

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XI

NÚMERO 2

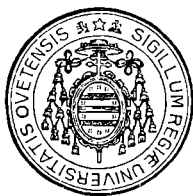
OVIEDO
1 9 6 9

SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<i>L. Garzón Ruipérez</i> : Análisis de elementos ligeros por fluorescencia X excitada mediante radioelementos	3
<i>María Luisa Fernández Castañón</i> : Efectos salinos no electrostáticos en la reacción persulfato-ioduro	33
<i>Benigno Fernández Rascón</i> : Estudio sobre los factores que influyen durante el prensado de los materiales refractarios.....	97
<i>Antonio y Demetrio Espurz</i> : El efecto termoelectrete en los dieléctricos	107
<i>Jaime Andrés</i> : Algunas plantas del Ayuntamiento de Puebla de Lillo (León)	125
<i>M. Mayor y J. Andrés</i> : <i>Juncus Striatus</i> Schousb, en Vegas del Condado (León)	131
<i>M. Mayor y J. Andrés</i> : El <i>Carex Loscos</i> II, Lange en Frías de Albarracín (Teruel)	135

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA
DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XI

NÚMERO 2

OVIEDO

1 9 6 9

Depósito Legal: O. 45 - 1958

ANALISIS DE ELEMENTOS LIGEROS POR FLUORESCENCIA X EXCITADA MEDIANTE RADIOELEMENTOS

POR

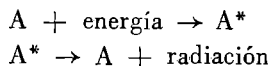
L. GARZON RUIPEREZ

RESUMEN

El presente trabajo representa un resumen de los estudios sobre fluorescencia de rayos X excitada por radioelementos, realizados por el autor en la Sección de Radioelementos (Section d'Applications des Radioéléments) del centro de Estudios Nucleares de SACLAY. Las aplicaciones se han centrado principalmente sobre el análisis de diversos materiales.

I. INTRODUCCION

Cuando los átomos de una substancia interaccionan con la energía, se convierten en emisores de radiación electromagnética. De una manera general el proceso puede representarse según las ecuaciones:



en las que A y A* representan, respectivamente, los estados fundamental y excitado del átomo A.

Cuanticamente el proceso consiste en: a) la interacción de uno o más electrones corticales de A con la energía, en virtud de la cual, puede ocurrir, si la energía es suficiente, que dichos electrones sean promovidos a estados cuánticos de mayor energía, esto es, a átomos excitados.

b) La desintegración de dichos estados excitados con la emisión de cuantos de radiación, los cuales pueden detectarse mediante diversos procedimientos, siendo el fotográfico el primero que se desarrolló ((BUNSEN y KIRCHOFF) naciendo así la espectroscopia, y con ella la posibilidad de su utilización con fines analíticos.

A partir del siglo pasado la espectrografía experimenta un notable desarrollo y llega a constituir uno de los primeros métodos de análisis cualitativo. Las experiencias de MOSELEY (1913), COSTER y HEVESY (1923), pusieron de manifiesto la posibilidad de utilizar con fines analíticos los espectros de rayos X emitidos por los átomos.

Como los espectros de rayos X son comparativamente de mayor simplicidad que los correspondientes ópticos, ello determinó que los métodos de análisis se enfocaran con la utilización de los primeros.

Los espectros fluorescentes de rayos X se producen cuando se somete una sustancia al bombardeo con fotones de energía suficiente, como por ejemplo en el fenómeno fotoeléctrico con fotones X, aunque también se originan por bombardeo con iones tales como partículas β o α .

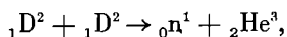
Desde hace aproximadamente una docena de años, el desarrollo de las técnicas electrónicas de detección y medida de radiaciones ha permitido un gran avance de los métodos de análisis por fluorescencia X. La medida de la intensidad y de la frecuencia de la radiación de fluorescencia X se aplica tanto al análisis cualitativo como al cuantitativo de los elementos a partir del Mg.

Como método físico de análisis, la fluorescencia X, puede compararse con otras técnicas en las que el elemento a analizar emite una radiación secundaria característica, como son:

- 1) El análisis por activación neutrónica.
- 2) El análisis mediante detección de radiación γ en las reacciones de captura radiativa.
- 3) El análisis de la radiación secundaria emitida en reacciones del tipo (γ, n) , $(\alpha, n \gamma)$, $(\alpha, p \gamma)$

De los métodos indicados, los de fluorescencia X y activación neutrónica, son los que más se han desarrollado.

El análisis físico del proceso de activación neutrónica permite establecer la dependencia entre la sensibilidad del método, la sección eficaz del elemento a analizar, el período de semidesintegración del núcleo formado y el flujo de neutrones. La necesidad de disponer de una fuente intensa de neutrones (reactor nuclear) constituye hoy un límite práctico, al menos hasta que otras fuentes puedan substituir a los reactores. Como un ejemplo de posible utilización en el futuro se puede citar la producción de neutrones mediante la reacción:



la cual podría realizarse con pequeños aceleradores comerciales de deuterones.

Numerosos estudios realizados en los últimos años han demostrado que en las técnicas de análisis por fluorescencia X, el tubo de rayos X puede substituirse por un isótopo radiactivo.

Las ventajas son las siguientes:

- 1.º el espectro de radiación de la fuente es invariante siendo afectado solamente por las fluctuaciones estadísticas inherentes al proceso de desintegración nuclear, y por la disminución de la actividad según la ley exponencial conocida.
- 2.º La fuente radiactiva es más barata, de dimensiones mucho menores que un equipo de rayos X, más fácilmente transportable y no requiere entretenimiento. Por estas razones, cada día se emplea con mayor amplitud la utilización de fuentes de emisores X para aplicaciones de tipo industrial, entre las que cabe mencionar las siguientes:

Determinaciones de espesores.

Determinación de W en aceros con una precisión del 1 % en 20 seg.

Determinación de Co en los hidrocarburos con una precisión del 0,01 % en 3 minutos.

Determinación de U en disoluciones con una sensibilidad de 50 ppm.

Determinación de Ca y Fe en minerales de hierro con una sensibilidad absoluta del 3 %.

El objeto de este trabajo consiste en el estudio del fundamento y técnicas de la fluorescencia de rayos X utilizando isótopos radioactivos.

II. INTERACION DE LOS FOTONES CON LA MATERIA. EL FENOMENO DE FLUORESCENCIA.

En los métodos de análisis que se desarrollan en la segunda parte de este trabajo, los fotones, generalmente monoenergéticos, emitidos por la fuente radiactiva se hacen incidir sobre el material que contiene el elemento o elementos a analizar, teniendo lugar una emisión secundaria de radiación a consecuencia de la interacción de dichos fotones con el blanco. La composición espectral de la radiación secundaria es función del número atómico del elemento y de la energía del fotón incidente.

Es sabido que los fotones interaccionan con los átomos a través de varios procesos como son:

absorción fotoeléctrica, dispersión Compton y producción de pares. Cada uno de estos procesos se realiza con una determinada probabilidad, que puede expresarse mediante un coeficiente de atenuación o bien mediante una sección eficaz.

Experimentalmente se demuestra que un haz de fotones disminuye su intensidad cuando pasa a través de la materia. La eliminación de fotones tiene lugar por uno o varios de los procesos señalados. La ley se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

en la que I_0 es la intensidad para $x=0$ e I la correspondiente a un espesor x , contando a partir del punto de incidencia de la radiación. μ es el coeficiente lineal de absorción y sus dimensiones, como se deduce de (1) son: L^{-1}

Por otra parte es posible expresar μ en función de características del proceso y del material. Si designamos por σ la probabilidad de que tenga lugar un determinado proceso, se sabe que el número de ellos realizados por cm^3 y por seg viene dado por la expresión:

$$n.^{\circ} \text{ de procesos/cm}^3 \text{ seg} = \sigma \cdot N \cdot \Phi$$

en la que N es el número de átomos/ cm^3 y Φ el flujo de fotones. Las dimensiones de σ resultan ser $cm^2/\text{átomo}$. Si multiplicamos σ por N el resultado $\sigma N \text{ cm}^{-1}$ representa el número de procesos realizados en los átomos contenidos en 1 cm^3 del material, o bien en un cm de espesor del mismo; es la llamada sección eficaz macroscópica.

Por consiguiente, el fenómeno de atenuación de un haz de fotones podrá describirse por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dI}{I} = \sigma \cdot N \cdot dx \quad (2)$$

ya que el primer miembro representa la variación relativa del haz en un dx y el segundo el número de procesos (cada uno contribuye a la atenuación del haz mediante la separación de un fotón) que han tenido lugar en ese dx . La integración de (2) conduce a la expresión:

$$I = I_0 \exp(-\sigma N x) \quad (3)$$

Como las ecuaciones (1) y (3) describen el mismo proceso, deberá verificarse: $\sigma N = \mu = \Sigma$ expresión que relaciona el coeficiente de absorción con una propiedad inherente al proceso microscópico (σ) y con la densidad del cuerpo (propiedad macroscópica).

La expresión (1) constituye la base para las determinaciones experimentales del coeficiente de absorción total:

$$\mu = \mu_c + \mu_e + \mu_p$$

donde μ_c , μ_e , μ_p se refieren, respectivamente, al efecto compton, fotoeléctrico y producción de pares. Estas magnitudes dependen de la energía del fotón incidente (1). La variación de μ junto con las contribuciones parciales debidas a los procesos mencionados aparece en la fig. (1) donde se advierte que a bajas energías el proceso predominante es la absorción fotoeléctrica.

La producción de pares se inicia para energías superiores a $2 m_e c^2 \cong 1,05 \text{ Mev}$.

Por consiguiente y con objeto de obtener una emisión secundaria lo menos compleja posible, será conveniente excitar dicha emisión con fotones de energía

conveniente, que permita que el efecto predominante sea el fotoeléctrico. El átomo excitado por ejemplo al nivel K se desintegra con la emisión de un fotón X. Por su parte el electrón arrancado es proyectado de dicha capa con una energía cinética dada por:

$$h\nu - E_k$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_k la de ligadura del electrón en dicha capa K. Los fotoelectrones producidos en este proceso poseen un recorrido muy pequeño en el material absorbente.

La sección eficaz de absorción fotoeléctrica se puede expresar aproximadamente por la siguiente expresión:

$$\sigma_e \cong k (h\nu)^{-3} Z^4 \quad (4)$$

siendo Z el número atómico del absorbente. De la expresión anterior se deduce que la absorción fotoeléctrica incrementa con la disminución de energía y es mucho más importante para elementos de masa atómica elevada.

De la (4) se deduce que σ_e es proporcional a λ^3 . Experimentalmente, se demuestra la existencia de discontinuidades que corresponden a las energías de las sucesivas capas electrónicas.

Estudio Cualitativo.

Para una transición dada, la energía del quantum de fluorescencia es característico del elemento excitado, por lo que en principio dicha energía permitirá la detección del elemento emisor. En la tabla (I) se consignan las energías de los cuantos de fluorescencia X para una serie de elementos.

Entre la frecuencia ν de la radiación fluorescente K, y el número atómico Z existe la siguiente relación, conocida como ley de MOSELEY:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = 0,874 (Z - 1,13)^2.$$

R es la constante de Rydberg.

Rendimiento de fluorescencia.

No todos los átomos excitados a un nivel dado, por ejemplo el K, emiten fluorescencia, existiendo de hecho algunos en los que el fotón fluorescente da lugar dentro del propio átomo, a la emisión, por efecto fotoeléctrico, de un electrón.

Si por ejemplo el fotón fluorescente posee la energía $E_k = E_{L_{III}}$ (emisión de la raya $X_k \alpha_1$) podrá ocurrir que dicho fotón arranque un electrón de la capa L,

cuya energía vendrá dada por $E_k - E_{L_{III}} - E_{L_{II}}$. Este electrón se denomina electrón Auger.

Por consiguiente un átomo excitado puede o bien emitir un fotón de fluorescencia o un electrón; es por ello que se puede hablar de rendimiento de fluorescencia.

Consideremos un blanco constituido por una sola clase de átomos y sometido a una radiación de fotones. Sea n_q el número de átomos excitados al nivel q por unidad de tiempo y $n_q^i f$ el número de los que por desintegración emiten la línea i de la serie q , también por unidad de tiempo. El rendimiento de fluorescencia, ω_q , correspondiente a este nivel q , viene dado por la expresión:

$$\omega_q = \frac{\sum n_q^i f}{n_q}$$

El rendimiento de fluorescencia se puede expresar en función de la sección eficaz. Si N y Φ representan, respectivamente el número de átomos por cm^3 y el flujo de fotones en ese centímetro cúbico, la expresión $\sigma_{a(e)} N \Phi$ nos da el número de átomos excitados por cm^3 y por seg. De estos átomos, la fracción $\sigma_{a(e)} N \Phi p$ son los que se desintegran originando radiación fluorescente. p es la probabilidad de emisión de fluorescencia. El rendimiento será:

$$\omega_q = \frac{\sigma_{a(e)} N \cdot \Phi \cdot p}{\sigma_{a(e)} N \Phi}$$

TABLA I

Z	Elemento	Raya k EV	A
3	Li	52	238,3
4	Be	110	112,7
5	B	185	67
6	C	282	44,9
7	N	392	31,8
8	O	523	23,8
9	F	677	18,3
10	Ne	851	14,5
11	Na	1.041	11,9
12	Mg	1.254	9,88
13	Al	1.487	8,34
14	Si	1.740	7,12
15	P	2.015	6,15
16	S	2.308	1,37
17	Cl	2.622	4,72
18	A	2.957	4,19

ω_q depende del número atómico. Según ARENDS (2) la relación empírica, justificable por un tratamiento mecano-cuántico, es la siguiente:

$$\omega_q = 0,957 Z^4 (0,984 \cdot 10^6 + Z^4)^{-1}$$

Para valores pequeños de Z

$$\omega_k \cong 0,94 \cdot 10^6 Z^4$$

aumentando con Z y tendiendo para valores de Z suficientemente altos al límite teórico 0,957. La variación de ω_k con Z se consigna en la figura (2).

IV. ESTUDIO CUANTITATIVO.

Consideramos una muestra homogénea constituida por los elementos A y B. Dicha muestra en forma de lámina de espesor d es sometida al bombardeo por un haz de fotones monoenergéticos originados en la fuente radiactiva, haz que se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de una de las caras de la lámina, según se muestra en la figura 3. Se trata de estudiar la radiación de fluorescencia de la serie q del elemento A producido en la muestra por la radiación primaria.

Sea Φ_0 el flujo de fotones en la superficie, es decir, para $x=0$. El flujo Φ a la profundidad x, contada a partir de $x=0$, tiene el valor:

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-\mu_1 x)$$

siendo μ_1 el coeficiente de absorción lineal del material, cuyo valor es:

$$\mu_1 = \mu_A M_A + \mu_B M_B$$

siendo μ_A y μ_B los coeficientes másicos de absorción para A y B y M_A y M_B sus masas volúmicas.

La disminución del flujo en dx es, en valor absoluto:

$$d\Phi = \mu_1 \Phi_0 \exp(-\mu_1 x) dx$$

El número de procesos primarios de excitación fotoeléctrica en el dx será:

$$N \sigma_e \mu_1 \Phi_0 \exp(-\mu_1 x) dx$$

siendo σ_e la sección eficaz para el efecto fotoeléctrico y N el número de átomos de A por cm^3 . El número de fotones de fluorescencia emitidos por cm^3 en dx será:

$$p N \sigma_e \mu_1 \Phi_0 \exp(-\mu_1 x) dx$$

siendo p el rendimiento de fluorescencia. De estos fotones, los que alcanzan el gas detector según una dirección normal a la superficie, son:

$$\int_0^d k p N \sigma_e \mu_1 \Phi_0 \exp(-\mu_1 x) \exp[-\mu_2 (d-x)] dx$$

Siendo μ_2 el coeficiente de absorción lineal para la radiación emitida y K un factor de proporcional.

Resolviendo la integral se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{Fotones de fluorescencia} = K \rho N \sigma_e \mu_1 \Phi_0 e^{-\mu_2 d} \left(\frac{1 - e^{-(\mu_1 - \mu_2) d}}{\mu_1 - \mu_2} \right)$$

De esta expresión se deduce que la radiación de fluorescencia emitida por el elemento A, puede considerarse proporcional a N, es decir, a la concentración de dicho elemento en la muestra.

Los valores μ_1 y μ_2 son funciones de las masas volúmicas de los elementos que constituyen la muestra.

Si A es el elemento a dosificar, una variación de MB, Mc... influirá en la expresión anterior. La absorción fotoeléctrica de la radiación incidente por los elementos B C... puede ser el origen de una radiación secundaria de energía suficiente para provocar la excitación de los átomos de A. Así pues la variación de la composición de la matriz introduce un parametro suplementario en el análisis cuantitativo.

El efecto de matriz se traduce en que la relación entre la intensidad de fluorescencia y la concentración de un elemento en la muestra no es lineal ni sencilla. Se puede estudiar la influencia que ejerce cada elemento sobre la radiación del elemento a analizar. Del conocimiento de la composición de la matriz se puede deducir matemáticamente las correcciones a realizar. Este método es poco práctico.

Por dilución de la muestra con elementos muy ligeros, se puede casi eliminar el efecto de matriz. El método más ampliamente utilizado, sin embargo, por su simplicidad y precisión consiste en obtener una curva de calibrado utilizando muestras físicamente similares a las que serán objeto de análisis.

III. DETECCION DE LA RADIACION X MEDIANTE UN CONTADOR PROPORCIONAL.

El fundamento del análisis por fluorescencia X descansa sobre la posibilidad de medir selectivamente una raya de la radiación característica del elemento objeto de análisis.

El procedimiento clásico consiste en hacer llegar a un cristal (analizador) la radiación emitida por el blanco. En el cristal tiene lugar un fenómeno de difracción que obedece a la ley de Bragg: $2 d \cdot \text{Sen } \theta = n \lambda$ y que permite, conocido el d y el orden de refracción (n) calcular las diferentes λ asociadas a la radiación. Este procedimiento es muy preciso. La expresión anterior nos indica que conforme disminuye la energía de la radiación fluorescente (aumenta λ) y el

espaciado debe aumentar. Para el Al y Mg se han utilizado cristales sintéticos de d-tartrato etilen-diamina y monofosfato amónico. Para energías aún más pequeñas, la radiación se difracta mediante una red en capas (3) (4).

Un detector de radiación puede analizar la radiación que incide en él. La respuesta del detector consiste en una serie de impulsiones eléctricas cuyas amplitudes son proporcionales a la energía absorbida. Esta técnica de espectrometría de alturas de impulsiones no presenta, para energías pequeñas, las dificultades inherentes a la técnica de difracción.

Los detectores más utilizados son los de semiconductores, los de scintilación y los contadores proporcionales de gas.

Los detectores que utilizan semiconductores no pueden ser empleados más que para energías superiores a algunas decenas de Kev. Para pequeñas energías el contador preferido, es el proporcional ya que posee menor ruido de fondo que el de scintilador y su poder de resolución es mayor.

Funcionamiento del contador proporcional.

Los fotones que llegan al contador ionizan el gas que contiene. Los iones producidos en este proceso primario son acelerados a favor del campo eléctrico reinante entre el hilo central (ánodo) y la superficie cilíndrica interior (cátodo). El valor de este campo eléctrico es:

$$\vec{E} = \frac{\Delta V \cdot \vec{r}}{r^2 \ln r_c / r_a}$$

- \vec{r} vector radial cuyo sentido es del ánodo al cátodo.
- ΔV diferencia de potencial entre los electrodos.
- r_c y r_a radios del cátodo y ánodo.

Se trata de un condensador cilíndrico. Como $r_a \ll r_c$ para valores de r próximos a r_a el valor de E es muy elevado. Si el fotón incidente posee una energía W y se necesita w_i para un proceso elemental de ionización el número de pares iónicos (y por tanto, de fotoelectrones) producidos será:

$$W/w_i$$

Sobre los iones recién creados actúa el campo eléctrico que les proporciona un movimiento de conjunto hacia los electrodos de signo opuesto. Como consecuencia, los iones adquieren cada vez mayor energía cinética, hasta alcanzar un nivel para el que pueden provocar ionizaciones por choque, creandose nuevos iones, los que a su vez, pueden originar otras nuevas ionizaciones. Es el proceso de avalancha, en virtud del cual el ánodo colecta una cantidad de electrones $A W/w_i$ A se denomina factor de amplificación gaseosa.

El estudio teórico del proceso (5) permite establecer la siguiente expresión para A:

$$A = \exp \left\{ 2 (a \text{ Nm. Cc. } r_a \sqrt{V})^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right\}$$

a: una constante del gas.

Nm: número de moléculas por unidad de volumen.

Cc: capacidad del contador por unidad de longitud.

V₀: potencial umbral del regimen proporcional.

La expresión anterior no tiene en cuenta ciertos fenómenos que tienen lugar en el proceso de ionización, como son la emisión de radiación ultravioleta y el efecto fotoeléctrico sobre el cátodo, la emisión secundaria provocada por los iones positivos sobre el cátodo, las fluctuaciones en la ionización específica del gas y la captura de electrones por parte de impurezas electronegativas que puedan estar presentes (6).

Un refinamiento de la teoría debida a DIETHORN permite deducir la expresión:

$$\log A = \frac{V \cdot \log 2}{\Delta \sqrt{V} \log \frac{r_c}{r_a}} \quad \text{Log} \left[\frac{V}{K p r_a \log \frac{r_c}{r_a}} \right]$$

p es la presión, $\Delta \sqrt{V}$ y K coeficientes característicos del gas.

La amplitud máxima V_m de la señal recibida sobre el ánodo depende de la cinética del proceso de captura de las cargas. Para una resistencia de carga R infinita resulta el siguiente valor asintótico:

$$V_m = W A e / w_i c$$

En función del tiempo y para un valor suficientemente elevado de la relación RC/t₀, donde t₀ es el tiempo correspondiente a V_m, se tiene (7):

$$V_t = \frac{A w e}{2 w_i c \log \frac{r_c}{r_a}} \log \left(1 + \frac{t}{t_0} \right)$$

siendo

$$t_0 = \frac{p r_a^2 \log r_c / r_a}{2 V \mu}$$

μ es la movilidad de los iones positivos, c la capacidad.

El gas de llenado.

Los fotoelectrones y electrones secundarios originados en el gas por la llegada a él de la radiación ionizante son capturados por el ánodo durante el tiempo de colección, originándose una impulsión cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación absorbida por el gas. El número de impulsiones por unidad de tiempo

corresponderá a la intensidad de dicha radiación. Diferentes fenómenos pueden perturbar el mecanismo descrito y falsear los resultados de las medidas. Así por ejemplo, la presencia en el gas de moléculas electronegativas, tales como el O_2 y H_2O contribuye a eliminar electrones del sistema; por otro lado, sobre todo si la ionización del gas es intensa, la recombinación de los iones positivos y de los electrones no será despreciable. La ley de este proceso viene dada por la siguiente ecuación cinética:

$$-\frac{dN}{dt} = KN^2$$

siendo N el número de iones y electrones por cm^3 .

Prescindiendo de los dos fenómenos anteriormente indicados, las fluctuaciones de amplitud P de la impulsión proporcionada por un contador proporcional, se pueden expresar por la siguiente expresión:

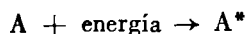
$$\left(\frac{\delta P}{P}\right)^2 = \left(\frac{\delta N}{N}\right)^2 + \frac{1}{N} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2$$

Siendo N el número de electrones primarios creados por la partícula ionizante y A el factor de multiplicación. La expresión anterior traduce la existencia de los dos procesos que tienen lugar: el primario representado por el primer término del 2.º miembro y el de multiplicación gaseosa representado por el segundo término.

El término $\left(\frac{\delta N}{N}\right)^2$ es igual a $\frac{F}{N}$ donde F es un coeficiente llamado de Fano cuyo valor para el hidrógeno está comprendido entre $1/3$ y $1/2$.

Puede ocurrir que parte de la energía de la partícula ionizante se invierta en excitar un cierto número de moléculas del gas, con lo cual, al no producirse ionización la señal recibida no será proporcional a la energía de la misma.

Un buen gas detector será aquel en el que la mayor parte de la energía se invierta en producir ionización. Se conocen ciertas mezclas gaseosas que poseen la propiedad de aumentar el coeficiente de multiplicación gaseosa, como es el caso de las mezclas constituidas por A y CH_4 (0.6 %). Este aumento del coeficiente de multiplicación gaseosa se debe al siguiente proceso:



donde $\Delta\epsilon$ representa la variación de la energía cinética de la partícula incidente.

Sin embargo, cuando el contenido de metano es superior al 6 %, el factor de multiplicación gaseosa disminuye lo cual se explica si se tiene en cuenta que la energía media de los electrones disminuye cuando un gas monoatómico se mezcla con un gas poliatómico.

El segundo término de (5), esto es $\frac{1}{N} \left(\frac{\delta A}{A} \right)^2$ describe el proceso de la multiplicación de los electrones primarios. De acuerdo con la teoría de CURRAN, verificada experimentalmente, se puede escribir:

$$\left(\frac{\delta A}{A} \right)^2 = 2/3$$

Por tanto la expresión (5) se transforma en la siguiente:

$$\left(\frac{\delta P}{P} \right)^2 \cong \frac{1}{N} \quad \text{Como } N = \frac{W}{w_i} \text{ se deduce } \left(\frac{\delta P}{P} \right)^2 \cong \frac{w_i}{W},$$

por lo que el gas utilizado deberá poseer el valor w_i más bajo posible.

La detección por contador proporcional (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14).

Debido al hecho de que en la región proporcional la impulsión detectada es proporcional a la energía de la partícula ionizante, el contador proporcional con gas ha sido ampliamente utilizado, especialmente para los X blandos (de energía inferior a 10 Kev). Para mayores energías, el detector de scintilación es más aconsejable.

Para energías bajas el contador proporcional posee una resolución dos o tres veces superior a la del scintilador. Además su ruido de fondo es débil y lo es también el tiempo de restitución.

La posibilidad de controlar la naturaleza y presión del gas de llenado, permite introducir variaciones en la eficacia de la detección y, por tanto, obtener una eficacia selectiva para una energía dada.

Resolución

Se define la resolución por la relación entre la anchura del pico en la mitad de su altura, y la abcisa del mismo. Dicha abcisa es igual a $2,354 \delta P$ Por tanto, se tiene:

$$\frac{\Delta P}{P} = 2,354 \sqrt{\frac{w_i}{W}}$$

Excitación por fotones

Ya se ha indicado que los fotones interaccionan con la materia según diferentes procesos. De los doce, teóricamente posibles, solamente tres tienen lugar para energías del fotón incidente inferiores a 100 Kev. Son estos la difusión Compton inelástica, el efecto fotoeléctrico y para los X blandos la difusión elástica o de Rayleigh.

En el efecto fotoeléctrico, la energía del fotón $h\nu$ se convierte en la cinética E_e del electrón proyectado en una capa dada y en la energía E_q de enlace del electrón en dicha capa, es decir:

$$h\nu = E_e + E_q$$

La energía E_q se transforma en el proceso de desexcitación del átomo en un fotón fluorescente o en un electrón Auger.

En primera aproximación la sección eficaz para el efecto fotoeléctrico viene dada por la expresión (1) que se vuelve a consignar aquí:

$$\sigma_e = KZ^4 (h\nu)^{-3} \text{ o bien } \sigma_e = KZ^4 \lambda^3 / (hc)^3$$

λ es la longitud de onda asociada al fotón incidente. Se puede demostrar que la intensidad de la raya i de la serie q verifica la siguiente relación:

$$I_i \cong R \cdot f(\lambda / \lambda_i)$$

en la que λ y λ_i se refieren respectivamente al fotón incidente y al de fluorescencia.

La variación de $f(\lambda / \lambda_i)$ es tal que la intensidad de la radiación producida aumenta a medida que se aproximan los valores de λ a los de λ_i es decir, para energías del fotón incidente próximos (por exceso) a la del fotón producido por fluorescencia. De aquí la importancia que presenta la elección de una radiación de longitud de onda λ para la excitación de una radiación fluorescente de longitud de onda λ_i

En la tabla (II) se consignan diferentes isótopos, emisores de fotones de energía inferior a 10 Kev.

TABLA II

Isotopes	T	Modo de emisión	Energía
Be ⁷	53 j	12 % 478 KeV, EC	0,052
Ca ⁴¹	1,1.10 ⁵ a	EC	3,31
Ti ⁴⁴	10 ³ a	γ 70 KeV, EC	4,09
V ⁴⁰	1 a	EC	4,51
Cr ⁵¹	27 j	γ 323 KeV 10 %, e ⁻ , EC	4,95
Mn ⁵⁴	300 j	γ 835 KeV 100 %, EC 100 %	5,41
Mn ⁵³	2.10 ⁶ a	EC	5,41
Fe ⁵⁵	2,94 a	EC	5,90
Co ⁵⁷	270 j	γ Kev, e ⁻ , EC	6,40
Co ⁵⁸	72 j	β^+ 14 %; 800 KeV; EC 86 %	6,40
Ni ⁵⁹	7,5.10 ⁶ a	EC	6,93
Zn ⁶⁵	250 j	β^+ 2 %; 46 % 1,11 MeV EC	8,05
Ge ⁷¹	11,4 j	EC	9,25
As ⁷³	76 j	EC	9,89
Se ⁷⁵	127 j	β^- ; 10 % 265 KeV, EC	10,54

La mayoría de estas fuentes emiten por captura K la raya correspondiente al elemento de número atómico inferior en una unidad. Teniendo en cuenta los valores de las energías de ionización de la capa K de los elementos ligeros, y las conclusiones alcanzadas en el análisis precedente, el número de posibilidades de elección es restringida. El período, la pureza del espectro X y la actividad específica, determinan que la elección recaiga sobre la fuente de Fe⁵⁵ para el análisis de elementos de Z < 25.

Análisis de elementos ligeros.

Se vio en otro lugar que el rendimiento de fluorescencia decrece fuertemente a medida que Z disminuye. Por otra parte, el fenómeno de emisión Auger, contribuye a la disminución de la intensidad de radiación emitida.

La única posibilidad de compensar esta disminución de intensidad, es la de aumentar la intensidad de la radiación excitadora, lo que por otra parte comporta algunos inconvenientes que serán examinados seguidamente.

Para fotones X blandos que son los que se van a utilizar, la sección eficaz de difusión Compton disminuye en favor de las secciones eficaces de difusión elástica Rayleigh y Thompson. Para estas bajas energías, en efecto, la variación de energía por el proceso Compton es muy pequeña. Para el Fe⁵⁵ el valor de $\lambda = 2,103 \text{ \AA}$. Como la variación de λ para el efecto Compton viene dado por la ecuación:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \varphi)$$

($\varphi =$ ángulo de dispersión), resulta $\Delta\lambda = 0,024 \text{ \AA}$ para $\varphi = 90^\circ$. Así pues, el fotón dispersado poseerá la energía mínima correspondiente a la longitud de onda de:

$$2,103 - 0,024 = 2,079 \text{ \AA}$$

La difusión Compton y la difusión elástica se comportan sensiblemente de la misma manera al aumentar el ruido de fondo, lo que se traduce, en el análisis cuantitativo, en una disminución de la precisión, ya que paralelamente se tiene una disminución del contraste de los picos.

Las dificultades señaladas, de orden teórico, son propias de las bajas energías. Para elementos de pequeño número atómico, la ley de Moseley, escrita en la forma:

$$\sqrt{E} = A (z - b)$$

pone de manifiesto el hecho ya señalado de que la energía decrece para valores pequeños de Z. Los fotones emitidos blandos y muy blancos presentan para su detección diversas dificultades que pasamos a analizar.

Tales fotones se caracterizan por poseer coeficiente de absorción elevados, aumentando rápidamente con la disminución de su energía. A causa de esta circunstancia la propagación de la radiación emitida por la muestra deberá efectuarse en

un medio transparente. La mayor dificultad reside en que la radiación a detectar debe atravesar la ventana del detector. Se han empleado diferentes técnicas para limitar la absorción por la ventana, por ejemplo disminuyendo su espesor, utilizando materiales ligeros como la mica, y ciertos plásticos (mylar, zapón, etc.), los cuales pueden obtenerse con espesores muy pequeños. Por otra parte su composición química a base de elementos livianos (C H O) con coeficientes de absorción débiles, les hace muy adecuados para su utilización. Sus inconvenientes residen en la débil resistencia mecánica y en su porosidad, que no obstante pueden soslayarse, el primero utilizando una rejilla como soporte y el segundo haciendo funcionar el contador en corriente de gas.

La técnica espectrométrica que hemos utilizado se basa en la selección de la altura de la impulsión eléctrica proporcionada por un detector de respuesta lineal, habiéndose elegido un contador proporcional. Como es sabido este tipo de espectrometría posee la limitación de que no puede utilizarse para bajas energías en razón del ruido de fondo de la instalación.

El ruido de fondo que acompaña a la impulsión es la resultante de varios procesos, generalmente independientes, tales como la propia de los circuitos eléctricos y electrónicos, radiación cósmica, etc. Es obvio que se deberá disminuir el ruido de fondo todo lo que se pueda, y al mismo tiempo obtener una impulsión eléctrica conveniente actuando sobre el coeficiente de amplificación gaseosa, la amplificación electrónica y la disminución de la capacidad eléctrica ánodo-masa. Por consiguiente el éxito del método espectroscópico no dispersivo para energías bajas vendrá condicionado por la perfección de la detección y de la amplificación electrónica.

El análisis anterior ha conducido a la siguiente elección:

Fuente radiactiva suficientemente intensa.

Contador proporcional como detector de la radiación emitida.

Supresión de la ventana del detector para tener un mínimo de absorción de la radiación excitada.

Espectrometría de amplitud de impulsiones.

IV. INSTRUMENTACION:

En secciones anteriores se ha discutido la conveniencia de utilizar un detector desprovisto de ventana, lo que permite aumentar el rendimiento del recuento de fotones de fluorescencia. La ausencia de ventana, sin embargo, es la causa de que se obtenga una perturbación en el proceso de detección, la cual puede reducirse mediante la aplicación de un campo eléctrico auxiliar en la proximidad de la fuente excitadora donde la ionización del gas es intensa. Estos dos extremos constituyen la originalidad de la técnica utilizada, la cual ha sido puesta a punto en la sección de Radioelementos del Centro de Saclay por Mr. Robert.

El dispositivo experimental que se ha utilizado consta, esencialmente, de las siguientes etapas.

- 1/ Excitación y detección de la fluorescencia.
 - 2/ Electrónica asociada.
 - 3/ Alimentación gaseosa del detector (contador proporcional).
- En la figura (5) se esquematiza el conjunto de la instalación utilizada.

En todas las experiencias realizadas se ha utilizado una fuente excitadora de Fe^{55} contenida en el interior de un tubo que permite tener un haz colinado de fotones. El extremo abierto de dicho tubo se pone en contacto, perpendicularmente, con la superficie de la muestra, de manera que por virtud de esta disposición los fotones inciden normalmente en la citada superficie. Las muestras que se han utilizado son sólidas o líquidas. La preparación de la muestra depende del tipo de material a analizar. Así por ejemplo, si se trata de un metal o aleación basta cortar un disco del tamaño apropiado para situarlo en el portamuestras. Si se trata de una materia heterogénea como por ejemplo un mineral, se requiere previamente un molido a una granulometría inferior a 100μ seguido de un compactado a 150 Kg/cm^2 previa adición de una resina de tipo poliéster.

El detector utilizado es un contador proporcional especialmente diseñado para el análisis de rutina, ya que permite fácilmente la sustitución de cabezales, que en un total de 4 pueden girar y ser alojados, sucesivamente, en el interior del contador.

El tubo contador es de latón, aleación que evita la producción de rayas parásitas de fluorescencia en el intervalo de energías explorado.

Las dimensiones son: 40 cm de longitud y 7 cm de diámetro.

El ánodo es un hilo metálico. Se han utilizado hilos de acero inoxidable de 60μ , de wolframio de 50μ y de manganeso de 50μ

Debe tener diámetro constante, suficiente resistencia mecánica y un buen estado de su superficie.

Las características de este contador han sido determinadas por ROBERT (8). Indicaremos únicamente que se ha obtenido una resolución del 16,2 % para la energía de 5,898 Kev correspondiente a la emisión K_{α} del Mn.

La electrónica asociada debe permitir una amplificación suficiente y lineal, con un ruido de fondo lo más débil posible.

Las diferentes etapas de la cadena electrónica se han consignado en la figura (5).

- a) La alimentación de alta tensión del ánodo.
- b) El preamplificador es un modelo construido por ROBERT y denominado PAK.
- c) El amplificador AP 10 CEA.
- d) El selector de amplitud de 400 canales Intertechnique SA 40.

La detección de señales eléctricas débiles obliga a adoptar una serie de precauciones para distinguirlas del ruido de fondo. La alta tensión continua debe estar exenta de componentes periódicas o aleatorias. El ruido de fondo debido a la amplificación electrónica se debe principalmente al preamplificador, por lo que este debe diseñarse de manera que su ruido de fondo sea el menor posible.

En cuanto al gas de llenado, nosotros hemos utilizado metano a una presión de 760 mm de Hg.

V. ANALISIS CUALITATIVO DE LOS ELEMENTOS DEL SEGUNDO Y TERCER PERIODO:

Para unas condiciones determinadas de trabajo, que se especifican en cada caso, se han obtenido (utilizando el dispositivo experimental del que se habló en secciones anteriores) una serie de espectros para diversos elementos y compuestos, los cuales se reproducen en las figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 10. En ellas se indican entre otros datos, el número del canal que corresponde al pico excitado, el tiempo empleado y la sensibilidad. Los resultados obtenidos se pueden condensar, junto con los correspondientes energías de excitación, en la tabla III.

TABLA III

Elemento	N.º canal	Energía
F	10	687
Mg	20	1.303
Cl	43	2.819
S	39	2.470
Al	24	1.559
Ca	61	4.038

Con estos datos se ha dibujado la gráfica de la figura 11, que es un calibrado que nos ha permitido, como veremos en seguida, poder realizar análisis cualitativos de diversos materiales.

La figura 12, incluye el espectro de un cemento. Se destacan en él dos picos que corresponden respectivamente a los canales números 25 y 61. La curva de calibrado permite establecer que dichos picos corresponden a los elementos Si y Ca respectivamente.

La figura 13, muestra el pico del Si obtenido a partir de una muestra de SiO_2 sinterizada con almidón. El pico del Si cae, efectivamente, en el canal número 25.

El análisis por fluorescencia X de un vidrio dio el espectro que se muestra en la figura 14, donde se observan los picos correspondientes a los canales números 26 y 60 que corresponden a los elementos Si y Ca, respectivamente.

