

ESTUDIO DE LOS ACIDOS 3-NAFTIL-2-MERCAPROPENOICOS  
COMO COMPLEJANTES DE IONES METALICOS

I. 3-(1-NAFTIL)-2-MERCAPTOPROPENOICO (31N2MP)

II. 3-(2-NAFTIL)-2-MERCAPTOPROPENOICO (32N2MP)

Memoria presentada por  
JOSE LUIS BELTRAN ABADIA  
para aspirar al grado de  
Doctor en Química

Barcelona, octubre de 1986

#### 4.4.2. Equilibrios de disociación de los reactivos

Uno de los principales problemas que puede tener el método potenciométrico en el estudio de las constantes de disociación y complejación de este tipo de reactivos es el de la posible oxidación del grupo tiol del mercaptoácido a disulfuro. Esta oxidación es apreciable cuando tenemos oxígeno disuelto en el medio en que se está trabajando, y principalmente cuando estamos en medio básico.

Este hecho puede llegar a ser un serio impedimento para obtener resultados fiables si no se tiene en cuenta, ya que el método potenciométrico se basa en sucesivos estados de equilibrio que tienen lugar a lo largo de toda la valoración. Por otra parte, cuanto más tiempo tengamos el reactivo en disolución a bajas concentraciones, será mayor el peligro de esta oxidación.

Para evitar en lo posible este problema, se ha tenido siempre la precaución de eliminar previamente el aire disuelto que pudieran tener las disoluciones empleadas, tanto el etanol como el agua, mediante un barboteo prolongado de nitrógeno. Además, mientras se lleva a cabo la valoración potenciométrica (que puede llegar a durar entre 2 y 4 horas), se ha mantenido este barboteo con nitrógeno al cual se le han eliminado los oxidantes mediante su paso por una disolución de ión vanadilo (21).

Por otra parte , todas las disoluciones de los mercapto-ácidos han sido preparadas inmediatamente antes de las valoraciones.

En las condiciones experimentales indicadas, el efecto de la oxidación de los reactivos no se ha hecho aparente, y por tanto se pueden considerar los resultados obtenidos como plenamente satisfactorios.

#### 4.4.2.1. Acido 3-(1-Naftil)-2-mercaptopropenoico

Se ha realizado una serie de tres valoraciones potenciométricas para la determinación de las constantes de disociación del ácido 31N2MP. La técnica experimental ha consistido en valorar una disolución hidroalcohólica del mercaptoácido según se ha descrito anteriormente. Las disoluciones se preparan por pesada del reactivo y disolviéndolo en etanol, añadiendo posteriormente la cantidad de agua y medio iónico necesarios para obtener las condiciones de trabajo (50 % agua-etanol y fuerza iónica 1 M).

El intervalo de concentración del reactivo ha sido entre 0.001 y 0.003 M, siendo éstas del mismo orden que las que posteriormente se emplearán al estudiar los equilibrios de complejación con iones metálicos. Las condiciones experimentales de estas valoraciones se resumen en la tabla 4.4:

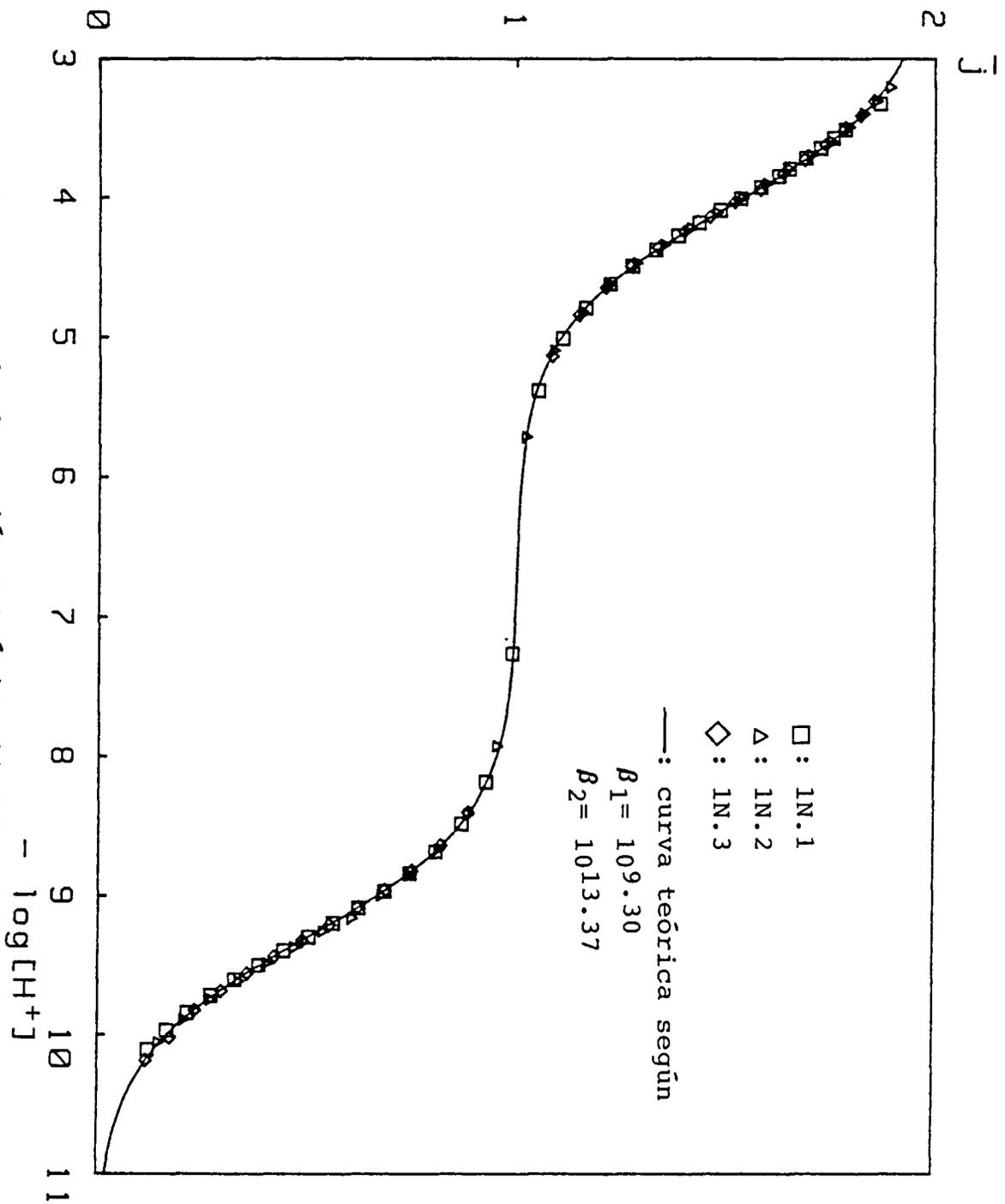


Figura 4.10: curva de formación del ácido 31N2MP

Tabla 4.4: Valoraciones 1N.1 a 1N.3

Val.	$A_{\text{O}}$ (mM)	$H_{\text{O}}$ (mM)	$H_{\text{t}}$ (M)	intervalo de p(H)
1N.1	1.292	0.299	-0.1105	3.3 - 10.1
1N.2	2.386	0.365	-0.0866	3.2 - 10.1
1N.3	3.335	7.603	-0.0888	3.3 - 10.2

En el anexo 4.2 se muestran los puntos experimentales correspondientes a las tres valoraciones, mostrando que la variación de la función  $\bar{j}$  ha sido entre 0.1 y 1.9, aproximadamente, en el intervalo de p(H) a que se ha trabajado.

Con los pares de valores experimentales  $(p(H), \bar{j})$  se ha construido la curva de protonación del ácido 31N2MP (ver figura 4.10), en la que se aprecia los dos saltos correspondientes a las dos constantes de equilibrio, estando separados por una amplia zona plana (donde  $\bar{j}$  vale 1) que se extiende desde p(H) 5.5 hasta aproximadamente 7.5, que nos indica que los dos pKa están lo suficientemente separados como para poder efectuar su cálculo independientemente. Igualmente se puede ver que las tres curvas son superponibles, indicando que no hay dimerización de los mercaptoácidos en este medio.

El cálculo de las constantes de ionización se ha efectuado inicialmente a partir de las curvas de formación, comparándolas con una serie de curvas normalizadas (ver el apartado 4.1.3.2), que han dado un valor aproximado de  $\log(\beta_{101})=9.4$  y  $\log(\beta_{102})=13.4$ . Posteriormente se han calculado por el método de linealización (las dos constantes a la vez según la ec. 37)

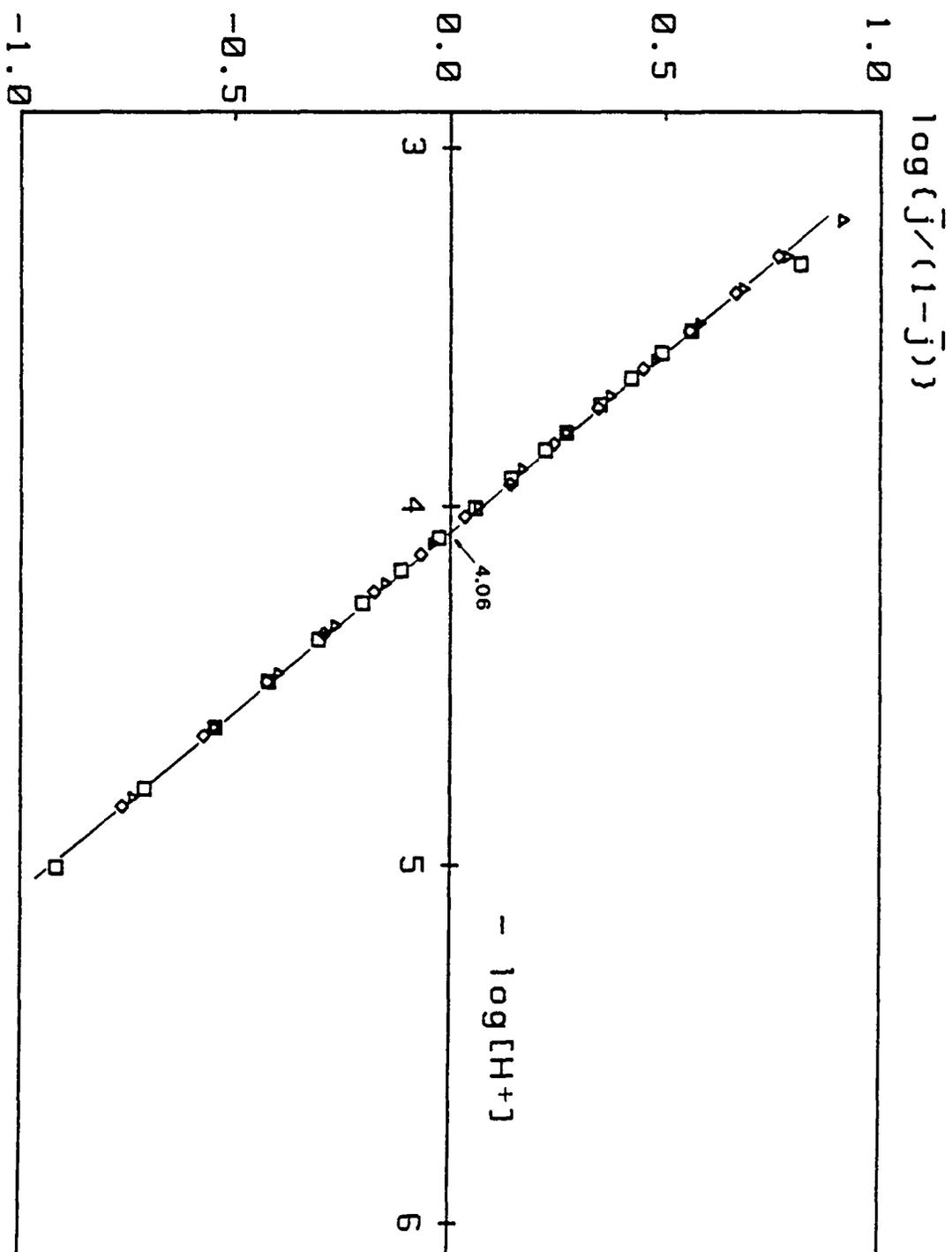


Figura 4.11: determinación gráfica del  $pK_{a1}$  del ácido 31N2MP  
(símbolos como fig. 4.10)

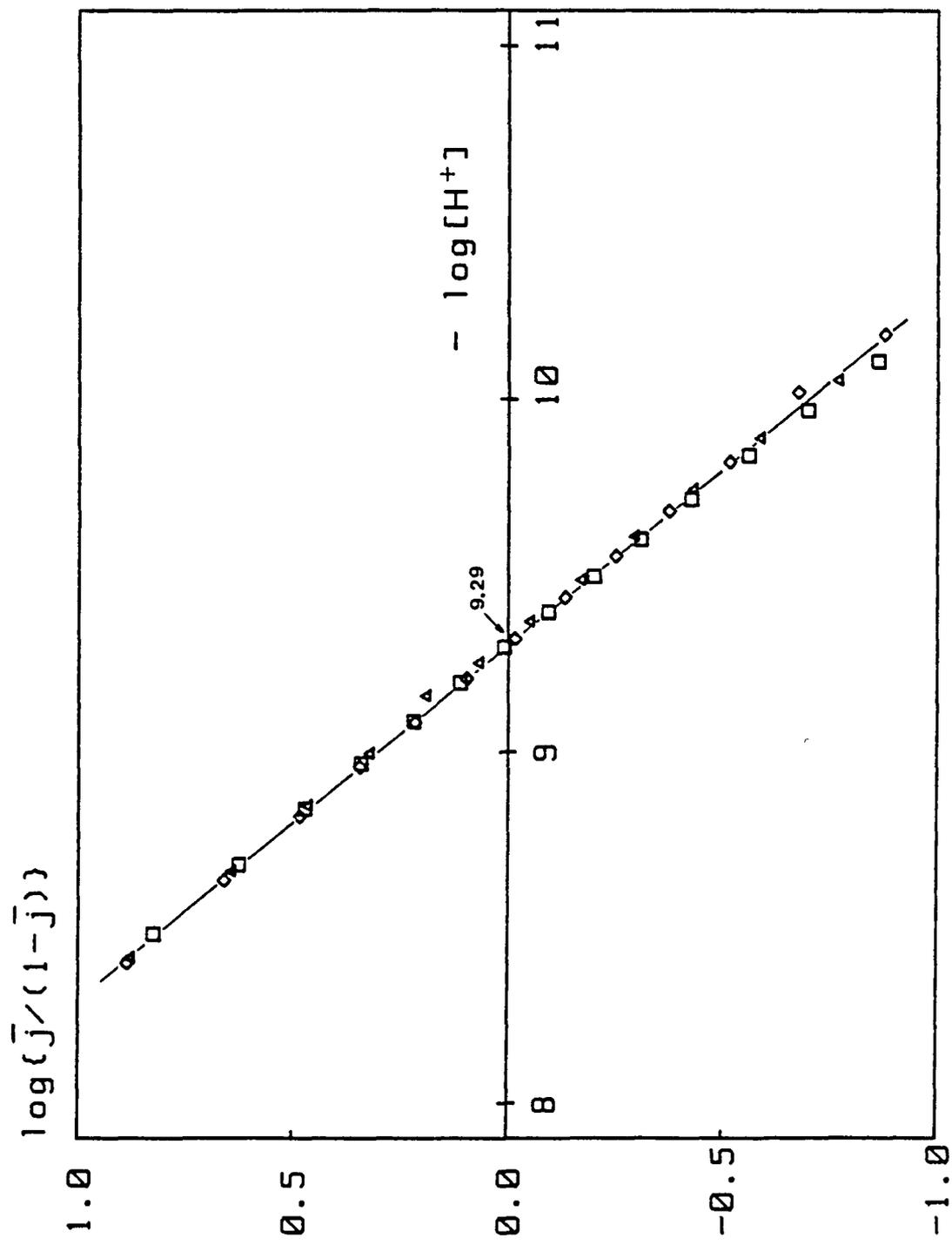


Figura 4.12: determinación gráfica del pKa2 del ácido 31N2MP (símbolos como fig. 4.10)

y también mediante el cálculo independiente para los dos  $pK_a$ , tanto gráficamente (ec. 43, ver figuras 4.11 y 4.12) como analíticamente para cada punto experimental. Los cálculos realizados por los distintos métodos han dado lugar a prácticamente los mismos resultados, que se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.5: Constantes de ionización del ác. 31N2MP

Método	$\log(\beta_{101})$	$\log(\beta_{102})$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
a	9.4	13.4		
b	9.30	13.37		
c			4.06	9.29
d			4.069(15)	9.300(22)

a: ajuste de curvas

b: linealización (2 constantes simultáneas)

c: linealización (independientes)

d: cálculo independiente para cada par de valores  $\langle h, \bar{j} \rangle$ . En paréntesis la desviación estándar en unidades del último dígito.

