



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesi i cinètica de formació de complexos pentaamminats de metalls de transició trivalents amb oxoanions de fòsfor

Manuel Martínez i López

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Ref. 23171

SÍNTESI I CINÈTICA DE FORMACIÓ DE
COMPLEXOS PENTAAMMINATS DE METALLS DE TRANSICIÓ TRIVALENTS
AMB OXOANIONS DE FÒSFOR.

Memoria presentada en la Facultat
de Química de Barcelona, per en
Manuel Martínez i Lopez, per a aspi-
rar al grau de Doctor en Química.
Barcelona, 8 de Març de 1984.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448892

MIGUEL FERRER I PRIETO, Professor de
Química Inorgànica de la Facultat
de Química de l'Universitat de
Barcelona,

CERTIFICA: que el present
treball sobre: "Síntesi i cinètica
de formació de complexos pentaammi-
nats de metalls de transició triva-
lents amb oxoanions de fòsfor" que
presenta D. Manuel Martínez i Lopez
per aspirar al grau de Doctor en
Química, ha estat realitzat, sota
la seva direcció, en el Departament
de Química Inorgànica d'aquesta Fa-
cultat.

Barcelona, 8 de Març de 1984

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'MF' followed by a stylized flourish that extends upwards and to the right.

Ufff!!!...

INDEX

I.-	
Introducció	1
II.-	
Síntesi i caracterització	
1. Pentaamminafosfatocobalt(III).	7
1.1 Síntesi.	7
1.2 Caracterització i propietats.	7
2. Perclorat de pentaamminahidrogenfosfito- cobalt(III).	9
2.1 Síntesi.	9
2.2 Caracterització i propietats.	9
3. Pentaamminafosfatocrom(III).	12
3.1 Síntesi.	12
3.2 Caracterització i propietats.	12
4. Pentaamminafosforodi(III).	14
4.1 Síntesi.	14
4.2 Caracterització i propietats.	15
5. Perclorat de pentaamminahidrogenfosfito- rodi(III)	17
5.1 Intents fallits de síntesi.	17
5.2 p-toluensulfonat de pentaammina(p-tol- luensulfonato)rodi(III).	18
5.2.1 Síntesi.	18
5.2.2 Caracterització i propietats.	19
5.3 Síntesi definitiva.	20
5.4 Caracterització i propietats.	21
6. Comentari general de les noves variants preparatives utilitzades.	22

6.1 Preparació de $[\text{MPCl}_4(\text{NH}_3)_5]$ (M=Cr, Co, Rh).	22
6.2 Preparació de $[\text{MH}_2\text{PCl}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ (M=Co, Rh).	24

III.-

Estudi cinètic

1. Cinètiques d'anionització.	27
1.1 Mecanismes d'anionització.	27
1.2 Paràmetres cinètics.	31
1.3 Paràmetres d'activació.	35
1.4 Resum.	40
2. Resultats.	44
2.1 Esquema de reacció.	45
2.2 Passos previs a l'assignació de l'esquema de reacció establert.	49
2.2.1 Comprovació de que es tracta d'una sola reacció.	50
2.2.2 Reversibilitat de les reaccions en les condicions establertes.	50
2.2.3 Estabilitat de les espècies que intervenen en la reacció.	51
2.3 Comprovació de l'esquema mecanístic proposat.	53
2.3.1 Ajust del mecanisme per M = Rh i n = 4.	54
2.3.2 Ajust del mecanisme per M = Cr i n = 2.	56
2.3.3 Ajust del mecanisme per M = Co i n = 3.	57
2.4 Paràmetres d'activació.	61
3. Discussió.	63
3.1 Sistema M = Cr, n = 2.	63

3.2 Sistema M = Co, n = 3.	65
3.3 Sistema M = Rh, n = 4.	66

IV.-

Experimental

1. Preparació de compostos de crom.	70
1.1 Compostos de partida.	70
1.2 $ \text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5 $	70
2. Preparació de compostos de rodi.	71
2.1 Compostos de partida.	71
2.2 $ \text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5 $	71
2.3 $ \text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SC}_3)(\text{NH}_3)_5 (\text{C}_7\text{H}_7\text{SC}_3)_2$	72
2.4 $ \text{RhH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5 (\text{ClO}_4)_2$	72
3. Preparació de compostos de cobalt.	73
3.1 Compostos de partida.	73
3.2 $ \text{CoPC}_4(\text{NH}_3)_5 $	73
3.3 $ \text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5 (\text{ClO}_4)_2$	73
4. Sals de liti.	75
4.1 Perclorat de liti.	75
4.2 Nitrat de liti.	75
4.3 Dihidrogenfosfat de liti.	76
4.4 Hidrogenfosfit de liti.	76
4.5 Hipofosfit de liti.	77
5. Àcids.	78
5.1 Àcid perclòric.	78
5.2 Àcid nítric.	78
5.3 Àcid fosfòric.	78
5.4 Àcid fosforós.	78
5.5 Àcid hipofosforós.	79
6. Determinacions analítiques.	80
7. Mesures de les constants d'equilibri.	82
7.1 Mesures de les constants de formació dels complexos.	82

7.2	Determinació de pK.	82
8.	Altres tècniques experimentals.	85
8.1	Espectres electrònics.	85
8.2	Espectres I.R..	85
8.3	Conductivitats.	85
8.4	Mesures de pH.	85
9.	Condicions cinètiques experimentals.	86
9.1	Mesures cinètiques.	86
9.1.1	Generalitats.	86
9.1.2	Mesures i control de temperatura.	87
9.2	Longitud d'ona de treball.	88
9.3	Condicions de pseudoprimer ordre i marge de concentració d'anionitzant.	89
9.4	Marge adequat de pH.	91
9.5	Marge de temperatures.	93
9.6	Càlcul de $ P $, $ HP $, $ H^+ $ i I.	94
9.7	Determinació dels valors de k_{obs} i tractament de dades.	97
V.-		
Apèndix		
1.	Taules.	99
2.	Figures.	120
VI.-		
Conclusions i bibliografia		
1.	Conclusions.	162
2.	Bibliografia.	166

I.-INTRODUCCIÓ

L'estudi dels mecanismes de reacció de complexos metàl·lics representa un dels camps d'investigació més recents dins de la Química Inorgànica.

Ja un dels iniciadors de l'estudi de la Química de la Coordinació, en A. Werner, va introduir la idea de la possibilitat de l'existència de reaccions de substitució i, és més, va desenvolupar el concepte de l'anomenat complex d'esfera externa. En la actualitat aquest concepte va directament i unívocament lligat a l'estudi dels mecanismes de reacció en dissolució.

El camp de l'estudi cinètic-mecanístic en dissolució ha estat sotmès en els últims anys a una forta embranzida doncs, des dels anys cinquanta, on es va començar un estudi seriós del tema, fins avui, la quantitat d'informació que s'ha acumulat és força notable. La importància d'aquest tipus d'estudis s'ha vist recentment reconeguda per la comunitat científica internacional amb un fet tant destacable com és la concessió del Premi Nobel de Química a en H. Taube; concedit pels seus

estudis sobre els mecanismes de reacció en aquells processos on es produeix una transferència electrònica entre els centres metàl·lics presents.

Així doncs, l'estudi dels mecanismes de reacció en dissolució de complexos metàl·lics és un camp relativament nou en el que s'ha avançat molt, però on queda encara molt per recórrer. La majoria d'estudis realitzats (en dissolució aquosa) fins ara són sobre l'aquatització de complexos octaèdrics, en els quals existeix un esquelet inert ML_5 (sent M un metall d^3 o d^6) i un lligand relativament làbil X, ML_5X . Això és simplement degut a la dificultat material de l'estudi de cinètiques més ràpides. Actualment la introducció al mercat d'instrumental més sofisticat (stopped-flow, ressonància magnètica nuclear, salt de temperatura, etc.) ha facilitat en gran manera l'estudi de reaccions molt més ràpides. A aquest fet es deu, en part, l'important augment de dades disponibles en la actualitat.

D'altra banda, també es pot estudiar la reacció inversa o d'anionització:



En aquestes reaccions S indica una molècula del dissolvent en el qual el procés té lloc.

Aquests tipus de reaccions s'han estudiat molt menys i, per tant, la disponibilitat de dades és molt més reduïda. Aquesta és la raó per la qual es va pensar en realitzar estudis cinètic-mecanístics de reaccions del tipus:



on M = Cr, Co i Rh

i Y = $H_3PC_n/H_2PC_n^-$ amb n = 2, 3, 4

seguint estudis recentment realitzats en aquest mateix camp (1,2).

De totes aquestes reaccions possibles, ja que a la bibliografia es troba descrit el cas M = Cr, n = 4 (1) i el M = Co, n = 4 (2), es va decidir estudiar el cas M = Rh amb n = 4, per la qual cosa ens cal el compost $|RhPC_4(NH_3)_5|$. La síntesi d'aquest compost en forma impura, és descrita a la bibliografia (3), el que fa que s'hagi hagut de preparar-lo en forma pura mitjançant un nou mètode sintètic.

Ens vam proposar també l'estudi per n = 3 i M = Co i Rh.

Pel cas del rodi, la síntesi del catió complex $|RhH_2PC_3(NH_3)_5|^{2+}$ va resultar molt complexa i mostrarà bastant clarament la impossibilitat de l'estudi d'anionització, degut a la rapidíssima aquatització del complex format.

Pel cas del Co la síntesi va ésser possible per un mètode diferent al descrit a la bibliografia (3), la qual cosa va permetre obtenir el catió complex $|CoH_2PC_3(NH_3)_5|^{2+}$ en forma pura a diferència de l'obtingut segons la síntesi original.

Per n = 2 només s'ha realitzat l'estudi per M = Cr, doncs

els complexos $|\text{MH}_2\text{PC}_2(\text{NH}_3)_5|^{2+}$ per $\text{M} = \text{Co}$ i Rh semblen ésser difícilment sintetitzables tal com es dedueix dels intents realitzats. En el cas de que poguessin ésser preparats i caracteritzats, no seria possible un estudi de la seva anionització en condicions normals de treball vista la tendència general de la constant d'equilibri de formació dels complexos:



Això donaria lloc a uns equilibris massa poc desplaçats cap a la formació del complex com per a permetre'n l'estudi.

Finalment cal dir que per sintetitzar els compostos $|\text{MPC}_4(\text{NH}_3)_5|$ i $|\text{MH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5|(\text{ClC}_4)_2$ s'han seguit uns nous mètodes sintètics que milloren en molt tant el rendiment com el temps de síntesi (3,4,5).

II.-SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ

1. PENTAAMMINAFOSFATOCOBALT(III)

1.1 Síntesi.

La síntesi d'aquest producte està descrita a la bibliografia (5) però el rendiment que s'obté es baix (25%). Mitjançant el nou mètode sintètic que aquí es descriu s'ha aconseguit augmentar notablement el rendiment, al temps que es redueix d'una manera considerable la durada de la síntesi.

Aquest producte es prepara a partir de $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ escalfant-lo amb un gran excés de H_3PC_4 concentrat durant unes 8 hores. S'obté així un xarop de color vermell cirera al qual s'hi afegeix un gran excés de metanol fins a la precipitació d'un sòlid resinós (probablement $[\text{CoH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5](\text{H}_2\text{PC}_4)_2$ o $(\text{H}_2\text{PC}_4)\text{NO}_3$) l'espectre visible del qual es correspon perfectament amb el del $[\text{CoH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, descrit a la bibliografia (5). Aquest oli es dissol en la mínima quantitat d'aigua i a continuació es fa passar per una resina de bescanvi aniònic feble, en forma de CH^- . No es pot utilitzar una resina de bescanvi forta, ja que això faria que part de l'anió que es troba complexat es bescanviés per CH^- donant l'hidroxocomplex. La dissolució eluïda que es recull després conté ja el pentaamminafosfatocobalt(III). Per precipitar-lo s'afegeix NH_3 concentrat, per mantenir el medi bàsic, i després etanol fins a la seva precipitació.

1.2 Caracterització i propietats.

Els resultats de les determinacions analítiques de NH_3 (29.2%) i PC_4^{3-} (32.8%) estan perfectament d'acord amb els valors calculats (29.01% i 32.42%) per la fórmula $[\text{CoPC}_4(\text{NH}_3)_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El compost es un sòlid de color rosat-vermellós estable en condicions normals. La seva solubilitat es veu ràpidament incrementada en medi àcid degut a la formació d'espècies protonades $[\text{CoHPC}_4(\text{NH}_3)_5]^+$ o $[\text{CoH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ molt més solubles. La seva dissolució en aigua té un pH clarament alcalí. Per comprovar que l'anió PC_4^{3-} és dins l'esfera de coordinació del Co(III) , es va preparar una dissolució del complex amortida amb $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ i s'hi va afegir dissolució de BaCl_2 . No va aparèixer cap precipitat, la qual cosa suporta la formulació $[\text{CoPC}_4(\text{NH}_3)_5]$.

L'espectre I.R. d'aquest compost (Figura 1), idèntic al descrit a la bibliografia (6), mostra les bandes típiques del grup PC_4^{3-} quan està coordinat com a lligand monodentat (C_{3v}) a 1040, 970, 945, 600, 565 i 535 cm^{-1} .

L'espectre visible del compost varia amb el pH degut als diferents graus de protonació del lligand fosfat (5). Les espècies diprotonades i sense protonar s'aconsegueixen dissolent el complex en HClO_4 0.1 M i NaOH 0.05 M respectivament (5). L'espectre visible mesurat d'aquestes dues espècies és el següent: $[\text{CoH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, màxims a 516 nm ($\epsilon = 65.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i 355 nm ($\epsilon = 50.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Figura 2); $[\text{CoPC}_4(\text{NH}_3)_5]$, màxims a 524 nm i 323 nm ($(*) = 0.78$). Aquests valors resulten plenament coincidents amb els donats a la bibliografia pel mateix compost (5).

(*) = relació d'intensitat dels dos màxims

2. PERCLORAT DE PENTAAMMINAHIDROGENFOSFITCCCBALT(III)

2.1 Síntesi.

Igualment que al cas del $[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5]$, a la bibliografia es troba descrita la síntesi del $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ (3), encara que el producte obtingut està fortament impurificat amb carbonat amònic. D'altra banda tampoc es donen els espectres I.R. i electrònic i el rendiment és bastant baix. Nosaltres hem preparat aquest compost en estat pur i amb millor rendiment escalfant una mescla de $[\text{CoCC}_3(\text{NH}_3)_5]\text{NC}_3$ i H_3PC_3 sòlid fins a fusió durant un parell de dies. El producte es precipita afegint una mica d'etanol i, un cop refredat, àcid perclòric concentrat.

2.2 Caracterització i propietats.

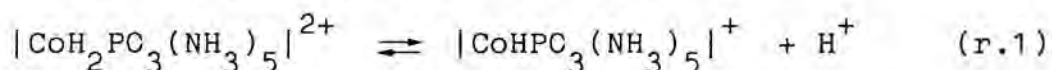
Els resultats de les determinacions analítiques de P(III) (6.45%), NH_3 (18.0%) i Co (12.6%) estan perfectament d'acord amb els valors calculats segons la fórmula $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: P(III), 6.47%; NH_3 , 17.74%; Co, 12.31%.

El producte es un sòlid de color rosa nacarat que es descomposa lentament amb el temps. És molt soluble en aigua donant un pH clarament àcid degut a la desprotonació parcial de l'hidrogenfosfit coordinat. L'existència del grup hidrogenfosfit dins de l'esfera de coordinació queda demostrada pel fet que

una dissolució aquosa del complex amortida amb $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, no dona cap precipitat en ésser tractada amb dissolució de BaCl_2 .

L'espectre infraroig d'aquest compost (Figura 3) mostra, apart de les bandes degudes a l'anió perclorat i a l'amoniac, les bandes que es troben descrites a la bibliografia (7) per l'anió hidrogenfosfit coordinat a 2420, 945, 540 i 445 cm^{-1} .

L'espectre visible del complex varia amb el pH, tal com cal esperar per l'existència de l'equilibri:



Selecció de valors apropiats de pH tenint en compte el valor del pK d'aquest equilibri (pK = 3.1), podem desplaçar-lo completament a la dreta o a l'esquerra i així tenir l'espectre d'una o altra espècie pura (Taula I) (Figura 4,5). Es pot comprovar que els màxims d'absorció són comparables als dels espectres del parell $|\text{CoH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5|^{2+}/|\text{CoHPC}_4(\text{NH}_3)_5|^+$ (5) tal com s'ha observat pels complexos anàlegs $|\text{CrH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5|^{2+}$ i $|\text{CrH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5|^{2+}$ (4,7).

Mesurant l'absorbància real a temps infinit de mesclades de $\text{H}_3\text{PC}_3/\text{H}_2\text{PC}_3^-$ i $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+}$ en proporcions diferents es va poder determinar la constant d'equilibri de formació del fosfitocomplex a partir de l'aquacomplex:



La força iònica es va ajustar a 1.0 amb LiClO_4 . Els valors obtinguts a 60, 70 i 80°C per a aquesta constant de formació van ésser respectivament de 2.2 ± 0.6 , 2.7 ± 0.3 i $3.5 \pm 0.7 \text{ M}^{-1}$.

D'altra banda existeix l'equilibri àcid-base (r.1) que es pot manifestar, per exemple, per la variació de l'espectre visible amb el pH (veure abans).

Es va procedir a determinar el valor del pK de l'equilibri anterior a 25°C i força iònica unitat. Aquesta determinació es va realitzar per valoració potenciomètrica (Figura 6) d'una dissolució 1.00×10^{-2} M del complex amb NaOH 0.1 M. Per mantenir $I = 1.0$, es va utilitzar LiNO_3 en lloc de LiClO_4 , perquè aquest últim donava lectures errònies del pH degut a la precipitació del KClO_4 procedent del KCl de l'electrode de calomelans (8). Utilitzant el mètode descrit a la bibliografia (9), s'obté un valor de la constant d'acidesa per a aquest procés de $(8.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ M ($\text{pK} = 3.10$). Aquest valor és notablement més elevat que el corresponent a l'ió H_2PC_3^- lliure que té una constant d'acidesa de 1.8×10^{-7} . La coordinació d'un oxoanió protonat exalta l'acidesa d'aquest protó tal com ja s'ha observat per sistemes anàlegs (7).

3. PENTAAMMINAFCSFATCCROM(III)

3.1 Síntesi.

Aquest producte s'obtenia pel mateix mètode que l'utilitzat per a obtenir l'anàleg de Co(III) (4). Igualment que pel cas del Co(III), el mètode resultava molt pesat de manipulació. En aquest treball s'ha aconseguit preparar aquest compost d'una forma més còmoda, utilitzant essencialment el mateix nou mètode emprat per l'obtenció del $|\text{CoPC}_4(\text{NH}_3)_5|$ (veure abans).

La preparació es va començar tal com es descriu a la bibliografia (4), però la mescla de $|\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PC}_4$ va ésser sotmesa a precipitació amb una mescla de metanol i èter. D'aquesta manera apareix un precipitat rosat que, en centrifugar-se, passa a un oli vermell. La dissolució d'aquest oli en aigua, i la seva posterior elució per una resina aniònica feble, com en el cas del compost anàleg de cobalt, dona una dissolució de color vermell clar que conté l'espècie $|\text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5|$. D'aquesta dissolució es precipita el complex $|\text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5|.1.5\text{H}_2\text{O}$ mitjançant l'addició d'amoniac concentrat i a continuació etanol.

3.2 Caracterització i propietats.

Els resultats de les determiacions analítiques de Cr (20.5%) i PC_4^{3-} (37.0%) estan d'acord amb els valors calculats per la fórmula $|\text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5|.1.5\text{H}_2\text{O}$: Cr, 20.07%; PC_4^{3-} , 36.68%.

El producte és un sòlid polsós de color rosa-violeta, estable sempre que es protegeixi de la llum. La solubilitat del compost augmenta ràpidament en disminuir el pH de la dissolució degut a la formació d'espècies protonades del complex, és a dir, hidrogenfosfat i dihidrogenfosfat. En dissoldre'l en aigua dóna una dissolució clarament bàsica degut a la protonació (hidròlisi) del lligand PC_4^{3-} per l'aigua. El fet de que l'anió PC_4^{3-} està dins l'esfera de coordinació del crom es va comprovar també mitjançant la no precipitació de fosfat de bari en afegir dissolució de clorur de bari a una dissolució recent del complex amortida amb $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

L'espectre I.R. d'aquest complex (Figura 7) mostra les bandes corresponents a un ió PC_4^{3-} que actua com a lligand monodentat (C_{3v}) a 1040, 970, 945, 600, 565 i 535 cm^{-1} tal com s'indica a la bibliografia (4).

Igualment que pels compostos descrits abans, l'espectre visible d'aquest complex varia amb el pH degut als diferents graus de protonació del lligand fosfat (1,4). En HClC_4 0.1M, on tenim l'espècie diprotonada, l'espectre mesurat dóna màxims a 503 nm ($\epsilon = 47.8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i a 371 nm ($\epsilon = 28.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Figura 8). En medi NaCH 0.1M, on existeix l'espècie neutra, els màxims es desplacen un poc (517, 397 nm) (Figura 9). Els espectres tant en medi àcid com alcalí, coincideixen bé amb els donats a la bibliografia pel mateix complex (4).

4. PENTAAMMINAFOSFATOCRODI(III)

4.1 Síntesi.

A la bibliografia es trova descrita la síntesi d'aquest producte (3) encara que s'obté impurificat amb carbonat amònic i el rendiment resulta molt baix. D'altra banda tampoc es donen els espectres I.R. i electrònics. En el decurs d'aquest treball s'ha aconseguit preparar el complex $[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5]$ en forma pura i amb un rendiment notablement superior; a més, es descriuen els seus espectres I.R. i ultraviolat.

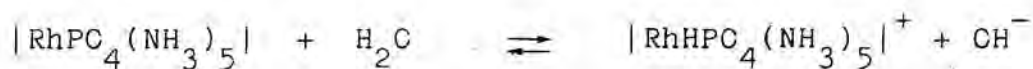
El fosfatocomplex es va preparar utilitzant la nova variant preparativa emprada pels seus anàlegs de Cr(III) i Co(III). Es parteix de $[\text{RhCC}_3(\text{NH}_3)_5]\text{ClO}_4$ que es mescla amb H_3PC_4 concentrat en un bany d'aigua quasi a ebullició fins que tot el CO_2 hagi estat totalment eliminat. L'addició de metanol precipita un sòlid resinós (màxims de l'espectre visible-U.V. a 327 i 267 nm) que probablement és una sal del catió dihidrogenfosfatopentaamminarodi(III). Aquest sòlid, un cop dissolt en la mínima quantitat d'aigua, es passa per una resina de bescanvi aniònic feble en forma de CH^- amb la qual cosa els anions presents, ClO_4^- i H_2PC_4^- , queden retinguts passant únicament el catió complex en forma d'hidròxid (com ja hem dit no s'utilitza una resina aniònica forta perquè això faria que s'aquatitzés el complex). A l'elut s'afegeix amoníac concentrat i etanol per precipitar el $[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4.2 Caracterització i propietats.

Els resultats de les determinacions analítiques de NH_3 (25.1%) i PC_4^{3-} (28.1%) estan d'acord amb els valors calculats per la fórmula $[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$, 25.22%; PC_4^{3-} , 28.19%.

El compost es un sòlid de color groc molt clar i estable en condicions normals. Es dissol poc en aigua donant un pH bàsic, però la seva solubilitat es veu ràpidament incrementada per l'addició d'àcid, degut a la formació d'espècies complexes d'hidrògen- i dihidrògenfosfat. La presència del grup fosfat dins de l'esfera de coordinació del rodi queda demostrada pel fet que una dissolució aquosa amortida amb $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ no dóna cap precipitat en ésser tractada amb dissolució de BaCl_2 .

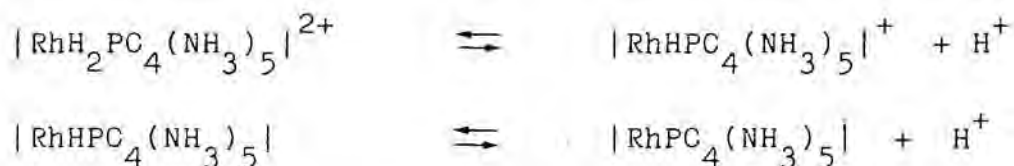
La conductivitat molar d'una dissolució $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ del complex en aigua a temperatura ambient és de $23 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, valor que encara que és una mica alt correspon clarament a un no electròlit. Aquest valor lleugerament elevat s'explica per l'hidròlisi parcial del complex :



Realitzat l'espectre I.R. d'aquest compost (Figura 10), que no estava descrit a la bibliografia, es troben les bandes típiques del lligand fosfat monodentat (C_{3v}) (4,6) a 1020 , 975 , 940 , 600 , 565 i 545 cm^{-1} .

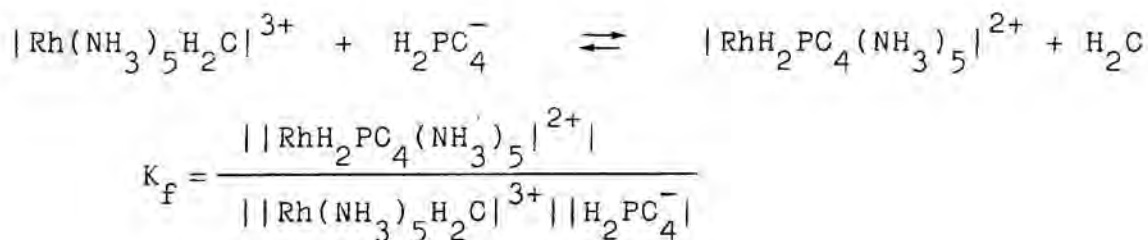
L'espectre electrònic del complex, no descrit a la bibliografia, ha de variar amb el pH (igualment que els dels seus com-

postos anàlegs de Cr(III) i Co(III)) degut també als diferents estats de protonació del lligand que es poden produir:



Els valors dels pK per a aquests equilibris són descrits a la bibliografia (3) i valen 3.6 i 8.8 (25°C) respectivament. D'acord amb aquest valors, per tenir l'espectre de l'espècie neutre haurem de dissoldre el complex en una dissolució 0.05M de NaOH, mentre que per tenir el de l'espècie diprotonada l'haurem de dissoldre en una dissolució 0.1M en HClO_4 (Figura 11). Els espectres corresponents a aquestes dues espècies són indicats a la Taula II.

A partir de les mesures experimentals de l'absorbància a temps infinit de mescles de $\text{H}_3\text{PC}_4/\text{H}_2\text{PC}_4^-$ i $|\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+}$ en proporció variable, es va determinar la constant d'equilibri de formació del complex:



Els valors obtinguts a 70, 80 i 90°C, i a força iònica unitat van ésser 3.6 ± 1.7 , 8.2 ± 2.4 i $11.3 \pm 1.2 \text{ M}^{-1}$.

5. PERCLORAT DE PENTAAMMINAHIDRÒGENFOSFITORODI(III)

5.1 Intents fallits de síntesi.

Per la síntesi d'aquest compost es va intentar repetir el mètode seguit per preparar el seu anàleg de Co(III). Així es va realitzar una mescla de $[\text{RhCCl}_3(\text{NH}_3)_5]\text{ClO}_4$ i H_3PCl_3 sòlid i es va fondre; per comprovar l'avenç de la reacció es van anar prenent mostres de les quals es van fer els espectres electrònics. Es va observar que la reacció anava avançant fins a un cert punt on s'estabilitzava. Es va deixar escalfar més estona, però a partir d'aquest punt s'obtingué invariablement un precipitat blanc insoluble en aigua que no corresponia al producte esperat, tal com es comprovà pels seus espectres I.R. i electrònic.

Pensant que el producte podria resultar massa làbil, es va intentar la síntesi segons el mètode descrit per en Sargenson i col·laboradors (10) per obtenir compostos pentaamminats làbils en dissolució aquosa. Així es va preparar una mescla de $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ i H_3PCl_3 , es va fondre, i a través d'ella es va fer passar un corrent de nitrògen per desplaçar el clorur d'hidrògen que s'hagués format. L'eliminació del HCl es va seguir mitjançant bombolleig en una dissolució contenint un indicador àcid-base. Abans de que es deixi d'apreciar un aturament en la sortida de HCl, apareix un precipitat blanc i insoluble en aigua, l'espectre infraroig i electrònic del qual no es correspon amb el del compost esperat. Donats aquests intents

fallits es va pensar en buscar altres formes d'abordar la síntesi d'aquest producte.

Últimament s'ha desenvolupat un mètode per preparar complexos amminats de Rh(III) i Co(III) difícils de preparar pels mètodes clàssics coneguts, consistent en no partir de l'aquacomplex, sinó d'un producte intermedi MLA_5 en el que L sigui un lligand molt làbil. D'aquesta manera si volem preparar el complex MLA_5 només haurem de preparar el MLA_5 i fer-lo reaccionar amb el L' en un dissolvent adequat. Pel cas de $M = Co$, com a L s'ha fet servir l'anió de l'àcid trifluorometasulfònic ($CF_3SC_3^-$) (11). Nosaltres vam decidir seguir aquest mètode, però utilitzant com a producte intermedi un complex amb un altre anió sulfonat, el tosilat, TS^- (anió de l'àcid p-toluensulfònic o àcid tosílic, HTS , $p-CH_3C_6H_4SC_3H$).

Seguint el mètode sintètic que a continuació comentarem es va aconseguir preparar el producte intermedi $[RhTS(NH_3)_5](TS)_2$. Aquest intermedi després es va fer reaccionar amb el H_3PC_3 i d'aquesta manera es va poder preparar el complex desitjat, $[RhH_2PC_3(NH_3)_5]^{2+}$.

5.2 p-toluensulfonat de pentaammina(p-toluensulfonatorodi)(III).

5.2.1 Síntesi.

Aquest compost es va obtenir escalfant fins a fusió una barreja d'àcid tosílic i clorur de pentaamminaclororodi(III), mantenint la calefacció durant varies hores al temps que es feia passar un corrent de nitrògen per afavorir l'eliminació del HCl format. El producte s'ha de rentar molt a fons amb èter,

del contrari només s'aconsegueix obtenir un sòlid resinós.

5.2.2 Caracterització i propietats.

Els resultats de les determinacions analítiques de C (32.4%), N (9.03%) que donen una relació C:N de 4.19:1 són d'acord amb la relació 4.20:1 calculada per la fórmula $[\text{RhTS}(\text{NH}_3)_5](\text{TS})_2$.

El compost és un sòlid grogós que pot aparèixer beix degut a impurificacions procedents de l'àcid para-toluensulfònic. Té molta facilitat per formar resines a l'aire i es descomposa bastant ràpidament. Un període d'una setmana fa que l'espectre I.R. del complex resulti totalment modificat, mentre que l'espectre electrònic ens dona un màxim a 317 nm que es correspon amb l'aquacomplex. És un compost bastant insoluble en aigua i quan es dissol s'aquatitza ràpidament.

L'espectre infraroig del complex dona, a més de les bandes degudes a l'amoníac i l'anió tosilat, una banda molt intensa (a 1015 cm^{-1}) que és molt poc intensa a l'anió lliure (Figura 12) (12) evidència de que hi ha un canvi en la natura (al menys d'una part) de l'anió tosilat.

L'espectre electrònic del complex en dissolució aquosa s'ha de realitzar en una dissolució de HTS per tal d'evitar la seva aquatització. Només s'observa el primer màxim (326 nm) (Figura 13) car el segon queda emmascarat per l'absorció de l'anió del HTS (Figura 14). De tota manera, la posició del primer màxim està dins del marge de valors en el que apareixen els complexos acidopentaamminarodí(III).

5.3 Síntesi definitiva.

L'hidrogenfosfitocomplex es va finalment obtenir escalfant fins a fusió una barreja d'àcid fosforós sòlid i de $[\text{RhTS}(\text{NH}_3)_5](\text{TS})_2$ recentment preparat i mantenint la calefacció aproximadament durant mig dia. El producte es precipita per l'addició d'àcid perclòric concentrat i d'etanol, ambdós gelats per evitar la hidròlisi del complex.

El producte es troba lleugerament impurificat amb HTS tal com prova la seva anàlisi de C (aproximadament 1%). Això resulta menyspreable, però a l'hora de fer l'espectre ultraviolat no es pot apreciar el màxim corresponent al voltant de 267 nm ja que ens queda emmascarat per l'absorció per part de l'àcid, que presenta un valor del coeficient d'extinció aproximadament 500 vegades més gran.

5.4 Caracterització i propietats.

Els resultats de les determinacions analítiques de P(III) (6.23%) i de N (13.7%) són plenament d'acord amb els valors calculats segons la fórmula $[\text{RhH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: P(III), 6.16%; N, 13.91%.

El compost és un sòlid grogós que, ja en estat sòlid, es descomposa ràpidament captant aigua i donant l'aquacomplex. Es dissol fàcilment en aigua donant una dissolució àcida però s'aquatitza ràpidament fent, per tant, impossible la determinació del seu pK amb les tècniques habituals. Tampoc es pot de-

terminar l'espectre en medi bàsic (aquatització encara més ràpida) ni es poden realitzar les típiques reaccions de precipitació.

L'espectre I.R. d'aquest compost (Figura 15) mostra, a més de les bandes degudes a l'amoniac i a l'anió perclorat, les bandes del grup H_2PC_3^- coordinat a 2420, 947, 540 i 445 cm^{-1} d'acord amb les descrites a la bibliografia pel compost anàl·les de Cr(III) (7).

Es va determinar l'espectre electrònic del compost en HClO_4 0.1M mesurant-lo immediatament després de preparar la dissolució (Figura 16). Tal com ja s'ha comentat no s'aprecia el segon màxim, que hauria de sortir cap a 267 nm degut a la impuresa de HTS (Figura 14). En intentar realitzar l'espectre en $|\text{CH}^-|$ 0.1M s'obté un desplaçament a longituds d'ona més elevades, menor que l'esperat suposant una conversió total en fosfitocomplex; això permet suposar, donada l'inestabilitat del compost, que en aquest medi es produeix ràpidament una aquatització d'equilibri per donar $|\text{RhCH}(\text{NH}_3)_5|^{2+}$.

6. COMENTARI GENERAL DE LES NCVES VARIANTS PREPARATIVES UTILITZADES

6.1 Preparació de $|\text{MPC}_4(\text{NH}_3)_5|$ (M = Cr, Co, Rh)

El mètode donat a la bibliografia (3,4,5) per preparar aquests compostos consisteix en escalfar una dissolució aquosa de l'aquacomplex amb H_3PC_4 i/o H_2PC_4^- :



La constant d'equilibri d'aquest procés disminueix en el sentit Cr > Co > Rh (pel cas del Cr es pot considerar aquest equilibri totalment desplaçat cap a la dreta); s'observa que aquesta mateixa seqüència de constants d'equilibri de formació és vàlida pels sistemes $|\text{MH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5|^{2+}$.

La dissolució resultant es passa per una resina d'intercanvi catiònic tipus àcid fort en forma H^+ amb la qual cosa el catió $|\text{MH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5|^{2+}$ queda retingut juntament amb el $|\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{Cl}|^{3+}$ i a través d'ella passen ClO_4^- , H_2PC_4^- i H_3PC_4 . Seguidament s'elueix amb NaOH 0.05M. Aquest eluent desprotona el fosfato-complex donant l'espècie neutra que ja no queda retinguda per la resina (càrrega zero); d'altra banda converteix l'aquacomplex en hidroxocomplex que, en tenir encara dues càrregues positives, continua essent retingut per la columna:



Així, en eluir amb NaOH 0.05M obtenim una dissolució del complex buscat. Finalment aquest es precipita afegint-hi NH₃ concentrat i un excés d'etanol.

El mètode presenta el defecte de que el procés d'elució es llarg (a escala preparativa); a més, la dissolució eluïda final és bastant diluïda i per tant el rendiment en producte sòlid és baix.

Amb la nova variant sintètica aquests productes s'han preparat de la següent forma: pel cas del crom es comença escalfant una dissolució de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ amb H₃PC₄ concentrat. Pel cas del cobalt i del rodi la constant d'equilibri en dissolució aquosa no és suficientment favorable com per a aconseguir una conversió apropiada partint del $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Així en aquests casos es procura treballar en un medi el més anhidre possible i es parteix del carbonatocomplex corresponent $[\text{MCO}_3(\text{NH}_3)_5]^+$ sòlid (*) que s'escalfa en presència de H₃PC₄ concentrat (la poca quantitat d'aigua generada en el procés:

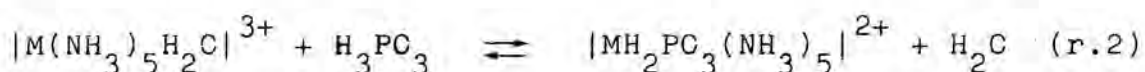


aparentment sembla no afectar la reacció). La mescla resultant es passa per una resina de bescanvi aniònic feble en forma de CH⁻. La resina aniònica s'utilitza en lloc de la catiònica per a retenir el que no ens interessa: H₂PC₄⁻ i l'anió del carbonatocomplex. La resina ha d'ésser feble car en el cas contrari captaria també l'anió H₂PC₄⁻ coordinat aquatitzant el complex. La dissolució no retinguda que eflueix de la columna conté l'espècie neutra buscada en una concentració relativament alta.

(*) Pel cas del Cr aquest compost no ha estat mai preparat.

6.2 Preparació de $|\text{MH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5|(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$)

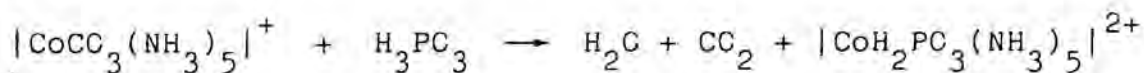
A la bibliografia existeix descrita la síntesi del compost de crom i de cobalt (3,7) (el compost corresponent de Rh no s'ha-
via aconseguit preparar). Els mètodes preparatius per els dos
compostos difereixen notablement degut a que l'equilibri:



està virtualment desplaçat cap a la dreta en el cas del crom,
però en el cas del cobalt es tracta clarament d'una reacció
d'equilibri (veurem també que en al cas del rodi l'equilibri
està encara més desplaçat cap a l'esquerra).

Així, el compost de crom es prepara fàcilment, però no el de
cobalt. En aquest cas la mescla reaccionant resultant de l'
escalfament de l'aquaespècie amb H_3PC_3 en dissolució aquosa,
conté, de fet, una mescla d'aqua i hidrogenfosfitespècie i
tal com es descriu a la bibliografia (3), cal una resina per
separar-les abans de precipitar el producte final.

En aquest treball s'ha aconseguit preparar el complex de co-
balt sense l'utilització de resines; treballant amb una mes-
cla de H_3PC_3 fòs i $|\text{CoCC}_3(\text{NH}_3)_5|\text{NC}_3$ i evitant la presència d'
aigua:



El compost de rodi (no descrit a la bibliografia) no s'ha po-
gut preparar per aquest mètode degut a les petites quantitats

d'aigua generades en la reacció del carbonatocomplex amb l'àcid, que resulten suficients per aquatitzar (al menys parcialment) a l'hidrogenfosfitocomplex (recordem, tal com ja hem dit abans, que l'equilibri r.2 és encara menys favorable en el cas del rodi que en el cas del cobalt).

Per preparar aquest compost s'ha hagut d'obtenir un nou compost intermedi molt làbil, $|\text{RhTS}(\text{NH}_3)_5|(\text{TS})_2$, el qual, en dissoldre'l en H_3PC_3 fòs, perd totalment l'anió TS^- que és desplaçat pel H_2PC_3^- :



III.-ESTUDI CINÈTIC

1. CINÈTIQUES D'ANIONITZACIÓ

1.1 Mecanismes d'anionització.

Una reacció d'anionització (13,14) és una reacció de substitució en que una molècula de dissolvent coordinat és substituïda per una altra espècie en dissolució. El tipus de reaccions d'anionització que estudiarem en aquesta memòria són com les següents:



on M = metall central

L = lligand inert a la reacció

S = dissolvent

Y = espècie anionitzant

i on la càrrega de totes les espècies presents pot variar.

Aquestes reaccions s'anomenen d'anionització com a contraposició al procés invers anomenat de solvòlisi, aquatització en el nostre cas, que és aquell mitjançant el qual un lligand es veu substituït per una molècula de dissolvent.

El primer que cal definir per a aquests mecanismes és la dinàmica de qualsevol reacció en dissolució. Quan posem les espècies en la dissolució el primer que té lloc és una solvatació de les mateixes. Això implica l'ordenació al voltant de la nostra espècie d'una sèrie de molècules de dissolvent que es troben més o menys efectivament unides.

