sec. IV-5). De manera que en esta parte del trabajo se calculará la constante de estabilidad del ión monoclorado prescindiendo del hecho de que si se forma algún otro complejo, el cual, en todo caso estaría en concentraciones despreciables. El mismo razonamiento podría aplicarse al nitrato cúprico.

Las constantes de formación de estas especies se calcularán por conductimetría, la del sulfato cúprico que ha sido ampliamente estudiada (100), se recalculará para confirmar el procedimiento utilizado. La técnica conductimétrica se ha elegido por su alta sensibilidad en estos casos; pero resulta obvio que no se podrá trabajar a los valores de fuerza iónica y acidez estipulados en el capítulo I. Sin embargo la determinación es útil pues es necesario saber cuántos complejos del ión cúprico hay que considerar y cuál es el valor de sus constantes y qué ingerencia tienen en el tipo de respuesta del electrodo.

V.2. La ecuación de Onsager

En su momento la ecuación de Onsager explicó la variación de la conductividad equivalente con la concentración de un electrolito completamente dissociado en soluciones diluídas. La expresión final de la ecuación de Onsager es (101):

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left\{ \frac{29,15(Z_+ + Z_-)}{(DT)^{1/2} n} + \frac{9.90 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 \omega \right\} \{ C(Z_+ + Z_-) \}^{1/2} \quad (V-1)$$

D Constante dieléctrica del medio

η Viscosidad del medio

T Temperatura absoluta

Z_+ Valencia del catión

Z_- Valencia del anión

C Concentración en equivalente - gramo por litro (suponiendo que el electrolito está completamente en forma de iones libres)

Λ_0 Conductividad equivalente a dilución infinita

Λ Conductividad equivalente de la solución a la concentración C

El factor w definido por la fórmula:

$$w = \frac{2 q Z_+ Z_-}{1 + (q)^{1/2}} \quad (V - 2)$$

$$q = \frac{Z_+ Z_- (\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ})}{(Z_+ + Z_-) (Z_+ \lambda_-^{\circ} + Z_- \lambda_+^{\circ})} \quad (V - 3)$$

Siendo λ_+° y λ_-° las conductividades equivalentes de los iones indicados a dilución infinita.

La ecuación mencionada da cuenta de los efectos electroforético y de relajación. En primer término entre corchetes de la ecuación (V-1) representa la disminución de la conductividad debida al efecto electroforético y el segundo al de relajación o asimetría. El primero depende de la viscosidad del disolvente, mientras que el último está influenciado por su constante dieléctrica.

De acuerdo con la ecuación (V-1) la conductividad de una solución debe variar en forma lineal con la raíz cuadrada de la concentración; esto se halla de acuerdo con los resultados experimentales para soluciones diluídas en disolventes de constante dieléctrica superior a 20.

Según Browning (102) los resultados experimentales y los obtenidos por cálculo coinciden en 1% aproximadamente hasta la concentración 0,01M. Para electrolitos que contienen iones multivalentes la correspondencia entre los valores calculados mediante la ecuación (V-1) y los resultados experimentales es menos satisfactoria. Los electrolitos del tipo 1 - 1 y 2 - 1 se conforman a los requerimientos de la teoría de la atracción interiónica a las diluciones accesibles experimentalmente y

aún los electrolitos del tipo 3 - 1, como el tricloruro de lantano, pueden ser estudiados mediante la ecuación de Onsager (100). Sin embargo Harned y Owen (103) muestran que sales como el cloruro de bario o el de lantano muestran una pequeña desviación del comportamiento descrito por la ecuación de Onsager a concentraciones relativamente altas, mientras que electrolitos del tipo 2 - 2, como por ejemplo el sulfato de cinc, muestran grandes desviaciones del comportamiento mencionado (100 y 103). En consecuencia, un efecto de acción de masas debe combinarse con el efecto interiónico para explicar los valores de conductividad observados (104). Con tal propósito Onsager derivó una ecuación del tipo

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\gamma^* \Lambda_0 + \beta^*) (C)^{1/2} - \frac{C \Lambda_0}{K_d} \quad (V - 4)$$

Donde:

γ^* y β^* coeficientes de la ecuación de Onsager

C concentración de la sal.

y

$$K_d = \frac{(f_{\pm} \alpha)^2 C}{1 - \alpha} \quad (V - 5)$$

K_d constante de disociación

f_{\pm} coeficiente de actividad

α grado de disociación

para un electrolito binario. Si bien esta ecuación tiene interés teórico, su uso en la evaluación de constantes de ionización está sujeto a serias dificultades.

Esta ecuación puede representar la conductividad de un electrolito parcialmente disociado en el rango de concentraciones donde la ecuación de Onsager es válida para electrolitos completamente disociados (103).

En general, de todos los trabajos realizados surge la necesidad de tener en cuenta el efecto de acción de masas; pero los métodos utilizados para evaluar la conductividad equivalente a dilución infinita y la constante de disociación K son sólo aproximados (104). En muchos casos cada sal en particular ha recibido un tratamiento especial pero no hay una metodología general y rigurosa que sirva para todo tipo de sales; aunque se pueden encontrar buenas aproximaciones, muy útiles en este tipo de trabajos con constantes operacionales. El valor de Λ_0 puede calcularse rápidamente a través de los valores de conductividad equivalente a dilución infinita de sales fuertes del correspondiente ácido y base y evitar así el uso de extrapolaciones (104 y 105).

V.3 Solución de la ecuación de Onsager para electrolitos del tipo 2 - 2.

Cálculo de la constante de disociación

Para un electrolito binario AB se pueden escribir las ecuaciones



$$K_d = \frac{(A^{+2})(B^{-2})}{(A B)} \times \frac{f_{A^{+2}} \times f_{B^{-2}}}{f_{AB}} \quad (V - 7)$$

donde $f_{AB} = 1$

Es estos casos donde hay asociaciones de iones y la disociación no es completa las desviaciones del comportamiento predicho por la ec. (V-1) pueden ser grandes. La ley de dilución de Ostwald para el cálculo de K_d es:

$$K_d = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda_o (\Lambda_o - \Lambda)} \quad (V - 8)$$

y resulta no satisfactoria cuando se aplica a soluciones acuosas de electrolitos fuertes y es una buena aproximación para describir el comportamiento de soluciones diluidas de electrolitos débiles o en soluciones diluidas de electrolitos fuertes en solventes de baja constante dieléctrica. En el caso de electrolitos fuertes los errores provienen de suponer que el grado de disociación puede ser obtenido de la relación de conductividades Λ/Λ_o , dado que ello implica la suposición de que las movilidades de los iones no cambian al pasar de dilución infinita a la concentración en cuestión. Kraus y Bray (106) reordenaron la ecuación (V - 8):

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{C \Lambda}{K_d (\Lambda_o)^2} \quad (V - 9)$$

Graficando $1/\Lambda$ vs $C\Lambda$ se obtiene una recta de pendientes $1/K_d(\Lambda_o)^2$ y ordenada al origen $1/\Lambda_o$. Finalmente llegaron a la conclusión que la ecuación (V-8) sirve para todas las soluciones de electrolitos en los cuales la concentración de la especie iónica es menor que 10^{-3} N. Pero las medidas posteriores y los conocimientos teóricos mostraron que la ecuación (V-8) no es exacta, aún para concentraciones iónicas del valor antes mencionado, dado que desprecia las interacciones del tipo de "largo alcance". Fuoss y Krauss (104) desarrollaron un método gráfico para tener en cuenta estos efectos, método que resulta muy laborioso y que puede ser reemplazado por una función definida por Fuoss (107).

Para un electrolito completamente disociado

$$\Lambda = \Lambda_o - A (C)^{1/2} \quad (V - 10)$$

donde A es la pendiente de la ecuación de Onsager. Si la fracción del electrolito presente como iones es α , la concentración iónica media es αC y la ecuación (V-10) toma ahora la forma:

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_0 - A (\alpha C)^{1/2}) \quad (V - 11)$$

De donde se desprende

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 (1 - A (\alpha C)^{1/2} / \Lambda_0)} \quad (V - 12)$$

En el límite de la ecuación (V-II) para conocer α involucra una serie tediosa de aproximaciones sucesivas, pero introduciendo una variable z definida como sigue

$$Z = A \Lambda_0^{-3/2} (C \Lambda)^{1/2} \quad (V - 13)$$

donde los factores tienen el significado corriente y C es la concentración en equivalente-gramo por litro de solución (V-12) se puede volver a escribir

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(Z)} \quad F(Z) \text{ Función de Fuoss} \quad (V - 14)$$

En donde el factor de corrección $1 - A(\alpha C)^{1/2} / \Lambda_0$ puede reemplazarse por la función de Fuoss (F(z)) lo cual evita el cálculo tedioso mencionado. La función de Fuoss tiene la siguiente expresión:

$$F(Z) = 1 - z (1 - Z (1 - \dots)^{-1/2})^{-1/2} \quad (V - 15)$$

Fuoss tabuló valores numéricos de F(z) para $0 < Z < 0,209$, en intervalos de 0,001, de manera que $\Lambda \alpha$ puede calcularse por la expresión (V-14), donde Λ_0 es reemplazada por un valor tentativo Λ'_0 que se puede obtener por una extrapolación de "mano libre" del gráfico Λ vs \sqrt{C} o, en caso contrario, se puede tomar de los datos disponibles para dilución infinita.

Combinando las ecuaciones (V-5) y (V-14) se llega a la ecuación:

$$\frac{F(Z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C \Lambda f^2 / F(Z)}{K_d \Lambda_0^2} \quad (V - 16)$$

y graficando $\frac{F(Z)}{\Lambda}$ vs $\frac{C \Lambda f^2}{F(Z)}$ se tiene una recta cuya ordenada al origen es $\frac{1}{\Lambda_0}$ y su pendiente $\frac{1}{K_d \Lambda_0^2}$. Si se necesitan valores más precisos de Λ_0 se repite nuevamente el procedimiento de cálculo con el valor de Λ_0 obtenido.

Owen y Gurry (100) calcularon las constantes de disociación del sulfato cúprico y del sulfato de cinc siguiendo este procedimiento. En relación a los coeficiente de actividad usaron valores experimentales. Para el sulfato cúprico obtuvieron un valor de la constante de 233.

El factor de actividad del electrolito, en el trabajo de Fuoss, se calcula con la expresión:

$$-\log_{10} f^2 = \frac{2 \beta Z_i (C_\alpha)^{1/2}}{1 + \delta (C_\alpha)^{1/2}} \quad (V - 17)$$

$$\beta = \frac{0,4343 e^2}{2 DkT} \left(\frac{8 \pi N e^2}{1000 DkT} \right)^{1/2} = \frac{0,4343 e^2}{2 DkT} \frac{\delta}{a} \quad (V - 18)$$

$$\delta = \left(\frac{8 \pi N e^2}{1000 DkT} \right)^{1/2} a \quad (V - 19)$$

En las tres últimas ecuaciones los símbolos empleados tienen el siguiente significado:

e Carga electrónica, $4,77 \times 10^{-10}$ u.e.q.

N Número de Avogadro, $6,23 \times 10^{23}$

z Valencia del ión.

k Constante de Boltzman

D Constante dieléctrica del solvente

T Temperatura absoluta

a radio iónico hidratado que se puede tomar como $3,64 \text{ \AA}$

En el caso de electrolitos binarios el segundo término del denominador se omite porque deriva de la existencia de iones en contacto y éstos, en realidad, son contados como pares asociados. $-\log_{10} f^2 = 2 \beta Z_i (C_\alpha)^{1/2}$ (V - 20)

V.4 Cálculo de la constante de disociación para otros electrolitos

Para electrolitos del tipo 2 - 2 como el sulfato cúprico y el sulfato de cinc se han ideado procedimientos diversos, de los cuales uno ha sido descrito en la sección (V-3). Para electrolitos no simétricos como el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$; Pb Cl_2 ; Cd Cl_2 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, etc., para los cuales existen iones del tipo MX^+ , donde M es el metal y X el anión correspondiente, se ha determinado la constante de disociación por técnicas diferentes(103). Sin embargo en la bibliografía revisada no se ha encontrado la determinación de constantes para sales del tipo del nitrato cúprico o del cloruro cúprico. Tal vez la razón estribe en el hecho de que varias de esas determinaciones hacen uso de electrodos metálicos.

En esta sección se propondrá una metodología muy sencilla de cálculo que hace uso de la ecuación de Onsager. En lugar de colocar en el miembro de la izquierda de

la ecuación de Onsager la conductividad equivalente medida se la reemplaza por su expresión equivalente en función de la conductividad específica:

$$\Lambda = \Lambda_o - A (\alpha C_N (Z_+ + Z_-))^{1/2} \quad (V - 21)$$

reemplazando por la expresión de la conductividad específica

$$\frac{1000 \kappa}{\alpha C_N} = \Lambda_o - A (\alpha C_N (Z_+ + Z_-))^{1/2} \quad (V - 22)$$

y reordenando

$$\kappa = 10^{-3} \alpha C_N \Lambda_o - 10^{-3} \alpha C_N A (\alpha C_N (Z_+ + Z_-))^{1/2} \quad (V - 23)$$

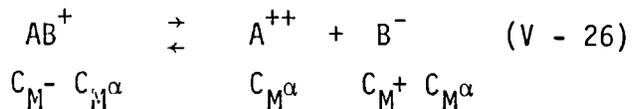
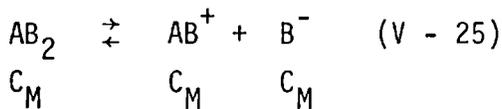
Si definimos una función G, de tal manera que

$$G = \alpha C_N \Lambda_o - A (\alpha^3 C_N^3 (Z_+ + Z_-))^{1/2} - 1000 \kappa \quad (V - 24)$$

vemos que aquel valor de α para el cual $G = 0$ es el grado de disociación buscado.

Esta ecuación sirve tanto para electrolitos simétricos como no simétricos. La condición para usarla con electrolitos no simétricos es que el grado de disociación sea alto.

Para un electrolito del tipo AB_2 las ecuaciones de disociación y la expresión de la constante serán:



$$K_d = \frac{(A^{++})(B^-)}{(AB^+)} \quad (V - 27)$$

$$K_d = \frac{C_M^\alpha (C_M^+ C_M^\alpha)}{(C_M^- C_M^\alpha)} \quad (V - 28)$$

y teniendo en cuenta los factores de actividad

$$K_d = \frac{C_M^\alpha (1 + \alpha)}{(1 - \alpha)} \frac{f_A^{+2} \times f_{B^-}}{f_{AB^+}} ; f_{B^-} \cong f_{AB^+} \quad (V - 29)$$

De esta manera tomando Λ_o de la forma indicada, calculando los factores de actividad según la ley de Debye-Huckel y haciendo uso de las ecuaciones (V-21) y (V-22) se puede calcular K_d para cada concentración. El valor verdadero de K_d se saca por extrapolación del gráfico K_d vs $(\mu)^{1/2}$.

V.5 Cálculo de los factores de actividad.

Para el cálculo de los factores de actividad se recurre a la teoría de Debye-Huckel (5). Según la ley límite de Debye Huckel (DHLL) el coeficiente de actividad de un ión queda definido por:

$$\ln f_i = \frac{-Z_i^2 e^2 \chi}{2 DkT} \quad (V - 30)$$

- Z_i Carga del ión
- D Constante dieléctrica
- k Constante de Boltzman
- T Temperatura absoluta
- χ Recíproca del radio de la atmósfera iónica
- e Carga del electrón
- χ Viene dado por

$$\chi = \left(\frac{(8 \pi e^2 N)}{1000 DK T} \right)^{1/2} (\mu)^{1/2} \quad (V - 31)$$

- N Número de Avogadro
- μ fuerza iónica

Para agua a 25°C la ecuación es

$$\chi = 0.33 \times 10^8 (\mu)^{1/2} \quad (V - 32)$$

y la expresión (V-30) toma la forma

$$- \log f_i = B Z_i^2 (\mu)^{1/2} \quad (V - 33)$$

El valor de B a 0°C es 0,492 a 25°C 0,511 y a 100°C 0,596, es decir a temperatura ambiente y en soluciones acuosas se puede escribir

$$- \log f_i = 0,5 Z_i^2 (\mu)^{1/2} \quad (V - 34)$$

Para un electrolito iónico A_mB_n el coeficiente de actividad medio f_± se define por la ecuación:

$$(m + n) \log f_{\pm} = m \log f_A + n \log f_B \quad (V - 35)$$

Combinando las expresiones (V-34) y (V-35) se obtiene

$$- \log f_{\pm} = 0,5(\mu)^{1/2} \frac{m Z_A^2 + n Z_B^2}{m + n} \quad (V - 36)$$

$$\text{ó } - \log f_{\pm} = 0.5 Z_A Z_B (\mu)^{1/2} \quad (V - 37)$$

La DHLL no toma en cuenta el radio de los iones, los considera puntuales. Esta ley es aplicable a soluciones cuya concentración sea menor de 0,01 M. La ley límite tiende a sobre corregir por los efectos de la atracción interiónica y de repulsión. Sin embargo a bajas fuerzas iónicas es útil a causa de su simplicidad.

En los trabajos originales Debye y Huckel introdujeron el parámetro "a" que se define como la distancia "media de acercamiento de los iones positivos o negativos" ellos obtuvieron la ecuación:

$$- \log f_i = \frac{B Z_i^2 (\mu)^{1/2}}{1 + \chi a} \quad (V - 38)$$

B y χ varían con la temperatura y son ligeramente diferentes ya sea que la concentración se exprese en términos de molaridad o de molalidad. De acuerdo a las ec. (V-31) y (V-38).

$$- \log f_i = \frac{B Z_i^2 (\mu)^{1/2}}{1 + 0.33 \times 10^8 a (\mu)^{1/2}} \quad (V - 39)$$

para muchos iones "a" es aproximadamente 3×10^{-8} cm, así que la ecuación anterior puede escribirse:

$$- \log f_i = \frac{B Z_i^2 (\mu)^{1/2}}{1 + (\mu)^{1/2}} \quad (V - 40)$$

Para un electrolito del tipo $A_m B_n$ el coeficiente de actividad medio en agua a temperatura ambiente es:

$$- \log f_{\pm} = \frac{0.5 Z_A Z_B (\mu)^{1/2}}{1 + 0.33 \times 10^8 a (\mu)^{1/2}} \cong \frac{0.5 Z_A Z_B (\mu)^{1/2}}{1 + (\mu)^{1/2}} \quad (V - 41)$$

Las ecuaciones (V-40) y (V-41) se conocen como las ecuaciones de Debye-Huckel extendidas (EDHE) (5). Kielland (108) asignó a cada ión un valor empírico del parámetro "a" y usó la ecuación (V-34) para calcular los coeficientes de actividad de los iones; luego calculó los valores de f_{\pm} que resultaron concordantes hasta valores de fuerza iónica del orden de 0,1 (109).

La ecuación (V-41) puede ser mejorada agregando un término lineal en la concentración

$$\log f_{\pm} = - \frac{0.5 Z_A Z_B (\mu)^{1/2}}{1 + (\mu)^{1/2}} + b \mu \quad (V - 42)$$

siendo b un parámetro ajustable (110). La ecuación (V-35) ha sido modificada por Davies (111) poniendo $b = 0.1 | Z_1 Z_2 |$ (V - 43)

Para valores de fuerza iónica altos los cálculos de los coeficientes de actividad se complican y existen diversas formas de cálculo (112 y 113).

V.6. Parte experimental:

Se midieron las resistencias de soluciones de cloruro, nitrato y sulfato cúpricos, de diversas concentraciones; los resultados figuran en las tablas (V-1); (V-2) y (V-3) y en los gráficos (V-1); (V-2) y (V-3) respectivamente.

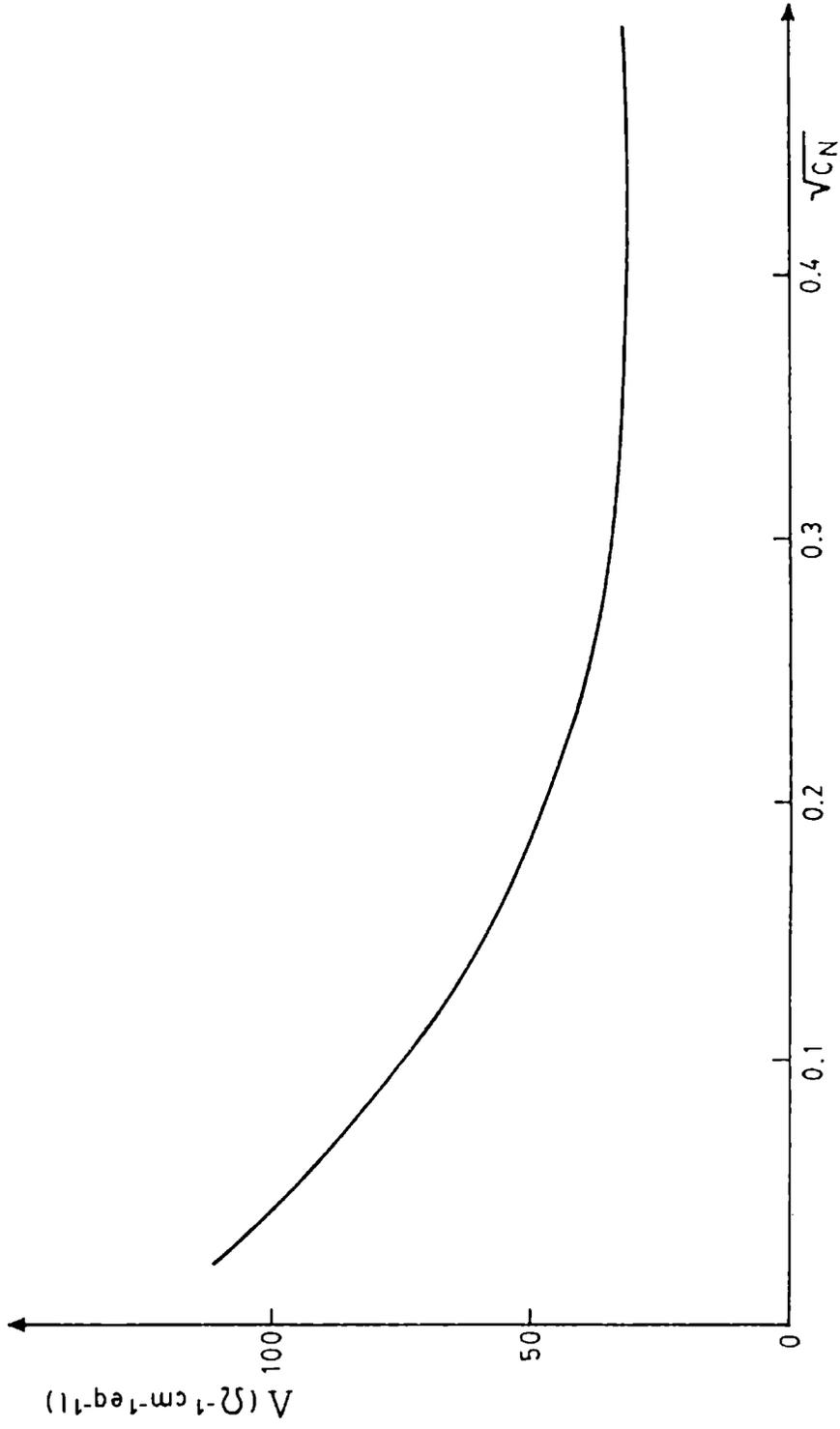


GRAFICO V - 1. Conductividad equivalente de las soluciones de sulfato cúprico en función de la raíz cuadrada de la concentración.

