

CINÉTICA DE LA REACCIÓN



CATALIZADA POR IODUROS

en presencia de otros iones

por

GABRIELLA MORREALE DE CASTRO

255.

29 JUN 1955

Trabajo presentado para aspirar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS, SECCIÓN DE QUÍMICAS, realizado bajo la dirección del Catedrático de QUÍMICA INORGÁNICA de la Facultad de Ciencias, SECCIÓN DE QUÍMICAS, de la UNIVERSIDAD DE GRANADA, D. ENRIQUE GUTIÉRREZ RÍOS.

Granada - Agosto de 1955

Trabajo presentado para aspirar al Grado de DOCTOR
en CIENCIAS, Sección de QUIMICAS, realizado bajo la
dirección del Catedrático de QUIMICA INORGANICA
de la Facultad de Ciencias, Sección de QUIMICAS, de
Granada, D. ENRIQUE GUTIERREZ RIOS.



VISADO en Granada a 16 de
Agosto de 1.955.

EL CATEDRÁTICO DIRECTOR,

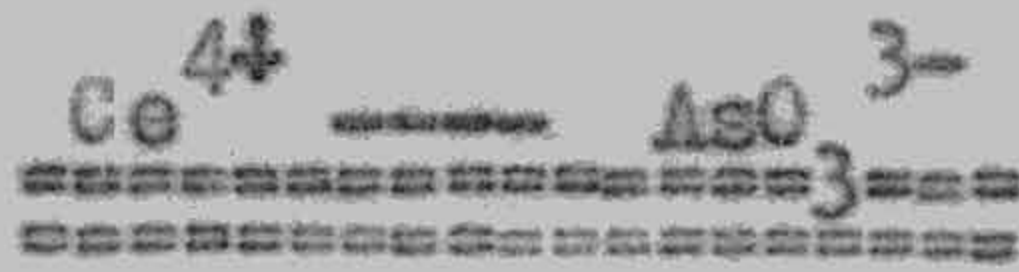
Firmado: Enrique Gutiérrez
Ríos. Catedrático de Quí-
mica Inorgánica de la Fa-
cultad de Ciencias.

Trabajo presentado para aspirar
al Grado de DOCTOR en CIENCIAS,
Sección de QUIMICAS.

Granada, 26 de Junio de 1955

2/1
R. 18880

CINETICA DE LA REACCION



| |
|---|
| BIBLIOTECA UNIVERSITARIA GRANADA N.º Documento _____ N.º Copia _____ |
|---|

CATALIZADA POR IODUROS

EN PRESENCIA DE OTROS IONES

Trabajo presentado para aspirar al
grado de DOCTOR en CIENCIAS, Sección
de QUIMICAS, por

GABRIELLA MORREALE DE CASTRO

A mi marido.

Mi más profunda gratitud al Profesor,
D. Enrique Gutiérrez Ríos por la
dirección de este trabajo y su constante
ayuda.

Mi gratitud a la Sección de Estudios
Subvencionados de Fisiopatología
de la Nutrición, del Consejo Superior
de Investigaciones Científicas y a
su Director, Prof. Dr. Eduardo Ortiz
de Landáuzuri, por la gran ayuda recibida
constantemente en la realización de
este trabajo.

I N D I C E

I.-INTRODUCCION

II.-METODOS EXPERIMENTALES

III.-PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

1.-Reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} catalizada por I^-

a.-Experiencias preliminares.

1a.-Experiencias variando la concentración de I^-

2a.-Experiencias variando la concentración inicial de Ce^{4+}

3a.-Experiencias variando la concentración inicial de AsO_3^{3-} .

4a.-Experiencias variando la concentración de Cl^- .

b.-Experiencias definitivas.

1b.-Experiencias variando la concentración de yoduro, cloruro y cérico.

2b.-Experiencias en ausencia de yoduros.

3b.-Experiencias en ausencia de cloruros.

2.-Reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} catalizada por compuestos orgánicos iodados.-

a.-Reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} catalizada por tiroxina.

b.-Reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} catalizada por triiodo-tironina.

c.-Reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} catalizada por diiodo-tironina.

d.-Reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} catalizada por diiodo-tiroxina.

Resultados obtenidos con compuestos orgánicos iodados.

3.-Mecanismo de la reacción

4.-Aplicaciones analíticas.

IV.-CONCLUSIONES

V.-BIBLIOGRAFIA.

I - INTRODUCCION

=====

La reducción del ion cérico por el arsenioso es una reacción conocida hace tiempo y muy empleada en análisis volumétrico. Las soluciones de sulfato cérico van teniendo cada día más aplicaciones analíticas ; el interés de la reacción con el arsenioso o arsenito estriba precisamente en que es la más exacta para la valoración de las soluciones de cérico. Es sabido asimismo que tiene el inconveniente de ser muy lenta, lo que hace necesario el empleo de catalizadores.

Los catalizadores más empleados con fines volumétricos son el tetróxido de osmio, yoduro, monoclóruo de iodo y sales manganosas.

La cinética de la reacción sin catalizar fué estudiada muy a fondo por Moore y Anderson(1). Establecieron que se trata de una reacción muy lenta, especialmente tratándose de los sulfatos. En medio perclórico se hace más rápida, aunque no instantánea. Por los datos experimentales obtenidos por ellos, pudieron establecer que se trataba de una reacción de tercer orden muy compleja. La necesidad de que se verifiquen colisiones trimoleculares, que se derivaría de la relación estequiométrica de la reacción completada y del orden de la reacción hallado a partir de los datos experimentales, no explicaría sin embargo algunos de hechos observados durante las experiencias: la constante de velocidad calculada para una ecuación de tercer orden tiene un valor determinado para una cierta serie de condiciones experimentales, pero al

variar estas (sobre todo la dilución y temperatura) cambia el valor de la velocidad específica, adquiriendo un nuevo valor constante para la nueva serie de condiciones; otra anomalía observada al estudiar el efecto de los cambios de temperatura es el que no se pueda aplicar la ecuación de Arrhenius. Se observó que la velocidad de la reacción aumentaba en presencia de perclórico, nítrico clorhídrico, ioduros, bromuros, manganoso y quinonas.

Para poder explicar estos hechos satisfactoriamente los autores citados exponen la teoría de que la lentitud de la reacción no se deba más que en parte a la necesidad de choques trimoleculares; mayormente se debería al hecho de que el ion cérico no se encuentra como tal en solución, sino formando parte de un ion complejo (anion sulfatocérico en este caso). Esto ya fué demostrado por otros autores (2,3,4) al estudiar las diferencias en los potenciales redox del sistema cérico-céreo en presencia de ácidos distintos y al estudiar las reacciones de intercambio de electrones del mismo sistema (5). El anión complejo se encuentra en equilibrio con el ion cérico y consiguientemente la concentración de este último que se encuentra libre y capaz de oxidar al ion arsenito es muy inferior a la concentración total medida químicamente, pues en el caso de los sulfatos el equilibrio está fuertemente desplazado hacia la formación del anión complejo. Esta hipótesis explicaría las tres anomalías citadas arriba las variaciones en el valor de la velocidad específica al variar las condiciones experimentales, principalmente la dilución, y la falta de conformidad de los datos experimentales con la ecuación de Arrhenius, pues habría en estos casos desplazamientos del equilibrio entre el ion complejo y el ion cérico libre. El aumento de la velocidad en soluciones nítrica, clorhídrica y sobre todo, perclórica también se explicarían por esta hipótesis, pues en esta última solución no se forman aniones complejos y en las dos primeras son muy inestables. La reacción en medio perclórico, aunque mucho más rápida que en presencia de sulfatos, no es instantánea y los autores consideran que su velocidad representaría a la debida a la necesidad exclusiva de colisiones trimoleculares. Suponen que los

otros catalizadores aceleran la reacción haciéndola proceder por un mecanismo de segundo orden, pero no llevan a cabo un estudio cinético. Si hacen notar que de los haluros el más activo es el yoduro.

Anderson, Lasater y Lippman (6) estudiaron la cinética de la reacción catalizada por haluros, estableciendo que procede por un mecanismo de pseudo-primer orden para los cloruros y bromuros. Usando concentraciones grandes de haluros, tal y como hicieron dichos autores, la reacción en presencia de yoduros se hace tan rápida que les fué imposible estudiarla.

Fué Lange (7) quien por primera vez sugirió el hecho de que se podría valorar un elemento por su acción catalítica sobre una reacción entre compuestos que de otra forma serían inertes entre sí. En un trabajo suyo sobre la reducción del ion permanganato por arsenitos, catalizada por yoduros, con finalidad permanente volumétrica, dice que podrían llegarse a valorar cantidades de yoduros muy inferiores a las que aprecian los métodos volumétricos, midiendo la velocidad de dicha reacción.

Baines (8), al estudiar posteriormente la oxidación del tiosulfato por ácido nitroso, reacción catalizada por yoduros o yodo, establece un método cronométrico para la valoración de dicho elemento en cantidades comprendidas entre 5 - 50 mg., basándose en su acción catalítica.

Pero fueron Sandell y Kolthoff (9) quienes primeramente aplicaron la reacción entre el sulfato cérico y el arsenito a la valoración de yoduros. Su trabajo es fundamental, pues todos los que se han publicado posteriormente sobre el mismo problema presentan modificaciones analíticas más o menos importantes, pero no alteran lo esencial. Establecieron empíricamente la existencia de una relación lineal entre la concentración de catalizador (I^-) y la inversa del tiempo que tarda la reacción en llegar a su punto final. Establecieron las condiciones analíticas óptimas para la valoración de yoduros en concentraciones del orden de 10^{-2} M/l., pudiendo determinar hasta 0,05 gammas de I^- , con el método por ellos presentado.

Para cantidades menores de 0,05 gammas ya no hay relación lineal entre la concentración del catalizador y la inversa del tiempo; los autores establecieron (10) que los valores que se obtendrían, calculados por dicha relación lineal, son más altos que los reales, pues la actividad catalítica es más pequeña. Sin embargo, en presencia de Cl^- en proporción de 10 000 : 1 con respecto a la concentración de I^- , vuelve a establecerse la proporcionalidad lineal antes citada, por lo que concluyen que para pequeñas concentraciones de I^- , la reacción resultaría más sensible en presencia de Cl^- , puesto que la actividad catalítica del ioduro aumenta.

Establecieron que la reacción entre el cérico y el arsenito catalizada por ioduros es aproximadamente $10^7 \cdot 0,3$ veces más rápida que la catalizada por Cl^- sólo, y $0,3 \cdot 10^7$ con respecto a Br^- . El osmio y el rutenio catalizan la reacción muy activamente, así como los Br^- en presencia de sales manganosas. Las experiencias realizadas con iodatos, mostraron que los resultados obtenidos eran bajos e irregulares, debido seguramente a que el verdadero catalizador es en ese caso las trazas de ioduros o iodo formados por la reducción del iodato por el arsenito.

La reacción es inhibida por todos los iones que pueden interferir con algunos de los iones que en ella intervienen: F^- , Ag^+ , CN^- y cualquier oxidante o reductor que actúe sobre el cérico o el arsenito.

Los trabajos de Sandell y Kolthoff (9) y (10) abrieron nuevos horizontes a la resolución de problemas microquímicos muy interesantes: entre ellos se destaca, por su enorme interés bioquímico y clínico, el de la valoración de las distintas fracciones del iodo contenido en sangre. Con los métodos microquímicos existentes (en las muestras de suero hay décimas o centésimas de gamma de iodo) era imposible determinar estas fracciones, quedando así como un problema de mucho interés y difícil resolución. Pero la reacción entre el cérico y arsenito catalizada por ioduros, permitió resolver este problema de la valoración de iodo en suero y es por esta razón precisamente por lo que la mayoría de los tra-

bajos que se encuentran en la literatura sobre dicha reacción tienen como finalidad esta valoración. Los pocos trabajos encontrados en los que se hace alguna referencia a la cinética de la reacción, tienen asimismo como finalidad principal el mejorar las condiciones analíticas de las determinaciones de iodo en suero, a través de una más completa comprensión del mecanismo del sistema.

Fuê Chaney (11) quién aplicó por primera vez el método de Sandell y Kelthoff a la valoración del iodo en suero, mejorando la metódica con la aplicación de la espectrofotometría a la medición de la velocidad de decoloración del cérico amarillo a ceroso incoloro. Simplificó muchísimo la parte operatoria, construyendo unas curvas de calibración en las que aparecía en abscisas la concentración de ioduros y en ordenadas la densidad óptica de la solución al cabo de un intervalo determinado de tiempo, después de haber comenzado la reacción.

En su trabajo cita efectivamente el hecho de que la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden, puesto que se decoloran fracciones iguales en intervalos iguales de tiempo. Presenta la ecuación:

$$C = C_0 10^{-k X t}$$

donde C_0 es la concentración inicial de cérico; C es la concentración existente al cabo del tiempo t y X la concentración de ioduros en gamma; K es una constante.

En el trabajo no aparecen sin embargo datos experimentales ni se hace referencia alguna a ellos y las curvas presentadas carecen asimismo de puntos experimentales.

Aparte de estas breves referencias a la cinética de la reacción el trabajo se dedica principalmente a la exposición de las condiciones analíticas más apropiadas para conseguir los mejores resultados por fotocolorimetría. Esta parte culmina en otro trabajo del mismo autor (12) en el que aconseja el uso de un fotocolorímetro con registrador automático de lecturas continuas, de forma que se obtienen las curvas correspondientes a la decoloración. El hecho de que así se obtengan rectas, al quedar registradas transmisiones en función del tiempo, confirma que se trate de una reacción de primer orden. La pendiente de las rectas está en rela-

ción lineal con respecto a la concentración de ioduros, lo cual implica una proporcionalidad entre la velocidad específica y la concentración de catalizador. Quiero sin embargo hacer notar que las soluciones de sulfato cérico no cumplen la ley de Beer más que fuera del espectro visible (13) y que no es lo mismo tomar transmisiones que logaritmos de la concentración de cérico, puesto que no hay relación lineal entre ambas variables. El autor (12) no toma en cuenta este hecho.

El método por el propuesto tiene indudablemente la ventaja de que se puede detectar la presencia de iones que interfieren en la reacción, por la forma de las curvas obtenidas. Se pueden evitar así errores, que pasarían inadvertidos al tomar solamente una lectura colorimétrica al cabo de un solo intervalo de tiempo. Con este perfeccionamiento llega el autor a determinar hasta 0,002 gammas de I^- .

También comprobó que los iodatos tienen un efecto catalítico muy débil, debido probablemente a las trazas de ioduro o iodo presentes. Los Cl^- y Br^- juntamente con iodatos aceleran la reacción tanto casi como los ioduros, pero el mecanismo de la reacción no es entonces de pseudo-primer orden.

Numerosos autores adoptaron el método propuesto por Chaney (11) introduciendo pequeñas modificaciones en la metódica (14), (15) y (16). Se debe sin embargo a un trabajo de Taurog y Charkoff (17), que sistematizaron perfectamente el método para iodo en sangre, el que se aceptara ya definitivamente la reacción entre el cérico y el arsenito como la única lo suficientemente sensible para un problema microquímico tan delicado. Su trabajo no difiere sin embargo fundamentalmente del de Chaney.

Salter y McKay (18) intentaron simplificar el método aun más, construyendo un ábaco, mediante el cual se puede conocer la concentración de ioduro, si se conoce simplemente la densidad óptica de la solución al cabo de un intervalo determinado. El ábaco construido por ellos presupone la existencia de una relación lineal directa entre la velocidad de la reacción y la concentración

de catalizador y efectivamente los autores presentan una ecuación del tipo:

$$\frac{d(\text{Ce}^{4+})}{dt} = K [\text{I}^-]$$

lo cual implicaría una reacción de orden cero con respecto al ion cérico. A continuación se contradicen al decir que hay una relación lineal entre el logaritmo de la concentración de cérico y el tiempo. Todo está aun más confuso, por el hecho de que los autores no hacen corrección alguna para las desviaciones de la ley de Beer, sino que toman las lecturas colorimétricas como expresión de la concentración de cérico.

Barker (19) presenta una modificación muy importante, basándose en la observación de Sandell y Kolthoff de que el método adquiere una mayor sensibilidad en presencia de Cl^- , para cantidades muy pequeñas de ioduros. La modificación más importante introducida por Barker consiste en la adición sistemática de Cl^- en una concentración del orden de 10^5 con respecto a la de I^- , que él estableció empíricamente. Demostró que para pequeñas concentraciones de I^- , se obtiene un efecto catalítico menor en ausencia de Cl^- , pero en presencia de estos se puede llegar a valorar hasta 0,002 gammas, y que esta acción es específica de los cloruros añadidos y no se debe a impurezas que pudieran contener.

Numerosos métodos para la valoración de iodo en suero adoptaron esta modificación en la determinación final por la reacción entre el cérico y el arsenito catalizada por ioduros. Personalmente he seguido una pauta muy similar, propuesta por Connor y cols. (20), añadiendo sistemáticamente cloruros; con este método empleado personalmente y con muy ligeras modificaciones (21) he podido obtener muy buenos resultados analíticos y bioquímicos (22), (23) y (24). En el presente trabajo comencé siguiendo la pauta utilizada siempre (21), con adición sistemática de Cl^- , menos en los puntos en que se hace notar lo contrario.

En ninguno de los trabajos que he reseñado brevemente hay un estudio cinético de la reacción. Sin embargo Lein y Schwartz (25) publicaron un trabajo en el que se estudian algunos aspectos cinéticos de la reacción, asimismo con finalidad analítica.

y para determinar las condiciones óptimas para la aplicación de la reacción a la valoración del iodo en suero.

Los autores estudian el comportamiento óptico de las soluciones de sulfato cérico, estableciendo una relación lineal entre el logaritmo de las densidades ópticas y el logaritmo de la concentración de ion cérico. Para concentraciones extremas, el error resulta bastante grande. Pero calculan los valores de la concentración de cérico aplicando dicha relación lineal. Usando una concentración constante de yoduros, estudian la decoloración del cérico en función del tiempo y toman la pendiente de las curvas así obtenidas (rectas en representación semilogarítmica) como expresión de la velocidad específica de la reacción. Establecen que se trata de una reacción pseudo-monomolecular.

Variando la concentración inicial de arsenito y manteniendo constante la concentración de yoduro, obtienen velocidades específicas cada vez mayores. Pero la relación no es lineal, sino que para concentraciones iniciales altas de arsenito con respecto a las de cérico (relación molar = 10 : 1) pequeñas variaciones de ésta ya no influyen sobre la velocidad específica.

Manteniendo constantes las concentraciones iniciales de arsenitos y de cérico y variando la concentración de yoduro, aumenta la velocidad específica a medida que aumenta la concentración de I^- , pero no obtienen una relación lineal, sino una curva cóncava con respecto al eje que corresponde a las concentraciones de catalizador, de acuerdo con lo ya observado por Barker (19).

Por adición de Cl^- en cantidades del orden de 10^5 con respecto al yoduro, esta relación de dependencia de la velocidad específica de la concentración de catalizador, se hace lineal. Si se mantiene constante la concentración de yoduro y se va aumentando la de cloruros, y se representan las velocidades específicas así obtenidas en función de estos últimos, se obtiene una curva, cuya forma indica que para una concentración suficientemente alta de cloruros, pequeñas variaciones en su concentración ya no influyen sobre la velocidad específica de la reacción. Al contrario, para pequeñas concentraciones, la velocidad específica varía mucho, para pequeñas fluctuaciones en la concentración de cloruros.

Los autores sugieren que esta falta de proporcionalidad lineal entre la velocidad específica y la concentración de catalizador en ausencia de cloruros se debe a la existencia de algún contaminante que inhibiría la actividad catalítica del primero; la presencia de cloruros, que reaccionarían preferentemente con dicho inhibidor, impediría su efecto negativo sobre la reacción. Dejan establecida la existencia de una mayor actividad catalítica de los ioduros en presencia de cloruros " cualquiera que sea el mecanismo por el cual éstos influyen sobre la reacción ".

Las consecuencias que dichos autores sacan de su estudio son principalmente de tipo analítico; para determinar la cantidad de ioduros basta tomar lecturas colorimétricas al principio y al final de un intervalo cualquiera de tiempo, siempre que sea de una duración determinada, puesto que la reacción es de pseudo-primer orden y se reducen cantidades iguales de cérico en intervalos iguales de tiempo; otra consecuencia es que es innecesario valorar las soluciones de arsenito y de cérico, puesto que utilizando siempre un gran exceso de arsenito, pequeñas variaciones no influyen sobre la velocidad de la reacción; otra es la conveniencia de la adición sistemática de cloruros a la mezcla reaccionante, sobre todo cuando se trata de cantidades de ioduros que oscilen alrededor de las 0,002 gammas.

También publicó Moran (26) un breve estudio de la cinética de la reacción catalizada por ioduros, estableciendo que es de pseudo-primer orden; la velocidad específica cumple la ecuación de Arrhenius y la energía de activación así calculada es de $9,27 \cdot 10^3$ cal grado⁻¹ mol⁻¹. A partir de este dato calculó otras constantes termodinámicas. El resto del trabajo está dedicado a mejorar las condiciones analíticas para la determinación del iodo en sangre. Hace notar también, como ya lo hicieron otros autores (9) y (12), que los iodatos en microconcentraciones no catalizan la reacción. Si se emplean miligramos, la reacción es catalizada, llegando a decolorarse completamente la mezcla reaccionante, para luego comenzar a tomar nuevamente un color amarillo anaranjado que llega a ser incluso más intenso que el color primitivo, posiblemente debido a la formación de algún complejo del tipo del hidrosulfato

ceroso-cérico. Esto no sucede usando I^- ó I_2 . No da el autor explicación posible alguna de este hecho, como tampoco presenta ninguna hipótesis sobre la posible cadena de reacción que se establece en la reducción del cérico por arsenitos en presencia de ioduros.

Quizás sea interesante hacer notar que varios autores aconsejan el uso de monocloruro de iodo como catalizador de la valoración del sulfato cérico con arsenito, o con oxalato (27), (28) y (29).

.....

Sobre la acción catalítica de compuestos orgánicos iodados sobre la reacción entre el cérico y el arsenito, no he encontrado más que una breve nota por Bowden y MacLagan (30) en la que hacen notar que algunos compuestos orgánicos iodados como la tiroxina y di-iodo-tirosina aceleran la reducción del cérico por arsenito. Aplican este hecho al revelado de cromatogramas de proteínas iodadas: usando papel impregnado con soluciones de cérico y arsenito y dejando el cromatograma húmedo en contacto con dicho papel. Las manchas blancas sobre fondo amarillo indican la presencia de compuestos orgánicos iodados. Detectan así hasta 1 gamma de tiroxina. El trabajo es puramente empírico y cualitativo y en él no se hace referencia alguna a la cinética de esta catalisis.

=====

Por consiguiente, la mayoría de los autores que han estudiado la reacción entre el cérico y el arsenito catalizada por ioduros o derivados orgánicos iodados se han dedicado principalmente a las aplicaciones analíticas. No existe en la bibliografía habitual un estudio completo cinético ni datos para sustentar alguna hipótesis sobre la posible cadena de reacciones que tienen lugar en el sistema.

La finalidad del presente trabajo es hacer un estudio de la cinética de esta reacción catalizada por los iones cloruros y iodo en forma de ioduros o de derivados orgánicos iodados tales

como la tetra-iodo-tironina(tiroxina), tri-iodo-tironina, di-iodo-tironina y di-iodo-tirosina, y tratar de establecer sobre la base de estos resultados el mecanismo del proceso en cada caso.

.....

II - PARTE EXPERIMENTAL
 =====
 =====

METODO OPERATORIO

La pauta general seguida a lo largo de este trabajo ha sido la siguiente:

Utilizaba tubos de un Espectrofotómetro Unicam-Cambridge de 23 mm de diámetro. Ponía en cada tubo 1 c.c. de KOH al 1%, cantidades variables de IK, tiroxina, tri-iodo-tironina, di-iodo-tironina o di-iodo-tirosina y completaba hasta un volumen de 10,0c.c. con agua destilada. Una vez preparada así la solución, ponía el tubo en un baño termorregulador mantenido a una temperatura constante de $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$., esperando unos 5 minutos para que la temperatura se homogeneizara en el tubo. Añadía entonces 0,2c.c. de solución de AsO_3^{3-} y 0,25c.c. de solución de ClH. Empezando a contar tiempos con un cronómetro, añadía 0,2c.c. de solución de Ce^{4+} . Inmediatamente después de la edición de este último reactivo y tras agitar bien, se medía el color de la solución con un Espectrofotómetro Unicam-Cambridge y en longitud de onda $=430\text{m}\mu$. Esta lectura se consideraba como la correspondiente a un tiempo 0. Se volvía a dejar el tubo en el baño a temperatura constante y sólo se sacaba para efectuar las lecturas colorimétricas, que se tomaban justamente al cabo de 1, 2, 3, 4, 5, etc. minutos, con ayuda del cronómetro. Si se veía que la reacción era muy rápida, se tomaban las lecturas de medio en medio minuto; si muy lenta, de dos en dos minutos, siguiendo así hasta que se podía considerar que la reacción había llegado casi al punto final.

De esta forma obtenía como datos las densidades ópticas correspondientes a los distintos tiempos. Leídos estos datos en la curva de calibración, cuya construcción se describirá a continuación, podía ya construir las curvas que representaban las concentraciones en función del tiempo, procediendo después al estudio matemático de las mismas.

Como puede verse por lo expuesto anteriormente, el volumen final de la solución que se colorimetra es de 10,65c.c. Si por cualquier motivo ha sido necesario alterar la cantidad de alguno de los reactivos que suelen añadirse en un volumen constante, he procurado que el volumen final, la acidez y la concentración en iones sulfato sean los mismos a lo largo de toda la experiencia.

He procurado emplear siempre los mismos tubos y las mismas pipetas contrastadas y microburetas para cada reactivo.

ELECCION DE LONGITUD DE ONDA: He considerado como longitud de onda más apropiada para este trabajo aquella para la que se obtiene una máxima densidad óptica para una determinada concentración de iones Ce^{4+} .

Utilicé una solución preparada con 1c.c. de KOH, 9,0c.c. de agua destilada, 0,2 c.c. de SO_4H_2 3,25 N, 0,25c.c. de ClH y 0,2c.c. de solución de Ce^{4+} , manteniéndola a una $T^\circ=25^\circ\text{C}$.

Tomé lecturas colorimétricas para distintas longitudes de onda comprendidas entre 400 y 700 $\text{m}\mu$, variando de 10 en 10 unidades entre 400 y 500 $\text{m}\mu$ y luego de 20 en 20. El resultado obtenido aparece en la figura 1, apareciendo en ordenadas las densidades ópticas ($\alpha \cdot 10$) y en abscisas longitudes de onda. He escogido la onda 430 $\text{m}\mu$ por conveniencias del aparato empleado.

CURVAS DE CALIBRACION: Para obtener la curva que representa la variación de densidad óptica como función de la concentración de sulfato cérico amónico preparé una serie de tubos utilizando la misma cantidad de KOH, H_2O y ClH que de costumbre. En vez de 0,2c.c. de solución de AsO_3 añadí 0,2c.c. de SO_4H_2 3,25N y en vez de 0,2c.c. de solución de Ce^{4+} , cantidades variables de ésta, completando hasta un volumen de 0,2c.c. con SO_4H_2 3,7N. El volumen final era siempre de 10,65c.c. y la T° de 25°C , consiguiendo así unas condiciones de trabajo lo más parecidas posible a las descritas al exponer la pauta general. Los resultados obtenidos aparecen en la figura 2 y en la Tabla 1.

Como puede verse, las soluciones de sulfato cérico amónico no siguen la ley de Beer. Tampoco se obtiene una recta al representar los logaritmos de ambas variables (figura 3), todo lo cual me hizo desistir en el intento de hallar una relación matemática entre la densidad óptica de una solución de sulfato cérico amónico y su concentración en iones Ce^{4+} , leyendo siempre las densidades ópticas obtenidas en la curva de calibración representada en la figura 2.

Siguiendo la pauta descrita he obtenido también las curvas de calibración a distintas temperaturas: 10, 20, 30, 40 y 50°C . Están representadas en la figura 4.

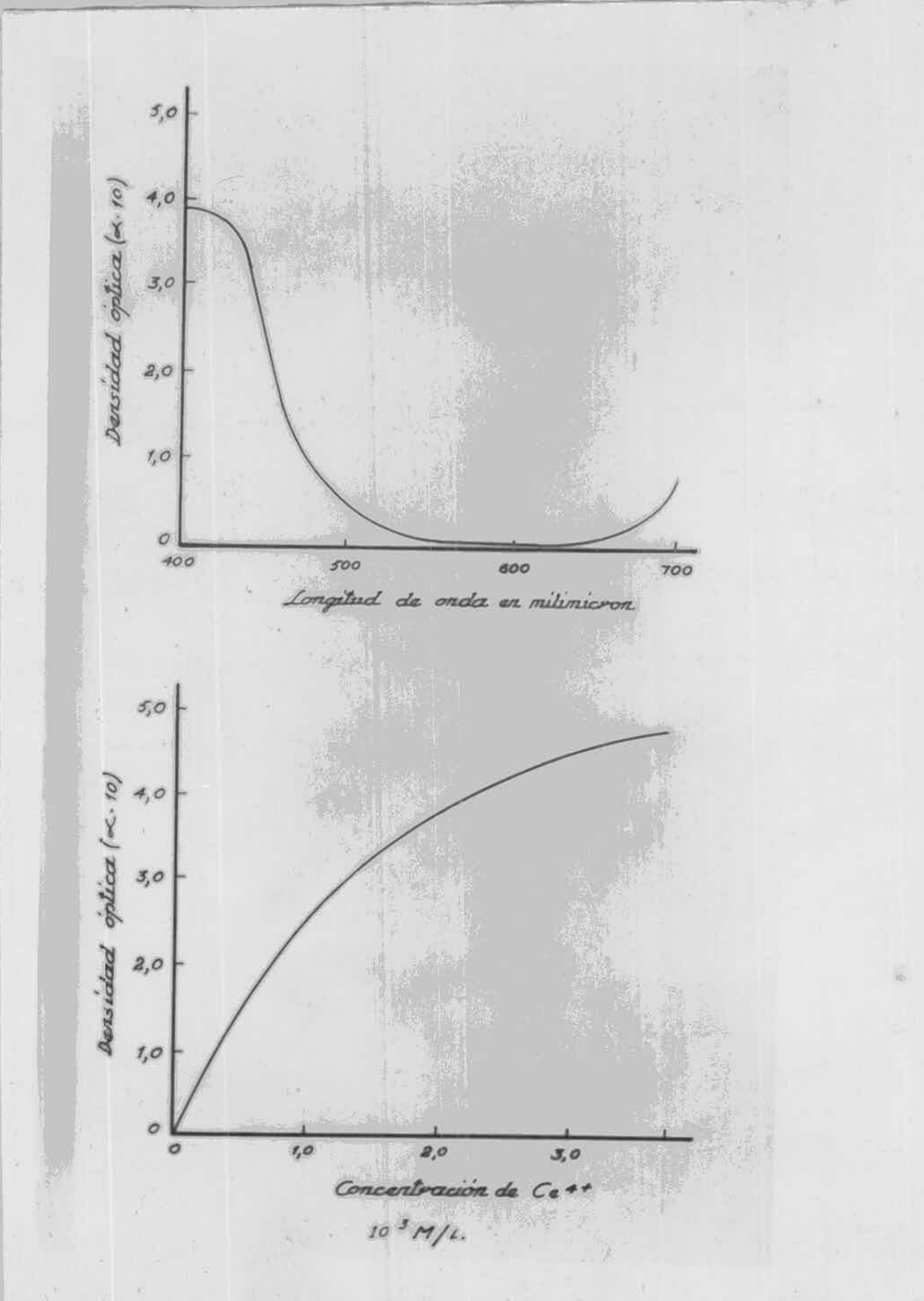


Figura 1 - Variación de la densidad óptica en función de la longitud de onda empleada, (en milimicron).

Figura 2 - Curva de calibración para las soluciones de sulfato cérico amónico, en 430 m .

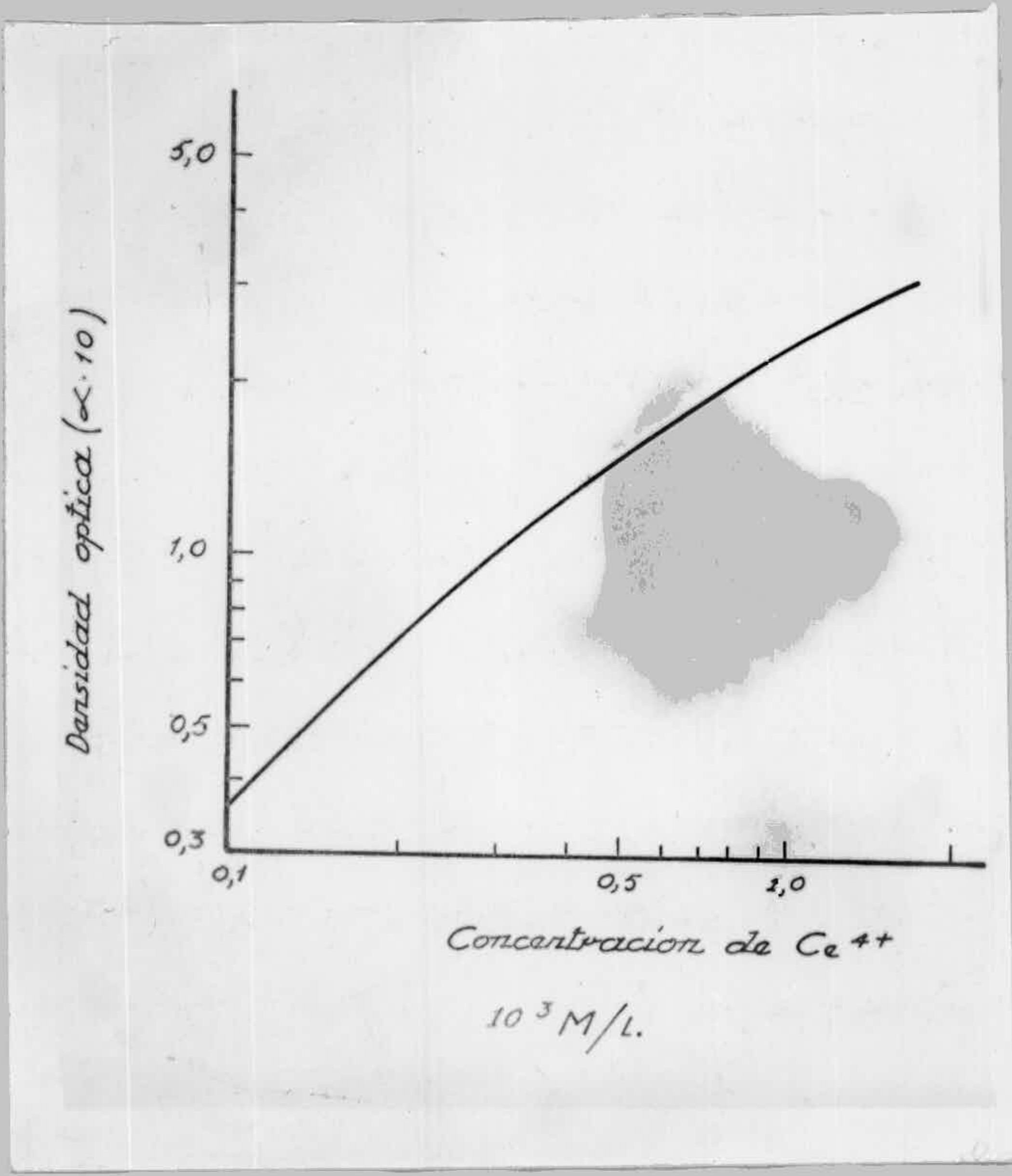
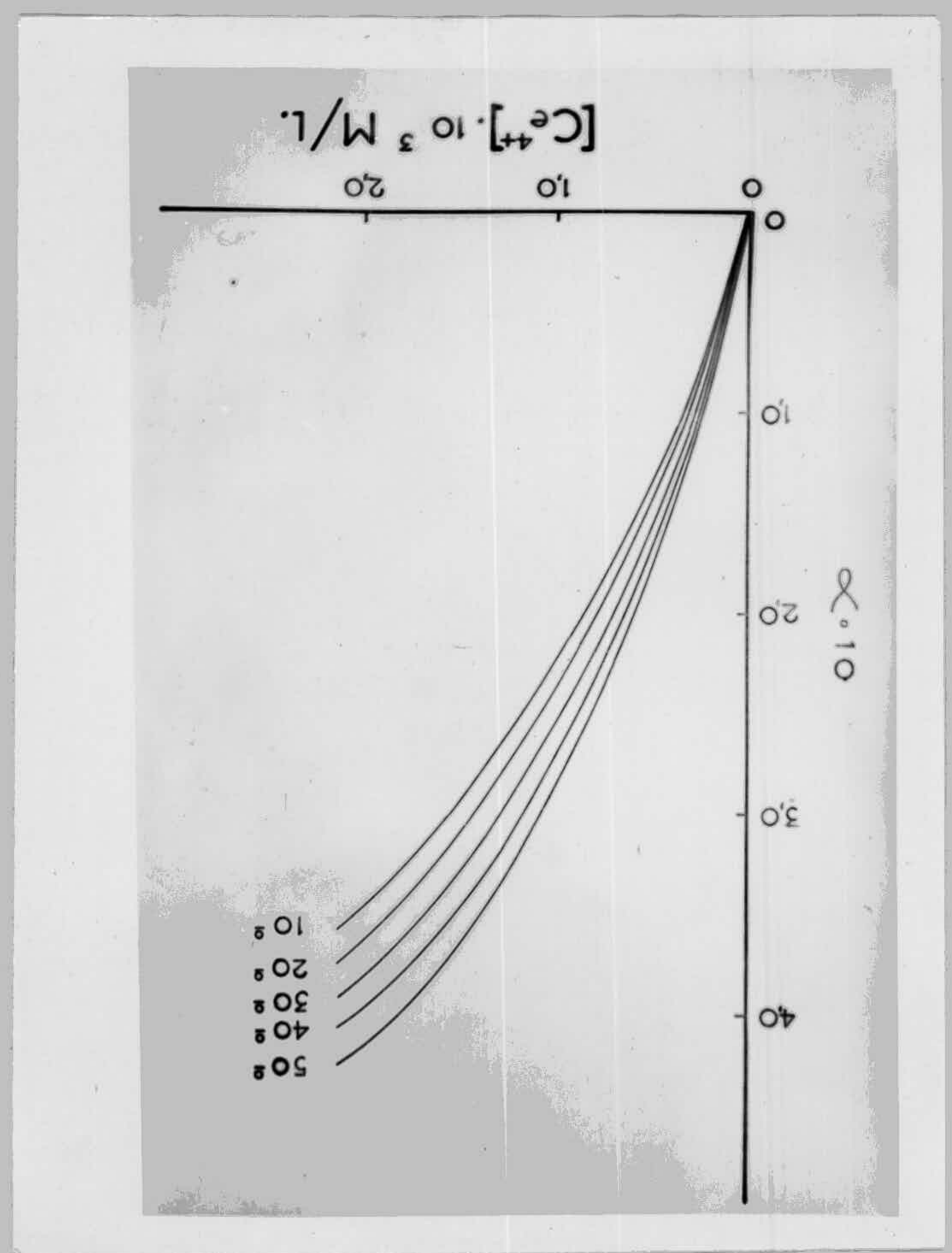


Figura 3 - Logaritmo de la densidad óptica en función del logaritmo de la concentración de ion cérico.

Figura 4 - Curvas de calibración de soluciones de sulfato
 cerico amónico, para distintas temperaturas.



T A B L A 1

Variación de la densidad óptica de una solución de sulfato cérico amónico en función de su concentración.

| KOH 1% (c.c.) | H ₂ O (c.c.) | SO ₄ H ₂ 3,25N (c.c.) | ClH 2,5N (c.c.) | SO ₄ H ₂ 3,7N (c.c.) | Ce ⁴⁺ 0,1M (c.c.c) | Ce ⁴⁺ 10 ⁻³ M/1 | α · 10 |
|------------------|----------------------------|--|--------------------|---|----------------------------------|--|--------|
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,18 | 0,02 | 0,188 | 0,70 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,16 | 0,04 | 0,376 | 1,25 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,469 | 1,50 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,14 | 0,06 | 0,563 | 1,72 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,13 | 0,07 | 0,657 | 1,94 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,12 | 0,08 | 0,751 | 2,12 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,11 | 0,09 | 0,845 | 2,31 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,10 | 0,10 | 0,939 | 2,48 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,08 | 0,12 | 1,13 | 2,80 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,06 | 0,14 | 1,31 | 3,07 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,04 | 0,16 | 1,50 | 3,30 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,02 | 0,18 | 1,69 | 3,51 |
| 1,0 | 9,0 | 0,2 | 0,25 | 0,00 | 0,20 | 1,88 | 3,67 |
| 1,0 | 8,98 | 0,2 | 0,25 | 0,00 | 0,22 | 2,07 | 3,77 |
| 1,0 | 8,90 | 0,2 | 0,25 | 0,00 | 0,30 | 2,82 | 4,44 |

SOLUCIONES EMPLEADAS

Solución de ácido arsenioso 0,1M en SO₄H₂ aprox. 3,25N.

Se ha preparado pesando exactamente 19,782 g. de As₂O₃ purísimo pro análisis Merck y disolviéndolos en 75 c.c. de NaOH 1 N, calentando. Se enfrió, diluyendo luego hasta unos 500 c.c., se añadieron unas gotas de SO₄H₂ hasta ligeramente ácido frente a papel tornasol y entonces se añadieron 90,5 c.c. de SO₄H₂ concentrado, llevando finalmente a un volumen de 1000 c.c. con agua destilada.

Solución de sulfato cérico amónico 0,1M en SO₄H₂ aprox. 3,7 N.
Se preparó pesando 30,95 gr. de agua destilada, añadiendo posteriormente 103 c.c. de SO₄H₂ concentrado. Se diluyó hasta unos 800 c.c. aproximadamente, dejando reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. Si aparecía algún precipitado, se filtraba y finalmente se completaba hasta un volumen de 1000 c.c. con agua destilada. Se valoró frente al ácido arsenioso 0,1 M y en presencia de IK como catalizador. Se ajustó el volumen final para que fuese F=1,00

Solución de ácido clorhídrico aprox. 2,5 N. Se preparó a partir de producto Merck purísimo.

Solución de hidróxido potásico al 1 %. Se preparó a partir de producto Merck purísimo.p.a.

Solución de Ioduro potásico:

Se preparó una solución que contenía 0,05 gammas de I^- / 1 c.c. por diluciones sucesivas de una más concentrada, preparada a su vez disolviendo 130,8 mg de IK purísimo p.a. Merck, convenientemente desecado, en 100 c.c. de agua destilada.