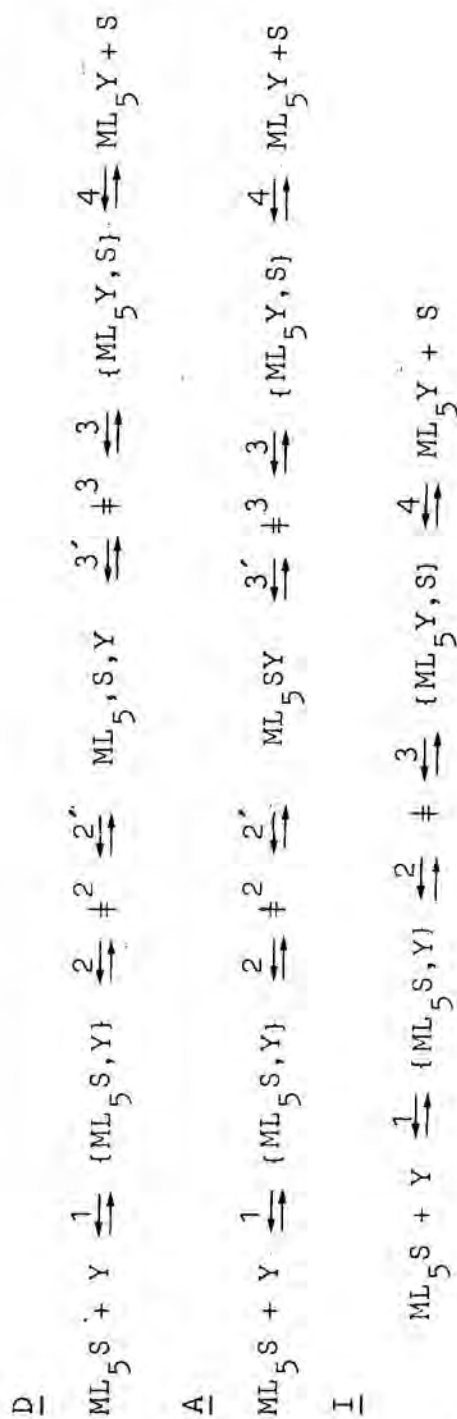
A continuació té lloc l'anomenat procés de difusió que és aquell mitjançant el qual dues espècies solvatades es van acostant dins el sí de la dissolució al temps que van variant la seva esfera de solvatació. Quan coincideixen en un punt de la dissolució passa a formar-se l'anomenat complex-encontre, parell iònic o complex d'esfera externa $\{ML_5S, Y\}$. Les dues espècies queden, durant aquest encontre, tancades dins l'anomenada gàbia de dissolvent i experimenten moltes col·lisions abans de que aquesta gàbia es destrueixi i les espècies continuïn viatjant fins el següent encontre.

A nivell macroscòpic la concentració d'aquest complex d'esfera externa es manté dinamicament constant (si no hi ha cap reacció química) i ve regida per una constant d'equilibri:

$$K = \frac{| \{ML_5S, Y\} |}{| |ML_5S| | |Y| } \quad (e.1)$$

El que té lloc a continuació és la reacció propiament dita que passarà per un intermediari (Figura 17) o per un simple estat de transició (Figura 18), la diferència entre els quals és merament una qüestió de temps. Un intermediari es defineix com aquella espècie amb un temps de vida suficientment llarga com perquè subsisteixi durant varis encontres o complexos d'esfera externa. L'altra possibilitat és que la reacció tingui lloc en el mateix complex d'esfera externa que ha donat existència a l'encontre, és a dir, la vida de l'estat excitat és tant curta que no permet el canvi de la segona esfera de coordinació (o esfera externa) (Figura 18); la reacció es fa al mateix encontre. Per a aquest tipus de procés hi ha una gran varietat d'

esquemes cinètics proposats (13-15,16,17). Tots ells, però, es limiten a considerar alguns passos lents, i per tant determinants de la velocitat de reacció, dins el següent esquema general:



Els passos 1 i 4 son els processos que corresponen a la difusió de les espècies que reaccionen dins la massa de la dissolució per arribar a la formació de l'encontre, i a la difusió posterior del productes cap a la massa de la dissolució respectivament. En general per les reaccions que s'estudien, aquests processos de difusió son molt ràpids i no determinen la velocitat de reacció (el control de la velocitat de la reacció no és per difusió), i l'únic que és mesurable és la constant dels seus respectius equilibris (e.1), sempre que aquesta sigui suficientment gran com per que hi hagi part del complex no reaccionat com a encontre. És clar que el procés 4 no té cap importància pel procés d'anionització, mentre que en cas de la solvòlisi el que no té cap importancia és el 1 ja que el que mesurem generalment és la desaparició dels reactius i no l'aparició de l'espècie producte de la reacció.

Així doncs, generalment els processos d'anionització en dissolució aquosa no solen venir controlats per difusió, sinó pel pas 2 que és el que implica la formació o trencament d'enllaços, mentre que el pas 3 ja és un procés ràpid, doncs implica l'alleugerament de la tensió creada per l'existència d'espècies més inestables, bé siguin intermediaris reals de reacció (D, A (Figura 17)), o bé simplement estats excitats (I (Figura 18)). Evidentment pel cas de la solvòlisi el raonament és totalment a l'inrevés.

Vist això, al mecanisme D se l'anomena dissociatiu, ja que el pas determinant de la reacció total, 2, representa el trencament o dissociació de l'enllaç M-S per a formar una espècie

intermediària pentacoordinada que té una vida superior a la d'un encontre. Al mecanisme A se l'anomena associatiu, ja que el pas determinant, 2, es relacionat amb l'associació de l'espècie ML_5S amb l'anionitzant per donar lloc a la formació de l'espècie intermediària ML_5SY , heptacoordinada, amb un temps de vida superior a l'encontre que l'ha creat.

Finalment, l'esquema mecanístic I implica un trencament d'un enllaç i formació d'un altre, més o menys sincrònicament tal com s'aprecia a la Figura 17 on no hi ha cap espècie intermediària, sinó només un únic estat excitat (\ddagger) amb una vida que té una durada com a màxim igual a la de l'encontre que l'ha creat. Aquest mecanisme l'anomenarem d'intercanvi.

És evident que, vistos aquests esquemes mecanístics, sempre que siguem incapaços de detectar l'intermediari de reacció penta- o heptacoordinat, ens veurem obligats a assignar forçosament un mecanisme I a la reacció sotmesa a estudi. Això fa que, mancant altres evidències, gairebé tots els mecanismes de reacció en dissolució siguin del tipus d'intercanvi, encara que s'han exceptat mecanismes del tipus D i A per exemple per $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$ (18) i $[PtXL_3]$ (19) respectivament.

1.2 Paràmetres cinètics.

Pels processos del tipus A i D caldrà distingir les següents característiques:

- D - La velocitat de desaparició del reactiu no depèn per res de l'espècie entrant, ja que el que determina la velocitat de reacció és el trencament de l'en-

llaç M-S que sempre és el mateix. Això fa que totes les constants de velocitat per l'anionització siguin pràcticament iguals. L'única constant que podrà ésser diferent serà la de bescanvi d'aigua, k_{ex} , que podrà ésser més gran degut simplement a factors estadístics (sempre hi ha més dissolvent que anionitzant). Així doncs s'haurà de complir que $k_Y = k_{Y'}$, al mateix temps que k_Y sigui aproximadament igual al valor de k_{ex} .

Quant als factors estèrics cal tenir en compte que quan augmenti la grandària dels lligands L la velocitat augmentarà, doncs s'afavorirà la pèrdua de la molècula de S.

La velocitat màxima d'aparició del producte respecte a la concentració d'anionitzant és independent de l'espècie entrant, ja que ve dirigida per l'activació del pas 2. Per tant, pel trencament dels enllaços vells i no per la formació dels nous.

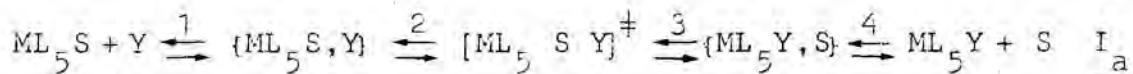
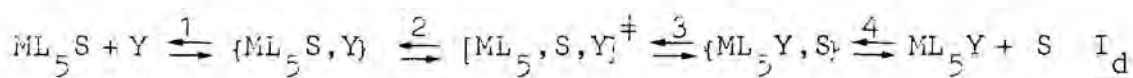
A

- La velocitat de desaparició del reactiu depèn d'una manera molt notable de l'espècie que està anionitzant, ja que en aquest cas el que determina la velocitat de la reacció és la formació del nou enllaç M-Y que en tots els casos serà diferent. Això farà que les constants de velocitat presentin un ventall de valors molt ampli i que, contràriament al que passa al mecanisme D, el valor de la constant de bescanvi del dissolvent sigui solament un

més, 1 per tant pugui ésser més gran o més petita que k_Y . També, en aquests casos, la grandaria del lligand Y juga un paper important; per uns mateixos L quant més petit sigui el lligand Y més ràpida anirà la reacció i per un mateix Y quant més petits siguin els lligands L la reacció serà més ràpida.

La velocitat d'aparició del producte és totalment dependent de l'espècie anionitzant, ja que el pas lent determinant de la velocitat de la reacció, 2, implica la formació de l'enllaç M-Y i per tant pot distingir entre diferents Y que estiguin implicats amb la reacció.

Habitualment es troba que aquestes característiques mecanístiques dels mecanismes D i A ens apareixen sense que ens sigui possible la detecció de cap intermediari. Això ens fa pensar que el procés mecanístic assenyalat per I es pot dividir en:



segons si a l'estat activat és més important el trencament de l'enllaç vell o la formació del nou, respectivament.

Els mecanismes D i I_d els anomenarem d'activació dissociativa mentre que els A i I_a conjuntament els anomenarem com d'activació associativa:

MECANISMES D'ACTIVACIÓ DISSOCIATIVA

D Mecanisme dissociatiu

I_d Mecanisme d'intercanvi dissociatiu

MECANISMES D'ACTIVACIÓ ASSOCIATIVA

A Mecanisme associatiu

I_a Mecanisme d'intercanvi associatiu

L'esquema de la Figura 19 mostra perfectament la idea de que els mecanismes extrems són els D i A, i que entre ells hi ha una ampla gamma de mecanismes d'intercanvi que estan més o menys desplaçats a dreta o esquerra segons sigui més important la formació del nou enllaç o el trencament del vell.

Com ja hem dit abans l'única possibilitat de distingir perfectament un mecanisme D o A és la detecció d'una espècie intermediària, però ho hem plantejat des d'un punt de vista físic o químic de detecció. Ara que ja hem trobat tota la varietat de mecanismes de reacció, podem plantejar-nos la possibilitat de la detecció mitjançant proves cinètiques, és a dir, utilitzant les lleis de velocitat deduïdes a partir del mecanisme. Si deduïm les equacions cinètiques corresponents als quatre tipus de mecanismes establerts, trobarem que No Hi Ha Cap Possibilitat de trobar proves cinètiques que ens refereixin a un sol mecanisme i que per tant el diferenciïn dels altres (16).

En resum, el coneixement cinètic (equació i paràmetres) d'una reacció no ens dona per si mateix les característiques de l'anomenat "mecanisme íntim" (Figura 19). Per poder-lo determinar mínimament ens cal fer les comparacions que s'han indicat a

les pàgines anteriors per l'anionització d'espècies amb el mateix esquelet inert (ML_5). Això fa que es necessiti un conjunt bastant important de valors de paràmetres cinètics abans de poder emetre un judici fiable sobre el mecanisme íntim d'un determinat grup de reaccions. Aquest procés deductiu, però, elimina forçosament un fet poc probable i pràcticament descartable, que és la possibilitat de que aquestes reaccions d'anionització no presentin totes elles en conjunt el mateix mecanisme, sinó que aquest variï segons l'espècie anionitzant (20).

En cas de que això sigui cert, el conjunt de paràmetres cinètics determinats s'ha de treure del bloc total i examinar a part, intentant trobar espècies Y comparables que donin un mecanisme similar i, per tant, constitueixin un conjunt ampli de valors sobre els que es pugui realitzar de nou la comparació de les dades cinètiques (21). Així i tot, això només es dona amb lligands molt especials degut generalment a característiques estèriques o quelants.

1.3 Paràmetres d'activació.

Fins aquí hem estat considerant simplement els paràmetres cinètics, però a més sabem que $k = f(T, P)$, el que permetrà introduir els paràmetres d'activació ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger i ΔV^\ddagger .

Normalment es treballa amb els valors de ΔH^\ddagger i de ΔS^\ddagger ja que la determinació del ΔV^\ddagger en reaccions en dissolució exigeix un marge molt ampli de pressions que requereixen un instrumental molt especialitzat.

Experimentalment s'aprecia que els valors de ΔH^\ddagger per la constant cinètica d'anionització obtinguts a partir de l'equació d'Eyring són sempre positius (ens cal energia), mentre que els valors per ΔS^\ddagger obtinguts a partir del mateix mètode van des de valors lleugerament positius pròxims a zero fins a valors clarament negatius.

Cal ara pensar en les característiques que presentaran els valors de ΔH^\ddagger i ΔS^\ddagger segons sigui el tipus d'activació A, I_a o D, I_d .

Si el mecanisme és D o I_d l'activació serà la del trencament d'un mateix enllaç M-S, per tant el valor de ΔG^\ddagger seria el mateix per una sèrie de lligands Y. D'altra banda, la contribució de ΔS^\ddagger a ΔG^\ddagger segons l'equació:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (\text{e.2})$$

és petita, ja que els valors de ΔS^\ddagger no són mai massa elevats, el que fa que els valors de ΔH^\ddagger per diferents Y i el mateix ML_5S per un mecanisme d'activació dissociativa siguin pràcticament iguals.

Quant al valor de ΔS^\ddagger per un mecanisme D o I_d seria en principi positiu clarament (augment del desordre), ara bé, la separació d'espècies implica una ordenació extra de les molècules de dissolvent al voltant de l'espècie separada (degut a l'existència de la segona esfera de coordinació), el que fa que ΔS^\ddagger sigui menys positiu. Així i tot és clar que l'interpretació és massa complexa com per assignar uns determinats valors als mecanismes d'activació dissociativa.

Si el mecanisme és A o I_c , és a dir, d'activació associativa, es forma un enllaç M-Y que serà diferent per cada un dels diferents Y entrants i per tant el valor que prengui ΔG^\ddagger serà també diferent per cada Y.

Igualment que abans els valors de ΔS^\ddagger són molt petits en front dels de ΔH^\ddagger i per tant la variació del valor de ΔG^\ddagger en funció de la naturalesa de Y es reflexarà, tal com mostra e.2, en una mateixa variació dels valors de ΔH^\ddagger .

Per ΔS^\ddagger , ja que l'espècie de transició o l'intermediari està més ordenat, es tindrà un valor negatiu, però no massa, ja que en unir espècies hi ha més molècules de dissolvent que queden lliures augmentant el desordre. En principi, doncs, i molt aproximadament, els valors de ΔS^\ddagger negatius implicarien un mecanisme A o I_a , mentre que uns valors de ΔS^\ddagger positius correspondrien a un mecanisme de tipus D o I_d .

Ara bé, com hem vist, aquesta interpretació és massa simplificada i no sempre correcta; de la mateixa manera la interpretació dels valors de ΔH^\ddagger tampoc és sempre correcta, ja que han d'existir forçosament molts altres factors que no s'han tingut en compte. Així doncs les úniques consideracions diferenciadores vàlides, per ara, són les derivades dels paràmetres cinètics, que poden resultar contradictòries amb les fetes a partir dels d'activació, com es pot veure perfectament a la Taula III. En aquesta Taula observem que mentre el marge de valors de k_1 és suficientment gran com per pensar en un mecanisme d'activació associatiu, tots els valors de ΔH^\ddagger són molt semblants i, a més, els valors de ΔS^\ddagger són pròxims a zero, el que

permetria afirmar que totes les espècies reaccionen segons el mateix mecanisme, encara que qualsevol és possible, ja que els valors de ΔH^\ddagger i de ΔS^\ddagger apunten a diferents direccions. D'aquesta manera doncs, l'única conclusió possible és que el mecanisme es d'activació associativa, i és merament deguda a l'estudi de les constants cinètiques de la reacció, ja que la comparació dels paràmetres d'activació resulta confusa, el que confirma el fet que abans hem especificat de l'incertesa en la seva interpretació.

Un altre paràmetre utilitzat en el diagnòstic del tipus de mecanisme d'activació d'una reacció és, com ja hem dit, el volum d'activació, ΔV^\ddagger , que indica el canvi de volum molar en anar des de l'estat fonamental a l'activat. Aquest valor es determina (22) a partir de la relació:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad (e.3)$$

És evident que si el mecanisme té una activació dissociativa el valor de ΔV^\ddagger seria, en principi, un valor positiu, doncs implica la sortida a la segona esfera de coordinació d'una espècie que era a la primera; de la mateixa manera el valor de ΔV^\ddagger seria negatiu per la contracció que implicaria la desaparició d'una espècie entrant des de la segona esfera de coordinació. Així i tot cal tenir en compte que continuament estem tractant amb espècies iòniques. Aquests ions causen sobre el dissolvent l'anomenat efecte d'electrostricció (23) que consisteix en que el dissolvent es contrau més al costat de l'ió que en la massa de dissolvent, aquest efecte, a més, depèn de la natura de l'ió. Per tant el valor de ΔV^\ddagger està compost de

dos termes: l'anomenat al principi (intrinsec) i aquest últim (d'electrostricció):

$$\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger} = \Delta V_{\text{int}}^{\ddagger} + \Delta V_{\text{elec}}^{\ddagger} \quad (\text{e.4})$$

Encara que el terme intrinsec és fàcil d'interpretar en funció del tipus de mecanisme (d'activació dissociativa o associativa), el terme d'electrostricció és molt poc conegut i per tant difícil d'avaluar. Això fa que el valor de ΔV^{\ddagger} sigui una eina poc útil per la diagnòsi dels mecanismes excepte en el cas de reaccions de bescanvi de dissolvent. En aquest cas el valor del ΔV^{\ddagger} d'electrostricció és pràcticament zero ja que no hi ha cap espècie nova i per tant es té que $\Delta V_{\text{int}}^{\ddagger} = \Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (24). Alguns valors de ΔV^{\ddagger} per reaccions de bescanvi d'aigua vénen indicats a la Taula IV junt amb el tipus de mecanisme assignat ($\Delta V^{\ddagger} < 0$ activació associativa; $\Delta V^{\ddagger} > 0$ activació dissociativa).

Referent als paràmetres d'activació hi ha un altre mètode diferenciador molt comú i utilitzat, encara que pel cas d'anionitzacions no es aplicable, és l'anomenat L.F.E.R. o relacions lineals d'energia lliure. Es basa en la existència d'una relació lineal de pendent unitat entre ΔG° i ΔG^{\ddagger} només per reaccions d'activació dissociativa.

A la Figura 2C s'aprecia que, ja que el mecanisme es dissociatiu, ha d'ésser $\Delta G^{\ddagger} = G_{M-S}^{\ddagger}$, doncs el pas lent correspon al trencament de l'enllaç M-Y. A més s'aprecia que:

$$\Delta G^{\ddagger} = G_{MY}^{\ddagger} = G_{MS}^{\ddagger} - \Delta G^{\circ} \quad (\text{e.5})$$

per tant per una sèrie amb diferents Y, però sempre el mateix S (com és el cas d'aquatitzacions o solvòlisis) s'ha de complir que:

$$\Delta G^\ddagger = \text{constant} - \Delta G^\circ \quad (\text{e.6})$$

És a dir, la representació de ΔG^\ddagger en front de ΔG° ha de donar una recta de pendent unitat en el cas de que el mecanisme sigui d'activació dissociativa. Poden, però, haver-hi excepcions (25), encara que no són habituals.

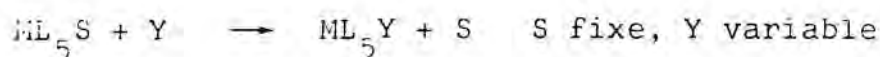
Quant a un mecanisme d'activació associativa aquestes relacions ja no s'han de complir, i per tant en primer lloc no tenim perquè apreciar una recta en representar ΔG^\ddagger en front de ΔG° i, en el cas de que s'observi una linealitat, aquesta mai tindria l'unitat de pendent (26).

En general, però, el que es fa és representar $\log K_{\text{eq}}$ en front de $-\log k_Y$ que resulta ésser equivalent per la reacció per la relació $\Delta G = -RT \ln K$. Si s'obté una recta de pendent unitat, indica un mecanisme d'activació dissociativa.

1.4 Resum.

Abreujant, nosaltres posem les següents eines pel reconeixement del mecanisme íntim d'una reacció:

- i) Marge de valors de les constants de velocitat per reaccions amb el mateix substracte i diferents anionitzants.

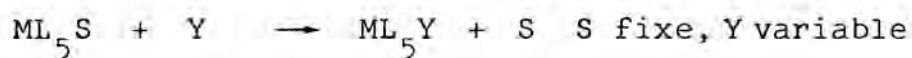


Si tots els valors són pròxims i més petits o iguals a la constant de bescanvi del dissolvent coordinat es tractarà d'un mecanisme d'activació dissociatiu, bé sigui D o I_d .

Si els valors cobreixen un marge ampli i vénen afectats per congestions estèriques de l'espècie Y, es tractarà d'un mecanisme d'activació associativa, bé sigui A o I_a .

Si trobem un valor de k més gran que k_{ex} indicarà també un mecanisme d'activació associativa (recordem, però, que si no trobem cap valor més gran que k_{ex} el mecanisme pot ésser tant d'activació associativa com dissociativa).

ii) Valors de ΔH^\ddagger obtinguts a partir de l'equació d'Eyring per reaccions del tipus anterior:



Si els valors de ΔH^\ddagger no varien en variar Y voldrà dir que l'activació no varia en fer variar la naturalesa de Y i que per tant es pot parlar d'una activació dissociativa, doncs es tracta del trencament de l'enllaç M-S.

Pel contrari si els valors de ΔH^\ddagger varien amb Y, l'activació exigirà una participació de l'anionitzant Y, sent per tant del tipus associatiu.

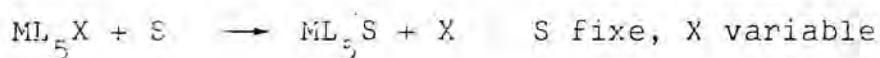
iii) Valors de ΔS^\ddagger per qualsevol tipus de reacció.

Si ΔS^\ddagger es negatiu voldrà dir que l'estat activat és més ordenat, sent per tant l'activació associativa.

Si el valor de ΔS^\ddagger es positiu voldrà dir que la transició es menys ordenada, hi ha més llibertat, que és relacionat amb un mecanisme d'activació dissociativa.

iv) Ja hem comentat que el valor de ΔV^\ddagger no és una eina massa bona per diagnosticar el mecanisme excepte en les reaccions de bescanvi de dissolvent. En aquests casos si el volum d'activació és positiu tindrem un mecanisme d'activació dissociativa, mentre que si el valor és negatiu el mecanisme serà d'activació associativa.

v) Relacions lineals d'energia lliure (LFER) per reaccions amb diferents substrats per donar el mateix producte:



Es representen els valors de ΔG^\ddagger per cada una de les reaccions en front del corresponent valor de ΔG° (o bé $-\log k$ en front de $\log K$). Si s'obté una recta de pendent unitat es tractarà d'un mecanisme d'activació dissociativa, mentre que si el pendent és diferent de 1, o bé simplement no s'obté cap linealitat, el mecanisme serà d'activació associativa.

vi) La diferenciació $D-I_d$ o $A-I_a$ es fa a base de demostrar l'existència de l'intermediari corresponent. Si es demostra la seva existència el mecanisme serà D o A i si no s'aconsegueix demostrar serà I_d o I_a . Aquesta detecció resulta, com ja és conegut, molt difícil i per tant a falta d'un millor coneixement, la majoria de mecanismes es consideren I_d o I_a .

De tota aquesta sèrie de punts establerts, pel nostre tipus de reacció només són utilitzables els i), ii), iii), iv), vi) ja que les LFER s'utilitzen solament per reaccions de solvòlisi.

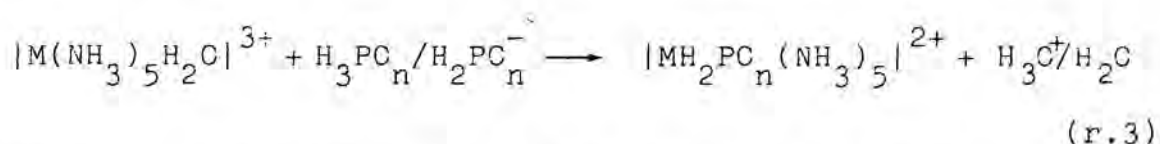
D'aquests el ii), iii) ja hem vist que presenten grans problemes de cara a que s'ha de tenir en compte els efectes del dissolvent i per tant l'interpretació és molt difícil i no sempre fiable. Això fa que es tingui una certa tendència a la seva no utilització.

El punt iv) referent a l'increment del volum d'activació, presenta problemes pràctics d'execució, a més dels problemes d'interpretació de resultats, no tant senzilla com sembla, a causa dels efectes d'electrostricció. Només s'acostuma a utilitzar per reaccions de bescanvi de dissolvent.

Així doncs, el punt més fiable de tots és el i) que és el que nosaltres utilitzarem preferentment, amb certes referències als altres.

2. RESULTATS

En aquest treball s'ha dut a terme l'estudi cinètic-mecanístic de les següents reaccions d'anionització:



on M = Cr i n = 2; M = Co i n = 3; M = Rh i n = 4

Dins el marge de condicions en les quals s'ha treballat, ens hem assegurat, mitjançant el coneixement de les diferents constants d'acidesa (Taula V), que el substracte hagi estat sempre l'aquaespècie i mai l'hidroxoespècie. De la mateixa manera, l'espècie anionitzant resulta sempre ésser una barreja, en diferents proporcions, de $H_2PC_n^-$ i H_3PC_n , i el producte sempre ha estat el $|MH_2PC_n(NH_3)_5|^{2+}$.

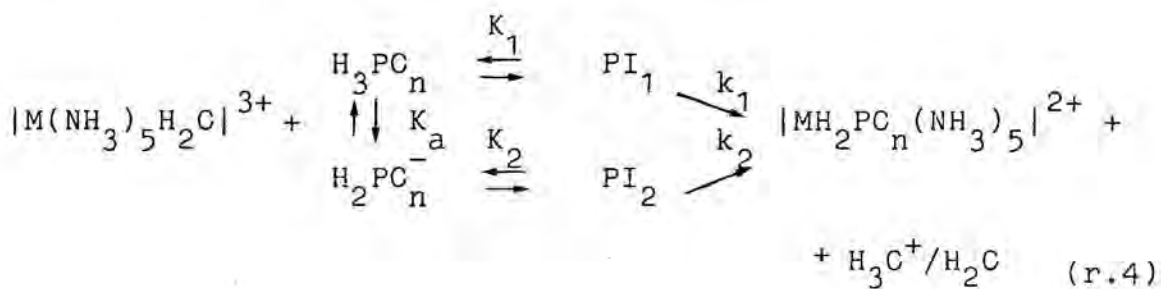
Per evitar variacions en les constants de velocitat en variar la força iònica del medi, s'ha afegit un electròlit de fons ($LiClO_4$) de forma que es mantingui sempre un valor de I igual a 1.0.

Tots els anions afegits externs a la reacció són inerts a la mateixa (ClO_4^-), així com tots els cations (Li^+) que, a més, presenten una mobilitat semblant als ions propis del dissolvent.

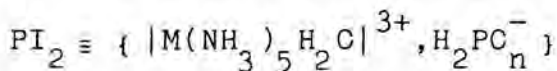
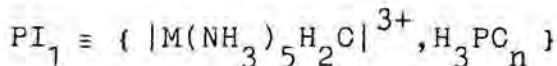
2.1 Esquema de reacció.

Per a la reacció anterior (r.3) proposem com a hipòtesi un esquema de reacció, anàleg al descrit a la bibliografia (1,2,20, 21,27-32), per sistemes semblants:

En el nostre cas l'esquema és el següent:



on PI_1 i PI_2 representen respectivament els parells iònics (o complexos d'esfera externa) següents:



La llei de velocitat corresponent a aquest esquema és:

$$v = \frac{-d|M(NH_3)_5H_2C|^{3+}}{dt} = k_1|PI_1| + k_2|PI_2|$$

sabent però que

$$K_1 = \frac{|PI_1|}{||M(NH_3)_5H_2C|^{3+}|_{11}|H_3PC_n|} \quad (e.7)$$

$$K_2 = \frac{|PI_2|}{||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{11}|H_2PC_n^-|} \quad (e.8)$$

(on el subíndex 11 indica la concentració de complex lliure, o sigui que no forma part dels PI),

ens queda finalment:

$$v = k_1 K_1 |H_3PC_n| ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{11} + k_2 K_2 |H_2PC_n^-| ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{11}$$

$$v = (k_1 K_1 |H_3PC_n| + k_2 K_2 |H_2PC_n^-|) ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{11} \quad (e.9)$$

també, però, tenim que:

$$||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{mes} = ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{11} + |PI_1| + |PI_2| \quad (e.10)$$

(on el subíndex mes indica el complex mesurable espectrofotomètricament).

I combinant-ho amb (e.7) i (e.8) trobem que:

$$||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{mes} = ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{eq} + K_1 ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{eq} |H_3PC_n| + K_2 ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{eq} |H_2PC_n^-|$$

$$||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{mes} = ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{eq} (1 + K_1 |H_3PC_n| + K_2 |H_2PC_n^-|)$$

$$||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{eq} = \frac{||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{mes}}{1 + K_1 |H_3PC_n| + K_2 |H_2PC_n^-|} \quad (e.11)$$

De (e.9) i (e.11) obtenim:

$$v = \frac{k_1 K_1 |H_3PC_n| + k_2 K_2 |H_2PC_n^-|}{1 + K_1 |H_3PC_n| + K_2 |H_2PC_n^-|} ||M(NH_3)_5H_2Cl^{3+}|_{mes} \quad (e.12)$$

Per altra banda les concentracions de H_3PC_n i $H_2PC_n^-$ estan relacionades per:

$$K_a = \frac{|H^+| |H_2PC_n^-|}{|H_3PC_n|}$$

i

$$|H_3PC_n| + |H_2PC_n^-| = |P|_T$$

per tant

$$|H_3PC_n| = |P|_T \frac{|H^+|}{|H^+| + K_a} \quad (e.13)$$

$$|H_2PC_n^-| = |P|_T \frac{K_a}{|H^+| + K_a} \quad (e.14)$$

Combinant a continuació la (e.13) i la (e.14) amb la (e.12) tindrem:

$$v = \frac{k_1 K_1 |P|_T \frac{|H^+|}{|H^+| + K_a} + k_2 K_2 |P|_T \frac{K_a}{|H^+| + K_a}}{1 + K_1 |P|_T \frac{|H^+|}{|H^+| + K_a} + K_2 |P|_T \frac{K_a}{|H^+| + K_a}} |M(NH_3)_5 H_2C|^{3+}_{mes}$$

$$v = \frac{(k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a) |P|_T}{|H^+| + K_a + (K_1 |H^+| + K_2 K_a) |P|_T} |M(NH_3)_5 H_2C|^{3+}_{mes} \quad (e.15)$$

o

$$v = \frac{A |P|_T}{|H^+| + K_a + B |P|_T} |M(NH_3)_5 H_2C|^{3+}_{mes} \quad (e.16)$$

on

$$A = k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a \quad (e.17)$$

$$B = K_1 |H^+| + K_2 K_a \quad (e.18)$$

Si treballem en condicions tals que ni la concentració de fòsfor total ni la de protons variïn amb el temps, podem posar la (e.15) o (e.16) com

$$v = k_{obs} |M(NH_3)_5 H_2 C|^{3+}|_{mes} \quad (e.19)$$

on

$$k_{obs} = \frac{A |P|_T}{|H^+| + K_a + B |P|_T} \quad (e.20)$$

La (e.15) és la llei de velocitat corresponent a l'esquema proposat (r.4). Es tracta ara de comprovar que les dades cinètiques obtingudes s'ajusten a (e.15) i obtenir les constants cinètiques corresponents. Això es fa determinant en primer lloc el valor de k_{obs} (espectrofotomètricament) a diferents condicions de $|H^+|$, $|P|_T$ i temperatura.

Seguidament representam k_{obs} en front de $|P|_T$ per cada acidesa (e.20), i s'haurà d'observar una corba del tipus de la Figura 21.

L'invers de (e.20) és:

$$1/k_{obs} = \frac{|H^+| + K_a}{A} \cdot 1/|P|_T + B/A \quad (e.21)$$

Així, en representar $1/k_{obs}$ envers $1/|P|_T$ per cada valor de $|H^+|$, s'obtindrà una recta. Del pendent, $tg\alpha$, i ordenada a

a l'origen, C.C., d'aquestes rectes (Figura 22), s'extrauen els valors d'A i B. És a dir:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{|\text{H}^+| + K_a}{A} \quad ; \quad A = \frac{|\text{H}^+| + K_a}{\operatorname{tg} \alpha}$$

$$\text{C.C.} = B/A \quad ; \quad B = A(\text{C.C.})$$

Representant posteriorment A i B en front de $|\text{H}^+|$ (Figura 23, 24), segons (e.17) i (e.18), s'obtenen unes rectes on es té:

$$\operatorname{tg} \alpha = k_1 K_1$$

$$\text{C.C.}_A = k_2 K_2 K_a$$

i també que:

$$\operatorname{tg} \alpha = K_1$$

$$\text{C.C.}_B = K_2 K_a$$

A partir dels pendents i ordenada a l'origen d'aquestes rectes es poden obtenir els valors de les k_1 , K_1 , k_2 i K_2 .

Tal com a continuació es provarà i tal com és descrit a la bibliografia per compostos anàlegs, (1,2,2C,21,27-32), l'esquema general (r.4) no s'acostuma a complir de forma exactament igual a l'indicada, i a mesura que es van ajustant les dades obtingudes caldrà anar introduint modificacions.

2.2 Passos previs a l'assignació de l'esquema de reacció establert.

Per comprovar la validesa de l'esquema desenvolupat a l'apartat anterior, ens cal fer abans una sèrie de comprovacions prèvies.

2.2.1 Comprovació de que es tracta d'una sola reacció.

Es tracta de veure que la unió dels dos reactius donen lloc a un sol producte, és a dir, que no es presenten reaccions paral·leles. Aquesta comprovació es realitza espectrofotomètricament mitjançant els punts isosbèstics de la reacció tal com es troba descrit a la bibliografia (33).

Per aquest fi es van preparar dues dissolucions de concentracions exactament iguals, de reactiu i de producte, per cadascuna de les reaccions a estudiar. Es van fer els espectres electrònics de cada parella, sobreposats, per determinar així les longituds d'ona on el coeficient d'extinció d'ambdues espècies coincidí. Aquests espectres es troben indicats a les Figures 25,26,27 on es veu que per $M = Cr$ i $n = 2$, $\lambda = 472$ i 364 nm; per $M = Co$ i $n = 3$, $\lambda = 475$ i 344 nm; i per $M = Rh$ i $n = 4$, $\lambda = 315$ nm.

Determinats aquest punts isosbèstics teòrics es va procedir a obtenir una sèrie d'espectres sobreposats corresponents a diferents temps de reacció, per cadascun dels sistemes estudiats. Aquest espectres repetitius (Figura 28,29,30) mostren uns punts isosbèstics (experimentals) força coincidents amb els teòrics ($M = Cr$ i $n = 2$, $\lambda = 478$ i 367 nm; $M = Co$ i $n = 3$, $\lambda = 479$ i 345 nm; $M = Rh$ i $n = 4$, $\lambda = 314$ nm) i, a més, amb una excel·lent retenció en el temps.

2.2.2 Reversibilitat de les reaccions en les condicions establertes.

Donat que, tal com hem indicat, ens caldrà treballar a $I = 1.0$,

ens trobem amb l'impossibilitat d'utilitzar unes concentracions de lligand suficientment grans com per assegurar en tots el casos l'inexistència d'una reacció inversa. Així doncs, trobem que el grau d'avenç de la reacció arriba fins a un 100%, és a dir, fins compleció, en el cas del Cr i $n = 2$, i és només d'aproximadament 60% en el cas del Rh i $n = 4$, tal com ja s'ha descrit al capítol de síntesi i caracterització amb el càlcul de les constants d'equilibri de formació. Això no obstant, les constants de reacció k_{obs} , s'han pogut determinar igualment prenent solament mesures de $||M(NH_3)_5H_2O|^{3+}$ i temps en els primers moments de la reacció, on el valor de $||MH_2PO_n(NH_3)_5|^{2+}$, i per tant la reacció inversa, resulten menyspreables (29, 30).

Això es fa de la següent manera: en la expressió $-\ln(A_\infty - A)$ s'utilitza el valor de A_∞ que correspondria si la reacció hagués avançat en un 100% i es fa la representació de $-\ln(A_\infty - A)$ en front del temps. Aquesta representació en general no serà lineal. Seguidament es va reduint el nombre de parells de valors A, t del final de la reacció fins que s'aconsegueix la linealitat. El pendent d'aquesta recta és el valor de la k_{obs} de la reacció directa.

2.2.3 Estabilitat de les espècies que intervenen en la reacció. La major part de les espècies que intervenen en les reaccions estudiades presenten una estabilitat que depèn en gran manera del pH i de la temperatura.

Així doncs, les espècies $||Rh(NH_3)_5H_2O|^{3+}$ i $H_2PC_4^-/H_2PC_4^-$ són, de

fet, les més estables, tant en front de la temperatura (fins a 100°C) com el pH (0-14), encara que el marge utilitzat d'aquest últim serà més estret.

Pels casos on $M = Cr$ i Co , amb $n = 2$ i 3 respectivament, l'espècie $[M(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ en dissolució aquosa resulta estable fins a 60°C pel Cr i fins a 80°C pel Co durant el temps que dura la reacció; fet comprovat realitzant l'espectre d'una mostra de cadascun dels aquacomplexos en medi àcid sotmesa al mateix temps d'escalfament que la reacció. Quant a l'estabilitat en front del pH, la descomposició sorgeix a partir de les hidroxoespècies, les quals no es presenten en les reaccions que ens proposem estudiar donat el marge de valors de pH utilitzat.

Finalment es va comprovar l'estabilitat de les espècies H_3PC_3 , H_3PC_2 , $H_2PC_3^-$ i $H_2PC_2^-$ (les dues últimes en medi àcid) envers la temperatura, mitjançant l'escalfament d'una mostra a la temperatura més alta de treball durant el temps en que es segueix la reacció i una posterior anàlisi de P(I) o P(III), segons el cas, de la mateixa. A 60°C el contingut de P(I) no varia, igualment que el de P(III) a 80°C.

Quant a l'estabilitat de H_3PC_n i $H_2PC_n^-$, per $n = 2$ i 3 , respecte al pH tampoc se'ns presenta cap problema, ja que a les temperatures de treball aquesta descomposició és només apreciable en medi bàsic (34,35) és a dir, si el pH es més gran de 6, valors amb els que mai treballarem (veure secció "Marge adequat de pH").

Com a conclusió doncs, es troba que per Rh i P(V) es pot treballar fins a aproximadament 100°C com a màxim, per Co i P(III) fins a 80°C com a màxim i per Cr i P(I) fins a 60°C com a màxim.

2.3 Comprovació de l'esquema mecanístic proposat.

Un cop proposat l'esquema de reacció (r.4) i deduïda la seva llei de velocitat corresponent, es tracta ara de comprovar que les dades cinètiques, és a dir, els valors de k_{obs} , estan d'acord amb la llei de velocitat i per tant amb l'esquema proposat.

En el cas de que els valors de k_{obs} no es trobin ben ajustats amb l'expressió que nosaltres hem proposat, ens caldrà anar cercant variacions en el mecanisme i en la mateixa llei de velocitat fins que l'ajust sigui correcte.

A les Taules VI, VII, VIII s'indiquen els valors de k_{obs} obtinguts pels tres sistemes estudiats en funció de $|P|_T$, $|H^+|$ i temperatura.

El primer que ens cal és comprovar que les gràfiques de k_{obs} en front a la concentració de fòsfor total tenen o no la forma de corba suggerida per l'equació (e.20), és a dir, del tipus de la Figura 21 descrita anteriorment. Observem que, efectivament, pel sistema $M = Cr$ i $n = 2$ i pel sistema $M = Co$ i $n = 3$ aquestes representacions són corbes (veure per exemple les Figures 31, 32 i 33, 34 respectivament); mentre que pel sistema

M = Rh i n = 4 les representacions donen sempre rectes, com per exemple les representades a les Figures 35,36,37.

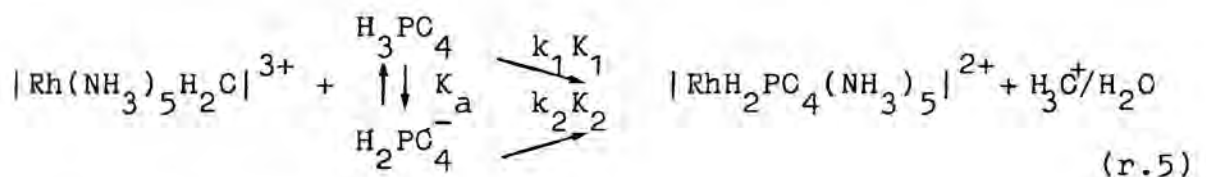
2.3.1 Ajust del mecanisme per M = Rh i n = 4.

Les gràfiques de k_{obs} en front de $|P|_T$ d'aquest sistema indiquen que l'equació (e.20) ens ha quedat transformada en:

$$k_{obs} = A' |P|_T$$

on A' ja no es funció de $|P|_T$. És a dir, sembla ésser que no se'ns presenta cap evidència tangible quant a la formació d'un parell iònic.