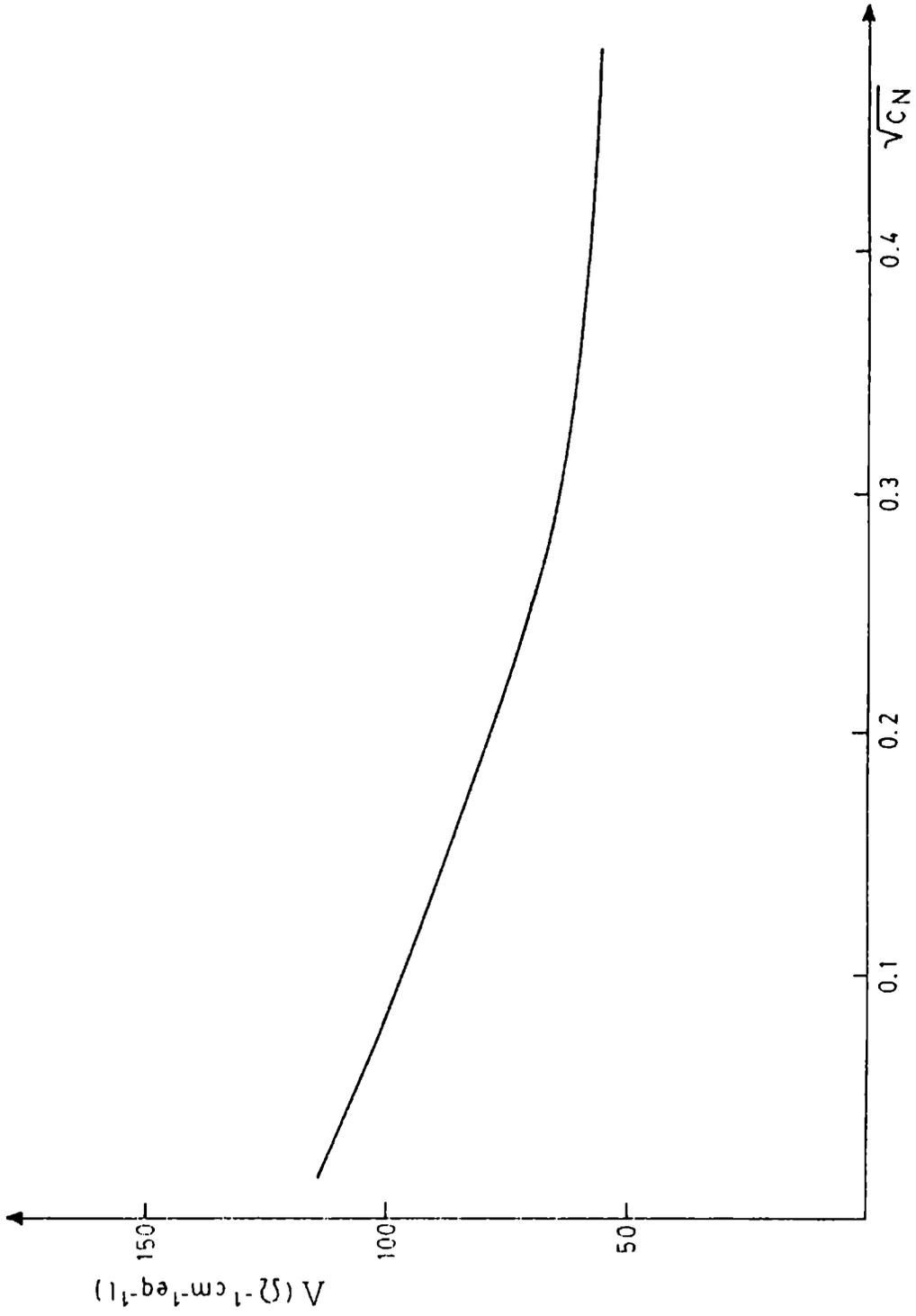


GRAFICO V - 2. Conductividad equivalente de las soluciones de cloruro cúprico en función de la raíz cuadrada de la concentración.

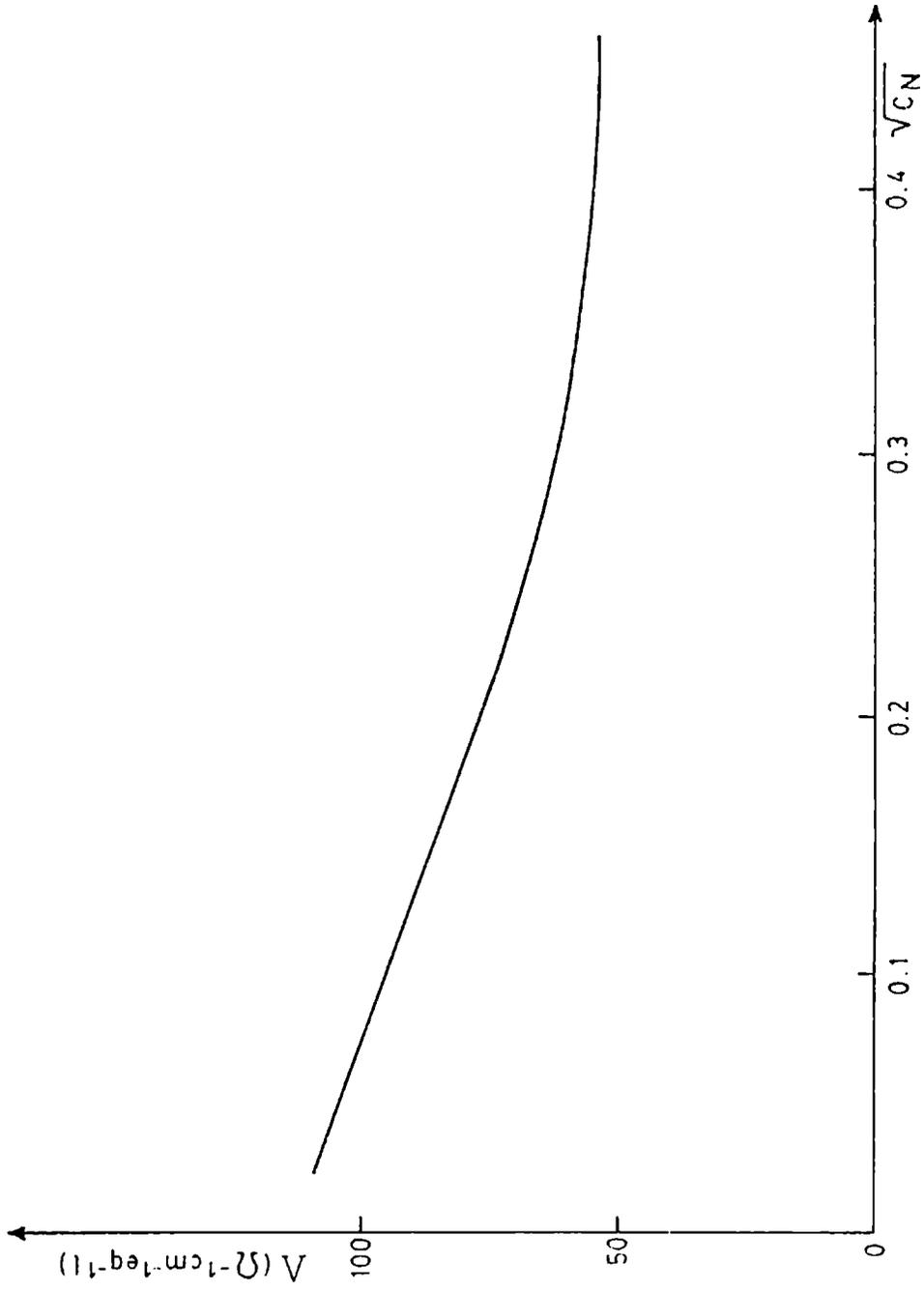
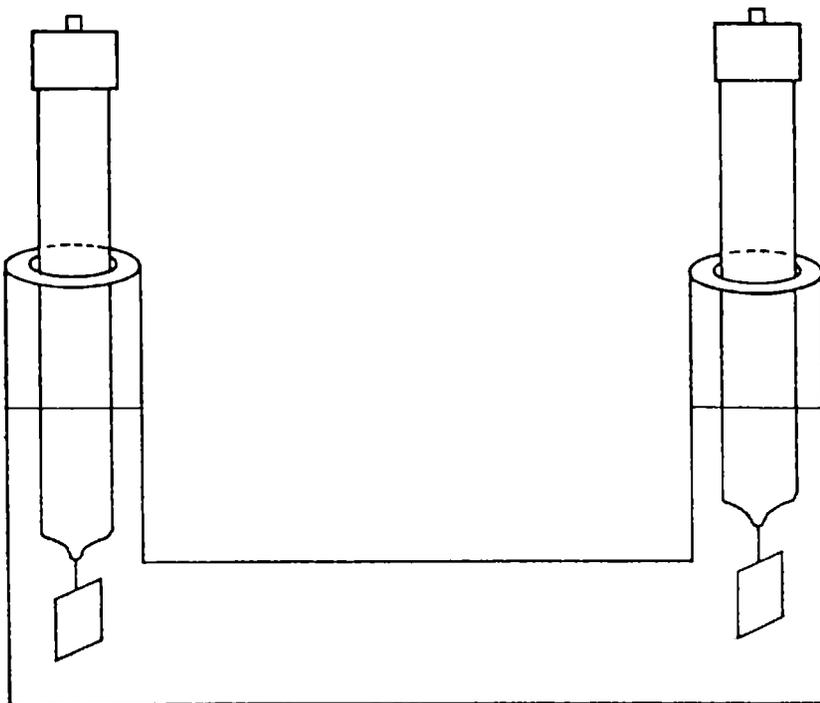


GRAFICO V - 3. Conductividad equivalente de las soluciones de nitrato cúprico en función de la raíz cuadrada de la concentración.

El instrumento de medida utilizado fue un puente conductimétrico digital 1657 RLC DIGIBRIDGE que tiene una precisión de $0,1 \Omega$.

La celda utilizada en las medidas está esquematizada en la figura (V-1). Es de vidrio PYREX, con tapones de vidrio esmerilados. Los electrodos son dos chapas de platino soldadas de un tubo de vidrio y tienen un área de $0,20 \text{ cm}^2$. Los tubos de vidrio de los electrodos se sostienen mediante aros de goma del tipo O-ring. La constante de la celda se determinó con soluciones de cloruro potásico $0,1 \text{ N}$ y $0,01 \text{ N}$ y su valor resultó ser $3,83 \text{ cm}^{-1}$ (promedio de seis determinaciones). Por otro lado se midió la resistencia del agua que se utilizó para preparar las soluciones. El valor de dicha resistencia es: $0,36 \text{ M} \Omega$ y la conductividad específica resulta ser: $1,079 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El agua que se utilizó para las medidas de conductividad es agua bidestilada y luego hervida para eliminar el anhídrido carbónico. El agua así preparada se guarda en un recipiente cerrado y sellado bajo atmósfera de nitrógeno.

FIGURA V -1. Celda para medidas conductimétricas.



V.7 Expresión de los resultados.

Una vez medidas las resistencias de las soluciones se calcularon las conductividades específicas y las equivalentes según las expresiones

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad R = \rho \theta \quad (V - 44)$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\theta}{R} \quad \kappa = \frac{\theta}{R} \quad (V - 45)$$

$$\Lambda = \frac{1000 (\kappa - \kappa_{H_2O})}{2 C_M} \quad (V - 46)$$

R Resistencia

l Distancia entre los electrodos

S Area de los electrodos

θ Constante de la celda

κ Conductividad específica (κ) = $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Λ Conductividad equivalente (Λ) = $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ eq}^{-1} \times l$

C_M Concentración expresada en moles por litro

Los resultados de las mediciones efectuadas figuran en las tablas ya mencionadas. Según la ecuación (V-46), en todos los casos se ha descontado la conductividad específica del agua utilizada en la preparación de las soluciones.

V.8 Medidas potenciométricas

A modo de comparación se realizaron medidas potenciométricas con electrodo de cobre en soluciones de perclorato de sodio 2 M (calibración del electrodo), nitrato de sodio 2M y sulfato de sodio 0,66 M. La concentración de cobre varió entre 10^{-3} y 10^{-1} M. La fuerza iónica de todas las soluciones es la misma, la acidez se reguló a un valor de pH 3,5, para evitar la precipitación del cobre cúprico. La concentración de las soluciones de sulfato y nitrato se eligió lo suficientemente alta como para asegurar el mayor grado de complejación posible para el cobre. La preparación de los electrodos fue descrita en la sección (III-3) y la celda de medida es la de la figura (III-1). El instrumento de medida que se usó fue el voltímetro digital ORION Modelo 701A. El electrodo de referencia es el descrito en la figura (III-2) y el mismo que se utilizó en todo el trabajo. Las medidas se hicieron sin agitación y en ausencia de oxígeno (por desplazamiento con Nitrógeno).

Lamentablemente no es fácil obtener los factores de actividad de los iones a valores altos de fuerza iónica para comparar las constantes obtenidas por conductimetría con las obtenidas por potencimetría. En el caso del cloruro cúprico no se puede utilizar el electrodo de cobre para evaluar su constante por la reacción de corrosión que sufre el electrodo en cuestión y cuyo estudio es el objeto del próximo capítulo.

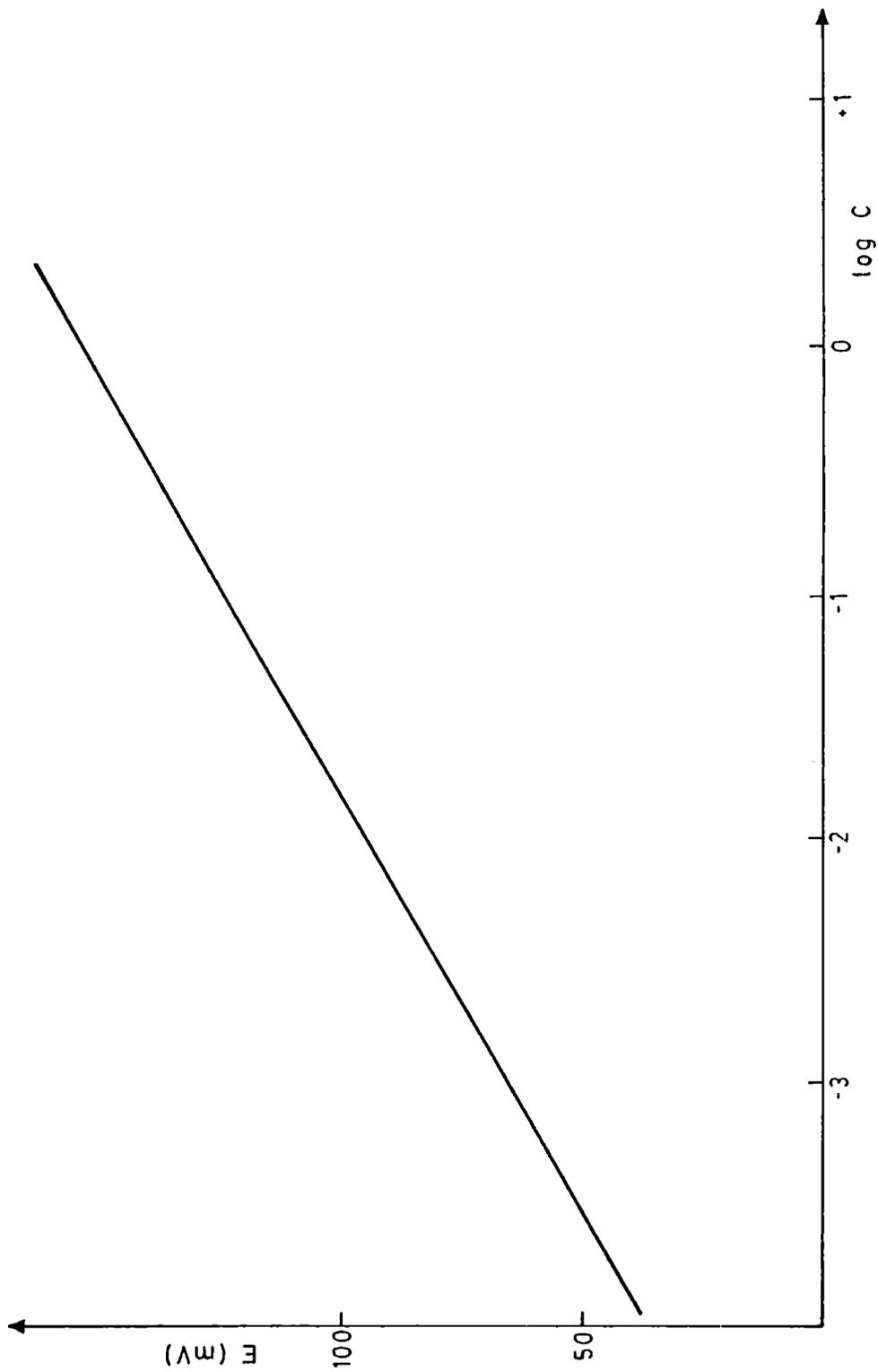


GRAFICO V - 4. Potencial del electrodo de cobre con respecto al E.C.S. en función del logaritmo de la concentración de perclorato cúprico - Ordenada al origen 152,5 mV. Pendiente, $\Delta E / \Delta \log C = + 28,7$.

Los resultados obtenidos figuran en las tablas (V-4) y en el gráfico (V-4) corresponde a la solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ en NaClO_4 2M.

Para calcular las constantes de asociación se realizó el siguiente planteo:
 $C_{\text{Cu}} = (\text{Cu}^{++}) + (\text{Cu NO}_3^+)$; C_{Cu} : Concentración analítica de cobre cúprico (V - 47)

para la reacción de asociación:



$$K = \frac{(\text{Cu NO}_3^+)}{(\text{Cu}^{++})(\text{NO}_3^-)} \quad (\text{V} - 49)$$

$$C_{\text{Cu}} = (\text{Cu}^{++}) + K (\text{Cu}^{++}) (\text{NO}_3^-) \quad (\text{V} - 50)$$

$$(\text{Cu}^{++}) = \frac{C_{\text{Cu}}}{1 + K(\text{NO}_3^-)} \quad (\text{V} - 51)$$

$$E = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^0}^{\circ} + a \log (\text{Cu}^{++}) \quad (\text{V} - 52)$$

$$E = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^0}^{\circ} + a \log \frac{C_{\text{Cu}}}{1 + K(\text{NO}_3^-)} \quad (\text{V} - 53)$$

a = Pendiente de Nernst (ver gráfico V-4)

$E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^0}^{\circ}$ = Potencial normal de electrodo. (ver gráfico V-4)

$$\log (1 + K/\text{NO}_3^-) = \frac{E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^0}^{\circ} + a \log C_{\text{Cu}} - E}{a} \quad (\text{V} - 54)$$

A partir del valor de a y de E° tomados del gráfico (V-4), junto con la ecuación (VI-53) se calcula el valor de K para el sulfato cúprico y para el nitrato cúprico. Los resultados figuran en la tabla (V-5).

V.9 Análisis de los resultados

V.9.1 Soluciones de sulfato cúprico

Los valores de conductividad equivalente obtenidos para el sulfato de cobre (II) son similares a los de Noyes y Falk (116). El cálculo de la constante de disociación se realizó teniendo en cuenta el procedimiento ideado en la sección (V-4) tabla (V-7). El valor obtenido concuerda con los de la bibliografía (81 y 82).

Los coeficientes de actividades para el cálculo de constantes termodinámicas se tomaron de las tablas (V-11) y (V-12), los cuales se calcularon según lo expuesto en la sección (V-5).

K = 126 a 234 (BIBLIOGRAFIA)

K = 168 (Tabla V-7)

El valor que se obtuvo por medidas potenciométricas (K = 105, Tabla V-5), es similar, aunque algo más bajo, pero debe tenerse en cuenta que éste valor es operacional y los obtenidos por medidas conductimétricas son termodinámicos.

El valor de la conductividad equivalente de la sal se obtuvo, para dilución infinita para cada ión a la temperatura de trabajo, los cuales se obtuvieron a su vez del gráfico (V-5) construido según los valores de la Tabla (V-10) que fueron tomados de diferentes publicaciones (109, 114, 115).

Los valores de la pendiente de Onsager para cada sal figuran al pie de cada tabla y se calcularon según la ec. (V-1); (V-2) y (V-3).

V.9.2 Soluciones de nitrato cúprico y de cloruro cúprico

Según los valores que figuran en las tablas (V-2) y (V-3) las soluciones de las dos sales presentan valores de la conductividad equivalente similares, salvando, por supuesto, las diferencias debidas a las distintas movilidades de los iones. También se ha encontrado que estos valores son similares a los de las sales sódicas, que están prácticamente disociadas en forma total en solución acuosa.

Los cálculos de las constantes de éstos compuestos tablas (V-8) y (V-9) se realizan para los dos valores de α que se calcularon primero y su promedio resulta ser:

$$K = \text{Cu Cl}_2 = 4,7 \qquad K_T \text{ Cu Cl}_2 = 8,4 \qquad (\text{TABLA V - 9})$$

$$K = \text{Cu (NO}_3)_2 = 2,4 \qquad K_T \text{ Cu (NO}_3)_2 = 4,4 \qquad (\text{TABLA V - 10})$$

La medida potenciométrica para el nitrato cúprico arroja un valor operacional
 $K = 0,77$

y según se dijo en la sección (IV-5) debe ser similar a la constante para el cloruro cúprico.

La conductividad equivalente a dilución infinita se calculó de la forma descrita en el párrafo anterior.

El valor de la constante del cloruro cúprico obtenido se acerca a los valores obtenidos por espectrofotometría y difiere sensiblemente de los obtenidos por potenciometría. (ver Tabla (V-13)).

SOLUCIONES DE SULFATO CUPRICO

- TABLA V - 1 -

C_M	C_N	$C_N^{1/2}$	R	κ	Λ
0,1	0.2	0,447	0,593k Ω	$6,459 \times 10^{-3}$	32,21
10^{-2}	2×10^{-2}	0.141	3,055k Ω	1.254×10^{-3}	62,14
5×10^{-3}	0,01	0.1	5,048k Ω	$7,59 \times 10^{-4}$	74,80
$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	0.071	8,705k Ω	4.40×10^{-4}	85,84
10^{-3}	2×10^{-3}	0.0447	18,33 k Ω	2.09×10^{-4}	99,2
5×10^{-4}	10^{-3}	0.032	0.0325M Ω	1.18×10^{-4}	106,9

REFERENCIAS: C_M Concentración molar
 C_N Concentración normal
R Resistencia; (R) = Ω
 κ Conductividad específica (κ) = $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
 Λ Conductividad equivalente
(Λ) = $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{eq}^{-1} \text{l}^{-1}$

- TABLA V - 7 -

C_M	C_N	Λ	α	K	K_T
5×10^{-3}	0,01	74,80	0,81	57,9	164
$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	85,84	0,86	75,7	178
10^{-3}	2×10^{-3}	99,2	0,92	94,5	165
5×10^{-4}	10^{-3}	106,9	0,95	110,8	166

K Constante de estabilidad operacional
 K_T Constante de estabilidad termodinámica
 α Grado de disociación
A = 153,51

SOLUCIONES DE CLORURO CUPRICO

- TABLA V - 2 -

C_M	C_N	$C_N^{1/2}$	R	κ	Λ
0,1	0,2	0,447	345 Ω	0.0111	55,5
10^{-2}	2×10^{-2}	0,141	2,16 k Ω	$1,77 \times 10^{-3}$	88,1
5×10^{-3}	0,01	0,1	3,95 k Ω	$9,71 \times 10^{-4}$	96,0
$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	0,071	7,39 k Ω	$5,18 \times 10^{-4}$	101,5
10^{-3}	2×10^{-3}	0,0447	16,96 k Ω	$2,26 \times 10^{-4}$	107,5

- TABLA V - 8 -

C_M	C_N	Λ	α	K	K_T
10^{-2}	2×10^{-2}	88,1	0,93	3,9	7,8
5×10^{-3}	10^{-2}	96,0	0,95	5,4	9,0
$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	101,5	0,96	-	-
10^{-3}	2×10^{-3}	107,5	0,98	-	-

A = 89,81

SOLUCIONES DE NITRATO CUPRICO

- TABLA V - 3 -

C_M	C_N	$C_N^{1/2}$	R	κ	Λ
0,1	0,2	0,447	358 Ω	0.0107	53,4
10^{-2}	2×10^{-2}	0,141	2,2 k Ω	$1,741 \times 10^{-3}$	86,5
5×10^{-3}	10^{-2}	0,100	3,99 k Ω	9.61×10^{-4}	95,0
$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	0,071	7,50 k Ω	$5,11 \times 10^{-4}$	100,0
10^{-3}	2×10^{-3}	0,0447	17,5 k Ω	$2,19 \times 10^{-4}$	104,1

- TABLA V - 9 -

C_M	C_N	Λ	α	K	K_T
10^{-2}	2×10^{-2}	86,5	0,95	2,70	5,4
5×10^{-3}	10^{-2}	95,0	0,98	2,10	3,4
$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	100,0	0,98	-	-
10^{-3}	2×10^{-3}	104,1	$\cong 0,99$	-	-

A = 89,02

- TABLA V - 4 -

POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COBRE (mv) vs E.C.S.

