

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

100-10
F 368
c 1



**FOTOQUIMICA DE COMPUESTOS DE COORDINACION
OXALATOS COMPLEJOS DE CO (III) Y CU (II)**

TESIS

GUILLERMO J. FERRAUDI C.

ENERO 1972



A MI MADRE

A MI ESPOSA.



AGRADECIMIENTOS.

El autor desea expresar su agradecimiento al Dr. Carlos Andrade, por proponer el tema de esta tesis, por su guía, así como también por su apoyo y aliento durante la realización de la misma; agradecimiento este último que el autor desea hacer extensivo a la Srta. Irma G. Crivelli.

Así mismo agradece a todos aquellos que de una manera u otra contribuyeron a la factibilidad del presente trabajo.

INTRODUCCIONComportamiento General:

Considerando las reacciones fotoquímicas como un proceso consistente de varios pasos, el primero de ellos se reconoce como la absorción de un fotón para producir un dado estado excitado. En el caso de los compuestos de coordinación, se ha dado una clasificación de los mismos basada en la modificación de la distribución electrónica respecto al estado fundamental. Desde este punto de vista, se pueden considerar tres tipos de estados excitados usualmente denominados: Estados Excitados del Campo Ligante, Estados Excitados de Transferencia de Carga y Estados Excitados Intra-Ligante.

- Estados Excitados del Campo Ligante: resultan al producirse transiciones electrónicas entre los orbitales "d", que tienen una diferente energía en el ion metálico como resultado del Campo Cristalino en que se encuentran. Según el modelo de Orbitales Moleculares, LCAO, sería más conveniente considerarlos como el resultado de transiciones entre orbitales moleculares, que tienen una contribución máxima en los orbitales del metal.

Comparados con el estado fundamen-

tal, estos corresponden a un reordenamiento angular de la densidad de carga que afecta sólo o principalmente al ion metálico, haciendo aumentar la densidad en los puntos donde se encuentran los ligantes (orbitales E_g - antienlazantes, en un compuesto octahédrico) y disminuyéndola en las posiciones entre los ligantes (orbitales T_{2g} - no enlazantes, en un compuesto octahédrico). Esto debe favorecer procesos tales como los de sustitución pues, se origina una mayor repulsión sobre los ligantes favoreciendo la salida de uno de ellos, mientras, se facilita el ataque nucleofilo del ligante entrante por las posiciones cuya densidad electrónica ha disminuido respecto al estado fundamental.

Dado que estos estados excitados no involucran ninguna redistribución radial de la densidad de carga con respecto al estado fundamental, no deberían dar lugar a condiciones que favorezcan un rompimiento homolítico del enlace metal-ligante o, en otros términos más generales que se discuten seguidamente, producir un cambio en el estado de oxidación del metal.

- Estados Excitados de Transferencia de Carga: de

esta forma se han denominado los estados excitados que resultan de transiciones que ocurren entre orbitales cuya mayor contribución es en orbitales del ión metálico, y otros, cuya mayor contribución es la de orbitales del ligante. Estas causan una redistribución radial de carga con respecto al estado fundamental, entre el ion metálico y los ligantes. Esto hace que pueda considerarse, que en ellas se produce un cambio en el estado de oxidación del ligante y en el del ion metálico. Se describen tres casos:

TCAL: indicando que se produce una transferencia de carga desde el metal hacia el ligante o los ligantes.

TCAM: designando una transferencia de carga desde el ligante, o los ligantes, hacia el ion metálico.

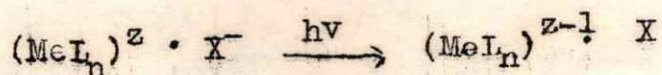
TCAS: indicando los casos en que la transferencia de carga tiene lugar entre el complejo y una molécula ó ion que se encuentra en la segunda esfera de coordinación.

Se ha reconocido que la tendencia de estos estados excitados a producir reacciones redox depende de varias circunstancias como, las

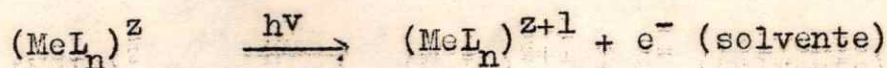
propiedades del mismo ion complejo, la cantidad efectiva de carga transferida que se induce por la absorción de radiación, etc. En general, los estados excitados donde la carga es transferida desde o hacia un dado ligante (Ej.: transferencia Me-X, en complejos (MeL_nX)) resultan particularmente reactivos.

Un estado excitado TCAL o TCAM, puede dar simultáneamente reacciones redox y de sustitución por favorecer también, este último tipo de reactividad. Así, en el caso de un estado excitado TCAM, la carga se transfiere hacia un orbital del metal que apunta hacia los ligantes, resultando una mayor repulsión sobre estos que puede favorecer en ciertos casos su salida. Análogamente, en el caso de un estado excitado TCAL debe esperarse que la transferencia de carga deje al ion metálico como un mejor centro para el ataque nucleofilo.

Finalmente, la carga puede transferirse entre el complejo y una molécula o ion, cuando entre las dos entidades existe cierta superposición de sus orbitales. Se han encontrado transferencias desde iones en la segunda esfera de coordinación, hacia el ion complejo:



así como, transferencias desde el ion complejo hacia la segunda esfera con producción de Fotoelectrones:



En ambos casos la transferencia de carga intermolecular aparece como una nueva transición, con su banda correspondiente en el espectro que se agrega a las que pueden resultar de transferencias intramoleculares del ion complejo.

- Estados Excitados Intra-Ligante: resultan de transiciones electrónicas entre los orbitales del mismo ligante que son poco afectados por la coordinación. Estos estados, salvo cuando el ligante es fotosensible, no tienen una apreciable reactividad.

Esta clasificación de los estados excitados de los compuestos de coordinación, se ha desarrollado bajo la tendencia de predecir la reactividad fotoquímica según la región del espectro donde se realiza la excitación (Bandas del ultravioleta cercano; estados TC; Bandas del Visible - infrarrojo cercano; estados excitados del CL).

Sin embargo, tales predicciones no resultan direc-

tas, probablemente debido a la posibilidad de interconversión entre los diferentes estados. Esto hace que reglas tales como:

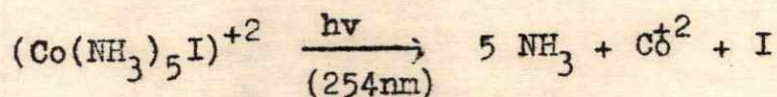
- Un estado excitado CT debe llevar a una reacción redox.
- Un estado excitado CL debe llevar a reacciones de labilización o isomerización.

no resulten válidas en un número muy grande de casos. Resulta evidente la necesidad de obtener una mayor información sobre los estados excitados, la forma de interconversión que presentan y las velocidades con que lo hacen.

Lo dicho hasta aquí, hace conveniente presentar, aún en forma resumida, las reacciones fotoquímicas que se han observado en los compuestos de coordinación. Estas pueden agruparse según:

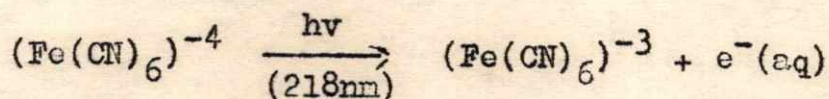
- Reacciones Redox:

(a) Intranucleares: son reacciones de oxidación-reducción entre el ion metálico y uno de los ligantes. En los compuestos de Fe(III) y Co(III) son muy comunes:

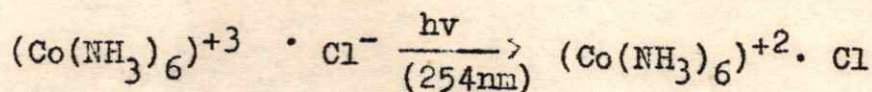


Debe hacerse notar, que hasta el momento no ha sido encontrada ninguna reacción redox en la que el metal sea oxidado y el ligante reducido, aún cuando se cree que tal es posible (Ej.: Con Ni(II), Co(II), Cr(II), Cu(I), etc. cuando hay ligantes que actúen como aceptores y condiciones que estabilicen los estados de oxidación superiores respectivos).

(b) Intermoleculares; estas reacciones llevan a una forma oxidada o reducida del complejo por el intercambio de un electrón entre este y otra molécula. Ej.:



Casos de interés particular resultan cuando el ion complejo puede dar lugar a la formación de pares iónicos, de forma tal, que la transferencia del electrón tiene lugar entre los dos iones que forman el par. Ej.:



Quando por la transferencia resul-

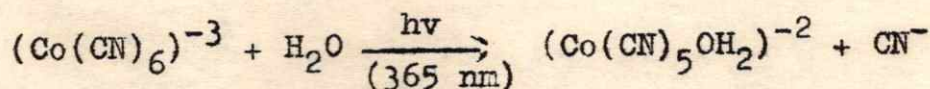
ta un ion complejo inestable (Ej.: en el caso de los compuestos de Co(III)) puede ocurrir la descomposición subsiguiente del mismo.

- Reacciones de Disociación, Sustitución y Procesos relacionados:

Disociación: raramente han sido observadas en solución por la tendencia de otros ligantes y/o el solvente a ocupar el sitio de coordinación vacante. Ej.:

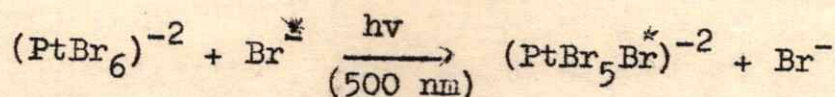


Sustitución: corresponde al reemplazo de un ligante del complejo, por otro ligante presente en el sistema, incluidas las moléculas del solvente. La más común de las reacciones de labilización es la fotoacuación, encontrada con una gran cantidad de complejos de Cr(III), Co(III), Pt(IV), Pt(II), etc. Ej.:

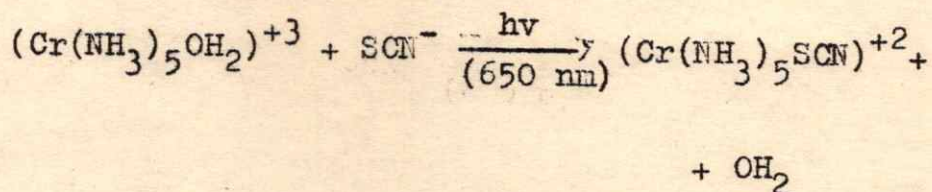


Intercambio fotoquímico y Fotoanación: se han estudiado muy pocos ejemplos de estas reacciones. Uno de los casos de intercam-

bio fotoquímico conocidos, esto es, la sustitución de un ligante del complejo, por otro igual y marcado isotópicamente, es:

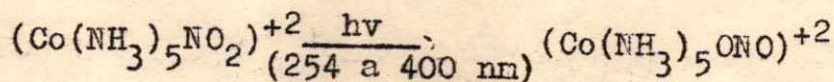


Para la fotoanación, denominándose así a la reacción inversa de la ecuación fotoquímica, un ejemplo es:

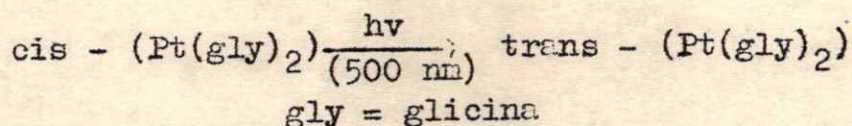


- Isomerización Intermolecular:

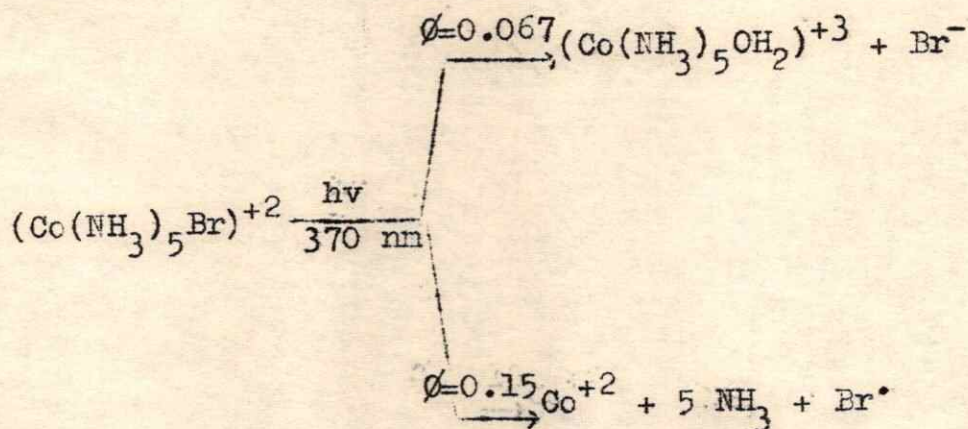
Estas reacciones incluyen a aquellas isomerizaciones que transcurren a través de un intermediario cuya composición química es igual a la del sustrato. Estos reordenamientos pueden ocurrir por rompimiento de enlaces y posterior re-coordinación, o bien, por un reordenamiento que sólo exige una torsión de los enlaces (Twisting). Del primer caso se conoce un solo ejemplo, correspondiendo a la isomerización del ligante $-\text{NO}_2-$ a $-\text{ONO}$:



Por otra parte, sólo en un caso se ha podido probar que la isomerización ocurre por "Torsión":



Las reacciones mostradas hasta aquí, ilustran en forma resumida la reactividad fotoquímica de los compuestos de coordinación. Existen diferencias entre esta y las que muestran en solución por acción del calor. Así, los procesos redox térmicos son en general intermoleculares, salvo casos excepcionales, en tanto que, los fotoquímicos son intramoleculares. Análogamente, mientras térmicamente se desarrolla una dada reacción, fotoquímicamente se producen varias en forma competitiva, Ej.: reacción redox y acuación

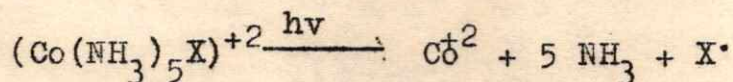


B.-"Roseo" compuestos y Oxalatos Complejos

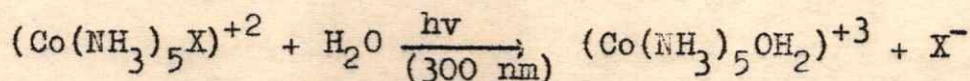
Estos procesos han sido estudiados sobre un número muy grande de compuestos cuya revisión detallada resulta imposible, por lo cual, limitaremos nuestra atención a dos series de ellos relacionadas al trabajo desarrollado. Una se designa usualmente, como la serie de los "Roseo" compuestos de Co(III): $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})^{+2}$, con X^- un dado ligante como Cl^- , Br^- , I^- , RCO_2^- , etc. La otra es la serie de los oxalatos complejos: $(\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_n)^{z-2n}$, donde Me es un dado ion metálico en un estado de oxidación $z=1,2$ ó 3 y $n=1,2$ ó 3 es el número de oxalatos ligados a él.

- Serie de los Roseo compuestos de Co(III):

Los pentaamino compuestos de Co(III), al ser excitados con luz de la región UV - Vis descomponen en forma redox según:

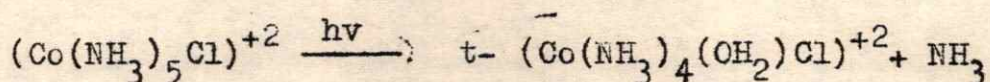


así como, producen la acuación del ligante X^- :



En el caso especial del Cl^- , se ha

detectado la hidrólisis de un ligante amoníaco, al parecer en trans al Cl^- , cuando se excita en la región de los 250 nm a 313 nm.



Por otra parte, con el Nitrito - compuesto, la reacción de descomposición redox parece competir con unicamente la isomerización del ligante, sin que ocurra la ecuación.

En la serie se nota que la reacción de descomposición redox es preponderante para la excitación con longitudes de onda inferiores a los 300 nm, donde se encuentran las bandas de transferencia de carga de estos compuestos. Los rendimientos cuanticos totales (descomposición redox + ecuación) aumentan en general según disminuye la longitud de onda de la luz usada para excitar. Simultáneamente, se ve que las reacciones de fotoecuación son preponderantes, en algunos casos, al excitar en la región visible del espectro donde se encuentran las bandas CL. La posibilidad de que la reacción redox se observa excitando con luz de la zona visible del espectro, esta en relación con la oxidabilidad del ligante (Ej.: para el Cl^- es apreciable desde los 350 nm, para el Br^- desde los 450 nm y

para el I^- se observa en toda la región Vis.) y la efectividad con que compite con la acuación va desde un extremo en donde la formación de un producto de acuación es detectable en cantidades apreciables (Cl^- , Br^-), hasta otro, donde sólo se detectan trazas (I^-).

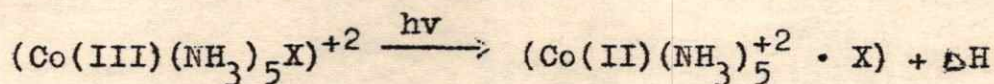
Dentro de esta serie se encuentra también, el ion $(Co(NH_3)_5OH_2)^{+3}$, que es además el producto de fotoacuación más general de la serie. Su comportamiento fotoquímico a 254 nm (Banda TC) corresponde a la descomposición redox con formación de Co^{+2} , pero no hay acuerdo sobre los productos de oxidación de los ligantes. Un muy pequeño desprendimiento de N_2 pareciera indicar que en la reacción se forman radicales NH_2 o NH_3^+ , pero como al final de la descomposición se encuentra una concentración de NH_3 , de aproximadamente cinco veces la concentración inicial del complejo, se ha indicado que el proceso de formación de tales radicales no debe ser importante.

Al $(Co(NH_3)_5C_2O_4H)^{+2}$, estudiado aquí, no se le había encontrado ningún producto de labilización que justificara la existencia de una reacción de ese tipo, compitiendo con la descomposición fotoquímica redox, para su excitación con luz desde la región UV a la Vis. Sin embargo, tal resultado po-

día atribuirse al método empleado para estudiar el sistema (análisis de las soluciones irradiadas a una dada longitud de onda por su espectro de absorción en la zona de los 300 nm a los 700 nm) más que a las propiedades del mismo.

El esquema de reacciones mostradas por estos compuestos, en forma general, indica su tendencia a sufrir descomposición redox, con acuación simultánea de los ligantes. Tal comportamiento se trata de explicar, mediante un mecanismo de reacción basado en la formación de un radical X^\cdot proveniente del ligante X^- , y del fragmento $(Co(II)(NH_3)_5)$, independientemente de la longitud de onda de excitación. El mecanismo contenía los siguientes pasos:

- Por absorción de luz se producía un rompimiento homolítico del enlace Co - Ligante, liberándose una cantidad de energía ΔH , que correspondía a la energía en exceso para el rompimiento del enlace:



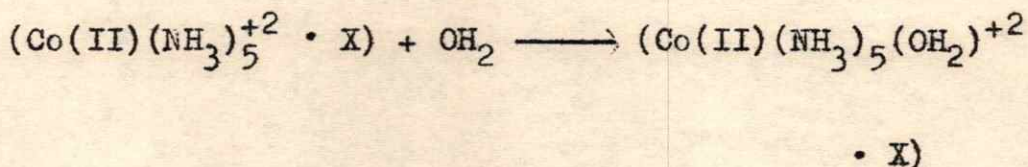
- Dado que ΔH es la energía en exceso para producir el rompimiento homolítico de la unión, su magnitud debería aumentar al aumentar la energía de la radiación

absorbida. Según que esta fuera grande o pequeña podían presentarse dos posibilidades:

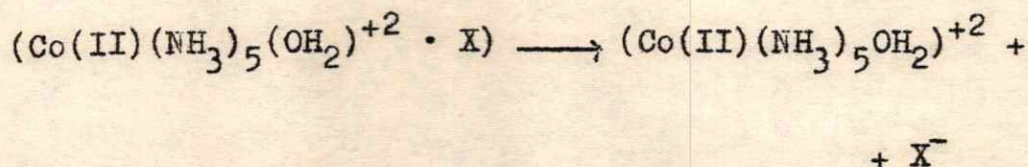
- Si ΔH es pequeña, el efecto de la caja de solvente impediría la separación de los fragmentos y el complejo retornaría a su estado fundamental sin cambio neto:



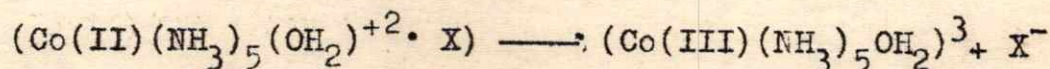
- Si ΔH es grande, los fragmentos podrían separarse y una molécula de agua ocuparía la primera esfera de coordinación en el lugar del X saliente:



- La relación entre la oxidación y la acuación depende sólo de la capacidad del radical X para aceptar el electrón. Si es un oxidante pobre, resultaría favorecido el proceso redox:



Si es un oxidante adecuado, reoxidaría al Co(II) dando lugar al proceso de acuación:



Si este mecanismo fuera cierto, los procesos de acuación y redox deberían encontrarse en una misma proporción, en forma independiente de la longitud de onda empleada para excitar. El uso de longitudes de onda inferiores progresivamente, aumentaría el rendimiento cuántico total (redox acuación) manteniendo en la misma proporción a ambos procesos. Esto no concuerda con los hechos experimentales observados.

La existencia de dos reacciones simultáneas en estos casos, podría resultar de la existencia e interconversión de estados excitados de reactividades específicas. En este sentido, si se considera un diagrama de estados excitados como el que se muestra en la Figura (I), se ve que este explica los espectros de absorción de las especies $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})^{+2}$. Para explicar las propiedades fotoquímicas, deben introducirse estados excitados que lleven a la disociación. Si estos pueden alcanzar-

se desde el fundamental (I) (transiciones permitidas), deben ubicarse de modo que no puedan dar origen a un espectro continuo desde una dada longitud de onda. Por otra parte, queda la posibilidad de aquellos que no pueden alcanzarse desde el fundamental (transiciones prohibidas), pero si por alguna forma de conversión desde otros estados excitados, como por ejemplo el designado (V) en la Figura (I). Se ve que la excitación a los estados (III) y (IV) puede conducir a la población del (V), desde donde se produciría el rompimiento homolítico del enlace metal - ligante. Análogamente, la existencia de un estado excitado que de lugar al rompimiento heterolítico del mismo enlace y que pueda alcanzarse desde los estados (II), (III), y (IV), justificaría que ocurran simultáneamente reacciones de labilización y redox. Finalmente debe decirse, que es posible explicar estos hechos con otras disposiciones de estados excitados y que, dado el pobre conocimiento que actualmente se tiene de los mismos, no es posible darle una mayor trascendencia.