Donada aquesta manca d'evidència per a l'existència en concentracions apreciables d'un parell iònic o complex d'esfera externa, el nou esquema proposable és:



que dóna una llei de velocitat:

$$v = k_1 K_1 |\text{H}_3\text{PC}_4| || |\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{Cl}|^{3+} + k_2 K_2 |\text{H}_2\text{PC}_4^-| || |\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{Cl}|^{3+}$$

o sigui

$$v = (k_1 K_1 |\text{H}_3\text{PC}_4| + k_2 K_2 |\text{H}_2\text{PC}_4^-|) || |\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{Cl}|^{3+}$$

Però aplicant les equacions (e.13) i (e.14) ens queda:

$$v = (k_1 K_1 \frac{|H^+|}{|H^+| + K_a} + k_2 K_2 \frac{K_a}{|H^+| + K_a}) |P|_T ||Rh(NH_3)_5 H_2 O|^{3+}|$$

és a dir

$$v = \left(\frac{k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a}{|H^+| + K_a} \right) |P|_T ||Rh(NH_3)_5 H_2 O|^{3+}| \quad (e.22)$$

o

$$v = k_{obs} ||Rh(NH_3)_5 H_2 O|^{3+}|$$

on

$$k_{obs} = \frac{k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a}{|H^+| + K_a} |P|_T \quad (e.23)$$

o bé :

$$k_{obs} = k'_{obs} |P|_T \quad (e.24)$$

on

$$k'_{obs} = \frac{k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a}{|H^+| + K_a} \quad (e.25)$$

Ens cal ara comprovar la validesa d'aquesta nova llei de velocitat (i esquema de reacció associat) i determinar també els valors dels paràmetres cinètics.

La representació de k_{obs} en front de $|P|_T$ a cada acidesa (e. 24) dóna una recta (Figures 35,36,37) perquè k'_{obs} ja no depèn de $|P|_T$, d'acord amb (e.23). Els pendents d'aquestes rectes són els valors de k'_{obs} que s'indiquen a la Taula IX.

Si el mecanisme (r.5) és cert k'_{obs} a cada temperatura només depèn de $|\text{H}^+|$ i d'acord amb l'equació (e.25) en representar $k'_{\text{obs}} (|\text{H}^+| + K_a)$ envers $|\text{H}^+|$ s'obtindrà una recta de pendent $k_1 K_1$ i d'ordenada a l'origen $k_2 K_2 K_a$. Tals prediccions es compleixen perfectament (Figura 38) i de les rectes s'obtenen els valors de les constants de velocitat indicades a la Taula X.

2.3.2 Ajust del mecanisme per $M = \text{Cr}$ i $n = 2$.

Ja s'ha dit anteriorment que les representacions gràfiques de k_{obs} en front de la concentració total de fòsfor pel cas de $M = \text{Cr}$ i $n = 2$ són corbes (Figures 31,32), el que permet de moment acceptar encara l'equació (e.20) com a correcta. D'aquesta manera, doncs, fem el pas següent: la representació de l'equació (e.21), és a dir, $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|\text{P}|_T$. Tal com es pot veure per exemple a la Figura 39, s'obtenen línies rectes.

Així doncs, tenim que l'ajust és el suficientment bo com per a considerar-lo correcte i anar ja al següent pas, és a dir, a la determinació del valor d'A segons l'equació:

$$\text{tg } \alpha = \frac{|\text{H}^+| + K_a}{A} \quad ; \quad A = \frac{|\text{H}^+| + K_a}{\text{tg } \alpha}$$

i de B segons:

$$\text{C.C.} = B/A \quad ; \quad B = (\text{C.C.})A$$

on $\text{tg } \alpha$ i C.C. són el pendent i l'ordenada a l'origen, respectivament, de la representació de $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|\text{P}|_T$ segons l'equació (e.21) (Figura 22).

En fer les representacions (Figura 40) s'obtenen els valors

que es troben a la Taula XI. S'observa en aquesta Taula i a la Figura 40 que, mentre que el valor d'A varia amb la concentració de protons, el de C.C. es manté constant dins l'error experimental. Sabent que:

$$B = k_1 |H^+| + k_2 K_a$$

$$A = k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a$$

$$C.C. = B/A = \frac{k_1 |H^+| + k_2 K_a}{k_1 K_1 |H^+| + k_2 K_2 K_a}$$

l'única possibilitat per explicar aquest fet és que $k_1 = k_2$ el que faria que:

$$B/A = 1/k_1 = 1/k_2 \tag{e.26}$$

Per tant, les C.C. ens donen directament els inversos de k_1 (o k_2). Els valors d'aquestes constants venen indicats a la Taula XII.

Procedim a continuació a la representació d'A en front de $|H^+|$ per cada temperatura. S'obtenen rectes (Figura 41) com la de la Figura 23, tal com cal esperar de l'equació (e.17). De les rectes s'obtenen les constants de velocitat indicades a la Taula XIII, que representa el resum cinètic de la reacció.

2.3.3 Ajust del mecanisme per $M = Co$ i $n = 3$.

S'ha indicat ja que les representacions de k_{obs} en front de $|P|_T$ per $M = Co$ i $n = 3$ són corbes (Figures 33,34), cosa que permet acceptar l'equació (e.20) en principi com adequada.

Procedim doncs, a realitzar el pas següent: la representació de $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|P|_T$ segons (e.21). A la Figura 42 s'observa un exemple d'aquestes representacions. Com podem veure l'ajust és el suficientment bo com per a considerar-lo correcte, passem per tant a la determinació d'A i B segons les equacions:

$$\text{tg } \alpha = \frac{|H^+| + K_a}{A} \quad ; \quad A = \frac{|H^+| + K_a}{\text{tg } \alpha}$$

i

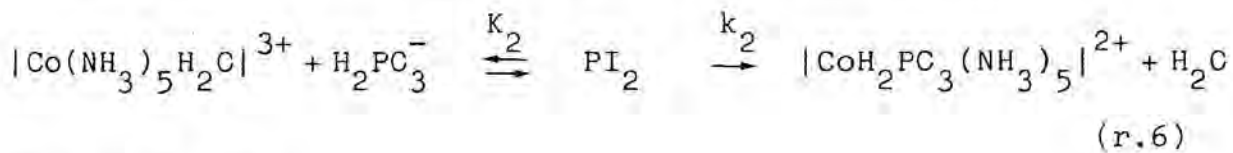
$$\text{C.C.} = B/A \quad ; \quad B = (\text{C.C.})A$$

respectivament, on $\text{tg } \alpha$ i C.C. representen el pendent i l'ordenada a l'origen de les gràfiques de $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|P|_T$ (e.21) (Figura 22) com ja s'ha dit.

En comparar els valors de $\text{tg } \alpha$ amb els de la concentració de protons (vegeu per exemple la Taula XIV) s'observa que aquells no mostren cap tendència regular respecte a $|H^+|$, contràriament al que passava amb els valors corresponents pel sistema $M = \text{Cr}$ i $n = 2$. Aquesta falta de regularitat es posa de manifest, per exemple, a la Figura 43, on s'observa que no hi ha variació regular dels pendents. Això juntament amb l'equació (e.17) que ens defineix el valor d'A, ens fa pensar que, tal com ja ha estat descrit a la bibliografia (2,36), l'única espècie anionitzant sigui l'aniónica. La confirmació d'aquest fet la podem trobar a la Taula VII, on s'aprecia que per valors de $|H_3PC_3|$ molt diferents, però mantenint pràcticament igual el valor de $|H_2PC_3^-|$, el valor de k_{obs} no varia dins l'error experimental: per exemple per $|H_3PC_3| = 0.125M$ i $|H_2PC_3^-| = 0.375M$ tenim que $k_{\text{obs}} = 3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i quan $|H_3PC_3| = 0.318M$ amb

$|H_2PC_3^-| = 0.382M$ trobem que el valor de k_{obs} és molt semblant ($3.72 \times 10^{-5} s^{-1}$), sempre a $70^\circ C$.

Totes aquestes consideracions ens fan eliminar el camí degut a H_3PC_3 , de l'esquema general (r.4) quedant-nos:



de manera que

$$v = k_2 |PI_2|$$

però com que

$$K_2 = \frac{|PI_2|}{||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{eq} |H_2PC_3^-|}$$

tenim

$$|PI_2| = K_2 ||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{eq} |H_2PC_3^-| \quad (e.27)$$

i per tant:

$$v = k_2 K_2 |H_2PC_3^-| ||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{eq} \quad (e.28)$$

Ara bé, nosaltres el que mesurem espectrofotomètricament (tal com s'indica a l'equació (e.1C)), és el valor de $||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|$ total, és a dir:

$$||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{mes} = ||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{eq} + |PI_2|$$

que juntament amb (e.27) ens dona:

$$||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{mes} = (1 + K_2 |H_2PC_3^-|) ||Co(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{eq}$$

i així (e.28) queda:

$$v = \frac{k_2 K_2 |H_2PC_3^-|}{1 + K_2 |H_2PC_3^-|} ||Co(NH_3)_5H_2C|^{3+}|_{mes}$$

que reduït a la forma habitual de treball dóna:

$$v = k_{obs} ||Co(NH_3)_5H_2C|^{3+}|_{mes}$$

on

$$k_{obs} = \frac{k_2 K_2 |H_2PC_3^-|}{1 + K_2 |H_2PC_3^-|} \quad (e.29)$$

En representar, segons l'equació (e.29), els valors de k_{obs} en front de $|H_2PC_3^-|$, obtenim unes corbes tal com es veu, per exemple a la Figura 44.

Si es fa l'invers de (e.29) obtenim:

$$1/k_{obs} = \frac{1}{k_2 K_2} 1/|H_2PC_3^-| + 1/k_2 \quad (e.30)$$

En representar $1/k_{obs}$ envers $1/|H_2PC_3^-|$ s'ha d'obtenir una recta, tal com es veu, per exemple, a les Figures 45,46. A partir del pendent i de l'ordena a l'origen podem calcular els valors de k_2 i K_2 que es troben indicats a la Taula XV. L'ajust és suficientment bo com per suposar correcte el mecanisme.

Per demostrar la validesa de l'equema (r.6) (o sigui que només es reactiu el anió $H_2PC_3^-$) es va fer una determinació de k_{obs} ($k_{obs\ exp}$) per un experiment cinètic en el que hi hagués un gran excés de H_3PC_3 en front de $H_2PC_3^-$ ($|H_2PC_3^-|/|H_3PC_3|=C.C5$).

Seguidament es va calcular el valor de la k_{obs} ($k_{\text{obs calc}}$) amb la llei de velocitat deduïda suposant que només anionitzava l'espècie H_2PC_3^- .

$$k_{\text{obs calc}} = \frac{k_2 K_2 |\text{H}_2\text{PC}_3^-|}{1 + K_2 |\text{H}_2\text{PC}_3^-|}$$

amb $k_2 = 5.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $K_2 = 1.43 \text{ M}^{-1}$; (*) $|\text{H}_2\text{PC}_3^-| = 0.015 \text{ M}$

Si el valor de $k_{\text{obs exp}}$ fos més gran que el de $k_{\text{obs calc}}$, voldria dir que també hi havia anionització per part del H_3PC_3 . D'altra banda, si surtissin valors iguals (dins l'error experimental) voldria dir que només anionitzava el H_2PC_3^- .

Els valors obtinguts per les dues k_{obs} són de:

$$k_{\text{obs exp}} = 1.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} ; k_{\text{obs calc}} = 1.08 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

La concordància és molt bona i per tant només l'espècie H_2PC_3^- és anionitzant.

2.4 Paràmetres d'activació.

Per poder completar l'estudi cinètic d'aquestes reaccions ens caldrà, també, conèixer els valors de les entalpies i entropies d'activació, que permetran fer una comparació amb altres reaccions (26).

(*) Encara que en aquest experiment la concentració de H_2PC_3^- no és sempre superior a 10-15 vegades la de metall i, per tant, les condicions de pseudo-1er ordre no es compleixen, la determinació de k_{obs} es vàlida doncs la concentració de H_2PC_3^- no varia al llarg del temps degut a l'existència d'un equilibri àcid-base.

Aquests valors es poden obtenir de l'equació d'Eyring (37):

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{e.31})$$

I com que

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

juntament amb (e.31) tenim:

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-(\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger)/RT}$$

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (\text{e.32})$$

Ara bé, ens cal rectificar aquesta equació (e.26) per tal de representar-la gràficament, és a dir:

$$\ln(k/T) = \ln(k_b/h) - (\Delta H^\ddagger/R)1/T + \Delta S^\ddagger/R$$

o bé

$$\ln(k/T) = \left(\ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) 1/T \quad (\text{e.33})$$

Per tant, representant els valors de $-\ln(k/T)$ en front de $1/T$ obtindrem una recta de pendent $\Delta H^\ddagger/R$ i d'ordenada a l'origen $-\ln(k_b/h) - (\Delta S^\ddagger/R)$ (Figures 47,48,49,50). Els valors de ΔH^\ddagger i ΔS^\ddagger obtinguts d'aquesta forma per tots els sistemes estudiats vénen indicats a la Taula XVI.

3. DISCUSSIÓ

A la secció anterior hem presentat els resultats obtinguts i la forma en que s'han trobat. Ara passem a discutir aquests resultats, separant-los per sistemes, intentant sobre tot dilucidar un possible mecanisme.

3.1 Sistema M = Cr, n = 2.

Els valors obtinguts per la reacció:



es troben resumits a la Taula XVII. En aquesta es veu que $k_1 = k_2$ dins de l'error experimental, el que ens ve a dir que un cop format el complex d'esfera externa la velocitat d'entrada del H_2PC_2^- es la mateixa que la del H_3PC_2 . Aquest fet ja s'havia observat per anionitzacions de $\text{H}_3\text{PC}_4/\text{H}_2\text{PC}_4^-$ (1) i $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (27) amb el mateix aquacatió.

Els valors mitjos de K_1 i K_2 (variació de l'entalpia aproximadament nul·la) indiquen que el complex d'esfera externa no resulta tant estable com seria d'esperar per les càrregues (+3,0 ; +3,-1). A més, es troben els dos valors molt pròxims, el que fa pensar que, al contrari del que s'havia proposat (8) l'encontre que es produeix abans de la reacció no és solament un parell iònic, sino que es tracta d'un complex d'esfera externa, on les càrregues de les espècies implicades són un factor, però no l'únic.

Quant a la catalogació del mecanisme íntim de les reaccions d'anionització del pentaamminaquacrom(III) ens cal observar els resultats que es troben a la Taula XVIII.

En aquesta Taula apreciem que els diferents valors de k_i no estan massa junts, però no es troben tampoc tant separats com seria d'esperar per a un mecanisme d'activació associativa (38). A més, tots els valors de k_i són més petits que k_{ex} (feta l'excepció del cas del $NH_3^+CH_2COO^-$), valors que, encara que gens concluent, farien pensar en un mecanisme d'activació dissociativa.

Els valors de ΔS^\ddagger són positius, el que indicaria un mecanisme dissociatiu, però donat que porta errors relativament grans (es determina a partir de les ordenades a l'origen) i que són valors pròxims a zero no els podem considerar concluent.

Finalment a la bibliografia es trobe el valor de ΔV^\ddagger pel bescanvi de l'aigua (-5.8 ml/mol (39)), el qual indica un procés d'activació associativa encara que no tant com en altres casos com per exemple el del $|Cr(H_2O)_6|^{3+}$ que presenta un valor de -9.3 ml/mol i està d'acord amb els altres factors establerts (38).

Així doncs, el punt i de la secció 1.4 del capítol III anterior assigna un mecanisme que es troba entre I_a i I_d ; el punt iii també ens indica un mecanisme I_d , però no massa unívocament i finalment el punt iv ens indica que el mecanisme es d'activació associativa (I_a) encara que no tant com en altres casos.

En resum doncs, sembla ésser que el mecanisme de les reaccions d'anionització:

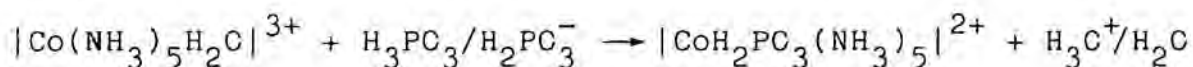


es troba justament a la línia de separació entre les característiques inherents a una activació associativa i a una

dissociativa, tal com ja ha estat descrit a la bibliografia (1).

3.2 Sistema M = Co, n = 3.

Els valors que s'han obtingut per la reacció:



es troben resumits a la Taula XIX. D'ella destaca el fet de que, dins l'error experimental, no es produeix l'entrada de l'espècie H_3PC_3 el que fa que $k_1=0$ i que, per tant, K_1 no resulti mesurable cinèticament. Aquest fet ja ha estat observat altres vegades com pel cas del $\text{H}_3\text{PC}_4/\text{H}_2\text{PC}_4^-$ (2) i pel HN_3/N_3^- (36).

Per un diagnòstic mecanístic de la reacció estudiada dins de les d'anionització de l'espècie pentaamminaquacobalt(III), estudiem els valors que es troben indicats a la Taula XX. Aquí s'aprecia que el marge de valors per les diferents k_1 és relativament estret (i més estret que pel cas de crom (Taula XVII)), i els valors sempre són per sota del valor que pren la constant cinètica de bescanvi de l'aigua dissolvent amb la coordinada. Això fa pensar immediatament en un mecanisme d'activació dissociativa. A la mateixa Taula veiem que, deixant de banda els valors de ΔH^\ddagger que poden ésser equívocs, els de ΔS^\ddagger van des de valors clarament negatius fins a valors positius, fent totalment impossible l'utilització d'aquests per assignar el mecanisme.

D'altra banda, a la bibliografia es troba descrit el valor de ΔV^\ddagger pel bescanvi d'aigua del $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+}$ (+1.2 ml/mol (39)), valor positiu i per tant indicador d'un mecanisme d'activació dissociativa.

En resum doncs, per les reaccions del tipus:



el mecanisme presenta les següents característiques respecte a l'esquema tractat a l'apartat 1.4 del capítol III anterior:

i) El marge de valors de k_i és prou petit, i qualsevol valor sempre és més petit que k_{ex} , com per suposar que es tracta d'un mecanisme I_d .

iii) Aquest punt no ens dóna cap informació per a aquest cas, doncs els valors van des de negatius fins a positius.

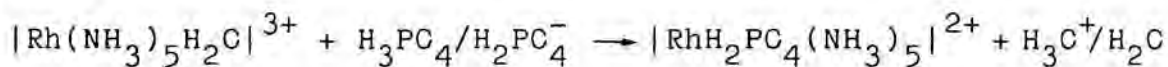
iv) Aquí es veu clarament que, donat el valor de ΔV^\ddagger positiu pel bescanvi de l'aigua, es tractarà d'un mecanisme del tipus I_d .

v) Respecte a les L.F.E.R., i tenint en compte el principi de microreversibilitat, sembla també confirmar-se un mecanisme I_d .

Així doncs, les anionitzacions de l'espècie pentaamminaquacobalt(III) presenten clarament característiques d'un mecanisme del tipus I_d com ja s'ha indicat a la bibliografia (2,28,29).

3.3 Sistema $M = \text{Rh}$, $n = 4$.

Els valors obtinguts per la reacció:



es troben indicats a la Taula XXI. El primer que destaca d'aquest grup de valors és el fet de la no tabulació per separat dels valors de k_i i K_i ($i = 1, 2$). Aquesta evidència cinètica, però, segons la bibliografia vol dir que el valor d'aquesta constant d'equilibri de formació del complex d'esfera externa és aproximadament igual o més petita que 0.1M (40). Això

fa, doncs, que els valors de k_i siguin com a mínim deu vegades més grans que els de $k_i k_i$, el que dóna l'estimació que es troba a la Taula XXII. Per tant, el marge de valors de les k_i que es mostra a la Taula XXIII és el suficientment gran com per pensar en un mecanisme d'activació associativa. Aquesta conclusió també ve suportada pel fet de que hi han bastants valors de k_i més grans que k_{ex} (constant de bescanvi del dissolvent coordinat).

Quant als valors de ΔH^\ddagger i ΔS^\ddagger , veiem que apart de que els de ΔH^\ddagger mai són fiables per la seva interpretació, en aquest cas els valors de ΔS^\ddagger són tots pròxims a zero i sovint (com al nostre cas) provenen de constants de segon ordre. Aquests fets, per tant, els fa també inútils per a la interpretació del mecanisme íntim de la reacció.

Finalment, a la bibliografia es troba un valor negatiu de ΔV^\ddagger pel bescanvi de l'aigua del complex $|\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+}$ (-4.1 ml/mol (41)), fet que està d'acord amb un mecanisme d'activació associativa (I_a).

Resumint, els següents fets recolzen un mecanisme I_a per les reaccions del tipus



- El marge de valors de les constants de primer ordre de les diferents anionitzacions és prou gran i separat a ambdós costats de k_{ex} , com per a pensar que es tracta d'un mecanisme I_a , segons i de la secció 1.4 del capítol III anterior.
- Els punts ii i iii, d'altra banda, no presenten cap ajut per distingir el mecanisme tal com ja s'ha indicat anteriorment.
- El punt iv, finalment, presenta de bell nou una clara evidència d'un mecanisme del tipus I_a donada la contracció que

representa el pas a l'estat excitat.

Així doncs, tal com s'indica a la bibliografia (20,31,32,42, 43,44), les anionitzacions del pentaamminaquarodi(III) semblen procedir per un mecanisme del tipus I_a .

IV.-EXPERIMENTAL

1. PREPARACIÓ DE COMPOSTOS DE CRGM

1.1 Compostos de partida.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$.- Aquest compost va ésser preparat segons el mètode descrit a la bibliografia (45). El rendiment va ésser del 84.5%. $[\text{CrH}_2\text{PO}_2(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$.- El producte va ésser preparat segons el mètode bibliogràfic ja descrit (7). El rendiment va ésser del 55%.

1.2 $[\text{CrPO}_4(\text{NH}_3)_5]$.

A una dissolució d'un gram de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ en 7 ml d'aigua s'hi afegeixen 3 ml de H_3PO_4 del 85% R.A.. S'escalfa la mescla en un bany d'aigua a 60-70°C durant tres hores. Es deixa refredar i s'hi afegeix metanol i èter fins la seva precipitació. A continuació es centrifuga la resina que s'ha format i es dissol en la mínima quantitat d'aigua. Aquesta dissolució es passa lentament a través d'una resina de canvi aniònic feble (Lewatit MP64) en forma bàsica (30 ml); a continuació es renta la resina amb aigua fins que l'eluït sigui incolor. Al conjunt de la dissolució no retinguda més les aigües de rentat s'hi afegeix un 10% del seu volum de NH_3 concentrat fins que precipita. Es deixa reposar una hora a les fosques i es filtra i renta amb etanol i èter. El rendiment obtingut és de l'ordre d'un 70%.

2. PREPARACIÓ DE COMPOSTOS DE RÓDI

2.1 Compostos de partida.

$[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.- La síntesi d'aquest compost es va realitzar segons el mètode indicat a la bibliografia (46). S'obté un rendiment del 75%. $[\text{Rh}(\text{NH}_2)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$.- Aquest compost va ésser preparat segons el mètode bibliogràfic ja descrit (39). El rendiment es del 66%. $[\text{RhCO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{ClO}_4$.- Aquest producte es va sintetitzar segons el mètode descrit (47).

2.2 $[\text{RhPCl}_4(\text{NH}_3)_5]$.

S'escalfen 0.4 grams de $[\text{RhCO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{ClO}_4$ juntament amb H_3PCl_4 (40 ml) del 85% R.A. en un bany d'aigua a 80-85°C durant set hores. Passat aquest temps es deixa refredar i s'hi afegeix metanol destil·lat amb agitació fins que apareix un precipitat (aproximadament uns 250 ml). Es deixa la mescla al congelador durant unes 36 hores.

Passat aquest temps es centrifuga la mescla i s'obté una pols blanca que en perdre l'alcohol es resinifica. Es dissol en la mínima quantitat d'aigua i es passa per un excés (20ml) de resina feble de bescanvi aniònic en forma bàsica. A continuació es renta la resina fins que la dissolució que passa a través d'ella no dóna reacció bàsica. A la dissolució bescanviada (a la que s'hi ha afegit les aigües de rentat) s'hi afegeix un 10% del seu volum de NH_3 concentrat i a continuació un gran excés d'etanol destil·lat i purificat amb carbó actiu. Precipita així el $[\text{RhPCl}_4(\text{NH}_3)_5]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El producte es centrifuga i es renta amb etanol i èter i es deixa eixugar a l'aire (rendiment 60%).

2.3 $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$.

S'afegeixen 0.3 grams de $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ a 5.5 grams d'àcid p-toluensulfònic R.A. fos. La barreja es manté a 115-120°C durant 17 hores agitant-la mitjançant un corrent de nitrogen que, a més a més, arrossega el HCl format.

Passat aquest temps, es deixa refredar la mescla durant 24 hores en un dessecador fins que es torna totalment sòlida. S'agita el sòlid polsós amb èter. Es filtra i s'eixuga a l'aire a la mateixa placa filtrant. El rendiment és del 60%.

2.4 $[\text{RhH}_2\text{PO}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$.

S'escalfen, en un bany d'aigua a uns 80°C, 8 grams d'àcid fosforós del 98% en un vas de precipitats. Un cop fos aquest àcid s'afegeixen 0.8 grams de $[\text{Rh}(\text{TS})(\text{NH}_3)_5](\text{TS})_2$ preparat com a màxim 12 hores abans. Es deixa la mescla a aquesta temperatura durant 12-14 hores, passades les quals es deixa refredar el xarop grogós i, sobre un bany de gel, s'hi afegixen uns 3 ml d'etanol destil.lat i HClO_4 del 60% fins a la precipitació d'un sòlid blanc.

Se separa per centrifugació i es renta dues vegades amb una mescla 1:1 d'etanol i èter a 0°C i es deixa eixugar sobre P_4C_{10} . S'obtenen 0.3 grams de complex que corresponen a un rendiment del 52%.

3. PREPARACIÓ DE COMPOSTOS DE COBALT

3.1 Compostos de partida.

$[\text{CoCC}_3(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$.- Aquest compost va ésser preparat tal com vé descrit a la bibliografia (48). $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$.- Aquest compost va preparar-se a partir del carbonatocomplex i es va recristal·litzar segons el mètode descrit a la bibliografia (49,50).

3.2 $[\text{CoPO}_4(\text{NH}_3)_5]$.

S'escalfa a 80-90°C una mescla formada per 50 ml de H_3PO_4 concentrat R.A. i un gram de $[\text{CoCC}_3(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ durant unes 7 hores. Passat aquest temps es deixa refredar i s'hi afegeix un gran excés de metanol per precipitar. Es deixa refredar al congelador durant unes 36 hores i a continuació es centrifuga la dissolució, recollint-se un sòlid de color rosa que es resinifica molt ràpidament. Aquesta resina es dissol en la mínima quantitat d'aigua i a continuació es passa per un excés (30 ml) de resina feble de bescanvi aniònic en forma bàsica.

Es renta la resina fins que la dissolució eluïda és incolora. Al conjunt de la dissolució no retinguda més les aigües de rentat s'hi afegeix un 10% del seu volum de NH_3 concentrat i a continuació etanol fins a la precipitació d'un sòlid rosa. El producte es centrifuga, es renta amb etanol i èter i s'eixuga a l'aire. El rendiment és d'un 65%.

3.3 $[\text{CoH}_2\text{PO}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$.

S'escalfa a uns 60-65°C una mescla formada per 10 grams de

H_3PO_3 R.A. i 1.5 grams de $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ durant unes 62 hores. Després de deixar refredar amb una mescla d'aigua i gel s'afegeixen amb agitació 10 ml d'etanol i a continuació i lentament HClO_4 concentrat. Es centrifuga el precipitat rosa que apareix i es renta dues vegades amb etanol i dues amb èter. S'obtenen 1.20 grams de producte, el que correspon a un 44% de rendiment.

4. SALS DE LITI

4.1 Perclorat de liti (51).

S'afegeixen 720 grams de Li_2CO_3 R.A. lentament i amb agitació sobre 2163 ml de HClO_4 del 60% R.A., mantenint-se la temperatura a uns 80°C . Es para l'addició de Li_2CO_3 quan el pH és aproximadament de 4. En cas de que ens quedi carbonat no dissolt cal afegir-hi aigua. Es filtra en calent i es deixa refredar tota una nit. Després es completa la cristallització a 0°C i es filtra el producte. El LiClO_4 així obtingut conté HClO_4 i s'ha de recrystal·litzar tantes vegades com calgui fins que una petita porció del sòlid dissolt en aigua dongui un pH entre 5.5 i 6 (es requereixen unes tres recrystal·litzacions). S'obtenen 1360 grams de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, és a dir un rendiment del 45%.

Seguidament es prepara una dissolució el més concentrada possible (aproximadament 4M) dissolvent uns 426 g de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en aigua freda i filtrant qualsevol residu insoluble i enrasant a un litre.

Aquesta dissolució es va estandaritzar de la següent manera: Es va passar lentament una al·lquota de 10 ml (d'una dilució 1:10 de l'inicial) per una columna amb excés de resina de bescanvi catiónica forta (20 ml)(Amberlite IR-120) en forma àcida. Es va rentar lentament amb una quantitat d'aigua igual a tres vegades el volum de la resina i després es va valorar la dissolució eluïda amb NaOH utilitzant fenolftaleïna com a indicador. La concentració de la dissolució va ésser de 3.51M en LiClO_4 .

4.2 Nitrat de liti.

S'afegeixen 150 grams de Li_2CO_3 R.A. lentament i agitant, sobre 300 ml de HNO_3 concentrat R.A., mantenint la mescla sobre un bany de sorra. Quan apareix un sòlid cristal·lí es deixa refredar, es filtra, i el sòlid es dissol en 50 ml d'aigua calenta al mateix temps que es manté l'agitació. Es deixa refredar, es filtra i es repeteix el procés fins que les aigües de rentat no donin reacció clarament àcida ($\text{pH} = 6$) (s'ha de repetir el procés unes tres vegades). El producte s'eixuga en un dessecador. S'obtenen 80 grams de LiNO_3 que corresponen a un rendiment d'un 33%.

Per preparar una dissolució aproximadament 2M es van dissoldre 75.2 grams de nitrat de liti fins a 250 ml d'aigua (dissolució total). Aquesta dissolució es va estandaritzar fent passar una alíquota per una columna amb excés de resina de bescanvi catiónic forta en forma àcida i valorant a continuació la dissolució eluïda amb NaOH (vegueu abans, estandarització del LiClO_4). D'aquesta manera s'obtingué una dissolució 2.42M en LiNO_3 .

4.3 Dihidrogenfosfat de liti.

A un erlemeier amb 400 ml de H_3PO_4 3.86M es van afegir lentament i amb agitació la quantitat equivalent de LiOH 4.08M (377.9 ml). D'aquesta manera s'obtenen ~778 ml de LiH_2PO_4 aproximadament 1.98M.

Donat que els volums podrien ésser no additius, la dissolució de LiH_2PO_4 va ésser estandaritzada mitjançant una gravimetria de fosfats (52), trobant-se així una concentració de fòsfor de 1.98M.

4.4 Hidrogenfosfit de liti.

A un erlemeier amb 350 ml de H_3PO_3 4.09M, s'afegeixen lenta-
ment, amb agitació i refredant en un bany d'aigua i gel, 423
ml de LiOH 3.38M. Cal mantenir la temperatura baixa per evi-
tar la desproporció de l'anió fosfit deguda a les altes con-
centracions locals de OH^- que es produeixen durant l'addició
de base. Això donaria una dissolució 1.85M en LiH_2PO_3 , supo-
sant volums additius.

La concentració exacta va ésser determinada mitjançant la
determinació gravimètrica de fòsfor (52) previa oxidació de
P(III) a P(V) amb HClO_4 del 60%, i també determinant els
fosfats per cerimetria (53). Els resultats van resultar con-
cordants. La concentració final de la dissolució de LiH_2PO_3
va ésser de 1.85M.

4.5 Hipofosfit de liti.

A un erlemeier amb 350 ml de H_3PO_2 3.95M s'afegeixen molt
lentament, refredant amb bany d'aigua i gel i amb agitació
374 ml de LiOH 3.70M. S'ha d'evitar que la temperatura pas-
si de uns 5°C ja que això juntament amb la possibilitat d'
un pH local bàsic podria fer que part de l'hipofosfit s'oxi-
dés a fosfit. Un cop neutralitzada la dissolució s'hi tiren
unes gotes de HClO_4 4M per mantenir el pH lleugerament àcid,
assegurant-nos així l'estabilitat de la dissolució.

La concentració exacta va ésser determinada oxidant mostres
amb HNO_3 i HClO_4 concentrats i determinant el fosfat obtin-
gut com a fosfomolibdat de quinolini (52). El contingut en
fosfats es va determinar per iodometria (54). La concentra-
ció de l'hipofosfit de liti va ésser de 1.81M, mentre que la
quantitat de fosfats no va ésser mai superior al 1.5% (cal
tenir en compte que la dissolució de H_3PO_2 de partida ja
conté aproximadament un 1% de H_3PO_3).

5. ACIDS

5.1 Àcid perclòric.

Totes les dissolucions d'aquest àcid van ésser preparades per dilució del HClO_4 R.A. del 60% i a continuació es van valorar amb una dissolució estàndard de NaOH utilitzant fenolftaleïna com a indicador.

5.2 Àcid nítric.

Les diferents dissolucions d'aquest àcid es van obtenir diluint HNO_3 concentrat R.A. i van ésser valorades amb una dissolució estàndard de NaOH, utilitzant fenolftaleïna com a indicador.

5.3 Àcid fosfòric.

Les dissolucions de treball d'aquest àcid es van preparar per dilució de l'àcid del 85% R.A. i a continuació van ésser valorades amb una dissolució estàndard de NaOH utilitzant taronja de metil com a indicador, o bé fent l'anàlisi gravimètrica de fosfats (52).

5.4 Àcid fosforós.

Les dissolucions d'aquest àcid es van preparar partint de l'àcid sòlid comercial (98%) dissolent-lo en aigua. Es va estandaritzar valorant alíquotes amb una dissolució estàndard de NaOH i utilitzant taronja de metil com a indicador o bé per cerimetria (53). Ambdós resultats van ésser força concordants.

5.5 Àcid hipofosforós.

Les dissolucions d'aquest àcid que van ésser utilitzades pel treball cinètic van ésser preparades a partir de H_3PO_2 R.A. (dissolució comercial al 50%) mitjançant dilucions. Les concentracions de les mateixes no es van poder determinar mitjançant la valoració amb una base, donada la ràpida descomposició de l'àcid en el medi bàsic local que es produeix durant la valoració. Així doncs, van fer-se gravimetries de fosfats (52) previa oxidació de la mostra amb àcid perclòric concentrat i calent. També es va determinar la possible quantitat de P(III) present mitjançant una iodometria (54), obtenint-se sempre que aquesta no passava mai del 1%.

6. DETERMINACIONS ANALÍTIQUES

C, N, H Aquests elements van ésser determinats per microanàlisi ordinària a l'Institut de Química Bioorgànica de l'Institut Juan de la Cierva del C.S.I.C..

Per la determinació del nitrogen als complexos de rodi, es va afegir a les mostres òxid de Se(IV) en relació molar Se: Rh 3:1, per evitar l'eventual formació de nitrur de rodi que faria que s'obtingués un percentatge de nitrogen més baix.

NH₃ La determinació d'amoniac a les mostres dels productes preparats es va fer mitjançant una destil·lació de NH₃ d'una dissolució del complex en presència de NaOH. El NH₃ alliberat es va recollir sobre una dissolució d'àcid bòric que es va valorar a continuació amb HCl utilitzant vermell de metil com a indicador (55). Pel cas dels compostos de rodi, va ésser necessària l'addició d'al·liatge Devarda per la destrucció total del compost (56).

P(V) La determinació del P(V) es va fer mitjançant una gravimetria de fosfomolibdat de quinolini (52) previa destrucció del complex.

Aquesta determinació va ésser també utilitzada per determinar el fòsfor total d'una mostra. Això es va fer destruint la mostra en un matràs Kjeldahl amb HNC₃ concentrat i calent i seguidament (després de refredar) amb HClO₄ concentrat i calent; per oxidar tot el fòsfor present a P(V).

P(III) i P(I) La determinació dels fosfits i hipofosfits es va fer mitjançant una cerimetria de la mostra utilitzant condicions diferents segons es tractés de P(III) o P(I) (53,

54). Les cerimetries es van realitzar directament, sense destrucció previa dels complexos.

Cr La determinació del crom es va fer mitjançant la destrucció del complex amb NaOH i H_2O_2 i mesurant a continuació l'absorbància del cromat format a 372 nm (57).

Co La determinació del cobalt es va fer per una volumetria amb E.D.T.A., utilitzant murexida com indicador, previa destrucció del complex amb un lleuger excés de NaOH i posterior addició de la mínima quantitat de HCl concentrat per reduir el Co_2O_3 .aq format a Co(II) (58).

7. MESURES DE LES CONSTANTS D'EQUILIBRI

7.1 Mesures de les constants de formació dels complexos.

Les constants d'equilibri de formació dels complexos $[\text{RhH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ i $[\text{CoH}_2\text{PO}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ es van determinar espectrofotomètricament a partir de les mesures de l'absorbància inicial (A_0), absorbància a l'equilibri (A_{eq}) i l'absorbància calculada suposant que la reacció hagués avançat un 100% (A_∞). Aquesta última es calcula a partir del coeficient d'extinció del complex final.

L'equació a utilitzar és:

$$K_{\text{eq}} = \frac{A_{\text{eq}} - A_0}{(A_\infty - A_{\text{eq}}) |\text{oxoanió}|}$$

Donat que es treballa en condicions de pseudoprimer ordre, es va prendre com a concentració d'oxoanió el valor inicial del mateix.

7.2 Determinació de pK.

Per la determinació dels diferents pK van ésser utilitzades dues tècniques diferents, bé es tractés de l'àcid hipofosforós, o del fosforós i del $[\text{CoH}_2\text{PO}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

Per l'àcid hipofosforós, donada la impossibilitat d'una valoració àcid-base, va ésser impossible la realització d'una corba potenciomètrica. Així doncs, es van preparar algunes dissolucions de concentracions conegudes de H_3PC_2 , es van ajustar a força iònica unitat amb LiNO_3 (impossibilitat d'utilització de LiClO_4 per l'eventual precipitació de KClO_4

a l'electrode de referència) i es va determinar el seu pH amb un pHmètre. Aleshores, mitjançant les rectes de calibrat de $-\lg|H^+|$ en front del pH (veieu per exemple la Figura 51), es va determinar la concentració de protons de cadascuna de les dissolucions de H_3PC_2 . Coneguda aquesta i la d'àcid total dissolt, es va determinar la constant d'acidesa de cada dissolució utilitzant:

$$Q_a = \frac{|H^+||H_2PC_2^-|}{|H_3PC_2|} \quad \text{Amb } |H_2PC_2^-| = |H^+|$$

$$i \quad |H_2PC_3| + |H_2PC_2^-| = C_o$$

i es va trobar la mitja. Aquest procés es va repetir per cadascuna de les temperatures escollides (pàgina 162).

En el cas de l'àcid fosforós així com en el del complex $[CoH_2PO_3(NH_3)_5]^{2+}$, ja és possible una valoració i per tant es pot obtenir una corba potenciomètrica. Així doncs, en aquests casos es van preparar dissolucions aproximadament 0.1M de H_3PC_3 i 0.01M del complex que es van valorar amb dissolucions de NaOH 10 vegades més concentrades. Es va determinar en cada punt de la valoració la concentració de H^+ mitjançant les rectes de calibrat a cadascuna de les temperatures de treball. La força iònica de totes les dissolucions tant valorants com valorades es va ajustar a l'unitat amb $LiNO_3$.

El càlcul de les constants d'acidesa en aquests casos es va fer (9) mitjançant la representació de $J/(1-J)$ en front de h , on:

$$h = |H^+|, \quad J = (H_t - h)/B_t \quad i$$

$$H_t = \frac{H_o B_o - B_o V'}{V_o + V'}$$

$$B_t = \frac{B_o V_o}{V_o + V'}$$

$H_0 = [H^+]_0$ Concentració inicial de protons

$V_0 =$ Volum inicial d'àcid

$B_0 =$ Concentració de base valorant

$V' =$ Volum de base afegit

per valors de h proxims a la semiequivalència i valor de J entre 0.2 i 0.4.

El pendent d'aquesta recta ens dóna la inversa de la constant d'acidesa per cadascuna de les corbes potenciomètriques realitzades (pàgina 162).

8. ALTRES TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

8.1 Espectres electrònics.

Els espectres electrònics van ésser mesurats amb un espectrofotòmetre de doble feix i provist de registre, Beckman U.V. 5230.

8.2 Espectres I.R..

Els espectres infraroigs van ésser realitzats en un espectrofotòmetre Beckman I.R. 20A. Les mostres es van preparar amb la tècnica de la pastilla de KBr.

8.3 Conductivitats.

Les mesures de la conductivitat es van realitzar sobre dissolucions aquoses $1 \times 10^{-3} \text{M}$ dels compostos en un conductímetre Radiometer CDM3, utilitzant unacèl·lula CDC-304. Les conductivitats obtingudes van ésser corretgides tenint en compte la conductivitat de l'aigua utilitzada.

8.4 Mesures de pH.

Les mesures del pH van ésser realitzades en un pHmètre Radiometer PHM64 Research o bé en un Crinson Digilab 517 i amb un electrode de vidre amb referència de calomelans.

El calibrat del mateix es va fer mitjançant mesures del pH de diferents dissolucions de HNC_3 de concentracions conegudes, i amb una força iònica ajustada a 1.0 amb LiNC_3 , i representant la recta de calibrat del pH en front de $\lg|\text{H}^+|$.

9. CONDICIONS CINÈTIQUES EXPERIMENTALS

9.1 Mesures cinètiques.

9.1.1 Generalitats

Totes les mesures cinètiques realitzades dins d'aquest treball s'han fet en unes condicions de primer ordre, és a dir, la concentració d'anionitzant ha estat sempre com a mínim 10-20 vegades la de l'aquacomplex. En els casos on aquest factor és menor, la reacció no es va seguir mai més enlla del 10%, mantenint-se per tant la condició de primer ordre.