concentrac. de Soluc. soporte Cu ⁺²	10 ⁻³ M	10 ⁻² M	10 ⁻¹ M
NaClO ₄ 2M	+66,4	+94,0	+124,0
NaNO ₃ 2M	+55,5	+82,0	+113,4
Na ₂ SO ₄ 0.66M	+14,4	+41,1	+73,1

- TABLA V - 5 -

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ASOCIACION DEL Cu SO₄ y Cu (NO₃)₂

	C _{Cu⁺⁺}	log A	A	K
Na NO ₃ 2M	10 ⁻³ M	0,380	2,40	0,70
	10 ⁻² M	0,456	2,86	0,93
	10 ⁻¹ M	0,362	2,30	0,68
Na ₂ SO ₄ 0.66 M	10 ⁻³ M	1,812	64,8	96,8
	10 ⁻² M	1,882	76,1	115,5
	10 ⁻¹ M	1,767	58,4	102,5

$$A = \{ 1 + K (X^{-n}) \}$$

$$X^{-n} = NO_3^- \text{ ó } SO_4^{=}$$

- TABLA V - 10 -

CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE DE DILUCION INFINITA, λ_{∞} , DE VARIOS IONES EN AGUA A VARIAS TEMPERATURAS

ION	TEMP. °C											20°C(*)
	0	5	15	18	25	35	50	75	100	128	156	
Cl ⁻	41,1	47,5	61,4	65,7	75,5	92,2	116	160	207	264	318	68,1
NO ₃ ⁻	40,4	-	-	62,0	70,6	85,4	104	140	178	222	263	64,4
SO ₄ ⁼	41,0	-	-	68,4	79,5	-	125	177	234	303	370	71,6
Cu ⁺⁺	-	-	-	45,9	53,6	64,9	-	-	-	-	-	48,2

(*) Valores extraídos del gráfico.

$$\Lambda^{\circ} \text{CuCl}_2 = 116,3$$

$$\Lambda^{\circ} \text{CuSO}_4 = 119,8$$

$$\Lambda^{\circ} \text{CuNO}_3 = 112,6$$

$$(\lambda_{\infty}) = \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq}^{-1} \times l$$

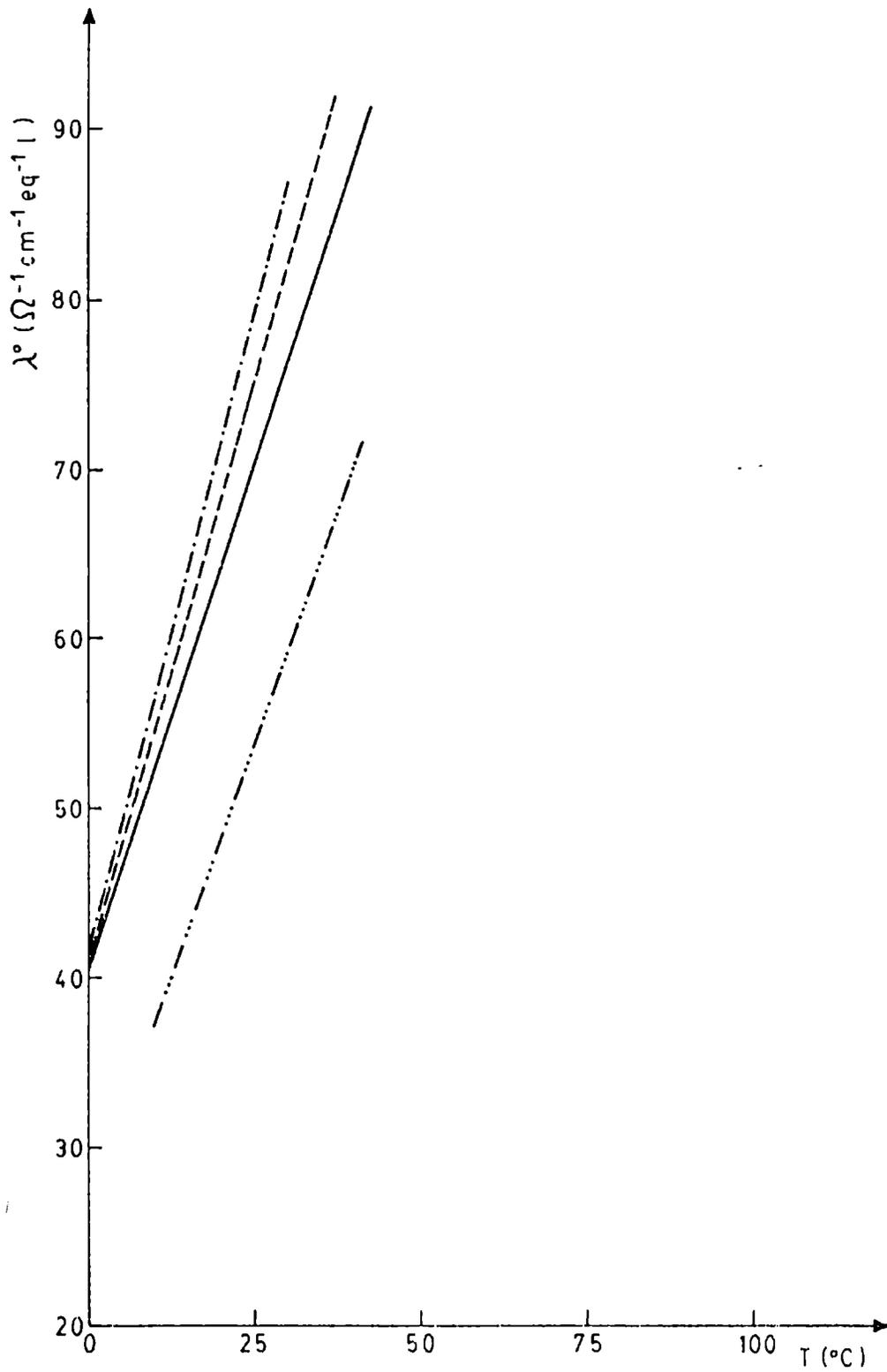


GRAFICO V - 5. Conductividad equivalente , a dilución infinita de diversos iones, en función de la temperatura.

- · - · - ión sulfato
- - - ión cloruro
- ión nitrato
- · · · - ión cúprico

- TABLA V - 11 -

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA SOLUCIONES DE SULFATO CUPRICO

C_M	Z_a	Z_c	μ	f_a	f_c	f_{\pm}
10^{-2}	2	2	-	-	-	-
5×10^{-3}	2	2	0,0162	0,595	0,595	0,595
$2,5 \times 10^{-3}$	2	2	$8,6 \times 10^{-3}$	0,652	0,652	0,652
10^{-3}	2	2	$3,7 \times 10^{-3}$	0,756	0,756	0,756
5×10^{-4}	2	2	$1,9 \times 10^{-3}$	0,818	0,818	0,818

Z_c Valencia del catión
 Z_a Valencia del anión
 f_c Coeficiente de actividad del catión
 f_a Coeficiente de actividad del anión

- TABLA V - 12 -

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA SOLUCIONES CLORURO Y NITRATO CUPRICOS

C_M	Z_a	Z_c	μ	f_a	f_c	f_{\pm}
10^{-2}	1	2	0.03	0,841	0,500	0,701
5×10^{-3}	1	2	0.015	0,880	0,599	0,774
$2,5 \times 10^{-3}$	1	2	$7,5 \times 10^{-3}$	0,903	0,666	0,816
10^{-3}	1	2	3×10^{-3}	0,938	0,773	0,879
5×10^{-4}	1	2	$1,5 \times 10^{-3}$	0,956	0,834	0,913

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS CLOROCOMPLEJOS DEL ION COBRE (+ 2)

TEMP. (°C)	MEDIO	METODO	log k ₁	log k ₂	log k ₃	log k ₄	log K ₂	log K ₃	log K ₄	REF.
18	VAR	ELECTRODO DE Cu	2,80	1,60	0,49	0,73	-	-	-	4
AMBIENTE	VAR	ELECTRODO DE Ag	2,15	0,70	0,70	-	-	-	-	117
25	IMHClO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	0,11 y 0,14	-0,64	-	-	-	-	-	58
25	0 CORR	ESPECTROFOTOMETRIA	0,05	-	-	-	-	-	-	118
25	IMNaClO ₄	SOLUBILIDAD ELECTRODO DE VIDRIO	≤ -0,40	-	-	-	≤ 0,15	-	-	119
25	0 CORR	SOLUBILIDAD	0,40*	-	-	-	-	-	-	120
0	0 CORR	PUNTO DE CONGELAMIENTO	0,40	-	-	-	-	-	-	121
25	3 M LiClO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	-0,40	-	-	-	-	-	-	122
25	3 M LiClO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	-0,06	-	-	-	-	-	-	123
-	0 CORR	ESPECTROFOTOMETRIA	0,00	-	-	-	-	-	-	124
AMBIENTE	HCl VAR	ESPECTROFOTOMETRIA	-0,07(in)	-	-	-	-	-	-	125
25	0 CORR	ESPECTROFOTOMETRIA	0,24(out)	-	-	-	-	-	-	126

REFERENCIAS: (in) Complejo de esfera interna

(out) Complejo de esfera externa

(*) Valores criticados por Smith y Martell

- TABLA V - 13 - (CONTINUACION)

TEMP. (°C)	MEDIO	METODO	log k ₁	log k ₂	log k ₃	log k ₄	log K ₂	log K ₃	log K ₄	REF
25	VAR	ESPECTROFOTOMETRIA	-0,52(in)	-	-	-	-	-	-	126
25	1M NaClO ₄	VELOCIDAD DE REACCION	-0,30(out)	-	-	-	-	-	-	127
25	0 CORR	ESPECTROFOTOMETRIA	0,15	-	-	-	-	-	-	128
25	3M HClO ₄	CALORIMETRIA	0,20	-	-	-	-	-	-	129,123
20	1M HClO ₄	INTERCAMBIO IONICO(CATIONICO)	-0,37	-	-	-	-	-	-	130
25	9M H ₂ SO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	0,93	-	-	-	0,79	0,46	0,01	131
25	5 M NaClO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	1,03	-	-	-	1,60	1,77	2,21	55
20	HCl VAR	EXTRACCION CON SOLVENTE	0,60	-	-	-	0,67	0,20	-0,77	71
25	1 M HClO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	1,06	-	-	-	0,49	0,009	-0,29	132
22	1 M HClO ₄	ESPECTROFOTOMETRIA	2,3	-	-	-	0,72	-	-	59
25	5 M Na ClO ₄	SOLUBILIDAD	-0,57	-	-	-	-	-	-	133
20	μ = 0691M(HClO ₄)	INTERCAMBIO CATIONICO	-0,15	-	-	-	-	-	-	134
25	HCl VAR	INTERCAMBIO ANIONICO	0,40	-	-	-	0,057	-0,05	-1,60	135
30	1 M Na ClO ₄	INTERCAMBIO IONICO	0,98	-0,29	-0,14	-0,55	0,69	0,55	0,00	136
			0,049	-0,60	-1,50	-2,20	-	-	-	137
			1,18	-	-	-	0,87	0,79	0,88	

CAPITULO VI

Estudio potenciométrico con electrodo de cobre en soluciones de perclorato cúprico que contienen cloruros.

VI.I Introducción.

Existe gran variedad de estudios cinéticos acerca del comportamiento del electrodo de cobre en soluciones de cloruro principalmente en medio ácido, (138 a 141). Casi todos son de origen ruso. Sin embargo, no existe bibliografía abundante sobre el tema desarrollado en este capítulo. A pesar de que los estudios cinéticos no son de los del tipo desarrollado aquí, tienen algunos detalles interesantes que vale la pena mencionar. Casi todos ellos reconocen la formación de una película de cloruro cuproso sobre la superficie del electrodo y la presencia del complejo no cargado CuCl absorbido sobre la superficie del electrodo. Althukov y col (139) registraron la formación del anión CuCl_2^- sobre la superficie del electrodo como proceso determinante de la cinética a altas concentraciones de cloruros; aunque reconoce que pueden haber hasta complejos con número de coordinación 4 que difundan hacia el seno de la solución. Brossard (142 y 143) dice que la especie que difunden es el CuCl_2^- , lo cual coincide con los trabajos cinéticos y potenciométricos de Moreau y Frayret y col. (45 y 46), quienes, haciendo uso de diagramas del tipo E vs $\log(\text{Cl}^-)$ construidos con datos termodinámicos, encuentran que el único anión que se forma es el diclorocuprato (1). Korolev (144) sostiene que la disolución de la película de cloruro cuproso ocurre a través de la formación del ión CuCl_3^- . En cuanto a la reacción de electrodo la mayoría está de acuerdo en que es un proceso que ocurre en dos pasos con intervención de un electrón en cada uno de ellos (138). Yokoi (145) incluye además un tercer paso en la reducción de soluciones de ión cúprico, que es de transporte de masa.

Bonfiglio (146) en el estudio cinético que realiza encuentra que al cortar la corriente, el electrodo, sobre el cual se había formado la película de cloruro cuproso, se comporta como un electrodo sensible a los iones cloruro y cuya pendiente es 60 mV.

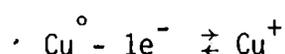
Los estudios en condiciones de equilibrio brindan también alguna información interesante. Lepesov (147) usando un disco rotatorio en soluciones de ácido perclórico 5,5 - 12,5 M encuentra que el cobre se disuelve como cuproso que ---

luego dismuta; la estabilidad del cuproso depende de la concentración de ácido perclórico y de la temperatura. Cuando en la interfase electrodo solución también hay presente iones cúpricos se forman iones cuprosos (148) y la especie que difunde en solución es el clorocuprato (I) dihalogenado, dependiendo la concentración de equilibrio del anión complejo de la concentración de cloruro y de la concentración de iones cúpricos, aunque para otros la cantidad de cuproso formada en la interfase es independiente de la cantidad de cúprico presente. Las constantes de formación del cuproso varían en un amplio intervalo según la composición del sistema (148). Kurdyumova (149) a través de una técnica de medidas de impedancia, llega a conclusiones similares a las de Kozin (148).

Farkas y col. (150 y 151) demostraron que una superficie de cobre metálico expuesta a la acción de los iones cúpricos produce iones cuprosos. En ácido clorhídrico, la velocidad de producción de iones cobre (+1) está determinada por la difusión de los iones cúpricos hacia la superficie del electrodo. En cambio, en medio perclórico se establece el equilibrio rápidamente y el paso lento es la difusión del cuproso formado al alejarse de la superficie del electrodo.

Nobe y col. (152) señalaron que en la corrosión del cobre intervienen compuestos cuprosos complejos. Kadek (153) encontró que el electrodo de cobre en presencia de cloruros es de segunda especie. Para Korolev (154) el ataque del cobre metálico por acción de los iones cúpricos se acelera por la presencia de cloruros y observaron la formación de una película de cloruro cuproso.

El electrodo de cobre en soluciones desaireadas de cloruro de sodio responde al ión cuproso y a sus complejos según se vió en el capítulo I. De la pendiente de la curva E vs log. C_L se puede obtener el número de ligandos del complejo cuproso que se forma. Para ello basta con polarizar el electrodo con una pequeña densidad de corriente anódica, y el cuproso formado en la interfase electrodo-solución junto con sus complejos gobierna la respuesta de potencial del electrodo. En este caso, la reacción de electrodo puede escribirse:



El electrodo de cobre en soluciones desaireadas de perclorato cúprico y en ausencia de haluros alcalinos varía su respuesta según la concentración de ión cúprico presente en la interfase electrodo-solución. La pendiente de la curva E vs log (Cu^{+2}) es 29,2 según se determinó en la sección (III-3).

De manera que la reacción de electrodo podría escribirse:



Sin embargo, estrictamente la reacción del electrodo en este caso debería escribirse:



y las concentraciones de iones cuproso y cúprico están ligadas por la constante de reproportionamiento calculada en la sección (III-2). Evidentemente, un electrodo de cobre en soluciones de iones cúpricos será sensible a los cambios en la concentración de éstos, pero ésta concentración tendrá asociada, indefectiblemente, una concentración de equilibrio de iones cuprosos. Tanto es así que en presencia de agentes complejantes de los iones cuprosos, como el cloruro, la reacción (I-1c) tiende a desplazarse hacia la derecha, formando en primer lugar cloruro cuproso y luego complejo clorocuproso.

En consecuencia habrá un tramo de la curva de E vs $\log C_{\text{Cl}^{-}}$, en donde el potencial será independiente de la concentración de cloruro y estará gobernado por la ecuación (I-1c). A medida que la concentración de cloruro aumenta, el potencial del electrodo se verá afectado por el cloruro cuproso insoluble y, finalmente, a valores altos de la concentración de cloruro responderá según la concentración de complejo CuCl_2^{-} .

De acuerdo a lo expuesto, la reacción que controla el potencial del electrodo es la reacción (I-1c); por esta causa resulta imposible calcular la constante de estabilidad del complejo que forma el ión cobre (+2) con cloruros por potenciometría.

VI.2 Análisis teórico de la curva de respuesta del electrodo a través de ecuaciones de balance de materiales para las especies involucradas.

En esta sección se tratará de encontrar una serie de ecuaciones de balance de materiales para las especies en equilibrio en la interfase electrodo solución, de tal modo que conociendo las concentraciones en equilibrio en la interfase se pueda predecir el potencial del electrodo. Para cada tramo de la curva E vs $\log C$ habrá un conjunto de ecuaciones de balance de materiales que permitirá interpretar los equilibrios que existen en esa región de concentración, equilibrio que a su vez son los descritos en el capítulo I.

Para todos los tramos de la curva, la ecuación que gobierna el potencial del electrodo es:

$$E = E^{\circ}\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ} + 58,2 \log (\text{Cu}^{+}) \quad (\text{III} - 8)$$

lo que ocurre es que la concentración de cuproso en la interfase seguirá leyes de variación distintas según la concentración de cloruros en el medio.

El seguimiento de la respuesta del electrodo se hará considerando las siguientes instancias:

VI.2.1 Sólo se forman sales cuprosas no complejas y solubles:

En este caso la reacción de electrodo es:



y la concentración de cloruros es insuficiente como para precipitar cloruro cuproso. La constante de la reacción (I-1C) es:

$$K_r = \frac{(\text{Cu}^{+})^2}{(\text{Cu}^{++})} \quad (\text{III} - 1)$$

$$(\text{Cu}^{+}) = (K_r (\text{Cu}^{++}))^{1/2} \quad (\text{III} - 5)$$

La concentración de cuproso en la interfase es independiente de la concentración de cloruro. La función $E = f(C_L)$ es del tipo $E = \text{constante}$. El potencial del electrodo quedará dado por:

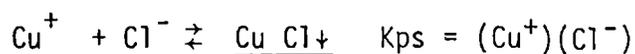
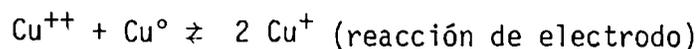
$$E = E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} + 58,2 \log K_r^{1/2} + 58.2 (\text{Cu}^{++})^{1/2} \quad (\text{VI} - 1)$$

calculando E con esta ecuación resulta

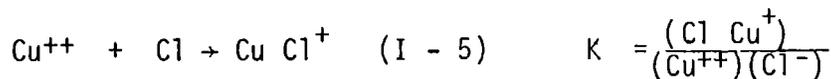
$$E = + 57,0 \text{ mV (para } \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \text{ 0.01 M)} \text{ y } E = + 86,1 \text{ mV (para } \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \text{ 0.1 M)}$$

VI.2.2 Sólo se forma un precipitado de cloruro cuproso:

Las relaciones que se producen en la interfase son:



y el cobre cúprico en equilibrio



La ecuación de materiales es:

$$C_A = C^{+2} + \frac{1}{2} C^{+} + \frac{1}{2} X \quad (\text{VI} - 2)$$

C_A concentración analítica de cobre cúprico

C^{+2} concentración de todas las especies de cobre (II) solubles

C^{+1} concentración de todas las especies de cobre (I) solubles

X fracción precipitada como cloruro cuproso

$$(Cu^{++}) = (Cu^+)^2 / K_r = \frac{K_{ps}^2}{(Cl^-)^2} \times \frac{1}{K_r}$$

$$(Cu^{++}) = \frac{K_{ps}^2}{K_r (Cl^-)^2} \quad (VI - 3)$$

$$C^{+2} = (Cu^{++}) + (CuCl^+) \quad (VI - 4a)$$

$$C^{+2} = (Cu^{++}) + K (Cu^{++}) (Cl^-) \quad (VI - 4b)$$

$$C^{+2} = (Cu^{++}) (1 + K (Cl^-)) \quad (VI - 4c)$$

$$(Cu^+) = K_{ps} / (Cl^-)$$

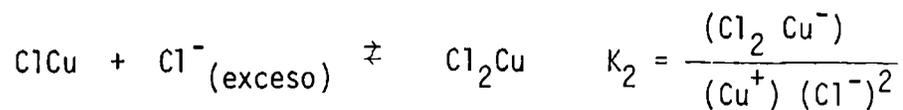
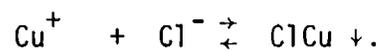
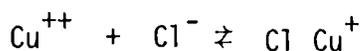
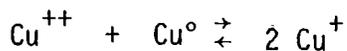
$$X = 2 (C_A - C^{+2}) - (Cu^+) \quad (VI - 5)$$

$$C_L = (ClCu^+) + X + (Cl^-) \quad (VI - 6)$$

C_L = Concentración analítica de ligando.

VI.2.3 Se forma cloruro cuproso precipitado que se disuelve parcialmente como anión diclorocuprato (I).

Las ecuaciones que interpretan el comportamiento del electrodo son:



En este caso sigue siendo válida la ecuación (VII-2):

$$C_A = C^{+2} + \frac{1}{2} C^{+1} + \frac{1}{2} X$$

$$Cu^+ = \frac{K_{ps}}{(Cl^-)}$$

pero las ecuaciones de balance para cada especie deberá modificarse:

$$C^{+1} = (Cu^+) + (CuCl_2^-) \quad (VI - 7a)$$

$$= (Cu^+) + K_2 (Cu^+) (Cl^-)^2 \quad (VI - 7b)$$

$$C^{+1} = (Cu^+) (1 + K_2 (Cl^-)^2) \quad (VI - 7c)$$

$$\text{Luego: } K_{pS} K_2 = (\text{Cu}^+) (\text{Cl}^-) \frac{(\text{Cl}_2 \text{Cu}^-)}{(\text{Cu}^+) (\text{Cl}^-)^2}$$

$$(\text{Cl}_2 \text{Cu}^-) = K_{pS} K_2 (\text{Cl}^-) \quad (\text{VI} - 8)$$

Las expresiones de cálculo para (Cu^{+2}) , C^{+2} y X son similares a las anteriores:

$$(\text{Cu}^{++}) = \frac{K_{pS}^2}{K_r (\text{Cl}^-)^2} \quad (\text{VI} - 3)$$

$$\text{C}^{+2} = (\text{Cu}^{++}) (1 + K (\text{Cl}^-)) \quad (\text{VI} - 4c)$$

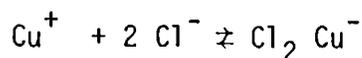
$$X = 2 (\text{C}_A - \text{C}^{+2}) - \text{C}^+ \quad (\text{VI} - 9)$$

y ahora:

$$\text{C}_L = (\text{CuCl}^+) + 2 (\text{CuCl}_2^-) + X + (\text{Cl}^-) \quad (\text{VI} - 10)$$

VI.2.4 Sólo se forma el anión complejo diclorocuprato (I).

Las ecuaciones completas para los equilibrios en la interfase electrodo solución son:



y las expresiones de balance:

$$\text{C}_A = \text{C}^{+2} + \frac{1}{2} \text{C}^{+1} \quad (\text{VI} - 11)$$

$$\text{C}^{+1} = (\text{Cu}^+) + (\text{CuCl}_2^-)$$

$$\text{C}^{+1} = (\text{Cu}^+) \{ 1 + K_2 (\text{Cl}^-)^2 \} \quad (\text{VI} - 7c)$$

De manera análoga a la sección (VI-2.3)

$$\text{C}^{+2} = (\text{Cu}^{+2}) \{ 1 + K (\text{Cl}^-) \} \quad (\text{VI} - 4c)$$

pero al no formarse cloruro cuproso sólido:

$$(\text{Cu}^{++}) = \frac{(\text{Cu}^+)^2}{K_d}$$

la expresión de C_L se modifica:

$$\text{C}_L = (\text{Cl}^-) + (\text{CuCl}^+) + 2 (\text{CuCl}_2^-) \quad (\text{VI} - 12)$$

VI.3 Parte experimental. Cálculos.

