

## Tesis de Posgrado

# Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción representada por la ecuación $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++} + \text{OH}^- =$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Cl}^-$ en solución acuosa

Lelong, Alberto L. M.

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química  
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Lelong, Alberto L. M.. (1942). Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción representada por la ecuación  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++} + \text{OH}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Cl}^-$  en solución acuosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0318\\_Lelong.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0318_Lelong.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Lelong, Alberto L. M.. "Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción representada por la ecuación  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++} + \text{OH}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Cl}^-$  en solución acuosa". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0318\\_Lelong.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0318_Lelong.pdf)

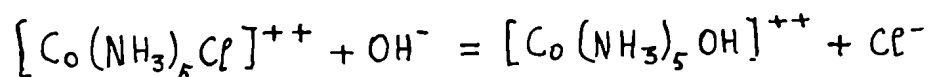
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

49

ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION

REPRESENTADA POR LA ECUACION



EN SOLUCION ACUOSA

*Tesis:* 318

TESIS PRESENTADA POR EL EX-ALUMNO ALBERTO L. M. LELONG

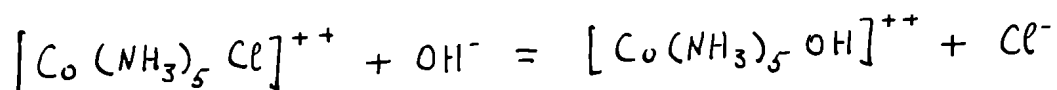
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA.

1 9 4 2

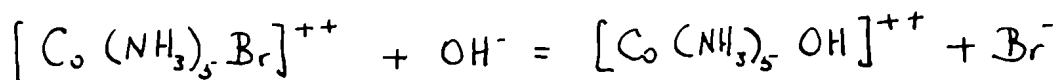
Este trabajo ha sido realizado en el laboratorio de la Cátedra de Fisicoquímica conjuntamente con el Jefe de Trabajos Prácticos, Doctor Heberto A. Puente, y bajo su dirección, contando con la correspondiente autorización del Director, Doctor Carlos E. Prélat.

# FOENBA

El trabajo realizado consiste en la determinación a  $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$  por un método conductométrico, del valor de la constante de velocidad de la reacción representada por la ecuación :



Una reacción análoga fué estudiada por J. N. Brønsted en el año 1926. Se trataba de la reacción representada por la ecuación:



El citado investigador intentó el estudio de esta reacción por el método conductométrico, pero lo abandonó sustituyéndolo por el colorimétrico, a causa de las dificultades que se le presentaban<sup>1</sup>:

".....En todas las mediciones realizadas por el método conductométrico, se observaron ciertas variaciones sistemáticas que sugerían que el proceso observado era influido por el tamaño y condiciones de los electrodos. Este efecto era probablemente debido a reacciones laterales, catalizadas por el negro de platino."

Otros investigadores se han visto también obligados a abandonar el estudio<sup>2</sup> por este método de reacciones que, como la presente, poseen una constante de velocidad de reacción de un valor elevado.

Por este motivo resultaba interesante, no solamente determinar el valor de esta constante, que no se halla en tablas, sino también el hallazgo de un método que permitiera el estudio de reacciones iónicas rápidas.

La determinación de la conductividad de soluciones acuosas, se realiza usualmente mediante el puente de Kohlrausch, cuyo aparato de cero es un teléfono provisto de una o dos etapas de amplificación a válvula, para aumentar su sensibilidad.

Este dispositivo, con el cual se han realizado trabajos de gran precisión para la determinación de conductividades de soluciones, cuya  $\chi$  es independiente del tiempo, presenta inconvenientes para el estudio de soluciones cuya  $\chi$  es función de aquella variable.

En efecto, para realizar cada lectura es necesario pasar varias veces el cursor móvil del puente de hilo, alrededor del punto correspondiente al mínimo de intensidad de sonido, lo cual exige un tiempo apreciable, incompatible con el hecho de que ese punto se desplaza continuamente. Además, la presencia de ruidos en el lugar donde se realizan las lecturas, las dificulta considerablemente, ( motor del agitador del termostato donde se halla la célula de conductividad, zumbido del oscilador, etc. ) y finalmente la realización de muchas lecturas por este método ( en nuestro caso, unas 30 lecturas en un cuarto de hora ) exige una atención auditiva fatigosa.

Para resolver estas dificultades, utilizamos como aparato de cero el circuito de F. Novorka y E. A. Mendelhall<sup>3</sup>, muy ligeramente modificado. Su esquema es el de la figura 1.

La parte I tiene por objeto suministrar la corriente continua necesaria para el funcionamiento de las lámparas. Las partes II y III son dos etapas de amplificación, completamente análogas a las usuales en los puentes de Kohlrausch a teléfono. En cuanto a la parte IV, comprende a la válvula 6E5, llamada corrientemente " ojo eléctrico ".

El funcionamiento del circuito es, en líneas generales, el siguiente-

Figura

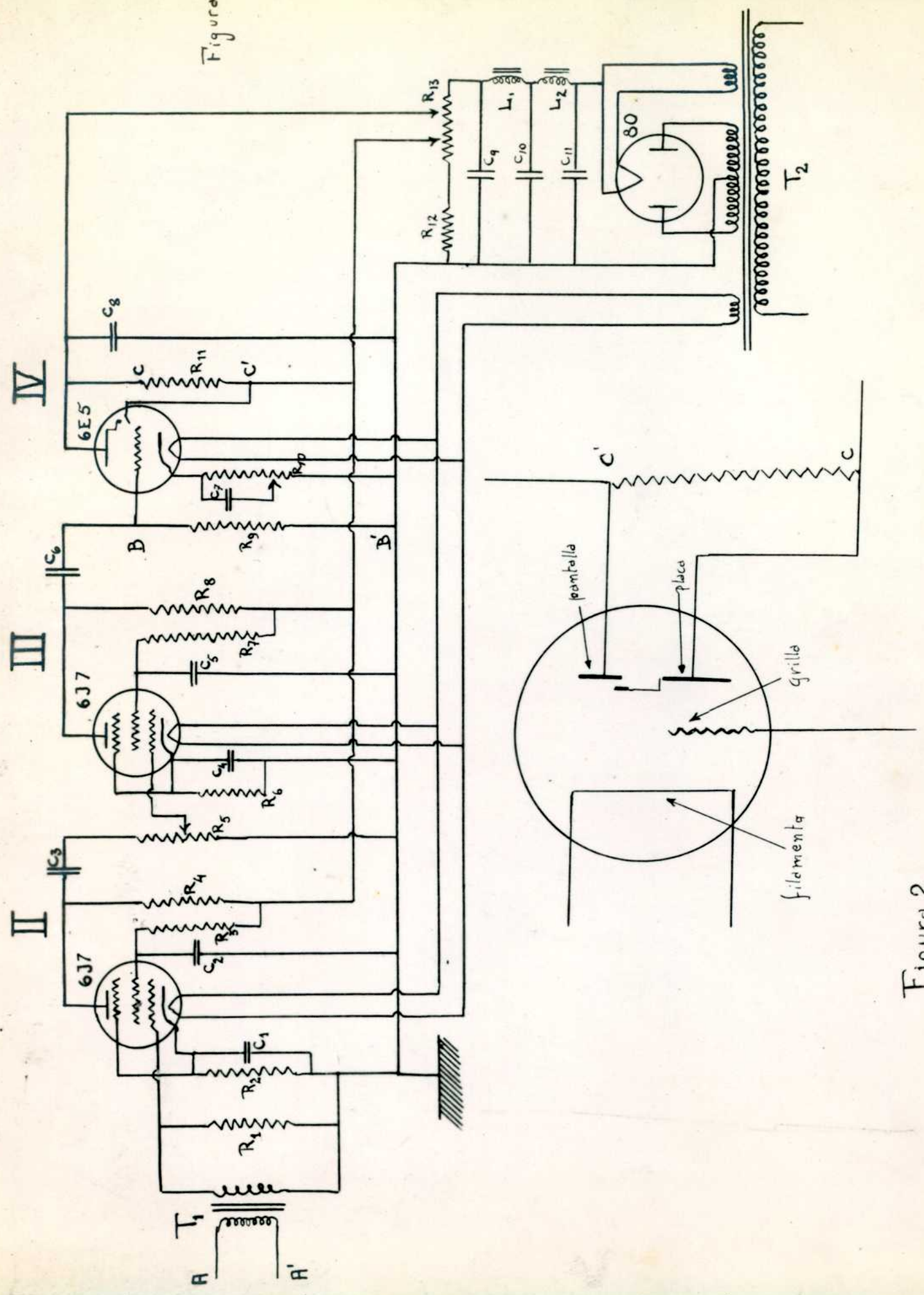


Figura 2

Indicaciones para la figura 1.

$T_1$		100 : 400000 ohms
$T_2$		630 v , 40 mA en el tope central
		6,3 v , 1 mA ; 5 v , 2 A
$R_1$		2 meg. , 1 w
$R_2$	$R_6$	2200 ohms , 2 mA
$R_3$	$R_7$	3 meg. , 1 w
$R_4$	$R_8$	500000 ohms , 1 w
$R_5$		resstato de 500000 ohms.
$R_9$		1 meg. , 1 w
$R_{10}$		resstato de 50000 ohms, 1mA
$R_{11}$		1 meg. , 1 w
$R_{12}$		1500 ohms , 25 w
$R_{13}$		25000 ohms , 25 w
$C_1$	$C_4$	25 $\mu F$ , 50 v electrolítico
$C_2$	$C_5$	0,05 $\mu F$ , 400 v
$C_3$		0,01 $\mu F$ , 400 v
$C_6$		0,02 $\mu F$ , 400 v
$C_7$		0,1 $\mu F$ , 25 v
$C_8$		0,1 $\mu F$ , 25 v
$C_9$	$C_{10}$ $C_{11}$	8 F 500 v electrolítico
$L_1$	$L_2$	22 H

te:

Cuando por  $A - A'$  circula una corriente alternada, ésta es amplificada de manera que por  $B - B'$  circula una corriente pulsátil de intensidad mucho mayor que la que le dió origen, originando una caída de potencial entre los puntos  $B - B'$  que están unidos a la grilla y al cátodo del " ojo eléctrico ".

Este consiste en un triodo común ( figura 2 ), y una pantalla fluorescente cónica, en cuyo eje hay un filamento ( el mismo del triodo ) que emite electrones que son atraídos por la pantalla. Además, frente a la pantalla, entre ésta y el filamento, hay una laminilla metálica, unida a la placa por el interior de la lámpara. Cuando varía la intensidad de corriente de placa del triodo, varía la caída de potencial en  $C - C'$ , y en consecuencia varía el potencial de la laminilla metálica respecto de la pantalla ; los electrones emitidos por el filamento y atraídos por la pantalla fluorescente, son desviados en distinto grado, originándose así un ángulo de sombra que es , como se ve, función del potencial de grilla respecto del filamento, es decir, de la diferencia de potencial en  $B - B'$ . En el circuito armado de acuerdo con el esquema de la figura .1, cuando la corriente que circula por  $A - A'$  pasa por un mínimo ( equilibrio del puente de Kohlrausch ) el ángulo de sombra se reduce a un mínimo.