El mismo conjunto de datos experimentales ha sido tratado numéricamente mediante el programa MINIGLASS, utilizando para ello el procedimiento "PKAS" para refinar los valores obtenidos de las constantes de ionización. Los resultados finales han sido concordantes con los obtenidos por los métodos gráficos. En las figuras 4.13 y 4.14 se representan los gráficos generados por el programa que corresponden a las curvas de valoración (experimentales y calculadas) y al diagrama de distribución de los errores, respectivamente. El error medio entre el valor de  $p(H)$  experimental y calculado ha sido de

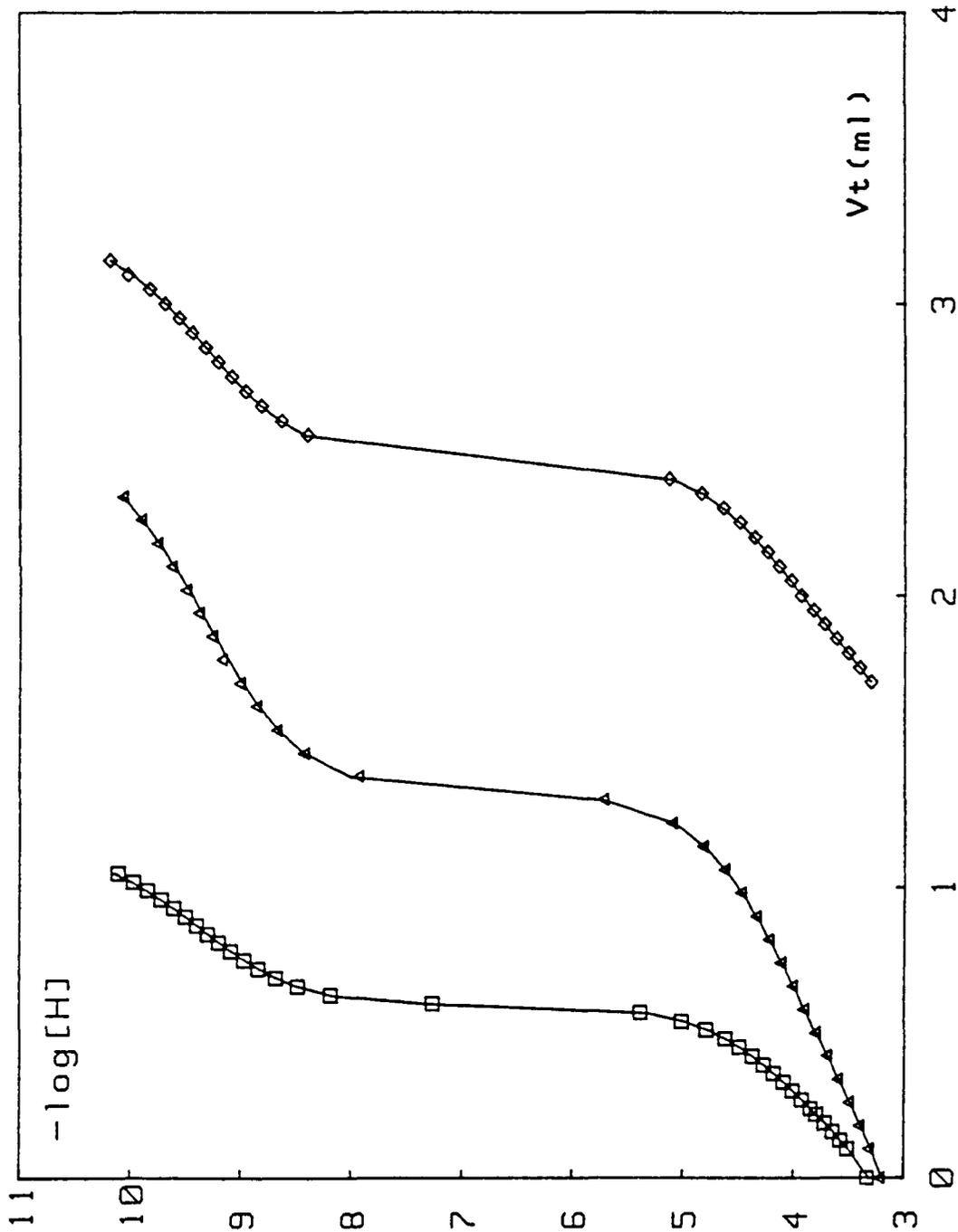


Figura 4.13: curvas de valoración calculadas y experimentales del ácido 31N2MP (símbolos como fig. 4.10)

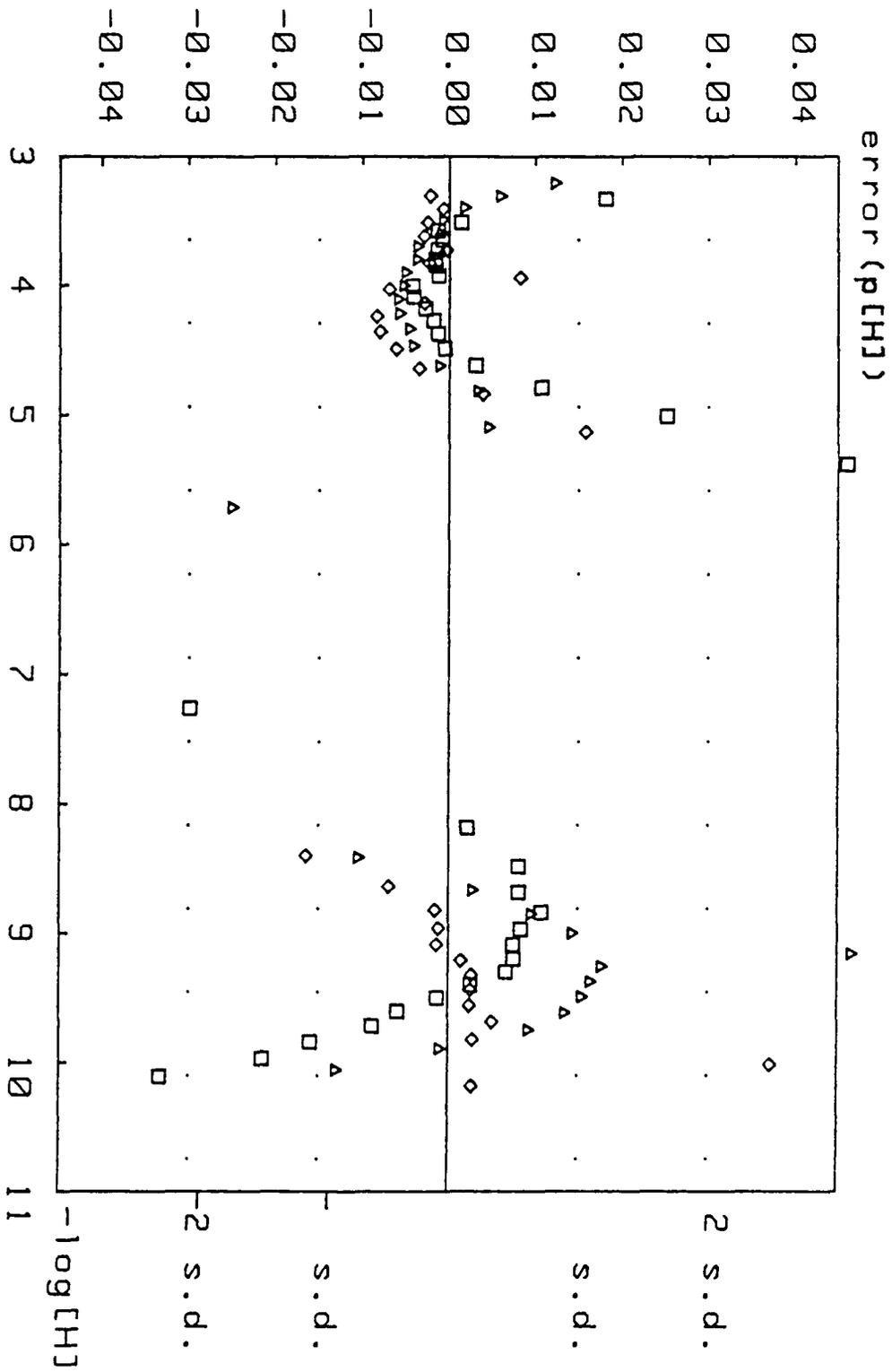


Figura 4.14: errores en las curvas de valoración del ácido 3IN2MP  
 (símbolos como en fig. 4.10)

0.015, siendo éste mayor en la zona de p(H) entre 5 y 8, ya que corresponde a zonas poco tamponadas de la curva de valoración. De todas formas, podemos considerar que los resultados obtenidos presentan un buen ajuste con los datos experimentales, ya que en general el error ha sido inferior a 0.01 unidades de p(H) cuando la zona de trabajo era la idónea.

En la tabla 4.6 se resumen los resultados obtenidos para el cálculo numérico de estas valoraciones:

Tabla 4.6: Valores refinados de las constantes de ionización (ácido 31N2MP)

Val.	$\log(\beta_{101})$	$\log(\beta_{102})$	$U(x10^{-3})$	$s(x10^{-3})^*$
1N.1	9.295(4)	13.367(7)	8.13	16.2
1N.2	9.304(9)	13.368(9)	10.9	20.1
1N.3	9.303(3)	13.370(4)	2.30	9.59
1N.1-1N.3	9.301(3)	13.369(4)	21.2	15.3

\*: desviación estándar de los residuales en unidades de p(H)

Con los valores finales obtenidos de las constantes de protonación del ácido 31N2MP se ha trazado la curva teórica de formación (figura 4.10), que ha sido totalmente concordante con las obtenidas experimentalmente. Posteriormente se ha construido el diagrama de la distribución de las diferentes especies en función del p(H) de la disolución (figura 4.15).

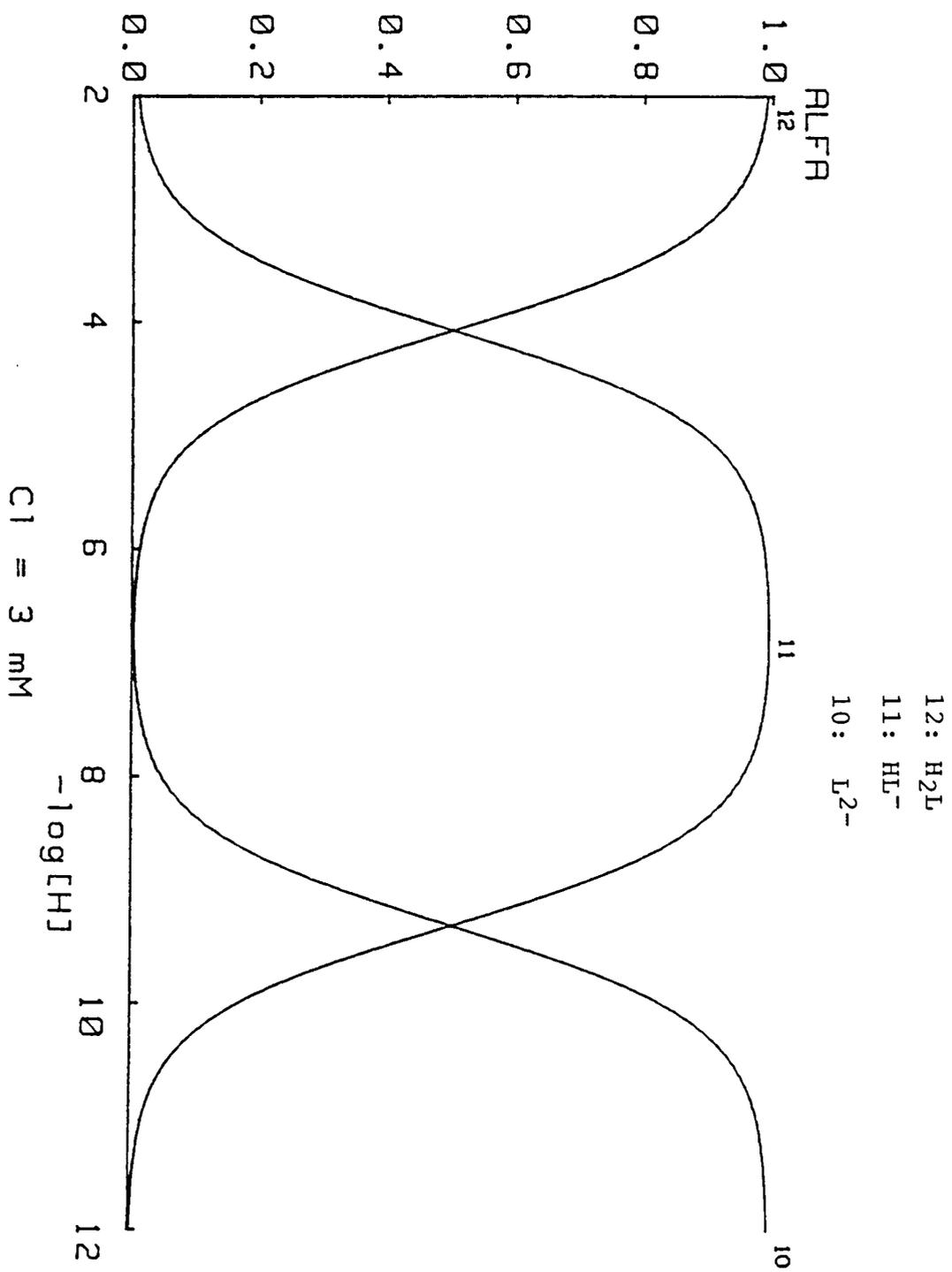


Figura 4.15: distribución de especies del ácido 3IN2MP en función del pH

#### 4.4.2.2. Acido 3-(2-Naftil)-2-mercaptopropenoico

En la determinación de las constantes de ionización del ácido 3N2MP se ha seguido el mismo esquema que en su homólogo, y en un intervalo de concentraciones totalmente similar, siendo en este caso de 1.3 a 2.6 mM. En la tabla 4.7 se resumen las condiciones iniciales de las tres valoraciones potenciométricas que se han efectuado para la determinación de estas constantes:

Tabla 4.7: Valoraciones 2N.1 a 2N.3

Val.	$A_{\square}$ (mM)	$H_{\square}$ (mM)	$H_t$ (M)	intervalo de p(H)
2N.1	1.348	0.060	-0.1104	3.5 - 9.5
2N.2	2.250	0.262	-0.1104	3.3 - 9.9
2N.3	2.627	0.184	-0.1104	3.3 - 10.0

Los datos correspondientes a estas valoraciones se encuentran detallados en el anexo 4.3. La curva de formación obtenida a partir de los valores experimentales está representada en la figura 5.16, donde se aprecia que en las condiciones experimentales de trabajo la función  $\bar{j}$  se ha variado entre 0.08 y 1.9, aproximadamente. También se puede observar que la separación entre los dos saltos de la curva es menor que la obtenida para el ácido 31N2MP, indicándonos que los dos pKa (del grupo carboxílico y tiol) estarán más cercanos que en el caso anterior.