Se midieron los potenciales del electrodo de cobre en soluciones de perclorato cúprico de dos concentraciones diferentes: 0,01 M y 0,1 M. En cada caso la concentración de cloruro se varió desde 10^{-4} M hasta 4 M.

Los electrodos de cobre se preparan según lo indicado en la sección (III-3). La celda de medida es la de la figura (III-1) y el electrodo de referencia es el de la figura (III-2).

La fuerza iónica y la acidez se mantuvieron en los valores utilizados a lo largo del trabajo.

Las medidas se hicieron en soluciones agitadas.(1800 r.p.m.) y desaireadas.

Si bien el potencial del electrodo se estabiliza rápidamente (antes de 30 minutos), se ha medido por espacio de dos horas, cada 15 minutos, a fin de obtener una medida confiable.

En todos los casos al realizar la medida definitiva no se ha agotado el ión cúprico presente en la solución.

Los resultados experimentales se consignan en la Tabla (VI-5). En esta tabla también figuran los potenciales calculados según el procedimiento sugerido en la sección (VI-2).

Para realizar el cálculo de los valores teóricos de potencial se dan valores arbitrarios a la concentración de cloruro libre, y a partir de estos valores se calcula: (Cu^+) , (Cu^{+2}) , (CuCl_2^-) , X y también las concentraciones analíticas de ligando a partir de las cuales se tienen las concentraciones de ligando impuestas Tablas (VI-1) a (VI-4). A partir del valor (Cu^+) y utilizando la ecuación de Nernst se calcula el potencial del electrodo. Es para todos estos cálculos que se utilizan las constantes de equilibrio cuyo valor se determinó en los capítulos 3 y 5 (K_r , K_2 , K_{ps} , K y $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^\circ$). Luego se grafica el potencial del electrodo de cobre calculado según el esquema de cálculo propuesto en función del logaritmo decimal de la concentración analítica de ligando (Gráficos VI-1 y VI-2). De estos gráficos se sacan, para las concentraciones analíticas de cloruros ensayadas, los valores de potencial que deberían medirse experimentalmente y éstos son los valores que se comparan con los experimentales en la Tabla (VI-5).

VI.4 Discusión de los resultados.

Examinando los gráficos que se obtienen a partir de las ecuaciones de balance de materiales, se puede apreciar claramente:

a) Existen tres zonas definidas en cada gráfico: en la primera, en donde no se forman compuestos cuprosos complejos y la reacción de reproporcionamiento gobierna el potencial del electrodo. (Sección VI-2.1.); en la segunda, en donde se forma cloruro cuproso (Sección VI-2.2); en esta parte el potencial se hace más negativo al

aumentar la concentración de cloruro. Esta porción se confunde con la que representa el control mixto por parte de las especies CuCl precipitado y CuCl_2^- (Sección VI-2.3); esto significa que la influencia que tiene el complejo es mínima salvo a altas concentraciones de cloruro, en donde las dos curvas se separan, siendo esta separación más notable en las soluciones que contienen perclorato cúprico 0,1 M. Finalmente, la tercera zona es la que muestra que el electrodo se ha hecho reversible al anión complejo. (Sección VI.2.4).

b) En las soluciones de perclorato cúprico 0,01 M la influencia de los compuestos cuprosos comienza a concentraciones más bajas de cloruro que para la concentración 0,1 M de perclorato de cobre (II) y en este prácticamente es despreciable la contribución del CuCl_2^- al potencial en la tercera zona.

c) En las soluciones que contienen perclorato cúprico 0,01 M es mucho más extensa la cuarta zona (abarca un ámbito de concentraciones mayor) que en el caso de las soluciones de perclorato de cobre (II) 0,1 M.

En relación a las medidas experimentales, se puede ver que:

a) La concordancia con los valores esperados por el cálculo teórico es buena.

b) Por otro lado, dejando las soluciones en reposo durante veinticuatro horas y tal como se planteó en el análisis teórico efectuado, se pudo observar el engrosamiento de la película blanca de cloruro cuproso. Para las soluciones de perclorato cúprico, 0,01 M se observó dicho fenómeno para la concentración 0,1 M de cloruro de sodio, y para las de concentración de ión cúprico 0,1 M aparece a concentraciones de cloruro del orden de 0,1 M y 0,5 M de NaCl.

De todo esto se desprende que el modelo del proceso de corrosión del electrodo de cobre es el propuesto en el capítulo I, en medios que contengan iones cobre (+2) y cloruro.

También se ve por qué no es posible calcular la constante de equilibrio del complejo CuCl^+ por potenciometría. Aunque se tuviera en cuenta todo el conjunto de reacciones mencionadas en este capítulo, resultaría difícil dado que la constante de formación del CuCl_2^- y el Kps del cloruro cuproso son muchísimo más significativas y la determinación del valor de K resultaría seriamente afectado de error.

Observando las tablas (VI-1), (VI-2), (VI-3) y (VI-4) se puede ver la concentración de complejo CuCl^+ es siempre muy pequeña y que no afecta el valor de potencial del electrodo; de manera que el equilibrio representado por la ecuación (I-5) podría haberse obviado en estos cálculos.

SOLUCION DE PERCLORATO CUPRICO 0,01 M (SEC. VI.2.2.)

(Cl ⁻)	(Cu ⁺)	(Cu ⁺⁺)	(CuCl ⁺)	X	C _L	Log(Cu ⁺)	Log C _L	Log (Cl ⁻)	E(mv)
10 ⁻⁴	2,5 x 10 ⁻³	1,79	-	-	-	-	-	-	-
5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻⁴	0,071	2,98 x 10 ⁻⁴	-0.126	-	-	-	-	-
10 ⁻³	2,5 x 10 ⁻⁴	0,018	1,52 x 10 ⁻⁴	-0.017	-	-	-	-	-
5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻⁵	7,14 x 10 ⁻⁴	3,00 x 10 ⁻⁵	0.018	0.023	-4,30	-1,63	-2,30	+23,8
10 ⁻²	2,5 x 10 ⁻⁵	1,79 x 10 ⁻⁴	1,50 x 10 ⁻⁵	0.020	0.030	-4,60	-1,53	-2,00	+ 6,16
5 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻⁶	7,14 x 10 ⁻⁶	3,00 x 10 ⁻⁶	0.020	0.070	-5,30	-1,16	-1,30	-34,5
10 ⁻¹	2,5 x 10 ⁻⁶	1,79 x 10 ⁻⁶	1,50 x 10 ⁻⁶	0.020	0,12	-5,60	-0,92	-1,00	-52,0
0,5	5 x 10 ⁻⁷	7,14 x 10 ⁻⁸	3,00 x 10 ⁻⁷	0.020	0,52	-6,30	-0,28	-0,30	-92,7
1	2,5 x 10 ⁻⁷	1,79 x 10 ⁻⁸	1,50 x 10 ⁻⁷	0.020	1.02	-6,60	9 x 10 ⁻³	0	-110.0

- TABLA VI - 2 -

SOLUCION DE PERCLORATO CUPRICO 0,01 M (Secciones VI 2.3. y VI 2.4.)

(Cl ⁻)	(Cu ⁺)	(CuCl ₂ ⁻)	(Cu ⁺⁺)	(CuCl ⁺)	X	C _L	Log(Cu ⁺)	Log(Cl ⁻)	Log C _L	E(mv)
5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻⁴	7,16 x 10 ⁻⁵	0,071	2,98 x 10 ⁻⁴	-0,123	-	-3,30	-3,30	-	+ 81,9
10 ⁻³	2,5 x 10 ⁻⁴	1,43 x 10 ⁻⁴	0,018	1,51 x 10 ⁻⁴	-0,017	-	-3,60	-3,30	-	+ 99,4
5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻⁵	7,11 x 10 ⁻⁴	7,14 x 10 ⁻⁴	3,00 x 10 ⁻⁵	0,018	0,024	-4,30	-2,30	-1,62	+ 23,7
10 ⁻²	2,5 x 10 ⁻⁵	1,43 x 10 ⁻³	1,79 x 10 ⁻⁴	1,50 x 10 ⁻⁵	0,018	0,031	-4,60	-2,00	-1,51	+ 6,28
5 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻⁶	7,11 x 10 ⁻⁴	7,14 x 10 ⁻⁶	3,00 x 10 ⁻⁶	0,013	0,077	-5,30	-1,30	-1,11	- 34,5
10 ⁻¹	2,5 x 10 ⁻⁶	0,014	1,79 x 10 ⁻⁶	1,50 x 10 ⁻⁶	5,7x10 ⁻³	0,133	-5,60	-1,00	-0,87	- 51,9
0,25	5,6 x 10 ⁻⁷	0,02	-	-	-	0,27	-6,25	-0,60	-0,57	-89,8
0,5	1,4 x 10 ⁻⁷	0,02	-	-	-	0,54	-6,85	-0,30	-0,27	-124,7
1	3,5 x 10 ⁻⁸	0,02	-	-	-	1,04	-7,46	0	0,017	-160,2
2	8,7 x 10 ⁻⁹	0,02	-	-	-	2,04	-8,06	0,30	0,31	-195,1
3	3,9 x 10 ⁻⁹	0,02	-	-	-	3,04	-8,41	0,48	0,48	-215,5
4	2,2 x 10 ⁻⁹	0,02	-	-	-	4,04	-8,66	0,60	0,61	-230,0

- TABLA VI - 3 -

SOLUCION DE PERCLORATO CUPRICO 0,1 M
(Sección VI.2.2)

(Cl ⁻)	(Cu ⁺)	(Cu ⁺⁺)	(CuCl ⁺)	x	c _L	Log(Cu ⁺)	Log c _L	Log (Cl ⁻)	E (mv)
10 ⁻⁴	2,5 x 10 ⁻³	1,79	-	-	-	-	-	-	-
5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻⁴	0,071	2,98 x 10 ⁻⁴	0,057	0,058	-3,30	-1,24	-3,30	+81,9
10 ⁻³	2,5 x 10 ⁻⁴	0,018	1,52 x 10 ⁻⁴	0,16	0,16	-3,60	-0,80	-3,00	+64,4
5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻⁵	7,14 x 10 ⁻⁴	3,00 x 10 ⁻⁵	0,198	0,203	-4,30	-0,69	-2,30	+23,7
10 ⁻²	2,5 x 10 ⁻⁵	1,79 x 10 ⁻⁴	1,50 x 10 ⁻⁵	0,200	0,210	-4,60	-0,68	-2,00	+6,16
5 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻⁶	7,14 x 10 ⁻⁶	3,00 x 10 ⁻⁶	0,200	0,250	-5,30	-0,60	-1,30	-34,5
10 ⁻¹	2,5 x 10 ⁻⁶	1,79 x 10 ⁻⁶	1,50 x 10 ⁻⁶	0,200	0,300	-5,60	-0,53	-1,00	-52,0
0,5	5 x 10 ⁻⁷	7,14 x 10 ⁻⁸	3,00 x 10 ⁻⁷	0,200	0,700	-6,30	-0,15	-0,30	-92,7
1	2,5 x 10 ⁻⁷	1,79 x 10 ⁻⁸	1,50 x 10 ⁻⁷	0,200	1,20	-6,60	0,079	0	-110,0

- TABLA VI - 4 -

SOLUCION DE PERCLORATO CUPRICO 0,1 M
(secciones VI 2.3. y VI 2.4.)

(Cl ⁻)	(Cu ⁺)	(CuCl ₂ ⁻)	(Cu ⁺⁺)	(CuCl ⁺)	X	C _L	Log(Cu ⁺)	Log(Cl ⁻)	logC _L	E(mv)
5 x 10 ⁻³	5,0 x 10 ⁻⁵	7,1 x 10 ⁻⁴	7,1 x 10 ⁻⁴	3,0 x 10 ⁻⁵	0,198	0,204	-4,30	-2,30	-0,69	23,7
10 ⁻²	2,5 x 10 ⁻⁵	1,4 x 10 ⁻³	1,8 x 10 ⁻⁴	1,5 x 10 ⁻⁵	0,198	0,211	-4,60	-2,00	-0,68	6,28
10 ⁻¹	2,5 x 10 ⁻⁶	0,014	1,8 x 10 ⁻⁶	1,5 x 10 ⁻⁶	0,186	0,314	-5,60	-1,00	-0,50	-51,9
0,2	1,25 x 10 ⁻⁶	0,029	4,5 x 10 ⁻⁷	7,5 x 10 ⁻⁷	0,171	0,429	-5,90	-0,70	-0,37	-69,4
0,3	8,3 x 10 ⁻⁷	0,043	2,0 x 10 ⁻⁷	5,0 x 10 ⁻⁷	0,157	0,543	-6,08	-0,52	-0,27	-79,9
0,5	5,0 x 10 ⁻⁷	0,071	7,1 x 10 ⁻⁸	3,0 x 10 ⁻⁷	0,128	0,772	-6,30	-0,30	-0,11	-92,7
1	3,5 x 10 ⁻⁷	0,2	-	-	-	1,4	-6,46	0,0	0,15	-102,0
2	8,8 x 10 ⁻⁸	0,2	-	-	-	2,4	-7,06	0,30	0,38	-136,9
3	3,9 x 10 ⁻⁸	0,2	-	-	-	3,4	-7,41	0,48	0,53	-157,3
4	2,2 x 10 ⁻⁸	0,2	-	-	-	4,4	-7,66	0,60	0,64	-171,8

- TABLA VI - 5 -

C_L	Cu (ClO ₄) ₂ 0,01 M		Cu (ClO ₄) 0,1 M	
	E (mv) Teórico	E (mv) Experimental	E (mv) Teórico	E (mv) Experimental
10 ⁻⁴	+ 57,0	+ 46,8	+ 86,1	+ 86,0
10 ⁻³	+ 57,0	+ 46,8	+ 86,1	+ 85,7
10 ⁻²	+ 57,0	+ 40,5	+ 86,1	+ 80,9
10 ⁻¹	-45,4	- 57,5	+ 75,5	68,0
0.5	-120,4	-127,0	-79,5	- 73,3
1	-157,2	-167,0	-96,6	- 92,9
2	-193,1	-203,0	-125,4	-126,7
3	-215,1	-222,2	-150,0	-154,3
4	-229,2	-235,1	-167,0	-173,3

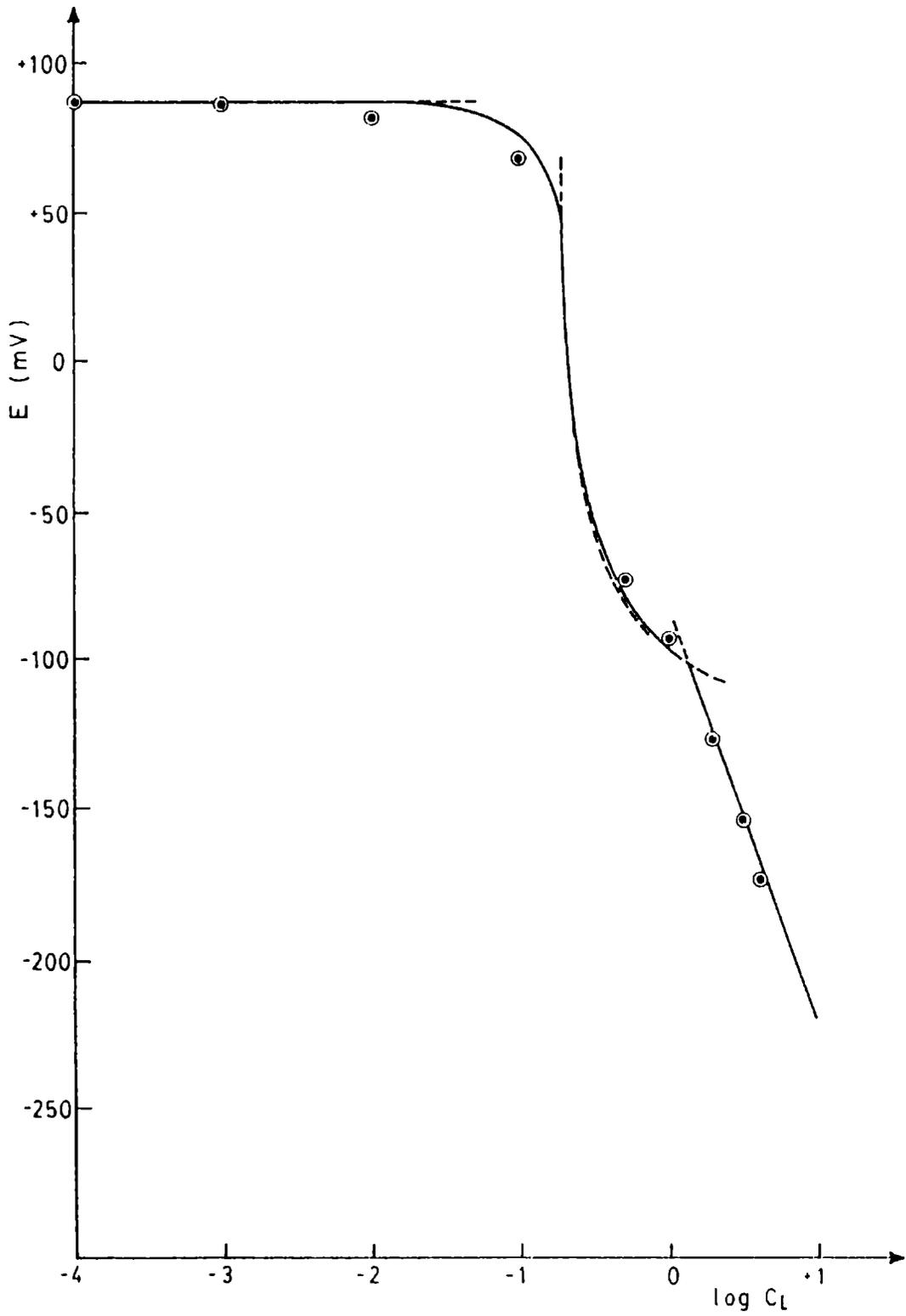


GRAFICO VI - 2. Potencial del electrodo de cobre con respecto al E.C.S. en función de la concentración analítica de cloruro de sodio para soluciones de perclorato cúprico 0,1 M.

— Curva teórica.

⊙ Puntos experimentales.

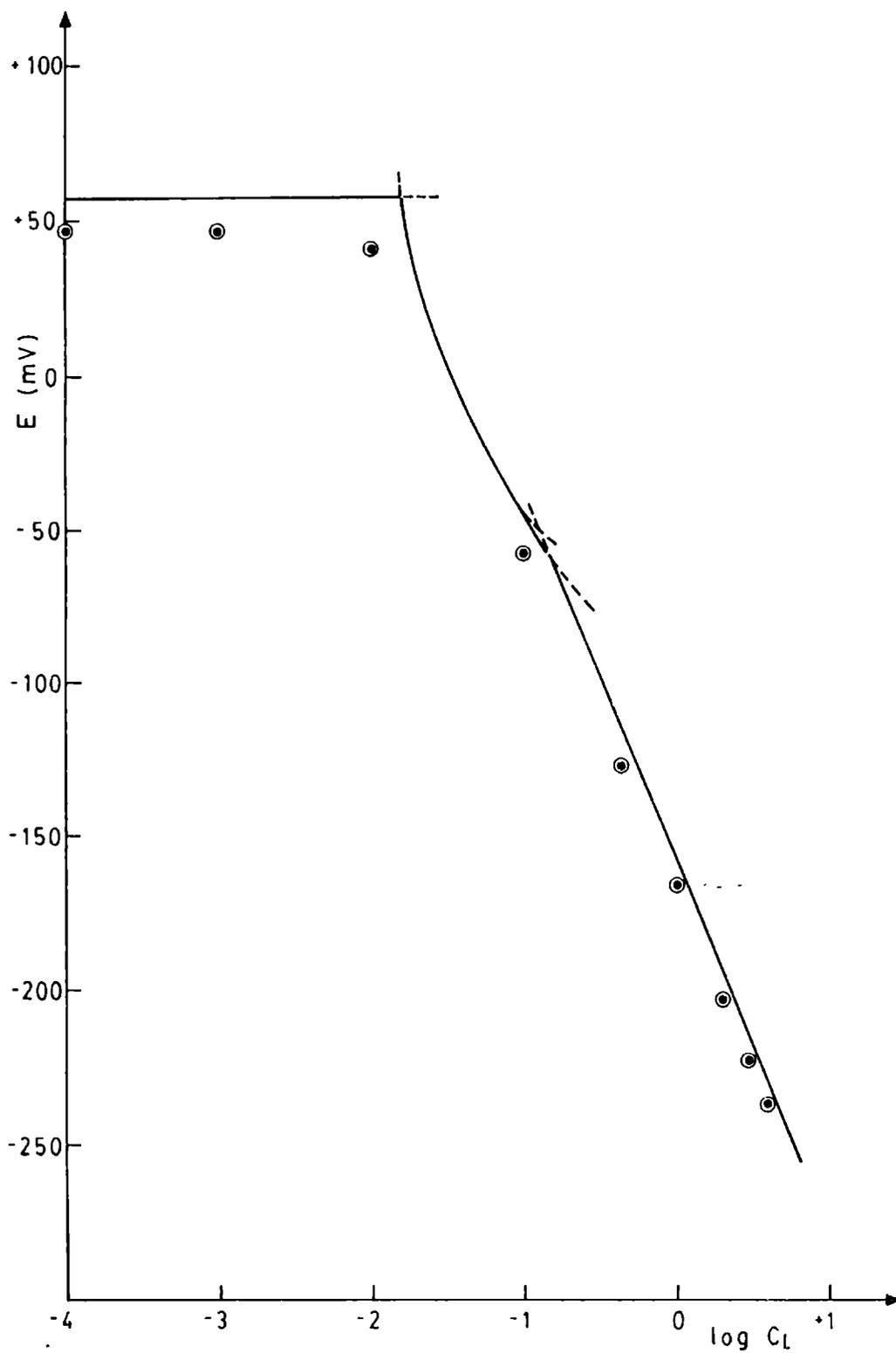


GRAFICO VI - 1 . Potencial del electrodo del cobre con respecto al E.C.S. en función de la concentración analítica de cloruro de sodio para soluciones de perclorato cúprico 0,01 M.

— Curva teórica

⊙ Puntos experimentales

CAPITULO VII

CONCLUSIONES FINALES

La labor experimental desarrollada arroja conclusiones importantes sobre los siguientes aspectos:

Sistemática de estudio de un electrodo metálico:

Tal vez resulte desconcertante el hecho de haber recurrido a tantas técnicas electroanalíticas para determinar constantes operacionales de equilibrio. Todo ello tiene una explicación razonable. Para poder utilizar un electrodo en química analítica es necesario plantear un modelo de reacción para el electrodo. La primera parte del modelo es conocer cuál es la reacción del electrodo. En segunda instancia es necesario conocer cuáles son todos los equilibrios que se establecen en la interfase electrodo-solución, especialmente si hay complejantes en el medio. Luego se necesita conocer la constante operacional de cada equilibrio. Al conocer cuáles son los equilibrios y sus constantes se puede saber cuál será la respuesta de potencial esperable para el electrodo en un medio particular.

Por otro lado este procedimiento será aplicable a cualquier electrodo metálico en cualquier medio; ya sea que se formen complejos, precipitados sobre la superficie del electrodo, etc. El secreto es conocer la reacción de electrodo y buscar la mejor técnica para medir los equilibrios en la interfase. Entonces todo el comportamiento del electrodo puede describirse con ecuaciones de balance de materiales.

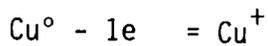
Electrodo de cobre

En medios desaireados que contengan cloruro el electrodo de cobre exhibirá un comportamiento diferente según que el medio contenga o no iones cúpricos.

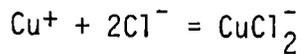
En ausencia de iones cúpricos, en presencia de cloruro, se puede ver que polarizando anódicamente el electrodo, responde al cuproso desde las concentraciones de cloruro más bajas hasta las más altas ensayadas (4 M). A partir de una concentración de cloruro del orden de 10^{-2} M, el electrodo se hace reversible al anión CuCl_2^- . Esta respuesta se aprovecha para determinar la constante de estabilidad del mencionado complejo. Para ello se genera coulombimétricamente cuproso y se mide por potenciometría el potencial del electrodo de cobre en soluciones que contengan una alta concentración de ligando (1 M y 2 M).