La concentració d'aquacomplex en els experiments cinètics es va calcular de manera que l'absorbàcia total de la dissolució (producte inicial més final) estigués sempre dins del marge òptim de treball de l'espectrofotòmetre.

El marge de pH es va determinar de forma que en cada cas, i coneixent les constants d'acidesa, s'assolís un marge ample de relacions entre l'anionitzant en forma àcida i en forma aniónica, evitant sempre, però, l'aparició d'hidroxocomplexos o bé anionitzants encara més desprotonats.

Les dissolucions pels diferents experiments cinètics es van preparar a partir de l'addició d'àcid anionitzant, anió (com a sal de liti) i àcid perclòric, les concentracions dels quals es van determinar a partir de les constants d'acidesa de l'anionitzant. La força iònica es va ajustar sempre a 1.0 amb LiClO_4 .

A partir del coneixement dels espectres de l'aquacomplex i del complex anionitzat es va determinar la longitud d'ona de treball, que és aquella on hi havia més diferència d'absorbàcia entre els dos espectres fets a la mateixa concen-

tració.

Un cop coneguda la longitud d'ona de treball, es determinaren amb molta exactitud els coeficients d'extinció tant de l'espècie anionitzada com de l'aquacomplex per aquesta longitud d'ona.

Altre problema séns presenta per l'aparició d'equilibris a les reaccions les cinètiques de les quals s'estudiaren. En aquests casos i per evitar aquest efecte de la reacció inversa, només es van prendre mesures del 15-25% de la reacció, i també es va prendre com a A_{∞} la calculada a partir del coneixement del coeficient d'extinció del complex anionitzat a la llargitud d'ona de treball (és a dir suposant que la reacció hagués avançat un 100%).

9.1.2 Mesures i control de la temperatura.

Les mesures cinètiques propiament dites van ésser realitzades de dues maneres diferents segons la rapidesa de la reacció.

Per a les reaccions més lentes es van realitzar mesures puntuals. Varies dissolucions reaccionants (en general tres) en cubetes espectrefotomètriques d'un centímetre de camí òptic, tapades hermèticament amb taps de teflon embòtit, es van posar dins d'una cistella metàl·lica dissenyada per aquest fi i el conjunt es va introduir dins d'un bany termostatat a la temperatura de l'experiment. D'altra banda, d'aquest mateix bany es va fer circular aigua a través del compartiment de les cubetes d'un espectrofotòmetre de feix senzill Beckman DU2. A temps determinats es treien les cubetes, s'eixugaven acuradament i s'introduïen a l'espectrofotòmetre prenent la mesura de l'absorbància. A continuació la cubeta es tornava a la cistella el més ràpidament possible.

Per a les reaccions més ràpides on la manipulació de les mostres pot produir variacions de temperatura, es va utilitzar un mètode continu. La cubeta amb la dissolució reaccionant, tancada hemèticament com abans, es va col·locar en un espectrofotòmetre Beckman UV 5230 provist d'un portacubetes de disseny especial per el que circulava líquid termostatant. Per mesurar la variació de l'absorbància en el temps, es deixava córrer el paper del registrador a una velocitat fixa, treballant a una longitud d'ona també fixa (la de treball).

La temperatura de la cubeta (que sempre és més baixa que la del bany) es va controlar introduint un termopar de Cu-constantan en un petit orifici del portacubetes per aquest fi i mesurant l'increment de voltatge entre el portacubetes i el bany termostatant.

El termostat utilitzat va ésser un Hetto Ultrathermostat ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) amb termòmetre de contacte, utilitzant com a fluid aigua amb una cubeta de 20 litres o bé etilenglicol amb una cubeta de 3 litres tapada.

Les mesures de la temperatura als banys es van realitzar amb termòmetres de precisió ($\pm 0.1^\circ\text{C}$).

9.2 Longitud d'ona de treball.

Segons ja s'ha vist, per poder determinar k_{obs} ens cal conèixer el valor de $\|M(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$ a cada instant. Donat que es tracta d'un compost amb un espectre electrònic perfectament descrit tal com queda exposat a la Taula XXIV, aquesta mesura es pot fer espectrofotòmetricament sempre que tinguem en compte el fet de que l'espècie formada també presenta un espectre ben definit (Taula XXV), i que a cada temps el que mesurem realment és la suma de les absorbàncies dels

dos components.

Per evitar que aquest problema faci que l'error comès sia molt important, les mesures s'han de fer a una longitud d'ona on la diferència dels coeficients d'extinció molar d'ambdues espècies sigui el més gran possible. Per això es sobreposen espectres de mostres de la mateixa concentració, de reactiu i de producte, i sobre els mateixos es busca la màxima separació entre les línies d'absorbància, que correspon així a les longituds d'ona de treball més escaients. Tal com es veu a les Figures 25,26,27 es troba que per $M = Cr$ i $n = 2$ aquesta longitud d'ona es de 520 nm, mentre que per $M = Co$ i $n = 3$ es de 535 nm i per $M = Rh$ i $n = 4$ es de 340 nm.

9.3 Condicions de pseudoprimer ordre i marge de concentració d'anionitzant.

Evidentment per poder realitzar aquest estudi d'una forma racional, ens cal triar unes condicions de treball que permetin un estudi el més còmode possible.

Donada la llei de velocitat general:

$$v = \frac{A|P|_T}{|H^+| + K_a + B|P|_T} \quad ||M(NH_3)_5H_2O|^{3+}|_{mes} \quad (e.16)$$

en progressar la reacció d'anionització varien les concentracions de fòsfor total i de complex. (La concentració de protons es manté constant degut a l'acció amortidora del parell $H_3PC_n/H_2PC_n^-$ que és present). Per que la concentració de fòsfor total es mantingui pràcticament constant i només variï la concentració d'aquacomplex al llarg d'un experiment cinètic donat, s'afegeix una concentració de fosfat total com a mínim 10-15 vegades la de l'aquacomplex (condicions de pseu-

doprimer ordre).

Així, l'expressió (e.16) queda simplificada a

$$v = k_{\text{obs}} \left| \left| \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \right|^{3+} \right|_{\text{mes}} \quad (\text{e.19})$$

on el valor de k_{obs} només depen de l'excés de fòsfor total i de la concentració de protons.

D'aquesta manera el valor de k_{obs} es pot trobar fàcilment per l'integració de l'expressió més senzilla:

$$v = - \frac{d \left| \left| \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \right|^{3+} \right|_{\text{mes}}}{dt} = k_{\text{obs}} \left| \left| \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \right|^{3+} \right|$$

on k_{obs} ja no és funció del temps; per tant l'integració ens queda:

$$\ln \frac{\left| \left| \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \right|^{3+} \right|_0}{\left| \left| \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \right|^{3+} \right|_t} = k_{\text{obs}} t$$

A partir d'aquesta equació i representant el ln del cocient en front del temps podríem determinar el valor de k_{obs} .

De fet això no s'acostuma a fer així sinó expressant el cocient en funció de l'absorbància total de la dissolució (13, 59). L'equació final és:

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = k_{\text{obs}} t$$

o

$$-\ln(A_{\infty} - A_t) = k_{\text{obs}} t + ct.$$

Aquestes expressions són vàlides tant per reaccions irrever-

sibles com reversibles (en aquest últim cas A_{∞} representa A_{eq}), sempre que es tracti de reaccions de pseudoprimer ordre.

De qualsevol de les dues equacions últimes es pot obtenir el valor de k_{obs} gràficament o numèrica.

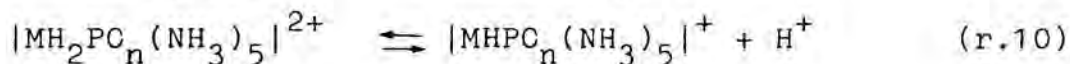
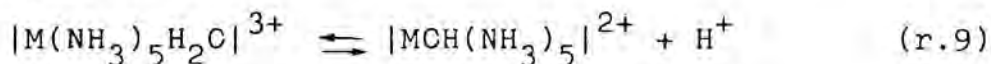
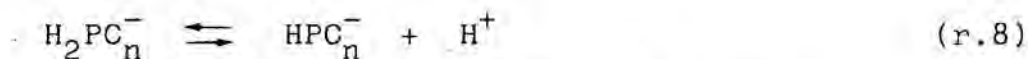
Així doncs, tot es limita a fer que la concentració de fòsfor total sigui molt més gran que la concentració mesurada de l'aquacomplex. L'única restricció és que $I = 1.0$, la qual cosa fa que existeixi un límit real superior per l'excés d'oxoanió de fòsfor. D'aquesta manera, aplicant la fórmula que ens dóna la dependència de la força iònica amb les concentracions dels ions presents:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

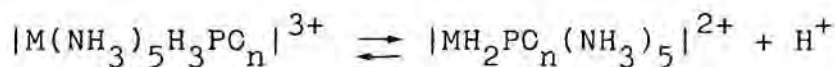
(on i representa tots els ions presents a la dissolució), i juntament amb el coneixement dels coeficients d'extinció (ϵ) de les espècies reactiu i producte, es troba que el valor màxim més adequat per les mesures és d'aproximadament 0.8M (veure més endavant) mentre el mínim és de 0.2M. Aquest és un valor de 10 a 15 vegades superior a la concentració de l'aquaespècie de partida, el que assegura les condicions de pseudoprimer ordre. Els valors de les diferents concentracions de fòsfor que s'han escollit per cada cas venen indicades a la Taula XXVI. La concentració de l'aquacomplex es determina coneixent els valors de ϵ per les espècies inicial i final així com els marges òptims de mesura per part dels espectrofotòmetres utilitzats en cada cas.

9.4 Marge adequat de pH.

Existeixen els següents equilibris àcid-base:



els pK dels quals es troben indicats a la Taula XVII. També podríem pensar en l'existència de l'equilibri:



però, tal com està descrit a la bibliografia (4,6) i pels nostres propis resultats, sabem que aquest equilibri és totalment desplaçat cap a la dreta.

El marge de valors de pH d'equilibri utilitzat en aquest estudi ha estat triat perquè les espècies presents al medi de reacció siguin només H_3PC_n , H_2PC_n^- , $|\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+}$ i $|\text{MH}_2\text{PC}_n(\text{NH}_3)_5|^{2+}$.

Amb els valors de pK de les diferents reaccions d'equilibri podem construir els corresponents diagrames logarítmics de distribució de les espècies presents al medi de reacció (Figures 52,53,54). Dels tres gràfics corresponents podem determinar fins a quin valor màxim de pH podem situar-nos en cada cas sense tenir encara presència, en concentració apreciable, de les espècies que no ens interessin, és a dir, HPC_n^{2-} , $|\text{MCH}(\text{NH}_3)_5|^{2+}$ i $|\text{MHPC}_n(\text{NH}_3)_5|^+$. D'altra banda, el valor mínim del pH ens vindria determinat per la necessitat de $I = 1.0$. Aquests valors es troben sumaritzats a la Taula XXVIII.

Un cop establert el marge màxim de la concentració de protons, ens cal adaptar-lo per tenir en cada experiment cinè-

tic una raó $|H_3PC_n|/|H_2PC_n^-|$ convenient. En tractar amb equilibris iònics es treballa generalment amb α_P i α_{HP} definits com:

$$\alpha_P = \frac{|P|}{|P|_T} \quad ; \quad \alpha_{HP} = \frac{|HP|}{|P|_T}$$

on $P = H_2PC_n^-$ i $HP = H_3PC_n$,
i on α_P i α_{HP} depenen solament de la concentració de protons.

Per poder detectar cinèticament les dues espècies (HP i P), el conjunt de valors de α_P (o α_{HP}) ha d'ésser aproximadament entre 0.1 i 0.9 (o 0.9 i 0.1). Examinant les corresponents gràfiques de α en front del pH (Figures 55,56,57) trobem que, per tenir un conjunt de valors convenientes de α_P (i α_{HP}), entre els marges aproximats abans esmentats, podem prendre per cada sistema els valors de la concentració de protons que es troben indicats a la Taula XXIX

9.5 Marge de temperatures.

El marge adequat de temperatures va ésser seleccionat tenint en compte: a) l'estabilitat tèrmica dels reactius i productes que formen part de la reacció, b) l'obtenció d'una velocitat de reacció que fos convenient per realitzar de forma còmoda les mesures de l'absorbància en front del temps i c) que en el cas de que la reacció fos d'equilibri, el marge de temperatures fos de forma que la reacció estigués el més desplaçada possible cap a la dreta; així pel cas del Rh s'han de triar temperatures de 80°C o superiors.

Quant a l'apartat a) per exemple podem indicar que els complexos de Cr, Co i Rh són estables en les condicions de tre-

ball fins a 70, 80 i 100°C respectivament. Aquest fet es comprova per una banda fent un espectre de les aquaespecíes després d'ésser sotmeses a un escalfament a aquestes temperatures en el medi de reacció, però en absència d'anionitzant, durant el temps que dura la reacció, i comprovant que aquell coincideix exactament ($\pm 5\%$) amb l'inicial. El mateix procés es repeteix amb una dissolució del producte final contenint àcid i un excés d'anionitzant (per evitar possibles aquatitzacions) i comprovant, també, la invariabilitat de l'espectre després d'un període d'escalfament igual al de la reacció.

Quant a l'estabilitat tèrmica de les espècies H_3PC_n i $H_2PC_n^-$ s'han tingut en compte les dades de la bibliografia (34,35).

Tot això ens permet utilitzar com a temperatures de treball les següents: $M = Cr$ i $n = 2$, $t = 40, 50$ i $60^\circ C$; $M = Co$ i $n = 3$, $t = 60, 70$ i $80^\circ C$; $M = Rh$ i $n = 4$, $t = 80, 90$ i $97^\circ C$.

9.6 Càlcul de $|P|$, $|HP|$, $|H^+|$ i I .

Establerts ja els valors de la concentració de protons i de α_P i α_{HP} els quals es poden aplicar a l'estudi cinètic, així com els de la concentració dels complexos que permeten les condicions dels aparells a utilitzar, queda, ara, fer el càlcul numèric efectiu de les concentracions desitjades de les espècies presents, així com el càlcul dels volums de reactiu a afegir per aconseguir-les.

A la Taula XXIX es troben sumaritzats els valors de $|H^+|$ d'equilibri i de α_P i α_{HP} que ens interessen per l'estudi cinètic. Sabent que:

$$K_{a_1} = \frac{|P||H^+|}{|HP|}$$

i que

$$|P| + |HP| = |P|_T$$

ens queda

$$K_{a_1} / |H^+| = \frac{|P|}{|P|_T - |P|}$$

o

$$|P| = |P|_T \frac{K_{a_1}}{K_{a_1} + |H^+|}$$

i

$$|HP| = |P|_T - |P|$$

Substituint els valors fixats de $|H^+|$ (Taula XXIX) i de $|P|_T$ (Taula XXVI), podem trobar quines són les concentracions absolutes de les dues espècies anionitzants.

Quant al valor de $|P|_T$, aquest ve limitat inferiorment com ja hem vist a 0.2M per la necessitat de conservar les condicions de pseudoprimer ordre, mentre que el límit superior ve fixat pel valor de $I = 1.0$, és a dir per:

$$I = \frac{1}{2} (|M(NH_3)_5H_2O|^{3+} |3^2 + |M(NH_3)_5H_2O|^{3+} |3 + |H_2PC_n^-| 2 + |H^+| 2)$$

Donat que nosaltres volem fer $I = 1.0$, ens veiem obligats a que aquest valor de $|H_2PC_n^-|$ mai ultrapassi 0.8M, establint per tant un límit superior al valor de la concentració de fòsfor total en 0.8M.

L'ajust final de la força iònica es fa afegint $LiClO_4$ en la

concentració necessària.

Així doncs, tenim:

- $|H^+|$ Fixat. S'addiciona com $HClO_4$
- $|M|$ Fixat. S'addiciona com $|M(NH_3)_5H_2O|(ClO_4)_3$
- $|H_2PC_n^-|$ Calculat a partir de $|P|_T$, K_a i $|H^+|$. S'addiciona com LiH_2PC_n .
- $|H_3PC_n|$ Calculat a partir de $|P|_T$, K_a i $|H^+|$. S'addiciona com H_3PC_n .

D'aquesta manera les contribucions a I són:

$$\begin{aligned}
 &HClO_4 \dots\dots\dots |H^+|^2 \\
 &|M(NH_3)_5H_2O|(ClO_4)_3 \dots\dots\dots |M|3^2 + |M|3 \\
 &LiH_2PC_n \dots\dots\dots |H_2PC_n^-|^2
 \end{aligned}$$

la qual cosa permet trobar la concentració d'electrolit de fons que ens cal per arribar a $I=1.0$.

$$1.0 = \frac{1}{2} (|H^+|^2 + |M|3^2 + |M|3 + |H_2PC_n^-|^2 + X)$$

Un cop trobat el valor de X, ja que aquest s'aconsegueix mitjançant $LiClO_4$, serà:

$$\begin{aligned}
 X &= |Li^+|_{LiClO_4} + |ClO_4^-|_{LiClO_4} = 2 |LiClO_4| \\
 |LiClO_4| &= X/2
 \end{aligned}$$

Coneixent el volum de dissolució a preparar per cada experiment cinètic (en general 25 ml excepte en el cas del rodi on els volums són de 10 ml), i els valors de $|H^+|$, $|P|_T$ i K_a podrem doncs, disposant de dissolucions de partida de concentració coneguda de $HClO_4$, H_3PC_n , LiH_2PO_n i $LiClO_4$, preparar qualsevol experiment cinètic. Per exemple, per l'experiment cinètic corresponent al sistema $M = Co$ i $n = 3$ a $t = 80^\circ C$

amb $|P|_T = 0.15M$ i $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}|^{3+} = 0.012M$ i tenint les següents dissolucions de partida $|\text{H}_3\text{PC}_3| = 1.046M$, $|\text{LiH}_2\text{PC}_3| = 1.85M$, $|\text{HClO}_4| = 4.067M$ i $|\text{LiClO}_4| = 3.51M$, els volums a afegir per tenir 25 ml de dissolució total final són:

de H_3PC_3	5.39 ml
de LiH_2PC_3	1.27 ml
de HClO_4	0.37 ml
de LiClO_4	1.70 ml
i de $ \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} ^{3+}$	0.0554 g

9.7 Determinació dels valors de k_{obs} i tractament de dades.

La determinació de k_{obs} va ésser diferent segons si la reacció era d'equilibri o no.

Si la reacció no presenta equilibri, de les mesures puntuals s'obté una taula de valors d'absorbància, temps a partir de la qual per representació gràfica, s'obté el valor de k_{obs} . Per exemple per $M = \text{Cr}$ i $n = 2$ a $t = 50^\circ\text{C}$, $|\text{H}^+| = 0.40M$, $|P|_T = 0.8M$ i $|\text{Cr}| = 0.015M$, tenim:

$100 \times A$	373	413	445	467	470	510
t (min)	0	35	65	95	110	185	

i sabent que el valor de A_∞ , calculat a partir de l'espectre del complex ja anionitzat, val 0.665 per a la concentració a la que treballem, s'obté:

$-\ln(A_\infty - A_t)$	1.231	1.378	1.514	1.619	1.635
t (min)	0	35	65	95	110

el que dona una línia recta com la de la Figura 58 amb un pendent de $3.426 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ que és, per tant, el valor de

la constant cinètica observada corresponent.

Quant a les mesures contínues, no s'obté directament la taula d'absorbància, temps, sinó un registre com per exemple el que hi ha a la Figura 59. D'aquest es pot extraure la taula d'absorbàncies en front del temps per, finalment, mitjançant una representació del tipus de la Figura 58 determinar el valor de la k_{obs} .

Quan la reacció presenta equilibri, a partir del coneixement del coeficient d'extinció del producte final es fa una representació de $-\ln(\epsilon_{\infty} - \epsilon)$ en front del temps. ϵ es calcula a partir de la concentració total de complex i l'absorbància a cada temps ($\epsilon = A/(|M| \times l)$); per aquesta representació s'agafa només l'interval de valors de ϵ on es manté la linealitat de la representació (veure Reversibilitat de les reaccions en les condicions establertes) que és entre el 15 i 25%. Del pendent d'aquesta recta s'obté la constant de velocitat observada corresponent.

Totes les dades cinètiques van ésser ajustades amb programes de mínims quadrats, adaptats a l'estudi cinètic.

V.-APÈNDIX

1. TAULES

Taula I.- Espectre visible del $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ a diferents $[\text{H}^+]$.

Espècie present	$[\text{H}^+]$ (M)	λ_1 (nm)	ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_2 (nm)	ϵ_2 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	0.1	517	69.0	353	55.5
$[\text{CoHPC}_3(\text{NH}_3)_5]^+$	2×10^{-13}	519	83.4	358	68.7

Taula II.- Espectre visible-ultraviolat del $[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5]$.

Espècie present	$[\text{H}^+]$ (M)	λ_1 (nm)	ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_2 (nm)	ϵ_2 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$[\text{RhH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	0.1	327	124	267	109
$[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5]$	2×10^{-13}	332	164	272	148

Taula III.- Paràmetres per les reaccions d'anionització del $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ a 65°C.

Anionitzant (Referència)	$10^4 k_i$ (s^{-1})	ΔH^\ddagger (Kcal mol $^{-1}$)	ΔS^\ddagger (cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$)
N_3^- (32)	50	23.0	-5
AcC^- (32)	15	25.5	1
HGly (43)	37.2 ^a	22.2	-9.2
HProp (31)	27.0 ^a	21.3	-17
Prop^- (31)	6.13	22.2	8.2
Cx^{2-} (20)	1.74	13.0	-33
HCx^- (20)	1.77	13.0	-34
H_2Cx (20)	17.9 ^a	8.3	-51
Cl^- (42,44)	39.7	25.5	3
Br^- (42)	79	25.3	2
H_3PO_4	28.7 ^a	26.5	-0.91
H_2PO_4^-	3.5 ^a	27.1	5.6
H_2O (8,63)	14.9	23.9	-3.0

^aValors estimats a partir de $K_i \leq 0.1\text{M}$ (40)

Taula IV.- Valors de ΔV^\ddagger per reaccions de bescanvi de dissolvent (aigua) a 25°C (15).

Complex	ΔV^\ddagger	Activació
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	+1.2	dissociativa
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	-5.8	associativa
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	-4.1 (35°C)	associativa
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	-3.2 (70.5°C)	associativa

Taula V.- Constants d'acides de les espècies que inter-
venen en les reaccions estudiades.

Espècie	M	n	^a K _a	Referència
M(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺	Cr	-	7.94x10 ⁻⁶	(64)
	Co	-	6.02x10 ⁻⁷	(65)
	Rh	-	1.66x10 ⁻⁷	(66)
H ₃ PC _n	--	2	14.2x10 ⁻²	
	--	3	4.82x10 ⁻²	
	--	4	2.05x10 ⁻²	(1)
MH ₂ PC _n (NH ₃) ₅ ²⁺	Co	3	7.96x10 ⁻⁴	
	Rh	4	^b 2.51x10 ⁻⁴	(3)

^aTotes a 25°C menys quan s'indiqui una altra cosa

^bA 60°C

Taula VI.- Valors de les constants de velocitat observades, $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$, per $M = \text{Cr}$ i $n = 2$ en funció de $|P|_T$, $|\text{H}^+|$ i T .

T (°C)	$ \text{H}^+ $ (M)	$ P _T$ (M)	$ \text{H}_3\text{PCO}_2 $ (M)	$ \text{H}_2\text{PO}_2^- $ (M)	$10^5 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})
40	0.010	0.20	0.020	0.180	0.68
		0.30	0.030	0.269	0.99
		0.50	0.051	0.449	1.55
		0.70	0.071	0.629	0.26
		0.80	0.081	0.719	2.45
	0.050	0.20	0.072	0.128	0.58
		0.30	0.108	0.192	0.80
		0.50	0.180	0.319	1.31
		0.70	0.225	0.447	1.78
		0.80	0.289	0.511	2.09
	0.10	0.20	0.106	0.094	0.52
		0.30	0.159	0.141	0.82
		0.50	0.265	0.235	1.35
		0.70	0.371	0.329	1.83
		0.80	0.424	0.376	2.06
	0.20	0.20	0.139	0.061	0.50
		0.30	0.208	0.092	0.77
		0.50	0.347	0.153	1.23
		0.70	0.485	0.215	1.67
		0.80	0.555	0.245	2.00
0.40	0.20	0.164	0.036	0.47	
	0.30	0.246	0.054	0.62	
	0.50	0.409	0.091	1.12	
	0.70	0.573	0.127	1.52	
	0.80	0.655	0.145	1.73	
50	0.010	0.20	0.023	0.177	2.17
		0.30	0.035	0.365	3.09
		0.50	0.058	0.442	4.70
					.../...

				.../...	
		0.70	0.081	0.619	6.26
		0.80	0.093	0.707	7.49
	0.050	0.20	0.079	0.121	2.08
		0.30	0.119	0.181	3.17
		0.50	0.198	0.302	4.61
		0.70	0.278	0.422	6.79
		0.80	0.317	0.483	7.17
	0.10	0.20	0.137	0.086	1.71
		0.30	0.170	0.130	2.67
		0.50	0.284	0.216	4.25
		0.70	0.397	0.302	5.25
		0.80	0.454	0.346	6.50
	0.20	0.20	0.145	0.055	1.51
		0.30	0.217	0.083	2.30
		0.50	0.362	0.139	3.93
		0.70	0.507	0.193	5.05
		0.80	0.579	0.220	6.14
	0.40	0.20	0.168	0.032	1.33
		0.30	0.252	0.048	2.17
		0.50	0.420	0.080	3.06
		0.70	0.588	0.112	4.75
		0.80	0.672	0.128	7.11
60	0.010	0.20	0.025	0.175	7.11
		0.30	0.038	0.262	12.0
		0.50	0.063	0.436	19.2
		0.70	0.089	0.611	25.5
		0.80	0.101	0.698	27.8
	0.050	0.20	0.084	0.116	7.03
		0.30	0.126	0.174	10.3
		0.50	0.210	0.290	16.9
		0.70	0.295	0.405	21.5
		0.80	0.337	0.463	25.5
	0.10	0.20	0.118	0.081	5.82
		0.30	0.178	0.122	8.49
		0.50	0.296	0.204	13.3
				.../...	

				.../...
	0.70	0.415	0.285	18.4
	0.80	0.474	0.326	21.1
0.20	0.20	0.149	0.051	4.53
	0.30	0.223	0.077	6.52
	0.50	0.372	0.128	11.4
	0.70	0.521	0.179	15.7
	0.80	0.595	0.205	18.5
0.40	0.20	0.171	0.029	3.81
	0.30	0.256	0.044	5.78
	0.50	0.427	0.073	9.35
	0.70	0.597	0.103	14.1
	0.80	0.683	0.117	15.9

Taula VII.- Valors de les constants de velocitat observades, $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$, per $M = \text{Co}$ i $n = 3$ en funció de $|P|_T$, $|\text{H}^+|$ i T .

T (°C)	$ \text{H}^+ $ (M)	$ P _T$ (M)	$ \text{H}_3\text{PO}_3 $ (M)	$ \text{H}_2\text{PO}_3^- $ (M)	$10^5 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})
60	0.002	0.40	0.013	0.387	1.25
		0.70	0.023	0.676	1.83
		0.80	0.027	0.773	1.91
	0.02	0.70	0.180	0.520	1.45
		0.80	0.206	0.594	1.60
	0.05	0.50	0.232	0.268	0.97
		0.80	0.372	0.428	1.44
	0.15	0.40	0.289	0.111	0.54
			0.50	0.361	0.139
		0.70	0.506	0.194	0.87
			0.80	0.578	0.222
	70	0.002	0.40	0.013	0.387
0.50			0.016	0.484	5.05
0.70			0.023	0.677	6.30
0.80			0.026	0.774	6.63
0.02		0.40	0.100	0.300	3.19
		0.50	0.125	0.375	3.70
		0.70	0.175	0.525	5.21
		0.80	0.199	0.601	5.32
0.05		0.40	0.181	0.218	2.47
		0.50	0.227	0.273	2.67
		0.70	0.318	0.382	3.72
		0.80	0.363	0.437	3.83
0.15		0.40	0.285	0.115	1.46
			0.70	0.428	0.172
		0.80	0.500	0.200	2.67
80	0.002	0.40	0.012	0.388	18.2
		.../...			

				.../...
	0.70	0.022	0.678	25.4
	0.80	0.025	0.775	28.2
0.02	0.70	0.169	0.531	20.4
	0.80	0.193	0.605	26.2
0.05	0.50	0.222	0.278	13.4
	0.80	0.355	0.445	21.5
0.15	0.40	0.282	0.118	7.23
	0.50	0.353	0.147	9.22
	0.70	0.494	0.206	10.9
	0.80	0.564	0.236	14.0

Taula VIII.- Valors de les constants de velocitat observades, k_{obs} (s^{-1}), per $M = \text{Rh}$ i $n = 4$ en funció de $|P|_T$, $|H^+|$ i T .

T (°C)	$ H^+ $ (M)	$ P _T$ (M)	$ H_3PC_4 $ (M)	$ H_2PO_4^- $ (M)	$10^4 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})
80	0.0008	0.50	0.032	0.468	8.00
		0.60	0.038	0.562	9.78
		0.70	0.044	0.655	10.9
	0.008	0.40	0.162	0.238	5.23
		0.50	0.202	0.298	5.95
		0.60	0.242	0.358	7.70
		0.70	0.283	0.418	7.83
	0.035	0.80	0.323	0.478	8.88
		0.40	0.299	0.101	3.10
		0.50	0.374	0.126	3.43
		0.70	0.523	0.176	4.25
	0.127	0.80	0.598	0.202	5.00
		0.40	0.366	0.034	1.36
		0.50	0.457	0.042	1.80
		0.70	0.640	0.059	2.02
	90	0.0008	0.80	0.732	0.068
0.40			0.027	0.373	19.5
0.50			0.034	0.466	26.5
0.60			0.041	0.559	33.2
0.70			0.049	0.652	34.0
0.0034		0.80	0.055	0.745	38.3
		0.40	0.095	0.305	17.6
		0.50	0.119	0.381	22.0
		0.60	0.142	0.457	25.0
		0.70	0.166	0.533	33.1
0.008	0.80	0.190	0.610	33.9	
	0.40	0.169	0.231	14.3	
				...	

		.../...			
		0.50	0.212	0.288	18.9
		0.60	0.254	0.346	21.1
		0.70	0.296	0.404	24.1
		0.80	0.399	0.461	31.4
	0.033	0.40	0.301	0.099	5.80
		0.50	0.376	0.124	8.77
		0.60	0.451	0.149	10.8
		0.70	0.526	0.174	11.0
		0.80	0.601	0.199	11.7
	0.121	0.40	0.367	0.033	3.60
		0.50	0.459	0.041	5.32
		0.60	0.550	0.050	5.83
		0.70	0.642	0.058	6.83
		0.80	0.734	0.066	7.50
97	0.0007	0.50	0.032	0.468	49.5
		0.60	0.038	0.562	50.5
		0.70	0.044	0.655	62.0
		0.80	0.051	0.749	68.3
	0.007	0.40	0.162	0.238	33.3
		0.50	0.202	0.297	43.0
		0.60	0.243	0.357	46.7
		0.70	0.283	0.417	49.7
	0.04	0.40	0.318	0.082	19.8
		0.50	0.398	0.102	22.8
		0.70	0.557	0.143	26.2
		0.80	0.636	0.164	30.0
	0.119	0.40	0.368	0.032	8.90
		0.50	0.460	0.040	14.2
		0.70	0.644	0.056	14.4
		0.80	0.736	0.064	16.8

Taula IX.- Valors de k'_{obs} per $M = \text{Rh}$ i $n = 4$ en funció de $|\text{H}^+|$ i T .

T ($^{\circ}\text{C}$)	$ \text{H}^+ $ (M)	$10^3 k'_{\text{obs}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
80	0.0008	1.51
	0.008	1.12
	0.035	0.607
	0.127	0.388
90	0.0008	4.92
	0.0034	4.38
	0.008	3.73
	0.033	1.67
	0.121	0.958
97	0.0007	8.59
	0.007	7.41
	0.031	3.66
	0.119	2.09

Taula X.- Valors dels paràmetres cinètics per $M = \text{Rh}$ i $n = 4$.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$k_1 K_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_2 K_2$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
80	$(2.14 \pm 1.1) \times 10^{-4}$	$(1.69 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
90	$(5.40 \pm 0.48) \times 10^{-4}$	$(5.52 \pm 0.25) \times 10^{-3}$
97	$(13.9 \pm 0.13) \times 10^{-4}$	$(10.3 \pm 0.78) \times 10^{-3}$

Taula XI.- Valors dels paràmetres obtinguts per la representació gràfica de $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|P|_T$ per $M = \text{Cr}$ i $n = 2$.

T(°C)	$ H^+ (M)$	tg α	C.C.	A	B
40	0.01	2.86×10^4	$(5.23 \pm 1.5) \times 10^3$	3.44×10^{-6}	1.80×10^{-2}
	0.05	3.31×10^4	$(9.17 \pm 3.7) \times 10^3$	4.18×10^{-6}	3.83×10^{-2}
	0.10	3.83×10^4	$(-1.09 \pm 3.0) \times 10^3$	4.92×10^{-6}	-5.36×10^{-2}
	0.20	3.95×10^4	$(1.62 \pm 2.3) \times 10^3$	7.30×10^{-6}	1.18×10^{-2}
	0.40	4.25×10^4	$(6.82 \pm 8.7) \times 10^3$	11.5×10^{-6}	7.84×10^{-2}
50	0.01	8.58×10^3	$(3.48 \pm 0.63) \times 10^3$	1.00×10^{-5}	3.48×10^{-2}
	0.05	9.06×10^3	$(2.42 \pm 0.95) \times 10^3$	1.39×10^{-5}	3.36×10^{-2}
	0.10	10.5×10^3	$(2.79 \pm 0.83) \times 10^3$	1.67×10^{-5}	4.66×10^{-2}
	0.20	13.2×10^3	$(-1.13 \pm 0.78) \times 10^3$	2.09×10^{-5}	-2.72×10^{-3}
	0.40	15.0×10^3	$(-0.68 \pm 2.7) \times 10^3$	3.17×10^{-5}	-2.16×10^{-2}
60	0.01	2.50×10^3	$(3.11 \pm 2.1) \times 10^2$	3.16×10^{-5}	0.98×10^{-2}
	0.05	2.73×10^3	$(5.93 \pm 1.2) \times 10^2$	4.36×10^{-5}	2.58×10^{-2}
	0.10	3.30×10^3	$(7.33 \pm 1.3) \times 10^2$	5.11×10^{-5}	3.75×10^{-2}
	0.20	4.48×10^3	$(-0.56 \pm 3.0) \times 10^2$	6.00×10^{-5}	-0.34×10^{-2}
	0.40	5.30×10^3	$(-2.61 \pm 2.4) \times 10^2$	8.85×10^{-5}	-2.31×10^{-2}

Taula XII.- Valors de k_1 i $k_2 (=k_1)$ per $M = \text{Cr}$ i $n = 2$ en funció de la temperatura.

T(°C)	$^a \text{C.C.}$	$k_1 = k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
40	7.19×10^3	$(1.39 \pm 0.50) \times 10^{-4}$
50	2.91×10^3	$(3.44 \pm 0.95) \times 10^{-4}$
60	0.662×10^3	$(15.1 \pm 2.9) \times 10^{-4}$

^aObtingut fent el valor mig dels positius de C.C. (Taula XI).

Taula XIII.- Valors del paràmetres cinètics per M = Cr i n = 2 .

T(°C)	$^a K_1 (M^{-1})$	$^a K_2 (M^{-1})$	$k_1 = k_2 (s^{-1})$
40	$(1.50 \pm 0.58) \times 10^{-1}$	$(2.51 \pm 1.0) \times 10^{-1}$	1.39×10^{-4}
50	$(1.54 \pm 0.51) \times 10^{-1}$	$(4.04 \pm 1.3) \times 10^{-1}$	3.44×10^{-4}
60	$(0.904 \pm 1.8) \times 10^{-1}$	$(3.29 \pm 1.4) \times 10^{-1}$	15.1×10^{-4}

$^a \Delta H = 0$ per tant $\bar{K}_1 = 0.13 \pm 0.06 M^{-1}$ i $\bar{K}_2 = 0.33 \pm 0.12 M^{-1}$

Taula XIV.- Valors dels paràmetres obtinguts per la representació gràfica de $1/k_{obs}$ en front de $1/|P|_T$ per M = Co i n = 3 a 70°C.

$ H^+ (M)$	tg α	O.C.
0.002	7.29×10^3	5.64×10^3
0.02	10.7×10^3	4.86×10^3
0.05	12.6×10^3	10.2×10^3
0.15	24.8×10^3	6.37×10^3

Taula XV.- Valors dels paràmetres cinètics per $M = Co$
i $n = 3$.

$T(^{\circ}C)$	$k_2 (s^{-1})$	${}^a K_2 (M^{-1})$
60	$(2.87 \pm 0.21) \times 10^{-5}$	2.16 ± 0.23
70	$(14.7 \pm 2.0) \times 10^{-5}$	0.946 ± 0.16
80	$(51.3 \pm 1.4) \times 10^{-5}$	1.43 ± 0.51

^a $\Delta H = 0$ per tant fem $\bar{K}_2 = 1.51 \pm 0.61$

Taula XVI.- Valors dels paràmetres d'activació pel sis-
temes estudiats ($|M(NH_3)_5H_2O|^{3+} + H_3PO_n/H_2PO_n^-$).

M	n	ΔH_1^{\ddagger} (Kcal/mol)	ΔH_2^{\ddagger} (Kcal/mol)	ΔS_1^{\ddagger} (cal/K mol)	ΔS_2^{\ddagger} (cal/K mol)
Cr	2	28.7 ± 5.2	28.7 ± 5.2	14.8 ± 4.6	14.8 ± 4.6
Co	3	-----	33.8 ± 2.0	-----	19.8 ± 5.9
Rh	4	^a 26.5 ± 3.2	^a 27.1 ± 1.0	^b -0.91 ± 8.8	^b 5.0 ± 2.7

^a Ja que $\Delta H = 0$ per K_1 i K_2 , la representació d'Eyring ens dona directament el valor de ΔH^{\ddagger} per la constant de primer ordre.

^b Per la constant de segon ordre.

Taula XVII.- Resum dels paràmetres cinètics i d'activació per $M = Cr$ i $n = 2$.

$T(^{\circ}C)$	$10^4 k_1 (s^{-1})$	$10^4 k_2 (s^{-1})$	$K_1 (M^{-1})$	$K_2 (M^{-1})$
40	1.39	1.39	0.15	0.25
50	3.44	3.44	0.15	0.40
60	15.1	15.1	0.090	0.33
ΔH^{\ddagger} (Kcal/mol)	28.7	28.7	---	---
ΔS^{\ddagger} (cal/K mol)	1.48	1.48	---	---

Taula XVIII.- Resum dels paràmetres per les anionitzacions del $|Cr(NH_3)_5H_2O|^{3+}$ per diferents espècies a $50^{\circ}C$.

Anionitzant (Referència)	$10^4 k_i$ (s^{-1})	$10^4 k_i K_i$ ($M^{-1} s^{-1}$)	ΔH^{\ddagger} (Kcal/mol)	ΔS^{\ddagger} (cal/K mol)
NCS^- (67)	6.12	4.16	24.4	3
Cl^- (67)	---	0.69	^a 25.6	^a 2
H_3PC_4 (1)	1.45	0.46	25.0	1.1
$H_2PC_4^-$ (1)	1.45	2.59	25.0	1.1
$HC_2C_4^-$ (27)	6.2	6.45	26.7	9.4
$C_2O_4^{2-}$ (27)	6.2	29.1	24.9	7.8
$NH_3^+CH_2COO^-$ (68)	14.2	7.82	25.3	5.6
H_3PC_2	3.44	0.45	28.7	1.48
$H_2PC_2^-$	3.44	1.14	28.7	1.48
H_2O (69)	13.7	---	23.2	0

^aRespecte a la constant de segon ordre.

Taula XIX.- Resum dels paràmetres cinètics i d'activació per $M = \text{Co}$ i $n = 3$.

T(°C)	k_1 (s^{-1})	$10^4 k_2$ (s^{-1})	K_1 (M^{-1})	K_2 (M^{-1})
60	---	0.29	---	2.16
70	---	1.47	---	0.95
80	---	5.13	---	1.43
ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	---	33.07	---	---
ΔS^\ddagger (cal/K mol)	---	19.76	---	---

Taula XX.- Resum dels paràmetres per les anionitzacions del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ per diferents espècies, a 60°C.

Anionitzant (Referència)	$10^4 k_i$ (s^{-1})	$10^4 k_i K_i$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/K mol)
Cl^-	(40) ---	1.70	---	---
SC_4^{2-}	(40) ---	5.66	---	---
AcC^-	(29) 0.5	2.5	22.8	-9.8
HAcC	(29) ---	0.17	^a 22.4	^a -13.0
N_3^-	(36) ---	2.24	^a 26.9	^a 5.4
$\text{H}_2\text{C}_2\text{C}_4$	(30) ---	0.66	^a 14.3	^a -35.0
$\text{HC}_2\text{C}_4^{2-}$	(30) 1.8	3.2	22.4	-8.6
$\text{C}_2\text{C}_4^{2-}$	(30) 1.25	11.5	24.8	-2.1
HCCC ⁻	(28) 1.98	1.68	20.4	-14.5
HCCOH	(28) ---	0.42	^a 21.7	^a -13.5
Succinat ²⁻	(21) 0.76	22.8	20.3	-16
HSuccinat ⁻	(21) 0.52	5.20	25.1	1
$\text{H}_2\text{Succinat}$	(21) ---	0.21	^a 27.7	^a -9
H_2PC_4^-	(2) ---	1.54	^a 26.9	^a 4.2
H_2PC_3	0.29	0.62	33.07	19.76
H_2C	(70) 23.5	---	23.2	0

^aRespecte a la constant de segon ordre.