Para terminar con esta serie de ejemplos de aplicación al análisis cualitativo de materiales de todo tipo vamos a incluir al análisis realizado sobre una muestra de grafito nuclear, cuyo espectro se representa en la figura 15. En él se observan 3 picos correspondientes a los canales 4, 44 y 95. El primero indica la presencia de carbono y el segundo la de cloro. El tercero se sale de los límites de nuestra curva de calibrado. La presencia de trazas de cloro en este grafito hay que atribuirla, probablemente, al proceso de su purificación que, como es sabido se suele realizar utilizando cloro gaseoso o bien cloruros inorgánicos que por disociación térmica a alta temperatura producen cloro. En cualquier caso el cloro reacciona con el boro, formando Cl_3B volátil. La conclusión es, pues, que parte del haluro utilizado se incorporó al grafito.

VI. ANALISIS CUANTITATIVO:

Como todos los métodos de análisis instrumental, el de fluorescencia de rayos X es relativo y por consiguiente es necesario para llevar a cabo un análisis determinado, calibrar el aparato con muestras físicamente similares a las del problema o problemas que habrán de someterse posteriormente al análisis. El dispositivo experimental que se ha utilizado permite obtener respuestas que son proporcionales a las concentraciones del elemento a analizar. Estas respuestas son a su vez proporcionales al número de impulsos que corresponde a cada pico del espectro, y pueden determinarse a partir de la sensibilidad elegida en el multicanal y de la altura del pico.

Se han realizado una serie de curvas de calibrado de las cuales se consignan dos ejemplos. El primero de ellos se refiere al contenido de Ca en el CO_3Ca sinterizado con almidón. Se registraron 3 espectros correspondientes a otras tantas muestras de CO_3Ca con contenidos en Ca del 1, 3 y 4 % respectivamente. Dichos espectros aparecen en las figuras 16, 17, 18, a partir de las cuales se determinan las alturas de los picos y de aquí las cuentas, datos que permiten dibujar la curva de calibrado que se consigna en la figura 19.

El segundo ejemplo permite demostrar la aplicabilidad del método al análisis de muestras líquidas en el que el problema fundamental reside en la manera de situar la muestra, que evidentemente, debe descansar sobre un soporte material. A tal objeto se han utilizado recipientes cilíndricos de latón, con una base constituida por papel de mylar de espesor débil, del orden de algunos micras. El líquido

objeto del análisis es un aceite industrial del que interesaba conocer la curva de calibrado para el azufre. Previamente se hicieron una serie de espectros para el mylar de diferentes espesores, comprobándose que no estaba contaminado por azufre. En las figuras 20, 21 y 22 aparecen los espectros de tres muestras de aceite de contenidos diferentes en azufre, determinados previamente por vía química. La medida de la altura de los picos del azufre (canal 39) nos ha permitido trazar la curva de calibrado (figura 23) que puede utilizarse para la determinación de S en este tipo de aceites.

Otro procedimiento más preciso para la obtención de la curva de calibrado consiste en representar los valores correspondientes al pico integrado entre los mismos valores de los canales extremos elegidos, frente al contenido del elemento objeto de análisis.

Se han obtenido los valores de las integrales mediante una máquina de calcular conectada al equipo multicanal. En la tabla IV se incluyen dichos valores para las muestras que en ellos se indican. Llevando el pico integrado frente a la concentración de S se obtiene la curva de calibrado de la figura 24 que coincide prácticamente con la obtenida anteriormente.

TABLA IV

S=10⁴; 2 min.

p=761,8 mm.

3.680 v.

S=3,80 %

S=3,03 %

S=2,28 %

2. 0	1. 5 5	2. 0	1. 4 0	2. 0	1. 4 4
2. 1	1. 6 0	2. 1	1. 4 3	2. 1	1. 2 4
2. 2	1. 3 0	2. 2	1. 5 8	2. 2	1. 3 4
2. 3	1. 6 0	2. 3	1. 6 6	2. 3	1. 7 6
2. 4	1. 6 7	2. 4	1. 7 8	2. 4	1. 7 2
2. 5	2. 0 1	2. 5	2. 3 3	2. 5	2. 0 0
2. 6	2. 3 4	2. 6	2. 6 5	2. 6	2. 7 2
2. 7	2. 9 8	2. 7	3. 5 5	2. 7	3. 0 5
2. 8	4. 1 2	2. 8	4. 3 4	2. 8	4. 8 1
2. 9	6. 4 7	2. 9	7. 5 6	2. 9	7. 1 2
3. 0	8. 5 7	3. 0	1 0. 4 4	3. 0	9. 9 3
3. 1	1 0. 9 2	3. 1	1 3. 9 1	3. 1	1 2. 7 0
3. 2	1 5. 1 7	3. 2	1 8. 8 8	3. 2	1 6. 8 3
3. 3	2 2. 1 8	3. 3	2 4. 6 0	3. 3	2 1. 1 7
3. 4	2 8. 8 2	3. 4	3 0. 2 2	3. 4	2 4. 9 3
3. 5	3 5. 4 8	3. 5	3 5. 9 8	3. 5	3 0. 7 2
3. 6	4 3. 5 9	3. 6	4 1. 5 6	3. 6	3 6. 2 9
3. 7	5 1. 5 4	3. 7	4 5. 6 9	3. 7	3 7. 9 8
3. 8	5 7. 8 0	3. 8	4 9. 0 1	3. 8	4 0. 3 7
3. 9	6 2. 6 8	3. 9	5 1. 2 6	3. 9	4 2. 0 9
4. 0	6 3. 7 9	4. 0	5 0. 4 9	4. 0	3 9. 9 4
4. 1	6 4. 4 8	4. 1	4 9. 1 4	4. 1	3 7. 6 6
4. 2	6 0. 1 1	4. 2	4 4. 9 4	4. 2	3 5. 2 1
4. 3	5 5. 9 6	4. 3	3 9. 9 0	4. 3	3 0. 6 5
4. 4	4 9. 8 4	4. 4	3 5. 5 5	4. 4	2 6. 4 8
4. 5	4 2. 7 2	4. 5	2 9. 5 7	4. 5	2 2. 2 0
4. 6	3 6. 4 0	4. 6	2 3. 4 3	4. 6	1 7. 4 4
4. 7	2 9. 5 1	4. 7	1 8. 2 0	4. 7	1 3. 3 4
4. 8	2 3. 0 3	4. 8	1 4. 4 8	4. 8	1 1. 3 1
4. 9	1 7. 3 8	4. 9	1 0. 2 2	4. 9	8. 0 0
5. 0	1 3. 5 9	5. 0	7. 8 8	5. 0	5. 9 7
5. 1	9. 4 0	5. 1	5. 8 1	5. 1	4. 4 8
5. 2	6. 5 2	5. 2	4. 1 1	5. 2	3. 6 2
5. 3	5. 1 3	5. 3	3. 0 3	5. 3	2. 7 8
5. 4	3. 5 7	5. 4	2. 5 0	5. 4	2. 2 0
5. 5	2. 6 7	5. 5	2. 0 8	5. 5	2. 1 3
5. 6	1. 9 6	5. 6	1. 5 4	5. 6	1. 5 9
5. 7	1. 4 4	5. 7	1. 2 3	5. 7	1. 4 5
5. 8	1. 3 4	5. 8	1. 5 5	5. 8	1. 2 9
5. 9	1. 4 1	5. 9	1. 3 6	5. 9	1. 4 8
1 5 8. 0	8 5 2. 6 4*	1 5 8. 0	6 9 6. 8 4*	1 5 8. 0	5 6 9. 4 3*

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. D. BUCH.—Atomic and Nuclear physics. Ilife books Ltd. London, 1962.
- (2) C. D. BROYLES.—The measurement and interpretation of the K auger intensities. Phys. Review 89-715 (1953).
- (3) B. L. HENKE.—Measurement in the 10 to 1.000 A-X ray región. Advance in X-ray analysis. Vol. 4, pág. 244 (1960).
- (4) L. G. DOWELL, O. E. BERWALDT.—Experiments with fluorescent X ray in the 10-50. A region. RS I/U.S.A. 33, 3, 340-41 (1962).
- (5) KORFF.—Electron and nuclear counters.
- (6) J. LABEYRIE.—Detección des rayonnements nucléaires. Cours 1957 Université de Paris.
- (7) P. HOLTON, J. SHAPE.—Rise times of pulses from a proportional counter. Izv. A.N. SSSR Serv. Fiz. 25, 866-870 (1961).
- (8) M. LANGEVIN.—Le compteur proportionnel, principes, applications.
- (9) HANNA, KIRKWOOD, PONTECORVO.—Hight multiplication proportional counter for energy measurement Phys. Rev. 75, 982-986 (1949).
- (10) PKRAMER.—A double proporcionnal counter for absolute measurement on low energy photon and electron. Nucl. inst. and methods 15, 289 (1962).
- (11) A. A. LANG.—Some notes on the design and performance of X-ray P. C. J. of Sci. Instr. Vol. 33, March 1956.
- (12) F. B. RIGGS.—Newedesign for a gas flow proportional counter RS I Vol. 34. April 1963.
- (13) TOWNSEN.—Electricity in gases. Clarendon Press. Oxford 1915.
- (14) LOEB.—Fundamental process of electrical discharge in gases John Wiley N 1 (1939).
- (15) A. ROBERT.—Contribution a l'analyse des éléments légers par fluorescence X excitée au moyen de radioéléments. Rapport CEA R-2.539. Centre de Sacley (1964).

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer constar mi agradecimiento a la UNESCO, cuya pensión, concedida a través de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo, hizo posibles los estudios a que esta memoria se refiere. Asimismo a los doctores HOURS, MARTINELLI y en especial al Dr. ANDRE ROBERT que me facilitó el material experimental y orientó en la realización del trabajo experimental.

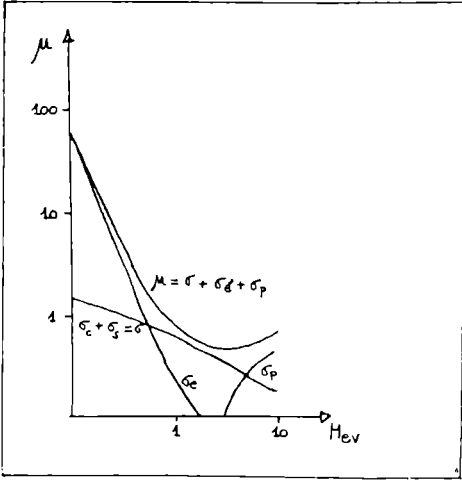


FIGURA 1.- VARIACIÓN DE μ CON LA ENERGÍA

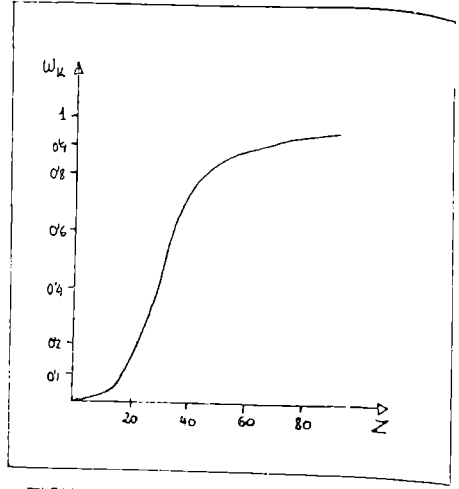


FIGURA 2.- VARIACIÓN DE w_k CON Z

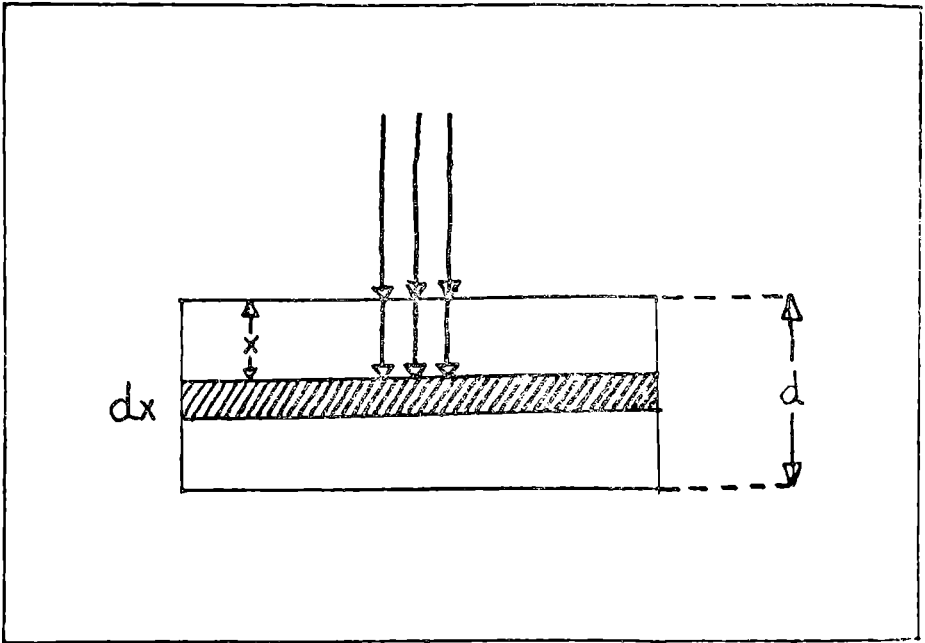


FIGURA 3

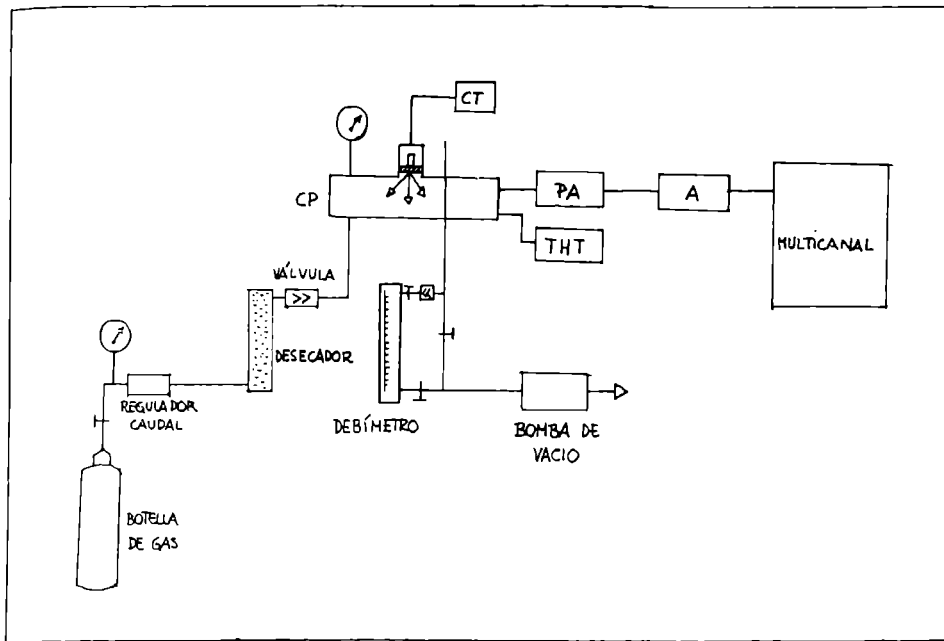


FIGURA 4.- ESQUEMA DE LA INSTALACIÓN

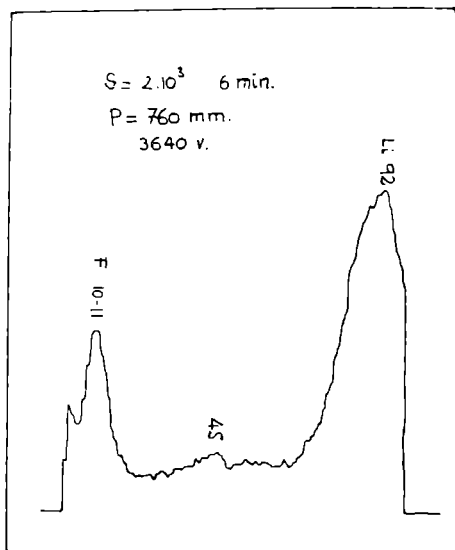


FIGURA 5.- espectro del FLi

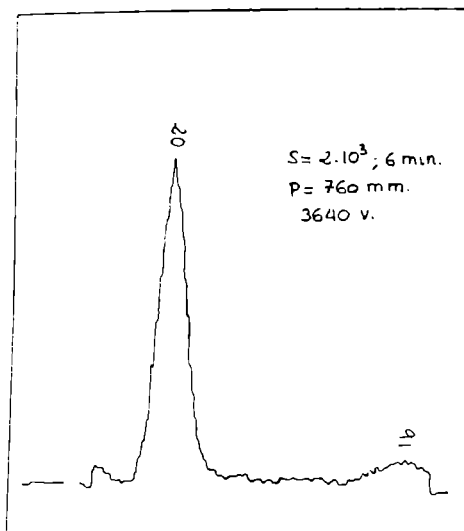


FIGURA 6.- espectro del MgO

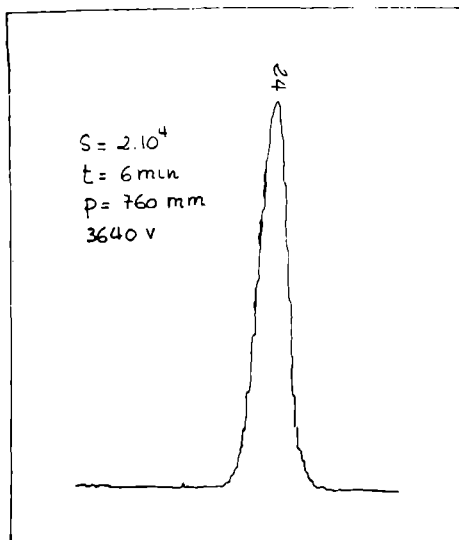


FIGURA 7.- espectro del Al

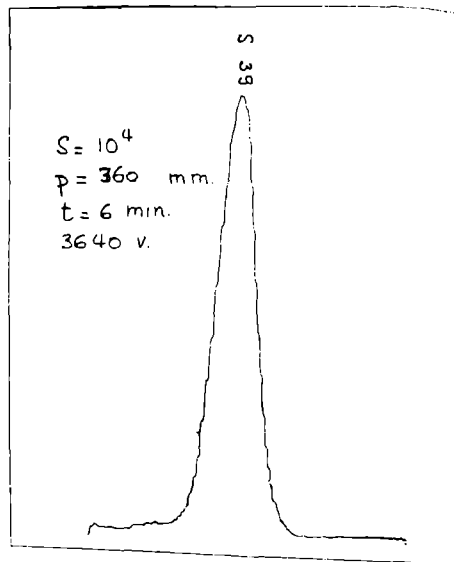


FIGURA 8 - espectro del S

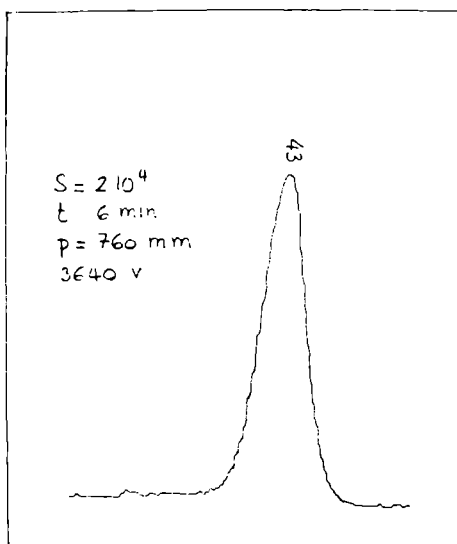


FIGURA 9.- espectro del ClNa

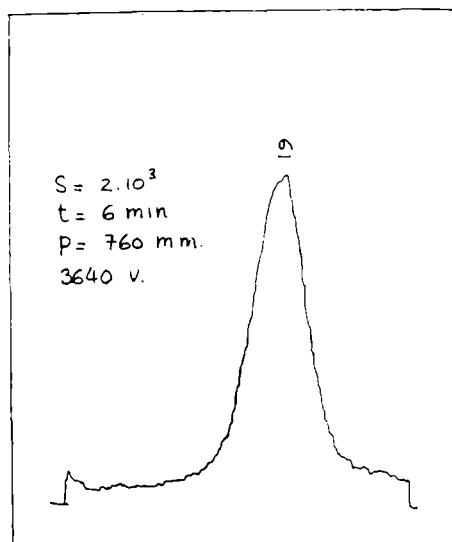
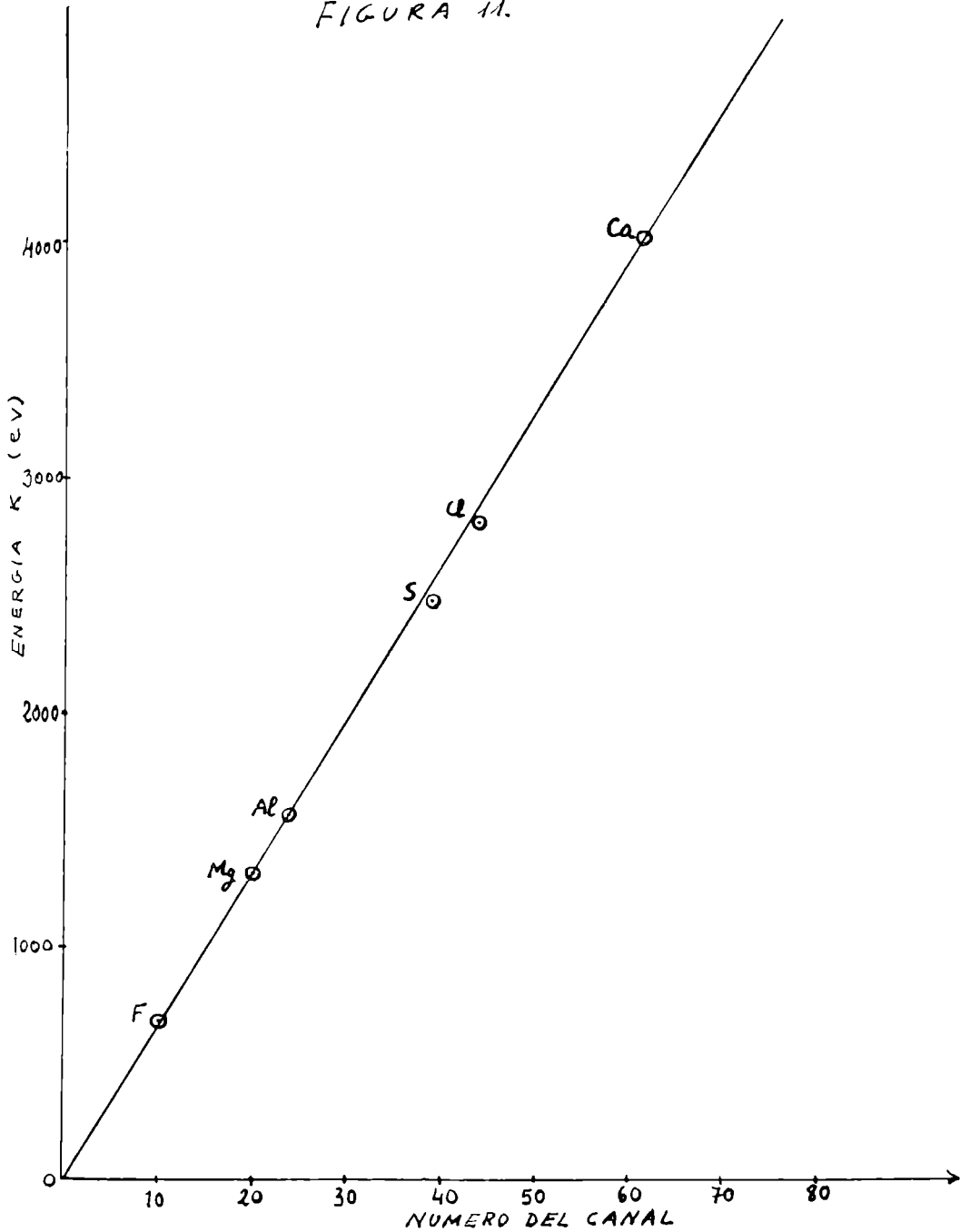


FIGURA 10.- espectro del CO_3Ca

FIGURA 11.



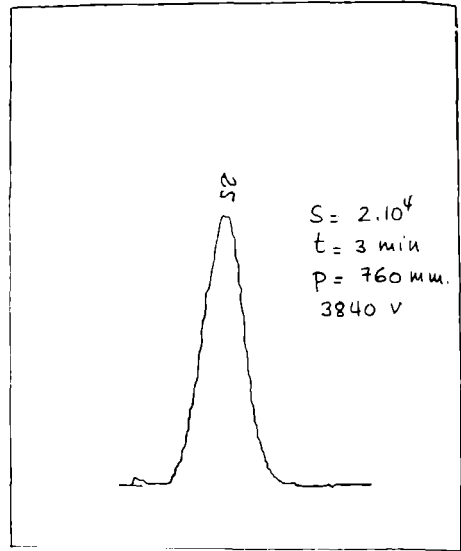
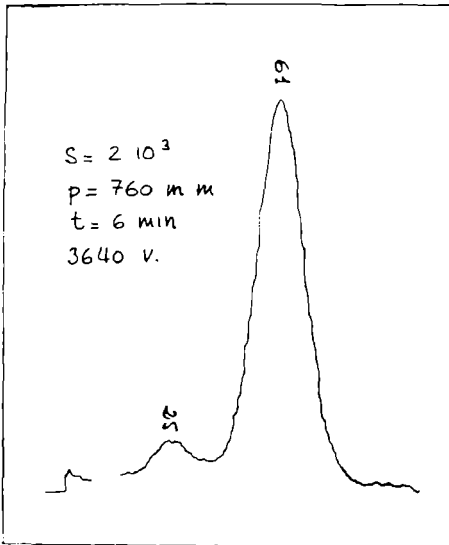


FIGURA 12 - espectro de un cemento FIGURA 13.- espectro del SiO_2 más almidón

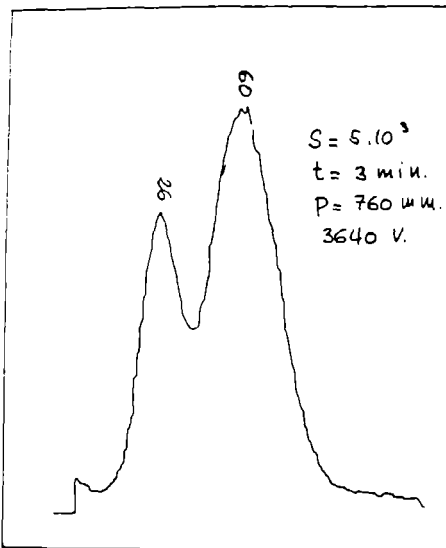


FIGURA 14.- espectro de un vidrio.

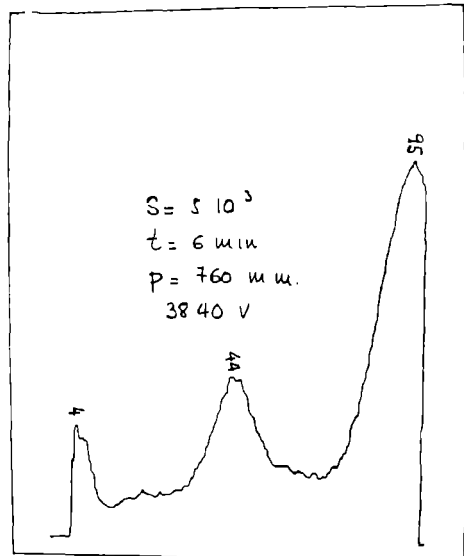


FIGURA 15.- espectro de un grafito nuclear

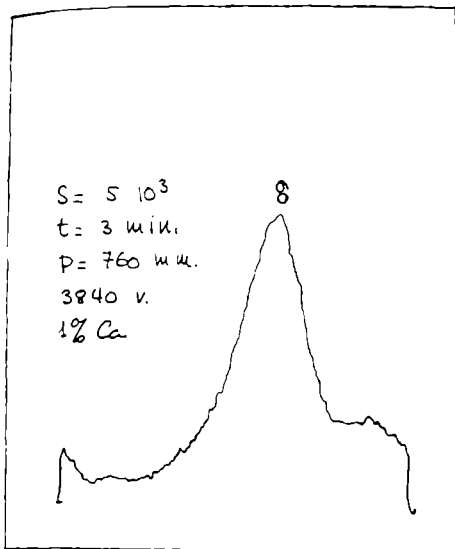


FIGURA 16.- espectro del CO_3Ca

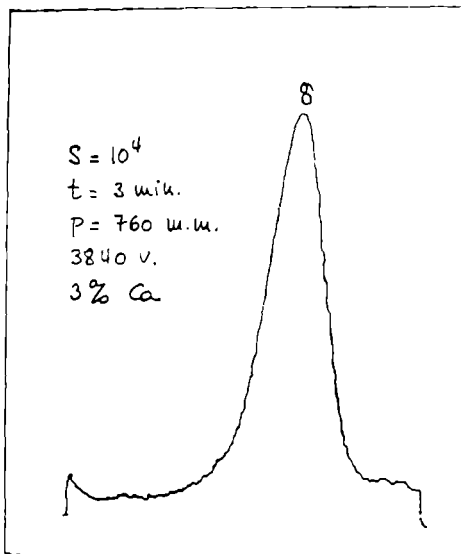


FIGURA 17.- espectro del CO_3Ca

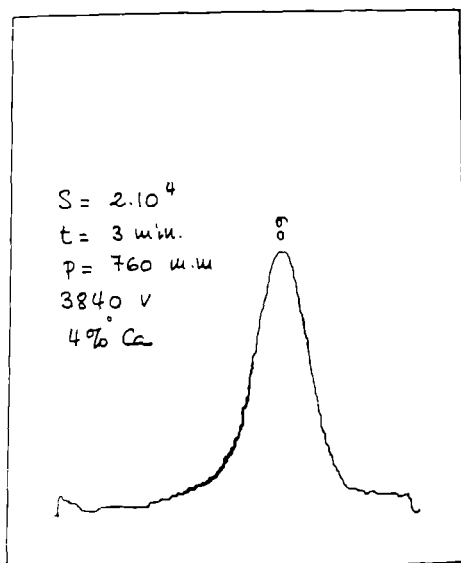


FIGURA 18 espectro del CO_3Ca

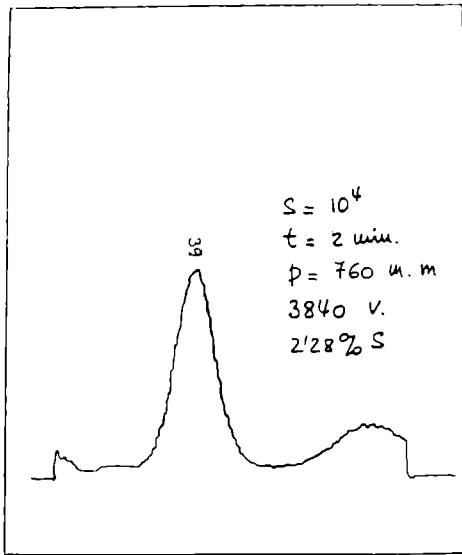
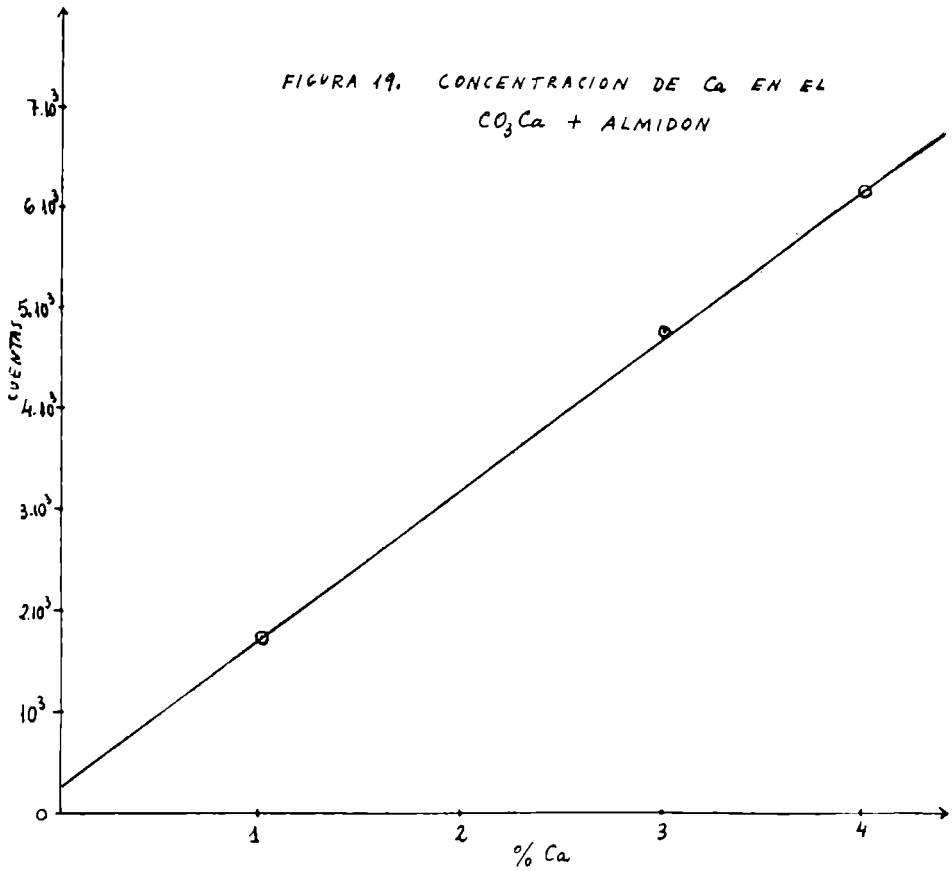


FIGURA 20.- espectro de un aceite

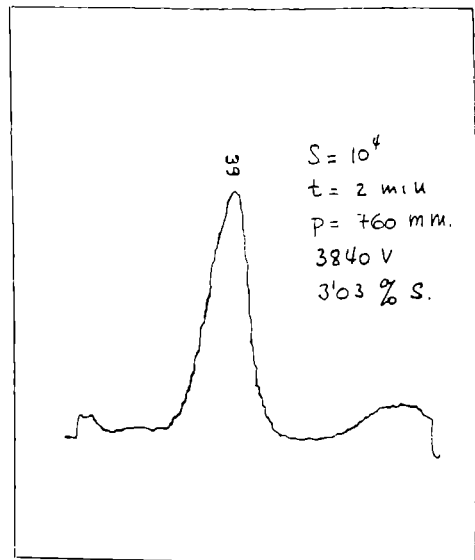


FIGURA 21 = espectro de un aceite

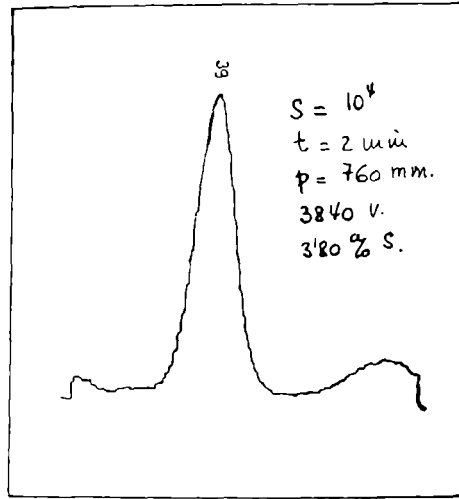
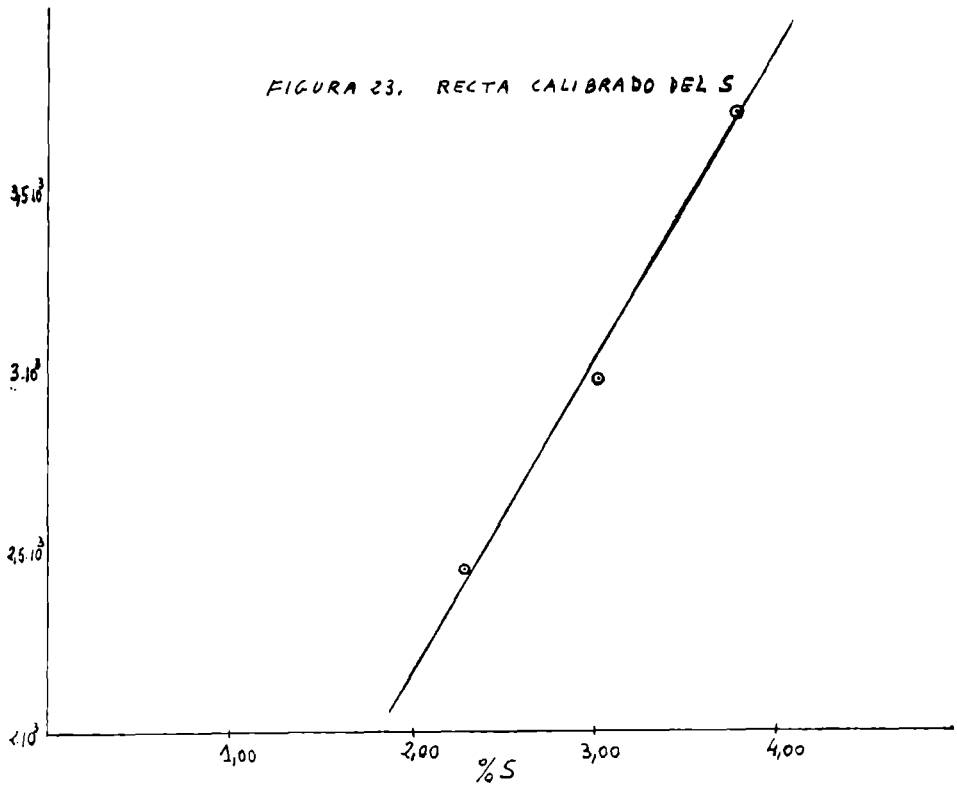
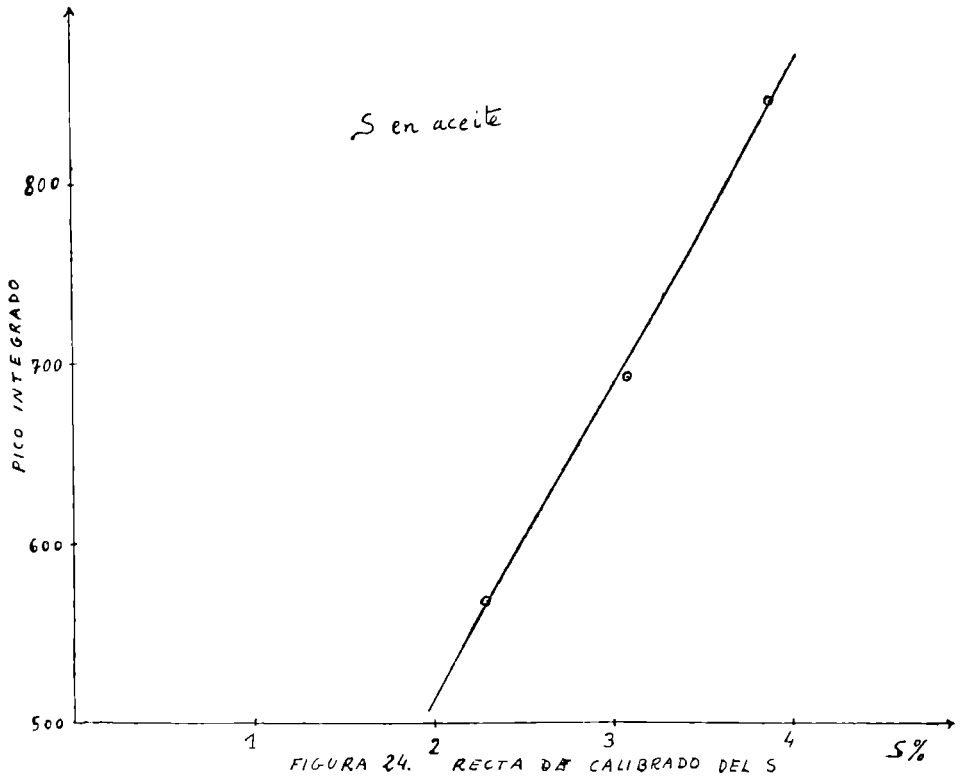


FIGURA 22.- espectro de un aceite





EFECTOS SALINOS NO ELECTROSTATICOS EN LA REACCION PERSULFATO-IODURO

POR

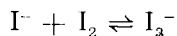
MARIA LUISA FERNANDEZ CASTAÑON

INTRODUCCION

La reacción persulfato-ioduro empleada en el presente trabajo con objeto de estudiar los efectos de la adición de sales de catión complejo tiene abundantes antecedentes bibliográficos, tanto desde el punto de vista de su cinética como en el más concreto de su utilización para el estudio de efectos salinos.