El anión cuya formación gravita en la respuesta de potencial del electrodo es

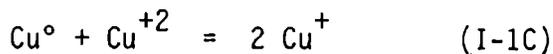
el CuCl_2^- . En el ámbito de concentraciones ensayadas, los complejos con 3 y 4 átomos de halógeno son irrelevantes, lo cual queda confirmado por el valor de la pendiente del gráfico E vs $\log C_{\text{Cl}^-}$. De manera que la reacción de electrodo es:



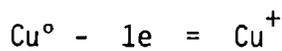
y luego



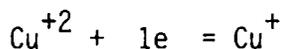
En presencia de iones cúpricos, aunque no haya cloruros, se propone como modelo de reacción fundamental de electrodo el expresado por la siguiente ecuación.



Es decir, que el electrodo de cobre se comportaría como un electrodo mixto, siendo la reacción anódica:



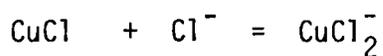
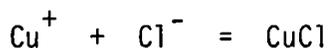
y la catódica



En ausencia de cloruros el potencial del electrodo sigue la ley de Nernst, con una pendiente de 29,1 mv por década al variar la concentración de iones cúpricos.

La constante de equilibrio de la reacción (I-1C) se puede determinar fácilmente por volumetría redox valorando el cuproso formado a partir de cobre en polvo en una solución de perclorato cúprico.

La presencia de cloruros desplaza el equilibrio hacia la derecha en la reacción (I-1C), ya sea precipitando o complejando el cuproso:



entonces el electrodo empieza a responder a los compuestos cuprosos y no a los cúpricos. Primero, lo hace a través del cloruro cuproso precipitado y luego éste se va disolviendo formando el diclorocuprato (I). Sin embargo, la influencia de este anión en este caso es pobre, dado que su concentración no alcanza valores altos. Para valores de concentración de cloruro del orden de 0,15 M y mayores el electrodo responde según la concentración de CuCl_2^- en la interfase. La concentración de cúprico es importante, en el sentido de que marca el valor tope que puede alcanzar la concentración analítica de cuproso en la interfase.

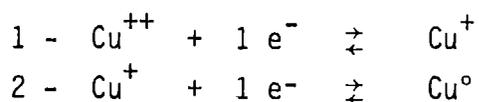
A medida que decrece la concentración de perclorato cúprico en la solución la influencia del anión complejo abarca un ámbito de concentraciones mayor.

En estos casos es necesario mantener la fuerza iónica constante, para no agregar una variable más al problema. La acidez relativamente alta evita la formación de películas de óxido y sales básicas sobre la superficie del electrodo.

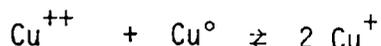
Lo interesante es que calculadas las constantes de todos los equilibrios, independientemente unas de otras, por técnicas tan disímiles, y reunidas luego a través de ecuaciones de balance de materiales, para calcular la respuesta del electrodo, hay buena concordancia entre el modelo propuesto y lo encontrado experimentalmente.

El electrodo de cobre en solución de iones cúpricos.

De acuerdo a lo expuesto en el párrafo anterior, un modelo que interprete adecuadamente el comportamiento experimental del electrodo de cobre en todos los medios ensayados es el de un electrodo mixto, donde las hemi-reacciones son:



la reacción global del electrodo será entonces:



y el sentido en que se desplaza la misma dependerá de la presencia o no de sustancias que estabilicen al ión cuproso.

Experimentalmente se observó que se alcanza un potencial estable rápidamente, lo cual indicará que en la interfase se llega a una condición cercana al equilibrio. Esto permite plantear que el potencial medido (E_M) se puede considerar a los fines prácticos, como igual al potencial de equilibrio de las dos hemi-reacciones (1 y 2, respectivamente); es decir

$$E_M = (E_1)_e = (E_2)_e$$

Partiendo de esto se pueden explicar los comportamientos límite (cuando no hay y cuando hay agentes estabilizantes del cuproso) y los casos intermedios.

$$E_1 = E_1^0 + 58,2 \log \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Cu}^+)} = -44 \text{ mv} + 58,2 \log \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Cu}^+)}$$

$$E_2 = E_2^0 + 58,2 \log (\text{Cu}^+) = +274 \text{ mv} + 58,2 \log (\text{Cu}^+)$$

y la constante de reproporcionamiento para la reacción global puede escribirse según se vió en el capítulo III.

$$K_r = \frac{(\text{Cu}^+)^2}{(\text{Cu}^{++})} = 3,5 \times 10^{-6}$$

Cuando la concentración de iones cúpricos en la interfase gobierna el potencial del electrodo

$$E_1 = - 44 \text{ mv} + 58,2 \log (Cu^{++}) / (K_r(Cu^{++}))^{1/2}$$

habiendo reemplazado

$$(Cu^+) = (K_r (Cu^{++}))^{1/2}$$

$$E_1 = - 44 \text{ mv} - \frac{58,2}{2} \log K_r + \frac{58,2}{2} \log (Cu^{++})$$

$$E_1 = + 115 + 29.1 \log (Cu^{++})$$

Esta última es la ecuación de Nernst (tomando los valores operacionales para los potenciales del electrodo) para el electrodo Cu^{+2}/Cu^0 . Se obtiene un resultado similar partiendo de la expresión E_2 y sustituyendo la concentración de ión cuproso por la expresión que se deriva de la ecuación que involucra la constante de reproportionamiento.

Cuando la concentración de cuproso en la interfase gobierna el potencial del electrodo se puede escribir

$$E_1 = - 44 \text{ mv} + 58,2 \log \frac{(Cu^+)^2}{K_r (Cu^+)}$$

$$E_1 = - 44 \text{ mv} - 58,2 \log K_r + 58,2 \log (Cu^+)$$

$$E_1 = + 274 + 258, 2 \log (Cu^+)$$

y entonces el electrodo se hace reversible al cuproso, que es lo que se observó experimentalmente (Capítulo VI).

Además si en la última ecuación se sustituye la concentración de cuproso por la expresión obtenida de la ecuación:

$$K_2 = \frac{(Cu Cl_2^-)}{(Cu^+) (Cl^-)^2} ; (Cu^+) = \frac{(Cu Cl_2^-)}{K_2 (Cl^-)^2}$$

se ve que E_1 viene dado por:

$$E_1 = + 274 + 58,2 \log (Cu Cl_2^-) - 58,2 \log K_2 - 2 \times 58, 2 \log (Cl^-)$$

lo cual mostraría que el potencial del electrodo de cobre en soluciones que contengan iones cúpricos y cloruro disminuye al aumentar la concentración de cloruro, lo cual también ha sido observado experimentalmente (Capítulo VI).

En los casos intermedios donde ambos iones gobiernan el potencial del electrodo la expresión:

$$E_1 = - 44 \text{ mv} + 58,2 \log \frac{(Cu^{++})}{(Cu^+)}$$

permite seguir la respuesta del electrodo.

En todos los casos se han consignado los valores de potencial normal del electrodo que se obtuvieron a partir de las experiencias realizadas en este trabajo.

Una nueva técnica para determinar el número de ligandos de un complejo.

El hecho de que al polarizar el electrodo de cobre en soluciones desaireadas de cloruro con una densidad de corriente anódica baja, éste se haga reversible al complejo cuproso, posibilita el cálculo del número de ligandos del complejo que se forma en la interfase al generar una pequeña cantidad de ión cuproso electrolíticamente. El número de ligandos se obtiene de la pendiente de Nernst del electrodo. El empleo de esta técnica por polarización para determinar el número de ligandos no ha sido registrado en la bibliografía revisada.

Esta técnica resulta particularmente útil en el caso de compuestos que se alteran a la atmósfera, como los compuestos cuprosos; dado que no es necesario manejar la sustancia ya que se la genera "in situ" por polarización del electrodo. En el caso de los compuestos cuprosos tienen además otra ventaja, no es necesario trabajar con concentraciones altas de cloruro para evitar la formación de compuestos cúpricos sobre el electrodo, como lo hicieron notar Szabó y Szabó (38) que tuvieron que emplear como mínimo concentraciones de cloruro del orden de 1M y mayores. Con la técnica aquí empleada, a partir de concentraciones 0,01 M el electrodo de cobre polarizado responde al cuproso, por otro lado, esta técnica resulta valiosa para averiguar el número de ligandos en el caso de complejos que se forman en pequeña proporción en solución.

La constante de estabilidad de los clorocomplejos del ión cobre (+2)

Las constantes de estabilidad de los clorocomplejos de cobre (+2) presentan valores disímiles en la bibliografía. Tampoco hay acuerdo entre los diferentes autores en cuanto al número de complejos que se forman. Especialmente hay una gran divergencia entre los estudios potenciométricos y los espectrofotométricos. Por esta razón, fue necesario hacer una investigación de la fuerza relativa del complejo del cobre cúprico con el cloruro y compararlo con el sulfato cúprico que tiene una constante de asociación del orden de 200. Esta comparación se hace haciendo participar a ambos iones en equilibrios competitivos de precipitación. Se necesita conocer la fuerza del complejo para saber si afecta la respuesta del electrodo de cobre. También se determina la fuerza del complejo del ligando nitrato con el ión cúprico, dado que según los estudios de equilibrio competitivos en anión nitrato tiene una

constante similar a la del anión cloruro. Las tres constantes se determinaron por conductimetría y dos de ellas por potenciometría también. La concordancia entre las dos técnicas es buena. No se puede usar la potenciometría para el caso del cloruro cúprico pues el cloruro acentúa la corrosión del electrodo de cobre de tal manera que no se puede medir su constante con ese electrodo. Ni siquiera es posible hacerlo conociendo la reacción de corrosión y todos los equilibrios de la interfase electrodo-solución; la determinación de la constante estaría sujeta a muchísimo error pues el K_{ps} del cloruro cuproso y la constante de estabilidad del anión complejo diclorocuprato (I) son mucho más significativas.

Finalmente, como el valor de la constante de estabilidad para el cloruro cúprico es bajo, su influencia sobre el potencial del electrodo es despreciable. Pero era necesario tener un número para entender que el cúprico presente en el sistema sólo actúa como fuente productora de cuproso.

Por otro lado, en la Bibliografía consultada para casi todas las sales AB_2 se ha encontrado que producen principalmente iones del tipo AB^+ en solución y se han estudiado numerosas sales excepto las cúpricas (cloruro y nitrato). El perclorato cúprico se ha tomado siempre como término de referencia suponiendo que la complejación es nula. La verdad es que, de acuerdo con las experiencias aquí descritas, el cloruro cúprico debe ser tomado (al igual que el nitrato cúprico) como una sal típica de este grupo AB_2 .

APENDICE I

En éste apéndice se incluyen los símbolos usados en las expresiones utilizadas para los cálculos que se derivan del trabajo experimental. Los otros símbolos empleados no se incluyen, pero se aclara su significado en el lugar pertinente.

- K_n Constante de equilibrio acumulativa para el complejo con número de coordinación n .
- k_i Constante sucesiva de equilibrio.
- K_{ps} Constante del producto de solubilidad.
- K_r Constante de reproporcionamiento.
- () Los paréntesis indican concentraciones molares.
- C_X Concentración analítica de la especie X (X = ligando, metal, etc.).
- R Constante universal de los gases.
- T Temperatura absoluta.
- f_i Factor de actividad de la especie i.
- X Grado de disociación.
- E Potencial de electrodo.
- E° Potencial normal de electrodo.
- κ Conductividad específica de las soluciones.
- Λ Conductividad equivalente de la solución.
- Λ_o Conductividad equivalente de la solución a dilución infinita.
- λ_o Conductividad equivalente iónica, a dilución infinita.
- Z Carga del ión.
- μ Fuerza iónica.

APENDICE II

LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS

II.1. La constante de estabilidad de los iones complejos. Problemática de su determinación.

Teniendo en cuenta que el presente trabajo se relaciona con la determinación de la estabilidad de los clorocomplejos del cobre en sus estados de oxidación +1 y +2, (dado que éstos serán los que determinen, según sus estabilidades relativas, la respuesta de potencial del electrodo de cobre); será necesario hacer algunas consideraciones con relación a la constante de estabilidad de los complejos en general, en primer lugar, y luego un resumen sumario de las técnicas para determinar constantes de equilibrio para la formación de iones complejos.

Una reacción de complejamiento involucra una reacción entre un ión metálico M y una molécula o entidad iónica L (llamada ligando)



(Las cargas, siempre que sea posible, serán omitidas). La constante de equilibrio para ese proceso puede escribirse:

$$K_n = \frac{(M L_n)}{(M) (L)^n} \quad (II - 2)$$

y se llama constante de estabilidad del complejo $M L_n$. La constante de estabilidad de un complejo está relacionada con el cambio de energía libre que ocurre durante la formación del complejo:

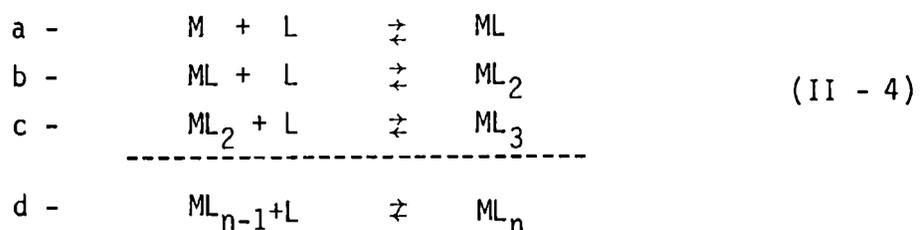
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (II - 3)$$

ΔG° variación de energía libre normal

R constante universal de los gases

T temperatura absoluta

Bjerrum (5) mostró que la reacción (II-1) ocurre de a pasos para el caso de ligandos monodentados:



De acuerdo a la concentración de ligando, una solución del complejo ML_n contendrá diferentes porcentajes de las especies ML , ML_2 , ML_3 , ..., ML_n . A cada etapa de formación se le puede asignar una constante de equilibrio:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \frac{(ML)}{(M) \cdot (L)} \\
 k_2 &= \frac{(ML_2)}{(ML) \cdot (L)} \\
 \hline
 k_n &= \frac{(ML_n)}{(ML_{n-1}) \cdot (L)}
 \end{aligned}
 \tag{II - 5}$$

Las constantes k_1 , k_2 , k_3 , ..., k_n se llaman usualmente constantes de estabilidad sucesivas o intermedias, éstas constantes sucesivas se relacionan con la constante global de estabilidad por la ecuación:

$$K_n = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdots k_{n-1} \cdot k_n \tag{II - 6}$$

La constante global de estabilidad es la constante global de equilibrio para la reacción (II-1) y n es el número de coordinación máximo.

La determinación de las constantes de estabilidad (6) es una de las tareas más significativas de la química. Uno de los problemas más importantes en esta tarea es determinar cuáles son las especies que realmente existen en la solución cuyo equilibrio se desea medir y cuál su concentración. Las medidas deben hacerse de tal manera de no perturbar el equilibrio alcanzado. También debe tenerse en cuenta que todas las constantes de estabilidad son función de las actividades y no de las concentraciones. De todas maneras, si se toman concentraciones molares, la constante de estabilidad resultante no puede sino ser una constante operacional, y mientras que si se consideran las actividades la constante calculada es la termodinámica o verdadera.

Las actividades y las concentraciones tienden a igualarse, en soluciones diluídas, de allí que a veces se trabaje a concentraciones muy bajas para la determinación de constantes, pero este recurso no siempre resulta práctico. Otro recurso consiste en la determinación de constantes de estabilidad en una serie de disoluciones, cada una de las cuales contiene diferentes cantidades de una sal no complejante como el perclorato de sodio. En este caso la alteración con respecto a las condiciones ideales se debe fundamentalmente a los iones sodio y a los iones perclorato, y las desviaciones del coeficiente de actividad del valor uno se de-

be fundamentalmente a la presencia de estos iones. Extrapolando a concentración de sal igual a cero, se llega a determinar efectivamente la constante de estabilidad en un ambiente en el cual los coeficientes de actividad son iguales a la unidad.

Frecuentemente se obtienen los datos correspondientes a un equilibrio en soluciones relativamente concentradas, sin realizar ningún intento para pasar de las concentraciones a las actividades. Las constantes de equilibrio así obtenidas se llaman constantes de concentración; son cuantitativamente exactas sólo en las mismas condiciones en que fueron obtenidas. La práctica común es utilizar las constantes de concentración en forma semi-cuantitativa. Al trabajar a fuerza iónica controlada y conocida el coeficiente de actividad de los iones se mantiene constante. Estas constantes de concentración se las suele llamar también constantes aparentes (7).

$$K_c = \frac{(ML_n)}{(M) (L)^n} \quad (II - 7)$$

K_c constante de concentración o constante aparente.

$$K = K_c \frac{f_{ML_n}}{f_M f_L^n} \quad (II - 8)$$

K constante de equilibrio termodinámica.

f coeficiente de actividad.

Para calcular las constantes de estabilidad existen una serie de funciones que pueden ser fácilmente calculadas de los datos experimentales. Estas funciones se relacionan sencillamente con la constante de estabilidad de los iones complejos (8-11).

La función de formación propuesta por Bjerrum (8) es ampliamente usada y se define

$$\bar{n} = \frac{C_L - (L)}{C_M} \quad (II - 9)$$

C_L concentración analítica de ligando

C_M concentración analítica de ión metálico

(L) concentración de ligando en equilibrio con el complejo

La función de formación \bar{n} es la razón de concentración de ligando que está formando complejo(s) a la concentración analítica del metal. Físicamente se puede entender como un número de coordinación promedio y que puede variar desde cero hasta n .

El valor \bar{n} se relaciona con la constante de estabilidad de los complejos por la siguiente expresión:

$$\bar{n} = \frac{K_1(L) + 2 K_2(L)^2 + \dots + nK_n (L)^n}{1 + K_1 (L) + K_2(L)^2 + \dots + K_n(L)^n} \quad (\text{II- 10})$$

la que en forma reducida puede escribirse:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i K_i (L)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} K_i(L)^i} \quad (\text{II - 11})$$

Leden y Fronaeus (8) definieron la función ϕ , la cual es la relación entre las concentraciones analítica de ión metálico y la del mismo ión libre.

$$\phi = \frac{C_M}{(M)} \quad (\text{II - 12})$$

Esta función ϕ debería llamarse estrictamente "grado de formación del complejo". El valor de ϕ puede variar del valor 1 hasta un valor más o menos alto determinado por las constantes de estabilidad y la concentración de ligando. Dado que C_M es la suma de las concentraciones de complejos del tipo ML_i se deduce que:

$$\phi = 1 + K_1 (L) + K_2 (L)^2 + \dots + K_n (L)^n \quad (\text{II - 13})$$

En forma reducida

$$\phi = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} K_i (L)^i \quad (\text{II - 14})$$

La fracción de un complejo particular se define por:

$$\alpha_m = \frac{(ML_m)}{C_M} \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (\text{II - 15})$$

estrictamente hablando α varía desde un valor cercano a cero hasta un valor cercano a uno, a causa del equilibrio:



La relación de α_m con las constantes de estabilidad es:

$$\alpha_m = \frac{K_m (L)^m}{1 + K_1(L) + K_2(L)^2 + \dots + K_n(L)^n} \quad (\text{II} - 17)$$

Simplificando:

$$\alpha_m = \frac{K_m}{(L)^{-m} + K_1(L)^{1-m} + \dots + K_n(L)^{n-m}} \quad (\text{II} - 18)$$

y en forma reducida:

$$\alpha_m = \frac{K_m}{\sum_{i=0}^{i=m} K_i(L)^{i-m}} \quad (\text{II} - 19)$$

Cuando aumenta la concentración de ligando α_m pasa por un máximo. En el punto máximo

$$\alpha_m = \frac{\left(\frac{k_m}{k_{m+1}}\right)^{1/2}}{2 + \left(\frac{k_m}{k_{m+1}}\right)^{1/2}} \quad (\text{II} - 20)$$

$$(L) = 1 / \left(k_m \cdot k_{m+1}\right)^{1/2} \quad (\text{II} - 21)$$

La función de formación, el grado de formación de complejos y la fracción de un complejo dado se hallan relacionados por ecuaciones matemáticas.

Diferenciando la ec. (II-14)

$$\frac{\partial \phi}{\partial (L)} = \sum_{i=1}^{i=n} i K_i (L)^{i-1} \quad (\text{II} - 22)$$

A partir de la (II-22) y de la relación(II-11) se desprende que

$$\bar{n} = \frac{\frac{\partial \phi}{\partial (L)} (L)}{\phi} \quad (\text{II} - 23)$$

Es decir:

$$\bar{n} = \frac{\partial \ln \phi}{\partial \ln (L)} \quad (\text{II} - 24)$$

El valor \bar{n} se puede hallar gráficamente. Si se construye un gráfico de $\ln \phi$ vs $\ln(L)$. La pendiente de la recta tangente en cualquier punto es \bar{n} .

De la ec. (II-24) se desprende:

$$\ln \phi = \int \bar{n} d \ln (L) + B \quad (\text{II} - 25)$$

Si se conoce la función de formación \bar{n} , el grado de formación del complejo puede encontrarse por integración gráfica de la curva $\ln (L)$ vs \bar{n}

De las expresiones de cálculo (II-14) y (II-17) se sigue:

$$\alpha_m = \frac{K_m (L)^m}{\phi} \quad (\text{II} - 26)$$

$$\ln \phi = \ln K_m + m \log (L) - \alpha_m \quad (\text{II} - 27)$$

Diferenciando la ecuación (II-27) e introduciendo la (II-24)

$$\bar{n} = m - \frac{\partial \ln \alpha_m}{\partial \ln (L)} \quad (\text{II} - 28)$$

Para la concentración máxima del complejo ML_m se aplica la siguiente condición

$$\frac{\partial \ln \alpha_m}{\partial \ln (L)} = 0 \quad (\text{II} - 29)$$

entonces $\bar{n}=m$ y de las expresiones (II-27) y (II-25)

$$\ln \alpha_m = \int (m - \bar{n}) d \ln (L) + \ln K_m + B \quad (\text{II} - 30)$$

Si en la determinación de la constante de estabilidad determinamos experimentalmente la concentración de equilibrio del ión central o del ligando o de uno de los complejos, en el primer caso el grado de formación del complejo se calcula fácilmente, en el segundo la función de formación y en el tercero la fracción del complejo dado. Con las relaciones establecidas se puede calcular las constantes de equilibrio. A menudo, es necesario, además, determinar la composición de los complejos formados.

II.2 Clasificación de los métodos experimentales para la determinación de las constantes de estabilidad de los iones complejos

Los métodos experimentales para la determinación de constantes de estabilidad pueden subdividirse en tres grupos (8). El grupo I incluye aquellos métodos que permiten la determinación directa de concentraciones de equilibrio de uno o varios tipos de especies que participan en la reacción. El grupo II incluye métodos basados en el análisis de los cambios de las propiedades físicoquímicas del sistema que ocurren como resultado de la formación de complejos. Estos métodos no pueden ser usados para el cálculo directo de las concentraciones de equilibrio. El tercer grupo incluye metodologías de uso menos frecuente y acerca de las cuales todavía no existen tantos trabajos realizados como en el caso de los dos grupos anteriores. Todos los métodos están clasificados en el cuadro (II-1).

GRUPO I	ESTUDIOS DE EQUILIBRIOS HETEROGENEOS	<ul style="list-style-type: none"> * Medidas de solubilidad. * Distribución de solutos entre solventes no miscibles en presencia de complejantes. * Intercambio iónico.
	METODOS ELECTRICOS	<ul style="list-style-type: none"> * Potenciometría. * Polarografía. * Voltametría de stripping anódico.
	OTROS METODOS DEL GRUPO I	<ul style="list-style-type: none"> * Método cinético. * Método de congelamiento. * Método del indicador colorimétrico. * Método biológico. * Método de trazadores radiactivos.
GRUPO II		<ul style="list-style-type: none"> * Método espectrofotométrico. * Método de la medida de la conductividad eléctrica de soluciones. * Método crioscópico y ebulloscópico. * Método calorimétrico.
GRUPO III	METODOLOGIAS DE APLICACION MENOS DIFUNDIDAS	

- CUADRO II - 1 -

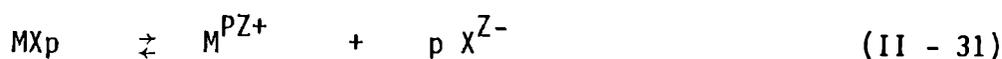
Además, cada método está descrito en la bibliografía básica sobre el particular (5, 7, 8-10, 12 y 13). A continuación se presentará una breve descripción de cada método.

II.3. Descripción sintética de los métodos del grupo I:

II.3.1. Estudios de equilibrios heterogéneos:

II.3.1.a Medidas de solubilidad.