Solución de Tetra-iodo-tironina (Tiroxina):

Se disolvieron 15,3 mg. de Tiroxina cristalizada Roche, con un contenido en I no inferior al 98% del teórico, en 100 c.c. de KOH al 2%. Tomé 1,0 c.c. de esta solución, completando hasta 100 c.c. con KOH al 2%. Tomando 20,0 c.c. de esta última y llevando a 100 c.c. con agua destilada, obtuve una solución que contenía 0,1 gamma de I^- / 1 c.c. ó 0,153 gammas de tiroxina / 1 c.c. ($0,74 \cdot 10^{-7}$ M/l de I^- ó $0,197 \cdot 10^{-7}$ M/l de tiroxina)

Solución de Tri-iodo-tironinas:

Preparada al igual que la anterior, pero pesando 17,09 mg de tri-iodo-tironina purísima Roche. La solución final contenía igualmente 0,1 gamma de I^- / 1 c.c. ó 0,171 gamma de tri-iodo-tironina / 1 c.c. ($0,74 \cdot 10^{-7}$ M/l de I^- ó $0,25 \cdot 10^{-7}$ M/l de tri-iodo-tironina).

Solución de Di-iodo-tironinas:

Según la misma pauta que las anteriores, pero pesando 20,72 mg. de di-iodo-tironina purísima Roche. La solución final contenía 0,1 gamma de I^- / 1 c.c. ó 0,207 gammas de di-iodo-tironina / 1 c.c. ($0,74 \cdot 10^{-7}$ M/l de I^- ó $0,37 \cdot 10^{-7}$ M/l de di-iodo-tironina).

Solución de Di-iodo-tirosinas:

Como las anteriores, pero pesando 18,47 mg de producto Roche purísimo. La solución empleada contenía 0,1 gammas de I^- / 1 c.c. ó 0,1857 gammas de di-iodo-tirosina / 1 c.c. ($0,74 \cdot 10^{-7}$ M/l de I^- ó $0,37 \cdot 10^{-7}$ M/l de di-iodo-tirosina).

.....

Quiero testimoniar mi agradecimiento a la Casa Roche de Basilea y a sus representantes en Madrid y Granada, por la amabilidad con que me han donado tetra-iodo-tironina, tri-iodo-tironina, di-iodo-tironina y di-iodo-tirosina purísimas, gracias a lo cual me ha sido posible realizar el estudio de su actividad catalítica sobre la reducción del cérico por arsenitos.

III - PRESENTACION Y DISCUSION

de

RESULTADOS

1 - REACCION ENTRE EL Ce^{4+} Y EL AsO_3^{3-} , CATALIZADA POR I^-

a) - EXPERIENCIAS PRELIMINARES

1 a) - Experiencias variando la concentración de I^- :

Para orientarme con respecto al mecanismo de la reacción en presencia de I^- como catalizador, llevé a cabo una serie de experiencias en las que variaba la concentración de I^- , manteniendo constantes las de los otros reactivos.

Preparé cinco experiencias, siguiendo en todo la pauta general descrita en la página Añadí a cada tubo una cantidad distinta de la solución de IK, de forma que contuvieran 0,05 ; 0,125 ; 0,20 ; 0,275 y 0,35 gammas de I^- respectivamente.

Para hallar la concentración en gammas / 1 c.c. hay que recordar que el volumen final de la mezcla de reacción es de 10,65 c.c. Para pasar de estas unidades a moles / litro basta multiplicar por $0,74 \cdot 10^{-5}$

En la Tabla 2 aparecen los resultados obtenidos y en la figura 5 su representación gráfica; en abscisas los tiempos en minutos y en ordenadas la concentración de Ce^{4+} correspondiente a cada tiempo, en moles/litro.

T A B L A 2

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ en función del tiempo,
en presencia de I^- y a $25^{\circ}C$.

| I | | II | | III | | IV | | V | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0,37 $10^{-7}M/l$ de I^- | | 0,93 $10^{-7}M/l$ de I^- | | 1,48 $10^{-7}M/l$ de I^- | | 2,04 $10^{-7}M/l$ de I^- | | 2,59 $10^{-7}M/l$ de I^- | |
| t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. | t (a-x) 10^{-3} min. M/l. |
| 0 | 1,97 | 0 | 2,07 | 0 | 2,11 | 0 | 1,97 | 0 | 2,16 |
| 1 | 1,83 | 1 | 1,85 | 1 | 1,78 | 1 | 1,58 | 1 | 1,60 |
| 2 | 1,75 | 2 | 1,65 | 2 | 1,50 | 2 | 1,26 | 2 | 1,74 |
| 4 | 1,59 | 4 | 1,32 | 3 | 1,26 | 3 | 1,01 | 3 | 0,892 |
| 6 | 1,45 | 6 | 1,06 | 4 | 1,05 | 4 | 0,807 | 4 | 0,667 |
| 8 | 1,31 | 8 | 0,854 | 5 | 0,892 | 5 | 0,638 | 5 | 0,498 |
| 10 | 1,18 | 10 | 0,676 | 6 | 0,751 | 6 | 0,516 | 6 | 0,366 |
| 12 | 1,07 | 12 | 0,545 | 7 | 0,629 | 7 | 0,423 | 7 | 0,272 |
| 14 | 0,958 | 14 | 0,432 | 8 | 0,535 | 8 | 0,338 | 8 | 0,207 |
| 16 | 0,883 | 16 | 0,347 | 9 | 0,451 | 9 | 0,263 | 9 | 0,150 |
| 18 | 0,798 | 18 | 0,272 | 10 | 0,376 | 10 | 0,216 | 10 | 0,113 |
| 20 | 0,732 | 20 | 0,225 | 12 | 0,263 | 12 | 0,131 | | |
| 22 | 0,657 | 22 | 0,188 | 15 | 0,159 | 14 | 0,094 | | |

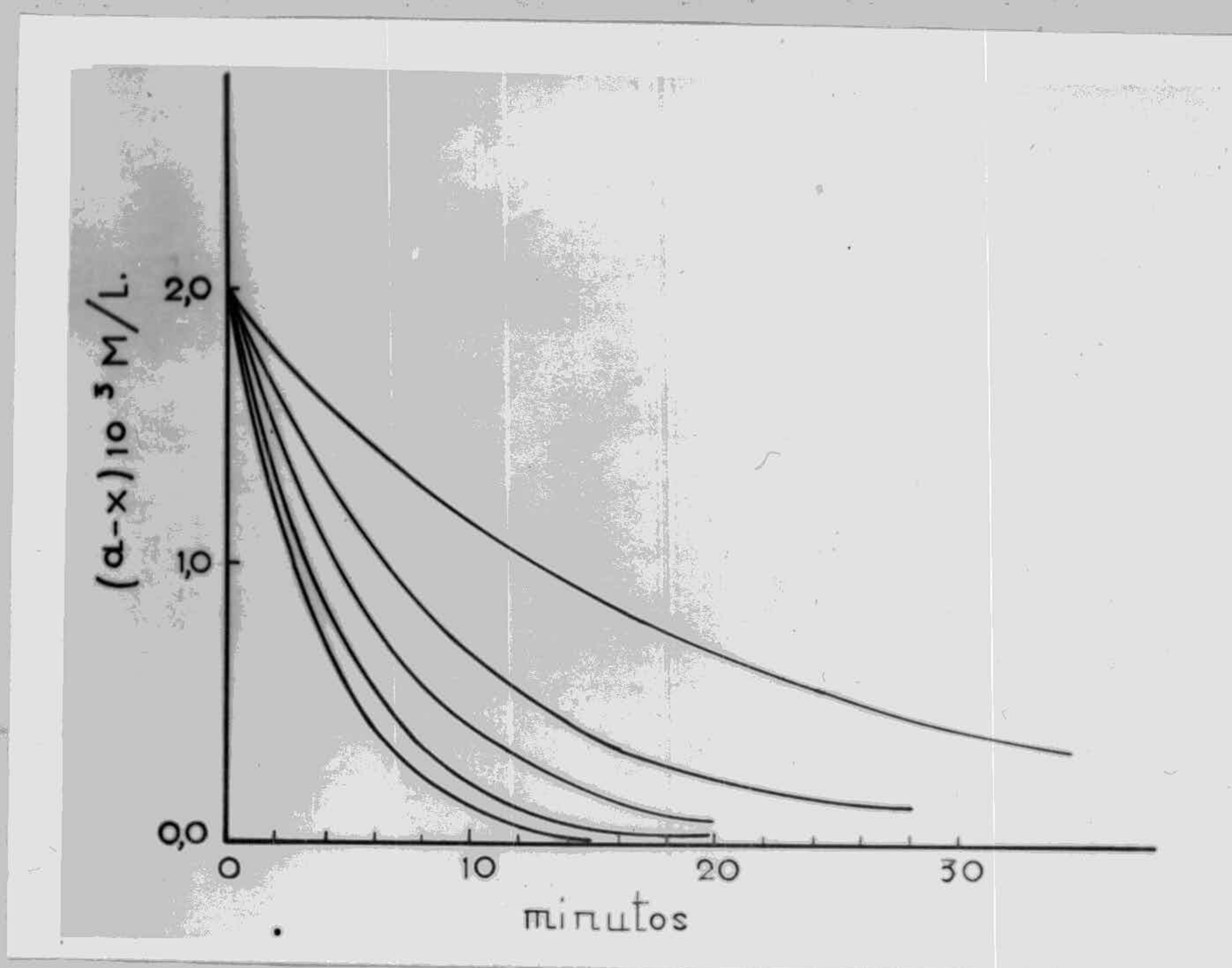


Figura 5-Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo,
en presencia de I^-

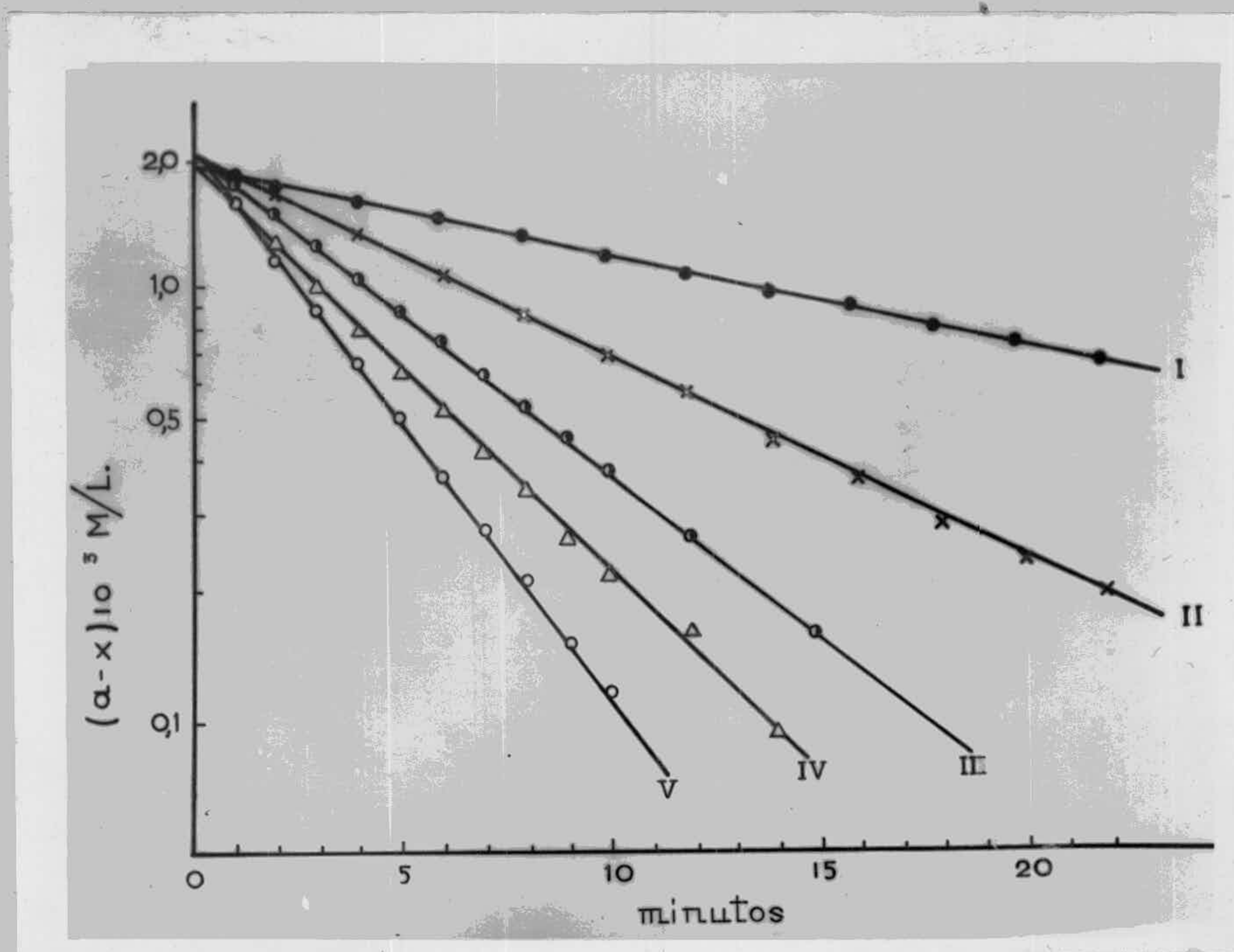


Figura 6 -Representación semilogarítmica de la reducción del $\text{Ce}^{4+}(a-x)$ por el AsO_3^{3-} en presencia de I^- .

En la figura 6 aparecen los mismos resultados de la Tabla 2, apareciendo en ordenadas los logaritmos de la concentración de Ce^{4+} en un momento determinado y en abscisas los tiempos, en escala natural. Como puede verse en dicha figura, se obtiene una recta para cada una de las cinco experiencias. Esto facilita el estudio matemático de las mismas. Las ecuaciones correspondientes a estas rectas son del tipo:

$$a-x = a e^{-kt}$$

en donde a = representa la concentración inicial de Ce^{4+}
 x representa la concentración de sustancia transformada, o sea, de Ce^{3+} , en un momento determinado.
 $a-x$ representa la concentración de Ce^{4+} en un instante determinado.

Por tanto, despejando x , tendremos:

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

Basta derivar esta última ecuación con respecto al tiempo, para poder conocer la velocidad de la reacción en un instante determinado. Tendremos que :

$$\text{velocidad} = \frac{dx}{dt} = a k e^{-kt}$$

El hecho de que se obtengan rectas en la representación semilogarítmica hace ya suponer que se trate de una reacción de pseudo-primer orden. En efecto, los valores de K , obtenidos dividiendo los valores de la velocidad por los de la concentración de Ce^{4+} en el mismo instante, son constantes, lo que puede comprarse en la Tabla 3.

En la figura 7 se ha representado la velocidad específica (K) en función de la concentración de I^- .

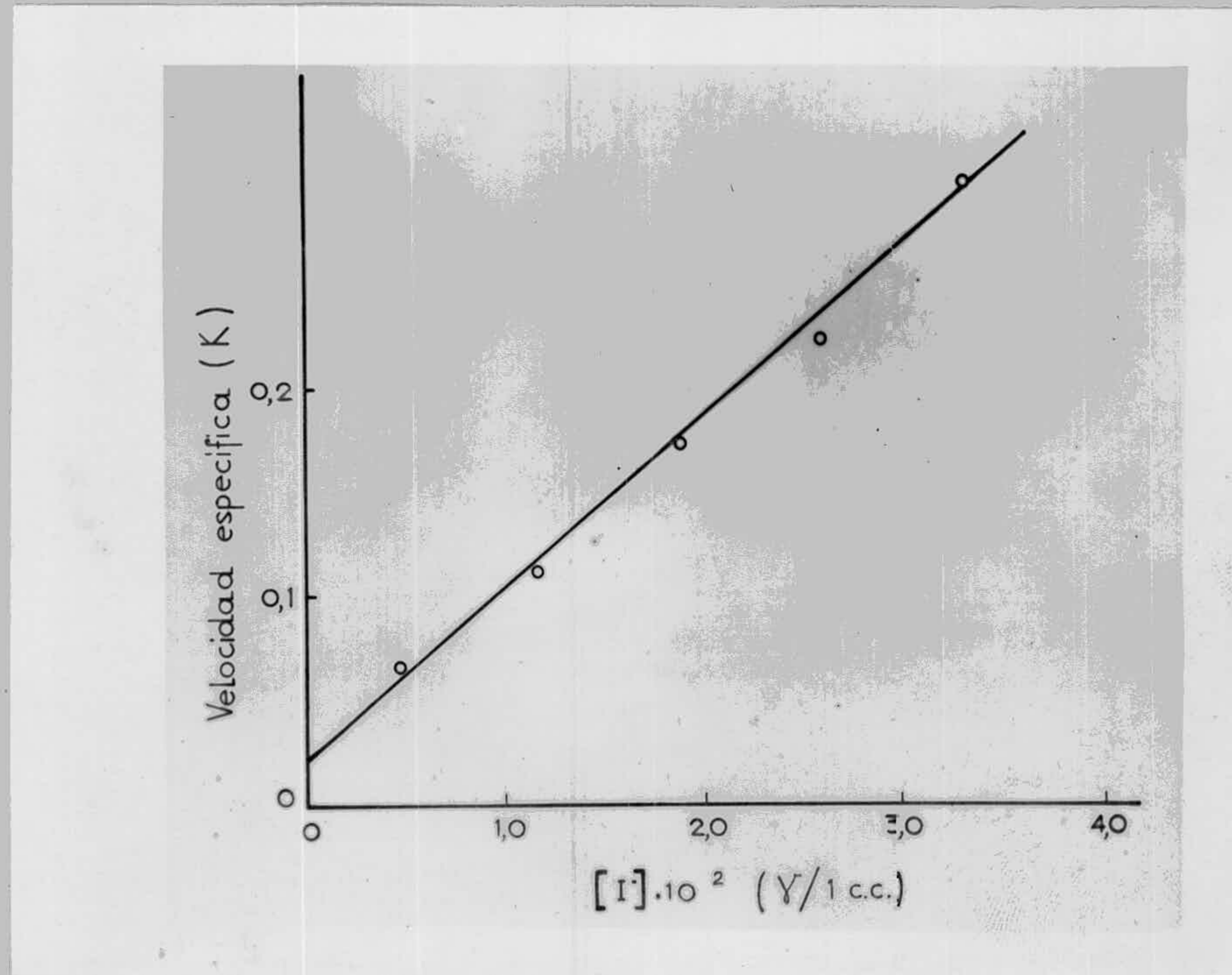


Figura 7 - Los valores de la velocidad específica (K) en función de la concentración de I^-

Se obtiene una función lineal, en la que las variables están ligadas por la relación:

$$K = 0,02 + 11,2 \cdot 10^5 [I^-]$$

estando la concentración de I^- expresada en M/l.

A lo largo de estas experiencias se han mantenido las concentraciones iniciales de Ce^{4+} , AsO_3^{3-} y Cl^- en $1,88 \cdot 10^{-3}$, $1,88 \cdot 10^{-3}$ y $0,58 \cdot 10^{-1}$ M/l respectivamente.

T A B L A 3

Valores de la velocidad específica (K) para distintas concentraciones de catalizador (I⁻).

| I | | | II | | | III | | |
|--|-------------------------------|--------|--|-------------------------------|--------|--|-------------------------------|--------|
| [I ⁻] = 0,37 10 ⁻⁷ M/l. | | | [I ⁻] = 0,93 10 ⁻⁷ M/l. | | | [I ⁻] = 1,48 10 ⁻⁷ M/l. | | |
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,120 | 0,0657 | 1 | 0,206 | 0,1115 | 1 | 0,309 | 0,1734 |
| 2 | 0,114 | 0,0651 | 2 | 0,184 | 0,1116 | 2 | 0,260 | 0,1730 |
| 4 | 0,103 | 0,0652 | 4 | 0,147 | 0,1117 | 3 | 0,218 | 0,1735 |
| 6 | 0,0930 | 0,0643 | 6 | 0,118 | 0,1112 | 4 | 0,184 | 0,1744 |
| 8 | 0,0841 | 0,0640 | 8 | 0,0939 | 0,1116 | 5 | 0,154 | 0,1728 |
| 10 | 0,0770 | 0,0650 | 10 | 0,0755 | 0,1105 | 6 | 0,129 | 0,1723 |
| 12 | 0,0686 | 0,0642 | 12 | 0,0604 | 0,1110 | 7 | 0,109 | 0,1728 |
| 14 | 0,0622 | 0,0650 | 14 | 0,0483 | 0,1117 | 8 | 0,0914 | 0,1708 |
| 16 | 0,0561 | 0,0637 | 16 | 0,0386 | 0,1111 | 9 | 0,0768 | 0,1703 |
| 18 | 0,0508 | 0,0637 | 18 | 0,0309 | 0,1108 | 10 | 0,0645 | 0,1707 |
| 20 | 0,0459 | 0,0644 | 20 | 0,0247 | 0,1100 | 12 | 0,0455 | 0,1732 |
| 22 | 0,0415 | 0,0632 | 22 | 0,0198 | 0,1110 | 15 | 0,0271 | 0,1700 |
| Valor medio K = 0,0644 | | | 0,111 | | | 0,172 | | |

| IV | | | V | | |
|--|-------------------------------|--------|--|-------------------------------|--------|
| [I ⁻] = 2,14 10 ⁻⁷ M/l. | | | [I ⁻] = 2,59 10 ⁻⁷ M/l. | | |
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,354 | 0,2241 | 1 | 0,472 | 0,2954 |
| 2 | 0,282 | 0,2247 | 2 | 0,353 | 0,3000 |
| 3 | 0,226 | 0,2226 | 3 | 0,263 | 0,2946 |
| 4 | 0,185 | 0,2286 | 4 | 0,196 | 0,2942 |
| 5 | 0,144 | 0,2259 | 5 | 0,147 | 0,2943 |
| 6 | 0,115 | 0,2231 | 6 | 0,109 | 0,2950 |
| 7 | 0,0920 | 0,2203 | 7 | 0,0816 | 0,2912 |
| 8 | 0,0735 | 0,2207 | 8 | 0,0609 | 0,2948 |
| 9 | 0,0580 | 0,2205 | 9 | 0,0454 | 0,2946 |
| 10 | 0,0470 | 0,2220 | 10 | 0,0340 | 0,2952 |
| 12 | 0,0301 | 0,2180 | | | |
| 14 | 0,0192 | 0,2040 | | | |
| Valor medio K = 0,221 | | | 0,295 | | |

2 a) - Experiencias variando la concentración inicial de Ce^{4+} :

He realizado una serie de experiencias de orientación para conocer la influencia de la concentración inicial de Ce^{4+} , manteniendo constante la concentración de I^- y de los demás reactivos.

Hice tres experiencias, siguiendo en todo la pauta general descrita en la página 13, poniendo en cada tubo 0,35 gammas de I^- y cuidando de que todas las demás condiciones de trabajo fuesen las mismas que de costumbre. Añadí a cada tubo una cantidad distinta de solución de Ce^{4+} : 0,30 ; 0,35 y 0,45 c.c. respectivamente. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 4.

T A B L A 4

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ en función del tiempo, para distinta concentración inicial de Ce^{4+} . ‡

| a = 2,82 10 ⁻³ M/l. | | a = 3,29 10 ⁻³ M/l. | | a = 4,23 10 ⁻³ M/l. | |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| t | (a-x)10 ⁻³ M/l. | t | (a-x)10 ⁻³ M/l. | t | (a-x)10 ⁻³ M/l. |
| 0 | 2,82 | 0 | 3,29 | 0 | 4,23 |
| 1 | 2,16 | 1 | 2,63 | 1 | 3,47 |
| 2 | 1,69 | 2 | 2,11 | 2 | 2,88 |
| 3 | 1,30 | 3 | 1,70 | 3 | 2,39 |
| 4 | 1,01 | 4 | 1,36 | 4 | 1,97 |
| 5 | 0,789 | 5 | 1,11 | 5 | 1,63 |
| 6 | 0,610 | 6 | 0,878 | 6 | 1,35 |
| 7 | 0,469 | 7 | 0,704 | 7 | 1,11 |
| 8 | 0,357 | 8 | 0,577 | 8 | 0,911 |
| 9 | 0,282 | 9 | 0,460 | 9 | 0,765 |
| 10 | 0,216 | 10 | 0,371 | 10 | 0,629 |

‡ La concentración de catalizador (I^-) era en todos los casos de 2,59 10⁻⁷ M/l.

En la figura 8 aparecen estos mismos resultados en representación semi-logarítmica. Se ha incluido también la curva correspondiente a los datos de la columna V de la Tabla 2, ^{que} por contener la misma cantidad de catalizador, forma parte de la serie de experiencias que consideramos.

Mediante los mismos cálculos empleados en el apartado anterior para determinar la velocidad en un momento determinado y la velocidad específica (K), se ha llegado a los mismos resultados, que aparecen en la Tabla 5.

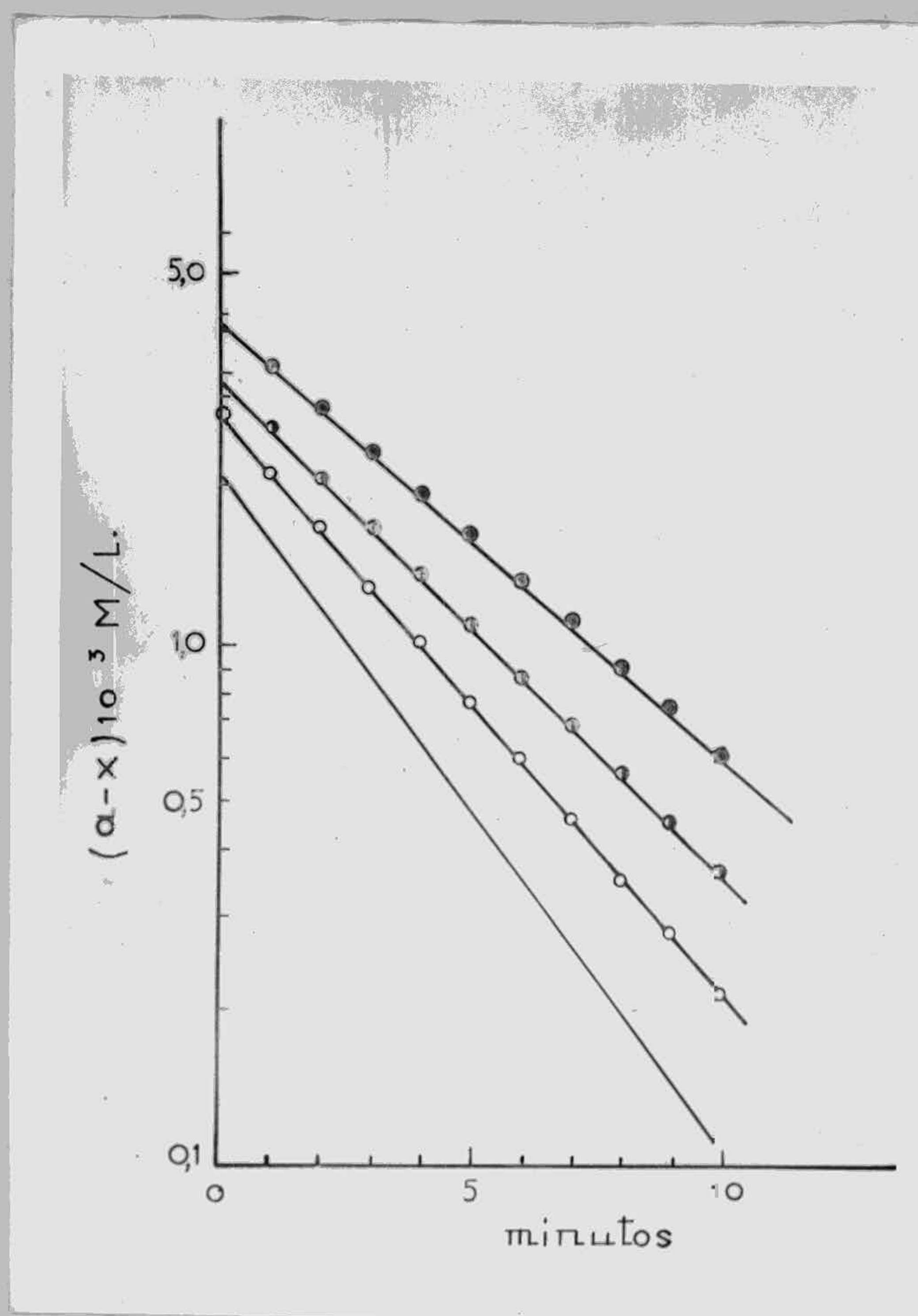


Figura 8- Representación semilogarítmica de la variación de $Ce^{4+}(a-x)$ en función del tiempo, para distintas concentraciones iniciales de Ce^{4+} y concentración de catalizador constante.

T A B L A 5

Valores de la velocidad específica (K) para distintas concentraciones iniciales de Ce^{4+} (a) y concentración de catalizador constante.

| $a = 2,82 \cdot 10^{-7} \text{ M/l.}$ | | | $a = 3,29 \cdot 10^{-7} \text{ M/l.}$ | | | $a = 4,23 \cdot 10^{-7} \text{ M/l.}$ | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------------|--------|
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,558 | 0,2585 | 1 | 0,580 | 0,2204 | 1 | 0,662 | 0,1906 |
| 2 | 0,432 | 0,2558 | 2 | 0,465 | 0,2202 | 2 | 0,548 | 0,1907 |
| 3 | 0,335 | 0,2579 | 3 | 0,374 | 0,2205 | 3 | 0,453 | 0,1891 |
| 4 | 0,259 | 0,2556 | 4 | 0,300 | 0,2204 | 4 | 0,374 | 0,1899 |
| 5 | 0,201 | 0,2544 | 5 | 0,241 | 0,2192 | 5 | 0,310 | 0,1900 |
| 6 | 0,155 | 0,2546 | 6 | 0,193 | 0,2203 | 6 | 0,256 | 0,1893 |
| 7 | 0,114 | 0,2562 | 7 | 0,155 | 0,2206 | 7 | 0,212 | 0,1909 |
| 8 | 0,0931 | 0,2577 | 8 | 0,125 | 0,2178 | 8 | 0,175 | 0,1901 |
| 9 | 0,0721 | 0,2561 | 9 | 0,100 | 0,2177 | 9 | 0,145 | 0,1891 |
| 10 | 0,0559 | 0,2585 | 10 | 0,0804 | 0,2194 | 10 | 0,120 | 0,1901 |
| Valor medio, K=0,257 | | | 0,220 | | | 0,190 | | |

Como puede verse en la Tabla 5, la velocidad específica K disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de Ce^{4+} . Se obtiene una relación inversa aproximadamente lineal.

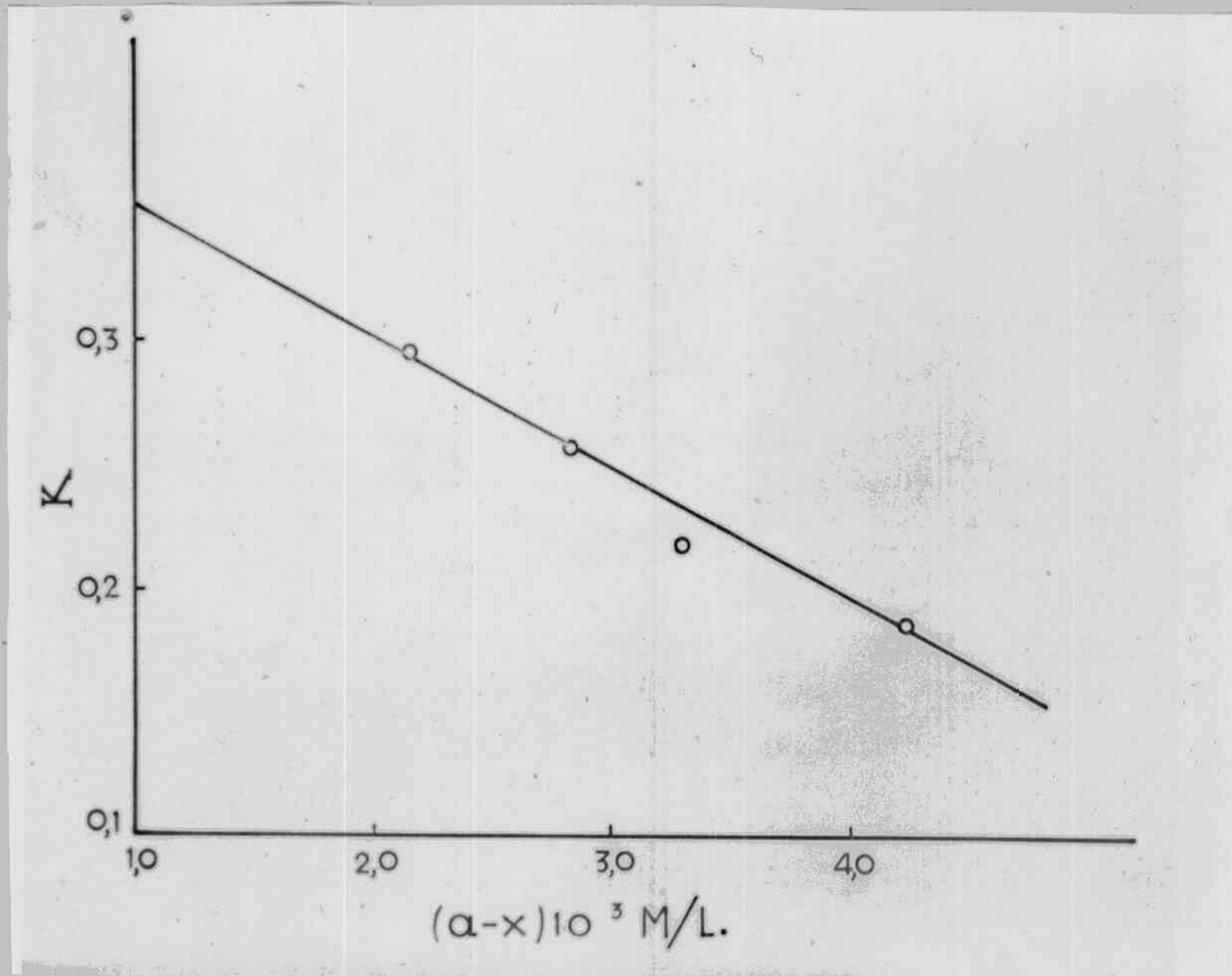


Figura 9 - Valores de la velocidad específica en función de la concentración inicial de Ce^{4+} .

3 a) -Experiencias variando la concentración inicial de AsO_3^{3-} :

Llevé a cabo seis experiencias, siguiendo en todo la pauta general descrita en la página 13. Mantuve la concentración de catalizador (I^-) constante, añadiendo en cada tubo 0,35 gammas. Iba variando progresivamente la concentración de AsO_3^{3-} y las cantidades añadidas fueron de 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,25 ; 0,30 y 0,35 c.c. de solución 0,1 M. Se mantuvo constante la concentración de SO_4^{2-} , añadiendo una solución 3,25N a aquellos tubos en los que había menos de 0,2 c.c. de solución de AsO_3^{3-} .

En la Tabla 6 figuran los resultados obtenidos.

T A B L A 6

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo, para distintas concentraciones iniciales de AsO_3^{3-} .

| | $[\text{AsO}_3^{3-}] = 0,47 \cdot 10^{-3}$ M/l. | $[\text{AsO}_3^{3-}] = 0,94 \cdot 10^{-3}$ M/l. | $[\text{AsO}_3^{3-}] = 0,41 \cdot 10^{-3}$ M/l. | $[\text{AsO}_3^{3-}] = 2,35 \cdot 10^{-3}$ M/l. | $[\text{AsO}_3^{3-}] = 2,82 \cdot 10^{-3}$ M/l. | $[\text{AsO}_3^{3-}] = 3,29 \cdot 10^{-3}$ M/l. |
|------|--|--|--|--|--|--|
| t | $(a-x) \cdot 10^{-3}$ M/l. | $(a-x) \cdot 10^{-3}$ M/l. | $(a-x) \cdot 10^{-3}$ M/l. | $(a-x) \cdot 10^{-3}$ M/l. | $(a-x) \cdot 10^{-3}$ M/l. | $(a-x) \cdot 10^{-3}$ M/l. |
| min. | M/l. | M/l. | M/l. | M/l. | M/l. | M/l. |
| 0 | 1,88 | 1,93 | | 1,88 | 1,97 | 1,97 |
| 1 | 1,53 | 1,59 | 1,53 | 1,57 | 1,57 | 1,66 |
| 1,5 | 1,33 | 1,46 | 1,33 | 1,27 | 1,27 | 1,41 |
| 2 | 1,19 | 1,20 | 1,16 | 1,20 | 1,15 | 1,23 |
| 2,5 | 1,07 | 1,07 | 1,03 | 1,05 | 1,02 | 1,09 |
| 3 | 0,958 | 0,958 | 0,911 | 0,920 | 0,891 | 0,958 |
| 3,5 | 0,854 | 0,826 | 0,798 | 0,826 | 0,798 | |
| 4 | 0,779 | 0,732 | 0,695 | 0,685 | 0,685 | 0,723 |
| 4,5 | 0,685 | 0,619 | 0,601 | 0,610 | 0,601 | 0,638 |
| 5 | 0,648 | 0,563 | 0,526 | 0,544 | 0,544 | 0,582 |
| 5,5 | 0,563 | 0,488 | 0,451 | 0,469 | 0,469 | 0,516 |
| 6 | 0,516 | 0,432 | 0,394 | 0,404 | 0,404 | 0,469 |
| 7 | 0,441 | 0,329 | 0,272 | 0,319 | 0,319 | 0,375 |
| 8 | 0,366 | 0,272 | 0,216 | 0,253 | 0,263 | 0,300 |
| 9 | 0,253 | 0,216 | 0,169 | 0,216 | 0,206 | 0,263 |

*) La concentración de catalizador (I^-) fué en todos los casos de $2,59 \cdot 10^{-7}$ M/l.

Estos resultados aparecen en representación semilogarítmica en la figura 10. Se incluyen los datos de la experiencia V del apartado 1-a ya que está dentro de las condiciones que corresponden a la serie de experiencias que consideramos.

Se observa que todas las curvas tienen la misma pendiente y

Por consiguiente a todas corresponde la misma velocidad específica, lo que indica que ésta es independiente de la concentración inicial de AsO_3^{3-} .

Las curvas correspondientes a las dos primeras columnas de la Tabla 6 (concentración inicial de AsO_3^{3-} muy pequeña) presentan sin embargo un punto de inflexión casi al final de la reacción.

Como los puntos correspondientes a los datos de la Tabla 6 están todos muy próximos a la misma recta, no se han representado más que los puntos correspondientes a las dos primeras columnas de la Tabla 6 y una recta que corresponde a las demás experiencias, sin poner los puntos experimentales, para mayor claridad.

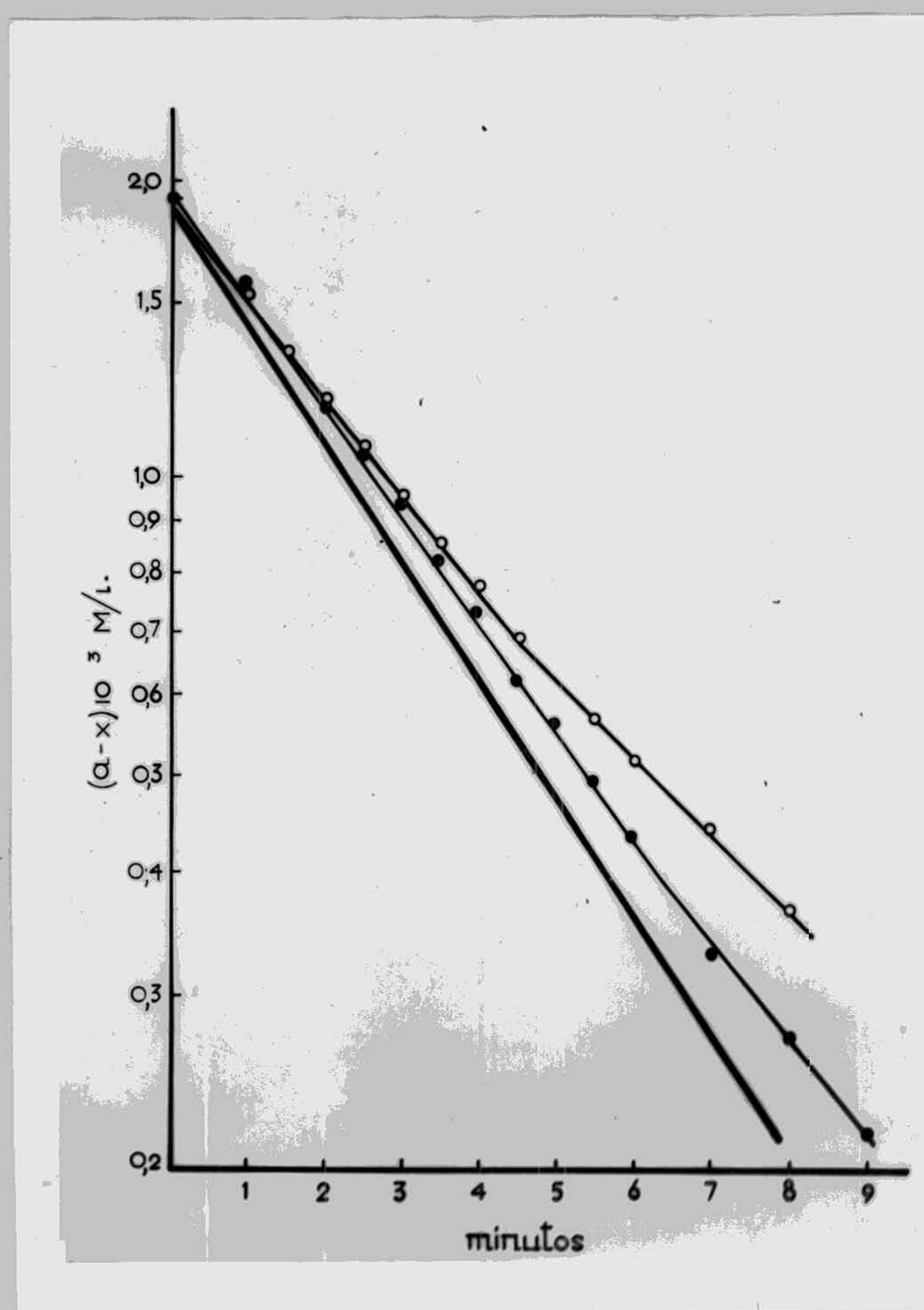


Figura 10 - Variación de la concentración de Ce^{4+} ($a-x$) en función del tiempo, para distintas concentraciones iniciales de AsO_3^{3-}

4 a) - Experiencias variando la concentración de Cl^- :

He realizado cuatro experiencias sobre la influencia de los iones Cl^- sobre el mecanismo de la reacción.