Estudio cinético de la reacción.

La oxidación lenta del ión ioduro observada inicialmente por MARSHALL (1) fue estudiada por primera vez desde el punto de vista cinético por PRICE (2), el cual siguió la reacción determinando la cantidad de I_2 producido mediante su valoración con tiosulfato. Los valores de la constante de velocidad así obtenidos disminuyen conforme progresa la reacción y esta disminución se atribuye a la formación del ión I_3^- , de acuerdo con el equilibrio



El efecto de este equilibrio en la reacción ha sido también estudiado en otros trabajos (3, 4, 5, 6), llegándose a la conclusión de que el ión I_3^- reacciona también con el persulfato pero a una velocidad mitad de la del ión I^- .

KING y JETTE (3), utilizaron reactivos en disoluciones saturadas de I_2 , con objeto de que la relación entre las concentraciones de los iones I y I_3 permaneciese constante.

En otros estudios cinéticos (7, 3, 8, 9) se ignora el efecto del ión I_3 obteniéndose gráficamente la constante de velocidad extrapolando los valores experimentales a tiempo cero.

Se han empleado otros métodos para valorar el I_2 producido, evitando a la vez la formación del ión I_3^- . Así KING y JETTE (4) utilizaban un disolvente orgánico inmiscible que eliminaba el I_2 de la capa acuosa. Estos mismos autores realizan también la reacción en presencia de iones OH^- (4) que eliminan el I_2 . En ambos casos se observaron valores constantes para la constante de velocidad, aunque en el primer caso la constante variaba según el disolvente añadido.

Posteriormente ha sido utilizado otro método que consiste en adiciones sucesivas de pequeñas cantidades de tiosulfato que reaccionan con el I_2 formado en la reacción (10, 11, 12, 13). La determinación de los intervalos de aparición del I_2 se lleva a cabo en algunos trabajos mediante un fotocolorímetro (13), y en otros con un electrodo polarizado (11, 12). Operando así, la concentración de I^- permanece constante y la cinética de la reacción resulta de pseudo primer orden.

Este método ha sido utilizado para disoluciones muy diluidas dando resultados reproducibles y muy exactos (14). El método seguido para disoluciones más concentradas consiste en añadir un exceso de tiosulfato al sistema reaccionante, determinando el que no ha reaccionado mediante disolución valorada de iodo (10, 15).

Los trabajos más recientes sobre la reacción son los de PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN (16), que determinan la concentración de I_2 , por medida de la absorción del ión I_3^- para la longitud de onda de $\lambda = 352 \text{ m } \mu$.

Los trabajos aparecidos sobre esta reacción hasta 1953, han sido resumidos por MORGAN (17). También MERETOJA (9) ha publicado un resumen comprensivo de los aparecidos hasta 1954.

Efectos salinos en la reacción persulfato-ioduro.

En la reacción persulfato-ioduro tiene interés el estudio de los efectos salinos por tratarse de una reacción entre iones del mismo signo para las cuales OLSON y SIMONSON (20), postulan que en disoluciones diluidas la velocidad de reacción depende de la naturaleza y concentración de los iones de signo opuesto a los reaccionantes y no de la fuerza iónica como apuntaban BRONSTED y DEBYE (19).

En este sentido los efectos salinos en la reacción persulfato-ioduro han sido estudiados por diversos autores.

Los primeros trabajos parecieron confirmar la teoría BRONSTED y DEBYE (13, 24, 25, 26, 27, 28, 29), si bien SOPER y WILLIAMS (29) pusieron en evidencia alguna anomalía. Los resultados de estos experimentos han sido resumidos y ampliados por MERETOJA (9).

Trabajos posteriores pusieron en evidencia, en soluciones concentradas, efectos salinos específicos (30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37). INDELLI y PRUE (12) hallaron que estos efectos permanecen aún a altas diluciones e INDELLI y AMIS (11), encontraron una relación entre los efectos salinos específicos y la energía de activación.

Los más recientes trabajos sobre efectos salinos en la reacción persulfato-ioduro son los de PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN (16) que trabajan con disoluciones diluidas y confirman los resultados obtenidos a estas diluciones. Otros trabajos también recientes son los de HOWELLS (38), que estudia la influencia del disolvente y 1966 INDELLI, SECCO y FERNÁNDEZ CASTAÑÓN (39) que estudian el efecto de cationes orgánicos sobre la reacción.

Objeto de la tesis.

De los trabajos anteriores y de otros trabajos sobre efectos salinos en las reacciones entre iones del mismo signo, que más adelante se discutirán, se deduce el interés de su estudio, ya que los resultados experimentales muestran un comportamiento complejo y en el estudio de los efectos salinos no electrostáticos aparecen aún muchos puntos sin aclarar.

De estos trabajos se deduce también el interés de ver si los efectos no electrostáticos permanecen a altas diluciones.

Queda así justificada la elección de la reacción persulfato-ioduro, tanto por tratarse de una que tiene lugar entre iones del mismo signo como por tener una cinética perfectamente establecida que permite, además, ser seguida en disoluciones muy diluidas mediante el método utilizado por INDELLI y PRUE (12) e INDELLI y AMIS (11).

Como iones de signo contrario a los reaccionantes se han elegido cationes complejos por ser de gran radio y de elevada carga, aunque se han utilizado también otros de carga menor al objeto de comparar los resultados obtenidos.

Los complejos que empleamos en el presente trabajo son: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, con objeto de estudiar en primer lugar (complejos de cobalto) el efecto de la variación de la carga del catión y, para la misma carga, con el campo ligando. Por otro lado, se utilizan los complejos de Co, Cr y Ni para comprobar los efectos del cambio del átomo central manteniendo el mismo campo ligando.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.

Se ha utilizado un termostato de 100 litros, montado en el mismo laboratorio, regulado mediante un relé electrónico y que permite mantener la temperatura dentro de una variación $\pm 0,02^\circ \text{C}$. Se utilizó un termómetro dividido en medias décimas pero la constancia de temperatura se determina mediante otro termómetro Beckmann sumergido igualmente en el termostato.

Para seguir la reacción se utilizó el circuito cuyos detalles están representados en la figura 1. Consta de dos electrodos de hilo de Pt de un centímetro aproximadamente, introducidos en la vasija de reacción. Un galvanómetro de espejo, permite medir por desplazamientos de su señal luminosa la aparición de I_2 .

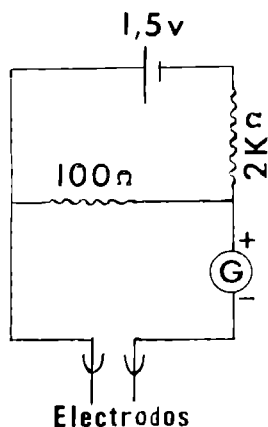


Fig. 1

La disolución de tiosulfato se va adicionando mediante una jeringa micrométrica "Aglá", cuyo volumen total es de 0,5 ml. Este volumen está dividido en 50 partes y lleva un nonius dividido a su vez en otras 50 partes. Cada vuelta completa de la cabeza desplaza una división, es decir, 0,01 ml.

Para medir los tiempos se utilizó un cronómetro OMEGA, que lleva dos agujas, una de las cuales se para a voluntad con objeto de medir los intervalos de tiempo mientras la otra continúa moviéndose, permitiendo así la medida continua de tiempos. El cronómetro aprecia décimas de segundo.

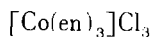
Productos.

El persulfato, el ioduro, HCl y tiosulfato utilizados son productos MERCK, reactivos para análisis.

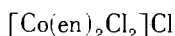
Los complejos se obtuvieron a partir de sales de sus metales, de acuerdo con las siguientes indicaciones:



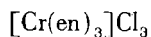
Se utiliza el método de BJERRUM (40), por oxidación mediante una corriente de aire en presencia de carbón activo, de una disolución amoniacal de cloruro de Co (II).



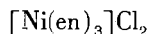
Se obtiene según el método de GROSSMAN SCHUCK por oxidación de una mezcla de cloruro de Co (II) y etilendiamina (41).



Se prepara por el método de TUPIZINA tratando por HCl concentrado una disolución acuosa de cloruro de Co (II) y oxidando esta disolución por una corriente de aire (41).



Se obtiene según el método de ROLLINSON y BAILAR, primero se obtiene el sulfato a partir de sulfato de Cr (III) y etilendiamina anhidra. A partir del mismo, tratando con ácido HCl se obtiene el cloruro (43).



Se obtiene a partir del cloruro de Ni (II) con etilendiamina (44).

Para la preparación de las disoluciones se utilizó agua tridestilada, que también se usa para la limpieza de material dada la gran dilución en que se trabaja.

Las disoluciones de persulfato se prepararon frecuentemente y se conservaron a baja temperatura. Aunque en estas condiciones la concentración prácticamente no varía, se comprobó frecuentemente valorando el persulfato por adición de un exceso de KI y valorando el I_2 formado con una disolución de tiosulfato, que a su vez se contrasta contra IO_3K . de factor conocido.

Procedimiento.

Se ha utilizado el método experimental descrito en los trabajos de INDELLI y PRUE (12), y de INDELLI y AMIS (11).

Para todos los experimentos se usa un volumen total de disolución de 200 cc. Las concentraciones constantes, expresadas en moles por litro fueron:

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4} \quad [\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}.$$

Las concentraciones de los complejos variaban de $0,2 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-3}$. En el caso del complejo de Ni sólo pudieron ser seguidas hasta una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$, para lo cual fue necesario el uso de una disolución 0,5M, de tiosulfato, así como modificar la cantidad añadida en cada intervalo.

Para las concentraciones $5 \cdot 10^{-3}$ de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ y $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, la microjeringa se llena con tiosulfato 0,1 M y para determinar cada punto se añadieron dos divisiones de microjeringa, es decir, 0,02 cc.

En el resto de las cinéticas usando asimismo tiosulfato 0,1 M, cada punto se determinó adicionando un volumen de 0,01 cc., es decir, una división de la microjeringa.

En el caso del complejo $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, y como consecuencia del más pequeño efecto acelerante sobre la reacción comparado con los otros complejos, la constante de velocidad aumenta en menor proporción al aumentar la concentración de complejo, por lo que se utilizaron intervalos mayores de concentración.

La vasija de reacción es un frasco topacio con objeto de evitar el efecto de la luz comprobado en otros trabajos (45).

El método experimental, seguido en todos los casos, consiste en introducir en la vasija de reacción, hasta un total de 175 cc., los volúmenes adecuados de disoluciones de EDTA, HCl, KI y la sal compleja. El ácido etilendiaminotetraacético se introduce para eliminar cualquier traza de metales pesados, que pueda ejercer un efecto catalítico (46). La concentración de EDTA fue $5 \cdot 10^{-6}$ M, porque a concentraciones más altas las velocidades de reacción eran mayores y menos reproducibles (12). La pequeña cantidad de HCl fue utilizada para evitar un período de inducción (12).

Una vez obtenida la disolución de partida, se agita por lo menos durante 20 minutos con un agitador movido por un motor sincrónico que mantiene una velocidad de agitación constante. Es interesante esta constancia de velocidad con objeto de ver con claridad el desplazamiento de la señal luminosa en el galvanómetro.

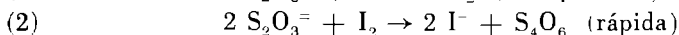
Se introducen en la disolución los dos electrodos unidos al circuito indicado en la figura 1. Asimismo un pequeño capilar unido a la microjeringa, que permite las adiciones de tiosulfato a intervalos adecuados.

Una vez transcurridos de 20 minutos a media hora, a la disolución homogeneizada y termostatizada, se añaden 25 cc. de persulfato 0.01 M procedentes de un matraz previamente termostatizado. Aparece seguidamente una desviación de la señal luminosa en el galvanómetro y comienza a contarse el tiempo. Se van añadiendo, cantidades adecuadas de tiosulfato 0,1 M mediante la microjeringa, calculándose el tiempo necesario para consumirse por el efecto producido en los electrodos, cuya diferencia de potencial se eleva al desaparecer el tiosulfato presente (11, 12). Para obtener los tiempos parciales de la misma forma se sigue la siguiente norma: la señal luminosa lleva paulatinamente a un máximo y cuando lo ha alcanzado se produce un desplazamiento bastante rápido, en algunos casos rapidísimo, en sentido contrario. Es en este preciso instante cuando se para la aguja móvil del cronómetro y se anota el tiempo.

Anotemos finalmente que en las condiciones en que trabajamos no hay reacción apreciable entre el persulfato y el tiosulfato (11).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para cada cinética se tabulan las concentraciones empleadas, los puntos experimentales, es decir, aquellos en que se mide el tiempo y la constante de velocidad obtenida. Para el cálculo de esta última debe tenerse en cuenta que las reacciones que tienen lugar son:



Como ambas verifican en tanto haya tiosulfato presente, y se regenera el ión I^- , su concentración permanece constante y la reacción es de un falso primer orden. Gráficamente se calcula la pseudo constante k' y de ésta la verdadera constante k . Para ello se representa en ordenadas $\log \frac{a}{a-x}$, en que a es la concentración inicial de S_2O_8 y x , la cantidad de S_2O_8 consumido en cada intervalo de tiempo, que siempre es la mitad del $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ añadido. Para las cinéticas donde se añade una división de microjeringa $x = 0,5 \cdot 10^{-6}$.

La fórmula general de la constante para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot t \text{ o bien } \log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2,303} t, \text{ que aplicada a nuestro caso}$$

$$\text{será } \log \frac{a}{a-x} = \frac{k'}{2,303} t, \text{ siendo } \log \frac{a}{a-x} = m$$

m es la pendiente de la recta obtenida experimentalmente, o sea

$$m = \frac{k'}{2,303} \text{ pero como } k' = k [\text{KI}], \text{ la verdadera constante } k \text{ será } k = \frac{2,303 \cdot m}{[\text{KI}]}$$

que es la que se indica en cada experimento.

En la tabla I se resumen los valores de todas las constantes halladas en cada caso.

Todas las cinéticas se repitieron dos veces obteniendo una aceptable concordancia entre ambas series. Estos segundos resultados se encuentran en la tabla II.

En las gráficas obtenidas para el cálculo de la constante k' y que se reproducen a continuación de las cinéticas, puede observarse que apenas hay desviaciones de la recta de los puntos experimentales. Solamente en el caso del Ni y para concentraciones superiores a $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, en que la constante k tiene un valor mínimo aparece una curvatura, en estos casos se ha determinado la recta por el método de mínimos cuadrados.

En los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ y $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ y para las rectas que representan la concentración 5.10^{-3}M aparecen representados sólo 5 puntos, ya que como se tomó para cada intervalo de tiempo dos vueltas de microjeringa, los otros 5 caen fuera de la escala utilizada en la representación. Lo mismo ocurre en el caso del complejo de Ni para la concentración 2.10^{-4}M .

La recta que representa la cinética del complejo de Ni a concentración 5.10^{-4}M , aparece en la representación general con una línea de trazos, con ello se quiere indicar que el primer punto de la cinética cae fuera de la escala, ya que se utilizaron 3 vueltas de microjeringa, usando tiosulfato $0,5\text{M}$, lo que equivale a 15 divisiones. Utilizando la escala adecuada se ha representado ella sola.

Para la cinética de Ni 5.10^{-4}M , al llegar al 7.º punto no se observa desviación en el galvanómetro, la cinética prácticamente ha terminado, por lo que se tomaron solamente 3 puntos para la representación gráfica.

La reacción fue seguida hasta un 0,4 % excepto para las concentraciones 5.10^{-3} de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ y $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ y la 2.10^{-4} del complejo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ que fueron seguidas hasta un 0,8 % y en el caso de la concentración 5.10^{-4}M del complejo de Ni hasta un 1,8 %.

Finalmente y por motivos que se aclararán en la discusión de resultados se han representado (fig. 9) dos cinéticas para el complejo de Ni cuyos resultados aparecen después de la tabla II, utilizando las concentraciones $1,5.10^{-4}\text{M}$ y 2.10^{-4}M e introduciendo en la vasija de reacción 0,5 gramos de lana de vidrio.

A continuación aparecen los resultados cinéticos y las gráficas correspondientes.

CINETICA SIN ADICION DE COMPLEJOS

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25.10^{-3} \quad [\text{KI}] = 2,25.10^{-3} \quad [\text{HCl}] = 5.10^{-4}, \quad [\text{EDTA}] = 5.10^{-6}$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	652,0
2	1.284,4
3	1.881,6
4	2.550,6
5	3.160,5
6	3.812,7
7	4.461,9
8	5.107,1
9	5.722,5
10	6.391,6

$$k = 1,267.10^{-3} \text{l.mol.}^{-1}\text{seg.}^{-1}$$

CINETICAS CON EL COMPLEJO $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

CINETICA N.º 1

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3} \quad [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, \quad [(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3] = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	473,1
2	931,0
3	1.400,4
4	1.871,8
5	2.345,2
6	2.819,3
	3.296,5
8	3.779,9
9	4.258,4
10	4.741,4

$$k = 1,711 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 2

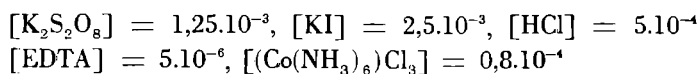
$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6} \quad [(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3] = 0,4 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	420,0
2	813,6
3	1.196,6
4	1.627,1
5	2.039,6
6	2.452,2
7	2.861,5
8	3.276,9
9	3.694,8
10	4.113,9

$$k = 1,974 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

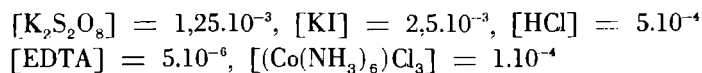
CINETICA N.º 3



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	333,0
2	657,9
3	988,5
4	1.319,9
5	1.653,2
6	1.988,7
7	2.321,8
8	2.659,1
9	2.994,8
10	3.332,1

$$k = 2,424 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1}\text{seg.}^{-1}$$

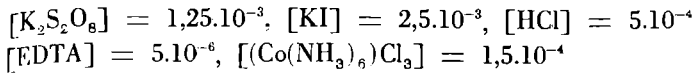
CINETICA N.º 4



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	306,0
2	606,0
3	912,0
4	1.222,5
5	1.532,2
6	1.842,8
7	2.154,2
8	2.464,1
9	2.771,5
10	3.065,3

$$k = 2,617 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1}\text{seg.}^{-1}$$

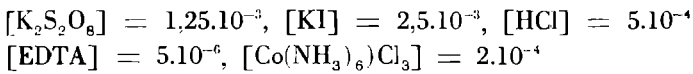
CINETICA N.º 5



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	241,8
2	482,8
3	723,0
4	962,3
5	1.203,9
6	1.444,8
	1.690,2
8	1.933,4
9	2.179,2
10	2.423,0

$$k = 3,326 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

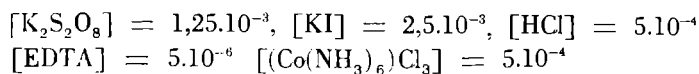
CINETICA N.º 6



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	200,3
2	403,1
3	606,4
4	810,0
5	1.014,1
6	1.219,8
7	1.428,4
8	1.635,4
9	1.843,3
10	2.052,6

$$k = 3,948 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

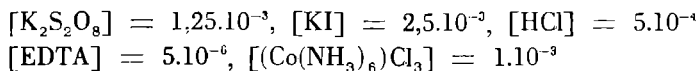
CINETICA N.º 7



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	110,1
2	219,1
3	333,6
4	440,9
5	553,9
6	666,6
7	778,0
8	893,8
9	1.007,2
10	1.105,0

$k = 7,238 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$

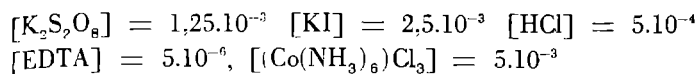
CINETICA N.º 8



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	133,5
2	197,6
3	264,2
4	332,1
5	401,1
6	468,7
7	538,6
8	607,3
9	676,7
10	765,2

$k = 11,997 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$

CINETICA N.º 9

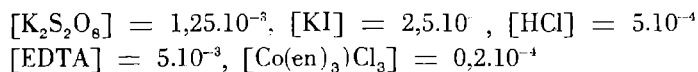


<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	57,2
2	115,4
3	172,6
4	227,0
5	283,3
6	344,4
7	400,0
8	460,1
9	515,0
10	574,1

$$k = 28,345 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICAS CON EL COMPLEJO $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

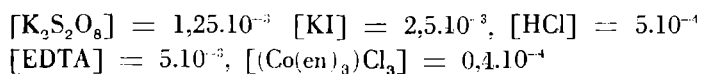
CINETICA N.º 1



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	519,5
2	960,4
3	1.457,5
4	1.950,3
5	2.445,1
6	2.941,0
7	3.444,0
8	3.949,6
9	4.420,4
10	4.900,6

$$k = 1,639 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

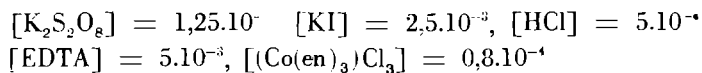
CINETICA N.º 2



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	418,6
2	820,6
3	1.233,0
4	1.647,0
5	2.065,4
6	2.490,6
7	2.914,9
8	3.335,0
9	3.769,9
10	4.200,5

$$k = 1,932 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 3



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	343,8
2	683,1
3	1.019,3
4	1.366,5
5	1.705,1
6	2.056,5
7	2.401,6
8	2.748,7
9	3.108,5
10	3.451,8

$$k = 2,349 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 4

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-3}, [(\text{Co}(\text{en})_3)\text{Cl}_3] = 1 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	310,2
2	586,5
3	881,0
4	1.175,4
5	1.477,0
6	1.777,6
7	2.080,9
8	2.384,4
9	2.692,0
10	2.980,8

$$k = 2,478 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 5

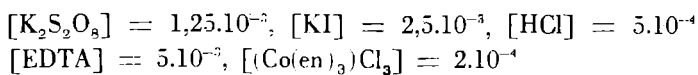
$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-3}, [(\text{Co}(\text{en})_3)\text{Cl}_3] = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	252,1
2	500,0
3	746,9
4	999,6
5	1.254,2
6	1.506,3
7	1.760,9
8	2.018,1
9	2.271,6
10	2.531,0

$$k = 3,199 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

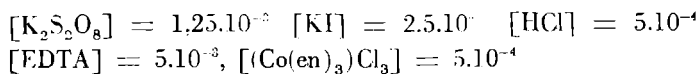
CINÉTICA N.º 6



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	210,0
2	409,8
	613,8
4	820,2
5	1.029,5
6	1.240,9
7	1.451,4
8	1.662,3
9	1.876,4
10	2.089,5

$$k = 3,874 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

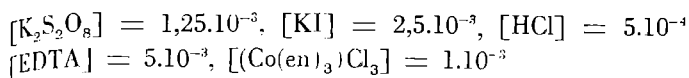
CINETICA N.º 7



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	117,2
2	233,0
3	347,5
4	464,9
5	581,0
6	696,8
	816,3
8	932,1
9	1.050,8
10	1.169,9

$$k = 6,909 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

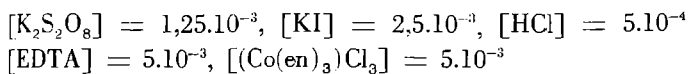
CINETICA N.º 8



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	71,5
2	141,5
3	212,7
4	284,7
5	355,2
6	428,2
7	501,1
8	573,5
9	645,7
10	719,6

$$k = 11,239 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1} \text{seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 9



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	57,4
2	113,5
3	170,7
4	230,0
5	288,7
6	347,5
7	406,8
8	466,7
9	526,9
10	587,1

$$k = 27,899 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1} \text{seg.}^{-1}$$

CINETICAS CON EL COMPLEJO $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

CINETICA N.º 1

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \quad [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [(\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}] = 0,4 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	521,6
2	1.078,1
3	1.623,2
4	2.140,1
5	2.691,8
6	3.228,6
7	3.775,7
8	4.312,8
9	4.840,3
10	5.360,9

$$k = 1,493 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1} \text{seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 2

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [(\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}] = 1 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	521,4
2	1.059,6
3	1.588,5
4	2.116,0
5	2.636,7
6	3.176,1
7	3.708,0
8	4.237,8
9	4.762,9
10	5.280,1

$$k = 1,526 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1} \text{seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 3

$$[K_2S_2O_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [KI] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[EDTA] = 5 \cdot 10^{-6}, [(Co(en)_2)Cl_2]Cl = 2 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	506,1
2	1.018,2
3	1.531,8
4	2.050,0
5	2.565,1
6	3.085,2
7	3.610,3
8	4.110,3
9	4.634,0
10	5.140,5

$$k = 1,568 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 4

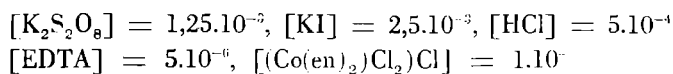
$$[K_2S_2O_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [KI] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[EDTA] = 5 \cdot 10^{-6}, [(Co(en)_2)Cl_2]Cl = 5 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	504,0
2	991,2
3	1.470,2
4	1.961,5
5	2.466,2
6	2.970,1
7	3.472,6
8	3.974,0
9	4.420,1
10	4.960,0

$$k = 1,622 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

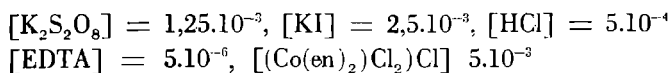
CINETICA N.º 5



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	422,4
2	871,8
3	1.341,2
4	1.797,0
5	2.252,4
6	2.689,3
7	3.148,5
8	3.588,5
9	4.045,8
10	4.488,6

$$k = 1,787 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 6



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	286,7
2	566,8
3	854,4
4	1.136,7
5	1.438,2
6	1.729,2
7	2.009,1
8	2.303,9
9	2.585,2
10	2.860,1

$$k = 2,804 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICAS CON EL COMPLEJO $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

CINETICA N.º 1

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3] = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	457,7
2	922,8
3	1.378,7
4	1.842,6
5	2.307,8
6	2.780,6
7	3.210,1
8	3.744,7
9	4.176,0
10	4.647,4

$$k = 1,748 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1} \text{seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 2

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3] = 0,4 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	408,4
2	801,0
3	1.203,2
4	1.606,9
5	2.014,0
6	2.424,9
7	2.835,6
8	3.284,8
9	3.671,2
10	4.092,0

$$k = 1,983 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1} \text{seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 3

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [(\text{Cr}(\text{en})_3)\text{Cl}_3] = 0,8 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	318,5
2	636,4
3	961,9
4	1.282,3
5	1.608,2
6	1.940,4
7	2.267,1
8	2.601,5
9	2.931,0
10	3.255,2

$$k = 2,480 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 4

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [(\text{Cr}(\text{en})_3)\text{Cl}_3] = 1 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	284,1
2	563,0
3	848,1
4	1.131,0
5	1.148,9
6	1.717,0
7	1.995,1
8	2.285,0
9	2.577,9
10	2.869,7

$$k = 2,820 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 5

$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [(\text{Cr}(\text{en})_3)\text{Cl}_3] = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	240,1
2	442,3
3	720,8
4	953,9
5	1.187,1
6	1.420,7
7	1.657,1
8	1.895,0
9	2.134,0
10	2.372,9

$$k = 3,397 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1}\text{seg.}$$

CINETICA N.º 6

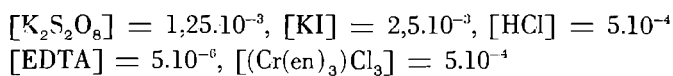
$$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [\text{KI}] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-6}, [(\text{Cr}(\text{en})_3)\text{Cl}_3] = 2 \cdot 10^{-4}$$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	206,4
2	395,4
3	590,0
4	785,5
5	984,6
6	1.183,4
7	1.380,9
8	1.582,6
9	1.785,0
10	1.980,2

$$k = 4,074 \cdot 10^{-3} \text{l.mol.}^{-1}\text{seg.}^{-1}$$

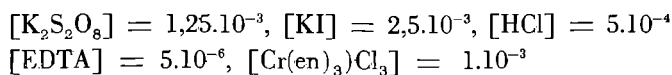
CINETICA N.º 7



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	110,5
2	222,0
3	328,0
4	436,3
5	547,4
6	656,3
7	768,7
8	879,1
9	990,8
10	1.100,2

$$k = 7,315 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

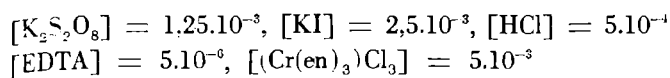
CINETICA N.º 8



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	59,1
2	120,0
3	187,2
4	250,8
5	308,2
6	380,0
7	439,1
8	502,4
9	563,0
10	628,5

$$k = 12,718 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 9

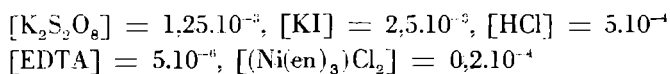


Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	57,2
2	110,0
3	163,5
4	209,1
5	283,1
6	333,4
	385,9
8	442,0
9	500,0
10	558,2

$$k = 28,792 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICAS DEL COMPLEJO $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$

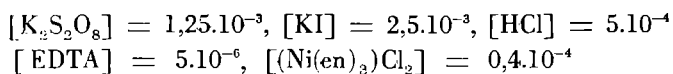
CINETICA N.º 1



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	359,1
2	724,2
3	1.085,4
4	1.445,1
5	1.807,0
6	2.173,4
7	2.533,3
8	2.895,9
9	3.261,3
10	3.622,9

$$k = 2,232 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

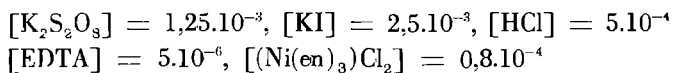
CINETICA N.º 2



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	330,2
2	663,7
3	1.003,8
4	1.341,3
5	1.680,0
6	2.017,0
7	2.353,1
8	2.685,2
9	3.013,7
10	3.340,8

$$k = 2,408 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

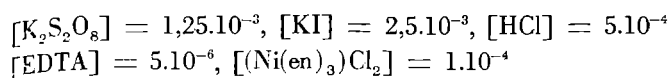
CINETICA N.º 3



Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	265,0
2	541,1
3	815,1
4	1.090,5
5	1.365,6
6	1.642,2
7	1.916,6
8	2.189,4
9	2.461,8
10	2.735,6

$$k = 2,943 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

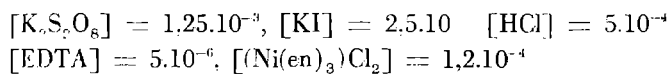
CINETICA N.º 4



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	600,1
2	1.196,1
3	1.718,1
4	2.274,6
5	2.834,2
6	3.402,6
	3.983,4
8	4.578,5
9	5.170,6
10	5.773,1

$k = 1,400 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

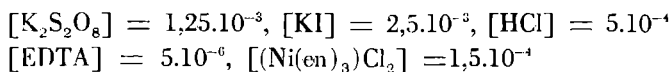
CINETICA N.º 5



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	490,8
2	855,3
3	1.244,3
4	1.646,0
5	2.069,9
6	2.540,8
7	2.973,5
8	3.446,6
9	3.890,0
10	4.365,2

$k = 1,879 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$

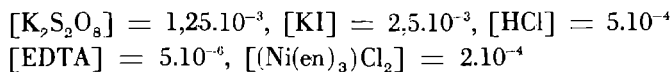
CINETICA N.º 6



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	157,0
2	249,1
3	348,8
4	451,7
5	559,5
6	674,5
7	801,0
8	932,2
9	1.071,4
10	1.222,5

$$k = 6,844 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 7



<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	75,8
2	132,8
3	225,5
4	291,3
5	333,8
6	378,1
7	458,1
8	543,2
9	637,6
10	736,8

$$k = 23,067 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 8

$$[K_2S_2O_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [KI] = 2,5 \cdot 10^{-3}, [HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[EDTA] = 5 \cdot 10^{-6}, [Ni(en)_3]Cl_2 = 5 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	55,8
2	113,0
3	181,7

$$k = 220,28 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}$$

TABLA I

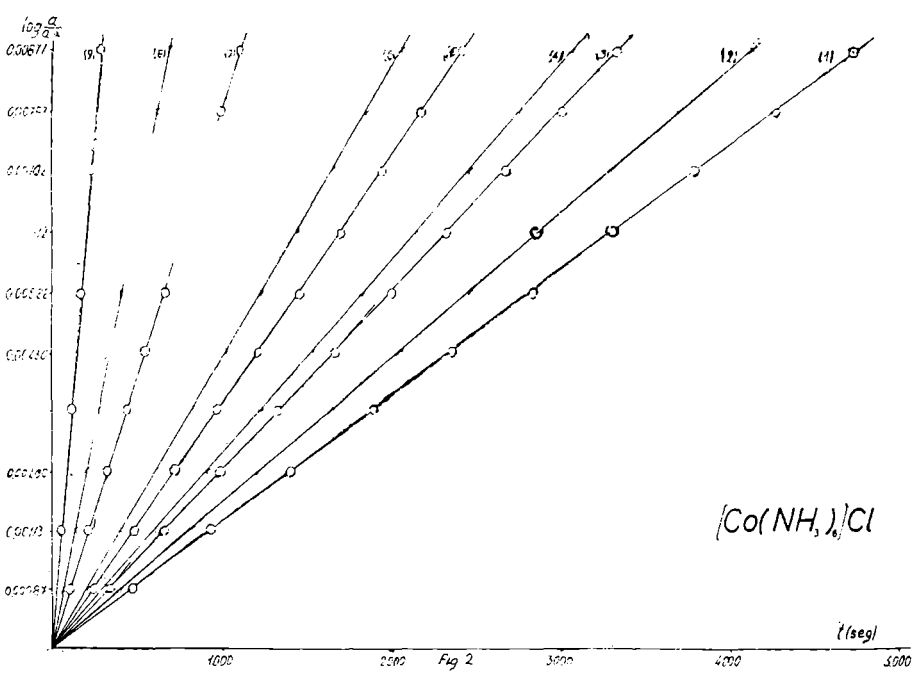
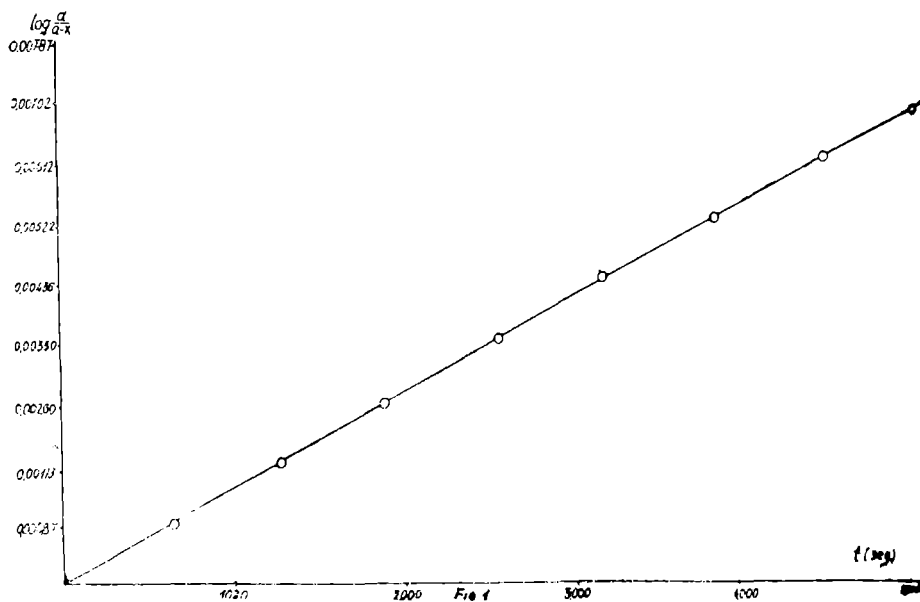
Constante de velocidad $10^3 k$ l.mol.⁻¹seg.⁻¹ en presencia de cationes complejos.