Una sal poco soluble del tipo MX_p en una solución saturada exhibe el siguiente equilibrio:



Cuando en la solución existe un ligando L se forman complejos ($ML, ML_2, ML_3, \dots, ML_n$). Supongamos que el anión X no forma complejo con el metal M y que tampoco se forman complejos del tipo MXL. La solubilidad (S) de la sal en un medio complejo será:

$$S = (M) + (ML) + (ML_2) + \dots + (ML_n) \quad (II - 32)$$

Las unidades de S son moles/litro. La concentración de metal en equilibrio se deriva de la expresión del Kps:

$$(M) = \frac{K_{ps}}{(X)^p} \quad (II - 33)$$

El grado de formación de complejos es:

$$\phi = \frac{C_M^0}{(M)} = \frac{S(X)^p}{K_{ps}} \quad (II - 34)$$

Si el ligando no es el anión de la sal soluble

$$(X) = p S \quad (II - 35)$$

$$\phi = \frac{S(pS)^p}{K_{ps}} = \frac{S^{p+1} p^p}{K_{ps}} \quad (II - 36)$$

Según la ecuación (II-13)

$$\phi = 1 + K_1 (L) + K_2 (L)^2 + \dots + K_n (L)^n$$

Definiendo la función ψ

$$\psi_1 = \frac{\phi - 1}{(L)} = K_1 + K_2 (L) + K_3 (L)^2 + \dots \quad (II - 37)$$

Si $(L) = 0$ $\psi_1 = K_1$ de esta manera graficando $\psi_1 = f(L)$ y extrapolando la función a cero se obtiene el valor de K_1 .

Luego definimos

$$\psi_2 = \frac{\psi_1 - K_1}{(L)} \quad (\text{II} - 38)$$

Cuando $(L) = 0$ $\psi_2 = K_2$ de manera similar al caso anterior se obtiene K_2 ; y así sucesivamente, conociendo el grado de complejamiento no hay problema en determinar las constantes de estabilidad. El cálculo del grado de formación de complejos exige un conocimiento de los valores de solubilidad, el producto de solubilidad y la concentración de equilibrio de ligando. La determinación de la concentración de ligando libre es en general difícil. Si la solubilidad de la sal es mucho menor que la concentración de ligando correspondiente, uno puede suponer con bastante exactitud que la concentración de ligando en equilibrio coincide con la concentración analítica. Cuando la diferencia entre los dos valores es pequeña se usa el método de las aproximaciones sucesivas. Según éste método para determinar la concentración de ligando se supone la existencia de un solo complejo y se calcula la concentración de ligando por una ecuación del tipo:

$$(L) = C_L^0 - \alpha S \quad (\text{II} - 39)$$

(L) concentración de ligando de equilibrio

C_L^0 concentración total de ligando en solución

S solubilidad de la sal

α coeficiente

El coeficiente α se relaciona con el número de coordinación de los complejos formados y los coeficientes estequiométricos de la sal poco soluble. El valor de α aumenta cuando aumenta la concentración de ligando. Sin embargo como primera aproximación se supone α constante y se le da un valor numérico que depende de las condiciones reales y se calculan las concentraciones de equilibrio. Si la sustancia es del tipo MX y se la disuelve en una solución de ligando L y forma complejos ML_2 , ML_3 , etc.; entonces $\alpha \geq 2$. Si la fórmula de la sal soluble es del tipo $M_2 X$ cuando se disuelve forma complejos ML , ML_2 , etc.; en este caso $\alpha \geq 2$. En general si el anión de la sal no participa en la formación del complejo, $\alpha \geq 1$ independiente del tipo de sal. Por ejemplo, supongamos que los complejos ML_2 , ML_3 , ML_4 se forman cuando la sal MX se disuelve en una solución de ligando L de concentración C_L . La concentración de complejo ML es usualmente tan baja que no hay necesidad de considerarlo. La concentración de equilibrio de ligando es:

$$(L) = C_L^0 - (L)_{\text{COMPLEJADO}} \quad (\text{II} - 40)$$

$$(L)_{\text{COMPLEJADO}} = 2 (ML_2) + 3 (ML_3) + \dots \quad (\text{II} - 41)$$

Si la solubilidad S viene dada por:

$$S = (ML_2) + (ML_3) + (ML_4) + \dots \quad (\text{II} - 42)$$

Entonces la ec. (II-41) se reduce a:

$$(L)_{\text{COMP.}} = 2 S + (ML_3) + 2 (ML_4) \quad (\text{II} - 43)$$

y la ecuación (II-40) se escribe

$$(L) = C_L - 2 S - (ML_3) - 2 (ML_4) \quad (\text{II} - 44)$$

Despreciando los términos (ML_3) y (ML_4) frente a S

$$(L) = C_L - 2 S \quad (\text{II} - 45)$$

Si se considera que:

$$C_L^0 = C_L + S \quad (\text{II} - 46)$$

donde C_L es la concentración de ligando original

$$(L) = C_L - S \quad (\text{II} - 47)$$

Usando los valores obtenidos para las concentraciones de equilibrio se calculan las constantes de estabilidad y a partir de esto se calculan nuevas concentraciones de equilibrio, usando la expresión (II-44). A partir de esto se calculan nuevas constantes de estabilidad y nuevas concentraciones de equilibrio. Esta operación se repite hasta que se obtengan valores convergentes.

En el estudio de la solubilidad de una sal poco soluble en presencia de un exceso, de un anión que actúe como ligando, aparece un mínimo en la curva de solubilidad, este decrecimiento en relación a la solubilidad en agua pura se debe al efecto del ión común. Luego, la solubilidad aumenta al aumentar la concentración de ligando. Esto se lo vincula (descontando el efecto salino) con la formación de complejos. Si se conoce exactamente la posición del mínimo se puede calcular la constante de inestabilidad (K_i) a partir de la expresión:

$$K_i = \left(\frac{q}{m} n - 1 \right) C_L^n \quad (\text{II} - 48)$$

m, q son los coeficientes estequiométricos de la sal $A_m B_q$

n es el número de coordinación del complejo formado en el mínimo

C_L^n es la concentración de ligando en el mínimo

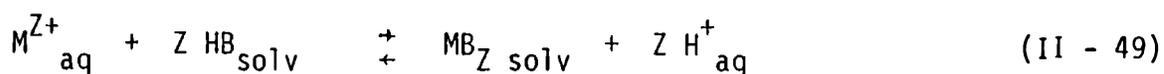
La ecuación (II-48) se obtiene diferenciando una ecuación del tipo de la (II-42)

y haciendo $\frac{\partial S}{\partial C_L} = 0$

II.3.1.b. Método de distribución

Se estudia la distribución de una sustancia entre dos solventes inmiscibles en presencia de agentes complejantes y en ausencia de ellos.

En la práctica este método se limita al estudio de la distribución de una sal metálica, entre dos fases, una acuosa y otra no acuosa. Se estudia la distribución a pH constante y con un exceso suficiente de reactivo HB, formando un complejo con el metal.



Los subíndices aq, y solv. denotan especies en solución acuosa y solvente orgánico, respectivamente. La constante de equilibrio de este proceso es:

$$K = \frac{(MB_Z)_{solv} (H^+)_{aq}^Z}{(M^{Z+})_{aq} (HB)_{solv}^Z} \quad (II - 50)$$

Teniendo en cuenta que el pH se mantiene constante y hay exceso de reactivo suficiente:

$$\frac{(MB_Z)_{solv}}{(M^{Z+})_{aq}} = R_0 \quad (II - 51)$$

donde R_0 es el coeficiente de distribución convencional. Si se introduce el ligando L en la fase acuosa:

$$\frac{(MB_Z)_{solv}}{C_M aq} = R \quad (II - 52)$$

C_M concentración de metal en fase acuosa (total).

Teniendo en cuenta las ecuaciones (II-51), (II-52) y (II-12)

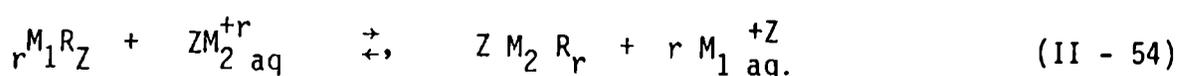
$$\phi = \frac{Rc}{R} \quad (II - 53)$$

II.3.1.c. Método del intercambio iónico

Esta metodología ha sido ya bastante estudiada (13-15) y las resinas de intercambio han alcanzado amplia difusión.

La posibilidad de aplicación del intercambio iónico para detectar la formación de iones complejos y sus estabilidades surge del cambio de carga de las especies durante la formación de complejos en etapas sucesivas. Dado que las especies complejas pueden existir en la solución y en la fase resina, las relaciones en muchos de los casos pueden ser demasiado complicadas para lograr un análisis correcto de los resultados. Además, hay efectos de adsorción que se superponen con el intercambio iónico real.

Si una resina de intercambio iónico, por ejemplo, de tipo catiónico, que contenga el catión M_1^{z+} se coloca en una solución con iones M_2^{r+} hay un intercambio de iones entre la resina y la solución hasta que se alcanza el equilibrio.



La constante de equilibrio para el intercambio tiene la forma:

$$K = \frac{(M_1^{z+} \text{ aq})^r (M_2^{r+} (R))^z}{(M_2^{r+} \text{ aq})^z (M_1^{z+} (R))^r} \quad (\text{II} - 55)$$

El subíndice aq, denota los iones presentes en la solución acuosa y (R) los iones presentes en la resina. Si se introduce en la solución un ligando L que interactúa con uno de los iones formando un complejo que no sea intercambiado por la resina, entonces el equilibrio se desplaza. Las concentraciones de equilibrio de las especies reactivas pueden ser calculadas determinando las concentraciones analíticas de los iones en solución y usando la constante de equilibrio, calculada previamente.

Si la resina es del tipo aniónico se procede en forma similar.

Según el tipo de iones que absorba la resina: cationes o aniones, se puede calcular el grado de formación de complejos o la función de formación de los mismos. El caso más frecuente en la práctica es el estudio de la formación de complejos de iones centrales doble y triplemente cargados con aniones neutros o monovalentes.

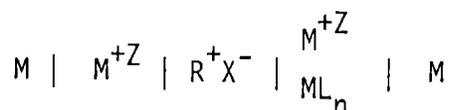
II.3.2 Métodos electrométricos

II.3.2.a Método potenciométrico

Es un método muy utilizado del cual se conocen muchas variantes. Los tipos de electrodos utilizados son también diversos (metálicos, de amalgamas, de se

gundo especie de óxido-reducción, de vidrio, de membrana sensible, etc.).

La variante más antigua del método consiste en medir la f.e.m. de una pila de concentración del tipo:



Una de las hemiceldas contiene una solución de una sal de metal y la otra la misma solución con un ligando agregado. La expresión de la fuerza electromotriz es:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{(M)} \quad (\text{II - 56})$$

C_M concentración analítica del metal que es la misma en las dos hemiceldas y (M) concentración de equilibrio del ión metálico libre en la hemicelda que contiene el ligando

Teniendo en cuenta la ecuación (II-12) la (II-56) puede escribirse:

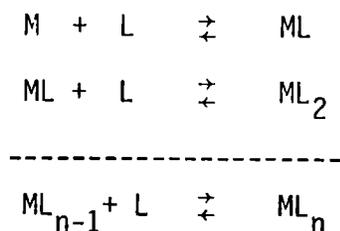
$$\ln \phi = \frac{nF}{RT} E \quad (\text{II - 57})$$

De manera que el grado de formación de complejos es directamente proporcional a la f.e.m. de la celda.

Otra práctica común consiste en la medida potenciométrica de pH y consecuentemente la concentración de equilibrio del ligando siempre y cuando éste tenga propiedades ácido-base. En este caso se realiza una titulación potenciométrica. La sustancia titulada es, por ejemplo, una solución de una sal de un ión metálico que forme complejos en medio ácido; se titula con una solución de reactivo ligante desde bureta, lo cual produce una variación del pH. Previamente es necesario determinar la constante de disociación ácido-base del ligante en iguales condiciones de temperatura y fuerza iónica. Se determinan las concentraciones de metal y ligando (concentraciones analíticas) a partir de las condiciones experimentales y el pH se mide potenciométricamente. Los cálculos pueden ser un tanto engorrosos, pero las soluciones son inequívocas.

Este método resulta útil en la formación de quelatos metálicos, puesto que todos los agentes formadores de quelatos son ácidos y bases, y la formación de éstos implica desplazamiento de protones.

El método general para determinar constantes de estabilidad ha sido elaborado por Bjerrum. Se considera el equilibrio general entre un ión metálico M y n partículas de ligando L



Las constantes sucesivas de estabilidad son:

$$k_1 = \frac{(ML)}{(M)(L)} \qquad k_2 = \frac{(ML_2)}{(ML)(L)}$$

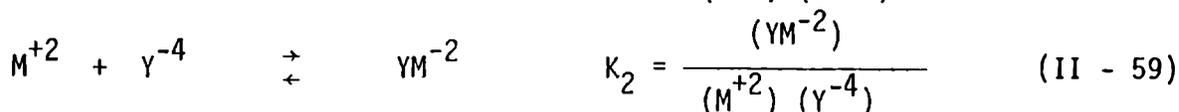
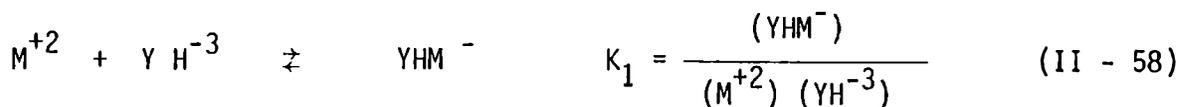
$$k_n = \frac{(ML_n)}{(ML_{n-1})(L)}$$

Se define la función de formación según la ec. (II-9):

$$\bar{n} = \frac{C_L - (L)}{C_M}$$

Calcular las constantes de formación equivale, pues a resolver un sistema de n ecuaciones simultáneas.

En el estudio de los quelatos metálicos del EDTA, y con el objeto de explicar satisfactoriamente las curvas de valoración, Schwarzenbach (16) creyó necesario suponer la formación de dos complejos entre el EDTA y el metal divalente según las ecuaciones:



Según la ecuación (II-59) no se llega a valores constantes de K, por lo que es necesario suponer que el quelato YM^{-2} es una base que hidroliza en disolución acuosa dando lugar al complejo ácido YHM^{-} ; (YH_4) y (YH_3^{-}) pueden despreciarse para valores de a (n° de equivalentes de base añadidos por mol de EDTA) comprendidos entre 2 y 4.

$$C_L = (YH^{-2}) + (YH^{-3}) + (Y^{-4}) + (YHM^{-}) + (YM^{-2}) \qquad (II - 60)$$

C_L molaridad total de las especies de agente secuestrante

A fin de que se satisfaga la neutralidad eléctrica

$$(a-2) C_L + (H^{+}) = (OH^{-}) + (YH^{-3}) + 2(Y^{-4}) + (YHM^{-}) + 2(YM^{-2}) \qquad (II - 61)$$

a es el número de equivalentes de base añadidos por mol de EDTA

a-2 representa la concentración molar del ión metálico alcalino añadido en exceso respecto de a=2.

En las cuatro ecuaciones anteriores hay siete incógnitas: K_1 , K_2 , (YH_2^{-2}) ; (YH^{-3}) , (Y^{-4}) , (YHM^{-}) , (YM^{-2})

Supuesta constante la concentración de ión metálico, lo cual puede suponerse sin gran error cuando esta concentración se mantenga 10 ó 15 veces más alta que la concentración de agente secuestrante y combinando de manera adecuada las ecuaciones anteriores se pueden eliminar todas las incógnitas excepto la segunda y la quinta

$$K_2 (M^{+2}) (Y^{-4}) = \left\{ \frac{(H^+)^2}{K_{a3}K_{a4}} - 1 \right\} (Y^{-4}) + (a - 3) C_L + (H^+) + (OH^-) \quad (II - 62)$$

K_{a3} y K_{a4} son las constantes de disociación ácida del EDTA. Las incógnitas K_2 e (Y^{-4}) pueden determinarse por planteo de dos o más ecuaciones simultáneas a partir de dos o más puntos experimentales de la curva de titulación. Mientras que K_2 es una constante para un ión metálico dado, (Y^{-4}) varía con el valor de a. Una vez determinado K_2 y (Y^{-4}) correspondientes a varios valores de a, es sencillo calcular K_1 sobre la base de las ecuaciones anteriores.

Como la (M^{+2}) no permanece exactamente constante, para lograr un valor más exacto de las constantes de equilibrio se puede corregir el valor de (M^{+2}) por medio de la relación:

$$(M^{+2}) = C_M - (YHM^{-}) - (YM^{-2}) \quad (II - 62)$$

En las medidas potenciométricas se están utilizando con éxito los electrodos de membrana para determinación de las constantes de equilibrio. Estos electrodos, desarrollados más recientemente, han sido ampliamente estudiados (17). La ecuación que describe la respuesta de potencial es del tipo:

$$E = \xi_0 + b \log. a \quad (II - 63)$$

donde E es la diferencia de potencial a través de la membrana, ξ_0 es la constante del electrodo, b la pendiente del electrodo y a es la actividad del ión en solución al cual la membrana es sensible. Los valores E_0 b deben determinarse experimentalmente de las curvas de calibración del electrodo. Como se puede apreciar a partir de la ecuación (II-63), midiendo el potencial del electrodo de membrana es posible conocer la actividad de los iones libres. A partir de este valor y de las concen-

traciones analíticas del ión metálico y del ligando, es posible calcular las constantes de equilibrio de complejos en solución (18 y 19).

El electrodo de membrana se puede usar tanto en solventes acuosos como en solventes no acuosos (20). Normalmente trabajan en el intervalo de pM entre 2 y 5 en soluciones acuosas (21), habiéndose utilizado en algunos casos hasta pM = 19 (22 y 23).

Cuando en la solución existen complejos formados en etapas sucesivas, cuyas constantes difieren poco entre sí, la resolución del problema de equilibrio es difícil. Otras de las dificultades de los electrodos de membrana es que a veces suelen ser atacados por las soluciones del ligante (24 y 25).

II.3.2.b Método polarográfico

En el método polarográfico la concentración de equilibrio del ión metálico se determina por el corrimiento del potencial de medida onda cuando se va variando la concentración de ligando en la solución investigada. La limitación del método polarográfico estriba en el hecho de que el catión central debe ser reducible sobre un cátodo de mercurio; el complejo a su vez debe ser formado y descompuesto instantáneamente, es decir ser un complejo reversible.

La ecuación para el desplazamiento del potencial de media onda es:

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_0 = \frac{0.059}{n} \log K_i - \frac{0.059}{n} \log \frac{f_M k_k}{f_k k_M} - \frac{0.059}{n} n \log C_L f_L \quad (\text{II} - 64)$$

(E 1/2)_c potencial de media onda para el complejo

(E 1/2)₀ potencial de media onda para el ión simple

K_i constante de inestabilidad

k_k, k_M coeficiente de proporcionalidad entre concentración y corriente para el complejo y el ión simple

f_k; f_M; f_L factores de actividad

n número de coordinación del complejo formado

La ecuación (II-64) admite una simplificación: k_k = k_M; f_M = f_k

con la cual:

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_0 = \frac{0.059}{n} \log k_i - \frac{0.059}{n} n \log \frac{C_L f_L}{f_k} \quad (\text{II} - 65)$$

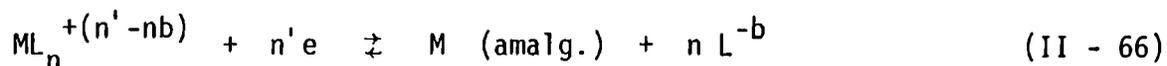
A veces f_L se toma igual a la unidad.

La ecuación puede usarse para determinar el número de coordinación del com-

plejo y su constante. Esta ecuación se deriva suponiendo que se forma un solo complejo con el número de coordinación n en la solución. En realidad, en solución pueden llegar a formarse complejos con diferentes números de coordinación y esto hace que el gráfico $\Delta E_{1/2}$ vs. $\log. C_L$ sea una curva que se padea hacia el eje de las abscisas. Las constantes de las etapas intermedias de formación de complejos con muy difíciles de determinar, si estas constantes difieren significativamente unas de otras, es posible separar secciones rectas del gráfico $\Delta E_{1/2}$ vs. $\log. C_L$ y aplicar la ec. (II-65) a cada sección.

Para la determinación de constantes de formación sucesivas de iones complejos por polarografía, se han propuesto varios caminos (26-29). El procedimiento más difundido es el de De Ford y Hume (26). Estos autores describen un método matemático de análisis del corrimiento del potencial de media onda con la concentración de ligando; esto hace posible la identificación de los iones complejos sucesivos y la evaluación de sus constantes de equilibrio.

La reducción sobre un electrodo de mercurio de un ión complejo cuyo metal es soluble en mercurio se puede escribir:



L^{-b} es el ligando. Por conveniencia, la reacción (II-66) puede ser considerada como suma de reacciones parciales



Donde $M^{+n'}$ es el ión metálico simple. Si las reacciones del electrodo son reversibles, el potencial del electrodo gotero queda dado por:

$$E_{d.e} = E_a^0 - \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_a^0 f_a}{C_M^0 f_M} \quad (\text{II - 69})$$

en que C_a^0 la concentración de amalgama sobre la superficie del electrodo, C_M^0 es la concentración del ión metálico simple sobre la superficie del electrodo y los f son los factores de actividad correspondientes. Dado que las amalgamas formadas sobre la superficie del electrodo son muy diluídas, $f_a = 1$.

Si la formación de cada complejo es rápida y reversible, para cada complejo individual se puede escribir:

$$C_{ML_n} f_{ML_n} = K_n C_M f_M (C_L)^n (f_L)^n \quad (\text{II - 70})$$

donde

k_n es la constante de formación del complejo

C_{ML_n} es la concentración de complejo en el seno de la solución

C_M es la concentración de ión metálico simple en el seno de la solución

C_L es la concentración de ligando

f factores de actividad de las especies a que corresponden los subíndices

También se puede escribir

$$C_{ML_n}^o f_{ML_n} = K_n C_M^o f_M (C_L)^n (f_L)^n \quad (II - 71)$$

donde el superíndice "o" denota la concentración en la superficie del electrodo.

Se supone que el ligando está presente en un gran exceso, de tal manera que la concentración de esta sustancia en la superficie del electrodo es virtualmente igual a la concentración en el seno de la solución. Adicionando ecuaciones del tipo (II-71) para los complejos individuales y reordenando se tiene:

$$C_M^o f_M = \frac{\sum_n C_{ML_n}^o}{\frac{\sum_n K_n (C_L)^n (f_L)^n}{f_{ML_n}}} \quad (II - 72)$$

Sustituyendo en la ec. (II-69) el potencial del electrodo resulta entonces

$$E_d = E_a^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M^o \sum_n \frac{k_n (C_L)^n (f_L)^n}{f_{ML_n}}}{\sum_n C_{ML_n}^o} \quad (II - 73)$$

Cuando hay presente un exceso de electrolito soporte para eliminar la corriente de migración, la corriente en cualquier punto está dada por:

$$i = \sum_n i_n = k \sum_n I_n (C_{ML_n} - C_{ML_n}^o) \quad (II - 74)$$

donde k es la constante capilar $m^{2/3} t^{1/6}$, I_n es la constante de la corriente de difusión, $607 n D^{1/2}$ del complejo formado ML_n .

De las ecuaciones (II-70), (II-74) se sigue que:

$$i = k I C \sum_n (C_{ML_n} - C_{ML_n}^o) \quad (II - 75)$$

I_C es la corriente de difusión aparente (medible), la cual se relaciona con los valores individuales I_n por:

$$I_C = \frac{\sum_n \frac{I_n k_n (C_L)^n (f_L)^n}{f_{ML_n}}}{\sum_n \frac{k_n (C_L)^n (f_L)^n}{f_{ML_n}}} \quad (\text{II} - 76)$$

La corriente de difusión está dada por:

$$i_d = k I_C \sum_n C_{ML_n} \quad (\text{II} - 77)$$

También se sabe que la concentración de la amalgama en la superficie del electrodo se relaciona con la corriente por:

$$i = k I_M C^{\circ a} \quad (\text{II} - 78)$$

Donde I_M es la constante de corriente de difusión de los átomos metálicos en el mercurio.