Para proveer de corriente alternada al puente, utilizamos un audio-oscilador tipo 213B de la General Radio Company, de 1000 ciclos, frecuencia a la cual los efectos de polarización se pueden considerar despreciables<sup>4</sup>.

La constancia de la frecuencia es mantenida por un diapasón, en el audio-oscilador. Esto es importante, pues de lo contrario puede variar la lectura correspondiente al punto de equilibrio, debido a la presen-



cia de pequeñas capacidades y reacciones en el circuito del puente, como pudimos observar que sucedía en un oscilador a válvula. El audio-oscilador posee también un dispositivo para eliminar la mayor parte de las armónicas.

Para la elección de la célula de conductividad tuvimos en cuenta los trabajos de Jones<sup>5</sup> en los cuales se evidencia la influencia de la forma de la célula sobre su capacidad eléctrica. De acuerdo con ese trabajo elegimos el modelo de la figura 4\*. Los electrodos fueron platinados de acuerdo con la técnica de Jones y Bollinger<sup>4</sup>.

Para hacer las lecturas utilizamos inicialmente un puente de hilo de un m de longitud, de platino-iridio, dividido al mm, que fue prestado por el Instituto de Física.

Para el estudio de las condiciones óptimas para la realización de nuestras experiencias, consultamos los trabajos de Jones y colaboradores<sup>6,7,8,9</sup>

Para realizar el trabajo con una termostatación adecuada, utilizamos un baño termostato de 25 litros de capacidad, aislado exteriormente con lana, provisto de un agitador a paletas accionado por un motor A. E. G. de 3000 r.p.m. de 3/7 HP, mantenido a  $25,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$  mediante un dispositivo de termoregulación. Este fue estudiado con especial cuidado.

Los termoreguladores usados corrientemente, a bulbo de mercurio y tubo capilar, tipo Clark, aunque suficientemente sensibles (a  $0,01^{\circ}\text{C}$

\* Esta célula fue construida con vidrio "neutro", Jena "raya anaranjada".

se deterioran rápidamente, debido a que la chispa que salta entre el mercurio y el alambre de platino produce ozono que oxida al mercurio. Las interrupciones y los cierres del contacto, no se producen entonces para variaciones pequeñas del nivel del mercurio, es decir, la sensibilidad del aparato disminuye.

Decidimos entonces ensayar alguno de los numerosos circuitos aparecidos en los últimos años en las revistas científicas, que utilizan las propiedades de las válvulas termoiónicas.<sup>10,11,12</sup>

Después de varios ensayos construimos un circuito original, que aunque más primitivo que los consultados en la bibliografía, ha funcionado perfectamente, permitiendo mantener la temperatura del baño con oscilaciones inferiores a  $0,01^{\circ}\text{C}$ . El esquema del circuito es el de la figura 3. El principio sobre el cual funciona es el siguiente: cuando el mercurio toca el alambre de platino, en el termoregulador T, la grilla adquiere un potencial respecto del filamento, tal que la intensidad de la corriente de placa es de unos 40 mA. Cuando el mercurio no toca el alambre de platino, la intensidad de la corriente de placa es de unos 15 mA. Mediante un tornillo t se puede variar la atracción que el resorte R ejerce sobre la pieza móvil P de manera que en un caso la atracción del electroimán, por el cual circula la corriente de placa, es suficiente para vencer la atracción del resorte, y en el otro, no.

La pieza P, cierra el circuito de la corriente de calefacción del termostato.

La ventaja de este circuito - y en general de los de este tipo - consiste en que cuando el mercurio toca el alambre de platino, no se cierra el circuito, es decir, no hay pasaje de corriente ( por lo me-

nos apreciable ) y por consiguiente no hay chispa que deteriore el termoregulador.

Para las primeras experiencias del presente trabajo utilizamos  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  \* facilitado por el Doctor R. Recoder. El sistema constituido por esta substancia con un título próximo a 1, fué purificado de acuerdo con la técnica de F. J. Garrick<sup>13</sup>. Cuando se necesitó mayor cantidad de  $\text{Cl}_2\text{Cp}$ , no se preparó según la técnica clásica de Jørgensen, sino que se ensayó un método moderno indicado por los autores Hynes, Yanowsky y Schiller<sup>14</sup>.

En este trabajo se indica la técnica para la preparación del mencionado compuesto de cobalto, por oxidación de  $\text{Cl}_2\text{Co}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Este método es sin duda mucho más rápido y de mejor rendimiento que el clásico, una vez dominada su técnica; pero la falta de detalles del trabajo original, nos obligó a ensayarlo varias veces hasta obtener los resultados indicados por los autores. Damos pues a continuación la técnica completa empleada, en la cual incluimos los detalles que tuvimos que añadir.

En una cápsula plana de porcelana, de unos 20 cm de diámetro, se colocan 100 g de  $\text{ClNH}_4$  en polvo, 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 120 ml de solución de  $\text{NH}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}$  ( 25% ), se agita 10 - 15 minutos con una varilla para favorecer la disolución de la sal ( el  $\text{ClNH}_4$  queda parcialmente precipitado ) y luego se agregan 40 g de  $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

\* La abreviatura Cp simboliza el catión complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$  y proviene de su nombre, eloropurpúreo cobalto.

molido en un mortero. El sistema resultante se homogeneiza por agitación con una varilla y luego se agrega lentamente 30 ml de solución de  $H_2O_2$  al 30% ( 100 volúmenes ), agitando continuamente. En esta forma el desprendimiento de oxígeno es escaso.

Se calienta luego la cápsula colocándola durante una hora en un baño de agua hirviente. Se obtiene así una pasta fluida que, una vez enfriada a  $50^\circ C$  se ataca con 500 ml de  $HCl$  3 N, y luego se calienta a  $50 - 60^\circ C$  ( no más de  $60^\circ C$  ) durante un tiempo no inferior a 7 horas. Precipita así el  $Cl_2Cp$  impuro. La masa caliente se filtra en un Buchner, se lava con unos 150 ml de  $HCl$  2 N, y el residuo sobre el filtro se disuelve en 1,5 litros de  $NH_3$  1,2 N calentando a  $50 - 60^\circ C$  durante 40 - 50 minutos. En estas condiciones todo el  $Cl_2Cp$  se transforma en  $Cl_3 [Co(NH_3)_5H_2O]$  ( cloruro <sup>de</sup> róseo cobalto ). La solución obtenida se filtra en caliente y el líquido filtrado se pasa a un recipiente de 3,5 a 4 litros de capacidad, colocado en un baño de agua caliente de manera que la temperatura de la solución amoniacal esté comprendida entre  $50$  y  $60^\circ C$ ; se agregan 500 ml de  $HCl$  concentrado poco a poco y agitando. La agitación sobre la solución a  $50 - 60^\circ C$  se prolonga 15 minutos; al cabo de ese tiempo se agregan 500 ml de  $HCl$  concentrado y se continúa el calentamiento de  $50 - 60^\circ C$  durante otros 15 minutos. Al cabo de ese tiempo se agregan 500 ml de  $HCl$  concentrado y se mantiene la temperatura entre  $50$  y  $60^\circ C$  durante 30 minutos más. El líquido que contiene abundante precipitado de  $Cl_2Cp$ , se filtra en caliente sobre Buchner se lava con unos 300 ml de  $HCl$  2 N, luego con alcohol etílico y finalmente se seca por agregado de 5 a 6 veces de 25 ml de eter. El lavado con alcohol etílico se realiza hasta reacción negativa de  $Cl^-$

en el líquido de lavado.

El  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  obtenido se seca en estufa a  $60^\circ\text{C}$ . Así preparado el  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  no es higroscópico y según los autores tiene la siguiente composición:

	Cl	Co	N
Composición teórica	42,47 %	23,53 %	27,96 %
Datos de análisis	42,59 %	23,62 %	27,89 %
			27,99 %
	42,56 %	23,62 %	27,9 %
			28,0 %

Observaciones.- La solución proveniente del tratamiento de la pasta con  $\text{HCl}$  3 N y filtrada en caliente, deposita por enfriamiento cristales de  $\text{ClNH}_4$  y también  $\text{Cl}_2\text{Cp}$ . Esta observación indica que la filtración en caliente tiene por objeto evitar la impurificación del precipitado con  $\text{ClNH}_4$  que tendría lugar si se hiciera en frío. El agregado de  $\text{HCl}$  a la solución de  $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$  debe hacerse en caliente y lentamente, con el objeto de evitar la coprecipitación del cloruro de róseo cobalte por parte del precipitado de  $\text{Cl}_2\text{Cp}$ .

Purificación.- El  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  obtenido fué disuelto en agua a  $50 - 60^\circ\text{C}$  en cantidad tal que diera una solución al 1 % y reprecipitado por agregado gota a gota y con agitación de  $\text{HCl}$  concentrado. En un volumen de 1,5 litros de solución de  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  se comienza a separar esta substancia cuando se han agregado 15 ml de  $\text{HCl}$  concentrado; el óptimo de precipitación se obtiene agregando 25 a 30 ml de  $\text{HCl}$  concentrado a 1,5 litros de solución. El precipitado fué filtrado en caliente ( $40^\circ\text{C}$ ) sobre Buchner y lavado repetidas veces (8 a 10 veces) con alcohol etílico, hasta ausencia de  $\text{Cl}^-$  en el filtrado, y secado a estufa a  $60^\circ\text{C}$ .

Las soluciones de HONa fueron preparadas con agua de conductividad, libre de carbonatos, de acuerdo con la técnica indicada en el manual Hodgmann<sup>15</sup>, y guardadas en un frasco provisto de los dispositivos habituales para evitar la entrada de CO<sub>2</sub>.

Instalado el circuito del puente, procedimos a hacer los primeros ensayos de determinación de k. Proyectábamos seguir el camino siguiente:

Siendo la reacción estudiada de segundo orden, se cumplirá para ella:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

si a es la concentración inicial de Cl<sub>2</sub>Cp y de HONa, x el número de moles por litro que han desaparecido al tiempo t, y k la constante de velocidad de la reacción.

Integrando en la forma usual, se tiene:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (1)$$

Dado que x es proporcional, en cada momento a la disminución de la conductividad específica, se puede escribir:

$$x = r(\alpha_i - \alpha_t) \quad (2)$$

y similarmente

$$a - x = r(\alpha_i - \alpha_f) \quad (3)$$

donde  $\alpha_i$ ,  $\alpha_t$ ,  $\alpha_f$ , son las conductividades específicas de la solución en el instante inicial, al tiempo t, y al final de la reacción, respectivamente.