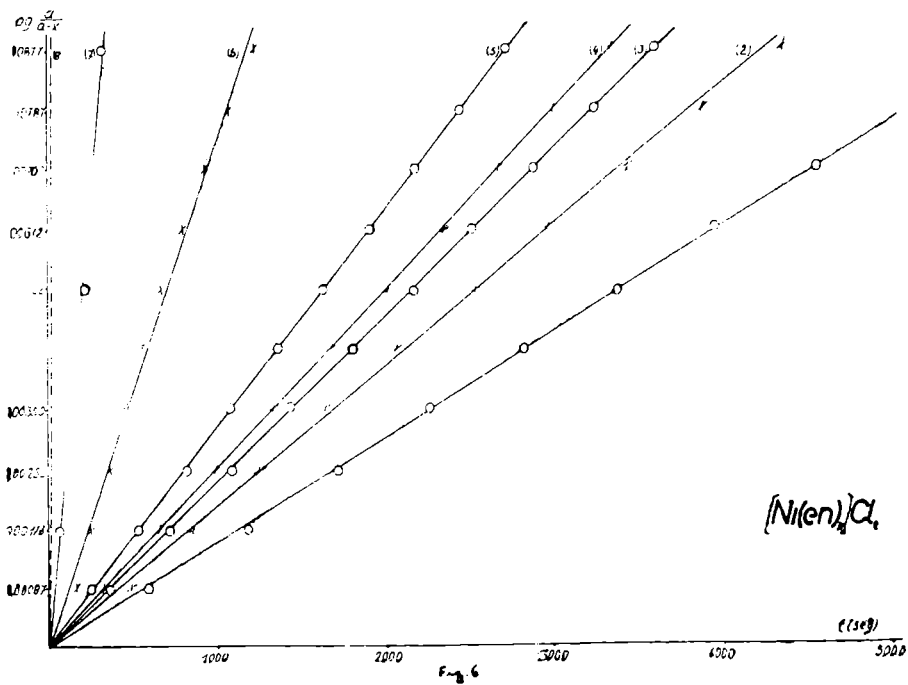
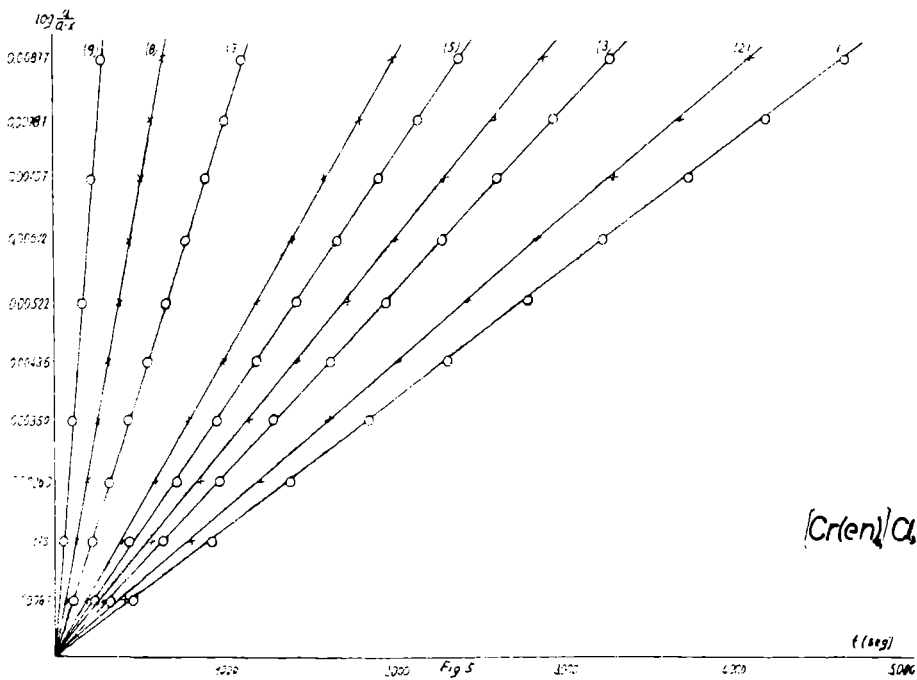
Concentración $\cdot 10^4$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Co(en)_3]Cl_3$	$[Co(en)_2Cl_2]Cl$	$[Cr(en)_3]Cl_3$	$[Ni(en)_3]Cl_2$
0,2	1,711	1,639	—	1,748	2,232
0,4	1,974	1,932	1,493	1,983	2,408
0,8	2,424	2,349	—	2,480	2,943
1	2,617	2,478	1,526	2,820	1,400
1,2	—	—	—	—	1,879
1,5	3,326	3,199	—	3,397	6,844
2	3,948	3,874	1,568	4,074	23,067
5	7,238	6,909	1,622	7,315	220,280
10	11,997	11,239	1,787	12,718	—
50	28,345	27,899	2,804	28,792	—

TABLA II

Constante de velocidad $10^3 k$ l.mol.⁻¹seg.⁻¹ en presencia de cationes complejos.

Concentración $\cdot 10^4$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Co(en)_3]Cl_3$	$[Co(en)_2Cl_2]Cl$	$[Cr(en)_3]Cl_3$	$[Ni(en)_3]Cl_2$
0,2	1,711	1,639	—	1,745	2,232
0,4	1,975	1,933	1,493	1,982	2,408
0,8	2,424	2,351	—	2,480	2,947
1	2,619	2,478	1,529	2,825	1,403
1,2	—	—	—	—	1,876
1,5	3,326	3,195	—	3,395	6,844
2	3,945	3,872	1,568	4,074	23,079
5	7,238	6,907	1,628	7,318	220,278
10	11,997	11,239	1,788	12,721	—
50	28,348	27,899	2,809	28,790	—





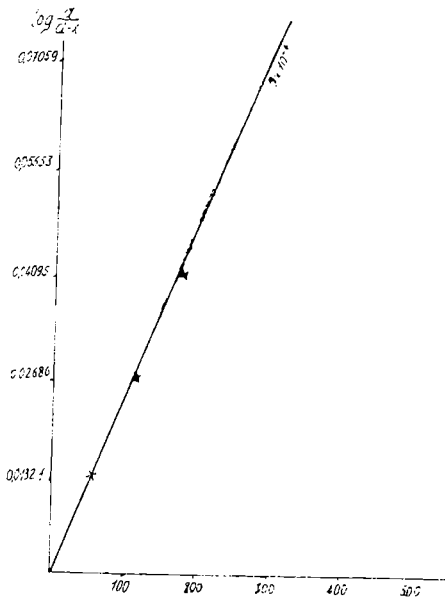


Fig 7

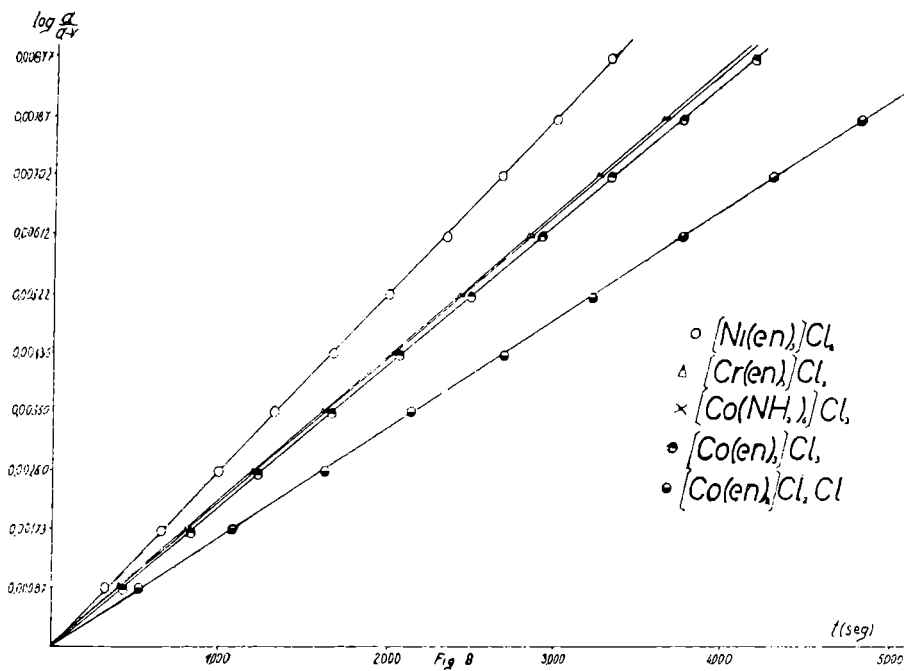
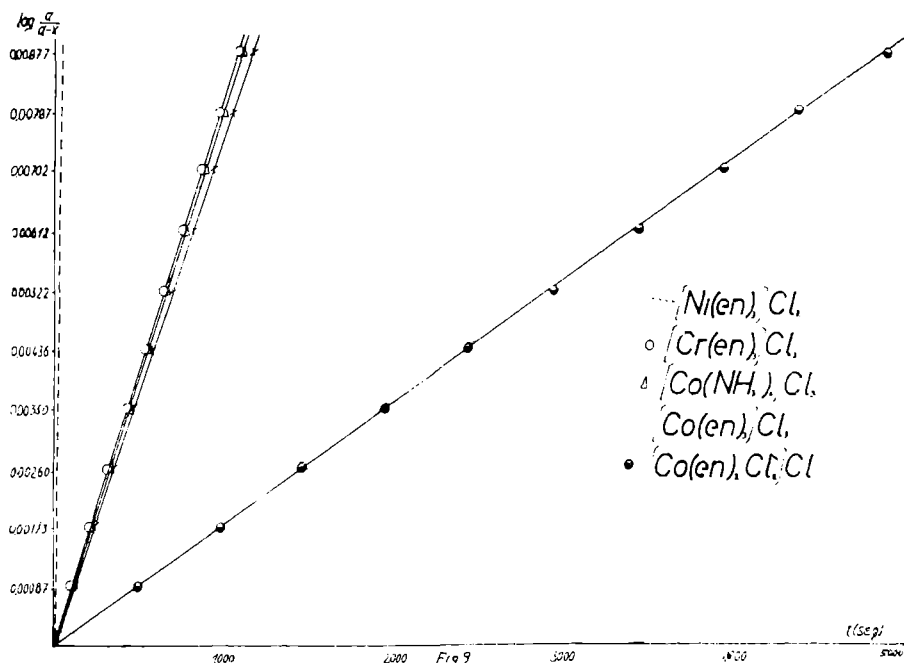


Fig 8



CINETICA N.º 1

$[K_2S_2O_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}$, $[KI] = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$
 $[EDTA] = 5 \cdot 10^{-6}$, $[(Ni(en)_3)Cl_2] = 5 \cdot 10^{-4}$

<u>Puntos experimentales</u>	<u>Tiempo en segundos</u>
1	240
2	490
3	728
4	997
5	1.238
6	1.475
7	1.730
8	1.990
9	2.225
10	2.510

$$k = 4,145 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

CINETICA N.º 2

$$[K_2S_2O_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}, [KI] = 2,5 \cdot 10^{-4}, [HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[EDTA] = 5 \cdot 10^{-6}, [Ni(en)_3Cl_2] = 5 \cdot 10^{-4}$$

Puntos experimentales	Tiempo en segundos
1	42
2	140
3	210
4	282
5	354
6	437
7	500
8	560
9	636
10	740

$$k = 11,331 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol.}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

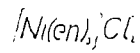
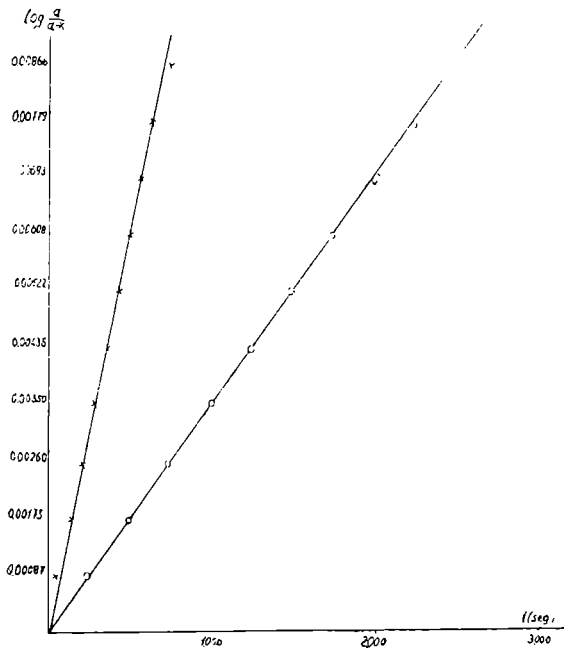


TABLA III

Constante de velocidad $10^{-3} k$ l.mol.⁻¹seg.⁻¹ en presencia de catión complejo

Concentración .10 ⁴	[Ni(en) ₃]Cl ₂
1,5	4,145
2	11,331

DISCUSION DE RESULTADOS

Antes de entrar en la interpretación y discusión de los resultados experimentales obtenidos, creemos de interés llevar a cabo una revisión de las teorías relativas a efectos salinos, con objeto de lograr un planteamiento más claro de dicha discusión.

a) TEORIA DE BRONSTED-DEBYE.—Para las reacciones entre iones en disolución BRONSTED y BJERRUM (1), propusieron para la velocidad específica la ecuación:

$$\log k = \log k_0 + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} \quad [1]$$

siendo k_0 la velocidad específica a dilución infinita y el término $\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}$, la relación del producto de los coeficientes de actividad de los iones reaccionantes y el correspondiente al complejo activado, relación que se denomina *factor de actividad cinética*.

Los coeficientes de actividad de los iones en disoluciones diluidas pueden calcularse según DEBYE y HUCKEL (2) suponiendo a cada ión rodeado de una atmósfera iónica de signo opuesto. La ecuación que resulta es:

$$-\log \gamma = \frac{A z^2 \sqrt{\mu}}{1 + a B \sqrt{\mu}} - C \mu \quad [2]$$

en la cual μ es la fuerza iónica, A y B factores que resultan de operar con otras constantes, entre las cuales están la constante dieléctrica y la temperatura, C es un coeficiente empírico y "a" es la distancia media de aproximación de dos iones de signo opuesto.

Considerando disoluciones muy diluidas el término $aB\sqrt{\mu}$, es despreciable frente a uno y el término $C\mu$ tiende a cero. En este caso, para un medio acuoso y temperatura de 25° C, llegamos a la expresión denominada ley límite de DEBYE-HUCKEL.

$$-\log \gamma = 0,5085 z_A z_B \sqrt{\mu} \quad [3]$$

Según esta ley, para disoluciones altamente diluidas, el coeficiente de actividad depende solamente de la fuerza iónica y de la valencia de los iones del electrolito. Si la concentración se incrementa, se observa la aparición de desviaciones que varían según la naturaleza de los iones.

Si los valores de los coeficientes de actividad para disoluciones muy diluidas, los llevamos a la ecuación de BRONSTED-BJERRUM, ésta toma la forma de:

$$\log k = \log k_0 + 1,02 z_A z_B \sqrt{\mu} \quad [4]$$

Esta ecuación ha sido confirmada para varias reacciones, las más representativas de las cuales han sido recogidas por LIVINGSTON (47) en un diagrama en el que se muestran los tres tipos de comportamiento de la constante de velocidad.

1.º—Si el producto $z_A z_B$ es positivo, k aumenta con la fuerza iónica.

2.º—Si es negativo, k disminuye con la fuerza iónica.

3.º—Si $z_A z_B$ es cero, la fuerza iónica no ejerce ningún efecto sobre la constante de velocidad.

b) TEORIA DE OLSON Y SIMONSON.—Algunas de las reacciones estudiadas y que cumplían la ley de BRONSTED-DEBYE, fueron de nuevo examinadas por OLSON-SIMONSON (20), en disoluciones muy diluidas y con técnicas más precisas, encontrando que en la representación de $\log k$ en función de $\sqrt{\mu}$ se observan notorias desviaciones de la recta de BRONSTED-DEBYE. También demostraron que al variar la valencia de iones del mismo signo que los reaccionantes, la velocidad de reacción no cambia, de donde deducen que el efecto salino es casi exclusivamente debido a la concentración y naturaleza de los iones de carga opuesta a los reaccionantes.

De acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente proponen una ecuación de esta forma:

$$k = k_0 \left(\frac{1}{1 + K [X]} + k' \frac{K [X]}{1 + K [X]} \right) \quad [5]$$

donde k_0 es la constante de velocidad a dilución infinita, $[X]$ es la concentración del ión que tiene influencia sobre la velocidad de reacción, K y k' son parámetros empíricos para cada reacción y para cada ión que determina la velocidad.

Esta ecuación permite considerar que de los dos términos, el primero indica que para una fracción de los reaccionantes $\frac{1}{1 + K [X]}$ la constante de velocidad es k_0 , como si se tratase de dilución infinita, mientras el segundo presenta para dicha magnitud el valor $k' k_0$.

Este segundo término se interpreta en el sentido de que k' es mayor que uno si los reaccionantes son del mismo signo, lo que implica que la asociación iónica disminuye la repulsión, en cambio k' es menor que uno si los reaccionantes son de signo contrario; es decir, en este caso la asociación iónica disminuye la atracción entre los reaccionantes.

Según BERINGER y GINDLER (48), la constante K viene a coincidir con la constante de asociación del par iónico y k' equivale a la relación entre la constante de velocidad de la reacción entre el par iónico y el ión y la constante k_0 .

Resumiendo, OLSON-SIMONSON llegan a la conclusión de que los efectos salinos en las reacciones entre iones a altas diluciones se interpretan mejor en función de la concentración y naturaleza de los iones de signo contrario a los reaccionantes, cuyo efecto puede interpretarse en términos de asociación iónica, indicando que las acciones de los iones de signo contrario son de tipo electrostático, aun a las más altas diluciones.

c) OBJECIONES A LA TEORIA OLSON-SIMONSON.—Tanto con anterioridad al trabajo de OLSON-SIMONSON, en 1931 como en años posteriores, aparecen en la bibliografía varias observaciones sobre algunas anomalías al pretender interpretar los datos experimentales según la ecuación de BRONSTED-DEBYE (49, 50, 29, 51), y a las que se dan diversas interpretaciones.

En algunos casos dichas anomalías fueron atribuidas a reacciones laterales (49, 52), a una inexacta interpretación de los resultados experimentales (29, 53), o bien a que las disoluciones eran demasiado concentradas para poder aplicar la ley límite de DEBYE (51, 54, 55, 56, 57). También, en algún caso (50, 63, 66), fue también atribuida a la formación de pares iónicos.

Por el contrario, la existencia de los fenómenos observados por OLSON-SIMONSON, fue confirmada por otros trabajos posteriores sobre diversas reacciones (58, 59, 60, 61, 62, 32), que en modo alguno pueden explicarse mediante la ecuación de BRONSTED-DEBYE (64).

Por otro lado, la tesis de OLSON-SIMONSON fue combatida por algunos investigadores, tanto desde el punto de vista teórico como en el de los hechos experimentales. Así podemos señalar que BARRET y BAXENDALE (65), sostienen que los resultados de OLSON-SIMONSON se deben a que las disoluciones empleadas eran demasiado concentradas para poder aplicarles la ley límite de DEBYE-HUCKEL. En el estudio de una reacción entre iones del signo contrario a baja fuerza iónica, demuestran que la constante de velocidad depende de la fuerza iónica según la ecuación de BRONSTED-DEBYE. Puede objetarse, sin embargo, que el hecho del desigual signo explique que la obediencia a la teoría de DEBYE-HUCKEL puede ser debida a que los efectos salinos de los aniones queden compensados por los efectos contrarios de los cationes.

DAVIES y WILLIAMS (67), estudian los efectos salinos en dos reacciones, una en que los iones reaccionantes tienen el mismo signo y otra con los iones reaccionantes de signo contrario. Confirman, de acuerdo con OLSON-SIMONSON que los efectos salinos de cationes monovalentes son inferiores a los producidos por cationes divalentes.

Aunque la interpretación teórica de sus observaciones sigue fundamentalmente la línea de OLSON-SIMONSON, introducen unas modificaciones dignas de tenerse en cuenta. Así, consideran que no sólo debe tenerse en cuenta la reacción entre iones libres, sino también la que tiene lugar entre iones asociados, cuya velocidad de reacción es distinta de la correspondiente a los iones libres a causa de su diferente carga, aunque admiten que ambas dependan de la fuerza iónica. Finalmente, confrontan la disminución de la energía de activación de la reacción en presencia de iones divalentes con la energía libre de formación del par iónico considerado presente en la reacción, encontrando un buen acuerdo. Sin embargo, no consiguen dar una explicación cuantitativa del efecto OLSON-SIMONSON, pues, como veremos más adelante, el distinto efecto ejercido por ejemplo por los iones sulfato y nitrato, se encuadra en realidad en el tipo de los denominados no electrostáticos, para el estudio de los cuales se ha empleado, entre otras, la reacción ioduro-persulfato.

d) TEORIA DE SCATCHARD.—SCATCHARD (21), trata de dar una interpretación del efecto OLSON-SIMONSON, basándose como en el caso de DEBYE-HUCKEL, en acciones electrostáticas negadas por aquellos.

SCATCHARD, se sirve para el cálculo del coeficiente de actividad de la teoría de los electrolitos fuertes de MAYER (22), en el desarrollo de la cual se supone que:

1.º—El potencial químico del disolvente es constante.

2.º—Los iones, igual que en el tratamiento de DEBYE, se consideran esféricos, no polarizables.

3.º—No se considera la repulsión de más de dos iones a la vez.

Los resultados obtenidos mediante el tratamiento de MAYER los expresa SCATCHARD haciendo uso de dos parámetros b_{ts} y x_{ts} , el primero de los cuales es función de la energía libre de atracción entre los iones t y s a la distancia de máximo acercamiento a_{ts} y del producto KT , según:

$$b_{ts} = - \frac{\epsilon^2 z_t z_s}{DKT a_{ts}} \quad [6]$$

donde ϵ es la carga del electrón, z_t y z_s son las cargas de los iones t y s. La constante dieléctrica del medio se representa por D, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

El parámetro x_{ts} viene dado en función de la distancia de máximo acercamiento a_{ts} y del espesor medio de la nube iónica, según:

$$x_{ts} = \chi a_{ts} \quad [7]$$

siendo χ el inverso de la nube iónica de Debye:

$$\chi = \sqrt{\frac{4 \pi \epsilon^2 N}{1000 DK T} \sum c_i z_i^2} \quad [8]$$

en donde N es el número de Avogadro y c_i y z_i respectivamente, la concentración y la valencia de los iones presentes en la disolución.

El coeficiente de actividad se obtiene a partir de la expresión:

$$\ln \gamma_t = - \frac{z_t^2 \epsilon^2 \gamma_c}{2 DKT} + z_t \sum_{s=1}^{s=i} \frac{c_s z_s}{\sum_i c_i z_i^2} \sum_{v=0}^{\infty} b_{te}^{v-1} f_v(x_{ts}) -$$

$$- z_t^2 \sum_{s=1}^{s=i} \sum_{r=1}^{r=i} \frac{c_s z_s c_r z_r}{(\sum c_i z_i^2)^2} \sum_{v=0}^{\infty} b_{ar}^{v-1} g_v(x_{sr}) \quad [9]$$

donde $f_v(x_{ts})$ y $g_v(x_{sr})$ son funciones de x_{ts} , definidas por:

$$f_v(x_{ts}) = \frac{x_{ts}^2}{v!} \int_l^l e^{-vxy} y^{2-v} dy \quad [10]$$

$$g_v(x_{ts}) = \frac{x_{ts}^3}{4(v-1)!} \int_l^l e^{-vxy} y^{3-v} dy \quad [11]$$

en las que el límite superior de integración l es igual a 0 para $v \leq 2$ e igual a ∞ para $v \geq 3$, siendo v un número entero.

En la expresión del coeficiente de actividad, el primer término de la suma está relacionado con el efecto de un ión t con cada uno de los otros iones en disolución. El segundo sumando expresa el efecto de variación de la fuerza iónica cuando se añade un ión t , sobre la interacción de todos los posibles pares iónicos en la disolución. Finalmente, $f_v(x_{ts})$ y $g_v(z_{ts})$ son funciones de la concentración.

Para interpretar el efecto OLSON-SIMONSON, SCATCHARD utiliza un modelo simplificado para aplicar la ecuación [9], suponiendo que todas las distancias a_{ts} son iguales y tienen un valor de 4,5 Å y que sólo están presentes en concentración apreciable dos especies iónicas. Considera una reacción del tipo:



y calcula la relación:

$$\frac{\gamma_{A^-} \gamma_{B^{2-}}}{\gamma_{C^{3-}}} \quad [13]$$

en tres soluciones conteniendo sólo XA , X_2B y X_3C respectivamente, valiéndose de los valores de $f_v(x)$ y de $g_v(x)$ de POIRIER (68), y teniendo en cuenta una ecuación debida a KIRKWOOD (23).

Mediante ese cálculo, SCATCHARD demuestra que para una reacción entre un ión monovalente y otro bivalente del mismo signo, a elevada dilución, tiene lugar el efecto OLSON-SIMONSON, pero a diluciones mayores, aparece una dependencia de la constante de velocidad con la fuerza iónica, predicha por la teoría de BRONSTED-DEBYE, que sería válida hasta una fuerza iónica del orden de 0,001 cuando los iones polivalentes tienen signo contrario.

Los resultados numéricos obtenidos, varían mucho según el valor asignado al radio iónico medio, ya que una variación en este l Å puede suponer en algunos casos una variación en la relación de los factores de actividad del orden de 10^{-4} .

Señalemos igualmente que las desviaciones a la ley de DEBYE-HUCKEL, son mayores, a igual concentración, cuando están presentes iones de elevada valencia y de signo contrario a los reaccionantes. Así las curvas $\log k/k_0$ frente a la fuerza iónica se diferencian más fuertemente en el caso de iones trivalentes que en los mono o divalentes.

e) LIMITACIONES DE LA TEORIA DE SCATCHARD.—Ciertamente, algunos de los supuestos básicos de la teoría de SCATCHARD, suponen una excesiva simplificación. Tal ocurre al considerar los iones rígidos y no polarizables y que las distancias a_{is} son iguales. Por estas razones los resultados de SCATCHARD concuerdan mejor con los experimentales cuando se opera con electrolitos simétricos.

Otra aproximación, el considerar el disolvente como un medio de constante dieléctrica independiente de la concentración, así como la mencionada a_i , han sido estudiadas por INDELLI (70), que considera la dificultad que supone la medida de las dimensiones de los iones hidratados (103).

En su trabajo INDELLI parte de un modelo similar al de SCATCHARD. Calcula los coeficientes de actividad mediante la ecuación [9] y utiliza la aproximación de POIRIER (68) que aplica al estudio de dos tipos de reacciones:



en tres soluciones XA , X_2B y X_3C .

Representa en un diagrama el factor de actividad en función 1.º de la fuerza iónica y 2.º en función de la concentración de los iones de signo contrario a los reaccionantes.

Para la reacción [14] obtiene los mismos resultados que SCATCHARD. La relación del factor de actividad con la fuerza iónica es buena a alta dilución, pero a concentraciones mayores es mejor la relación con la concentración de los iones reaccionantes de signo contrario. En cambio, para la reacción [15] la correlación con ambas, es decir, con la raíz cuadrada de la fuerza iónica y con la concentración en cationes, no es buena.

Con objeto de obtener una base teórica, en el trabajo de INDELLI se rehace el cálculo correspondiente a la reacción [14] variando el parámetro a_{is} para constantes dieléctricas distintas. Para $a_{is} = 4,5$ Å y constante dieléctrica 78.54 aparece una dependencia clara del factor cinético y la concentración de cationes, pero si la constante dieléctrica es 52.36 hay divergencia. Experimentalmente lo han comprobado CARASSITI, DEJAK y MAZZEI (105) para la reacción yoduro-persulfato en medio acuoso y en mezclas con dioxano. El cálculo se repite para $a_{is} = 3$ Å. En cualquier caso se observa que el factor cinético es mayor que el prescrito por la ley límite de DEBYE-HUCKEL, como confirman los trabajos SOPER y WILLIAMS (29) y los de INDELLI y PRUE (11); aparecen inversiones en la curva obtenida en la

representación gráfica, observadas también por CARASSITI y DEJAK (30) y PARTS (104) y finalmente, notorias diferencias según la concentración de cationes añadidos.

Las dos interpretaciones del efecto OLSON-SIMONSON, es decir, asociación iónica o variación en el coeficiente de actividad según SCATCHARD, ambos de naturaleza puramente electrostática, se confrontan frente a los datos experimentales obtenidos por INDELLI u otros autores (63, 66, 73, 74 y 75), llegando a la conclusión de que dicho efecto es mayor cuando los iones reaccionantes son del mismo signo, tienen carga elevada y radio pequeño o se añaden iones de signo contrario. Cuanto más baja es la valencia de los iones, reaccionantes o añadidos, mayor es la aproximación a la ecuación de DEBYE.

f) EFECTOS SALINOS A ALTAS DILUCIONES.—Las dos teorías OLSON-SIMONSON y de SCATCHARD, ambas basadas en acciones electrostáticas, son insuficientes para explicar otros efectos específicos que aparecen en reacciones entre aniones cuando se les añade iones de signo contrario. Es necesario el estudio de este tipo de reacciones a gran dilución con objeto de que los efectos electrostáticos no enmascaren los efectos salinos específicos.

Tomaremos como punto de partida el estudio de los efectos específicos encontrados en la reacción persulfato-ioduro y haremos un estudio comparativo con los efectos encontrados en otras reacciones entre iones del mismo signo.

Como ya se ha indicado, los primeros trabajos sobre efectos salinos en la reacción persulfato-ioduro, parecieron confirmar la teoría de BRONSTED-DEBYE (13, 24, 25, 26, 27, 28 y 29), si bien ya entonces SOPER y WILLIAMS (29) pusieron en evidencia alguna anomalía.

Los efectos salinos específicos han sido observados a alta concentración por HOWEL (34, 35 y 36), por ROLLA y CARASSITI (37) y por CARASSITI y DEJAK (30) los cuales interpretaron los resultados en términos de una teoría debida a BONINO (71).

En el trabajo de INDELLI y PRUE (12), se estudian a alta dilución los efectos salinos de iones metálicos monovalentes (Li, Na y K), del Mg, La y el ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a diversas concentraciones, comprobándose que los efectos salinos dependen más de la naturaleza y concentración de los cationes que de la fuerza iónica, incrementándose el efecto catalítico con la carga del catión añadido.

Por otra parte, a igual concentración de catión, la velocidad de reacción no aumenta cuando se sustituyen aniones polivalentes por monovalentes, ya que permanece constante a alta dilución y decrece a concentraciones moderadas.

Estos resultados están de acuerdo y parecen confirmar la teoría OLSON-SIMONSON, pero sólo en parte. La asociación del complejo activado con los cationes no puede por sí sola explicar los resultados, ya que algunos efectos salinos son menores que los predichos por la ecuación de DEBYE-HUCKEL y existen también efectos específicos de los aniones.

Las curvas obtenidas en la representación de $\log k$ en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica, no siguen la recta de BRONSTED-DEBYE, son distintas para cationes de la misma valencia y también existe diferencia entre las curvas del mismo catión y de distintos aniones, incluso entre los aniones monovalentes.

Es decir, los efectos ejercidos por el catión y el anión sobre la carga del complejo activado caen fuera de las interacciones descritas por DEBYE-HUCKEL. Aparecen, pues, a altas diluciones efectos específicos no electrostáticos de cationes y aniones.

La insuficiencia de la teoría electrostática para explicar los efectos salinos se pone también en evidencia por medidas de energías de activación. INDELLI y AMIS (11) han medido las energías de activación para la reacción persulfato-ioduro a alta dilución en presencia de diferentes sales.

Utilizaron sales de Na, K, Mg, La y el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Llevando a un diagrama la energía de activación aparente obtenida experimentalmente en función de la concentración equivalente de sales añadidas, se observa lo siguiente:

1.º—La E_{ap} aumenta para una pequeña concentración de sal, pero a concentraciones más elevadas se observa una disminución en el Mg Cl_2 y en el Na Cl y un descenso aún mayor para el K Cl.

2.º—El Mg Cl_2 , a igual fuerza iónica, tiene un poder acelerante menor que el K Cl.

3.º—Para la misma concentración equivalente el Mg tiene mayor E_{ap} que el potasio.

4.º—Para dos iones de la misma carga La^{3+} y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, el segundo tiene un efecto acelerante muchísimo mayor que el 1.º a la misma concentración y la E_{ap} del 2.º es más de 2.000 calorías menor.

Parece, a la vista de estos resultados, que el poder acelerante de un catión viene relacionado con una disminución de la E_{ap} , pero de acuerdo con la teoría clásica la adición de sales en una reacción entre aniones, debería corresponderse con un aumento en la energía de activación aparente, definida por:

$$E_{ap} = R T^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad [16]$$

Si tomamos como valor de k , la ecuación de CHRISTIANSEN-SCATCHARD (78), la E_{ap} será:

$$E_{ap} = R T^2 \frac{d \ln k_0}{dT} - \frac{N Z_A Z_B \varepsilon^2}{D r} (L T - 1) + \frac{3 N Z_A Z_B \varepsilon^2 \lambda}{D r} (L T - 1) \quad [17]$$

siendo $L = - \frac{d \log D}{dT}$ r la distancia interiónica y λ el inverso del radio medio de la nube iónica.

Para el agua como disolvente el producto DT , de la constante dieléctrica por la temperatura, disminuye cuando la temperatura aumenta. $L T - 1$ será para el agua, como disolvente, siempre positivo y si el producto $Z_A Z_B$ como en el caso de la reacción ioduro-persulfato es positivo, a un aumento de χ debe corresponder un aumento en la E_{ap} .

Para deducir el valor de E_{ap} se han tenido en cuenta acciones puramente electrostáticas, por tanto el aumento de la E_{ap} con la concentración de sales añadidas será verdadera en el caso del efecto salino debido a la nube iónica (79, 80) o bien a la disminución de la repulsión entre los iones debida a la formación de pares iónicos (73).

Se podía pensar que la disminución de E_{ap} cuando se añaden sales a una reacción entre aniones, fuese debida a que la constante dieléctrica de la disolución variase con la temperatura de un modo totalmente diferente que el disolvente puro o que la distancia interiónica "r" aumentase grandemente al aumentar la temperatura. Estas posibilidades deben descartarse debido al gran intervalo de fuerzas electrostáticas y a que a una mayor temperatura, la mayor energía cinética de los iones permitiera mayor aproximación entre ellos. Deben pues introducirse factores no electrostáticos.

Así, en la reacción persulfato-ioduro la disminución de la E_{ap} a alta concentración de sal añadida, indica que además de los efectos electrostáticos, siempre presentes en la reacción, hay algún otro factor no electrostático que disminuye la verdadera energía de activación, produciendo una disminución de la energía de activación aparente.

En el trabajo de INDELLI y AMIS (11) se calcularon también las entropías de activación, encontrándose que los valores eran menores respecto a los obtenidos en ausencia de sales, pero en lugar de disminuir el valor de la entropía de activación cuando la concentración de sales aumenta, permanece prácticamente constante. En cambio, la teoría clásica, basada en factores electrostáticos, predice valores negativos y constantemente menores para ΔS^*

A la vista de las observaciones hechas al añadir sales a la reacción ioduro-persulfato sobre el aumento de la constante de velocidad de reacción, disminución de la E_{ap} y los valores de ΔS^* , podemos relacionar entre sí estos efectos como se indica a continuación. El Mg, por ejemplo, según los resultados experimentales, tiene un poder acelerante menor que el ión potasio, en contradicción con la teoría de SCATCHARD, que predice un efecto positivo mayor para los cationes polivalentes, que para los monovalentes. La mayor energía de activación del Mg respecto al K (factores no electrostáticos) parece explicar esta anomalía.

Por otra parte, la entropía de activación del Mg es más negativa que la del potasio, lo que implica un mayor efecto electrostático debido a su carga.

Para cationes semejantes tales como Na^+ y K^+ , el mayor efecto acelerante del K^+ viene relacionado con su menor energía de activación, sin embargo, las

entropías de activación del sodio y del potasio son semejantes, lo que indica que la diferencia de los efectos salinos de ambos es debida a factores no electrostáticos. Comparando igualmente el La Cl_3 y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, el segundo tiene un efecto salino muchísimo mayor que el primero y su E_{ap} muchísimo menor y sin embargo, la entropía de activación es prácticamente igual a la obtenida en ausencia de sales. Esto concuerda por haberse utilizado una concentración de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ tan pequeña que hace que los efectos electrostáticos son despreciables.

Además de la reacción persulfato-ioduro son varias las reacciones en que se ha podido comprobar la presencia de efectos salinos específicos, no electrostáticos. Citamos a continuación los trabajos más importantes relacionados con este aspecto.

HOPPE y PRUE (75) comprueban que los iones polivalentes y talioso catalizan la hidrólisis alcalina del etil-oxalato y etil-malonato. Los iones alcalinos tienen un marcado efecto salino específico en la hidrólisis de los monoésteres del ácido adípico y sebácico. Observan también un mayor efecto específico de los iones Ca^{2+} y Ba^{2+} , que del ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ de mayor carga eléctrica para el etil-oxalato y etil-malonato.

Otros trabajos sobre hidrólisis alcalinas de ésteres son los de INDELLI y GIACOMELLI (88), para el butil-oxalato y el etil-n-butilmalonato, en que aparece un mayor efecto acelerante del Ca respecto al efecto de los otros alcalino-térreos. También en este trabajo se observa un mayor efecto acelerante del tetrametafosfato sódico respecto a otras sales alcalinas. Esta acción anómala del tetrametafosfato aparece igualmente en la reacción persulfato-ioduro (12) y en las reacciones etiloxalato y iones OH^- y bromoacetato-tiosulfato.

INDELLI (70) estudia la reacción etiloxalato y iones OH^- interpretando la diferencia entre un cálculo basado en la teoría de SCATCHARD y los resultados experimentales para esta reacción en términos de factores no electrostáticos. En el mismo trabajo se estudia la reacción bromoacetato-tiosulfato, indicando la posible existencia de pequeños efectos no electrostáticos negativos, que vendrían enmascarados por los efectos electrostáticos positivos. Esto parece confirmar por qué en la bibliografía sobre efectos salinos se ha observado que para reacciones análogas, los cationes que aceleran la reacción bromoacetato-tiosulfato, produce un efecto retardante.

Este efecto se ha encontrado en la reacción bromuro de propilo-tiosulfato (38) y en la reacción nitroetano-iones OH^- (84).

Han sido también estudiadas las reacciones etilmalonato- OH^- (81) y bromato-ioduro (82) por INDELLI, NOLAN y AMIS, observándose una dependencia de la velocidad de reacción con la concentración en cationes, pero no encontrándose un buen acuerdo con los hechos experimentales, interpretando los resultados por reacción entre iones libres y entre iones asociados.

En la reacción iodato-ioduro y iones hidrógeno (78) se encuentran solamente efectos salinos específicos en presencia de iones tri y tetravalentes.

