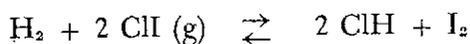


## Estudio Polarográfico del ClI en disolución acuosa de iones cloruro

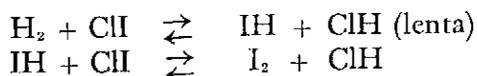
POR EL  
DR. JOSE ORTEGA ABELLAN

### INTRODUCCIÓN

En los últimos veinte años se han realizado relativamente pocos trabajos sobre el cloruro de iodo. J. CORNOC y R. A. KARGES (1) han dado métodos convenientes para su obtención. Para la constante de Trouton se ha hallado el valor de 27,5 (2). Su polimorfismo permanece inexplicado (3) y no se ha realizado ninguna investigación de su estructura en estado sólido, habiéndose estudiado algunas de las reacciones que se producen entre el cloruro de iodo y los distintos cloruros alcalinos y alcalinotérreos (4). La reacción



ha atraído últimamente la atención. W. L. GORE y D. M. YOST (5) han seguido iodométricamente esta reacción a 240 y 205° C, obteniendo para la energía de activación, correspondiente a la reacción lenta, 33,9 Kcals./mol y sugieren como mecanismo probable:



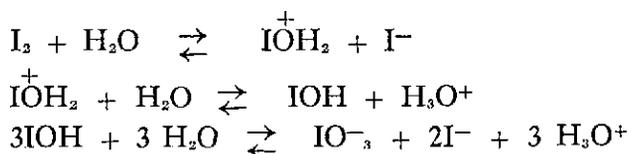
Se ha estudiado la reacción fotoquímica de obtención del monocloruro de hidrógeno por reacción del ClI e H<sub>2</sub> (6), determinándose como proceso primario la descomposición del ClI en Cl° e I°.



FARADAY y otros varios investigadores han encontrado que el cloruro de iodo fundido conduce la corriente eléctrica. Los valores más recientes de la conductividad específica, obtenidos por CORNOG y KARGES (2) e Y. A. FIALKOV y O. I. SHOR (7), son respectivamente  $4,58 \cdot 10^{-3}$  y  $4,52 \cdot 10^{-3}$ .

En la electrolisis de cloruro de iodo en nitrobenzeno (8) y en ácido acético (9) el cloro y el iodo aparecen en el ánodo, y mediante el uso de electrodo de plata se determinó que se liberan en el ánodo 1,5 equivalentes de cloro y menos de un equivalente de iodo por cada faraday. J. KLEINBERG (10) observó en la electrolisis de nitrato de iodo-piridina que el iodo positivo emigra hacia el cátodo. El momento dipolar del monoclóruo de iodo en tetraclóruo de carbono y ciclohexano (1,49 y 1,47 D respectivamente) es aproximadamente el doble que en forma gaseosa, lo que hace suponer que en disolvente de constante dieléctrica elevada el ión  $I^+$  ha de ser estable (11).

BELL y GELLES (12) han determinado la tendencia desde el punto de vista termodinámico, de los halógenos para pasar al estado de cationes en disolución acuosa. La tendencia de los halógenos a ionizarse, en fase gaseosa, es muy pequeña y aumenta considerablemente en disolución acuosa debido al gran calor de solvatación de los iones. En disolución acuosa el iodo positivo completa su última capa en la forma  $IOH_2^+$ , y la estabilidad del catión  $IOH_2^+$  está gobernada por la constante de equilibrio de las reacciones.



FREDRICH A. PHILBRICK (13), estudiando la hidrólisis del cloruro de iodo en medio cloruro, llega a la conclusión de que el iodo se encuentra en forma de complejo cuya fórmula postula como  $(Cl_2I)^-$ . A idénticas conclusiones llegan FORBES, GLASS y FUOSS (14) y SCHÜTZENBERGER (15).

FAULL y BAECKSTÖM (16) encontraron que la conductividad específica de una disolución 1 M. de ácido clorhídrico a 25°C es 0,32405 mhos por cm y al añadir monoclóruo de iodo para que la disolución fuese 0,14 M respecto al ClI, la conductividad específica toma el valor de 0,32229 mhos por cm, lo cual demuestra que el monoclóruo de iodo no se disocia apreciablemente en  $Cl^-$  e  $I^+$  en estas condiciones. Por experimentos de transferencia, estos mismos autores, encontraron que el iodo aparecía en el compartimento anódico, lo cual indica que el iodo no se

encuentra en forma de  $\text{I}^+$ , sino formando un complejo de tipo aniónico con los iones cloruro. Similarmente al  $\text{ClH}$  se comportan los cloruros alcalinos (17).

Desde el punto de vista electroquímico, KIKINDAI (18) considera el yodo positivo como un metal noble, cuyo potencial ( $\text{I}^0/\text{I}^+$ ) es del orden de un voltio.

KOLTHOFF y JORDAN (19), con microelectrodo rotatorio de platino han obtenido curvas corriente-voltaje correspondientes a los procesos electroquímicos primarios

- a) reducción de  $\text{I}^0$  a  $\text{I}^-$  (o viceversa),
- b) oxidación de  $\text{I}^0$  a  $\text{I}^+$  (o viceversa).

La ecuación de onda reversible correspondiente al proceso



a  $25^\circ \text{C}$  viene dada en la forma

$$(I) \quad E = E^0 - (RT/nF) \log. (f \text{I}^-)^2 / (f \text{I}_2) = \text{const.} - 0,30 \log. \frac{i^2}{i_d - i}$$

$E^0$ , potencial normal;  $f$ , actividad.

La representación de  $E$  frente a  $\lg \left( \frac{i^2}{i_d - i} \right)$ , en ácido perclórico presenta una pendiente de 0,027, muy próximo al valor reversible de 0,030. De la ecuación (I) se deduce que el potencial de onda media ha de venir dado por

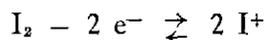
$$(II) \quad E_{1/2} = \text{const.} + \log. i_d$$

y experimentalmente han obtenido estos autores valores de potencial de onda media de 0,50 y 0,46 volt. para concentraciones de  $\text{I}_2$   $10^{-4} \text{M}$  y  $10^{-3} \text{M}$ .

En medio ácido la reducción del  $\text{I}_2$  es reversible, pero a pH superiores a 4 la pendiente alcanza valores de 0,091 y 0,086 lo que indica, que en estas últimas condiciones la corriente no está controlada únicamente por la difusión sino que influye en ella la velocidad de proceso electroquímico.

El análisis de la primer onda del  $\text{I}^-$ , en disolución 0,1 M de ácido clorhídrico y ácido perclórico dió como valores de la pendiente 0,028 y 0,035 respectivamente, lo que indica que el proceso es reversible.

La ecuación de onda del proceso



es similar a (I). En las condiciones en que trabajaron estos autores el proceso parece ser irreversible. El hecho de que la segunda onda anódica del  $\text{I}^-$  no esté bien definida hace pensar, según KOLTHOFF y JORDAN, que el

iodo formado en la superficie del electrodo se escapa hacia la disolución. En CIH 0,1 M esta segunda onda se encuentra bien definida aunque sigue siendo menor que la primera. La diferencia entre estas dos alturas parece aumentar con la velocidad de agitación. La relación teórica 1:1 debe alcanzarse con electrodo estacionario.

### MICROELECTRODO ROTATORIO DE PLATINO

La corriente límite en el electrodo de gota de mercurio y, bajo ciertas condiciones, en el microelectrodo rotatorio de platino se debe a un estado extremo de polarización por concentración, ocasionado por el agotamiento de sustancia, oxidable o reducible, en la superficie del electrodo. En general los iones o moléculas alcanzan la superficie del electrodo impulsados por tres fuerzas: a) fuerza difusiva (difusión), b) fuerza electrostática (migración) y c) fuerza de agitación (convección). El efecto de la fuerza electrostática se anula cuando se trabaja en exceso de un electrolito indiferente.

*Capa de difusión de Nernst.*—NERNST propone la existencia en la superficie del electrodo de una capa estática de grosor  $\gamma_0$ . Los iones o moléculas se suministran a esta capa por convección y la transferencia a través de ella se realiza por difusión, la concentración de la especie electro-oxidable (reducible) en la capa de difusión varía linealmente con la distancia a la superficie del electrodo. El gradiente de concentración en la superficie del electrodo, según esta concepción, es

$$\left[ \frac{\partial C_R}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C_R^0 - C_R(0)}{\gamma_0} \quad \text{[III]}$$

$C_R^0$  es la concentración en el seno de la disolución,  $C_R(0)$  concentración en la superficie del electrodo y  $x$  distancia a la superficie del electrodo; la concentración en la superficie del electrodo no es función del tiempo como ocurre en el electrodo de gota de mercurio. Si la reacción es rápida la concentración  $C_R(0)$  es nula y el gradiente de concentración se hace igual a  $C_R^0/\gamma_0$ .

El concepto de capa de difusión de Nernst no da una imagen correcta del fenómeno hidrodinámico que tiene lugar en la superficie del electrodo, pues supone que en la capa de grosor  $\gamma_0$ : 1.º no hay agitación, y 2.º la transferencia de masa está enteramente controlada por la difusión, lo cual está en contradicción con los hechos experimentales (20).

*Aplicación hidrodinámica a los procesos de transferencia de masa en el electrodo rotatorio de platino.*—Las deficiencias en la teoría de Nernst sobre la capa de difusión ha llevado a varios autores a aplicar los

principios de la hidrodinámica al fenómeno de transferencia de masa en el electrodo rotatorio de platino.

EUCKEN (21) fué el primero que enfocó sus trabajos desde este punto de vista. Estudió teóricamente la corriente de difusión cuando el flujo de la disolución marcha paralela a la superficie del electrodo. El «flujo laminar de Eucken» ha de cumplir: a) la velocidad de flujo en la superficie del electrodo es cero e incrementa linealmente con la distancia a ella cuando la disolución es agitada, b) la dirección de flujo es paralela a la superficie del electrodo. Si consideramos el caso en que el electrodo es cilíndrico y actúa al mismo tiempo como agitador, la superficie del electrodo y las moléculas adheridas a ella rotan a igual velocidad. La velocidad de las moléculas de disolvente exteriores a la capa de moléculas adheridas decrece gradualmente debido a fuerzas interfriccionales.

Partiendo de estas ideas T. TSUKAMOTO, T. KAMBARA e I. TACCHI (22) han deducido una expresión en la que relacionan, en el caso del microelectrodo rotatorio de platino, la intensidad de corriente de difusión  $I$  con el número de electrones  $n$  que intervienen en el proceso electródico, con la velocidad de flujo  $w$ , con el coeficiente de difusión  $D$  y con las dimensiones del electrodo  $h$  e  $y$ .

$$I = 0,538 [C^0 - (O)] n F w^{1/3} D^{2/3} (3/2) h y^{2/3} \quad [\text{IV}]$$

relación que se cumple para velocidades superiores a 200 r. p. m.

*Curvas corriente-voltaje.*—Consideramos el caso en que el electrodo actúa como ánodo. Si el despolarizador es un ión o molécula oxidable y el producto de oxidación es soluble en agua la corriente de oxidación electródica viene dada:

$$I = K_1 [C^0_R - C_R(O)] \quad [\text{V}]$$

siendo

$$K_1 = 0,807 n F w^{1/3} D^{2/3} h y^{2/3} \quad [\text{VI}]$$

y en el caso de la corriente de difusión

$$[\text{VII}] \quad I_d = K_1 C^0_R$$

El sufijo  $R$  indica concentraciones de forma reducida.

La concentración de sustancia oxidada en la superficie del electrodo viene dada por el potencial de electrodo y al ser su concentración en el seno de la disolución igual a cero, las condiciones límites serán:

$$C_0 = C_0^0 \text{ cuando } x = 0, \quad C_0 = 0 \text{ cuando } x = \infty, \quad I = K_2 C_0(O)$$

y llevando los valores de,

$$[\text{VIII}] \quad C_R(\text{O}) = i_d - i/K_1 \quad \text{y} \quad C_O(\text{O}) = i/K_2 \quad [\text{IX}]$$

en la ecuación de Nernst se obtiene

$$[\text{X}] \quad E = E_o + RT/nF \ln.(K_2/K_1) - RT/nF \ln. (i/i_d - i)$$

Por lo cual el potencial de onda media es

$$[\text{XI}] \quad E_{1/2} = E_o + RT/nF \ln.(K_2/K_1)$$

## PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.—Polarógrafo Radiometer de inscripción directa tipo PO 3g. Medidor de pH Philips GM 4494/96..

La célula polarográfica es de forma cilíndrica y sus dimensiones son 6 cm de alta y 4,5 cm de diámetro.

El electrodo de calomelano, se puso en conexión con la célula polarográfica mediante un puente de disolución saturada de nitrato potásico, pues en nuestro trabajo era necesario controlar la concentración de iones cloruro en la célula polarográfica.

El microelectrodo rotatorio de platino tiene 5 mm de longitud y 0,5 mm de diámetro. El número de revoluciones se controla con un reostato. El electrodo se coloca en el centro de un volante de gran inercia a fin de evitar variaciones en su velocidad. El motor era alimentado con corriente estabilizada.

Las sales utilizadas son Merck p. a. y se han recrystalizado en agua bidestilada.

*Tratamiento del microelectrodo de platino.*—En la actualidad los fenómenos de transferencia de masa en el microelectrodo rotatorio de platino son enfocados desde el punto de vista de la hidrodinámica (12), abandonándose el concepto de capa de difusión de Nernst por no dar una imagen correcta del fenómeno hidrodinámico que tiene lugar en la superficie del electrodo, pues supone que en la capa de grosor  $\gamma$ : 1.º) no hay agitación y 2.º) la transferencia de masa está enteramente controlada por la difusión, lo cual está en desacuerdo con los hechos experimentales (13). Partiendo de las ideas hidrodinámicas del «flujo laminar de EUCKEN» (11), T. TSUKAMOTO, T. KAMBARA e I. TACHI (14) han deducido una expresión en la que se relaciona, en el caso del microelectrodo rotatorio de platino, la intensidad de la corriente de difusión  $I$  con el número de electrones  $n$  que intervienen en el proceso electródico, con la velocidad de flujo  $w$ , con el coeficiente de difusión  $D$  y con las dimensiones del electrodo  $h$  e  $y$ .

$$I = 0,538 C n F w D^{(3/2)} h y \quad (I)$$

relación que se cumple para velocidades superiores a 200 r. p. m.