De las igualdades (2) y (3), se deduce:

$$a - x = r(\alpha_t - \alpha_f) \quad (4)$$

Las fórmulas (2) y (3) se demuestran de la siguiente manera, suponiendo que las conductividades específicas son aditivas, y proporcionales a las concentraciones de las respectivas sustancias, lo cual es cierto para soluciones muy diluidas, como las que utilizamos.

$$\mathcal{K}_i = \mathcal{K}_{\text{Cl}_2\text{Cp},i} + \mathcal{K}_{\text{HONa},i} = K_1 a + K_2 a$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_t &= \mathcal{K}_{\text{Cl}_2\text{Cp},t} + \mathcal{K}_{\text{HONa},t} + \mathcal{K}_{\text{Cl}_2\text{R},t}^* + \mathcal{K}_{\text{ClK},t} = \\ &= K_1(a-x) + K_2(a-x) + K_3 x + K_4 x \end{aligned}$$

$$\mathcal{K}_f = \mathcal{K}_{\text{Cl}_2\text{R},f} + \mathcal{K}_{\text{ClK},f} = K_3 a + K_4 a$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_i - \mathcal{K}_t &= K_1 a + K_2 a - K_1(a-x) - K_2(a-x) - K_3 x - K_4 x = \\ &= x(K_1 + K_2 - K_3 - K_4) \end{aligned}$$

$$x = r(\mathcal{K}_i - \mathcal{K}_t) \quad (2)$$

$$\mathcal{K}_i - \mathcal{K}_f = K_1 a + K_2 a - K_3 a - K_4 a = a(K_1 + K_2 - K_3 - K_4)$$

$$a = r(\mathcal{K}_i - \mathcal{K}_f) \quad (3)$$

\* La abreviatura R representa al catión complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HO}]^{++}$

Con las fórmulas (1), y las (2), (3) y (4), ensayamos ~~en~~ trabajar en la siguiente forma:

Verter un determinado volumen de solución de HONa sobre otro igual de la misma concentración de  $\text{Cl}_2\text{Gp}$ , termostatzadas ambas y hacer funcionar el cronómetro desde ese momento. Verter una parte de esa solución en la célula de conductividad, previamente termostatzada. A un determinado tiempo  $t$ , verter en un determinado volumen de la solución contenida en un erlenmeyer de tapa esmerilada, un volumen conocido de una solución valorada\* de  $\text{HNO}_3$  para paralizar la reacción y simultáneamente efectuar una determinación de  $\mathcal{L}_t$ .

Luego determinar por gravimetría la concentración de  $\text{Cl}^-$ , con lo cual se puede calcular  $a-x$ .

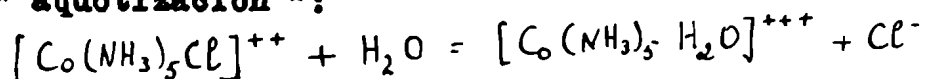
Por otra parte se deja proseguir la reacción en la célula de conductividad hasta que los valores de  $\mathcal{L}_t$  permanezcan constantes ( $\mathcal{L}_f$ ). Con los valores de  $\mathcal{L}_t$ ,  $\mathcal{L}_f$ , y  $a-x$ , se puede despejar  $r$  en la ecuación (4). Con este valor se puede calcular  $\mathcal{L}_i$  en la ecuación (3). Con estos datos podemos calcular, mediante las ecuaciones (2) y (4), los valores de  $x$  y  $a-x$ , a distintos tiempos  $t$ .

Con estos datos se puede calcular  $k$  mediante la ecuación (1).

Proyectábamos entonces hallar  $r$  de una vez por todas, mediante un conjunto de determinaciones gravimétricas y luego, realizar una serie de experiencias, determinando en cada una el valor de  $\mathcal{L}_f$  (promedio de muchas lecturas), y muchos de  $\mathcal{L}_t$  y  $t$ , de manera de obtener para cada experiencia una serie de valores de  $k$ , que luego promediaríamos.



Procedimos pues a realizar experiencias con esta técnica. Las determinaciones de  $\text{Cl}^-$  se hicieron sobre 50 - 100 ml de solución, de acuerdo con la técnica indicada por F. J. Garrick<sup>13</sup>. Se requiere una técnica especial, pues el Ag cataliza la reacción de "agotización":



por lo cual es necesario trabajar en frío y rápidamente, condiciones desfavorables para el dosaje gravimétrico de  $\text{Cl}^-$ .

Este procedimiento no dió resultado, debido a que las variaciones de la concentración de  $\text{Cl}^-$  eran pequeñas, de manera que las diferencias a-x que daban afectadas de errores grandes.

Damos algunos ejemplos.

Experiencia N° 2.

Mezcla de 200 ml de soluciones  $\frac{M}{200}$  de  $\text{HONa}$  y  $\text{Cl}_2\text{Cp}$ .

1) - Agregado de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado a 50 ml de la solución, a los 5 min. 37 s - 5 min. 41 s .

Masa de Cl aparecida ( en  $\text{ClAg}$  ) : 0,0133 g

2) - Id. anterior a los 15 min. 51 s - 15 min. 53 s .

Masa de Cl aparecida ( en  $\text{ClAg}$  ) : 0,0153 g

3) - Id. anterior a los 27 min 9 s - 27 min. 12 s .

Masa de Cl aparecida ( en  $\text{ClAg}$  ) : 0,0156 g

4) - Id. anterior a los 46 min. 2 s - 46 min. 6 s .

Masa de Cl aparecida ( en  $\text{ClAg}$  ) : 0,0170 g

Para eliminar este inconveniente hubiera sido necesario efectuar las valoraciones sobre volúmenes mucho mayores de solución, lo cual no era posible por razones prácticas, o aumentar mucho

más la concentración de las soluciones. Esto tampoco era posible pues la velocidad del proceso hubiera aumentada en forma tal que hubiera hecho imposible la determinación de  $\mathcal{X}_t$ . Por este motivo abandonamos este método.

Intentamos entonces el siguiente camino:

Siendo

$$x = r(\mathcal{X}_i - \mathcal{X}_t) \quad \text{y} \quad a-x = r(\mathcal{X}_t - \mathcal{X}_f)$$

es

$$k = \frac{1}{a \cdot t} \frac{\mathcal{X}_i - \mathcal{X}_t}{\mathcal{X}_t - \mathcal{X}_f}$$

Por otra parte, siendo para una misma célula  $\mathcal{X} = \frac{C}{R}$  (  $C$  = constante de la célula ), resulta :

$$\frac{\mathcal{X}_i - \mathcal{X}_t}{\mathcal{X}_t - \mathcal{X}_f} = \frac{\frac{C}{R_i} - \frac{C}{R_t}}{\frac{C}{R_t} - \frac{C}{R_f}} = \frac{\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_t}}{\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_f}}$$

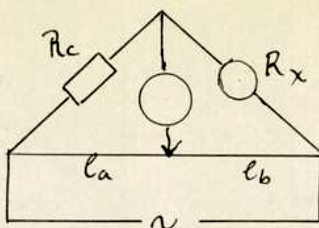
Por otra parte, siendo  $R_i$ ,  $R_t$ , y  $R_f$ , las resistencias de la célula en el instante inicial, al tiempo  $t$ , y al final de la reacción, se cumplirá :

$$R_i = R_c \left( \frac{l_b}{l_a} \right)_i$$

$$R_t = R_c \left( \frac{l_b}{l_a} \right)_t$$

$$R_f = R_c \left( \frac{l_b}{l_a} \right)_f$$

Siendo  $R_c$  la resistencia de la caja de resistencias, de valor fijo, situada en uno de los brazos del puente, y  $l_{a,i}$ ,  $l_{b,i}$ ;  $l_{a,t}$ ,  $l_{b,t}$ ;  $l_{a,f}$ ,  $l_{b,f}$ ; las longitudes del segmento izquierdo y derecho del hilo del puente, en el instante inicial, al tiempo  $t$ , y al final de la reacción, de acuerdo con el esquema adjunto.



Queda entonces:

$$\frac{\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_t}}{\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_f}} = \frac{\frac{1}{R_c} \left(\frac{l_a}{l_b}\right)_i - \frac{1}{R_c} \left(\frac{l_a}{l_b}\right)_t}{\frac{1}{R_c} \left(\frac{l_a}{l_b}\right)_t - \frac{1}{R_c} \left(\frac{l_a}{l_b}\right)_f}$$

Llamando  $f_i$ ,  $f_t$  y  $f_f$ , respectivamente a los cocientes  $\left(\frac{l_a}{l_b}\right)_i$ ,  $\left(\frac{l_a}{l_b}\right)_t$ ,  $\left(\frac{l_a}{l_b}\right)_f$

resulta

$$\frac{k_i - k_t}{k_t - k_f} = \frac{f_i - f_t}{f_t - f_f}$$

y en consecuencia

$$k = \frac{1}{a \cdot t} \frac{f_i - f_t}{f_t - f_f}$$

Se ve en esta fórmula que  $k$  se puede determinar sin conocer la constante  $C$  de la célula ni la resistencia de la caja  $R_0$  (siempre que durante cada experiencia no cambie  $C$  ni  $R_0$ ).

La experiencia consistió en determinar valores de  $f_t$ , en función de  $t$ ; de  $f_f$ , por lectura a un tiempo tal que se da por terminada la reacción; y de  $f_i$ , por extrapolación de valores de  $f_t$  próximos al momento de la mezcla. Realizamos las lecturas del tiempo mediante un cronómetro al  $1/5$  de segundo.

Efectuamos una serie de experiencias en esa forma. La técnica seguida fué análoga a la descripta para las primeras experiencias, pero haciendo lecturas lo más pronto posible. Esto fué a los 45 - 50 segundos de iniciada la reacción.

Con los valores de  $f_i$  y  $f_f$ , y pares de valores de  $f_t$  y  $t$ ,

calculamos, para cada experiencia, varias  $k$ . Comprobamos que los valores así calculados, aumentaban con el tiempo. Damos un ejemplo de una de esas experiencias.

Experiencia N° 4 .

valores de  $k$ , en  $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , litro

62,0 ; 57,7 ; 66,3 ; 65,3 ; 69,5 ; 73,5 ; 75,2 ; 76,7

Este efecto persistió en todas las experiencias realizadas en la forma descripta.

Se supuso entonces que esto podía ser debido a una reacción secundaria catalizada por el platino de los electrodos.<sup>16</sup> Para confirmar esto decidimos intentar seguir la reacción por un método exclusivamente químico, dejando momentáneamente de lado el método conductométrico.

Decidimos así intentar estudiar el proceso mediante la determinación de  $[\text{OH}^-]$  en función de  $t$ . La técnica de preparación, termostatación y mezcla de las soluciones de HONa y  $\text{Cl}_2\text{Cp}$ , fué análoga a la de las experiencias anteriores. Realizamos la determinación de  $[\text{OH}^-]$  preparando 25 ml de la solución de HONa y  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  y dejándola caer sobre exceso conocido de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  valorado, y titulando luego el exceso de HONa ( indicador : fenolftaleína ).

Estas experiencias no dieron resultado debido a que, la excesiva dilución de las soluciones empleadas, la presencia de  $\text{CO}_2$  en el agua utilizada para prepararlas, y el hecho de ser la fenolftaleína en medio alcalino de un color parecido al de las soluciones de  $\text{Cl}_2\text{Cp}$ , determinaron una inseguridad grande en la apreciación del punto de equivalencia. Por este método los valores de  $k$  calculados fueron tan dispares que no se pudieron tener en cuenta. Intentamos mejorar

las condiciones de trabajo, preparando las soluciones en agua libre de CO<sub>2</sub> y titulando con HONa  $\frac{N}{200}$  ( más concentrado que en el caso anterior. Los resultados aunque mejores que los anteriores, no fueron suficientemente concordantes como para poder ser tenidos en cuenta, como se ve en la experiencia que citamos.