Taula XXI.- Resum dels paràmetres cinètics i d'activació per $M = Rh$ i $n = 4$.

$T(^{\circ}C)$	$10^5 k_1 K_1 (M^{-1} s^{-1})$	$10^5 k_2 K_2 (M^{-1} s^{-1})$
80	21.4	169
90	54.0	552
97	139	1030
$a_{\Delta H^{\ddagger}}$ (Kcal/mol)	26.5	27.1
$a_{\Delta S^{\ddagger}}$ (cal/K mol)	-0.91	5.0

Taula XXII.- Resum del paràmetres cinètics estimats per $M = Rh$ i $n = 4$.

$T(^{\circ}C)$	$10^4 k_1 (s^{-1})$	$10^4 k_2 (s^{-1})$
80	≥ 21.4	≥ 169
90	≥ 54.0	≥ 552
97	≥ 139	≥ 1030

Taula XXIII.- Resum dels paràmetres per les anionitzacions del $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ per diferents espècies, a 65°C.

Anionitzant (Referència)	$10^4 k_i$ (s^{-1})	$10^4 k_i K_i$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/K mol)
N_3^- (32)	50	10	23.0	-5
SO_4^{2-} (42)	17	12.1	---	---
AcC^- (32)	15	5.24	25.5	1
HGly (43)	---	3.72	^a 22.2	^a -9.2
HProp (31)	---	2.70	^a 21.3	^a -17
Prop^- (31)	6.13	9.56	22.2	-8.2
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (20)	1.74	12.4	13.0	-33
HC_2O_4^- (20)	1.77	4.20	13.4	-34
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (20)	---	1.79	^a 8.3	^a -51
Cl^- (44)	39.7	7.5	25.5	3
Br^- (42)	79	6.32	25.3	2
H_3PC_4	^b ≥ 28.7	2.87	^a 26.5	^a -0.91
H_2PC_4	^b ≥ 3.5	0.35	^a 27.1	^a 5.1
H_2C (8,63)	14.9	---	23.9	0

^aRespecte a la constant de segons ordre.

^bValors estimat suposant $K_i \leq 0.1 \text{M}^{-1}$.

Taula XXIV.- Espectres electrònics de les espècies $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$.

M	$\lambda_{\text{max.1}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max.1}}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max.2}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max.2}}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Referència
Cr	480	35.1	359	30.3	(62)
Co	491	47.2	345	44.3	(60)
Rh	315	106	262	95	(61)

Taula XXV.- Espectres electrònics de les espècies
 $|\text{MH}_2\text{PO}_n(\text{NH}_3)_5|^{2+}$.

M	n	$\lambda_{\text{max.1}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max.1}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max.2}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max.2}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Referència
Cr	2	503	46.4	369	30.8	(7)
Co	3	517	69.0	353	55.5	---
Rh	4	327	124.4	267	108.9	---

Taula XXVI.- Valors de les concentracions totals de fòs-
 for escollides pels diferents estudis cinètics.

M	n	$ \text{P} _{\text{T}}$ (M)
Cr	2	0.8
		0.7
		0.5
		0.3
		0.2
Co	3	0.8
		0.7
		0.6
		0.5
		0.4
Rh	4	0.8
		0.7
		0.6
		0.5
		0.4

TAULA XXVII.- Valors dels pK pels equilibris (r.7),(r.8), (r.9) i (r.10) a 25°C.

M	n	pK			
		(r.7)	(r.8)	(r.9)	(r.10)
Cr	2	0.848	-----	^a 4.8-5.3	-----
Co	3	1.317	^b 6.728	^a 5.7-6.6	3.099
Rh	4	^d 1.688	^c 6.2	^a 5.9-6.9	^c 3.6

^aReferència (71)

^bReferència (65) a 18°C

^cReferència (3)

^dReferència (1)

TAULA XXVIII.- Valors del marge màxim de pH òptim per les reaccions estudiades (temperatura mitja).

M	n	pH màxim (aprox.)	pH mínim (aprox.)
Cr	2	4	0.6
Co	3	2.6	0.6
Rh	4	2.9	0.6

Taula XXIX.- Valors de les concentracions relatives de P i HP (α_P , α_{HP}) a diferents $|H^+|$ (temperatura mitja).

n	α_P	α_{HP}	$ H^+ $ (M)	pH
2	0.98	0.12	0,01	2
	0.6	0.4	0.05	1.3
	0.4	0.6	0.10	1
	0.3	0.7	0.20	0.7
	0.15	0.85	0.40	0.4
3	0.95	0.05	0.002	2.7
	0.9	0.1	0.005	2.3
	0.75	0.25	0.02	1.7
	0.55	0.45	0.05	1.3
	0.3	0.7	0.15	0.8
4	0.93	0.07	0.001	3
	0.8	0.2	0.004	2.4
	0.6	0.4	0.01	2
	0.25	0.75	0.04	1.4
	0.08	0.92	0.13	0.9

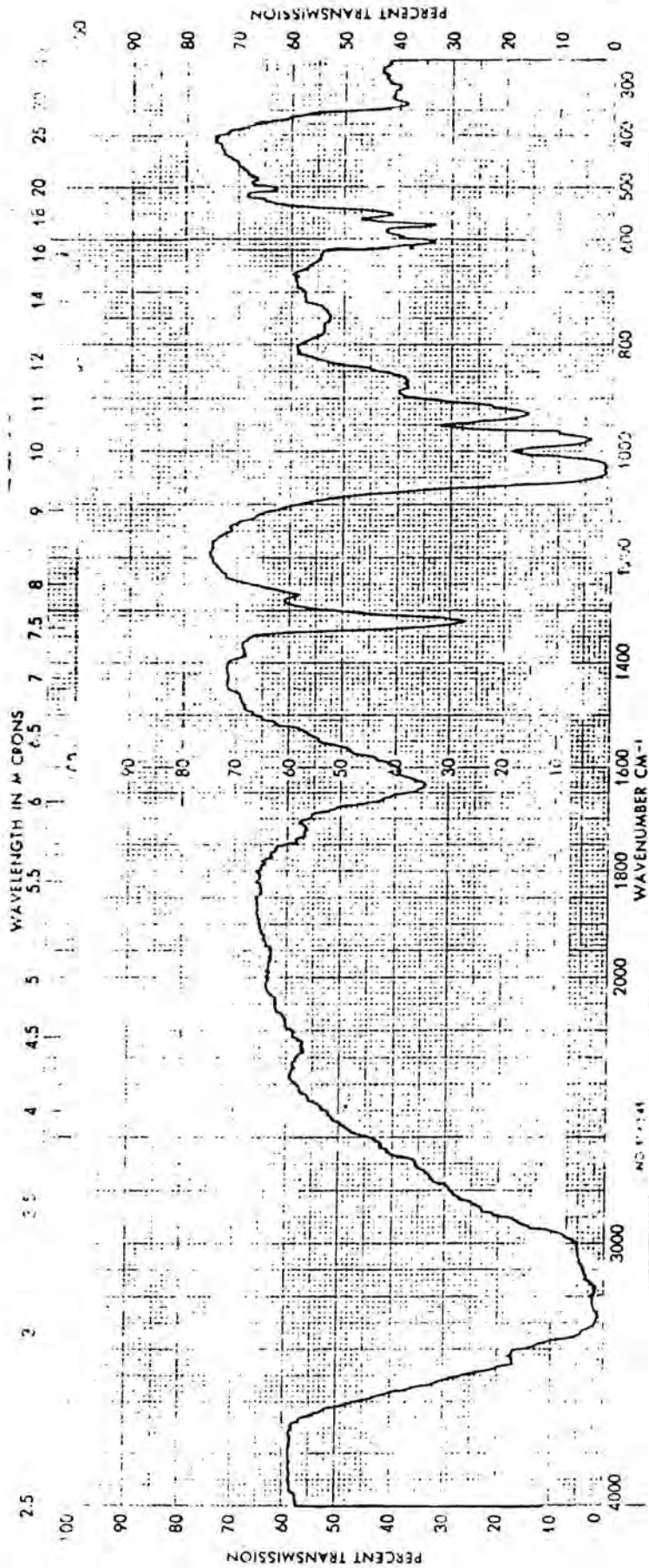


Figura 1.- Espectre I.R. del $\text{CoPO}_4(\text{NH}_3)_5$

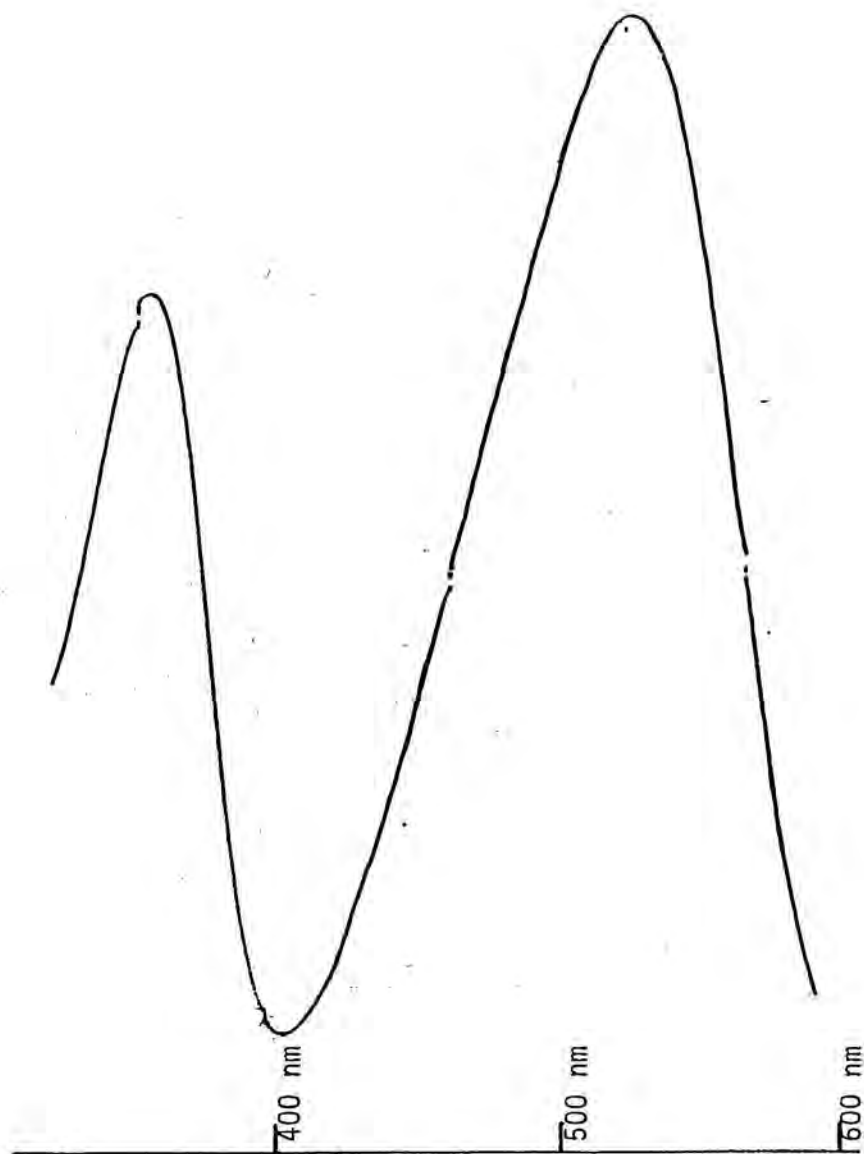


Figura 2.- Espectre visible del $[\text{CoH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

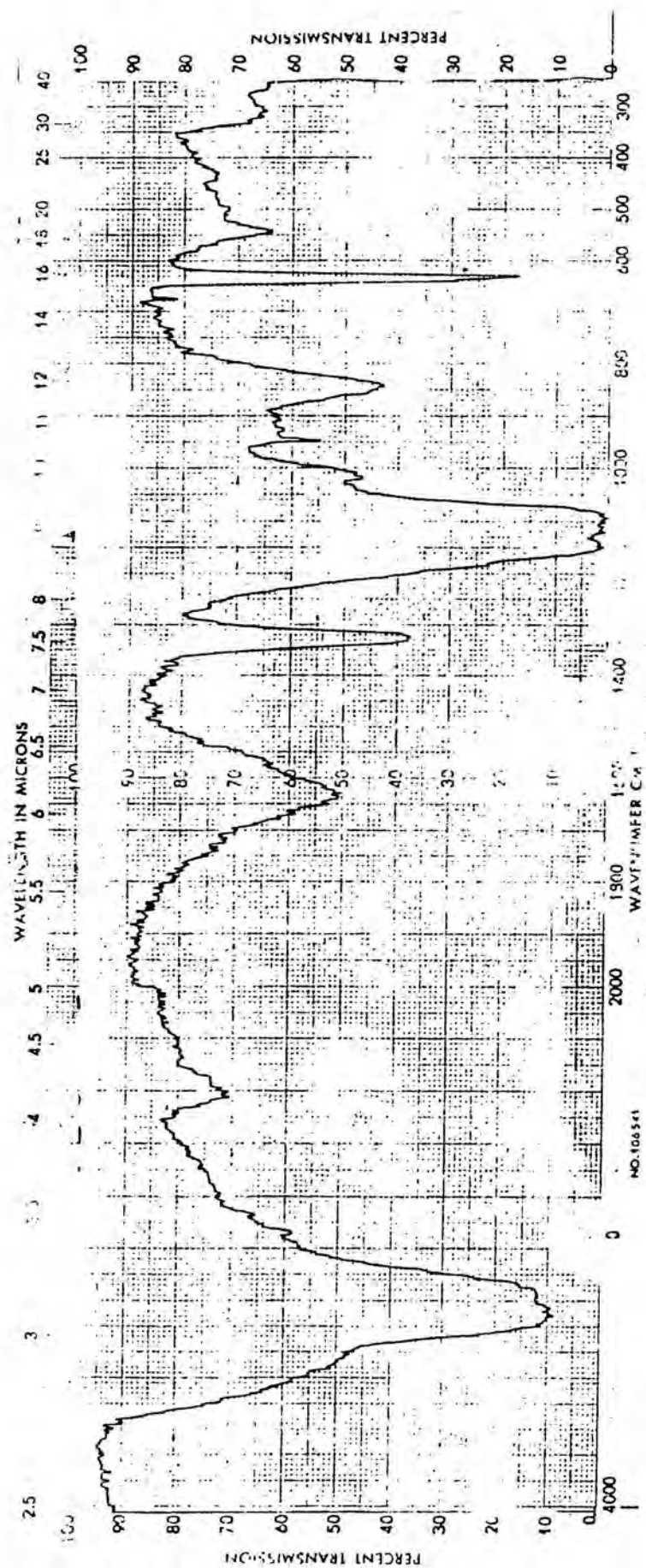


Figura 3.- Espectre I.R. del $|\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5|(\text{ClO}_4)_2$

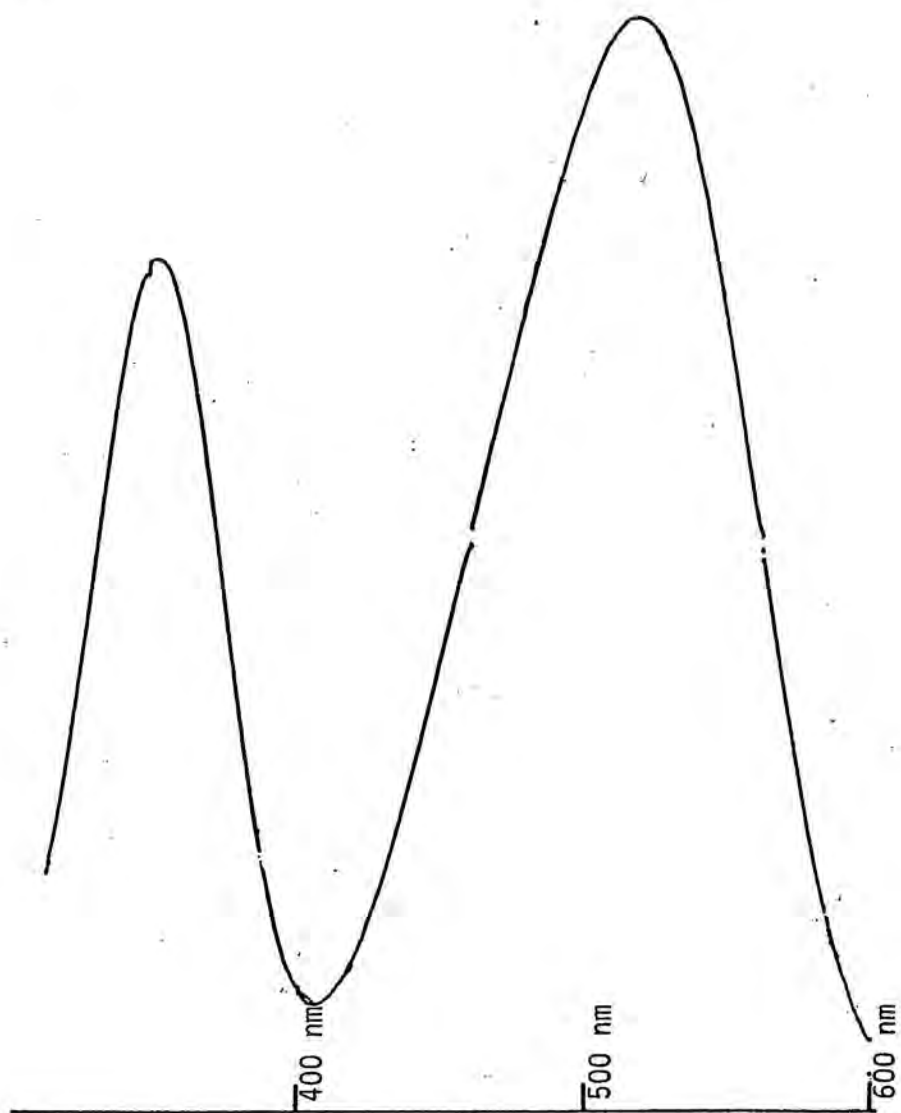


Figura 4.- Espectre visible del $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

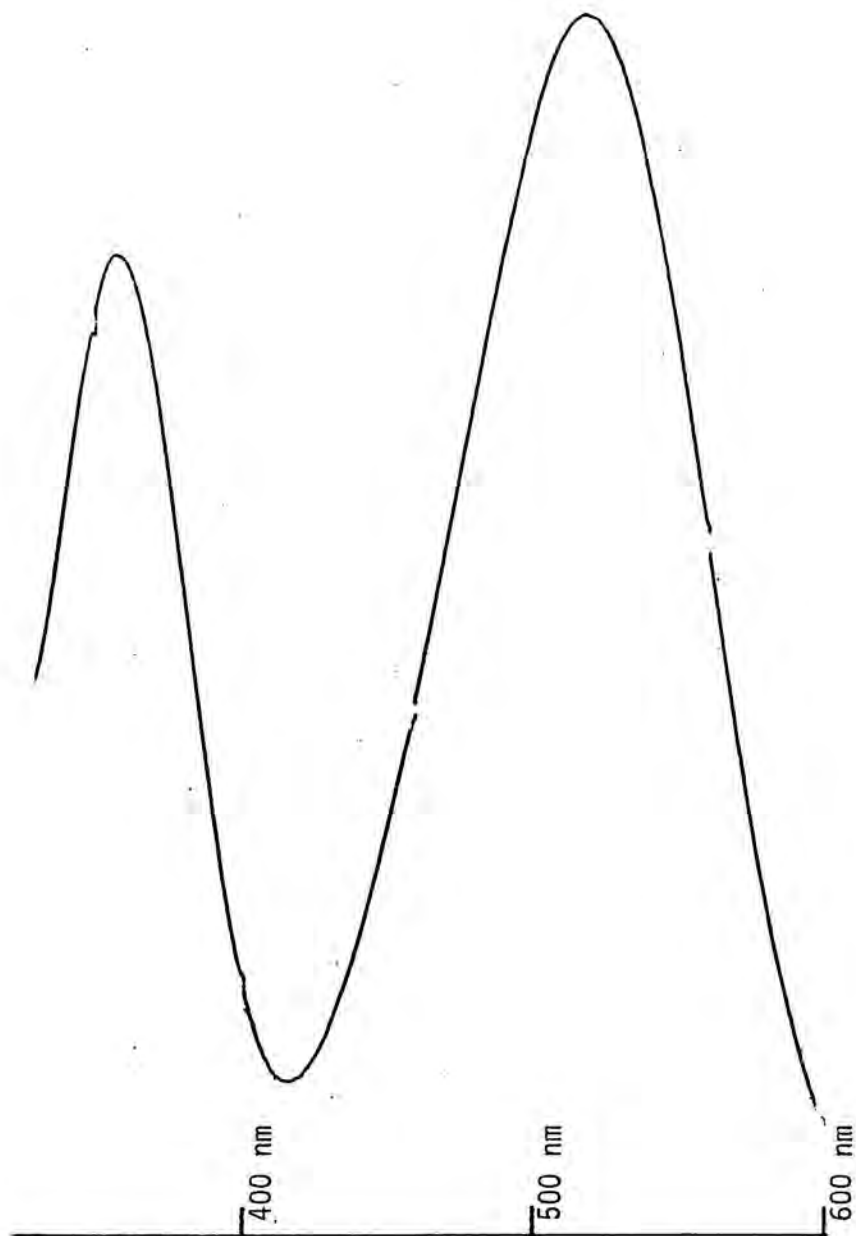


Figura 5.- Espectre visible del $[\text{CoHPC}_3(\text{NH}_3)_5]^+$

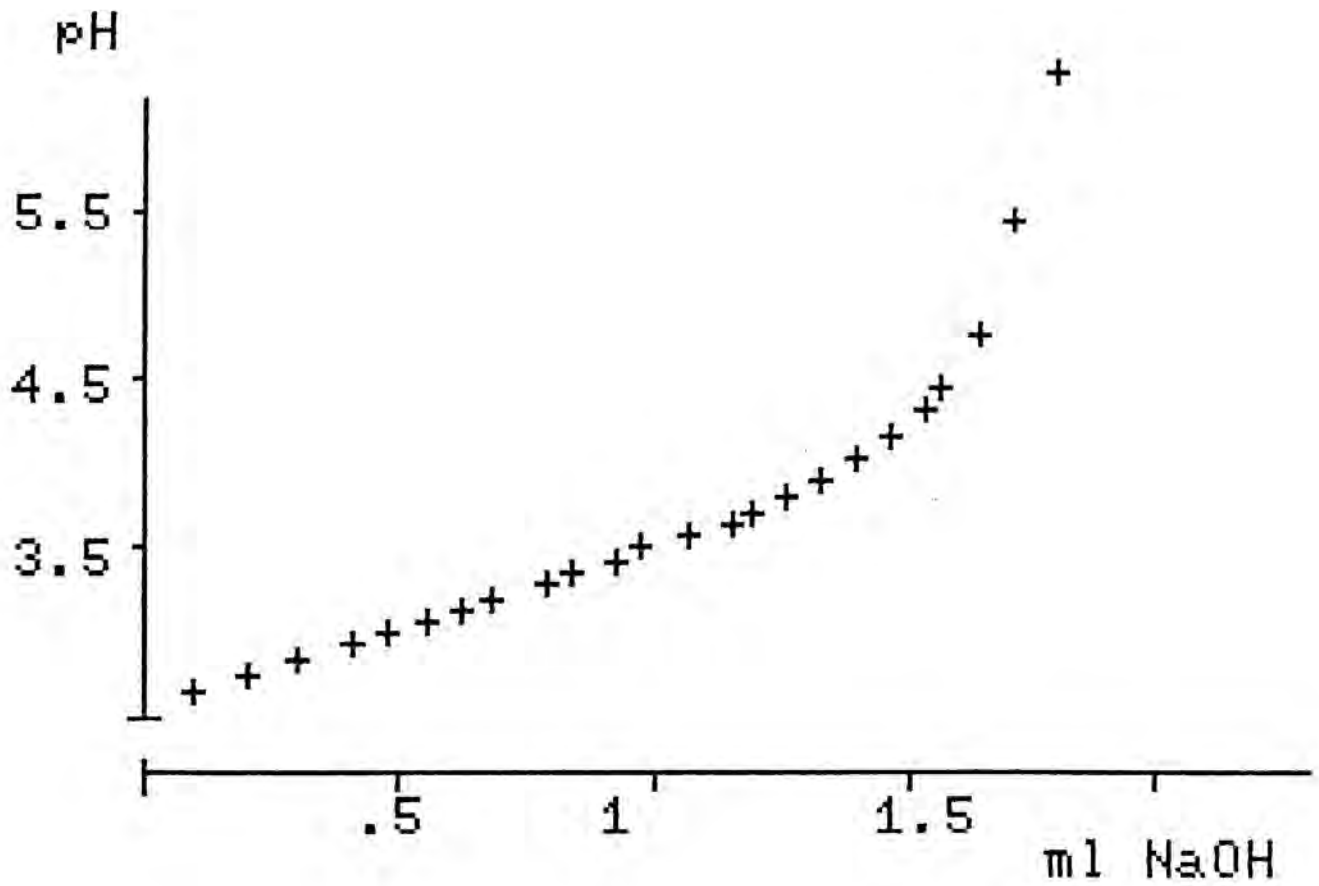


Figura 6.- Corba de valoració potenciomètrica d'una dissolució $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (25°C , $I = 1.0 \text{ LiNO}_3$)

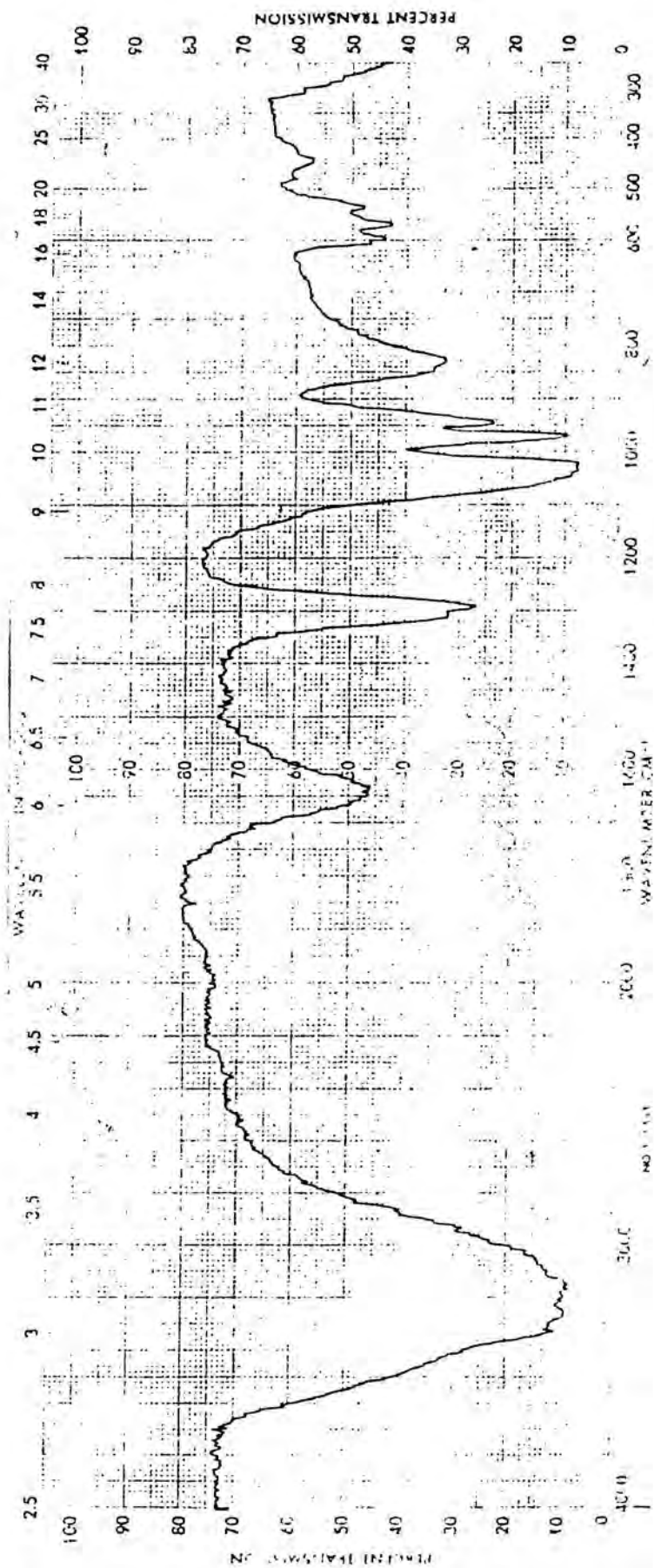


Figura 7.- Espectre I.R. del $\text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5$

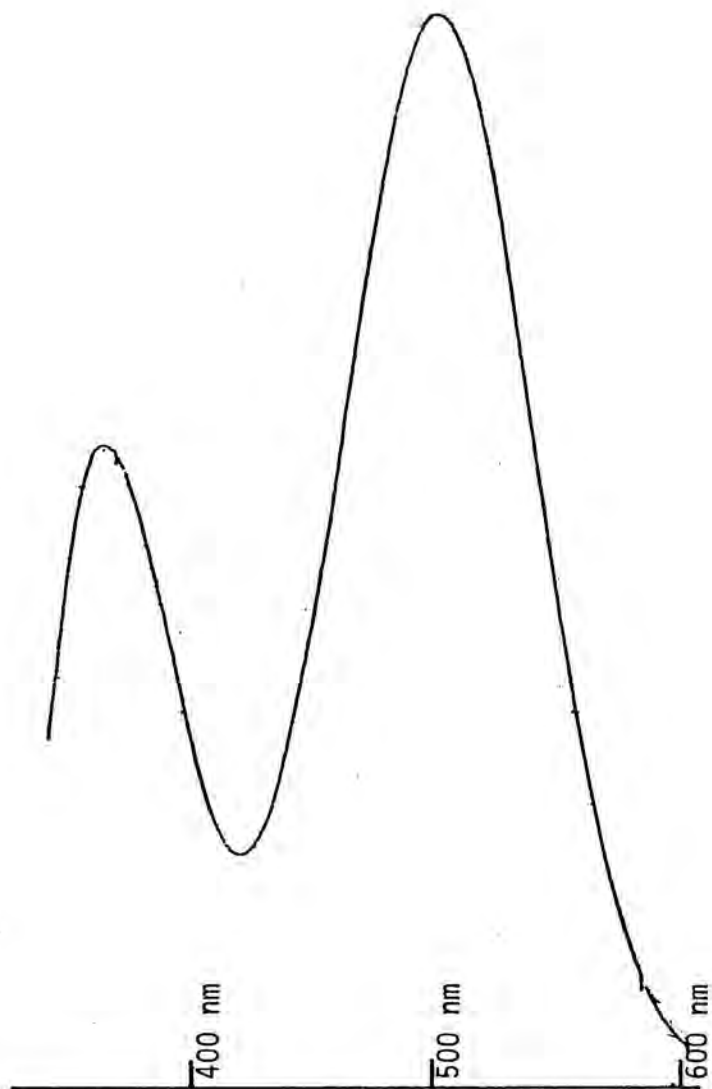


Figura 8.-

Espectre visible del $[\text{CrH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

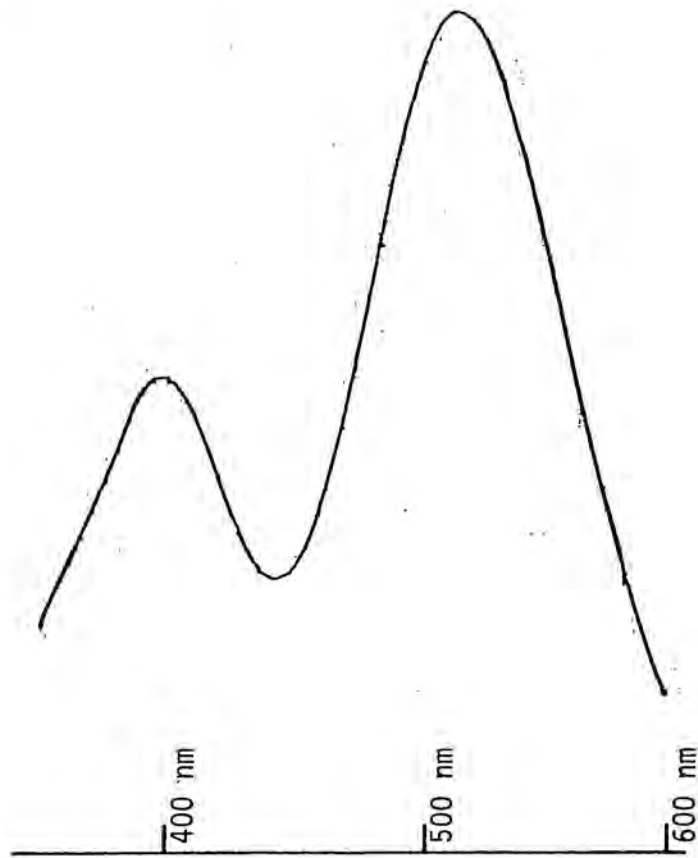


Figura 9.- Espectre visible del $[\text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5]$

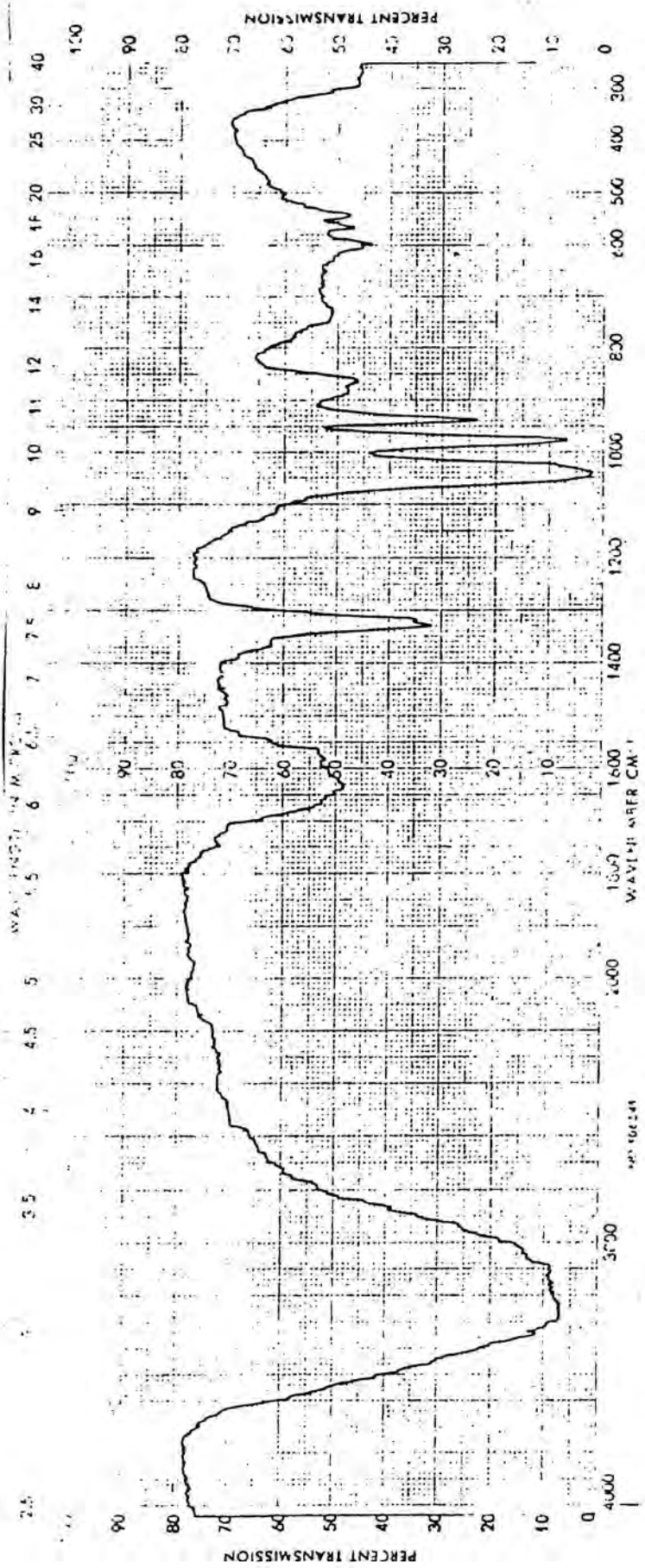


Figura 10.- Espectre I.R. del $\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5$

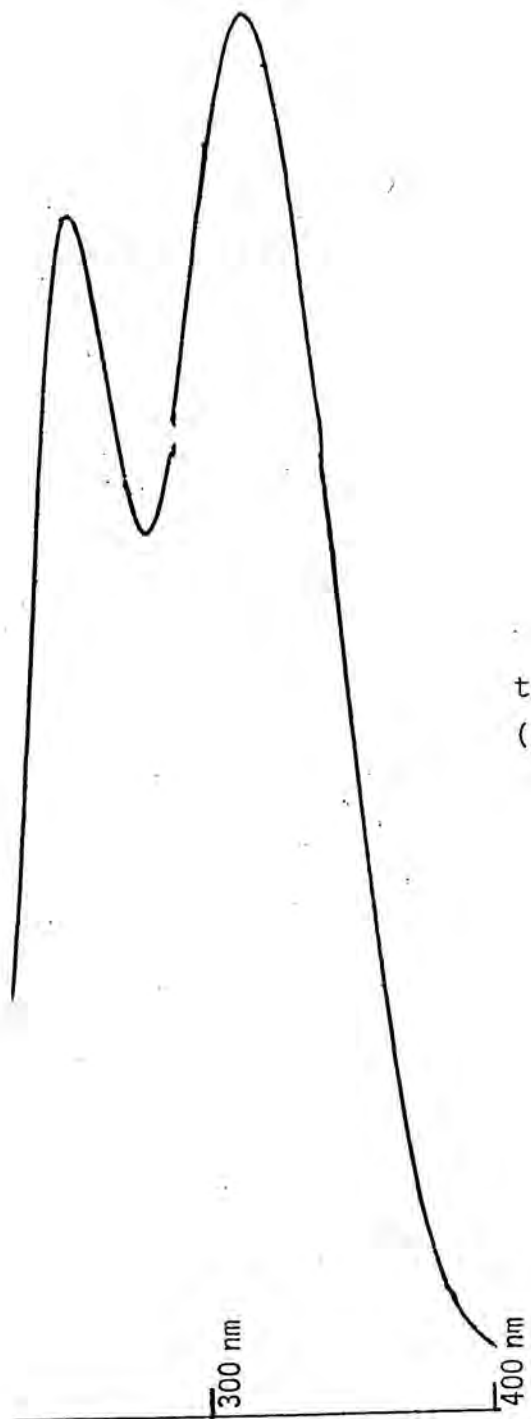


Figura 11.- Espectro visible-U.V. del $[\text{RhH}_2\text{PO}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

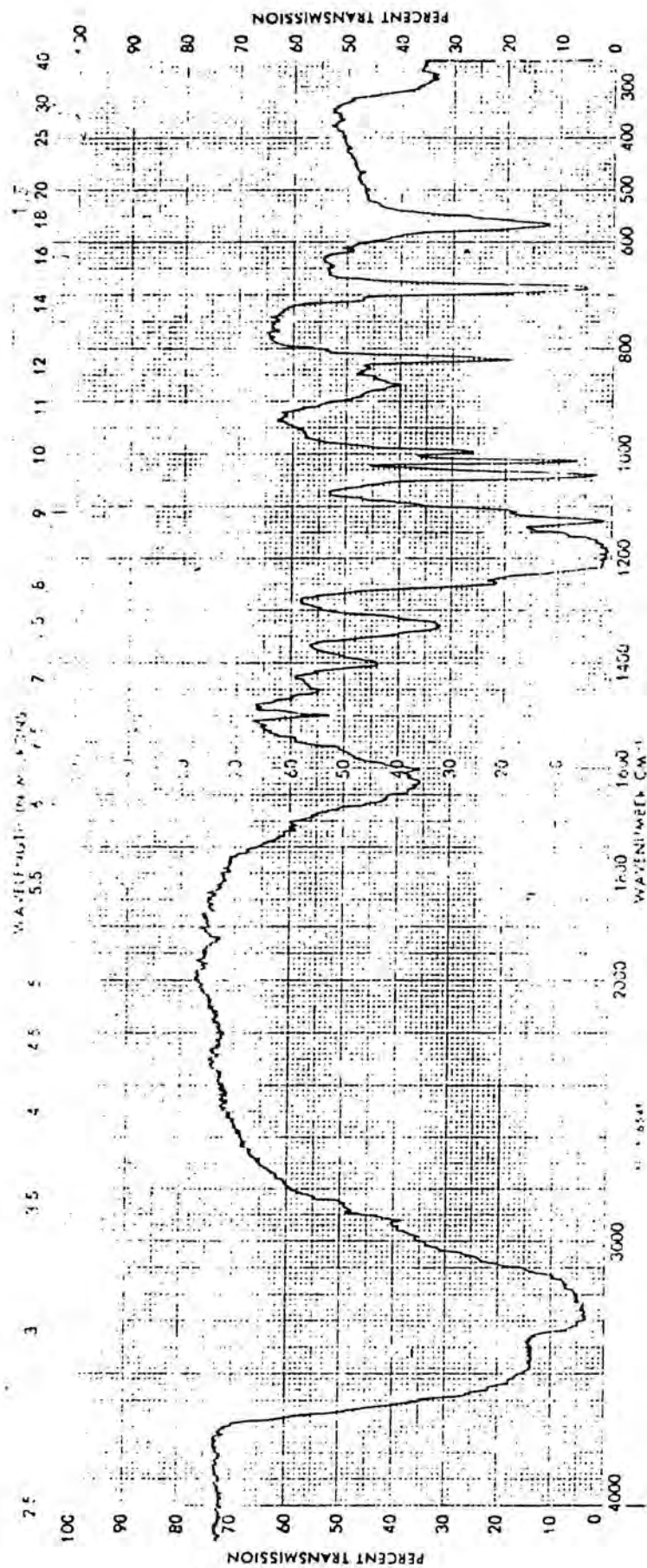


Figura 12.-

Espectre I.R. del $|\text{RhTS}(\text{NH}_3)_5|(\text{TS})_2$

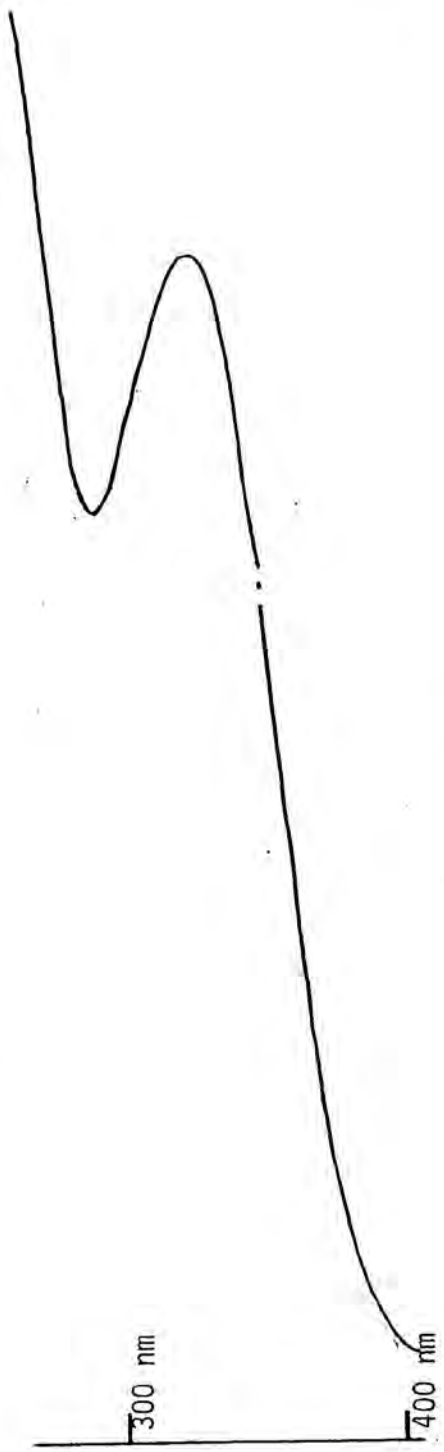


Figura 13.- Espectre visible-U.V. del $[\text{RhTS}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

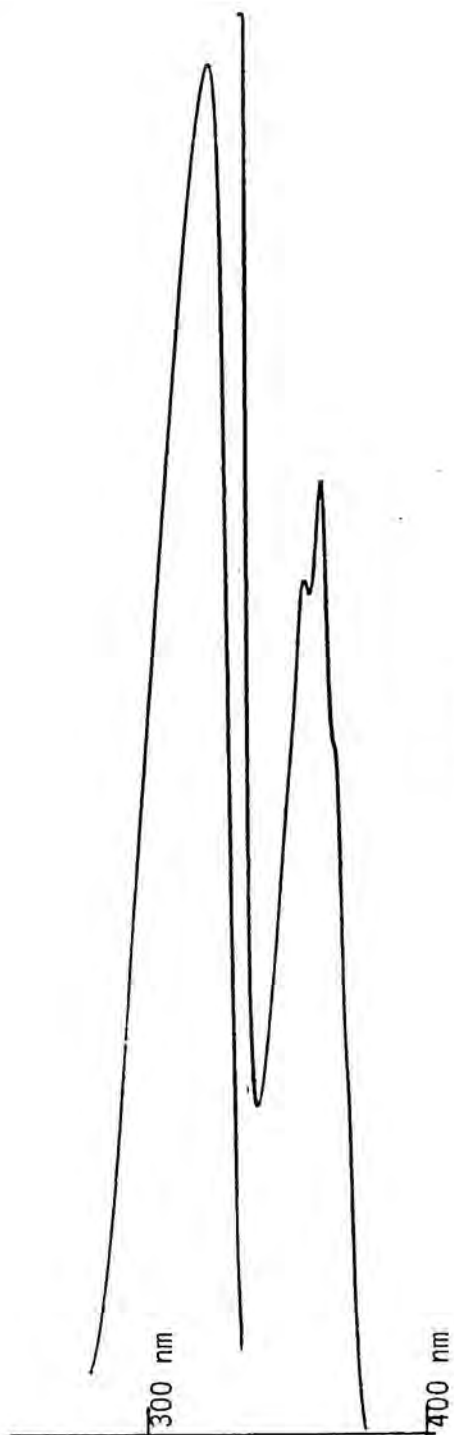


Figura 14.- Espectre visible-U.V. de l'acid p-toluensulfònic.