$C$  es la concentración de sustancia depolarizante.

Como se ve en la expresión (I) la corriente de difusión es función lineal de la concentración, sin embargo, el uso de este tipo de electrodo presenta el gran inconveniente de su envenenamiento. La técnica seguida en nuestro trabajo, orientada al uso de un solo electrodo a fin de evitar los continuos cambios, ocasionados por el envenenamiento de los mismos, aprovecha el efecto depolarizante de la corriente alterna (15), (16), (17), (18), (19), (20) y (21). *El electrodo se somete a un potencial de alterna de 0,1 volt. superpuesto a uno de continua de 2,5 volt. durante cuarenta minutos, pasados los cuales, permanece el electrodo sometido solamente al voltaje de alterna unos diez minutos. Después de esto el electrodo se encuentra en condiciones de ser empleado.*

Los polarogramas I, II, III, IV y V, correspondientes a la oxidación de  $I^-$  a  $I^0$ , se ha obtenido a los cinco, diez, quince, veinte y veinticinco minutos respectivamente de estar sometido el electrodo a los potenciales de alterna y continua. Los polarogramas I, II, III y IV, fig. II; muestran la reproductividad de resultados al emplear la técnica expuesta. Los cuatro han sido obtenidos con el mismo electrodo y corresponden a la misma disolución.

*Relación entre la concentración y la corriente de difusión.*—Antes de iniciar un estudio cinético polarográficamente es necesario poner de manifiesto la existencia de proporcionalidad entre concentraciones y alturas de ondas (corriente de difusión), ya que nosotros trabajaremos siempre con alturas de ondas en mm.

La Tabla I, correspondiente a una disolución fondo 1 M. de  $NO_3H$  y 0,5 M de  $ClH$ , en la cual debido a la concentración elevada de  $H^+$  y  $Cl^-$  se evita la hidrólisis, muestra la relación lineal existente entre las concentraciones de  $I^+$  y las corrientes de difusión.

TABLA I

<i>Concentración de <math>I^+</math> . <math>10^{-4}</math></i>	<i>Corriente de difusión</i>
1,5	13,72
3,0	27,44
4,5	41,16
6,0	54,88
7,5	68,60
9,0	82,32
10,5	94,04
11,8	107,70
13,2	120,73
14,7	133,77

### APLICACIÓN DE LA POLAROGRAFÍA EN CINÉTICA QUÍMICA

Cuando alguna de las sustancias que intervienen en una reacción muestran actividad polarográfica, o se puede transformar oportunamente en otra que la presente, la Polarografía puede ser de gran utilidad para el estudio de la cinética del proceso. La medida de las alturas de onda nos dan a conocer las concentraciones de la especie química mediante la aplicación de la ecuación de ILKOVIC o construyendo, si es necesario, una gráfica de tarado. Así el proceso es controlado mediante la medida de las alturas de onda en los polarogramas realizados de tiempo en tiempo.

Las ventajas que ofrece el método polarográfico son:

- a) Poderse determinar la concentración de la sustancia reaccionante en el mismo recipiente de la reacción sin influir en ella.
- b) Poder trabajar a gran dilución y con poco volumen de disolución.
- c) Se puede determinar simultáneamente, en algunos casos, todas o la mayor parte de las sustancias que intervienen en la reacción.

*Determinación del orden de la reacción de hidrólisis del CII polarográficamente.*—Se sabe por cinética que cuando se consume una sustancia en una reacción química y se quiere determinar el orden de dicha reacción con respecto a esta sustancia, se puede realizar controlando la concentración de la sustancia en función del tiempo.

Si determinamos los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  (tiempos de vida media) en que la concentración  $C_1$  y  $C_2$  se reducen a la mitad, cada una de ellas respectivamente. Se tiene

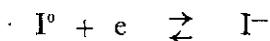
$$\log. \frac{t_1}{t_2} = (1-n) \log. \frac{C_2}{C_1}$$

$n$  es el orden de la reacción en cuestión.

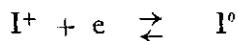
En la fig. III se representan los polarogramas obtenidos de tiempo en tiempo (ver tabla II), correspondientes a una disolución tampón de citrato-nítrico 1 M. a pH de 2,16 y con una concentración inicial de *CII* de  $8,46 \cdot 10^{-4}$  M. a la temperatura de 25° C.

El electrodo se preparó mediante el tratamiento expuesto anteriormente. Después de realizado cada polarograma el electrodo se sometía durante dos minutos a un potencial de alterna de 0,1 volt.

La primer onda, en cada polarograma, corresponde a la reducción del  $I^0$  que se está formando en la superficie del microelectrodo a  $I^-$ .



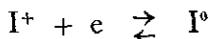
La segunda onda corresponde al proceso



Al finalizar cada polarograma se rompe el circuito y la aguja del polarógrafo marca el cero de corriente.

La segunda onda presenta una parte anódica, debida a la oxidación del  $I^0$  formado por hidrólisis a  $I^+$ , que se encuentra por encima del cero de corriente, y una parte catódica (la mayor) correspondiente al proceso de reducción del  $I^+$ , existente en la disolución, a  $I^0$ , la cual se encuentra por debajo del cero de corriente. Toda la primer onda es catódica.

Para el presente estudio sólo tiene interés la parte inferior de la segunda onda, correspondiente al proceso

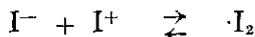


la cual nos indica las concentraciones de  $I^+$  que en cada instante tenemos en la disolución.

La parte superior de la segunda onda no es representativa puesto que el  $I^0$  formado en la hidrólisis se escapa constantemente de la disolución en forma gaseosa.

La primera onda, a nuestro parecer, no es enteramente controlada por la difusión debido a las razones que a continuación se exponen.

Para seguir el proceso que se realiza en el electrodo partimos del cero de corriente. Al descender, siguiendo la segunda onda, se está realizando el paso de  $I^+$  a  $I^0$  y al llegar al final de esta onda (parte inferior de ella) todo el  $I^+$  que alcanza la superficie del electrodo pasa a  $I^0$ . Al iniciarse la segunda onda (seguimos descendiendo) el  $I^0$  que se forma en la superficie de electrodo pasa a  $I^-$ , el cual ( $I^-$ ) al separarse del electrodo se encuentra con los iones  $I^+$  impulsados por difusión dando lugar a la reacción



lo que da lugar a que se consuman iones  $I^+$  antes de alcanzar el electrodo y aumente la concentración de  $I^0$ , junto al electrodo, a causa de su continua regeneración.

TABLA II

Tiempo en minutos	Altura en mm.
3,00	34,0
7,75	28,0
12,50	23,0
18,00	21,5
23,00	19,0
28,25	17,0
33,50	15,0
38,25	14,0
43,25	13,0

En nuestro caso, como trabajamos con logaritmos de cocientes podemos expresar las concentraciones en alturas de onda en mm, ya que las alturas de onda y concentraciones son directamente proporcionales. El tiempo se expresa en minutos.

Si de la tabla II calculamos los tiempos en que las alturas de onda pasan de los valores 34 mm a 17 mm y de 28 mm a 14 mm (tiempos de vida media) y sustituimos en la expresión II, se tiene

$$\log. \frac{28}{34} = (1-n) \log. \frac{30,50}{25,25}$$

de donde

$$n = 2,07 \quad 2$$

La reacción de hidrólisis del CII es de segundo orden respecto al I<sup>+</sup>.

La constante de velocidad de la reacción de hidrólisis del cloruro de iodo, obtenida gráficamente de la representación de 1/ concentración de I<sup>+</sup> frente al tiempo, se ha comprobado que varía con la concentración de iones cloruro y con el pH (ver tabla III).

#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES HIDRÓGENO EN LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL CII

Se ha pretendido poner de manifiesto cualitativamente la influencia de la concentración de iones hidrógeno en la reacción de hidrólisis del I<sup>+</sup>, para lo cual se ha determinado como varia la constante de velocidad de dicha reacción, K<sub>b</sub>, respecto al pH. Se han usado disoluciones tampón *citrate-nítrico* a los valores de pH 2,16, 2,60 y 2,90. A pH inferiores



la reacción de hidrólisis es muy lenta y a pH superiores se hace tan rápida que el método polarográfico no es adecuado para su estudio. En todos los casos se usa disoluciones 0,01 M de iones cloruro y  $8,46 \cdot 10^{-4}$  M de ClI, y temperatura de 25° C.

De la pendiente de las líneas rectas obtenidas al representar 1/altura de onda en mm, frente al tiempo en minutos se obtienen la respectivas constantes de reacción de hidrólisis. Las unidades en que se obtienen dichas constantes de velocidad son  $\text{mm}^{-1} \cdot \text{minuto}^{-1}$  de las que se puede pasar fácilmente a  $\text{moles}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{seg}^{-1}$ , mediante la relación establecida anteriormente entre las concentraciones de  $\text{I}^+$  y las alturas de onda. Cada mm corresponde a  $2,37 \cdot 10^{-5}$  moles/litro.

T A B L A IV (correspondiente a pH 2,16)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en $\text{mm}^{-1}$
3,00	34,0	$2,94 \cdot 10^{-2}$
7,75	28,0	3,57 »
12,50	23,0	4,35 »
18,00	21,5	4,65 »
23,00	19,0	5,27 »
28,25	17,0	5,88 »
33,50	15,0	6,66 »
38,25	14,0	7,14 »
43,25	13,0	7,69 »

$$K_h = \frac{d(1/h)}{dt} \cdot \frac{1}{2,37 \cdot 10^{-5} \cdot 60} = 0,838 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. seg}^{-1}$$

T A B L A V (correspondiente a pH 2,60)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en $\text{mm}^{-1}$
3,00	31,0	$3,23 \cdot 10^{-2}$
7,00	21,0	4,76 »
11,50	16,0	6,25 »
16,00	12,0	8,32 »
20,00	10,5	9,25 »
24,25	9,0	11,12 »
28,75	8,2	12,20 »
32,50	7,0	14,30 »

$$K_h = \frac{7,25 \cdot 10^{-2}}{2,73 \cdot 10^{-5} \cdot 19,5 \cdot 60} = 2,62 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. seg}^{-1}$$

TABLE VI (correspondiente a pH 2,90)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en mm <sup>-1</sup>
2,50	28,5	3,51 · 10 <sup>-2</sup>
7,00	15,0	6,67 »
11,20	11,0	9,09 »
16,00	8,0	12,50 »
20,50	7,0	14,30 »
25,25	6,0	16,66 »

$$K_h = \frac{6,20 \cdot 10^2}{60 \cdot 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot 10} = 5,1 \text{ mol}^{-1} \text{ l. seg}^{-1}$$

pH	K <sub>h</sub>
2,16	0,838 ml <sup>-1</sup> l. seg <sup>-1</sup>
2,60	2,62 » » »
2,90	5,10 » » »



INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES CLORURO EN LA  
REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL ClI

Se ha pretendido poner de manifiesto la influencia de la concentración de iones cloruro en la reacción de hidrólisis del  $I^+$  para lo cual se ha determinado como varia la constante de dicha reacción en función de la concentración de iones cloruro.

Para hacer este estudio se ha trabajado con disoluciones tampón citrato-nítrico a pH constante de 2,5 y a concentraciones de iones cloruro de 0,042, 0,024 y 0,018 M. La concentración inicial de ClI es de  $8,46 \cdot 10^{-4}$  M. Los valores obtenidos son

<u>Concentración de <math>Cl^-</math></u>	<u><math>K_h</math></u>
0,042 M.	0,10 mol. $^{-1}$ l. seg. $^{-1}$
0,024 »	0,31 » » »
0,018 »	1,13 » » »

TABLA VII (correspondiente a 0,042 M de  $Cl^-$ )

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>altura en mm</u>	<u>1/altura en mm<math>^{-1}</math></u>
3,20	40,0	2,50 $\cdot 10^{-2}$
14,70	35,5	2,82 »
25,50	33,5	2,98 »
38,50	30,5	3,28 »
48,70	28,5	3,51 »
57,70	28,0	3,57 »
72,00	27,0	3,70 »
95,00	25,0	4,00 »
108,00	24,0	4,17 »

$$K_h = \frac{10^{-2}}{70 \cdot 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot 60} = 0,1 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. seg.}^{-1}$$

TABLA VIII (correspondiente a 0,024 M de Cl<sup>-</sup>)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en mm <sup>-1</sup>
3,50	30,0	3,33 · 10 <sup>-2</sup>
8,50	29,0	3,45 »
28,50	23,5	4,26 »
44,50	21,0	4,76 »
88,50	14,5	6,90 »
122,00	12,0	8,33 »

$$K_h = 0,31 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. seg.}^{-1}$$

TABLA IX (correspondiente a 0,018 M de Cl<sup>-</sup>)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en mm <sup>-1</sup>
3,00	29,0	3,45 · 10 <sup>-2</sup>
15,70	19,0	5,26 »
40,00	10,5	9,52 »
56,00	8,5	11,75 »

$$K_h = \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{27 \cdot 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot 60} = 1,13 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. seg.}^{-1}$$

VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD CON LA TEMPERATURA  
Y DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN EN LA REACCIÓN  
DE HIDRÓLISIS DEL CII

La posibilidad de que una molécula posea energía en exceso en una cantidad  $E$  por mol, a la temperatura  $T$ , viene relacionada con el conocido factor de Boltzmann igual a  $e^{-E/RT}$ . Si  $A$  que se puede denominar factor de frecuencia representa la frecuencia total entre moléculas reaccionantes, independiente de si poseen o no energía suficiente, la velocidad de reacción dependerá evidentemente del producto de  $A$  y  $e^{-E/RT}$ . Escogiendo apropiadamente las unidades del factor de frecuencia se podrá identificar este producto con la velocidad de reacción específica, también llamada constante de velocidad, de modo que será posible escribir

$$K_h = A e^{-E/RT}$$

y tomando logaritmos

$$\ln K = - \frac{E}{RT} + \text{const.}$$

Así pues la energía de activación, E, puede deducirse de la pendiente de la recta obtenida al representar  $\lg K$  frente a  $1/T$ . Y puesto que al deducir  $\Delta \lg K$  es indiferente las unidades en que expresemos K, por lo cual para más comodidad la expresaremos en  $\text{mm}^{-1} \cdot \text{minuto}^{-1}$ .