Seguí en todo la pauta general descrita en la página ¹³, utilizando una cantidad constante de I^- como catalizador (0,20 gammas) y variando únicamente las cantidades añadidas de Cl^- , que fueron de 0,00 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,20 c.c. de solución de ClH 2,5 N. respectivamente.

Los resultados figuren en la Tabla 7; los mismos aparecen en la figura 11 en representación semilogarítmica; se han incluido los datos de la columna III de la Tabla 2, puesto que, por haber sido obtenidos con igual cantidad de catalizador y 0,25 c.c. de ClH , forman parte de esta serie de experiencias.

T A B L A 7

Variación de la concentración de $\text{Ce}^{4+}(\text{a-x})$ en función del tiempo, para distintas concentraciones de Cl^- . (*)

| | $[\text{Cl}^-] = 0,00$ 10^{-1}M/l. | $[\text{Cl}^-] = 0,117$ 10^{-1}M/l. | $[\text{Cl}^-] = 0,235$ 10^{-1}M/l. | $[\text{Cl}^-] = 0,469$ 10^{-1}M/l. |
|----|---|--|--|--|
| t | $(\text{a-x})10^{-3} \text{M/l.}$ | $(\text{a-x})10^{-3} \text{M/l.}$ | $(\text{a-x})10^{-3} \text{M/l.}$ | $(\text{a-x})10^{-3} \text{M/l.}$ |
| 0 | 1,88 | 1,88 | 1,88 | 1,88 |
| 1 | 1,48 | 1,48 | 1,57 | 1,66 |
| 2 | 1,27 | 1,33 | 1,33 | 1,48 |
| 3 | 1,09 | 1,15 | 1,16 | 1,30 |
| 4 | 0,976 | 1,05 | 1,05 | 1,13 |
| 5 | 0,873 | 0,911 | 0,924 | 0,976 |
| 6 | 0,798 | 0,836 | 0,836 | 0,845 |
| 7 | 0,723 | 0,751 | 0,723 | 0,742 |
| 8 | 0,657 | 0,685 | 0,657 | 0,643 |
| 9 | 0,615 | 0,601 | 0,601 | 0,573 |
| 10 | 0,582 | 0,544 | 0,516 | 0,502 |
| 12 | 0,535 | 0,455 | 0,394 | 0,385 |
| 14 | — | 0,361 | 0,300 | 0,291 |

(*) En todos los casos la concentración de I^- fué de $1,48 \cdot 10^{-7} \text{M/l.}$

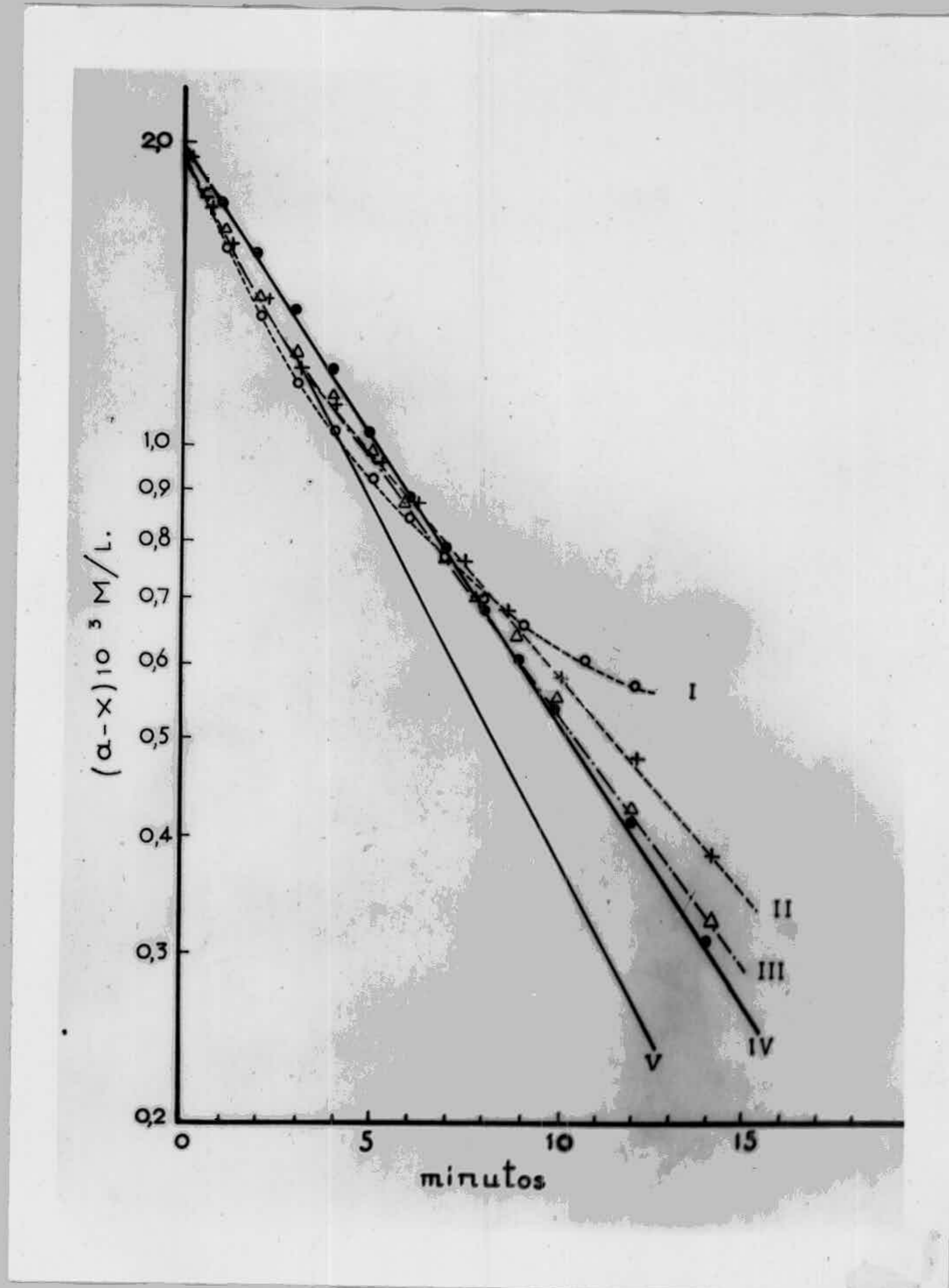


Figura 11 - Variación de la concentración de Co^{4+} (a-x) con el tiempo, para cantidades variables de Cl^-

Como puede verse en la figura 11, en ausencia de Cl^- se obtiene una curva, lo que indica que la reacción no procede por un mecanismo de ^{pseudo} primer orden. A medida que se va aumentando la concentración de Cl^- , las curvas se van rectificando. Cuando la concentración de Cl^- es superior a $0,235 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$, se obtienen rectas, lo que indica que la reacción es de pseudo primer orden. Hay que notar además que a medida que aumenta la concentración de Cl^- , aumenta la pendiente de las rectas obtenidas, lo que indica un aumento de la velocidad específica.

RESULTADOS DE LAS EXPERIENCIAS PRELIMINARES:

La reacción entre el cériico y el arsenito en presencia de ioduros y cloruros, en las concentraciones expuestas en la página 13, procede por un mecanismo de pseudo-primer orden.

Para concentraciones iniciales constantes de arsenito, cériico y cloruros, la velocidad específica de pseudo-primer orden está en relación lineal con respecto a la concentración de ioduros.

Para concentraciones iniciales constantes de arsenito, ioduros y cloruros, la velocidad específica de la reacción está en relación inversa, aproximadamente lineal, con respecto a la concentración inicial de cériico.

Para concentraciones iniciales constantes de cériico, ioduros y cloruros, la velocidad específica se hace independiente de la concentración inicial de arsenito, siempre que la relación molar entre las concentraciones iniciales de arsenito:cériico sea mayor que 1 : 2 .

Para concentraciones constantes de cériico, arsenito y ioduros, la velocidad específica de la reacción aumenta al aumentar la concentración de cloruros, siempre que la concentración de estos últimos sea mayor que $1,5 \cdot 10^{-1}$ M/l aproximadamente.

En ausencia de cloruros la reacción no procede por un mecanismo de primer orden, lo cual sucede asimismo durante los primeros minutos de la reacción, cuando esta se lleva a cabo en presencia de concentraciones de cloruros inferiores a $1,5 \cdot 10^{-1}$ M/l aproximadamente.

.....

b) - EXPERIENCIAS DEFINITIVAS

A la vista de los resultados orientadores obtenidos en las experiencias preliminares, llevé a cabo una serie de experiencias que me permitiera aclarar en lo posible la interrelación de los distintos reactivos que toman parte en la reacción.

Basándome en el hecho de que la concentración inicial de arsenitos no influía sobre la velocidad específica, por encima de una determinada relación con respecto a la concentración de cérico (página 27 y 31), se mantuvo constantemente igual a lo largo de estas series de experiencias, disminuyendo en uno el número de variables. Se usó siempre la misma cantidad de dicho reactivo (página 13).

Para intentar comprender los hechos observados en las experiencias preliminares así como la influencia mutua de los distintos reactivos y la que ejercen sobre el mecanismo y velocidad de la reacción, se realizaron tres grupos de experiencias:

En el primero estudié la reacción en presencia de cloruros y ioduros.

En el segundo , la reacción en ausencia de ioduros y

En el tercero, la reacción en ausencia de cloruros.

1 b) - Experiencias variando las concentraciones de
ioduro, cloruro y cérico.

Este primer grupo constaba de 13 Series de 5 experiencias cada Serie.

Para una Serie determinada de experiencias empleaba, como ya se ha dicho, una concentración constante de arsenito y concentraciones de cérico, ioduros y cloruros en una cierta proporción entre sí.

Durante las cinco experiencias de esta Serie, las tres concentraciones variables permanecían en proporción constante entre sí, pero iban variando sus concentraciones absolutas: usaba la mitad, doble, triple y cuádruple de cada uno de los tres reactivos.

Dentro de una misma Serie, se podía pues estudiar la variación de la velocidad específica al variar las cantidades absolutas de los reactivos, sin alterar su proporción relativa.

Al pasar a otra Serie de experiencias, alteraba la proporción en la cual se hallaban los reactivos entre sí y mantenía ya constantemente esta nueva proporción en las cinco experiencias de la Serie. Dentro de la nueva serie, alteraba las cantidades absolutas de los reactivos de la misma forma que en la Serie anterior.

Al pasar pues de una serie a otra, se podían estudiar las variaciones de la velocidad específica al variar la proporción de los reactivos, para una determinada concentración de uno de ellos.

En la Tabla 8 aparece lo dicho con mayor detalle, figurando las cantidades de los reactivos añadidas para cada experiencia y cada Serie.

El volumen final, la temperatura y las demás condiciones de trabajo fueron las usuales (página 13).

T A B L A 8

Cantidades de reactivos añadidos para las distintas experiencias de cada serie

| Variando [Cl ⁻] | | | Variando [I ⁻] | | | Variando [Ce ⁴⁺] | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|----------------|----------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|-------|------|------|
| Ce ⁴⁺ | Cl ⁻ | I ⁻ | Ce ⁴⁺ | Cl ⁻ | I ⁻ | Ce ⁴⁺ | Cl ⁻ | I ⁻ | | | |
| c.c. | c.c. | γ | c.c. | c.c. | γ | c.c. | c.c. | γ | | | |
| I A | 0,05 | 0,01 | 0,05 | — | — | — | — | — | | | |
| B | 0,10 | 0,02 | 0,10 | — | — | — | — | — | | | |
| C | 0,20 | 0,04 | 0,20 | — | — | — | — | — | | | |
| D | 0,30 | 0,06 | 0,30 | — | — | — | — | — | | | |
| E | 0,40 | 0,08 | 0,40 | — | — | — | — | — | | | |
| I I A | 0,05 | 0,025 | 0,05 | V A | 0,05 | 0,05 | 0,025 | X A | 0,025 | 0,05 | 0,05 |
| B | 0,10 | 0,05 | 0,10 | B | 0,10 | 0,10 | 0,05 | B | 0,05 | 0,10 | 0,10 |
| C | 0,20 | 0,10 | 0,20 | C | 0,20 | 0,20 | 0,10 | C | 0,10 | 0,20 | 0,20 |
| D | 0,30 | 0,15 | 0,30 | D | 0,30 | 0,30 | 0,15 | D | 0,25 | 0,30 | 0,30 |
| E | 0,40 | 0,20 | 0,40 | E | 0,40 | 0,40 | 0,20 | E | 0,20 | 0,40 | 0,40 |
| III A | 0,05 | 0,05 | 0,05 | VII A | 0,05 | 0,05 | 0,05 | X I A | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| B | 0,10 | 0,10 | 0,10 | B | 0,10 | 0,10 | 0,10 | B | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| C | 0,20 | 0,20 | 0,20 | C | 0,20 | 0,20 | 0,20 | C | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| D | 0,30 | 0,30 | 0,30 | D | 0,30 | 0,30 | 0,30 | D | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| E | 0,40 | 0,40 | 0,40 | E | 0,40 | 0,40 | 0,40 | E | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| I V A | 0,05 | 0,10 | 0,05 | VIII A | 0,05 | 0,05 | 0,10 | XII A | 0,10 | 0,05 | 0,05 |
| B | 0,10 | 0,20 | 0,10 | B | 0,10 | 0,10 | 0,20 | B | 0,20 | 0,10 | 0,10 |
| C | 0,20 | 0,40 | 0,20 | C | 0,20 | 0,20 | 0,40 | C | 0,40 | 0,20 | 0,20 |
| D | 0,30 | 0,60 | 0,30 | D | 0,30 | 0,30 | 0,60 | D | 0,60 | 0,30 | 0,30 |
| E | 0,40 | 0,80 | 0,40 | E | 0,40 | 0,40 | 0,80 | E | 0,80 | 0,40 | 0,40 |
| V A | 0,05 | 0,15 | 0,05 | I X A | 0,05 | 0,05 | 0,15 | XIII A | 0,15 | 0,05 | 0,05 |
| B | 0,10 | 0,30 | 0,10 | B | 0,10 | 0,10 | 0,30 | B | 0,30 | 0,10 | 0,10 |
| C | 0,20 | 0,60 | 0,20 | C | 0,20 | 0,20 | 0,60 | C | 0,60 | 0,20 | 0,20 |
| D | 0,30 | 0,90 | 0,30 | D | 0,30 | 0,30 | 0,90 | D | 0,90 | 0,30 | 0,30 |
| E | 0,40 | 1,20 | 0,40 | E | 0,40 | 0,40 | 1,20 | E | 1,20 | 0,40 | 0,40 |

Como puede verse en la Tabla, las series III, VII y XI son iguales.

Los datos experimentales obtenidos y las velocidades específicas correspondientes a cada serie de cinco experiencias figuran a continuación en distintas Tablas (9 - 30) en el mismo orden en que aparecen numeradas en la Tabla 8. Se han expuesto los mismos datos en representación semilogarítmica en las figuras 12 - 22.

T A B L A 9

Variación de la concentración de $Co^{4+}(a-x)$ en función del tiempo, para las experiencias de la Serie I.

| | A | B | C | D | E |
|----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| t | $(a-x)10^{-3}M/l.$ | $(a-x)10^{-3}M/l.$ | $(a-x)10^{-3}M/l.$ | $(a-x)10^{-3}M/l.$ | $(a-x)10^{-3}M/l.$ |
| 0 | 0,469 | 0,939 | 1,88 | 2,82 | 3,76 |
| 1 | 0,390 | 0,732 | 1,37 | 2,25 | 3,29 |
| 2 | 0,376 | 0,714 | 1,22 | 1,93 | 2,72 |
| 3 | 0,357 | 0,601 | 1,11 | 1,64 | 2,24 |
| 4 | 0,347 | 0,563 | 0,986 | 1,41 | 1,85 |
| 5 | 0,333 | 0,535 | 0,897 | 1,20 | 1,52 |
| 6 | 0,321 | 0,503 | 0,807 | 1,03 | 1,24 |
| 7 | 0,308 | 0,471 | 0,723 | 0,883 | 1,02 |
| 8 | 0,296 | 0,441 | 0,657 | 0,751 | 0,845 |
| 9 | 0,284 | 0,419 | 0,587 | 0,638 | 0,695 |
| 10 | 0,275 | 0,394 | 0,530 | 0,554 | 0,573 |

T A B L A 10

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie I.

| | A | | B | | C | | D | | E | |
|--------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0154 | 0,0395 | 0,0428 | 0,0585 | 0,140 | 0,1045 | 0,353 | 0,1571 | 0,642 | 0,1955 |
| 2 | 0,0148 | 0,0393 | 0,0402 | 0,0565 | 0,126 | 0,1035 | 0,302 | 0,1570 | 0,528 | 0,1945 |
| 3 | 0,0142 | 0,0398 | 0,0378 | 0,0630 | 0,114 | 0,1038 | 0,258 | 0,1570 | 0,435 | 0,1950 |
| 4 | 0,0136 | 0,0393 | 0,0346 | 0,0630 | 0,103 | 0,1042 | 0,221 | 0,1571 | 0,358 | 0,1935 |
| 5 | 0,0131 | 0,0393 | 0,0334 | 0,0624 | 0,0927 | 0,1032 | 0,189 | 0,1570 | 0,295 | 0,1940 |
| 6 | 0,0126 | 0,0393 | 0,0314 | 0,0624 | 0,0835 | 0,1035 | 0,162 | 0,1569 | 0,243 | 0,1960 |
| 7 | 0,0121 | 0,0394 | 0,0295 | 0,0625 | 0,0754 | 0,1041 | 0,138 | 0,1569 | 0,199 | 0,1950 |
| 8 | 0,0116 | 0,0394 | 0,0277 | 0,0628 | 0,0679 | 0,1032 | 0,118 | 0,1570 | 0,165 | 0,1950 |
| 9 | 0,0112 | 0,0395 | 0,0260 | 0,0621 | 0,0612 | 0,1040 | 0,101 | 0,1580 | 0,135 | 0,1950 |
| 10 | 0,0108 | 0,0391 | 0,0245 | 0,0620 | 0,0552 | 0,1040 | 0,0863 | 0,1560 | 0,111 | 0,1950 |
| Valor medio: | | 0,0394 | | 0,0625 | | 0,104 | | 0,157 | | 0,195 |

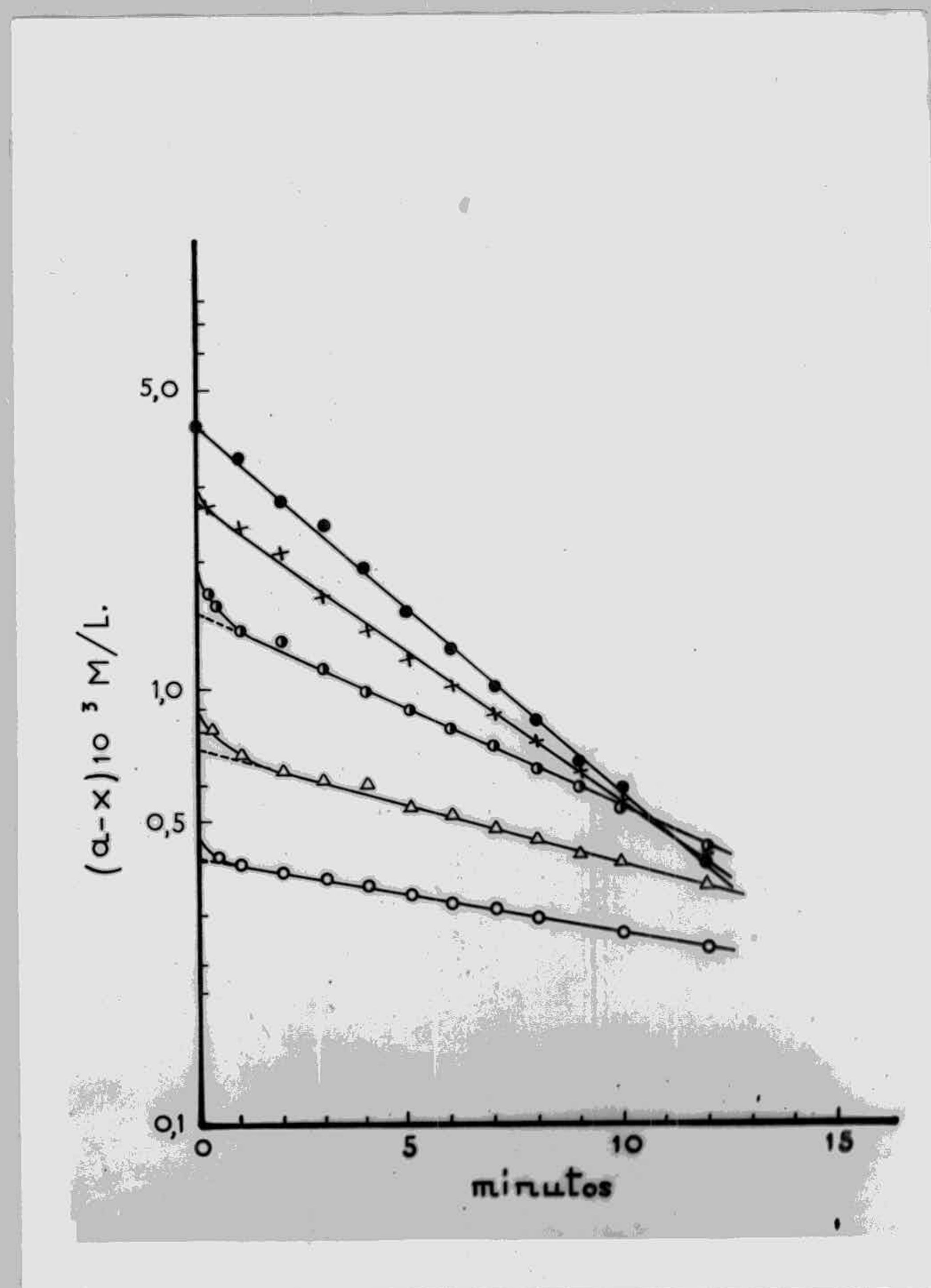


Figura 12 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo, para las experiencias de la Serie I.

T A B L A 11

Variación de la concentración de Ce^{4+} ($a-x$) en función del tiempo, para las experiencias de la Serie I I .

| min. | A ($a-x$) 10^{-3} M/l | B ($a-x$) 10^{-3} M/l | C ($a-x$) 10^{-3} M/l | D ($a-x$) 10^{-3} M/l | E ($a-x$) 10^{-3} M/l |
|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 0 | 0,469 | 0,939 | 1,88 | 2,82 | 3,76 |
| 1 | 0,427 | 0,770 | 1,69 | 2,35 | 3,47 |
| 2 | 0,408 | 0,704 | 1,50 | 1,97 | 2,63 |
| 3 | 0,392 | 0,657 | 1,34 | 1,64 | 1,97 |
| 4 | 0,376 | 0,624 | 1,20 | 1,39 | 1,55 |
| 5 | 0,363 | 0,582 | 1,07 | 1,16 | 1,22 |
| 6 | 0,345 | 0,548 | 0,958 | 0,976 | 0,958 |
| 7 | 0,330 | 0,512 | 0,845 | 0,817 | 0,770 |
| 8 | 0,315 | 0,481 | 0,751 | 0,685 | 0,610 |
| 9 | 0,307 | 0,451 | 0,667 | 0,573 | 0,479 |
| 10 | 0,291 | 0,423 | 0,610 | 0,479 | 0,385 |

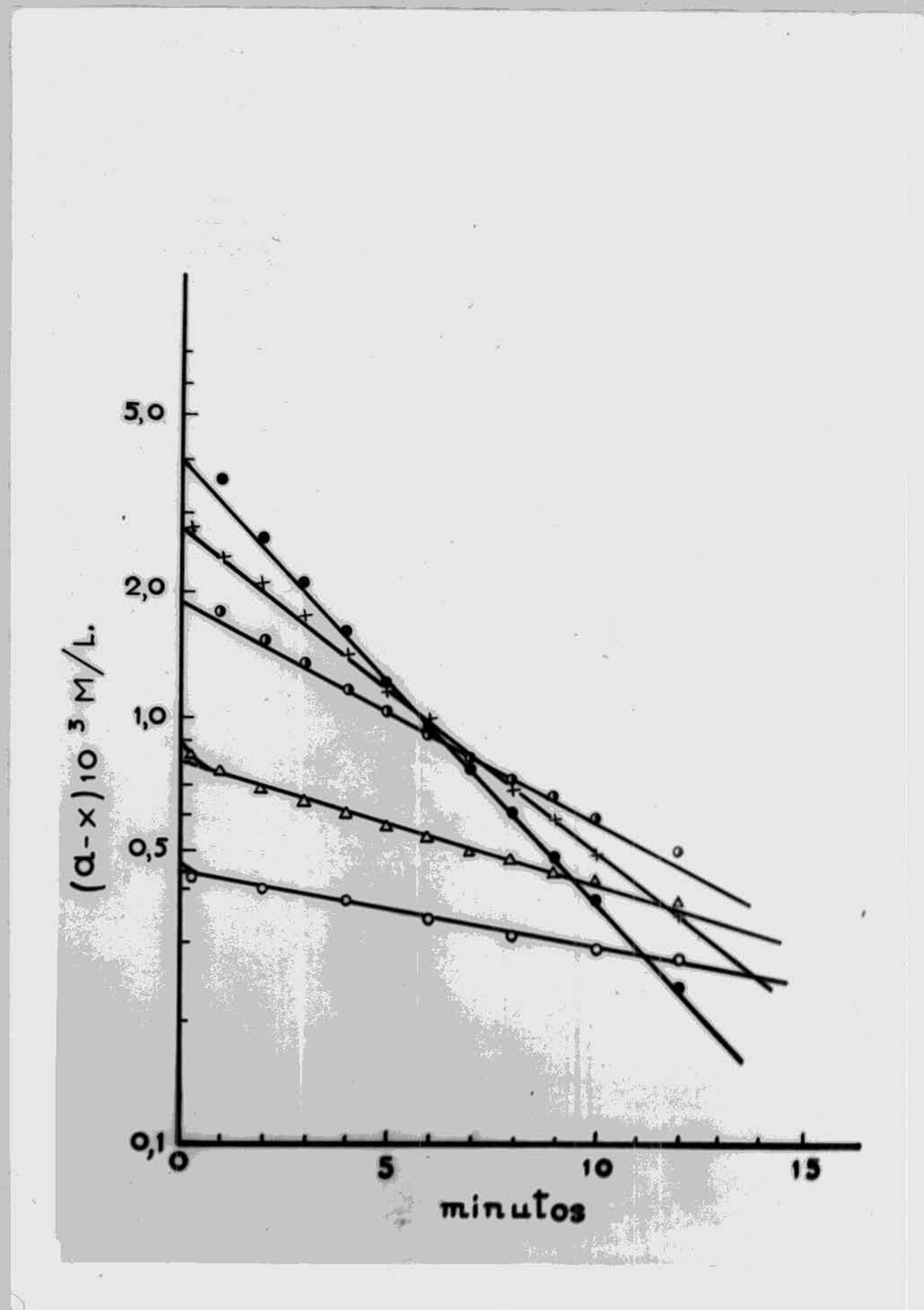


Figura 13 - Variación de la concentración de Ce^{4+} en función del tiempo. Experiencias de la Serie I I .

T A B L A 12

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie I I .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|--------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|-------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0182 | 0,0426 | 0,0480 | 0,0623 | 0,188 | 0,1120 | 0,416 | 0,1771 | 0,773 | 0,235 |
| 2 | 0,0174 | 0,0426 | 0,0451 | 0,0640 | 0,169 | 0,1125 | 0,349 | 0,1770 | 0,608 | 0,232 |
| 3 | 0,0167 | 0,0425 | 0,0423 | 0,0645 | 0,153 | 0,1128 | 0,293 | 0,1769 | 0,478 | 0,242 |
| 4 | 0,0160 | 0,0426 | 0,0397 | 0,0636 | 0,135 | 0,1125 | 0,245 | 0,1770 | 0,377 | 0,248 |
| 5 | 0,0154 | 0,0423 | 0,0373 | 0,0640 | 0,121 | 0,1128 | 0,206 | 0,1770 | 0,296 | 0,243 |
| 6 | 0,0147 | 0,0427 | 0,0350 | 0,0638 | 0,108 | 0,1125 | 0,173 | 0,1781 | 0,233 | 0,246 |
| 7 | 0,0141 | 0,0427 | 0,0329 | 0,0642 | 0,0967 | 0,1140 | 0,145 | 0,1770 | 0,183 | 0,238 |
| 8 | 0,0135 | 0,0430 | 0,0309 | 0,0642 | 0,0860 | 0,1140 | 0,121 | 0,1771 | 0,145 | 0,237 |
| 9 | 0,0129 | 0,0425 | 0,0289 | 0,0643 | 0,0769 | 0,1140 | 0,101 | 0,1769 | 0,114 | 0,238 |
| 10 | 0,0122 | 0,0426 | 0,0271 | 0,0643 | 0,0686 | 0,1135 | 0,0853 | 0,1780 | 0,0895 | 0,232 |
| Valor medio: | | 0,0426 | 0,0639 | | 0,1130 | | 0,1771 | | 0,239 | |

T A B L A 13

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo, para las experiencias de la Serie III.

| t | A | B | C | D | E |
|----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ |
| 0 | 0,469 | 0,939 | 1,88 | 2,82 | 3,76 |
| 1 | 0,441 | 0,854 | 1,64 | 2,25 | 3,19 |
| 2 | 0,427 | 0,798 | 1,44 | 1,88 | 2,35 |
| 3 | 0,404 | 0,732 | 1,27 | 1,50 | 1,80 |
| 4 | 0,385 | 0,676 | 1,09 | 1,22 | 1,36 |
| 5 | 0,366 | 0,620 | 0,958 | 0,986 | 1,03 |
| 6 | 0,352 | 0,573 | 0,845 | 0,807 | 0,789 |
| 7 | 0,333 | 0,526 | 0,742 | 0,648 | 0,582 |
| 8 | 0,319 | 0,488 | 0,648 | 0,526 | 0,441 |
| 9 | 0,304 | 0,451 | 0,563 | 0,423 | 0,329 |
| 10 | 0,291 | 0,413 | 0,498 | 0,347 | 0,254 |

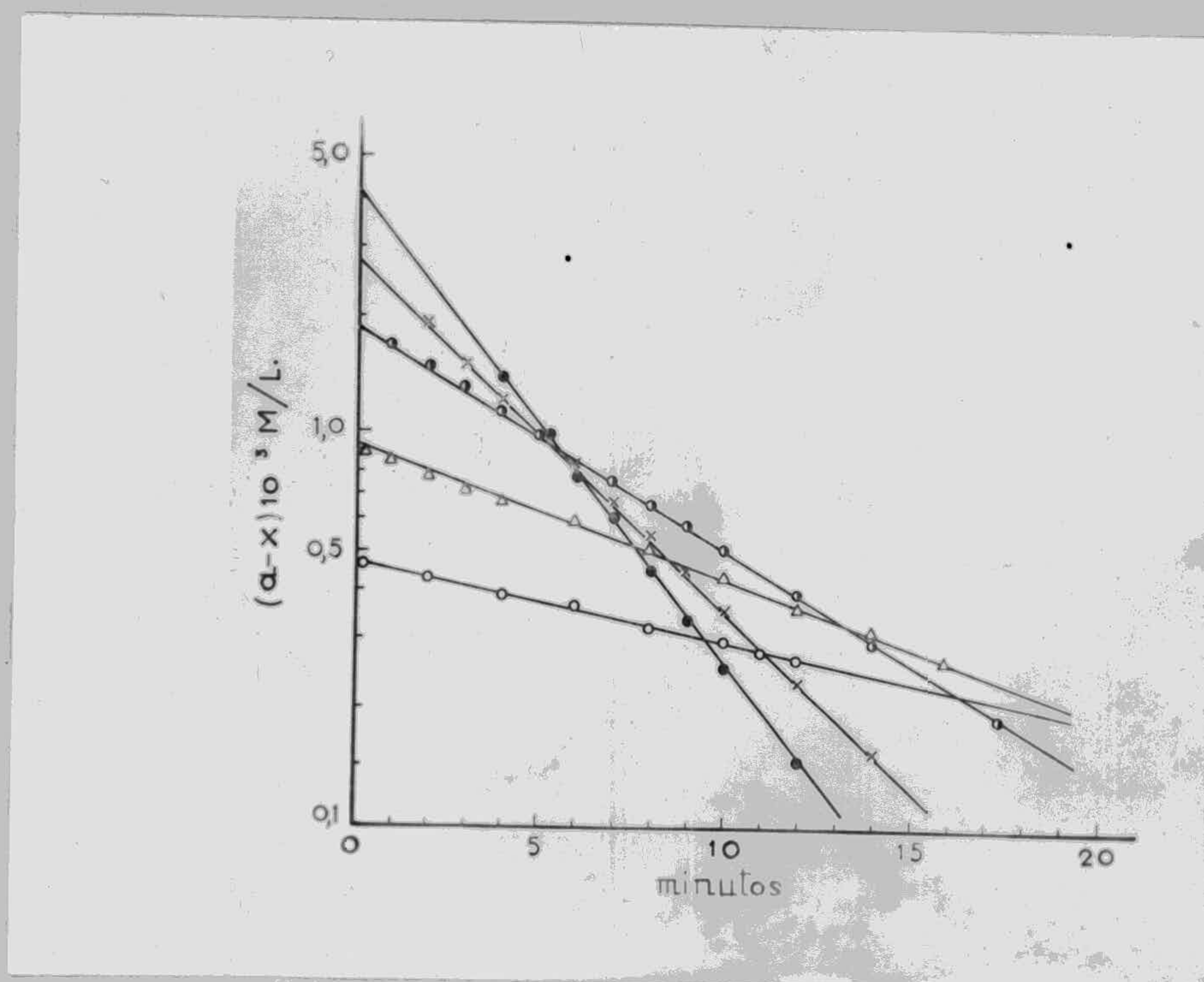


Figura 14 - Variación de la concentración de Ce^{4+} ($a-x$) con el tiempo.
Experiencias de la Serie III.

T A B L A 14

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie III.

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|--------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0216 | 0,0491 | 0,0714 | 0,0835 | 0,217 | 0,1322 | 0,500 | 0,2220 | 0,895 | 0,2804 |
| 2 | 0,0206 | 0,0483 | 0,0656 | 0,0825 | 0,191 | 0,1325 | 0,401 | 0,2131 | 0,676 | 0,2880 |
| 3 | 0,0196 | 0,0488 | 0,0592 | 0,0808 | 0,167 | 0,1318 | 0,321 | 0,2109 | 0,511 | 0,2830 |
| 4 | 0,0187 | 0,0486 | 0,0588 | 0,0825 | 0,147 | 0,1340 | 0,257 | 0,2101 | 0,386 | 0,2841 |
| 5 | 0,0178 | 0,0487 | 0,0514 | 0,0828 | 0,128 | 0,1350 | 0,207 | 0,2109 | 0,292 | 0,2820 |
| 6 | 0,0170 | 0,0482 | 0,0473 | 0,0826 | 0,113 | 0,1328 | 0,165 | 0,2050 | 0,221 | 0,2800 |
| 7 | 0,0161 | 0,0485 | 0,0436 | 0,0828 | 0,0986 | 0,1325 | 0,132 | 0,2050 | 0,167 | 0,2869 |
| 8 | 0,0154 | 0,0483 | 0,0401 | 0,0822 | 0,0861 | 0,1330 | 0,106 | 0,2030 | 0,126 | 0,2850 |
| 9 | 0,0147 | 0,0483 | 0,0373 | 0,0827 | 0,0755 | 0,1340 | 0,0843 | 0,2009 | 0,0944 | 0,2860 |
| 10 | 0,0140 | 0,0481 | 0,0340 | 0,0825 | 0,0661 | 0,1330 | 0,0684 | 0,2000 | 0,0723 | 0,2831 |
| Valor medio: | | 0,0485 | 0,0825 | | 0,133 | | 0,208 | | 0,284 | |

T A B L A 15

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ en función del tiempo.
Experiencias de la Serie I V .

| t | A $(a-x)10^{-3}M/L$ | B $(a-x)10^{-3}M/l$ | C $(a-x)10^{-3}M/l$ | D $(a-x)10^{-3}M/l$ | E $(a-x)10^{-3}M/l$ |
|----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 0,469 | 0,939 | 1,88 | 2,82 | 3,76 |
| 1 | 0,465 | 0,873 | 1,71 | 2,44 | 3,19 |
| 2 | 0,446 | 0,789 | 1,45 | 1,93 | 2,35 |
| 3 | 0,432 | 0,742 | 1,22 | 1,47 | 1,62 |
| 4 | 0,418 | 0,685 | 1,04 | 1,15 | 1,15 |
| 5 | 0,408 | 0,629 | 0,883 | 0,873 | 0,807 |
| 6 | 0,390 | 0,582 | 0,751 | 0,676 | 0,573 |
| 7 | 0,376 | 0,535 | 0,629 | 0,516 | 0,394 |
| 8 | 0,361 | 0,498 | 0,535 | 0,404 | 0,282 |
| 9 | 0,347 | 0,460 | 0,451 | 0,291 | 0,197 |
| 10 | 0,338 | 0,423 | 0,385 | 0,244 | 0,141 |

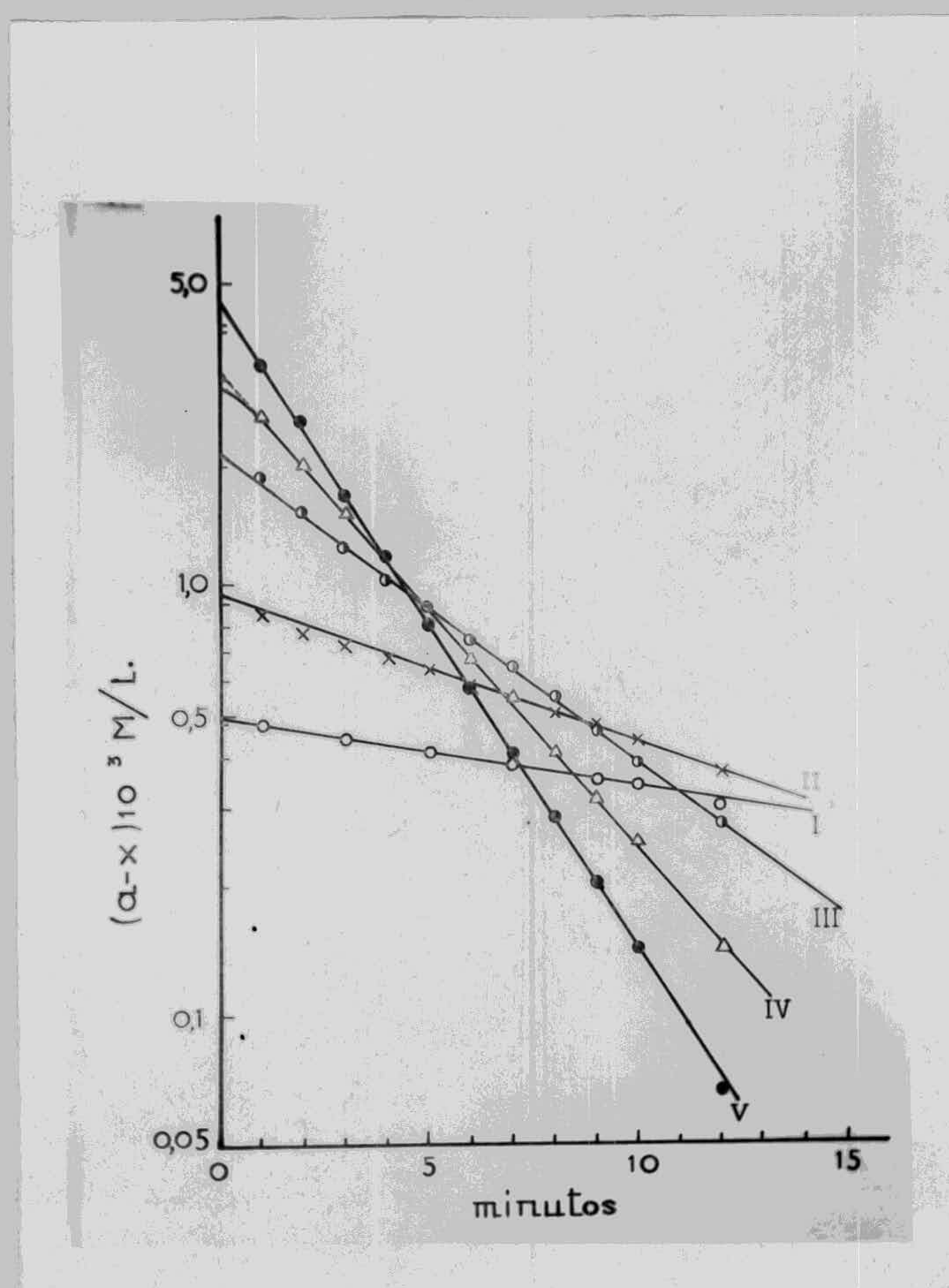


Figura 15 - Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo.
Experiencias de la Serie IV.

T A B L A 16

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie I V .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|--------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|-------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0161 | 0,0347 | 0,0699 | 0,0800 | 0,279 | 0,1630 | 0,613 | 0,2510 | 1,103 | 0,346 |
| 2 | 0,0156 | 0,0350 | 0,0644 | 0,0816 | 0,237 | 0,1641 | 0,475 | 0,2471 | 0,781 | 0,333 |
| 3 | 0,0150 | 0,0349 | 0,0594 | 0,0802 | 0,202 | 0,1649 | 0,368 | 0,2509 | 0,553 | 0,343 |
| 4 | 0,0146 | 0,0356 | 0,0548 | 0,0800 | 0,171 | 0,1640 | 0,285 | 0,2490 | 0,392 | 0,342 |
| 5 | 0,0140 | 0,0360 | 0,0506 | 0,0805 | 0,146 | 0,1650 | 0,221 | 0,2531 | 0,277 | 0,343 |
| 6 | 0,0135 | 0,0360 | 0,0467 | 0,0805 | 0,124 | 0,1651 | 0,171 | 0,2529 | 0,196 | 0,343 |
| 7 | 0,0131 | 0,0361 | 0,0430 | 0,0805 | 0,105 | 0,1669 | 0,132 | 0,2560 | 0,139 | 0,343 |
| 8 | 0,0126 | 0,0363 | 0,0397 | 0,0800 | 0,0895 | 0,1670 | 0,102 | 0,2565 | 0,0986 | 0,348 |
| 9 | 0,0121 | 0,0350 | 0,0366 | 0,0802 | 0,0761 | 0,1670 | 0,0794 | 0,2565 | 0,0696 | 0,335 |
| 10 | 0,0117 | 0,0347 | 0,0338 | 0,0801 | 0,0647 | 0,1675 | 0,0615 | 0,2560 | 0,0493 | 0,350 |
| Valor medio: | | 0,0354 | 0,0803 | | 0,166 | | 0,253 | | 0,343 | |

T A B L A 17

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo.