En la reacción ferricianuro-ioduro (85), como en el caso persulfato-ioduro se ha observado un mayor efecto del ión K^+ que del sodio y un fuerte efecto acelerante para el Th. El efecto de los iones potasio ya había sido observado por FRIEDMANN y ANDERSON (86) a concentraciones más elevadas. Este efecto de la diferencia de las sales alcalinas, afecta también a la constante de equilibrio. En la reacción ferricianuro-ioduro, en la reacción bromato-ioduro (82) y en la iodato-ioduro (78) se ha encontrado un mayor efecto del K Cl que de las otras sales de potasio, atribuido este efecto a una reacción lateral de oxidación del ión cloruro.

Las medidas de las energías de activación en presencia de diferentes sales para lograr distinguir entre efectos salinos electrostáticos y no electrostáticos, también se ha obtenido en la hidrólisis alcalina de los fosfatos (73, 89), llegándose a resultados semejantes.

En la reacción persulfato-ioduro y en otras reacciones también ha sido estudiado el efecto salino de las sales de alquilamonio. Dicho efecto fue estudiado para la reacción persulfato-ioduro por INDELLI y PRUE (12), encontrando que el incremento de la velocidad de reacción era muy inferior al producido por las sales de potasio y de sodio e incluso inferior al producido por las sales de litio. Asimismo, al aumentar la concentración de las sales de alquilamonio se produce una disminución de la velocidad.

Estos resultados fueron confirmados en el trabajo de INDELLI, SECCO y FERNÁNDEZ CASTAÑÓN (39), en el cual se observó:

1.º—Que utilizando como reaccionantes KI y $K_2S_2O_8$, la adición de sales de alquilamonio daba lugar al mismo efecto observado por INDELLI y PRUE (12), es decir, se producía un ligerísimo aumento de la velocidad respecto a la reacción en ausencia de sales, pero al aumentar la concentración de las sales de alquilamonio la velocidad disminuye.

2.º—Utilizando como reaccionante ioduro y persulfato de tetraetilamonio, la constante de velocidad en ausencia de sales es menor que utilizando ioduro y persulfato de potasio. Por otro lado la adición de sales de alquilamonio en este 2.º caso produce un aumento de la constante de velocidad, sin que se produzca una disminución al aumentar la concentración de las sales de alquilamonio.

La disminución de la constante de velocidad al aumentar la concentración de la sal de tetraalquilamonio observada en la reacción persulfato-ioduro, ha sido también encontrado en las reacciones trimetafosfato-iones OH^- (91), ferricianuro-ioduro- OH^- (92) y tiosulfato-persulfato (93). En otras reacciones, como etiloxalato- OH^- (92), butiloxalato-iones OH^- etil-butilmalonato- OH^- (88) y etil-malonato- OH^- (81), las sales de tetraalquilamonio tienen una acción acelerante, pero bastante menor que la de los iones alcalinos. Para otras reacciones las sales de tetraalquilamonio ejercen una acción acelerante análoga a los iones alcalinos o ligeramente superior (92, 102, 101).

En todas estas reacciones, hasta ahora expuestas, se ha comprobado el efecto catalítico de los cationes porque la velocidad de reacción no aumenta linealmente con la concentración en catión como debiera de esperarse de una reacción de oxidación-reducción intermedia.

La variación de los valores de la energía de activación aparente en algunas reacciones (11, 38, 39 y 46), demuestra también que los efectos salinos no son electrostáticos, sino de naturaleza catalítica. En el trabajo de INDELLI y AMIS (11), para interpretar la disminución de la energía de activación en la reacción ioduro-persulfato, se supone era debida a la polarización que el catión ejerce sobre los electrones del anión cuando se forma un par iónico o cuando un catión está bastante cerca del complejo activado. En la reacción persulfato-ioduro un paso fundamental es la transferencia de un electrón del ioduro al ión persulfato y el par iónico ión persulfato-catión, será un aceptor mejor de electrones que el ión $S_2O_8^{=}$. Este efecto catalítico, puede ser así explicado, en particular si la transferencia electrónica es la más lenta de todas las reacciones como ocurre en los casos de persulfato ioduro y ferricianuro-ioduro.

Es decir, para interpretar los efectos salinos no electrostáticos se admite la hipótesis de que el catión, asociado en el complejo activado al anión aceptor de electrones, ejerce sobre éste un efecto de polarización que facilita la transferencia electrónica de parte del dador. Es decir, se admite la existencia de "pares iónicos" de actividad diversa, pero no se admite que estos "pares iónicos" tengan un camino de reacción, por una oxidación-reducción intermedia, distinto de los iones libres. Esto lo confirma que la velocidad de reacción no es proporcional a la concentración de catión y lo confirma también la baja velocidad de la reacción ioduro-persulfato-hexamincobalto (III), en la cual, a causa de la elevada valencia de los iones presentes, se debería esperar una mayor formación de pares iónicos. Inversamente el mayor orden para la reacción bromato-ioduro-uranilo, no se explica ya que la formación de pares iónicos es menor debido a la carga menor de los iones. En esta ocasión, por ser menor la cantidad de pares iónicos formados se debe esperar una proporcionalidad entre la cantidad de pares iónicos y la concentración de sales de uranilo.

En la reacción iodato-ioduro-iones II^+ el gran efecto negativo de los iones de torio en la velocidad de reacción se explica admitiendo que la mayor parte de los iones reaccionantes o del complejo activado son bloqueados por el torio, formando pares iónicos no reactivos o muy poco.

Hay que hacer constar, que en la interpretación de los efectos salinos no electrostáticos se postula la existencia de "pares iónicos" no como entidades químicas bien definidas y de propiedades invariables, sino que se admite que es suficiente que dos iones de signo contrario se encuentren a una distancia que modifique sensiblemente sus propiedades, para que puedan ser considerados como un "par iónico". En este sentido es considerado el "par iónico" La extensión de la distancia crítica a que se pueden encontrar los dos iones es algo arbitraria como probaron BROWN y

PRUE (96) y GUGGENHEIM (97), para las propiedades termodinámicas de electrolitos divalentes. De aquí la importancia de la distancia a_{12} , en el tratamiento de SCATCHARD, como advertimos al estudiar el trabajo de INDELLI (70).

Una explicación de los efectos salinos no electrostáticos semejante, es decir, el efecto de polarización del catión, se da para aquellas reacciones en las que no hay transmisión de electrones, sino un ataque nucleofílico por un ión negativo y este ataque será favorecido por un defecto de electrones. Puede ocurrir:

1.º—Que el catión en el par iónico esté bastante cerca del enlace que se va a romper durante la reacción, polarizando fuertemente la nube electrónica. En este caso, se encuentra la hidrólisis alcalina de fosfatos condensados (73, 74, 98), el cambio isotópico entre tiosulfato y tritronato (99), la reorganización catalítica del tetratronato (100) y la hidrólisis del etilmalonato y del etiloxalato de potasio (75).

2.º—Que la carga negativa y por tanto, la formación del par iónico esté muy lejana del punto donde tiene lugar la reacción y en este caso debe de esperarse efectos salinos normales. Como ejemplos la hidrólisis de las sales potásicas de los ácidos etiladípico y etilsebácico (75).

3.º—Que el par iónico lo forme el catión con un ión reaccionante en el que no se rompen enlaces. Por ejemplo, la reacción bromoacetato-tiosulfato (63), en la cual el enlace que se rompe está entre el Br y el C, mientras que los pares iónicos se forman preferentemente con el tiosulfato. La aceleración en esta reacción, será, por tanto, debida a factores electrostáticos como han demostrado DAVIS y LA MER (80) y DAVIS y WILLIAMS (67).

Por último la acción anómala de las sales de tetraalquilamonio ha sido interpretada (92), admitiendo que el catión debido a su tamaño no puede ejercer una acción polarizante que es la causa de los efectos salinos no electrostáticos. A partir de aquí se explica su acción retardante en la reacción persulfato-ioduro debido a que los voluminosos iones tetraalquilamonio rodean a los iones reaccionantes, impidiendo que los cationes alcalinos, introducidos con los reaccionantes, ejerzan su acción no electrostática. Por esto, al introducir como reactivos sales de tetraalquilamonio, la constante de velocidad en ausencia de sales es menor que en el caso de que los reactivos sean sales alcalinas. Añadiendo sales de tetraalquilamonio a la reacción no se observa su efecto retardante. En todas las reacciones en las cuales las sales de alquilamonio ejercen un defecto retardante o un efecto positivo pequeño se han observado efectos salinos no electrostáticos. Para las reacciones en las cuales no existen efectos no electrostáticos, los iones tetraalquilamonio ejercen una acción análoga o mayor que los iones alcalinos.

En la reacción persulfato-ioduro (39) se encontró que cuando se añadían cationes orgánicos guanidina y diciandiamidina, que son voluminosos aceleraban la reacción, esto parece estar en contradicción con lo encontrado para las sales de tetraalquilamonio. La explicación es que en estos iones la carga eléctrica está lo-

calizada en el grupo NH_3 , en la superficie de los iones y puede ejercer su acción polarizante, mientras que en las sales de tetraalquilamonio, la carga eléctrica concentrada en el N resulta enmascarada por los grupos alquilo que rodean al N, no pudiendo ejercer su acción polarizante.

En un trabajo reciente, PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN (16), han admitido que posiblemente los efectos salinos estén relacionados con la acción de los iones extraños sobre la hidratación de los reaccionantes. Esto viene también a explicar la diferencia entre los cationes orgánicos y las sales de tetraalquilamonio sobre la reacción persulfato-ioduro, ya que los grupos NH_3 son "hidrófilos" y los grupos alquilo "hidrófobos"

En el estudio de efectos salinos aparecen asimismo otras anomalías que determinan que el efecto catalítico de un catión en una reacción entre aniones no sólo depende del catión, sino también de la reacción. Se trata, pues, de un factor aún más específico, y que explica que el radio iónico del catión no sea sólo el factor determinante de su acción, ya que los mismos cationes en diferentes reacciones entre aniones pueden ejercer un efecto inverso.

Así, las sales de bario tienen un efecto acelerante más fuerte que las sales de calcio en la reacción ioduro-persulfato (30), bromoacetato-tiosulfato (63) y tetrionato-cianuro (87). En otros casos el efecto es inverso, las sales de calcio presentan un efecto mayor que las sales de bario. Como ejemplos podemos mencionar la hidratación alcalina de fosfatos condensados (74, 89), la hidrólisis de los monoesteres de ácidos bibásicos en medio alcalino (75) y la reacción dibromosucinato y iones OH^- (76).

En el caso de la reacción bromoacetato-tiosulfato, el diverso comportamiento del Ca y Ba se ha relacionado con las constantes de estabilidad de los pares iónicos, mientras que en otros casos (47, 89), la asociación iónica no explica bien la diversa acción acelerante de los cationes.

Si las constantes de estabilidad de los pares iónicos obedecen a la relación de BJERRUM (77), aparecerían determinadas en función de la mínima distancia de acercamiento de los iones, que si se consideran como esferas rígidas deberá ser una propiedad aditiva. En el cálculo de SCATCHARD se introduce el radio iónico medio, pero en los dos casos no hay acuerdo con los efectos salinos encontrados experimentalmente.

En la reacción ferricianuro-ioduro (85), el efecto salino para Mg, La, Sr y Ba es aproximadamente igual.

En algunos casos un catión que ejerce una gran acción acelerante en una reacción entre iones, puede no ejercer ningún efecto en otras reacciones e incluso tener una acción retardante. Los iones hexamino cobalto (III) que aceleran grandemente la reacción persulfato-ioduro no ejercen ninguna acción específica en la reacción persulfato-tiosulfato, o inversamente los iones uranillo que aceleran fuertemente esta reacción no ejercen ninguna acción en la reacción persulfato-ioduro

Incluso en dos reacciones aparentemente semejantes, un mismo catión puede ejercer dos acciones específicas diferentes. Por ejemplo, la reacción ioduro-bromato en medio ácido es acelerada fuertemente por las sales de uranilo y en la reacción ioduro-iodato en medio ácido la acción del ión uranilo es producir una disminución de la velocidad de reacción mayor que la de los metales di y trivalentes. Como en ambas reacciones intervienen iones H^+ , para saber si la acción podía ser debida al aumento de acidez producido por la hidrólisis de las sales de uranilo se hizo un cálculo cuantitativo basado en la constante de hidrólisis del nitrato de uranilo determinada por FAUCHERRE (95), encontrándose que la cantidad de H^+ es muy pequeña para producir una acción acelerante.

Otro ejemplo que confirma las acciones catalíticas de los cationes en las reacciones entre aniones es el de las sales de torio. Las sales de torio ejercen un efecto fuertemente acelerante en la reacción ferricianuro-ioduro (85) y fuertemente retardante en la reacción iodato-ioduro en medio ácido (78) y en la reacción bromato-ioduro en medio ácido (82) una pequeñísima acción retardante, incluso menor que el ión Mg.

Estos efectos salinos más específicos han podido ser puestos en evidencia por el espectro de absorción del catión libre y del catión asociado al anión. Por ejemplo, el ión uranilo que tiene un fuerte efecto acelerante en la reacción persulfato-tiosulfato da un complejo con el tiosulfato de sodio que se caracteriza por un espectro de absorción desplazado hacia mayores longitudes de onda, respecto a los iones de uranilo libres (11). Esto se corresponde con una menor energía para transferir un electrón del complejo uranilo-tiosulfato a un ión persulfato, que la que se requeriría para la transferencia directa de un electrón del ión tiosulfato al persulfato.

Esta misma explicación se ha podido dar al fuerte efecto acelerante del ión hexammino cobalto (III) sobre la reacción persulfato-ioduro. En efecto los iones de hexammino cobalto (III) con los iones ioduro, dan un espectro de absorción desplazado a mayores longitudes de onda que los iones ioduro libres (106). El efecto retardante del torio en la reacción iodato-ioduro-iones H^+ , se ha explicado comprobando que una mezcla de nitrato de sodio y de iodato potásico tiene un espectro de absorción desplazado hacia menores longitudes de onda, respecto a los iones iodato libres (78). Esto se corresponde con una más elevada exigencia energética para transferir un electrón en la reacción iodato-ioduro en presencia de iones torio.

RESUMEN SOBRE EFECTOS SALINOS Y SU INTERPRETACION.—Como resumen de los efectos salinos podemos distinguir:

1.º—Efectos salinos debidos a la fuerza iónica interpretados por la ley de DEBYE-HUCKEL.

2.º—Fuerzas electrostáticas a corto radio que son responsables del efecto OLSON-SIMONSON. El mejor método para el estudio de su influencia en la cinética

de reacción es el cálculo de SCATCHARD, basado en la teoría de los electrolitos de MAYER, en el que se explica la influencia de los iones de signo contrario a los reaccionantes debido a su carga. Este cálculo también puede explicar alguno de los efectos anormales de los iones tetraalquilamonio, ya que en estos tiene mucha importancia el radio iónico debido a su grandeza.

3.º—Efectos no electrostáticos explicados como una polarización que el catión ejerce sobre los electrones del anión.

Se distinguen claramente los efectos electrostáticos de los no electrostáticos por medidas de energías de activación.

4.º—Por último hay que considerar aquellos efectos aún más específicos de un catión, al ejercer diferentes acciones sobre reacciones entre aniones. Este tipo de efecto, ligando a la naturaleza del catión solamente ha podido ponerse en evidencia por la variación de la energía de la reacción, relacionándola con el cambio del espectro de absorción del complejo catión-anión.

RESULTADOS CINÉTICOS EN EL PRESENTE TRABAJO.—Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, confirman la existencia de efectos no electrostáticos en reacciones entre aniones cuando se añaden cationes, en concordancia con los obtenidos por otros autores.

Se discuten dichos resultados agrupándoles de la siguiente forma:

1.º—Cationes trivalentes de Co y Cr.

2.º—Cationes monovalentes de Co.

3.º—Ecuaciones propuestas para los efectos salinos.

4.º—Complejo de Ni.

1.º—*Cationes trivalentes de Co y Cr.*

En el efecto de los cationes trivalentes de Co y Cr sobre la velocidad de reacción persulfato-ioduro, interesa aclarar dos puntos, en primer lugar que el efecto de estos cationes no puede ser interpretado mediante una reacción de oxidación-reducción intermedia y dilucidado esto, determinar en todo caso la naturaleza de su efecto sobre la velocidad de reacción, es decir, si este efecto puramente electrostático debido a su elevada carga o es de naturaleza catalítica.

Los resultados para el catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ habían ya sido discutidos por INDELLI (94) y pueden ser revisados a la vista de los resultados cinéticos obtenidos para este catión en el presente trabajo, que, por otra parte, están también en buen acuerdo con los obtenidos por INDELLI y PRUE (12) y por PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN (16).

En cuanto a la posibilidad de una reacción intermedia, si el catión hexamino cobalto (III) hiciese de transportador de electrones de los iones ioduro a los iones persulfato, el aumento de la velocidad de reacción sería proporcional a la concentración del catión. Teniendo en cuenta los resultados cinéticos para este

cación y las gráficas correspondientes de la fig. 1, puede apreciarse que el aumento de velocidad es proporcionalmente mayor a concentración más baja.

Por otro lado las posibilidades de una reacción de oxidación-reducción intermedia, podrían explicarse o por el paso del Co de núm. de oxidación 3 a 4 con el persulfato o de 3 a 2 con el yoduro.

En cuanto a la primera posibilidad, debe tenerse en cuenta que el Co con n.º de oxidación 3 es muy estable, siendo muy improbable la existencia de Co con n.º de oxidación 4, que no ha sido nunca observado en esta forma en disolución acuosa. La segunda posibilidad, que el transporte electrónico se ha debido a los estados 3 y 2 del Co se ha demostrado experimentalmente que no es viable ya que al añadir yoduro a una disolución de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, en ausencia de persulfato, no se observa aparición alguna de I_2 ni siquiera utilizando un método tan sencillo como el del electrodo polarizado.

Podemos también llegar a la conclusión de la poca probabilidad de que el Co^{3+} actúe en una reacción de oxidación-reducción intermedia pasando a Co^{2+} a la vista de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y de los estudios hechos sobre la oxidación-reducción de los sistemas complejos $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+}$. En efecto, en el catión complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ con un campo ligando fuerte la disposición de los electrones d^6 del Co^{3+} es:



la no existencia de electrones en los orbitales $d\gamma$ determina que la densidad electrónica esté concentrada entre los ligandos, dando lugar a una configuración octoédrica regular y de gran estabilidad.

En el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, los electrones d^7 del Co^{+2} estarán distribuidos así:



dando lugar a una configuración octoédrica distorsionada y de menor estabilidad. Por tanto, si admitimos la hipótesis de la transferencia directa de un electrón del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ para pasar a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ se obtendría un ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ distorsionado y comprimido, es decir, muy lejos de su posición de equilibrio por lo que la transferencia electrónica requeriría una gran energía de activación.

Así se ha encontrado experimentalmente que las reacciones de transferencia electrónica son lentas cuando las configuraciones de equilibrio de los reactivos sufren un cambio notable en el curso de la reacción. En el caso de complejos octoédricos, dado que los electrones e_g tienen mayor efecto sobre los medios iónicos que los t_{2g} y de acuerdo con la magnitud del efecto Jahn-Teller, se producirían reacciones lentas de oxidación-reducción si la transferencia electrónica implica electrones e_g . Esto se cumple en los sistemas $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ y $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$. En

los trabajos de TAUBE (69), se habla de la inercia de los complejos cuyo átomo central tiene configuración d^3 o d^6 .

En cuanto a la segunda parte, es decir, si las acciones de los iones hexamino cobalto (III) son de naturaleza electrostática o catalítica, ya mencionamos la gran disminución de la energía de activación aparente de la reacción persulfato-ioduro en presencia de iones hexamino cobalto (III), quedando con ello demostrado que su efecto sobre la reacción no es de naturaleza electrostática. En la reacción la energía de activación en presencia de iones $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es más de 2.000 calorías menor que en presencia del ión La^{3+} de la misma carga, lo que indica que la acción acelerante del ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es debida a una estabilización energética del complejo activado, típico de las acciones catalíticas.

El catión complejo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ es semejante al ión hexamino cobalto (III), incluso al sustituirse el NH_3 por la etilendiamina, aumenta la estabilidad. El ión $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ es semejante a los otros dos, pues, la única diferencia podría ser debida a los posibles números de oxidación. En este ión el Cr está en el estado:



en el cual tampoco existe ningún electrón d^7 lo que determina como en el caso del Co^{3+} complejos octoédricos inertes. En consecuencia, cuanto hemos dicho para la transferencia electrónica en el sistema $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+}$, puede aplicarse a el sistema $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$.

Teóricamente pues, se deberían obtener resultados casi idénticos para los dos complejos de Co^{3+} y muy semejantes para el Cr^{3+} .

Los resultados experimentales están de acuerdo con estas predicciones teóricas, así si observamos la tabla I, dentro de los límites de error, los resultados obtenidos para los complejos de Co^{3+} son semejantes y las diferencias con el complejo de Cr^{3+} son pequeñas.

Dada la semejanza de los tres cationes, el producir efectos parecidos sobre la cinética de reacción, demuestra que su efecto catalítico es de naturaleza no electrostática y ligado a la naturaleza del catión.

2.º—Catión monovalente de Co.

En el caso del complejo $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$, su efecto sobre la reacción persulfato-ioduro es mucho menor, debido a su carga unidad. Ahora bien, aunque su carga es 1, su acción catalítica es bastante más alta que la de las sales de potasio, como se deduce de comparar los resultados obtenidos para el ión $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{1+}$, contenidos en la tabla I, con los de los iones de potasio obtenidos por INDELLI y PRUE (12), confirmando así los resultados de los complejos anteriores, que su acción, así como la de este complejo sobre la cinética de reacción es de naturaleza no electrostática.

3.º—Ecuaciones propuestas para los efectos salinos.

En el estudio de los efectos salinos se han propuesto, además de la reacción OLSON-SIMONSON (5), la ecuación dada por GRZYDER (72) de la forma

$$\log k = \log k_0 + z_A z_B \Gamma (S)$$

en la que la fuerza iónica de la ecuación límite de DEBYE viene sustituida por la función empírica $\Gamma (S)$, depende de la concentración y de la naturaleza de las sales añadidas. Esta ecuación permite el estudio aproximado de gran parte de los efectos salinos en reacciones iónicas.

PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN (16), dan una ecuación para interpretar los efectos salinos en la reacción persulfato-ioduro. La ecuación es:

$$\log k = \log k_0 + \frac{A c}{B + c} + D c$$

siendo A, B y D tres parámetros empíricos, específicos del catión y c la concentración del catión. Indican también en su trabajo que los parámetros B y D son característicos de la carga del catión. Pareció interesante comprobar si los resultados obtenidos en el presente trabajo para los cationes de Co y Cr cumplían una ecuación de este tipo.

En primer lugar se llevó a cabo un estudio matemático de los valores experimentales obtenidos, y dado que los incrementos de concentración así como los de $\log k$ son suficientemente pequeños, para ser considerados como infinitesimos, por cálculo diferencial se comprobó que los resultados experimentales estaban de acuerdo con un tipo de curva similar a la representada por la ecuación de PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN.

Se calcularon a partir de los datos experimentales, los parámetros A, B y D para el catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Obtenidos estos valores, se calculó a partir de ellos los valores teóricos de $\log k/k_0$ y de la constante k, aplicando la ecuación de PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN. En la tabla IV aparecen los resultados, pudiéndose comprobar la buena concordancia entre los resultados teóricos y los experimentales. En la tabla IV, los resultados se han representado hasta una concentración de catión complejo igual a 2.10^{-4} . A concentraciones mayores los resultados teóricos se desvían de los experimentales y las desviaciones aumentan grandemente con la concentración. Esto parece estar en buen acuerdo en que para disoluciones altamente diluidas en donde se ponen de manifiesto los efectos salinos no electrostáticos y es posible que las desviaciones de la ecuación a concentraciones algo mayores sea debida a la aparición de efectos electrostáticos que se sumen a los no electrostáticos.

Una vez determinados los coeficientes A, B y D para el catión complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ se intentó, admitiendo según postulaban PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN que B y D dependen de la carga del catión, comprobar si conservando para los otros dos complejos trivalentes de Co y Cr los valores de B y D hallados para

el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, hallar el parámetro A a partir de los datos experimentales. Una vez conocidos los tres parámetros, a partir de la ecuación, se calcularon los valores teóricos de $\log k/k_0$ y de la constante k.

Los resultados aparecen en las tablas V y VI y puede verse bastante buena concordancia entre los resultados teóricos y experimentales y más teniendo en cuenta que los parámetros B y D, admitidos como constantes para los tres complejos, han sido obtenidos a partir de los datos experimentales de uno de ellos, del catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

En el caso del catión complejo $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{1+}$, como hasta la concentración $2 \cdot 10^{-4}$, dada la poca variación de la constante con el aumento de la concentración de complejo, sólo se habían tomado tres concentraciones y estas son las que han servido para determinar los parámetros A, B y D, los resultados teóricos y experimentales coinciden.

En la fig. 11 aparecen las curvas teóricas y los puntos experimentales.

4.º Complejo de Niquel.

Por último, en el caso del catión complejo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ su efecto es sorprendente y completamente nuevo respecto a los efectos salinos hasta ahora estudiados en la reacción persulfato-ioduro. Si observamos en la tabla I los valores de la constante para este complejo al pasar de la concentración $1 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-4}$, la constante de velocidad se hace muchísimo mayor.

Si representamos gráficamente (fig. 12) $\log v$ en función de la concentración de $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ se calcula que el orden de reacción respecto al catión complejo se puede considerar 4. Admitiendo que cuatro cationes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ entren a formar parte del

TABLA IV
Complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3$

A = 0,162

B = $0,122 \cdot 10^{-4}$

D = 1.702,54

Concentración $c \cdot 10^{-4}$	$\log k/k_0$ (experimental)	$\log k/k_0$ (teórico)	$k \cdot 10^{-8}$ (experimental)	$k \cdot 10^{-4}$ (teórico)
0	0	0	1,27	1,27
0,2	0,130	0,135	1,71	1,73
0,4	0,192	0,192	1,97	1,97
0,8	0,282	0,277	2,42	2,40
1	0,315	0,315	2,62	2,62
1,5	0,410	0,406	3,33	3,33
2	0,494	0,494	3,95	3,95

TABLA V
Complejo $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

A = 0,146

B = $0,122 \cdot 10^{-4}$

D = 1.702,54

Concentración $c \cdot 10^{-4}$	$\log k/k_0$ (experimental)	$\log k/k_0$ (teórico)	$k \cdot 10^{-3}$ (experimental)	$k \cdot 10^{-4}$ (teórico)
0	0	0	1,27	1,27
0,2	0,112	0,125	1,64	1,69
0,4	0,183	0,180	1,93	1,92
0,8	0,258	0,263	2,35	2,32
1	0,291	0,300	2,48	2,53
1,5	0,402	0,390	3,20	3,11
2	0,485	0,478	3,87	3,81

TABLA VI
Complejo $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

A = 0,176

B = $0,122 \cdot 10^{-4}$

D = 1.702,54

Concentración $c \cdot 10^{-4}$	$\log k/k_0$ (experimental)	$\log k/k_0$ (teórico)	$k \cdot 10^{-3}$ (experimental)	$k \cdot 10^{-4}$ (teórico)
0	0	0	1,27	1,27
0,2	0,140	0,143	1,75	1,76
0,4	0,194	0,203	1,98	2,02
0,8	0,292	0,289	2,48	2,46
1	0,347	0,327	2,82	2,69
1,5	0,428	0,418	3,40	3,32
2	0,497	0,506	4,07	4,07

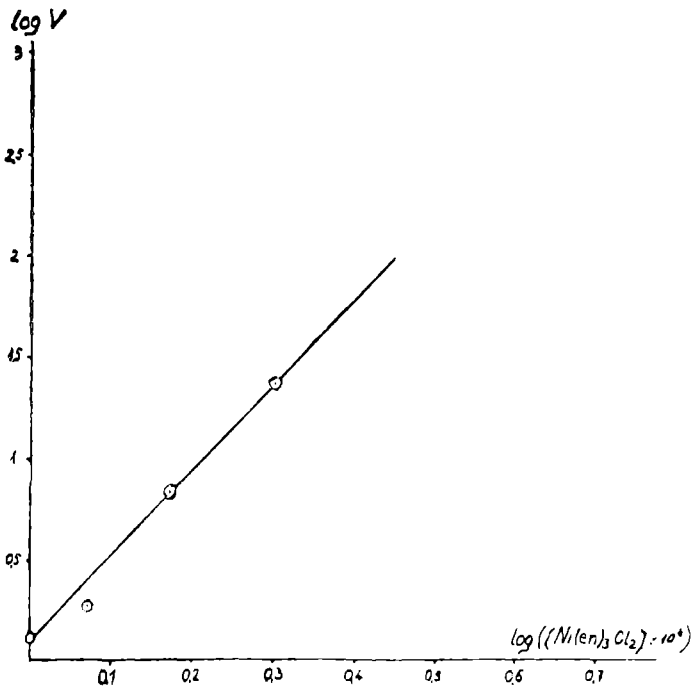
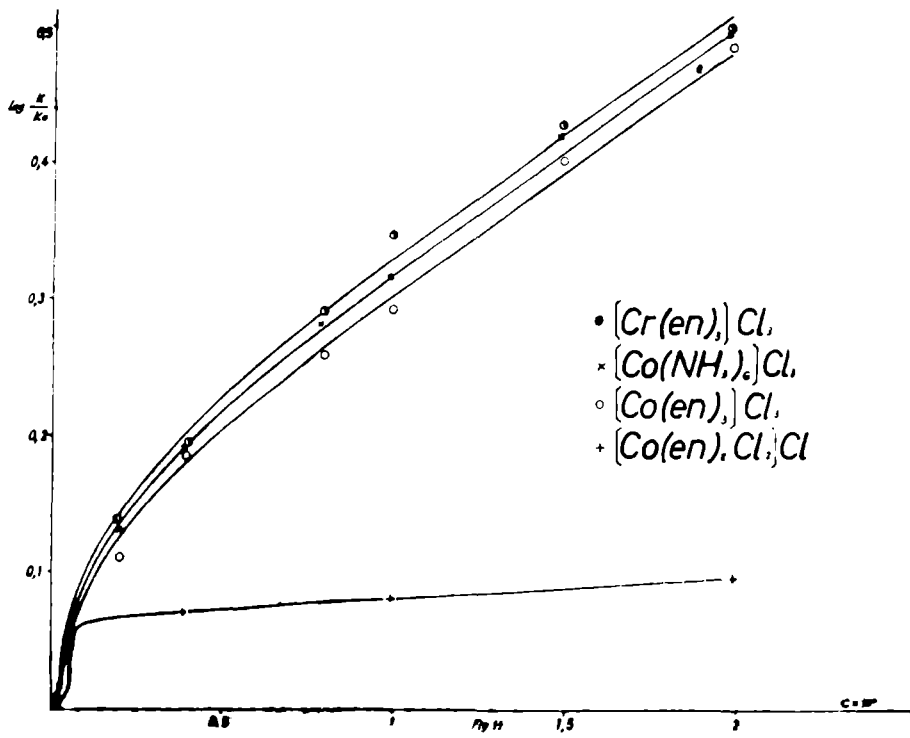
TABLA VII
Complejo $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

A = 0,0665

B = $0,693 \cdot 10^{-8}$

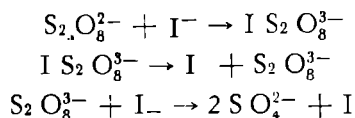
D = 146,91

Concentración $c \cdot 10^{-4}$	$\log k/k_0$ (experimental)	$\log k/k_0$ (teórico)	$k \cdot 10^{-3}$ (experimental)	$k \cdot 10^{-4}$ (teórico)
0	0	0	1,27	1,27
0,4	0,174	0,174	1,49	1,49
1	0,183	0,183	1,53	1,53
2	0,195	0,195	1,57	1,57



complejo activado no parece probable dada la gran dimensión del complejo activado debida al catión complejo, a los iones ioduro y persulfato y a la gran concentración de la carga positiva debida a los cuatro cationes complejos.

El gran aumento de velocidad podría ser explicado admitiendo un mecanismo en cadena que explicase el altísimo efecto catalítico del níquel. Esto es posible teniendo en cuenta que en la bibliografía sobre el mecanismo de la reacción persulfato-ioduro SOPER y WILLIAMS (29) explican el mecanismo de reacción por radicales, de la forma:



Admitiendo un mecanismo en cadena en el cual participase el Ni podría explicarse su gran efecto catalítico. Para comprobarlo se realizaron dos cinéticas, ya calculadas, con el complejo de Ni, se utilizaron las correspondientes a las concentraciones de catión complejo $1,5 \cdot 10^{-4}$ y $2 \cdot 10^{-4}$, introduciendo en la vasija de reacción lana de vidrio para comprobar el efecto de pared.

En un principio se intentó hacer introduciendo en la vasija de reacción 1,5 grs. de lana de vidrio, no pudiéndose ver con claridad el desplazamiento de la señal luminosa del galvanómetro en los intervalos de aparición del I_2 debido a una gran oscilación de la señal, probablemente a causa de que la agitación une la lana de vidrio y ésta golpea a los electrodos produciendo la oscilación de la señal. Se ha observado experimentalmente que la oscilación de la señal luminosa es muy sensible si la agitación no es constante, por lo que se usa en las experiencias un motor sincrónico.

Se disminuyó la cantidad de lana de vidrio y las cinéticas se hicieron añadiendo a la vasija de reacción 0,5 grs. de lana de vidrio. Comparando los resultados de la tabla I en ausencia de lana de vidrio, para las concentraciones de catión complejo $1,5 \cdot 10^{-4}$ y $2 \cdot 10^{-5}$, con los resultados en presencia de lana vidrio (tabla III) se comprueba que la disminución de la constante de velocidad en presencia de lana de vidrio parece estar de acuerdo con un mecanismo en cadena, siendo el efecto de la lana de vidrio un efecto de pared. No obstante, sería preciso la obtención de más datos experimentales para confirmar el mecanismo de la acción de este complejo, así como estudiar su efecto en otras reacciones entre aniones.

CONCLUSIONES

1.^a—Establecida una técnica experimental adecuada, se estudia el efecto de los cationes complejos hexammino cobalto (III), trietildiamina cobalto (III), dicloro dietilendiamina cobalto (III), dietilendiamina cromo (III) y trietilendiamina

níquel (II), sobre la velocidad de la reacción persulfato-ioduro, comprobándose un notorio aumento de la misma en relación con la obtenida en las mismas condiciones cuando no están presentes dichos complejos.

2.^a—Teniendo en cuenta las bajas concentraciones de reactivos ($[K_2S_2O_8] = 1,25 \cdot 10^{-3}$ y $[KI] = 2,5 \cdot 10^{-3}$) y las de los complejos empleadas en las distintas cinéticas (entre $0,2 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-3}$), se confirma que sus efectos catalíticos permanecen a estas altas diluciones.

3.^a—Se discute, la posibilidad de interpretar el efecto catalítico mediante una reacción intermedia de oxidación-reducción, descartándose tal hipótesis y demostrando que se trata de un efecto específico no electrostático debido a la polarización que el catión complejo ejerce sobre el ión persulfato, facilitando su ataque por el ioduro.

4.^a—Se comprueba la influencia de la carga del catión sobre el efecto salino, mediante un estudio comparativo de los valores obtenidos para el complejo monovalente del cobalto frente a los encontrados para los complejos trivalentes de cobalto y cromo.

5.^a—Se confirma la existencia de efectos específicos de los iones, a igualdad de carga, comprobando que los valores de la constante de velocidad obtenidos por nosotros son mucho mayores que los citados en la bibliografía para otros iones de igual carga, como el lantano.

6.^a—A mayor abundamiento y en relación con la conclusión anterior, se comprueba que el efecto obtenido en el complejo monovalente del Co, el de menor acción de los estudiados en el presente trabajo, es mucho mayor que el del catión potasio, citado en la bibliografía, a pesar de que este se señala como sorprendentemente alto entre los alcalinos.

7.^a—Se comprueba que el efecto salino puede expresarse cuantitativamente mediante una ecuación del tipo propuesto por PERLMUTTER-HAYMAN y STEIN, calculándose los parámetros correspondientes.

8.^a—Se obtienen unos resultados anómalos para el catión trietilendiamino níquel (II), cuyo efecto no es comparable a ninguno de los estudiados por nosotros o citados en la bibliografía.