Se ha usado disolución tampón, citrato-nítrico, como electrolito soporte, pH 2,06, concentración de  $\text{ICl } 8,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Los resultados obtenidos son:

<i>Temperatura</i>	<i>1/T</i>	<i>lg. K</i>
0,0° C	$3,66 \cdot 10^{-3}$	-3,6730
11,2 »	3,52 »	-3,0518
20,0 »	3,41 »	-2,5418
25,0 »	3,35 »	-2,2598

De la pendiente obtenida en la figura 16 se obtiene

$$\frac{d \lg K}{d 1/T} = 4,6 \cdot 10^3 = \frac{E}{R \cdot 2,303}$$

$$E = 20.970 \text{ cal./mol} = 21 \text{ kcal./mol}$$

TABLA X (correspondiente a las figuras 4, 5 y 6)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en $\text{mm}^{-1}$
2,70	25,5	$3,92 \cdot 10^{-2}$
19,70	23,0	4,35 »
36,70	31,5	4,65 »
49,70	20,3	4,93 »
60,70	19,5	5,13 »

TABLA XI (correspondiente a las figuras 7, 8 y 9)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en $\text{mm}^{-1}$
2,70	27,0	$3,7 \cdot 10^{-2}$
16,30	22,0	4,55 »
18,70	20,0	5,00 »
26,20	17,5	5,72 »
39,00	14,5	6,90 »

TABLA XII (correspondiente a las figuras 10, 11 y 12)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en $\text{mm}^{-1}$
6,50	25,0	$4,00 \cdot 10^{-2}$
13,00	17,5	5,72 »
24,50	11,0	9,09 »
33,50	8,5	11,70 »

TABLA XIII (correspondiente a las figuras 13, 14 y 15)

Tiempo en minutos	altura en mm	1/altura en $\text{mm}^{-1}$
3,00	26,5	$3,77 \cdot 10^{-2}$
7,30	16,0	6,25 »
12,50	11,2	8,93 »
17,50	8,6	11,70 »

RELACIÓN ENTRE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LOS IONES IODURO,  
 IODO MOLECULAR Y DE LOS IONES COMPLEJOS  $(\text{ClpI}) - (p-1)$

Las corrientes de difusión obtenidas para los procesos:



presentan valores distintos, a igualdad de normalidad, según se parta de la forma oxidada o de la reducida. Puesto que todas las condiciones, número de revoluciones, temperatura, dimensiones del electrodo, y concentraciones, son las mismas, el hecho de que no lo sean las corrientes de difusión nos induce a pensar que los respectivos coeficientes de difusión son los responsables de estas diferencias.

El coeficiente de difusión de un ión se puede obtener a partir de su conductividad equivalente (33) mediante la expresión

$$[4] \quad D^0 = \frac{2,67}{n} \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \text{ cm.}^2/\text{seg.}$$

$D^0$  coeficiente de difusión a dilución infinita,  $\lambda_0$  conductividad equivalente a dilución infinita. Para el ión yoduro  $\lambda_0 = 76,8$

$$D^0(\text{I}^-) = 2,67 \cdot 10^{-7} \cdot 76,8 = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}^2/\text{seg.}$$

El coeficiente de difusión del iodo molecular se puede obtener mediante la ley de STOKES-EINSTEIN (34), puesto que se pueden considerar las moléculas de iodo como esferas y su peso molecular es superior a 180, valor límite para la aplicabilidad de esta ley, según FRIEDMAN y CARPENTER (35). Así pues,

$$[5] \quad D^{\circ}(I_2) = 2,96 \cdot 10^{-7} / (V_m)^{1/3} = 0,898 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

La relación teórica, que se deduce de estos cálculos, entre los coeficientes de difusión de los iones ioduro y el iodo molecular es:

$$\frac{D^{\circ}(I_2)}{D^{\circ}(I^-)} = \frac{0,898 \cdot 10^{-5}}{2,040 \cdot 10^{-5}} = 0,44$$

Coficiente y corriente de difusión están relacionados por la ecuación deducida por TSUKAMOTO, KAMBARA y TACHI cuando se usa el microelectrodo rotatorio de platino.

$$[6] \quad i_d = 0,807 n F w^{1/3} D^{2/3} h y^{2/3} C$$

al ser igual el número de revoluciones, las dimensiones del electrodo y las concentraciones (dadas en equivalente) se tendrá:

$$[7] \quad i_d(I^-) = (D_{I_0})^{2/3} \quad i_d(I_2) = K (D_{I_2})^{2/3}$$

$$i_d([ICl_p]^{-(p-1)}) = K (D_{ICl_p} - (p-1))^{2/3}$$

siendo

$$K = 0,807 n F w^{1/3} h y^{2/3} C$$

De lo cual se deduce

$$[8] \quad \frac{i_d(I_2)}{i_d(I^-)} = \left( \frac{D_{I_2}}{D_{I^-}} \right)$$

Sustituyendo en la ecuación (8) los valores obtenidos en los polarogramas de la figura 38.

$$i_{de}(I_2) = 35,0 \text{ mm}, \quad i_d(I^-) = 62,0 \text{ mm}$$

se tiene:

$$[9] \quad \frac{D_{I_2}}{D_{I^-}} = \left( \frac{35}{62} \right)^{3/2} = 0,449$$

Lo cual pone de manifiesto la concordancia existente entre los valores obtenidos a partir de los datos polarográficos y los obtenidos a partir de la conductividad equivalente, para el ión yoduro, y del volumen molar en el caso del yodo.

De los polarogramas IV y V (fig. 38) se deduce idéntica relación para los coeficientes de difusión del yodo molecular y del complejo formado entre el  $I^+$  y los iones cloruro.

$$i_{d(a)}(I_2) = 18,5 \text{ mm} \quad i_d [(ICl_p)^{-(p-1)}] = 16 \text{ mm.}$$

de donde

$$[10] \quad \frac{DI_2}{D_{(ICl/p)^{-(p-1)}}} = \left( \frac{18,5}{16} \right)^{3/2}$$

Sustituyendo en la relación anterior el valor de  $D_{I_2} = 0,90 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$  se obtiene para el coeficiente de difusión del complejo formado entre el  $I^+$  y los iones cloruro el valor

$$[11] \quad D_{(ICl/p)^{-(p-1)}} = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

del cual puede deducirse con bastante aproximación la conductividad equivalente, de dicho ión, a dilución infinita.

$$[12] \quad \lambda_0 = \frac{z}{2,67} \cdot 72 = z \cdot 27$$

Si consideramos  $z$ , carga del complejo, igual a uno, el valor obtenido para la conductividad equivalente es de  $27 \text{ mho cm}^2$ , y si consideramos  $z = 2$  el valor para la conductividad es  $54,0 \text{ mho cm}$ . En el primer caso la fórmula del complejo sería  $(ICl_2)^-$ , y en el segundo  $(ICl_3)^=$ .

VARIACIÓN DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN CON LA TEMPERATURA Y DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA EL PROCESO DE DIFUSIÓN DE LOS IONES IODURO

Como disolución fondo se ha usado  $(\text{NO}_3\text{K}-\text{NO}_3\text{H})$  1 M, pH 1,22, concentración de IK de  $2,16 \cdot 10^{-4}$  M.

TABLA XIV (correspondiente a las figuras 18 y 20 A)

Temperatura	$1/T \cdot 10^3$	altura en mm.	lg. altura
4,3	3,61	49,5	1,6946
15,5	3,46	62,8	1,7980
24,0	3,37	75,6	1,8785
35,0	3,25	88,5	1,9464
42,5	2,17	97,2	1,9877

De la pendiente de la fig. 41 A

$$\frac{d \lg. h}{d 1/T} = 0,7 \cdot 10^3$$

al ser  $h = k D^{2/3}$ , según vimos en la ecuación IV, se tiene

$$\frac{d \lg. D}{d 1/T} = 3/2 \cdot 0,7 \cdot 10^3 = \frac{E}{R \cdot 2,303}$$

$$\bar{E} = 4,77 \text{ Kcals/mol}$$

h, altura de onda; T, temperatura absoluta; D, coeficiente de difusión y E, energía de activación del proceso de difusión de los iones ioduro.

VARIACIÓN DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN CON LA TEMPERATURA Y DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DEL PROCESO DE DIFUSIÓN DE LOS IONES  $(\text{ICl}_3)^-$

Como disolución fondo se ha usado  $(\text{NO}_3\text{K}-\text{NO}_3\text{H})$  1 M. pH 1,12, concentración de  $\text{ICl}$  de  $10^{-3}$  M.

TABLA XV (correspondiente a las figuras 19 y 20 A)

Temperatura	$1/T \cdot 10^3$	altura en mm.	lg. altura
2,0	3,64	18	1,2553
12,7	3,50	23	1,3711
21,2	3,40	28	1,4472
32,3	3,27	35	1,5441

De la pendiente obtenida en la fig. 41 B

$$\frac{d \lg. h}{d 1/T} = 0,8 \cdot 10^3$$

y

$$\frac{d \lg. D}{d 1/T} = 3/2 \cdot 0,8 \cdot 10^3 = \frac{E}{R \cdot 2,303}$$

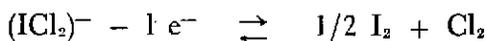
$$E = 5,46 \text{ Kcals/mol}$$

ESTUDIO DEL COMPLEJO FORMADO POR EL  $\text{I}^+$  Y LOS IONES CLORURO

Desde que F. A. PHILBRIK postuló como probable, para el complejo formado entre los iones cloruro y el  $\text{I}^+$ , la fórmula  $(\text{ICl})^-$ , no se ha realizado ninguna comprobación experimental de la misma. A pesar de estar en desacuerdo con ciertos hechos experimentales, ha sido acogida por todos los tratados de química como la fórmula real de este complejo.

Los trabajos realizados por C. SANDONINI y N. BORGHELLO (9), mediante electrólisis de este complejo con ánodo de plata, muestran que por cada

faraday se libera en el ánodo 1,5 equivalentes de cloro y menos de un equivalente de iodo, lo cual está en desacuerdo con



lo cual resulta de considerar como fórmula del complejo la postulada por Philbrik. Esto nos indujo a pensar en la probabilidad de que el  $\text{I}^+$  se encuentre en presencia de iones cloruro en la forma  $(\text{ICl}_3)^-$  en cuyo caso el proceso anterior se realizaría en la forma



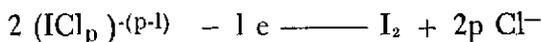
lo cual está de acuerdo con los resultados de C. Sandonini y N. Borghello.

Para resolver el dilema de cuál sería la forma real del complejo hemos realizado un estudio polarográfico y espectrofotométrico del mismo.

*Estudio polarográfico.*—La ecuación de Nernst sólo es aplicable en polarografía a procesos reversibles, de tal manera que se toma como criterio de reversibilidad de los procesos electródicos el cumplimiento de esta ecuación para la curva corriente-voltaje. Gráficamente este criterio toma forma en las llamadas líneas de Tomes.

Los trabajos de J. SANCHO y colaboradores (36) han puesto a punto una técnica original para determinar la reversibilidad de los procesos electródicos. Consiste esta técnica en superponer un potencial de alterna, del orden de 30 mv. a los potenciales de continua y medir mediante un voltímetro a válvula, conectado a una resistencia conocida, situada en serie a la célula polarográfica, la intensidad de corriente alterna. La representación de esta corriente frente a los potenciales de continua dá lugar a una curva de campana cuyo máximo corresponde al potencial de onda media. Representando la corriente alterna frente a los potenciales de continua, al cortar primero el semiciclo inferior y después el superior, se obtienen dos curvas de campana, cuya relación de alturas nos dá una bastante aproximada de la reversibilidad del proceso.

La gráfica de la fig. 21 corresponde a la representación de  $\lg. i^2/(i_d-i)$  en función del potencial de electrodo para el proceso



observado en los polarogramas I, II, III y IV de la fig. 2. La pendiente obtenida de 0,028 corresponde a un proceso reversible e indica que la reacción electródica está controlada solamente por el proceso de difusión.

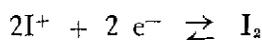


En las curvas de campana correspondientes a la fig. 22 se observa que hay muy poca diferencia entre las alturas de los dos semiciclos, lo cual viene a comprobar la reversibilidad ya establecida con las líneas de Tomes.

En todo proceso reversible se cumple

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \lg. \frac{(\text{Ox.})}{(\text{Red.})}$$

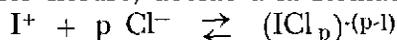
Para el proceso



se tendrá

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \lg. \frac{(\text{I}^+)^2}{(\text{I}_2)}$$

y en presencia de iones cloruro, debido a la formación del complejo



la concentración de  $\text{I}^+$  vendrá determinada por la constante de estabilidad de este complejo ( $K_1$ )

$$(\text{I}^+) = \frac{K_1 [\text{ICl}_p]^{(p-1)}}{(\text{Cl}^-)^p}$$

de donde

$$[\text{I}^+]^2 = \frac{K_1^2 [(\text{ICl}_p)^{(p-1)}]^2}{(\text{Cl}^-)^{2p}}$$

y llevado este valor a la expresión

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \lg. K_1^2 - \frac{0,06}{2} \lg. [(\text{Cl}^-)^{2p}] + \frac{0,06}{2} \lg. \frac{[(\text{ICl}_p)^{(p-1)}]^2}{(\text{I}_2)}$$

y como

$$[\text{I}_2] = k_2(i_d - i) \quad \text{y} \quad [(\text{ICl}_p)^{(p-1)}] = k_3 i$$

se tiene

$$E = E^{\circ} + (0,06/2) \lg. K^2 - (0,06/2) \lg. [\text{Cl}^-]^{2p} + (0,06/2) \lg. \frac{i^2}{i_d - i}$$

incluyendo en  $K^2$  todas las constantes. Cuando

$$\frac{i^2}{i_d - i} = 1, \quad \lg \frac{i^2}{i_d - i} = 0$$

y tendremos que

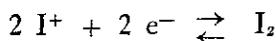
$$E_0 = E^0 + 0,06 \lg. K - 0,06 p \lg. [Cl^-]$$

y diferenciado respecto a  $\lg. [Cl^-]$

$$\frac{-d E_0}{d \lg. [Cl^-]} = 0,06 p$$

de lo cual conocido el valor de esta diferencial se puede determinar el valor de  $p$ .