Serie V .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ |
| 0 | 0,469 | | 0,939 | | 1,88 | | 2,82 | | 3,76 | |
| 1 | 0,446 | | 0,854 | | 1,74 | | 2,44 | | 2,96 | |
| 2 | 0,427 | | 0,807 | | 1,46 | | 1,78 | | 2,07 | |
| 3 | 0,408 | | 0,723 | | 1,20 | | 1,31 | | 1,31 | |
| 4 | 0,390 | | 0,657 | | 1,01 | | 0,958 | | 0,883 | |
| 5 | 0,371 | | 0,610 | | 0,836 | | 0,704 | | 0,582 | |
| 6 | 0,357 | | 0,554 | | 0,685 | | 0,516 | | 0,394 | |
| 7 | 0,340 | | 0,507 | | 0,573 | | 0,376 | | 0,263 | |
| 8 | 0,325 | | 0,469 | | 0,469 | | 0,282 | | 0,169 | |
| 9 | 0,310 | | 0,423 | | 0,394 | | 0,197 | | 0,113 | |
| 10 | 0,298 | | 0,394 | | 0,329 | | 0,150 | | 0,079 | |

T A B L A 18

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie V .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|--------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0202 | 0,0452 | 0,0753 | 0,0882 | 0,317 | 0,1825 | 0,770 | 0,316 | 0,159 | 0,392 |
| 2 | 0,0193 | 0,0452 | 0,0690 | 0,0854 | 0,264 | 0,1810 | 0,564 | 0,310 | 0,777 | 0,376 |
| 3 | 0,0185 | 0,0452 | 0,0632 | 0,0875 | 0,220 | 0,1825 | 0,413 | 0,314 | 0,521 | 0,396 |
| 4 | 0,0177 | 0,0452 | 0,0583 | 0,0885 | 0,182 | 0,1820 | 0,303 | 0,317 | 0,349 | 0,394 |
| 5 | 0,0169 | 0,0455 | 0,0530 | 0,0870 | 0,152 | 0,1815 | 0,222 | 0,315 | 0,234 | 0,398 |
| 6 | 0,0162 | 0,0452 | 0,0486 | 0,0878 | 0,127 | 0,1840 | 0,162 | 0,315 | 0,157 | 0,403 |
| 7 | 0,0154 | 0,0454 | 0,0445 | 0,0878 | 0,105 | 0,1820 | 0,119 | 0,317 | 0,105 | 0,400 |
| 8 | 0,0147 | 0,0454 | 0,0408 | 0,0870 | 0,0873 | 0,1859 | 0,0874 | 0,315 | 0,0706 | 0,405 |
| 9 | 0,0141 | 0,0455 | 0,0374 | 0,0885 | 0,0727 | 0,1841 | 0,0640 | 0,317 | 0,0473 | 0,404 |
| 10 | 0,0135 | 0,0453 | 0,0343 | 0,0870 | 0,0604 | 0,1840 | 0,0469 | 0,312 | 0,0317 | 0,402 |
| Valor medio: | | 0,0453 | 0,0875 | | 0,183 | | 0,316 | | 0,397 | |

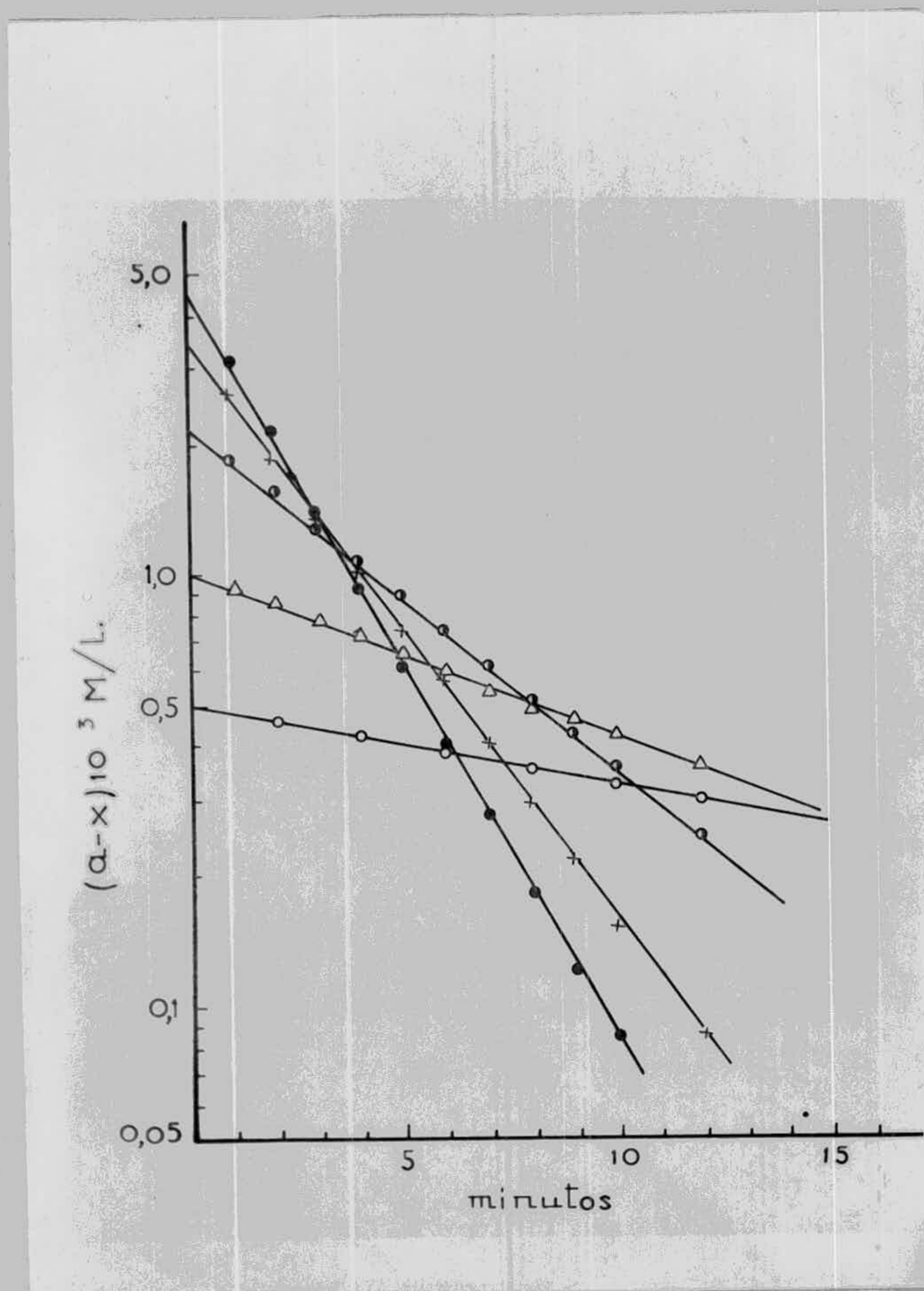


Figura 16 - Variación de la concentración de Co^{4+} (a-x) con el tiempo. Experiencias de la Serie V .

T A B L A 19

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo.
Experiencias de la Serie V I .

| t | A $(a-x)10^{-3}M/l$ | B $(a-x)10^{-3}M/l$ | C $(a-x)10^{-3}M/l$ | D $(a-x)10^{-3}M/l$ | E $(a-x)10^{-3}M/l$ |
|----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 0,469 | 0,939 | 1,88 | 2,82 | 3,76 |
| 1 | 0,427 | 0,854 | 1,83 | 2,68 | 3,29 |
| 2 | 0,415 | 0,826 | 1,69 | 2,42 | 2,86 |
| 3 | 0,404 | 0,789 | 1,57 | 2,21 | 2,49 |
| 4 | 0,394 | 0,751 | 1,47 | 1,97 | 2,19 |
| 5 | 0,385 | 0,714 | 1,37 | 1,78 | 1,90 |
| 6 | 0,371 | 0,685 | 1,27 | 1,64 | 1,64 |
| 7 | 0,361 | 0,657 | 1,17 | 1,46 | 1,44 |
| 8 | 0,352 | 0,638 | 1,10 | 1,33 | 1,25 |
| 9 | 0,345 | 0,610 | 1,03 | 1,20 | 1,10 |
| 10 | 0,334 | 0,582 | 0,948 | 1,10 | 0,958 |

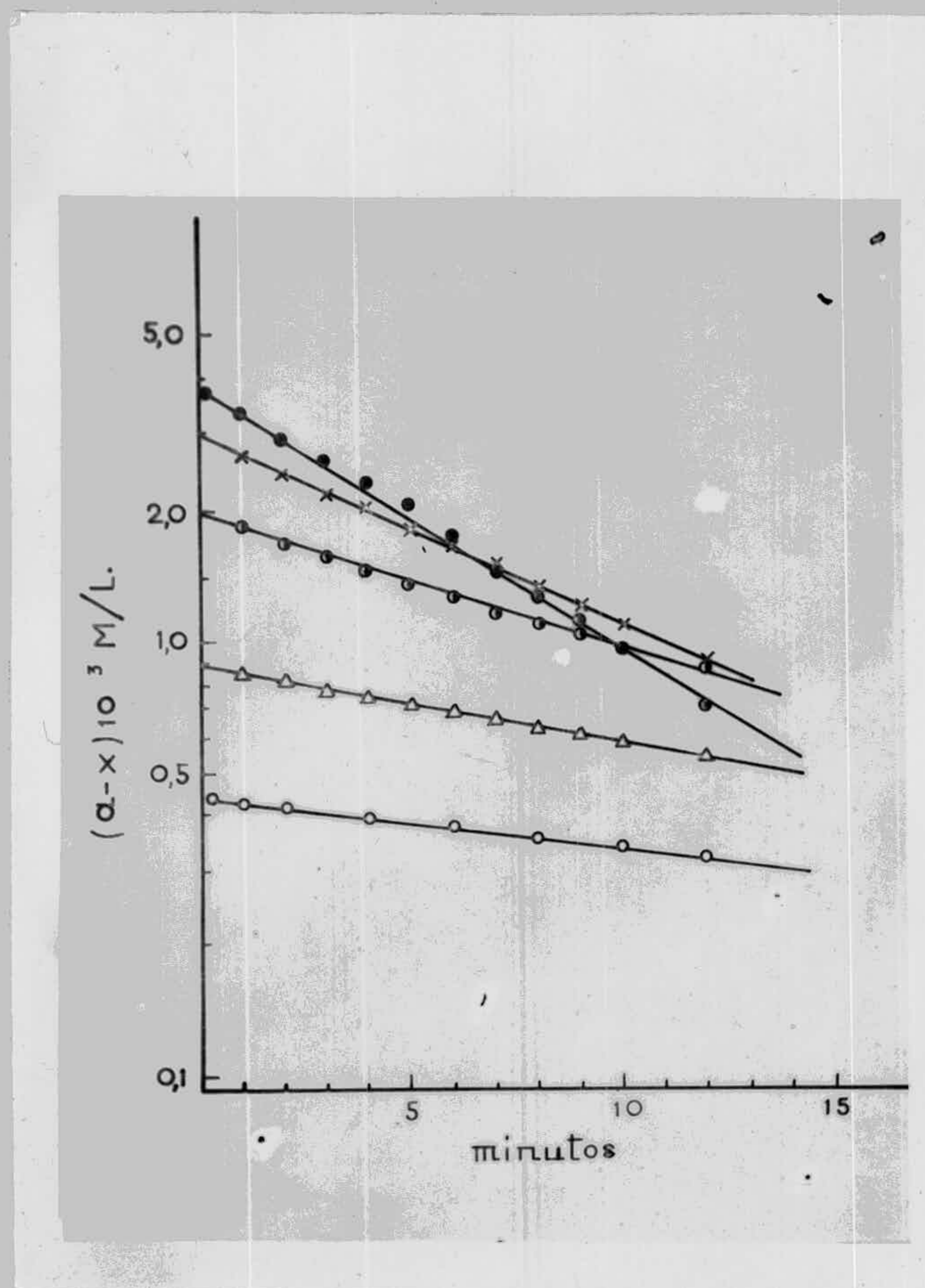


Figura 17 - Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo.
Experiencias de la Serie V I

T A B L A 20

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie V I .

| | A | | B | | C | | D | | E | |
|-------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0117 | 0,0274 | 0,0366 | 0,0429 | 0,131 | 0,0717 | 0,2676 | 0,0998 | 0,454 | 0,1380 |
| 2 | 0,0114 | 0,0274 | 0,0351 | 0,0425 | 0,122 | 0,0724 | 0,241 | 0,0998 | 0,394 | 0,1375 |
| 3 | 0,0111 | 0,0275 | 0,0337 | 0,0428 | 0,113 | 0,0725 | 0,219 | 0,0993 | 0,344 | 0,1380 |
| 4 | 0,0108 | 0,0274 | 0,0324 | 0,0430 | 0,106 | 0,0719 | 0,198 | 0,1005 | 0,299 | 0,1370 |
| 5 | 0,0105 | 0,0273 | 0,0311 | 0,0435 | 0,0986 | 0,0720 | 0,179 | 0,1005 | 0,260 | 0,1372 |
| 6 | 0,0102 | 0,0275 | 0,0298 | 0,0434 | 0,0918 | 0,0725 | 0,162 | 0,0990 | 0,227 | 0,1378 |
| 7 | 0,0099 | 0,0274 | 0,0285 | 0,0429 | 0,0855 | 0,0728 | 0,147 | 0,1010 | 0,198 | 0,1378 |
| 8 | 0,0097 | 0,0274 | 0,0274 | 0,0430 | 0,0796 | 0,0725 | 0,133 | 0,0996 | 0,172 | 0,1365 |
| 9 | 0,0094 | 0,0272 | 0,0263 | 0,0434 | 0,0742 | 0,0717 | 0,120 | 0,1001 | 0,150 | 0,1378 |
| 10 | 0,0091 | 0,0273 | 0,0253 | 0,0429 | 0,0690 | 0,0727 | 0,109 | 0,0990 | 0,130 | 0,1365 |
| Valor medio | 0,0274 | | 0,0430 | | 0,0723 | | 0,0999 | | 0,137 | |

T A B L A 21

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ en función del tiempo.

Serie VIII

| | A | | B | | C | | D | | E | |
|----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| t | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ |
| 0 | 0,469 | | 0,939 | | 1,88 | | 2,82 | | 3,76 | |
| 1 | 0,366 | | 0,826 | | 1,46 | | 2,07 | | 2,35 | |
| 2 | 0,343 | | 0,714 | | 1,13 | | 1,46 | | 1,41 | |
| 3 | 0,321 | | 0,638 | | 0,873 | | 1,025 | | 0,873 | |
| 4 | 0,300 | | 0,563 | | 0,676 | | 0,704 | | 0,526 | |
| 5 | 0,280 | | 0,488 | | 0,526 | | 0,488 | | 0,319 | |
| 6 | 0,263 | | 0,432 | | 0,404 | | 0,338 | | 0,197 | |
| 7 | 0,244 | | 0,376 | | 0,315 | | 0,235 | | 0,122 | |
| 8 | 0,228 | | 0,329 | | 0,239 | | 0,159 | | 0,071 | |
| 9 | 0,216 | | 0,291 | | 0,185 | | 0,113 | | | |
| 10 | 0,202 | | 0,254 | | 0,144 | | 0,080 | | | |

T A B L A 22

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie VIII

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|-----------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0251 | 0,0684 | 0,107 | 0,1290 | 0,375 | 0,2575 | 0,761 | 0,3681 | 1,164 | 0,4955 |
| 2 | 0,0234 | 0,0685 | 0,0937 | 0,1311 | 0,289 | 0,2565 | 0,529 | 0,3630 | 0,708 | 0,5020 |
| 3 | 0,0219 | 0,0682 | 0,0822 | 0,1295 | 0,224 | 0,2560 | 0,367 | 0,3649 | 0,431 | 0,4930 |
| 4 | 0,0205 | 0,0680 | 0,0723 | 0,1290 | 0,173 | 0,2560 | 0,255 | 0,3631 | 0,262 | 0,4980 |
| 5 | 0,0191 | 0,0683 | 0,0636 | 0,1285 | 0,133 | 0,2540 | 0,178 | 0,3630 | 0,160 | 0,4990 |
| 6 | 0,0178 | 0,0678 | 0,0559 | 0,1300 | 0,103 | 0,2555 | 0,123 | 0,3648 | 0,0967 | 0,4910 |
| 7 | 0,0167 | 0,0682 | 0,0492 | 0,1290 | 0,0796 | 0,2530 | 0,0857 | 0,3650 | 0,0589 | 0,5011 |
| 8 | 0,0156 | 0,0675 | 0,0432 | 0,1305 | 0,0616 | 0,2581 | 0,0595 | 0,3690 | 0,0359 | 0,5009 |
| 9 | 0,0146 | 0,0675 | 0,0379 | 0,1295 | 0,0476 | 0,2578 | 0,0413 | 0,3669 | | |
| 10 | 0,0136 | 0,0682 | 0,0326 | 0,1290 | 0,0367 | 0,2560 | 0,0287 | 0,3611 | | |
| Valores medios: | | 0,0681 | | 0,130 | | 0,256 | | 0,365 | | 0,498 |

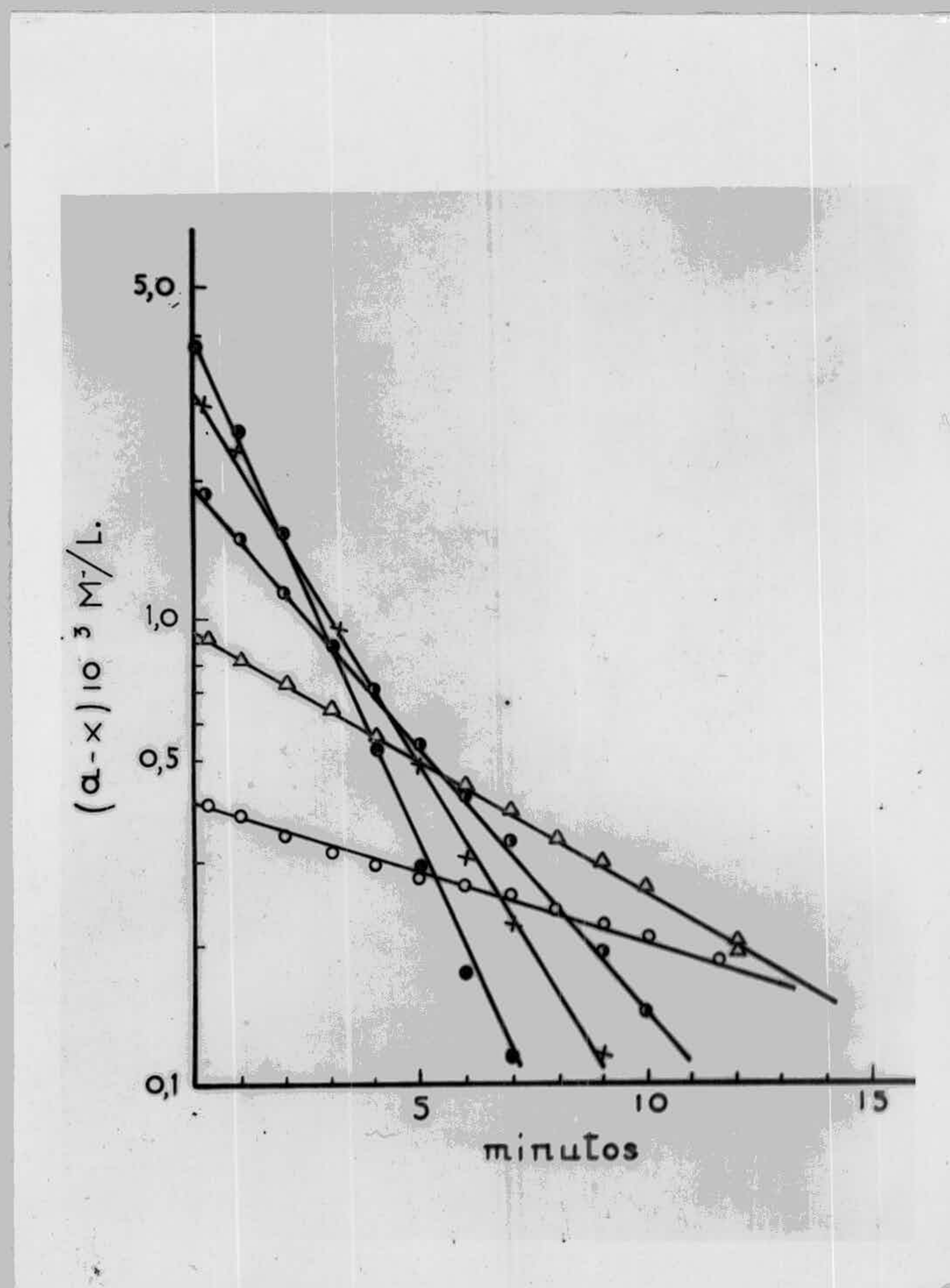


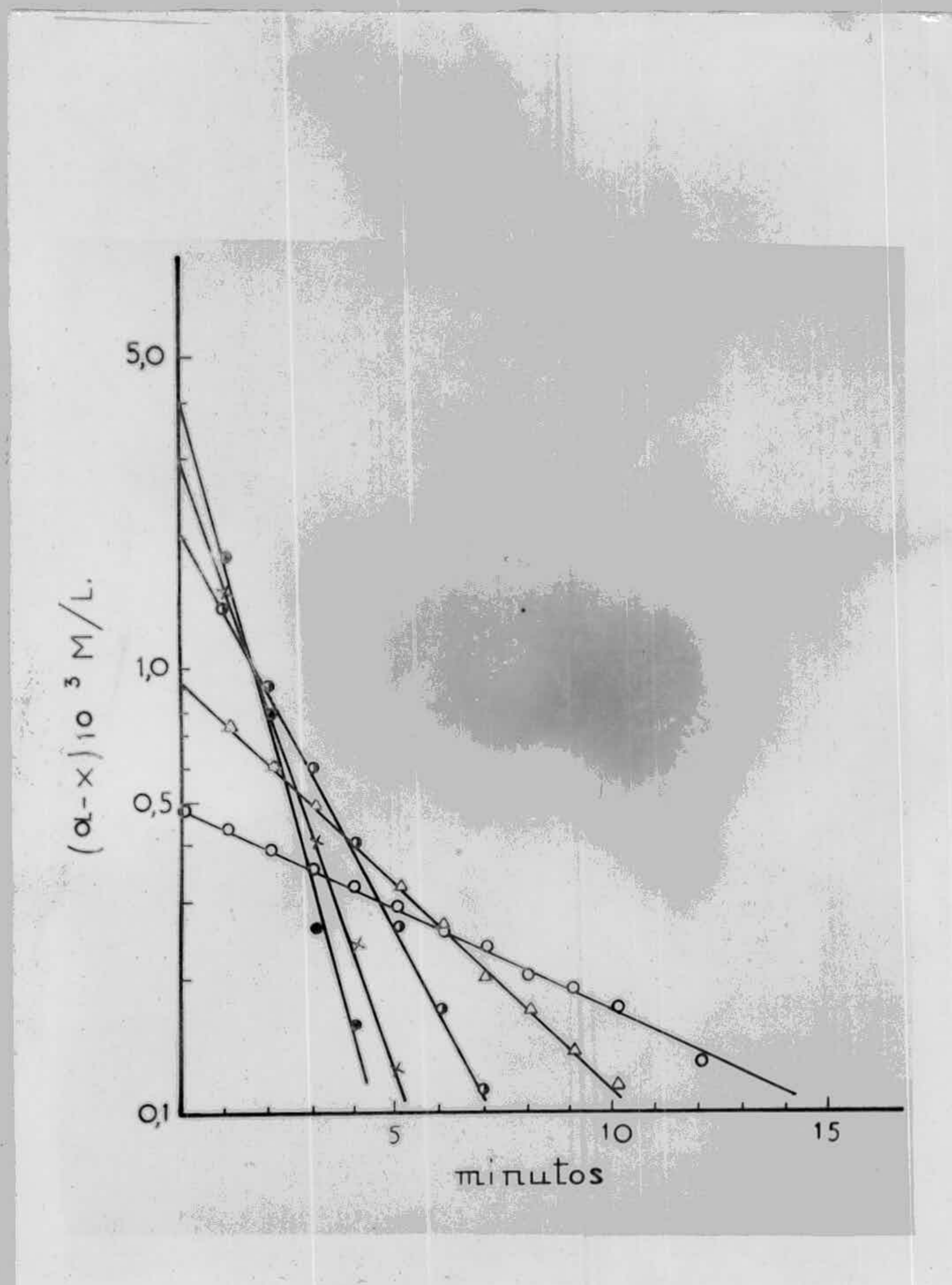
Figura 18 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo, Experiencias de la Serie VIII.

T A B L A 23

Variación de la concentración de Ce^{4+} en función del tiempo.

Experiencias de la Serie I X .

| | A | B | C | D | E |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| t | (a-x)10 M/l | (a-x)10 M/l | (a-x)10 M/l | (a-x)10 M/l | (a-x)10 M/l |
| 0 | 0,469 | 0,939 | 1,88 | 2,82 | 3,76 |
| 1 | 0,432 | 0,732 | 1,36 | 1,50 | 1,78 |
| 2 | 0,380 | 0,601 | 0,901 | 0,807 | 0,789 |
| 3 | 0,352 | 0,488 | 0,592 | 0,432 | 0,347 |
| 4 | 0,319 | 0,394 | 0,394 | 0,235 | 0,155 |
| 5 | 0,286 | 0,319 | 0,258 | 0,125 | 0,069 |
| 6 | 0,258 | 0,258 | 0,169 | 0,067 | |
| 7 | 0,235 | 0,210 | 0,113 | | |
| 8 | 0,208 | 0,169 | 0,073 | | |
| 9 | 0,182 | 0,138 | 0,049 | | |
| 10 | 0,169 | 0,113 | | | |

Figura 19 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo, Experiencias de la Serie I X .

T A B L A 24

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie I X .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|--------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0446 | 0,1033 | 0,157 | 0,2150 | 0,568 | 0,417 | 0,944 | 0,627 | 1,457 | 0,818 |
| 2 | 0,0402 | 0,1030 | 0,128 | 0,2121 | 0,375 | 0,415 | 0,505 | 0,625 | 0,647 | 0,820 |
| 3 | 0,0362 | 0,1030 | 0,103 | 0,2115 | 0,247 | 0,417 | 0,270 | 0,627 | 0,287 | 0,825 |
| 4 | 0,0327 | 0,1025 | 0,0834 | 0,2115 | 0,162 | 0,413 | 0,146 | 0,618 | 0,128 | 0,820 |
| 5 | 0,0295 | 0,1031 | 0,0675 | 0,2114 | 0,107 | 0,415 | 0,0777 | 0,623 | 0,0564 | 0,814 |
| 6 | 0,0266 | 0,1029 | 0,0547 | 0,2115 | 0,070 | 0,418 | 0,0417 | 0,624 | | |
| 7 | 0,0239 | 0,1020 | 0,0443 | 0,2120 | 0,0466 | 0,413 | | | | |
| 8 | 0,0216 | 0,1035 | 0,0359 | 0,2115 | 0,0306 | 0,419 | | | | |
| 9 | 0,0194 | 0,1035 | 0,0291 | 0,2125 | 0,0203 | 0,415 | | | | |
| 10 | 0,0176 | 0,1040 | 0,0235 | 0,2102 | | | | | | |
| Valor medio: | | 0,103 | | 0,212 | | 0,416 | | 0,624 | | 0,814 |

T A B L A 25

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo.

Experiencias de la Serie X .

| t | A | B | C | D | E |
|----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ |
| 0 | 0,235 | 0,469 | 0,939 | 1,41 | 1,88 |
| 1 | 0,188 | 0,399 | 0,807 | 1,13 | 1,36 |
| 2 | 0,171 | 0,361 | 0,685 | 0,883 | 1,01 |
| 3 | 0,162 | 0,333 | 0,584 | 0,695 | 0,742 |
| 4 | 0,155 | 0,315 | 0,502 | 0,554 | 0,554 |
| 5 | 0,147 | 0,293 | 0,427 | 0,432 | 0,404 |
| 6 | 0,139 | 0,275 | 0,366 | 0,347 | 0,300 |
| 7 | 0,132 | 0,268 | 0,315 | 0,272 | 0,221 |
| 8 | 0,126 | 0,243 | 0,268 | 0,216 | 0,161 |
| 9 | 0,120 | 0,228 | 0,227 | 0,169 | 0,119 |
| 10 | 0,115 | 0,214 | 0,214 | 0,131 | 0,089 |

T A B L A 26

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie X .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|-------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,00923 | 0,0487 | 0,0240 | 0,0604 | 0,126 | 0,157 | 0,263 | 0,234 | 0,423 | 0,310 |
| 2 | 0,00858 | 0,0505 | 0,0226 | 0,0625 | 0,108 | 0,157 | 0,208 | 0,235 | 0,312 | 0,311 |
| 3 | 0,00899 | 0,0502 | 0,0212 | 0,0636 | 0,0967 | 0,165 | 0,164 | 0,236 | 0,230 | 0,310 |
| 4 | 0,00776 | 0,0500 | 0,0199 | 0,0632 | 0,0825 | 0,164 | 0,130 | 0,234 | 0,170 | 0,306 |
| 5 | 0,00737 | 0,0503 | 0,0187 | 0,0637 | 0,0705 | 0,165 | 0,102 | 0,234 | 0,125 | 0,310 |
| 6 | 0,00701 | 0,0505 | 0,0176 | 0,0636 | 0,0603 | 0,165 | 0,0808 | 0,234 | 0,0923 | 0,307 |
| 7 | 0,00667 | 0,0503 | 0,0164 | 0,0638 | 0,0518 | 0,165 | 0,0638 | 0,233 | 0,0681 | 0,309 |
| 8 | 0,00634 | 0,0504 | 0,0155 | 0,0635 | 0,0443 | 0,165 | 0,0504 | 0,234 | 0,0503 | 0,312 |
| 9 | 0,00602 | 0,0500 | 0,0146 | 0,0635 | 0,0378 | 0,166 | 0,0398 | 0,236 | 0,0371 | 0,310 |
| 10 | 0,00573 | 0,0501 | 0,0136 | 0,0635 | 0,0324 | 0,153 | 0,0315 | 0,236 | 0,0274 | 0,307 |
| Valor medio | | 0,0503 | 0,0636 | | 0,162 | | 0,235 | | 0,309 | |

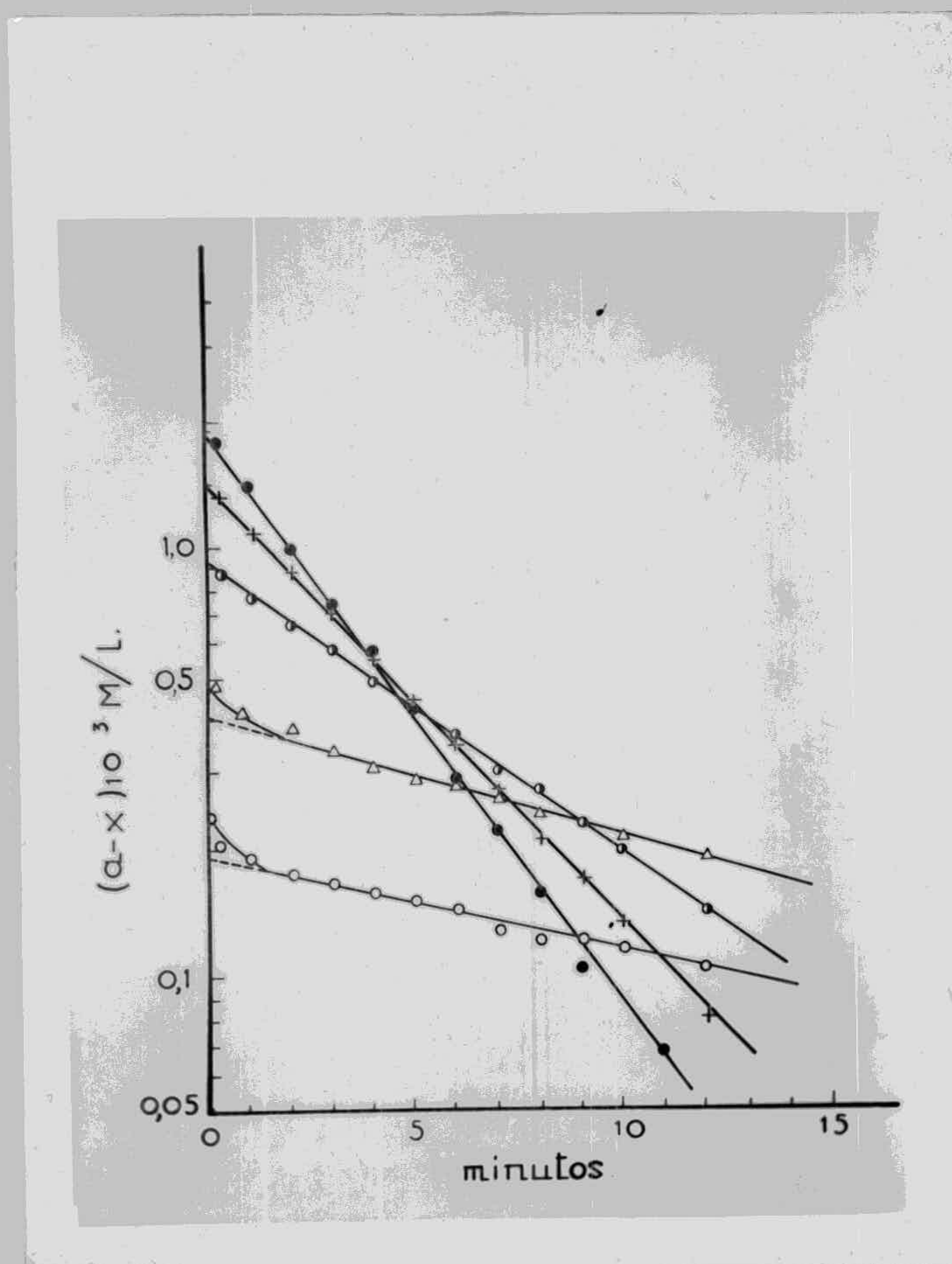


Figura 20 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo, Experiencias de la Serie X.

T A B L A 27

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo.

Experiencias de la Serie XII

| t | (a-x) ₁₀ M/l | (a-x) ₁₀ M/l | (a-x) ₁₀ M/l | (a-x) ₁₀ M/l | (a-x) ₁₀ M/l |
|----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0 | 0,939 | 1,88 | 3,76 | 5,63 | 8,45 |
| 1 | 0,929 | 1,65 | 3,38 | 5,12 | 6,76 |
| 2 | 0,920 | 1,54 | 3,00 | 4,32 | 5,45 |
| 3 | 0,883 | 1,45 | 2,65 | 3,57 | 4,37 |
| 4 | 0,845 | 1,35 | 2,35 | 3,00 | 3,52 |
| 5 | 0,826 | 1,27 | 2,08 | 2,54 | 2,82 |
| 6 | 0,798 | 1,18 | 1,86 | 2,11 | 2,25 |
| 7 | 0,770 | 1,12 | 1,64 | 1,78 | 1,80 |
| 8 | 0,758 | 1,04 | 1,46 | 1,47 | 1,44 |
| 9 | 0,723 | 0,967 | 1,30 | 1,24 | 1,16 |
| 10 | 0,695 | 0,911 | 1,15 | 1,03 | 0,939 |

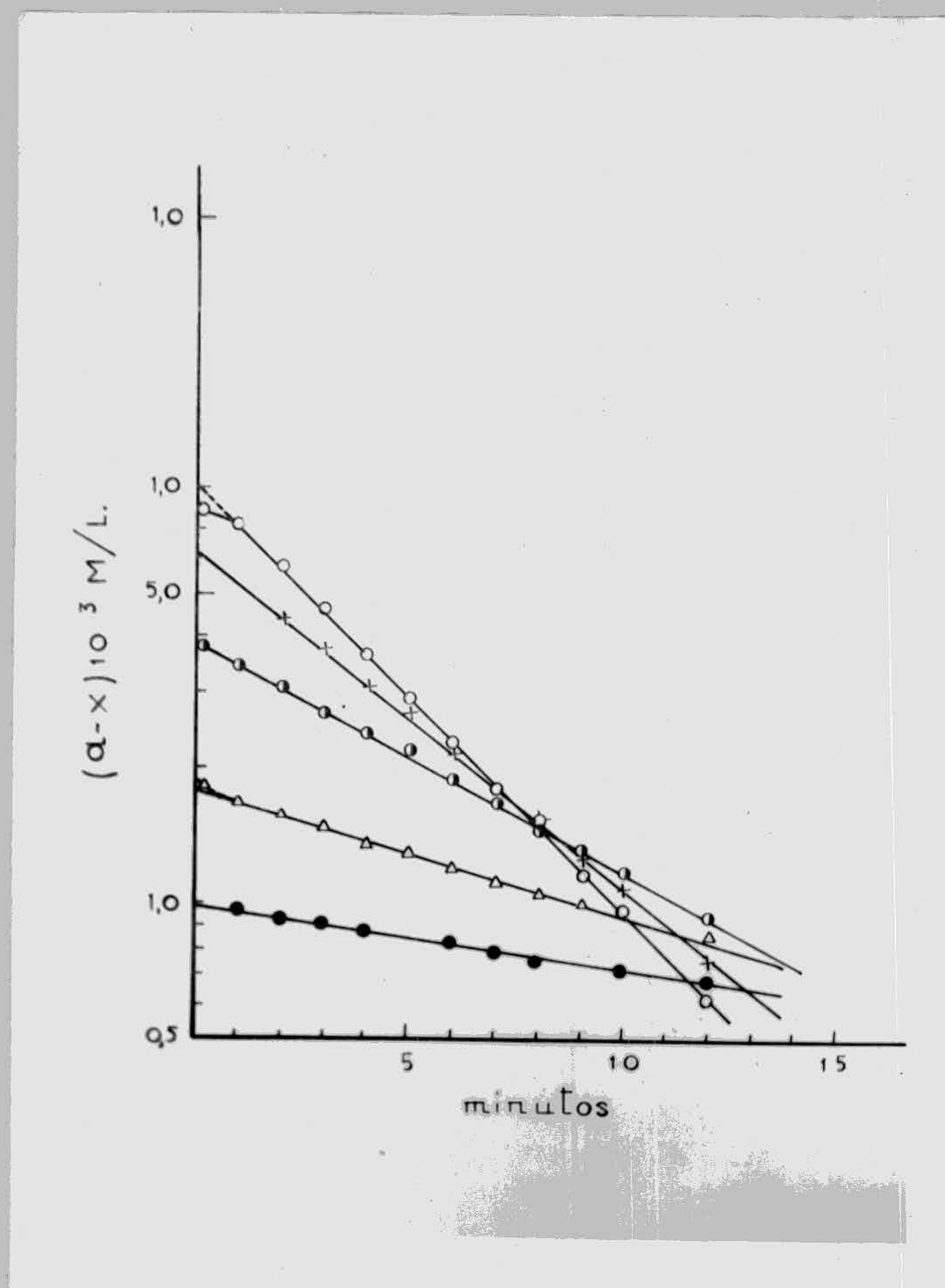


Figura 21 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en el tiempo.
Experiencias de la Serie XII .

T A B L A 28

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie XII .

| t | A | | B | | C | | D | | E | |
|-------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0313 | 0,0337 | 0,100 | 0,0667 | 0,324 | 0,0959 | 0,847 | 0,1655 | 1,498 | 0,2214 |
| 2 | 0,0302 | 0,0328 | 0,103 | 0,0670 | 0,291 | 0,0953 | 0,709 | 0,1645 | 1,200 | 0,2200 |
| 3 | 0,0292 | 0,0324 | 0,0967 | 0,0668 | 0,254 | 0,0965 | 0,594 | 0,1665 | 0,962 | 0,2200 |
| 4 | 0,0282 | 0,0333 | 0,0902 | 0,0668 | 0,225 | 0,0958 | 0,498 | 0,1660 | 0,772 | 0,2195 |
| 5 | 0,0272 | 0,0330 | 0,0844 | 0,0666 | 0,200 | 0,0960 | 0,417 | 0,1645 | 0,619 | 0,2201 |
| 6 | 0,0263 | 0,0330 | 0,0790 | 0,0668 | 0,178 | 0,0961 | 0,349 | 0,1655 | 0,496 | 0,2200 |
| 7 | 0,0254 | 0,0331 | 0,0740 | 0,0667 | 0,158 | 0,0959 | 0,293 | 0,1642 | 0,397 | 0,2260 |
| 8 | 0,0244 | 0,0330 | 0,0691 | 0,0663 | 0,139 | 0,0959 | 0,245 | 0,1662 | 0,318 | 0,2220 |
| 9 | 0,0237 | 0,0328 | 0,0647 | 0,0668 | 0,124 | 0,0956 | 0,206 | 0,1660 | 0,255 | 0,2210 |
| 10 | 0,0229 | 0,0330 | 0,0605 | 0,0665 | 0,110 | 0,0959 | 0,173 | 0,1665 | 0,205 | 0,2181 |
| Valor medio | 0,0330 | | 0,0667 | | 0,0959 | | 0,165 | | 0,220 | |

T A B L A 29

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ en función del tiempo.