Experiencia N° 8 .

Valores de k , en min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> litro :

29 ; 17 ; 16 y 48 .

Utilizando como indicador púrpura de bromocresol, que vira del azul violáceo al púrpura, los resultados no fueron mejores. Por este motivo abandonamos este procedimiento, y decidimos seguir con las experiencias de conductimetría.

Para verificar la exactitud de la hipótesis de la influencia del platino en la marcha del proceso estudiado, y en la imposibilidad de seguir éste por un método exclusivamente químico, decidimos repetir las experiencias de conductimetría descriptas en las páginas 14 - 15, pero utilizando una célula con electrodos sin platinar. En caso de influir el platinado de los electrodos sobre la marcha del proceso estudiado, debería apreciarse una diferencia, utilizando células con electrodos platinados e sin platinar alternativamente.

Las experiencias que realizamos con este criterio parecieron confirmar esta hipótesis. Damos a continuación los valores de k a distintos tiempos, determinados en la forma vista en la página 14, pero con electrodos sin platinar.

Experiencia N° 9 .

Valores de k , en min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> litro :

74,9 ; 73,7 ; 75,9 ; 74,9 ; 77,6 ; 74,4 ; 75,5 .

La concordancia entre los valores obtenidos es muy buena. Sin embargo, difieren mucho de una experiencia a otra, como se puede ver por los datos siguientes:

Experiencia N° 10 .

Valores de  $k$ , en  $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{litre}$  :

99 ; 90 ; 85,6 ; 82,5 ; 87,6 ; 79,8 ; 80,4 ; 77,8 ; 80,8 ; 80,9 ;  
74,2 ; 81,8 .....

Atribuimos estas discrepancias a la deficiencia con la cual se realizaba la extrapolación. Realizamos las primeras lecturas, trabajando rápidamente, a los 40 - 50 segundos, de manera que decidimos buscar una técnica que permitiera realizar la mezcla de las soluciones y el llenado de la célula en forma más rápida que lo he-  
che hasta ahora.

Para ello utilizamos pipetas de escurrimiento rápido, con un solo engrase superior, que diesen por escurrimiento, un volumen de solución igual a la mitad de la capacidad de la célula. Se comprobó la constancia del volumen escurrido dentro de 0,1 ml . Operamos en la siguiente forma :

Preparamos como siempre una soluciónes  $\frac{M}{200}$  de  $\text{Cl}_2\text{Op}$  y  $\text{HONa}$  . Se dejó caer el volumen contenido en la pipeta, de una de ellas, en la célula, colocada en el termostato; la otra solución contenida en un erlenmeyer de tapa esmerilada, se termostató en el mismo termostato. Luego se dejó caer dentro de la célula con la pipeta un volumen de solución de la otra substancia reaccionante, igual al que había ya en la célula. En esta técnica la diferencia consistió en la necesidad de retirar luego la célula del baño para agitarla ( cerrada con tapón esmerilado ) para obtener una homogeneización ade -

cuada de la solución. Procedimos a realizar con las mismas soluciones una serie de experiencias cortas ( hasta los 5 ó 6 minutos de iniciada la reacción ), en número de cinco o seis, y luego una experiencia completa. En esta forma se obtenían varios valores de  $f_1$  por extrapolación que se promediaban. Con este valor promedio, y los datos de las experiencias completas, calculamos valores de  $k$ , en número de 50 - 60 para cada experiencia. Comprobamos que los valores iniciales de  $l_a$ , y en consecuencia los de  $f_1$ , no concordaban dentro del margen de sensibilidad del aparato. En efecto, en el circuito armado en la forma vista, pudimos apreciar variaciones en el " eje eléctrico" para desviaciones del cursor móvil de 1 mm ( colocado éste en la mitad de la regla ). En cambio observamos en estas experiencias que a iguales tiempos las lecturas diferían en varios milímetros. Interesaba tener el valor de  $l_{a,i}$  con la mayor exactitud posible ya que, como se puede ver analizando la fórmula (1), diferencias de 1 mm en las lecturas originarían diferencias de aproximadamente 5 unidades en el valor de la constante .

Asimismo los valores de  $k$  calculados, aunque concordaban muy bien para cada experiencia, diferían notablemente de una experiencia a otra, como se puede ver por los siguientes datos.

Experiencias N<sup>o</sup> 19, 20 y 21 .

19)	$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)	20)	$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)	21)	$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)
	54,0	21		53,9	24 1/5		53,5	40 1/5
	54,0	26		53,85	30 1/5		53,4	49 2/5
	53,9	32		55,75	40		53,25	62
	53,8	38		53,5	53		53,2	70
	53,6	48 1/5		53,5	62		53,1	79
	53,5	55 3/5		53,4	69		53,0	90
	etc.	etc.		etc.	etc.		etc.	etc.

Los valores de las constantes calculadas en esta experiencia son, en  $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{litro}$  :

.....67,2 ; 67,3 ; 64,9 ; 64,1 ; 69,9 ; 66,8 ; 64,5 ; 65,7 ;  
68,8 ; 66,8 ; 64,2 ; 66,6 ; 64,5 ; 65,7 ; 65,8 ; 65,0 ; 63,5 ; 67,5 ;  
65,4 ; 64,8 ; 66,7 ; 67,0 ; 69,4 ; 66,9 ; 77,5 ; 66,8 ; 64,1 ; 64,5 ;  
65,8.....

Obsérvese la notable concordancia entre los valores de  $k$  de esta experiencia que en cambio no concuerdan con los valores de otras experiencias, por ejemplo con los de la siguiente :

Experiencia N° 37 .

Valores de  $k$  , en  $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{litro}$  :

.....58,2 ; 57,8 ; 56,8 ; 50,9 ; 49,6 ; 54,3 ; 51,2 ; 58,6 ;  
54,1 ; 52,6 ; 57,5 ; 56,0 ; 53,6 ; 58,9 ; 56,4 ; 58,8 ; 58,3 ; 59,5 ;  
63,8 ; 63,0 ; 63,5 ; 62,3 .....

Conviene hacer notar que en todas estas experiencias el tiempo  $t$  se computó, no a partir del momento en que se inició la mezcla de las soluciones, sino  $\frac{t_m}{2}$  segundos más tarde, siendo  $t_m$  el tiempo total de mezcla.

Los valores de  $f_f$  se obtuvieron haciendo el promedio de numerosas lecturas ( unas treinta ), a las 24 horas de iniciado el proceso.

Atribuimos las anomalías observadas en las experiencias realizadas a una defectuosa homogeneización del contenido de la célula, por lo cual procedimos en las siguientes experiencias a infertir la célula y agitar su contenido antes de realizar las primeras lecturas. A pesar de lo incómodo de la operación, conseguimos efectuar las primeras lecturas a los 10 - 15 segundos de iniciada la reacción.



Como siempre persistieran esas anomalías procedimos, en otra serie de experiencias, a realizar la mezcla de las soluciones no directamente en la célula sino en un erlenmeyer termostatizado; agitamos la solución en este recipiente y de allí se la transvasó a la célula, previamente limpiada y secada. En esta forma no podía haber dudas sobre la homogeneización de la solución. Tampoco se eliminaron entonces las discrepancias observadas. En cambio, se creyó observar que a pequeñas variaciones del nivel del líquido en la célula ( debidas a desiguales escurrimientos del contenido del erlenmeyer ) correspondían discrepancias apreciables en los valores de  $l_a$ . Para observar mejor este efecto, procedimos a efectuar lecturas de  $l_a$  con la célula llena de solución de  $01K \frac{M}{100}$ , hasta distintos niveles del cuello de la célula. Comprobamos que pasada una cierta altura ( en nuestro caso 1 cm aproximadamente ) sobre el cuerpo de la célula, el llenado a distintos niveles no influía, pero para niveles de solución a la altura del cuerpo de la célula pequeñas variaciones del nivel determinaban variaciones apreciables del valor de  $l_a$ , como se ve por los siguientes datos :

Experiencia N° 40 .

( h : altura de la columna líquida en el cuello de la célula )

h = altura total del cuello de la célula ;  $l_a = 58,2 ; 58,25$

h = 3,7 cm ;  $l_a = 58,2 ; 58,3 ; 58,25 ; 58,2 ; 58,15 ; 58,2$

h = 1,3 cm ;  $l_a = 58,2 ; 58,2 ; 58,2$

h  $\approx 0$  ;  $l_a = 58,0 ; 58,1 ; 58,0 ; 58,0$

h = 0 ;  $l_a = 57,6 ; 57,65 ; 57,6 ; 57,6$

h algunos milímetros inferior a la anterior ;  $l_a = 57,4 ; 57,4$

h " " " " " ;  $l_a = 56,95 ; 56,9 ; 56,9$

Para eliminar los posibles errores debidos a esta causa, utilizamos pipetas que por escurrimiento dieran un volumen de líquido algo mayor.

Las nuevas experiencias realizadas siguieron presentando la no total reproducibilidad de los datos ( dentro de lo exigible por la sensibilidad del aparato ) por lo cual decidimos investigar un efecto que habíamos creído observar, aunque sin realizar las observaciones en forma sistemática. Consistía éste en la influencia sobre los valores de  $l_a$  del orden de agregado de las soluciones.

Realizamos entonces una serie de experiencias, consistentes en agregar alternativamente soluciones de  $Cl_2Cp$  sobre la  $HONa$ , y recíprocamente, para verificar si el orden de agregado de las soluciones influía en los resultados. Comprobamos que esa influencia se manifestaba como lo demuestran los resultados de la siguiente experiencia.

Experiencias N° 45,46,47,48 .

45) Agregado de $Cl_2Cp$ sobre $HONa$		46) Agregado de $HONa$ sobre $Cl_2Cp$	
$l_a$	$t$	$l_a$	$t$
(en cm)	(en s)	(en cm)	(en s)
52,4	18 2/5	53,0	21 3/5
52,4	24	52,9	29 4/5
52,35	30	52,8	38
52,25	33 4/5	52,65	45 3/5
52,2	42 3/5	52,55	56 3/5
etc.	etc.	etc.	etc.

47) Agregado de $Cl_2Cp$ sobre $HONa$		48) Agregado de $HONa$ sobre $Cl_2Cp$	
$l_a$	$t$	$l_a$	$t$
(en cm)	(en s)	(en cm)	(en s)
52,4	18 4/5	53,2	16 1/5
52,15	26 2/5	53,1	23 1/5

$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)	$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)
52,1	35 1/5	52,9	30 4/5
52,05	43 4/5	52,85	37
51,95	53	52,6	44 2/5
etc.	etc.	etc.	etc.