Al ser el potencial de onda media del proceso



de la forma

$$E_{1/2} = \text{const.} + \lg. i_d$$

función de la concentración, al serlo de  $i_d$ , hemos usado en nuestro trabajo el potencial  $E_0$  que no lo es.

Y puesto que la pendiente de cada una de las líneas obtenidas al representar  $\lg i^2/i_d - i$  frente a los potenciales, correspondientes a los polarogramas realizados a distintas concentraciones de iones cloruro, tienen los valores comprendidos entre 0,0294 y 0,0330, muy próximos al teórico, podemos considerar el proceso como reversible y aplicar todas las relaciones obtenidas para el estudio de complejos.

De la pendiente obtenida al representar  $E_0$  frente a  $\lg [Cl^-]$  (fig. 33) se obtiene el valor de

$$\frac{d E_0}{d \lg. [Cl^-]} = 0,163 = 0,06 p$$

de donde

$$p = 2,8 \approx 3$$

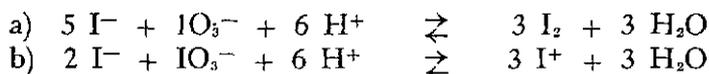


## ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO

El complejo formado al disolver  $\text{ClI}$  en disolución acuosa de iones cloruro presenta un color amarillo y tiene un máximo de adsorción a  $343 \text{ m}\mu$ . Este máximo ha sido determinado en nuestro trabajo experimentalmente.

Longitud de onda en $\text{m}\mu$	Extinción
320	0,260
330	0,460
340	0,550
345	0,566
350	0,547
360	0,475
370	0,305
380	0,315
390	0,250
400	0,213
410	0,175
420	0,147
430	0,120
440	0,090
450	0,067

En medio ácido el ión ioduro frente al iodato puede ocasionar las siguientes reacciones:

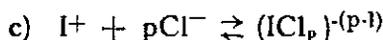


La reacción *b* sólo se realiza cuando las proporciones de ioduro-iodato son las estequiométricas (2,1), y principalmente si hay presente algún agente estabilizador del  $\text{I}^+$ , el cual es inestable en disolución acuosa y sólo se estabiliza formando complejos con los iones cloruro, bromuro, cianuro y piridina.

Al no existir este agente estabilizador del  $\text{I}^+$ , la reacción *b* no tiene

lugar y todos los iones yoduros pasan a yodo al reaccionar con el iodato, según la reacción *a*, quedando en exceso el iodato sin reaccionar. Cuando el agente estabilizador se encuentra presente, mas no en suficiente proporción para que se realice la reacción *b*, se realiza esta reacción hasta que se consume todo el agente estabilizador presente, y una vez consumido se realiza la reacción *a* con la consiguiente formación de yodo.

La estabilización del  $I^+$  con iones cloruro se debe a la formación de un complejo según la reacción



Al variar las proporciones de iones cloruro progresivamente, la formación del complejo  $(ICl_p)^{-(p-1)}$  aumentará hasta que alcancemos el valor estequiométrico correspondiente a la reacción *c*, a partir del cual por muchos iones cloruro que se añadan, la concentración de  $(ICl_p)^{-(p-1)}$  permanecerá prácticamente constante. La concentración de  $(ICl_p)^{-(p-1)}$  se puede determinar mediante medidas de extinción con el espectrofotómetro.

Para la determinación de *p* se ha procedido de la siguiente manera:

Se parte de disoluciones valoradas de cloruro y yoduro potásico frente a nitrato de plata. En diez tubos de ensayo se preparan disoluciones de yoduro potásico  $1,13 \cdot 10^{-3}$  M en ácido sulfúrico del 25% y una concentración de iodato algo superior a la estequiométrica correspondiente a la reacción *b*.

Orden del tubo	Concentración de $Cl^-$	Extinciones
1	$1,13 \cdot 10^{-3}$ M	0,120
2	2,26 » »	0,212
3	3,39 » »	0,329
4	4,52 » »	0,405
5	5,65 » »	0,450
6	6,78 » »	0,475
7	7,91 » »	0,495
8	9,04 » »	0,520
9	10,17 » »	0,540
10	11,30 » »	0,560

De las reacciones (*b*) y (*c*) se deduce que la relación entre yoduro-cloruro ha de ser igual a  $2/3 p$ , o sea,

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{2}{3 p}$$

de donde

$$p = \frac{2 [\text{Cl}^-]}{3 [\text{I}^-]}$$

Puesto que la concentración de iones ioduro es  $1,13 \cdot 10^{-3}$  M. En caso de ser:

$$\begin{aligned} p = 1 \quad [\text{Cl}^-] &= 1,695 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ p = 2 \quad [\text{Cl}^-] &= 3,39 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ p = 3 \quad [\text{Cl}^-] &= 5,085 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ p = 4 \quad [\text{Cl}^-] &= 6,78 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

En la fig. 35 se pone de manifiesto, al representar extinciones frente a concentraciones de iones cloruro, que la relación estequiométrica corresponde a la concentración de  $4,95 \cdot 10^{-3}$  M.

$$p = \frac{2 \cdot 4,95}{3 \cdot 1,13} = \frac{9,90}{3,39} = 3$$

Lo cual viene a comprobar que la fórmula del complejo es

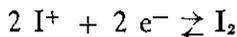


## COMENTARIO FINAL

*Microelectrodo rotatorio de platino.*—La polarización anódica en el microelectrodo rotatorio de platino parece se ocasiona por un estado de oxidación de su superficie y no por la presencia de una capa de oxígeno adsorbida por el electrodo, como postulan BUTLER y colaboradores (37), pues al ser sometido el electrodo a un potencial anódico del orden de dos voltios se aprecia con el polarógrafo una corriente catódica, cuyo potencial es de 0,4 voltios, la cual no ha de ser debida a esta monocapa de oxígeno cuya onda aparece a  $-0,5$  voltios.

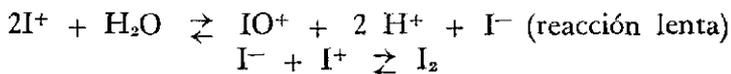
El efecto despolarizante de la corriente alterna puede explicarse suponiendo que facilita la disolución de este óxido formado en la superficie del electrodo, lo cual está de acuerdo con el paralelismo observado por RÍUS (38) en los efectos despolarizantes y corrosivos de la corriente alterna. La despolarización se facilita grandemente cuando se realiza en presencia de iones cloruro.

*Reversibilidad.*—El análisis de la onda correspondiente al proceso:



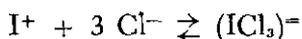
en presencia de iones cloruro y en disoluciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico, presenta pendientes, para la representación de  $\log.i^2/(i_d-i)$  frente al potencial de electrodo, de 0,030 y 0,028, lo que indica que el proceso es reversible y está controlado únicamente por la difusión. Esta reversibilidad también ha sido puesta de manifiesto mediante la técnica oscilopolarográfica desarrollada en los Laboratorio de Físico-Química y Electroquímica de la Univesidad de Murcia.

*Hidrólisis del cloruro de iodo.*—De los resultados obtenidos en el estudio cinético de la hidrólisis del cloruro de iodo podemos establecer que esta reacción es de segundo orden respecto al  $I^+$  y considerar:



La presencia de iodo se pone de manifiesto en el tramo anódico que presentan los polarogramas obtenidos a partir de CII. La presencia de  $\text{IO}^+$  no se ha puesto de manifiesto, se postula como resultado lógico en la reacción de desproporción, si bien se ha comprobado su existencia al disolver iodo en ácido nítrico concentrado.

La influencia de los iones cloruro sobre la constante de velocidad de la reacción de hidrólisis está determinada

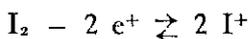


En este equilibrio se aprecia que al incrementar la proporción de iones cloruro ha de disminuir la concentración de  $\text{I}^+$  y consiguientemente la velocidad de hidrólisis.

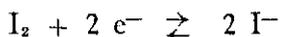
La influencia de los iones hidrógeno puede atribuirse al equilibrio establecido en la reacción lenta, donde un aumento en la proporción de  $\text{H}^+$  frenará la hidrólisis desplazando el equilibrio a la derecha.

---

Se habrá observado a lo largo de nuestro trabajo que cuando se partía de una disolución de iones ioduro no se ha tenido en consideración la segunda onda correspondiente al proceso:

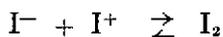


e igualmente partiendo de disoluciones de CII no se ha tenido en cuenta la primera onda correspondiente al proceso



El prescindir de estas ondas viene determinado por fenómenos independientes de la difusión que introducen en el proceso electródico ciertas anomalías. Kolthoff, en el caso de disoluciones de iones ioduros, explica estas anomalías suponiendo que el iodo se escapa de la capa de difusión, bien precipitando o bien marchando hacia el seno de la disolución, lo cual hace que esta segunda onda sea menor y presente características de irreversible. Nosotros no estamos de acuerdo con la explicación dada por Kolthoff pues creemos: En la primera onda se está produciendo el paso

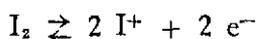
de ioduro a iodo, y cuando se alcanza la corriente de difusión todos los iones ioduro que llegan al electrodo son oxidados a iodo. Cuando nos situamos a potenciales en que comienza a iniciarse la segunda onda correspondiente al paso del iodo, que se está formando en la superficie del electrodo, a  $I^+$ , este  $I^+$  formado se encuentra con los iones ioduro que alcanzan el electrodo mediante el proceso de difusión y reaccionan según



En esta reacción se consume  $I^-$  antes de alcanzar el electrodo, por lo cual la concentración de iodo ( $I_2$ ) aumentará, junto al electrodo, a causa de la continua regeneración que dá lugar la reacción de los iones  $I^-$  que llegan al electrodo y los  $I^+$  que parten.

Idéntico razonamiento puede hacerse para el caso de la onda primera, cuando se parte de disolución de  $ClI$ , pues el  $I^+$  que marcha hacia el electrodo por difusión se encuentra con el  $I^-$  formado y se regenera iodo ( $I_2$ ).

*Coefficientes de difusión.*—La relación hallada para los coeficientes de difusión a partir de las correspondientes corrientes de difusión en igualdad de normalidad, está de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la conductividad equivalente a dilución infinita, en el caso de los iones ioduro, y del volumen molar en estado sólido para el iodo. Al no tener datos para determinar el coeficiente de difusión de  $(ICl_3)^-$  nos hemos tenido que valer de la relación obtenida al comparar las corrientes de difusión en la onda correspondiente la proceso



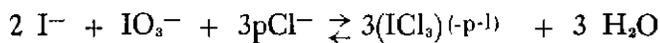
en el caso de partir disoluciones de  $I_2$  o de  $I^+$  a igualdad de normalidad. El valor hallado para el coeficiente de difusión mediante la ley de Stokes-Einstein, para el iodo nos permite calcular el coeficiente de difusión del  $(ICl_3)^-$  haciendo uso de las relaciones encontradas entre las corrientes de difusión. El valor obtenido es de  $0,72 \cdot 10^{-5}$   $cm^2/seg.$ , el cual nos permite determinar la conductividad equivalente a dilución infinita mediante la relación

$$\lambda_0 = \frac{z}{2,67} \frac{D_0}{10^{-7}} = \frac{72 z}{2,67}$$

Si consideramos  $z=1$ ,  $(Cl_2I)^-$ , el valor de la conductividad equivalente es de 27 mho.  $cm^2$ , valor poco probable por ser demasiado bajo, parece más lógico considerar  $z=2$ , en cuyo caso la conductividad equivalente

a dilución infinita dá el valor de 54, valor mucho más probable.

Estas consideraciones no indujeron a realizar la determinación del índice de coordinación por la variación que sufre el potencial  $E_0$  respecto a la concentración de iones cloruro. El valor hallado para el índice de coordinación ( $p=3$ ) confirma la estructura postulada,  $(\text{ICl}_3)^-$ , valor confirmado mediante el estudio espectrofotométrico de acuerdo con la reacción



obteniéndose para  $p$  el valor de 3.

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Hemos hecho uso del carácter despolarizador de la corriente alterna para lograr resultados reproducibles con el microelectrodo rotatorio de platino, y poder trabajar con un solo electrodo a fin de poder comparar estos resultados.

2.<sup>a</sup> Usando como electrólito soporte ácido nítrico 0,1 M se ha puesto de manifiesto la proporcionalidad entre la corriente de difusión y la concentración de CII, para concentraciones comprendidas entre  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M y  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M.

3.<sup>a</sup> En disoluciones de ácido nítrico 0,1 M la reducción de  $I^+$  a  $I_2$  es reversible. Esta reversibilidad se ha puesto de manifiesto mediante el cálculo de la pendiente obtenida al representar  $\lg. i^2/(i_d - i)$  frente al potencial de electrodo, de las curvas corriente-voltaje, obtenidas con el polarógrafo. Los valores obtenidos para las pendientes oscilan entre 0,028 y 0,032. Se ha comprobado, también, la reversibilidad del proceso mediante la técnica seguida en este Laboratorio con la superposición de corriente alterna.

4.<sup>a</sup> La reacción de hidrólisis del CII ha resultado ser de segundo orden respecto al  $I^+$ . Se ha determinado la constante de velocidad de dicha reacción en distintas condiciones de pH, temperatura y concentración de iones cloruro y se ha puesto de manifiesto la influencia tanto del pH como de la concentración de iones cloruro sobre esta constante.

5.<sup>a</sup> De la relación obtenida entre la constante de velocidad y la temperatura se ha calculado, por la aplicación de la ecuación de Arrhenius, la energía de activación del proceso de hidrólisis, obteniéndose el valor de 21 Kcals/mol.

6.<sup>a</sup> También se ha calculado la energía de activación del proceso de difusión de los iones  $I^-$  y  $(ICl_2)^{\pm}$ , y se han obtenido los valores de

4,77 Kcals/mol y 5,46 Kcals/mol respectivamente. El valor encontrado por J. LLOPIS (39) para los iones yoduro es de 4,5 Kcals/mol.

7.<sup>a</sup> Para la relación entre los coeficientes de difusión del ión yoduro y la molécula de yodo se ha obtenido

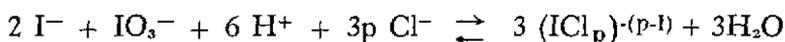
$$\frac{D(\text{I}^-)}{D(\text{I}_2)} = 2,24$$

de los valores obtenidos para las correspondientes corrientes de difusión. Este valor está de acuerdo con el deducido a partir de la conductividad equivalente a dilución infinita, para el ión yoduro, y partir de su peso molecular y densidad en estado sólido, para el yodo.