- Serie de los Oxalatos Complejos:

El espectro de absorción en la región ultravioleta y visible de los oxalatos complejos, consiste en general de una banda intensa (extin-

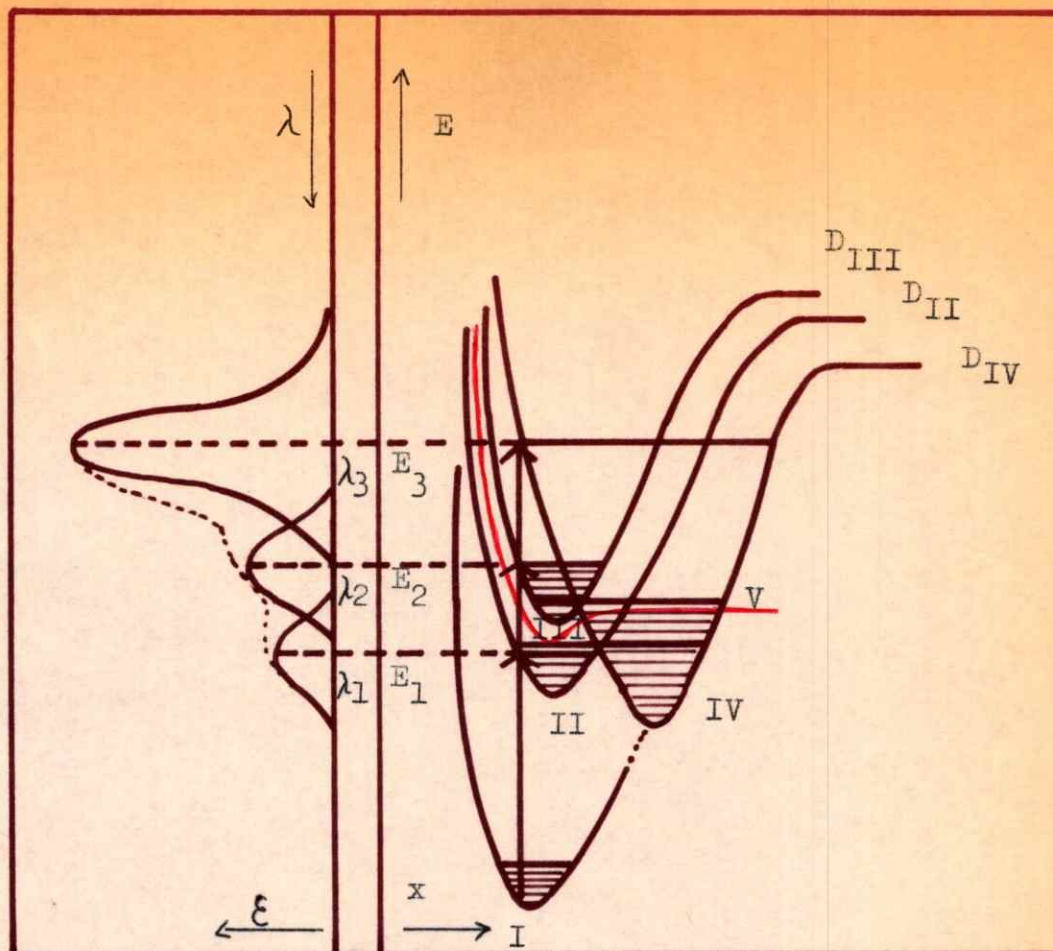


FIGURA I

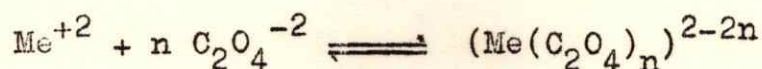
DIAGRAMA DE CORRELACION DE JABLONSKI:

- (I) : estado fundamental
- (II) : estado d-d excitado
- (III): estado Ch.T o d-d
- (IV) : estado Ch.T
- (V) : estado Ch.T (promueve disociación homolítica del enlace metal ligante)

Por simplicidad sólo se han graficado los niveles vibratorios mas representativos. El espectro que se representa a la izquierda corresponde a la serie $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})^{2+}$, $(\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ (ver Figura V)

- x: coordenada para la extensión del enlace metal-ligante
- ϵ : Extinción Molar
- λ : Longitud de onda
- E: Energía

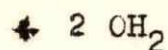
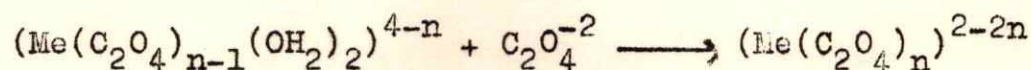
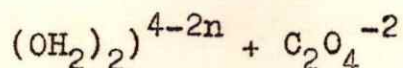
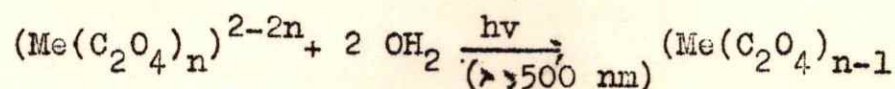
brios de formación de especies en solución:



(n = 1, 2 ó 3 según el ion Me^{2+})

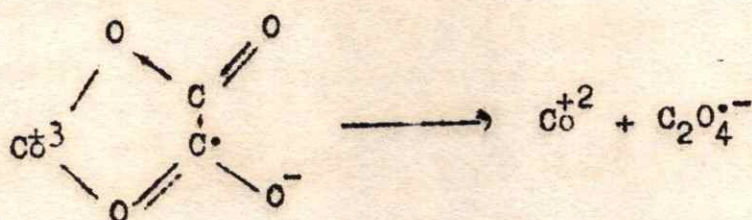
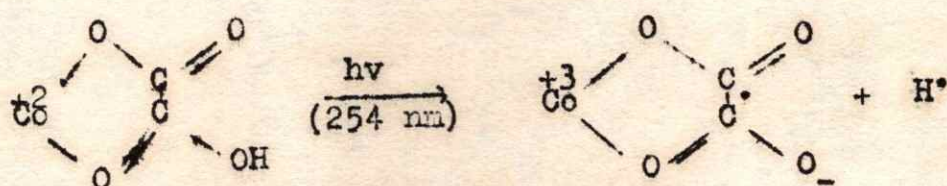
que se desplazan, muy rápidamente en uno u otro sentido.

Al irradiarlos en su banda en el visible, no presentan reacciones, a diferencia de los iones complejos de Me(III) . Este comportamiento podría resultar de que los estados excitados que se alcanzan no son reactivos, o bien que, se presentan reacciones de fotoacuación seguidas de una anación térmica muy rápida:



Cuando la irradiación se lleva a cabo en su banda en el ultravioleta, tienen lugar reacciones redox. En estas el metal puede ser oxidado o

reducido, dependiendo de la facilidad con que se alcanza un estado de oxidación superior o inferior y de la estabilidad del mismo. Así, en el caso del Co^{2+} , el proceso primario parece ser la oxidación del metal a Co(III) generándose una especie inestable que se descompondría en una etapa posterior:



En los muy escasos estudios realizados en el sistema $\text{Cu(II)}-\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$, se ha observado que al irradiar con luz policromática ultravioleta y visible, esto es, excitando en ambas bandas, se producía descomposición redox. De los productos encontrados: Cu^0 , Cu_2O y CuO , los dos primeros se obtenían en condiciones en que se tenía más de una especie compleja en solución, mientras el último, podría considerarse como el producto resultante cuando

las soluciones contienen oxígeno del aire disuelto. Según esto, el proceso que tiene lugar, es la reducción del metal a un estado Cu(I), lo que está de acuerdo con la mayor estabilidad de este estado de oxidación en relación con un posible estado Cu(III) raramente observado.

Se ha encontrado fotoactividad en los oxalatos complejos de otros iones metálicos, Ej.: Pb^{2+} y Zn^{2+} , pero los estudios se encuentran en una etapa donde sólo se indica tal propiedad.

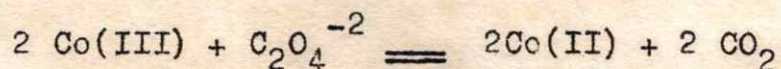
C.- Propósitos del trabajo

De las dos series de compuestos mencionadas aquí, los trabajos se desarrollaron sobre el $(Co(NH_3)_5O_2O_4H)(ClO_4)_2$ y el $(Cu(C_2O_4)_2)Na_2 \cdot 2H_2O$.

En el primer caso, la idea fundamental era determinar si tal compuesto tenía un comportamiento fotoquímico similar al de la serie de los $(Co(NH_3)_5X)^2$; $X=Cl^-$, Br^- , I^- , etc. en lo que respecta a presentar reacciones de labilización. De existir tales reacciones, resultaba de interés tratar de determinar la influencia de los productos en la reacción. En este sentido, la circunstancia de no haberse observado, en trabajos anteriores, la formación de productos de Co(III) en el medio, mediante el estudio

de las soluciones irradiadas por sus espectros de absorción, podía tener relación con la descomposición de los mismos en las condiciones empleadas y/o la baja concentración de ellos en el curso de la reacción.

La existencia de una reacción de acuación, podía quedar de manifiesto por la comparación de los rendimientos cuánticos para la formación de los productos, Ej.: Co^{2+} y CO_2 , dado que un proceso redox formal:



prevee igualdad de los rendimientos cuánticos de ambos, cuando no exista otro proceso compitiendo con él. Por otra parte, esto no excluía la posibilidad de emplear técnicas de separación, Ej.: intercambio en resinas de intercambio iónico, con la finalidad de separar las eventuales especies. En último lugar, se pensaba que el estudio de la reacción en presencia de esas especies, podría dar alguna información sobre el proceso.

En el caso del bisoxalatocuprico, se veía la necesidad de rever los trabajos realizados en el sistema $\text{Cu(II)} - \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, bajo condiciones en que el mismo estuviera más definido por su compo-

sición en especies complejas, así como, por efectuar la irradiación específica de una de las bandas. Desde otro punto de vista, se deseaba encontrar una explicación a la formación de tres productos de reacción del Cu(II): Cu(0); Cu₂O y CuO, situación que podía tener relación con la formación de Cu(I) transiente en la reacción.

Dada la labilidad del sistema, resultaba necesario realizar una estimación de las condiciones que aseguraran irradiar una dada especie y no mezclas de ellas. Para esto, una posibilidad era trabajar en un exceso de ion oxalato, tal que los equilibrios térmicos presentes en el sistema pudieran considerarse fijos en el curso de la reacción, pero que su concentración no fuera tan alta como para competir con el cuprioxalato en la absorción de radiación de la zona ultravioleta.

En ambos casos, se esperaba que la información sirviera para confirmar o replantear los mecanismos de reacción propuestos, que se mostraran y discutirán más adelante.

PARTE EXPERIMENTALINSTRUMENTAL EMPLEADO

En la irradiación de las soluciones se usaron como fuentes de luz, una lámpara de mercurio Hanovia, 450 W - Presión Media, para la región ultravioleta y una lámpara Phillips, Argenta 400 W, para la zona visible. La longitud de onda apropiada se seleccionó mediante filtros de absorción Corning Glass, que se montaban en un diafragma de forma cuadrada, Figura (II). Este, ubicado entre la celda de reacción y las lámparas, reducía la superficie de la solución que se exponía, con lo cual, el volumen de líquido podía reducirse considerablemente sin producir cambios en la intensidad de luz absorbida.

La celda, tenía unos 3.0 cm. de radio, unos 10.0 cm. de camino óptico y recibía el haz de luz a través de una ventana de cuarzo. Por otra parte, a las soluciones contenidas en ella se les podía regular la temperatura, circulando agua a temperatura constante por una doble pared que la rodeaba lateralmente. En todos los casos esta regulación era efectiva y permitía trabajar dentro de un rango de 0.0 grado C hasta 70.0 grados C con fluctuaciones de ± 0.1 grado C.

Con el propósito de determinar cuantitativamente los productos gaseosos, se adosó una línea de vacío convencional que permitía hacer vacío o

burbujear gases a través de la solución de fotocloroformo, Figuras (II) y (III). Los gases que se burbujeaban por el medio reaccionante permitían hacer una purga previa del oxígeno y del dióxido de carbono del aire que podían encontrarse en la solución y servían además, para mantener el líquido homogéneo durante la reacción y arrastrar los productos gaseosos.

En las determinaciones colorimétricas, así como, en la obtención de los espectros de absorción, se emplearon espectrofotómetros Perkin Elmer 221 y 450, y fotocolorímetro Bausch and Lomb, Spectronic 20. Para el análisis de los productos gaseosos se usó un espectrómetro de masas A.E.I. MS 4.

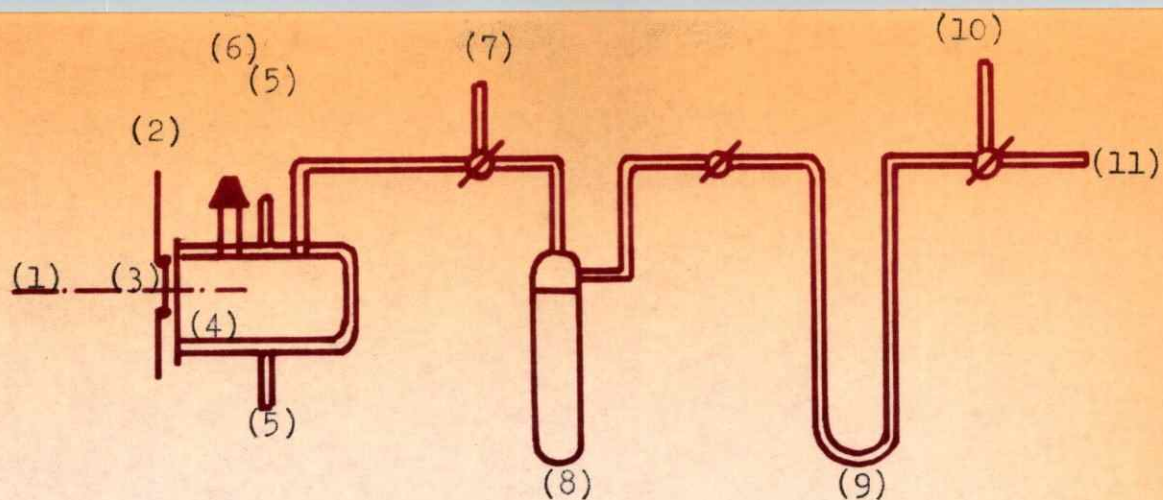


FIGURA II

CORTE ESQUEMATICO DEL REACTOR:

- (1) fuente de luz
- (2) diagramas
- (3) filtro óptico
- (4) ventana de cuarzo
- (5) entrada y salida al baño termostático
- (6) unión esmerilada por donde se cargaba la celda con solución de fotolito y se inyectaban los gases
- (7) salida de la celda hacia la bomba Toepler
- (8) trampa para el secado de los gases
- (9) trampa para atrapar los gases condensables
- (10) escape del gas de arrastre
- (11) salida hacia la línea de vacío y/o hacia el sistema para purificar y medir los gases condensables

PROCEDIMIENTOS

1.- Análisis de los productos gaseosos: con este fin se desarrolló un método que permitiera tomar muestras y asegurara una mínima contaminación de estas con los gases del aire.

Se constató que el aparato mantenía un vacío adecuado (10^{-2} - 10^{-3} Torr) durante un período de tiempo, de dos a tres horas, superior al requerido para el total de las operaciones.

La eliminación de los gases del aire, tanto disueltos en la solución como contenidos en los espacios estancos, se realizó combinando en forma alternada, el paso de gas Ar a través de todo el sistema, con la aplicación de vacío hasta unos 10^{-1} - 10^{-2} Torr de Presión¹. Esto se repitió unas tres veces asegurando el reemplazo de los primeros por el último.

Con la solución y el resto del sistema limpio de gases contaminantes, se efectuó vacío sobre la primera para que la presión total en la celda, debida a los gases provenientes de la reacción, no alcanzara un valor muy alto al final de la misma. Los productos junto con Ar y vapor de agua, se bombearon mediante una bomba Toepler hacia un recipiente colector para su posterior análisis en el espectrómetro de masas y en un cromatógrafo de gases.

(1) L.K. Nash Anal. Chem. 23,108 (1950)

En las primeras experiencias se vio que el vapor de agua, arrastrado en una proporción alta durante las operaciones, constituía un problema pues contaminaba a las muestras que querían analizarse y afectaba el vacío de la línea. Para resolver esto fue necesario introducir una trampa, entre la celda y la bomba Toepler, que a una temperatura de - 70 grados C (baño de Cl_3CH a fusión), producía la condensación del agua que acompañaba a los gases sin que ocurriera lo mismo con el Ar y los posibles productos de reacción (O_2 , N_2 , CO_2 , CO, etc).

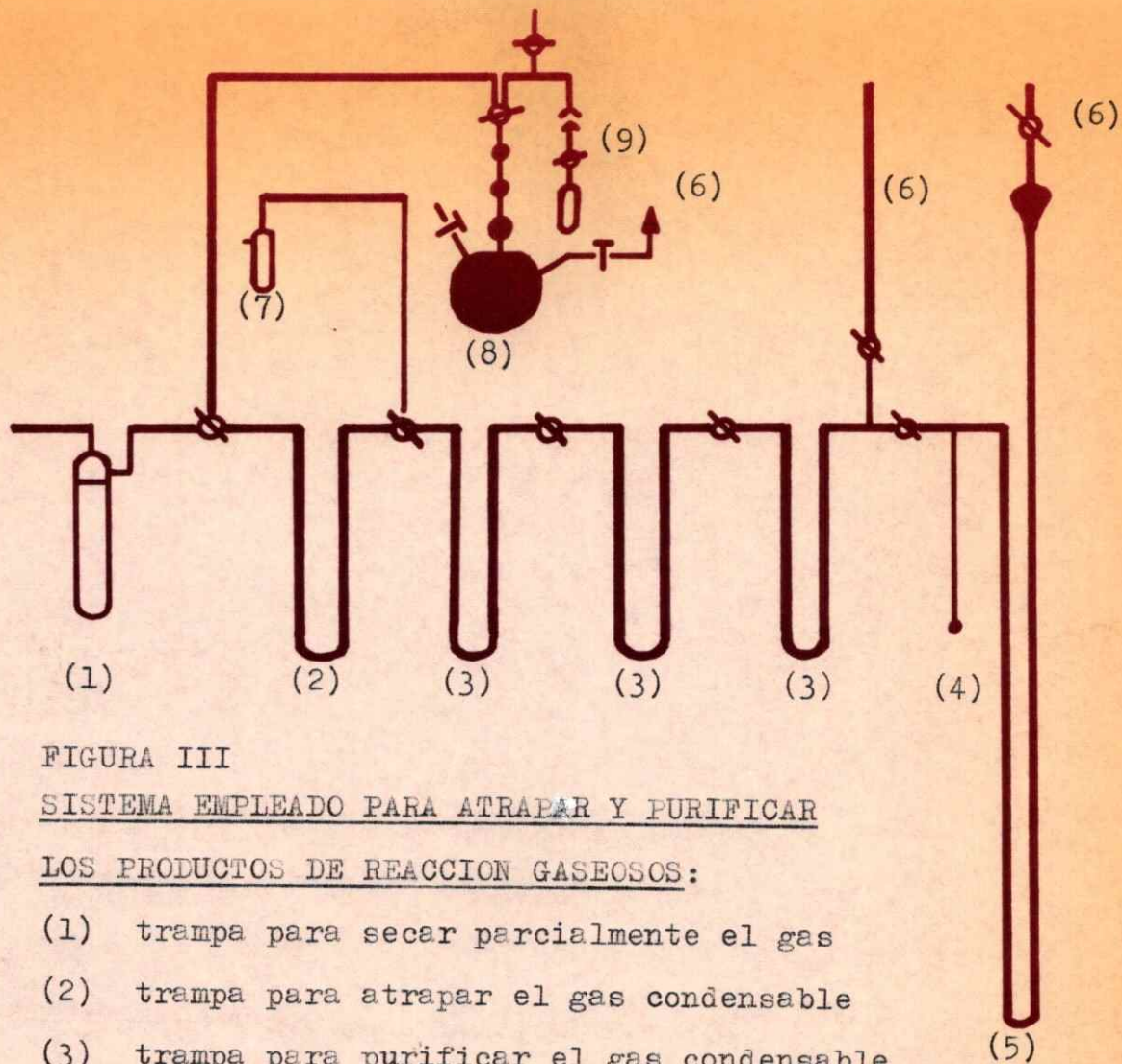


FIGURA III

SISTEMA EMPLEADO PARA ATRAPAR Y PURIFICAR

LOS PRODUCTOS DE REACCION GASEOSOS:

- (1) trampa para secar parcialmente el gas
- (2) trampa para atrapar el gas condensable
- (3) trampa para purificar el gas condensable
- (4) colector de volumen conocido
- (5) manómetro
- (6) salida hacia la línea de vacío
- (7) medidor de flujo
- (8) bomba Toepler
- (9) recipiente colector

2.- Condiciones en la irradiación de las soluciones: como procedimiento general, con el reactor esquematizado antes, se operó en forma sistemática atendiendo a los siguientes factores:

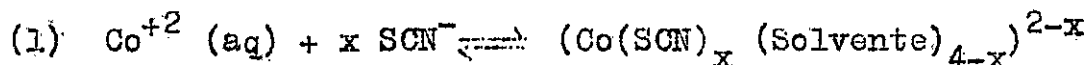
- Estabilidad de la emisión de la lámpara UV: refrigerando la lámpara con una corriente de aire a temperatura ambiente, se logró una intensidad de emisión constante a los 5 - 10 minutos de encendido de la lámpara.
- Regulación de la temperatura de las soluciones: mediante circulación de agua termostaticada se consiguió estabilizar la temperatura de la solución de reactivo a 25.0 ± 0.1 grado C, en unos cinco minutos aproximadamente, después de poner el conjunto en operación. Esta temperatura fue empleada en general, salvo en las determinaciones de dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, como en el caso del $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$, la cual se indicará oportunamente.
- Purga e inyección de gases en la solución de fotolito: para eliminar los gases del aire disueltos en la solución de fotolito y mantener una atmósfera inerte sobre ella, se pasaba a través del medio reaccionante Ar o N_2 antes (unos 5 minutos) y durante la irradiación. Aunque esto podría no eliminar totalmente el O_2 disuelto, lo reducía a un mínimo que no afectaba el proceso químico,

como se vió en las determinaciones de la velocidad de reacción del $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$. Para los casos, en los cuales trazas de O_2 producían CuO , como producto de reacción, fue necesaria una eliminación más efectiva, purgando durante una media hora con Ar .

El mismo método fue empleado para observar el efecto del O_2 sobre la velocidad de reacción del $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$.

- Homogeinización del medio de reacción: el burbujeo de los gases proveían esto. El flujo constante, a través del medio de reacción, permitía la renovación continuada de las capas expuestas. Con esto se evitaba la acumulación de fotolito transformado y el consecuente efecto de filtro sobre la radiación empleada.

3.- Determinación de ion Co(II): para determinar la formación de este en la fotorreducción de los iones complejos de Co(III), se usó un método colorimétrico basado en la reacción (1), que muestra la formación de especies tetrahédricas con ion SCN^- y que ha sido empleada en su reconocimiento cualitativo ^{2, 3, 4} y cuantitativo ^{5, 6, 7}.



En nuestro caso el método se acondicionó para evitar la extracción con solventes ^{5, 6, 7} y aumentar la sensibilidad.

- (2) T. Moeller, "Qualitative Analysis", New York, Mc Graw Hill Book Co, 1961
- (3) A.F. Clifford, "Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis", New York, Prentice-Hall, 1961
- (4) A. Voguel, "Química Analítica Cualitativa", Ed. Castellana de la 3^a Ed. Inglesa, Kapeluz.
- (5) B. Sandell y R.W. Perlich, Ind. Eng. Chem. 11,309 (1939)
- (6) L.H. Ahrens, "Spectrochemical Analysis", N.Y., Adison Wesley, 1950
- (7) F. Vydra y R. Pribil, Talanta 5,44 (1960)

La técnica seguida consistió en agregar 50 ml de una solución que contenía 546 gr. de SCN NH_4 por litro de solvente (mezcla de acetona y agua en una relación de volúmenes 5:1) a 20.0 ml de solución muestra y completar esto a 100 ml., en matraz aforado, con acetona. Previamente se obtuvieron las curvas colorimétricas en celdas de 1.0, 2.0 y 5.0 cm de camino óptico a una longitud de onda de 602 nm a 25 grados C. De esta manera fue posible detectar concentraciones del orden de 10^{-4} ion gr/litro de Co(II) . En los distintos casos se usaron como blancos las mismas cantidades de muestra diluidas con agua destilada y acetona pero, sin SCN NH_4 .

Los valores de absorbancia se leían con una exactitud de ± 0.02 unidades de absorbancia, asegurando un error en la determinación de las concentraciones inferior al 0.1 %.

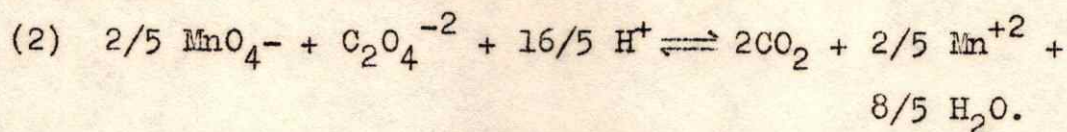
4.- Determinación de CO_2 : El CO_2 producido en la reacción era arrastrado por N_2 hacia la trampa de secado, Figura (II) y (III). La eliminación de agua se efectuaba, en parte, poniendo ácido sulfúrico concentrado y previamente desgasado ⁸ en la trampa de secado y burbujeando los gases en este. También, se lograba el mismo efecto reemplazando la trampa de SO_4H_2 (conc.) por una mantenida a -70 grados C (Baño de cloroformo a fusión) ⁹. El dióxido de carbono se separaba del gas usado para el arrastre, congelándolo a la temperatura del nitrógeno líquido. Luego se purificaba del agua residual destilándolo sucesivamente desde una trampa -70 grados C a otra, a una temperatura de -180 grados C. Finalmente se encerraba en un volumen conocido y se medía la presión resultante a temperatura ambiente. El volumen manométrico, conocido por una calibración previa, resultaba constante en el rango de temperaturas en que se trabajaba (25 ± 5 grados C) y la temperatura del gas se determinaba dejando que el mismo alcanzara el equilibrio térmico con el medio, después de lo cual, se leía la del último con un error de ± 0.1 grados C. La presión, cuyos valores se obtenían del mismo sistema manométrico, Figura (III), constituía la fuente

(8) A. Voguel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", London, 2^a Ed., Longmans Green and Co. 1951.

(9) C. Andrade y H. Taube, Inorg. Chem. 5,49 (1960).

principal de error (0.05% a 1.0%), cuando en la escala se leía con una exactitud de ± 0.5 mm de Hg. El número de moles de gas se calculaba suponiendo comportamiento ideal.