La curva de formación obtenida se ha comparado con curvas normalizadas para tener una aproximación inicial de los valo-

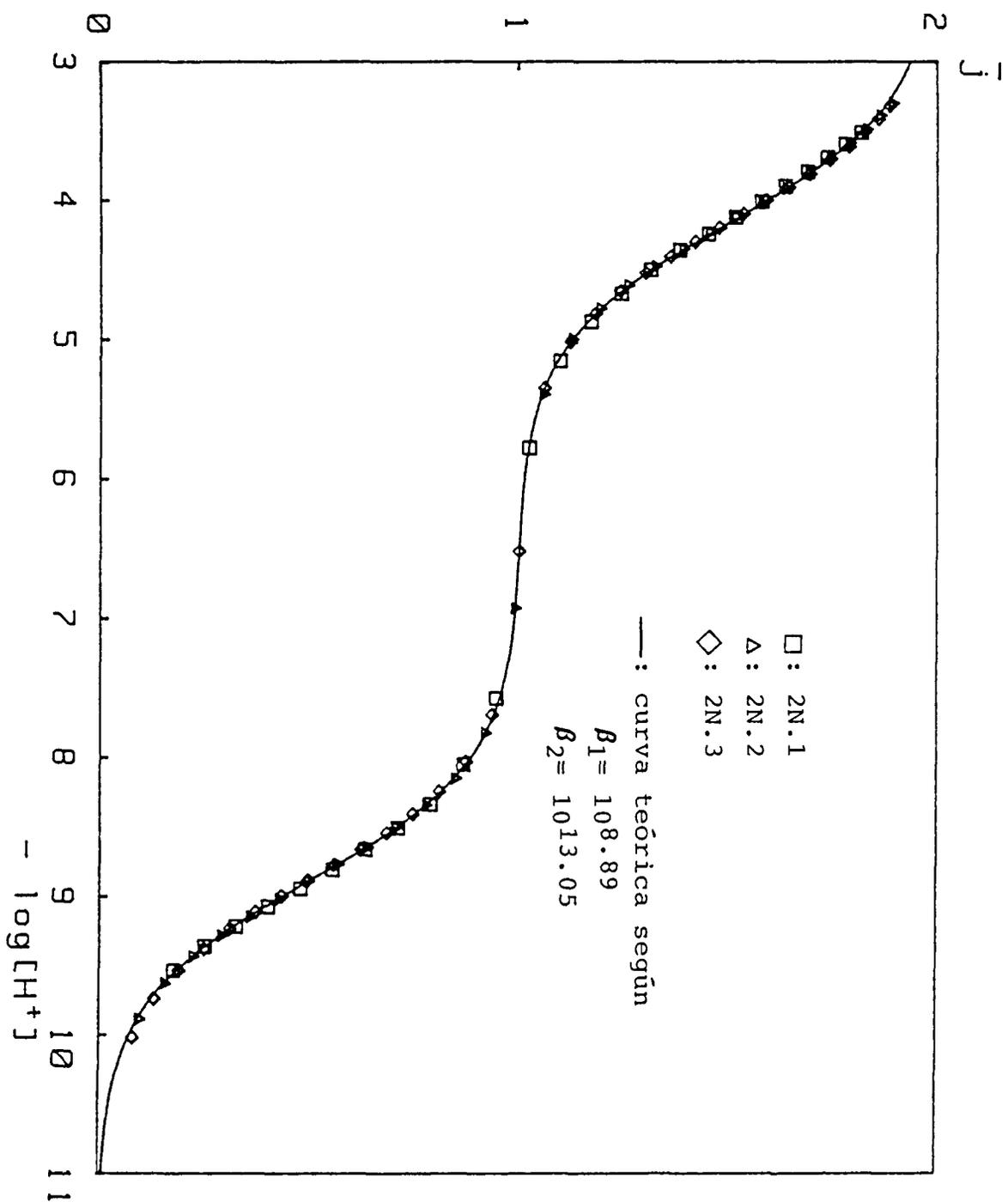


Figura 4.16: curva de formación del ácido 3,2N2MP

res de las constantes. Los resultados obtenidos de esta manera han sido de:

$$\log(\beta_{101})=8.9 \text{ , y } \log(\beta_{102})=13.05.$$

La aplicación de los otros métodos gráficos para la determinación de las constantes de disociación de este reactivo ha dado como resultado los mismos valores, estando éstos resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 4.8: Constantes de ionización del ác. 32N2MP

Método	$\log(\beta_{101})$	$\log(\beta_{102})$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
a	8.9	13.05		
b	8.89	13.05		
c			4.16*	8.89*
d			4.165(17)	8.893(20)

a,b,c,d: como en la Tabla 4.5

\*: ver figuras 4.17 y 4.18

El tratamiento de estas valoraciones mediante el programa MINIGLASS ha confirmado los resultados , tanto cuando se han refinado las constantes en cada valoración independientemente como cuando se han tratado las tres curvas a la vez. En este último caso, el valor medio de los residuales ha sido de aproximadamente 0.015 unidades de pH, que representa un buen ajuste teniendo en cuenta el amplio intervalo de pH en el que se ha trabajado. En la tabla 4.9 se dan los resultados obtenidos de las constantes refinadas por este programa.

Las figuras 4.19 y 4.20 representan las curvas de valoración y la distribución de los residuales, respectiva-

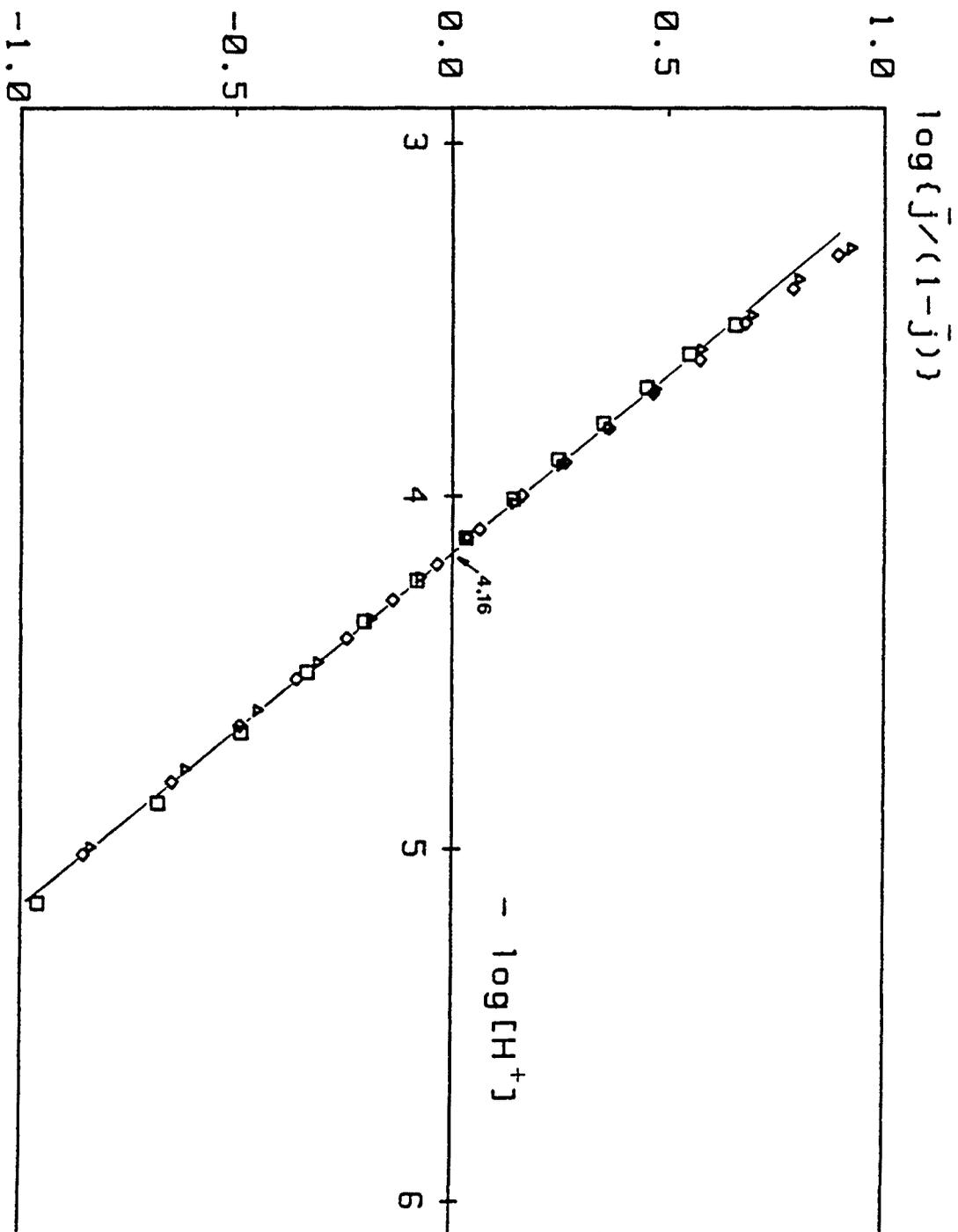


Figura 4.17: determinación gráfica del  $pK_{a1}$  del ácido 32N2MP (símbolos como en fig. 4.16)

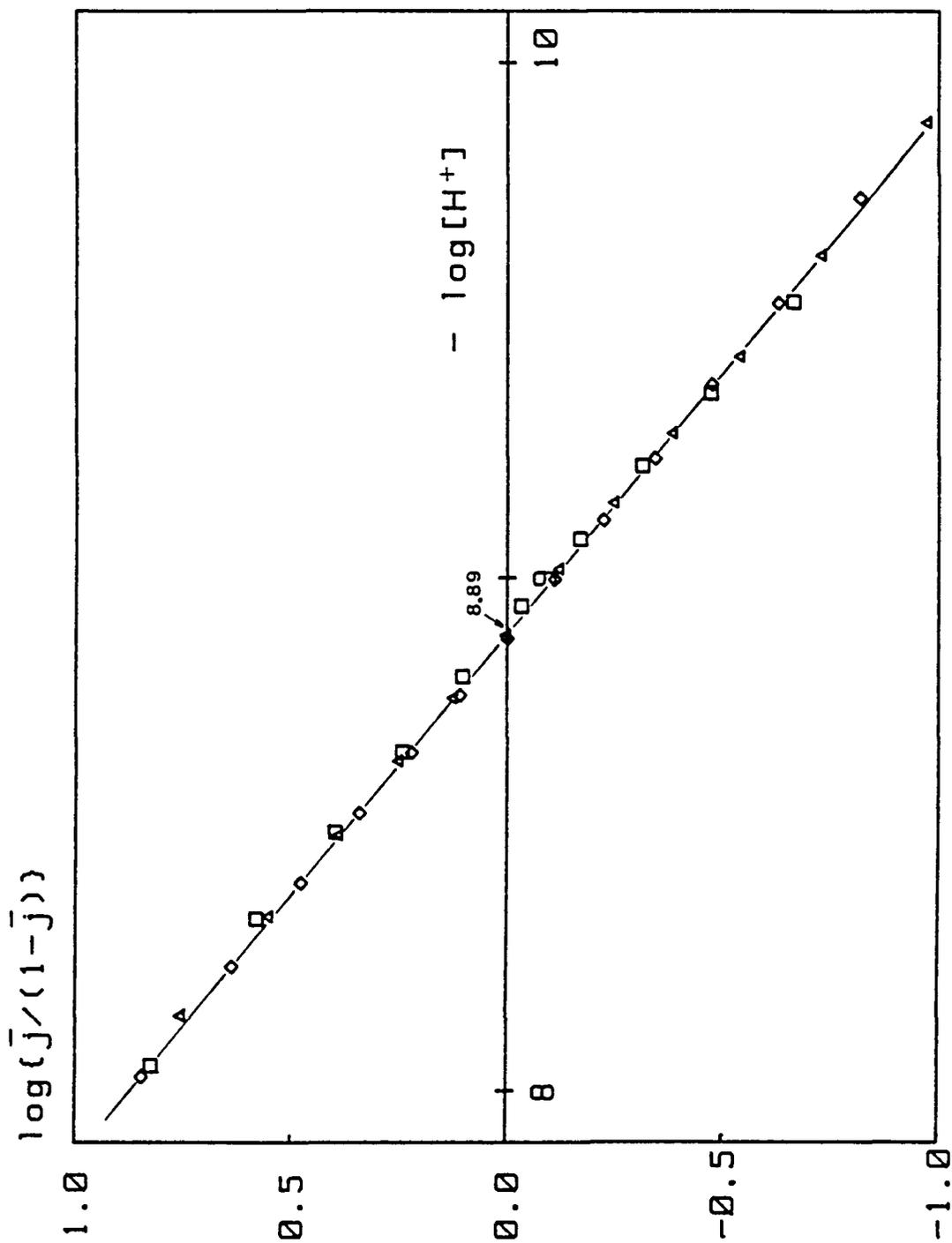


Figura 4.18: determinación gráfica del  $pK_{a2}$  del ácido 32N2MP  
(símbolos como en fig. 4.16)

mente.

A partir de las constantes calculadas se ha realizado el diagrama de distribución de las especies de este mercaptoácido en función del pH, estando representado en la figura 4.21.

Tabla 4.9: Valores refinados de las constantes de ionización (ácido 32N2MP)

Val.	$\log(\beta_{101})$	$\log(\beta_{102})$	$U(\times 10^{-3})$	$s(\times 10^{-3})$
2N.1	8.892(7)	13.058(10)	9.86	21.2
2N.2	8.891(3)	13.052(4)	2.66	9.93
2N.3	8.889(4)	13.051(6)	6.73	15.0
2N.1-2N.3	8.890(3)	13.053(5)	19.4	15.2

De la comparación de los resultados obtenidos para los dos mercaptoácidos, hay que señalar el hecho de que el valor obtenido para el primer  $pK_a$  es muy similar para ambos (4.07 para el 31N2MP y 4.16 para el 32N2MP) como era de esperar, mientras que la mayor diferencia en el  $pK_a$  del grupo tiol (9.30 en el derivado 1-Naftil y 8.89 en el 2-Naftil) es lo suficientemente significativa como para ser atribuida a la mayor facilidad de la conjugación en la posición 2 del grupo naftaleno.