En estas experiencias comprobamos también incidentalmente que, a veces, al introducir rápidamente la solución en la célula, permanecían en ésta burbujas de aire de tamaño apreciable que afectaban en forma considerable los valores de  $l_a$ . Es pues necesario asegurarse de la ausencia de burbujas para conseguir una buena reproducibilidad de los datos.

Para eliminar los efectos derivados del orden en que se añaden las soluciones, decidimos ensayar una técnica de mezcla tal que en todo momento fuesen iguales los volúmenes de las dos soluciones escurridos durante la operación de mezcla.

Consistió la nueva técnica en usar dos pipetas iguales con un único enrase, que cedían por escurrimiento rápido (aproximadamente 3 segundos) un volumen de  $16,0 \pm 0,1$  ml de solución. El volumen de líquido cedido por las dos pipetas, vertido directamente en la célula, llenaba el cuello de ésta hasta una altura de dos centímetros.

A fin de asegurar que la mezcla se realizaba de modo que los volúmenes de soluciones de  $\text{HONa}$  y  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  que iban entrando en contacto fueran en todo momento iguales, utilizamos un tubo en Y, en cuyas ramas se colocaban las pipetas con las soluciones de  $\text{HONa}$  y  $\text{Cl}_2\text{Cp}$  respectivamente, previamente termostatizadas. Una de las pipetas era obturada con una goma cerrada con una pinza de Mohr; la otra con el dedo; la iniciación del proceso se realizaba dejando escurrir simul

táneamente los líquidos de ambas pipetas ( Ver figura 4 ).

Los líquidos que se escurren de las pipetas p en caudales iguales, se unen en A y van directamente a la célula c , previamente lavada y escurrida.

Con esta técnica de mezcla, además de conseguir que en todo momento  $[HONa] \simeq [Cl_2Cp]$  , la operación de mezcla se hace con rapidez tal que se pueden hacer las primeras lecturas a los 7 - 10 segundos de iniciada la reacción.

Realizamos con esta técnica una serie de experiencias sin llegar sin embargo a tener aún datos concordantes dentro de la sensibilidad del aparato. Obtuvimos varias series de experiencias muy concordantes, pero cuyos valores diferían muy apreciablemente de los de otras series de experiencias.

Durante estos experimentos modificamos algo la manera de proceder adaptando gomas y pinzas de Mohr a las dos pipetas y abriendo ambas simultáneamente.

Ilustramos las irregularidades mencionadas mediante las experiencias que a continuación se citan.

Experiencias N° 71,72,73,74,75,76

71)	$l_a$	$t$	72)	$l_a$	$t$	73)	$l_a$	$t$
	(en cm)	(en s)		(en cm)	(en s)		(en cm)	(en s)
	52,95	10		52,95	10 4/5		53,05	10
	52,7	18 3/5		52,9	20		52,95	16
	52,7	25		52,75	28 4/5		52,8	22 2/5
	52,55	34 4/5		52,65	35		52,72	28 2/5
	52,25	44		52,6	42 4/5		52,55	34 1/5
	52,25	52		52,4	53 4/5		52,5	44 4/5
	etc.	etc.		etc.	etc.		etc.	etc.

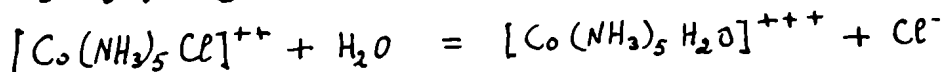
  

74)	$l_a$	$t$	75)	$l_a$	$t$	76)	$l_a$	$t$
	(en cm)	(en s)		(en cm)	(en s)		(en cm)	(en s)
	52,95	10 2/5		52,05	39		52,5	11
	52,65	21 3/5		52,0	50		52,25	16

$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)	$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)	$l_a$ (en cm)	$t$ (en s)
52,6	29 1/5	51,95	58	52,05	24
52,45	37 3/5	51,85	71	51,95	30
52,55	46	51,65	80 2/5	51,85	37
52,3	56	51,0	120	51,8	52
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Nótese la concordancia de las experiencias 71,72,73,y 74 , y en cambio los valores discordantes de las 75 y 76.

Dado que durante estas experiencias no se había estudiado la influencia de la " antigüedad " de las soluciones de HONa y de  $Cl_2Cp$  sobre los valores de  $l_a$  , decidimos estudiarla , pues existía la posibilidad de que la carbonatación del álcali y la " agotización " del ión complejo, según la ecuación



fueran apreciables en el lapso de 5 a 6 horas que transcurrían desde que se preparaban las soluciones hasta su empleo en las experiencias.

Realizamos para ello una serie de experiencias utilizando soluciones recién preparadas de álcali y la misma de  $Cl_2Cp$  a lo largo de varias horas, y vice versa.

Estas experiencias fueron realizadas utilizando el  $Cl_2Cp$  preparado y purificado de acuerdo a la técnica señalada anteriormente. Asimismo sustituimos la regla con alambre de platino-iridio por el tambor de un potenciómetro Leeds y Northrup tipo K, que permite apreciar cuatro cifras, y trabajar con más comodidad. Aunque no podíamos pretender que la sensibilidad del aparato de cero aumentara por el hecho de aumentar la aproximación del aparato de lectura, obtuvimos un aumento de la sensibilidad del puente en conjunto. En efecto, en el puente de hilo, el espesor apreciable de la cuchilla, la defectuosa