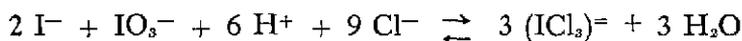
8.<sup>a</sup> Igualmente, de la relación hallada entre la corriente de difusión del  $\text{I}_2$  y del  $(\text{ICl}_3)^-$ , se obtiene para el coeficiente de difusión del  $(\text{ICl}_3)^-$  el valor de  $0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ , y de este valor se deduce el de la conductividad equivalente y carga del ión. Puesto que la carga del ión ha de ser dos, correspondiente a la fórmula  $(\text{ICl}_3)^{2-}$  y no a la fórmula  $(\text{ICl}_2)^-$ , el valor de la conductividad equivalente es de 54 mho. cm.

9.<sup>a</sup> Por la variación del potencial  $E_0$  (potencial que se obtiene cuando  $\lg. i^2/(i_a - i)$  es igual a cero) frente a  $\lg. [\text{Cl}^-]$  se ha determinado el índice de coordinación  $p$  del complejo formado entre los iones cloruro y el  $\text{I}^+$  en disolución acuosa. De los resultados obtenidos se ha deducido para  $p$  el valor de 3.

10.<sup>a</sup> Por medios espectrofotométricos y haciendo uso de la reacción



se ha determinado el valor de  $p$ . Valor que ha venido a confirmar el ya obtenido en el apartado noveno. Por lo cual la reacción anterior se expresa



*La presente Memoria ha sido realizada en los Laboratorios de la Cátedra de Química Física y Electroquímica de la Facultad de Ciencias, de Murcia.*

*El autor de la misma hace constar su agradecimiento al Catedrático Dr. D. Juan Sancho Gómez, por la orientación y aliento prestado en todo momento. Al Catedrático Dr. D. Agustín Arévalo Medina y a todos los componentes de la Cátedra de Química-Física por su ayuda.*

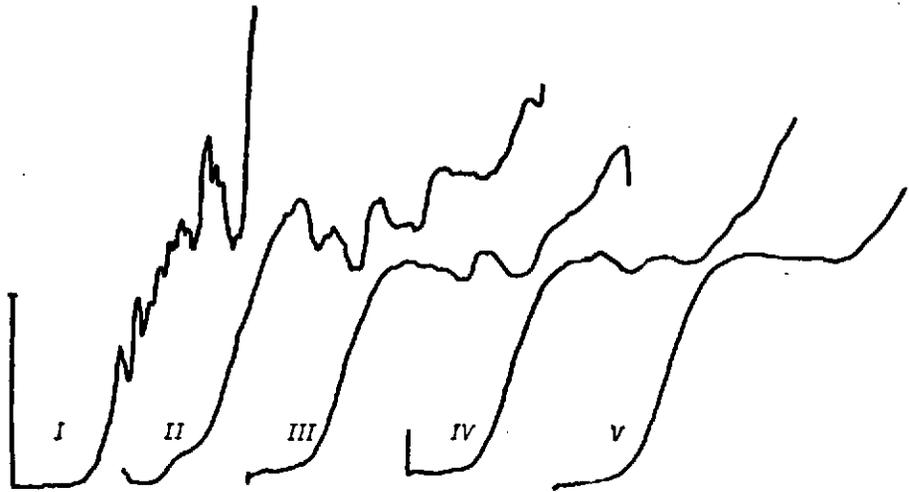


Fig. 1

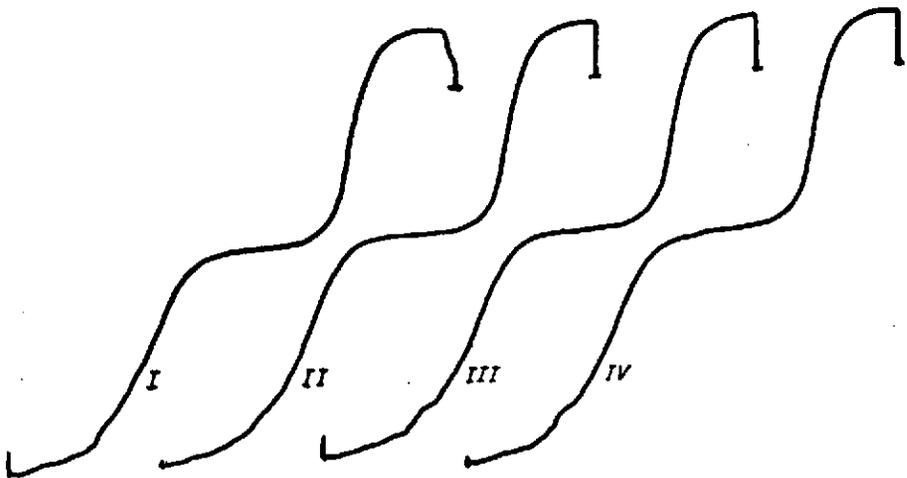


Fig. 2

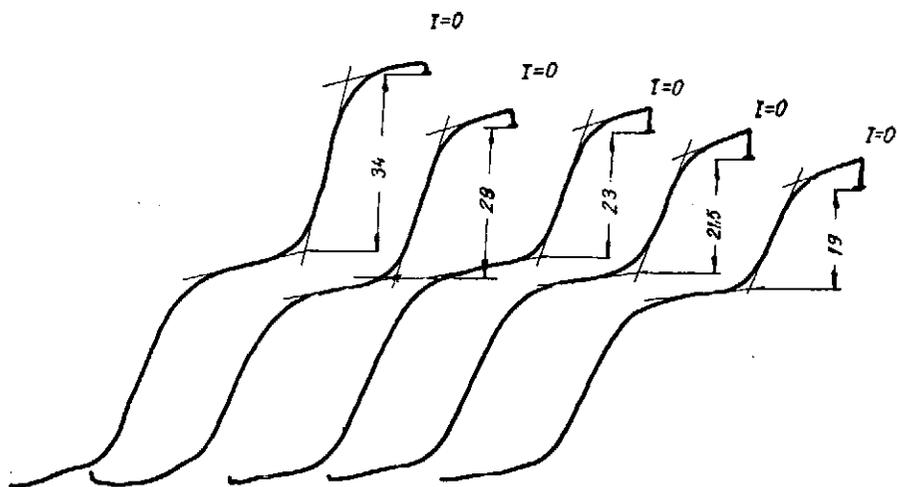


Fig. 3 (A)

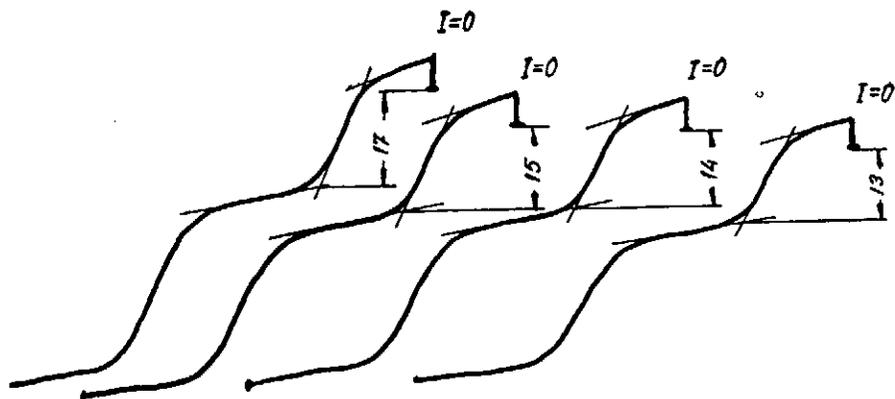


Fig. 3 (B)

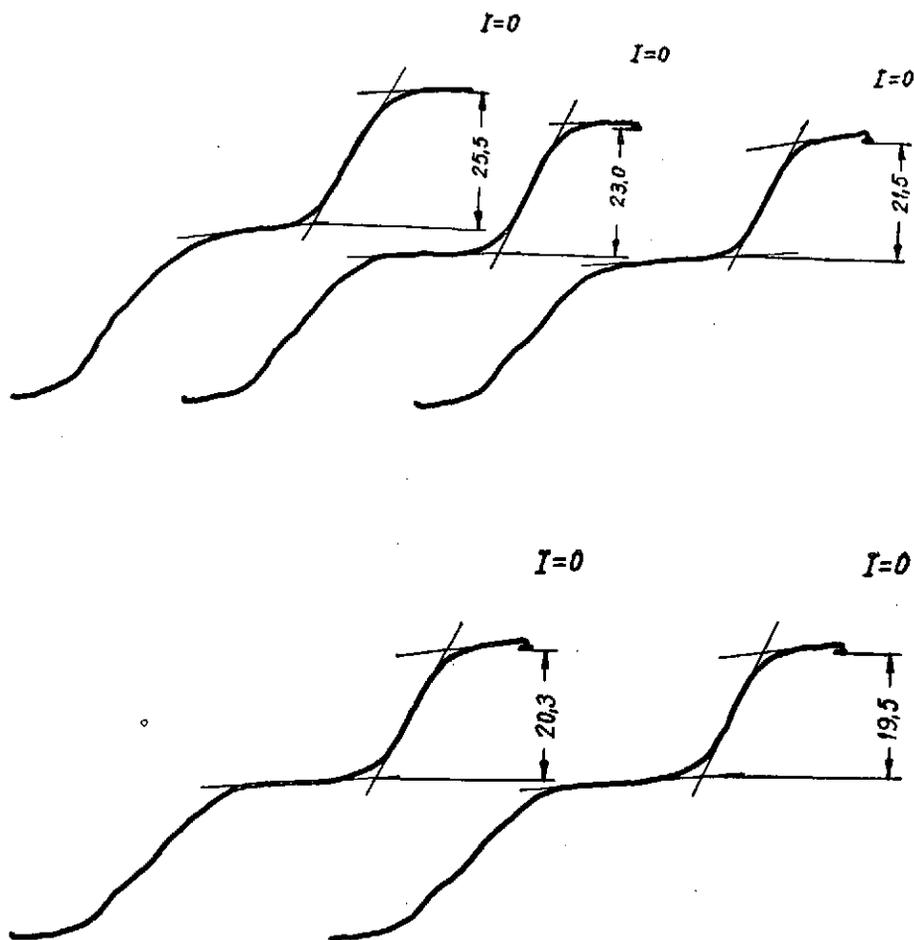


Fig. 4.—Disolución de  $\text{HCl } 8,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en citrato-nítrico  
1M. pH 2,06 Temp. =  $0,0^\circ \text{C}$

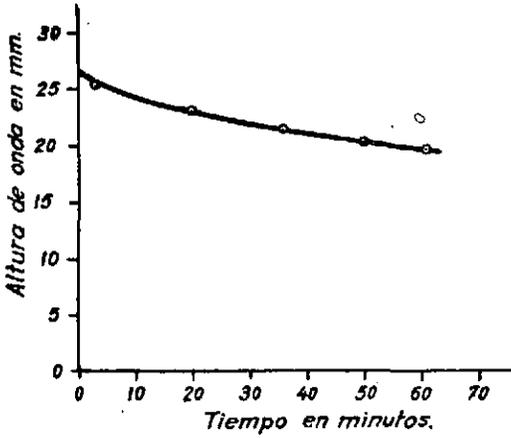


Fig. 5

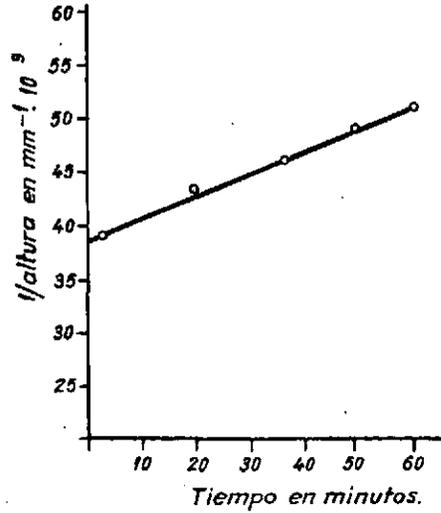


Fig. 6

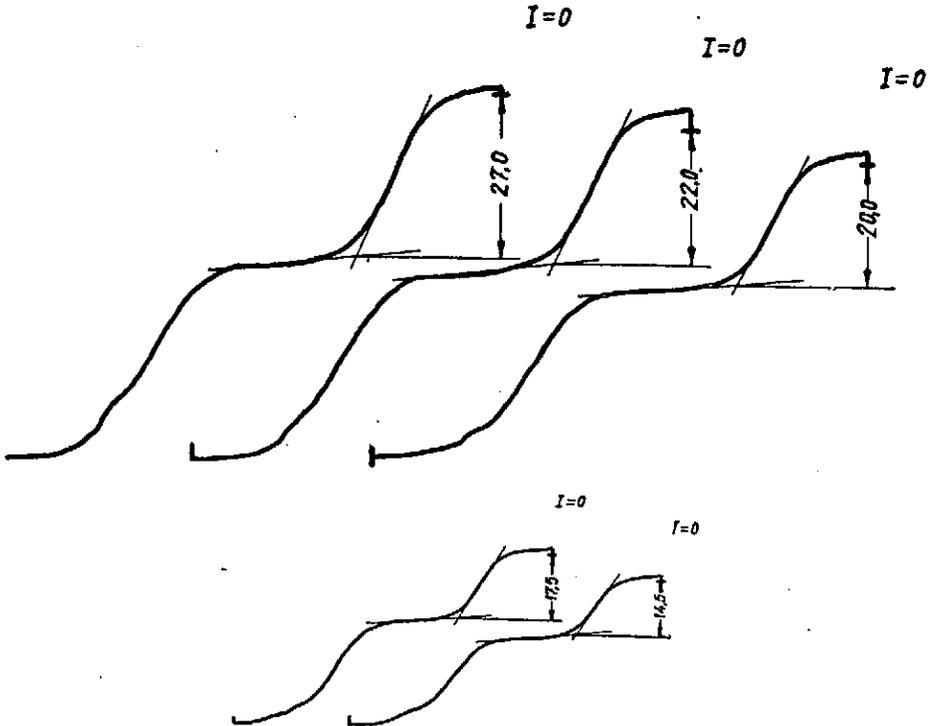


Fig. 7.—Disolución de ClI  $8,46 \cdot 10^{-4}$  M en citrato-nítrico 1M. pH 2,06 Temp. =  $11,2^{\circ}$  C