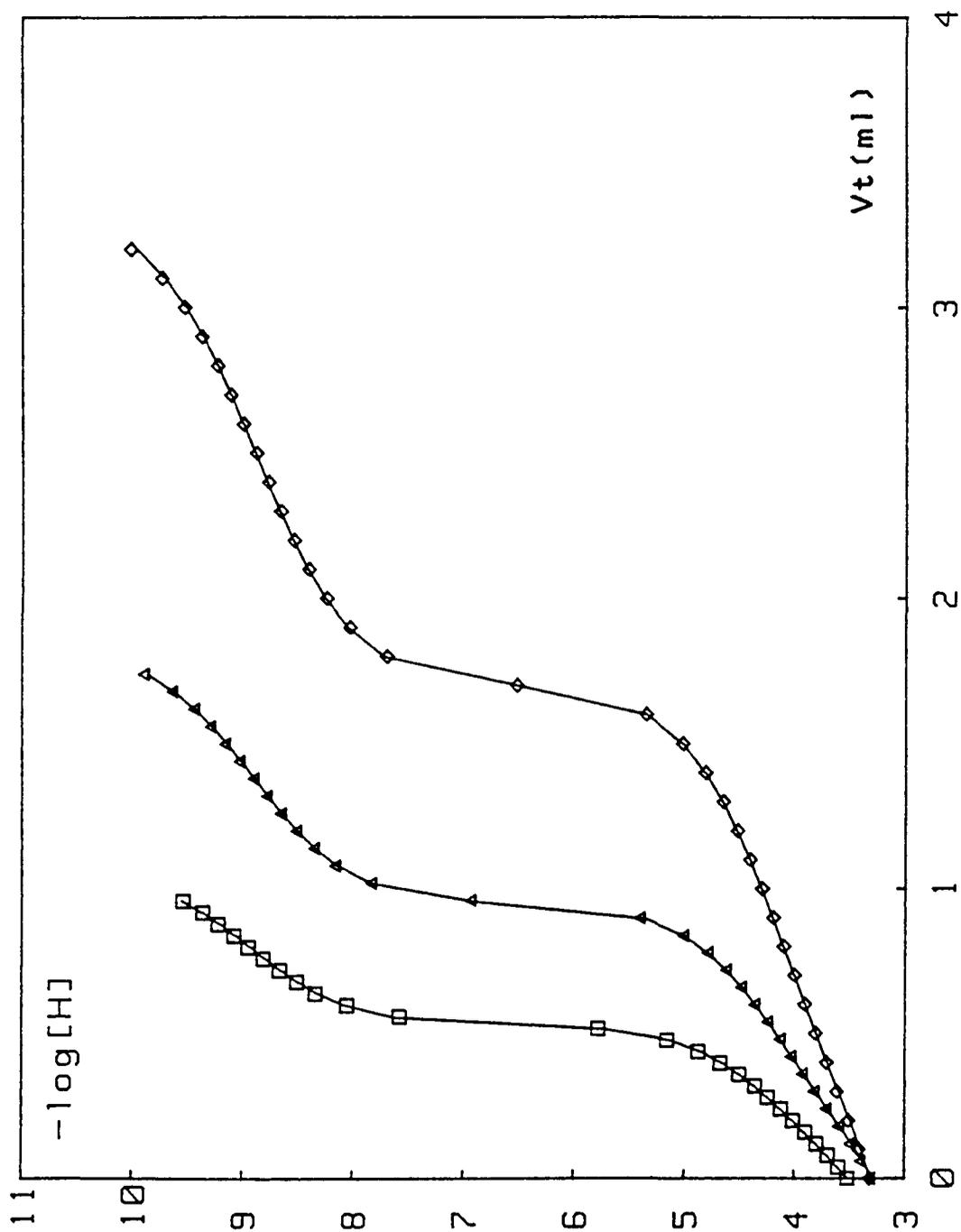


Figura 4.19: curvas de valoración experimentales y calculadas del ácido 32N2MP (símbolos como en fig. 4.16)

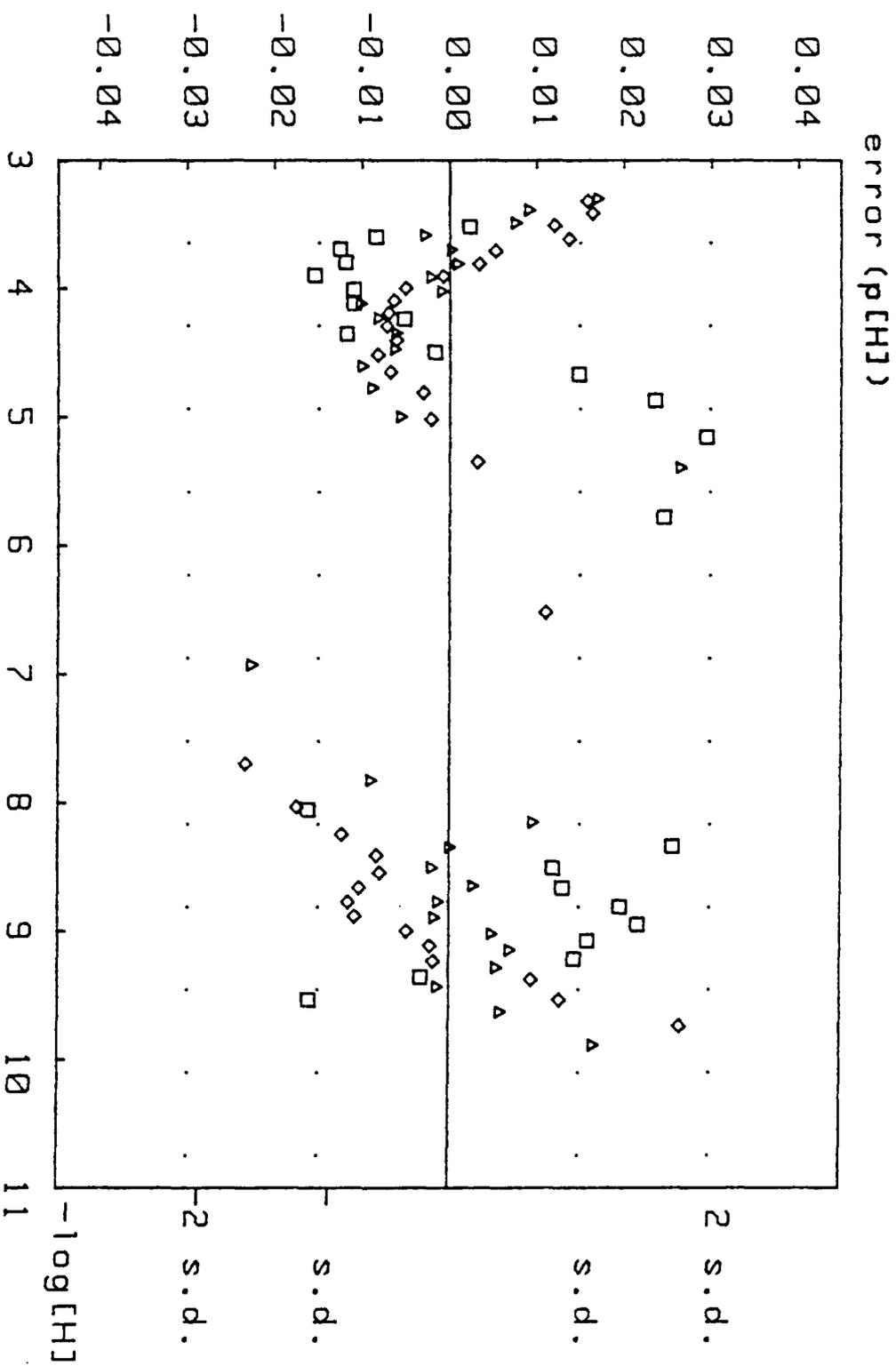


Figura 4.20: distribución de errores en las valoraciones del ácido 32N2MP (símbolos como en fig. 4.16)

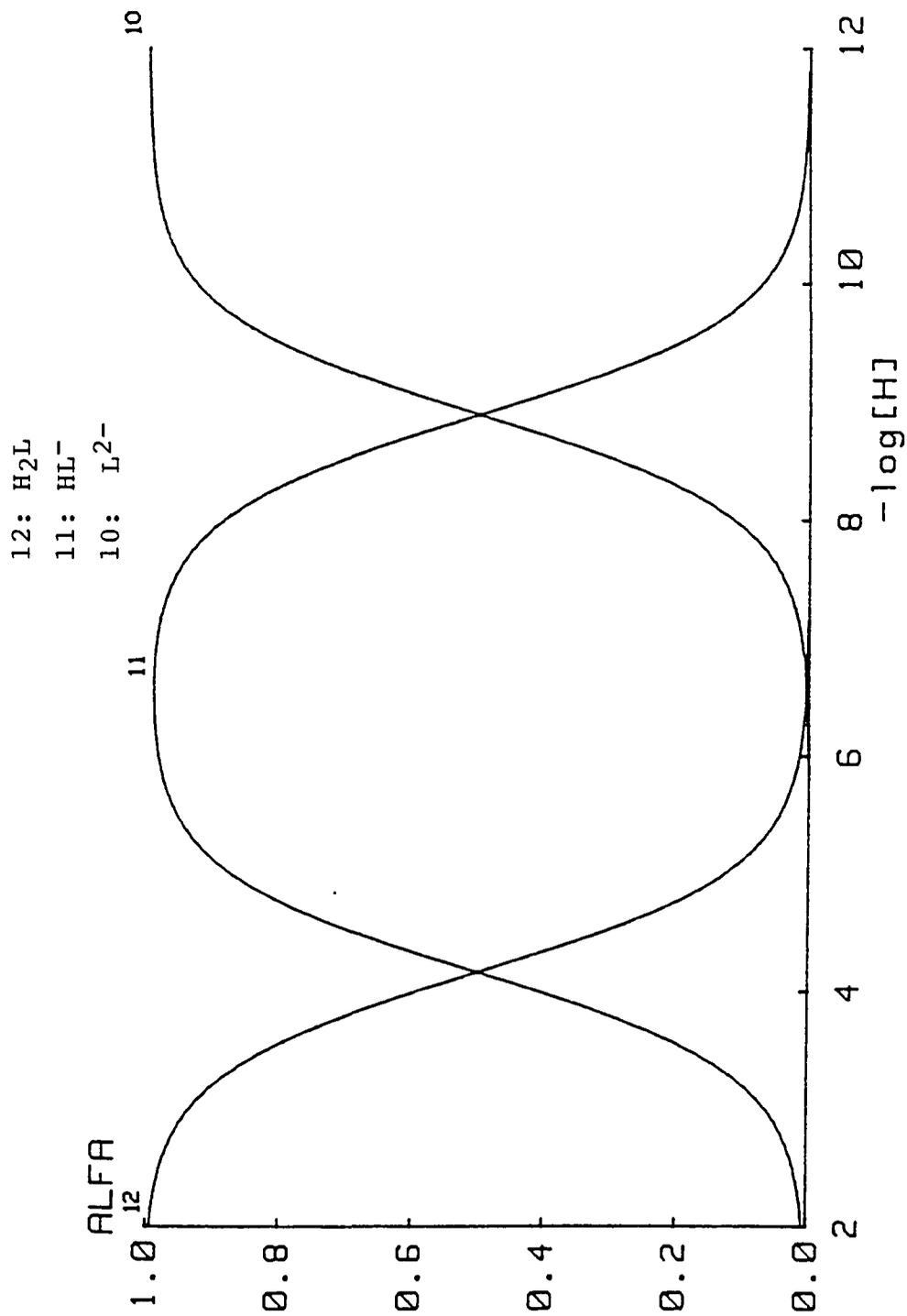


Figura 4.21: distribución de especies del ácido 32N2MP en función del pH

#### 4.4.3. Equilibrios de complejación

Se ha estudiado potenciométricamente la formación de los complejos de los mercaptoácidos con los iones metálicos divalentes Ni(II) y Zn(II). El estudio correspondiente a los iones Pd(II), Co(II) y Mn(II) no ha podido ser realizado, ya que en las condiciones de trabajo daban lugar a precipitados.

Los experimentos realizados han puesto de manifiesto la gran capacidad de complejación de estos ligandos, iniciándose a un pH aproximadamente 2, y estando prácticamente todo el complejo formado a un pH de 4, dependiendo de las condiciones experimentales de concentración de metal y ligando.

Debido a la escasa solubilidad de los reactivos en medio ácido, medio en el que empiezan a formarse los complejos, no ha sido posible estudiar un amplio intervalo de concentraciones. En el caso del ácido 31N2MP se ha llegado a una concentración máxima de aproximadamente 6 mM, y en el ácido 32N2MP (apreciablemente menos soluble) alrededor de 3 mM. Concentraciones de reactivos mayores que las indicadas provocan su precipitación en medio ácido.

#### 4.4.3.1. Sistema Ni(II)-31N2MP

El estudio de los complejos formados entre el ión Ni(II) y el ácido 31N2MP se ha llevado a cabo en un intervalo de concentración de ión metálico entre 0.4 y 2.6 mM, variando la relación ligando-metal desde aproximadamente 1:1 hasta 10:1. Se han realizado 4 valoraciones potenciométricas, con un total de 127 puntos experimentales. Las condiciones experimentales correspondientes a esta serie de valoraciones se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.10: Valoraciones NI1N.1 a NI1N.4

Val.	$A_{\text{O}}$ (mM)	$B_{\text{O}}$ (mM)	$R^*$	intervalo de $-\log(H)$	No. de puntos
NI1N.1	4.566	0.436	10.5	2.5 - 3.5	25
NI1N.2	5.518	1.168	4.7	2.4 - 3.6	34
NI1N.3	5.776	2.616	2.2	2.3 - 3.7	36
NI1N.4	0.932	0.890	1.1	2.6 - 4	32

\*: relación ligando/metal

Los detalles completos de esta serie de valoraciones se presentan en el anexo 4.4. Las curvas de formación correspondientes están representadas en la figura 4.22.