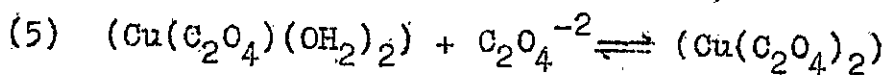
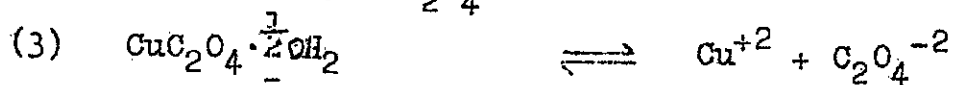
El método se comprobó colocando en la celda de reacción, Figura (II), un volumen medido de solución 0.001 M de $C_2O_4Na_2$ acidificada con ácido sulfúrico. Después de purgar con N_2 , se continuó su burbujeo por el medio y se inyectó solución de permanganato de potasio, esperando luego, un tiempo conveniente para que se completara la reacción (2).



El dióxido de carbono producido se trató como se indicó antes obteniéndose una desviación menor que el 0.1% entre los valores calculados y los obtenidos.

5.- Determinación de ion $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$: su concentración se investigó midiendo la absorbancia de sus soluciones a longitudes de onda comprendidas entre los 650 nm y los 700 nm (absorción máxima a 715 nm):

Con el objeto de comprobar el cumplimiento de la ley de Beer, se obtuvo previamente el gráfico de absorbancia vs. concentración, mostrado en la Figura (IV), midiendo la densidad óptica de soluciones standard cuyas concentraciones oscilaban entre los 10^{-2} y los 10^{-3} ion gr/litro en Cu(II), siendo todas 0.1 F. en $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$. Estas se obtuvieron por dilución de soluciones madres: (a) $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$ 0.1 F. y (b) $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ 0.2 F. El exceso de ion oxalato en el medio aseguraba el adecuado desplazamiento de los equilibrios (3) a (5), que según ha sido indicado ¹⁰a y b operan en el sistema $\text{Cu}(\text{II}) - \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$.



(10) a - A. Mc Auley y G.H. Nancollas; Trans. Faraday soc. 56,1165 (1960)

b - Britton y Jarret, J. Chem. Soc. 1489 (1936)



Absorbancia

1.1

1.0

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

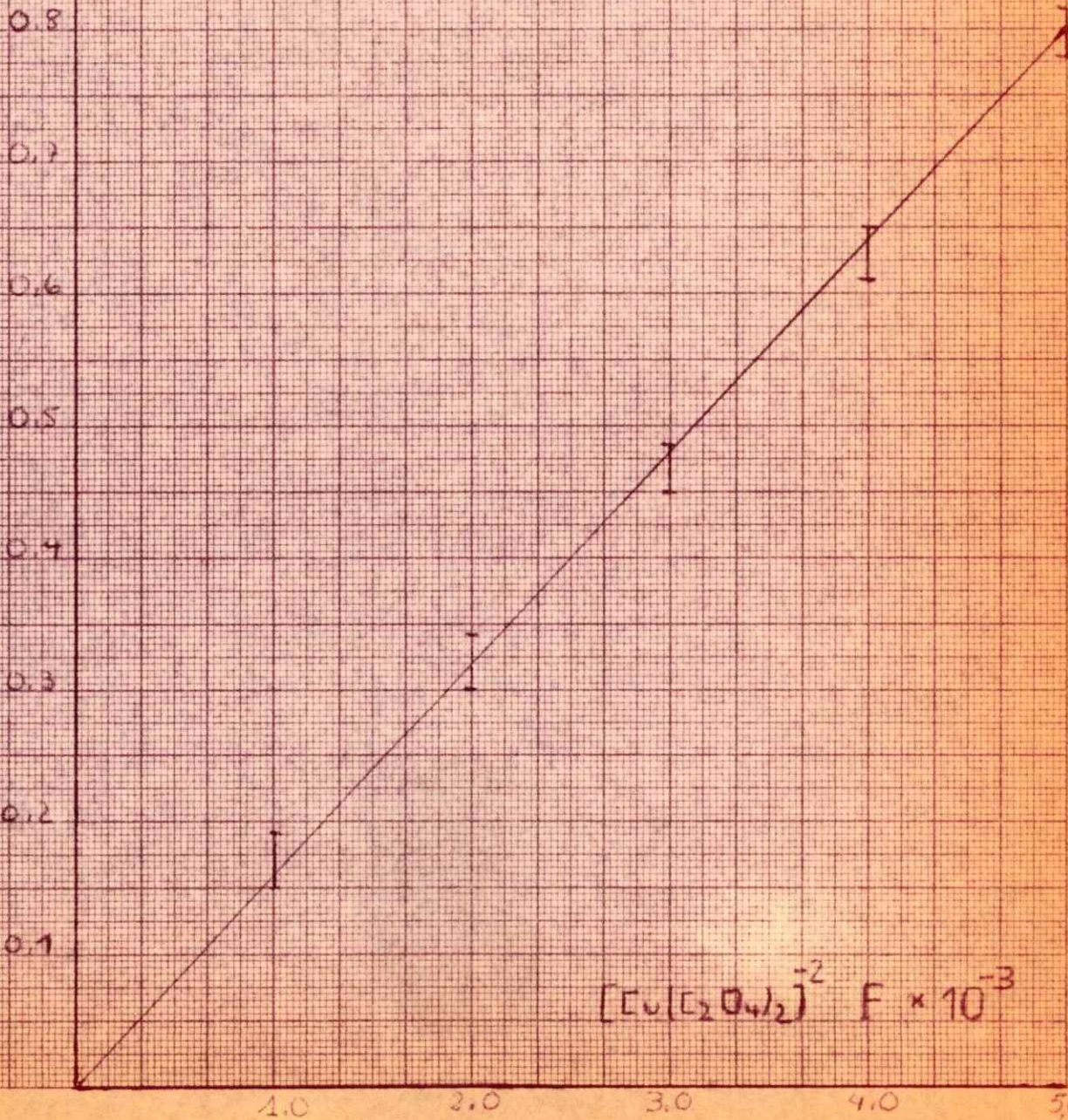
0.2

0.1

Figura IV

Curva Colorimétrica

para el ion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$



$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2} \text{ F} \times 10^{-3}$

1.0

2.0

3.0

4.0

5.0

Las lecturas se realizaron en celdas de 5.0 cm de camino óptico en el rango de concentraciones de 10^{-2} a 10^{-3} ion gr/litro de Cu(II). El error estimado en la determinación de estas concentraciones era igual que en el caso de las determinaciones de Co(II), esto es, menor que el 0.1 %.

6.- Rendimientos cuánticos e intensidad luminosa: para el cálculo de los rendimientos cuánticos fue necesario determinar el valor de la intensidad de la luz policromática incidente I_0 , que era, total o parcialmente absorbida por la solución reaccionante. Con este fin se empleó el actinómetro de Parker según el procedimiento recomendado ¹¹. Su valor se obtuvo según la relación (6), haciendo nula la fracción de luz transmitida en base a las condiciones experimentales empleadas (Concentración de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$: $6.0 \cdot 10^{-3}$ ion gr/litro; camino óptico: 10.0 ± 0.2 cm) que correspondían a tener absorción total en el primer milimetro de camino óptico.

$$(6) \quad I_0 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{(B) d\lambda}{\phi_B(\lambda) t (1 - I_t/I_0^i)} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{(B) d\lambda}{\phi_B(\lambda) t}$$

(B) : Concentración del producto B al tiempo t de reacción. En el caso del actinómetro de Parker el producto es Fe^2

- (11) J.G. Calvert y N. Pitts, "Photochemistry", N.Y., J. Wiley and Sons, 2^a Ed., 1967, Cap. 7, págs. 686, 695, 783.

$I_0^i(\lambda)$: intensidad de la luz incidente de longitud de onda λ .

$\phi_B(\lambda)$: rendimiento cuántico del producto B a la longitud de onda λ .

I_t/I_0^i : fracción de la luz transmitida por la solución actinométrica a la longitud de onda λ .

λ_1, λ_2 : longitudes de onda límites de la banda luminosa empleada. En nuestro caso se empleó una banda que se extendía desde los 250 nm hasta los 380 nm

Se obtuvo un valor de $(1.07 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$ einstein/seg. para un diafragma inmediato a la celda de 2.0 cm de lado, y otro de $(3.34 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$ Einstein/seg. para uno de 0.6 cm de lado.

Para la determinación de los rendimientos cuánticos, en el caso específico del $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$, las condiciones experimentales en el reactor permitían suponer, al igual que en el caso anterior, que se producía absorción total de la luz que incidía en la solución reaccionante en el primer milímetro de camino óptico. Esto hacía que la intensidad de la luz absorbida fuera igual a la incidente y, los rendimien-

tos cuánticos podían calcularse mediante la ecuación (7), que daba el valor medio de este en la banda empleada para producir excitación.

$$(7) \quad \phi_P = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda^2 \phi_P(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda^2 d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{(P)}{\lambda_1^2 I_0(\lambda)} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{(P)^2}{\lambda_1^2 I_0(\lambda)} d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d\lambda}{I_0(\lambda)}}{t \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda}$$

ϕ_P : valor medio del rendimiento cuántico en la banda $\lambda_1 - \lambda_2$, para el producto P

$\phi_P(\lambda)$: rendimiento cuántico a la longitud de onda para el producto P

(P) : concentración del producto P al tiempo t de reacción

$I_0(\lambda)$: intensidad de la luz incidente de longitud de onda.

La integral del numerador de la ecuación (7), se calculó desarrollándola según la expresión (8) y usando los mismos valores empleados para la (6).

$$(8) \quad \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d\lambda}{I_0(\lambda)} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_B(\lambda) t d\lambda}{(B)} = \frac{t}{(B)} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_B(\lambda) d\lambda$$

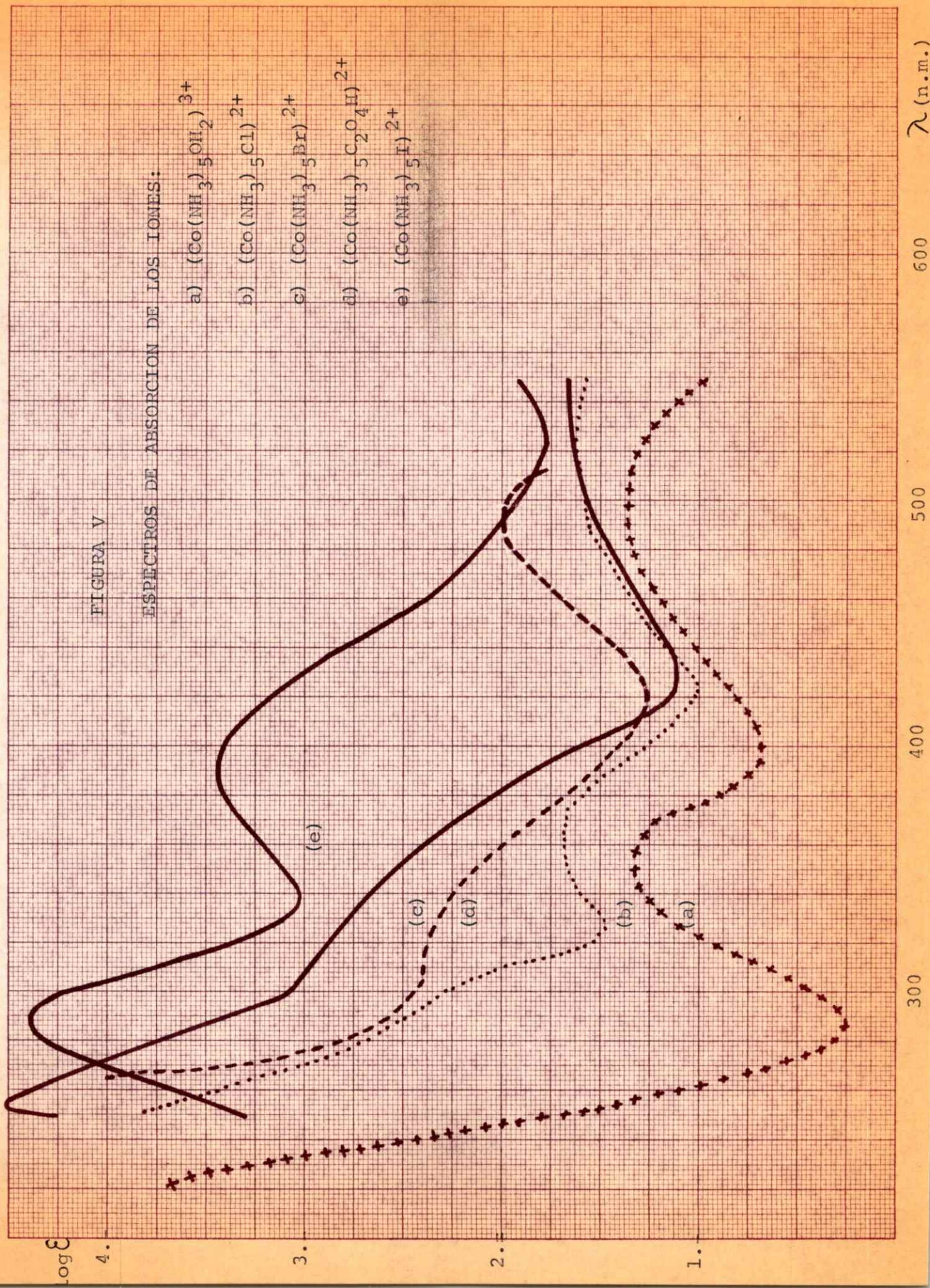
Para el diafragma de 2.0 cm de lado, se obtuvo un valor de $(0.90 \pm 0.03) \cdot 10^6$ seg/Einstein, muy cercano al que resulta de hacer la recíproca de (6), esto es, $(I_0)^{-1} 0.93 \cdot 10^6$ seg/Einstein, probablemente debido a que el rendimiento cuántico para la formación de Fe^{+2} del actinómetro de Parker varía muy ligeramente en el intervalo de longitudes de onda desde 250 nm a 380 nm ¹¹.

Los rendimientos cuánticos obtenidos como promedio en una banda tan amplia de longitudes de onda ignoran que dentro de la misma pueden alcanzarse varios estados excitados reactivos. Más aún, la irregular distribución de la intensidad luminosa en esta banda ¹¹, puede causar la más abundante población de unos con respecto a otros y, dado que, el máximo más agudo para la lámpara empleada se encontraba en la región de los 297 nm a los 365 nm, esto correspondía a irradiar dos bandas que se encuentran fuertemente superpuestas, como se aprecia en la Figura V. Esta superposición se extiende aparentemente hacia longitudes de onda inferiores a los 250 nm y superiores a los 400 nm, con lo que, mejorando las condiciones de monocromaticidad de la luz que se usaba para excitar, no se podía garanti-

FIGURA V

ESPECTROS DE ABSORCION DE LOS IONES:

- a) $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{3+}$
- b) $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{2+}$
- c) $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br})^{2+}$
- d) $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{2+}$
- e) $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I})^{2+}$



300

400

500

600

λ (n.m.)

zar que esta diera lugar a un solo estado excitado. Por otra parte, una mayor monocromaticidad producía una disminución de la intensidad luminosa total, haciendo muy lenta a la reacción fotoquímica y permitiendo la competencia entre esta y la reacción de hidrólisis térmica que se discutirá posteriormente.

La determinación simultánea y a diferentes longitudes de onda de los rendimientos cuánticos de formación de Co^{+2} y de CO_2 , productos de la descomposición fotoquímica del $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$, sería necesaria según los resultados obtenidos en el trabajo, tal como se discute más adelante.

En el caso del $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$, el valor de la intensidad luminosa absorbida por las soluciones debió estimarse, dado que en la zona de los 250 - 380 nm, la absorción era parcial en la de los 380 - 300 nm, y total en la de los 300 - 250 nm. Con este fin se empleó el valor de I_0 obtenido antes para el diafragma de 2.0 cm de lado, que fue el usado en estas experiencias. El cálculo se realizó a partir de la ecuación (9), en la cual la intensidad incidente $I_0^i(\lambda)$ a una dada longitud de onda, se reemplazó por el valor medio (10) sobre las longitudes de

onda de la luz empleada para excitar.

$$(9) \quad dI_{ab} = I_0^i(\lambda) \left(1 - e^{-\frac{D(\lambda)}{2.303}}\right) d\lambda$$

$I_0^i(\lambda)$: intensidad de la luz incidente de longitud de onda λ

$D(\lambda)$: $\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0^i(\lambda)}$; densidad óptica de la solución a la longitud de onda, y para un camino óptico de 10 cm

$$(10) \quad \bar{I}_0 = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0^i(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda}$$

Esto permitió obtener la relación final (11), donde las zonas que corresponden a absorción total ($D > 0.6$ para un camino óptico de un centímetro) y absorción parcial ($D < 0.6$), se han separado explícitamente.

$$(11) \quad I_{ab} = \bar{I}_0 \left[\int_{250}^{300} \left(1 - e^{-\frac{D(\lambda)}{2.303}}\right) d\lambda + \int_{300}^{380} \left(1 - e^{-\frac{D(\lambda)}{2.303}}\right) d\lambda \right] =$$

$$= \bar{I}_0 \left[\int_{250}^{300} d\lambda + \int_{300}^{380} \left(1 - e^{-\frac{D(\lambda)}{2.303}}\right) d\lambda \right]$$

Los valores de $D(\lambda)$, correspondientes a los espectros de las soluciones de ion $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ a diferentes temperaturas, se introdujeron en la ecuación (11) y la integración se realizó en forma gráfica. Los valores de I_{ab} obtenidos en los distintos casos se registran en la Tabla (I). Estos muestran una dependencia pequeña con la temperatura de la solución, debida a muy pequeños cambios en la porción de la banda de absorción que correspondía a una absorción parcial de la luz por el ion $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$.

TABLA (I)

Intensidad de luz Absorbida

por

soluciones de ion $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$;concentración: $5.0 \cdot 10^{-3}$ ion gr/litro

Temperatura de las Soluciones (°K)	I_{ab} (Valores según ecuación 11) (Einstein/seg)	I_{ab} (Corregidos por haz no paralelo) (Einstein/seg)
273	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$
298	$6.5 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$
323	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$

Dado que la ecuación (11) es exacta en el caso de un haz de luz paralelo, el método de cálculo introdujo errores sistemáticos apreciables en los valores de I_{ab} . Estos tendrían su fuente principal en el incremento de la sección del haz en su paso por la celda y en la posibilidad de sufrir múltiples reflexiones en las paredes.

Considerando la intensidad como una función recíproca de la sección, y que el haz sufría una abertura de unos 4 cm (medidos perpendicularmente al eje del sistema. Figura (II)) para un recorrido de un metro, se estimó que la intensidad $\overline{I_0}$, dada como promedio por la ecuación (10), tendría un valor en exceso de un 31% con respecto al valor medio en los 10 cm de camino óptico de la celda. El error en D , considerando que el camino óptico oscilaba en 10.0 ± 0.4 cm., resultaba pequeño comparativamente, e inferior a un 1.0%. En la Tabla (I), se muestran también los valores corregidos por la abertura del haz.

La inexactitud de la ecuación (11), en las condiciones experimentales empleadas, no permitió considerar los valores dados en la Tabla (I) como los reales del sistema, sean estos corregidos o no, pero sí, se los pudo considerar desplazados en un valor

constante. El uso de estos valores para el cálculo de los rendimientos cuánticos según la ecuación (12), introdujo errores sistematizados en los últimos, que no tenían importancia cuando se los empleaba para fines comparativos, como se verá más adelante.

$$(12) \quad \phi_P = \frac{\frac{d(P)}{dt}}{I_{ab}}$$

La determinación de los rendimientos cuánticos en una forma más exacta, hubiera requerido un sistema óptico más sofisticado, por ejemplo un conjunto de lentes de cuarzo de distancia focal adecuada para producir un haz paralelo. Por otra parte, dado que se usó una banda amplia de longitudes de onda para excitar, podrían hacerse al respecto iguales consideraciones que las hechas para el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$.

7.- Análisis por intercambio iónico: para el análisis de productos complejos de Co(III) en la irradiación de las soluciones de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$, se desarrollaron dos técnicas de intercambio iónico, basadas en ensayos previamente reportados ¹².

En un caso se usó resina de intercambio catiónico Permutitt (Decalso Y - 50 Mesh), la que se ponía en operación previo lavado con solución 3.0 M de ClO_4Na . En estas condiciones se vió que la resina fijaba indistintamente los cationes, pero resultaba altamente selectiva en cuanto a la eliminación de los mismos por elución. De esta manera, usando soluciones recién preparadas de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$ y Co^{+2} (concentración aproximada 10^{-3} ion gr./litro respectivamente), se verificó que:

- a) soluciones de Na^+ (en forma de ClO_4Na) 1.0 ion gr/litro, eluían al primero pero no al segundo ni al tercero.
- b) soluciones de Ca^{+2} o Ba^{+2} , 1.0 ion gr/litro, eluían al segundo dificultosamente, pero no al último.

(12) L.W. Marpe, J. Inorg. Nucl. Chem. 27,1693 (1965).

c) La presencia del último se detectaba en la parte superior de la columna, al final del análisis, con SCN^- .

Se observó que la resina operaba en un rango de pH de 6 a 8, cuando en una columna de 20 cm. de alto, se usaban volúmenes de 10 - 20 ml de solución a analizar (1.0 M de ClO_4H), la cual se eluía empleando las soluciones antes descritas.

El método anterior resultaba bueno, pero exigía trabajar con cantidades mínimas de solución a analizar. Para obviar esto, se usó resina Bio-Rad (100 Mesh) en su forma ácida, asegurando su forma H^+ con solución de ClO_4H 1.0 M en un pH^o 1.0. Con esta fue posible emplear volúmenes de 100 - 200 ml de solución muestra, que con una velocidad de goteo del orden de 1 gota/seg., depositaba el soluto en los primeros cinco centímetros de la columna. En forma similar al caso anterior, se eluyó con soluciones de ClO_4Na y Cl_2Ca .

El reconocimiento de las sustancias contenidas en el eluido pudo efectuarse mediante el espectro de absorción visible de las soluciones e investigando en ellas, la presencia de ion oxalato ligado al Co(III). Así, las fracciones de eluir con iones Na^+ mostraban un característico color rosado de los com-

puestos de la serie roseo del Co(III), que se atenúa al ir progresando la elución. Su espectro indicaba absorción en la zona de los 500 nm y a longitudes menores que los 400 nm. Se detectaba, además, la existencia de oxalato ligado al Co(III) por hidrólisis alcalina, posterior acondicionamiento del medio (pH \approx 5.0) y tratamiento con Ca $^{+2}$. No se detectó la existencia de oxalato libre en estas fracciones, al llevar a pH \approx 5.0 y tratar con Ca $^{+2}$. Cuando la elución por iones Na $^{+}$ podía considerarse finalizada (dos o tres fracciones de fluido incoloras), se iniciaba la elución por iones Ca $^{+2}$. Entonces se repetía el proceso de obtener fracciones de color rosado que se atenúa según la elución progresaba. En estas, se detectó la absorción típica a 500 nm y 400 nm, pero repetidos ensayos tendientes a determinar la existencia de oxalato ligado al Co(III) por hidrólisis ácida, en frío o en caliente, y por períodos de hasta cuatro horas, dieron resultados negativos.

8.- Preparación y análisis de los compuestos: Los compuestos empleados en el trabajo:

$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})(\text{ClO}_4)_2$; $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)(\text{ClO}_4)_3$ y $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2)\text{Na}_2$, se prepararon según técnicas descritas previamente 13, 14, 15, 16.

Los dos primeros, después de haber sido recristalizados, mostraron coeficientes de extinción molar coincidentes con los encontrados en la literatura 17, 9 y que se muestran en (IV). La determinación del oxalato en el oxalato complejo y la del Co en el aquo complejo Tabla (II), confirmaron su pureza.

- (13) P. Saffi y H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 83,13
(1960)
- (14) A.B. Lamb y Mysels, J. Am. Chem. Soc. 67,468
(1945)
- (15) J.C. Bailar, "Inorganic Synthesis", Vol. IV,
pág. 121, Mc Graw Hill Book Co. Inc., N. Y.,
1953.
- (16) J.C. Bailar, "Inorganic Synthesis", Vol. VI,
pág. 1, Cap. I, Mc Graw Hill Book Co. Inc.,
N.Y., 1953.
- (17) R. Tsuchida, Bull, Chem. Soc. Japan 13,388
(1938)

El compuesto de Cu(II), obtenido según se indicó, se recrystalizó disolviéndolo previamente en una solución de $C_2O_4Na_2$ a 80 grados C hasta saturación y dejando enfriar, seguidamente, a temperatura ambiente. El análisis del contenido de Cu(II) y $C_2O_4^{-2}$ (Tabla (II)), indicó que el compuesto podía considerarse puro.