Combinando las ecuaciones (II-69), (II-75), (II-77) y (II-78) se ve que el potencial de media onda para el ión reducible en presencia de sustancia formadora de complejo viene dada por

$$(E_{1/2})_C = E^{\circ a} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_C}{I_M} \sum_n \frac{K_n (C_L)^n f_L^n}{f_{ML_n}} \quad (\text{II} - 79)$$

El potencial de media onda para el ión metálico simple es

$$(E_{1/2})_S = E^{\circ a} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_S}{f_S I_M} \quad (\text{II} - 80)$$

El potencial de media onda para el ión metálico simple cuando su coeficiente de actividad es uno, está dado por

$$(E^{\circ}_{1/2})_S = (E_{1/2})_S - \frac{RT}{nF} \ln f_S = E^{\circ a} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_S}{I_M} \quad (\text{II} - 81)$$

Combinando las ecuaciones (II-79) y (II-81)

$$\begin{aligned} F_0(L) &= \sum_n \frac{K_n C_L^n f_L^n}{f_{ML_n}} = \\ &= \text{antilog} \left[0,435 \frac{nF}{RT} \left[(E^{\circ}_{1/2})_S - (E_{1/2})_C \right] + \log \frac{I_S}{I_C} \right] \quad (\text{II} - 82) \end{aligned}$$

El símbolo $F_0(L)$ se introduce por conveniencia para representar (lo que está entre paréntesis a la derecha de la ecuación) la sumatoria en el sustraendo del 2º miembro de la ec. (II-79).

De igual modo la función $F_1(L)$ queda definida por:

$$F_1(L) = [F_0(L) - K_0/f_S] / C_L f_L \quad (II - 83)$$

Donde K_0 es la constante de formación del complejo cero, la cual es, por supuesto, unitaria. Si $F_1(L)$ se grafica en función de $C_L f_L$ y se extrapola a $C_L = 0$, el valor de la ordenada al origen es K_1/f_{ML} . El valor K_2/f_{ML2} está dado por la intercepción de la función $F_2(L)$ con el eje de ordenadas. $F_2(L)$ se define por la relación

$$F_2(L) = [F_1(L) - K_1/f_{ML}] / C_L f_L \quad (II - 84)$$

Se la grafica en función de $C_L f_L$ y se la extrapola para $C_L = 0$. Las constantes de formación de complejos de orden más alto se obtienen de manera similar. De la ecuación (II-82) se ve que la primera derivada de $F_0(L)$ respecto de $C_L f_L$ es igual a $F_1(L)$ cuando C_L es igual a cero. Si $F_0(L)$ se grafica en función de $C_L f_L$, la pendiente de esta curva para $C_L = 0$ será igual al valor de $F_1(L)$ a $C_L = 0$. Similarmente, la curva $F_1(L)$, como función de $C_L f_L$, da el valor $F_2(L)$ a $C_L = 0$, y así para los complejos de orden superior. Las medidas de las pendientes límites de las curvas previas $F(L)$ sirven como control de los valores obtenidos por extrapolación.

La forma de las curvas $F(L)$ vs $C_L f_L$ también brindan información acerca del número de complejos que existen en solución.

II.3.2.c Determinación de constantes de equilibrio por voltametría de stripping anódico

Este método ha sido propuesto por Shuman y col. (30 y 31).

En soluciones acuosas, la formación de un complejo puede representarse por la ecuación



La constante de equilibrio se define por la relación:

$$K = \frac{(ML)}{(M)(L)}$$

k_f y k_d son las constantes de velocidad. Si K es grande o, lo que es lo mismo, k_d es pequeña, generalmente se puede encontrar un potencial donde M^{+n} , y no ML , sea reducido y forme una amalgama durante una pre-electrólisis, de acuerdo a la reac-

ción:



La corriente de stripping anódico será proporcional a la concentración de metal no complejoado en equilibrio

$$i_a = k (M)$$

k es constante empírica cuyo valor depende de las características del electrodo de mercurio, de la geometría de la celda, de las condiciones de trabajo, de los coeficientes de difusión del metal en la solución y en el mercurio, etc.

Por balance

$$(ML) = C_M - i_a/k$$

$$(L) = C_L - C_M + i_a/k$$

Donde los símbolos tienen sus significados usuales. Entonces, K

$$K = \frac{(C_M - i_a/k)}{(i_a/k) (C_L - C_M + i_a/k)} \quad (II - 87)$$

Los autores emplearon este procedimiento para complejos del tipo 1:1. Además, deben realizarse correcciones por la disociación del complejo durante la preelectrólisis.

II.3.3 Otros métodos del grupo I

II.3.3.a Método cinético

Si una de las sustancias que intervienen en el equilibrio de formación de complejos.



puede reaccionar a una velocidad medible con una tercera sustancia, entonces esta reacción puede ser usada para medir la constante de estabilidad del complejo.

Si el ligando L reacciona con una sustancia B a una velocidad medible, la velocidad de la reacción que ocurre, por ejemplo, siguiendo una ley bimolecular



está determinada por la ecuación

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k (L) (B)$$

Midiendo la velocidad de reacción a concentraciones conocidas de sustancia B y de terminando previamente la constante de velocidad se puede calcular la concentración

de equilibrio de L.

Cuando se usa este método se puede calcular el grado de formación del complejo o la función de formación, directamente de los datos experimentales. Si la concentración de ión metálico se determina experimentalmente, es mejor calcular el grado de formación del complejo; si se conoce la concentración de equilibrio del ligando es más conveniente calcular la función de formación.

El uso de este método es limitado por la falta de estudios suficientes sobre la cinética de las reacciones químicas.

II.3.3.b Método de "congelamiento"

Este método se usa mucho para el estudio de equilibrios en fase gaseosa. También se utiliza para determinar constantes de estabilidad de complejos que se forman y se descomponen lentamente. La sustancia a determinar es aislada rápida y cuantitativamente de la esfera de reacción, precipitándola o haciendo que se combine para formar un compuesto poco disociado. La concentración de la sustancia de terminada en esta forma es el valor de equilibrio, dado que dicho equilibrio se perturba lentamente.

Muchos complejos que se forman y se descomponen lentamente tienen una estabi lidad excepcionalmente alta. La concentración de los productos de descomposición puede hallarse por el método de los trazadores radiactivos.

II.3.3.c Método del indicador colorimétrico

Las concentraciones de equilibrio de sustancias reactivas pueden determinarse a partir de las medidas de la densidad óptica de una solución la cual contiene un compuesto coloreado en equilibrio con uno de los productos de disociación del com plejo de diferente color o incoloro. Por ejemplo, las concentraciones de protones en equilibrio pueden determinarse estudiando el comportamiento de indicadores co loreados en la solución ensayada. La concentración de equilibrio de los iones férrico puede ser encontrada a partir de la medida de la densidad óptica de una solución que contenga iones tiocianato. A partir de estas determinaciones se podrá calcular la función de formación o el grado de complejación, según corresponda.

II.3.3.d Método biológico

Para determinar la constante de estabilidad del complejo cálcico del citral, Hastings (33) hizo usode efecto que tienen los iones calcio en la contracción de un ventrículo aislado de rana. Sólo los iones calcio no ligados al complejo mostraban

acción biológica; de esta manera sería posible determinar la concentración de iones calcio en equilibrio. Para eliminar todo tipo de incertidumbre, se compara el efecto producido por la solución examinada y un standard; la concentración de la solución standard se eligió de tal manera que la amplitud de la contracción fuera la misma en ambos casos.

El método es de aplicación limitada; sin embargo, es de valor cuando son inaplicables los métodos tradicionales, por ejemplo en sistemas biológicos donde existe una cantidad considerable de agentes reguladores de origen natural.

II.3.3.e Método de los trazadores radiactivos.

Aunque este método ha sido usado en muchos campos de la química, no se ha difundido tanto en la determinación de constantes de equilibrio.

Cook y Long (34) y Jones y Long (35) han trabajado con este método.

La determinación de las constantes de estabilidad de complejos muy estables se ve dificultada cuando el complejo no es coloreado o cuando el ión metálico no forma un electrodo reversible. En algunos de estos casos este método resulta un buen sustituto.

Considérese el complejo ML_n formado a partir de un ión metálico y la base conjugada de un ácido débil. En soluciones ácidas, este complejo se disociará parcialmente al ser reemplazado L por iones hidrógeno. Si se conocen las constantes de ionización de los ácidos débiles formados a partir de L, la constante disociación del complejo puede ser calculada a partir de la concentración de los iones metálicos presentes en la solución equilibrada de ML_n de acidez conocida; la concentración del ión metálico libre puede ser determinada por el uso de indicadores radiactivos.

Se supone que el complejo no disociado sufrirá un intercambio radiactivo con iones metálicos agregados, en forma lenta. Si se agregan iones metálicos a una solución ML_n que se preparó con iones metálicos isotópicamente marcados de actividad conocida, y subsecuentemente se remueven de la solución porciones de iones metálicos se encuentra que éstas son radiactivas debido a la mezcla de ión metálico activo con ión metálico inactivo, proveniente el primero del intercambio con el complejo. La medida del decrecimiento de la radiactividad específica permite el cálculo de la concentración de los iones metálicos en equilibrio. Esta claro que si se llega a formar más de una especie compleja, el procedimiento se complica.

La constante de disociación del complejo del ión ferroso con la o-fenantrolina, $FePh_3^{++}$, ha sido determinada por este método. El valor encontrado es

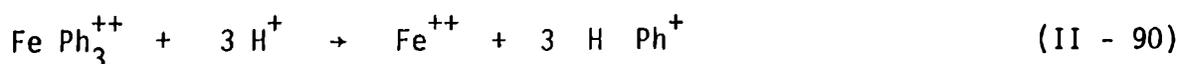
$K = 5 \times 10^{-22}$. Las especies intermedias FePh^{++} y FePh_2^{++} , están presentes en pequeñas cantidades, excepto para un gran exceso de ión ferroso. La constante de ionización del ácido HPh^+ es $1,1 \times 10^{-5}$. El intercambio de ferroso agregado con el complejo es lento.

El procedimiento experimental consistió en preparar una solución de ferroína radiactiva mezclando o-fenantrolina monohidratada con sulfato férrico conteniendo los iones del Fe^{55} y del Fe^{59} . El ión férrico se reduce y se obtiene así la solución del complejo, que se deja que alcance el equilibrio de disociación, cuidando de tener varias de esas porciones de solución, todas en medio ácido y de pH conocido. Luego de esto, se remueve la ferroína precipitándola con el ión CdI_4^- en exceso. El filtrado contiene los iones ferrosos libres. En cada porción se ajusta el volumen y se mide la radiactividad. Como término de comparación una de las soluciones iniciales de ferroína se diluye y se mide su radiactividad de la misma manera.

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{\text{velocidad de conteo para la solución de hierro separada}}{\text{velocidad de conteo para la solución standard de ferroína}}$$

Esta identificación de la relación de velocidad de conteo con α es válida pues la misma cantidad de ferroína radiactiva estaba presente en la solución standard así como estaba presente en todas las soluciones originales y porque la relación de moles de ferroso agregado a los moles de ferroso activo provenientes de la disociación estaba siempre en un exceso del 1%. La reacción en solución ácida es:



$[\text{Fe Ph}_3^{++}]_0$ concentración de ferroína en la solución original.

$$(\text{Fe}^{++}) = \alpha (\text{Fe Ph}_3^{++})_0$$

$$(\text{Fe Ph}_3^{++}) = (1 - \alpha) (\text{Fe Ph}_3^{++})_0$$

$$K_A = 1.1 \times 10^{-5} = \frac{(\text{H}^+) f_{\text{H}^+} (\text{Ph}) f_{\text{Ph}}}{(\text{H Ph}^+) f_{\text{HPh}^+}} \quad (\text{II} - 91)$$

$$\begin{aligned}
 3 (\text{Fe}^{++}) &= (\text{Ph}) + (\text{H Ph}^+) \\
 &= (\text{Ph}) \left\{ 1 + \frac{(\text{H}^+) f_{\text{H}^+} f_{\text{Ph}}}{f_{\text{HPh}^+} \cdot 1.1 \times 10^{-5}} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{II - 92}$$

$$(\text{Ph}) = \frac{3 \alpha (\text{Fe Ph}_3^{++})}{F}
 \tag{II - 93}$$

en que:

$$F = 1 + \frac{(\text{H}^+) f_{\text{H}^+} f_{\text{Ph}}}{f_{\text{HPh}^+} \cdot 1.1 \times 10^{-5}}
 \tag{II - 94}$$

$$K = \frac{(\text{Fe}^{++}) (\text{Ph})^3 f_{\text{Fe}^{++}} f_{\text{Ph}}^3}{(\text{Fe Ph}_3^{++}) f_{\text{Fe Ph}_3^{++}}} \quad k = \frac{(\text{Fe}^{++}) (\text{Ph})^3}{(\text{Fe Ph}_3^{++})}
 \tag{II - 95}$$

$$\text{Si } f_{\text{Ph}} = 1 \quad \text{y} \quad f_{\text{Fe}^{++}} = f_{\text{Fe Ph}_3^{++}}$$

$$K = \frac{27 \alpha^4 (\text{Fe Ph}_3^{++})_0^3}{(1 - \alpha) F^3}
 \tag{II - 95}$$

II.4. Descripción sintética de los métodos del grupo II

Muchas propiedades de las soluciones de complejos difieren esencialmente de la suma de las propiedades de las soluciones reactivas de partida. En los métodos de este grupo se aprovecha la desviación de la aditividad, desviación que está relacionada con la formación de complejos.

II.4.1. Método espectrofotométrico

Aquí, a diferencia de los métodos potenciométricos, debe conocerse o atribuirse una fórmula al quelato que se investiga.

El método más sencillo es el de las variaciones continuas de Job, ampliado por Vosburgh y Cooper (16) y mejorado por Likussar y Boltz (36). Considera la formación de un complejo según la ecuación (II - 1)



cuya constante de formación se vió, ésta dado por una expresión del tipo:
ec. (II-2)

$$k = \frac{(ML_n)}{(M) (L)^n}$$

Se impone la limitación de que:

$$(L) + (M) = C \quad \text{siendo } C \text{ una constante}$$

Hay un momento en que la concentración de complejo es máxima y ello es cuando $(L)/(M) = n$; en ese punto, además, se cumple que $d(ML_n)/d(M) = 0$.

La concentración de complejo es máxima cuando la concentración de ligando y la concentración de metal se encuentran en la misma relación que en el complejo. Cuando el complejo es la única sustancia coloreada en la solución, la densidad óptica de ésta es proporcional a la concentración del primero. Graficando densidad óptica versus concentración de ligando, se obtiene una curva con un máximo a la estequiometría correspondiente a la fórmula del quelato. Si hay sustancias en la solución que absorben a la misma longitud de onda del quelato, es preciso descontar esta absorción. Se supone que el complejo cumple la ley de Beer

$$(ML_n) = k D \quad \begin{array}{l} k = \text{constante} \\ D = \text{densidad óptica} \end{array} \quad (\text{II} - 96)$$

Se toman dos soluciones 1 y 2, de manera que las densidades ópticas sean iguales por diferentes concentraciones de metal y ligando

$$\begin{array}{l} \text{a - } (ML_n)_1 = k D_1 \quad ; \quad (ML_n)_1 = (ML_n)_2 \\ \text{b - } (ML_n)_2 = k D_2 \quad \text{si } D_1 = D_2 \end{array} \quad (\text{II} - 97)$$

De esta manera puede determinarse K y escribir:

$$K = \frac{(ML_n)}{[C_{M_1} - (ML_n)][C_{L_1} - (ML_n)]} = \frac{(ML_n)}{[C_{M_2} - (ML_n)][C_{L_2} - (ML_n)]} \quad (\text{II} - 98)$$

C_{M_1} y C_{M_2} concentraciones analíticas del metal en las disoluciones 1 y 2.

C_{L_1} y C_{L_2} concentraciones analíticas del ligando en las soluciones 1 y 2.

El método de las disoluciones correspondientes ideado por Bjerrum se puede aplicar a sistemas en el cual se formen complejos del tipo ML_n , que se originen en reacciones reversibles sucesivas, con la sola condición de que sea diferente el espectro de las especies intermedias M , ML , ML_2 , ..., ML_n .

Se dice que dos soluciones de concentraciones totales diferentes son correspondientes si $\bar{n}_1 = \bar{n}_2$ y por tanto $(L)_1 = (L)_2$; siendo $\bar{n} = \frac{C_L - (L)}{C_M}$ según ya se ha visto (ec. II-9). Los procedimientos para encontrar las disoluciones correspondientes ya han sido descritos por Bjerrum (16). Conocidos C_{L1} , C_{L2} , C_{M1} y C_{M2} (los valores analíticos de concentración) es posible calcular (L) y \bar{n} ; con lo que de cada par de disoluciones correspondientes se obtiene un punto de la curva de formación. Una vez obtenida la curva de formación, las constantes de complejación pueden calcularse por los procedimientos usuales; el desarrollo matemático ha sido descrito por Sullivan y Hindman (11), suponiendo que las etapas ML , ML_2 , ML_3 , ... están representadas en el equilibrio.

Este método tiene dos ventajas sobre el de las variaciones continuas:

- a) Cuando es aplicable, suministra resultados cuantitativos para las constantes de estabilidad,
- b) Cuando no es aplicable, esto aparece claramente en los resultados.

El método de las variaciones continuas no debe considerarse de validez general y los resultados deben ser considerados como orientaciones (16). En los casos que el número de ligandos no sea cercano a un n° entero el resultado debe ser considerado como erróneo.

Yatsimirskii (8) ha propuesto un método general para la determinación de constantes sucesivas. Si en un sistema, se forman uno o más complejos coloreados la densidad óptica de la solución cambia con la concentración de ligandos. Es imposible encontrar la concentración de complejo en solución por medida directa de la densidad óptica de la misma, dado que sería necesario conocer el coeficiente de extinción molar de cada complejo formado.

Si el complejo es lo suficientemente estable y el complejo se forma a altas concentraciones de ligando, a partir de estas condiciones se puede calcular el coeficiente de extinción molar. Cuando se forma un solo complejo en solución, el cálculo de la constante es relativamente simple; las dificultades aparecen cuando son varios los complejos que se forman, según ya se mencionó.

Determinando la densidad óptica de soluciones que contienen complejos, es posible obtener una serie de valores promedio de los coeficientes de extinción molar a partir de la fórmula:

$$\bar{\epsilon} = \frac{D}{C_M l} \quad (\text{II} - 99)$$

C_M concentración total de iones metálicos

D Densidad óptica

$\bar{\epsilon}$ Coeficiente de extinción molar promedio

l espesor de la solución coloreada (camino óptico).

Si en la solución hay un ligando L que forma los complejos ML , ML_2 , ML_3, \dots, ML_n , que tiene constantes de estabilidad K_1, K_2, \dots, K_n , respectivamente, de acuerdo a la ley de Beer la densidad óptica de la solución puede expresarse por la ecuación:

$$\frac{D}{l} = \epsilon_0(M) + \epsilon_1(ML) + \epsilon_2(ML_2) + \dots + \epsilon_n(ML_n) \quad (II - 100)$$

También

$$C_M = (M) + (ML) + (ML_2) + \dots + (ML_n) \quad (II - 101)$$

Combinando las ecuaciones (II-99) y (II-100) y reemplazando las concentraciones de las diferentes especies en función de las respectivas K, la concentración de ligando libre según la ec. (II-2)

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 K_1(L) + \epsilon_2 K_2(L)^2 + \dots + \epsilon_n K_n(L)^n}{1 + K_1(L) + K_2(L)^2 + \dots + K_n(L)^n} \quad (II- 102)$$

Restando ϵ_0 a ambos lados de la ecuación

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta\epsilon_1 K_1(L) + \Delta\epsilon_2 K_2(L)^2 + \dots + \Delta\epsilon_n K_n(L)^n}{1 + K_1(L) + K_2(L)^2 + \dots + K_n(L)^n} \quad (II - 103)$$

donde $\bar{\Delta\epsilon} = \bar{\epsilon} - \epsilon_0$; $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0$; $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_2 - \epsilon_0$

La ecuación (II-103) no sólo es correcta para el coeficiente de extinción molar, sino también para las densidades ópticas, siempre que todas las medidas se hagan en celdas con el mismo espesor de absorbente.

Como resultado de una serie de determinaciones es posible obtener un gran número de valores $\bar{\Delta\epsilon}$ y un gran número de ecuaciones del tipo (II-103).

El problema radica en tener métodos para calcular $\bar{\Delta\epsilon}$ y K_i .

Para solucionar esto, Yatsimirskii propuso el empleo de funciones auxiliares

$$f_1 = \frac{\bar{\Delta\epsilon}}{(L)} \quad (II - 104)$$

De manera que

$$f_1 = \frac{\Delta \epsilon_1 K_1 + \Delta \epsilon_2 K_2 (L) + \dots + \Delta \epsilon_n K_n (L)^{n-1}}{1 + K_1 (L) + K_2 (L)^2 + \dots + K_n (L)^n} \quad (\text{II} - 105)$$

Extrapolando

$$f_1 \text{ a } (L) = 0; \lim_{(L) \rightarrow 0} f_1 = a_1 = \Delta \epsilon_1 K_1 \quad (\text{II} - 106)$$

El valor de f_1 calculado según la ecuación (II-1-4) se grafica en función de la concentración de ligando en equilibrio. La intersección con el eje de ordenadas es $\Delta \epsilon_1 K_1$. Diferenciando la función f_1 y extrapolando la derivada a cero

$$\lim_{(L) \rightarrow 0} \frac{df_1}{d(L)} = a_2 = \Delta \epsilon_2 K_2 - \Delta \epsilon_1 K_1^2 \quad (\text{II} - 107)$$

El valor de a_2 puede encontrarse definiendo una nueva función

$$y \quad f_2 = \frac{f_1 - a_1}{(L)} \quad (\text{II} - 108)$$

$$\lim_{(L) \rightarrow 0} f_2 = a_2 = \Delta \epsilon_2 K_2 - \Delta \epsilon_1 K_1^2 \quad (\text{II} - 109)$$

Una tercera función f_3

$$y \quad f_3 = \frac{f_2 - a_2}{(L)} \quad (\text{II} - 110)$$

$$\lim_{(L) \rightarrow 0} f_3 = a_3 = \Delta \epsilon_3 K_3 - \Delta \epsilon_1 K_1^3 \quad (\text{II} - 110)$$

En general:

$$f_i = \frac{f_{i-1} - a_{i-1}}{(L)} \quad (\text{II} - 111)$$

$$\lim_{(L) \rightarrow 0} f_i = a_i = \Delta \epsilon_i K_i - \Delta \epsilon_1 K_1^i \quad (\text{II} - 112)$$

No sólo se está buscando determinar los valores de las constantes de formación, sino que también se desea conocer los incrementos $\Delta \epsilon_1; \Delta \epsilon_2, \dots, \Delta \epsilon_n$; el número total de ecuaciones de extrapolación es menor en un factor de 2 que el número de incógnitas a ser determinadas. Para resolver esta cuestión se introduce la variable

$$y = 1/(L) \quad (\text{II} - 113)$$

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta \epsilon_n K_n + \Delta \epsilon_{n-1} K_{n-1} y + \dots + \Delta \epsilon_1 K_1 y^{n-1}}{K_n + K_{n-1} y + \dots + K_1 y^{n-1} + y^n} \quad (\text{II} - 114)$$

La ecuación (II-114) se obtiene dividiendo el numerador y el denominador de

(II-103) por $(L)^n$.

$$\lim_{Y \rightarrow 0} \overline{\Delta \epsilon} = b_1 = \Delta \epsilon_n \quad (\text{II} - 115)$$

Diferenciando $\overline{\Delta \epsilon}$ respecto a y , y extrapolando la derivada a valor cero de y

$$\lim_{Y \rightarrow 0} \frac{\partial \overline{\Delta \epsilon}}{\partial Y} = (\Delta \epsilon_{n-1} - \Delta \epsilon_n) \frac{K_{n-1}}{K_n} \quad (\text{II} - 116)$$

El mismo resultado se puede obtener construyendo la función

$$\psi_1 = \frac{\Delta \overline{\epsilon} - b_1}{Y} \quad (\text{II} - 117)$$

y extrapolando esta función al valor $y = 0$.

$$\lim_{Y \rightarrow 0} \psi_1 = b_2 = (\Delta \epsilon_{n-1} - \Delta \epsilon_n) \frac{K_{n-1}}{K_n} \quad (\text{II} - 118)$$

Se pueden construir funciones del tipo $\psi_1; \psi_2; \psi_3; \dots; \psi_n$ y extrapolar cada una de ellas al valor cero de y . Combinando los valores obtenidos por extrapolación de las funciones $\psi_1; \psi_2; \dots; \psi_{n-1}$ con los valores obtenidos por extrapolación de las funciones f_1, f_2, \dots es posible encontrar los coeficientes de la ec.(II-103).