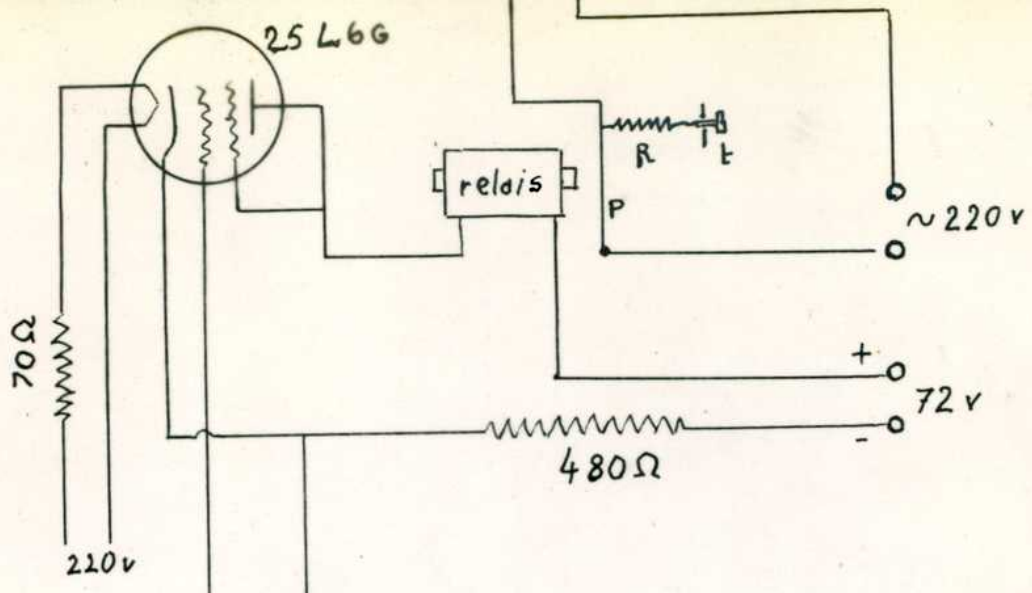


Figura 3

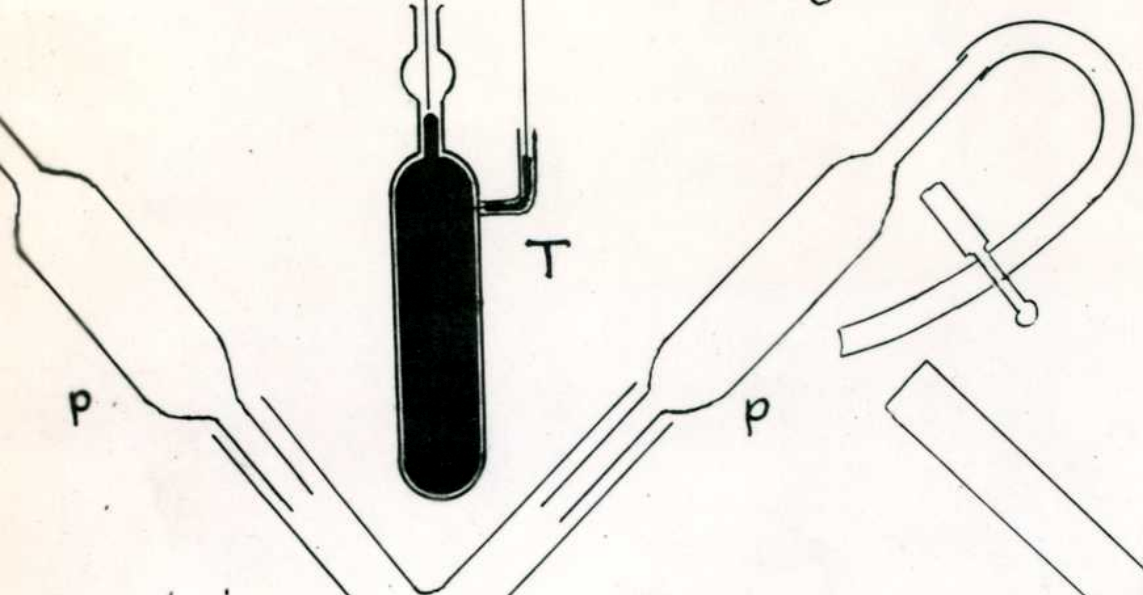


Figura 4

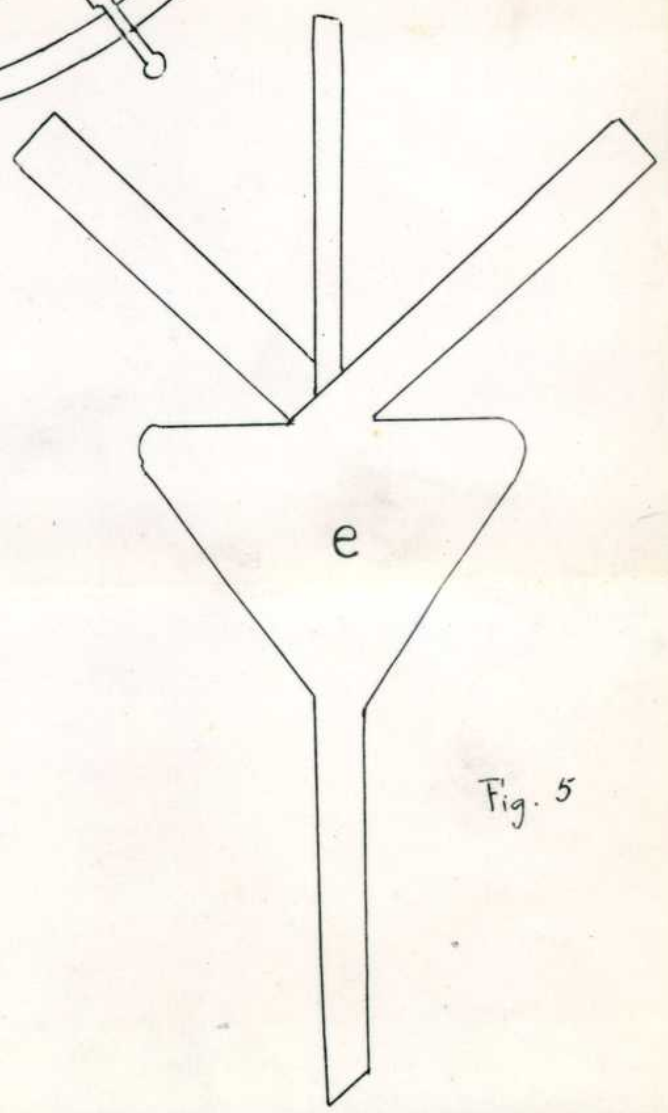
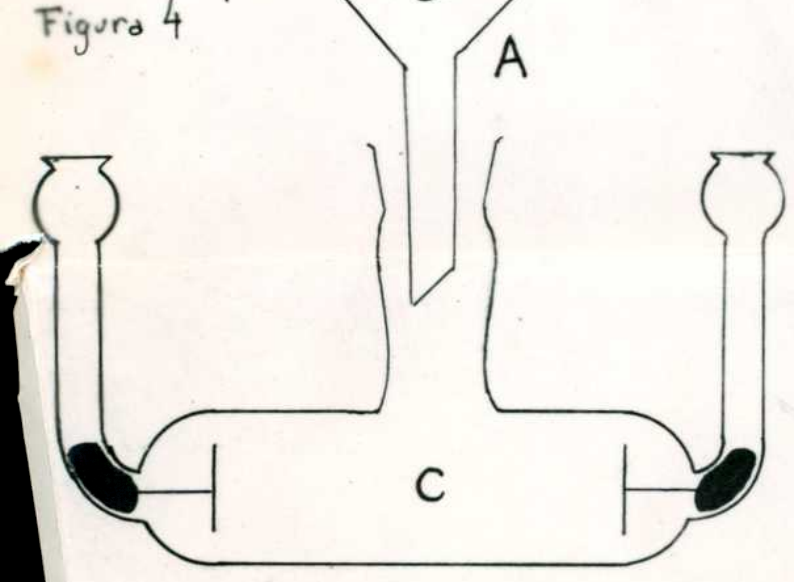


Fig. 5

tensión del alambre, y el juego del cursor móvil eran causa de que al desplazarse éste 1 mm sobre el puente graduado, el movimiento de la cuchilla sobre el alambre no fuera siempre de 1 mm. Esto prácticamente no sucede con el puente de tambor, por pertenecer a un aparato de precisión de construcción muy cuidada, que además tiene un excelente contacto entre el alambre y el cursor, de manera que no ocasiona parpadeos en el "ojo eléctrico".

Las experiencias realizadas con este tambor, demostraron que se podía obtener, en general, concordancias dentro de las 2 - 4 unidades de la cuarta cifra de la lectura.

Con el circuito armado en esta forma, realizamos una serie de experiencias, para comprobar el efecto del tiempo sobre las soluciones de álcali. Pudimos comprobar así, que esta influencia es apreciable, como lo demuestran los siguientes datos.

Experiencias N° 85, 86, 87, 88, 89.

En todas ellas se utilizaron las mismas soluciones.

85)	$l_a$	$t$	86)	$l_a$	$t$	87)	$l_a$	$t$
	(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)
	5724	15		5716	11 3/5		5690	15
	5712	24		5704	20		5695	25 3/5
	5700	31 4/5		5700	30 1/5		5685	35 4/5
	5696	41 2/5		5694	40		5680	46 4/5
	etc.	etc.		etc.	etc.		etc.	etc.

88)	$l_a$	$t$	89)	$l_a$	$t$
	(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)
	5685	10		5610	16
	5672	24 3/5		5599	31
	5668	37		5539	51
	5652	49 3/5		5590	67
	etc.	etc.		etc.	etc.

Es evidente una disminución regular de los valores de  $l_a$  de la primera a la última experiencia.

Procedimos luego a realizar series de experiencias utilizando ca da vez, una solución recién preparada de HONa. Comprobamos así que en esta forma no se observaba una disminución regular de los valores de  $l_a$  de una experiencia a otra, aunque tampoco los valores eran de la constancia que se podía esperar, para los mismos tiempos, como se puede ver por las siguientes experiencias.

Experiencias N° 98,99,100,101,102,103 .

98)	$l_a$	$t$	99)	$l_a$	$t$	100)	$l_a$	$t$
	(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)
6335		18	6320		28	6342	14	3/5
6330		28 2/5	6295		61	6339	26	3/5
6330		38	6295		79	6339	39	2/5
6326		52	6275		101	6336	58	
etc.		etc.	etc.		etc.	etc.		etc.

101)	$l_a$	$t$	102)	$l_a$	$t$	103)	$l_a$	$t$
	(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)
6332		11	6344		16	6325		16
6314		22	6326		23	6318		31
6314		37	6324		32	6315		42
6315		51	6320		41	6314		56
etc.		etc.	etc.		etc.	etc.		etc.

Experiencias ulteriores realizadas con el mismo objeto dieron re sultados confusos y en desacuerdo con los obtenidos hasta ahora, como se puede ver por los resultados que transcribimos.

Experiencias N° 109,110,111 .

109)	$l_a$	$t$	110)	$l_a$	$t$	111)	$l_a$	$t$
	(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)		(en div.)	(en s)
6082		16 2/5	6052		10	6096		13 1/5



$l_a$ (en div.)	$t$ (en s)	$l_a$ (en div.)	$t$ (en s)	$l_a$ (en div.)	$t$ (en s)
6082					
6082	32 2/5	6052	20 3/5	6092	32 2/5
6081	44 3/5	6052	31 3/5	6086	48
6079	56	6052	44 2/5	6085	65 2/5
6075	69	6054	59 3/5	6076	79 2/5
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Nota.- En estas experiencias la resistencia fija del puente,  $R_0$ , no fué igual a la de las anteriores.

En estas tras experiencias se puede ver que los valores de  $l_a$  no disminuyen en forma regular, y que no concuerdan, para iguales tiempos, de una a otra.

Supusimos que esto podría ser debido al hecho de que el conjunto de experiencias realizadas hasta el momento fueron hechas con una temperatura ambiente próxima a  $25^{\circ}\text{C}$ , mientras que durante las últimas experiencias la temperatura ambiente descendió considerablemente. Como durante el transcurso de las experiencias los líquidos no permanecen constantemente en el interior del termostato, sino que son pipeteados con pipetas no termostatizadas, en las cuales permanecen algunos minutos, y luego deben pasar por el tubo en Y, tampoco termostatizado, podíamos suponer que debido a estas operaciones al llegar los líquidos a la célula, su temperatura no era de  $25,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ , sino otra menor. Por otra parte era posible que la permanencia de las soluciones en el termostato no fuera suficientemente prolongada para alcanzar el equilibrio térmico con el agua. Estas circunstancias podían afectar, por una parte, a los valores de  $l_a$  ( el coeficiente térmico de  $\alpha$  de estas soluciones es aproximadamente de 2 % por grado centígrado ) y en consecuencia de  $f_t$

de una experiencia a otra, según la temperatura ambiente, originando esto un error sistemático para cada serie de valores de una experiencia, pero variable de una experiencia a otra; y por otra parte la variación de la temperatura debía afectar la  $k$ , cuyo valor se duplica aproximadamente al aumentar la temperatura en  $10^{\circ}\text{C}$ .

Nos propusimos pues comprobar la eficacia de la termostatación en las experiencias realizadas con la técnica indicada anteriormente.

Para ello procedimos a colocar en vasos de erlenmeyer de tapa esmerilada de 250 ml de capacidad, volúmenes de agua aproximadamente iguales a los de las experiencias anteriores, tomando su temperatura en el momento de colocarlos en el termostato, y luego a los 30 - 45 - 60 minutos. Comprobamos así que para distintos espesores de las paredes de los vasos de erlenmeyer, y para distintas temperaturas iniciales, los líquidos tardaban aproximadamente el mismo tiempo para alcanzar temperaturas próximas a  $25^{\circ}\text{C}$ , como era de prever. (Así, a los 30 minutos:  $24,95^{\circ}\text{C}$ ). Pero de aquí en adelante la elevación de la temperatura fué muy lenta (al cabo de una hora, alcanzaba a  $24,97^{\circ}\text{C}$ ). Una discrepancia de  $0,03^{\circ}\text{C}$  con la temperatura fijada para la experiencia, no tiene importancia, pues suponiendo que la  $k$  se duplica, aproximadamente, cada  $10^{\circ}\text{C}$  una diferencia de  $0,01^{\circ}\text{C}$  originará una variación de 0,2 unidades en la constante. Asimismo, una variación de  $0,01^{\circ}\text{C}$  en la solución originará variaciones del orden de 2 en 10000 en los valores de  $l_a$ . Admitimos pues que una permanencia de una hora en el termostato era suficiente.

Quedaba por averiguar si el pasaje de la solución por las pipetas y el tubo en Y, afectaba apreciablemente su temperatura.

En las experiencias realizadas con este objeto ensayamos un nuevo tipo de mezclador para sustituir al tubo en Y. Su esquema es el de la figura 5.

El objeto de este dispositivo es que las soluciones que caen de las pipetas entren al cuerpo e en una dirección tal que formen un torbellino antes de caer a la célula. En esta forma la solución final es homogénea y además, durante la mezcla, no ha habido mayor concentración de  $Cl_2O_p$  que de HONa.

Con este mezclador procedimos a realizar experiencias dejando caer por las pipetas y el mezclador sin termostatar, agua del termostato, que se hallaba a  $25,00 \pm 0,01^\circ C$ , y tomando inmediatamente la temperatura del contenido de la célula. Pudimos comprobar que el enfriamiento de las soluciones era sumamente importante como se puede ver por los siguientes datos.

Experiencia N° 114.

Temperatura ambiente  $17,5^\circ C$

A los	30 s	( )	$22,5^\circ C$
"	2 min	30 s	$24,0^\circ C$
"	6 min		$24,9^\circ C$
"	7 min	15 s	$24,95^\circ C$
"	15 min		$25,00^\circ C$

Estas comprobaciones podían explicar las anomalías observadas en las últimas experiencias, ya que las lecturas realizadas dependen de la temperatura ambiente.

Realizamos entonces una serie de ensayos para tratar de subsanar este defecto de la técnica.

Como resultado de estos ensayos adoptamos una técnica que consi-

deramos provisoria, y que es la siguiente:

Se colocan en estufa de aire a  $26^{\circ}\text{C}$  , durante 30 minutos , las pipetas, el mezclador, y unos tubos de paño grueso de lana que se emplean para recubrir ajustadamente las pipetas y el mezclador y que se adaptan a éstos en el momento de retirarlos de la estufa. A partir de entonces se procede en la forma usual.

Procediendo así, las soluciones se enfrían muy poco al llegar a la célula, como se ve por los siguientes datos.

Experiencia N° 126.