TABLA (II)

Valores para el Análisis de los Compuestos Sintetizados.

INVESTIGADO	VALOR ESPERADO	VALOR OBTENIDO
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)(\text{ClO}_4)_3$		
Co por el método del SCN^- (a)	12.80%	12.75%
$E_{492 \text{ nm}}$	48,2	48.0
$E_{347 \text{ nm}}$	46.3	46.5
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})(\text{ClO}_4)_2$		
Oxalato por Permanganimetría	20.37%	20.40%
E_{507}	74.0	74.2
E_{348}	130.0	130.0
$(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2)\text{Na}_2$		
Oxalato por Permanganimetría	54.82%	54.80%
Cu(II) por Colorimetría (b)	19.6%	19.3%

(a) Según la técnica indicada por Endicott ⁴⁹ y determinación de Co(II) según el método del SCN^- .

(b) Según el método indicado para el oxalato Cúprico.

RESULTADOS Y DISCUSION

Descomposición fotoquímica del ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^2$:

9.- Productos de reacción: Cuando las soluciones de este ion se irradian con luz ultravioleta, en la región de los 250 nm a los 380 nm, así como con luz visible de aproximadamente 500 a 550 nm, se observó la formación de Co(II) como producto de reacción. Cuando las soluciones eran suficientemente ácidas, $\text{pH} \leq 2.0$, este aparecía como ion $\text{Co}^{+2}(\text{aq})$, mientras que si la concentración de ion H^+ era menor que la indicada, se precipitaba como el hidróxido.

La descomposición estaba acompañada de desprendimiento de gas, que se analizó por espectrografía de masas y cromatografía de gases. En el primer caso, el espectro mostrado en la Figura (VI), indicó que sólo el dióxido de carbono era importante como producto de reacción. Las otras líneas correspondían con cierta probabilidad, ¹⁸, a O_2^+ ($m/e=32$), CO^+ y N_2^+ (región de m/e entre 27 y 30). Por cromatografía de gases se vio que estos eran N_2 y O_2 , pero no se encontraron evidencias de la existencia de CO. Por otra parte, su proporción se estimó en el orden del 1% del gas total.

(18) R.W. Kisser, "Introduction to Mass Spectrometry", N.Y., Prentice-Hall Inc., 1965.

En el espectro de absorción UV - Vis de las soluciones irradiadas no se observó la formación de nuevas bandas que correspondieran a la formación de productos de Co(III), tal como se había reportado previamente¹⁹.

(19) Hla Way y N. Filipescu, Inorg. Chem. 8,1609 (1969)

log. I

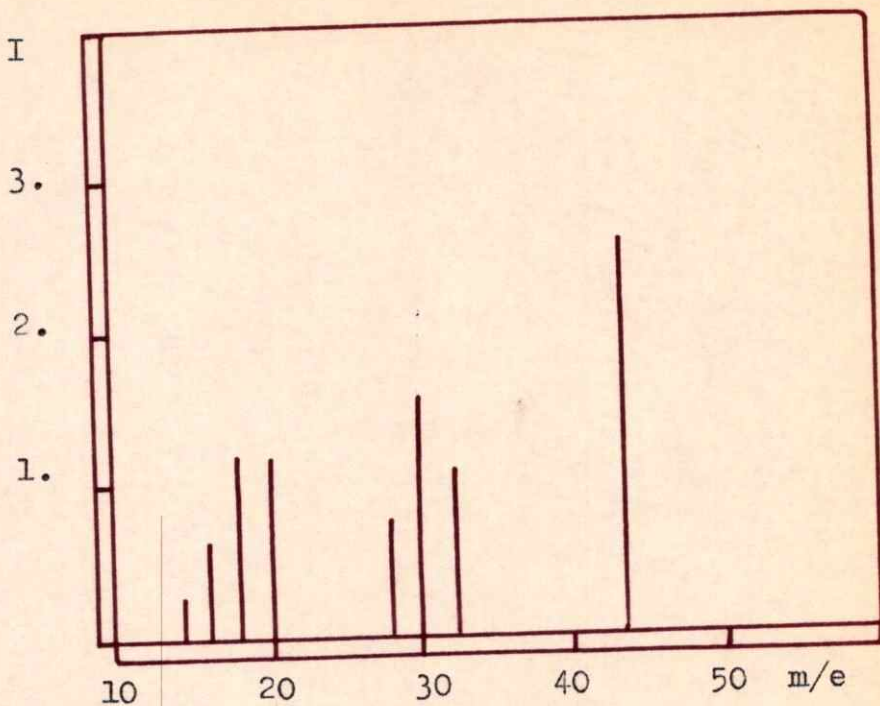
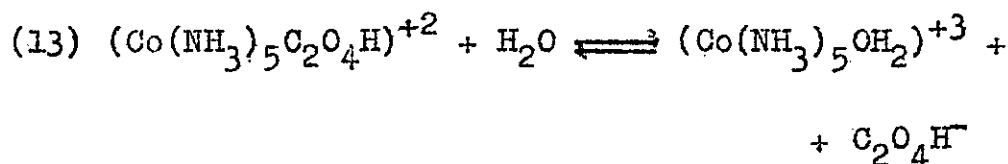


FIGURA VI

ESPECTRO DE MASAS: obtenido de las muestras del gas producido en la fotodescomposición del ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{2+}$ en medio 1.0M en ClO_4H .

10.- Rendimientos cuánticos: con el fin de mantener una fuerza iónica constante y regular el pH del medio durante la reacción, se trabajó con soluciones 1.0 M en ClO_4H . Estas condiciones aseguraban que la reacción de hidrólisis (13) se hacía apreciable para el final de la descomposición fotoquímica cuando se trabajaba con una intensidad luminosa de $3.04 \cdot 10^{-7}$ Einstein/seg., y resultaba despreciable para tiempos superiores para una intensidad luminosa de $1.07 \cdot 10^{-6}$ Einstein/seg.²⁰.



La concentración de ion complejo fue de $2.0 \cdot 10^{-3}$ M en todas las experiencias.

Con el valor más bajo de la intensidad luminosa se encontró, que para la irradiación con luz de 250 nm a 380 nm, la relación de la concentración de Co^{+2} a la del CO_2 era:

$$(14) \quad \frac{(\text{Co}^{+2})}{(\text{CO}_2)} = 2.0 \pm 0.1$$

(20) C. Andrade y H. Taube, Inorg. Chem. 5,1087 (1966)

para tiempos de exposición inferiores a una hora. Para tiempos superiores a dos horas, este cociente es un valor:

$$(15) \quad \frac{(Co^{+2})}{(CO_2)} = 1.0 \pm 0.1$$

como puede apreciarse en la Figura VII.

Con la finalidad de evitar que la descomposición completa se diera en un tiempo donde quedarán dudas sobre la influencia que pudiera tener la reacción (13), y con la de constatar los resultados anteriores, la intensidad luminosa se aumentó al valor indicado antes. En la Tabla III se muestran simultáneamente las concentraciones de los productos Co^{+2} y CO_2 y su relación a diferentes tiempos de exposición. El parámetro $c_t = \frac{D_t}{D_0}$; se determinó midiendo a una longitud de onda de 380 nm, en células de 5.0 cm de camino óptico, la absorbancia D_t de las soluciones expuestas un tiempo t . Con c_t pudo calcularse el valor de $F = \frac{c_0 - c_t}{c_0}$; fracción de compuesto transformado, siendo c_t el parámetro anterior y c_0 la concentración a tiempo cero.

De estos valores se verificó que nuevamente, a tiempos cortos de exposición, la formación de Co^{+2} superaba a la de CO_2 , tendiendo hacia un mismo valor al final de la reacción. Una relación $(Co^{+2})/(CO_2)$

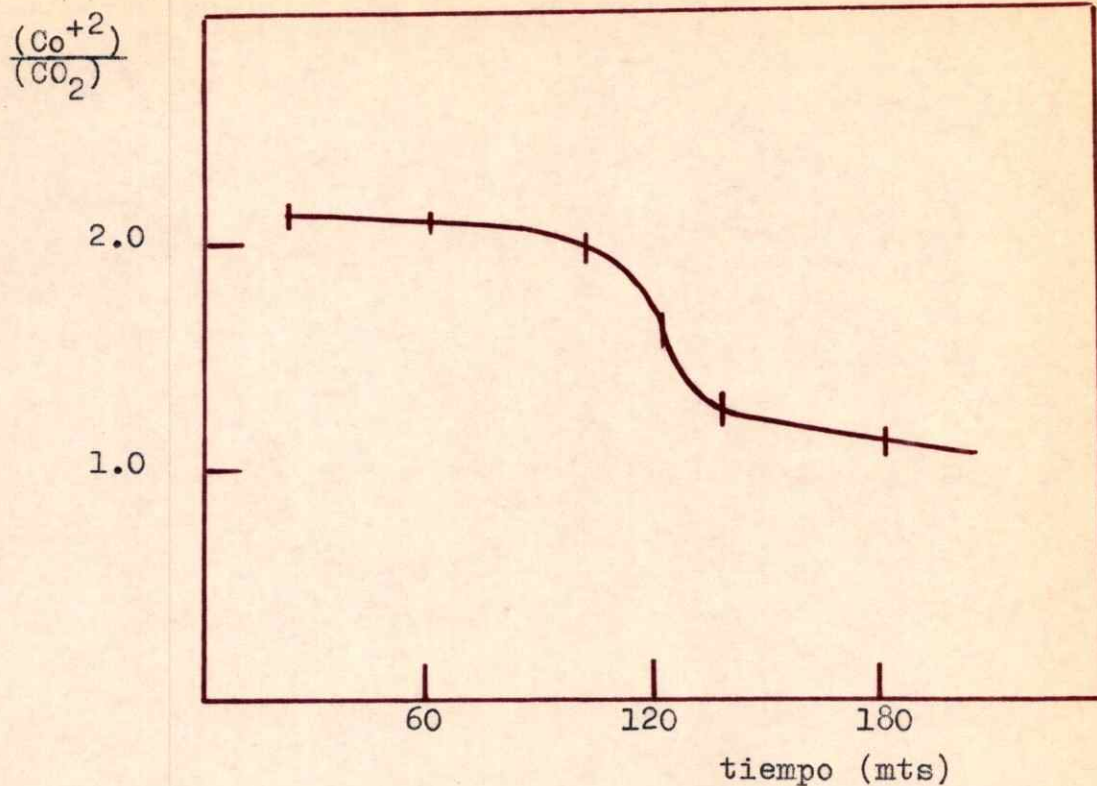


FIGURA VII

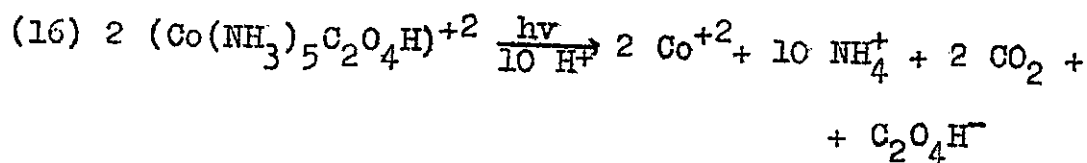
RELACION ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE LOS PRODUCTOS

Co^{+2} y CO_2

SEGUN EL TIEMPO DE EXPOSICION

(valores que corresponden a una intensidad incidente de luz: $3.04 \cdot 10^{-7}$ Einstein/seg.)

(CO_2) superior a la unidad, requiere que además del proceso redox;



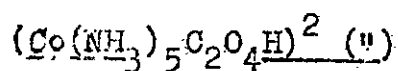
se produzcan otros u otro que justifiquen una mayor formación de CO^{+2} en relación a CO_2 . De lo dicho antes, en la introducción; parte B, se podría anticipar que un compuesto como el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$, podría justificar esto, ya que es posible su formación fotoquímica desde el oxalatopentamino Co(III) y su posterior descomposición contribuyendo a la formación de Co(II) pero no de CO_2 .

Cómo se verá más adelante (12.- Reacciones secundarias), la disminución de la relación Co(II)/ CO_2 hacia uno, no puede adscribirse a que el oxalato oxálico liberado al medio por los procesos de descomposición redox y/o los de fotolabilización, sufra descomposición contribuyendo al CO_2 , dado que, aún en condiciones más favorables, su fotodescomposición resulta muy lenta y cuando un 80% a un 90% del complejo se ha transformado (relación próxima a la unidad - Tabla III), la contribución en CO_2 de la descomposición del oxálico debe ser inferior a un 2% de la concentración total del gas.

Es posible considerar que este cambio en la relación de concentraciones se originó en variaciones de las condiciones de irradiación en el transcurso de la reacción. Observando en la Figura (V) la curva correspondiente al espectro del complejo con oxalato, se vió que para un camino óptico de 10 cm (longitud de la celda de reacción), los valores de c_t dados en la Tabla III, indicaban que la absorción era total en la zona de 250 - 380 nm cuando el tiempo era inferior a una hora (relación próxima a 2.0). Para tiempos superiores la absorción permanecía total en la banda de longitudes de onda 250 - 300 nm, y resultaba parcial en la de 300 - 380 nm. De aquí, que mientras en la parte correspondiente a la banda TC se continuaba excitando a intensidad constante en la correspondiente a la CL se lo hacía bajo una intensidad progresivamente decreciente, desde una hora de irradiación en adelante.

Los valores obtenidos en estas determinaciones permitieron calcular los rendimientos cuánticos, en las condiciones para que la absorción fuera total en 250 nm a 380 nm, según se ha indicado en los Procedimientos, obteniendo los valores:

TABLA III: Valores obtenidos para la descomposición del



t	$c_t \cdot 10^{-3}$	$\frac{c_0 - c_t}{c_0}$	$(\text{CO}_2) \cdot 10^{-3}$ (v)	$(\text{Co}^{2+}) \cdot 10^{-3}$ (v)	$\frac{(\text{Co}^{2+})}{(\text{CO}_2)}$
horas	<u>Ion g</u> litro		<u>Mol</u> litro	<u>Ion g</u> litro	
0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	---
0.25	1.85	0.07	0.07	0.15	2.1
0.50	1.70	0.15	0.35	0.75	2.1
1.00	1.32	0.64	0.72	1.35	1.8
1.50	0.54	0.73	1.09	1.50	1.3
2.00	0.20	0.90	1.45	1.60	1.1
2.50	0.10	0.95	1.51	1.68	1.1
3.00	0.058	0.97	1.60	1.72	1.1
3.50	0.030	0.99	1.66	1.72	1.0
4.0	-----	-----	1.72	1.74	1.0
4.5	-----	-----	1.78	1.75	---
5.0	-----	-----	1.82	-----	---

(u): Concentraciones de los productos CO_2 y Co^{2+}

(v): Intensidad de la luz incidente; $1.07 \cdot 10^{-6}$ Einstein/seg; Banda irradiada: 250 a 380 nm.

$$(17) \quad \phi_{\text{complejo}} = 0.36 \pm 0.07$$

(calculado bajo la suposición de que c_t corresponde al valor de la concentración real del ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^2$)

$$(18) \quad \phi_{\text{Co}^{2+}} = 0.35 \pm 0.03$$

$$(19) \quad \phi_{\text{CO}_2} = 0.18 \pm 0.02$$

Considerando que la absorbancia de la solución estaba dada por la concentración del oxalato-complejos (CoA_5OxH) y la de un producto de labilización (Transiente), entonces se podía poner:

$$(20) \quad \frac{D(\lambda)}{l} = \epsilon_o (\text{CoA}_5\text{OxH}) \left(\frac{\epsilon_T (\text{Transiente})}{\epsilon_o (\text{CoA}_5\text{OxH})} + 1 \right)$$

l : camino óptico de la célula donde se mide $D(\lambda)$.

ϵ_o ; ϵ_T : coeficientes de extinción molar a la longitud de onda.

(CoA_5OxH) : concentración de pentaaminoxalato $\text{Co}(\text{III})$

(Transiente): concentración de especie transiente.

Según (20), la posibilidad de detectar las bandas del espectro del transiente estaba en que el factor entre paréntesis fuera mayor que la uni-

dad, a más de la incertidumbre con que se medía D en el instrumento (± 0.02). Luego resultaba para poder detectarlas:

$$(21) \quad \frac{\epsilon_T \text{ (Transiente)}}{\epsilon_0 \text{ (CoL}_5\text{OxH)}} \approx 0.04$$

De la Figura (V) se vio que si el oxalatopentaamino Co(III) fuera el transiente, resulta:

$$(22) \quad \frac{\epsilon_T}{\epsilon_0} \approx 0.1$$

valor que al reemplazarse en (21), daba,

$$(23) \quad \text{(Transiente)} \approx 0.4 \text{ (CoL}_5\text{OxH)}$$

para que se pudieran observar sus bandas frente a las del oxalatopentaamino Co(III).

Expresando c_t como:

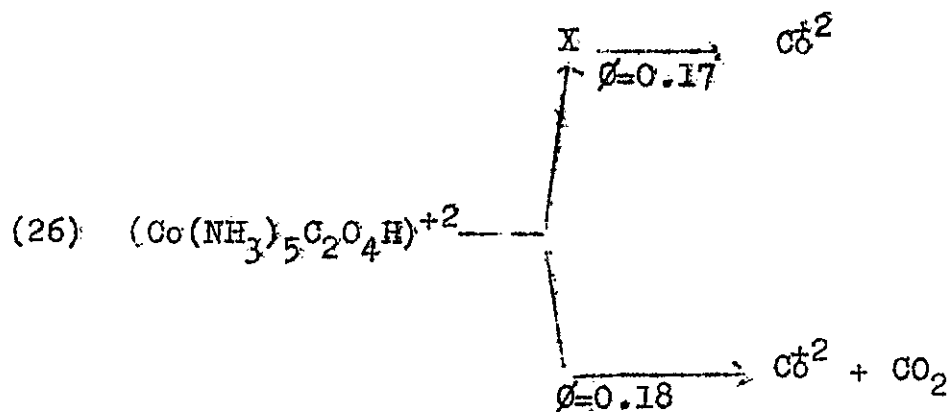
$$(24) \quad c_t = \frac{\epsilon_T}{\epsilon_0} \text{ (Transiente)} + \text{(CoL}_5\text{OxH)}$$

y usando la condición (22), resultaba:

$$(25) \quad \frac{c_t - \text{(CoL}_5\text{OxH)}}{\text{(CoL}_5\text{OxH)}} \approx 0.04$$

lo que indicaba que la máxima desviación de c_t , en este caso, debía ser inferior a un 4% de la concentración real del hexatopentaamino Co(III).

Finalmente, considerando que uno de los procesos que operaba en estas condiciones era un redox como el indicado por la reacción (13), el exceso en Co^{+2} podía adjudicarse a otro u otros, dado que según el primero debía ser $\phi_{\text{Co}^{+2}} = \phi_{\text{CO}_2}$. Denominando formalmente X al transiente a través del cual transcurría esta segunda vía, los rendimientos cuánticos podían interpretarse según un esquema:



(irradiación en la zona de 250 a 380 nm;
absorción total de la luz incidente)

La posibilidad de un intermediario X, no pudo ser puesta en evidencia por los espectros

de las soluciones tanto en este trabajo como en otros previos¹⁶. Esto hacía necesario realizar la investigación del mismo por otro canino.

11.- Productos de labilización: Como se indicó antes, no fue posible detectar los productos de labilización mediante el estudio de las soluciones por su espectro. Con la finalidad de encontrar evidencias de la presencia de estos, se pasaron por resinas de intercambio catiónico, soluciones de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ previamente irradiadas por periodos inferiores a los 30 mts. con luz ultravioleta (longitud de onda entre 250 nm y 380 nm), y en general manteniendo las condiciones indicadas previamente. Por elución, con la técnica detallada anteriormente en los procedimientos se obtuvieron fracciones diferentes. Se vio que una de ellas, la que tenía una mayor proporción de Co(III), estaba constituida por el complejo sin descomponer. En la otra, el producto no pudo identificarse con exactitud por la baja proporción en que se encontraba. El espectro de absorción mostró dos bandas características de los miembros de la serie $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})^{+2}$. Su elución resultaba frente a iones Ca^{2+} pero no, frente a iones Na. Por último no se detectó oxalato como ligante en el eluido del compuesto. Como se indicó en los procedimientos, estas características coincidían con las encontradas en una muestra de prue-

ba para el ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$.

Por otra parte, cuando se irradiaron soluciones de ion pentaaminooxalato Co(III) en nitrometano como solvente y en presencia de Cl^- , con luz de longitud de onda superior a los 300 nm, se detectó la formación de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{+2}$ (purpura) junto con los productos normales de la descomposición redox. Estos hechos pueden interpretarse, si se supone que la fotoactividad del ion complejo es cualitativamente similar en nitrometano, a la que presenta en agua. Considerando entonces que tiene lugar un proceso de fotosustitución por el solvente similar a los que ocurren en agua, la baja tendencia del nitrometano a actuar como ligante, principalmente en presencia de iones con fuerte tendencia a ligarse, debe dar lugar a un rápido proceso de oxidación ²¹.

Las dos experiencias, intercambio iónico y la reacción en nitrometano como solvente, no pueden considerarse como concluyentes. A la primera de ellas, se le puede objetar, si la resina tiene o no tendencia a catalizar la hidrólisis térmica, y si en ese

(21) F. Basolo y R.G. Pearson, "mechanisms of Inorganic Reactions", N.Y., John Wiley and Sons, 4^a Ed., Caps. 3,5 y 6, 1965.

caso, el segundo producto se generó in situ, cosa que aparentemente no ocurría en los ensayos realizados con muestras de prueba. Por otra parte, la caracterización tampoco puede considerarse rigurosa. A la segunda de ellas, se le puede objetar, el no tener evidencias que justifiquen un comportamiento fotoquímico similar en nitrometano y en agua. Sin embargo, aún siendo pruebas circunstanciales, estas se unen a la evidencia que resulta de los rendimientos cuánticos para el CO_2 y el Co^{+2} dando mayor énfasis a la idea de la formación del acuopentaamino Co(III) como transiente de la reacción.

12. - Reacciones Secundarias: Como se indicó, la formación del $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CH}_2)^{+3}$ en el curso de la reacción de descomposición del $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$, debía estar acompañada de su siguiente descomposición ya que se lo detectaba en una proporción baja y, nunca como producto final de la reacción.

La fotoactividad de este ion a 254 nm, resulta ser comparable a la de otros iones complejos de la serie "Roseo" (ϕ descomposición = 0.28 a 0.21 M Einstein⁻¹, para la desaparición de complejo en la irradiación a 254 nm)²². Para los demás oscila entre 0.2 y 0.3 M Einstein⁻¹). Sin embargo, dada la baja intensidad luminosa empleada en este trabajo, no podía pensarse en que su descomposición se originara en la absorción de luz por el, pues

(22) a-J.F. Endicott y M.Z. Hoffman, J. Am. Chem. Soc.

87,3348 (1965)

b)L. Moggi, N. Sabbatini y V. Balzani, Gaz. Chim. Ital. 97,980 (1967)

c)N. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan 11,721 (1936)

d) W. Adanson et al., J. Am. Chem. Soc. 80,3865 (1958); J. Inorg. Nucl. Chem. 6,319 (1958); ibid. 8,209 (1958); Disc. Faraday Soc. 29,163 (1960)

e)G. Gaspari, J.F. Endicott y M.Z. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 92,6801 (1970)

como se verá más adelante, esta resulta muy pequeña en comparación con la del oxalato-complejo, aún a concentraciones mayores que las que podrían encontrarse en el seno de la reacción. Por otra parte, si esta fuera la razón, se acumularía como producto cuando en la fotodescomposición del oxalato-complejo se use luz de longitud de onda, donde este descomponga, pero no así el acuo-compuesto, situación que no es la observada experimentalmente. De esto resultaba que, este ácido debía descomponer en las condiciones de la reacción, por interacción con el oxálico liberado al medio o, por alguna forma de interacción con el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$.

Para estudiar estas posibilidades, se irradiaron primeramente soluciones que contenían $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ y $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ en forma simultánea (concentración: $2.0 \cdot 10^{-3}$ M respectivamente), observándose un incremento de la velocidad de formación de CO_2 con respecto a la que correspondía conteniendo solo $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (concentración: $2.0 \cdot 10^{-3}$ M), como puede apreciarse en la Figura VIII.