9.^a—Se propone una interpretación del efecto ejercido por dicho ión complejo basado en una cinética en cadena, previa comprobación experimental de un efecto de pared, y que en un principio, justificaría su elevada acción catalítica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MARSHALL, H.—*J. Chem. Soc.*, 59, 771 (1891).
- (2) PRICE, T. S.—*Z. Physik. Chem.*, 27, 474 (1898).
- (3) KING, C. V. y JETTE, E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1.034 (1929).
- (4) KING, C. V. y JETTE, E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1.048 (1929).
- (5) KISS, A. y BOSSANTI, I.—*Rec. Trav. Chim.*, 51, 434 (1932).
- (6) KISS, A. y BRUCKNER, Y.—*Z. Physik. Chem.*, 128, 71 (1927).
- (7) AMIS, E. S. y POTTS, J. E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2.883 (1941).
- (8) KING, C. V. y KNUDSON, O. M.—*J. Am. Chem. Soc.*, 60, 687 (1938).
- (9) MERETOJA, A.—*Ann. Acad. Sci. Fenicae. Ser. A II. Chem.* 24, 59 (1947).
- (16) PERLMUTTER-HAYMAN, B. y STEIN, G.—*J. Chem. Phys.*, 40, 848 (1964).
- (11) INDELLI, A. y AMIS, E. S.—*J. Am. Chem. Soc.*, 82, 333 (1966).
- (12) INDELLI, A. y PRUE, J. E.—*J. Chem. Soc.*, 107 (1959).
- (13) KING, C. V. y JACOBS, M. B.—*J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1.704 (1931).
- (14) International Union of Pure and Applied Chemistry "Reports on Symbolism and Nomenclature", *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5.535 (1960).
- (15) KING, C. V. y STEIN-BACH, O. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4.779 (1930)
- (16) PERLMUTTER-HAYMAN, B. y STEIN, G.—*J. Chem. Phys.*, 40, 848 (1964).
- (17) MORGAN, K. J.—*Quart. Rev.*, 8, 129 (1954).
- (18) BRONSTED y BJERRUM.—*Química Física GLASSTONE*, S. pág. 1.004. Madrid. 2.^a Edic. (1957).
- (19) DEBYE, P. y HUCKEL, E.—*Química Física GLASSTONE*, S. pág. 861. Madrid. 2.^a Edic (1957).
- (20) OLSON, A. R. y SIMONSON, T. R.—*J. Chem. Phys.*, 17, 1.167 (1949).
- (21) SCATCHARD, G.—*Natl. Bur. Standars (U. S.) Circ. N.º 524*, 185 (1953).
- (22) MAYER, J. E.—*J. Chem. Phys.*, 18, 1.426 (1950).
- (23) KIRKWOOD, J. G.—*Chem. Revs.*, 19, 275 (1936).
- (24) KISS, A.—*Rec. Trav. Chim.*, 48, 509 (1929).
- (25) KISS, A. y BOSSANYI, I.—*Z. Physik., Chem.*, 134, 26 (1928).
- (26) KISS, A. y BOSSANYI, I.—*Rec. Trav. Chim.*, 47, 619 (1928).
- (27) KISS, A. y BOSSANYI, I.—*Acta Sci. Univ. Francisco-Josephinae. Acta Chem., Minera, Phisica*, 1, 59 (1929).
- (28) KISS, A., BOSSANYI, I. y URMANCZY, A.—*Acta Lit. Sci. Univ. Hung. Francisco-Josephinae, Sect. Chem. Mineral, Phys.*, 2, 210 (1932).
- (29) SOPER, F. G. y WILLIAMS, E.—*Proc. Roy. Soc. (London)* 140 A, 59 (1933).
- (30) CARASSITI, V. y DEJAK, C.—*Atti. Accad. Nazl. Classe Sci., fis, mat y nat.*, (8) 3, 445 (1947).
Atti. Accad. Acl. Ist. Bologna, Classe Sci., fis. Rend., Ser 11, 2 (1955).
Soc. Ital. Prog. Sci. Atti., 45 Riunione, Naples, (1955).
- (31) CARASSITI, V. y DEJAK, C.—*Atti. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 15, 63 (1957).
- (32) CARASSITI, V. y DEJAK, C.—*Ann. Chim.*, 49, 233 (1959).
- (33) CARASSITI, V. y DEJAK, C.—*Ann. Chim.*, 49, 1.718 (1959).
- (34) HOWELLS, W. J.—*J. Chem. Soc.*, 1939, 463.
- (35) HOWELLS, W. J.—*J. Chem. Soc.*, 1941, 641.
- (36) HOWELLS, W. J.—*J. Chem. Soc.*, 1943, 203.
- (37) ROLLA, M. y CARASSITI, V.—*Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Univ. Bologna*, 7, 37 (1949).
- (38) HOWELLS, W. J.—*J. Chem. Soc. Suppl. N.º 1*, 5.844 (1964).

- (39) INDELLI, A., SECCO, F. y FERNÁNDEZ CASTAÑÓN, M. L.—*Ann. Chim.*, 56, 207 (1966).
- (40) *Inorganic Syntheses*, 2, 217, 220 (1946).
- (41) GROSSMAN y SCHUCK.—*Ber.*, 39, 1899 (1906)
- (42) TUPIZINA.—Tesis Doctoral, Zurich (1912).
- (43) ROLLINSON, C. L. y BAILAR, J. C.—*J. Am. Chem. Soc.*, 65, 250 (1943).
- (44) *Inorganic Syntheses*, 6, 200 (1960).
- (45) VON KISS.—*Rec. Trav. Chim.*, 46, 230 (1927).
- (46) TOPLEY, B.—*Quart. Revs.*, 3, 345 (1949).
- (47) LIVINGSTON, R.—*J. Chem. Educ.*, 7, 2887 (1930).
- (48) BERINGER, F. M. y GINDLER, E. M.—*J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3200 (1955).
- (49) LA MER, V. K. y KAMNER, M. E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2832 (1931).
- (50) LA MER, V. K. y FESSENDEN, R. W.—*J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2351 (1932).
- (51) LA MER, V. K.—*J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1.739, 3.678 (1933).
- (52) NIELSEN, R. F.—*J. Am. Chem. Soc.*, 58, 206 (1936).
- (53) KNUDSEN, O. M. y KING, C. V.—*J. Am. Chem. Soc.*, 60, 687 (1938).
- (54) KAPPANNA, A. N. y PATWARDHAN, H. W.—*J. Indian Chem. Soc.*, 9, 379 (1932).
- (55) VON KISS, A. y VASS, P.—*Z. An. Allgem. Chem.*, 217, 305 (1934).
- (56) MILLER, C. C.—*Proc. Roy. Soc., A* 145, 288 (1934).
- (57) JANNELLI, L.—*Gazz. Chim. II.*, 83, 983 (1953).
- (58) AMES, D. P. y WILLARD, J. E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4811 (1954).
- (60) FAVA, A. y PAJARO, G.—*J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5203 (1956).
- (61) SHPPARD, J. C. y WAHL, A. C.—*J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1.020 (1957).
- (62) BURNETT, R. L. y HAMMETT, L. P.—*J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2415 (1958).
- (63) WYAT, P. A. K. y DAVIES, C. W.—*Trans. Faraday Soc.*, 45, 774 (1949).
- (64) DANIELS, F.—*Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1, 233 (1950).
- (65) BARRET, J. y BAKENDALE, J. H.—*Trans. Faraday Soc.*, 52, 210 (1956).
- (66) FORCHEIMER, O. L. y EPPLE, R. P.—*J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5.772 (1952).
- KING, E. L. y PANDOW, M. L.—*J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3.063 (1953).
- DUKE, F. R. y BORCHERS, C. E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5.186 (1953).
- DUKE, E. y QUINNEY, P. R.—*J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3.800 (1954).
- BRUBAKER, C. H. y COGRT, A. J.—*J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5.530 (1956).
- SUTCLIEFE, L. H. y WEBER, J. R.—*Trans. Faraday Soc.*, 52, 1.225 (1956).
- SELBIN, J. y BAILAR, J. C.—*J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4.285 (1957).
- DODSON, V. H. y BLACK, A. H.—*J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3.657 (1957).
- BRUBAKER, C. N., Groves, K. O., MICHEL, J. P. y PKNOP, C.—*J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4.641 (1957).
- (67) DAVIES, C. W. y WILLIAMS, I. W.—*Trans. Faraday Soc.*, 54, 1.547 (1949).
- (68) POIRIER, J. C.—*J. Chem. Phys.*, 21, 972 (1953).
- (69) TAUBE, H.—*Chem. Revs.*, 50, 69 (1952)
- (70) INDELLI, A.—*Gazz. Chim. Ital.*, 92, 365 (1962).
- (71) BONINO.—*Mem. R. Acad. Ital.*, 4, 415 (1933).
- (72) CRYDER, J. W.—*J. Chem. Phys.*, 37, 718 (1962).
- (73) INDELLI, A.—*Ann. Chim.*, 46, 367 (1956).
- (74) HEALY, R. M. y KILPATRICK, M. L.—*J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5.258 (1955)
- (75) HOPPE, J. I. y PRUE, J. E.—*J. Chem. Soc.*, 1957, 1.775.
- (76) HOLMBERG, B.—*Z. Phys. Chem.*, 79, 147 m (1912).
- (77) ROBINSON, R. A. y STOKES, R. H.—“Electrolyte Solutions”—*Butterworths Scientific Publications*, London pág. 381 (1955).
- (78) INDELLI, A.—*J. Phys. Chem.*, 65, 240 (1961).

- (79) CHRISTIANSEN, J. A. y SCATCHARD, G.—E. A. Moelwyn-Hughes "The Kinetics of Reaction in Solutions" 2.^a Edz. Clarendon Press. Oxford 1956, pág. 102 y sigs.
- (80) DAVIS, H. G. y LA MER, V. K.—*J. Chem. Phys.*, 10, 585 (1952).
- (81) INDELLI, A., NOLAN, G. y AMIS, E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3.237 (1960).
- (82) INDELLI, A., NOLAN, G. y AMIS, E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3.233 (1960).
- (83) BEVAN, J. R. y MONK, C. B.—*J. Chem. Soc.*, 1956, 1.396.
- (84) BELL, R. P. y PRUE, J. E.—*J. Chem. Soc.*, 362 (1949).
- (85) INDELLI, A.—*Ann. Univ., Ferrara, Nouva Serie I*, 129 (1960).
- (86) FRIEDMANN, H. B. y ANDERSON, B. E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 61, 116 (1939).
- (87) INDELLI, A. y BARTOCCI, V.—*Ann. Chim.*, 55, 92 (1965).
- (88) INDELLI, A. y GIACOMELLI, A.—*Ann. Chim.*, 55, 170 (1965).
- (89) INDELLI, A.—*Ann. Chim.*, 46, 717 (1956).
- (90) LA MER, V. K. y FRIEDMANN, H. B.—*J. Am. Chem. Soc.*, 52, 876 (1930).
- (91) INDELLI, A.—*Congre. Chim. Pure et appli.*, 16, Paris (1957). *Ment. Sect. Chim. Minerale* 779.
- (92) INDELLI, A.—*J. Phys. Chem.*, 65, 972 (1961).
- (93) INDELLI, A., BARTOCCI, V., FERRANTI, F. y LUCARELLI, M. G.—*J. Phys. Chem.*, 70 631 (1966).
- (94) INDELLI, A.—*Ann. Chim.* 53, 620 (1963).
- (95) FAUCHERRE, J.—*Compt. Rend.*, 227, 1.367 (1958)
- (96) BROWN, P. G. M. y PRUE, J. E.—*Proc. Roy. Soc. (London)*, A 232, 320 (1955)
- (97) GUGGENHEIM, E. A.—*Disc. Faraday Soc.*, 24, 53 (1957).
- (98) INJELLI, A.—*Ann. Chim.*, 47, 586 (1957).
- ((99) FAVA, A. y PAJARO, G.—*J. Chem. Phys.*, 51, 594 (1954).
- (100) FAVA, A. y BRESADOLA, S.—*Ann. Chim.*, 77, 5.792 (1955).
- (101) INDELLI, A.—*Trans. Faraday Soc.*, 59, 1.287 (1963).
- (102) INDELLI, A., FERRANTI, F. y SECCO, F.—*J. Phys. Chem.*, 70, 631 (1966).
- (103) AMIS, E. S. y STERN, K. H.—*Chem. Revs.*, 59, 1 (1959).
- (104) PARTS, A.—*Ann. Chim.*, 50, 988 (1960).
- (105) CARASSITI, V. DEJAK, C. y MAZZEI, I.—*Ann. Chim.*, 50, 988 (1960).
- (106) ORGEL, L. E.—*Quart. Revs.*, 8, 422 (1959).

El presente Trabajo constituye la tesis Doctoral de la autora, efectuada bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé, Catedrático de Química física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, y fue presentada el día 15 de junio de 1968 ante el Tribunal constituido por:

PRESIDENTE:

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé.

VOCALES:

Prof. Dr. D. Carlos Nogareda Domenech.

Prof. Dr. D. Antonio Espurz Sánchez.

Prof. Dr. D. Salvador Senent Pérez.

SECRETARIO:

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Habiendo obtenido la calificación de “Sobresaliente cum laude”

ESTUDIO SOBRE LOS FACTORES QUE INFLUYEN DURANTE EL PRENSADO DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS

POR

BENIGNO FERNANDEZ RASCON

RESUMEN

Una de las preocupaciones de todo refractarista, es la formación de grietas que tienen lugar, en numerosas ocasiones, durante el prensado de las distintas piezas cerámicas.

El presente trabajo, consiste en un estudio sobre los factores que, a nuestro juicio, motivan estas deficiencias y forma de corregirlas.

Los ensayos, se han realizado sobre prensas de fricción de 100, 150 y 250 Tn.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Branche der feuerfesten Steine, macht man sich oft Gedanken über die Risse, die während des pressens in de verschiedenen keramischen Steinen entstehen.

Die vorliegende Arbeit zeigt ein Studium über die Faktoren, die diese Fehler verursachen, und wie man sie verbessern kann.

Die Analysen (Proben) wurden in den Friktions-Pressen von 100 - 150 und 250 Tn. ausgeführt.

INTRODUCCION

La formación de grietas y fisuras, que tiene lugar durante el prensado de las piezas cerámicas, hace que sea totalmente necesario un riguroso control, sobre distintos factores que pueden motivar estas deficiencias.

Lógicamente, todo material cerámico que presente estas deficiencias, figuras 1, 3 y 4, no es apto para su utilización, lo que hace que este problema represente una verdadera preocupación para todo fabricante.

El presente trabajo, consiste en un estudio sobre diversos factores que, en nuestra opinión, motivan estas deficiencias y forma de corregirlas.

Nuestros ensayos, han sido orientados, totalmente, al prensado de materiales refractarios.

1.—*Ensayos previos.*

Los ensayos se realizaron sobre prensas de fricción de 100, 150 y 250 Tn. Las piezas prensadas fueron ladrillos normales, de 230 x 115 x 65 mm.

Hemos partido de moldes nuevos, que no presentaban ningún desgaste.

Se utilizó chamota, caolín previamente calcinado, con un grano máximo de 2,8 mm. Las arcillas y caolines, presentaban una granulometría igual a la que se indica en las tablas I y II.

Verificados los ensayos sobre la distribución ideal del grano de chamota y arcilla, empaquetadura, consistente en hallar los porcentajes idóneos de los distintos tamaños de grano, tratamos de observarla durante las mezclas efectuadas.

Asimismo, se ha realizado una serie de ensayos, sobre la forma más idónea de preparar la masa semiseca y hemos llegado a la siguiente conclusión: En el mezclador se procede a mojar solamente la chamota, sin ningún aglomerante, como arcillas o caolines. Cuando se encuentra bien humedecida, se añaden los demás componentes. De esta manera, se obtiene una pasta que contiene una pequeñísima cantidad de grumos. En el supuesto contrario, mezclar chamota y arcilla en primer lugar y a continuación el agua, la formación de grumos, en forma de pequeñas bolas, es muy elevada.

2.—*Porcentaje mínimo de chamota.*

Comenzamos haciendo ensayos, sobre la mínima cantidad de chamota que nos era necesaria para poder prensar y no originarse grietas. Los ensayos se realizaron, en principio, en las prensas de baja presión, 100 y 150 Tn. El prensado se efectúa, a base de un primer golpe lento seguido de dos fuertes.

Los resultados referentes a la formación de grietas, tanto exteriores como interiores, son los valores medios de las dos prensas que, junto con los porcentajes de chamota, arcilla y caolín damos a conocer en la tabla III. La granulometría que presentaba el caolín y la arcilla, se expresa en la tabla I.

Vistos los resultados obtenidos, tabla III, no se debe trabajar con menos del 62 % de chamota y estimamos conveniente, como margen de seguridad, tomar el 65 %, para nuestros ensayos.

Con las prensas de 250 Tn, el mínimo de chamota necesario corresponde al 66 %, por lo que se tomará el 68 %.

Hasta un contenido del 68 % de chamota, pueden ser utilizadas las prensas de baja presión y hasta un 75 % las de más alta, siempre que se quieran obtener buenas características. Si elevamos el contenido de chamota, es necesario introducir como mínimo, un 10 % de caolín o arcilla finamente molido, tabla II, o en

forma de barbotina, al objeto de aumentar la zona de contacto. De todas maneras, las características físicas de los materiales obtenidos, una vez cocidos, han sido inferiores en lo que se refiere a la resistencia mecánica, tabla VI.

3.—*Influencia del primer golpe de prensado.*

Durante el prensado de los ladrillos o piezas, deberá tenerse sumo cuidado, de que el primer golpe se efectúe de modo suave, a fin de que el aire ocluido pueda ser expulsado más fácilmente. En caso contrario, se producirían numerosos agrietamientos.

Se realiza una serie de ensayos a base de dar el primer golpe fuerte, con masas que presentan un contenido en chamota del 65 % al 69 % respectivamente, según se trate de prensar en las prensas de baja o más alta presión. En la tabla IV, se citan los porcentajes de piezas que presentaban agrietamientos. Dichos resultados, nos indican claramente la influencia de la presión de la prensa.

Queremos hacer notar, que la mayoría de los ladrillos tomados como buenos, presentan una especie de esponjamiento, grietas muy pequeñas, que han de repercutir forzosamente, en las propiedades físicas del material refractario lo que será debido, a una deficiente expulsión del aire contenido en la masa refractaria.

4.—*Humedad de la pasta.*

Las pastas semisecas preparadas, presentan un contenido de chamota, que varía entre el 62 % y el 70 %.

Como es lógico, la cantidad de agua dependerá de la proporción de arcilla y chamota, así como del tamaño de la prensa. Las variaciones obtenidas han sido:

Con una humedad superior al 7,6%, aparece un altísimo porcentaje de grietas.

Con una humedad que ha oscilado entre el 2,4 % al 6,6 %, se observa una buena estructura.

5.—*Influencia de la granulometría de la arcilla.*

Han sido realizados ensayos, a base de emplear con distinta granulometría los caolines y arcillas.

Cuando se utilizó una granulometría, como la indicada en la tabla II, tuvimos que trabajar con un mínimo de chamota que oscilaba entre el 67 % y el 70 %. Con un porcentaje menor, el peligro a la formación de grietas, era muy elevado. Empleando una granulometría, como la indicada en la tabla I, nos ha permitido trabajar con un porcentaje de chamota inferior en un 4 % a 6 %, sin producirse agrietamientos. Ello indica claramente, que los granos de caolín o arcilla, principalmente de caolín, hacen el efecto de chamota y favorecen la "empaquadura", es decir, rellenan los huecos libres.

El caolín utilizado presenta un aspecto duro y pétreo en su estado natural.

Es aconsejable, que siempre que se desee trabajar con un exceso de caolines y de arcillas, en las proporciones indicadas, se realice en prensas de fricción que no excedan de las 200 Tn.

6.—*Grietas debidas al molde.*

Cuando el molde aparece desgastado, se comprueba que ocasiona grietas exteriores, de la forma que se indica en la figura 1. Hemos realizado una serie de medidas, sobre moldes que daban grietas y que presentaban una altura de prensado de 76 mm y de 20 mm, figura 2. En nuestra opinión, cuando el molde comienza a ser peligroso, debiendo ser retirado, lo es cuando presenta un desgaste de 0,22 mm como máximo, para tener un límite de seguridad, ya que los valores hallados se encuentran entre 0,25 mm y 0,35 mm.

De la contemplación de la figura 2, se observa bastante homogeneidad en las curvas y:

a) Aumenta el desgaste desde cero, en la parte inferior de la pieza prensada, hasta un máximo en el borde de prensado.

b) El llegar a cierta dimensión, originada por el desgaste, hace que la pieza sufra un frenado en los bordes, debido a que el molde se estrecha y se produce una flexión en la pieza, al ser el borde de ésta mayor que la salida del molde y que la estampa expulsora.

c) En las placas laterales se produce, ligeramente disminuido, el mismo fenómeno.

En no pocas ocasiones, las piezas presentaban agrietamientos solamente en la zona externa sin que éstas penetraran en su interior. Ello indica, que las placas del molde se encuentran en parte desgastada, pero no lo suficientemente para que la grieta penetre en su interior. Cuando esto se observe, es necesario retirar los moldes de la prensa.

7.—*Grietas debidas a la pasta.*

Han sido realizados numerosos ensayos a base de variar los tamaños de grano de la chamota y del caolín. Es de señalar, que hemos mantenido lo más exactamente posible, las conclusiones a que llegamos en los ensayos anteriores. Los ensayos han consistido, en averiguar qué granulometría deben presentar las pastas o mejor dicho, la cantidad de finos que es admisible para que se produzca un buen prensado, sin agrietamientos interiores ni exteriores.

Los resultados obtenidos, han sido los que se indican en la tabla V.

De lo expuesto en dicha tabla V, se deduce que en la cantidad de finos por debajo de 0,5 mm, el porcentaje idóneo que debe presentar la pasta debe encontrarse 37 % a 40 %.

Todo ello nos demuestra, la gran importancia que tiene la composición de la masa y que, en nuestra opinión, es la causa principal de la formación de grietas interiores. Debemos resaltar, que las fisuras interiores eran muy grandes, figura 3, y en cambio, en el exterior muy pequeñas. Incluso en algunas piezas, exteriormente no se notaban, figura 4.

Como es natural, un factor básico, es la presión de las prensas. Para los ensayos en que hemos partido de un contenido superior a 70 % de chamota, se utilizaron las prensas de 250 Tn y con un porcentaje inferior, las de 100 y 150 Tn.

En la tabla VI, detallamos una de las series realizadas, a base de ir variando la chamota y el caolín, manteniendo constante la arcilla plástica. A su vez, damos a conocer los resultados obtenidos de ensayos realizados.

La resistencia mecánica disminuye, al aumentar el contenido de chamota, debido a que las prensas no tienen suficiente presión. Asimismo, al presentar un mayor contenido de arcilla, se origina en las piezas cerámicas una fuerte cohesión, por la acción de la temperatura. A la vista de los resultados, se deduce, que el intervalo ideal de trabajo para nuestras prensas, objeto de estudio, se encuentra entre 65 % a 75 %.

CONCLUSIONES

a) La composición de la mezcla debe llevar como mínimo, según la presión de la prensa, de 65 % a 75 % de chamota.

b) Para trabajar con cantidades superiores al 75 % de chamota, es necesario introducir arcilla finamente molida.

c) No debe prensarse dando fuerte el primer golpe. En el supuesto de no producirse grietas, se forman pequeños esponjamientos.

d) La humedad dependerá de la proporción de arcilla-chamota y de la presión de la prensa. De todas formas, no deberá exceder del 6 % y no menos del 2,4 %.

e) Puede reducirse el contenido de chamota, empleando arcillas poco plásticas, con un tamaño de grano no muy fino.

f) Las grietas exteriores son debidas al mal estado del molde, a la humedad y al estado de la masa.

g) Las grietas interiores, se originan debido a falta de uniformidad de la masa o cuando se sobrepasa un límite de finos.

TABLA I

Tamices

	> 1 mm. %	0,6-1 mm. %	0,3-0,6 mm. %	0,1--0,3 mm. %	01 mm. %
Caolín	1	27	25	21	26
Arcilla	0	17	23	22	38

TABLA II

Tamices

	> 1 mm. %	0,6-1 mm. %	0,3-0,6 mm. %	0,1--0,3 mm. %	01 mm. %
Caolín	1	6	5	31	57
Arcilla	0	8	4	20	68

TABLA III

Chamota %	Caolín %	Arcilla %	Agrietamientos %
54	38	8	68
56	36	8	34
58	34	8	12
60	32	8	4
62	30	8	1

TABLA IV

Prensas Tn	Agrietamientos %
100	7
150	26
250	78

TABLA V

Tamices mm.	ChO %	ChP %	ChR %	ChS %
1,5	28	20	20	18
1,0-1,5	16	14	13	11
0,5-1,0	24	26	23	23
0,5	33	40	44	48

ChO, Sin grietas pero demasiado árida para prensar.
 ChP, Prensan bien y sin agrietamientos.
 ChR, Se forman pequeños agrietamientos.
 ChS, Se forman grietas.

TABLA VI

Chamota de 0 a 2,8 mm., %	62	65	70	75	85
Caolín, tabla I), %	30	25	20		
Caolín, (tabla II), %				15	5
Arcilla, (tabla I), %	10	10	10		
Arcilla, (tabla II), %				10	10
Resist. mecánica, Kgrs/cm ²	619	523	475	446	330
Densidad apart. grs/cm ₃	2,12	2,14	2,15	2,16	2,19
Resist. al fuego, ta, °C	1.450	1.470	1.490	1.490	1.470

BIBLIOGRAFIA

- GREGORY, J.—*Algunos comentarios y problemas relativos al proceso de prensado en seco.*—*Refract. J.*, 23 (1947).
- DAY, L.—*Cómo evitar los defectos en el prensado de refractarios.*—*Record.* 123 (1953).
- S. DE AZA PENDAS.—*Defectos de prensado.*—*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica*, Volumen 3-4 julio-agosto (1964).

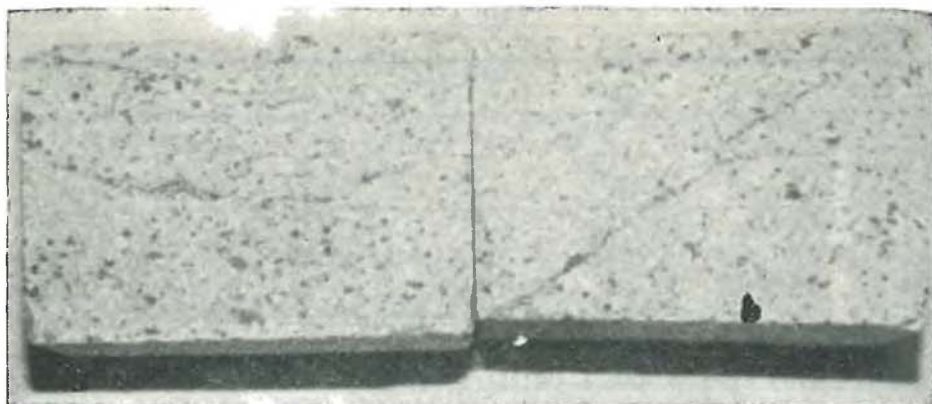


Fig. 1 Grietas interiores y exteriores

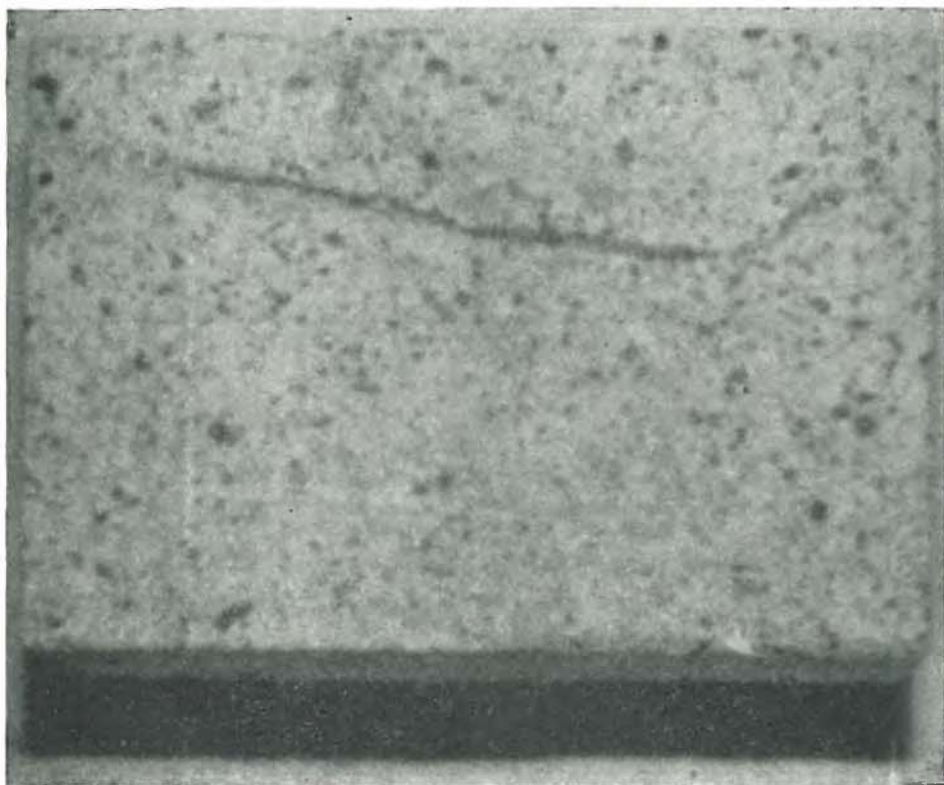
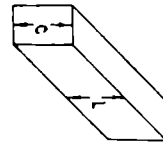
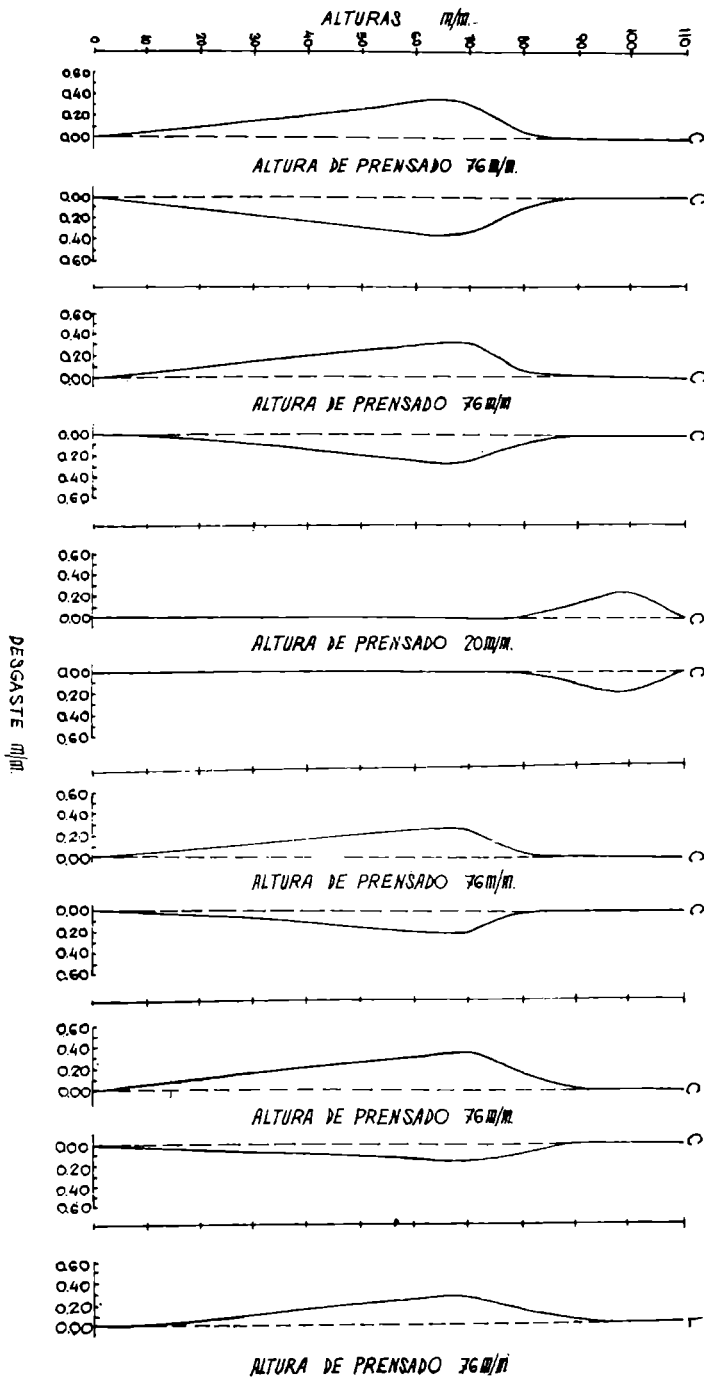


Fig. 3 Grieta interior y ligeramente exterior



CURVAS DE DESGASTE EN MOLDES DE PFRICCION

FIGURA -2-

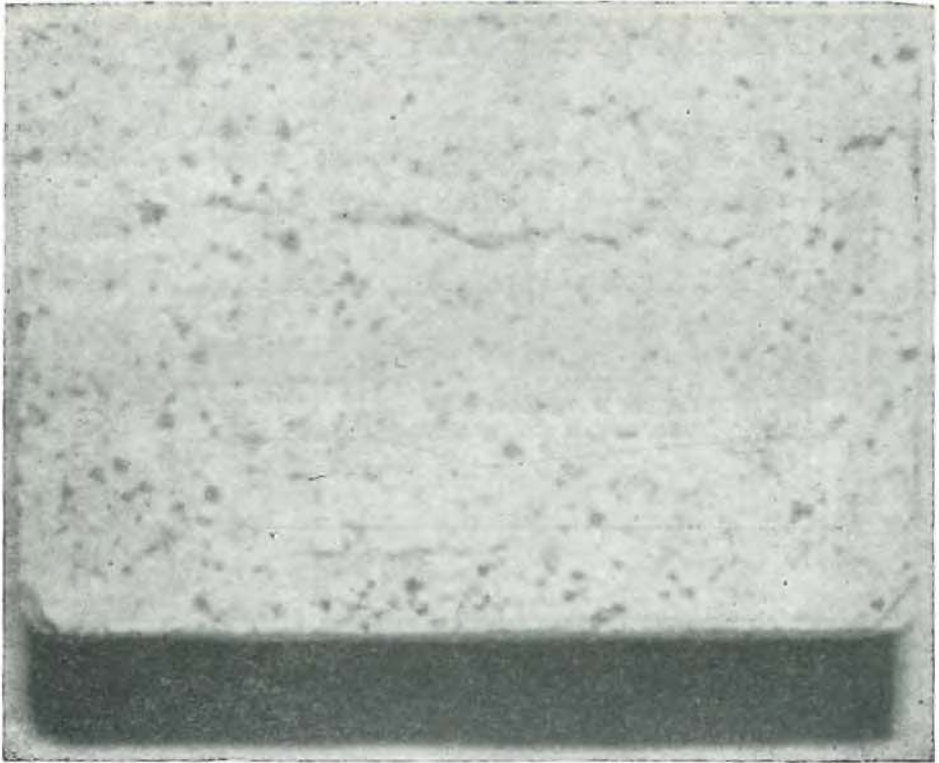


Fig. 4 Grieta totalmente interior

EL EFECTO TERMOELECTRETE EN LOS DIELECTRICOS

POR

ANTONIO Y DEMETRIO ESPURZ

DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA
UNIVERSIDAD DE OVIEDO

RÉSUMÉ

Dans le présent article, les différents aspects du phénomène des thermoelectrets sont passés en revue d'un point de vue général avec la bibliographie qui a paru jusqu'à aujourd'hui.

A partir de la découverte de l'électret par Eguchi en 1920, un assez grand nombre d'auteurs et entr'eux l'un de nous, ont fait des recherches sur la nature de l'effet de l'inversion de la charge superficielle dans l'électret et sur sa permanence à longue échéance.

Ici, nous donnons un résumé mathématique des théories d'Adams, de Swann et de Gubkin, ces dernières fondées sur les idées de Gross.

Finalement, nous dévoilons la réalité expérimentale de l'existence de domaines électriques dans le thermoelectret, analogues aux domaines ferromagnétiques. Les résultats trouvés par Heilmair pour les cristaux liquides serviraient ici à se faire une idée d'un traitement mathématique plus en accord avec l'expérience.

INTRODUCCION

Los conceptos ordinarios que se tienen en Electricidad sobre la polarización eléctrica interna en los "dieléctricos" y en los "semiconductores", son incapaces de dar cuenta del comportamiento eléctrico de los llamados "electretes"

La denominación de "electrete" fue sugerida por HEAVISIDE (1) para representar un dieléctrico electrizado con cargas de signos opuestos, en analogía con el imán permanente. Aunque es evidente, que la comparación discrepa, con la imposibilidad de la existencia de masas magnéticas libres en el imán, mientras que en el dieléctrico cabe la posibilidad de que aparezcan las cargas eléctricas libres.

Esta diferencia entre el magnetismo y la electricidad ya figura en la conocida teoría de MAXWELL, reflejada en las ecuaciones: $\text{div}B=0$ y $\text{div}D=4\pi\rho$

La posibilidad de obtener cuerpos dieléctricos polarizados permanentemente, fue descubierta por el físico japonés EGUCHI (2). Los electretes de EGUCHI, estaban constituidos por una mezcla fundida de cera carnauba y resina, la cual se dejaba enfriar bajo la acción de un campo eléctrico intenso.

Al cesar el campo eléctrico aplicado, la mezcla dieléctrica fría, presentaba una polarización eléctrica intensa, análoga a la ordinaria que trata la Electricidad para los dieléctricos reales. Es decir, la cara del dieléctrico frente al ánodo, adquiere cargas ligadas negativas, mientras que la cara del dieléctrico frente al cátodo las adquiere positivas. A este tipo de cargas eléctricas, se le denomina de “heterocargas”

Pues bien, el fenómeno observado por EGUCHI, fue que las heterocargas del dieléctrico disminuían con el tiempo, hasta anularse al cabo de dos días. Pero, a partir del anulamiento de éstas, la polarización eléctrica observada se invierte, creciendo gradualmente hasta alcanzar un valor máximo. Entonces, la cara del dieléctrico frente al ánodo adquiere ahora carga positiva y la cara del dieléctrico frente al cátodo la adquiere negativa. A este nuevo tipo de cargas, se le denomina de “homocargas”.

Estas denominaciones de “heterocarga” y “homocarga” fueron propuestas por GEMANT (3).

Los experimentos de EGUCHI, han sido confirmados posteriormente por otros investigadores, empleando dieléctricos diversos: ceras, resinas, polímeros sintéticos, cuerpos cerámicos, etc....

En el año 1937, el físico búlgaro NADJAKOFF (4) descubrió un “electrete” distinto, como consecuencia de sus estudios sobre el azufre policristalino. Hallando, que al iluminar una placa de azufre con luz blanca, para una iluminación de 6.000 lux, se generaba en el azufre una fotopolarización interna persistente, con acumulación de cargas volumétricas en el dieléctrico. Después de someter la placa de azufre a los efectos de fotoconducción, la polarización eléctrica se mantiene durante largo tiempo.

Los trabajos de NADJAKOFF, fueron continuados y ampliados por otros investigadores, quedando demostrada experimentalmente la polarización persistente interna, de ciertos dieléctricos cristalinos después de someterles a la acción de la luz o también con otras radiaciones.

Estos dos descubrimientos, han dado lugar a la posibilidad de producir una polarización interna semipermanente en determinados dieléctricos, calentándolos o iluminándolos bajo la acción de un campo eléctrico. Estos dos estados especiales de los dieléctricos, se conocen con los nombres de “termoelectretes” y de “fotoelectretes”.

En el presente trabajo, trataremos solamente lo referente al estado dieléctrico del “termoelectrete”, dejando para otro artículo el fenómeno del “fotoelectrete”.

ESTUDIOS EXPERIMENTALES SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS TERMOELECTRETES

Los primeros estudios de EGUCHI, tienden a demostrar que el estado termoelectrete es un fenómeno de volumen y no de superficie. Para lo cual, irradió el termoelectrete con rayos X, observando la disminución de la carga superficial por el efecto de ionización del aire que le rodea, pero al cabo de cierto tiempo, el electrete recobra la carga inicial que tenía. También, rascando las superficies del electrete, disminuye la carga superficial, para recobrarla rápidamente. Finalmente EGUCHI, llega a la conclusión de que el estado termoelectrete puede destruirse fundiéndolo (5).