Experiencias de la Serie XIII.

| t | A | B | C | D | E |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ | $(a-x) \cdot 10^{-3} M/l$ |
| 0 | 1,41 | 2,82 | 5,63 | 8,45 | — |
| 1 | 1,19 | 2,44 | 4,88 | 8,17 | |
| 2 | 1,14 | 2,30 | 4,41 | 7,04 | |
| 3 | 1,09 | 2,16 | 4,08 | 6,10 | |
| 4 | 1,05 | 2,02 | 3,62 | 5,26 | |
| 5 | 1,01 | 1,90 | 3,29 | 4,51 | |
| 6 | 0,958 | 1,78 | 2,96 | 3,94 | |
| 7 | 0,930 | 1,67 | 2,68 | 3,38 | |
| 8 | 0,892 | 1,58 | 2,44 | 2,91 | |
| 9 | 0,826 | 1,39 | 2,02 | 2,16 | |

T A B L A 30

Valores de la velocidad específica (K) para las experiencias de la Serie XIII

| t | A | | B | | C | | D | |
|---------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| 1 | 0,0484 | 0,0406 | 0,151 | 0,0619 | 0,489 | 0,100 | 1,183 | 0,1446 |
| 2 | 0,0465 | 0,0409 | 0,142 | 0,0616 | 0,443 | 0,1005 | 1,023 | 0,1450 |
| 3 | 0,0446 | 0,0409 | 0,133 | 0,0618 | 0,402 | 0,0985 | 0,883 | 0,1451 |
| 4 | 0,0428 | 0,0407 | 0,126 | 0,0620 | 0,363 | 0,1005 | 0,763 | 0,1449 |
| 5 | 0,0411 | 0,0409 | 0,117 | 0,0620 | 0,330 | 0,1002 | 0,661 | 0,1462 |
| 6 | 0,0394 | 0,0410 | 0,111 | 0,0620 | 0,299 | 0,1006 | 0,572 | 0,1450 |
| 7 | 0,0378 | 0,0407 | 0,104 | 0,0622 | 0,270 | 0,1010 | 0,494 | 0,1463 |
| 8 | 0,0363 | 0,0407 | 0,0976 | 0,0620 | 0,245 | 0,1002 | 0,427 | 0,1470 |
| 9 | 0,0349 | 0,0408 | 0,0918 | 0,0619 | 0,222 | 0,1005 | 0,370 | 0,1458 |
| 10 | 0,0335 | 0,0405 | 0,0863 | 0,0620 | 0,201 | 0,0995 | 0,320 | 0,1446 |
| Valor medio : | | 0,0408 | 0,0619 | | 0,100 | | 0,145 | |

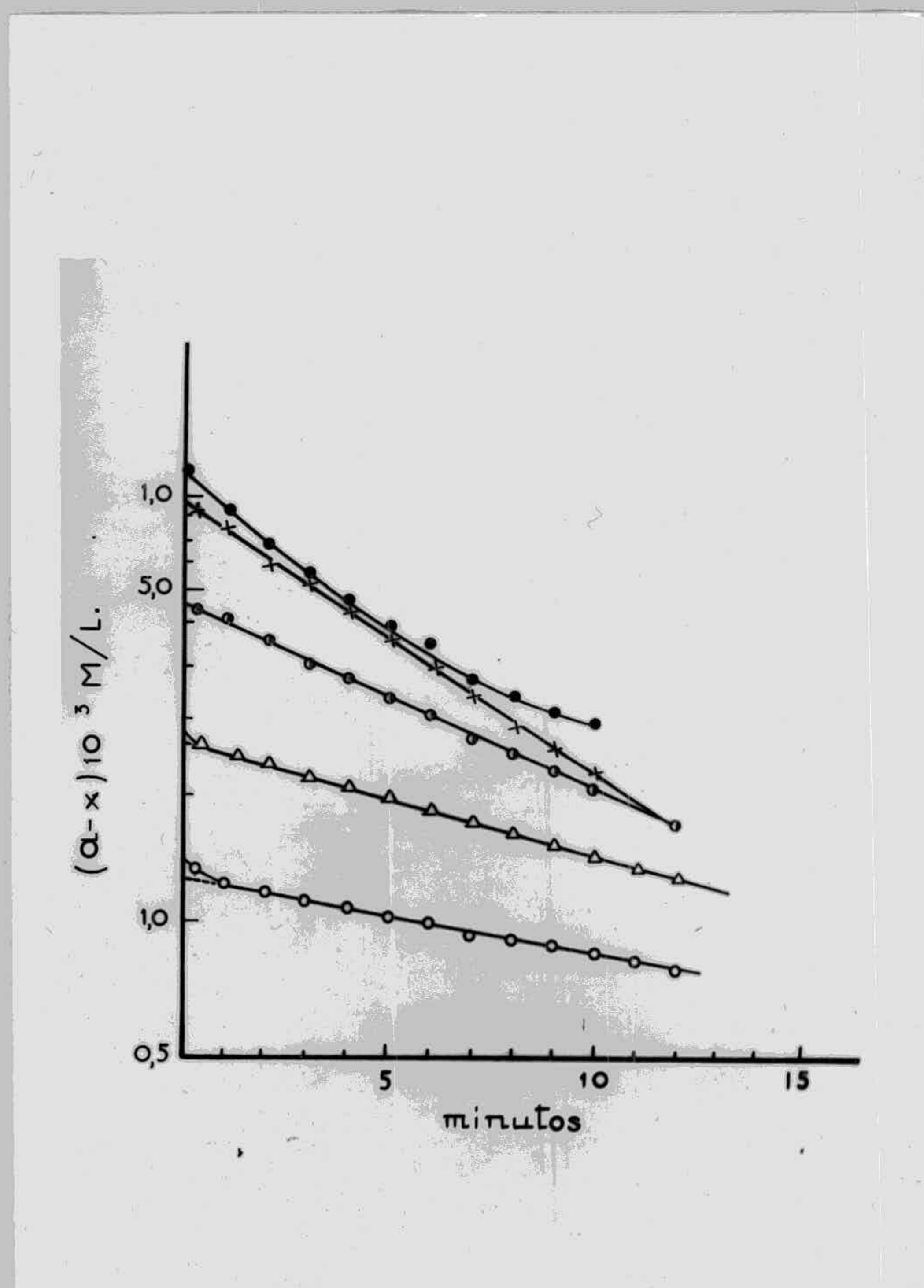


Figura 22 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo.

Experiencias de la Serie XIII.

Los resultados expuestos anteriormente se resumen en la Tabla 31, figurando en ella la velocidad específica K correspondiente a cada experiencia.

T A B L A 31

Valores de la velocidad específica K para cada experiencia.

| Variando [Cl ⁻] | | Variando [I ⁻] | | Variando [Ce ⁴⁺] | | | | |
|-----------------------------|---|----------------------------|------|------------------------------|--------|---------|-------|--------|
| Serie | K | Serie | K | Serie | K | | | |
| I | A | 0,0394 | --- | | --- | | | |
| | B | 0,0625 | --- | | --- | | | |
| | C | 0,104 | --- | | --- | | | |
| | D | 0,157 | --- | | --- | | | |
| | E | 0,195 | --- | | --- | | | |
| II | A | 0,0426 | A | 0,0274 | A | 0,0503 | | |
| | B | 0,0639 | B | 0,0430 | B | 0,0636 | | |
| | C | 0,113 | VI | C | 0,0723 | X | C | 0,162 |
| | D | 0,177 | ⊙ | D | 0,0999 | D | 0,235 | |
| | E | 0,239 | E | 0,137 | E | 0,309 | | |
| III | A | 0,0485 | A | | A | | | |
| | B | 0,0825 | B | Igual a | B | Igual a | | |
| | C | 0,133 | VII | C | la | XI | C | la |
| | D | 0,208 | D | Serie | D | Serie | | |
| | E | 0,284 | E | III | E | III | | |
| IV | A | 0,0354 | A | 0,0681 | A | 0,0330 | | |
| | B | 0,0803 | B | 0,130 | B | 0,0667 | | |
| | C | 0,166 | VIII | C | 0,256 | XII | C | 0,0959 |
| | D | 0,253 | D | 0,365 | D | 0,165 | | |
| | E | 0,343 | E | 0,498 | E | 0,220 | | |
| V | A | 0,0453 | A | 0,103 | A | 0,0408 | | |
| | B | 0,0875 | B | 0,212 | B | 0,0619 | | |
| | C | 0,183 | IX | C | 0,416 | XIII | C | 0,100 |
| | D | 0,316 | D | 0,624 | D | 0,145 | | |
| | E | 0,397 | E | 0,819 | E | --- | | |

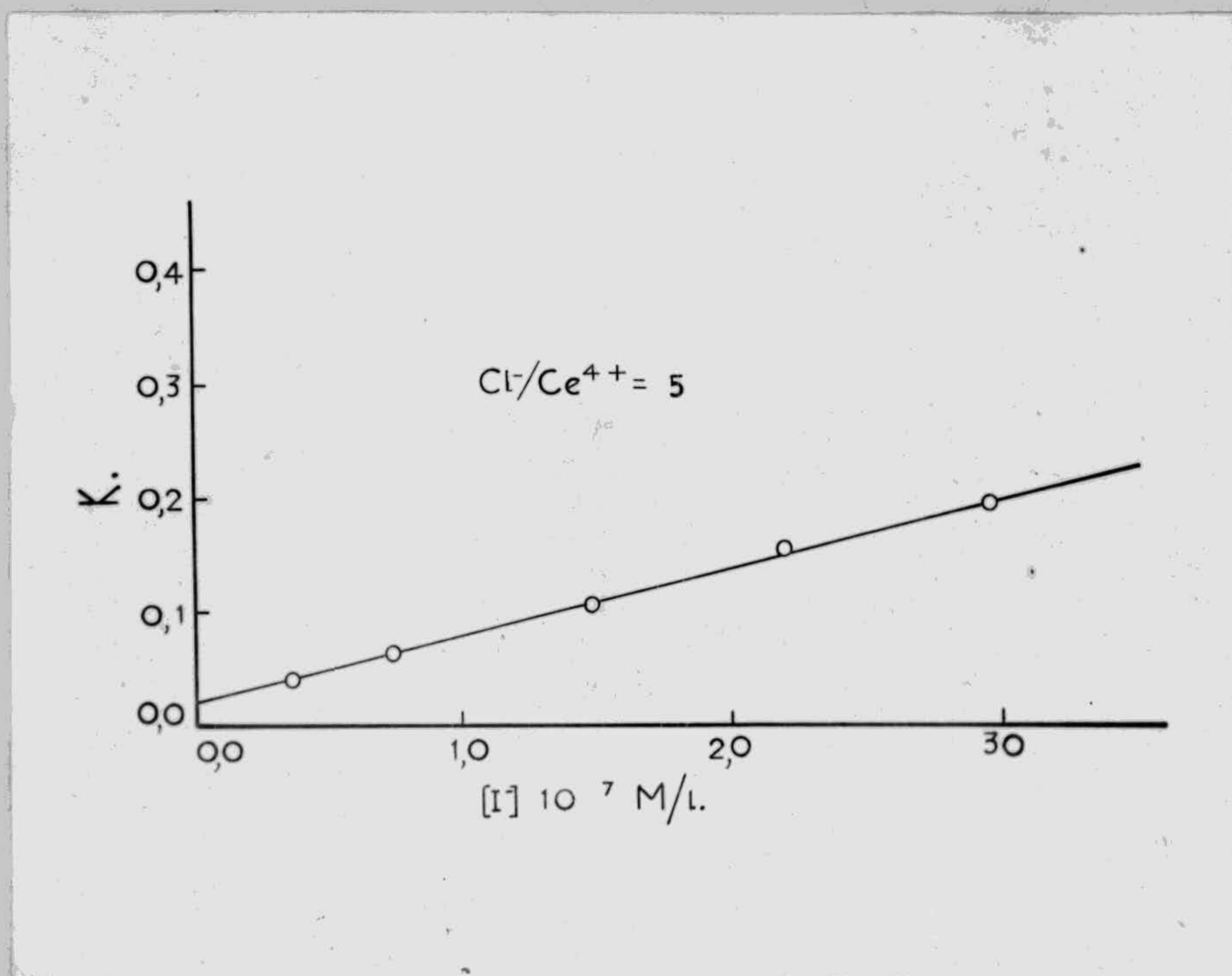


Figura 23 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de I^- ; $Cl^-/Ce^{4+} = 5$

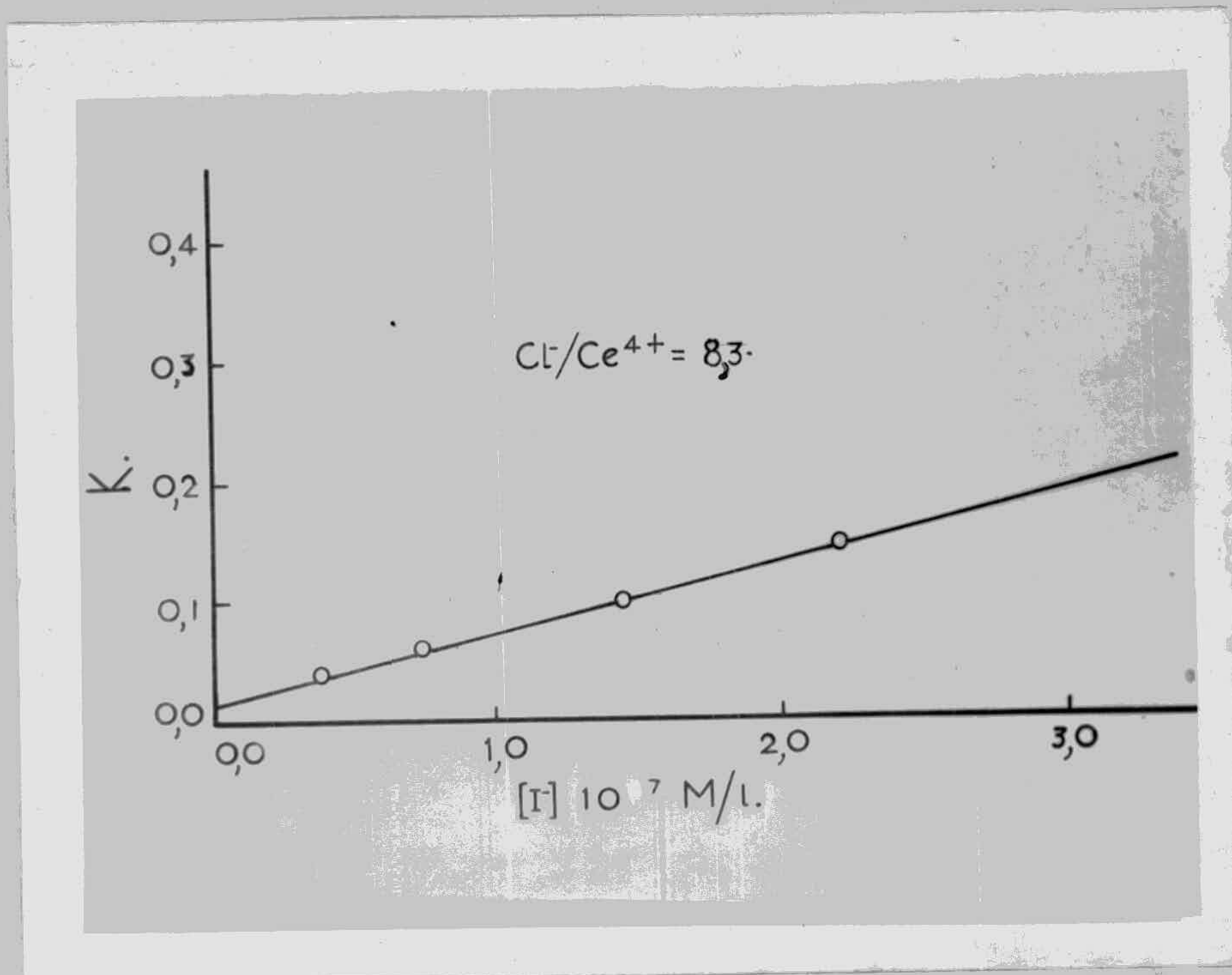


Figura 24 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de I^- ; $Cl^-/Ce^{4+} = 8.3$

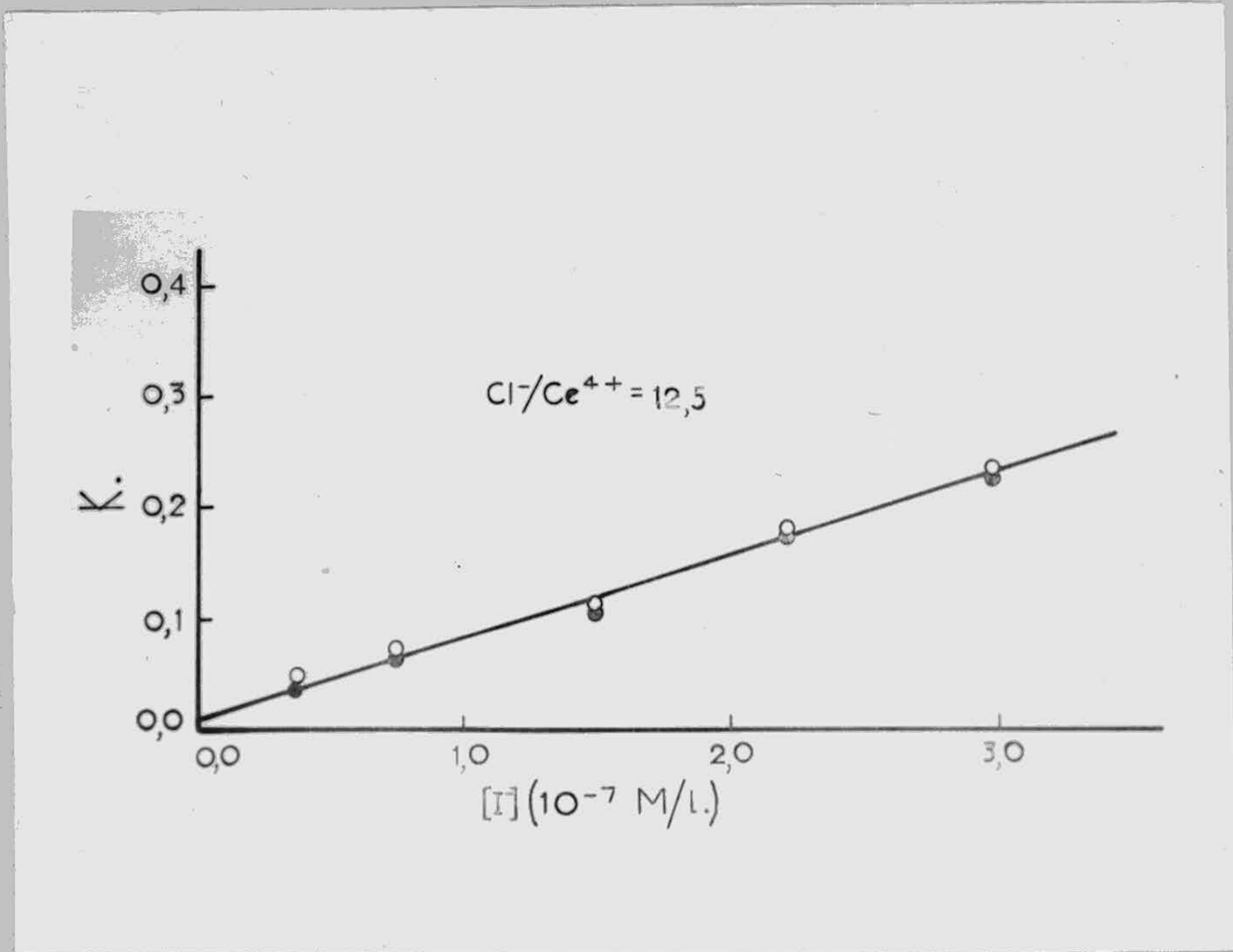


Figura 25 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de I^-
 $Cl^-/Ce^{4+} = 12,5$

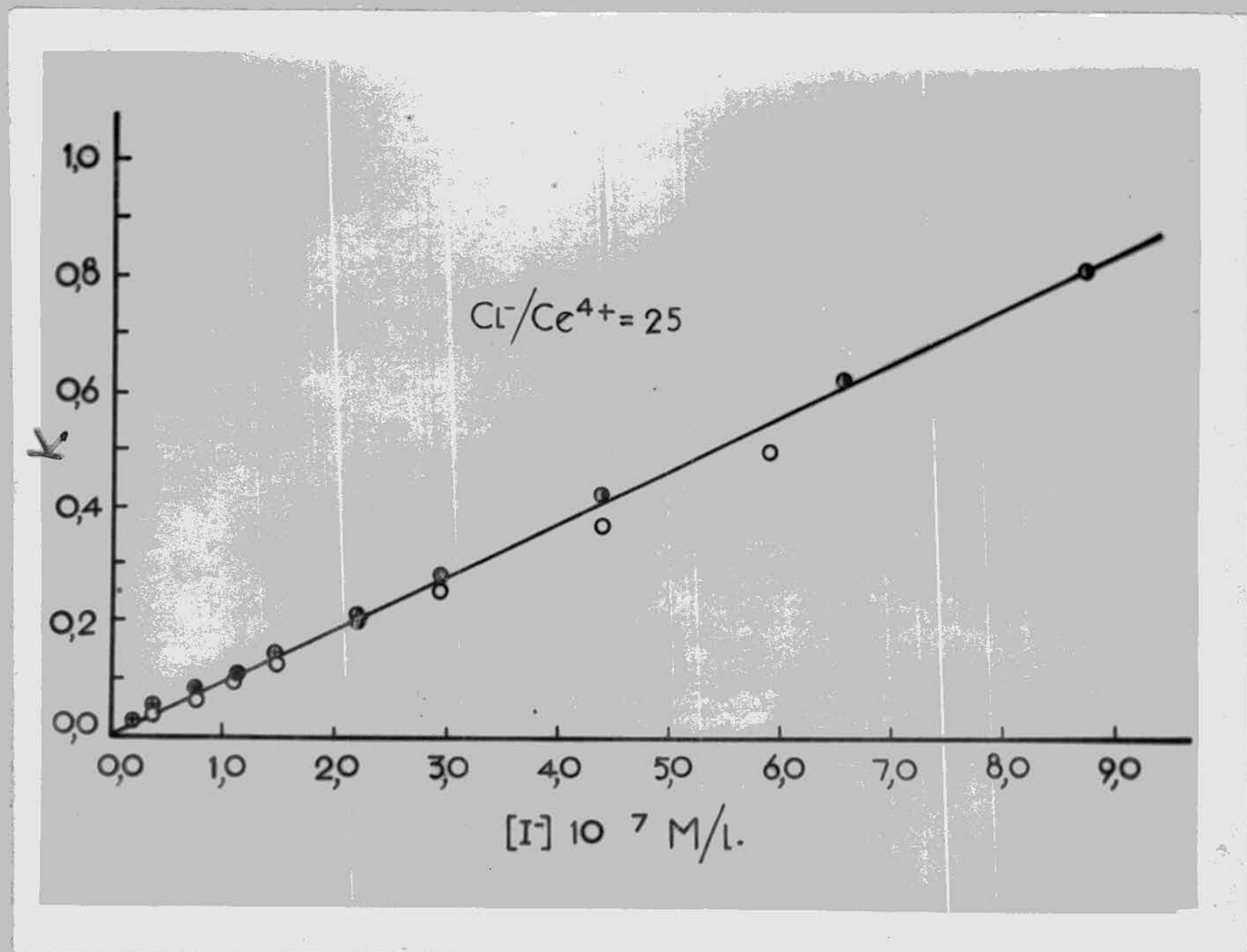


Figura 26 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de I^-
 $Cl^-/Ce^{4+} = 25$

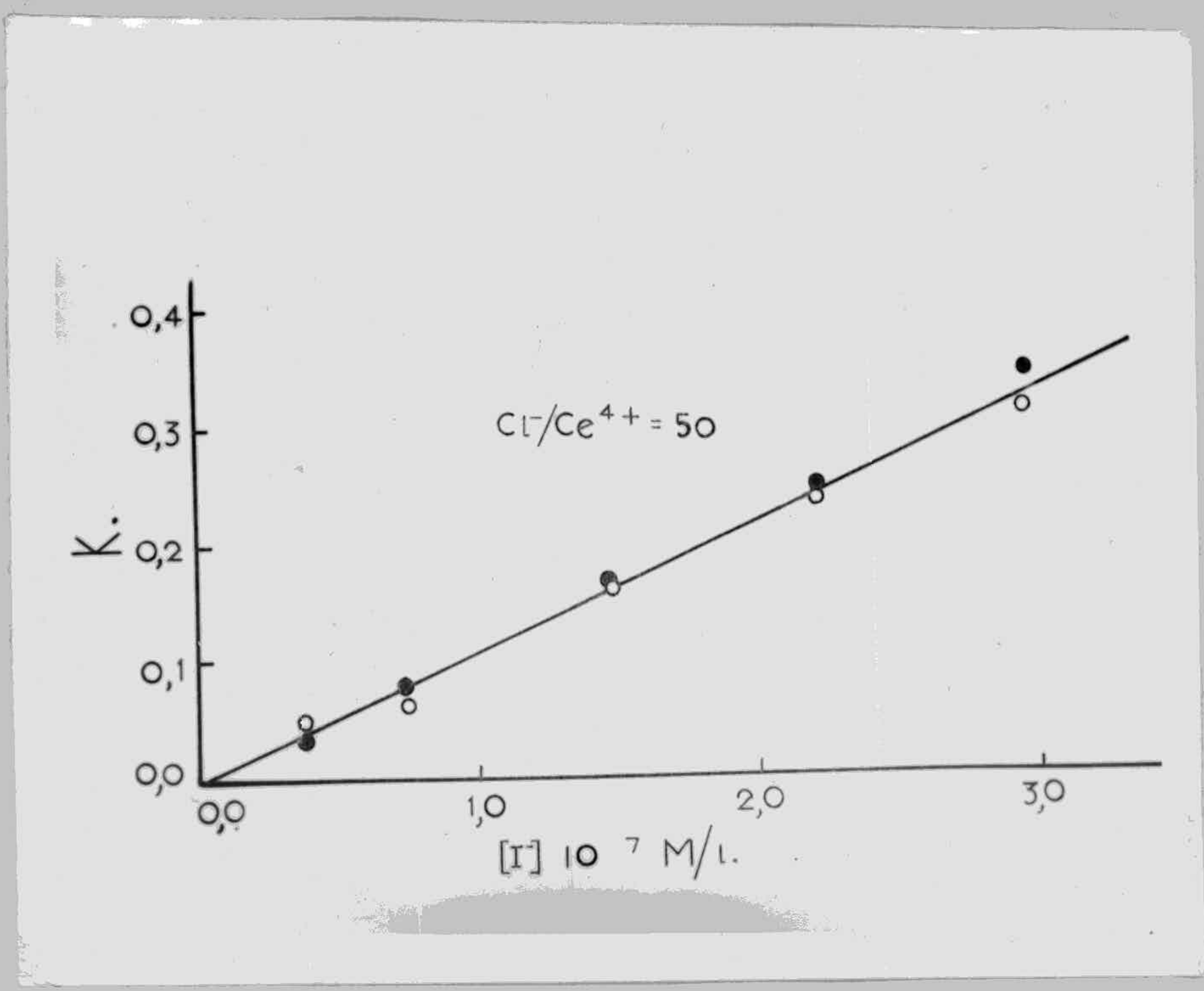


Figura 27 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de I^- de Ce^{4+} $Cl^-/Ce^{4+} = 50$

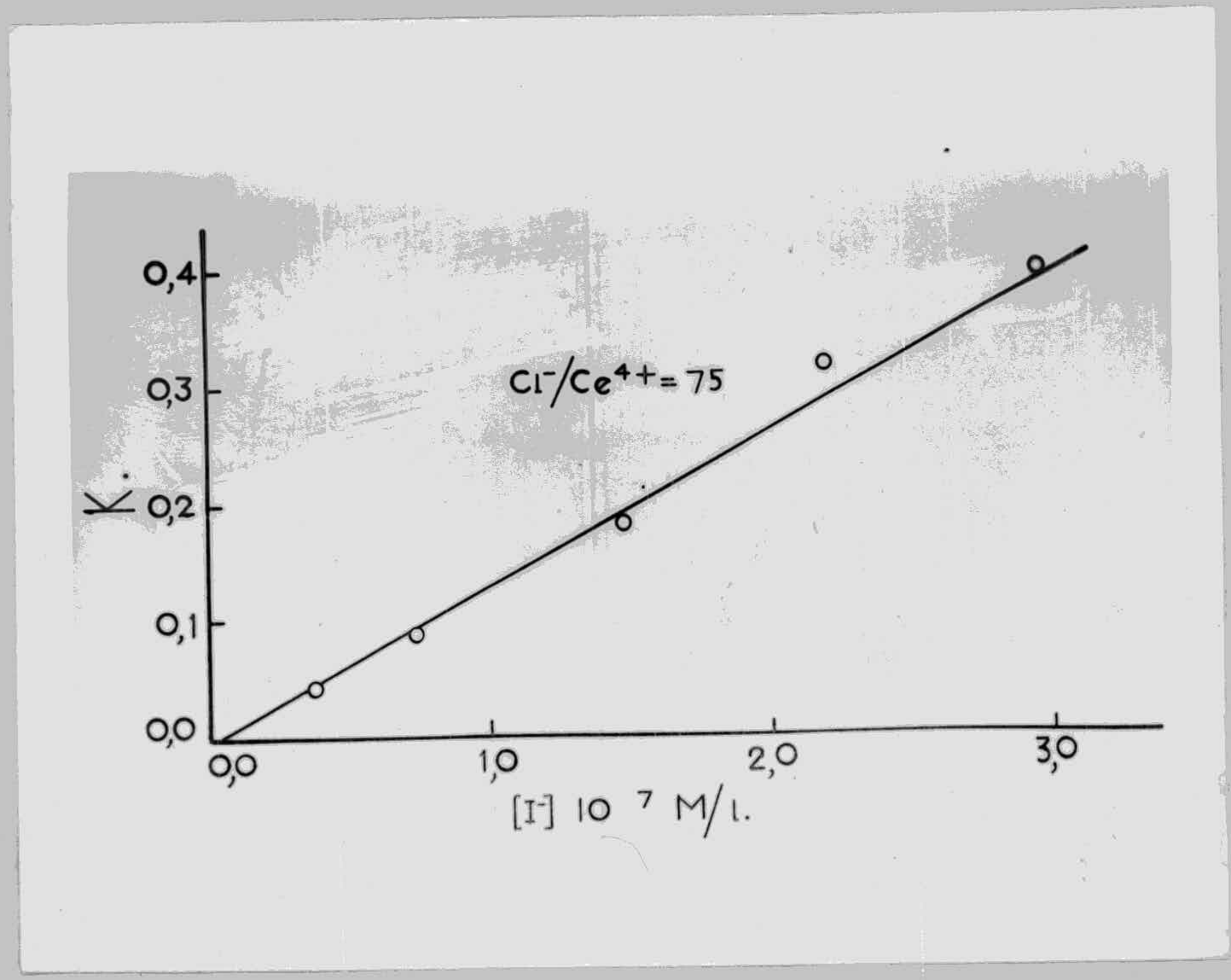


Figura 28 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de I^- de Ce^{4+} $Cl^-/Ce^{4+} = 75$

En la Tabla 31 puede observarse que la velocidad específica K varía al cambiar la concentración inicial de Ce^{4+} , la de Cl^- y I^- , de acuerdo con lo observado en las experiencias preliminares: aumentando a medida que aumenta la concentración de I^- o de Cl^- y disminuyendo al aumentar la concentración inicial de Ce^{4+} .

El estudio más cuidadoso de los datos obtenidos en estas experiencias permite observar que si, para una determinada proporción molar $\text{Cl}^-/\text{Ce}^{4+}$, se representa K en función de $[\text{I}^-]$ se obtiene una relación lineal entre ambas variables. En las figuras 23-28 se representan los valores de K en función de la concentración de I^- para las relaciones molares $\text{Cl}^-/\text{Ce}^{4+}$ de 5 (datos de la serie I); 8,33 (serie XIII); 12,5 (datos de las series II y XII); 25 (Series VI, III, VIII y IX); 50 (Series IV y X) y 75 (Serie V) respectivamente.

A partir de los datos representados en dichas figuras, se han calculado los coeficientes angulares y las ordenadas en el origen correspondientes a las relaciones lineales obtenidas. Aparecen expuestos en la Tabla 32.

T A B L A 32

Valores de los parámetros de las relaciones lineales existentes entre la velocidad específica (K) y la concentración de I^- , para distintas relaciones $\text{Cl}^- / \text{Ce}^{4+}$.

| $\frac{[\text{Cl}^-](\text{M/l})}{[\text{Ce}^{4+}](\text{M/l})}$ | Coefficiente angular $\frac{K - A}{[\text{I}^-](\text{M/l})}$ | Ordenada en el origen A |
|--|--|------------------------------|
| 75 | $12,7 \cdot 10^5$ | -0,0028 |
| 50 | $11,0 \cdot 10^5$ | -0,0026 |
| 25 | $9,0 \cdot 10^5$ | +0,0031 |
| 12,5 | $7,3 \cdot 10^5$ | +0,0087 |
| 8,3 | $5,8 \cdot 10^5$ | +0,0158 |
| 5 | $5,4 \cdot 10^5$ | +0,0200 |

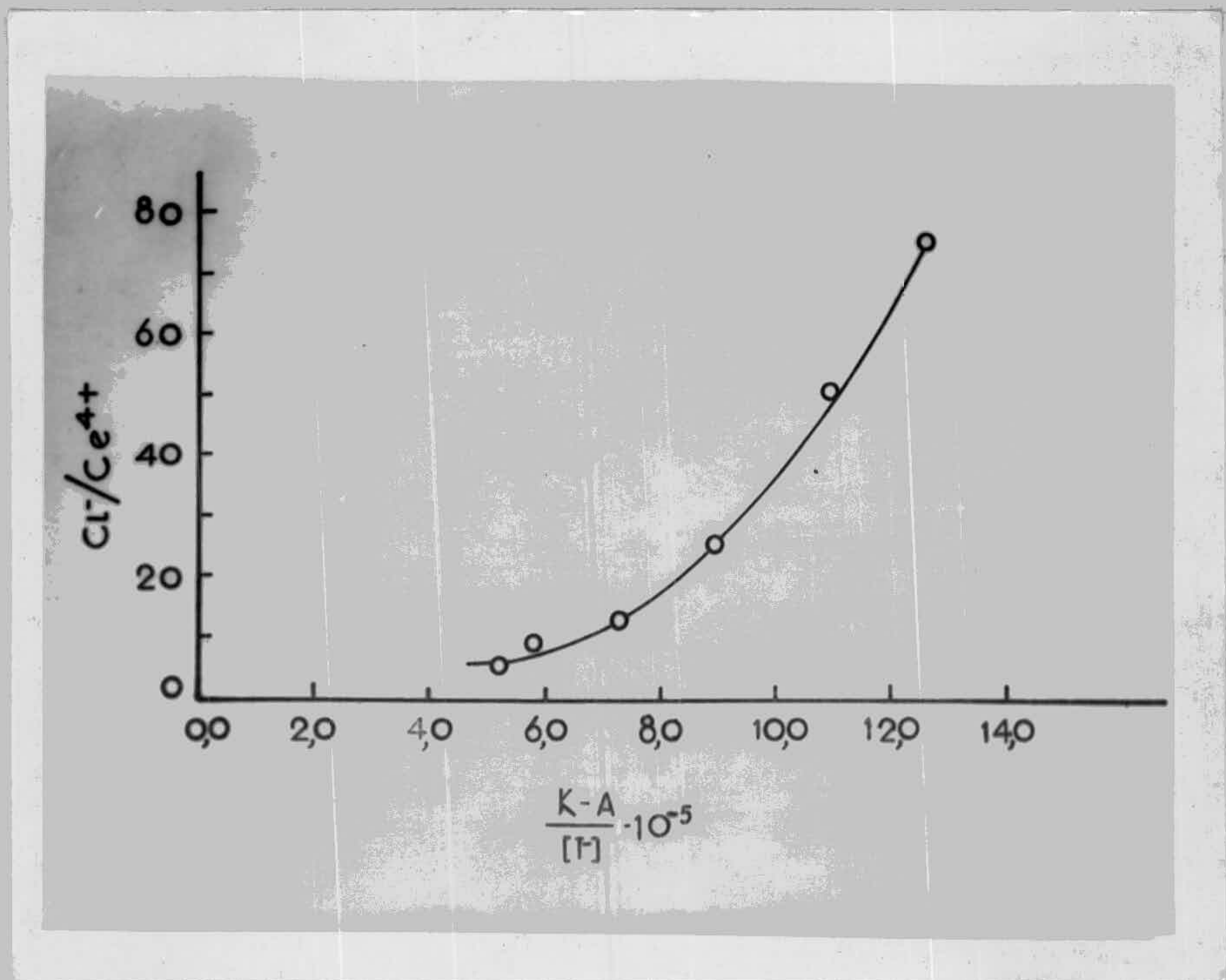


Figura 29 - $\frac{K-A}{[I^-]}$ en función de la relación $\text{Cl}^-/\text{Ce}^{4+}$

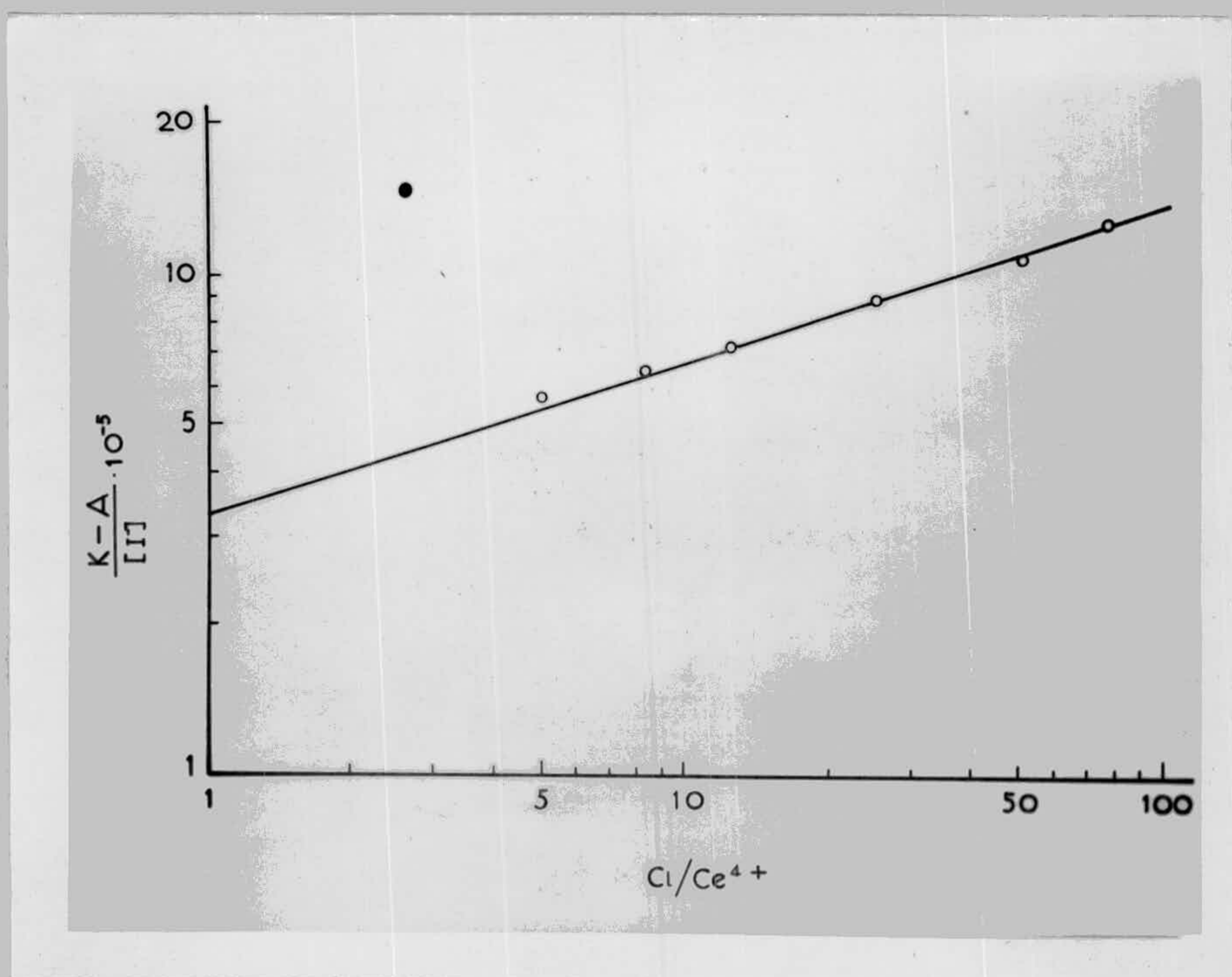


Figura 30 - $\log \frac{K-A}{[I^-]}$ en función del $\log \frac{\text{Cl}^-}{\text{Ce}^{4+}}$

Si se representan en abscisas los distintos valores de la relación Cl^-/Ce^{4+} y en ordenadas los de la pendiente expuestos en la Tabla 32, se obtiene una curva (figura 29) que se rectifica representando los logaritmos de ambas variables (figura 30). A dicha curva corresponde la ecuación:

$$(I) \quad \frac{K - A}{[I^-]} = 3,3 \cdot 10^5 \left(\frac{[Cl^-]}{[Ce^{4+}]_0} \right)^{0,31}$$

de donde:

$$(II) \quad K = A + 3,3 \cdot 10^5 [I^-] \left(\frac{[Cl^-]}{[Ce^{4+}]_0} \right)^{0,31}$$

Ahora bien, A no es una constante sino que varía al hacerle la relación Cl^-/Ce^{4+} (Tabla 32) de forma continua y en razón inversa (véase la figura 31) según la relación:

$$(III) \quad A = -0,0025 + 0,15 \frac{[Ce^{4+}]_0}{[Cl^-]}$$

Teniendo en cuenta la ecuación (III), se puede substituir en (II) A por su valor, de donde:

$$(IV) \quad K = -0,0025 + 0,15 \frac{[Ce^{4+}]_0}{[Cl^-]} + 3,3 \cdot 10^5 [I^-] \left(\frac{[Cl^-]}{[Ce^{4+}]_0} \right)^{0,31}$$

Esta es pues la relación que liga a la velocidad específica de la reacción entre el Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} , catalizada por I^- en presencia de Cl^- , con la concentración de los reactivos que sobre su mecanismo influyen.

Debe tenerse en cuenta que las concentraciones que aparecen en la ecuación (IV) son concentraciones iniciales y no actuales.

Esta ecuación sólo es aplicable para una temperatura de 25°C.