Del espectro de absorción de ambos, mostrado en la Figura IX, se vió que ambos ab-

$(\text{CO}_2) \cdot \text{M} \times 10^{-4}$

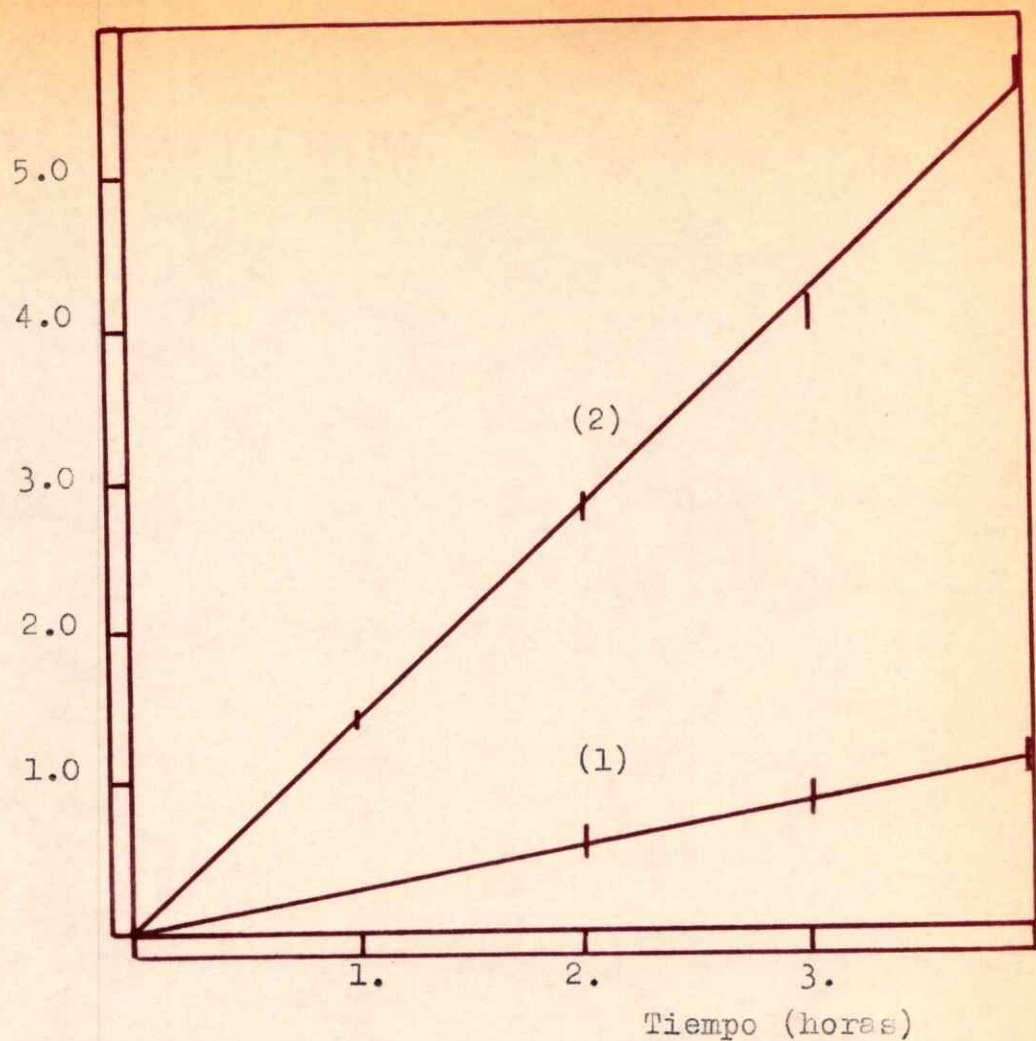


FIGURA VIII

FORMACION DE CO_2 A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICION (*)

(1) : solución 2.0×10^{-3} F en $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$

(2) : solución 2.0×10^{-3} F en $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ y $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$

(*) : intensidad de luz incidente $1.07 \cdot 10^{-6}$ Einstein/seg.

sorben en la región de 250 a 380 nm, y que en estas condiciones, una solución $2.0 \cdot 10^{-3}$ M en $C_2O_4H_2$ y $(Co(NH_3)_5OH_2)^{+3}$ respectivamente, absorbe más luz que una de $C_2O_4H_2$ $2.0 \cdot 10^{-3}$ M. Dado que en el reactor la absorción no era total, debió realizarse una estimación de la intensidad absorbida por un camino similar al empleado para el $Cu(C_2O_4)_2^{-2}$, (ver "PROCEDIMIENTOS" página 16). De esta forma se obtuvieron los rendimientos cuánticos para la formación del CO_2 mostrados en la Tabla IV, los cuales indicaron que se producía un incremento de unas 3.4 veces por la presencia del acuo-complejo en el medio.

TABLA IV

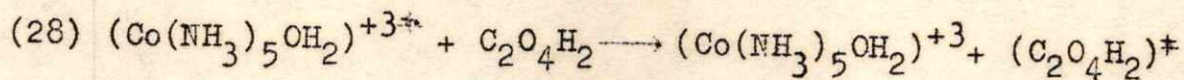
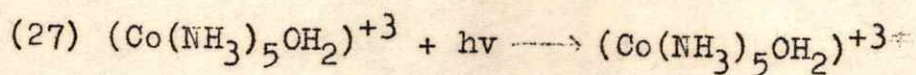
Rendimientos Cuánticos para la Formación de CO_2 desde soluciones de $C_2O_4H_2$.

ϕ_{CO_2} (M Einstein ⁻¹) (')	CONCENTRACIONES:	
	$(Co(NH_3)_5OH_2)$ M	$C_2O_4H_2$ M
$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	-----	$2.0 \cdot 10^{-3}$ M
$(7.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$2.0 \cdot 10^{-3}$ M

('): los valores corresponden a la banda de 250 nm a

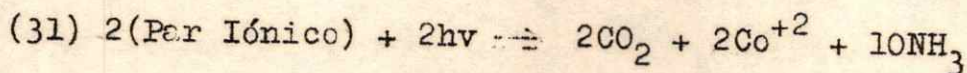
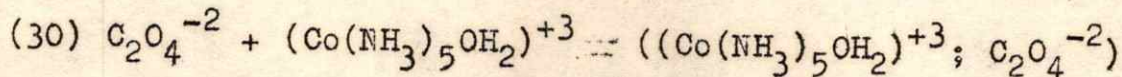
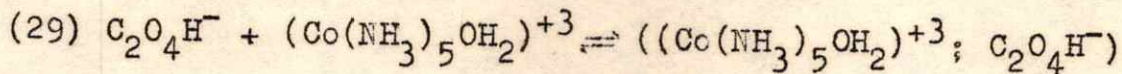
380 nm, y sus valores se han obtenido considerando la absorción total de la solución en cada caso.

Este aumento podría considerarse una consecuencia de la existencia de los procesos:
 (a) El $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$ sensibiliza la descomposición del $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$:



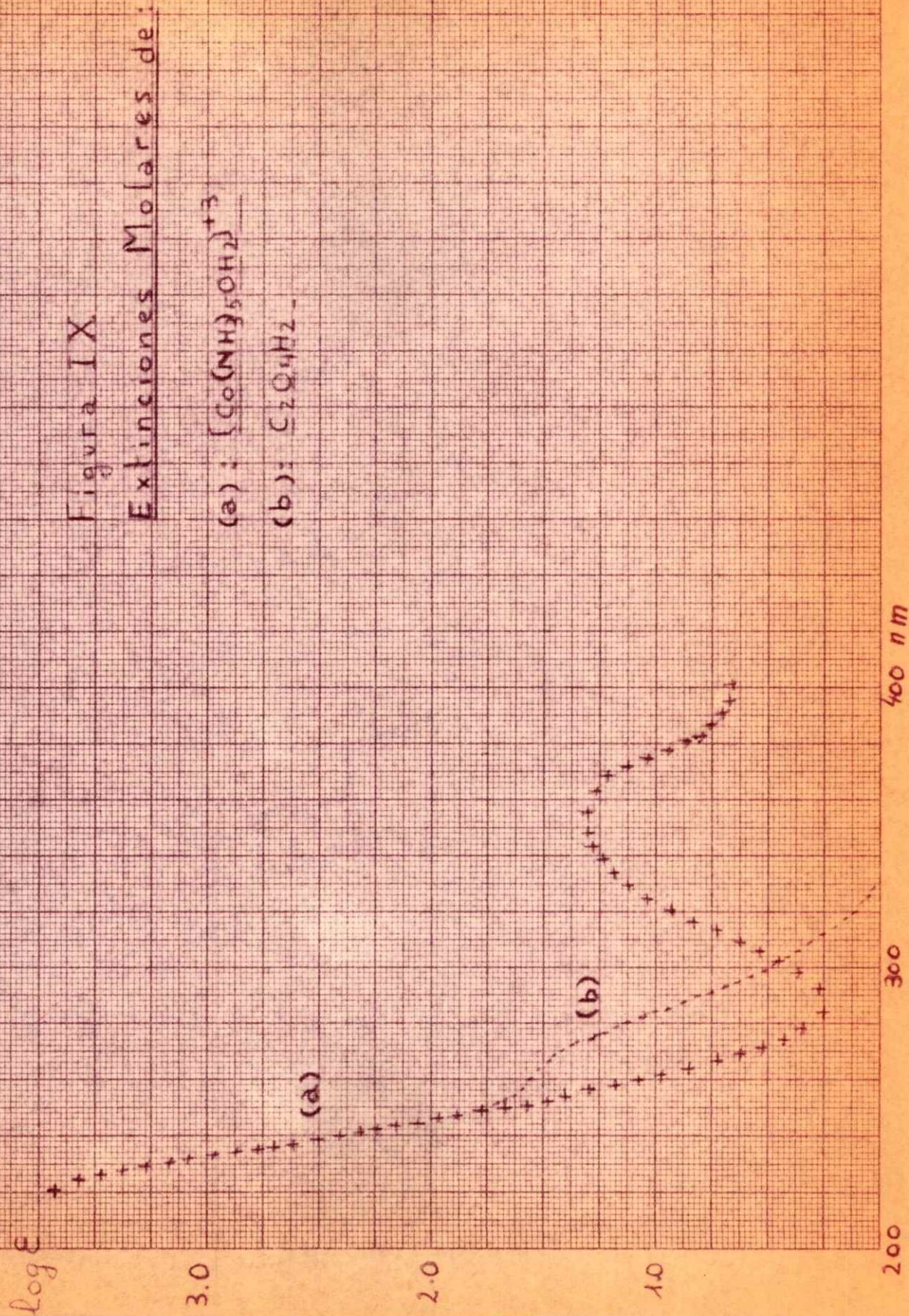
por los procesos (27) y (28) se crea uno o más estados excitados del oxálico, que descompondría en la vía usual,

(b) Se forma un par iónico más fotoactivo:

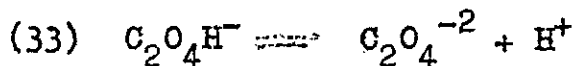
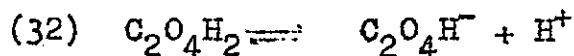


(c) El $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$ actúa atrapando los radicales generados en la descomposición del oxálico que se irán discutiendo seguidamente.

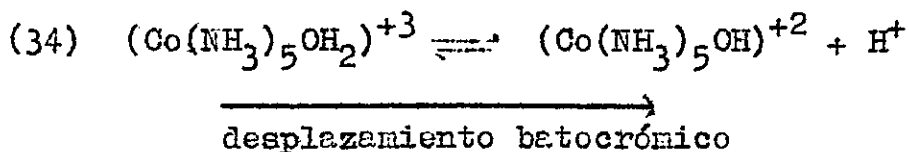
La posibilidad de que en nuestras



condiciones se forme un par iónico, parecen ser bajas, si se considera que para un pH = 0.0 del medio de reacción los equilibrios



deben estar totalmente desplazados hacia la especie $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Así, concordando con esto, el espectro de absorción de las soluciones de ion complejo en presencia de oxálico, no mostraban cambios en la región ultravioleta que justifiquen la formación de pares iónicos. Sin embargo, dado que los equilibrios (32) y (33), así como el que presenta el ion complejo:



introducían cambios notables en el espectro cuando, por algún cambio en las condiciones sufrían un desplazamiento, esta prueba no resultaba totalmente concluyente. Esto indica la conveniencia de reвер el problema usando otras condiciones (Ej.: mayor

pH), así como, otras técnicas para su estudio (Ej.: conductometría).

La posibilidad de que el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$ se comportara como un sensitizador del $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ a longitudes de onda superiores a los 300 nm, no resultaba directa desde el estudio de los espectros de absorción de los mismos (ver la Figura IX) en la región de interés. Por otra parte, considerando la distribución de intensidad de luz absorbidas, mostrada en la Tabla V, se vió que el acuo-complejo absorbe muy poco en la región de 250 - 300 nm, como para que, si en esa zona se diera un efecto de sensitización, este justificara los resultados obtenidos. Para la de 300 - 380 nm, la posibilidad de que el oxálico actuara de acceptor sería, que en ese rango de energía, tuviera un estado excitado "no espectroscópico" ²³.

Considerando que numerosos procesos de oxidación-reducción en los que participa el oxalato o el oxálico, tanto térmicos como fotoquímicos, se han caracterizado por la formación de los radica-

(23) G.S. Hammond et al. J. Am. Chem. Soc. 86,3197
(1964)

TABLA V

Distribución de Intensidades de Luz Absorbida (')

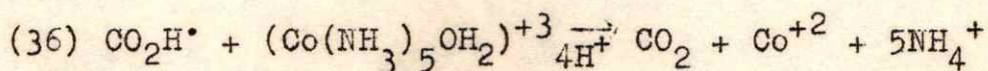
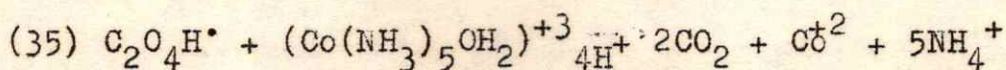
Especies en solución (''')	Intensidad Absorbida en las bandas:	
	250 - 300 nm	300 - 380 nm
$C_2O_4H_2$	$4,5 I_0$ (")	---
$(Co(NH_3)_5OH_2)^{+3}$	$0.5 I_0$	$1.8 I_0$

('): Las intensidades se han obtenido considerando que la lámpara emitía según una distribución tal, que un 40% podía asignarse a la región de los 250 - 300 nm, y un 60% a la de 300 - 380 nm.

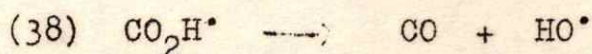
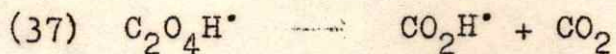
('): I_0 es la intensidad media incidente en la banda de 250 - 380 nm

(''): Las condiciones para ambas especies eran: 10 cm de camino óptico y una concentración $2.0 \cdot 10^{-3}F$.

les libres $C_2O_4H^\bullet$ y/o CO_2H^\bullet ^{24 y 25}, la posibilidad de procesos en donde estos radicales reaccionan con el acuo-complejo parece razonable. En este sentido, si en la fotodescomposición del oxálico se producían radicales como los indicados, podía esperarse que las reacciones:



fueran una causa importante del aumento observado de la eficiencia del proceso de formación de CO_2 , por competir por ejemplo, con reacciones como:



Tal como en el caso de un proceso de sensitización, estos no justifican por si solos un aumento tan marcado del rendimiento cuántico. La combinación de am-

(24) W. Adamson, A. Vogler y C. Lantzke, J. Phys.

Chem. 73,4183 (1969), J. Am. Chem. Soc. 90,5943
(1968)

(25) T. Allen et al., J. Am. Chem. Soc. 83,4352 (1961);

ibid. 86,5107 (1966)

bos, por ejemplo, que el oxálico descomponga por absorción directa de luz en la zona de 250 - 300 nm, actuando el complejo como atrapador de radicales según (35) y (36) en esta, mientras, en la de 300 - 380 nm lo hace por sensitización a expensas de la radiación absorbida por el complejo, el cual, también actuará como atrapador de radicales, podría justificar los resultados obtenidos. Las dudas que pueda merecer un proceso de este tipo, surgen de las que ofrece la sensitización del oxálico por el complejo a 300 - 380 nm. En este sentido, podrían sugerirse como contrapartida, la existencia de procesos de fotosustitución, sobre los que en este momento no se tienen evidencias. Hasta aquí se ha podido observar, en forma cualitativa, que el complejo en presencia de oxálico en el medio, descompone dando Co(II) al ser irradiadas estas soluciones en los 300 - 380 nm, cosa que no ocurre cuando se encuentra solo.

Desde el punto de vista de la descomposición fotoquímica del ion oxalatopentaamino Co(III), estas experiencias permitieron concluir, que la contribución del oxálico a la formación del dióxido de carbono, aún en presencia del acuo-com-

plejo, era muy pequeña como para ser tomada en cuenta. Por otra parte, en el caso de existir reacciones como las sugeridas (35) y (36), estas podían constituir una de las vías para que el acuo-complejo fuera eliminado del medio de la reacción, actuando el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ como fuente de radicales al descomponer en forma redox. De esta forma, se consideró necesario el estudio de como afectaba una dada concentración de acuopentaamino Co(III), a la reacción fotoquímica dada por el oxalato-complejo. Los rendimientos cuánticos, mostrados en la Tabla VI, se obtuvieron irradiando con luz de 250 - 380 nm a soluciones que contenían una concentración $2.0 \cdot 10^{-3}$ M del ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ y, simultáneamente, tenían concentraciones comprendidas entre 0.0 y $6.0 \cdot 10^{-3}$ M de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+2}$. Estos indicaban que la reacción era inhibida, disminuyendo el valor de ϕ_{CO_2} hasta $0.06 \text{ M Einstein}^{-1}$, y para concentraciones superiores a $4.0 \cdot 10^{-3}$ de acuo-, volvía a aumentar. Como en un medio 1.0 M de ClO_4H , la concentración de acuo era limitada por su solubilidad, se trató de cambiar el ácido por ClH o BrH, encontrando que estos producían una disminución del rendimiento

cuántico con respecto al primero (Tabla VI). Por esto, y para que la absorción de luz por el acuo no resultara muy intensa, se limitó su concentración a un valor inferior a $7.0 \cdot 10^{-3}$.

Dado que ambos iones absorben en la zona de los 250 a los 380 nm, se determinó la proporción en que absorben ambos para ver, si la aparente inhibición se originaba o no en una posible disminución de la intensidad absorbida por el oxalato-complejo. Para esto, como el acuo-complejo absorbía parcialmente, se realizó el cálculo en forma similar al empleado para el $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ ("Procedimientos", página 16 y siguientes). Se estableció que para concentraciones tales como las que se muestran en la Tabla VI, el oxalato compuesto absorbe mucho más que el acuácidoamino, pudiendo establecerse las cotas:

$$(39) \quad 0.00 \leq \frac{I_{ab} \text{ (acuo-complejo)}}{I_{ab} \text{ (oxalato-complejo)}} \leq 0.08$$

$$(40) \quad 0.00 \leq \left(\text{concentración de acuo-complejo} \right) \leq 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Esto indicaba que en un rango de

TABLA VI

Rendimientos Cuánticos para la formación de CO_2 desde soluciones $2.0 \cdot 10^{-3}$ M en $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ y que contenían concentraciones variables de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$

concentraciones:		ϕ_{CO_2}	ϕ_{CO_2}
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+2}$	$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+3}$		
M	M	M Einstein ⁻¹	
0.0	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.18 (')	± 0.03
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.18 (')	± 0.03
$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.15 (')	± 0.03
$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.13 (')	± 0.02
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.09 (')	± 0.01
$4.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.06 (')	± 0.01
$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.06 (')	± 0.01
$5.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.07 (')	± 0.01
$6.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.09 (')	± 0.01
0.0	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.12 (")	± 0.03
0.0	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.04 (''')	± 0.01

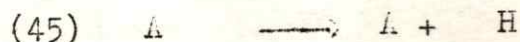
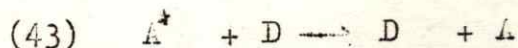
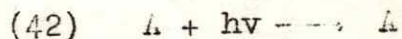
- (') Valores determinados en un medio 1.0 M en ClO_4H
 (") Valor correspondiente a un medio 1.0 M en ClH
 (''') Valor correspondiente a un medio 1.0 M en BrH

concentraciones 0.00 a $7.0 \cdot 10^{-3}$ M de acuo-complejo agregado, este absorbía menos que un 10% de la intensidad luminosa total, cuando el rendimiento cuántico de CO_2 disminuía en un 67%. Esto sugería que el efecto podría tener su origen en procesos de transferencia de energía. En este sentido, un análisis de los rendimientos cuánticos indicados en la Tabla VI, mostró que estos no cumplían una ley:

$$(41) \quad \phi^{-1} = 1 - k (\Delta q)$$

(Δq) = concentración de acuo-complejo

por la cual, ϕ^{-1} debía tener una representación lineal en la concentración del acuo-complejo, como cabía esperar para un proceso de transferencia de energía desde un donador D a un aceptor A, como se indica en (42) a (45):



Los valores respondían mejor a una ley:

$$(46) \phi_{\text{CO}_2} = \left(\frac{1}{1 + k_3(\text{Aq})} + \frac{1}{1 + k_4(\text{Aq})} \right) \cdot k_1$$

(Aq) = concentración de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$

para región de concentraciones de $\text{A}_{\text{acuó-complejo}}$ en la cual hay disminución del rendimiento cuántico. Esto podía interpretarse, como ya se indicó en la página 38, considerando que en la reacción se producen dos estados excitados del oxalatopentaamino $\text{Co}(\text{III})$ y, que uno de ellos, podía transmitir su energía al acuocomplejo a menores concentraciones de este que el otro. Observando los respectivos espectros de los iones complejos, en la Figura V, se ve que esto está de acuerdo con la forma y posición de las bandas de absorción. Más aún, se ha encontrado que cuando el oxalato-complejo es excitado en la zona de 300 - 350 nm se produce emisión luminiscente a 350 - 400 nm y 600 - 650 nm, indicando que por lo menos hay en el oxalato complejo un estado excitado cuyo decaimiento produce emisión que se superpone a una de las bandas del ion acuó-. Según el espectro del ion oxalatoacidoamino, este podría ser un estado TC y/o CL. Estos resultados estaban de acuerdo con los encontrados para el trans-estilbenocarboxilatopentaamino $\text{Co}(\text{III})$, frente al cual, el acuopentaamino $\text{Co}(\text{III})$ actuaba co-

no aceptar ^{24-a} y en el caso de otras fotodescomposiciones inducidas ^{24-b}, como se discute más adelante.

La ecuación (46) preveía un decaimiento monótono del rendimiento cuántico con concentraciones crecientes del acuo-complejo, y no se alcanzaba un mínimo para una dada concentración de este. Esta situación podía indicar la falta de términos dependientes en la concentración del acuo-compuesto en el numerador de la (43), pudiendo cambiarse por:

$$(47) \quad \phi_{CO_2} = \left(\frac{1}{1 + k_3(Aq)} + \frac{1}{1 + k_4(Aq)} \right) (k_1 + k_2(Aq))$$

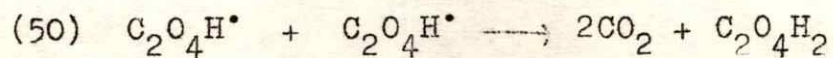
(Aq) = concentración de $(Co(NH_3)_5OH_2)^{+3}$

$$(48) \quad k_1 = 0.09$$

$$(49) \quad k_4 < k_2 < k_3$$

Esta, según las condiciones (48) y (49) para sus constantes, daba mínimos para una dada concentración del $(Co(NH_3)_5OH_2)^{+3}$, cuyo valor dependía de los valores asignados a ellas, como se comprobó dando valores arbitrarios, Ej.: $k_2 = 100$; $k_3 = 300$; $k_4 = 50$ y la concentración de acuo-compuesto variando según los valores dados en la Tabla VI. Este comportamiento parecía relacionado a que reacciones

tales como (35) y (36), se hacían más efectivas a concentraciones crecientes de acuoácidoamino Co(III) que la reacción



que sugirieron H. Way y N. Filipescu para este sistema ¹⁹, como se discute más adelante.

13.- Discusión: Los estudios realizados por H. Way y N. Filipescu¹⁹, no dieron evidencias de que en la fotodescomposición de los iones: $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$; $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4)^{+}$; $(\text{Co}(\text{Etilendianina})_2\text{C}_2\text{O}_4)^{+}$, se dieran procesos redox y de acuación fotoquímica en forma simultánea. Esto resultó de la imposibilidad de observar las bandas correspondientes a nuevos compuestos de Co(III) en el medio de reacción. Por otra parte, sólo se determinaron los rendimientos para la formación de Co(II) según la longitud de onda de la luz usada para excitar, los que se muestran en la Tabla VII, pero no así los de CO_2 . Según este conjunto de hechos experimentales se sugirió un mecanismo como el que se muestra desde las reacciones (51) a (57) para el ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4)^{+}$, y que salvo la etapa (53), debería ser extensivo al ion $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$.