La observación de estas curvas nos permite apreciar que todas ellas son superponibles, independientemente de la concentración de ión metálico y de la relación metal-ligando; por lo que se puede despreciar en principio la formación de complejos polinucleares (23, 24). Igualmente se puede apreciar que la curva de formación tiende asintóticamente hacia una  $n$  igual a 2, excepto en el caso de la valoración en que la

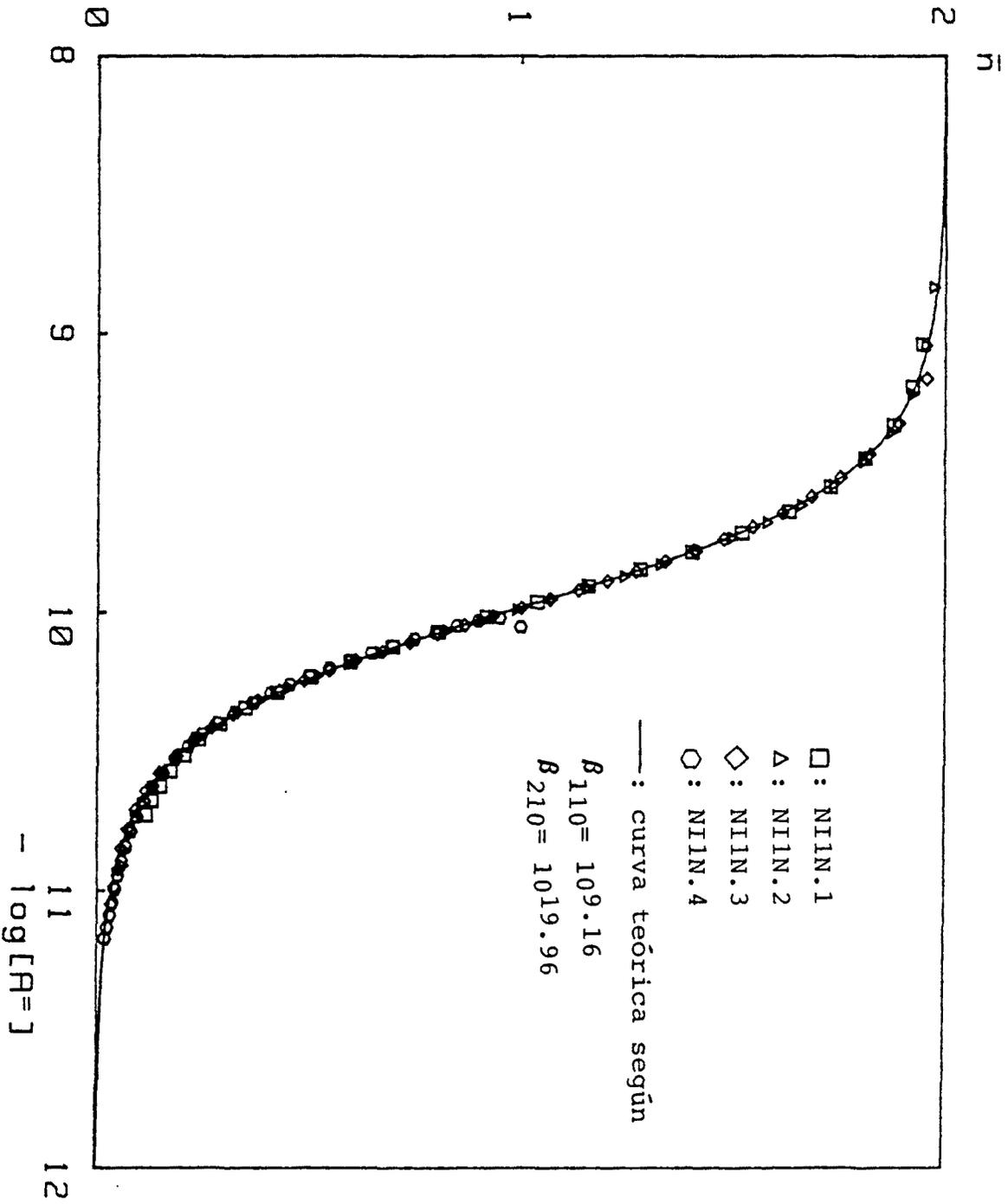


Figura 4.22: curva de formación del sistema Ni(II)-3IN2MP

relación metal-ligando es de 1:1, en la que la curva vuelve hacia atrás y arriba, posiblemente debido a la formación de un hidroxocomplejo en esas condiciones. Todo ello hace suponer que la estequiometría del complejo formado finalmente será de 2:1, y que inicialmente se formará un primer complejo de estequiometría 1:1.

También, de la observación de la curva de formación se deduce que la complejación tiene lugar en un intervalo relativamente estrecho, donde  $\log(A)$  vale entre -11 y -9, que nos indica que los complejos formados son muy "robustos". Por otra parte, las dos especies que se forman tendrán una constante de formación muy parecida, ya que no se aprecia discontinuidad en la curva, siendo la pendiente de ésta muy alta.

Los primeros cálculos de las constantes de complejación se realizaron mediante la comparación de las curvas de formación experimentales frente a una serie de curvas normalizadas. Como primera aproximación de las constantes se obtuvieron unos valores de:  $\log(\beta_{110}) = 9.25$ , y  $\log(\beta_{210}) = 19.9$ .

Los pares de valores  $\bar{n} - \log(a)$  fueron tratados posteriormente mediante el método de linealización de Irving-Rossotti (figura 4.23); de los datos experimentales no se han tenido en cuenta los últimos puntos de la valoración Ni1N.4 por las razones comentadas. De esta manera se han obtenido unos valores totalmente similares, siendo en este caso de:

$$\log(\beta_{110}) = 9.23 \text{ y } \log(\beta_{210}) = 19.93 .$$

Estos valores iniciales de las constantes de complejación se han tomado como datos de partida para ser tratados por el

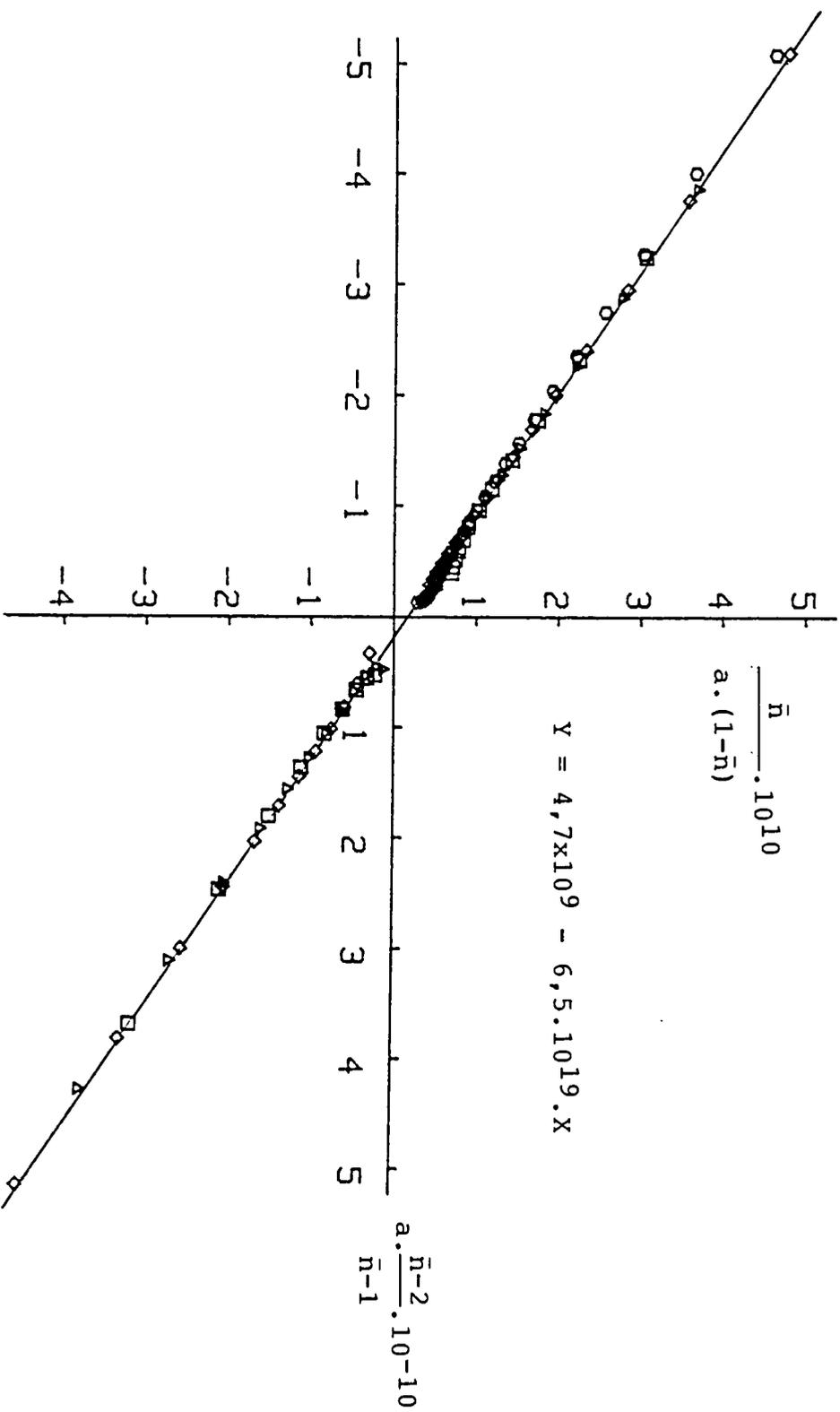


Figura 4.23: determinación gráfica de las constantes de formación del sistema Ni(II)-31N2MP (símbolos como en Fig. 4.22)

programa MINIGLASS , presentando una buena concordancia con los valores inicialmente obtenidos. No obstante, al analizar numéricamente las curvas de valoración una por una se ha puesto de manifiesto una cierta indeterminación en el cálculo de la constante de formación del complejo 1:1, y obteniéndose unos valores de su desviación estándar siempre mayores que los correspondientes a los de la segunda constante (ver la tabla 4.11 , donde se resumen los cálculos efectuados). A su vez, el valor obtenido para la segunda constante global de formación indica que es más favorable la reacción:  $ML+L = ML_2$  que la formación del primer complejo según:  $M+L = ML$  . En realidad este hecho es un contrasentido, ya que normalmente ocurre al contrario, siendo en general cada vez más pequeñas las sucesivas constantes de formación de un complejo al aumentar el número de ligandos en su esfera de coordinación.

No obstante esta aparente contradicción, la representación de la curva de formación calculada según las constantes obtenidas finalmente frente a las experimentales presenta una total concordancia, por lo que podemos considerar que el modelo que se propone es perfectamente compatible con los resultados experimentales obtenidos en nuestras condiciones de trabajo.

Esta concordancia también se ha puesto de manifiesto en las gráficas obtenidas por nuestro programa que representan las curvas de valoración experimentales y calculadas en base a las constantes obtenidas (fig. 4.24), mostrándose en la figura

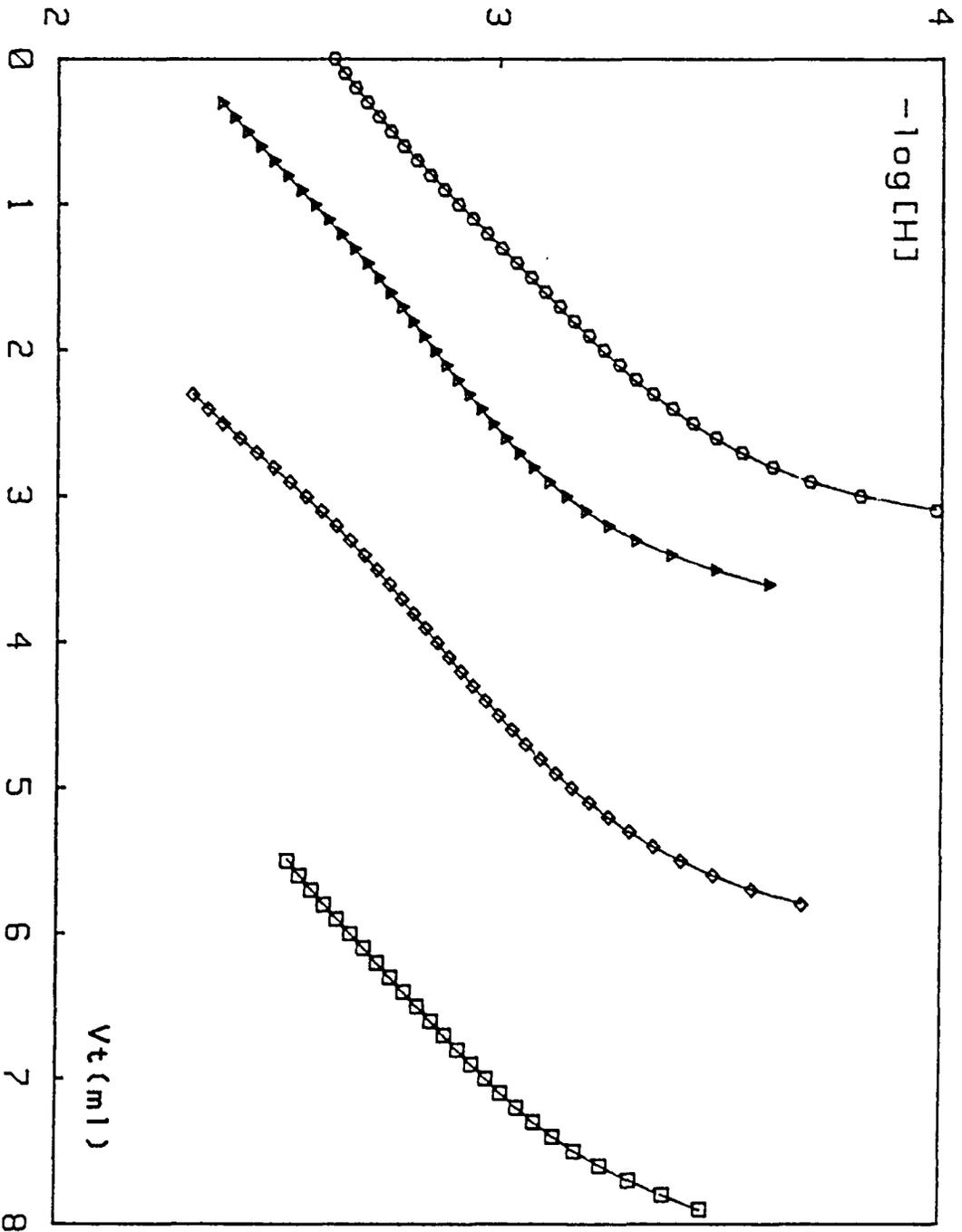


Figura 4.24: curvas de valoración experimentales y calculadas del sistema Ni(II)-31N2MP (símbolos como en fig. 4.22)

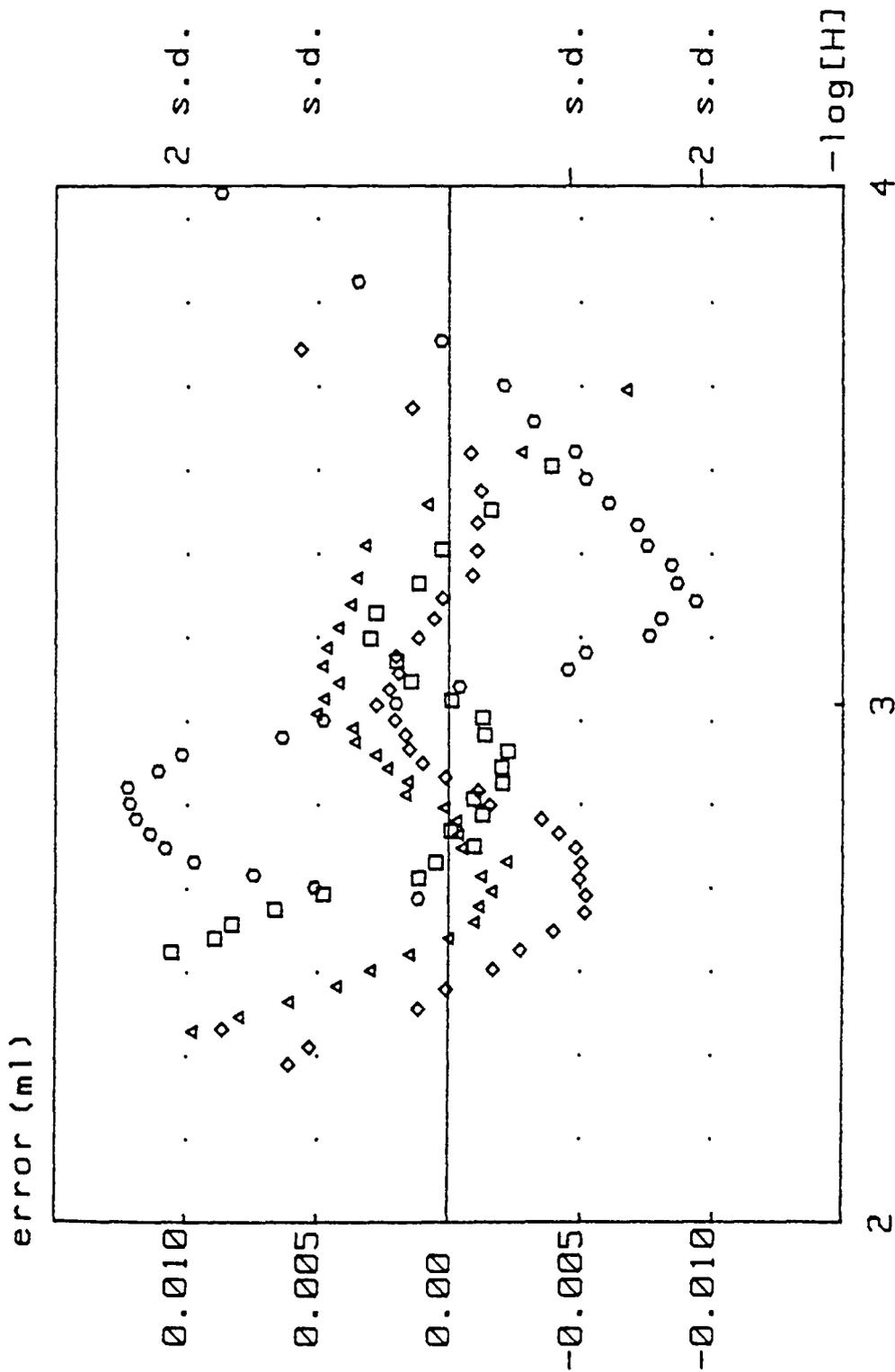


Figura 4.25: distribución de errores en las valoraciones del sistema Ni(II)-31N2MP (símbolos como en fig. 4.22)

2 3 4

4.25 la distribución de los residuales correspondientes. En esta última se aprecia que la desviación estándar de los errores es de unos 0.005 ml, siendo la máxima desviación del orden de 0.015 ml, y no observándose desviaciones de tipo sistemático.