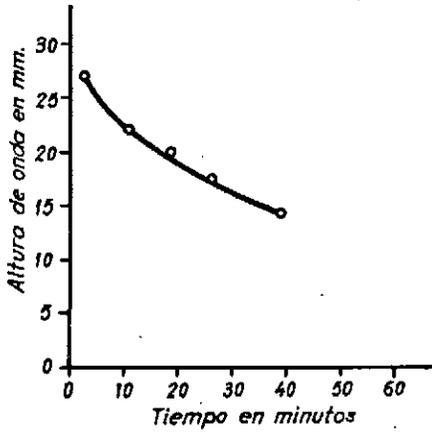


Fig. 8

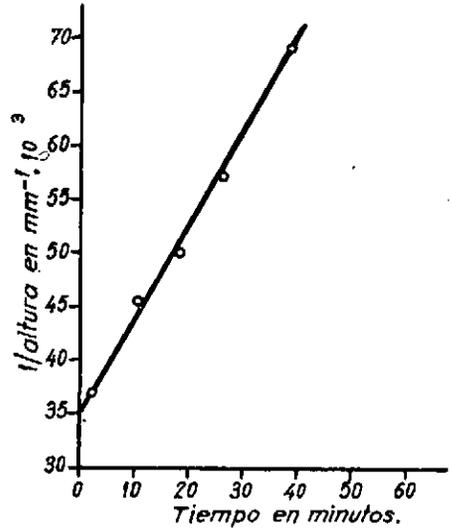


Fig. 9

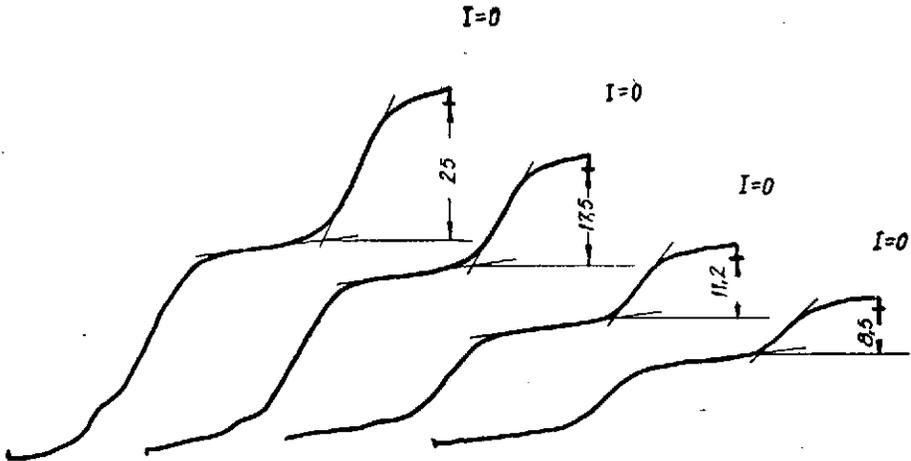


Fig. 10.—Disolución de  $\text{ClI } 8,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en citrato-nítrico  
1M. pH 2,06 Temp. = 20,0° C



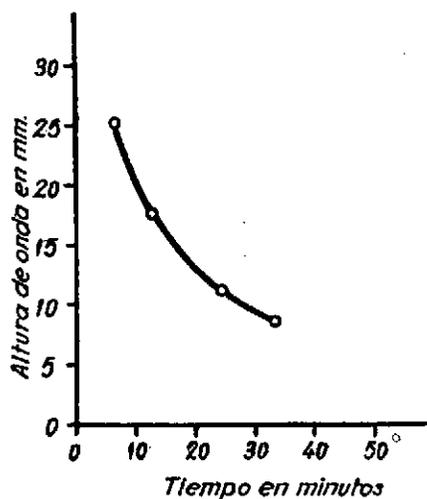


Fig. 11

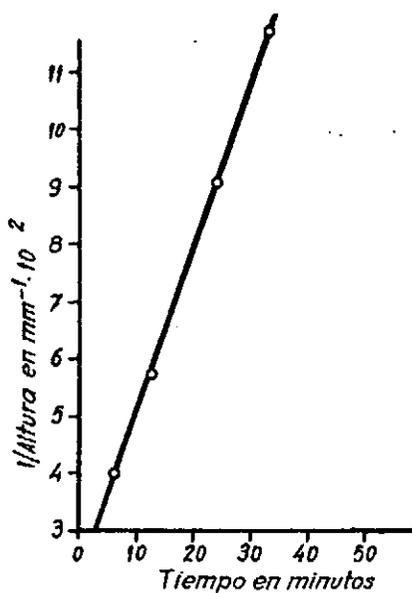


Fig. 12

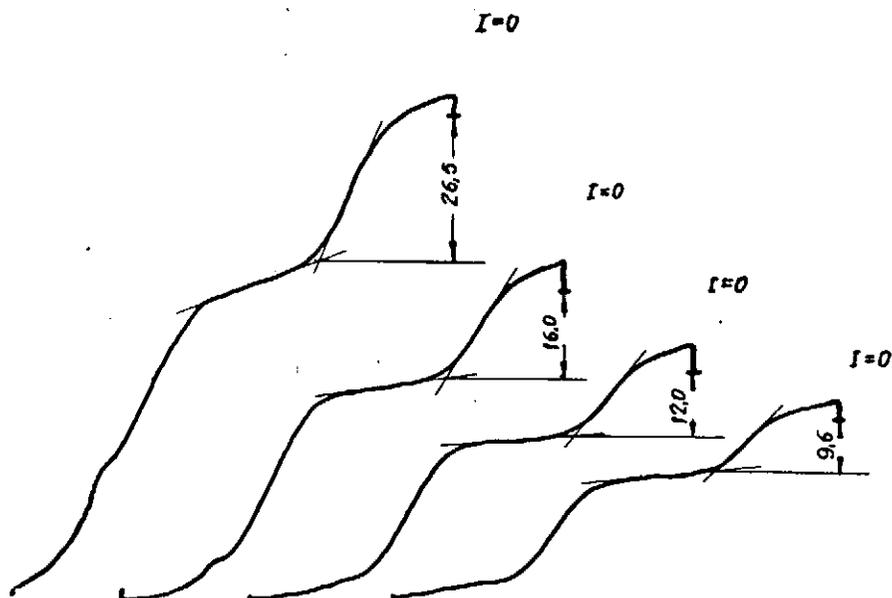


Fig. 13.—Disolución de ClI  $8,46 \cdot 10^{-4}$  M en citrato-nítrico 1M. pH 2,06 Temp. = 25° C

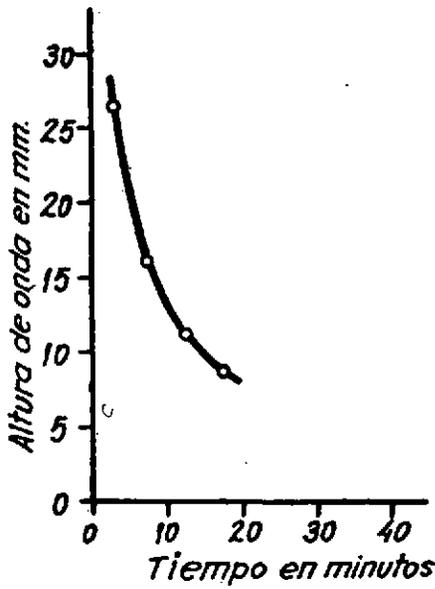


Fig. 14

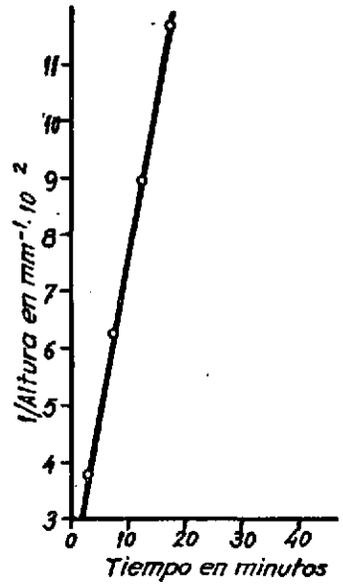


Fig. 15

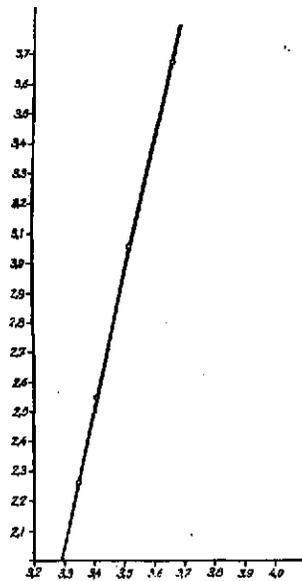


Fig. 16.—Representación de  $-\log K$  frente a  $1/T$ .  
 ordenadas:  $-\log K$   
 abscisas:  $1/\text{temperatura} \cdot 10^3$

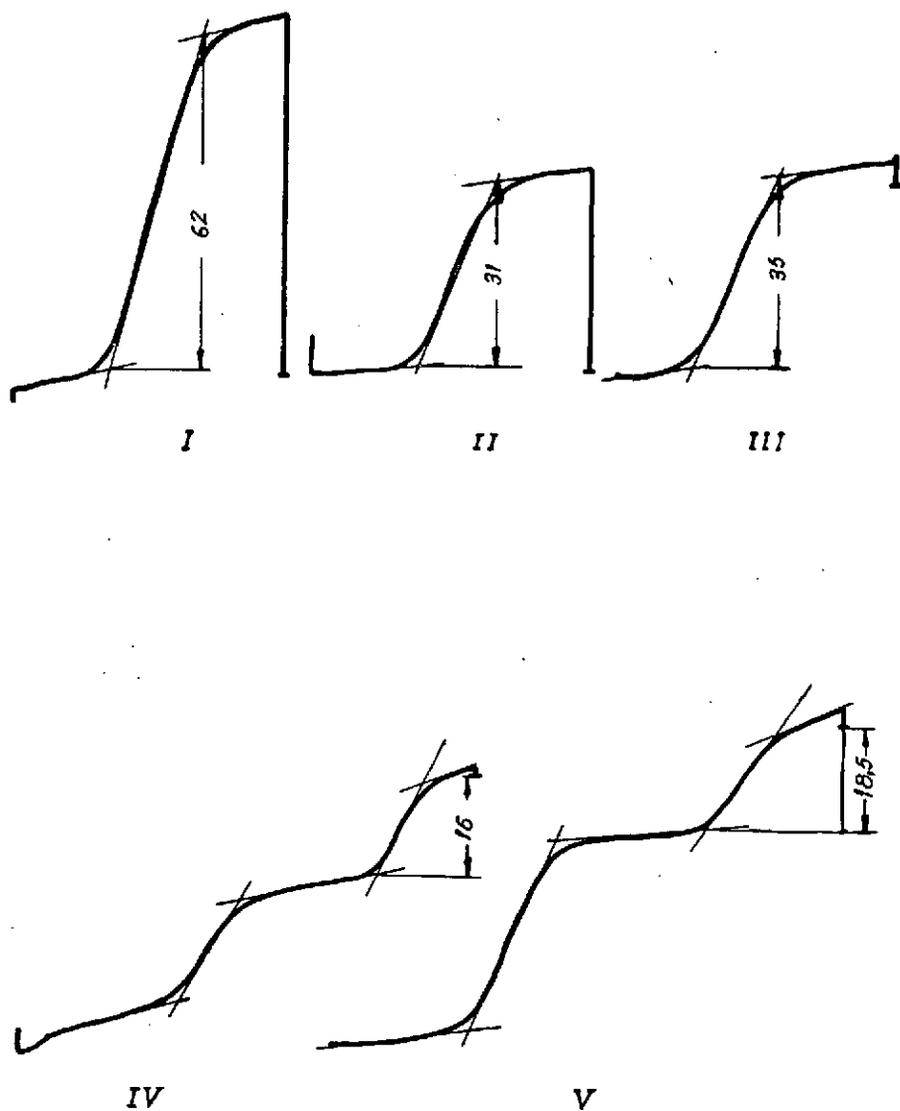


Fig. 17

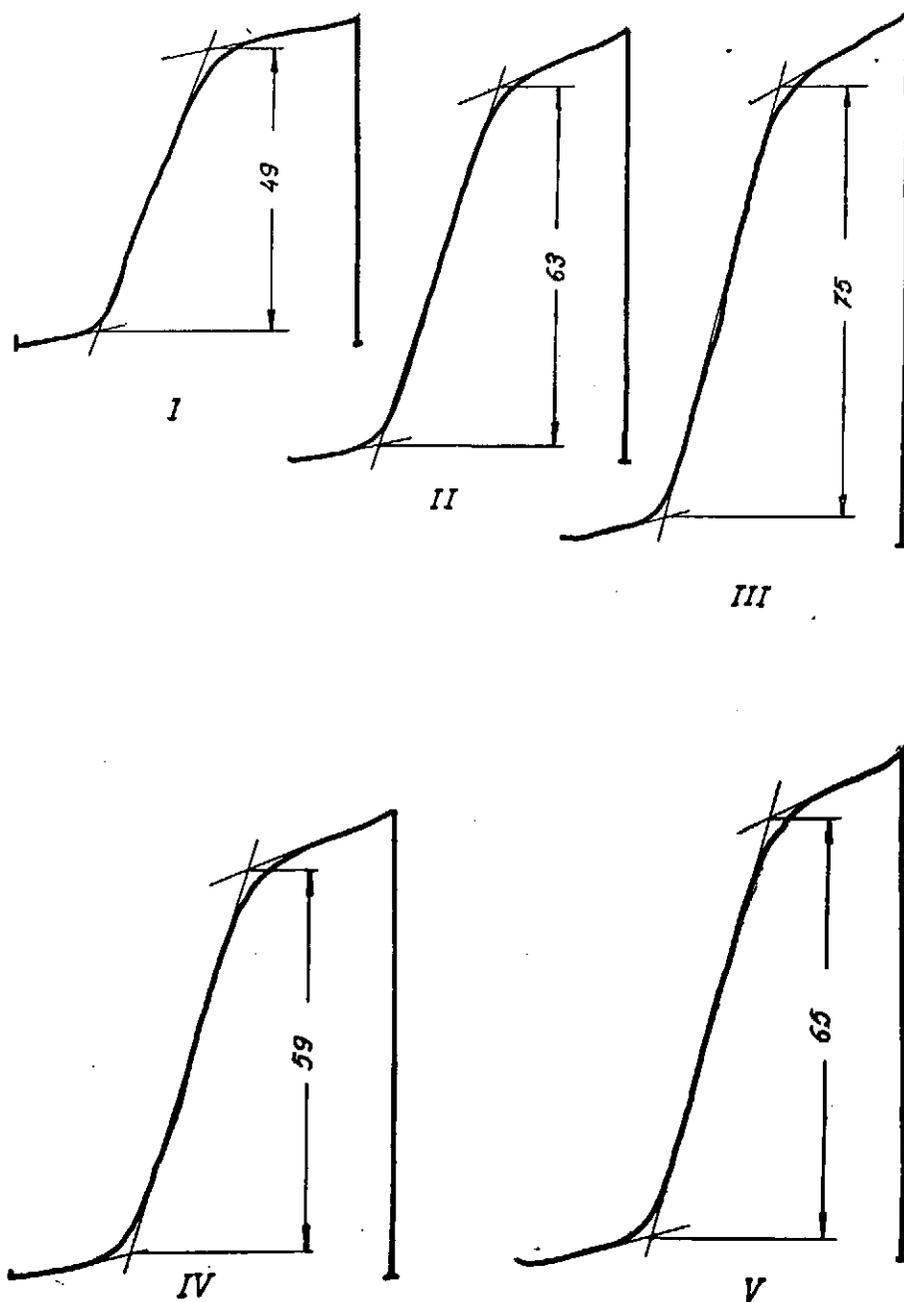


Fig. 18.—Disolución IK  $2,16 \cdot 10^{-4}$  M en  $\text{NO}_3\text{H}$  1M pH=1,12