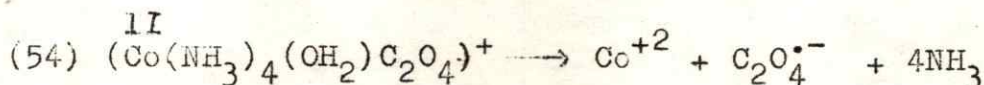
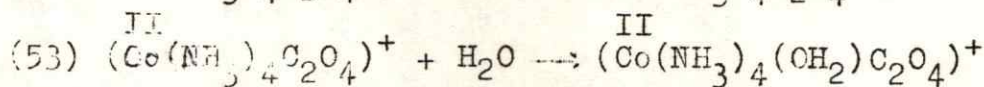
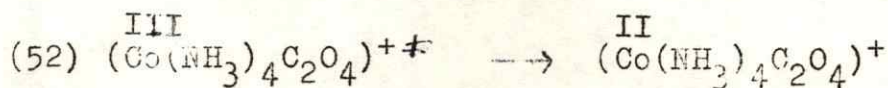
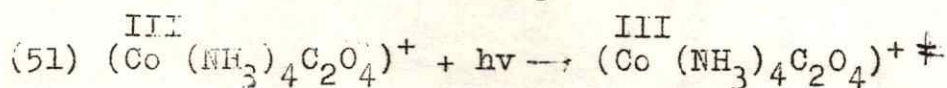


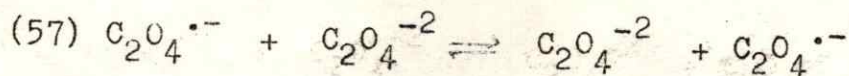
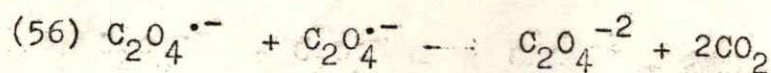
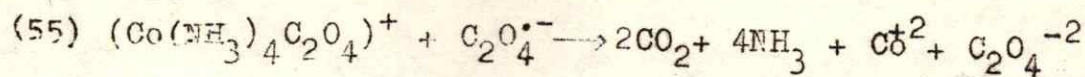
TABLA VII

Rendimientos Cuánticos de Formación de Co^{+2} (*)

I ab Einstein seg^{-1}	λ nm	$\phi_{\text{Co}^{+2}}$
1.6 10^{-6}	254	0.38
2.1 10^{-6}	313	0.21
7.8 10^{-5}	500	0.8 10^{-3}

(*) obtenidos por H. Way y N. Filipescu ¹⁹
 en medio ClH 1.0 M.

III



Un mecanismo de este tipo no puede explicar que en la excitación en la región 250 - 380 nm se tenga $\phi_{\text{Co(II)}} / \phi_{\text{CO}_2} = 2.0$. Por otra parte, desde el mismo punto de vista, se sugirió que el oxalatopentaamino Co(III) estaría más relacionado al $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ que con los $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})^{+2}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , etc., en forma independiente del número de ligantes amino unidos al Co(III). Este comportamiento resultaba excepcional, pues desde el punto de vista de la reactividad redox ^{26, 27} o frente a la sustitución del oxalato ^{20, 21}, es similar a los demás miembros de la serie acidopentaamino Co(III). Considerados desde el punto de vista de su espectro, las analogías continúan favoreciendo a su relación con la serie de los pentaamino compuestos y podría considerarse en una situación

(26) H. Taube, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 1,1(1959)

(27) G. Sykes, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 10,153 (1967)

intermedia entre el Cl-complejo y el Br-complejo, (figura V).

Si bien el comportamiento fotoquímico de la serie se ha mostrado en páginas anteriores (ver la "Introducción"), resulta conveniente resaltar el del Cl-compuesto y del Br-compuesto, según la excitación a diferentes longitudes de onda, como puede deducirse de sus respectivos rendimientos cuánticos mostrados en la Figura X. De aquí se ve que la fotoacuación, en estos miembros de la serie, resulta competir apreciablemente con la descomposición redox. La acuación fotoquímica que tiene lugar a mayor energía ($\lambda < 350$ nm) y en mayor proporción, es la acuación del ligante X (Cl^- o Br^-) y esto podría justificar que en nuestro caso, sólo se observó la formación preponderante de un producto que podría ser el acuopentaamino Co(III) . Por otra parte, las técnicas seguidas para su búsqueda, parece difícil que pudieran poner de manifiesto otro compuesto que no fuera este en particular. Finalmente, cabría esperar que un compuesto tal como el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ se formara solo como trazas dado el comportamiento observado con el Cl-compues-

to ²², o con el Br-compuesto ²⁸, para el que no se ha detectado trans-amino acuación.

Suponiendo que la acuación del oxalato se da efectivamente, su descomposición ulterior quedaría justificada por la existencia de procesos de transferencia de energía y reacciones con los radicales libres formados en el curso de la reacción, y a su vez, esto justificaría la relación de los rendimientos cuánticos encontrados. El hecho de haber observado que el acuo-compuesto es capaz de descomponer en presencia de oxálico a longitudes de onda donde por si solo no lo hace (Ej.: 400-450 nm) constituye un punto, que podría justificar el que este ion no se detecte como producto final cuando al oxalato-complejo se lo excita con luz de longitud de onda correspondiente a sus bandas CL. Esto sugiere que sería conveniente realizar estudios de los rendimientos cuánticos de formación de CO₂ y Co(II) en la región visible para el oxalato penta-

(28) a S.A. Benkett y W. Adanson, J. Am. Chem. Soc.

52.2514 (1965)

b-J.F. Endicott y M.Z. Hoffman. 153rd A.C.S.

Meeting, Miami Beach, April 1967, Abstracts
of papers p6L.

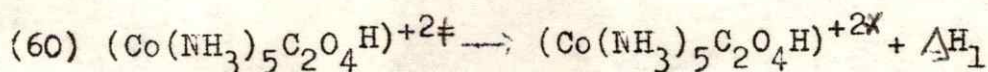
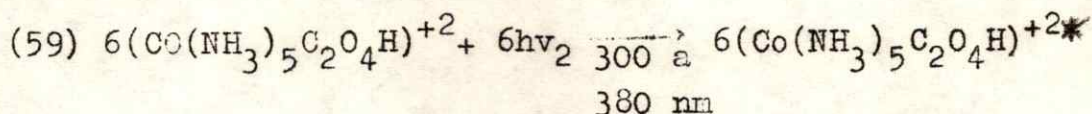
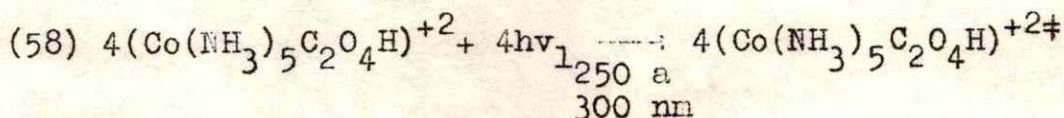
amino Co(III) y para mezclas de acuopentaamino
Co(III) - $C_2O_4H_2$.

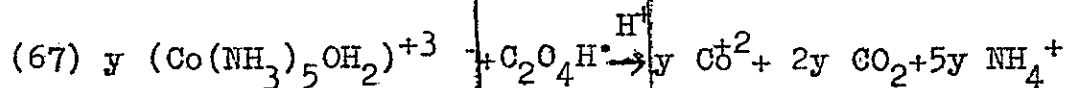
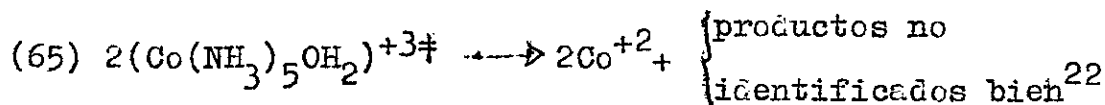
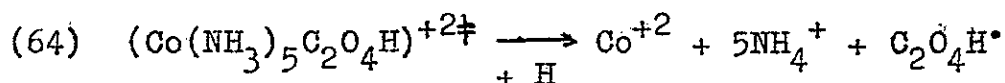
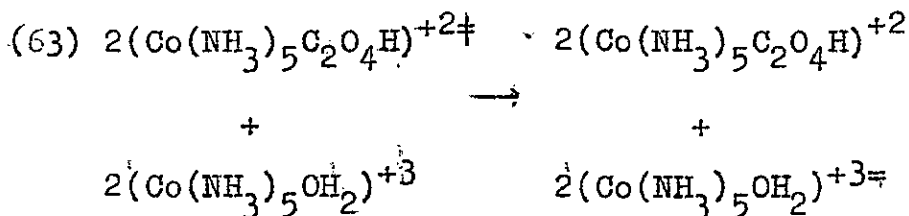
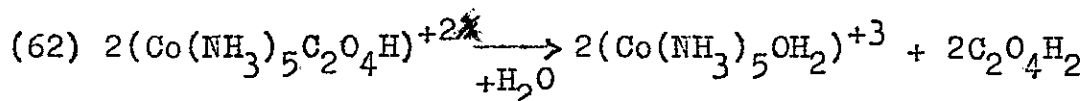
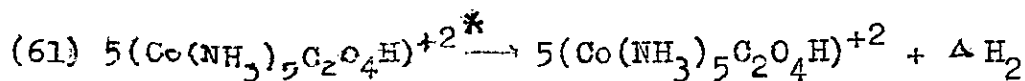
En las condiciones experimentales usadas en este trabajo para la excitación de las soluciones de oxalato-complejo, se ha indicado como una posibilidad razonable que para tiempos cortos se irradian simultáneamente dos bandas, cuyos máximos estarían a $\lambda \approx 250$ nm y a 300-400 nm respectivamente. Sin embargo, si la situación es similar a la que se presenta en otros iones acidopentaamino Co(III), resultaría que aún excitando a longitudes de onda donde la superposición de bandas sea mínima, la magnitud de los procesos de acuación y redox no guardaría relación con este problema por la posibilidad de interconversión de estados excitados ²⁹. Es posible que un estudio simultáneo de los rendimientos cuánticos de formación del CO_2 y del Co^{2+} en condiciones en que se use luz monocromática para excitar en la región de los 250 - 380 nm de información sobre esto.

- (29) a- E. Oncescu, Revue Roumaine de Chimie 15,209
(1970)
- b- D.R. Eaton y S.R. Stuart, J. Phys. Chem.
72,400 (1968)
- c- Z. Simon, Revue Roumaine de Chimie 14,705
(1969)

Considerando que la emisión de la lámpara permite asignar un 60% de la intensidad luminosa a las radiaciones cuya longitud de onda está comprendida entre los 380 - 300 nm y un 40% a las comprendidas entre los 300 - 250 nm, se puede pensar que, independientemente de toda interconversión de estados excitados, la absorción de fotones por el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ lleva en un 40% a poblar estados excitados TC (los simbolizaremos siempre mediante superíndices †) y en un 60% estados excitados CL (los simbolizaremos siempre por un superíndice *).

Si se acepta que los estados excitados TC dan lugar a un rompimiento homolítico de los enlaces metal-ligante, mientras los CL dan lugar a rompimiento heterolíticos, se puede construir un esquema como el indicado por las reacciones (58) a (68).





La etapa (58) representa la excitación a estados TC que deben encontrarse en la zona de los 250 - 300 nm y que según la etapa (63) pueden interconvertir a estados CL ubicados entre 300 - 380 nm. Si se considera que entre algunos estados TC y CL, existe "entre-

cruzamiento", puede esperarse que en cierta medida exista una etapa que corresponda al paso desde estado CL a los TC, contraponiéndose a la (60). En este caso, las características del proceso fotoquímico (acuación vs. descomposición redox) dependerían de la forma de excitar (Ej.: por hacerlo a una dada longitud de onda se favorece una de las dos etapas (58) o (59), así como de la facilidad y magnitud con que se realice la transferencia de un tipo estado a otro. Cabe señalar, que las etapas (60) y (61) corresponden a la desactivación desde estos estados. Si se considera que soluciones de oxalato-complejo excitadas a 300 - 350 nm presentan luminiscencia a 350 - 400 nm y a 600 - 650 nm, se ve que ambas son adyacentes a las bandas del espectro de absorción en la región de 300 - 700 nm (Figura V). Puede considerarse que la primera corresponde a lo indicado en la etapa (61) en tanto que la segunda podría corresponder a la desactivación de un estado CL de menor energía, como el que da lugar a la banda ubicada a 500 nm. En tal caso podrían esperarse que la etapa (61) no lleve exactamente el peso que se le ha asignado y exista una etapa que corresponda a la

desactivación desde los estados CL de mayor energía a los de menor energía y de estos el fundamental.

Los rendimientos cuánticos previstos por el mecanismo según se ha balanceado, y siendo x, y, z los pesos relativos que pueden darse a las etapas (66), (67) y (68):

$$(69) \phi_{\text{CO}_2} = \frac{2x + 2y + z}{10} = \frac{1 + x + y}{10} = 0.1 + \frac{(x + y)}{10}$$

$$(70) \phi_{\text{CO}^+2} = \frac{3 + x + y}{10} = 0.3 + \frac{(x + y)}{10}$$

Considerando que un 70% de los radicales formado reaccionan por las etapas (66) y (67) y sólo un 30% por la (68), los rendimientos coinciden con los experimentales:

$$(71) \phi_{\text{CO}_2} = 0.17 ; \phi_{\text{CO}^+2} = 0.37 \text{ y } \frac{\phi_{\text{CO}^+2}}{\phi_{\text{CO}_2}} = 2.1$$

Por otra parte, si el tiempo de exposición es suficientemente grande, como para que por disminución de la concentración del reactivo la absorción a 300 - 380 nm se haga despreciable, consideraremos

que la contribución de las etapas (59), (65), (62) y (63) se hacen insignificantes, en cuyo caso el mecanismo prevee que el rendimiento cuántico del Co(II) y del CO_2 se aproximan a un valor igual, y su relación a la unidad. Esto justifica que $(\text{Co}^2)/(\text{CO}_2)$ decaiga desde un valor cercano a 2.0 a bajos tiempos de irradiación hasta 1.0 para tiempos más largos (Figura VII y Tabla III).

Cuando se considera que los rendimientos cuánticos para la formación de dióxido de carbono desde soluciones que contenían mezclas de los iones $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$ y $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$, se obtuvieron en condiciones en que el primero absorbía totalmente en la banda de 250 a 380 nm, entonces para un agregado nulo del segundo al medio de reacción, el rendimiento cuántico estará dado por la ecuación (69).

Cuando el valor es mínimo, esto es para una concentración del orden de 4. a $5 \cdot 10^{-3}$ M del acuo-complejo (Tabla VI), puede suponerse que la etapa (60) es despreciable por la importancia que, relativamente, ha tomado la (63). En este caso, el

rendimiento cuántico estará dado por:

$$(72) \quad \phi_{\text{CO}_2} = \frac{2x + 2y + z}{10}$$

Denominando n y m a los respectivos números de moléculas que pasan a través de las etapas (63) y (64):

$$(73) \quad 10 = n + m \quad ; \quad n = x + y + z$$

Luego:

$$(74) \quad \phi_{\text{CO}_2} = 1 + \frac{(x + y)}{10} - \frac{n}{10}$$

Dado que $\frac{(x + y)}{10}$ debe ser mucho menor que 0.07, pues este valor le corresponde para una concentración mínima de acuo-complejo en el medio de reacción, y como $\frac{n}{10}$ debe ser mayor que 0.90 según los valores de ϕ_{CO_2} dados en la tabla VI, la relación (74) puede ponerse en forma aproximada:

$$(75) \quad \phi_{\text{CO}_2} \approx \left(1 - \frac{n}{10}\right)$$

Para concentraciones mayores que la correspondiente al mínimo, la disminución en la concentración de radicales debe haber afectado a la

etapa (68) como para hacerla relativamente insignificante, con lo cual puede ponerse:

$$(76) \quad \phi_{\text{CO}_2} = \frac{2x + 2y}{10} \approx 2 \left(1 - \frac{n}{10}\right)$$

Esto muestra que el rendimiento cuántico aumenta con respecto al dado por (75), siendo a su vez, estos dos últimos, inferiores al dado por (69), dado que para este la fracción $\frac{(x+y)}{10}$ debe ser grande, mientras la $\frac{n}{10}$ es pequeña.

En la forma que se ha planteado, el mecanismo responde a la mayor parte de los resultados experimentales encontrados. Queda, sin embargo, el problema de considerar que el efecto de transferencia de energía indicado por la etapa (63), debe provenir de dos estados excitados por lo menos, como se ha indicado anteriormente. Esto puede justificarse tomando en cuenta la interpretación dada por Yamatera y otros³⁰, para la serie $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})^{+2}$,

(30) a- C.K. Jorgensen, Advan. Chem. Phys. 5,33 (1963)
 b- H. Yamatera, J. Inorg. Nucl. Chem. 15,50 (1960)
 c- M. Linhard y M. Weil, Z. Anorg. Chem. 271,101 (1952)
 d- E.L. Jensen y C.K. Jorgensen, Acta. Chem. Scand. (1965)
 e- C.K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford 1962, pag. 166.

$X = Cl^-$, Br^- , I^- . Podría, según estos, considerarse que en la serie desde el Cl^- -compuesto hasta el I^- -compuesto, hay una tendencia creciente a formar orbitales moleculares de tipo π , junto a orbitales σ . Para el Cl^- -complejo, la transición más importante sería una $\sigma \rightarrow d(t_{2g})$, mientras que para el Br^- -complejo se tendría una similar a la del anterior y una $\pi \rightarrow d(t_{2g})$. Ambas son de naturaleza TCAM, y según esto, la banda TC resulta compuesta de dos bandas correspondiente a ambos tipos de transiciones $\pi \rightarrow d$ y $\sigma \rightarrow d$. Bajo la aproximación de ignorar la contribución de los ligantes amino, con lo cual se hace el problema similar al de una molécula lineal heteronuclear, el estado fundamental es un σ y los dos primeros excitados son un Σ y un π . En el caso del oxalato como ligante, puede considerarse apto para formar con el $Co(III)$ orbitales moleculares tipo π . De esto resultaría un comportamiento similar al ligante bromuro, como parece deducirse de la similitud de sus espectros. De aquí, que las etapas que correspondan a estados TC, en el mecanis-

no propuesto, muy probablemente deban desdoblarse en los diferentes estados CT excitados. Dado que, estos no están bien caracterizados ni aún por la drástica aproximación de Yanatera, no es posible hacerlo y, sería necesario un mayor estudio teórico - experimental de estos problemas.

Por último, considerando la similitud que pueden presentar los iones oxalatopentaamino Co(III) y trans-estilbenocarboxilatopentaamino Co(III), es posible fundamentar los procesos de transferencia de energía entre iones complejos, tal como el indicado en la etapa (63), en base a la observación realizada por Adanson y otros ²³ a, según quienes, el acuo-complejo actúa frente al último "apagando" su fluorescencia a 400 nm. Esto se ha relacionado con una transferencia de energía desde estados excitados TC del trans estilbenocarboxilato-complejo al acuocomplejo, quien a su vez resultaría excitado a un estado TC dado que se observó su descomposición simultánea. Es posible que también se presenten reacciones del acuo complejo con radicales en este caso como en el del oxalato complejo,

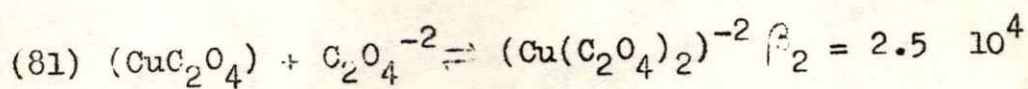
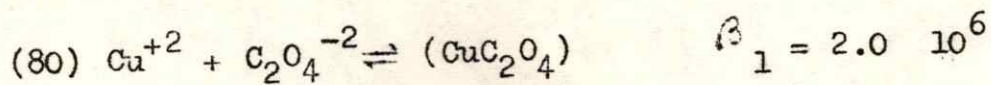
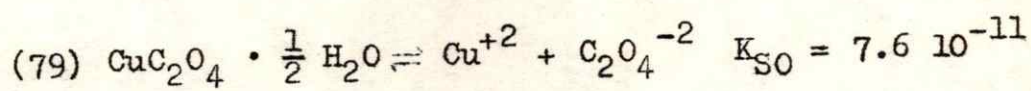
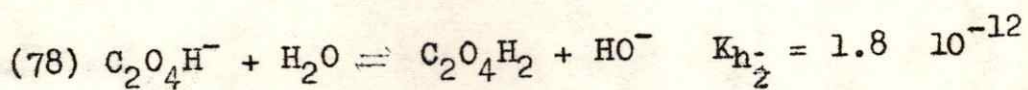
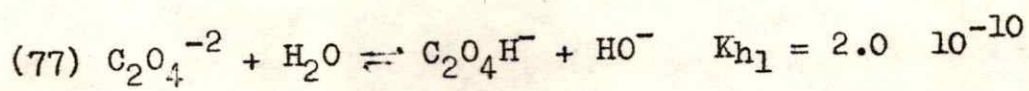
pero esto no invalida la posibilidad de una transferencia de energía.

Es posible concluir que el oxalato-pentaamino Co(III) responde, en sus características generales, a las de los demás miembros de la serie. Las posibilidades, en cuanto a su reactividad fotoquímica planteadas hasta aquí, indican la conveniencia de realizar más estudios sobre el sistema

$(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^{+2}$; $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2)^{+3}$; $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, desde diferentes puntos de vista. Así, resultan necesarios mayores estudios sobre su luminiscencia, determinación de los rendimientos cuánticos de los productos de descomposición en forma simultánea, a diferentes longitudes de onda (en régimen estacionario), investigaciones en condiciones de Flash, etc.

DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL DIOXALATO DE Cu(II)

14.- Distribución de las especies en solución: Al tratar de disolver cantidades adecuadas del sólido $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el propósito de obtener concentraciones del orden de $1.0 \cdot 10^{-2}$ F a $5.0 \cdot 10^{-3}$ F, se observó la precipitación espontánea de un sólido celeste claro identificado como $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Esto se debe al desplazamiento de los equilibrios (77) a (81) 10 a y b.



Para determinar las condiciones en las cuales, las especies indicadas por los



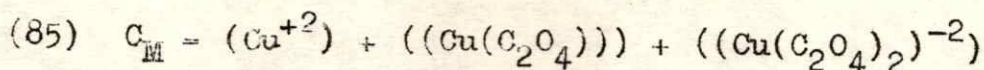
equilibrios anteriores, pueden existir en solución en una proporción adecuada a los propósitos experimentales, se consideró en primera instancia el caso en el cual no existe el sólido $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ en equilibrio con las especies en solución. Definiendo ³¹ las fracciones de distribución (82) a (84), donde C_M es la concentración total en Cu(II) dada por (85), se obtuvieron los gráficos para las tres funciones que se muestran en la Figura XI.

$$(82) \alpha_0 = \frac{(\text{Cu}^{+2})}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2}) + \beta_1 \beta_2 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2})^2}$$

$$(83) \alpha_1 = \frac{(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4))}{C_M} = \frac{\beta_1 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2})}{1 + \beta_1 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2}) + \beta_1 \beta_2 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2})^2}$$

$$(84) \alpha_2 = \frac{(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{-2})}{C_M} = \frac{\beta_1 \beta_2 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2})^2}{1 + \beta_1 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2}) + \beta_1 \beta_2 (\text{C}_2\text{O}_4^{-2})^2}$$

(31) J.H. Butler. "Ionic Equilibrium; A Mathematical Approach", Addison-Wesley Publishing Co., Mass., pag. 261 - 320.



De la Figura XI se aprecia que para un $\text{pOx} = -\log \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, menor o igual que 3.0, hay preponderancia en forma casi absoluta de la especie $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$, constituyendo la forma en que se encuentra más del 99% del Cu(II) en solución.