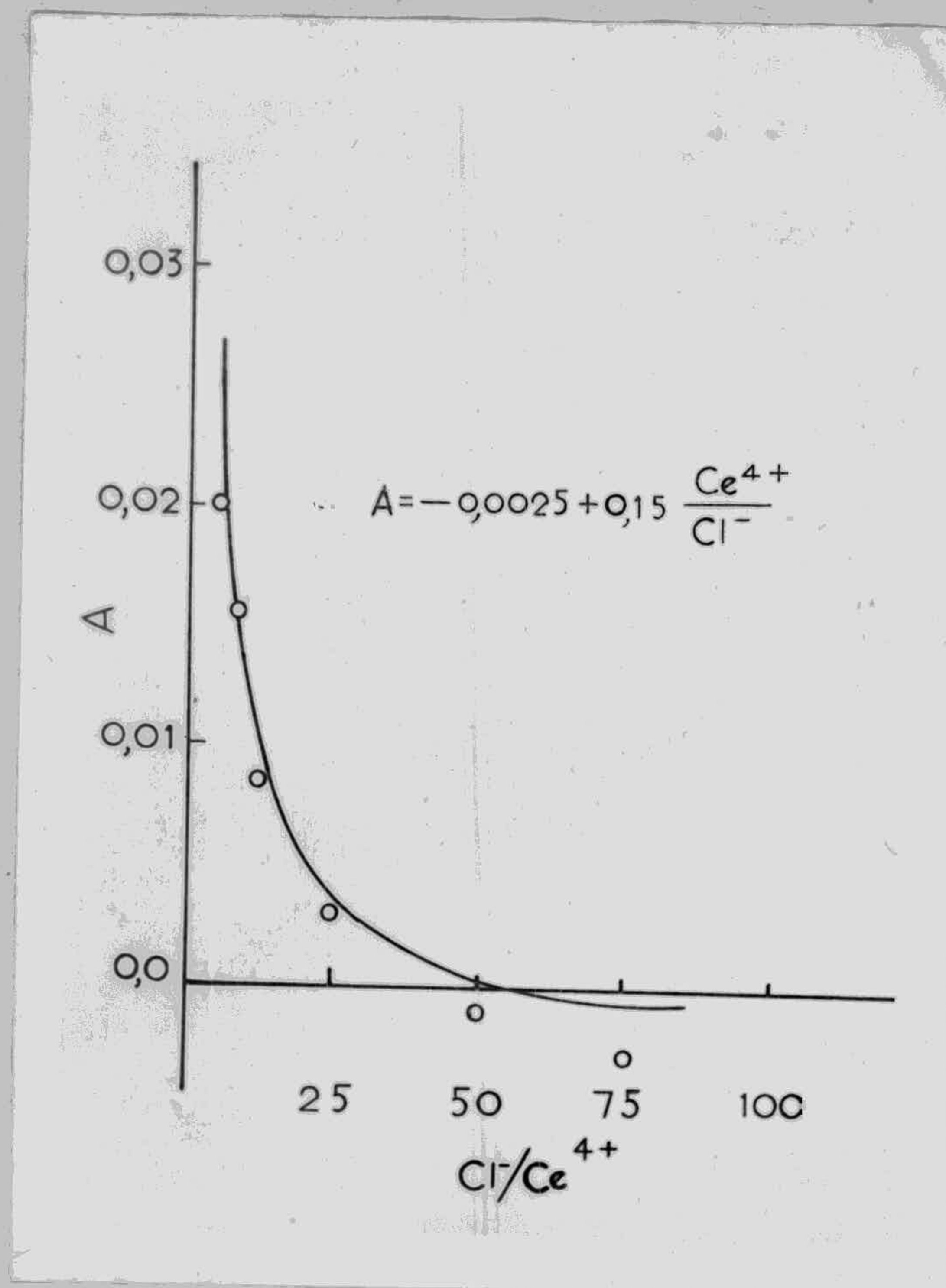


Figura 31 - Ordenada en el origen (A) en función de la relación $\text{Cl}^- / \text{Ce}^{4+}$

Para comprobar hasta qué punto se adaptan los valores de K calculados por la ecuación (I V) a los datos experimentales, se han representado en la Tabla 33. En dicha Tabla aparecen también las diferencias entre el dato experimental y el calculado en %. Se han designado como + aquellas diferencias en las que el dato calculado tiene un valor superior al experimental y como - aquellas en que es inferior.

Como puede verse hay 26 datos + ; 25 - y 2 = 0. Una vez eliminados aquellos datos que aparecen señalados con \pm , la desviación media obtenida es de $\pm 4,26$ %.

Se puede pues considerar que la ecuación (I V) se amolda convenientemente a los datos experimentales.

T A B L A 33

Comparación de los valores de K experimentales y calculados por la ecuación:

$$K = -0,0025 + 0,15 \frac{[Ce^{4+}]_0}{[Cl^-]} + 3,3 \cdot 10^5 [I^-] \left(\frac{[Cl^-]}{[Ce^{4+}]_0} \right)^{0,31}$$

| Cl^-/Ce^{4+} | $[I^-]$ (M/l.) | K exper. | K calc. | Δ | $\Delta\%(+)$ | $\Delta\%(-)$ | |
|----------------|-------------------|-------------|------------|----------|---------------|---------------|---|
| 75 | 0,37 10^{-7} | 0,0453 | 0,0461 | +0,0008 | 1,7 | | |
| " | 0,74 " | 0,0875 | 0,0928 | +0,0053 | 5,7 | | |
| " | 1,48 " | 0,183 | 0,187 | +0,004 | 2,2 | | |
| " | 2,22 " | 0,316 | 0,280 | -0,036 | | 11,4 | ± |
| " | 2,96 " | 0,397 | 0,373 | -0,024 | | 6,0 | |
| | | | | Suma: | + 9,6 % | -17,4 % | |
| | | | | Media: | + 3,2 % | - 8,7 % | |
| 50 | 0,37 " | 0,0354 | 0,0416 | +0,0062 | 18,0 | | ± |
| " | 0,37 " | 0,0503 | 0,0416 | -0,0087 | | -17,0 | ± |
| " | 0,74 " | 0,0803 | 0,0827 | +0,0024 | 3,0 | | |
| " | 1,48 " | 0,166 | 0,165 | -0,001 | | 0,6 | |
| " | 1,48 " | 0,162 | 0,165 | +0,003 | 1,8 | | |
| " | 2,22 " | 0,253 | 0,247 | -0,006 | | 2,3 | |
| " | 2,22 " | 0,235 | 0,247 | +0,012 | 5,1 | | |
| " | 2,96 " | 0,343 | 0,330 | -0,013 | | 3,9 | |
| " | 2,96 " | 0,309 | 0,330 | +0,021 | 6,8 | | |
| | | | | Suma: | +34,7% | -23,8% | |
| | | | | Medias: | + 6,9% | + 5,9% | |
| 25 | 0,185 " | 0,0274 | 0,0202 | -0,0072 | | 26,0 | ± |
| " | 0,37 " | 0,0430 | 0,0367 | -0,0063 | | 14,6 | ± |
| " | 0,37 " | 0,0485 | 0,0367 | -0,0118 | | 24,4 | ± |
| " | 0,74 " | 0,0723 | 0,0698 | -0,0025 | | 3,4 | |
| " | 0,74 " | 0,0825 | 0,0698 | -0,0127 | | 15,4 | ± |
| " | 0,74 " | 0,0681 | 0,0698 | +0,0017 | 2,5 | | |
| " | 1,11 " | 0,100 | 0,103 | +0,003 | 3,0 | | |
| " | 1,11 " | 0,103 | 0,103 | 0,000 | | 0,0 | |
| " | 1,48 " | 0,137 | 0,137 | 0,000 | | 0,0 | |
| " | 1,48 " | 0,138 | 0,137 | +0,004 | 3,0 | | |
| " | 1,48 " | 0,130 | 0,137 | +0,007 | 5,4 | | |
| " | 2,82 " | 0,208 | 0,203 | -0,005 | | 2,4 | |
| " | 2,22 " | 0,212 | 0,203 | -0,009 | | 4,2 | |
| " | 2,96 " | 0,284 | 0,269 | -0,015 | | 5,3 | |
| " | 2,96 " | 0,256 | 0,269 | +0,013 | 5,1 | | |
| " | 4,44 " | 0,365 | 0,402 | +0,037 | 10,1 | | ± |
| " | 4,44 " | 0,416 | 0,402 | -0,014 | | 3,4 | |
| " | 5,92 " | 0,498 | 0,534 | +0,036 | 7,2 | | |

(continua en la página siguiente)

T A B L A 33 (Continuación)

| Cl^-/Co^{4+} | $[I^-]$ (M/l.) | K exper. | K calc. | Δ | $\Delta\%(+)$ | $\Delta\%(-)$ | |
|----------------|----------------------|-------------|------------|----------|---------------|---------------|---|
| 25 | $6,66 \cdot 10^{-7}$ | 0,624 | 0,600 | -0,024 | | -3,8 | |
| " | 8,88 " | 0,819 | 0,799 | -0,020 | | 2,4 | |
| | | | | Suma: | +36,2% | -106,3% | |
| | | | | Media: | + 4,5% | - 8,8% | |
| 12,5 | 0,37 " | 0,0426 | 0,0363 | -0,0063 | | 14,3 | ± |
| " | 0,37 " | 0,0330 | 0,0363 | +0,0033 | 10,0 | | ± |
| " | 0,74 " | 0,0639 | 0,0630 | -0,0009 | | 1,4 | |
| " | 0,74 " | 0,0667 | 0,0630 | -0,0037 | | 5,5 | |
| " | 1,48 " | 0,113 | 0,117 | +0,004 | 3,4 | | |
| " | 1,48 " | 0,096 | 0,117 | +0,021 | 21,8 | | ± |
| " | 2,22 " | 0,177 | 0,171 | -0,006 | | 3,4 | |
| " | 2,22 " | 0,165 | 0,171 | +0,006 | 3,6 | | |
| " | 2,96 " | 0,239 | 0,224 | -0,015 | | 6,3 | |
| " | 2,96 " | 0,220 | 0,224 | +0,004 | 1,8 | | |
| | | | | Suma : | +40,6% | -31,4% | |
| | | | | Media: | + 8,1% | - 6,3% | |
| 8,3 | 0,37 " | 0,0408 | 0,0391 | -0,0017 | | 4,1 | |
| " | 0,74 " | 0,0619 | 0,0622 | +0,0003 | 0,5 | | |
| " | 1,48 " | 0,100 | 0,110 | +0,010 | 10,0 | | ± |
| " | 2,22 " | 0,145 | 0,157 | +0,012 | 8,2 | | |
| | | | | Suma : | +18,7% | -4,1% | |
| | | | | Media: | + 6,2% | - 4,1% | |
| 5 | 0,37 " | 0,0394 | 0,0477 | +0,0083 | 21,0 | | ± |
| " | 0,74 " | 0,0625 | 0,0679 | +0,0054 | 8,6 | | |
| " | 1,48 " | 0,104 | 0,108 | +0,004 | 3,8 | | |
| " | 2,22 " | 0,157 | 0,149 | -0,008 | | 5,1 | |
| " | 2,96 " | 0,195 | 0,189 | -0,006 | | 3,1 | |
| | | | | Suma : | +33,4% | - 8,2% | |
| | | | | Media: | +11,1% | - 4,1% | |

La desviación media calculada sin tener en cuenta los datos afectados de ± es de :

$$\text{Desviación media} = \pm 4,26 \%$$

2 b) - Experiencias en ausencia de ioduros:

Para comprender el mecanismo de la reacción en presencia de Cl^- , pero en ausencia de I^- , llevé a cabo unas experiencias en las que mantenía constantes las concentraciones iniciales de Ce^{4+} y AsO_3^{3-} e iba variando la de Cl^- . Las concentraciones de los reactivos, el volumen final de la mezcla reaccionante, la temperatura y las demás condiciones de trabajo eran las usuales (pág.) con la diferencia de que no añadía compuesto alguno iodado.

Las cantidades variables de Cl^- añadidas estaban comprendidas entre 0,01 y 1,0c.c. de solución de ClH 2,5 N. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 34 y están representados en la figura 32.

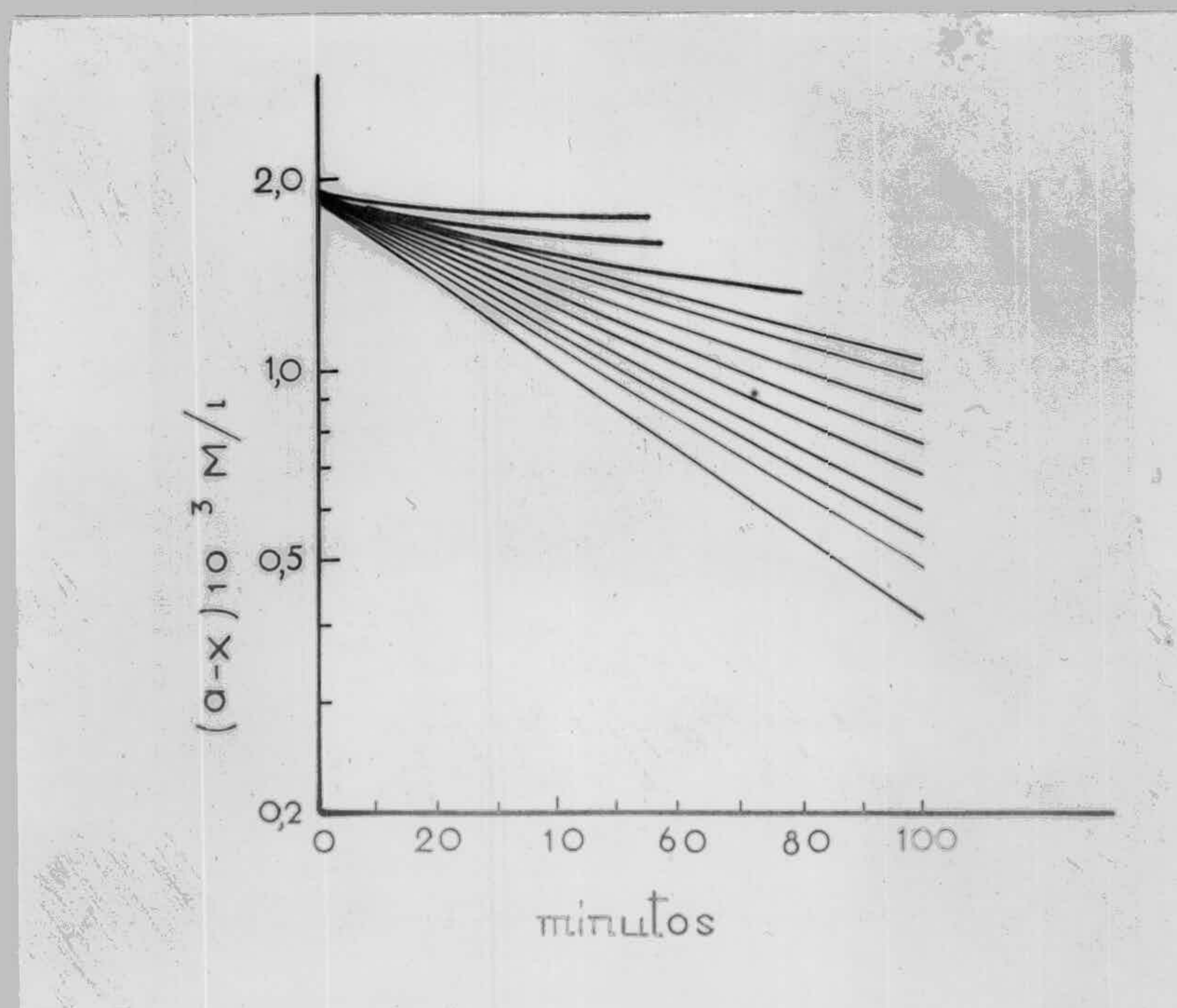


Figura 32 - Representación semilogarítmica de la variación de la concentración de Ce^{4+} ($a-x$) con el tiempo, para distintas concentraciones de Cl^- .

T A B L A 34

Variación de la concentración de $Ce^{4+}(a-x)$ con el tiempo, para distintas concentraciones de Cl^- y sus correspondientes velocidades específicas.

| Cl^- 2,5N (c.c.) | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,80 | 1,00 |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| t min. | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} | $(a-x)$ 10^{-3} |
| 9 | 1,86 | 1,90 | 1,88 | 1,90 | 1,90 | 1,88 | 1,88 | — | 1,90 | 1,88 | 1,88 | 1,88 |
| 5 | 1,81 | 1,83 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 1,79 | 1,76 | 1,82 | 1,80 | 1,75 | 1,70 | 1,73 | 1,70 | 1,67 | 1,66 | 1,60 | 1,58 |
| 20 | 1,76 | 1,70 | 1,67 | 1,68 | 1,67 | 1,65 | 1,61 | 1,55 | 1,50 | 1,45 | 1,35 | 1,35 |
| 30 | 1,74 | 1,65 | 1,58 | 1,60 | 1,55 | 1,50 | 1,45 | 1,37 | 1,34 | 1,30 | 1,22 | 1,16 |
| 40 | 1,74 | 1,62 | 1,46 | 1,52 | 1,43 | 1,37 | 1,31 | 1,27 | 1,20 | 1,13 | 1,06 | 1,00 |
| 50 | 1,73 | 1,62 | 1,44 | 1,42 | 1,35 | 1,28 | 1,20 | 1,14 | 1,04 | 1,04 | 0,95 | 0,85 |
| 60 | | | — | 1,35 | 1,26 | 1,18 | 1,13 | 1,02 | 0,95 | 0,90 | 0,83 | 0,73 |
| 70 | | | 1,30 | 1,25 | 1,16 | 1,10 | 1,00 | 0,93 | 0,83 | 0,78 | 0,73 | 0,64 |
| K(pseudo-primer orden): | | | | 0,0060 | 0,0067 | 0,0081 | 0,0093 | 0,0101 | 0,0120 | 0,0128 | 0,0138 | 0,0158 |

Como puede deducirse de los datos expuestos en la Tabla 34 y en la figura 32, la reacción no sigue una cinética de pseudo-primer orden para concentraciones muy pequeñas de Cl^- . A partir de concentraciones comprendidas entre $0,141 \cdot 10^{-1}$ y $0,235 \cdot 10^{-1}$ M/l se obtienen rectas en la representación semilogarítmica, lo que indica que para dichas concentraciones la reacción procede por un camino de pseudoprimer orden. Las velocidades específicas correspondientes que figuran en la Tabla 34 se han representado en función de la relación Cl^-/Ce^{4+} en la figura 33. K (de pseudo-primer orden) aumenta al aumentar la relación Cl^-/Ce^{4+} de acuerdo con la sencilla relación:

$$(V) \quad K = 0,464 \cdot 10^{-2} + 0,9 \cdot 10^{-4} \frac{[Cl^-]}{[Ce^{4+}]}$$

Esta relación es inexacta para concentraciones de Cl^- inferiores a $0,141 \cdot 10^{-1}$ M/l aproximadamente, pues se ha dicho ya que en esos casos la reacción procede por un mecanismo distinto.

Si se compara esta ecuación (V) con la (I V)-página -se puede observar que el efecto catalítico obtenido sobre la reducción del Ce^{4+} por AsO_3^{3-} mediante ion Cl^- es inferior al obtenido mediante

I^- en presencia de Cl^- .

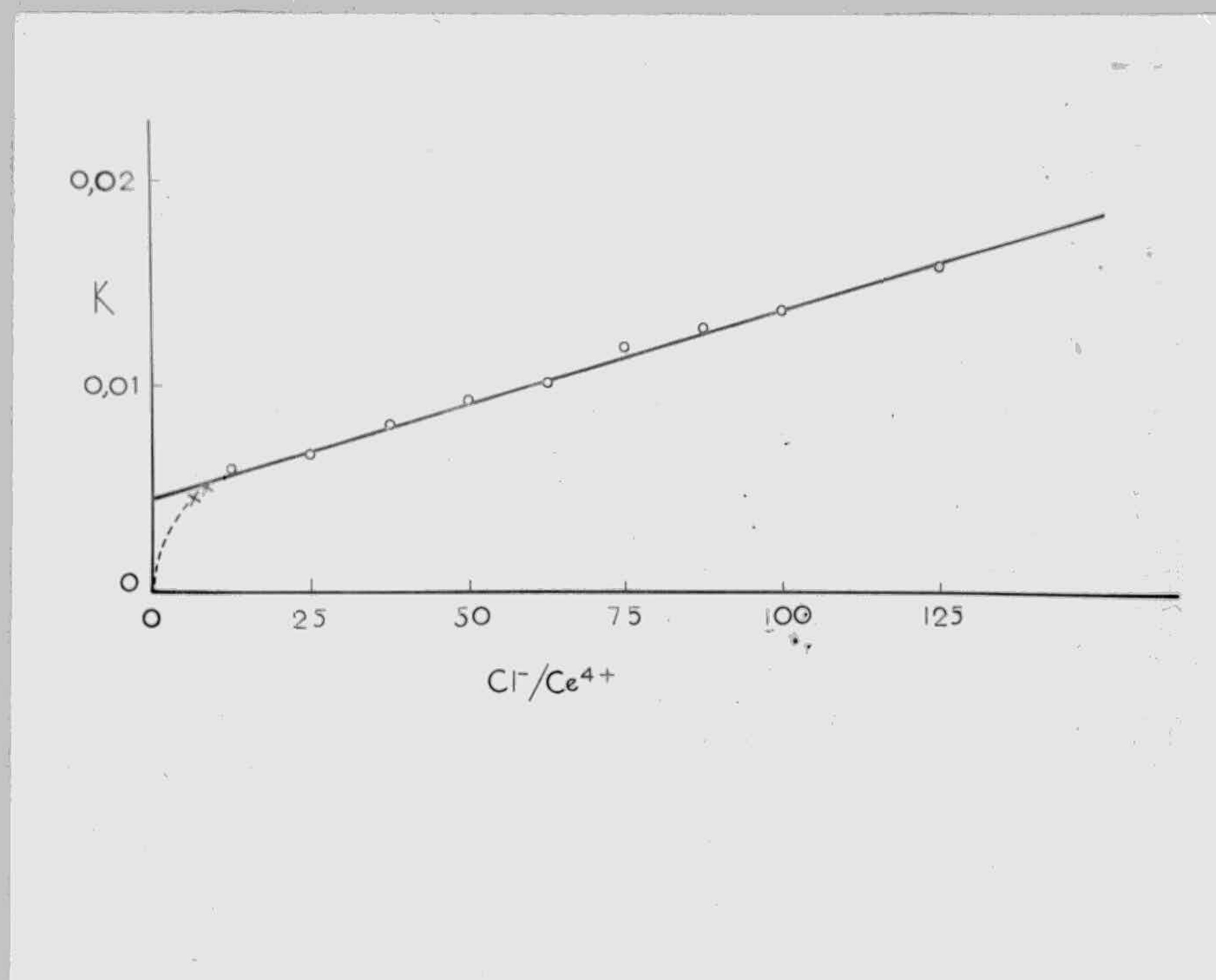


Figura 33 - Valores de la velocidad específica (K) para distintos valores de la relación Cl^-/Ce^{4+} , en ausencia de I^- .

3 b) - Experiencias en ausencia de cloruro:

Para estudiar la reducción del Ce^{4+} por AsO_3^{3-} catalizada por ion I^- en ausencia de Cl^- , hice algunas experiencias variando la concentración de catalizador únicamente.

Seguí en todo la pauta general descrita en la página 13 ; Consideré como una de las experiencias de esta serie la correspondiente a los datos de la columna I de la Tabla 7, por cumplirse las mismas condiciones. Las cantidades variables de I^- añadidas fueron de 0,05 ; 0,125 ; 0,200 ; 0,275 y 0,350 gammas respectivamente. No añadí Cl^- alguno en dichas experiencias, cuidando que el volumen final fuese el mismo de siempre.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 34 y su representación semilogarítmica en la figura 34 .

T A B L A 34

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo, para concentraciones variables de I^- y en ausencia de Cl^- .

| | I | II | III | IV | V |
|----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| t | $(a-x)10^{-3}\text{M/l.}$ | $(a-x)10^{-3}\text{M/l.}$ | $(a-x)10^{-3}\text{M/l.}$ | $(a-x)10^{-3}\text{M/l.}$ | $(a-x)10^{-3}\text{M/l.}$ |
| 0 | 1,88 | 1,88 | 1,88 | 1,88 | 1,88 |
| 1 | 1,69 | 1,58 | 1,48 | 1,50 | 1,39 |
| 2 | 1,54 | 1,37 | 1,27 | 1,22 | 1,09 |
| 3 | 1,43 | 1,23 | 1,09 | 1,05 | 0,901 |
| 4 | 1,33 | 1,13 | 0,976 | 0,901 | 0,751 |
| 5 | 1,26 | 1,04 | 0,873 | 0,779 | 0,619 |
| 6 | 1,20 | 0,976 | 0,798 | 0,676 | 0,526 |
| 7 | 1,16 | 0,911 | 0,723 | 0,592 | 0,451 |
| 8 | 1,11 | 0,854 | 0,657 | 0,507 | 0,404 |
| 9 | 1,06 | 0,807 | 0,615 | 0,451 | 0,347 |
| 10 | 1,03 | 0,779 | 0,582 | 0,394 | 0,300 |

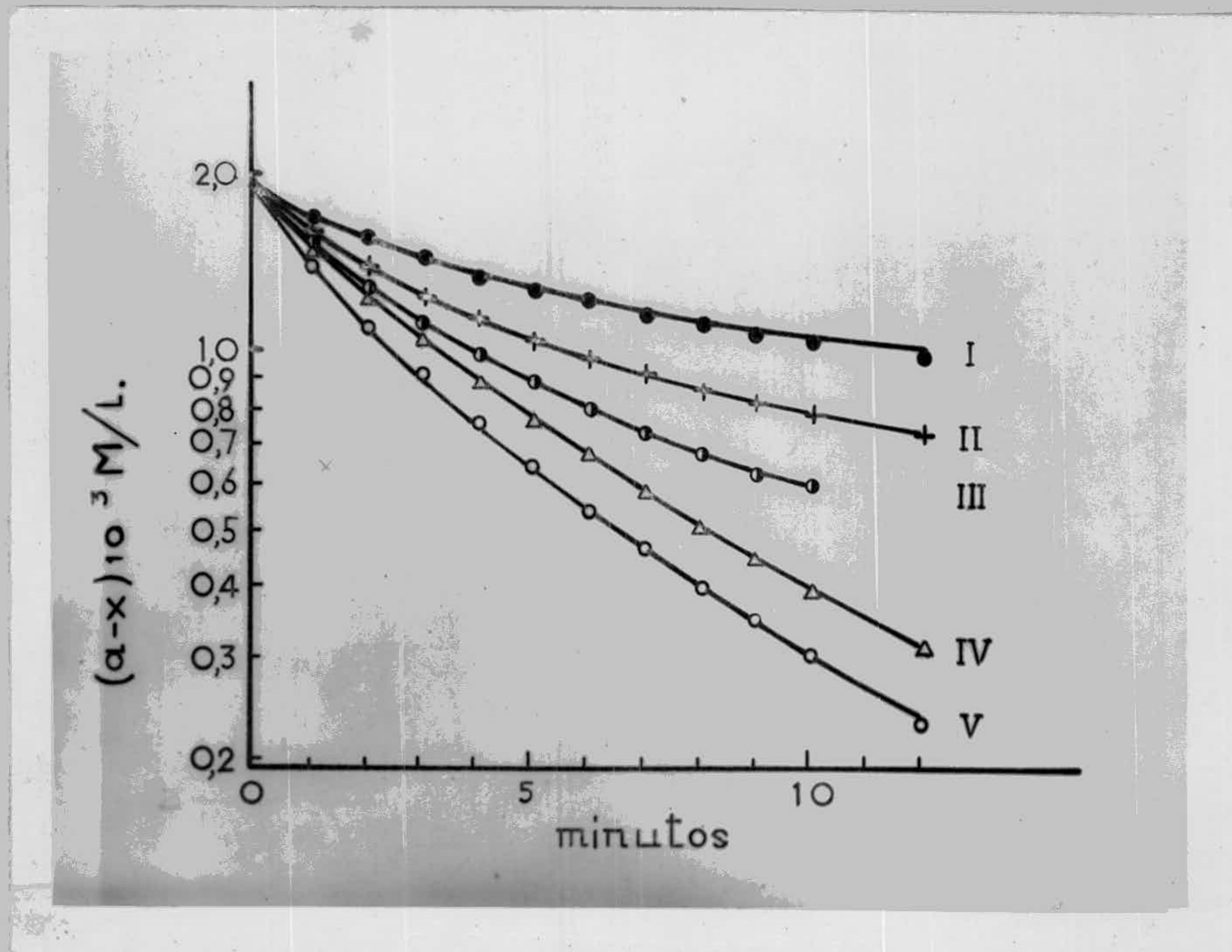


Figura 34 - Variación de la concentración de Ce^{4+} ($a-x$) con el tiempo, para concentraciones variables de I^- y en ausencia de Cl^- .

Como puede verse, la reacción no procede por un mecanismo de pseudo-primer orden, pues en representación semilogarítmica no se obtienen rectas (figura 34).

A partir de los datos expuestos en la Tabla 35, se pueden calcular los valores de x (concentración de Ce^{3+} en un momento determinado) para distintos tiempos; representando a éstos en función del tiempo y por derivación gráfica de las curvas así obtenidas, se ha podido calcular la velocidad de la reacción en distintos momentos. Los resultados así obtenidos aparecen en la Tabla 36.

Si se comparan las velocidades en distintos minutos obtenidas en ausencia de Cl^- y expuestas en la Tabla 36 con las velocidades en los mismos momentos obtenidas en presencia de Cl^- y representadas en la Tabla 3 se observará para una determinada concentración de I^- que:

La velocidad en un momento determinado es en general más pequeña en ausencia de Cl^- .

T A B L A 36

Valores de la velocidad de reacción en distintos momentos, para concentraciones variables de I^- y en ausencia de Cl^-

| | I | II | III | IV | V |
|-----------------------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $[I^-](M/l) = 0,37 \cdot 10^{-7}$ | | $0,93 \cdot 10^{-7}$ | $1,48 \cdot 10^{-7}$ | $2,14 \cdot 10^{-7}$ | $2,59 \cdot 10^{-7}$ |
| $t \frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ |
| 1 | 0,172 | 0,231 | 0,268 | 0,290 | 0,346 |
| 2 | 0,128 | 0,170 | 0,198 | 0,216 | 0,234 |
| 3 | 0,104 | 0,123 | 0,150 | 0,161 | 0,174 |
| 4 | 0,073 | 0,099 | 0,115 | 0,128 | 0,139 |
| 5 | 0,067 | 0,086 | 0,089 | 0,113 | 0,110 |
| 6 | 0,061 | 0,060 | 0,068 | 0,100 | 0,080 |
| 7 | 0,052 | 0,056 | 0,063 | 0,086 | 0,064 |
| 8 | 0,038 | 0,047 | 0,058 | 0,072 | 0,059 |
| 9 | 0,026 | 0,031 | 0,035 | 0,056 | 0,050 |
| 10 | 0,015 | 0,010 | 0,023 | 0,028 | 0,046 |

A medida que aumenta la concentración de I^- y pasados los primeros minutos de la reacción, la velocidad en ausencia de Cl^- varía en función del tiempo de una forma cada vez más parecida a cómo varía en presencia de dicho ion.

La figura 34 permite observar cómo a medida que aumenta la concentración de I^- la curva-logaritmo de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo-se va rectificando, después de pasar los primeros minutos de la reacción.

Por todo lo cual llegué a las siguientes conclusiones:

Cuando la reducción del Ce^{4+} por AsO_3^{3-} es catalizada por I^- únicamente, la reacción no procede por un mecanismo de pseudo-primer orden, sino por una serie de reacciones distintas de las que tienen lugar en presencia de I^- y Cl^- juntos.

Parece ser además que a medida que aumenta la concentración de I^- , la reacción tiende a proceder por un mecanismo en el que la fase cuya velocidad medimos sea de pseudo-primer orden.

Quizás para concentraciones aun mayores de I^- la reacción procedería por un mecanismo de pseudo-primer orden, lo mismo que sucede en el caso de la catálisis por Cl^- , pero en dicho caso la reacción se hace tan veloz que no he podido estudiarla con exactitud.

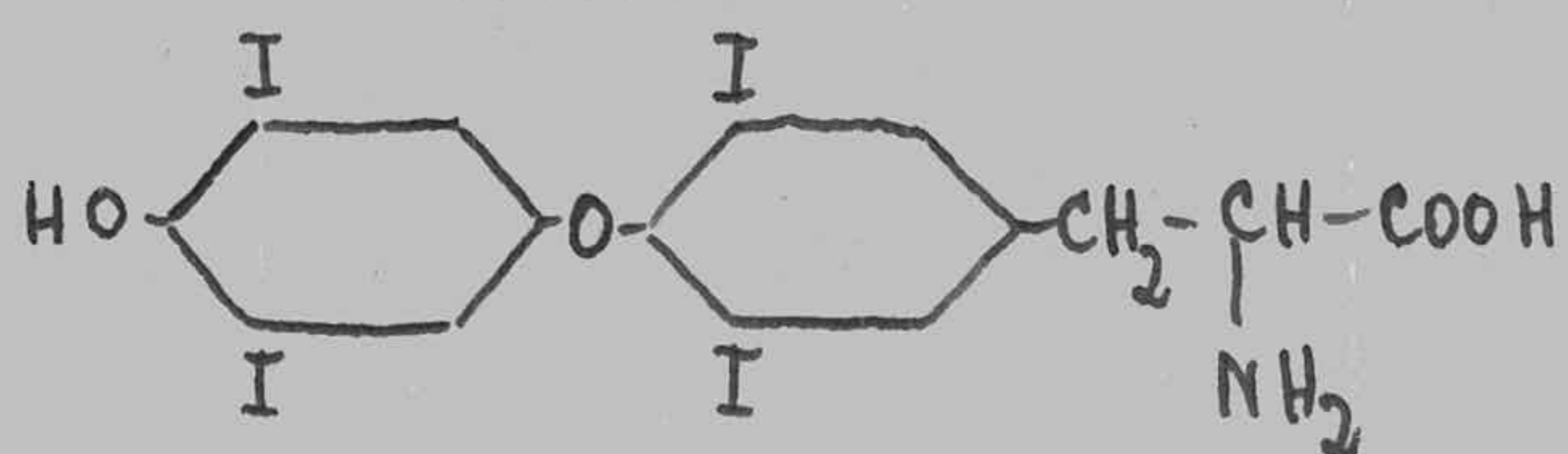
2 - REACCION ENTRE EL Ce^{4+} Y EL AsO_3^{3-} CATALIZADA POR
 =====
 COMPUESTOS ORGANICOS IODADOS.
 =====

He estudiado la acción catalítica de algunos compuestos orgánicos iodados sobre la reducción del Ce^{4+} por el AsO_3^{3-} en presencia de Cl^- .

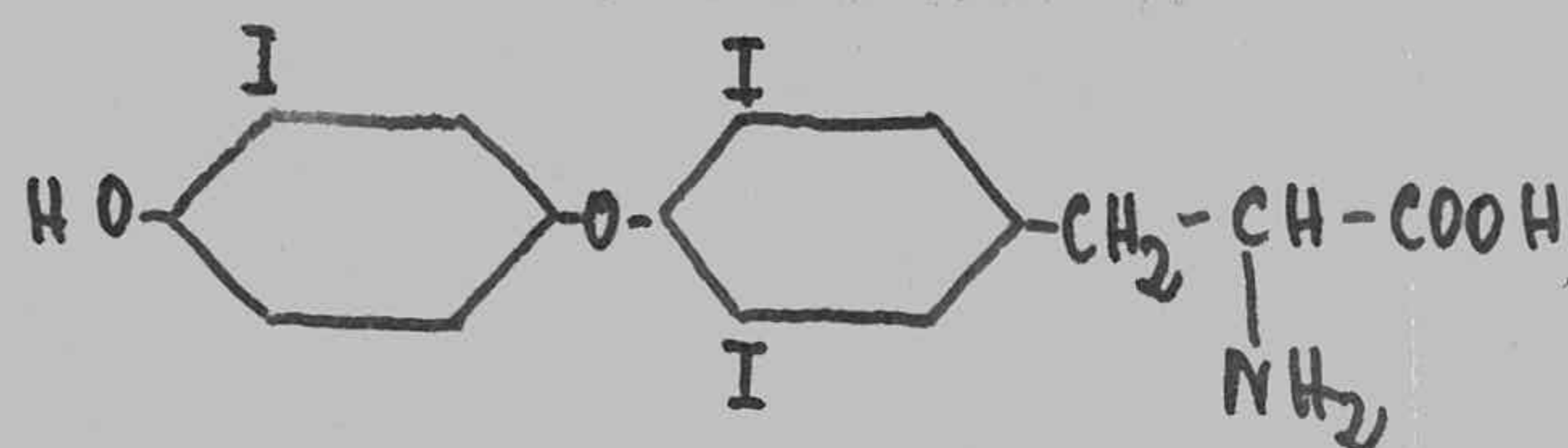
Estudié los derivados iodados de la tironina de mayor interés biológico: tetra-iodo-tironina o tiroxina, tri-iodo-tironina y di-iodo-tironina. Por su interés biológico y por tener una estructura algo distinta de los anteriores, estudié también la influencia de la di-iodo-tirosina. Las fórmulas de los compuestos utilizados aparecen a continuación :

Tetra-iodo-tironina

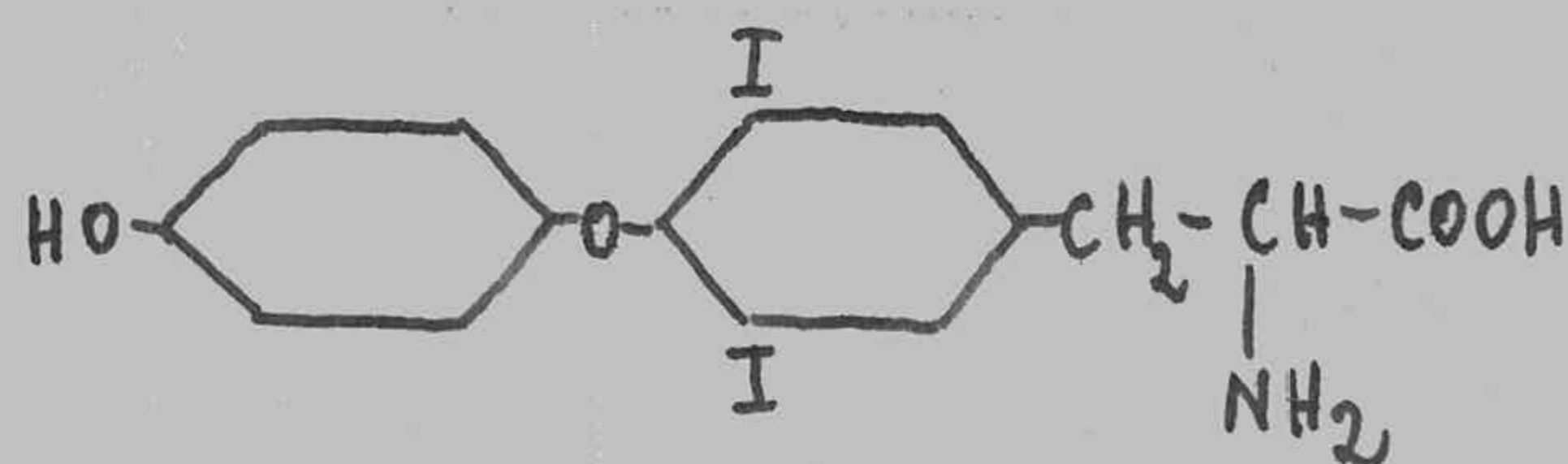
(Tiroxina)



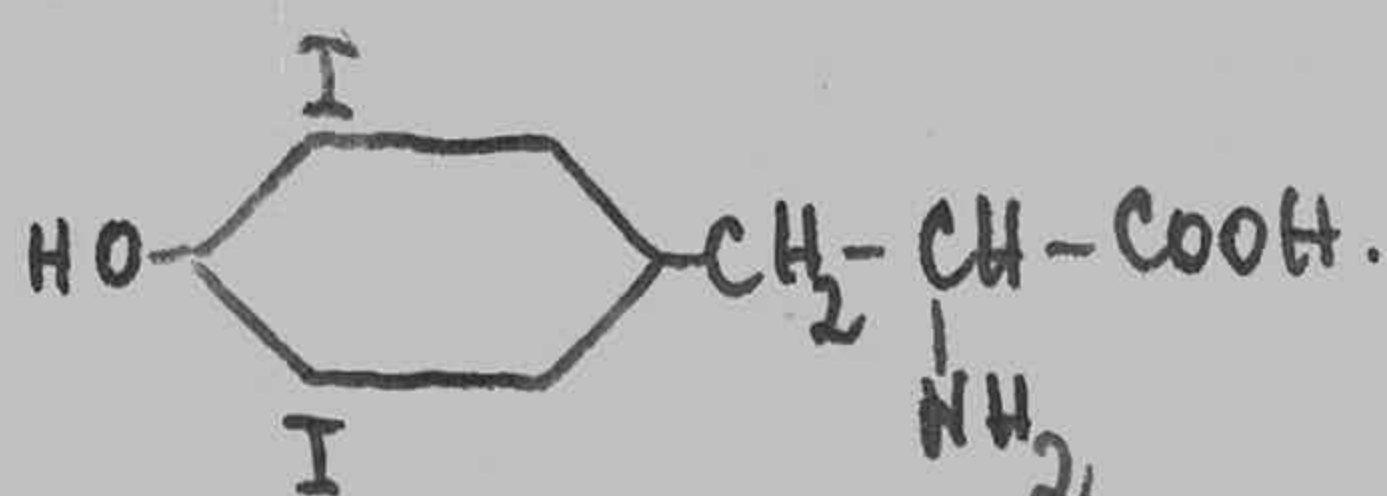
Tri-iodo-tironina



Di-iodo-tironina



Di-iodo-tirosina



Utilicé soluciones acuosas de estos compuestos, preparadas según la pauta descrita en la página 17 .

A lo largo de todas las experiencias en las que se utilizaron estos compuestos orgánicos como catalizadores , se han mantenido constantes todas las condiciones de trabajo, tal y como se expuso en la pauta general (página 13); Únicamente se substituyó el ioduro utilizado como catalizador por tiroxina, tri-iodo-tironina, di-iodo-tironina y di-iodo-tirosina (Tx ; Tri-th ; Di-th y Di-ts respectivamente.).

a) - REACCION ENTRE EL Ce^{4+} Y EL AsO_3^{3-} , CATALIZADA POR TIROXINA:

Llevé a cabo cinco experiencias, variando las cantidades añadidas de solución de tiroxina, de forma que en cada tubo hubiese 0,10 ; 0,25 ; 0,40 ; 0,55 y 0,70 gammas de I respectivamente.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 37 y en la figura 35 su representación semilogarítmica.

T A B L A 37

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo, para cantidades variables de Tiroxina como catalizador.

| [I] 10^{-7} M/l | 0,74 | 0,85 | 2,96 | 4,07 | 5,18 |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| [Tx] 10^{-7} M/l | 0,19 | 0,46 | 0,74 | 1,02 | 1,30 |
| t | $(a-x)10^{-3}$ | $(a-x)10^{-3}$ | $(a-x)10^{-3}$ | $(a-x)10^{-3}$ | $(a-x)10^{-3}$ |
| min. | M/l | M/l | M/l | M/l | M/l |
| 0 | 1,97 | 2,67 | 1,97 | 2,06 | 2,06 |
| 1 | 1,86 | 1,83 | 1,63 | 1,64 | 1,52 |
| 2 | 1,77 | 1,62 | 1,35 | 1,30 | 1,13 |
| 3 | 1,67 | — | — | 1,03 | 0,845 |
| 4 | 1,60 | 1,27 | 0,948 | 0,817 | 0,620 |
| 5 | — | — | — | 0,648 | 0,455 |
| 6 | 1,43 | 0,986 | 0,666 | 0,516 | 0,333 |
| 7 | — | — | — | 0,408 | 0,247 |
| 8 | 1,29 | 0,775 | 0,465 | 0,324 | 0,184 |
| 9 | — | — | — | 0,258 | 0,135 |
| 10 | 1,16 | 0,606 | 0,324 | 0,206 | 0,098 |
| 12 | 1,04 | 0,474 | 0,225 | | |
| 14 | 0,930 | 0,371 | 0,160 | | |
| 16 | 0,836 | 0,289 | 0,116 | | |
| 18 | 0,751 | 0,225 | | | |
| 20 | 0,676 | 0,175 | | | |

Como puede verse por los datos expuestos, la reacción procede asimismo por un mecanismo de pseudo-primer orden, lo mismo que en el caso de la catálisis por I^- y Cl^- . Por tanto pueden aplicarse los mismos cálculos y las mismas consideraciones que si de éstos se tratara.