Una vez determinadas las constantes de formación para este sistema se ha calculado la distribución de especies que correspondería para una disolución de ión Ni(II) con el ácido 31N2MP, a unas concentraciones respectivas de 1 y 3 mM, que son plenamente representativas del trabajo experimental realizado. El diagrama de distribución correspondiente está representado en la figura 4.26, donde se muestra que a partir de pH 3 la especie predominante es la 2:1, y a un pH de 4 se encuentra prácticamente todo el ión metálico como este complejo. Por su parte, la especie ML siempre es minoritaria, no llegando a formar ni el 10 % del total de níquel en disolución. Esta característica está de acuerdo con la ligera indeterminación comentada anteriormente, ya que los cálculos efectuados sobre una especie minoritaria siempre dan lugar a mayores errores que los llevados a cabo sobre otra especie que predomine ampliamente, como es el caso del complejo 2:1.

A pesar de todo, y según nuestra experiencia, se observa que la inclusión de la especie 1:1 es necesaria como paso previo al siguiente complejo, ya que si no se consideraba en los cálculos numéricos el error obtenido era significativamente mayor, y además la desviación estimada para la se-

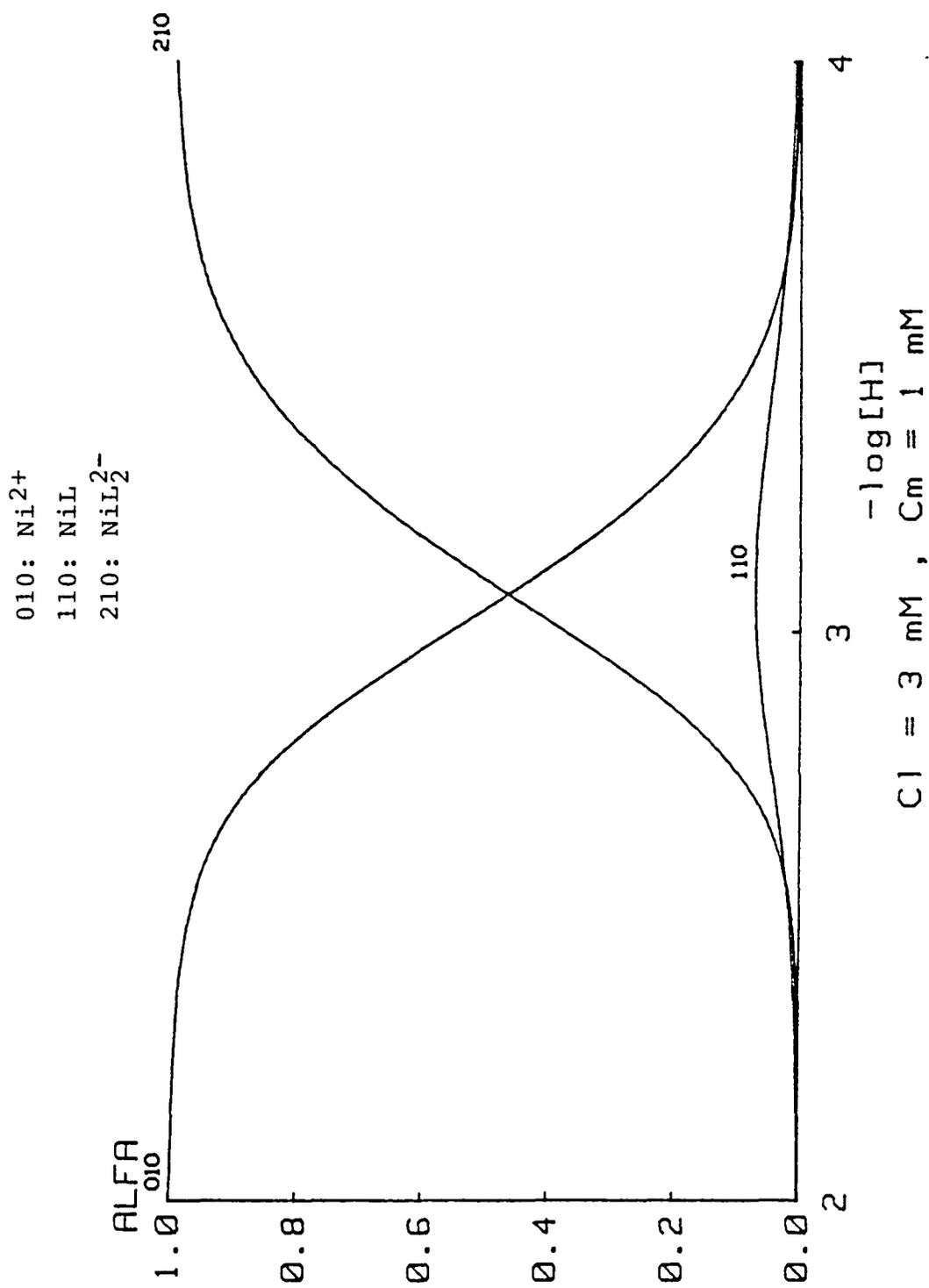


Figura 4.26: distribución de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en el sistema  $\text{Ni(II)}-31\text{N2MP}$

gunda constante también aumentaba. Por otra parte, la inclusión en el modelo teórico de otras especies tales como otros complejos polinucleares o protonados no aportaba mejoras en el trazado de las curvas y siendo despreciable su formación al recalcular la distribución de las especies.

Tabla 4.11: Constantes del sistema Ni(II)-31N2MP

(Como  $\log(\beta_{lmh})$ , en paréntesis las desviaciones estándar estimadas)

a) Refinadas por Vt:

Val.	especies:		U(x10 <sup>-3</sup> )	s(x10 <sup>-3</sup> ) (ml)
	110	210		
NI1N.1	9.232(39)	19.956(3)	0.36	3.93
NI1N.2	9.152(24)	19.960(2)	0.36	3.31
NI1N.3	9.135(24)	19.955(1)	0.55	4.01
NI1N.4	9.236(27)	19.942(4)	1.33	6.55
NI1N.1-NI1N.4	9.169(21)	19.956(2)	3.06	4.91

b) Refinadas por p(H):

Val.	especies:		U(x10 <sup>-4</sup> )	s(x10 <sup>-3</sup> ) (pH)
	110	210		
NI1N.1	9.200(30)	19.958(4)	0.48	1.47
NI1N.2	9.179(21)	19.961(3)	1.28	2.03
NI1N.3	9.126(13)	19.956(2)	0.85	1.61
NI1N.4	9.175(19)	19.955(9)	6.71	4.81
NI1N.1-NI1N.4	9.153(14)	19.958(2)	9.63	2.79

#### 4.4.3.2. Sistema Ni(II)-32N2MP

Los equilibrios de formación de complejos en este sistema han sido estudiados, al igual que los del sistema anterior, a diferentes concentraciones de metal y relación metal/ligando. No obstante, la menor solubilidad del ácido 32N2MP nos ha obligado a trabajar en un intervalo más restringido de concentraciones de este ligando. En este caso, se ha trabajado a unas concentraciones de metal entre 0.58 y 2.6 mM, siendo las relaciones de ligando/metal entre 1:1 y 3.2:1. En total se han tomado unos 160 puntos experimentales que corresponden a las valoraciones NI2N.1 a NI2N.4. En la tabla 4.12 se resumen las condiciones experimentales que corresponden a esta serie de valoraciones (los detalles completos se presentan en el anexo 4.5).

Tabla 4.12: Condiciones de las valoraciones NI2N.1 a NI2N.4

Val.	$A_0$ (mM)	$B_0$ (mM)	R	intervalo de $-\log(H)$	No. de puntos
NI2N.1	2.140	0.870	2.5	2.2 - 3.5	44
NI2N.2	3.259	1.308	2.5	2.3 - 3.7	38
NI2N.3	2.654	2.616	1.0	2.4 - 3.6	31
NI2N.4	1.850	0.581	3.2	2.3 - 3.7	48

Con este conjunto de datos experimentales se ha construido la curva de formación del complejo, que se representa en la figura 4.27. En ella se puede observar la superposición de las curvas correspondientes a las diferentes concentraciones iniciales de ión metálico, lo que permite afirmar la no formación

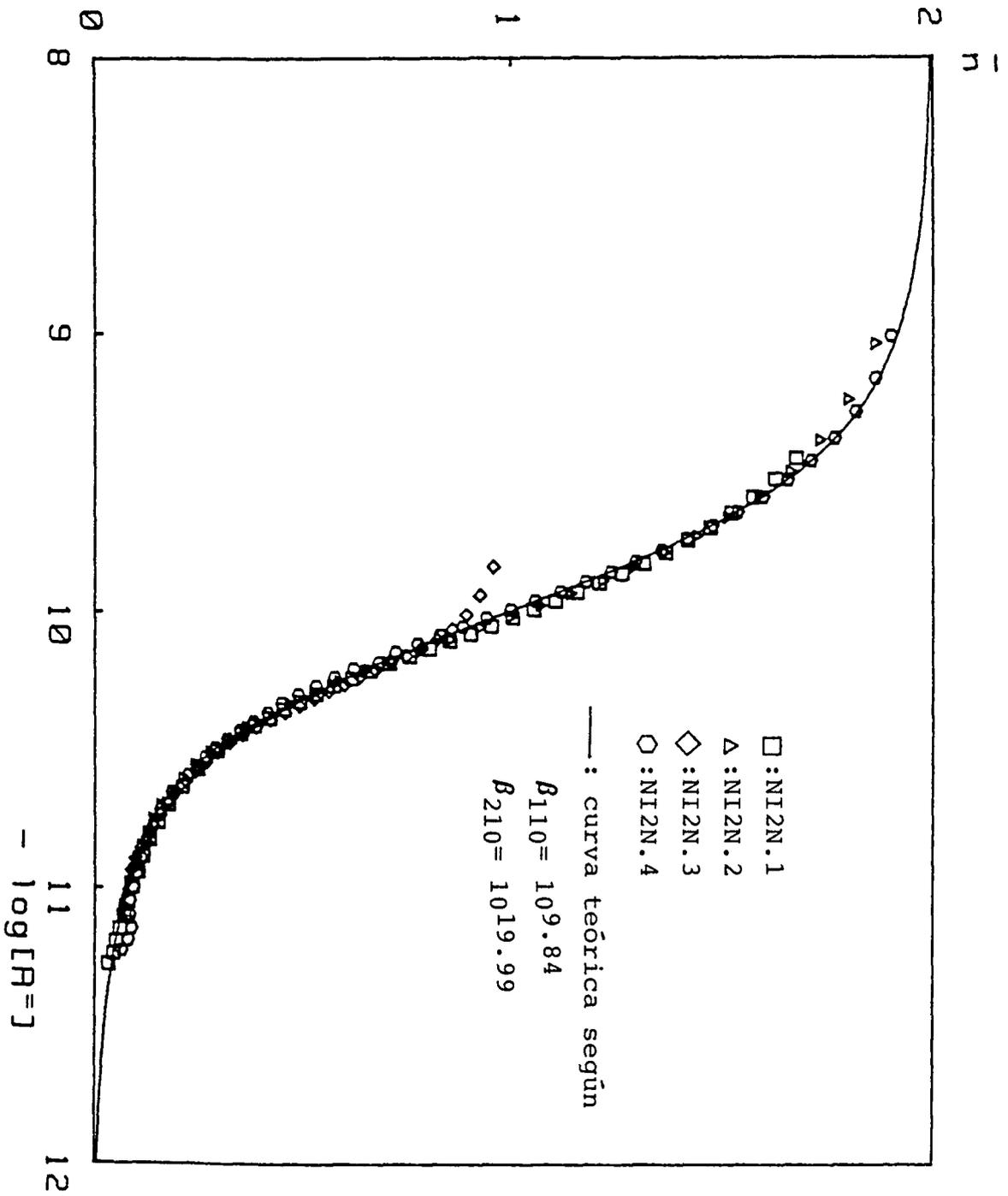


Figura 4.27: curva de formación del sistema Ni(II)-32N2MP

de complejos protonados ni polinucleares en el intervalo de concentraciones en que se ha trabajado. También puede descartarse la presencia de hidroxocomplejos ya que no aparecen zonas curvadas hacia el final de las valoraciones.

Las curvas de formación son prácticamente todas superponibles, con la excepción de algunos puntos experimentales que se desvían ligeramente; esto puede ser debido a que estos puntos corresponden a zonas poco tamponadas de la curva de valoración, y de gran salto de pH, teniendo por tanto una mayor imprecisión.

A partir de las curvas de formación se puede deducir que la estequiometría máxima metal/ligando es de 1:2, ya que la curva tiende hacia este valor, como se podría esperar si se tienen en cuenta los resultados obtenidos anteriormente con este mismo metal y el ácido 31N2MP. Sin embargo, y a diferencia de este otro mercaptoácido, la curva correspondiente a la relación metal/ligando de 1:1 no tiende hacia atrás, sino que aparece formando un rellano cuando la función  $\bar{n}$  vale la unidad.

Como paso previo al tratamiento numérico de los datos de este conjunto de valoraciones, se ha calculado una primera aproximación del valor de las constantes de formación mediante los métodos gráficos utilizados anteriormente. Por la superposición de las curvas de formación experimentales se han obtenido unos valores aproximados de  $\log(\beta_{110})=9.85$ , y de 20 para  $\log(\beta_{210})$ . Mediante el método de linealización de Irving-Rossotti se han obtenido unos valores ligeramente menores, de 9.80 y 19.95, respectivamente (figura 4.28).