Temperatura ambiente  $15^{\circ}\text{C}$

A los	20 s	$24,95^{\circ}\text{C}$
"	30 s	$24,97^{\circ}\text{C}$
"	40 s	$24,99^{\circ}\text{C}$
"	50 s	$25,01^{\circ}\text{C}$
	60 s	$25,01^{\circ}\text{C}$
etc.		etc.

Habiendo resultado las dificultades vistas, procedimos a realizar una serie de experiencias con el objeto de calcular el valor de  $k$ . Las experiencias así realizadas dieron resultados irregulares. En general se observaba que en cada experiencia ( unas cincuenta lecturas ) los valores de  $k$  concordaban muy bien entre sí ( exceptuando los valores iniciales y finales ); pero de una experiencia a otra diferían apreciablemente, como se ve por los siguientes ejemplos.

Experiencia N° 133 .

Valores de  $k$  , en  $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{litro}$  :

.....72,5 ; 71,6 ; 70,8 ; 68,9 ; 69,6 ; 75,7 ; 71,9 ; 68,8 ;

71,2 ; 69,2 ; 70,7 ; 73,2 ; 70,2 ; 70,7 ; 70,8 ; 71,7 ; 68,9 ;  
 70,7 ; 70,8 ; 71,2 ; 71,5 ; 73,5 ; 71,2 ; 72,2 ; 70,0 ; 71,5 ;  
 71,4 ; 71,4 ; 72,0 ; 72,1 ; 72,8 ; 75,0 ; 72,0 .....

### Experiencia N° 138

Valores de  $k$ , en  $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$  litro :

.....63,5 ; 61,2 ; 63,5 ; 65,0 ; 67,5 ; 64,5 ; 65,1 ;  
 63,2 ; 66,0 ; 67,5 ; 64,9 ; 63,2 ; 66,5 ; 65,4 ; 63,4 ; 63,9 ;  
 63,6 ; 64,5 ; 65,7 ; 65,7 ; 64,4 ; 64,5 ; 64,4 ; 65,7 ; 64,0 ;  
 63,9 ; 62,9 ; 63,1 ; 62,9 ; 64,3 ; 65,2 ; 62,9 .....

Estos resultados sugerían la presencia de una causa de error constante en cada experiencia, pero variable de una a otra. Aunque en estas experiencias la extrapolación se realizaba con gran seguridad, y obteniendo valores a muy pocos segundos de iniciada la reacción, decidimos buscar la forma de calcular  $k$  sin conocer  $f_i$ , eliminando así la incertidumbre que acompaña siempre a una extrapolación.

Elaboramos un método gráfico fundado en la aplicación de la fórmula

$$k = \frac{1}{at} \frac{f_i - f_t}{f_t - f_f}$$

Designando con la letra  $m$  al producto  $ka$

$$-m t (f_t - f_f) + f_i = f_t$$

Como  $f_t$ ,  $f_f$  y  $t$ , son datos de la experiencia, podemos representar  $t(f_t - f_f)$  en función de  $f_t$ ; el valor de la inversa de la pendiente, con signo cambiado, da  $m$ , y de allí calculamos  $k$ .

Utilizando esta forma de calcular  $k$  realizamos cuatro experiencias con resultados notablemente concordantes entre sí. Sin embargo no fué posible utilizar estos datos en la expresión del resultado final del valor de  $k$ , pues comprobamos que el título del HONa utilizado estaba afectado de un serio error, proveniente de un error en el título de la solución standard de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  que se había utilizado para valorarla. De todas maneras estas experiencias sirvieron para comprobar lo adecuado del método, por lo cual realizamos otras siete experiencias definitivas, tres con electrodos platinados y cuatro con electrodos sin platinar.

Los resultados obtenidos en ambos casos fueron muy concordantes, por lo cual llegamos a la conclusión de que el platinado no tiene efecto apreciable sobre la marcha del proceso estudiado y de que el efecto observado en la primera parte de este trabajo se debió a alguna de las causas de error que se eliminaron posteriormente.

De las siete experiencias, rechazamos una, por haber presentado el gráfico irregularidades que no permiten calcular  $k$ . Las seis restantes dieron los siguientes resultados.

Experiencia N° 153

$$k = 78,4 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

Experiencia N° 154

$$k = 80,0 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

Experiencia N° 155

$$k = 79,0 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

Experiencia N° 156

$$k = 79,2 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

Experiencia N° 157.

$$k = 75,2 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

Experiencia N° 158

$$k = 75,6 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

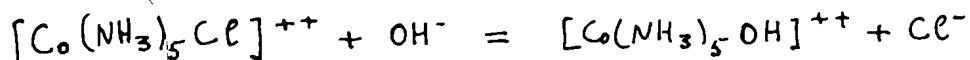
Adjuntamos los gráficos y tablas de valores de dos de estas experiencias.

Se puede apreciar en ellos la seguridad con que se puede realizar la determinación de la pendiente, tomando en consideración los valores obtenidos hasta los 12 minutos, tiempo al cual las concentraciones de las sustancias reaccionantes se han reducido en un 70 % de su valor inicial.

Se puede ver también la similitud de las curvas para células con electrodos platinados y sin platinar. Aunque los resultados de las seis experiencias consignadas concuerdan satisfactoriamente, creemos que es posible con este método obtener resultados aún más concordantes. En efecto, la consideración de los gráficos adjuntos, así como las series de valores de  $k$  obtenidos, demuestran que la sensibilidad del aparato es tal que permite obtener valores de  $k$  con una inseguridad menor que la observada entre los resultados de cada experiencia. Pensamos que ello pueda atribuirse a la no completa reproducibilidad de la composición de las soluciones, de manera especial en lo que se refiere a la solución de HONa, cuya fácil alteración por el  $\text{CO}_2$  y por la presencia de impurezas, traducidas en un efecto salino podrían dar cuenta de las diferencias observadas entre los valores de  $k$  de las distintas experiencias. A este respecto conviene mencionar que la solución madre de HONa 0,01 M, depositó un ligero precipitado de  $(\text{OH})_3\text{Fe}$  después de transcurridos

algunos días desde la fecha de su preparación. No investigamos esta posible causa de error.

Damos como resultado el siguiente valor, provisorio, de la constante de velocidad de la reacción representada por la ecuación:



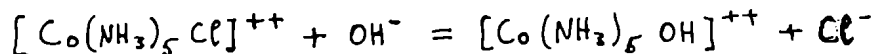
a  $25,00 \pm 0,01^\circ C$ , en solución acuosa y para concentraciones iniciales de  $Cl_2Cp$  y de  $HONa$ ,  $0,0025 M$

$$k = 78 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litro}$$

promedio de los valores de las seis últimas experiencias.

#### Resumen y conclusiones.-

a) Hemos estudiado experimentalmente, con sentido crítico, las condiciones requeridas para la determinación conductométrica de la constante de velocidad de la reacción representada por la ecuación



a  $25,00^\circ C$ , en solución acuosa, y damos como valor numérico provisorio de su constante  $k$ ,  $78$ , para concentraciones iniciales de  $Cl_2Cp$  y de  $HONa$  de  $0,0025 M$ .

b) Describimos el circuito de "cero" fundado en el uso de la válvula 6E5, llamada "ojo eléctrico", que empleamos en el puente de conductividad. Este circuito de "cero", permitiendo determinaciones prácticamente instantáneas de la posición de equilibrio en el puente, se ha mostrado muy apropiado para el estudio conductométrico de reacciones iónicas rápidas.

c) Describimos un nuevo circuito de termoregulación que permite mantener la temperatura de un termostato con una inseguridad inferior a  $0,01^\circ C$ .



d) Incluimos detalladamente la técnica de preparación del cloruro de cloropentamínocobalto, de acuerdo al método de preparación de Hynes, Yanowsky y Schiller.

e) Hemos elaborado un método analítico sencillo para el cálculo de  $k$ , que no requiere el conocimiento de la conductividad específica inicial, y que permite la adopción de un método gráfico simple para hallar el valor medio de  $k$  en una experiencia.

f) El presente trabajo constituye probablemente el primer caso de la determinación de la constante de velocidad de una reacción iónica rápida mediante medidas de conductividad, y como resultado de numerosas determinaciones en cada experiencia individual.

-----

Agradecemos al Instituto de Física la colaboración prestada; al Técnico en Vidrio, Señor Godofredo H. Klobassa la excelente construcción de las células de conductividad y del instrumental especial de vidrio empleado en este trabajo; y al Señor Fernando G. Puente el eficaz asesoramiento técnico en la construcción de los circuitos eléctricos.

## Bibliografía.

- 1 - J. N. Brønsted y Robert Livingston.  
J. Am. Chem. Soc. 49 , 435 , (1927).
- 2 - Ralph Nielsen  
J. Am. Chem. Soc. 58 , 206 , (1936).
- 3 - Franek Hovevka y Elwyn A. Mendelhall  
J. Chem. Ed. 16 , 239 , (1939)
- 4 - Jones y Bollinger  
J. Am. Chem. Soc. 57 , 280 , (1935).
- 5 - Jones G. y Bollinger G. M.  
J. Am. Chem. Soc. 53 , 411 , (1931).
- 6 - Jones y Bradshaw  
J. Am. Chem. Soc. 55 , 1780 , (1933).
- 7 - Jones y Christian  
J. Am. Chem. Soc. 57 , 272 , (1935).
- 8 - Jones y Joseph  
J. Am. Chem. Soc. 50 , 1049 , (1928).
- 9 - Jones y Prendergast  
J. Am. Chem. Soc. 59 , 731 , (1937).
- 10 - G. W. Thiessen y L. J. Frost  
J. Chem. Ed. 12 , 72 , (1935).
- 11 - Roland C. Howes  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11 , 222 , (1939).
- 12 - Charles Butt  
Science 92 , 339 , (1940).

- 13 - F. G. Garrick  
Zeit. An. Allg. Ch. 224 , 27 , (1938).
- 14 - W. Hynes , L. K. Yanowsky y M. Schiller  
J. Am. Chem. Soc. 60 , 3053, (1938).
- 15 - " Handbook of chemistry and physics "  
editado por Charles D. Hodgman, 1940 .
- 16 - Cecil W. Davies  
" The Conductivity of Solutions ", 2 ed. , pag. 56 .
- 17 - Falkenhagen  
" Electrolytes ",
- 18 - Dole  
" Principles of applied and theoretical electrochemistry "

*Albert LeRoy*

F. O. F. B. A.

Experiencia N° 157 - Cuadro de valores

Célula con electrodos no platinados.