Esta aproximación tiene un rango de validez hasta donde C_M determina la precipitación del $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Para obtener el límite de precipitación, fue necesario corregir el valor reportado^{10 b} para el producto de solubilidad ($K_S = 3.0 \cdot 10^{-8}$), dado que este fue tomado de los datos de solubilidad global del oxalato cuprico, ($S = 1.6 \cdot 10^{-4}$ mol/litro a 18 grados C^{10 a}), es decir, sin considerar la formación de especies complejas. Esto permite encontrar un mejor valor para la constante K_S correspondiente al equilibrio (80) considerando la baja hidrólisis del oxalato, ($K_{h1} = 2.0 \cdot 10^{-10}$ y $K_{h2} = 1.8 \cdot 10^{-12}$), es posible suponer despreciable la formación de las especies $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ y $(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})^+$ a partir del sólido. En forma análoga puede suponerse que es válida la misma aproximación para la especie $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$. De esta manera,

FRACCIONES
de
DISTRIBUCION

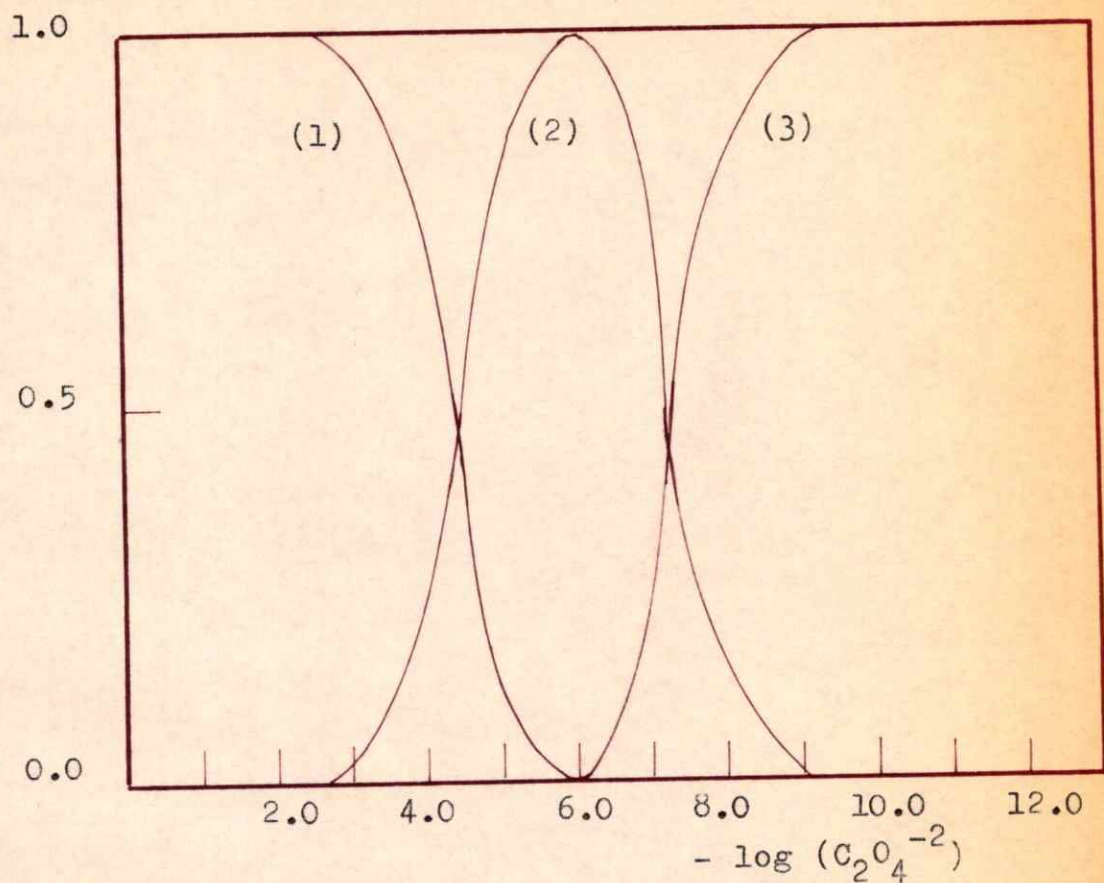
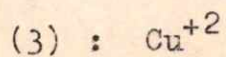
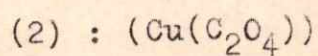
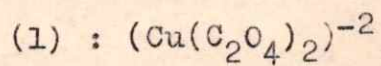


FIGURA XI

FRACCIONES DE DISTRIBUCION PARA EL SISTEMA $Cu(II) - C_2O_4^{2-}$



la solubilidad en forma completa puede expresarse según (86) y (87).

$$(86) S = (\text{Cu}^{+2}) + (\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)) + ((\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}))^+) + ((\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2})$$

$$(87) S = (\text{C}_2\text{O}_4^{-2}) + (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-) + (\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)) + (\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^+)) + 2(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$$

Reordenando (86) y (87), resulta (88).

$$(88) 0 = (\text{C}_2\text{O}_4^{-2}) + (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-) + (\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2} - (\text{Cu}^{+2})$$

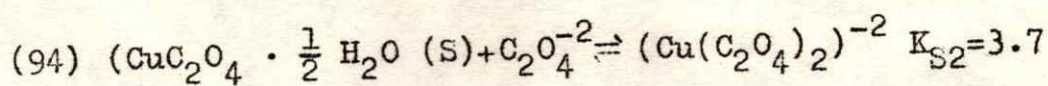
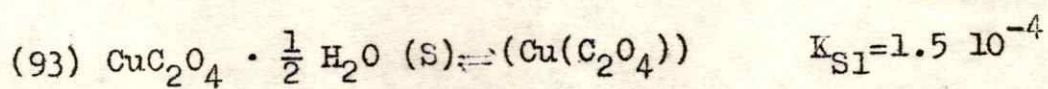
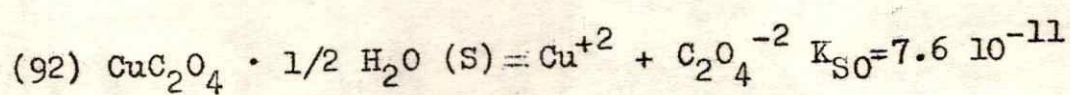
Dado que el pH de las soluciones en donde se tiene sólido en equilibrio se encuentra alrededor de 7.0 - 7.5, es posible considerar que en (88) sólo las concentraciones de (Cu^{+2}) y $(\text{C}_2\text{O}_4^{-2})$ son significativas, obteniendo de esta, la relación (89) entre las concentraciones de cobre y oxalato y la (90) para la solubilidad del oxalato cuprico.

$$(89) (\text{Cu}^{+2}) \approx (\text{C}_2\text{O}_4^{-2})$$

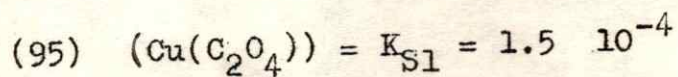
$$(90) S \approx (\text{Cu}^{+2}) + (\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)) \approx (\text{Cu}^{+2}) + \beta_1 (\text{Cu}^{+2})^2$$

$$(91) (\text{Cu}^{+2}) \approx 8.8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{ion gr}}{\text{litro}} \therefore K_{SO} = (\text{Cu}^{+2})^2 = 7.6 \cdot 10^{-11}$$

La resolución de la ecuación (90) permitió obtener un valor para la concentración de Cu^{+2} en el equilibrio y calcular con este, un mejor valor para la constante del producto de solubilidad (91). Así, ahora pueden escribirse los equilibrios de formación de las especies complejas a partir del sólido según las ecuaciones (92) a (94).



Para que el sólido $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ se encuentre en equilibrio con la solución de especies complejas, debe cumplirse la condición (95) o la (96). Mediante estas, y usando las curvas de la Figura XI, se obtienen valores como los indicados en la Tabla VIII.



$$(96) \alpha_1 = \frac{(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4))}{C_M} = \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{C_M}$$

Estos valores, sin ser estrictamente exactos, concuerdan con los hechos experimentales observados para la precipitación del $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ e indicados al comienzo de la discusión sobre la distribución de las especies en la solución.

TABLA VIII

Valores límites del pOx para la precipitación de $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

C_M mol/lit	α_1	pOx para la precipitación
$1.0 \cdot 10^{-4}$	1.5 (')	no hay precipitación. (XII) vale para todo pOx
$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.030	pOx \geq 2.5 - 3.0
$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.015	pOx \geq 2.0 - 2.5

('): El valor de α_1 resulta absurdo según la definición de la fracción de distribución, indicando

que la ecuación (95) no se cumple. No cumpliéndose (96) no puede haber precipitación.

15.- Fotoactividad en el sistema $\text{Cu(II)}-\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$: Los estudios realizados previamente ^{32 a y b} no han sido muy cuidadosos en cuanto a las especies irradiadas en solución, ni a la banda de absorción empleada.

Esto llevó a desarrollar algunas experiencias preliminares con la finalidad de obtener información complementaria a la conocida mediante dichos trabajos.

a) Fotoactividad en el visible: Al exponer soluciones de concentración variable en $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$, manteniendo siempre el exceso adecuado de $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ a luz blanca policromática por períodos de hasta 24 horas, no se detectó cambio alguno. Esta carencia de actividad fotoquímica estaría de acuerdo con el comportamiento de los oxalatos complejos de metales bivalentes ^{33 y 34}, en los cuales, la no-fotoactividad puede

(32) a- G.A. Shagisultanova y L.A. Il'yukevich, Russ.

J. of Inorg. Chem. 11,510 (1966)

b- Hira Lal Dube y N.R. Dhar, J. Chem. Boys 626

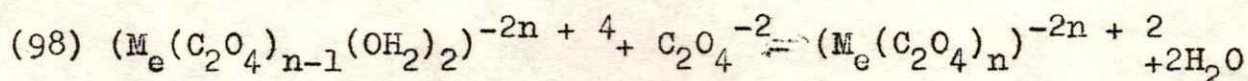
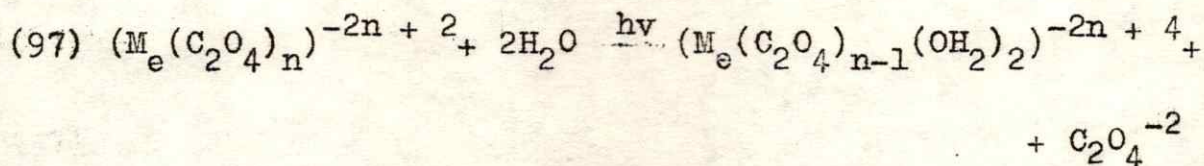
(1931)

(33) E.L. Wehry, Quart. Revs. (London) 21,213 (1967)

(34) K.V. Krishnanurty y G.M. Harris, Chem. Revs.

61,213 (1961)

relacionarse con la existencia de un proceso de fotoaquación (97), seguido de un complejamiento térmico rápido (98).



b) Fotoactividad ultravioleta: La ausencia de reactividad fotoquímica en la región visible, limita a esta a la zona del ultravioleta cercano, donde también absorben luz ³³ las soluciones de compuestos de cu(II).

Tal como se ha reportado ³² a y b, la fotodescomposición redox presenta diferencias según las condiciones en que esta es llevada a cabo y se muestra dependiente, tal como se sigue de la distribución de especies indicada anteriormente, de aquellas que forman parte de la solución.

Cuando se irradian en la región de los 250 - 350 nm, bajo una atmósfera de N_2 , soluciones que contienen $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ en equilibrio con la solución, no se observó fotodescomposición alguna en un período de 2 a 4 horas de exposición. Según los cálculos anteriormente expuestos, una solución como esta contendría:

$$(Cu(C_2O_4)) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ ion gr/litro}$$

$$(Cu(C_2O_4)_2)^{-2} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ ion gr/litro}$$

Luego, como la concentración de $(Cu(C_2O_4)_2)^{-2}$ y $Cu(C_2O_4)$ en solución es pequeña, pueden concurrir a esta inactividad tanto, la baja concentración de las especies, como, una menor absorción de $(Cu(C_2O_4))$ en la región irradiada por disminución del número de oxalatos ligados al $Cu(II)$.

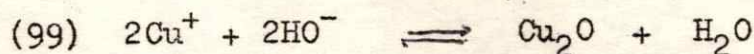
Por otra parte, cuando se usan en iguales condiciones, soluciones de $(Cu(C_2O_4)_2)^{-2}$, logradas mediante el agregado de un ligero exceso

de $C_2O_4Na_2$ al medio, se detectó cualitativamente por ensayos clásicos ^{2,4}, la formación de $Cu(O)$ y Cu_2O . Al mismo tiempo, fue posible observar que la formación de Cu_2O era preponderante sobre la del $Cu(O)$ cuando el exceso en oxalato era pequeño (del orden de 10^{-3} ion gr./litro), aumentando la proporción del último en la mezcla sólida según aumentaba el exceso de oxalato en el medio. Este comportamiento no puede relacionarse con un cambio en la distribución de especies del sistema, dado que para un $pOx \leq 3.0$, resulta una distribución de especies según:

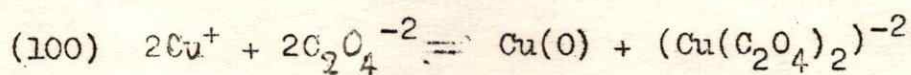
$$\alpha_0 = \text{despreciable}; \alpha_1 \leq 0.03; \alpha_2 \geq 0.97$$

Además del incremento en la proporción de Cu^0 en el precipitado, cabe hacer notar, que la formación de este, se observó simultáneamente con la del Cu_2O y no, posteriormente, como había sido reportado ^{32a}. Tal hecho indica que la posibilidad de producción del $Cu(O)$ en una etapa secundaria, por reacción entre el Cu_2O y un reductor generado en el medio de reacción ^{32a}, no es exactamente

lo que ocurre. Este comportamiento puede encontrarse más relacionado con la reactividad de iones cuprosos en presencia de iones oxalato. En tal sentido, cuando a soluciones de ion cuproso, provenientes de disolver cloruro cuproso, se les agrega ion oxalato, en la forma de oxalato de algún metal alcalino, en concentraciones menores que $5 \cdot 10^{-2}$ ion gr./litro se produce la precipitación de óxido cuproso como resultado de la hidrólisis parcial que afecta al oxalato y al ion cuproso según los equilibrios (78), (79) y (99).



Si el oxalato se agrega en concentraciones que superan los $5 \cdot 10^{-2}$ ion gr./litro, ocurre el conocido proceso de dismutación (100), favorecido por la mayor tendencia del oxalato a complejar, como quelato, al Cu(II) y no al Cu(I)



Finalmente, se ha indicado ^{32a} que en la reacción se forma CuC_2O_4 , sin especificar

si con esto se indica la especie cuadrada plana $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_2)_2)$ o el sólido polimérico ³⁵
 $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, considerando que podría ser un intermedio en la reacción redox. Sin embargo, cuando se consideran las condiciones experimentales en que se llevó el estudio ^{32a}, se ve que durante la reacción, y a consecuencia de esto, se han modificado drásticamente las condiciones iniciales, por ejemplo: el pOx y consecuentemente la distribución de especies en el medio de reacción. Por otra parte, se ve que se han empleado soluciones sobresaturadas en $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ y por lo tanto, termodinámicamente inestables con respecto a su formación espontánea ¹⁰. Lo expuesto anteriormente con respecto a la distribución de especies, indica que en cualquiera de los casos, la formación espontánea de $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4))$ en solución y de $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ como sólido precipitado, son sólo resultado de las condiciones empleadas y no del proceso fotoquímico. En nuestras experiencias, realizadas en exceso de oxalato, la for-

(35) N. Figgis y D.J. Martin, Inorg. Chem. 5,100 (1966)

nación de estas especies fue impedida, y podría considerarse, que la formación de Cu(O) acompañando al Cu_2O es también consecuencia de un medio que favorece la dismutación (100).

16.- Velocidad de reacción.- Las medidas de la velocidad de fotodescomposición del sistema $\text{Cu(II)} - \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, se realizaron fijando condiciones que hacen que se tenga a la especie $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ en una preponderancia superior al 99.% del Cu(II) en solución. Para esto, se agregó un exceso de oxalato de sodio, en cantidad tal, como para tener concentraciones 0.2 a 0.01 F de ion $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para formar la especie indicada. Para el Cu(II) , disuelto como $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2) \text{Na}_{21}$ la mejor concentración resultó ser $5.0 \cdot 10^{-3}$ F, dado que las soluciones de esta formalidad eran perfectamente estables en presencia de oxalato en exceso.

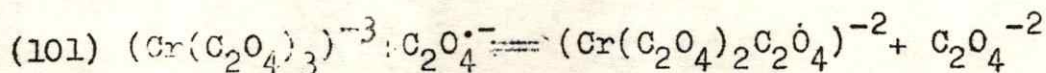
Los resultados obtenidos al irradiar en la región de los 250 - 380 nm que se muestran en la Figura XII, indicaron que la concentración disminuía linealmente con el tiempo. Para las concentraciones usadas de oxalato en exceso, la absorción de este y su fotodescomposición resultan apreciables para concentraciones de oxalato superiores a 0.15 M. Esto permite suponer que de los rendimientos cuánticos, dados en la tabla IX, el correspondiente a una concentra-

ción de oxalato agregado 0.2 F es anormalmente bajo por el efecto de absorción de la luz por el oxalato agregado, sumado al efecto que se aprecia para concentraciones menores. Así, en el rango de concentraciones inferiores a 0.15 M en $C_2O_4^{-2}$, la absorción de este es despreciable, y sin embargo, la disminución del rendimiento cuántico que causa es apreciable. A una concentración 0.2 F de $C_2O_4Na_2$ en exceso, a tiempos largos (mayores que 7 horas) se detectó la formación de Cu^0 metálico puro como una capa translúcida brillante, pero el cambio en la concentración era muy pequeño (dentro del error experimental).

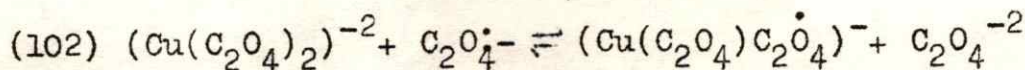
En base a estos datos fue posible observar que la fotodescomposición de la especie $(Cu(C_2O_4)_2)^{-2}$ era fuertemente inhibida por ion oxalato en exceso. Un comportamiento similar se ha hallado ³⁶ para los oxalatos-complejos de Cr(III), el cual se ha relacionado con la existencia de un equilibrio (101), donde un radical oxalilo producido en el acto primario de la reacción, reemplazaría a un ligante

(36) M.A. Malati y M.W. Rophael, J. Inorg. Nucl. Chem.

oxalato.



Según este, el aumento de oxalato produce un desplazamiento hacia la izquierda disminuyendo la velocidad de formación de Cr(II). Con mayor razón es posible que un equilibrio semejante, (102) y (103), opere en este sistema, ya que el Cu^{+2} es en general un ion labil a sustituciones, lo que no ocurre con Cr(III).



Sin exclusión de la posibilidad anterior, que no implicaría la formación de Cu(O) junto con Cu_2O , es posible considerar el equilibrio de dismutación (100). Un caso similar ha sido reportado para los acetilacetatos de Cu(II) ³⁷. Este también prevee la disminución de la velocidad de reac-

(37) H.P. Gadney y R.L. Lintvedt, J. Am. Chem. Soc. 931623 (1971)

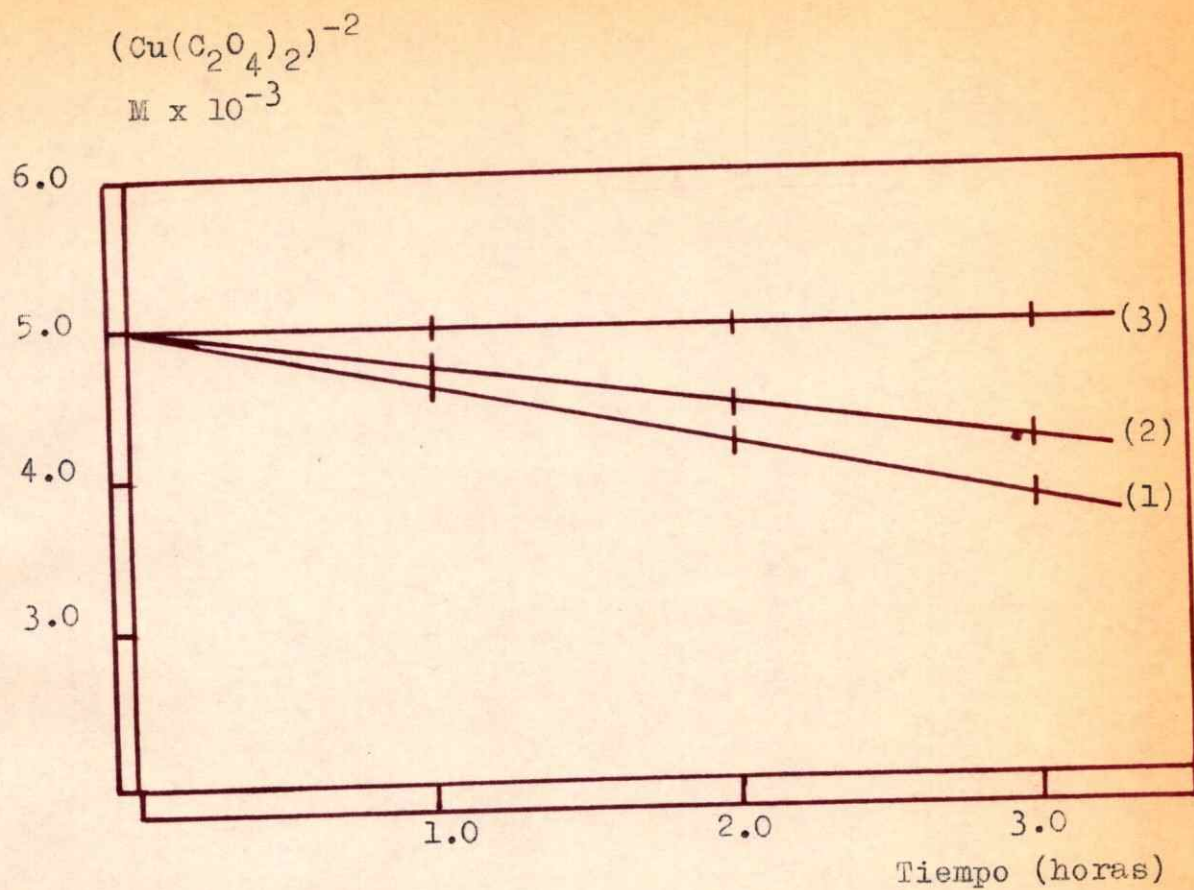


FIGURA XII
CONCENTRACION DE ION $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ Vs. TIEMPO DE
IRRADIACION

- (1) : 0.01 F en $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$
- (2) : 0.1 F en $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$
- (3) : 0.2 F en $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$

TABLA IX

Rendimientos cuánticos para
la descomposición de $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ (.)

Concentración de $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ agregado en exceso M	ϕ M. Einstein ⁻¹	$\frac{\Delta \phi}{\phi}$ (..)
0.002	0.17	± 0.04
0.01	0.16	± 0.04
0.03	0.15	± 0.03
0.1	0.08	± 0.001
0.2	----	(...)

(.) calculados según se indicó en los "Procedimientos", página 16.

(..) estimados sobre un error debido al cálculo de $I_{ab} \approx 5.0 \cdot 10^{-7}$ Einstein Seg⁻¹ del orden de un 20% (ver Procedimientos págs. 16 y siguientes).

(...) dentro del error experimental sólo puede asegurarse que en $\pm \geq 7$ hrs se detectó reacción, pero no pudo medirse ($\phi \leq 10^{-3}$ M Einstein⁻¹)

ción en la medida en que el equilibrio de dismutación compita con el de precipitación del óxido cuproso (99). Debe destacarse, que mientras en el segundo, el ion cuproso se elimina totalmente, en el primero por cada dos, uno es vuelto al estado de Cu(II).

Estos resultados contrastan con los obtenidos para la fotodescomposición en presencia de sensibilizadores ^{32 b}, donde se encontró un aumento de la velocidad de reacción con concentraciones crecientes de oxalato en exceso. Debe destacarse que en tales condiciones, la fotodescomposición se observó en la región vis., donde en ausencia de sensibilizadores es nula. Las sugerencias hechas al respecto, una etapa con transferencia de dos electrones desde el oxalato hacia el ion metálico, y otra, la reducción de CuO por cobre metálico para formar Cu₂O, son improbables, especialmente esta última, la cual no se observa en las condiciones usuales.

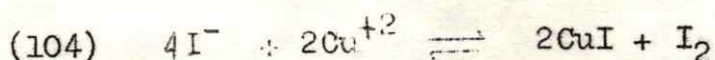
En ningún caso ^{32a y b}, se sugiere la formación de iones Cu⁺ (aq) como producto de reducción primaria. Tal posibilidad se estudió indirectamente mediante ensayos de reacciones térmicas,

verificando que el Cu^+ (aq) a bajas concentraciones puede generar Cu_2O o Cu^0 (equilibrios (99) y (100)). No fue posible detectar su existencia en el curso de la reacción en forma indiscutible, dado que, la formación de los productos Cu_2O y/o Cu^0 aseguran que se encuentre siempre en muy baja concentración después de cada período de irradiación. Cuando, antes de exponer las soluciones a la luz, se agregan reactivos potenciales de ion cuproso ^{2, 3, 4}, como son los iones cloruro, bromuro, ioduro, etc., estos probablemente llevan a la formación de especies mixtas ³⁸

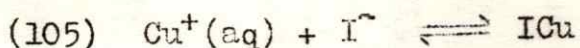
$(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{X}_2)^{-2}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- , etc) con el $\text{Cu}(\text{II})$, cambiando la composición del sistema. En el caso específico en que se usaron concentraciones muy pequeñas de I^- en el medio, en presencia de oxalato en exceso, durante la irradiación se detectó la formación de un precipitado blanco, identificado como ICu , pero no la de I_2 . En estas condiciones no se obser-

- (38) L'Heureux y N. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28,481 (1966); Hathaway y L. Tomlinson, *Coord. Chem. Revs.* 5,1 (1970).

varon reacciones oscuras que dieran lugar a estos productos dado que, la reacción (104) entre el I^- y el $Cu(II)$, está totalmente desplazada a la izquierda.