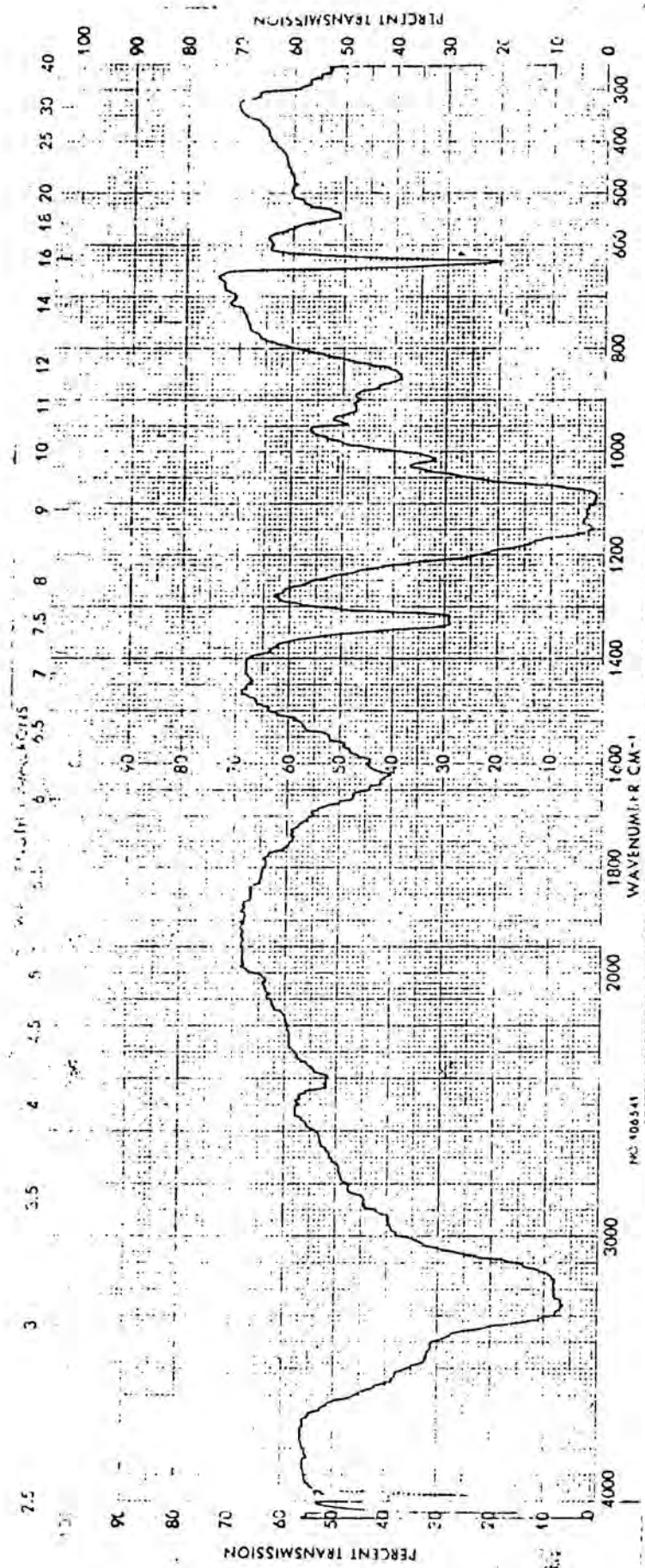


Figura 15.- Espectre I.R. del $\text{RhH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5 | (\text{ClO}_4)_2$

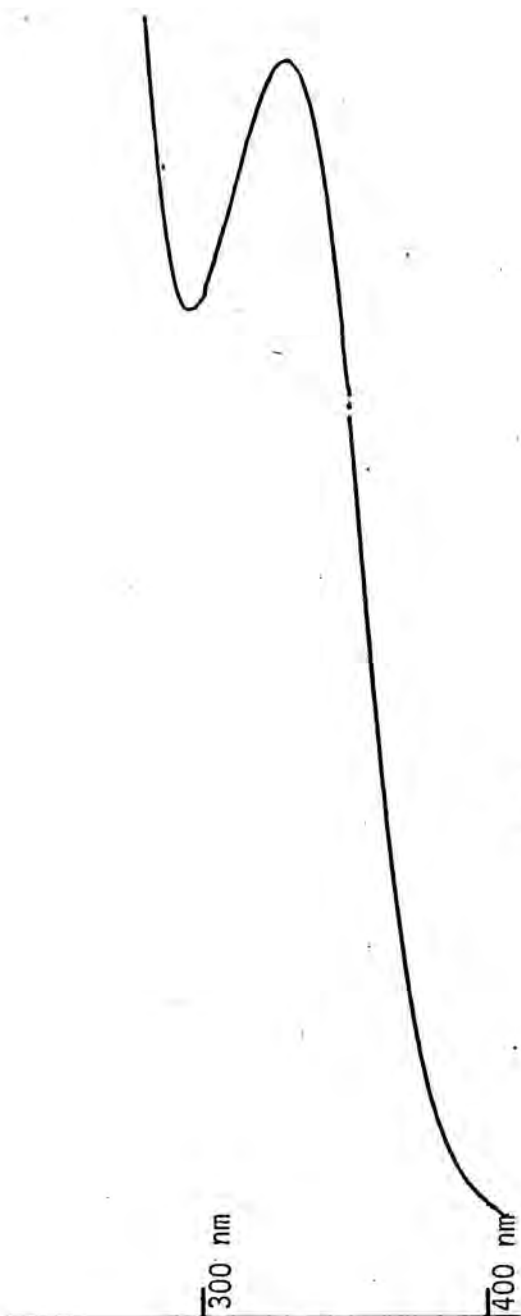


Figura 16.- Espectre visible-U.V. del $[\text{RhH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

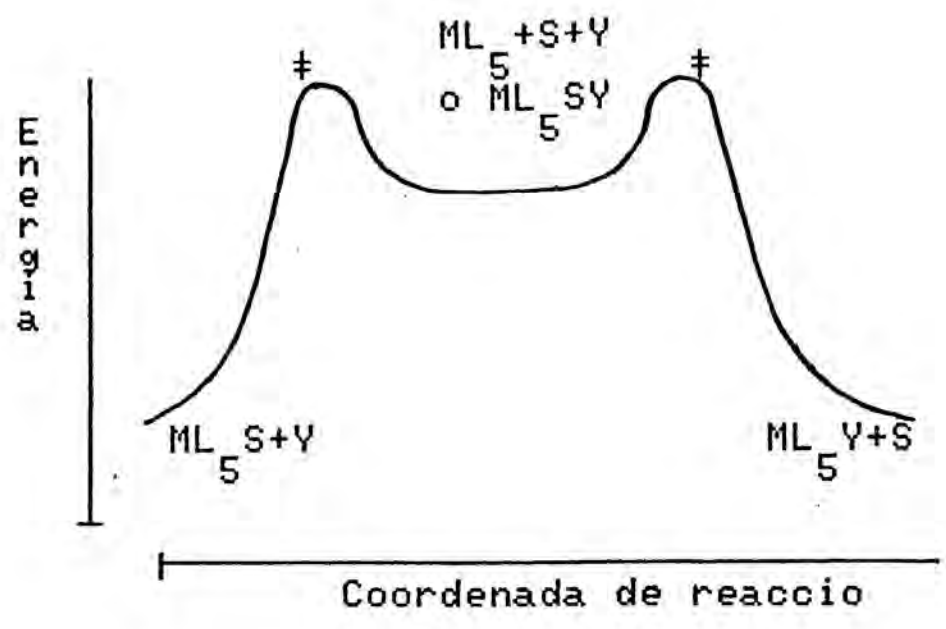


Figura 17.- Diagrama energètic d'un mecanisme D o A.

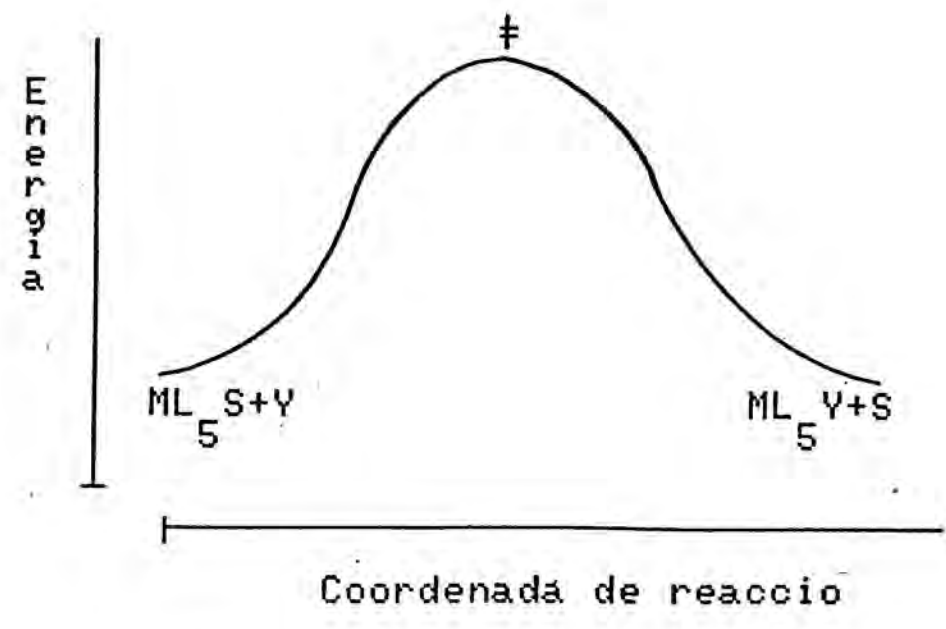
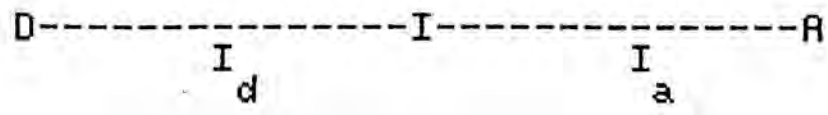


Figura 18.- Diagrama energètic d'un mecanisme I.

Mecanisme



Estat de transició

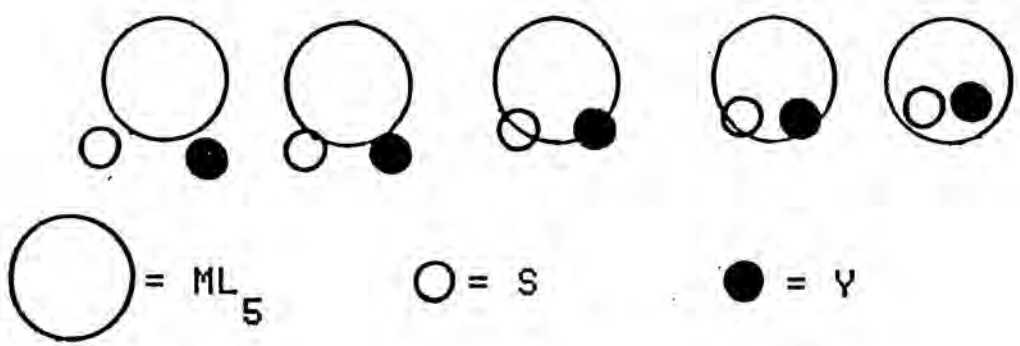


Figura 19.- Visió comparativa dels mecanismes de substitució.

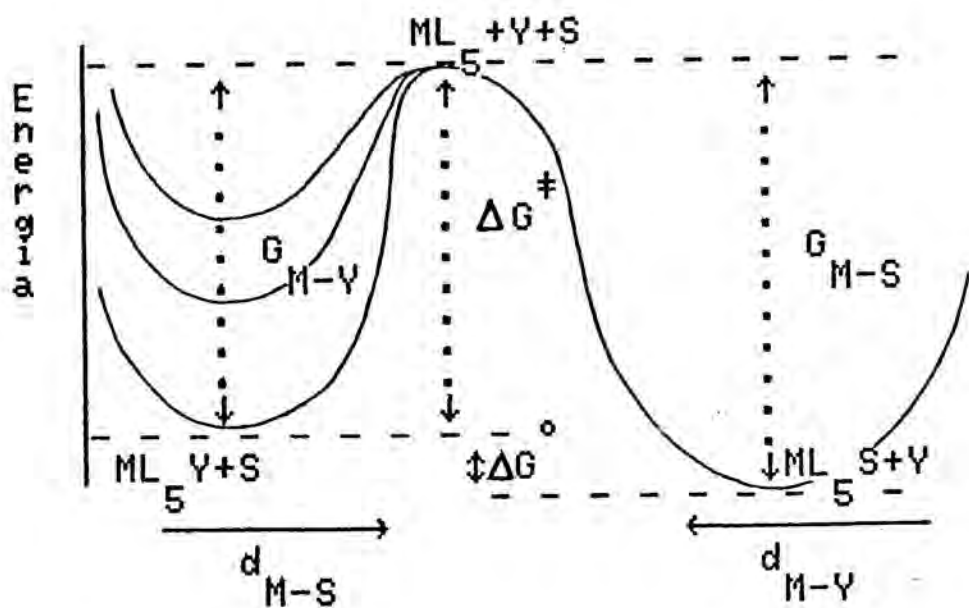


Figura 20.- Corbes de Morse per una anionització amb una activació dissociativa.

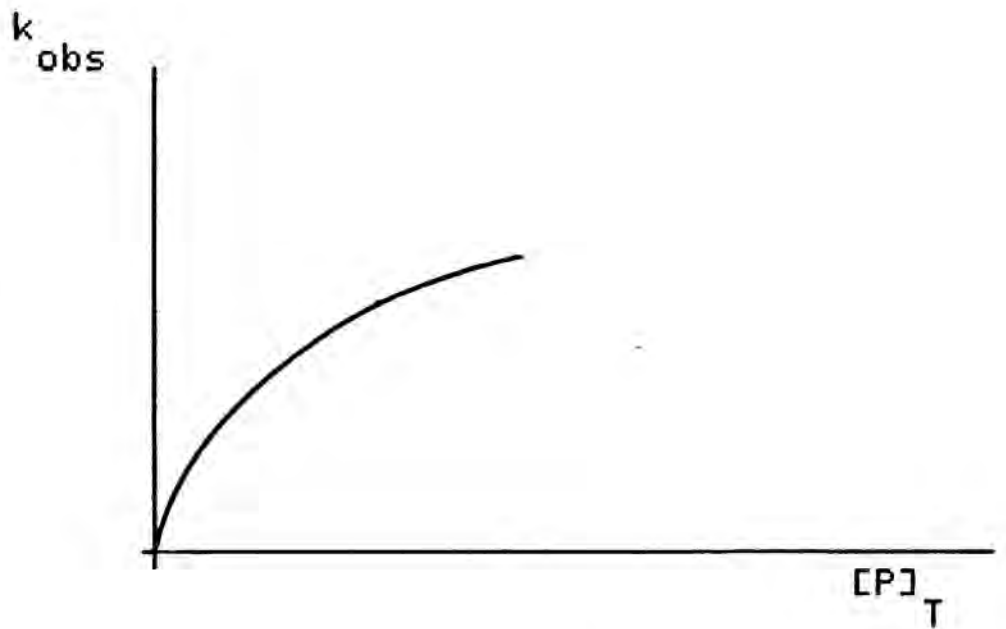


Figura 21.- Representació típica de k_{obs} en front de $|P|_T$ segons l'esquema de reacció (r.4).

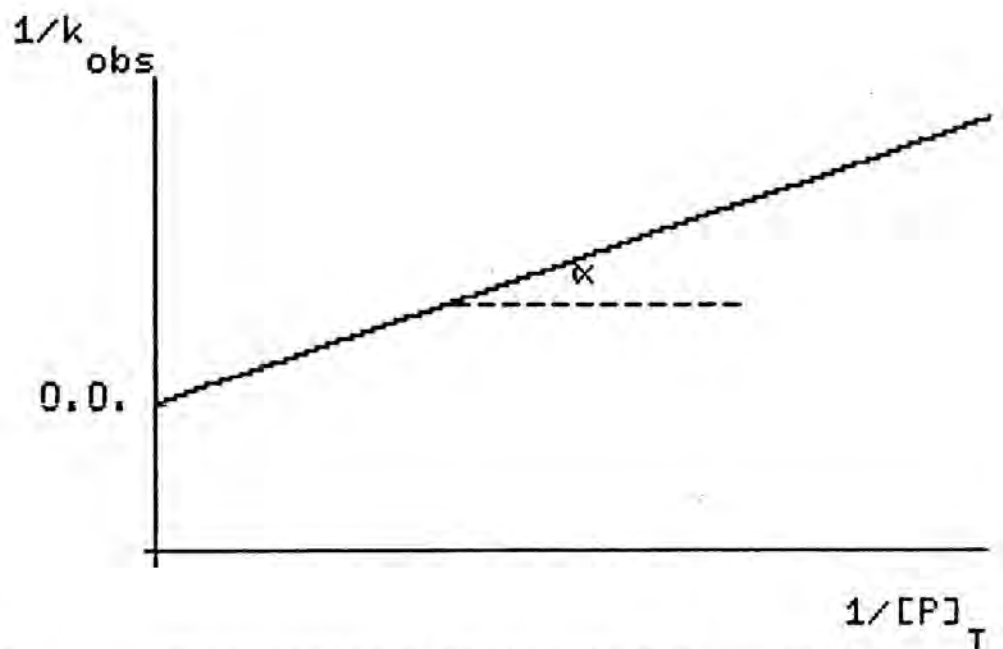


Figura 22.- Representació típica de $1/k_{obs}$ en front de $1/|P|_T$ segons l'esquema de reacció (r.4).

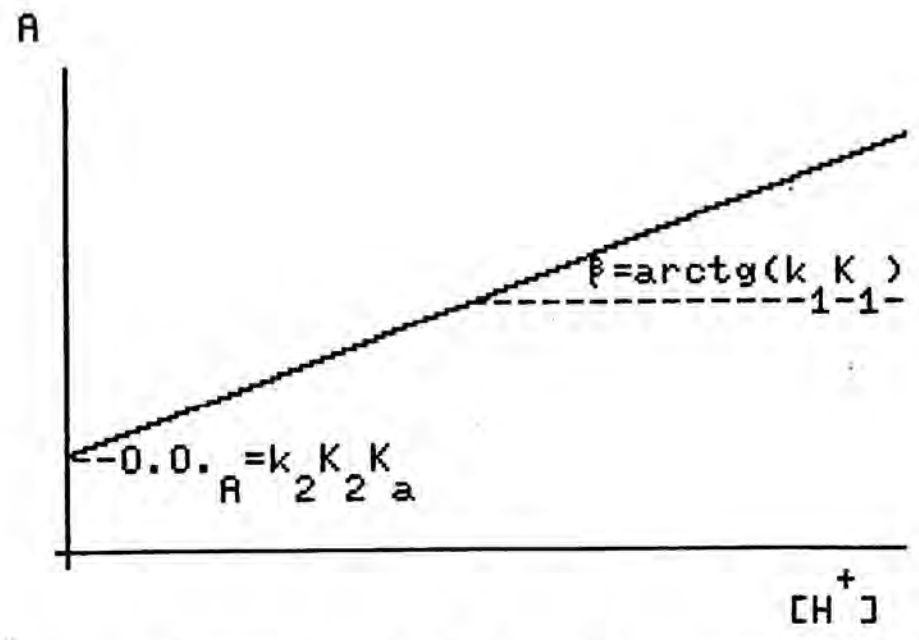


Figura 23.- Representació típica d'A en front de $|H^+|$ segons l'equació (e.17).

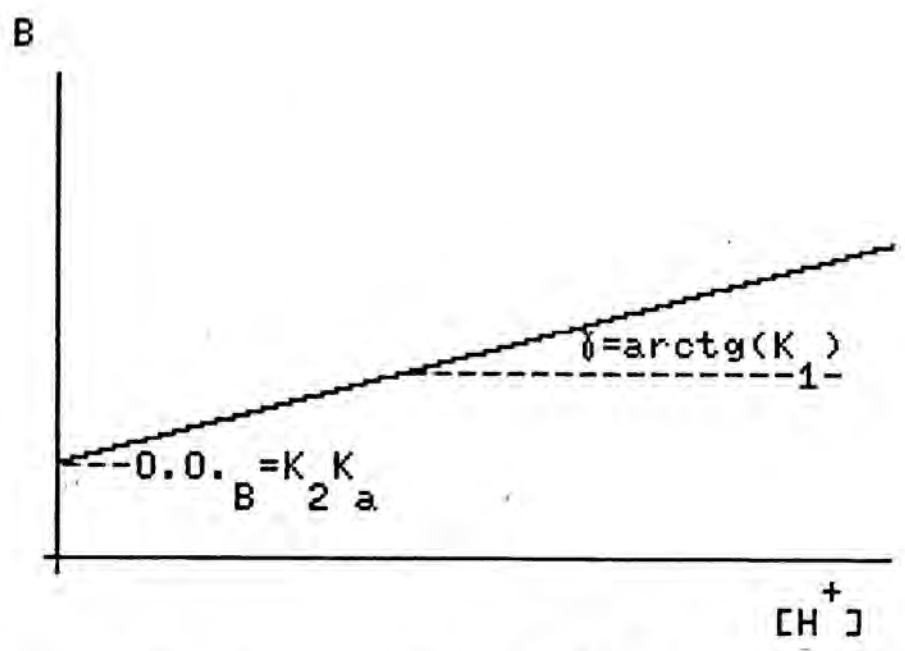


Figura 24.- Representació típica de B en front de $|H^+|$ segons l'equació (e.18).

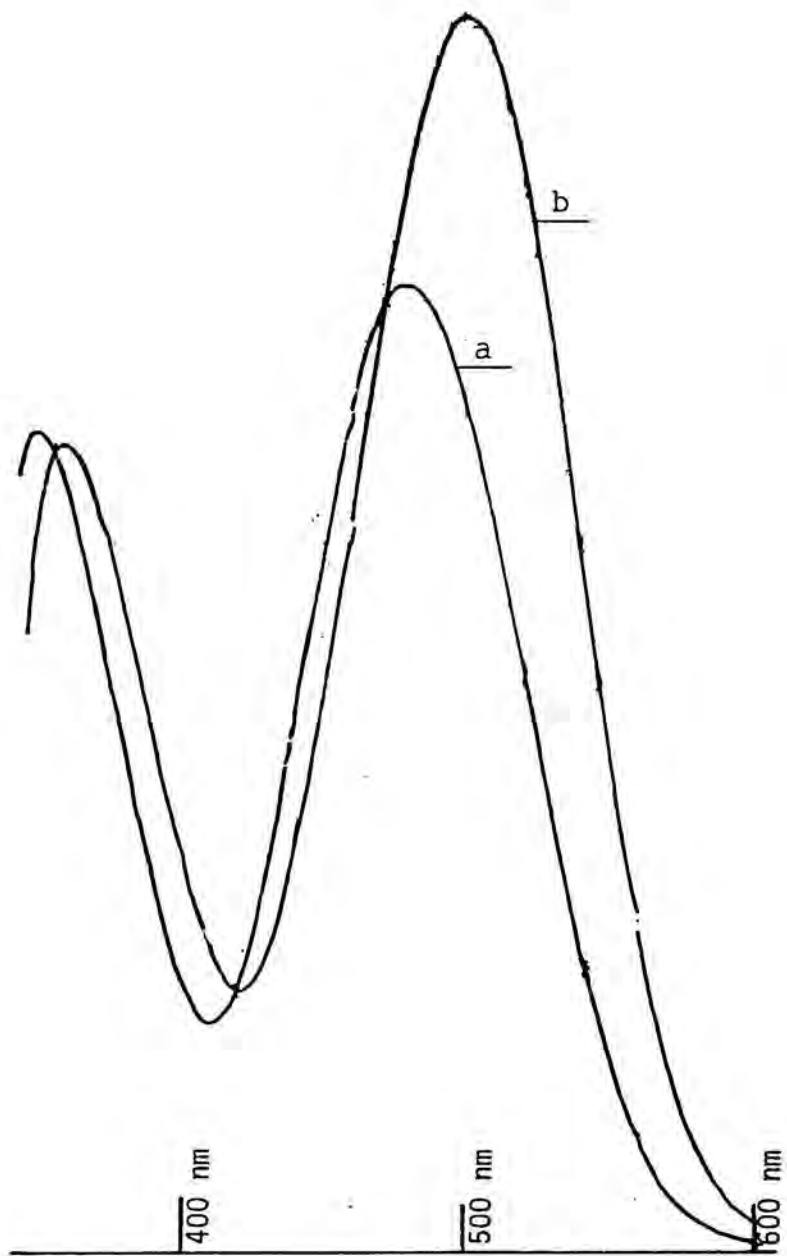


Figura 25.- Espectres de les espècies $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$
(a) i $[\text{CrH}_2\text{PC}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, (b) ($[\text{H}^+] = 0.1\text{M}$; $[\text{Cr}] = 1.93 \times 10^{-2}\text{M}$).

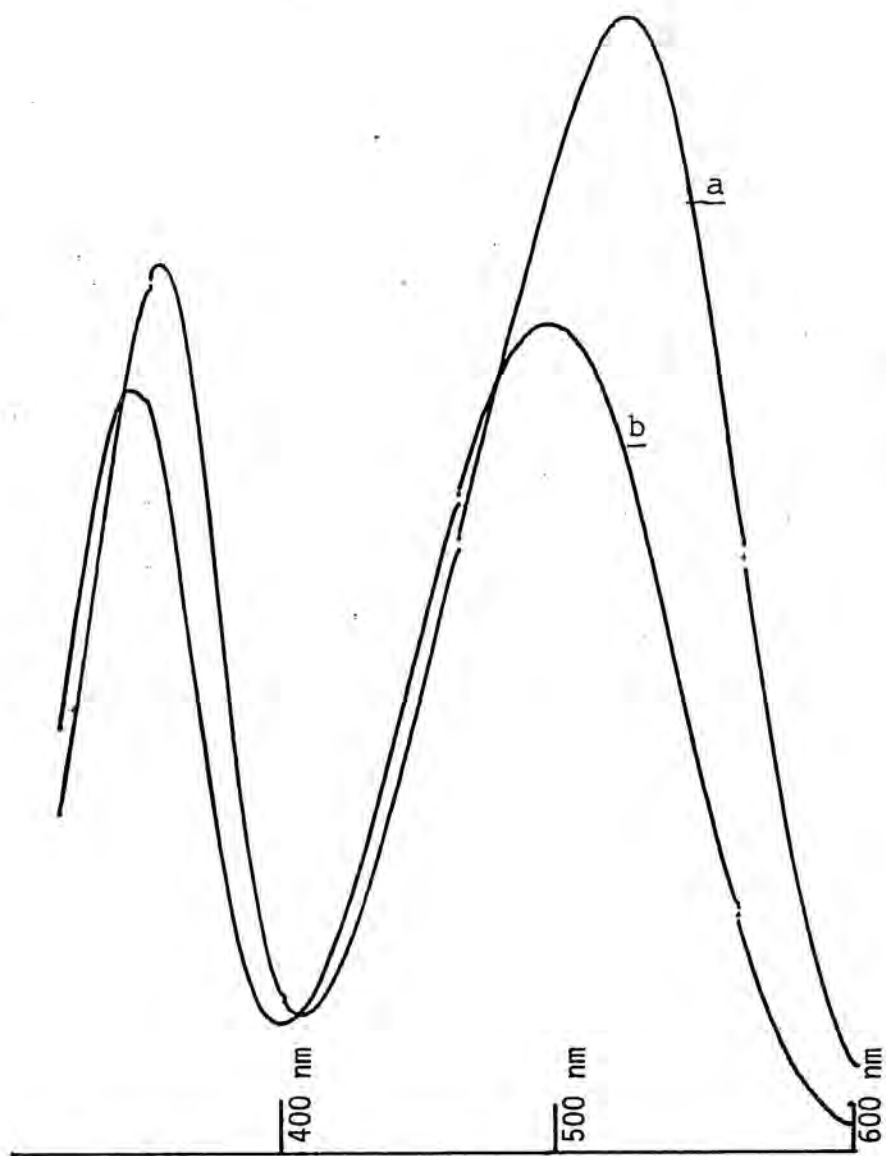


Figura 26.- Espectres de les espècies $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{C}]^{3+}$,
 (a) i $[\text{CoH}_2\text{PO}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, (b) ($[\text{H}^+] = 0.1\text{M}$; $[\text{Co}] = 1.2 \times 10^{-2}\text{M}$).

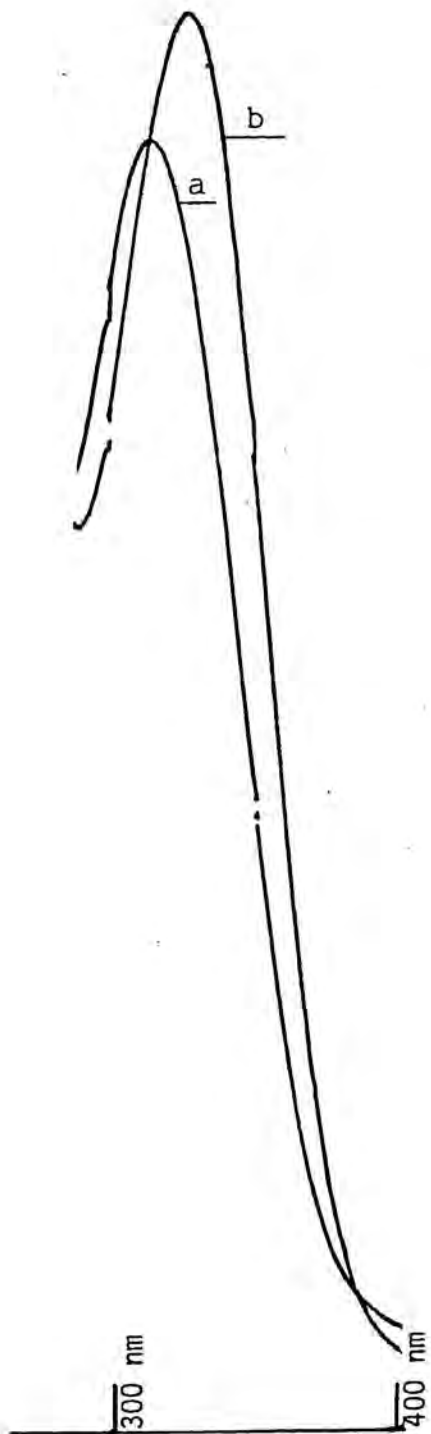


Figura 27.- Espectres
 de les espècies $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$,
 (a) i $[\text{RhH}_2\text{PC}_4(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, (b) (
 $[\text{H}^+] = 0.1\text{M}$; $[\text{Rh}] = 8 \times 10^{-3}\text{M}$).

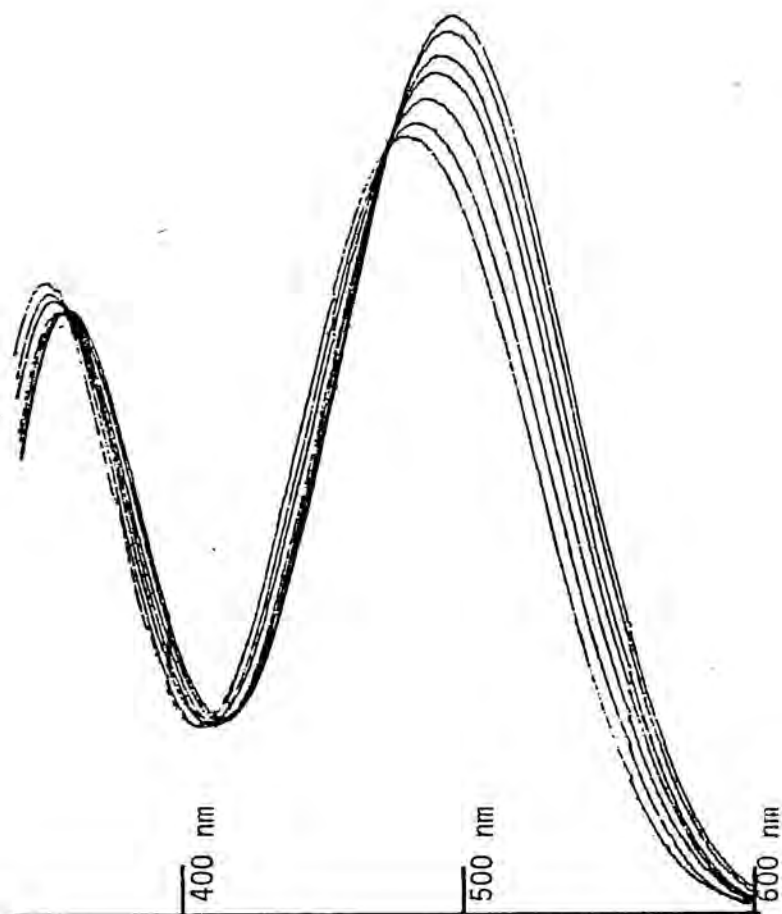


Figura 28.- Espectres repetitius d'una mostra composta de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ ($1.5 \times 10^{-2} \text{M}$), H_2PC_2^- (0.683M) i H_3PC_2 (0.117M), a $[\text{H}^+] = 0.40 \text{M}$ i $T = 60^\circ \text{C}$.

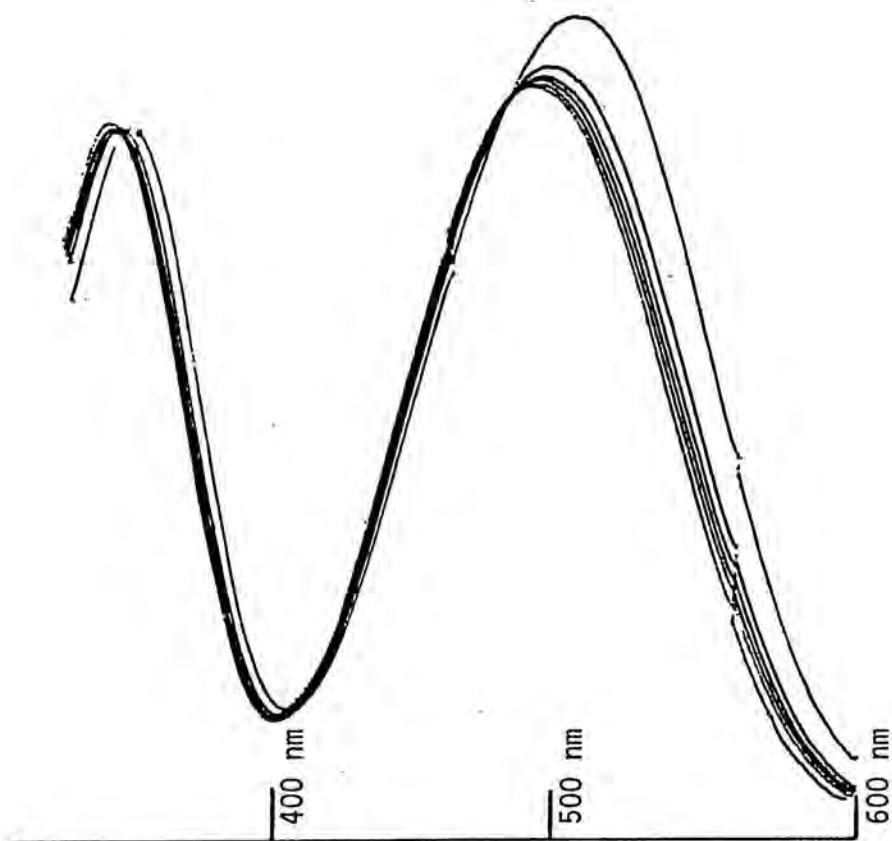


Figura 29.- Espectres repetitius d'una mostra composta de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ ($1.2 \times 10^{-2} \text{M}$), H_2PO_3^- (0.594M) i H_3PO_3 (0.206 M), a $[\text{H}^+] = 0.002 \text{M}$ i $T = 70^\circ\text{C}$.