$f_f$  (promedio) 0,8921

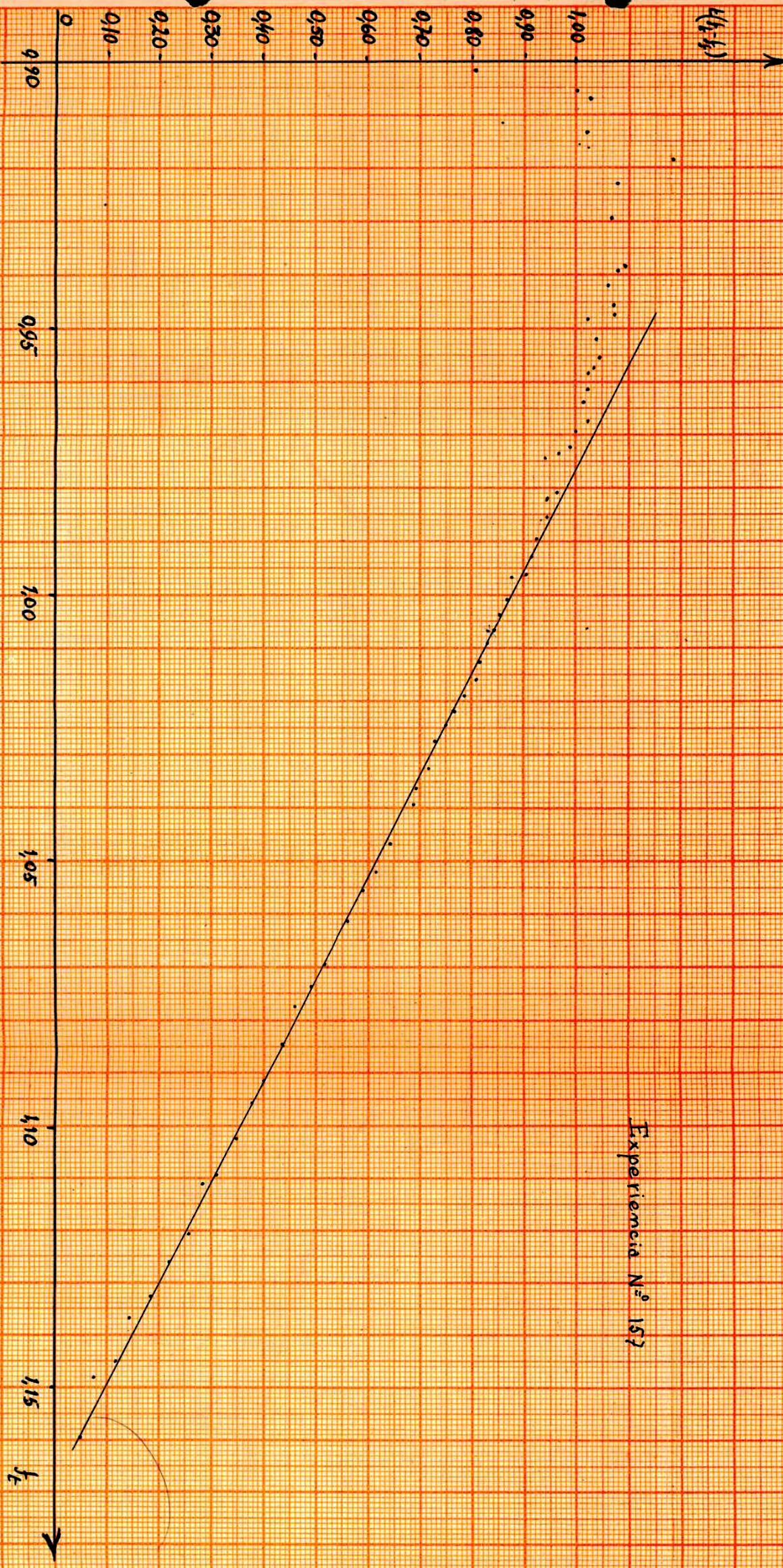
N°	$f_a$	$f_t$	$f_t - f_f$	t (min)	t( $f_t - f_f$ )
1	5905	1,1589	0,2668	0,18	0,048
2	5879	1,1482	0,2561	0,30	0,077
3	5872	1,1450	0,2529	0,48	0,122
4	5852	1,1367	0,2446	0,58	0,142
5	5842	1,1326	0,2405	0,76	0,182
6	5825	1,1256	0,2335	0,93	0,216
7	5813	1,1206	0,2285	1,13	0,258
8	5792	1,1121	0,2200	1,28	0,282
9	5784	1,1089	0,2168	1,43	0,311
10	5769	1,1028	0,2107	1,66	0,350
11	5751	1,0956	0,2035	1,86	0,379
12	5740	1,0912	0,1991	2,05	0,400
13	5724	1,0849	0,1928	2,26	0,436
14	5706	1,0777	0,1856	2,46	0,456
15	5695	1,0735	0,1814	2,70	0,490
16	5685	1,0696	0,1775	2,91	0,516
17	5665	1,0618	0,1697	3,30	0,560
18	5648	1,0553	0,1632	3,58	0,585
19	5640	1,0520	0,1599	3,85	0,615
20	5626	1,0469	0,1548	4,15	0,642
21	5606	1,0393	0,1472	4,68	0,689
22	5598	1,0363	0,1442	4,83	0,696
23	5588	1,0325	0,1404	5,10	0,716
24	5575	1,0276	0,1355	5,38	0,730
25	5567	1,0246	0,1325	5,65	0,749
26	5559	1,0216	0,1295	5,91	0,765
27	5552	1,0190	0,1269	6,20	0,786
28	5542	1,0154	0,1233	6,53	0,806
29	5535	1,0128	0,1207	6,76	0,816
30	5525	1,0091	0,1170	7,08	0,828
31	5516	1,0058	0,1137	7,38	0,840
32	5510	1,0036	0,1115	7,70	0,859
33	5502	1,0007	0,1086	8,01	0,870
34	5492	0,9970	0,1049	8,38	0,879
35	5489	0,9962	0,1041	8,68	0,904
36	5480	0,9927	0,1006	9,10	0,915
37	5470	0,9897	0,0976	9,53	0,927
38	5460	0,9855	0,0934	10,03	0,936
39	5450	0,9819	0,0898	10,41	0,935
40	5445	0,9801	0,0880	10,91	0,961
41	5435	0,9748	0,0827	11,36	0,940
42	5427	0,9738	0,0817	11,81	0,966

N°	$l_a$	$f_t$	$f_{t-1}$	t	$t(f_t - f_{t-1})$
43	5422	0,9720	0,0799	12,36	0,988
44	5415	0,9695	0,0774	12,93	1,000
45	5409	0,9674	0,0753	13,66	1,026
46	5399	0,9639	0,0718	14,16	1,015
47	5392	0,9615	0,0694	14,80	1,025
48	5383	0,9583	0,0662	15,41	1,021
49	5380	0,9573	0,0652	15,91	1,035
50	5374	0,9552	0,0631	16,60	1,048
51	5365	0,9520	0,0599	17,38	1,040
52	5354	0,9482	0,0561	18,25	1,020
53	5352	0,9475	0,0554	19,36	1,072
54	5346	0,9455	0,0534	20,15	1,072
55	5336	0,9420	0,0499	21,28	1,060
56	5329	0,9396	0,0475	22,76	1,080
57	5326	0,9386	0,0465	23,56	1,092
58	5298	0,9291	0,0370	28,20	1,068
59	5280	0,9230	0,0308	35,10	1,080
60	5266	0,9183	0,0262	47,20	1,185
61	5250	0,9130	0,0208	49,11	1,020
62	5231	0,9067	0,0146	70,41	1,025
63	5226	0,9050	0,0128	77,55	1,005
64	5216	0,9018	0,0097	88,05	0,850

109



$U(f-f_c)$



Spencer



N°	$l_a$	$r_t$	$f_t$	$f_t - f_p$	$t$ (min)	$t(f_t - f_p)$
43	5180	0,8900	0,0666	14,38	0,952	
44	5174	0,8898	0,0664	15,20	1,005	
45	5161	0,8839	0,0605	16,15	0,978	
46	5154	0,8816	0,0582	17,20	1,000	
47	5144	0,8784	0,0550	18,20	0,999	
48	5134	0,8752	0,0518	19,43	1,005	
49	5126	0,8725	0,0491	20,40	0,999	
50	5119	0,8721	0,0487	21,33	1,036	
51	5100	0,8644	0,0410	24,55	1,005	
52	5092	0,8615	0,0381	26,51	1,045	
53	5079	0,8577	0,0343	29,83	1,022	
54	5066	0,8537	0,0303	32,35	0,979	
55	5050	0,8487	0,0253	40,61	1,025	
56	5039	0,8453	0,0219	45,56	0,995	
57	5031	0,8428	0,0194	50,30	0,975	
58	5027	0,8416	0,0182	54,85	0,995	
59	5016	0,8382	0,0148	62,13	0,920	
60	5003	0,8342	0,0108	73,25	0,790	
61	4995	0,8318	0,0084	78,06	0,655	

FORUM

Experiencia N° 158



Experiencia N° 158 - Cuadro de **VALORES** **N.º** **DATA**.

Célula con electrodos platinados

$f_t$  (promedio) 0,8234

N°	$l_a$	$f_t$	$f_t - f_f$	t (min)	t( $f_t - f_f$ )
1	5674	1,0653	0,2419	0,21	0,051
2	5660	1,0597	0,2363	0,36	0,085
3	5640	1,0522	0,2288	0,54	0,123
4	5615	1,0427	0,2193	0,76	0,166
5	5596	1,0355	0,2121	1,01	0,214
6	5571	1,0261	0,2027	1,28	0,259
7	5552	1,0190	0,1956	1,53	0,299
8	5533	1,0120	0,1886	1,80	0,340
9	5520	1,0073	0,1839	2,00	0,368
10	5500	1,0000	0,1766	2,35	0,418
11	5484	0,9941	0,1707	2,58	0,440
12	5468	0,9884	0,1650	2,83	0,466
13	5450	0,9819	0,1585	3,28	0,520
14	5434	0,9762	0,1528	3,50	0,535
15	5420	0,9713	0,1479	3,75	0,555
16	5407	0,9667	0,1433	4,08	0,586
17	5390	0,9607	0,1373	4,38	0,602
18	5380	0,9572	0,1338	4,71	0,630
19	5370	0,9538	0,1304	4,95	0,646
20	5359	0,9500	0,1266	5,25	0,665
21	5350	0,9469	0,1235	5,53	0,684
22	5340	0,9434	0,1200	5,83	0,700
23	5330	0,9400	0,1166	6,13	0,715
24	5321	0,9352	0,1118	6,41	0,716
25	5312	0,9338	0,1104	6,76	0,746
26	5291	0,9315	0,1081	7,16	0,775
27	5298	0,9291	0,1057	7,41	0,784
28	5291	0,9267	0,1033	7,71	0,797
29	5280	0,9230	0,0996	8,11	0,806
30	5270	0,9197	0,0963	8,45	0,814
31	5265	0,9180	0,0946	8,73	0,824
32	5260	0,9163	0,0929	9,03	0,838
33	5252	0,9137	0,0903	9,40	0,846
34	5245	0,9113	0,0879	9,76	0,855
35	5242	0,9104	0,0870	10,16	0,885
36	5234	0,9077	0,0843	10,58	0,890
37	5225	0,9047	0,0813	11,08	0,900
38	5215	0,9014	0,0780	11,56	0,902
39	5206	0,8968	0,0730	12,06	0,885
40	5202	0,8954	0,0720	12,70	0,915
41	5196	0,8952	0,0718	13,11	0,941
42	5186	0,8919	0,0688	13,72	0,940