Por lo que respecta a la naturaleza del dieléctrico para que sea capaz de adquirir el estado de termoelectrete, MIKOLA (6) ha tratado de dar una clasificación de sustancias dieléctricas, coincidiendo con GEMANT (3) en que el requisito esencial del dieléctrico es que posea moléculas polares. Sin embargo, este punto de vista no puede mantenerse en la actualidad, después de encontrar BALDUS (7) en 1954 el estado termoelectrete en el naftaleno no-polar y más recientemente, en 1958. GUBKIN y SKANAVI (8) llegaron a formar termoelectrete cerámicos no-polares, a base de titanatos de calcio, magnesio, cinc, estroncio y bismuto, como también de tetratitanatos y metatitanatos de bario y esteatita.

Estos resultados experimentales de obtención de termoelectretes con dieléctricos no-polares, son de gran importancia al considerar las teorías existentes que tratan de explicar este fenómeno.

THIESSEN, WINKEL y HERMANN (9) han estudiado las relaciones que existen entre los valores de la densidad superficial de carga, las condiciones de polarización del termoelectrete y la naturaleza del dieléctrico. Así, para un termoelectrete formado con una mezcla de cera carnauba y resina, aplicando un campo polarizante menor de 10 KV/cm, solamente se observa la heterocarga, con una densidad inicial de $2 \cdot 10^{-9}$ a $3 \cdot 10^{-9}$ C/cm², disminuyendo en 20 días a 10^{-9} C/cm². Valor que mantiene durante más de seis meses.

En cambio, polarizando con campos superiores a 10 KV/cm, la heterocarga inicial disminuye hasta anularse en un período de pocos días, apareciendo entonces la homocarga, con valores estables durante años.

Este efecto de la intensidad del campo polarizante, resulta primordial en el comportamiento del termoelectrete en relación con la naturaleza del dieléctrico.

Otro fenómeno observado por estos autores, es el efecto de potencial de contacto entre el electrodo metálico y la superficie del dieléctrico.

También en los termoelectretes se manifiesta un "efecto termodieléctrico" descubierto por COSTA RIBEIRO (10) caracterizado por la producción de corrientes eléctricas reversibles, cuando el dieléctrico se solidifica o se funde, con intensidades proporcionales a la velocidad de cambio de fase.

La investigación cuantitativa de las cargas volumétricas de los termoelectretes de acuerdo con las ideas de EGUCHI, fueron llevadas a cabo por JAEGER (11), contando el electrete en láminas perpendiculares a la dirección de la polarización. Para el termoelectrete ya citado de cera carnauba y resina, polarizado con campos inferiores a 10 KV/cm, la distribución volumétrica de cargas corresponde a la heterocarga. Pero, con campos polarizantes superiores a los 10 KV/cm, las cargas de volumen representan una homocarga concentrada en las proximidades de los electrodos.

De modo parecido a lo que sucede con los imanes, la larga vida de los termoelectretes depende de la naturaleza del dieléctrico y de las condiciones de conservación del mismo. Como veremos más adelante, las condiciones ideales de conservación de un termoelectrete, serán manteniendo sus electrodos en circuito corto. De no ser así, la carga del termoelectrete disminuye rápidamente. Sin embargo, el termoelectrete es capaz de recobrar su carga inicial total a los pocos días, si se le vuelve a poner en circuito corto. Fenómeno conocido con el nombre de "efecto del circuito corto"

La explicación de este efecto fue dada primeramente por ADAMS (12) y por GROETZINGER (13) bajo la hipótesis de que la disminución de la carga con el tiempo de un termoelectrete sin poner en circuito corto sus electrodos, equivale a la *despolarización* del dieléctrico, debido al desplazamiento de las cargas libres (o iones) bajo la acción de su propio campo interno. Pero, si los electrodos están en circuito corto, entonces el campo interno tiende a anularse al neutralizarse las cargas en las caras del dieléctrico con las influencias en los electrodos metálicos cesando la despolarización.

METODOS DE MEDIDA DE LAS CARGAS

La medida de la densidad superficial de la carga eléctrica sobre la superficie de los termoelectretes, se llevó a cabo en los primeros estudios que se hicieron, por el conocido método del "condensador desmontable" El método de medida seguido por uno de nosotros A. ESPURZ en colaboración con J.PALACIOS (14) fue parecido al de GEMANT (15).

En nuestro trabajo, el electrete descansa sobre el electrodo inferior fijo y aislado, pudiendo elevarse el electrodo superior, conectados ambos electrodos directamente a un electrómetro *Dolezalek*, montado en sistema idiostático.

Para medir la densidad superficial de carga σ sobre la cara superior del electrete, se abre la llave K y se eleva el electrodo receptor, con lo cual éste, tomará una carga por influencia igual y de signo opuesto a la que tiene la carga superior del electrete (fig. 1).

Siendo S el área del electrodo superior, V el potencial medido con el electrómetro y C la capacidad del sistema, se obtiene la densidad superficial de carga:

$$\sigma = \frac{C}{S} V \quad (1)$$

Debido, a que el ángulo de giro del espejo del electrómetro montado en sistema idiostático, viene dado por $\theta = c/2p.V^2$. Puede ponerse la relación: $V = K\sqrt{d}$ siendo K la constante instrumental y d la desviación leída sobre la escala. La ecuación (1) tomará la forma:

$$\sigma = K \frac{C}{S} \sqrt{d} \quad (2)$$

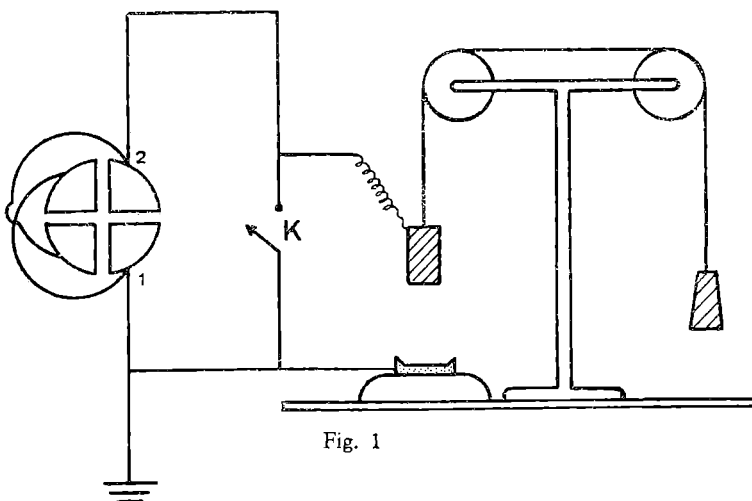


Fig. 1

Que da una proporcionalidad entre la densidad superficial de carga y la raíz cuadrada de la desviación leída en la escala del electrómetro.

Este método de medida, permite conectar en paralelo con el termoelectrete una capacidad conocida, conveniente para el ajuste de las desviaciones del electrómetro.

Otro método empleado para la medida de la carga superficial del electrete, está fundado en el calentamiento del termoelectrete hasta destruir su estado eléctrico. Ello va acompañado de la corriente de desplazamiento, acusable en el circuito exterior que une los dos electrodos del electrete. Así, la carga total del termoelectrete se obtendrá integrando la corriente de descarga con respecto al tiempo.

GROETZINGER y KRETSCH (16), hallaron que la despolarización total de un termoelectrete puede producirse a una temperatura inferior a la del punto de fusión del dieléctrico que lo forma.

Un método mixto, que mide simultáneamente la *carga de superficie* q y la corriente I en el circuito exterior que une los dos electrodos del termoelectreto, fue empleado por GROSS (17). La corriente exterior I de la descarga por calentamiento del dieléctrico; de acuerdo con la teoría de MAXWELL, al relacionar cargas con corrientes, será la suma de la corriente de conducción i a través de las superficies de contacto electrodo-dieléctrico y de la corriente de desplazamiento eléctrico dq/dt :

$$I = i + \frac{dq}{dt} \quad (3)$$

Si guiendo este método de medidas, GROSS llegó a la conclusión que cuando la corriente de conducción i es nula ($i=0$), el termoelectrete sólo presenta heterocargas, resultando:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad q = \int_0^{\infty} I dt \quad (4)$$

O sea, que la heterocarga puede determinarse integrando la corriente de desplazamiento con respecto al tiempo.

Pero cuando el termoelectrete llega a poseer heterocarga y homocarga, la corriente de descarga I estará representada por la ecuación (3).

El artificio de medida de GROSS tiene una descripción complicada, por lo cual representamos en la figura 2 el esquema de un dispositivo equivalente más sencillo, empleado por GERSON y ROHRBAUGH (18).

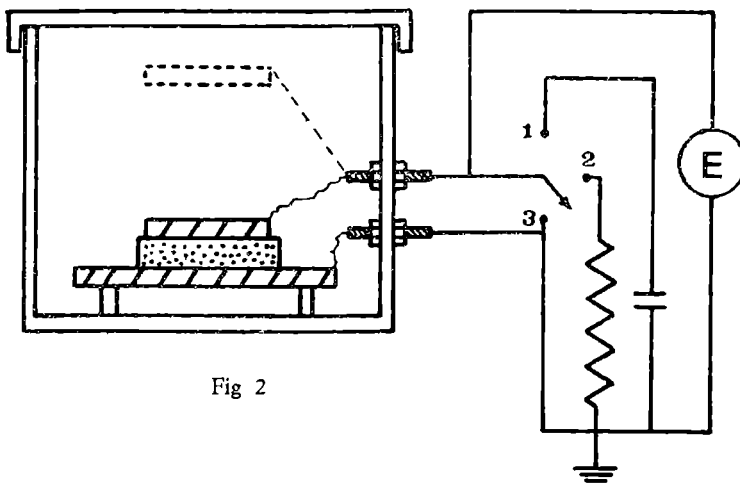


Fig 2

Se observará que este método no determina directamente la corriente de conducción interna i a través del dieléctrico. Sin embargo, podrá medirse por la diferencia dada entre la corriente exterior I y la corriente de desplazamiento dq/dt .

Otro método empleado, es el del *condensador vibratorio*, el cual produce tensiones alternativas, que pueden anularse por compensación con una tensión exterior. Este método ha sido empleado con gran precisión en las medidas de Roos (19).

Los termoelectretes de Roos están formados por membranas de "Mylar" de 5 m μ de espesor, extendidas en un anillo metálico y recubiertas con electrodos de oro obtenidos por evaporación sobre la membrana, formando así un condensador (fig. 3).

Estas membranas se electrizan a una temperatura de 120° C bajo la acción de un campo eléctrico, continuando éste hasta que se enfrían a la temperatura ambiente. Guardándolas a continuación en circuito corto.

Para la medida del potencial que tiene la membrana termoelectrete, se la hace vibrar a 330 Hz, induciendo ésta, tensiones alternativas sobre un electrodo auxiliar, las cuales se compensan aplicando una tensión directa a dicho electrodo, igual al potencial de la membrana. Este potencial compensador se mide con un voltímetro digital.

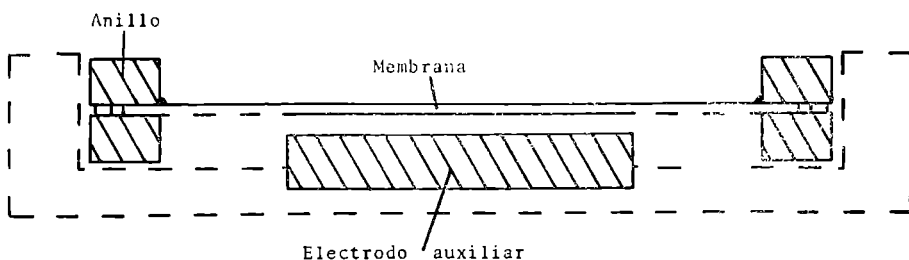


Fig. 3

TEORIAS SOBRE EL ESTADO TERMoeLECTRETE

Una de las primeras teorías para explicar este estado fue enunciada por ADAMS (20) bajo el supuesto de que la heterocarga es producida por la orientación de los dipolos moleculares, con un tiempo de relajación grande, debido a una polarización interna persistente.

Respecto a la homocarga, el autor supone que es producida por las cargas reales libres que han de compensar a la heterocarga. La transición de la heterocarga a la homocarga, la explica como consecuencia de la lenta disminución de la polarización interna del dieléctrico, que rompe el equilibrio entre las dos cargas de signos opuestos, apareciendo entonces la homocarga sobre la superficie del electrete.

ADAMS, supone que la lenta disminución de la polarización interna P con el tiempo t, sigue la ley exponencial:

$$P = P_0 e^{-\alpha t} \quad (5)$$

La densidad efectiva σ de la carga resultante, habrá de ser igual a la diferencia entre las densidades de la homocarga η y de la heterocarga P :

$$\sigma = \eta - P \quad \frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\eta}{dt} - \frac{dP}{dt} \quad (6)$$

Representando aquí, la disminución de la homocarga con el tiempo, a la corriente de conducción óhmica: $\frac{d\eta}{dt} = -\gamma E$

Siendo E el campo interno del termoelectreto y γ su conductividad eléctrica. Adoptando el sistema de unidades (CGSE) tendremos:

$$E = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} \quad \alpha P_0 e^{-\alpha t} = \frac{d\sigma}{dt} + \frac{4\pi\gamma}{\epsilon} \sigma \quad (7)$$

$$\text{Que dará como solución: } \sigma = \frac{\alpha P_0}{\beta - \alpha} \left(e^{-\alpha t} - e^{-\beta t} \right) \quad (8)$$

Siendo: $\beta = \frac{4\pi\gamma}{\epsilon}$. Al disminuir P muy lentamente y en el supuesto que $\alpha \ll \beta$ resulta:

$$\sigma = \frac{\alpha P_0}{\beta} \left(1 - e^{-\beta t} \right) \quad (9)$$

Ecuación que daría cuenta del rápido crecimiento de la densidad de la carga efectiva y de la subsiguiente disminución lenta de la misma.

Esta teoría de ADAMS, constituye el primer intento para explicar matemáticamente el fenómeno, pero conduce a valores de la densidad efectiva de la carga superficial σ en desacuerdo con los valores experimentales. Pues aún en el caso límite, de que la polarización inicial P_0 fuera producida por una alineación total de los dipolos, al polarizar el dieléctrico, resultaría: $P_0 = N_L \mu \cong 3 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$. Dando la ecuación (9) valores de σ muy inferiores a éste.

Luego, resulta evidente, que el supuesto de la orientación de las moléculas dipolares por el campo eléctrico aplicado es insuficiente para explicar el estado termoelectrete.

Posteriormente, fueron dadas a conocer las teorías de GROSS (21) y de SWANN (22), fundadas en el efecto simultáneo de las heterocargas y de las homocargas. GROSS, supone que la heterocarga es debida a la absorción dieléctrica producida por una polarización volumétrica de los dipolos, combinada con una polarización iónica. Mientras que la homocarga, es debida a la transferencia por conducción óhmica a través del espacio que existe entre el dieléctrico y el electrodo, donde se producen descargas eléctricas durante la polarización.

El tratamiento matemático de SWANN está caracterizado por dos causas: (a) Por una polarización semipermanente que disminuye con el tiempo. (b) Por una distribución de cargas de superficie y de volumen que también disminuye con el

tiempo por conducción óhmica a través del dieléctrico. Siendo estos dos efectos completamente independientes.

Considerando el volumen v del termoelectrete limitado por la superficie S , tendremos en él la carga ρv ($\rho =$ densidad volumétrica de carga). Siendo E_n la componente normal de campo respecto a S , se tiene:

$$-\frac{vd\rho}{dt} = \gamma \int_s E_n dS = \frac{\gamma}{\epsilon} \int_s D_n dS \quad (10)$$

De acuerdo con el teorema de GAUSS: $\int_s E_n dS = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_s \rho dv$, resulta:

$$-\frac{d\rho}{dt} = \frac{4\pi\gamma}{\epsilon} \rho, \text{ con la solución: } \rho = \rho_0 e^{-\frac{4\pi\gamma}{\epsilon} t} \quad (11)$$

Además de esta distribución de cargas reales con la densidad del volumen ρ , existe otra distribución de cargas virtuales, con densidad volumétrica ρ' , debidas a la polarización total ($\rho' = -\text{div}P'$).

$$P' = P + \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E \quad (12)$$

La polarización total será la suma de la polarización variable P y de la polarización inducida por el campo E .

Por otra parte existen las cargas libres de *superficie*, con densidades σ_1 y σ_2 sobre ambas caras del termoelectrete. Como también, cargas virtuales con densidades superficiales: $\sigma'_1 = P'_{n1}$, $\sigma'_2 = P'_{n2}$

Resultando la diferencia de potencial entre las dos caras del termoelectrete:

$$V_1 - V_2 = V_v + V_s \quad (13)$$

Representando V_v y V_s los potenciales de las cargas reales y virtuales de volumen y de superficie.

Considerando una rebanada del dieléctrico de espesor dx paralela a las caras del termoelectrete, formando un disco de espesor L . Representado en sección en la figura 4, se tiene:

$$V_v = -2\pi \int_0^L (\rho - \text{div}P') (2x - L) dx \quad (14)$$

La contribución al potencial V_s será:

$$V_s = 2\pi (\sigma_1 - P'_{n1} - \sigma_2 - P'_{n2}) L \quad (15)$$

De la relación entre los vectores desplazamiento y polarización eléctricos, resultará:

$$V_v = -\frac{2\pi}{\epsilon} \int_0^L (\rho - \text{div}P) (2x - L) dx \quad (16)$$

$$V_s = \frac{2\pi}{\epsilon} \left[\sigma_1 - \sigma_2 - (P_1 + P_2) \right] L \quad (17)$$

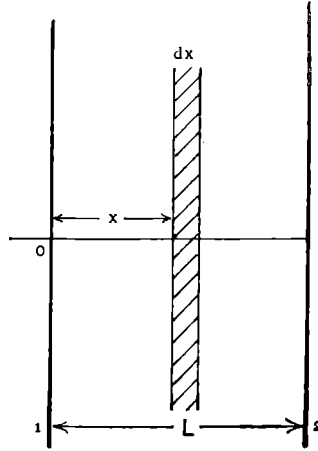


Fig. 4

Combinando estas dos ecuaciones, e integrando la primera, se obtiene la fórmula de SWANN:

$$V = V_1 - V_2 - \frac{2 \pi L}{\epsilon} \left[\sigma_1 - \sigma_2 - \frac{2}{L} \int_0^L P dx + \int_0^L \rho dx - \frac{2}{L} \int_0^L \rho x dx \right] \quad (18)$$

Esta fórmula da la diferencia de potencial entre las caras del termoelectrete, que dependerá de la diferencia de las densidades superficiales de las cargas reales; de las cargas reales de volumen: $\rho = \rho(x)$ y de la distribución de la polarización semipermanente: $P = P(x)$.

Sin embargo, la teoría de SWANN no da cuenta de la configuración distributiva de todas estas cargas.

Respecto a la conducción óhmica del termoelectrete, cuando se conectan sus electrodos a un circuito exterior, la densidad de corriente vendrá dada para la cara 1 por

$$j = \frac{d\sigma_1}{dt} + \gamma E_1 \quad (19)$$

Análogamente para la cara 2

$$j = -\frac{d\sigma_2}{dt} + \gamma E_2 \quad (20)$$

Resultando la densidad de corriente total:

$$2j = \frac{d}{dt} (\sigma_1 - \sigma_2) + \gamma (E_1 + E_2) \quad (21)$$

Teniendo en cuenta que $E = \frac{1}{\epsilon} (D - 4 \pi P)$

Tendremos $2j = \frac{d}{dt} (\sigma_1 - \sigma_2) + \frac{4 \pi \gamma}{\epsilon} (\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{4 \pi \gamma}{\epsilon} (P_1 + P_2)$ (22)

Si los electrodos del termoelectrete de superficie S cierran circuito sobre una resistencia externa R_e la densidad de corriente j que pasa por esta resistencia será:

$$j = -\frac{V}{SR_e} \quad \text{Quedando expresada la capacidad del termoelectrete por}$$

$$C = \epsilon \frac{S}{4\pi L}$$

La ecuación de continuidad tomará la forma:

$$\frac{d\rho}{dt} + \gamma \operatorname{div} E = \frac{d\rho}{dt} + \frac{4\pi\gamma}{\epsilon} \rho - \frac{4\pi\gamma}{\epsilon} \operatorname{div} P = 0 \quad (23)$$

Combinando este sistema de ecuaciones resulta:

$$\frac{dV}{dt} + \left(\frac{1}{CR_e} + \frac{4\pi\gamma}{\epsilon} \right) V + \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^L dx = 0 \quad (24)$$

Si representamos por R_d la resistencia óhmica del termoelectrete, tendremos:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_d} \quad \text{Siendo } R \text{ la resistencia total de las resistencias } R_e \text{ y } R_d$$

$$\text{en paralelo. } \frac{4\pi\gamma}{\epsilon} = \frac{4\pi L S \gamma}{\epsilon S L} = \frac{1}{CR_d}$$

Quedando reducida la ecuación (24) a

$$\frac{dV}{dt} + \frac{V}{RC} + \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^L \frac{dP}{dt} dx = 0 \quad (25)$$

Esta ecuación de SWANN da la variación del potencial entre los electrodos del termoelectrete, como la suma del efecto de conducción óhmica de las cargas reales y del efecto de disminución de la polarización semipermanente P en el dieléctrico.

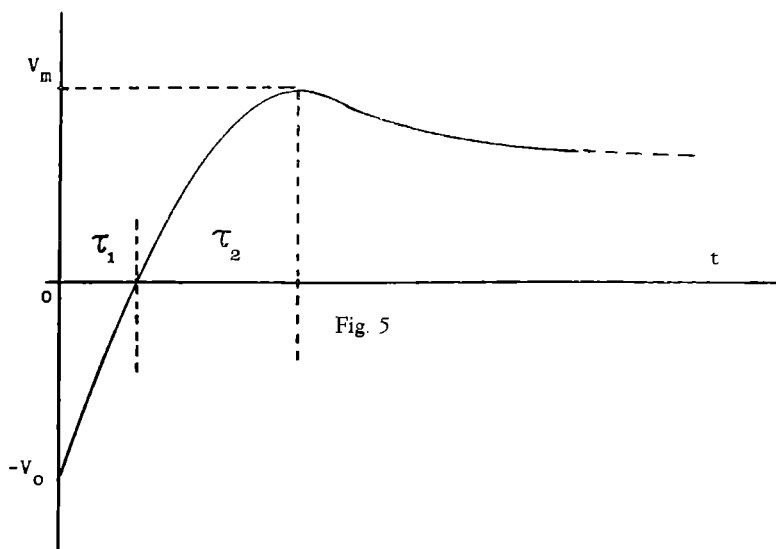
En el supuesto de que la disminución de la polarización siga una ley exponencial, la solución de la ecuación (25) sería:

$$V = \frac{4\pi\alpha RC}{(1-\alpha RC)\epsilon} \left(e^{-\alpha t} - e^{-t/RC} \right) \int_0^L P_0 dx + V_0 e^{-t/RC} \quad (26)$$

Ecuación capaz de representar el fenómeno de variación que sigue con el tiempo la carga del termoelectrete (fig. 5).

Inmediatamente después de formarse el termoelectrete, aparece la *heterocarga* que da lugar a la diferencia de potencial $-V_0$. Después de pocos días, esta heterocarga se anula, comenzando a partir de este momento a manifestarse la *homocarga*, creciendo con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo V_m . Para continuar disminuyendo muy lentamente en el transcurso del tiempo, quedando el termoelectrete cargado con la homocarga durante años.

Estos resultados experimentales de la transición de la carga que presenta la superficie del termoelectrete, pasando de una heterocarga a una homocarga, con el correspondiente cambio de signo, acusado por la diferencia de potencial V , pueden



interpretarse con la ecuación de SWANN. Así, denominando por τ_1 el tiempo que transcurre desde que el potencial inicial V_0 alcanza el valor nulo, y por τ_2 el tiempo necesario para que el potencial alcance el valor máximo V_m partiendo desde el anulamiento del potencial ($V=0$). Tendremos, para valores del parámetro: $\alpha RC \ll 1$

$$\begin{aligned} \tau_1 &= RC \ln \left(\frac{V_0}{V_m} \right) \\ \tau_2 &= - RC \ln \alpha RC \\ V_m &= \frac{4\pi}{\epsilon} \alpha RC \int_0^L P_0 dx \end{aligned} \quad (27)$$

Por ejemplo, un electrete de cera carnauba en forma de disco aplastado de espesor L , con electrodos de superficie S , de permitividad relativa ≈ 3 , con conductividad $\gamma \approx 10^{-18} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Presentará aproximadamente una resistencia

$$\text{óhmica: } R = \frac{L}{\gamma S} = \frac{L}{S} 10^{-6} \text{ (u.e.s)}$$

$$\text{Resultando: } RC = \frac{\epsilon S}{4\pi L} \frac{L}{S} 10^6 = \frac{\epsilon}{4\pi} 10^6 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ (CGSE)}$$

Suponiendo que el termoelectrete tiene una vida aproximada de 3 años: $\alpha = 10^{-8} \text{ seg}^{-1}$; $\alpha RC = 2 \cdot 10^{-3} \ll 1$.

Con la aproximación $V_0 = -V_m$ el tiempo de anulamiento de la carga sería:

$$\tau_1 = RC \ln 2 \simeq 1,5 \cdot 10^5 \text{ seg} \simeq \text{días}$$

Tardando la homocarga en alcanzar el valor máximo:

$$\tau_2 = -2 \cdot 10^5 \cdot \ln 2 \cdot 10^{-3} \simeq 12,6 \cdot 10^5 \text{ seg} \simeq 2 \text{ semanas}$$

Estos resultados teóricos están de acuerdo con los valores experimentales del termoelectrete de cera carnauba, cuando la homocarga disminuye exponencialmente con un tiempo de relajación: $1/\alpha = 10^8 \text{ seg} = 3 \text{ años}$.

Sin embargo, para aquéllos termoelectretes en que los valores de la conductividad óhmica son más altos que el formado por cera carnauba, y por consiguiente, con resistencias óhmicas menores, los resultados experimentales discrepan de los valores teóricos obtenidos con la fórmula de SWANN.

GUBKIN (23), trata de resolver esta dificultad, introduciendo la dependencia de la resistencia óhmica del dieléctrico, con los tiempos de transición heterocarga-homocarga de los termoelectretes. Considerando el detalle del efecto eléctrico producido por los electrodos cuando el termoelectrete se mantiene en circuito corto. Para lo cual relaciona el campo interno E_i con la densidad superficial media de carga σ (suma de las densidades superficiales de las cargas reales y virtuales sobre ambas caras del termoelectrete).

Con la fórmula: $E_i = 4 \pi A \sigma$ (28)

Donde el coeficiente A depende de las permitividades ϵ del dieléctrico y de la ϵ del medio que separa las superficies del dieléctrico y del electrodo, como también de la geometría del termoelectrete en circuito corto. De aquí:

$$A = \frac{1}{\epsilon} \quad E_i = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma$$

El tratamiento matemático de la teoría de GUBKIN (24) es parecido al de SWANN, pero teniendo en cuenta las cargas superficiales y las cargas volumétricas de conducción. Relacionando la polarización con el tiempo, mediante un tiempo característico de relajación, llega a la fórmula:

$$\tau_2 = \tau_1 + \frac{\ln \frac{\epsilon A}{\alpha RC}}{\frac{\epsilon A}{RC} \left(1 - \frac{\alpha RC}{\epsilon A} \right)}$$

Este autor encuentra para la cera carnauba los siguientes valores experimentales: $\epsilon = 2,8$; $\gamma = 10^{-18} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; campo polarizante exterior = 11 Kv/cm; $\sigma_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$; $\tau_1 \simeq 4 \text{ horas}$; $\tau_2 \simeq 7 \text{ días}$.

Los valores calculados, de acuerdo con su teoría, cuando los electrodos del termoelectrete presentan una separación de 10^{-8} cm respecto a las caras del dieléctrico, son las siguientes:

Cera carnauba ...: $\frac{RC}{\epsilon A} \gg 10^{10}$ seg $1/\alpha \simeq 0$ seg
 Nylon id $\simeq 10^7$ seg $1/\alpha \simeq 5 \cdot 10^4$ seg

De estos resultados se deduce que el tiempo de relajación $\tau = \frac{RC}{\epsilon A}$ es el que determina la vida del termoelectrete, proporcional a la resistencia óhmica R del mismo, lo cual supone que el dieléctrico deberá de presentar una conductividad eléctrica muy baja.

Por otra parte, el tiempo de relajación $1/\alpha$, será el que gobierna la disminución de la polarización semipermanente P, que sigue la ley exponencial de la fórmula (5).

Las teorías de GUBKIN y de SWANN, están fundadas en las ideas de GROSS sobre la existencia de dos clases de cargas en el termoelectrete: la heterocarga y la homocarga intrínsecas.

En la primera etapa del fenómeno del termoelectrete, domina la primera sobre la segunda, presentando las caras del dieléctrico una heterocarga efectiva. Pero debido a la despolarización, en la segunda etapa, es la homocarga intrínseca la que domina sobre la otra, manifestándose la homocarga efectiva sobre las caras del dieléctrico.

Analizando las dos teorías de SWANN y de GUBKIN, éstas tratan de explicar cuantitativamente el fenómeno, partiendo de una ley de despolarización, de una conducción óhmica y del efecto del circuito corto. Observándose que los resultados teóricos coinciden con los valores experimentales solamente en determinados termoelectretes.

Evidentemente, el termoelectrete constituye un depósito de cargas eléctricas, cuya formación es atribuida por GROSS a un fenómeno de absorción de cargas, debido a la polarización dieléctrica según la teoría de los dipolos de Debye.

Para explicar el mecanismo de la inversión del signo de las cargas efectivas sobre las caras del termoelectrete, los autores de estas teorías, se apoyan en la disminución con el tiempo de la polarización semipermanente, combinada con la conducción óhmica a través del dieléctrico de las cargas reales (libres). Finalmente, tratan el fenómeno de contacto entre el electrodo y la superficie del dieléctrico.

Este último fenómeno, aunque tiene su importancia en los valores que alcanza la carga medida sobre la superficies del termoelectrete, constituye un efecto anejo al de la formación de cargas permanentes en el dieléctrico.

INSUFICIENCIA DE ESTAS TEORIAS PARA EXPLICAR LA ESTRUCTURA DEL TERMOELECTRETE

En primer lugar hay que tener presente, que se pueden obtener termoelectretes con dieléctricos no polares: el de naftaleno de BALDUS (7) y los cerámicos de GUBKIN y SKANAVI (8), que no son debidos a la orientación de los dipolos.

Por otra parte, varios experimentos han puesto de manifiesto la existencia de estructuras cristalinas características en los termoelectretes. Como lo demuestran las microfotografías de NAKATA (26), los estudios sobre los mismos con rayos X, realizados por EWING (27) y los trabajos de GROETZINGER (28) sobre la alta conductividad térmica anómala que presentan los termoelectretes, equivalente a las que producen las estructuras ordenadas.

Fundándonos en estas realidades experimentales, creemos que se podrá explicar el mecanismo eléctrico del termoelectrete mediante la formación de "dominios" electrizados en el dieléctrico, similares a los dominios de WEISS que aparecen en los imanes permanentes. Pudiéndose también invocar aquí, un efecto parecido al de BARKHAUSEN, basado en las tensiones mecánicas producidas en el estado termoelectrete. Lo cual confirmaría la piezoelectricidad observada por ADAMS (20), MEISSNER (30) y TURPAIN y DUREPAIRE (31).

Otras comprobaciones experimentales que apoyan la formación de estructuras ordenadas en los termoelectretes, son los resultados obtenidos por KAST (29), al descubrir la variación de la permitividad cuando se funden cristales líquidos nemáticos (p-azoxianisol) bajo la acción de un campo eléctrico intenso. Como también, la conocida despolarización total del termoelectrete por calentamiento, junto con la despolarización obtenida por GROETZINGER y KRETSCH (16) aplicando sobre el termoelectrete campos eléctricos alternativos con frecuencias de $6 \cdot 10^7$ Hz.

Pero una prueba concluyente y directa de la formación de estructuras de dominios, es la encontrada por HEILMEIER (25) en los cristales líquidos nemáticos (p-azoxianisol y ácido p-butoxibenzoico) al fundirlos por calentamiento y sometidos a la acción de un campo eléctrico intenso ($5 \cdot 10^3$ V/cm). Las estructuras de dominios formadas por este procedimiento en láminas delgadas, las hizo visibles empleando una técnica especial óptico-electrónica.

Del estudio experimental del comportamiento cinético de la variación del tamaño del dominio en la estructura, se obtiene el siguiente tratamiento teórico:

Llamando D al tamaño del dominio, E al campo eléctrico normal aplicado sobre la lámina, τ al tiempo de relajación de DEBYE y μ a una constante de proporcionalidad.

La velocidad de formación del dominio podrá expresarse por

$$\frac{dD}{dt} = \frac{D}{\tau} + \mu E$$

La solución de esta ecuación cinética sería:

$$D = \mu \tau C \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$

En el supuesto que: $D < D_{\max}$ $D = D_{\max} e^{-t/\tau}$

Que daría una relación exponencial para la disminución del tamaño del dominio con el tiempo, precisamente del mismo tipo que la que relaciona la disminución de la polarización con el tiempo. Empleada esta última en las teorías anteriores.

Esta ecuación, podría simplificarse para un tiempo característico del decrecimiento del tamaño del dominio:

$$t_2 \approx \tau (D_{\max} / D_0 - 1)$$

O también, de acuerdo con los resultados experimentales de proporcionalidad del tamaño del dominio con el espesor de la lámina.

$$t_2 \approx \tau \left(\frac{kd}{D_0} - 1 \right)$$

Siendo D_0 el tamaño mínimo del dominio, d el espesor de la lámina y k una constante de proporcionalidad.

Para valores altos del tiempo de relajación: $\gg t$. El tamaño máximo del dominio vendría dado por

$$D_{\max} \approx \mu E t_1 = kd \quad t_1 = \frac{kd}{\mu E} = \frac{k}{\mu} \frac{d^2}{V}$$

O sea, que el tiempo t_1 necesario para formar una estructura de tamaño máximo de dominio será proporcional al espesor de la lámina e inversamente proporcional al campo eléctrico aplicado. Lo cual ha sido comprobado experimentalmente.

Por otra parte, el tiempo t_2 de decrecimiento del tamaño del dominio será proporcional al tiempo de relajación τ y al espesor d de la lámina dieléctrica.

De estas fórmulas se deduce, que el tiempo t_1 necesario para que el tamaño del dominio alcance el valor máximo, dependerá de la relación $\frac{d}{E} - \frac{d^2}{V}$ cuyo valor máximo estará limitado por la "rigidez dieléctrica" de la sustancia que forma el termoelectrete. Así, los termoelectretes de ROSS (19) formados por membranas de MYLAR de 5 m de espesor, con tensiones de polarización de 200 volts, quedan polarizados rápidamente.

Sin embargo, el tiempo t_2 del decrecimiento del dominio desde el tamaño máximo D_{\max} al tamaño mínimo D_0 para un termoelectrete de un espesor determinado d , será proporcional al tiempo de relajación τ , con valores muy altos para dieléctricos de conductividad muy pequeña. Valor representado en la teoría de

GUBKIN por $\frac{RC}{\epsilon A}$

Este paralelismo que se da en el comportamiento, entre el decrecimiento del tamaño del dominio y la disminución de la polarización con el tiempo, conduce a tratamientos matemáticos parecidos, para la explicación del fenómeno que da lugar a la larga vida de los termoelectretes.

BIBLIOGRAFIA

- (1) O. HEAVISIDE.—Electrical Papers. Vol. 1, 488.—Macmillan. London (1892).
- (2) M. EGUCHI.—J. Phys. Japan. 3, 110 (1921).
- (3) A. GEMANT.—Phil. Mag. 20, 929 (1935).
- (4) G. NADJAKOFF.—Phys. Zeit. 39, 226 (1932)
- (5) M. EGUCHI.—Phil. Mag. 49, 178 (1925).
- (6) S. MIKOLA.—Zeits. f. Phys. 32, 476 (1925).
- (7) W. BALDUS.—Z. angew. Phys. 6, 481 (1954).
- (8) A. N. GUBKIN, G. I. SKANAVI.—Izvest. Akad. Nauk SSSR, 22, 330 (1958).
- (9) P. A. THIESSEN, A. WINKEL, K. HERRMANN.—Phys. Z. 37, 511 (1936).
- (10) J. COSTA RIBEIRO.—Anais de Academia Brasileira de Ciencias. 22, 3 (1950).
- (11) P. GAEGER.—Ann. Phys. 21, 481 (1934).
- (12) E. P. ADAMS.—J. Franklin. Inst. 204, 469 (1927).
- (13) G. GROETZINGER.—Phys. Z. 37, 589 (1936).
- (14) J. PALACIOS, A. ESPURZ.—An. Fis. Quim. 40, 725, 738 (1944).
- (15) A. GEMANT.—Phil. Mag. 20, 929 (1935).
- (16) G. GROETZINGER, H. KRETSCH.—Z. Phys. 103, 337 (1936).
- (17) B. GROSS.—J. Chem. Phys. 17, 866 (1949).
- (18) R. GERSON, J. H. ROHRBAUGH.—J. Chem. Phys. 23, 2.381 (1955).
- (19) J. ROOS.—J. App. Phys. 40, 3.135 (1969).
- (20) E. P. ADAMS.—J. Franklin. Inst. 204, 469 (1927).
- (21) B. GROSS.—J. Chem. Phys. 17, 866 (1949).—Brit. J. App. Phys, 1, 259 (1950).
- (22) W. F. G. SWANN.—Phys. Rev. 78, 811 (1950).—J. Franklin. Inst. 250, 219 (1950). Id. 255, 513 (1953).
- (23) A. N. GUBKIN.—Zhur. Tekh. Fiz. 27, 1.954 (1957).
- (24) V. M. FRIDKIN, I. S. ZHELUDEV.—“Photoelectrets and the Electrophotographic Process” Van Nostrand (1966).
- (25) G. H. HEILMEER.—J. Chem. Phys. 44, 644 (1966).
- (26) K. NAKATA.—Proc. Phys. Mth. Soc. Japan. 9, 179 (1927).
- (27) M. EWING.—Phys. Rev. 36, 378 (1930).
- (28) G. GROETZINGER.—Phys. Z. 37, 589 (1936).
- (29) W. KAST.—Z. Phys. 71, 39 (1931); 76, 19 (1932).
- (30) A. MEISSNER.—Zeits. f. Tech. Phys. 9, 430 (1928).
- (31) A. TURPAIN, M. DUREPAIRE.—Chem. Rev. 189, 739 (1929).

ALGUNAS PLANTAS DEL AYUNTAMIENTO DE PUEBLA DE LILLO (LEÓN)

POR
JAIME ANDRES

SUMMARY

27 species recolected in Puebla de Lillo (León) district are recorded with some brief indications about their ecology. A bibliographical revision of each of the specie early mentioned in similar ecological areas are also performed.