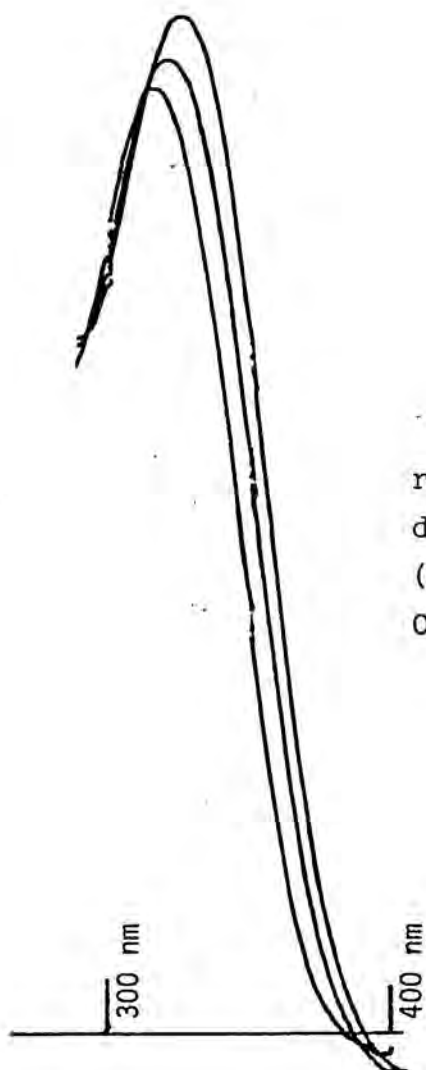


Figura 30.- Espectres repetitius d'una mostra composta de $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ ($7 \times 10^{-3}\text{M}$), H_2PC_4^- (0.747M) i H_3PC_4 (0.053M), a $[\text{H}^+] = 0.001\text{M}$ i $T=90^\circ\text{C}$.

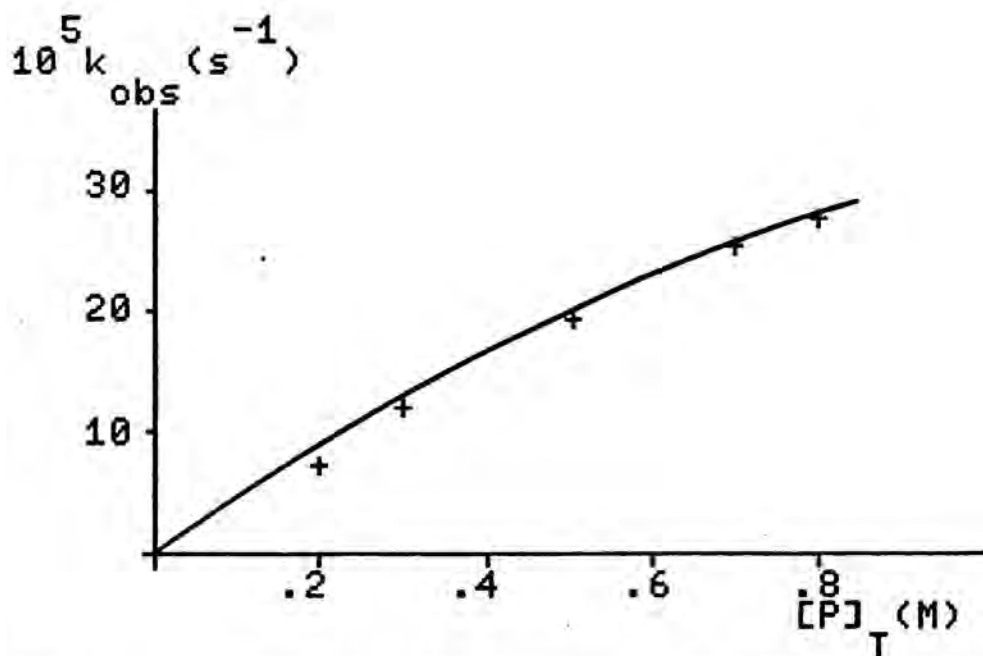


Figura 31.- Representació de k_{obs} en front de $[P]_T$ per $M = Cr$, $n = 2$, $[H^+] = 0.01M$ i $T = 60^\circ C$.

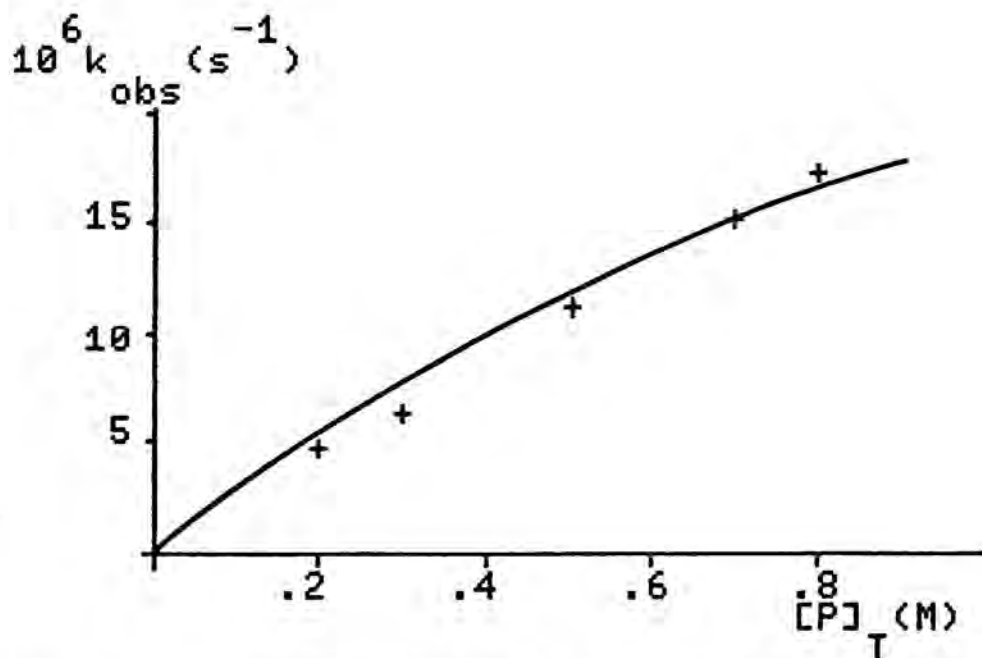


Figura 32.- Representació de k_{obs} en front de $[P]_T$ per $M = Cr$, $n = 2$, $[H^+] = 0.40$ i $T = 40^\circ C$.

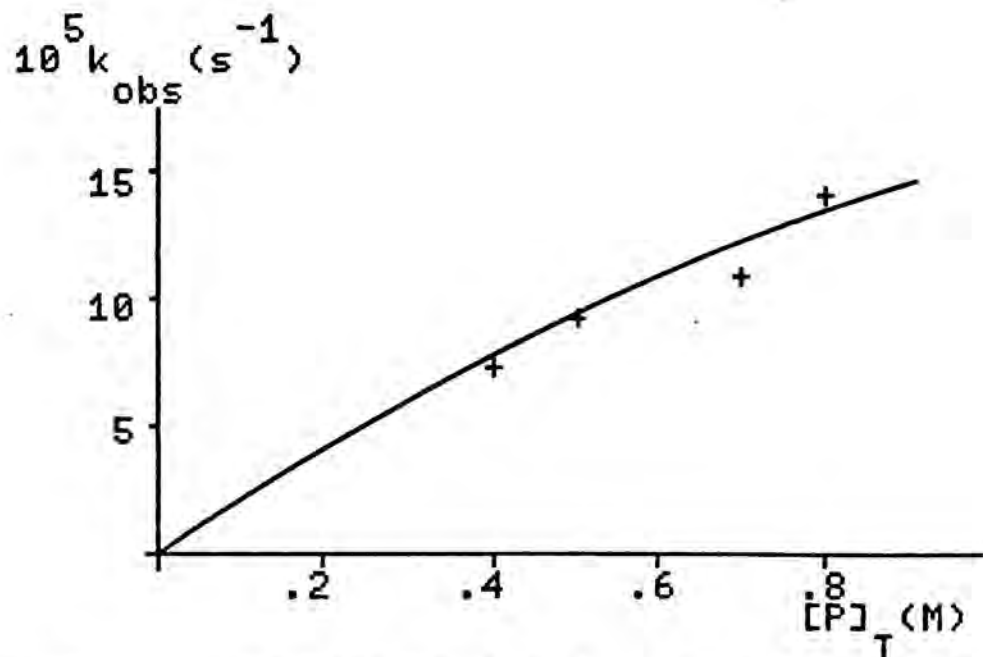


Figura 33.- Representació de k_{obs} en front de $[P]_T$ per $M = Co$, $n = 3$, $[H^+] = 0.15M$ i $T = 80^\circ C$.

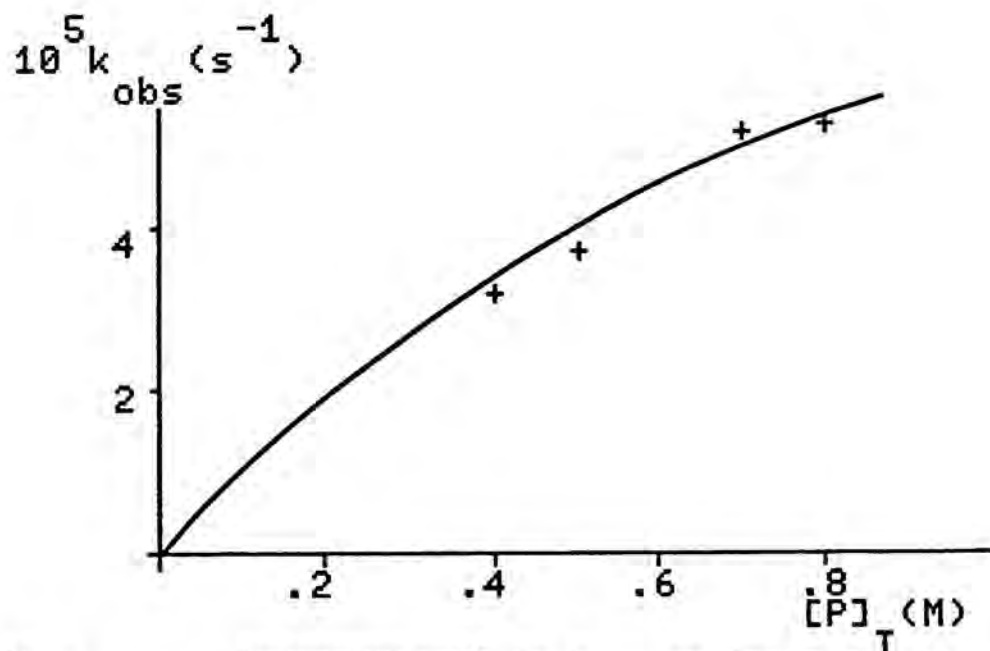


Figura 34.- Representació de k_{obs} en front de $[P]_T$ per $M = Co$, $n = 3$, $[H^+] = 0.02$ i $T = 70^\circ C$.

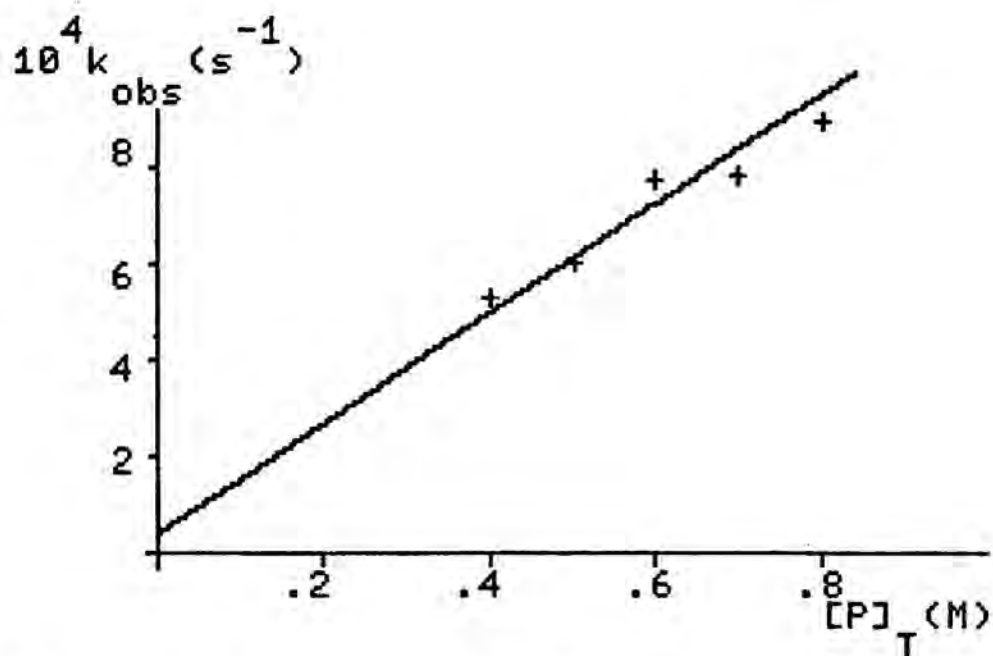


Figura 35.- Representació de k_{obs} en front de $|P|_T$ per $M = Rh$, $n = 4$, $|H^+|=0.008M$ i $T = 80^\circ C$.

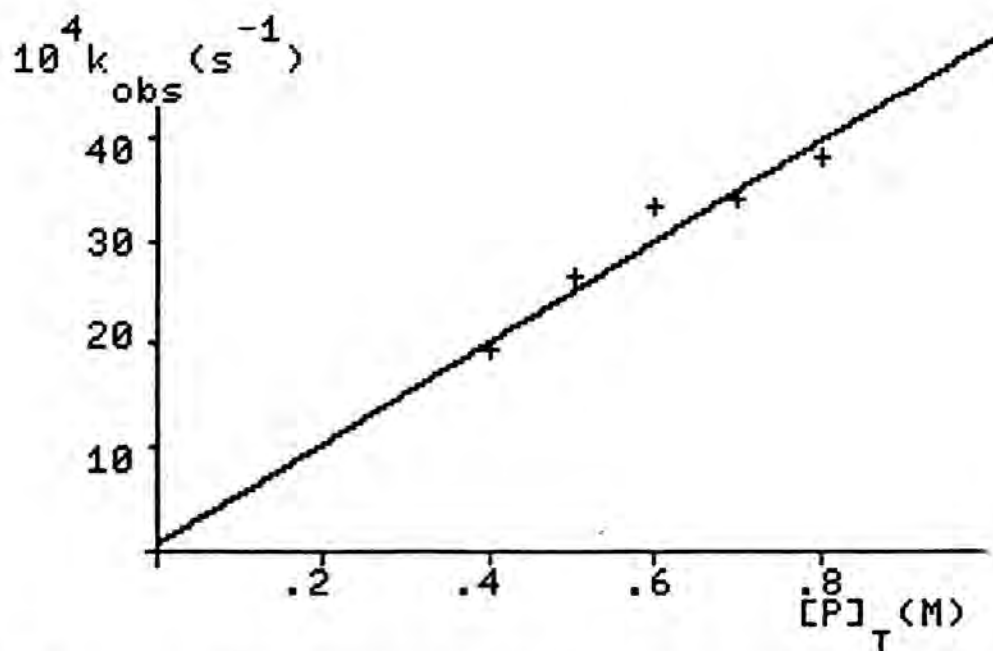


Figura 36.- Representació de k_{obs} en front de $|P|_T$ per $M = Rh$, $n = 4$, $|H^+|=0.0008M$ i $T = 90^\circ C$.

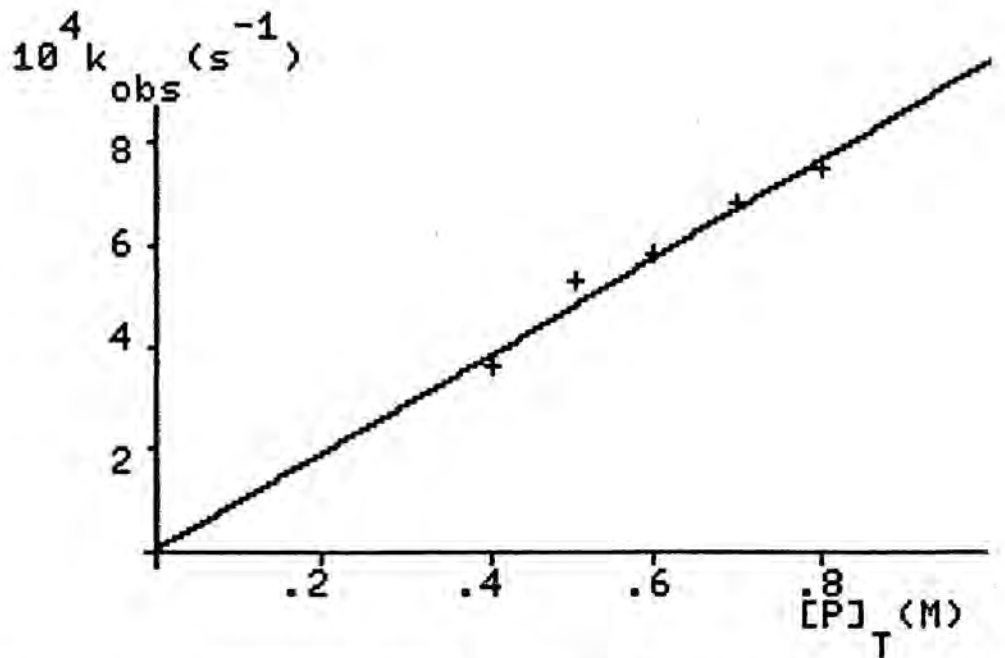


Figura 37.- Representació de k_{obs} en front de $[P]_T$ per $M = Rh$, $n = 4$, $[H^+] = 0.121$ i $T = 90^\circ C$.

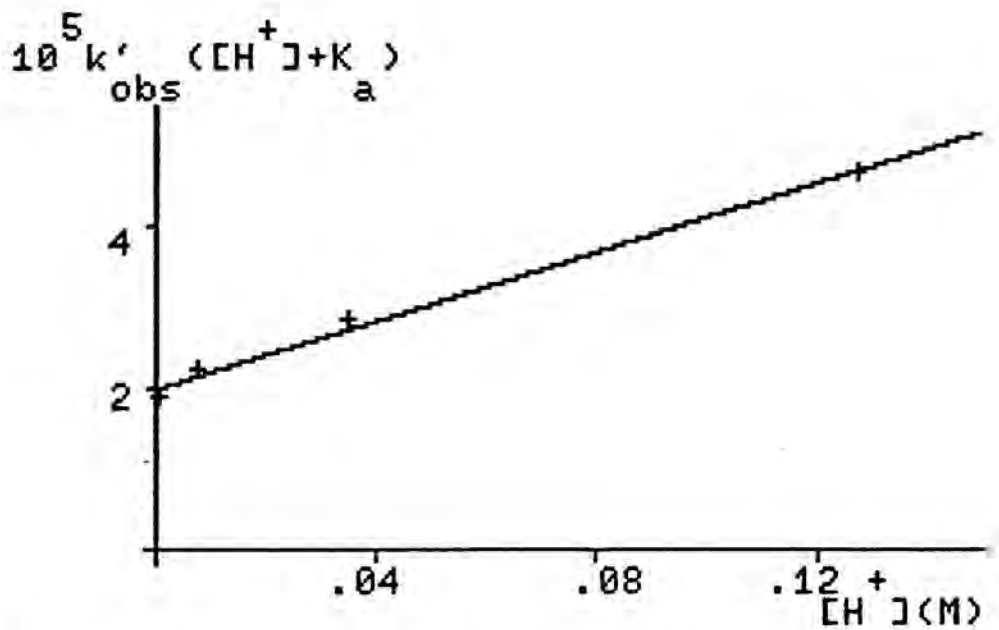


Figura 38.- Representació de $k'_{obs} ([H^+] + K_a)$ en front de $[H^+]$ per $M = Rh$, $n = 4$ i $T = 80^\circ C$.

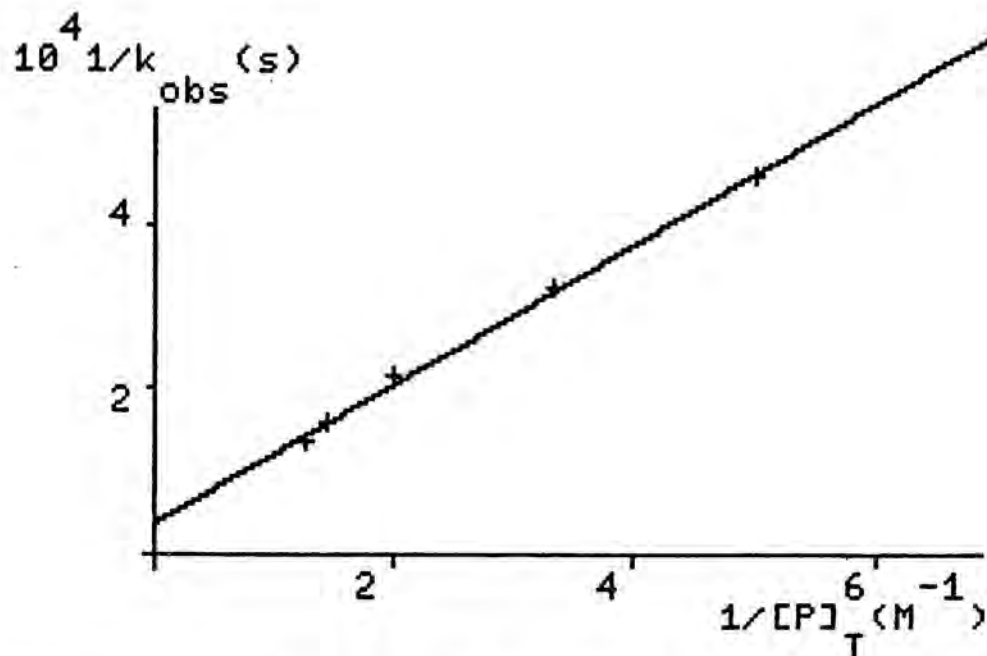


Figura 39.- Representació de $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|P|_T$ per $M = \text{Cr}$, $n = 2$, $|\text{H}^+| = 0.01\text{M}$ i $T = 50^\circ\text{C}$.

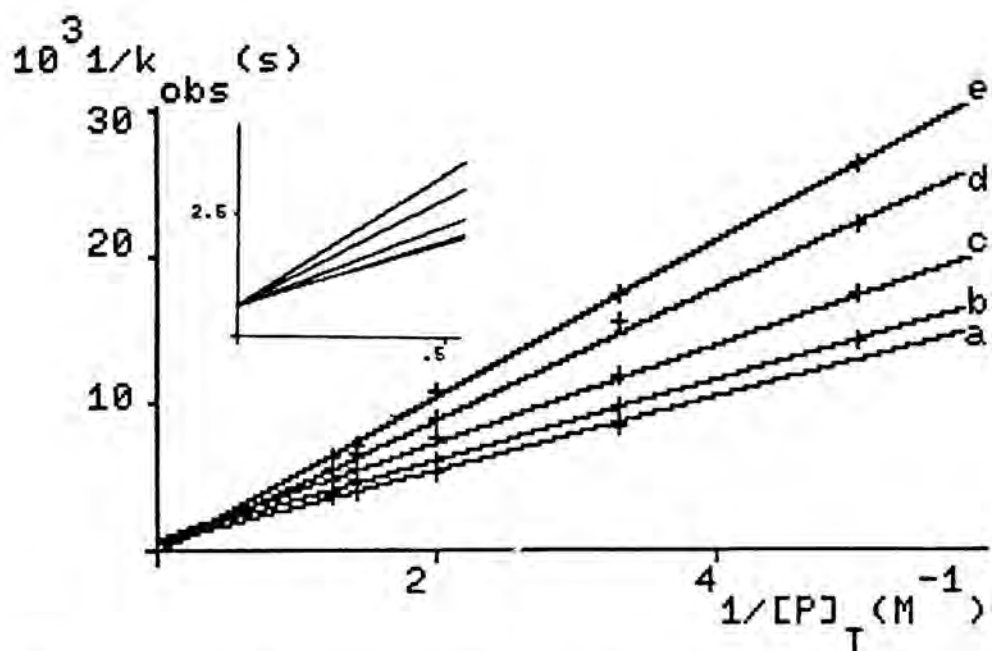


Figura 40.- Representació de $1/k_{\text{obs}}$ en front de $1/|P|_T$ per $M = \text{Cr}$, $n = 2$, $T = 60^\circ\text{C}$, $|\text{H}^+| = 0.01\text{M}$ (a), $|\text{H}^+| = 0.05\text{M}$ (b), $|\text{H}^+| = 0.10\text{M}$ (c), $|\text{H}^+| = 0.20\text{M}$ (d) i $|\text{H}^+| = 0.40\text{M}$ (e).

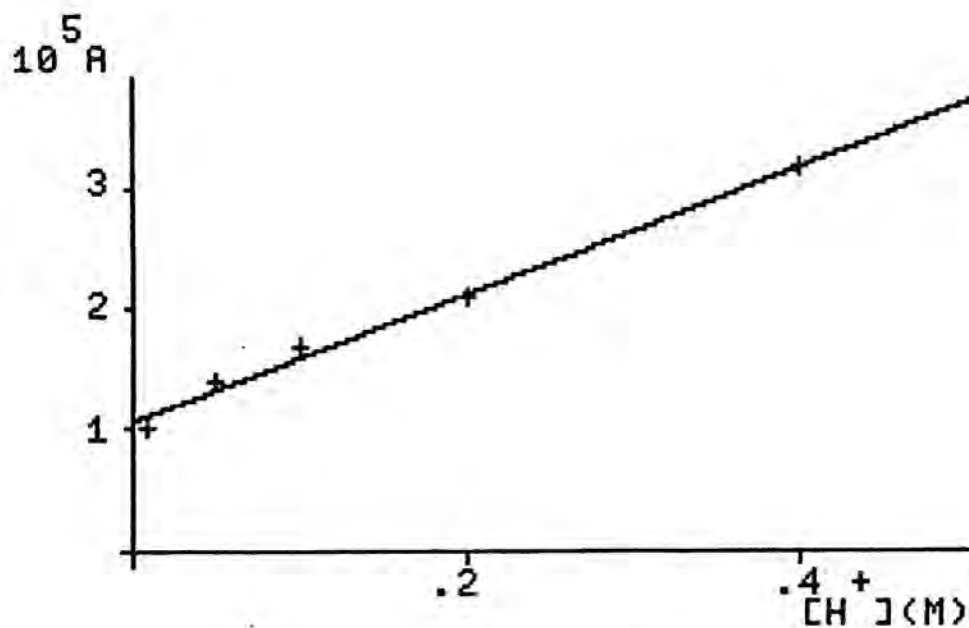


Figura 41.- Representació d'A en front de $[H^+]$ per $M = Cr$ i $n = 2$ a $T = 50^\circ C$.

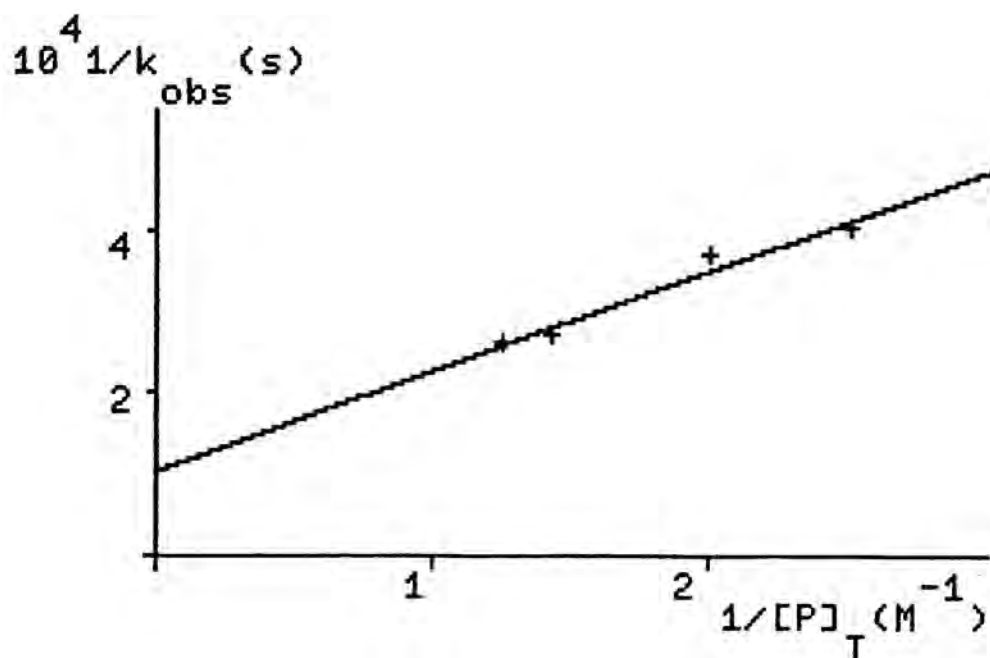


Figura 42.- Representació de $1/k_{obs}$ en front de $1/[P]_T$ per $M = Co$, $n = 3$, $[H^+] = 0.05M$ i $T = 70^\circ C$.

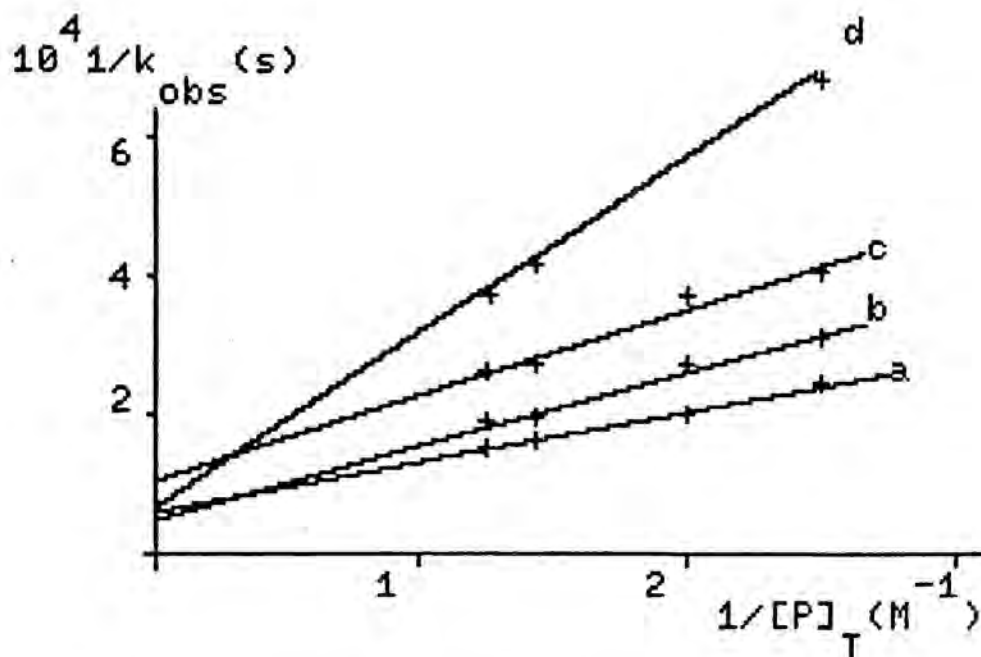


Figura 43.- Representació de $1/k_{obs}$ en front de $1/[P]_T$ per $M = Co$, $n = 3$, $T = 70^\circ C$, $[H^+] = 0.002M$ (a), $[H^+] = 0.02M$ (b), $[H^+] = 0.05M$ (c) i $[H^+] = 0.15M$ (d).

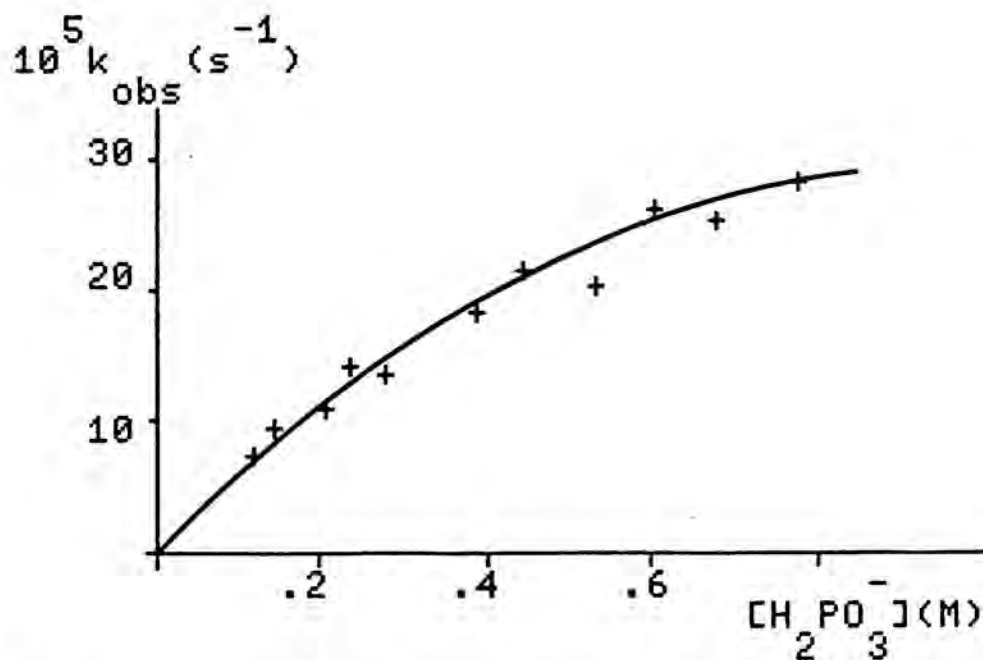


Figura 44.- Representació de k_{obs} en front de $[H_2PO_3^-]$ per $M = Co$, $n = 3$ i $T = 80^\circ C$.

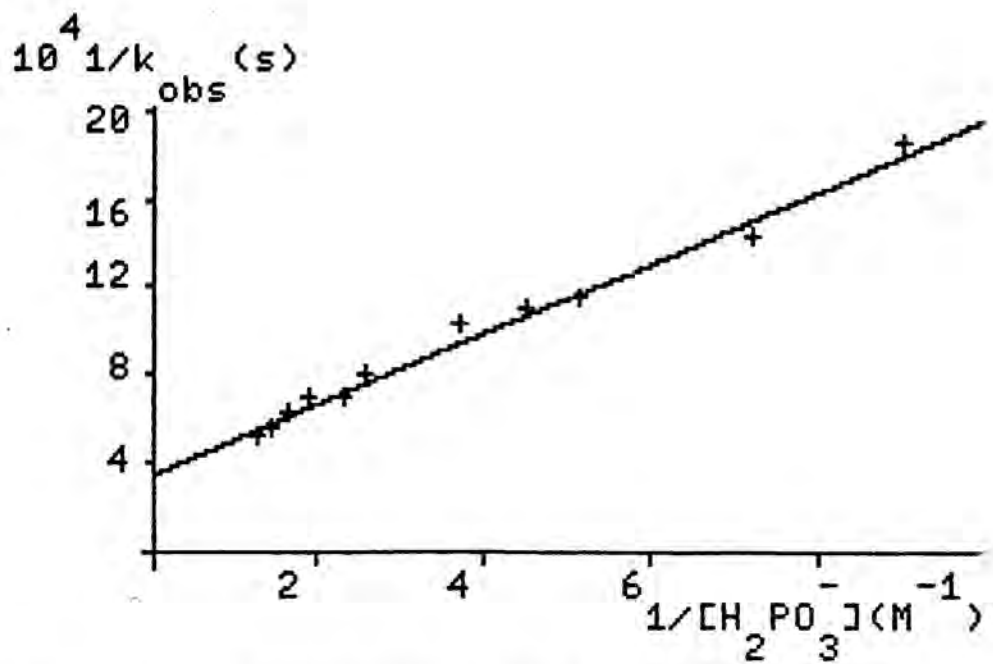


Figura 45.- Representació de $1/k_{obs}$ en front de $1/[H_2PC_n^-]$ per $M = Co$, $n = 3$ i $T = 60^\circ C$.

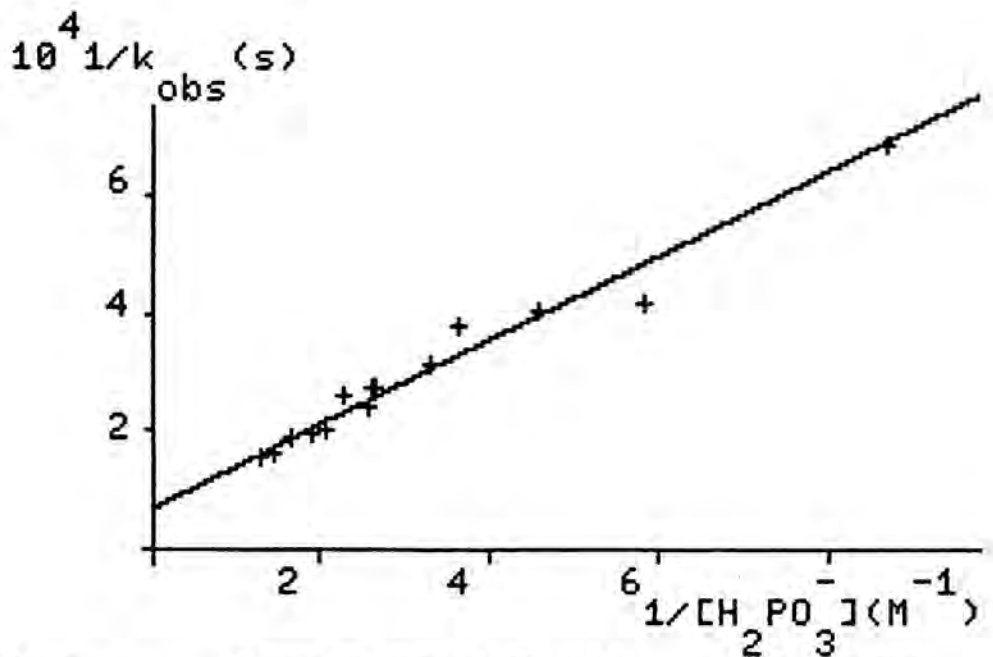


Figura 46.- Representació de $1/k_{obs}$ en front de $1/[H_2PC_n^-]$ per $M = Co$, $n = 3$ i $T = 70^\circ C$.

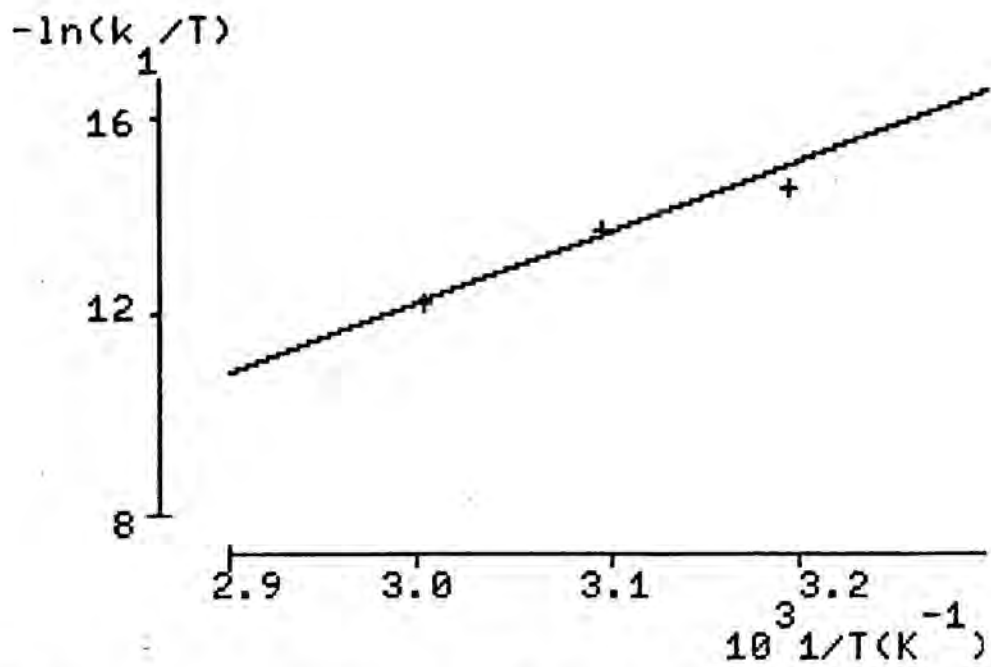


Figura 47.- Representació de $-\ln(k_1/T)$ en front de $1/T$ per $M = Cr$ i $n = 2$.

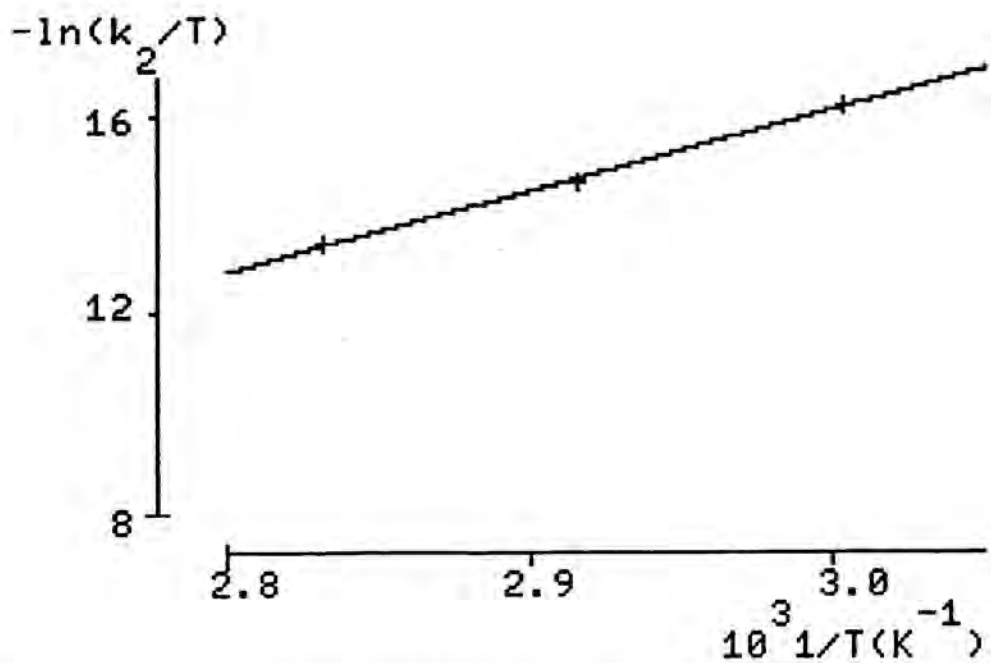


Figura 48.- Representació de $-\ln(k_2/T)$ en front de $1/T$ per $M = Co$ i $n = 3$.