Esto permite considerar, que el ICu se forma por la reacción (105), entre los iones Cu^+ (aq) generados en la fotólisis de especies $(Cu(C_2O_4)_2)^{-2}$, con los iones I^- , o por la fotodescomposición de especies $(Cu(C_2O_4)I_2)^{-2}$, dado que, cuando se irradian soluciones de iones I^- en presencia de oxalato, se observa la formación normal de I_2 .

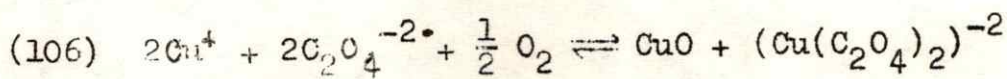


Esto sugiere que, independientemente de cual sea la especie que fotodescomponga, la interacción de estas con la luz U.V., podría generar un transiente de $Cu(I)$.

Quando se reemplazó el N_2 , burbu-

jeado a través del medio de reacción, por O_2 , se notó una fuerte inhibición de la reacción y la formación de CuO en reemplazo de $Cu(O)$ o de Cu_2O . Al usar una solución $5,0 \cdot 10^{-3}$ F en $Cu(II)$ y $0,01$ F en exceso de $C_2O_4Na_2$, se constató que la velocidad de reacción disminuía de un valor $(0,83 \pm 0,03) \times 10^{-7}$ mol. lit $^{-1}$ seg $^{-1}$ cuando se empleaba N_2 , a un valor $(0,42 \pm 0,03) \times 10^{-7}$ mol. lit $^{-1}$ seg $^{-1}$ cuando se llevaba a cabo en presencia de O_2 .

La formación de CuO indica que el oxígeno juega el papel de oxidante en la reacción, haciendo así posible la existencia de un proceso como el expresado por la reacción (106), cuyo efecto sobre la velocidad de reacción, sería similar al del equilibrio (100).



La insolubilidad del óxido cúprico en el medio empleado, aun a concentraciones de oxalato del orden de $0,2$ íon gr/litro, sugiere que un proceso de este

tipo estaría muy favorecido hacia la formación de CuO . Es de destacar, que el oxígeno hace sentir su efecto aún en concentraciones muy pequeñas, alterando el curso de la reacción al producir CuO junto con los productos normales Cu(O) y Cu_2O . Cuando su eliminación es casi total, no se detectó en ningún caso formación de CuO y sólo se encontraron los productos Cu(O) y/o Cu_2O . Por otra parte, al agregar ion oxalato a soluciones de ion Cu^+ en presencia de aire, no se observó la formación de CuO , pero sí, de Cu_2O o bien de Cu(O) acompañado de $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$.

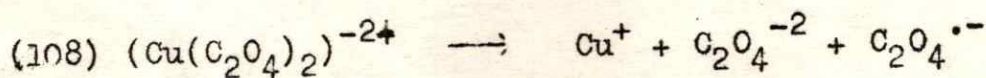
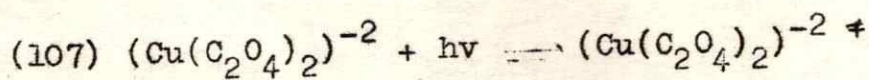
Estos hechos parecen indicar que el oxígeno se comporta mas bien, como un "atrapador" de los radicales que pueden producirse en la oxidación del ligante oxalato ²⁵, que como un simple oxidante. De esta forma, al atrapar los radicales ³³ se iniciarían, por otro lado, reacciones secundarias que llevarían a la formación de CuO , según el proceso global (106). Esto causaría un doble efecto sobre la velocidad de reacción, dado que por un lado

el proceso global (106) devolvería iones $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ a la reacción, y por otro, el oxígeno al atrapar radicales reductores eliminaría o disminuiría una segunda etapa de reducción, como la (102) y (103). Puede observarse que esto está de acuerdo con la disminución que sufre el rendimiento cuántico en presencia de O_2 . Cuando el proceso (106) se considera unido a un mecanismo que discutiremos posteriormente, prevee que el rendimiento cuántico decaiga a la mitad tal como se ha observado experimentalmente.

En ningún momento fue posible determinar las hechas para la desaparición de la especie compleja, con los productos de cobre (Cu_2O ; CuO ; Cu) o el dióxido de carbono. En el primer caso el diseño del reactor impedía su recuperación cuantitativa desde la celda, mientras que con el segundo, su solubilidad parcial en el medio de reacción hacía totalmente ineficaz al método indicado en los "Procedimientos".

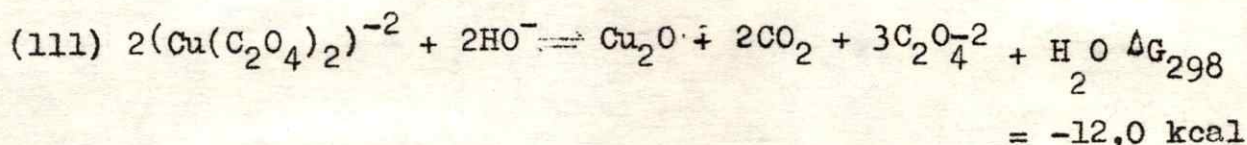
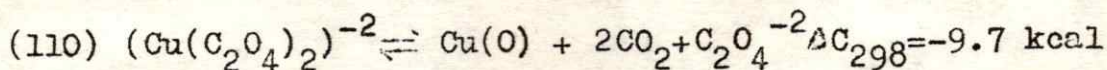
17.- Velocidad de reacción a diferentes temperaturas.- Dado que la descomposición fotoquímica de la especie $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ debía darse por un mecanismo relativamente complejo, los valores de la velocidad de reacción divididas por la intensidad absorbida debían ser una función de las constantes de velocidad específica de las etapas del mecanismo. Determinando los rendimientos cuánticos sobre todo el proceso, se observó que estos aumentaban con la temperatura según una ley exponencial como se puede deducir de los valores mostrados en la Tabla XII. Supuesta válida una ley de Arrhenius, se dedujo un valor de 2.7 ± 0.1 Kcal/mol para la energía de activación aparente y uno de 0.6 ± 0.3 ve/mol para la entropía de activación aparente. Estos valores tan pequeños contrastan con la lentitud de la reacción de descomposición térmica que, aún a ebullición en iguales condiciones de concentración de los reactivos, no se observa en períodos de más de siete horas. Tal comportamiento podría interpretarse si se supone que la mayor parte de la energía es provista en la tran-

sición electrónica y sólo unas 2.7 kcal se requieren para que ocurra el proceso de rompimiento homolítico del enlace metal-ligante, desde el estado electrónico excitado. Dado que un estado excitado TCAM dejaría al Cu(II) con una configuración de Cu(I), el proceso posterior a la transición electrónica podría considerarse como el que correspondería al alejamiento de los fragmentos de su vecindad, lo cual no requeriría mayor energía que uno de tipo difusional. Una situación de este tipo no justifica el bajo valor del rendimiento cuántico (del orden de 10^{-2} M Einstein⁻¹ según Tabla XII). Si la etapa posterior al proceso primario (107) fuera lenta, podría esperarse una energía superior a 2.7 kcal/mol, por lo cual podría considerarse, que la desactivación (109), radiativa o no, se da en forma muy favorable compitiendo con la disociación (108).





18.- Discusión.- Los equilibrios (110) y (111) muestran que la descomposición del ion $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ a $\text{Cu}(\text{O})$ o Cu_2O es posible desde un punto de vista termodinámico. Sin embargo, los mismos no ocurren en condiciones de una reacción térmica común, y es así como una solución de dioxalato de $\text{Cu}(\text{II})$ en presencia de ion oxalato, puede mantenerse por un tiempo indefinido, sin observarse descomposición.



Este comportamiento puede atribuirse a la existencia de una energía de activación, suficientemente grande como para impedir el paso hacia el estado de productos.

Cuando las soluciones de $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{-2}$ son irradiadas en la banda de absorción ubicada a 250 - 340 nm, ocurren procesos redox que llevan finalmente a la formación de $\text{Cu}(\text{O})$ o Cu_2O ,

pero estas no se producen al irradiar en la banda ubicada a 750 - 650 nm. Esto sugeriría, que la banda U.V., como en el caso de otros complejos de oxalato con metales $M_e(II)$ o $M_e(III)$ ^{33, 34, 39} es debida a transiciones que producen transferencia de carga (TCAM), en tanto que la visible sólo produce modificaciones en la estructura electrónica del ion metálico. Si se consideran estas suposiciones como correctas, la excitación U.V. produciría un estado donde el Cu tendría una configuración cercana a la de un Cu(I) y los ligantes estarían deficientes en un electrón o casi un electrón. Un estado de este tipo justificaría plenamente el valor pequeño que se encontró para la energía de activación aparente, dado que, la transición electrónica C.T. provocada por la luz U.V., provee una configuración apropiada desde la cual puede llegarse fácilmente a iones Cu^+ (aq) y al producto de oxidación del ligante. En este sentido, el valor de la energía de activación esta de acuerdo con un proceso difusional, que podría corresponder a la energía requerida para que se separen los ligantes del

(39) D.P. Graddon, J. Inorg. Nucl. Chem. 3,308 (1956)

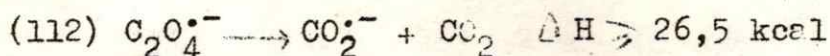
ion metálico central. Resulta evidente la necesidad de incluir un proceso de desactivación tal que, por competir efectivamente con la fotoreducción haga lenta a la reacción total, tal como se ha observado experimentalmente.

Existe por otra parte, la posibilidad de que la transición en el U.V. genere un estado excitado, el cual posteriormente decaiga hacia el fundamental, alcanzándose un estado vibracional suficientemente elevado de este y desde donde se inicia la reacción ⁴⁰. Este estado vibracional excitado del fundamental debería estar por encima de la energía que corresponde a las transiciones observadas en el visible (650 nm, 44 kcal), ya que en esa región no se detectó ninguna reacción de fotodescomposición. Es más, el pequeño valor encontrado para la energía de activación aparente sugiere que este estado vibracional debería encontrarse por abajo del estado que se alcanza al irradiar a 250 nm (114 kcal/mol). Por este camino se crearía una molécula "caliente" como punto de partida de la reacción.

(40) G. Zimmerman, J. Chen. Phys 23,825 (1955)

Esta posibilidad no es la observada en general con los compuestos de coordinación y en particular, con los oxalatos complejos 33, 34.

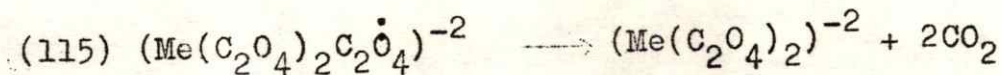
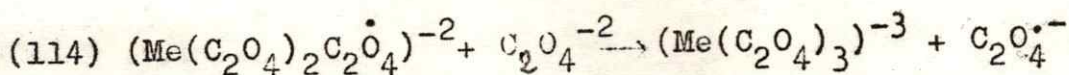
Por otro lado es posible considerar que el producto de oxidación del ligante puede ser el radical - ion oxalilo, dada su mayor estabilidad en relación al $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 29a, b, c, como se desprende de la reacción (112)



Su existencia ha sido sugerida en el caso de los procesos fotoquímicos redox de otros oxalato-complejos 33, 34 y detectado por medidas ESR en las fotorreacciones de soluciones que contienen Me(III) y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 29a y b. Las propiedades del radical oxalilo pueden identificarse con las de un oxidante-reductor ⁴¹, lo cual permite sugerir que posee la capacidad para actuar como reductor en una segunda etapa. Esta podría ocurrir, ya sea por una vía interna, posteriormente a la sustitución de un ligante oxalato por un radical oxalilo, o bien por una vía externa, por simple vecindad del ion complejo y el radical.

(41) J. Weiss, Disc. Faraday Soc. 2,188 (1947)

La primera posibilidad ha sido sugerida en el caso de otros oxalato complejos ^{33, 36, 42} y se ha considerado, que la disociación oxido-reductiva (115), posterior a los procesos de sustitución (113) y (114), es la más lenta, aún cuando lo sean las tres ⁴².



Según este esquema, resulta posible explicar un efecto como la inhibición de la reacción de descomposición causada por concentraciones crecientes de oxalato, mediante el juego de los procesos (114) y (113). En el caso del Cu(II) podrían operar reacciones similares (120)_{a, b}. En este caso, y más justificadamente que en el de los (42) G.A. Parker y G.G. Hatchard, J. Phys, Chem. 63,22 (1959).

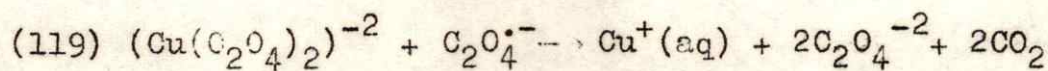
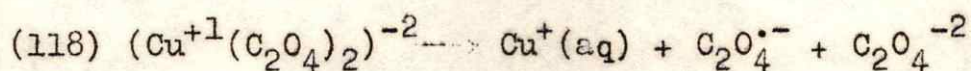
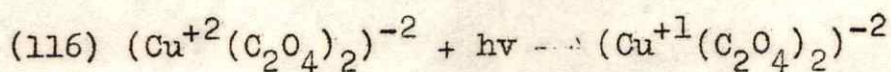
iones M^{+3} (Cr^{+3} , Co^{+3} , Fe^{+3}), las reacciones de sustitución pueden ser mucho más rápidas que la disociación oxido-reductiva debido a la labilidad característica de los complejos de $Cu(II)$ ²¹.

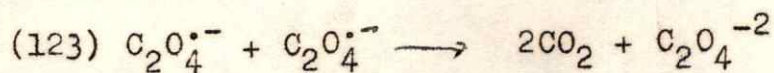
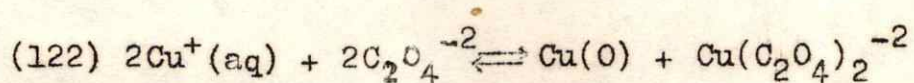
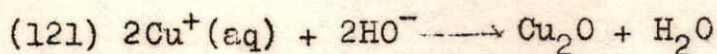
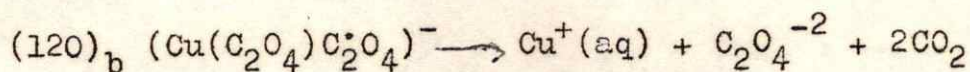
En contraste con una oxidación del oxalilo por un proceso de esfera interna, puede considerarse el que corresponda a uno de esfera externa. Esto surge de la estructura tetragonal D_{4h} , que corresponde al ión $(Cu(C_2O_4)_2(OH_2)_2)^{-2}$, la cual permitiría que un radical oxalilo alcance una posición cercana a este por encima de su plano, desde donde se efectuaría la transferencia del electrón (119). En este caso la inhibición provocada por iones oxalato resultaría de la mayor o menor efectividad para bloquear las posiciones de ataque.

Independientemente de que el radical ion oxalilo sea oxidado por el proceso de esfera interna (120-a, b) o externa (119), es posible considerar que el efecto retardador de la reacción por el oxalato surge de la dismutación de iones Cu^+ (aq) (122), que devuelve iones $(Cu(C_2O_4)_2)^{-2}$

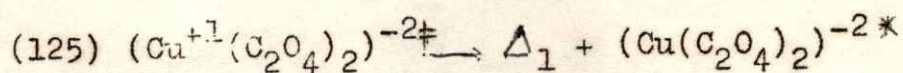
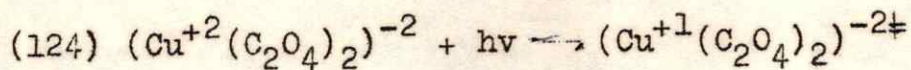
al medio. La formación de Cu(O) quedaría explicada por esta última sugerencia, y su aumento como producto de reacción con la concentración de oxalato en exceso, correspondería a dar un mayor peso al proceso de dismutación (122) sobre el que lleva a la formación de óxido cuproso (121).

Lo expuesto anteriormente permite construir al menos dos esquemas de mecanismos de reacción. En primer lugar, considerando que la fotodescomposición se inicia por excitación a un estado C.T., es posible sugerir una secuencia de reacciones (116) a (123)



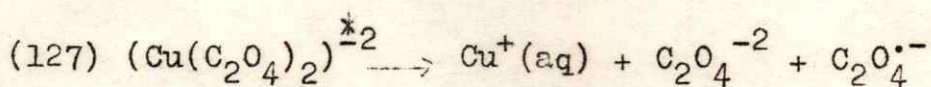
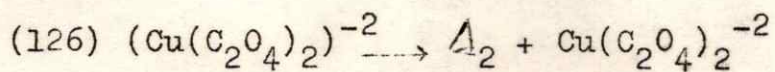


Por otra parte, considerando que la excitación en el U.V. produce un estado vibracional excitado por decaimiento hacia el estado fundamental, puede construirse un esquema representado por las reacciones (124) a (127), a las cuales habrá que adicionar, las reacciones (119) a (123).



(* indica un estado vibracional excitado del es-

tado fundamental)



En ambos esquemas las posibilidades (119) y/o (120)_b quedan sin poder dilucidarse a la luz de los resultados experimentales obtenidos. Por otra parte, considerando la velocidad de desexcitación de las moléculas en solución por vía no radiativa (disipación al medio), ambos esquemas no pueden diferenciarse experimentalmente.

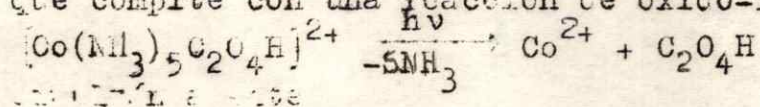
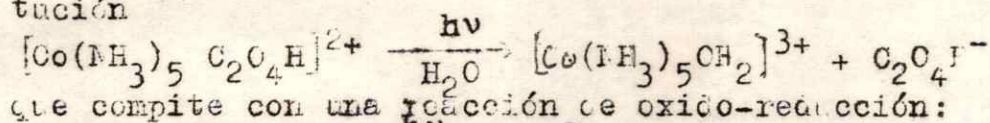
RESUMEN

El presente trabajo comprende el estudio del comportamiento fotoquímico de los iones

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ en solución acuosa, bajo la acción de luz visible y ultravioleta.

Se irradió el complejo de Co(III) en la región ultravioleta (desde los 250 n.m. a los 350 n.m.) y en la visible (alrededor de los 500 - 550 n.m.) observándose en ambos casos la formación de Co(II) y CO_2 como etapa final del proceso, además de otros productos de menor importancia.

Los resultados obtenidos muestran evidencias de la existencia de una reacción de fotosustitución



Simultáneamente se observó que el producto de ecuación entraba en reacciones secundarias que influyen sobre la velocidad de aparición de los productos finales. El mecanismo de fotodescomposición se interpreta por una parte en base a la producción del radical oxalilo que lleva a la producción final de Co^{2+} y de CO_2 , y por otra parte considera la reducción del acuo-producto generado en las etapas primarias lo cual también lleva a la producción final de Co^{2+} y otros productos secundarios.

El Bioxalato de Cu(II) se irradió en las mismas regiones del espectro ultravioleta y visible, no observándose ningún cambio en la zona visible. En cambio en la región ultravioleta se encontró un comportamiento similar al visto para otros oxalatos complejos, sugiriéndose que existe un proceso de oxidación-reducción, pos-

terior a la excitación del bioxalato de CuII, en el cual se transferiría un electrón desde el ligante oxalato al CuII, reduciéndolo a Cu(I) Transiente. A partir de este Cu(I) se originarían, por reacciones posteriores, los productos como Cu(O), Cu₂O y CuO. También en este caso el mecanismo se interpreta considerando la producción del radical oxalilo, que terminaría dando origen al CO₂ observado en la reacción.

Además para el caso del complejo de Cu(II) se estudia y discuten los equilibrios pertinentes que permiten caracterizar perfectamente las especies en solución y obtener el medio reaccionante adecuado donde la especie que va a fotolizarse es casi exclusivamente el $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- A.- Niveles de Energía y Estados Excitados en compuestos de coordinación:
C. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", Mc Graw Hill Book Co, N.Y., 1960.
C.K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962.
- B.- Fotoquímica de Compuestos de Coordinación:
W. Adamson et al., Chem. Revs. 68 (1968)
V. Balzani y V. Carassitti, "Photochemistry of coordination Compounds", Academic Press, London, N.Y. 1970.
V. Balzani et al., Inorg. Chem. Acta Revs. 1 (1967)
- C.- Mecanismos de reacciones Inorgánicas:
F. Basolo y R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions", John Wiley and Sons, N.Y., 1965.

INDICE DE TABLAS Y GRAFICOS.

Tablas

- I Intensidad de luz absorbida por soluciones de ión
 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$ p'g. 23
- II Valores para el análisis de los compuestos sintéticos p'g. 31 p'g. 31
- III Valores obtenidos para la descomposición del
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}]^2$ p'g. 41
- IV Rendimientos cuánticos para la formación de CO_2
 desde soluciones de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ p'g. 52
- V Distribución de intensidad de luz absorbida p'g. 57
- VI Rendimientos cuánticos para la formación de CO_2
 desde soluciones de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}]^{+2}$ y concen-
 traciones variables de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{+3}$ p'g. 62
- VII Rendimientos cuánticos de formación de Co^{+2} p'g. 68
- VIII Valores límites del por ciento de conversión de
 $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ p'g. 89
- IX Rendimientos cuánticos para la descomposición de
 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$ p'g. 102
- X Rendimientos cuánticos a diferentes temperaturas para
 la descomposición del ión $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{-2}$ p'g. 112

- Figura I Diagrama de correlación de J blonski pág XXI
- Figura II Corte esquemático del reactor pág 3
- Figura III Sistema empleado para atraer y purificar los productos de reacción gaseosos pág 6
- Figura IV Curva calorimétrica para el ión $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$ pág 14
- Figura V Espectros de absorción de los iones $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{+2}$ pág 20
- Figura VI Espectro de masas del gas producido en ella fotodescomposición del ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}]^{+2}$ pág 34
- Figura VII Relación entre las concentraciones de los productos Co^{+2} y CO_2 según el tiempo de exposición pág 38
- Figura VIII Formación de CO_2 en diferentes tiempos de exposición pág 51
- Figura IX Extinciones molares de
 a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{+3}$
 b) $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ pág 54
- Figura X Rendimientos cuánticos de los iones $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{+2}$ ($\text{X} = \text{Cl}^- , \text{Br}^-$) pág 71
- Figura XI Fracciones de distribución para el sistema $\text{Cu}(\text{II})-\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ pág 86
- Figura XII Concentración de ión $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ vs tiempo de irradiación pág 101

INDICE DE MATERIAS

	página
<u>Introducción</u>	iv
<u>Parte Experimental</u>	1
Instrumental empleado	1
<u>Procedimientos</u>	4
1. Análisis de los productos aseosos	4
2. Condiciones de irradiación de las soluciones	7
3. Determinación de ión Co(II)	9
4. Determinación de CO ₂	11
5. Determinación de ión $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{-2}$	13
6. Rendimientos cuánticos e intensidad luminosa	16
7. Análisis por intercambio iónico	26
8. Preparación y análisis de los compuestos	29
<u>Resultados y Discusión</u>	
<u>Descomposición fotoquímica del dioxalato de</u> $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^{+2}$	32
9. Productos de reacción	32
10. Rendimientos cuánticos	35
11. Reacciones de fotolabilización	46
12. Reacciones secundarias	49
13. Discusión	67
<u>Descomposición fotoquímica del oxalato de Cu(II)</u>	84
14. Distribución de las especies en solución	84

15. Fotoactividad en el sistema $\text{Cu(II)}-\text{C}_2\text{O}_4^{--2}$	91
16. Velocidad de reacción	98
17. Determinación de la velocidad de reacción a diferentes temperaturas	109
18. Discusión	113
<u>Resumen</u>	122
<u>Bibliografía General</u>	124
Indice de Tablas y Gráficos	125