Cystopteris fragilis BERNH.

Fisuras de rocas calizas en los bordes de la carretera Lillo-Camposolillo WILLKOMM y LANGE la citan en Villafranca del Bierzo. LEROY y LAINEZ en Peña Labra a 1.600 m. LOSA la encontró en Peña Redonda, Curavacas, Mampodre y Riaño. LERESCHE y LEVIER la habían visto anteriormente en Aliva (Santander).

Trollius europaeus L.

Frecuentes en prados de siega húmedos en el término de Puebla de Lillo conocido por Fuente la Villa.

WILLKOMM y LANGE la citan en Liébana y Arvas. LOSA y MONTSERRAT en Mampodre y Piedras Luengas.

Rhamnus alpina L.

Sobre calizas al borde de la carretera que conduce de Lillo a Camposolillo.

En el Prodrumus Florae Hispanicae aparece citado en Cantabria sin especificar más. BORJA lo encontró en Nacedo (León).

Silene legionensis Læg.

Al sur de Puebla de Lillo sobre calizas.

WILLKOMM y LANGE la citan en Villadangos y Peñafurada. LOSA en Villanueva de la Peña, Cervera, Riaño y Crémenes. LERESCHE y LEVIER la habían visto también en Cervera. A su vez BORJA la cita en Nocedo (León).

Comarum palustre L.

Praderas encharcadas el término de Las Repuntas (Lillo). El Prodrómus no la cita más que en Cataluña y Centro. RIVAS GODAY y RIVAS MARTÍNEZ la citan en los "sagunachus" de Arvas.

Geum urbanum L.

Borde de los caminos que cruzan los pastizales en Sancibrián (Lillo).

WILLKOMM y LANGE la dan como frecuente en toda España. LAÍNZ la cita en Picos de Europa y LOSA en Riaño y Cervera.

Sanguisorba officinalis L.

Muy abundante en prados de siega más abajo de Lillo (San Tirso), formando grandes rodales.

WILLKOMM y LANGE la dan como existente en el Norte, Centro y Oriente de la Península. LEROY y LAÍNZ la citan en la Vega del Carrión como nueva para la provincia de Palencia. LOSA la vio en Riaño y Puerto de Tarna. También el P. LAÍNZ la cita por su cuenta en Liébana, Aliva e Isoba (Lillo).

Spiraea hispani Hoffmanns/Link.

En calizas al sur de Puebla de Lillo, término de Sancibrián. No la cita el Prodrómus. BORJA la encontró en Nocedo (León).

Saxifraga hypnoides L.

En fisuras de rocas en la carretera Lillo-Camposolillo.

WILLKOMM y LANGE la dan en Leitariegos, Laguna de Arvas y Villafranca del Bierzo. LOSA en Peña Labra, Mampodre y Cervera.

Angelica laevis Gay.

Prados de siega en el término de Sancibrián.

Aparece citada en el WILLKOMM entre Brañas de Arriba y Leitariegos. LAÍNZ la da en Busdongo y Leitariegos. BORJA la encontró escasísima en Nocedo (León).

Ligusticum pireneum GOU.

En laderas contiguas a la carretera en el Puerto de San Isidro.
El Prodrómus Florae Hispanicae la cita en Mieres y en Castro (León).

Meum athamanticum Jacq.

En prados de siega cerca del Puerto de San Isidro.
WILLKOMM y LANGE citan su existencia en Leitariegos, Arvas y Reinosa.
LEROY y LAÍNZ en Peña Labra y Piedras Luengas. LOSA y MONTSERRAT en San Glorío y Mampodre. RIVAS GODAY y RIVAS MARTÍNEZ en Laguna de Arvas.

Myrrhis odorata L.

Prados de siega al sur de Lillo (Sancibrián).
Anteriormente la habían citado en la Cordillera Cantábrica LAÍNZ, LOSA y MONTSERRAT. RIVAS GODAY y RIVAS MARTÍNEZ la citan en Somiedo

Trinia glauca (L.) Dum.

En calizas al sur de Lillo. Abundante.
La cita más cercana a esta zona es la que aparece en el Prodrómus en Monte Torozo (Valladolid). También LOSA la vio en Peña Redonda (Palencia).

Antirrhinum meoanthum LK.

Laderas al borde de la carretera Lillo-Camposolillo.
WILLKOMM y LANGE la denuncia en Reinosa y Peña Redonda. LAÍNZ en la Babia Alta (León).

Pedicularis palustris L.

En prados muy húmedos en el término de Fuente la Villa (Lillo). No la cita el Prodrómus en la Cordillera Cantábrica.

Ajuga rotundifolia wk. et Cut.

Praderas encharcadas en el término de Las Repuntas (Lillo).
WILLKOMM y LANGE la dan en los Montes Carpetanos.

Thymelea coridifolia (Lam.) Endl.

Alto de San Isidro a 1.500 m.
WILLKOMM la cita en El Huerto (Santander). LOSA en Tarna y Mampodre.

Carduus nutans L.

Borde de la carretera en el término de San Tirso (Lillo).
El Prodrómus Florae Hispanicae lo cita en Portugaleta.

Crepis albida Will.

Laderas calizas en Sancibrián (León).

WILLKOMM y LANGE lo dan en Villa de Palos y Castro (León). LOSA en Cervera (Peña Redonda) y BORJA en Nocedo (León).

Crepis lampsanoides (Gouan) Froel.

En el Pinar de Lillo. Abundante. En el mismo lugar que lo encontró RIVAS MARTÍNEZ.

Hieracium bombycinum B.R.

En fisuras de rocas calizas al sur de Puebla de Lillo.

LERESCHE y LEVIER lo citan de Potes a Cervera. LOSA y MONSERRAT en Mampodre.

Blysmus compressus Panz/Link.

Prados húmedos en el término de La Patina (Lillo).

LOSA y MONSERRAT lo encontraron en Mampodre. El P. LAÍNZ en Peña Ubiña, San Emiliano e Isoba (Lillo). RIVAS GODAY y RIVAS MARTÍNEZ en Somiedo.

Carex vesicaria L.

Cerca del río Silván en el término del Cantón (Lillo).

El Prodrómus no lo cita en la Cordillera Cantábrica.

Festuca arundinacea Schreb.

En prados de siega en el término de Sancibrián (Lillo).

LOSA y MONSERRAT la citan en el pinar de Lillo.

Faestuca pratensis Huds.

En los mismos prados que la anterior.

WILLKOMM la cita en Arvas.

Fisetum flavescens P. B.

En prados de siega en las inmediaciones de Lillo.

LOSA lo da en Cervera y Peña Labra. BORJA en N^o 10 (León). RIVAS GODAY y RIVAS MARTÍNEZ en la laguna de Arvas.

BIBLIOGRAFIA

- BORJA CARBONELL, J.—*Datos para la flora cantábrica. Plantas de Nacedo (León)*.—Ann. Inst. Bot. Cavan. T. XI (I) (1952), 419-436.
- LAINZ M., S. J.—*Aportaciones al conocimiento de la flora cántabro astur, VI*.—Bol. Inst. Est. Ast., ser. C. 5: 3-43 (1962).
- *Aportaciones al conocimiento de la flora cántabro astur, II*.—Collect. Bot. 5 (2): 429-460 (1958).
- *Aportaciones al conocimiento de la flora cántabro astur, V*.—Bol. Inst. Est. Ast., ser. C. 3: 147-186 (1961).
- *Aportaciones al conocimiento de la flora cántabro astur, VII*.—Bol. Inst. Est. Ast., ser. C. 7: 35-81 (1963).
- LERESCHE et LEVIER.—*Deux excursions botaniques dans le nord de l'Espagne et le Portugal*. Lausana (1880).
- LEROY, E. y LAINZ M., S. J.—*Contribución al catálogo de la flora palentina*.—Collect. Bot. 4 (1): 82-123 (1954).
- LOSA, T. M. y MONTSERRAT, P.—*Aportación al estudio de la flora de los montes cantábricos*.—Ann. Jard. Bot. Madrid, 10, 2.º (1952), 413-509.
- LOSA T. M. y MONSERRAT, P.—*Aportación al estudio de la flora de los montes cantábricos*.—Ann. Jard. Bot. Madrid, 10, 2.º (1952), 413-509.
- *Nueva aportación al estudio de la flora de los montes cantábrico-leoneses*.—Ann. Inst. Bot. Cavan. XI (2) (1952): 385-462.
- RIVAS GODAY, S., RIVAS MARTINEZ, S.—*Una visita a la Laguna de Arvas*.—Ann. Inst. Bot. Cavan. XVI (1958): 565-586.
- RIAS MARTINEZ, S.—*Relaciones entre los suelos y la vegetación en la comarca de la Puebla de Lillo (León)*.—Anales de Edafología y Agrobiología. T. XXIII, 5-6 (1964): 323-333.
- WILLKOMM, M. et LANGE, J.—*Prodromus Florae Hispanicae*.—Vol. I, II, III. Stuttgartiae (1870).

JUNCUS STRIATUS SCHOUSB, EN VEGAS DEL CONDADO (LEON)

POR

M. MAYOR Y J. ANDRES
DEPARTAMENTO DE BOTANICA

SUMMARY

This note records the presence of *Juncus striatus* Schousb. in *Isoeto-Nanojuncetea* in Vegas del Condado, León, Spain.

Al realizar estudios en esta localidad, en comunidades de la *Clase Isoëto Nanojuncetea*, nos sorprendió la presencia de una especie de *Juncus* desconocida que clasificamos como *Juncus striatus* Schousb., debido a que, después de varios años de estudios florísticos realizados por LOSA y MONTSERRAT no haya sido citada para estas regiones cantábricas y tampoco lo hayamos encontrado nosotros en las campañas de los años 1967-68 y 69.

Dicha especie la citan en el *Prodromus Florae Hispanicae* de WILLKOMM y LANGE en las provincias de Málaga y Cádiz.

Consultando el herbario de la Facultad de Farmacia de Madrid, aparecen pliegos de PÉREZ LARA recogidos en Arroyo de Albaladejo, Convento del Valle y Sierra de Aljibe, localidades todas ellas de la provincia de Cádiz.

En el Jardín Botánico de Madrid existen los siguientes pliegos: San Pablo de los Montes (Toledo) por REUTER; Puente de los Franceses (Madrid) 1921, por A. ATERIDO; Bujedo (Burgos), 1906, por SENÉN y ELÍAS; El Rasillo de Cameros (Logroño) leg. et det. por ZUBIRA; Sierra de Albarracín a Tramacastilla por PAU; Puerto de Santa María (Cádiz) determinado por C. VICIOSO y El Vallejo (Albacete) leg. et det. por GONZÁLEZ-ALBO.

LOSA y MONTSERRAT en su "Aportación al estudio de la flora de los Montes Cantábricos" cuando hacen la discusión de su nueva especie *Juscus pisuergae*, al

diferenciarlo del *Juncus striatus*, hacen constar que este último no se encuentra en la región cantábrica.

Acompañaban al *Juncus striatus* las siguientes especies: *Ranunculus ophioglossifolius*, *Myosotis sicula*, *Mentha pulegium*, *Pulicaria cf. uliginosa*, *Juncus acutiflorus*, *Juncus pygmaeus*, *Haleocharis multicaulis*, *Scirpus holoschoenus*, *Deschampsia caespitosa* y *Polypogon maritimus*.

BIBLIOGRAFIA

- COSTE, H.—Flore de la France. Fomo III. Paris. Libraire des Sciences Naturelles.
- LOSA, T. M. y MONTSERRAT, P.—Aportación al estudio de la flora de los Montes Cantábricos. Ann. Inst. Bot. A. J. Cavanilles X (2), 1951: 413-509.
- MAIRE, R.—Flore de l'Afrique du Nord. Volumen III, Paul Lechevalier. Paris.
- WILLKOMM, M. et LANGE, J.—Podromus Florae Hispanicae. Vol. I, pág. 184. Stuttgart (1870).



Juncus striatus Schousb.

EL CAREX LOSCOSII, LANGE EN FRIAS DE ALBARRACIN (TERUEL)

POR

M. MAYOR Y J. ANDRES
DEPARTAMENTO DE BOTANICA

SUMMARY

This article records *Carex Loscosii* Lge. in Frias de Albarracín, Teruel, Spain, in similar communities to those showed by Loscos in 1878.

Carex Loscosii Lange

in Kjob. Videns K. MEDDEL (1877-78), p. 233 en WILLK, et LANGE Fl. Hisp. suppl. p. 33: = *C. Mairii* var. *Loscosii*.

RICHTER Pl. Europ. VI, p. 163 and Christ (agrees doubtfully) in Bull. Soc. Belg. V. 24 pas. 2 (1885) p. 12.

Con motivo de estudiar la dispersión geográfica, comportamiento ecológico y fitosociológico de la *Pulsatilla vulgaris* Miller, en la Península Ibérica, nos desplazamos a las Sierras de Albarracín y Montes Universales.

En nuestro itinerario visitamos la localidad de Frías de Albarracín, donde no encontramos dicha especie, pero, sin embargo, estaba en el Puerto de Bronchales. No obstante, nos sorprendió la presencia de una comunidad higrófila en la que había un *Carex* que después hemos confirmado como *C. Loscosii* Lange. Al presentar ciertas afinidades con el *Carex Mairii* Coss. et Germ. y ser una especie un tanto discutida en nuestra península, nos ha parecido interesante destacar de nuevo su presencia en localidades vecinas a las que lo encontró Loscos, su autor.

Estimamos que su área geográfica se extiende por las Sierras de Albarracín, Montes Universales y Sierra de Gúdar, llegando hasta Sierra Magina. Pues en el herbario de la Facultad de Farmacia de Madrid, hemos encontrado un pliego de

Cuatrecasas, plantas de la Sierra de Magina (Sierra de la Cruz, Barranco del Ronco) que ha sido determinado como *Carex Mairii* Coss. et Germ. En nuestra opinión estimamos que se trata del *Carex Loscosii* Lge.

Transcribimos la descripción de MAURICE WILLKOMM en *Illustrationes Florae Hispanicae insularumque Baleariarum*, donde destaca como caracteres morfológicos diferenciales frente al *Carex Mairii*, el presentar las hojas recorridas por dos surcos paralelos uno a cada lado del nervio medio.

Por otra parte, apreciamos en los ejemplares herborizados y consultados en los herbarios, el aspecto más glauco de sus hojas que lo asemeja al *Carex flacca* Scheb. (*C. glauca* Scop.). La citada descripción es la siguiente:

“*Carex Loscosii* Lge. *Diagn.* plantar. penins. iber. novar. 1878, p. 4 *Losc.* Tratado de plant II, p. 167 (*Carex Mairii* Coss. var. *Exicc.* florae Arag. Cent. I, núm. 92 et tratado de plant. I. p. 44.

Hab. en Aragonia australi circa Castelserás juxta “la acequia nueva” et alibi, verosimiliter cum aqua e montibus australibus devecta — Floret Majo, fruct. maturat Junio.

En 1864, me remitió el Sr. Loscos un individuo mezquino de esta planta, encontrado más arriba de Castelserás al borde de la Acequia nueva, rogándome que le dijera el nombre de la especie. Después de haberlo comparado con todas las especies del grupo de la *C. distans*, al cual debía pertenecer, me pareció que la planta en cuestión era alguna forma de la *C. Mairii* Coss. *Germ.*, opinión que más tarde fue confirmada sin reparo por el difunto REUTER, al cual el Sr. Loscos había comunicado otro ejemplar aparecido más abajo de Castelserás, a pesar que yo mismo había propuesto en duda el nombre de la *C. Mairii* para aquella planta. Habiéndose propagado en abundancia ésta en cercanías de Castelserás el Sr. Loscos ha tenido ocasión de estudiarla y diferenciarla de la *C. Mairii*, lo que ha hecho en 1877 en sus apuntes sobre las plantas de la centuria primera de su “Series exiccata Florae Aragonensis” (Tratado de plantas, I, p. 44). Dos años más tarde mi amigo LANCE publicó esta especie con el nombre de *C. Loscosii* en el opúsculo arriba mencionado, habiéndose servido, para establecer su especie, de los ejemplares que el Sr. Loscos había distribuido a los suscriptores de la *Exiccata*. Finalmente queriendo yo hacer un dibujo exacto de esta especie nueva y poseyendo pocos ejemplares y no muy buenos de ella pedí al Sr. Loscos ejemplares completos que éste se sirvió remitirme en abundancia el año pasado, y esos ejemplares han servido para la lámina de esta entrega. Al mismo tiempo el Sr. Loscos me escribió acerca de esta planta curiosa lo siguiente:

“Los ejemplares remitidos se han cogido en el Encajonado del Gallipunte (una canal o caja de madera, por dentro de la cual discurre la Acequia nueva desde un lado al otro de un puente arruinado, llamado Gallipunte), cuya base rellena y cimentada enteramente por su parte exterior. Esta especie, lo mismo que otras muchas halladas por mí en Castelserás (p. e. *Valerianella Martini*, *Euphorbia Graeca*,

Sagina sabuletorum, *Carex hirta* y otras) todas tienen su habitación en región montañosa, la *Valerianella* en Mosqueruela y Albarracín lo mismo que la *Sagina*, la *Euphorbia* en Mosqueruela y la *Carex Loscosii* en Catavieja. Es seguro por consiguiente, que de aquellas regiones elevadas procede la *C. Loscosii* recientemente multiplicada en la tierra-baja; más si aquellas plantas que arriba se nombran, aparecen abajo accidentalmente y luego desaparecen, porque el clima no les conviene, no se sabe el porqué causa la *C. Loscosii* se ha aclimatado aquí como en su propia casa.

Comparando el gran número de ejemplares riquísimos remitidos por el Sr. LOSCOS con la diagnose dada por el Sr. LANGE, conocí al instante, que ésta no estaba conforme con todos los ejemplares, por lo cual he tenido que enmendarla. La bráctea inferior sobrepaja p. e. muchas veces la espiga masculina; de las espigas femeninas las dos o tres superiores están más frecuentemente aproximadas que apartadas la una de la otra; la espiga femenina inferior no siempre está muy alejada de las superiores; el pico del odrecillo fructífero no es largo sino corto, etc. Un carácter muy bueno de esta especie presentan las hojas, porque están recorridas por debajo con dos surcos paralelos, uno a cada lado del nervio medio.

La *C. Mairii* Coss. Germ. a la cual la *C. Loscosii*, sin duda, se asemeja mucho, se distingue de ésta por sus hojas enteramente lisas mucho más cortas y estrechas y mucho menos garzas, por la espiga masculina más corta y linear-oblonga, por sus espigas femeninas todas aproximadas, por la bráctea inferior que es aplanada y no se asemeja a una hoja, por el pico derecho de sus odrecillos y por el color amarillento de su aquenio."

En la monografía de CARLOS VICIOSO, "Estudio sobre el Género *Carex*" en España, el autor, en la página 186 hace sinónimo *C. Mairii* Coss. et Germ. de *Carex loscosii* Lge., indicando como área española: Pirineos, Cordillera Cantábrica hasta Galicia, Logroño, Aragón, Cataluña, Valencia, Sierra de Alcaraz; Andalucía Oriental, Castilla la Nueva, etc.

RIVAS GODAY y BORJA en "El estudio de Vegetación y Flora del Macizo del Gúdar y Jabalambre" (1961), indican la presencia del *Carex Loscosii* Lang. dándolo como *Carex Mairii* var. *loscosii*. En comunidades de *Molinietalia* y *Scheuchzeiro-Caricetea fuscae* en Gúdar y Valdelinares, citando que lo indican LOSCOS y BADAL. Dichas comunidades son análogas a las que hemos encontrado nosotros en Frías de Albarracín.

En el Herbario de la Facultad de Farmacia de Madrid, hemos encontrado tres pliegos de la misma serie *Exiccata Aragonensis* Centuria prima, recogidos por LOSCOS, su descubridor, en Castelserás (1875) que llevan los números MAF 07200. 07199 y 07198.

Serie exiccata florae aragonensis

Centuria prima

núm. 92. *Carex mairii* Coss. var. serie imp. pág. 428, An. 9. Leg. Pr. Castelserás ad ripas corrugi vocati La Acequia nueva, sed partius 19. Sim. 1875.

Loscos

Spiculis femineis erectus, oviodeis: utriculis patentibus glabris faciebus convexis obscure nervosis: foliis asperis caulibus obscure trigonis lerbibus, ápice asperis.

En los tres pliegos encontrados hay una corrección como *Carex Loscosii* Lge. 1878 (interpretamos que dicha corrección debió ser realizada por el propio Loscos).

En el Herbario de la Facultad de Farmacia de Madrid, encontramos un pliego del herbario de Cuatrecasas Flora Hispánica. Plantae a Sierra Magina (Regno Gienense) Lectae, dado como *carex Mairii* Coss. et Germ. Dicha especie fue herborizada en la Sierra de la Cruz: Barranco del Rincón, 1.200 metros de altura, 12 de junio 1925, número de MAF 07209. Nosotros opinamos que se trata del *Carex Loscosii* Lge.

En el Herbario del Jardín Botánico de Kew (Londres) hemos tomado las siguientes notas:

Herbario de Elisée Reverchón.

Plantes d'Espagne 1895.

Provincia de Teruel.

Núm. 493 *Carex Loscosii* Lge.

Sierra del Pinar d'Albarracín Lieux humides et herbaux sur le trias 1.500 metros. Très rare Juni.

A Kneucker: Carices exiccatae VIII.

Lienferung 1901.

Carex mairii Coss. et Germ. var. *Loscosii* (LANGE) in Vid. Medd. p. 223 (1877).

Sierra del Pinar de Albarracín, Provincia de Teruel, en comunidades del trias con *Carex flava*, *Poa pratensis*, *Alopecurus castellanus*, *Juncus glaucus*, *Juncus conglomeratus*.

En el Herbario del Conservatorio Botánico de Ginebra hemos tomado las siguientes notas:

Herbarium normale editum ab I Dörfler 3279 *Carex loscosii*, Diagn. pl. peninsulae Ibericae navarum.

In Vindeskab Meddebser fredem mat. Foreningi, K. Söbenhavn 1877 p. 223 (SA p. 4) 1878.

Hispania Teruel in locis humidis et graminosis montium.

Sierra del Pinar d'Albarracín.

Junio 1894.

Lge. E. Reverchón.

A. Keneucker: Carices.

Exicate VIII.

Núm. 211 *Carex Mairii* Coss. et Germ. var. *Loscosii* (LANGE) in vid. Medd. p. 223 (1877).

Anf offenenfeuchten und graseichem Stellen in der Sierra del Pinar d'Albarracín in der spanischen Provinz Teruel.

Trias Kalk Begleitpflanzen:

Carex glauca Murr.; *Carex distans* L.; *Carex flava* L.; *Alopecurus castellanus* Boiss et Reut.; *Agrostis vulgaris* With.; *Juncus glaucus* Ehrh.; *Juncus conglomeratus* L.; 1.500 m.ü.m., Mai 1899.

Lg. E. Reverchón

En la zona donde levantamos el inventario, el estrado arbóreo estaba formado por un pinar de *P. silvestris* L. y en los claros se situaban unos pastizales muy afines a los descritos por RIVAS GODAY y BORJA para las Sierras de Gúdar y Jabalambre, que los incluyen en la asociación grex: *Submesobrometum gudaricum*, donde anotamos las siguientes especies:

Ononis cenista L.; *Bromus erectus* Huds.; *Astragalus danicus* Rtz.; *Trifolium montanum* L.; *Cirsium acaule* All.; *Brunella hyssopifolia* Lam., *Salvia pratensis* L.

Inventario donde se presentaba el *Carex Loscosii*:

Carex loscosii Lge.
Carex stellulata Good.
Juncus lamprocarpus Ehrh.
Molinia caerulea (L.) Moench.
Carex fusca All.
Scirpus pauciflorus Lightg.
Carex flava L.
Triglochin palustris L.
Juncus glaucus Ehrh.
Carex otrubae Podp.
Orchis incarnata L. var. *sesquipedalis* Rehb.
Prunella vulgaris L.
Potentilla erecta (L.) Rausch.
Epipactis palustris (L.) Crantz.
Rhinanthus sp.
Cirsium sp.
Listera ovata (L.) R. Br.
Lotus pedunculatus Cav.

En las proximidades al pequeño arroyuelo, anotamos además las siguientes especies: *Linum catharticum* L.; *Trifolium pratense* L.; *Trifolium repens* L.; *Briza media* L.; *Ranunculus bulbosus* L.

También tomamos una nota de las especies existentes en una comunidad muy higrófila que venía a representar un pequeño fragmento de *Molinietalia*. Entre ellas estaban: *Trollius europaeus* L.; *Valeriana officinalis* L.; *Spiraea filipendula* L.; *Geum rivale* L.; *Carum verticillatum* Koch.; *Centaurea jacea* L.; *Dactylis glomerata* L.; *Poa pratensis* L.; *Poa trivialis* L.; *Lathyrus pratensis* L.; *Spiraea filipendula* L.; *Ranunculus acris* L.

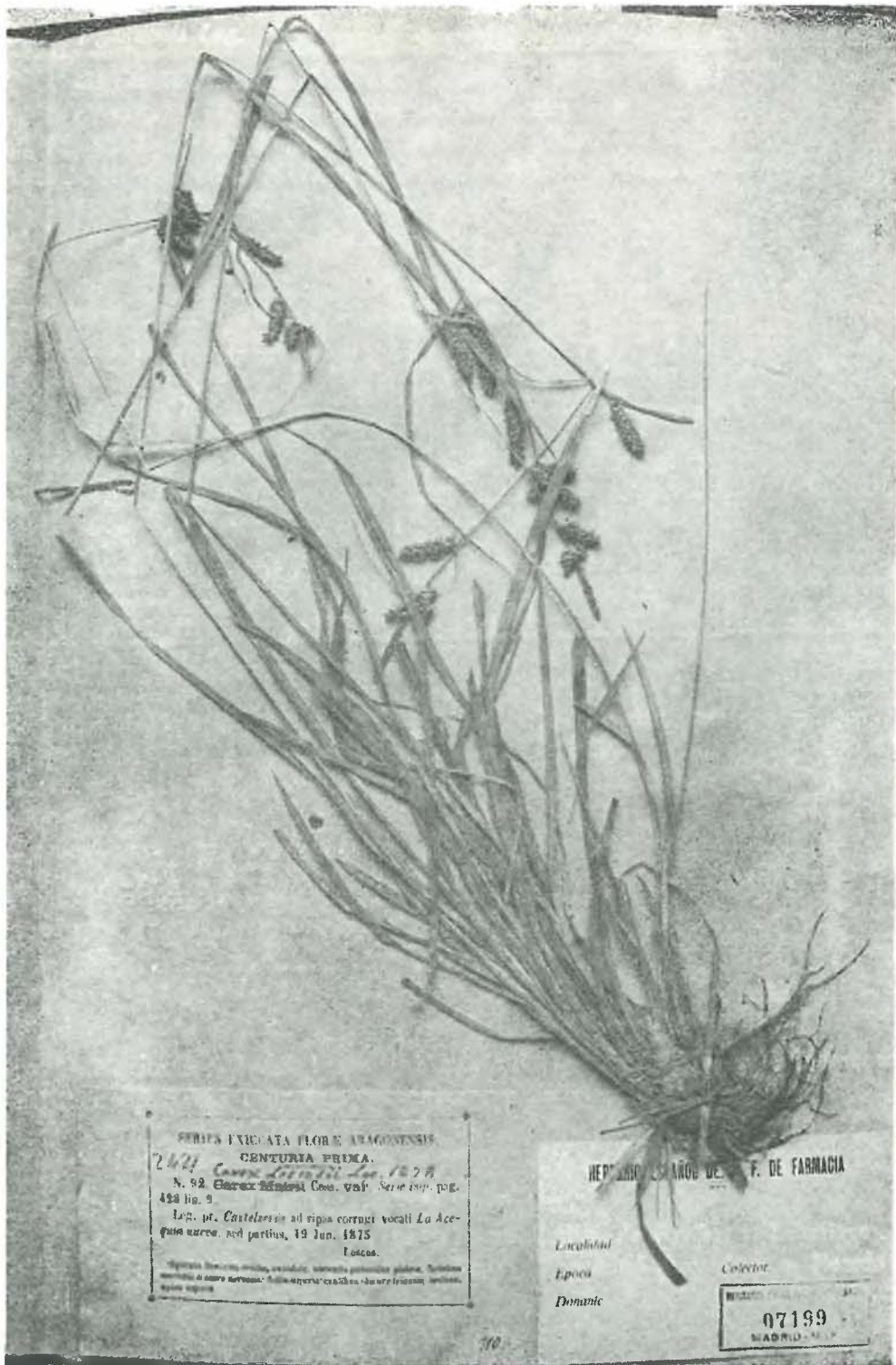
BIBLIOGRAFIA

- HUSNOT, T.—Descriptions et figures des Cyperacées de France, Suisse et Belgique. T. Husnot a Cahen par Athis (Orne) 1905, 1906.
- LANGE, J.—Diagnoses plantarum peninsulae Ibericae novarum a variis collectoribus recentiori tempore lectarum. Pág. 222. Copenhagen Vidensk. Medd. (1877-78).
- LOSCOS, F.—Serie exiccata Florae Aragonensis. Tratado de plantas, I, p. 44.
- LOSCOS, F.—Tratado general de las plantas de Aragón. Edición tercera. 1878.
- OBERDORFER, E.—Pflanzensoziologische. Exkursionsflora für Süddeutschland und die angrenzenden Gebiete. Verlag Eugen Ulmer. 1962.
- REICHTER.—Pl. Europ. VI, pág. 163.
- RIVAS GODAY, S. y BORJA CARBONELL, J.—Estudio de la Vegetación y Flórlula del Macizo del Gúdar y Jabalambre. Anal. Inst. Bot. A. J. Cavanilles. Tomo XIX, 1961.
- WILLKOMM, M.—Supplementum Prodromi Florae Hispanicae. Stuttgartiae (1893).
- WILLKOMM, M.—Illustrationes Florae Hispaniae insularumque Balearum. T. I. Stuttgart. 1881-1885.



Carex Loscosii Lge.

Frías de Albarracín (Teruel). 20-VII-1969. Legit. M. Mayor y J. Andrés.



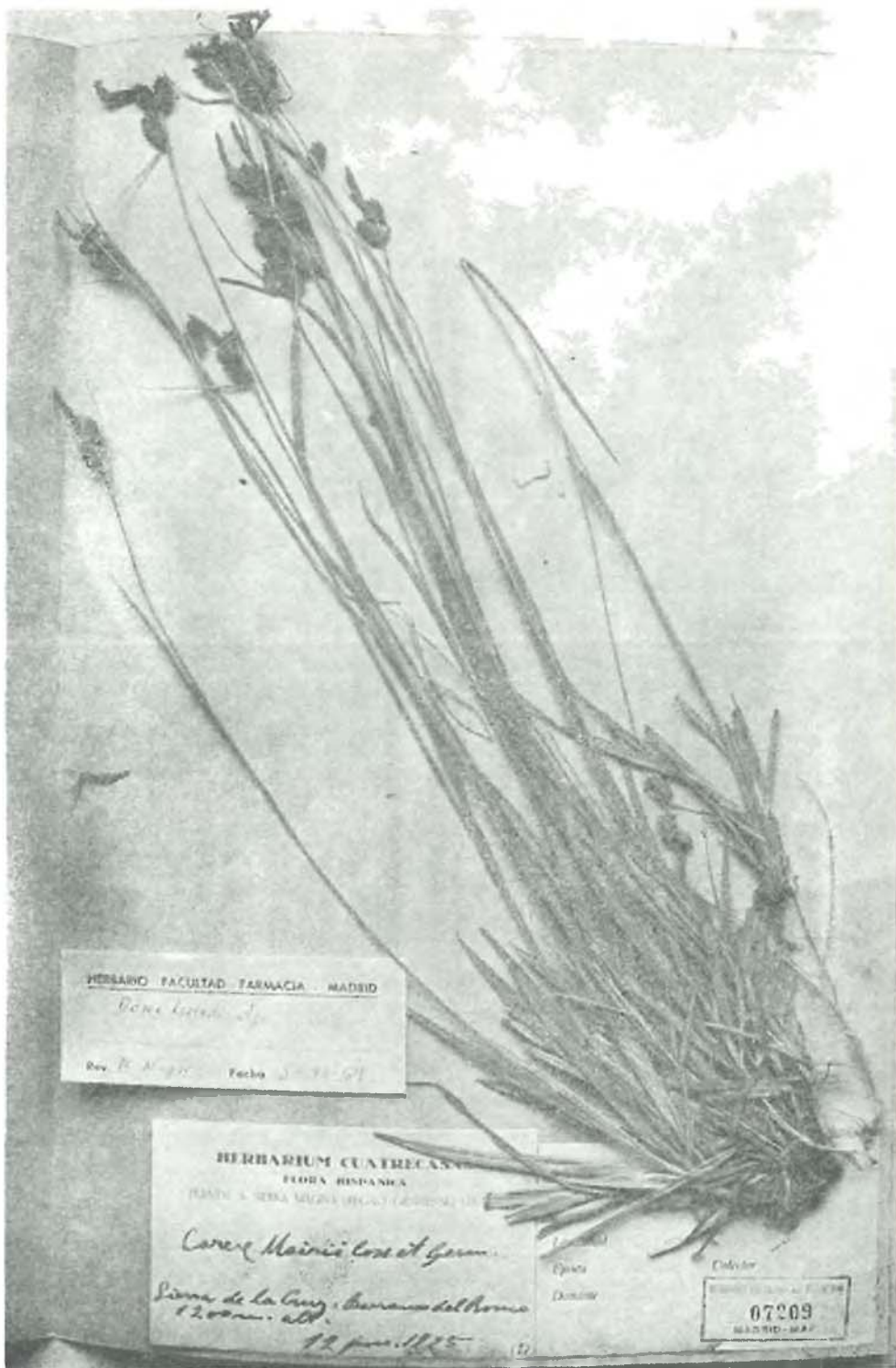
SERIES EXICATA FLORE ARAGONENSIS
 CENTURIA PRIMA.
 2427 *Carex loscosii* Lag. 1875.
 N. 92 *Carex loscosii* Cos. var. *Serie esp.* pag.
 422 fig. 5
 Leg. pt. Castellón en las riberas cercanas a La Ace-
 quia nueva, ned partus, 19 Jun. 1875
 Lascos.
Herbario de la Universidad de Zaragoza, colección personal de Lagom. Seriales
 numeradas de acuerdo con el sistema de Lagom. en el que se indican los números
 de las especies.

HERBARIO ESPAÑOL DE F. DE FARMACIA
 Localidad
 Epoca
 Donante
 Colección
 07199
 MADRID

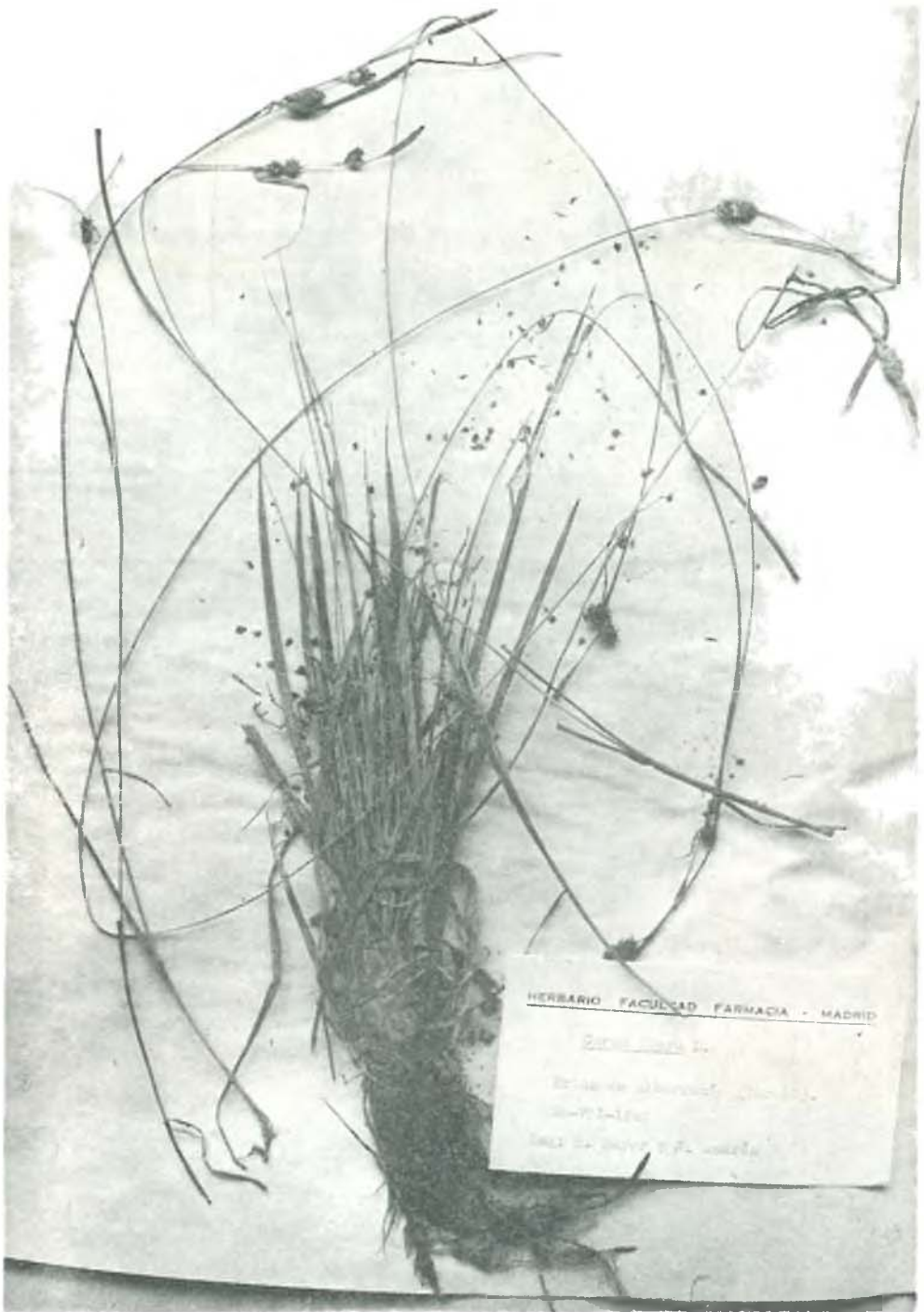
Carex loscosii Lag.



Carex Mairii Coss



Carex loscosii Lge.



Carex flava L.

Frias de Albarracín (Teruel). 20-VII-1969. Legit. M. Mayor y J. Andrés.