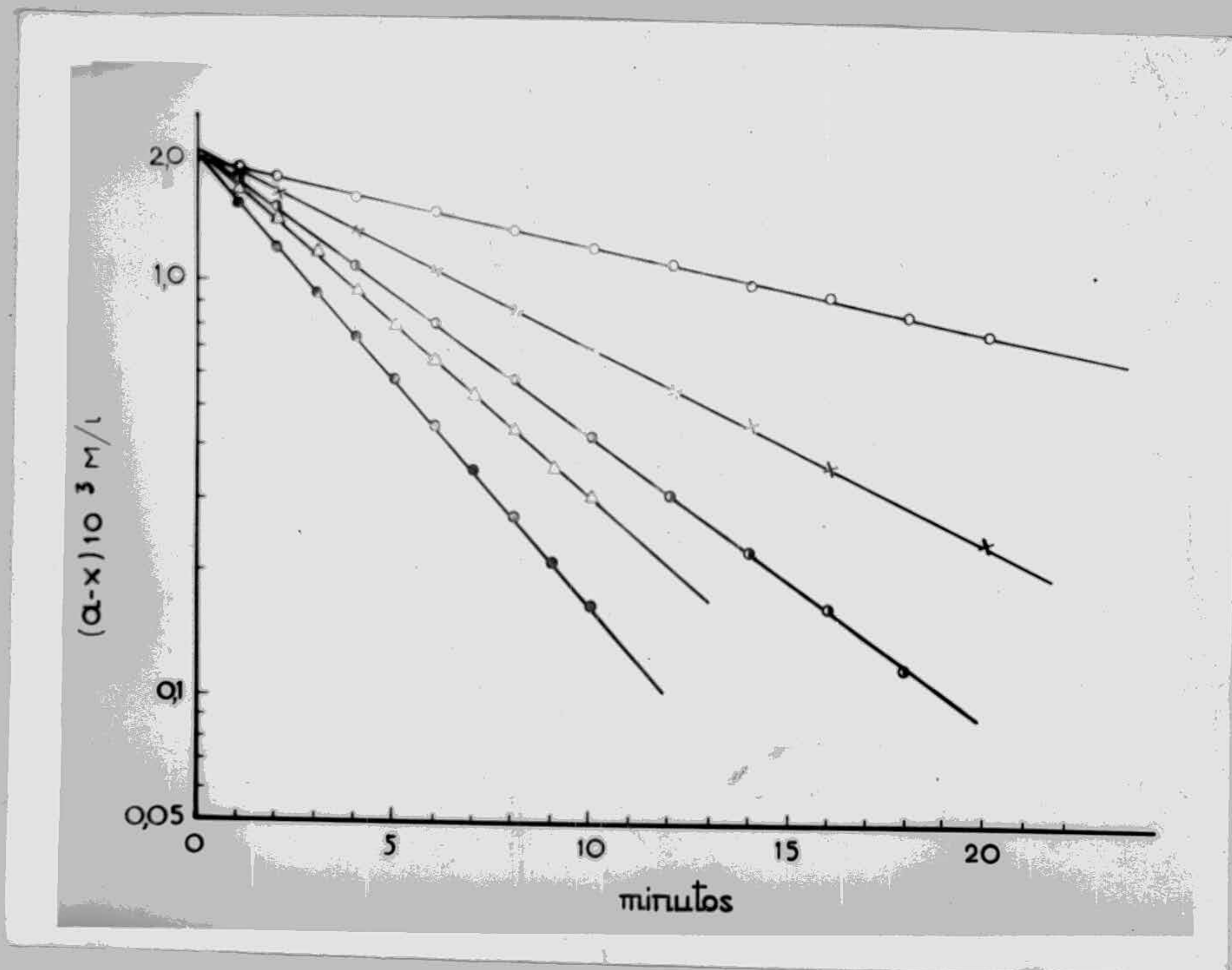


Figura 35 - Variación de la concentración de Co^{4+} (a-x), con el tiempo, para concentraciones variables de Tiroxina.

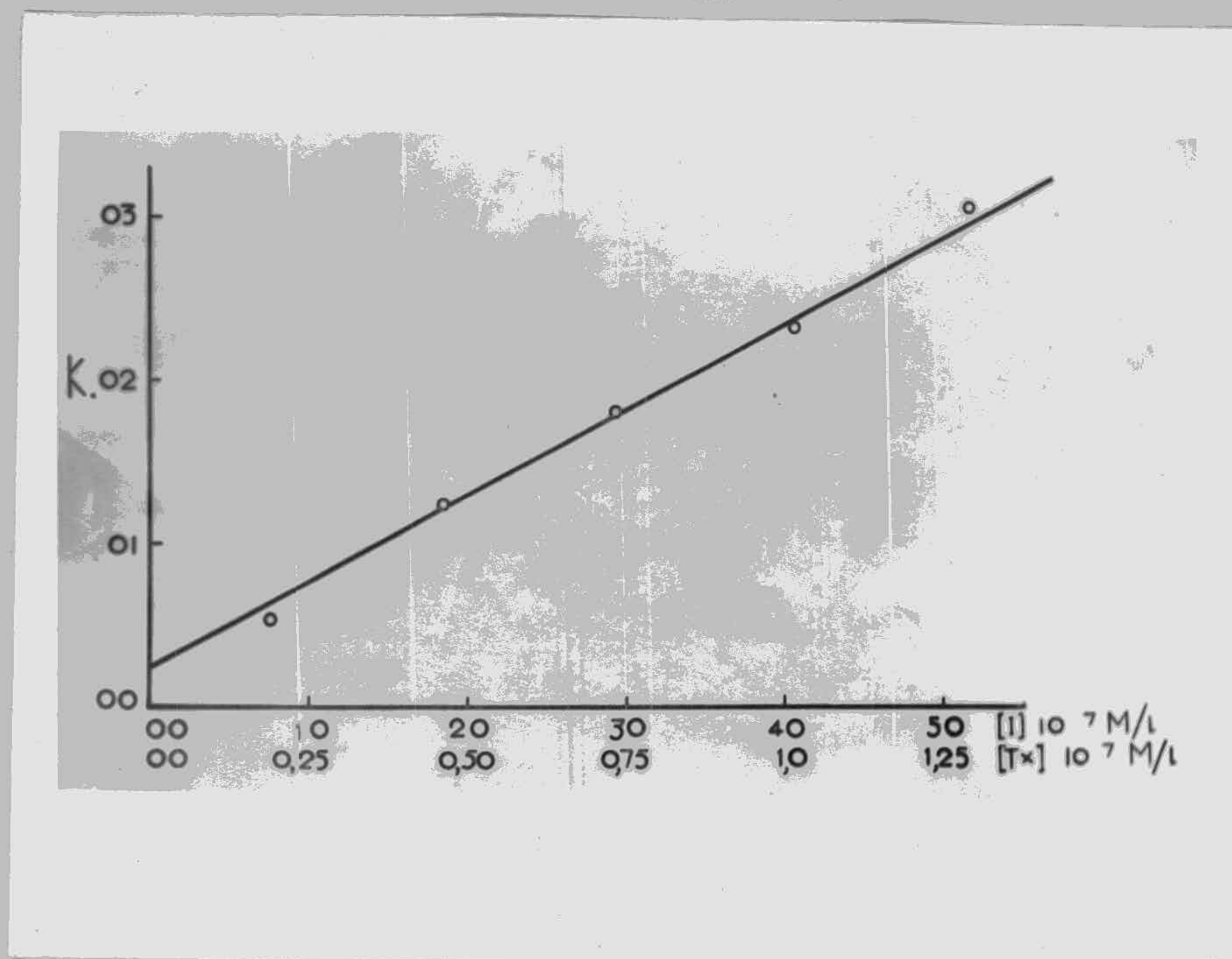


Figura 36 - Valores de la velocidad específica (K) , para concentraciones distintas de Tiroxina.

T A B L A 38

Valores de la velocidad específica(K) para distintas concentraciones de Tiroxina como catalizador,

| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
|-------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| [I] $10^{-7} M/l=0,74$ | | | 1,85 | | 2,96 | | 4,07 | | 5,18 | |
| [Tx] $10^{-7} M/l=0,19$ | | | 0,46 | | 0,74 | | 1,02 | | 1,30 | |
| 1 | 0,0991 | 0,0532 | 0,225 | 0,1229 | 0,301 | 0,1840 | 0,378 | 0,2301 | 0,461 | 0,3026 |
| 2 | 0,0939 | 0,0533 | 0,199 | 0,1230 | 0,250 | 0,1851 | 0,301 | 0,2318 | 0,341 | 0,3024 |
| 3 | 0,0892 | 0,0532 | --- | --- | --- | --- | 0,239 | 0,2310 | 0,253 | 0,3018 |
| 4 | 0,0848 | 0,0530 | 0,156 | 0,1228 | 0,174 | 0,1830 | 0,190 | 0,2319 | 0,187 | 0,3012 |
| 5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,151 | 0,2309 | 0,138 | 0,3033 |
| 6 | 0,0761 | 0,0532 | 0,122 | 0,1221 | 0,120 | 0,1805 | 0,120 | 0,2320 | 0,102 | 0,3067 |
| 7 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,0950 | 0,2326 | 0,0757 | 0,3064 |
| 8 | 0,0685 | 0,0531 | 0,0952 | 0,1227 | 0,0835 | 0,1800 | 0,0755 | 0,2322 | 0,0560 | 0,3022 |
| 9 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,0599 | 0,2321 | 0,0415 | 0,3065 |
| 10 | 0,0615 | 0,0535 | 0,0744 | 0,1227 | 0,0579 | 0,1790 | 0,0483 | 0,2304 | 0,0307 | 0,3083 |
| 12 | 0,0553 | 0,0535 | 0,0581 | 0,1225 | 0,0402 | 0,1781 | | | | |
| 14 | 0,0498 | 0,0536 | 0,0454 | 0,1224 | 0,0278 | 0,1744 | | | | |
| 16 | 0,0448 | 0,0535 | 0,0355 | 0,1227 | 0,0193 | 0,1713 | | | | |
| 18 | 0,0403 | 0,0536 | 0,0277 | 0,1230 | | | | | | |
| 20 | 0,0362 | 0,0535 | 0,0217 | 0,1230 | | | | | | |
| Valor medio: K=0,0533 | | | 0,122 | | 0,180 | | 0,232 | | 0,304 | |

En la Tabla 38 están expuestos los valores de la velocidad específica y están representados en función de la concentración de catalizador (Tiroxina) en la figura 36. Como puede verse, hay una sencilla relación lineal entre K y la concentración de catalizador, que obedece a la ecuación:

$$K = 0,024 + 5,27 \cdot 10^5 [I]$$

$$K = 0,024 + 21,08 \cdot 10^5 [Tx]$$

Hay que recordar que la relación Cl^-/Ce^{4+} se mantiene constante e igual a 31,25. Véase la pauta general en la página 13 .

b) - REACCION ENTRE EL Ce^{4+} Y EL AsO_3^{3-} , CATALIZADA POR TRI-iodo-TIRONINA:

Seguí en todo la misma pauta que en el caso de la tiroxina, manteniendo todas las condiciones de trabajo iguales a las descritas en la pauta general (pág. 13) y variando únicamente las cantidades añadidas de tri-iodo-tironina, de forma que en cada tubo hubiera 0,10 ; 0,25 ; 0,40 ; 0,55 y 0,70 gammas de I respectivamente.

A continuación se exponen en la Tabla 39 los resultados obtenidos, que aparecen en representación gráfica en la figura 37.

T A B L A 39

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) en función del tiempo, para cantidades variables de Tri-iodo-tironina como catalizador.

| [I] $10^{-7}M/l = 0,74$ | 1,85 | 2,96 | 4,07 | 5,18 |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [Tri-th] $10^{-7}M/l = 0,25$ | 0,62 | 0,99 | 1,36 | 1,73 |
| t | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ |
| 0 | 1,97 | 2,07 | 2,07 | 1,97 |
| 1 | 1,88 | 1,84 | 1,77 | 1,54 |
| 2 | 1,78 | 1,65 | 1,51 | 1,20 |
| 3 | — | — | — | 0,939 |
| 4 | 1,62 | 1,32 | 1,10 | 0,732 |
| 5 | — | — | — | 0,573 |
| 6 | 1,47 | 1,07 | 0,798 | 0,441 |
| 7 | — | — | — | 0,348 |
| 8 | 1,33 | 0,845 | 0,582 | 0,268 |
| 9 | — | — | — | 0,211 |
| 10 | 1,20 | 0,695 | 0,427 | 0,163 |
| 12 | 1,10 | 0,540 | 0,310 | |
| 14 | 0,985 | 0,451 | 0,225 | |
| 16 | 0,902 | 0,357 | 0,165 | |
| 18 | 0,816 | — | 0,118 | |
| 20 | 0,742 | 0,235 | — | |

Como puede verse por la representación logarítmica de los datos de la Tabla 39 (figura 37), la reacción catalizada por tri-iodo-tironina procede por un mecanismo de pseudo-primer orden como en el caso de la catálisis por I^- y por tiroxina, por lo cual se pueden aplicar los mismos cálculos que para aquélos.

T A B L A 40

Valores de la velocidad específica (K) para distintas cantidades de Tri-iodo-tironina como catalizador.

| ===== | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------------|---------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| [I] 10 ⁻⁷ M/l=0,74 | | | 1,85 | | 2,96 | | 4,07 | | 5,18 | |
| [Tri-th] 10 ⁻⁷ M/l=0,25 | | | 0,62 | | 0,99 | | 1,36 | | 1,73 | |
| ----- | | | | | | | | | | |
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| ----- | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,0926 | 0,04932 | 0,205 | 0,1113 | 0,279 | 0,1578 | 0,328 | 0,1942 | 0,382 | 0,2478 |
| 2 | 0,0882 | 0,04943 | 0,184 | 0,1110 | 0,238 | 0,1574 | 0,271 | 0,1923 | 0,298 | 0,2478 |
| 3 | --- | --- | --- | 0,1110 | --- | --- | 0,223 | 0,1919 | 0,233 | 0,2476 |
| 4 | 0,0799 | 0,04948 | 0,147 | 0,1110 | 0,174 | 0,1571 | 0,184 | 0,1923 | 0,182 | 0,2477 |
| 5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,152 | 0,1926 | 0,142 | 0,2472 |
| 6 | 0,0724 | 0,04944 | 0,118 | 0,1117 | 0,127 | 0,1581 | 0,125 | 0,1934 | 0,111 | 0,2477 |
| 7 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,103 | 0,1931 | 0,0863 | 0,2481 |
| 8 | 0,0656 | 0,04921 | 0,0945 | 0,1103 | 0,0923 | 0,1584 | 0,0852 | 0,1930 | 0,0673 | 0,2470 |
| 9 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,0703 | 0,1944 | 0,0585 | 0,2484 |
| 10 | 0,0594 | 0,04947 | 0,0756 | 0,1103 | 0,0673 | 0,1574 | 0,0580 | 0,1916 | 0,0410 | 0,2478 |
| 12 | 0,0538 | 0,04904 | 0,0606 | 0,1092 | 0,0491 | 0,1583 | | | | |
| 14 | 0,0488 | 0,04952 | 0,0487 | 0,1092 | 0,0358 | 0,1586 | | | | |
| 16 | 0,0442 | 0,04908 | 0,0390 | 0,1066 | 0,0261 | 0,1577 | | | | |
| 18 | 0,0401 | 0,04908 | --- | --- | 0,0189 | 0,1582 | | | | |
| 20 | 0,0363 | 0,04900 | 0,0250 | 0,1100 | --- | --- | | | | |
| ----- | | | | | | | | | | |
| Valor medio: K=0,0493 | | | 0,110 | | 0,158 | | 0,193 | | 0,248 | |
| ===== | | | | | | | | | | |

En la tabla 40 aparecen los resultados obtenidos por cálculo; representando las velocidades específicas (K) en función de la concentración del catalizador (figura 38) se obtiene una sencilla relación lineal que obedece a la ecuación:

$$K = 0,03 + 4,33 \cdot 10^5 [I]$$

$$K = 0,03 + 12,99 \cdot 10^5 [\text{Tri-th}]$$

La pendiente es en este caso menor que en la de la catálisis por I⁻ o por tiroxina, lo que indica que, para una misma concentración de catalizador, la tri-iodo-tironina es menos activa.

La relación Cl⁻/Ce⁴⁺ es de 31,25 en estas experiencias.

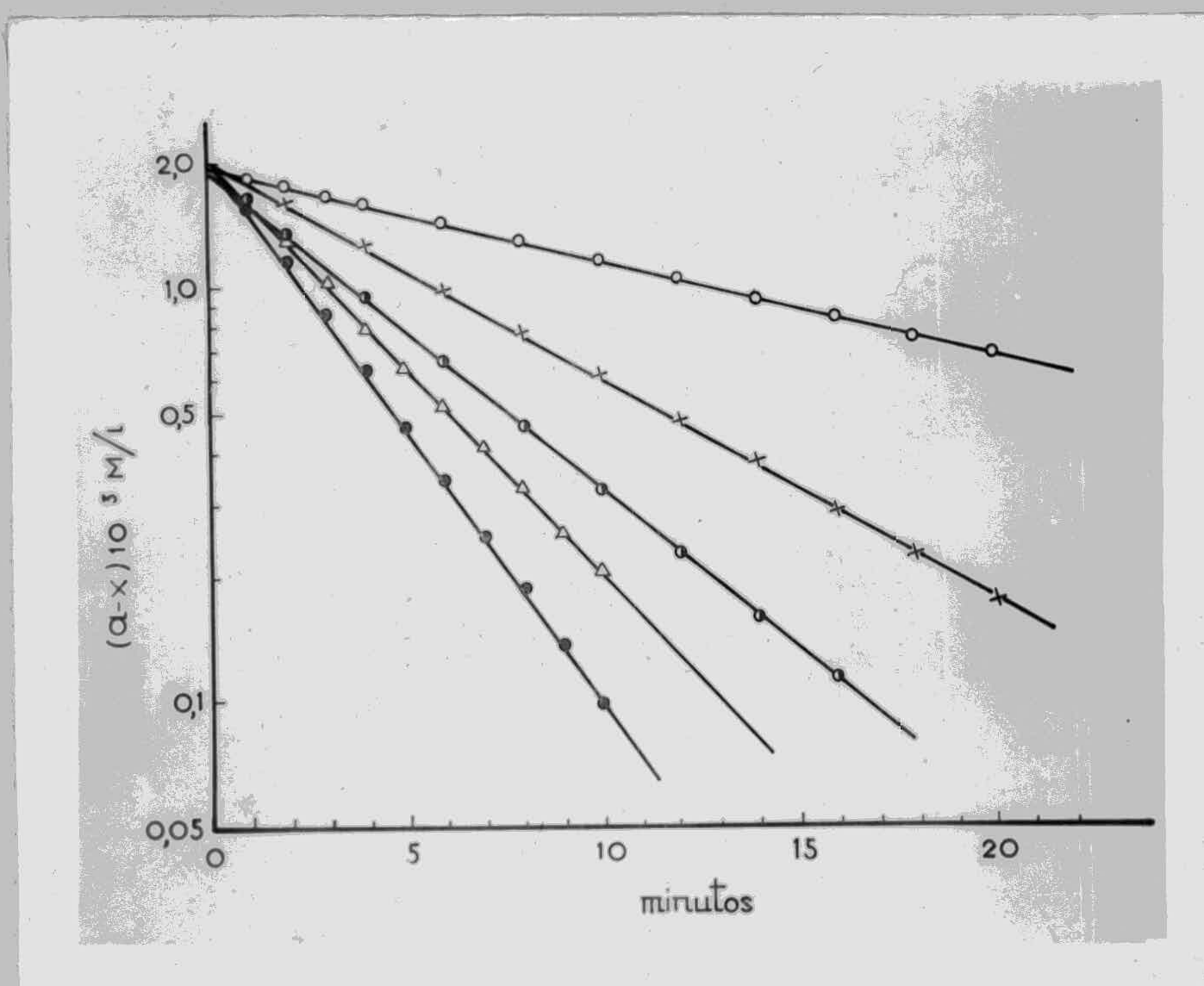


Figura 37 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo, usando distintas cantidades de Tri-iodo-tironina.

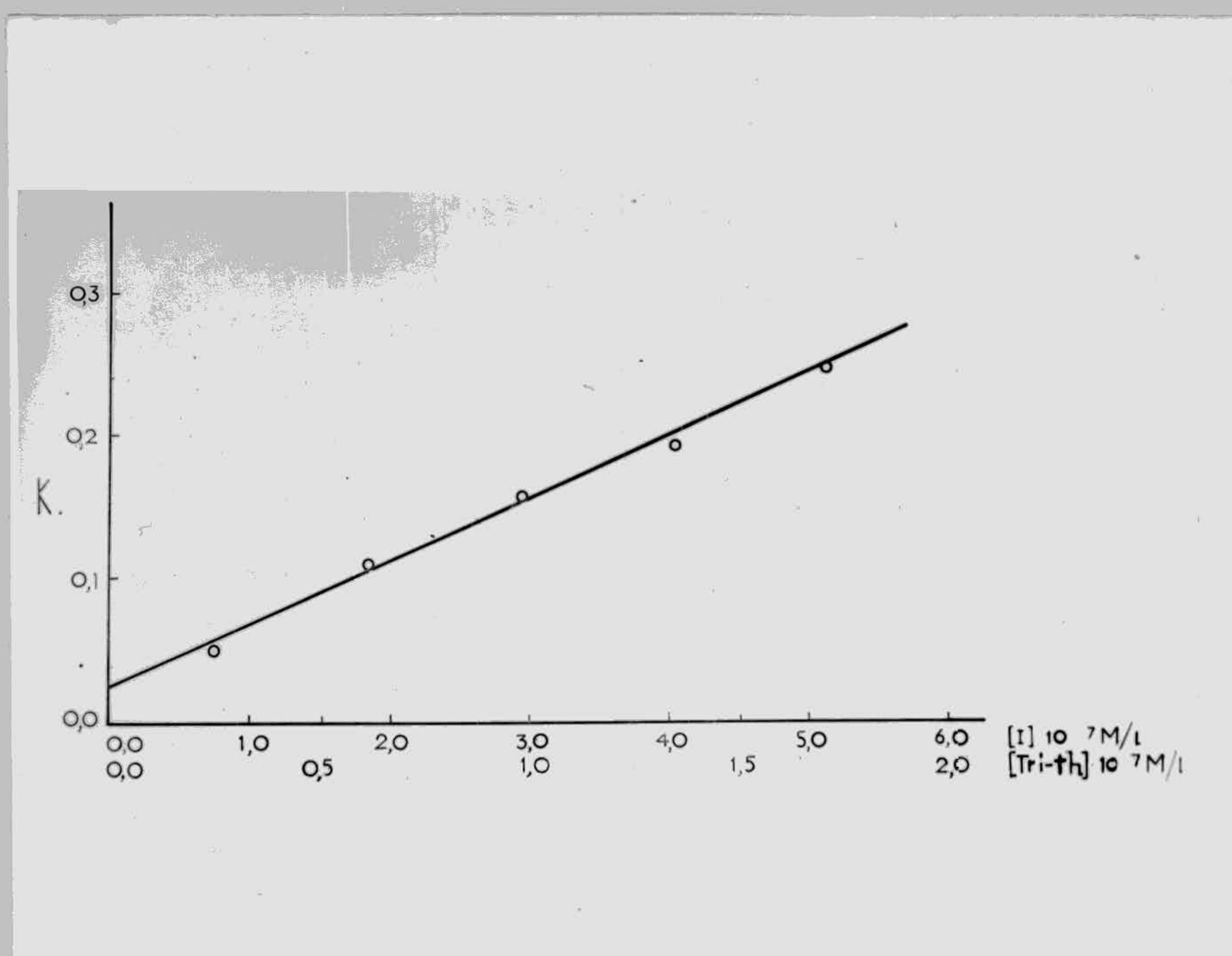


Figura 38 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de Tri-iodo-tironina como catalizador.

c) - REACCION ENTRE EL Ce^{4+} Y EL AsO_3^{3-} , CATALIZADA POR DI-iodo-TIRONINA:

Seguí en todo la misma pauta que en el caso de la tiroxina y tri-iodo-tironina, manteniendo todas las condiciones de trabajo iguales a las descritas en la pauta general (página 13) y variando únicamente las cantidades de di-iodo-tironina añadidas de forma que en cada una de las cinco experiencias llevadas a cabo hubiese 0,10 ; 0,25 ; 0,40 ; 0,55 y 0,70 gammas de I respectivamente.

Los datos así obtenidos se exponen a continuación en la Tabla 41 y su representación semilogarítmica aparece en la figura 39.

T A B L A 41

Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo, para distintas concentraciones de Di-iodo-tironina como catalizador.

| [I] $10^{-7}M/l = 0,74$ | 1,85 | 2,96 | 4,07 | 5,18 | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [Di-th] $10^{-7}M/l = 0,37$ | 0,93 | 1,48 | 2,04 | 2,59 | |
| t | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ | (a-x) $10^{-3}M/l$ |
| 0 | 1,88 | 1,88 | 1,88 | 1,88 | 1,88 |
| 1 | 1,82 | 1,77 | 1,72 | 1,64 | 1,58 |
| 2 | 1,75 | 1,63 | 1,54 | 1,44 | 1,33 |
| 3 | | | 1,38 | 1,24 | 1,12 |
| 4 | 1,62 | 1,42 | 1,24 | 1,09 | 0,939 |
| 5 | | | 1,11 | 0,948 | 0,789 |
| 6 | 1,48 | 1,23 | 0,995 | 0,836 | 0,667 |
| 7 | | | 0,892 | 0,714 | 0,564 |
| 8 | 1,37 | 1,06 | 0,808 | 0,624 | 0,470 |
| 9 | | | 0,723 | 0,554 | 0,394 |
| 10 | 1,27 | 0,920 | 0,648 | 0,479 | 0,338 |
| 12 | 1,16 | 0,798 | | | |
| 14 | 1,07 | 0,686 | | | |
| 16 | 0,986 | 0,601 | | | |
| 18 | 0,911 | 0,516 | | | |
| 20 | 0,845 | 0,451 | | | |

Como puede verse en la figura 39, en el caso de la di-iodo-tironina como catalizador la reacción procede por un mecanismo de pseudo-primer orden como en el caso de I^- , tiroxina y tri-iodo-tironina. En la Tabla 42

Valores de la velocidad especifica(K) para distintas concentraciones de Di-iodo-tironina como catalizador.

| ===== | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| [I] | 10 ⁻⁷ M/l=0,74 | | 1,85 | | 2,96 | | 4,07 | | 5,18 | |
| [Di-th] | 10 ⁻⁷ M/l=0,37 | | 0,93 | | 1,48 | | 2,04 | | 2,59 | |
| | | | | | | | | | | |
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,0745 | 0,0409 | 0,126 | 0,0716 | 0,224 | 0,1058 | 0,182 | 0,1361 | 0,274 | 0,1733 |
| 2 | 0,0714 | 0,0408 | 0,118 | 0,0719 | 0,195 | 0,1061 | 0,163 | 0,1370 | 0,231 | 0,1727 |
| 3 | | | | | 0,170 | 0,1062 | 0,147 | 0,1373 | 0,194 | 0,1733 |
| 4 | 0,0658 | 0,0407 | 0,102 | 0,0717 | 0,149 | 0,1063 | 0,132 | 0,1364 | 0,163 | 0,1734 |
| 5 | | | | | 0,130 | 0,1065 | 0,118 | 0,1366 | 0,137 | 0,1735 |
| 6 | 0,0606 | 0,0408 | 0,0881 | 0,0716 | 0,113 | 0,1066 | 0,106 | 0,1354 | 0,115 | 0,1730 |
| 7 | | | | | 0,0987 | 0,1068 | 0,0933 | 0,1382 | 0,0968 | 0,1717 |
| 8 | 0,0557 | 0,0406 | 0,0762 | 0,0718 | 0,0861 | 0,1060 | 0,0856 | 0,1358 | 0,0814 | 0,1734 |
| 9 | | | | | 0,0752 | 0,1062 | 0,0768 | 0,1360 | 0,0684 | 0,1734 |
| 10 | 0,0512 | 0,0404 | 0,0660 | 0,0716 | 0,0646 | 0,1064 | 0,0690 | 0,1355 | 0,0575 | 0,1700 |
| 12 | 0,0472 | 0,0405 | 0,0570 | 0,0715 | | | | | | |
| 14 | 0,0434 | 0,0405 | 0,0494 | 0,0715 | | | | | | |
| 16 | 0,0399 | 0,0403 | 0,0427 | 0,0711 | | | | | | |
| 18 | 0,0368 | 0,0405 | 0,0370 | 0,0716 | | | | | | |
| 20 | 0,0338 | 0,0401 | 0,0320 | 0,0710 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| Valor medio:K=0,0406 | | | 0,0715 | | 0,106 | | 0,136 | | 0,173 | |
| ===== | | | | | | | | | | |

aparecen los resultados obtenidos por cálculo. Representando las velocidades especificas (K) en función de la concentración de di-iodo-tironina (figura 40), se obtiene una sencilla relación lineal que obedece a la ecuación:

$$K = 0,021 + 2,83 \cdot 10^5 [I]$$

$$K = 0,021 + 5,66 \cdot 10^5 [Di-th]$$

El coeficiente angular es en este caso menor que en el de la tiroxina, y tri-iodo-tironina, lo que indica que para una misma concentración de catalizador se obtiene una acción catalítica más débil con la di-iodo-tironina. La actividad catalítica va disminuyendo al pasar de la tiroxina a la di-iodo-tironina, pasando por la tri-iodo-tironina.

La relación Cl⁻/Ce⁴⁺ es de 31,25 en estas experiencias.

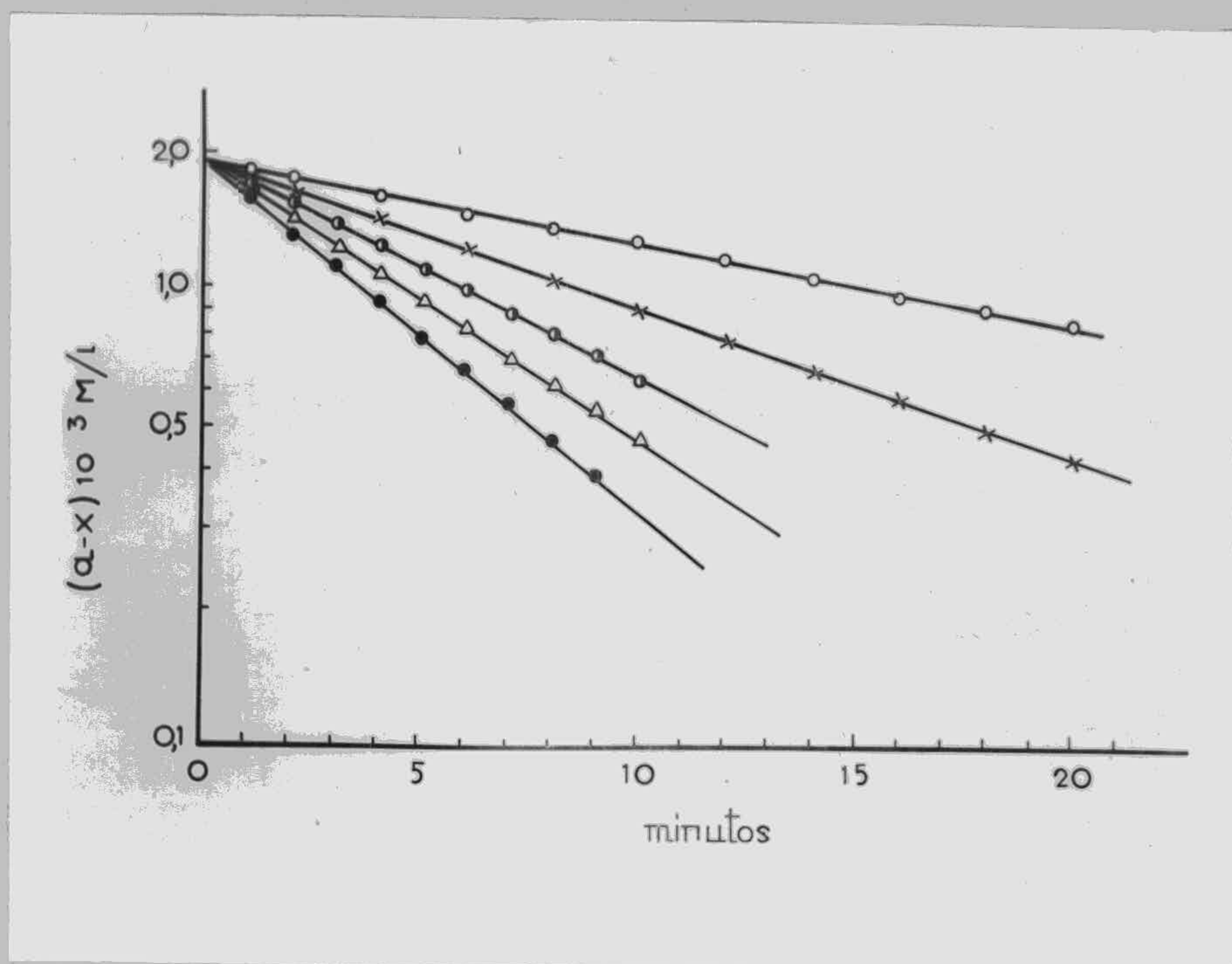


Figura 39 - Variación de la concentración de Co^{4+} ($a-x$) con el tiempo, para distintas concentraciones de Di-iodo-tironina.

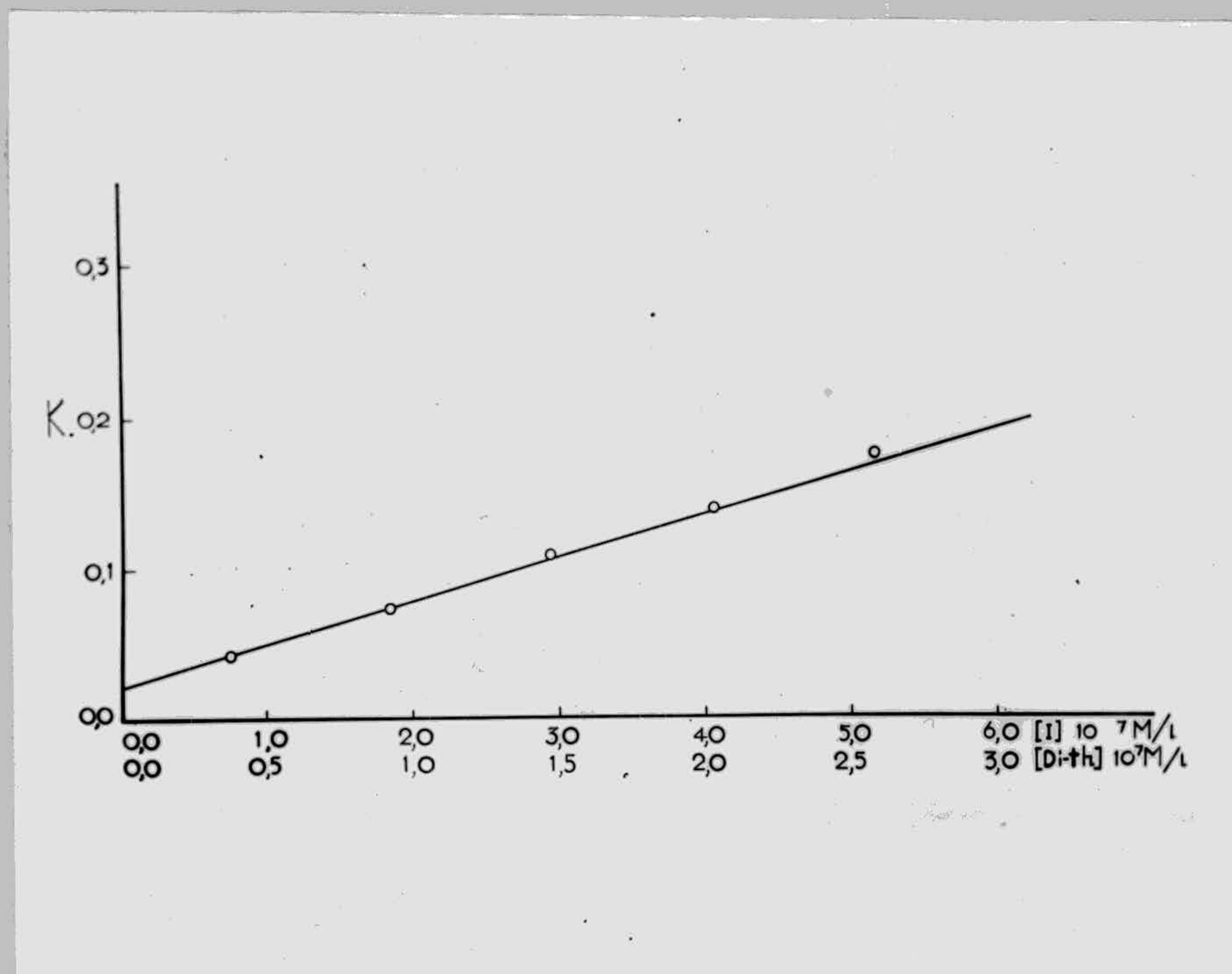


Figura 40 - Valores de la velocidad específica (K) en función de la concentración de Di-iodo-tironina.

a) - REACCION ENTRE EL Ce^{4+} Y EL AsO_3^{3-} , CATALIZADA POR DI-iodo-TIROSINA:

Seguí en todo la misma pauta que en el caso de los otros derivados orgánicos iodados empleados, manteniendo las condiciones de trabajo iguales a las descritas en la página 13 y variando únicamente las cantidades añadidas de solución de Di-iodo-tirosina de forma que cada tubo contuviese 0,10 ; 0,25 ; 0,40 ; 0,55 y 0,70 gammas de I respectivamente.

En la Tabla 43 se exponen los datos obtenidos, que aparecen en representación semilogarítmica en la figura 41.

T A B L A 43

Variación de la concentración de Ce^{4+} ($a-x$) en función del tiempo, para distintas concentraciones de Di-iodo-tirosina como catalizador.

| [I] $10^{-7} M/l = 0,74$ | 1,85 | 2,96 | 4,07 | 5,18 | |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [Di-th] $10^{-7} M/l = 0,37$ | 0,93 | 1,48 | 2,04 | 2,59 | |
| t | $(a-x)10^{-3} M/l$ | $(a-x)10^{-3} M/l$ | $(a-x)10^{-3} M/l$ | $(a-x)10^{-3} M/l$ | $(a-x)10^{-3} M/l$ |
| 0 | 1,88 | 1,88 | 1,78 | 1,88 | 1,88 |
| 1 | 1,77 | 1,67 | 1,58 | 1,50 | 1,39 |
| 2 | 1,64 | 1,48 | 1,32 | 1,21 | 1,02 |
| 3 | 1,54 | 1,32 | 1,10 | 1,04 | 0,760 |
| 4 | 1,44 | 1,17 | 0,920 | 0,779 | 0,564 |
| 5 | 1,33 | 1,03 | 0,770 | 0,620 | 0,413 |
| 6 | 1,24 | 0,911 | 0,638 | 0,497 | 0,300 |
| 7 | 1,16 | 0,808 | 0,535 | 0,399 | 0,221 |
| 8 | 1,08 | 0,714 | 0,451 | 0,324 | 0,163 |
| 9 | 1,01 | 0,639 | 0,376 | 0,263 | 0,122 |
| 10 | 0,939 | 0,564 | 0,315 | 0,206 | 0,089 |

En la figura 41 puede verse que usando di-iodo-tirosina como catalizador la reacción procede por un mecanismo de pseudo-primer orden, lo mismo que sucedía en el caso de la catálisis por I^- y por los derivados iodados de la tironina. Pueden aplicarse pues los mismos cálculos que en el caso de dichos compuestos; los resultados así obtenidos aparecen en la Tabla 44.

Si se representan las velocidades específicas obtenidas en función de la concentración de catalizador, en este caso di-iodo-tirosina, se puede con-

T A B L A 44

Valores de la velocidad específica (K) para distintas concentraciones de Di-iodo-tirosina como catalizador.

| ===== | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------|---------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| [I] 10 ⁻⁷ M/l=0,74 | 1,85 | | 2,96 | | 4,07 | | 5,18 | | | |
| (Di-ts) 10 ⁻⁷ M/l=0,37 | 0,93 | | 1,48 | | 2,04 | | 2,59 | | | |
| t | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K | $\frac{dx}{dt} \cdot 10^{-3}$ | K |
| | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,123 | 0,06973 | 0,201 | 0,1200 | 0,284 | 0,1788 | 0,335 | 0,2231 | 0,424 | 0,3047 |
| 2 | 0,115 | 0,06988 | 0,178 | 0,1200 | 0,236 | 0,1793 | 0,268 | 0,2215 | 0,312 | 0,3046 |
| 3 | 0,107 | 0,06951 | 0,158 | 0,1199 | 0,196 | 0,1789 | 0,215 | 0,2200 | 0,230 | 0,3019 |
| 4 | 0,0998 | 0,06954 | 0,140 | 0,1200 | 0,165 | 0,1788 | 0,172 | 0,2203 | 0,169 | 0,3001 |
| 5 | 0,0928 | 0,06971 | 0,124 | 0,1201 | 0,138 | 0,1786 | 0,138 | 0,2218 | 0,125 | 0,3013 |
| 6 | 0,0867 | 0,06991 | 0,110 | 0,1206 | 0,115 | 0,1786 | 0,110 | 0,2209 | 0,0916 | 0,3051 |
| 7 | 0,0806 | 0,06940 | 0,0974 | 0,1204 | 0,0960 | 0,1793 | 0,0879 | 0,2205 | 0,0675 | 0,3060 |
| 8 | 0,0753 | 0,06965 | 0,0864 | 0,1202 | 0,0802 | 0,1780 | 0,0702 | 0,2174 | 0,0497 | 0,3043 |
| 9 | 0,0702 | 0,06988 | 0,0765 | 0,1199 | 0,0670 | 0,1784 | 0,0576 | 0,2193 | 0,0366 | 0,3000 |
| 10 | 0,0654 | 0,06965 | 0,0679 | 0,1204 | 0,0560 | 0,1806 | 0,0441 | 0,2234 | 0,02700 | 0,3023 |
| | | | | | | | | | | |
| Valor medio: K=0,0697 | | | 0,120 | | 0,179 | | 0,221 | | 0,303 | |
| ===== | | | | | | | | | | |

probar que existe una relación lineal entre ambas variables, obedeciendo a la ecuación:

$$K = 0,027 + 9,12 \cdot 10^5 [I]$$

$$K = 0,027 + 10,24 \cdot 10^5 [Di-ts]$$

La relación Cl^-/Ce^{4+} es de 31,25 en estas experiencias.