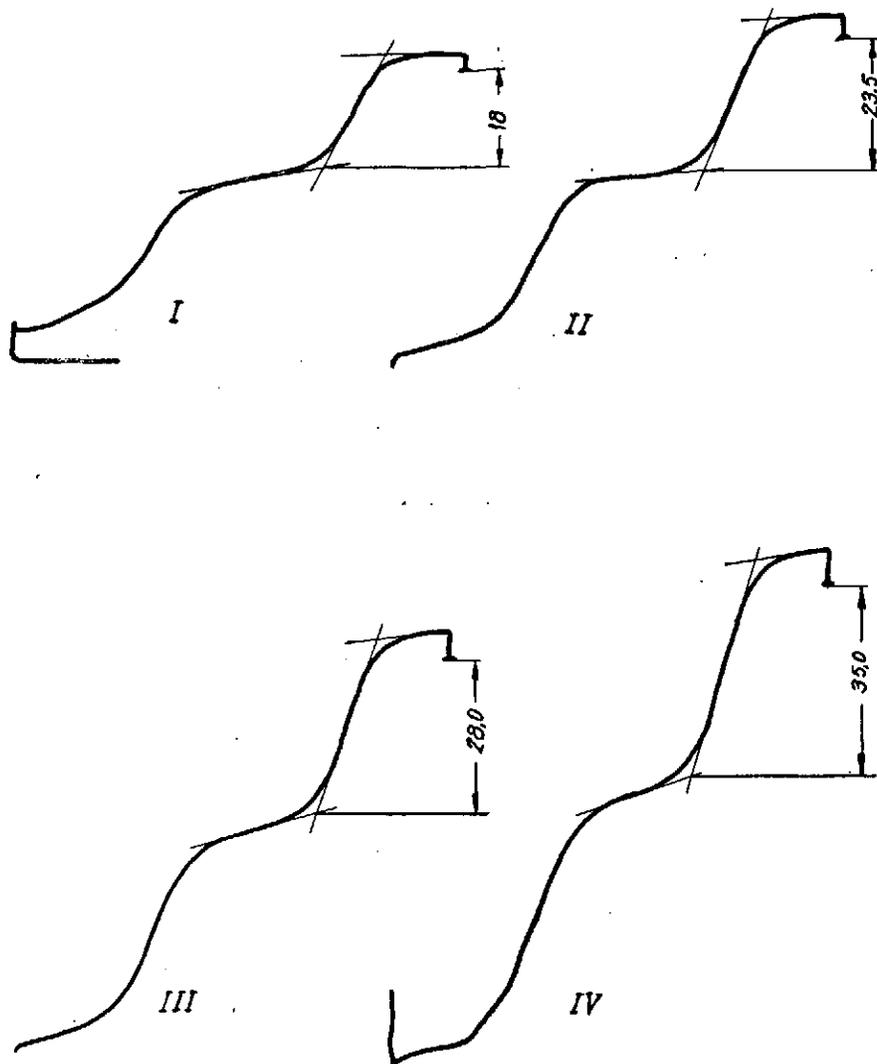


Fig. 19.—Disolución de  $\text{ClI}$   $10^{-3}$  M en  $\text{NO}_3\text{H}$  1M pH=1,2

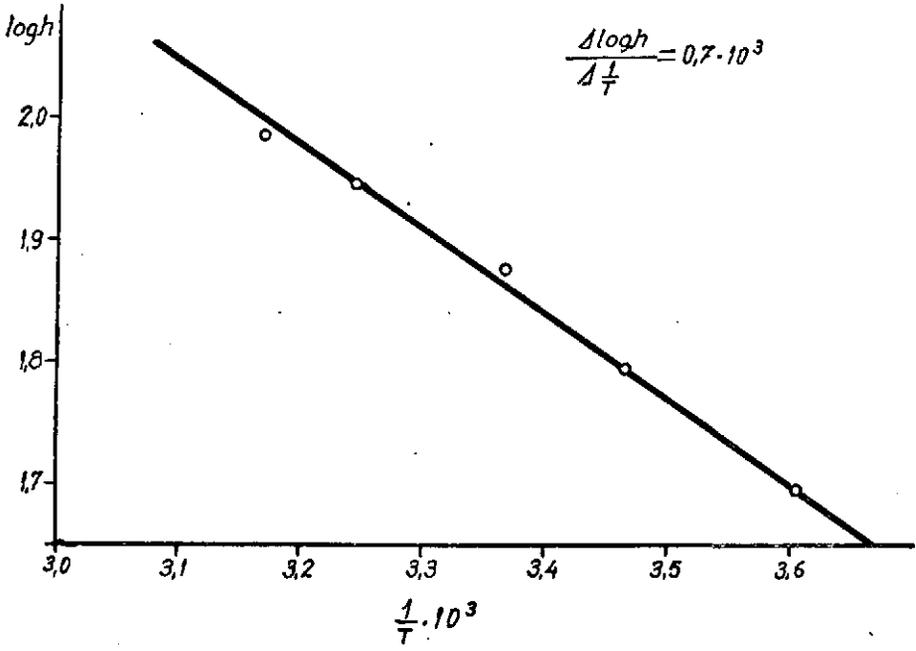


Fig. 20 A

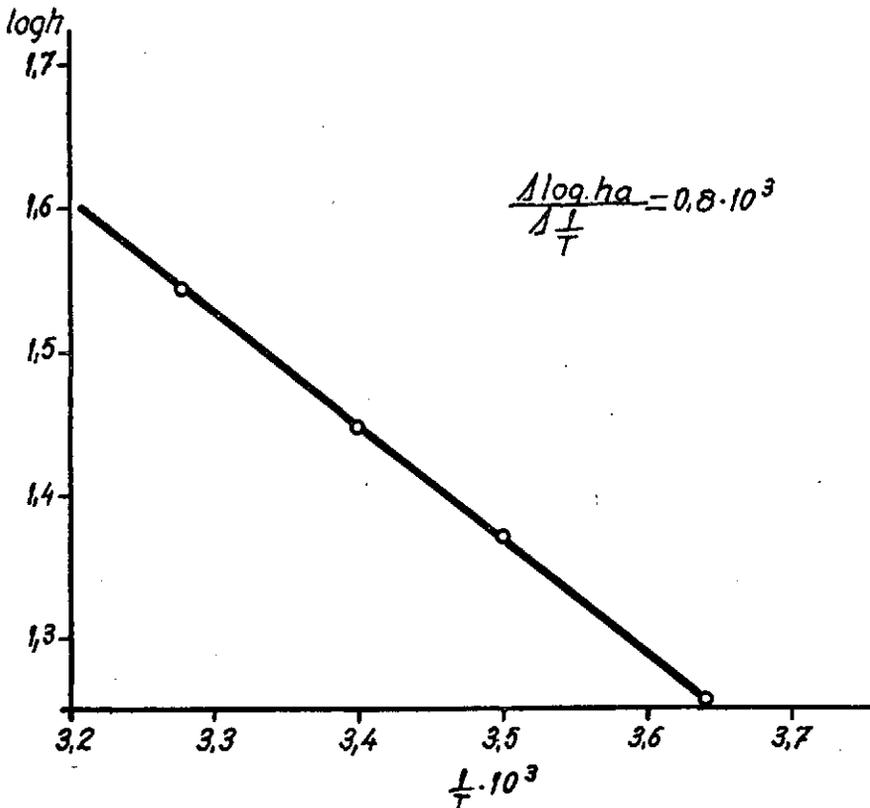


Fig. 20 B

E	lg. $i^2/(i_d-i)$
0,90	1,1540
0,88	1,8860
0,86	0,5000
0,84	1,3200
0,82	2,0200
0,80	2,6200

E	$\lg. i^2/(i_d-i)$
	= 0,028

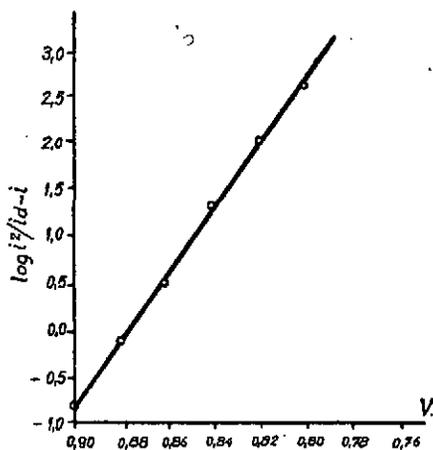
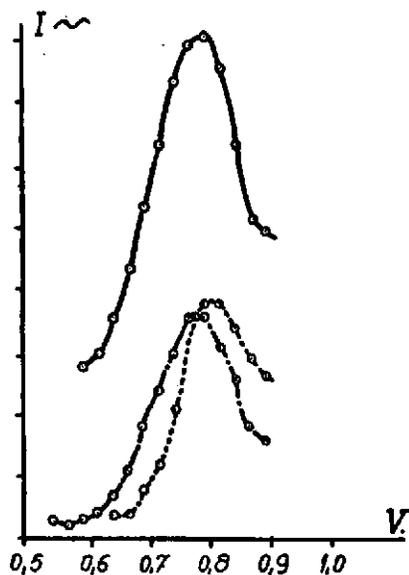


Fig. 21



E	Ciclo total	Semiciclo inferior	Semiciclo superior
0,550		17,0	
0,575		11,5	
0,600	24,0	11,0	
0,625	25,0	12,0	
0,650	28,0	13,5	12,0
0,675	32,0	16,0	12,5
0,700	37,0	19,0	14,0
0,725	42,0	22,0	16,5
0,750	47,0	25,0	20,5
0,775	50,0	28,0	25,5
0,800	50,5	28,0	29,0
0,825	48,0	26,0	29,0
0,850	42,0	23,0	27,0
0,875	36,0	19,0	24,5
0,900	35,0	18,0	23,0

Fig. 22



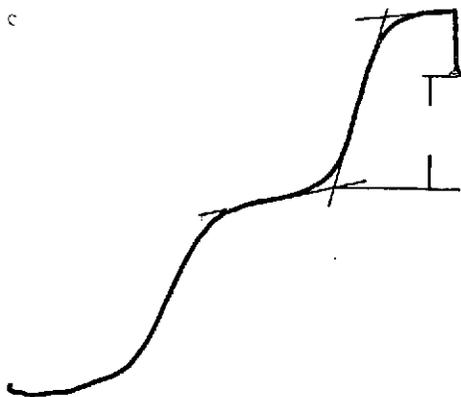


Fig. 23.—Disolución de ClI  $3 \cdot 10^{-4}$  en  $\text{NO}_3\text{K}$  1 M, pH 1,4, temperatura  $25^\circ \text{C}$   
Concentración de ClI de  $3 \cdot 10^{-2}$  M

$E$	$\lg. i^2/(i_d - i)$
0,77	-0,800
0,78	-0,380
0,79	-0,030
0,80	0,380
0,81	0,700
0,82	1,000
0,83	1,332
0,84	1,623
0,85	1,982

$\frac{dE}{d(\lg. i^2/i_d - i)} = 0,029$	$E_0 = 0,791$
--	---------------

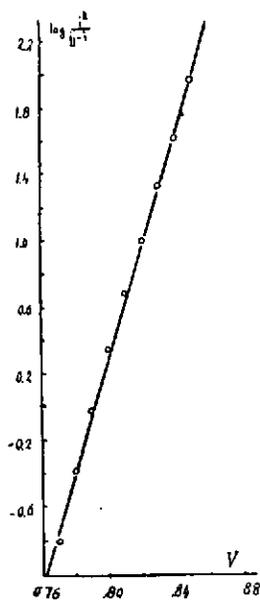
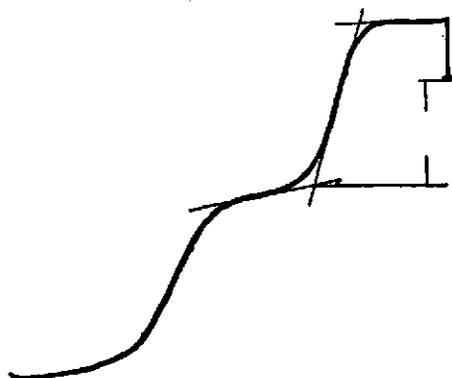


Fig. 24



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE VETERINARIA  
BIBLIOTECA

Fig. 25.—Disolución de ClI  $3 \cdot 10^{-4}$  M en  $\text{NO}_3\text{K}$  1 M, pH 1,4, temperatura  $25^\circ\text{C}$   
Concentración de ClK  $4,9 \cdot 10^{-2}$  M