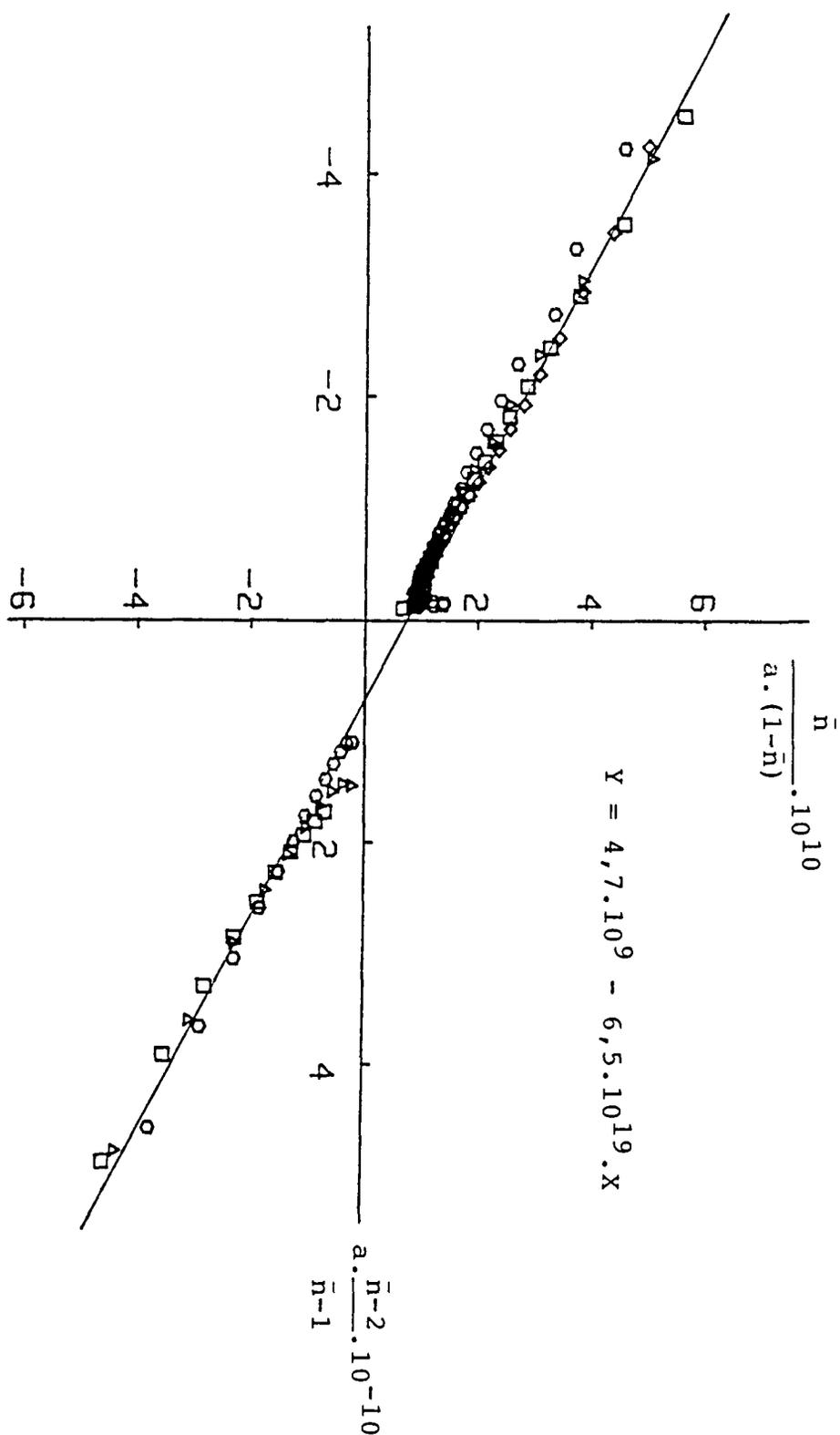


Figura 4.28: determinación gráfica de las constantes de formación del sistema Ni(II)-32N2MP (símbolos como en fig. 4.27)

Con estos primeros resultados se ha procedido al refinamiento de los valores de las constantes mediante el programa según la metodología habitual, es decir, calculando los valores de las constantes de formación para cada curva de valoración independientemente, y posteriormente todas a la vez; y además según los dos modos posibles de refinamiento del procedure Complex (por volumen de valorante y por pH) .

Los resultados de los cálculos numéricos para este sistema están resumidos en la tabla 4.13, y demuestran que la formación del complejo 1:1 con el ión níquel es más favorable en el derivado 2-Naftil que en el 1-Naftil , siendo no obstante la constante de formación del complejo 2:1 muy similar para ambos.

En la figura 4.29 se representan las curvas potenciométricas de valoración obtenidas para este sistema, junto con las teóricas correspondientes según las constantes de formación obtenidas finalmente, donde podemos apreciar la gran concordancia entre ellas que dan validez al modelo de complejación propuesto. La distribución de los errores correspondientes a estas curvas se puede apreciar en la figura 4.30 (en unidades de ml. de valorante añadido); aunque éstos son mayores que los obtenidos en el sistema anteriorente estudiado, se pueden considerar como tolerables ya que son del orden del error propio de la autobureta utilizada. Igualmente se puede observar que estos errores tienden a aumentar en la zona de mayor pendiente de la curva de valoración, como se ha dicho previamente al comentar las curvas de formación.

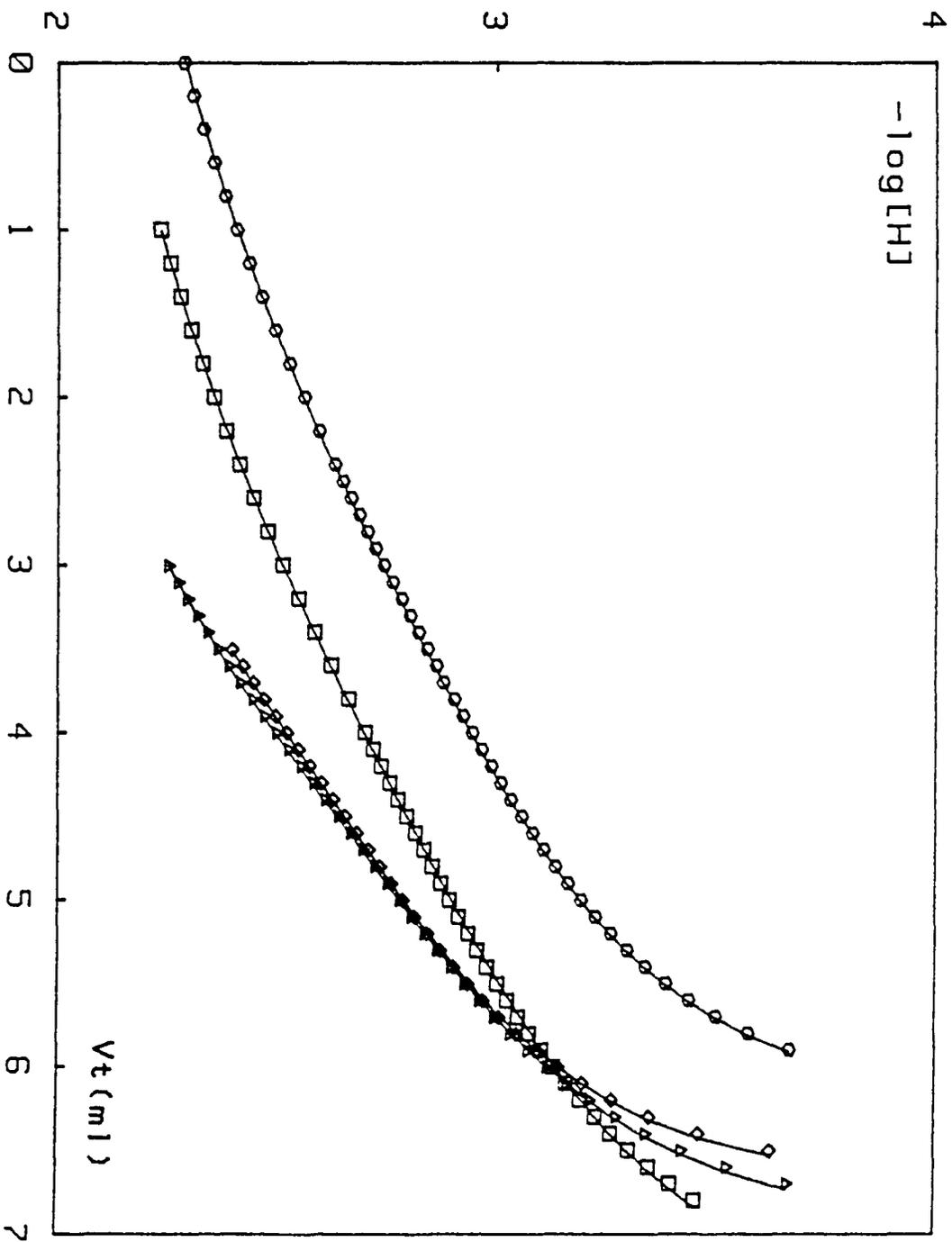


Figura 4.29: curvas de valoración experimental y calculadas del sistema Ni(II)-32N2MP (símbolos como en fig. 4.27)

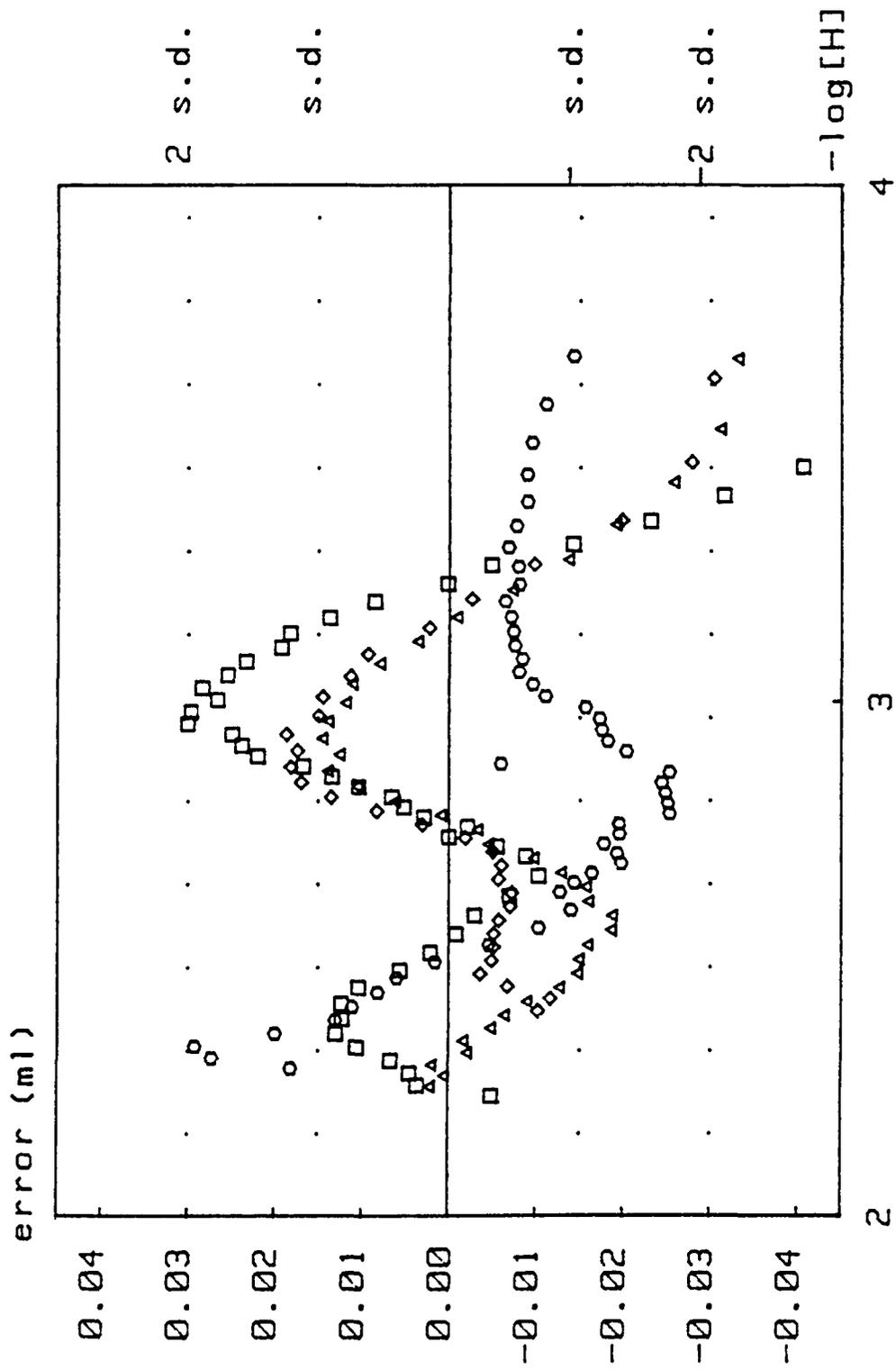


Figura 4.30: distribución de los errores en las valoraciones del sistema Ni(II)-32N2MP (símbolos como en fig. 4.27)

El diagrama de distribución de especies en función del pH para este sistema (figura 4.34) se ha realizado para unas concentraciones de metal y ligando iguales a las del sistema Ni(II)-31N2MP para poder comparar la capacidad de complejación de ambos mercaptoácidos frente al ión Ni(II). De esta manera se comprueba que la especie 1:1 tiene una mayor importancia en el intervalo de pH representado en el derivado 2-Naftil que en el 1-Naftil.

Igualmente el diagrama muestra que el ácido 32N2MP es un complejante más fuerte para el ión Ni(II) que el 31N2MP, ya que la fracción de metal libre es siempre menor en el primer caso.