Para un sistema de dos complejos de fórmula ML y ML_2 se tiene:

$$\begin{aligned} \text{a- } a_1 &= \Delta \epsilon_1 K_1 \\ \text{b- } a_2 &= \Delta \epsilon_2 K_2 - \Delta \epsilon_1 K_1^2 \\ \text{c- } b_1 &= \Delta \epsilon_2 \\ \text{d- } b_2 &= (\Delta \epsilon_1 - \Delta \epsilon_2) K_1 / K_2 \end{aligned} \quad (\text{II} - 119)$$

Los valores de los coeficientes de la ecuación (II-103) obtenidos por este método deben ser verificados.

Se comparan los valores calculados de $\overline{\Delta \epsilon}$ con los experimentales sobre todo el intervalo de concentraciones de ligando usadas.

Newman y Hume han propuesto un método alternativo (37).

II.4.2 Método conductimétrico

El principio de este método consiste en estudiar la conductividad eléctrica de soluciones de sales puras M_nL y RX_m , luego mezclándolas y estudiando la conductividad de la solución obtenida. Si se forma el complejo



La conductividad eléctrica de la mezcla es menor que la que se observaría en solución si no hubiera formación de complejo.

$$(\kappa_0 - \kappa) \cdot 10^3 = C n \lambda_A + C m \lambda_{RA} - C \lambda_{RA} \quad (\text{II} - 121)$$

κ_0 y κ son las conductividades eléctricas específicas de la solución, κ_0 en ausencia de complejos (calculada a partir de los datos de las conductividades eléctricas de las sales puras). Y κ medida experimentalmente. λ_A , λ_R y λ_{RA} son las conductividades equivalentes de los iones L^{-n} , R^{+m} y RL^{m-n} respectivamente; n y m son las cargas de los iones y C es la concentración del complejo, en moles/litro.

La conductividad iónica a diferentes concentraciones de electrolito se puede evaluar la ecuación

$$\lambda_A = \lambda_A^\circ - B^{1/2} \quad (\text{II} - 122)$$

λ_A° es la conductividad iónica a dilución infinita

B es un coeficiente que debe ser encontrado de experimentos sobre la conductividad eléctrica de sales puras.

El complejo RL^{m-n} tiene conductividad eléctrica cero si $m=n$. Generalmente se considera que la conductividad eléctrica de ésta partícula está relacionada con la conductividad eléctrica del anión L^{-n} en el caso de complejos aniónicos, o del catión R^{+m} en el caso de complejos catiónicos

$$\lambda_{RA} = \frac{n - m}{n} \lambda_A$$

$$\lambda_{RA} = \frac{n - m}{n} \lambda_R$$

Sustituyendo en la ec. (II-121) los valores correspondientes se calcula C y la constante se obtiene de la ecuación

$$K = \frac{(C_R^\circ - C) (C_L^\circ - C)}{C}$$

C_R° y C_L° son las concentraciones iniciales de los iones R^{+M} y L^{-n} .

Este método no se usa para sistemas donde se forman varios complejos.

Tampoco es útil en sistemas que tienen una conductividad por formación de complejos.

II.4.3 Métodos calorimétricos y crioscópicos

Estos métodos no han sido muy usados en la determinación de constantes.

El principio del método crioscópico consiste en calcular el cambio en el número de partículas en el sistema a partir del descenso en el punto de congelamien

to.

Los equilibrios en solución con formación de complejos también pueden ser estudiados midiendo el calor de mezcla asociado con un cambio en la concentración de ligando. En este caso, y en términos generales, el principio del método usado aquí es similar al presentado en el método espectrofotométrico (Sec. II.4.1.). Los cálculos son más sencillos cuando existen en solución sólo dos tipos de partículas.

II.5 Enumeración de los métodos del tercer grupo

Aparte de los métodos tratados, hay muchos que pueden ser usados para obtener información cuantitativa o semi-cuantitativa acerca de la extensión de formación de complejos. Algunos de ellos tienen una aplicación más limitada que los métodos descritos y otros no resultan tan fácilmente accesibles como los demás.

Aquí sólo se mencionará una nómina de ellos:

- * Resonancia Magnética Nuclear
- * Cromatografía en fase gaseosa
- * Densidad de soluciones
- * Medidas de tensión superficial y viscosidad
- * Electroforesis
- * Polarización dieléctrica
- * Susceptibilidad magnética
- * Absorción ultrasónica
- * Ultracentrifugación, diálisis y filtración.

Una descripción muy breve de estas técnicas con referencias bibliográficas figura en algunas de las obras consultadas (12 y 13).

En el cuadro (II-2) se resumen los métodos más difundidos para determinar constantes de equilibrio y las condiciones de aplicación.

- CUADRO II - 2 -

METODO DE DETERMINACION	CONDICIONES DE APLICACION
- Método de solubilidad	La existencia de un precipitado lo suficientemente insoluble cuya solubilidad aumente marcadamente con la formación de complejos.
- Método de distribución	La existencia de una especie extractable con solventes, en forma reversible, de un metal dado, a partir de la solución acuosa del metal.
- Método de intercambio iónico	Intercambios reversibles de iones entre la solución y la resina.
- Método potenciométrico	a) La existencia de un electrodo reversible con respecto a los iones de un metal o ligando. b) Para aplicar el método de medida de pH deben existir propiedades ácido-base del ligando claramente manifestadas.
- Método polarográfico	Descarga instantánea y reversible de iones complejos sobre un electrodo de mercurio.
- Método cinético	Existencia de una reacción que proceda a una velocidad medible, en la cual tomen parte los iones formadores de complejos o el ligando (como reactivos o como catalizadores).
- Método de "congelamiento"	La formación y disociación de complejos debe proceder lentamente.
- Método del indicador colorimétrico	La existencia de reacciones reversibles en la que intervengan o se formen compuestos coloreados, uno de cuyos participantes puede formar complejos con los iones susceptibles de ser complejados con el ligando.
- Método espectrofotométrico	Cambio en la densidad óptica por formación de complejos.
- Método de la conductividad eléctrica	Un cambio en el valor de la conductividad eléctrica por formación de complejos.

BIBLIOGRAFIA

1. Allmand, A.J.- J. Chem. Soc. 95, 2151 (1909).
2. Mituya, A.; Ikezawa, Y.; Chiba, H.; Toda, G.- J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 23 (3), 155 (1976).
3. Molodov, A.I.; Markos'yan, G.N.; Lyakh, L.I.; Losev, V.V.- Elektrokhimiya 14 (4), 522 (1978).
4. Ferrell E.; Ridgion J.M.; Riley, H.L.;- J. Chem. Soc. 1448 (1934).
5. Laitinen, H.A.; Harris, W.E.- Chemical analysis. Mc Graw- Hill (Series in advanced chemistry), Japan (1975).
6. Basolo F.; Johnson R.- Química de los compuestos de coordinación. Ed. Reverté, Barcelona (1967).
7. Martell, A.E.; Calvin M.- Chemistry of the metal chelate compounds. Prentice-Hall Inc.; N.Y. (1953).
8. Yatsimirskii, K.B.; Vasil'ev V.P.- Instability constants of complex compounds. Consultant Bureau, N.Y. (1960).
9. Lewis, J.; Wilkins R.G. (Editors)- Modern coordination chemistry. Principles and methods. Interscience Publishers Inc., N.Y. (1967).
10. Irving, H.; Rosotti H.S.- J. Chem. Soc. 3397 (1953).
11. Sullivan, J.C.; Hindman J.C.- J. Am. Chem. Soc. 74, 6091 (1952).
12. Rosotti, F.J.C.; Rosotti H.- The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution. Mc Graw- Hill Book Company, N.Y. (1961).
13. Beck, M.T.- Chemistry of complex equilibria. Van Nostrand Reinhold Company (Series in analytical chemistry), Budapest (1970).
14. Fronaeus, S.- Acta Chem. Scand. 6, 1200 (1952).
15. Fronaeus, S.- Acta Chem. Scand, 6, 1200 (1952).
16. Bermejo Martínez, F.; Prieto Bouza, A.- Aplicaciones analíticas del A.E.D.T. y similares. Secretaría de publicaciones de la Universidad de Compostela, España (1960).
17. Covington, A.K. (Editor)- Ion selective electrode methodology. Vol. I y II. C R C Press, U.S.A. (1984).
18. Williams, T.R.; Boettner, W.; Wakeham S.- J. Chem. Ed. 47 (6), 464 (1970).
19. Nakayama, E.S.; Rasnik B.A.- Anal. Chem., 39. 1023, (1967).
20. Rechnitz, G.A.; Kenny, N.C.- Analytical Letters, 2 (7), 395, (1969).

21. Rechnitz G.A.; Lin Z.F.- Analytical Letters, 1 (1), 23 (1967).
22. Audeef, A.; Zabronsky, J.; Stuting, H.H.- Anal. Chem.; 55, 298 (1983).
23. Nakagawa, G.; Wada, H.; Sako T.- Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1303 (1980).
24. Heijne, G.J.M.; Van der Linden W.E.- Anal. Chim. Acta, 96 (1), 13 (1978).
25. Crombie, D.J.; Moody G.J.; Thomas, J.D.R.- Talanta, 21 (10), 1094 (1974).
26. De Ford, D.D.; Hume.D.N.- J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
27. Ringbom, A.; Ericksson, L.- Acta Chem. Scand., 7, 1105 (1951).
28. Crow, D.R.- J. Electroanal. Chem., 16, 137 (1968).
29. Aggarwal, P.K.; Bradman, W.R.W.; Crow D.R.- J. Polarog. Soc., 14 (3), 93 (1968)
30. Shuman, M.S.; Woodward G.P.- Anal. Chem., 45 (12), 2032 (1973).
31. Shuman, M.S.; Cromer, J.L.- Environ. Sci. Technol., 13, 543 (1979).
32. Yatsimirskii, K.B.- Industrial Lab., 21, 1410 (1955).
33. Hastings, A.B.- J. Biol. Chem. 107, 351 (1934).
34. Cook, C.M.; Long, F.A.- J. Am. Chem. Soc., 73, 4119 (1951).
35. Jones, S.S.; Long F.A.- J. Phys. Chem., 56, 25 (1952).
36. Likussar, W.; Boltz, D.F.- Anal. Chem., 43 (10), 1265 (1971).
37. Newman, L.; Hume D. N.- J. Am. Chem. Soc., 79 (17), 4571 (1957).
38. Szabó, N.; Szabó, Z.- Z. Phys. Chem. A., 166, 228 (1933).
39. Sukhova, T.G.; Temkin, O.N.; Flid, R.N.; Kaliya, T.K.- Russ. J. Inorg. Chem. 13 (8), 1072 (1968).
40. Sukhova, T.G.; Borshch, N.Y.; Temkin, O.N.; Flid, R.M.- Russ. J. Inorg. Chem., 14 (3), 362 (1969).
41. Ahrland S.; Rewsthorne, J.- Acta Chem. Scand. 24, 157 (1970).
42. Kozin, L.F.; Lepesov K.K.; Nagibin, S.N.- C.A., 17948, 93, 512 (1980).
43. Kozin, L.F.; Lepesov, K.K.; Nagibin, S.N.- C.A., 190225, 97, 530 (1982).
44. Adrushchenko, V.N.- C.A. 119.620, 89, 671 (1978).
45. Moreau, A.- Electrochim. Acta, 26 (4), 497 (1981).
46. Moreau, A.; Frayret, J.P.; Roland J.M.; Quillard, X.- Met.: Corros.- Ind, 51 (614), 349 (1976).

47. Simões Gonçalves, M.L.S.; Correia Dos Santos M.M.
J. of Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., 143 (1-2), 397 (1983).
48. Böldlander, G.; Storbeck, O.- Z Anorg. Chem. 31 (1), 458 (1902).
49. Noyes, A.A.; Chow, M.- J. Am. Chem. Soc. 40, 746 (1918).
50. Chang, K.S.; Cha, Y.T.- J. Chinese Chem. Soc., 2, 298 (1934).
51. Fritz, J.J.- J. Phys, Chem., 34, 2241 (1980).
52. Mc. Connell, H.; Davidson, N.- J. Am. Chem. Soc., 72, 3168 (1950).
53. Fontana, A.; Van Muylder, J.; Winand, R.- Hydrometallurgy, 11 (3), 297 (1983).
54. Riley, H.H.; Gallafent, T.V.- J. Chem. Soc., 514 (1932).
55. Schwing-Weill, M.J.- Bull. Soc. Chim. Fr., 823 (1973).
56. Cattrall, R.W.; Pui, Chin-Po- Anal. Chim. Acta 83 (1), 355 (1976).
57. Bjerrum, J; Skibsted, L.M.- Acta. Chem. Scand., A 31, 673 (1977).
58. Mc Connell, H.; Davidson, N.- J. Am. Chem. Soc. 72, 3164 (1950).
59. Kruh, R.- J. Am. Chem. Soc. 76, 4865 (1954).
60. Ashurst, K.; Hancock, R.D.- J. Chem. Soc. Dalton, 245 (1981).
61. Belyaev, L.M.; Vasil'eva, M.G.; Soboleva C.V.- Kristallogafiya, 25 (4), 871, (1980).
62. Ashurst, K.G.- Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep., 1820 (1976).
63. Pershits Ya. N.; Kalenikova, T.A.- C.A. 179840, 86, (1977).
64. Vilcu, R.; Constantza E.; Irinei, F.- Rev. Roum. Chim., 21 (3), 333 (1976).
65. Ramette, R.E.; Fan, G.- Inorg. Chem., 22 (22), 3323 (1983).
66. Kishida, M.; Igaki Kenzo.- C.A., 95317, 88, 373 (1978).
67. Kishida, M.; Igaki, K.- C.A., 95636, 88, 397 (1978).
68. Kishida, M.; Igaki, K.- Trans. Jpn. Inst. Met., 20 (1), 19 (1979).
69. Yajnik, N.A.; Chand, R.; Kapur, A.N.; Jain, D.C.-
J. Ind. Chem. Soc., 19. 357 (1942).
70. Wertz, D.L.; Tyvoll, J.L.- J. Inorg, Nucl. Chem. 36 (12), 3713 (1974).
71. Taichi, S.; Toshikazu, K.- J. Inorg. Nucl. Chem. 39. 1205 (1977).
72. Rây, P.; Sen, N.D.- J. Indian. Chem. Soc. 25. 473 (1948).

73. Klyain, S.E.; Naboichenko, S.S.; Shumailova, N.L.; Khudyakov, I.F.- C.A., 85808, 83, 443 (1975).
74. Fenwick, F.- J. Am. Chem. Soc., 48, 860 (1926).
75. Ciavatta, L.; Ferri, D.; Palombari, R.- J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 593 (1980).
76. Wilson, C.L.; Wilson, D.W.- Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. IB. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1960).
77. Latimer, W.- Oxidation Potentials. Prentice Hall Inc., N.Y., (1953).
78. Matsuda, A.- J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ., 27, 167 (1979).
79. Malyszko, J.; Duda, L.- Monatsh. Chem. 106, 633 (1975).
80. Manuele, R.J.- Industria y Química, 24, 101 (1965).
81. Bjerrum, J.; Schwarzenbach, G.; Sillén, L.S.- Stability Constants. Part II. Inorganic Ligands. I.U.P.A.C. Special Publication N° 7, The Chemical Society, Burlington House, Londres (1958).
82. Sillén, L.G.; Martell, A.E.- Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication N° 17, The Chemical Society, Burlington House, London (196).
83. Högfel'dt, E.- Stability constants of metal ions complexes. Part A. Inorganic ligands. I.U.P.A.C. Chemical Data N° 21. Pergamon Press. Great Britain, (1982)
84. Meites, L.; Zuman, P; Narayanan, A.; Fenner, T.; Jandík, J.- CPC Handbook Series in Electrochemistry. Vol. II. U.S.A. (1985).
85. Smith, R.M.; Martell, A.E.- Critical Stability Constants. Vol. IV. Inorganic complexes. 2^o Printing, Plenum Press, N.Y. (1981).
86. Tindall, G.W.; Bruckenstein S.- Anal. Chem., 40 (10). 1402 (1968).
87. Yanov, L.A.; Molodov, A.I.- Elektrokimiya, 11 (7), 1112 (1975).
88. Heinerth, E.- Z. Electrochem., 37, 61 (1931).
89. Noyes, A.A.; Chow, M.- J. Am. Chem. Soc. 40, 739 (1981).
90. Liedholm, B.- Acta Chem. Scand. 23, 3175 (1969).
91. Boos, G.A.; Popel, A.A.- Russ. J. Inorg. Chem., 15 (6), 792 (1970).
92. Günther, A; Zuberbuhler, A.- Chimia (Switz.), 24, 340 (1970).
93. Sosnitskii, V.N.; Fofanov G.M.- Russ. J. Inorg. Chem., 24 (6), 625 (1979).
94. Pestrikov, V.F.; Khranilov, Yu. P.- Koord. Khim., 4 (3), 368 (1978).
95. Kozin, L.F.; Lepesov, K.K.; Nagibin, S.N.- C.A., 165729, 99, 468 (1983).
96. Nasanen, R.; Tamminen, V.- J. Am. Chem. Soc., 71, 1994 (1949).

97. Balarev, Ch.; Markov, L.; Dobrev, Ch.- *Izv. Khim.* 12 (4), 524 (1979).
98. Cortínez, V.A.; Manuele, R.J.- *An. Asoc. Quím. Arg.*, 61, 91 (1973).
99. Barton, P.B.; Bethke, P.M.- *Econ. Geol.* 53, 914 (1958).
100. Owen, B.B.; Gurry, R.W.- *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 3074 (1938).
101. Glasstone, S.- *Tratado de Química Física*. Aguilar S.A. de ediciones, Madrid (1970).
102. Browning, D.R.- *Métodos electrométricos*. Mc-Graw Hill Publishing Company, Barcelona (1970).
103. Harned, H.S.; Owen, B.B.- *The Physical Chemistry of electrolyte solutions*. A.C.S. Monograph Series. Reinhold Publishing Corporation, U.S.A. (1943).
104. Fuoss, R.M.; Krauss, Ch.A.- *J. Am. Chem. Soc.* 55, 476 (1933).
105. Davies, C.W.- *Ion association*. Butterworths & Co. (Publishers) Ltd. Great Britain (1962).
106. Krauss, C.A.; Bray, W.C.- *J. Am. Chem. Soc.* 35, 1315 (1913).
107. Fuoss, R. M.- *J. Am. Chem. Soc.* 57, 488 (1935).
108. Kielland, J.- *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1675 (1937).
109. Robinson, R.A.; Stokes, R.H.- *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London (1970).
110. Guggenheim E.A.- *Phil. Mag.*, 19, 588 (1935).
111. Davies, C.- *J. Chem. Soc.* 2093 (1938).
112. Dutta, M.- *Indian J. Phys.* 60, 422 (1966).
113. Pal, P.- *Z. Phys. Chemie, Leipzig* 261 (1980).
114. Weast, R.C. (Editor in Chief)- *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 65th edition, U.S.A. (1984-85).
115. Washburn, E.W. (Editor in Chief)- *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. Mc. Graw-Hill Book Company, U.S.A. (1929).
116. Noyes, A.A.; Falk, K.G.- *J. Am. Chem. Soc.*; 34, 454 (1912).
117. Babko, A.K.- *Univ. Estat Kiev. Bull. Sci. Rec. Chim. (Naukovy Zapisky KDU)*, 4, 81 (1939).
118. Nasanen, R.- *Acta Chem. Scand.*, 4, 140 (1950).
119. Nasanen, R.; Lumme, P.- *Acta Chem. Scand.*, 5, 13 (1951).
120. Monk, C.B.- *Trans. Frad. Soc.*, 47, 285 (1951).

121. Huang, J.T.; Pan, K.- J. Chinese Chem. Soc. (Formosa), 13, 64 (1966).
122. Mironov, V.E.; Makashev, Yu. A.; Mavrina, I. Ya.- Russ. J. Inorg. Chem., 14, 746 (1969).
123. Mironov, V.E.; Makashev, Yu. A.; Mavrina, I. Ya.; Kryzhanovsky, M.M.- Russ. J. Inorg. Chem. 15 (5), 668 (1970).
124. Andreev, S.N.; Chaico, A. I.- Russ. J. Inorg. Chem. 16 (7), 1045 (1971).
125. Klygin, A.E.; Glebov, V.E.; Lekae, V.A.; Kolyada, N.S.; Smirnova, I.D.; Nikol'skaya, N.A.; Zavraknova, D.M.- Russ. J. Inorg. Chem. 16 (6), 840 (1971).
126. Makashev, Yu. A.; Kul'ba, F. Ya.; Igaf, M.I.; Volokhov, Yu. A. Mironov, V.E.- Russ. J. Phys. Chem. 45 (3), 414 (1971).
127. Hutchinson, J.- J. Chem. Soc. Dalton, 1247 (1973).
128. Libres, Z.- Inorg. Chem., 12, 2972 (1973).
129. Blokhin, V.V.; Razmislova, L.I.; Makashev, Yu. A.; Mironov, V.E.- Russ. J. Phys. Chem., 48, 82 (1974).
130. Mihailov, M.H.- J. Inor. Nucl. Chem.; 36, 107 (1974).
131. Ohlson, M.; Vannerberg N.G.- Acta Chem. Scand., A 28, 1021 (1974).
132. Carlsson, B.; Wettermark, G.- J. Inor. Nucl. Chem., 38 (8), 1525 (1976).
133. Byrne, R.H.; Van Der Weijden, C.H.; Kester, D.R.; Zuehlke, R.W.- J. Sol. Chem. 12 (8), 581 (1983).
134. Ramette, R.W.; Fan, G.- Inorg. Chem., 22 (22), 3323 (1983).
135. Morris, D.F.C.; Short, E.L.- J. Chem. Soc., 2672 (1962).
136. Teruya, K.; Yano, H.; Nakamori, I.- Kyushu Daigaku Kogaku Shuho, 48 (3), 283 (1975).
137. D'Amore, G.; Calabró, G.; Curro, P.- Atti Soc. Peloritana Sc. fis. mat., 8, 265 (1962).
138. Vigdorovich, V.I.; Tsygankova, L.E.; Osipova, N.V.- Elektrokhimiya, 13 (4), 610 (1977).
139. Altukhov, V.K.; Morgunova, T.A.- C.A., 194291. 95, 491, (1981).
140. Altukhov, V.K.; Vdenskii, A.V.; Marshakov, I.K.; Klepinina, T.N.- Elektrokhimiya 15 (2), 286 (1979).
141. Farkas, J.; Kovacs, P.; Kiss, L.; Dobos, L.- Magy. Kem. Foly. 87 (7). 301 (198)
142. Brossard, L.- J. Electrochem Soc., 130 (2). 403 (1983).
143. Brossard, L.- Can. J. Chem., 60, 616 (1982).

144. Korolev, G.V.; Shumilov, V.I.; Kucherenko, V.I.; Flerov, V.N.-
Elektrokhimiya, 14 (1), 39 (1978).
145. Yokoi, M.; Konishi, S.; Hayashi, T.- C.A., 151668, 98, 515 (1983).
146. Bonfiglio, C.H.; Albaya, H.C.; Cobo, D.A.- Corr. Sci., 13, 717 (1983).
147. Lepsosov, K.K.; Kobrand, E.E.; Kozin, L.F.- C.A., 94382, 90, 440 (1979).
148. Kozin, L.F.; Egorova, A.G.; Kurakbaeva, R.Kh.- C.A., 217748, 91, 411 (1979).
149. Kurdyumova, T.A.; Kobrand, E.E.; Kozin, L.F.- C.A., 131173, 103, 512 (1985).
150. Kiss, L.; Farkas, J.; Kovacs, P.; Kozari, L.-
Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 97 (4), 399 (1978).
151. Joo, P.; Farkas, J.; Kiss, L.- Acta Chim. Hung., 112 (4), 433 (1983).
152. Nobe, K.; Sorensen, L.L.C.; Bjorndahl, W.P.; Pintauro, P.N.-
Proc. Electrochem. Soc., 306 (1984).
153. Kadek, V.; Krastsh, H.; Lepin, L. Kozhan, L.P.- C.A. 23679, 84, 452 (1976).
154. Korolev, G.V.; Kucherenko, V.I.; Flerov, V.N.- C.A. 157224, 84, 475 (1976).