E	$(\lg. i^2/i_d - i)$
0,73	-0,787
0,74	-0,417
0,75	-0,178
0,76	0,176
0,77	0,397
0,78	0,799
0,79	1,176
0,80	1,522
0,81	1,781
0,82	2,043

$\frac{dE}{d(\lg. i^2/i_d - i)} = 0,032$	$E_0 = 0,755$
--	---------------

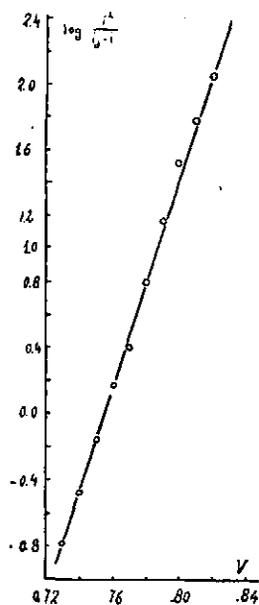


Fig. 26



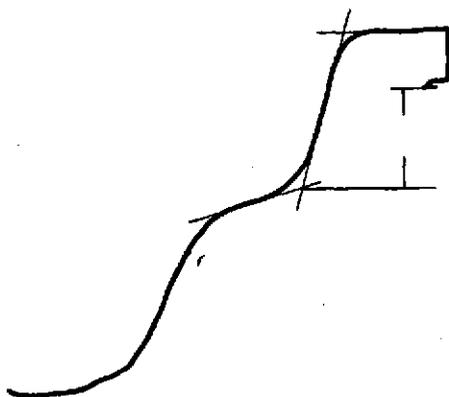


Fig. 27.—Disolución de ClI  $3 \cdot 10^{-4}$  M en  $\text{NO}_3\text{K}$  1 M, temperatura  $25^\circ\text{C}$  pH 1,4  
Concentración de ClK  $6,7 \cdot 10^{-2}$  M

<u>E</u>	<u>lg. <math>i^2/i_d - i</math></u>
0,70	-0,838
0,71	-0,440
0,72	-0,015
0,73	0,262
0,74	0,536
0,75	0,818
0,76	1,170
0,77	1,540
0,78	1,910
0,79	2,279
$dE$	
$d (\lg. i^2/i_d - i)$	$E_o = 0,725$
	$= 0,031$

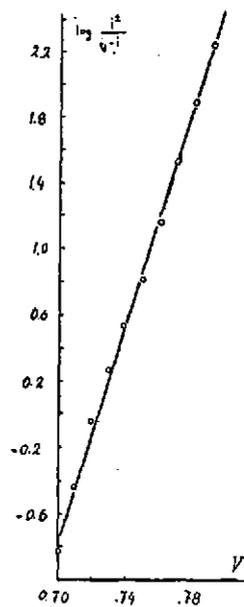


Fig. 28

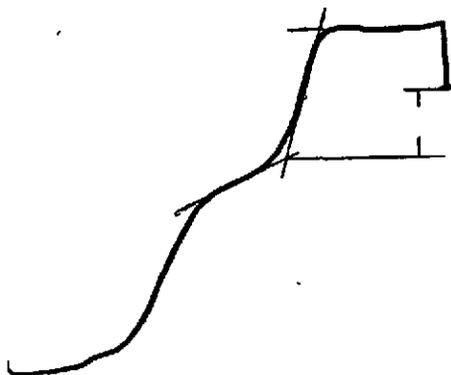


Fig. 29.—Disolución de ClI  $3 \cdot 10^{-4}$  M en  $\text{NO}_3\text{K}$  1 M ,temperatura  $25^\circ\text{C}$  pH 1,4  
Concentración de ClK  $9,6 \cdot 10^{-2}$  M

E	$\lg. i^2/(i_d - i)$
0,67	-0,829
0,68	-0,524
0,69	-0,241
0,70	-0,071
0,71	0,270
0,72	0,530
0,73	0,826
0,74	1,179
0,75	1,476
0,76	1,792
0,77	2,140

$\frac{d (\lg. i^2/i_d - i)}{dE} = 0,033$	$E_0 = 0,697$
---	---------------

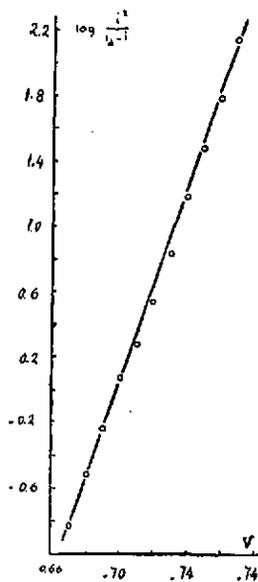


Fig. 30



Fig. 31.—Disolución de  $\text{ClI} 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en  $\text{NO}_3\text{K} 1 \text{ M}$ , temperatura  $25^\circ \text{C}$  pH 1,4  
 Concentración de  $\text{ClIK} 1,31 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

E	$\lg. i^2/(i_d - i)$
0,65	-0,886
0,66	-0,552
0,67	-0,346
0,68	-0,055
0,69	0,267
0,70	0,544
0,71	0,837
0,72	1,100
0,73	1,360
0,74	1,710
0,75	2,040

$$\frac{dE}{d(\lg. i^2/i_d - i)} = 0,033 \quad E_0 = 0,68$$

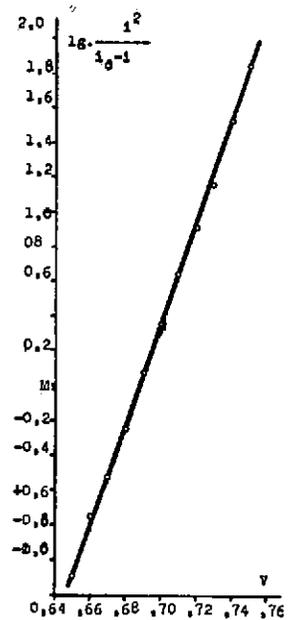


Fig. 32



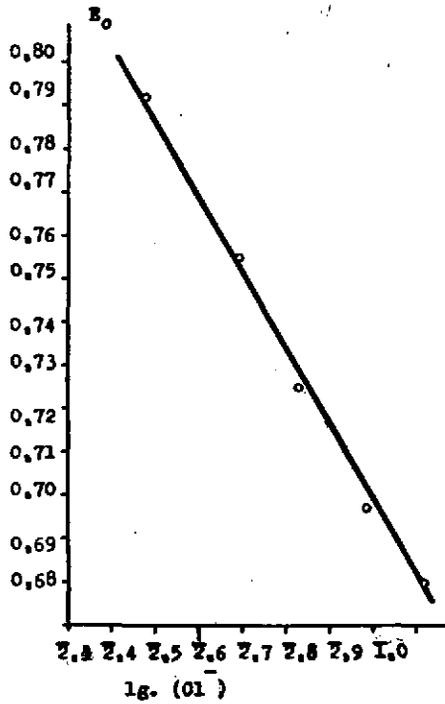


Fig. 33

$\lg. (\text{Cl}^-)$

$E_0$	Concentración de $\text{Cl}^-$	$\lg. (\text{Cl}^-)$
0,790	$3,0 \cdot 10^{-2}$ M	2,4771
0,755	$4,9 \cdot 10^{-2}$ M	2,6902
0,725	$6,7 \cdot 10^{-2}$ M	2,8261
0,697	$9,6 \cdot 10^{-2}$ M	2,9823
0,680	$1,3 \cdot 10^{-1}$ M	1,1173

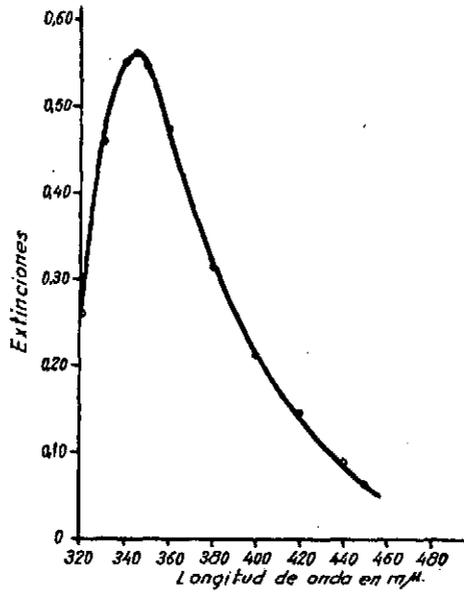


Fig. 34

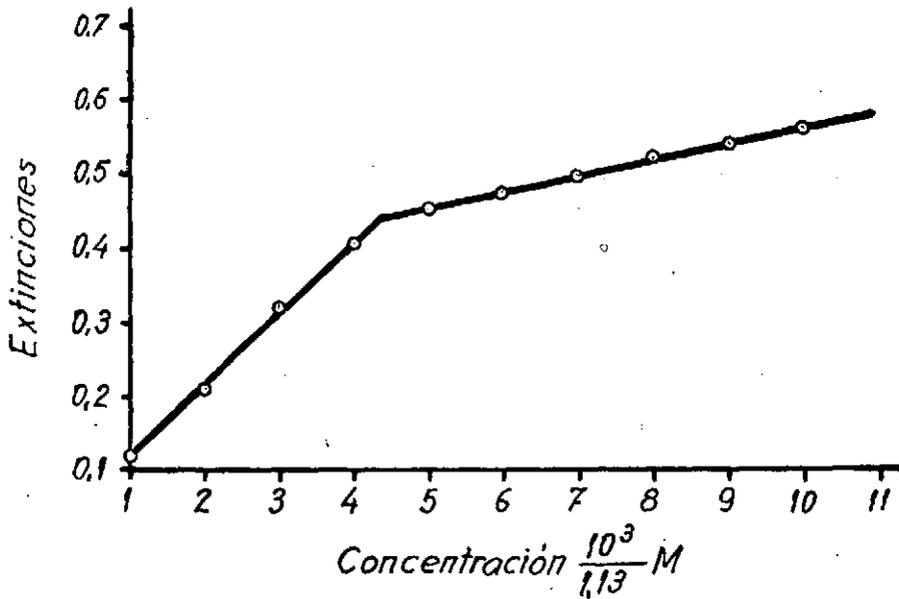


Fig. 35



## BIBLIOGRAFIA

- (1) BOOTH, *Inorganic Syntheses*, Vol. I, Ed. por McGraw (1939), pág. 165.
- (2) J. CORNOG y R. A. KARCIS, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1886 (1932).
- (3) J. R. PARTINGTON, *General Inorganic Chemistry*, pág. 816.
- (4) J. CORNOG y H. W. HORRABAIS, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 429 (1938).
- (5) W. D. BONNER, W. L. FORD y D. M. YOST, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2723 (1935).
- (6) L. J. E. HOFER y E. O. WHIG, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1441 (1945).
- (7) Y. A. FIALKOV y O. I. SNOR, *J. Gen. Chem. Russian*, **18**, 286 (1948).
- (8) Y. A. FIALKOV y K. Y. KAGANSKAYA, *J. Gen. Chem. Russian*, **18**, 14 (1948).
- (9) C. SANDONNINI y N. BORGHELLO, *Atti R. Accad. Lincei*, **24**, 46 (1937).
- (10) J. KLEINBERG, *J. Chem. Education*, **23**, 559 (1946).
- (11) F. FAHRBROTHER, *J.* **847** (1936).
- (12) R. P. BELL y J. GELLES, *J. Chem. Soc.*, 2734 (1951).
- (13) F. A. PHILBRICK, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 620 (1932).
- (14) G. S. FORBES, S. W. GLASS y R. M. FOSS, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 620 (1932).
- (15) J. SCHÜTZENBERGER, *Compt. rend.*, **84**, 389 (1877).
- (16) J. H. FAULI y S. BARCKSTRÖM, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 620 (1932).
- (17) N. V. SIDGWIC, *Inorganic Chemistry*, pág. 1151.
- (18) T. KIKINDAI, *Bull. Sec. Chem. France*, 799 (1951).
- (19) J. M. KOLTHOFF y J. JORDAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1572 (1953).
- (20) L. L. BIRCUMSHAW y A. C. RIDDIFORT, *Quart. Revs. London A-153*, 656 (1932).
- (21) A. EUCKEN, *Z. Elektrochem*, **38**, 41 (1932).
- (22) T. TSUKAMOTO, T. KAMBARA e I. TACHI, *1.º Congreso Internacional de Polarografía*, pág. 525.
- (23) J. SANCHO y A. ARÉVALO, *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, B.-XLIX, 663 (1953).
- (24) F. DANIELS, J. H. MATHEWS y J. W. WILLIAM, *Prácticas de Químico-Física*, Ed. M. Marín.
- (25) F. A. FER YANCHICH, *Trudy Komissii Anal. Khim ol del Khim Nauk Akad Nauk, C. A.*, **2** (5), 87 (1949).
- (26) J. O'M. BOCERIS, *Electrode Processes, A General Discussion of the Faraday Society*, 229 (1947).
- (27) BUTLER y ARMSTRONG, *Proc. Roy Soc., A-137*, 604 (1932).
- (28) J. O'M. BOCERIS, *Nature*, **158**, 584 (1946).
- (29) BOWDEN y AGAR, *Ann Report.*, 1938.
- (30) PEARSON y BUTLER, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1163 (1938).
- (31) KLEMENE, *Z. phys. Chem. I*, 185 (1939).
- (32) FRUMKIN, *J. phys. Chem. (Russ.)*, **14**, 1200 (1940).
- (33) W. NEHNST, *Z. phys. Chem. 2*, 613 (1888).
- (34) A. EINSTEIN, *Ann. Physic. (4)*, **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906).
- (35) L. FRIEDMAN y P. CARPENTER, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1745 (1939).
- (36) Tesis de R. GUZMÁN GIMÉNEZ, Publicaciones de la Universidad de Murcia.
- (37) BUTLER y DREYER, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 427 (1936).
- (38) A. RÍUS, J. LLOPIS y F. COLOM, *Anales de la Real Soc. Esp. de Física y Química*, B.-LI, 21 (1955).
- (39) J. LLOPIS, *Anales de la Real Soc. Esp. de Física y Química*. B.-XLVIII, 305 (1952).

Además se han consultado:

Tratado de Químico-Física de S. Glasstone, versión española de J. Sancho, Ed. Aguilar.  
 New Instrumental Methods in Electrochemistry de J. Delahay. Ed. Interscience Publisher, 1945, N. Y. London.  
 Polarography de I. M. Kolthoff y J. Lingane, Ed. Interscience Publisher, New York-London, 1952.