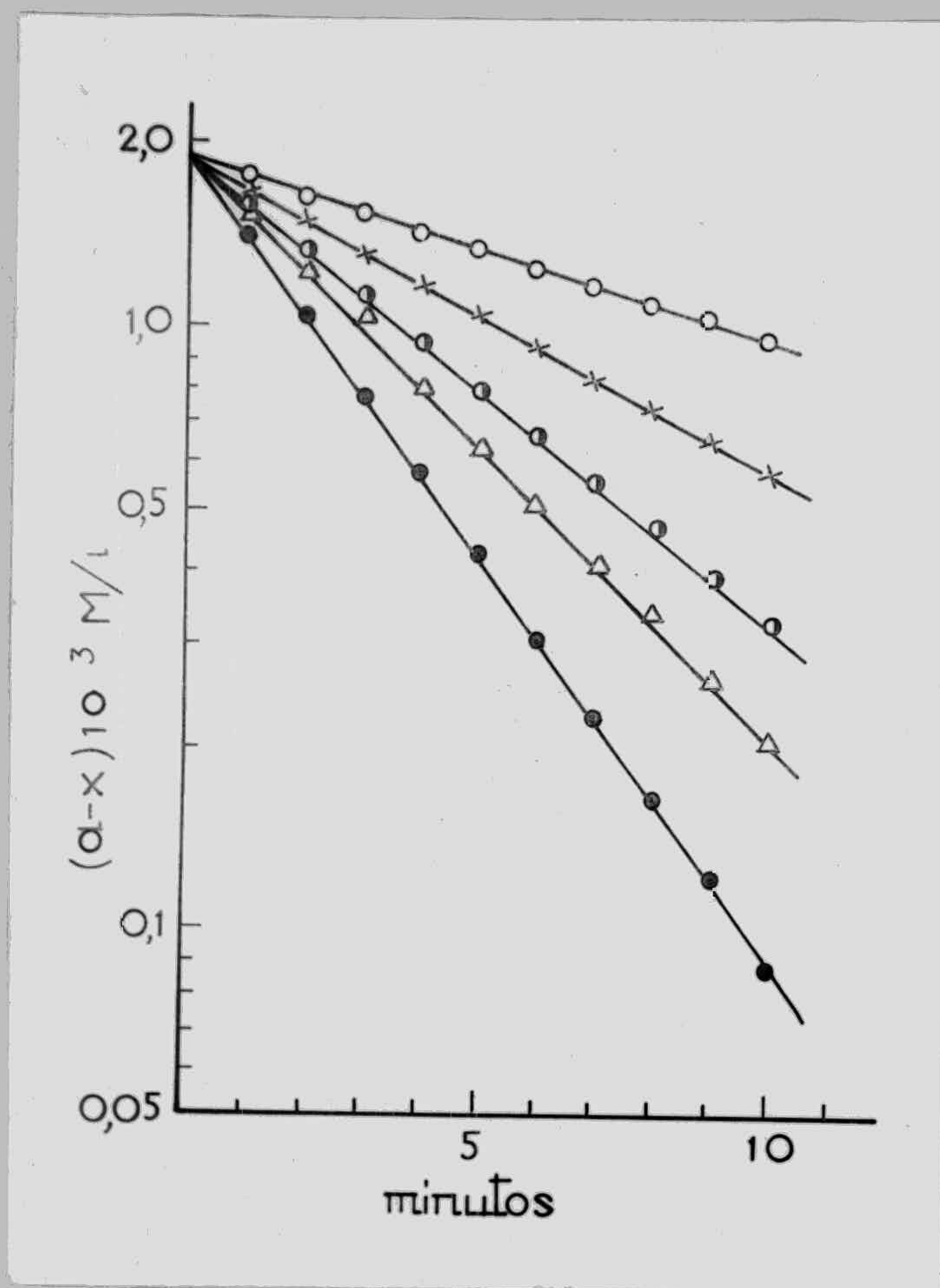


Figura 41 - Variación de la concentración de Ce^{4+} (a-x) con el tiempo, para concentraciones variables de Di-iodo-tirosina

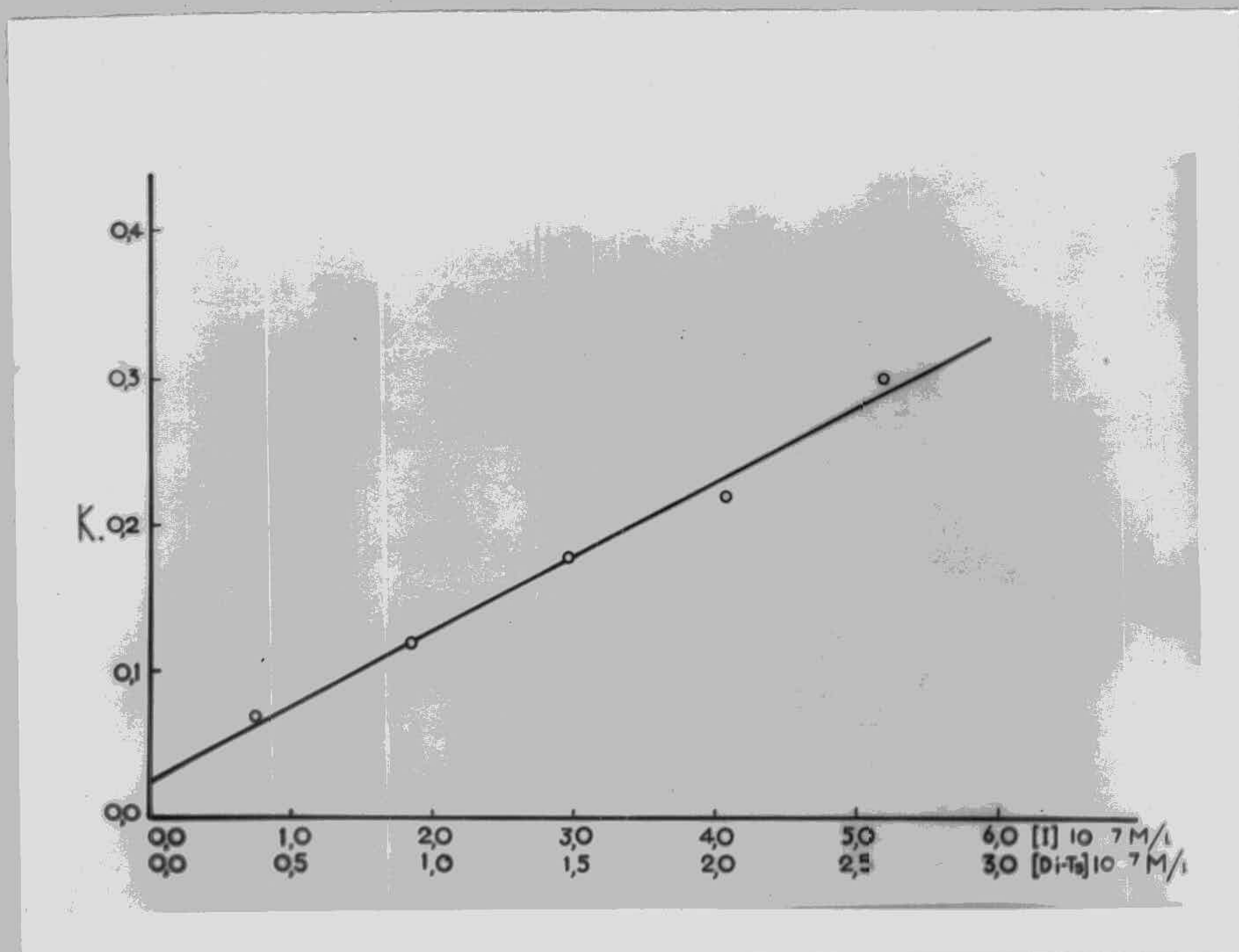


Figura 43 - Velocidad específica (K) en función de la concentración de Di-iodo-tirosina como catalizador.

e) - RESULTADOS OBTENIDOS CON COMPUESTOS ORGANICOS IODADOS:

Los derivados iodados de la tironina que se han estudiado-tetra, tri y di-iodo-tironina- y la di-iodo-tirosina catalizan la reducción del ion cérico por arsenito en presencia de cloruros. Usando uno de dichos compuestos como catalizador, la reacción procede por un mecanismo de pseudo-primer orden, en todo similar al que tiene lugar en presencia de ioduro como catalizador.

La velocidad específica aumenta al hacerle la concentración del catalizador, habiendo entre la velocidad específica y ésta una relación lineal distinta para cada uno de los compuestos iodados estudiados. Véanse las figuras 36, 38, 40 y 42.

En dichas figuras se puede observar que, de los dos parámetros de la relación lineal obtenida, el coeficiente angular va disminuyendo a medida que lo hace la concentración en iodo del derivado de la tironina, mientras que la ordenada en el origen es prácticamente constante.

Pero la disminución del coeficiente angular no es igual al pasar de la tetra a la tri-iodo-tironina que al pasar de la tri a la di-iodo-tironina, a pesar de que las estructuras de dichos compuestos varían sólo en el contenido de un átomo de iodo.

Además se observa que la di-iodo-tirosina, a pesar de tener el mismo número de átomos de iodo en su molécula, que la di-iodo-tironina, tiene un coeficiente angular mayor, comparable al de la tetra-iodo-tironina.

De estos hechos deduje que, posiblemente, no todos los átomos de iodo de dichas moléculas tenían la misma influencia sobre la velocidad y mecanismo de la reacción entre el ion cérico y el arsenito en presencia de cloruros, sino que la actividad catalítica observada dependía no sólo de la concentración en iodo, sino de la posición ocupada por este en la molécula. Posiblemente también, la actividad catalítica medida experimentalmente era suma de las actividades parciales debidas a los

átomos de iodo en distintas posiciones.

Para comprobar esto, supuse que los átomos de iodo en posición orto con respecto al grupo fenilo (véanse fórmulas, página 69) son catalíticamente más activos que los que ocupan las posiciones orto con respecto al puente de oxígeno existente entre ambos anillos bencénicos. Basé esta suposición en los dos hechos ya nombrados: la actividad mucho mayor de la di-iodo-tirosina con respecto a la di-iodo-tironina y la mayor diferencia de actividad existente entre la tri y di-iodo-tironina que entre la primera y la tetra-iodo-tironina. En este último caso sólo hay una variación en el número de átomos ^{de iodo} contenidos en la molécula, pero hay átomos en ambas posiciones, mientras que en el primer caso se pasa de un compuesto en el que aun hay un átomo de iodo en posición orto con respecto al grupo fenilo a otra molécula que carece de ellos.

Tomando el coeficiente angular de la relación entre la velocidad específica y la concentración de iodo como índice de la actividad catalítica del compuesto empleado, el coeficiente angular correspondiente a la di-iodo-tironina representaría al que corresponde a dos átomos de iodo en posición orto con respecto al puente de oxígeno.

Para averiguar el coeficiente angular que correspondería a los átomos de iodo en la posición supuesta como la de mayor reactividad, bastaría calcular el coeficiente angular que correspondería a la relación existente entre la velocidad específica y la concentración de iodo en dicha posición, tanto para la tetra como para la tri-iodotironina. Restando el coeficiente angular debido a los átomos de iodo en posición orto con respecto al - O - , se debería de obtener el mismo valor en el caso de la tiroxina como de la tri-iodo-tironina, si la suposición anteriormente expuesta fuese cierta.

Partiendo del coeficiente angular calculado para la tiroxina (K en función de la concentración , no de iodo total, sino de iodo en posición "más activa") y restando el que corresponde a los átomos de iodo en posición orto con respecto al oxígeno entre los dos anillos bencénicos, resulta: $10,54 \cdot 10^5 - 2,8 \cdot 10^5 = 7,74 \cdot 10^5$

En el caso de la tri-iodo-tironina, el coeficiente angular calculado asimismo en función de la concentración de iodo en posición "más activa" es $12,99 \cdot 10^5$. Restando de este valor el correspondiente al doble del valor del coeficiente angular que corresponde a la di-iodo-tironina, resulta el valor $7,39 \cdot 10^5$ para el coeficiente angular correspondiente a dos átomos en posición orto con respecto al grupo fenilo.

Como puede verse, ambos valores concuerdan con bastante exactitud.

Comparando los valores obtenidos experimentalmente con los calculados a partir de la relación:

$$K = 0,025 + 7,74 \cdot 10^5 [I_{-OH}] + 2,8 \cdot 10^5 [I_{-O-}]$$

se obtiene una desviación media del $\pm 3,3$ %. (véase la Tabla 45).

Se puede pues deducir de lo expuesto que efectivamente es la posición ocupada por los átomos de iodo en la molécula y no solo su número, lo que determina la actividad catalítica del derivado de la tironina que se han estudiado en este trabajo y que la actividad medida es el resultado de la suma de las debidas a los distintos átomos de iodo.

T A B L A 45

Comparación de las velocidades específicas obtenidas experimentalmente con las calculadas a partir de la relación (V I).

| | | $[I]_{M/1} = 0,74 \cdot 10^{-7}$ | $1,85 \cdot 10^{-7}$ | $2,96 \cdot 10^{-7}$ | $4,07 \cdot 10^{-7}$ | $5,18 \cdot 10^{-7}$ |
|--------|-------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Tx | K- experim. | $0,0533 \pm$ | 0,122 | 0,180 | 0,232 | 0,304 |
| | K- calcul. | 0,0638 | 0,122 | 0,180 | 0,238 | 0,297 |
| Tri-th | K- experim. | $0,0493 \pm$ | 0,110 | 0,158 | 0,193 | 0,248 |
| | K- calcul. | 0,0579 | 0,108 | 0,158 | 0,206 | 0,255 |
| Di-th | K- experim. | $0,0406 \pm$ | 0,0715 | 0,106 | 0,136 | 0,173 |
| | K- calcul. | 0,0457 | 0,0768 | 0,107 | 0,139 | 0,170 |

Para calcular los datos que figuran en dicha Tabla, hay que tener en

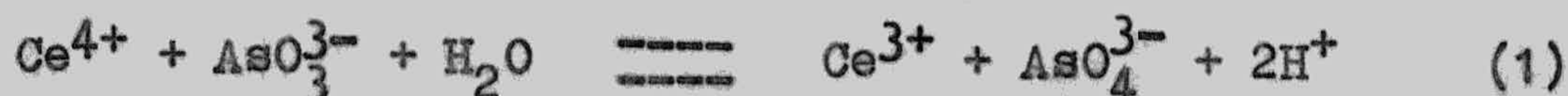
cuenta que la $[I_{-OH}]$ y la $[I_{-O-}]$ en el caso de la tiroxina, son la mitad de la concentración total de iodo y en el caso de la tri-iodo-tironina, uno y dos tercios respectivamente.

La desviación media calculada es la obtenida después de eliminar los datos que aparecen con \pm en la Tabla 45 .

Los parámetros de la ecuación (V I) son válidos para las siguientes condiciones de trabajo: $T^{\circ} = 25^{\circ}C.$; $[Ce^{4+}] = [AsO_3^{3-}] = 1,88 \cdot 10^{-3} M/l$; $[Cl^{-}] = 58,5 \cdot 10^{-3} M/l$.

MECANISMO DE LA REACCION

La reacción de oxidación del ión arsenito por el ión cérico en solución acuosa, en medio ácido:



puede considerarse integrada por los procesos parciales:



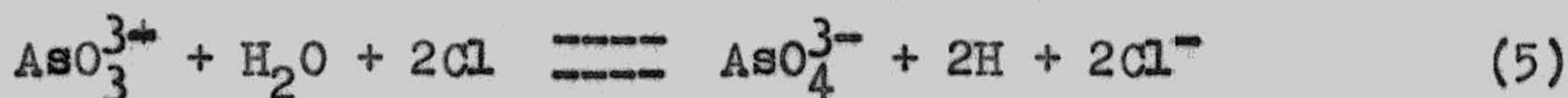
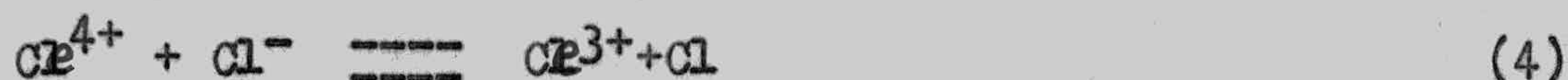
a los que corresponden los potenciales: $E = -1,44$ volt. (en SO_4H_2 1M) y $E^0 = -0,559$ volt. respectivamente; de modo que el potencial de la reacción (1), en medio SO_4H_2 1M, es: $E = 0,881$ volt. (los valores de los potenciales y el signo adoptado, son los de Latimer, 34)). Estos datos indican que en el equilibrio, la reacción (1) está en considerable extensión desplazada en el sentido de izquierda a derecha. Pero la velocidad de la reacción es muy pequeña.

Según ha quedado de manifiesto por los resultados expuestos, la reacción es catalizada por los iones Cl^- I^- , y el efecto catalítico se acentúa cuando ambos iones se encuentran juntos.

Cuando actúa el ión Cl^- sólo, la cinética de la reacción es de primer orden para concentraciones de Cl^- superiores a $0,141 \cdot 10^{-1}$ M. El efecto catalítico debe ser atribuido al proceso:



de modo que la reacción (1), se desarrolla a través de las reacciones:



Mediante la reacción (4) se forman átomos de cloro los cuales, directamente - o por formación previa de moléculas de cloro- reaccionan con el ión arsenito según la reacción (5). Como es bien sabido esta última reacción es muy rápida, de modo que probablemente la velocidad de la reacción (4) es la que impone la velocidad del proceso total.

La velocidad de la reacción (4) vendría expresada por:

$$\frac{dx}{dt} = K' C_{\text{Ce}} \cdot C_{\text{Cl}^-}$$

(en la que, como es habitual, C_{Ce} y C_{Cl^-} representan las concentraciones, en cada instante, de los iones Ce^{4+} y Cl^- respectivamente). Como, de acuerdo con el mecanismo expuesto, la concentración de Cl^- es constante a lo largo del proceso, resulta:

$$\frac{dx}{dt} = K C_{\text{Ce}}$$

de modo que la cinética de la reacción cuya velocidad se mide es de primer orden -si bien la reacción es bimolecular-. La velocidad específica K es, según esto, directamente proporcional a la concentración de Cl^- , pero independiente de la concentración de ión arsenito, de acuerdo con los resultados experimentales.

Cuando además del ión Cl^- está presente el I^- -que es el problema que fundamentalmente se plantea en el presente trabajo- el aumento de la velocidad de la reacción, observado, no puede ser atribuido a la acción catalítica de ambos iones, actuando independientemente. En efecto, en este caso, la velocidad específica, sería:

$$K = K'_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-} + K'_{\text{I}^-} \cdot C_{\text{I}^-}$$

(en la que K' serían los coeficientes catalíticos y C las concentraciones correspondientes a ambos catalizadores 35)). Sin embargo, cuando actúa el I⁻, solamente, como catalizador, la reacción no es de primer orden, pero si lo es, cuando actúa el ión Cl⁻ sólo, o ambos iones I⁻ y Cl⁻, a la vez; hay que admitir, por consiguiente que los iones I⁻ y Cl⁻ juntos, ejercen una acción catalítica cuyo mecanismo es distinto del que correspondería a la acción independiente de estos iones.

Estos resultados y el hecho de que, como ha quedado indicado (pag.11), el ClI catalice la reacción que consideramos induce a pensar que en la acción catalítica que ejercen los iones I⁻ y Cl⁻, intervenga alguna combinación de ambos elementos.

El valor del potencial normal del proceso parcial:



indica que el poder reductor del Cl⁻ aumenta en presencia de iodo, de modo que, desde el punto de vista energética, el proceso de reducción del ión Ce⁴⁺, expresado por la ecuación:



tiene mas tendencia a realizarse que el expresado por la ecuación (4).

Según esto, puede establecerse que, si se diesen condiciones cinéticas favorables, el proceso de oxidación del ión AsO₃³⁻ por el ión Ce⁴⁺, catalizada por los iones I⁻ y Cl⁻ -cuando, como en el caso aquí estudiado, se emplean concentraciones muy pequeñas de iones I⁻- transcurriría por el mecanismo representado por las siguientes etapas:

a) proceso inicial, de formación de átomos -o moléculas- de iodo, en virtud de la oxidación del ión I⁻ por el ión Ce⁴⁺:



b) reducción del ión Ce^{4+} , por el ión Cl^- en presencia de átomos o moléculas de iodo (reacción (7)):



c) oxidación del ión AsO_3^{3-} por el ión ICl_2^-



Esta última reacción produce, de nuevo, iones Cl^- y átomos de iodo, que reaccionarían nuevamente, con el ión Ce^{4+} , según la ecuación b); de modo que una vez formados los átomos de iodo, por la reacción inicial, el proceso transcurriría por la cadena de reacciones representadas por las ecuaciones b) y c)

En apoyo del mecanismo supuesto, están los siguientes hechos y consideraciones:

1) La reacción catalizada por los iones Cl^- y I^- no es, en los primeros instantes, de primer orden, sino que, -como cuando actúa aisladamente el ión I^- , como catalizador- es de un orden complejo; pasados los primeros instantes es cuando su cinética se hace de primer orden. Este resultado se explica admitiendo el proceso inicial representado por la ecuación a).

2) Como es sabido la obtención del ICl se realiza por oxidación del I^- , en medio clorhídrico y el ICl formado, se une con iones Cl^- , para dar el ión ICl_2^- . De modo que la formación del ión ICl_2^- tiene lugar, de hecho, precisamente en las condiciones que existen en el medio en que se realiza la reacción que consideramos.

3) Si como en el caso de la reacción (5)- la reacción c) es rápida mientras que la b) es lenta, la velocidad que se mide, en el proceso formador por la cadena de reacción b) y c), es la correspondiente a la reacción b). Como la concentración de iodo y de Cl^- sería constante, la velocidad de la reacción sería proporcional a la concentración de ión Ce^{4+} en la solución, es de

cir, la reacción sería de primer orden y la velocidad específica sería función de las concentraciones iniciales de Cl^- y I^- empleadas; de acuerdo con los resultados obtenidos.

4) Es sabido que en disolución acuosa el ión Ce^{4+} se encuentra en forma de iones complejos, en los que actúan como ligandos: moléculas de agua o aniones que estén presentes en la disolución. Es por esto, por lo que el potencial de la reacción parcial:



varía al variar la naturaleza de los iones presentes (1) y por lo que el comportamiento del ión Ce^{4+} como oxidante, en medio ácido, varía al variar la naturaleza del ácido empleado. En las condiciones experimentales ^{establecidas} (en este trabajo los ligandos pueden ser las moléculas de agua y los aniones SO_4^{2-} , Cl^- y I^-).

La existencia, en el medio de la reacción, de iones complejos en los que iones Cl^- se encuentran, como ligandos, unidos al ión Ce^{4+} debe ofrecer condiciones cinéticas favorables para la reacción b). La realización de esta última reacción, que según el esquema expresado (ecuación 1)) requeriría el encuentro de un ión Ce^{4+} con dos iones Cl^- y un átomo de iodo, puede producirse, en virtud de la existencia de dichos iones complejos, por el encuentro de dos partículas solamente: un átomo de I y un ión complejo de Ce^{4+} que tuviese dos iones Cl^- como ligando situados en posiciones contiguas (cis); por ejemplo:



Esto explicaría además, la marcada influencia que sobre la marcha del proceso ejerce la naturaleza del ácido empleado y su concentración, ya que estos factores influyen sobre la composición del ión complejo y por tanto, sobre la proporción en que se encuentren dichos iones complejos, que contengan el número y la posición de iones cloro, que exige la realización de la reacción ultimamente indicada.

Los resultados obtenidos con las combinaciones orgánicas de iodo, estudiadas en este trabajo, están también de acuerdo con la cadena de reacciones, que consideramos representativas del mecanismo del proceso estudiado.

APLICACIONES ANALITICAS

Para la valoración de cantidades de I^- muy pequeñas (del orden de 10^{-7} M/l) hay que tener en cuenta los siguientes hechos y condiciones analíticas:

Para aumentar la sensibilidad de la reacción hay que conseguir un aumento de la velocidad específica ; a la vista de la ecuación obtenida como representativa de la relación entre la velocidad específica y las concentraciones de ioduro, cérico y cloruro:

$$K = - 0,0025 + 0,15 \frac{[Ce^{4+}]_0}{[Cl^-]_0} + 3,3 \cdot 10^5 [I^-]_0 \left(\frac{[Cl^-]_0}{[Ce^{4+}]_0} \right)^{0,31}$$

se vé que para una misma concentración de ioduro, K aumenta al aumentar la relación cloruro/cérico. Aunque al aumentar esta relación se haga más pequeño el término independiente de la ecuación, aumenta mucho el segundo término de forma que, si se varía la relación Cl^-/Ce^{4+} desde un valor 5 a un valor 75 y se mantiene constante la concentración de I^- , K casi se cuadruplica. El intervalo citado es el estudiado experimentalmente en este trabajo.

Así pues se vé que la condición que determina un aumento de la sensibilidad del método es la relación Cl^-/Ce^{4+} .

Pero esta relación no se puede aumentar indefinidamente, puesto que hay que considerar que para valores mas altos de la concentración de ioduros K se hace muy grande y la excesiva velocidad de la reacción impide que se pueda determinar con exactitud. En efecto, para una relación Cl^-/Ce^{4+} de 75, para una concentración superior a 0,04 gammas de $I^-/1$ cc. (aproximadamente $3,0 \cdot 10^{-7}$ M/l), la velocidad es demasiado grande. Por eso hemos opta-

tado por un valor de la relación $\text{Cl}^-/\text{Ce}^{4+} = 50$ que considero la mas conveniente.

En el caso de que la concentración de ioduro sea superior a las 0,04 gammas por c.c., es conveniente diluir la muestra, pues el método es más exacto para concentraciones menores. El margen de variación de las concentraciones de ioduro para el que se obtienen mejores resultados es el comprendido entre 0,004 y 0,04 gammas/1 c.c. (aproximadamente de $0,3 - 3,0 \cdot 10^{-7}$ M/1). Por lo tanto cuando es posible hacer una prueba preliminar con muestra del líquido a analizar, si se vé que la decoloración del cérico es muy rápida, conviene diluir antes de realizar la determinación definitiva.

, En el caso de que sea imposible hacer una determinación previa (lo que sucede por ejemplo en la determinación del iodo en sangre), si la decoloración es tan rápida que no se puede seguir bien colorimétricamente, conviene dejar que la reacción llegue hasta el final, diluir al doble y añadir el doble de cada uno de los reactivos,

No es necesario valorar la solución de arsenito con la misma exactitud que si se tratara de determinaciones volumétricas, pues ya se ha visto (pag.27) como variaciones relativamente grandes de la concentración inicial de arsenito, no alteran la velocidad específica obtenida.

No es necesario valorar tampoco la solución de cérico ni la de Cl^- de acuerdo con lo ya expuesto por otros autores (). Pero lo que es necesario e importante es mantener constantemente la misma relación $\text{Cl}^-/\text{Ce}^{4+}$. Estos reactivos se deben añadir cuidadosamente al problema y cada vez que se prepara nuevo alguno de ellos, hay que volver a construir la curva de calibración. Esto es esencial, pues ya se ha visto lo mucho que influye una variación en la proporción de estos reactivos sobre la velocidad específica de la reacción.

La temperatura influye asimismo sobre la velocidad específica y debe mantenerse constante con un margen de variabilidad de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Considero como temperatura mas apropiada los 25°C , pero cualquier otra puede utilizarse, siempre que sea constante.

Teniendo en cuenta las condiciones expuestas, se pueden seguir dos caminos en la valoración de ioduros; uno más rápido y sencillo para la determinación rutinaria de este elemento y una mayor exactitud. Empezaremos describiendo brevemente el primero:

Metódica.-Las soluciones de cérico y arsenito se preparan igual que las descritas en la pág.17 ; la temperatura, la longitud de onda empleada y las demas condiciones de trabajo son las mismas expuestas al describir la peuta general.

La solución de ClH a emplear debe ser 4,0 N.

Solución de IK que contenga 0,01 gamma de $\text{I}^-/1$ c.c.

La muestra que contiene el ioduro se lleva a un volumen de 10,0 c.c.. Se lleva a una temperatura de 25°C . y entonces se añaden 0,2 c.c. de solución de AsO_3^- , 0,25 c.c. de ClH y 0,2 c. c. de solución de Ce^{4+} . Se toma entonces la primera lectura colorimétrica, cronometrando este momento. A los 5 y 10 minutos exactamente se toman nuevas lecturas colorimétricas. El tubo se mantiene todo el tiempo posible en un baño termoregulador. Se resta la densidad óptica correspondiente a los 5 minutos de la que corresponde a la primera lectura (tiempo 0) y asimismo se resta la que corresponde a los 10 minutos de la primera (tiempo 0). Estas diferencias se leen en una curva de calibración que está construida poniendo en abscisas concentraciones variables de I^- (se utiliza la solución de IK) y en ordenadas las diferencias de densidades ópticas correspondientes. Se obtienen dos curvas, una para los 5 minutos y otra para los 10 minutos. Se toma como concentración de ioduro del problema la media de las que corresponden a la diferencia de densida-

des ópticas entre 0 y 5 minutos leídos en su curva y la diferencia entre 0 y 10 minutos leída en la curva de los 10. Si no hay algún ión que interfiera, ambas diferencias deben dar la misma concentración de ioduro. Esta metódica no se diferencia en nada fundamental de la utilizada por la mayoría de los autores. Pero hay que hacer notar, que, siendo la reacción pseudomonomolecular, no hace falta colorimetrar después de un intervalo determinado a partir de la adición del cérico sino que basta tomar lecturas colorimétricas al principio y al final de uno de 10. Esto es una gran ventaja, aconsejada ya por Lein y Schwartz (25). Se propone también en la metódica descrita utilizar una cantidad mayor de Cl^- que la empleada corrientemente, por las razones ya expuestas.

A continuación se expone una metódica que da resultados mucho más exactos.

Las soluciones a emplear son las mismas que en el caso anterior. La única diferencia consiste en la forma de llevar a cabo las lecturas colorimétricas y en la utilización de los datos obtenidos.

Una vez terminada la adición del cérico, se colorimetra durante los primeros 12 ó 15 minutos a intervalos de 1 minuto o de dos, si se vé que la reacción procede de forma muy lenta. Las densidades ópticas correspondientes se leen en una curva de calibración en la que aparezcan en función de la concentración de cérico. Las concentraciones así obtenidas se representan sobre escala logarítmica en función de los tiempos en escala natural. Se halla la pendiente de la recta así obtenida y dividiendo ésta por 0,434 obtiene el valor de K. Se sustituye en la ecuación antes expuesta, hallando así la concentración de ioduro.

Esta metódica es más laboriosa pero presenta dos ventajas principales: en vez de dos solas lecturas colorimétricas,

se toman mas de 10, lo que disminuye el error debido a las lecturas.

Se eliminan tambien los errores por exceso o defecto debidos a la presencia de algún ión que interfiera. En presencia de algunos iones no se obtienen rectas al representar el logaritmo de la concentración en función del tiempo. Por ejemplo, pequeñas trazas de algún reductor que actue sobre el cérico decoloran a este rápidamente. En ese caso, al efectuar una sola lectura colorimétrica, como hacen la mayoría de los autores, al cabo de un intervalo de tiempo determinado, y al leer el resultado en la curva de calibración, se obtendría un valor erróneo por exceso para el ioduro. Mientras que si se vá siguiendo la variación de la concentración de cérico con el tiempo, la forma de las curvas obtenidas en representación semilogaritmica mostraría la presencia de una sustancia extraña.

La ecuación utilizada para hallar la concentración de ioduro a partir de K debe ser hallada para cada espectrofotometro y comprobada al preparar soluciones nuevas de dos cloruros o cérico. Teniendo en cuenta que utilizando siempre estos dos reactivos en una proporción constante la ecuación toma la forma:

$$K = a + b [I^-]$$

donde a y b son dos parámetros, la curva velocidad específica K en función de la concentración de ioduro se obtiene como cualquier otra curva de calibración. La ecuación de la recta así obtenida es la que se emplea.

En realidad esta segunda metódica podría perfeccionarse con un registrador automático de lecturas continuas como el propuesto por Chaney (12). Pero en ese caso habría que introducir correcciones debidas a las desviaciones de la ley de Beer o trabajar en el ultravioleta donde dicha ley se cumple (13).

Adquiriendo suficiente práctica pueden hacerse 10 determinaciones en serie siguiendo la primera metódica expuesta.

Basta para ello añadir el cérico a los tubos y colorimetrar a intervalos de medio minuto. Mientras que con la segunda metódica cada determinación ocupa mas de 10 minutos. Pero aparte este problema de economía de tiempo, es aconsejable seguir la segunda metódica expuesta.

CONCLUSIONES

1.-La cinética de la reacción entre el ión Ce^{4+} y el AsO_3^{3-} , en medio sulfúrico y en ausencia de catalizadores, es de un orden complejo y lentísima.

2.-En presencia de cloruros es de primer orden y la velocidad específica es función lineal de la concentración de ión Cl^- . En cambio, cuando actúa el ión I^- , como catalizador -en ausencia de cloruros- no es de primer orden, de modo que el mecanismo de la reacción es distinto.

3.-Cuando actúan conjuntamente, ioduros -en concentraciones pequeñísimas, del orden de 10^{-7} M/l- y cloruros, -en concentraciones muy superiores, del orden de 10^{-1} M/l- la cinética de la reacción es de primer orden.

A temperatura constante, la velocidad específica es función de las concentraciones de iones I^- y Cl^- y de la concentración inicial de ión Ce^{4+} ; pero independiente de la concentración de AsO_3^{3-} , cuando ésta es superior a cierto límite. La ecuación matemática que expresa el valor de la velocidad específica, en función de las tres variables indicadas, es a 25°C. y en medio sulfúrico, la siguiente:

$$K = -0,0025 + 0,15 \frac{[Ce^{4+}]_0}{[Cl^-]_0} + 3,3 \cdot 10^5 [I^-]_0 \left(\frac{[Cl^-]_0}{[Ce^{4+}]_0} \right)^{0,31}$$

de modo que, si se opera a concentraciones iniciales constantes de Ce^{4+} y Cl^- , la velocidad específica es función lineal de la concentración de I^- :

$$K = a + b [I^-]$$

4.-En presencia de algunos compuestos orgánicos de iodo -estudiados en este trabajo, por el interés bioquímico de su determinación analítica- la cinética de la reacción es, en presencia de cloruros, de primer orden; de modo que esos compuestos actúan de modo semejante a los ioduros inorgánicos. La velocidad específica de la reacción -a temperatura constante y cuando la concentración inicial de Ce^{4+} y de Cl^- se mantienen constantes- es función lineal de la concentración del compuesto orgánico iodado utilizado como catalizador.

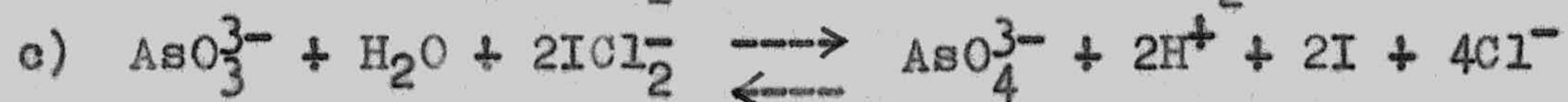
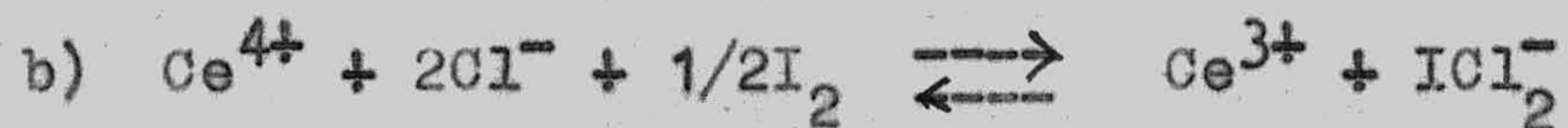
5.-La actividad catalítica de los compuestos orgánicos estudiados, sigue el orden:

tetra-iodo-tironina (tiroxina) > tri-iodo-tironina >
> di-iodo-tironina

La actividad de los derivados orgánicos de la tiroxina depende del número de átomos de iodo que contiene la molécula y de su posición. Se ha comprobado que, si se designa por $[I_{-OH}]$, la concentración de iodos en posición orto con el grupo -OH del fenilo, y por $[I_{-O-}]$, la concentración de los iodos en posición orto con el puente -O- existente entre los dos anillos bencénicos, y si se mantienen constantes, la temperatura y las concentraciones de los restantes reactivos, se puede calcular la velocidad específica correspondiente a cualquier concentración de estos compuestos, mediante la ecuación:

$$K = a + b [I_{-OH}] + b' [I_{-O-}]$$

6.-Sobre la base de los resultados obtenidos en el presente trabajo y de los hechos ya conocidos se propone como representativo del mecanismo de la reacción, catalizada por los iones Cl^- y I^- (orgánico o inorgánico) el siguiente esquema:



de modo que la acción catalítica se debe al sistema:



En virtud de la reacción inicial a) se formarán átomos de I; después el proceso transcurriría por la cadena de reacciones representadas por las ecuaciones b) y c). La velocidad que se mide es la de la reacción b) mas lenta, de modo que la velocidad específica resulta ser función de las concentraciones de los iones Cl^- y I^- utilizados como catalizador.

Se establece la suposición de que la existencia, en el medio de la reacción, de iones complejos de Ce^{4+} , con iones Cl^- como ligandos, debe ofrecer condiciones cinéticas favorables para la realización del proceso representado por la ecuación b).

7.-Los resultados anteriormente indicados, han permitido establecer las condiciones analíticas mas favorables, para la determinación de concentraciones muy pequeñas de ioduros inorgánicos o de los derivados iodados orgánicos estudiados en este trabajo por su interés bioquímico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Moore, J.W.; Anderson, R.C.-J. Amer. Chem. Soc., 66, 1476, 1944.
- 2.-Kunz, H.A.-J. Amer. Chem. Soc., 53, 98, 1931.
- 3.-Noyes, A.A.; Garner, C.S.-J. Amer. Chem. Soc. 58, 1265, 1936.
- 4.-Smith, G.F.; Getz, G.A.-Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 268, 1938.
- 5.-Amphæett, C.B.- Quartely Rev., 8, 219, 1954.
- 6.-Anderson, R.C.; Lasater, J.A.; Lippmann, D.- J. Amer. Chem. Soc. 71, 2577, 1949.
- 7.-Leng, R.- Ztshr. anorg. all. Chem. 152, 197, 1926.
- 8.-Baines, H.-J. Soc. Chem. Ind., 49, 481 T. 1930.
- 9.-Sandell, E.B.; Kolthoff, I.M.-J. Amer. Chem. Soc., 56, 1426, 1934.
- 10.-Sandell, E.B.; Kolthoff, I.M.-Mikrochim. Acta. 1, 9, 1937.
- 11.-Chaney, A.L.-Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 179, 1940.
- 12.-Chaney, A.L.- Anal. Chem. 22, 939, 1950.
- 13.-Freedman, A.J.; Hume, D.N.-Anal. Chem. 22, 932, 1950.
- 14.-Lein, A.- Endocrinology, 29, 905, 1941.
- 15.-Lachiver, F.; Leloup, V.-Bull. soc. chim. biol. 31, 1128, 1949.
- 16.-Sappington, T.S.; Halperin, N.; Salter, W.T.-J. Pharmacol. and Exp. Therap., 81, 331, 1941.
- 17.-Taurog, A.; Chaikoff, I.L.-J. Biol. Chem., 163, 313, 1945.
- 18.-Salter, W.T.; McKay, E.A.-Endocrinol., 35, 380, 1944.
- 19.-Barker, S.B.-J. Biol. Chem. 173, 715, 1948.
- 20.-Connor, A.C.; Swenson, R.E.; Park, C.W.; Gangloff, E.L., Lieberman, R.; Curtis, M.G.-Surgery, 25, 510, 1949.
- 21.-Morreale de Castro, G.-Laboratorio, 11, 1, 1954.
- 22.-Morreale de Castro, G.; Escobar del Rey, F.; Mora Lara, R.J.; Ortiz de Landázuri, E.-Rev. Clin. Esp., 50, 285, 1953.
- 23.-Morreale de Castro, G.; Ortiz de Landázuri, E.; Mora Lara, R.J. Escobar del Rey, F.-Rev. Clin. Esp. 52, 248, 1954.
- 24.-Ortiz de Landázuri, E.; Morreale de Castro, G.; Escobar del Rey, F.; Mora Lara, R.J.-Rev. Clin. Esp. 52, 236, 1954.
- 25.-Lein, A.; Schwartz, N.-Anal. Chem., 23, 1507, 1951.

- 26.-Moran, J.J.-Anal. Chem., 24, 378, 1952.
- 27.-Willard, H.H.; Young, P.-J. Amer. Chem. Soc., 55, 3260, 1933.
- 28.-Young, P.-Anal. Chem., 24, 152, 1952.
- 29.-Swift, E.H.; Gregory, C.H.-J. Amer. Chem. Soc., 52, 901, 1930.
- 30.-Bowden, C.H.; Laclagan, N.F.-Boichen, J., 56, VII, 1954.
- 31.-Winilcoff, D.; Trikjus, V.M.-Biochem. J., 42, 475, 1948.
- 32.-Roche, J.; Michel, R.-Bull. Soc. Chim. 11, 663, 1946.
- 33.-Komant, W.-Arch. Exp. Path. Pharmak. 158, 116, 1930.
- 34.-Latimer, W.M.-"The oxidation States of the elements and their Potentials in Aqueous Solutions".-New York, 1938.
- 35.-Glasstone, S.-"Textbook of Physical Chemistry".-London, 1948.

El Tribunal que suscribe ha acordado por unanimidad otorgar a esta tesis Doctoral de Dña Gabriela Moreale de Castro titulada " Cinética de la reacción $Ce^{IV} - AsO_3^{3-}$ catalizada por iones I^- en presencia de otros iones " la calificación de Sobresaliente.

Granada 23 de Septiembre de 1985

~~Prof. Dr. Juan Carlos~~

~~Miguel~~

~~Dr. J. J.~~

~~Impresario~~

~~Capitan~~