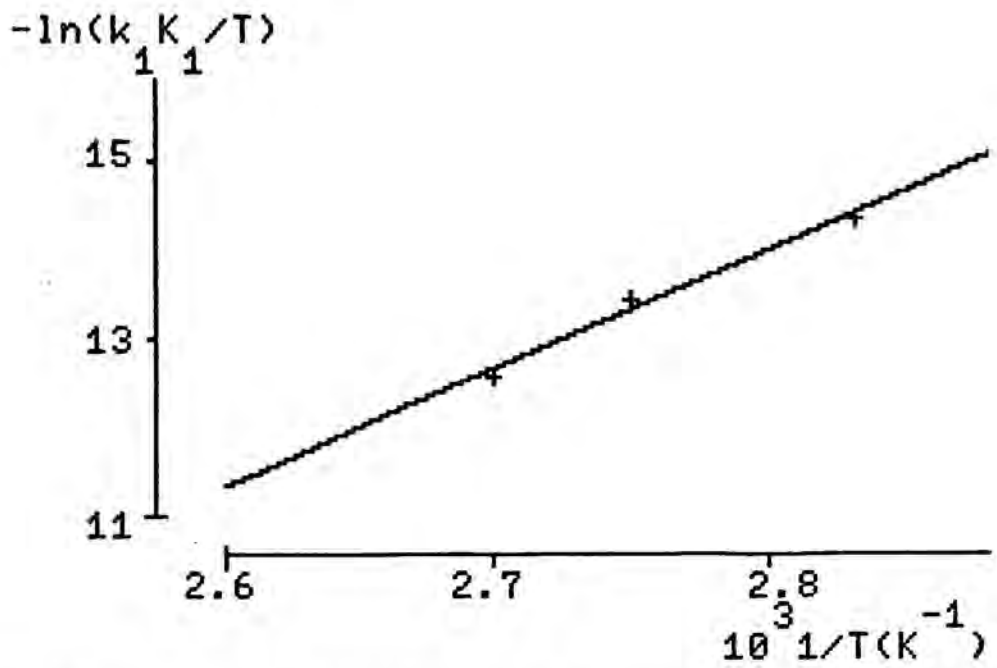


Figura 49.- Representació de $-\ln(k_1 K_1 / T)$ en front de $1/T$ per $M = Rh$ i $n = 4$.

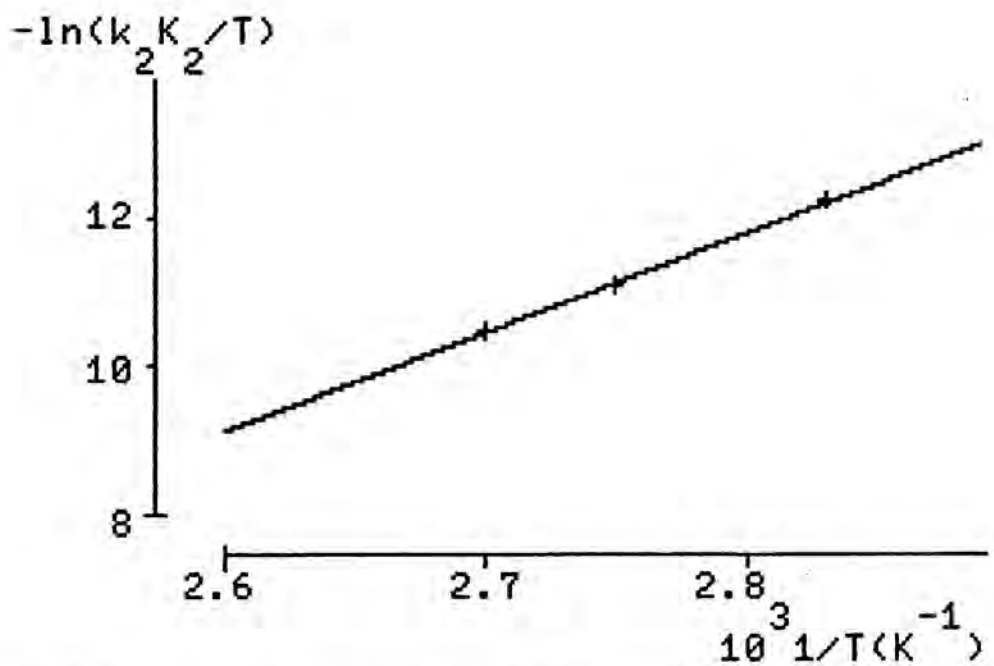


Figura 50.- Representació de $-\ln(k_2 K_2 / T)$ en front de $1/T$ per $M = Rh$ i $n = 4$.

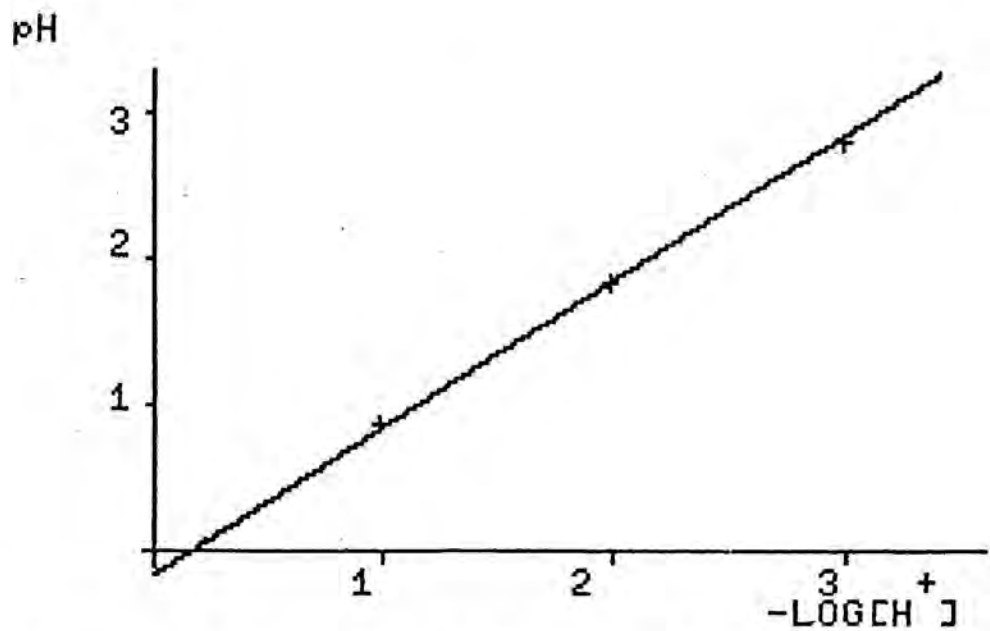


Figura 51.- Recta de calibrat de $-\log|H^+|$ en front de pH (40°C, HNO_3) a $I = 1.0$ ($LiNO_3$).

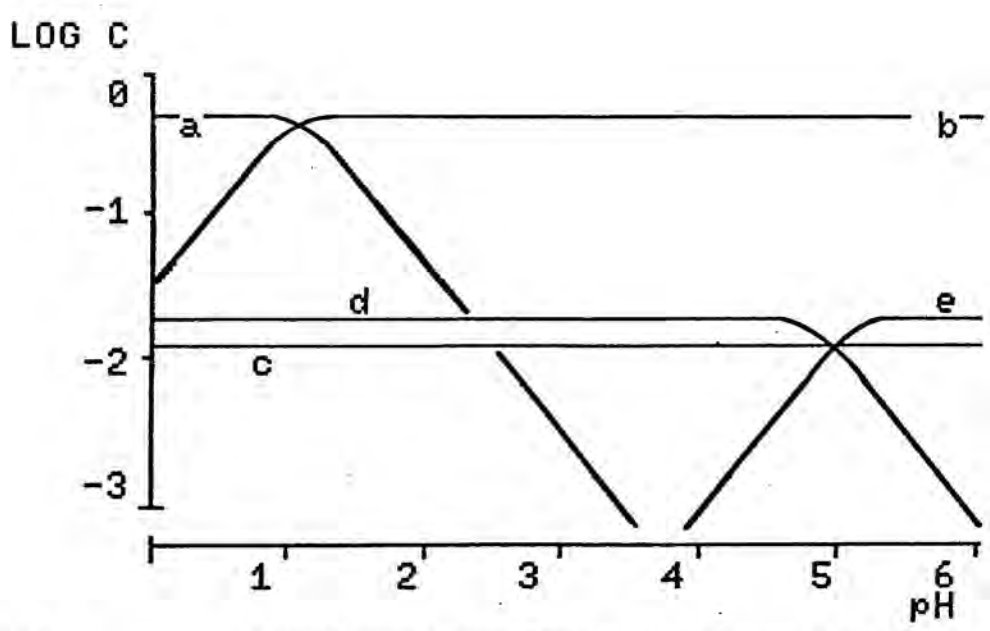


Figura 52.- Diagrama logarítmic de distribució per $M=Cr$ i $n=2$ (temperatura mitja). a- H_3PC_n , b- $H_2PC_n^-$, c- $|MH_2PC_n(NH_3)_5|^{2+}$, d- $|M(NH_3)_5H_2O|^{3+}$ i e- $|MCH(NH_3)_5|^{2+}$

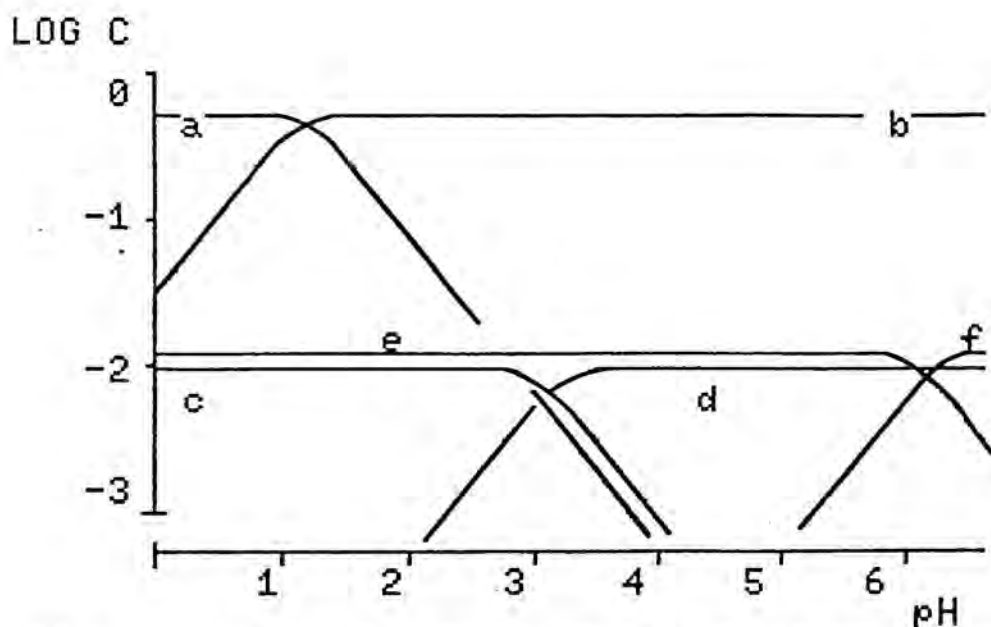


Figura 53.- Diagrama logarítmic de distribució per M=Co i n=3 (temperatura mitja). a- H_3PC_n , b- $H_2PC_n^-$, c- $|MH_2PC_n(NH_3)_5|^{2+}$, d- $|MHPC_n(NH_3)_5|^+$, e- $|M(NH_3)_5H_2C|^{3+}$ i f- $|MCH(NH_3)_5|^{2+}$

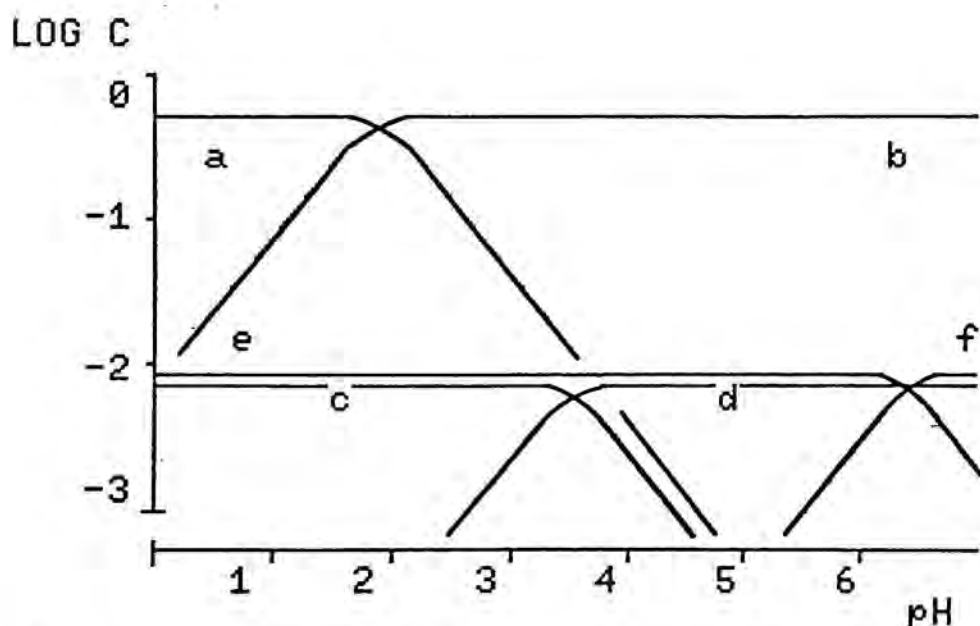


Figura 54.- Diagrama logarítmic de distribució per M=Rh i n=4 (temperatura mitja). a- H_3PC_n , b- $H_2PC_n^-$, c- $|MH_2PC_n(NH_3)_5|^{2+}$, d- $|MHPC_n(NH_3)_5|^+$, e- $|M(NH_3)_5H_2C|^{3+}$ i f- $|MCH(NH_3)_5|^{2+}$

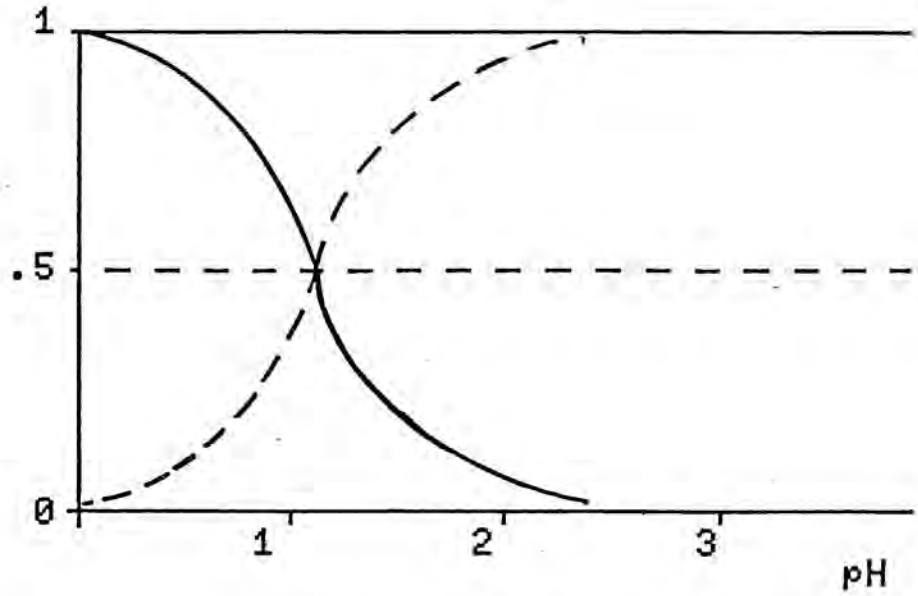


Figura 55.- Diagrama dels valors de α_{HP} (línia contínua) i α_P (línia discontinua) en front del pH per $n=2$ (temperatura mitja).

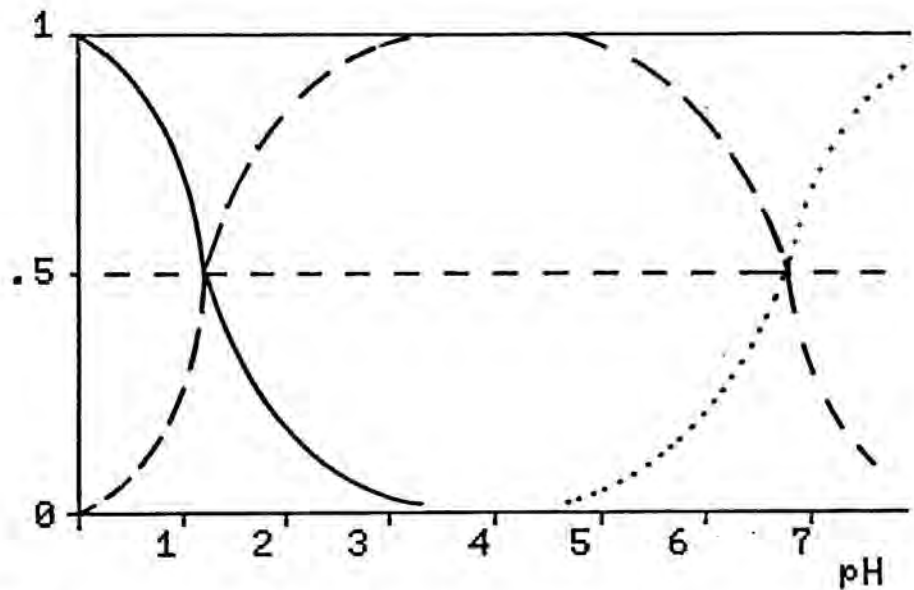


Figura 56.- Diagrama dels valors de α_{HP} (línia contínua), α_P (línia discontinua) i α_{P-} (línia puntejada) en front del pH per $n=3$ (temperatura mitja).

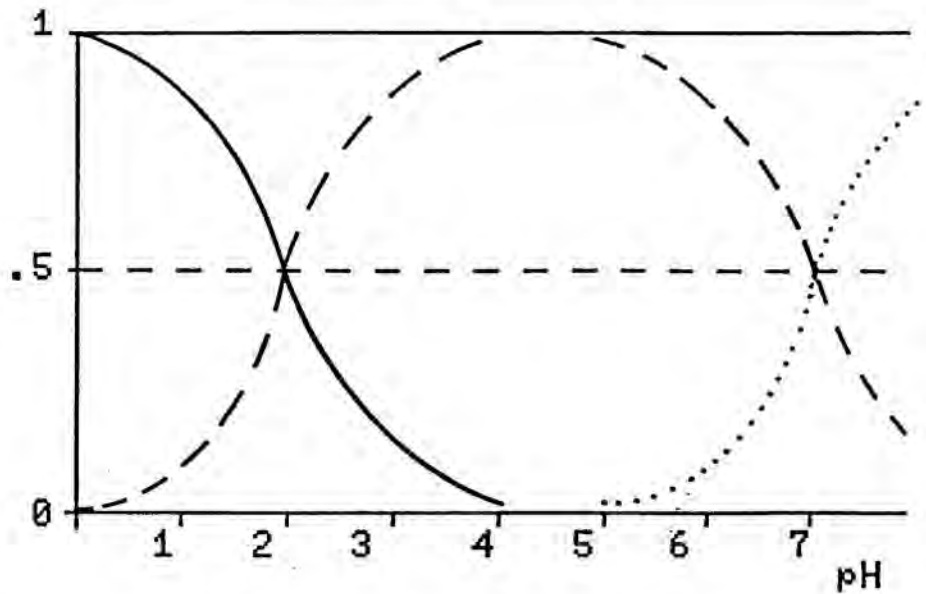


Figura 57.- Diagrama del valors de α_{HP} (línia contínua), α_P (línia discontinua) i α_{P-} (línia puntejada) en front del pH per $n=4$ (temperatura mitja).

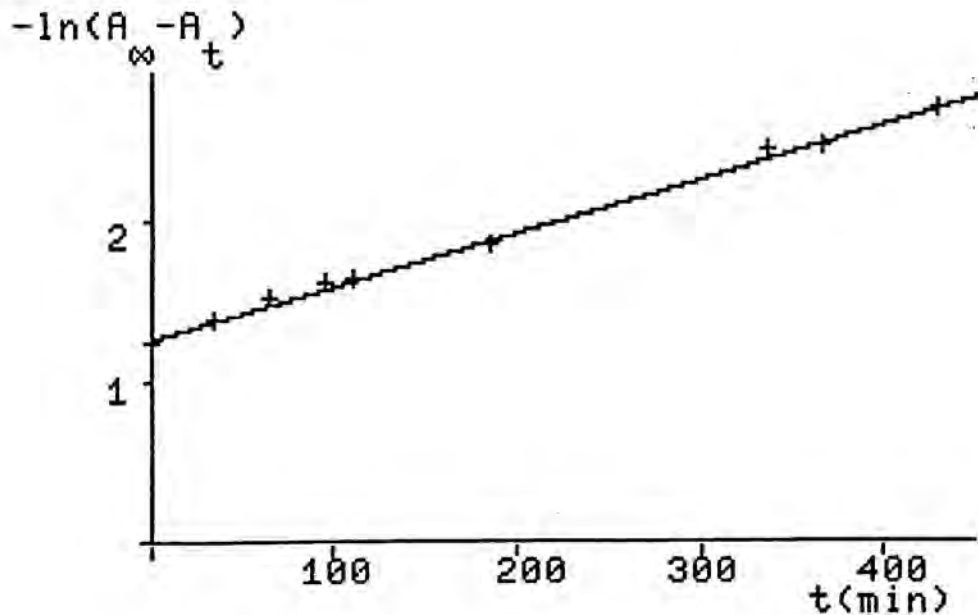


Figura 58.- Representació de $-\ln(A_{\infty} - A_t)$ en front de t per $M=Cr$, $n=2$, $T=50^{\circ}C$, $|H^+|=0.40M$, $|P|_T=0.8M$ i $|Cr|=0.015M$.

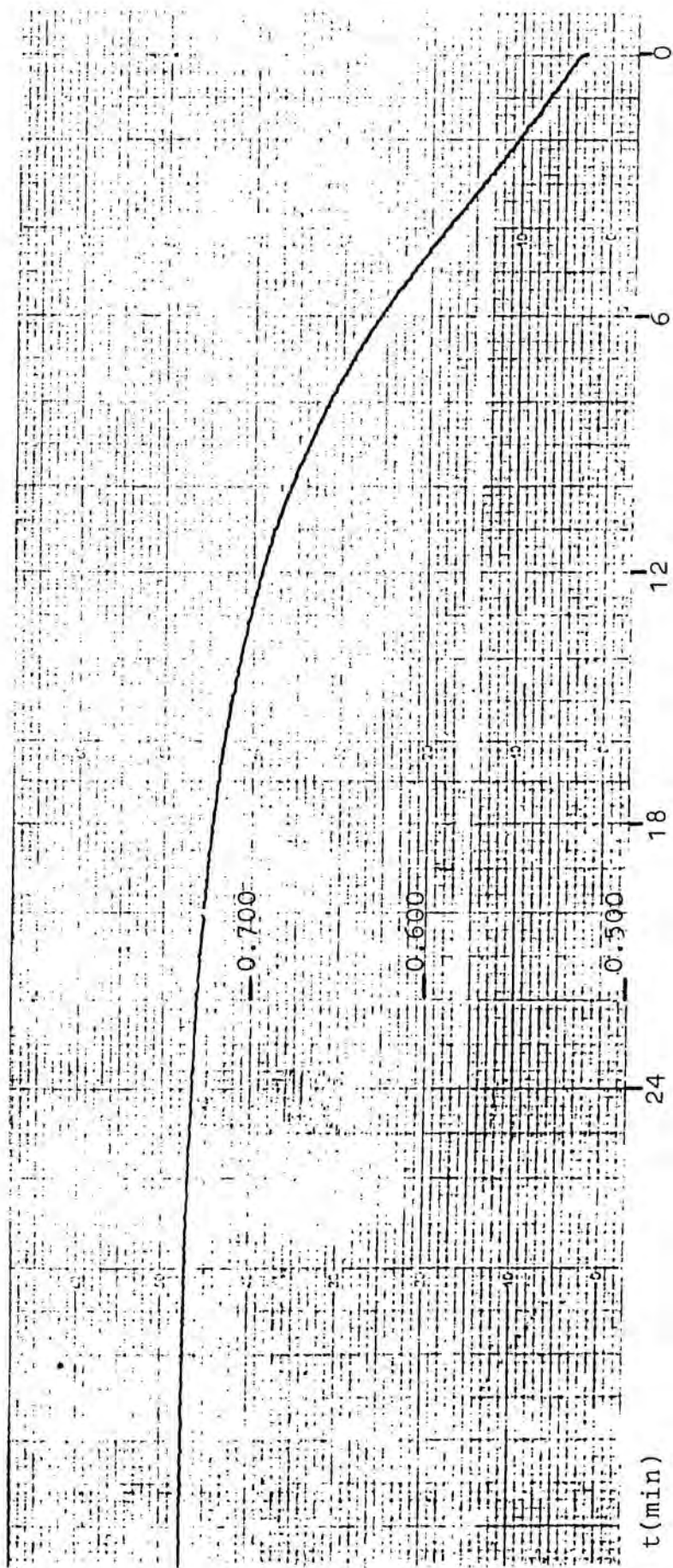


Figura 59.- Registre de la variació de l'absorbància en front del temps per $M=rh$, $n=4$, $T=90^{\circ}C$, $|H^+|=0.004M$, $|P|_T=0.7M$ i $|Rh|=7 \times 10^{-3}M$.

VI.-CONCLUSIONS I BIBLIOGRAFIA

1. CONCLUSIONS

* Nous productes. S'han preparat els següents nous productes: $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ i $[\text{RhH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$.

També s'han preparat per primer cop els següents compostos en forma pura: $[\text{RhPC}_4(\text{NH}_3)_5]$ i $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$.

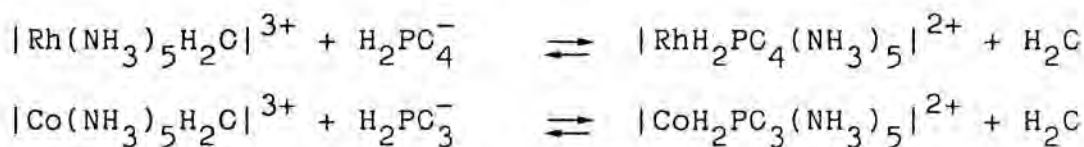
* Síntesis millorades. S'ha millorat la síntesi dels següents productes ja descrits: $[\text{CoPC}_4(\text{NH}_3)_5]$ i $[\text{CrPC}_4(\text{NH}_3)_5]$.

* Determinació de constants d'acidesa. S'han determinat a força iònica unitat les constants d'acidesa de les següents espècies: H_3PC_2 , H_3PC_3 i $[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

Els valors trobats a diferents temperatures són:

Espècie	T(°C)	K_a (M)
H_3PC_2	25	14.7×10^{-2}
	40	8.27×10^{-2}
	50	8.01×10^{-2}
H_3PC_3	25	4.82×10^{-2}
	40	5.21×10^{-2}
	50	5.50×10^{-2}
$[\text{CoH}_2\text{PC}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	25	7.96×10^{-4}

* Determinació de constants d'equilibri de formació. S'han determinat espectrofotomètricament les constants d'equilibri de les següents reaccions:

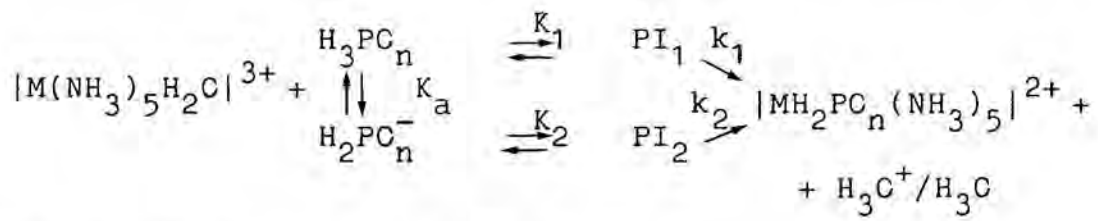


Els valors obtinguts a diferents temperatures i a força iònica unitat són:

Espècie	T(°C)	K _{eq} (M ⁻¹)
Rh(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺	70	3.6
	80	8.2
	90	11.3
Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺	60	2.23
	70	2.71
	80	3.50

* Estudis cinètics.

S'ha aplicat el sistema general:

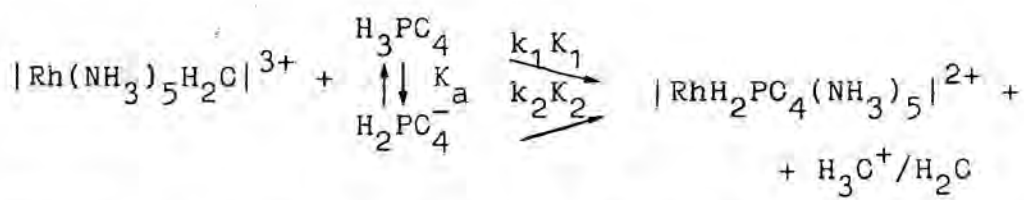


on PI₁ és { |M(NH₃)₅H₂O|³⁺, H₃PC_n }

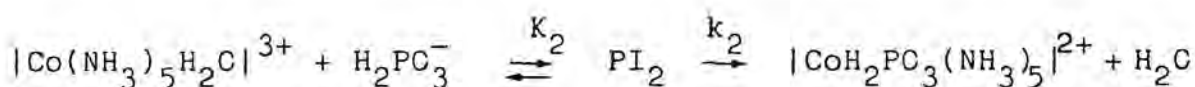
i PI₂ és { |M(NH₃)₅H₂O|³⁺, H₂PC_n⁻ }

amb M = Rh, n = 4; M = Co, n = 3 i M = Cr, n = 2.

Per M = Rh, n = 4 es troba que les constants d'equilibri K₁ i K₂ no son mesurables per ésser massa petites i l'esquema queda reduït a:



Per M = Co, n = 3 s'ha trobat que l'única espècie anionitzant és el H₂PC₃⁻, quedant com a esquema:



Finalment pel cas de $M = \text{Cr}$, $n = 2$, l'esquema de reacció que es segueix és el general.

Els paràmetres cinètics i d'activació trobats són els que es troben a la pàgina següent.

* Aportacions mecanístiques. Els valors obtinguts de k_1 i k_2 pel Cr i Co, o k_1K_1 i k_2K_2 pel cas del Rh, un cop comparats amb els valors que es donen a la bibliografia per anionitzacions de les mateixes pentaamminaquaespecíes, porten a les següents conclusions:

Per $M=\text{Cr}$ el marge de valors de constants d'anionització del $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ a una mateixa temperatura no es veu afectat pel nou valor introduït. Aquest interval indica que es tracta d'un mecanisme entre I_a i I_d .

Per $M=\text{Co}$ el marge de valors de les constants d'anionització del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ a una mateixa temperatura no es veu massa afectat per la introducció de la nova constant. Això confirma el caràcter I_d de les reaccions d'anionització d'aquesta aquaespecíe.

Per $M=\text{Rh}$, el marge de valors de les constants d'anionització del $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ a una mateixa temperatura no es veu afectat per la introducció del nou valor. Donat que aquest marge de valors és molt gran cal doncs suposar que les reaccions d'anionització d'aquesta especíe transcorren per un mecanisme del tipus I_a .

M	n	T(°C)	$K_1(M^{-1})$	$K_2(M^{-1})$	$k_1K_1(M^{-1}s^{-1})$	$k_2K_2(M^{-1}s^{-1})$	$k_1(s^{-1})$	$k_2(s^{-1})$	ΔH_1^\ddagger (Kcal/mol)	ΔH_2^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS_1^\ddagger (cal/K mol)	ΔS_2^\ddagger (cal/K mol)
Cr	2	40	0.15	0.25	2.08×10^{-5}	3.47×10^{-5}	1.39×10^{-4}	1.39×10^{-4}	28.7	28.7	1.48	1.48
		50	0.15	0.40	5.16×10^{-5}	13.8×10^{-5}	3.44×10^{-4}	3.44×10^{-4}				
		60	0.09	0.33	13.6×10^{-5}	57.4×10^{-5}	15.1×10^{-4}	15.1×10^{-4}				
Co	3	60	-----	2.16	-----	0.63×10^{-4}	-----	0.29×10^{-4}	-----	33.01	-----	-19.76
		70	-----	0.95	-----	1.40×10^{-4}	-----	1.47×10^{-4}				
Rh	4	80	-----	1.43	-----	7.34×10^{-4}	-----	5.13×10^{-4}	26.5	27.1	-0.91	5.0
		80	-----	-----	21.4×10^{-5}	169×10^{-5}	-----	-----				
		90	-----	-----	54.0×10^{-5}	552×10^{-5}	-----	-----				
		97	-----	-----	139×10^{-5}	1030×10^{-5}	-----	-----				

Valors dels paràmetres cinètics i d'activació trobats a aquest treball.

2. BIBLICGRAFIA

- 1.- Ferrer, M.; Sykes, A.G., *Inorg. Chem.* 18, 3345(1979).
- 2.- Coronas, J.M.; Vicente, R.; Ferrer, M., *Inorg. Chim. Acta* 49, 259(1981).
- 3.- Seel, V.F.; Bohnstedt, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435, 257(1977).
- 4.- Casabó, J.; Coronas, J.M.; Ferrer, M., *Inorg. Chim. Acta* 16, 47(1976).
- 5.- Schmidt, W.; Taube, H., *Inorg. Chem.* 2, 698(1963).
- 6.- Lincoln, S.F.; Stranks, D.R., *Aust. J. Chem.* 21, 37 (1968).
- 7.- Coronas, J.M.; Casabó, J.; Ferrer, M., *Inorg. Chim. Acta* 25, 109(1977).
- 8.- Espenson, J.H.; Binau, D.E., *Inorg. Chem.* 5, 1365 (1966).
- 9.- Bjerrum, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase&Son, Copenhagen(1941).
- 10.- Buckingham, D.A.; Creesswell, P.J.; Sargenson, A.M.; Jackson, W.G., *Inorg. Chem.* 20, 1647(1981).
- 11.- Dixon, N.E.; Lawrence, G.A.; Lay, P.A.; Sargenson, A. M., *Inorg. Chem.* 22, 846(1983).
- 12.- "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2ª edició.
- 13.- Wilkins, R.G., "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Ally& Bacon, Boston(1974).
- 14.- Basolo, F.; Pearson, R.G., "Mechanism of Inorganic Reactions", Wiley, New York(1967).
- 15.- Burges, J., "Metal Ions in Solution", Ellis Horwood, New York(1978). Pg. 325.
- 16.- Pearson, R.G.; Elgen, P.C., "Physical Chemistry, an Advanced Treatise", Vol. VII, Academic Press, New York(1975). Cap. 5.

- 17.- Purcell, K.F.; Kotz, C.J., "Inorganic Chemistry", W.B. Saunders Company, Philadelphia(1977). Pg. 359 i seg..
- 18.- Haim, A.; Grassie, R.J.; Wilmarth, W.K., Advan. Chem. Ser. 49, 31(1965).
- 19.- Belluco, U.; Eltorre, R.; Basolo, F.; Pearson, R.G.; Turco, A., Inorg. Chem. 5, 591(1966).
- 20.- Van Eldik, R., Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 88(1975).
- 21.- Dash, A.C.; Dash, M.S., J. Coord. Chem. 10, 79(1980).
- 22.- Referència (13) pg. 101 i seg..
- 23.- Lawrence, R.A.; Stranks, D.R., Acc. Chem. Res. 12, 403(1979).
- 24.- Merbach, A.E., Pure & Appl. Chem. 54, 1479(1982).
- 25.- Monacelli, F., Ric. Sci. 37, 777(1967).
- 26.- Swadle, T.W., Coord. Chem. Reviews 14, 217(1974).
- 27.- Nor, C.; Sykes, A.G., Chem. Soc., Dalton Trans. 74 (1977).
- 28.- Joubert, P.R.; Van Eldik, R., Inorg. Chim. Acta 14, 259(1975).
- 29.- Joubert, P.R.; Van Eldik, R., Inorg. Chim. Acta 12, 205(1975).
- 30.- Van Eldik, R.; Harris, G.M., Inorg. Chem. 14, 10(1975).
- 31.- Chatterjee, C.; Bali, A.S., J. Coord. Chem. 11, 179 (1981).
- 32.- Chatterjee, C.; Chandhuri, P., Indian J. Chem. 11, 777(1973).
- 33.- Referència (13) pg. 143 i seg..
- 34.- "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, Pergamon, Oxford(1973). Pg. 468.
- 35.- referència (34) pg. 472.
- 36.- Swadle, T.W.; Guastalla, G., Inorg. Chem. 8, 1604 (1969).
- 37.- Frost, A.A.; Pearson, R.G., "Kinetics and Mechanisms", 2ª edició, Wiley, New york(1961). Pg. 99.
- 38.- Referència (13) pg. 194.

- 39.- Swaddle, T.W.; Stranks, D.R., J. Am. Chem. Soc. 94, 8357(1972).
- 40.- Van Eldik, R.; Palmer, D.A.; Kelm, H., Inorg. Chem. 18, 1520(1979).
- 41.- Tong, S.B.; Swadle, T.W., Inorg. Chem. 13, 1538(1974).
- 42.- Monacelli, F., Inorg. Chim. Acta 2, 263(1968).
- 43.- Chatterjee, C.; Basak, A.B., Bull. Chem. Soc. Japan 52, 2710(1979).
- 44.- Bott, H.L.; Poë, A.J.; Shaw, K., J Chem. Soc. (A) 1745(1970).
- 45.- Linhard, M.; Weigel, M., Z. Anorg. Allg. Chem. 15, 299(1959).
- 46.- Inorg. Synth. XII, 213(1972).
- 47.- Palmer, D.A.; Harris, G.M., Inorg. Chem. 13, 965(1974).
- 48.- Schlessinger, G.G., "Preparación de Compuestos Inorgánicos en el Laboratorio", C.E.C.S.A., México D.F. (1965).
- 49.- Rutemberg; Taube, H., J. Chem. Phy. 20, 825(1952).
- 50.- Gould, E.S. et al., Inorg. Chem. 15, 1929(1976).
- 51.- Ramasami, T., Ph. D. Thesis, University of Leeds (1976).
- 52.- Cff. Meth. of Anal. of the ACAC, 11ª edición, Washington (1970).
- 53.- Guilbault, G.G.; Curdy, W.H.Mc.Jr., Anal. Chim. Acta 24, 214(1965).
- 54.- Fresenius; Jander, "P. Quant., Band IVb Va,b", pg. 325-335.
- 55.- Vogel, A.I., "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3ª edición, Logmans, Londres(1961).
- 56.- Cunningham, A.J.; House, D.A.; Powell, H.K.J., Aust. J. Chem. 23, 2375(1970).
- 57.- Haupt, G.W., J. Res. Natl. Bur. Std. 48. 414(1952).
- 58.- Schwarzenbach, G.; Flaschka, H., "Complexometric Titrations", Methuen&Coltd, Londres(1969).

- 59.- Harris, G.M., "Cinética Química", Ed. Reverté, Barcelona(1973).
- 60.- Sullivan, J.C.; French, J.E., Inorg. Chem. 3, 832 (1964).
- 61.- Jörgensen, C.K., Acta Chem. Scand. 10, 500(1956).
- 62.- Mönsted, L.; Mönsted, O., Acta Chem. Scand. (A) 28, 569(1974).
- 63.- Monacelli, F.; Viel, E., Inorg. Chim. Acta 1, 467 (1967).
- 64.- Chan, S.C.; Hiu, K.Y., Aust. J. Chem. 21, 3061 (1968).
- 65.- Splinter, R.C.; Harris, S.J.; Tobias, R.S., Inorg. Chem. 7, 897(1968).
- 66.- Palmer, D.A.; Harris, G.M., Inorg. Chem. 13, 965 (1974).
- 67.- Ramasami, T.; Sykes, A.G., Inorg. Chem. 15, 2885 (1976).
- 68.- Ramasami, T.; Taylor, R.S.; Sykes, A.G., Inorg. Chem. 15, 2318(1976).
- 69.- Swadle, T.W.; Guastalla, G., Inorg. Chem. 7, 1915 (1968).
- 70.- Hunt, H.R.; Taube, H., J. Am. Chem. Soc. 80, 2642 (1958).
- 71.- Referència (15) pg. 272.

Manuel Martinez i Lopez
Barcelona, vuit de Març del mil nou-cents vuitanta-quatre.