Tabla 4.13: Constantes calculadas del sistema Ni(II)-32N2MP

(Como  $\log(\beta_{lmh})$ )

a) Refinadas por Vt:

Val.	especies:		U(x10 <sup>-3</sup> )	s(x10 <sup>-2</sup> ) (ml)
	110	210		
NI2N.1	9.841(23)	20.018(9)	9.09	1.51
NI2N.2	9.798(50)	19.997(8)	6.89	1.40
NI2N.3	9.775(14)	20.033(10)	3.92	1.18
NI2N.4	9.793(13)	19.970(4)	5.13	1.07
NI2N.1-NI2N.4	9.820(8)	19.998(4)	36.1	1.51

b) Refinadas por p(H):

Val.	especies:		U(x10 <sup>-3</sup> )	s(x10 <sup>-3</sup> ) (pH)
	110	210		
NI2N.1	9.894(18)	20.007(6)	0.95	4.81
NI2N.2	9.910(25)	19.976(12)	2.83	8.99
NI2N.3	9.888(40)	19.934(28)	4.33	12.4
NI2N.4	9.816(10)	19.968(28)	0.31	2.62
NI2N.1-NI2N.4	9.868(11)	19.978(5)	9.80	7.87

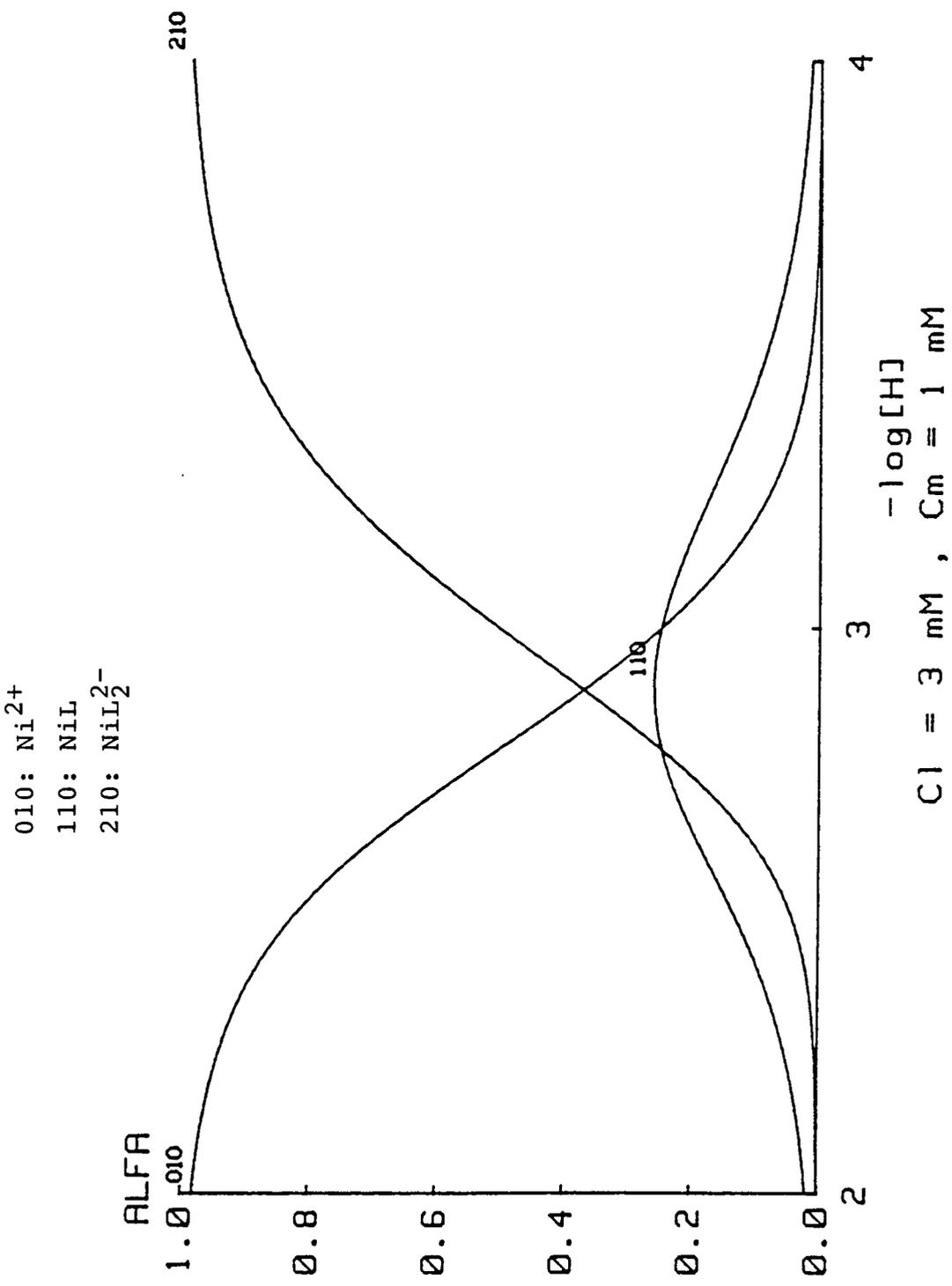


Figura 4.31: distribución de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en el sistema  $\text{Ni(II)}-32\text{N2MP}$

#### 4.4.3.3. Sistema Zn(II)-31N2MP

Se ha estudiado potenciométricamente la formación de los complejos entre el ácido 31N2MP y el ión Zn(II) en las mismas condiciones que el resto de los equilibrios estudiados en este capítulo.

Se han llevado a cabo un total de 4 valoraciones potenciométricas (ver el anexo 4.6), que incluyen 172 puntos experimentales. La concentración de ión metálico se ha variado en un intervalo de 0.5 a 2 mM, aproximadamente, y se ha trabajado a una relación ligando/metal entre 6.4:1 y 1.2:1. Las condiciones experimentales de estas valoraciones (serie ZN1N.1 a ZN1N.4) se indican en la tabla siguiente:

Tabla 4.14: Valoraciones ZN1N.1 a ZN1N.4

Val.	A <sub>0</sub> (mM)	B <sub>0</sub> (mM)	R	intervalo de -log(H)	No. de puntos
ZN1N.1	3.291	0.512	6.4	2.4 - 4.0	34
ZN1N.2	4.141	1.366	3.0	2.3 - 4.0	53
ZN1N.3	5.357	2.050	2.6	2.3 - 4.0	47
ZN1N.4	1.265	1.089	1.2	2.4 - 3.9	38

La curva de formación de este complejo a partir de los datos de cada valoración potenciométrica se representa en la figura 4.32. En ella se comprueba que las curvas de formación correspondientes a diferentes concentraciones iniciales de metal son perfectamente superponibles, y no observándose desplazamientos apreciables entre una y otra, lo que en principio indica la ausencia de complejos polinucleares. Por otra parte,

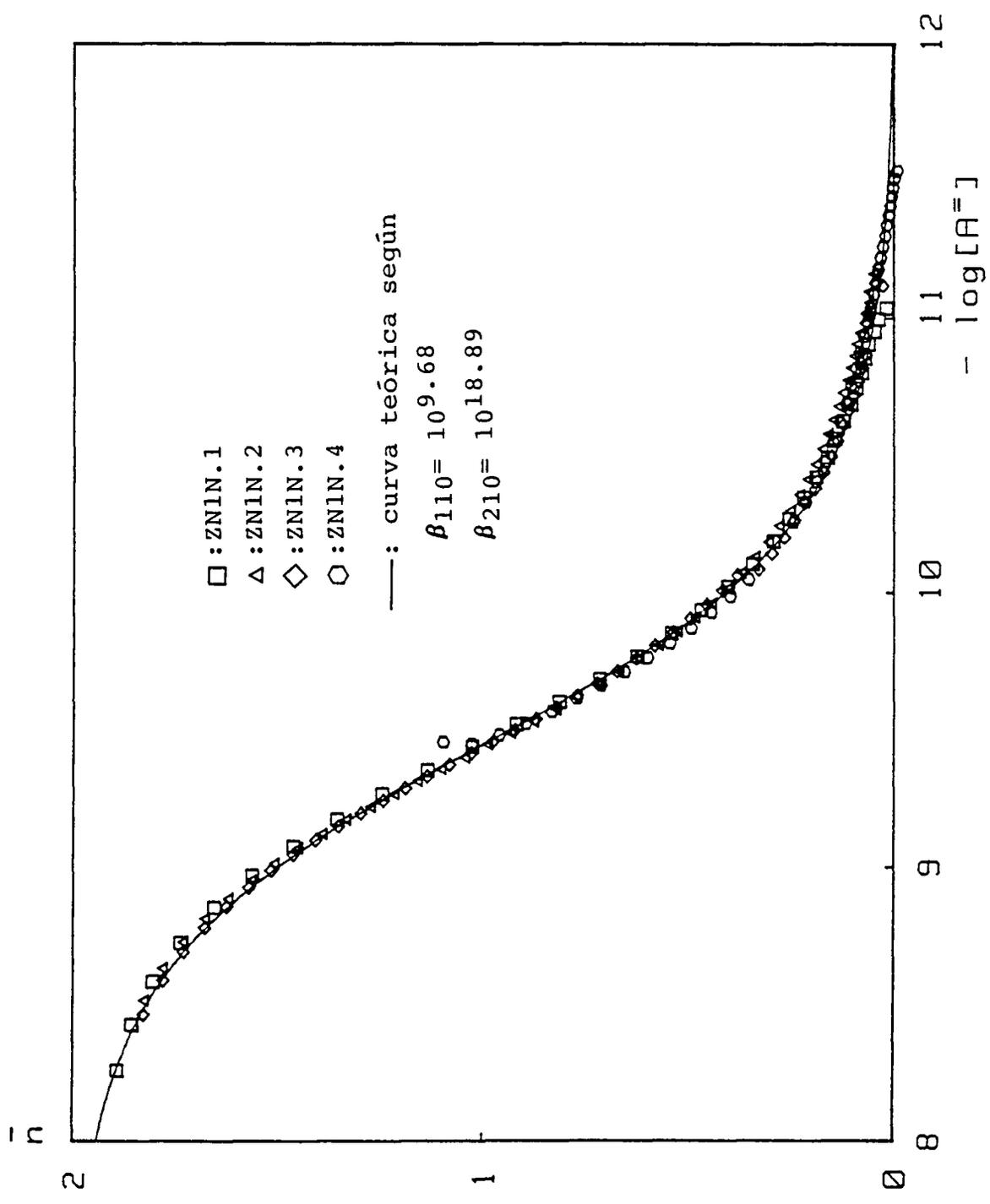


Figura 4.32: curva de formación del sistema Zn(II)-31N2MP

también se aprecia que la curva de formación tiende hacia un valor de  $\bar{n}$  igual a 2.

Comparando la curva de formación de este sistema con la del complejo formado entre el ión Ni(II) y este mismo mercaptoácido, vemos que en ambas la zona de  $-\log(A)$  donde se forma el complejo es aproximadamente del mismo orden, pero sin embargo, en la correspondiente al ión Zn(II), la pendiente de la curva es apreciablemente menos pronunciada. Esto nos indica que, si bien los valores de las constantes serán de una magnitud similar, no estará tan favorecida la formación del complejo 2:1 como en el caso del Ni(II) con el ácido 31N2MP.

Se ha realizado un primer cálculo de las constantes de complejación mediante la comparación con una serie de curvas normalizadas, dando como resultado unos valores aproximados de  $\log(\beta_{110})=9.7$  y  $\log(\beta_{210})=18.8$ .

Estos resultados se han confirmado por el método de linealización (ver apartado 4.1.3.1 de este mismo capítulo), con unos valores de 9.74 y 18.9 para la primera y segunda constante, respectivamente. La gráfica correspondiente a esta determinación se representa en la figura 4.33.

El siguiente paso para el cálculo de las constantes de equilibrio de este sistema ha sido mediante el tratamiento de los datos experimentales con el programa MINIGLASS con los dos modos de cálculo ya comentados en los apartados anteriores. Los resultados obtenidos han dado validez al modelo propuesto

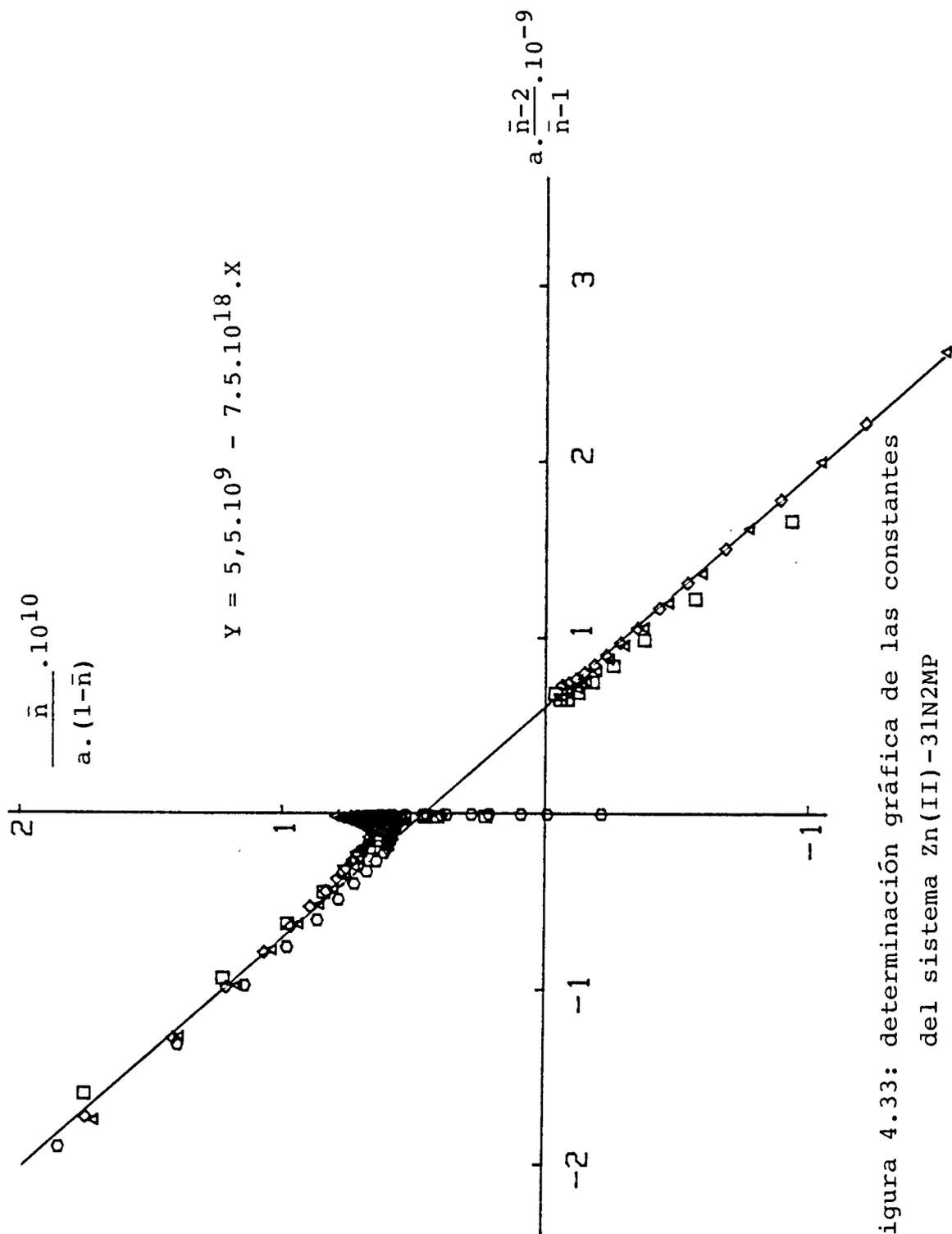


Figura 4.33: determinación gráfica de las constantes del sistema Zn(II)-31N2MP (símbolos como en fig. 4.32)

a partir de los métodos gráficos, obteniéndose unos valores de las constantes totalmente similares. Las figuras 4.34 y 4.35 representan, respectivamente, las curvas de valoración experimentales frente a las calculadas, y la distribución de los errores cuando las constantes se han refinado por minimización del volumen de valorante añadido; el error medio ha sido en este caso de 0.015 ml, aproximadamente, mientras que cuando se ha calculado a través del  $p(H)$  de la disolución la desviación media ha sido de unas 0.006 unidades de  $p(H)$ , siendo éstos valores totalmente admisibles. Los resultados de cada modo de refinar para cada valoración independientemente y todas simultáneas se resumen en la tabla 4.15.

A partir de las constantes de equilibrio obtenidas para este sistema se ha trazado el diagrama de distribución de las diferentes especies en función del pH (figura 4.36) para unas concentraciones respectivas de metal y ligando de 1 y 4 mM. En este diagrama se observa que la especie 1:1 tiene un amplio margen de existencia, siendo la forma predominante en el intervalo de pH desde 3.1 a 3.5, aproximadamente.

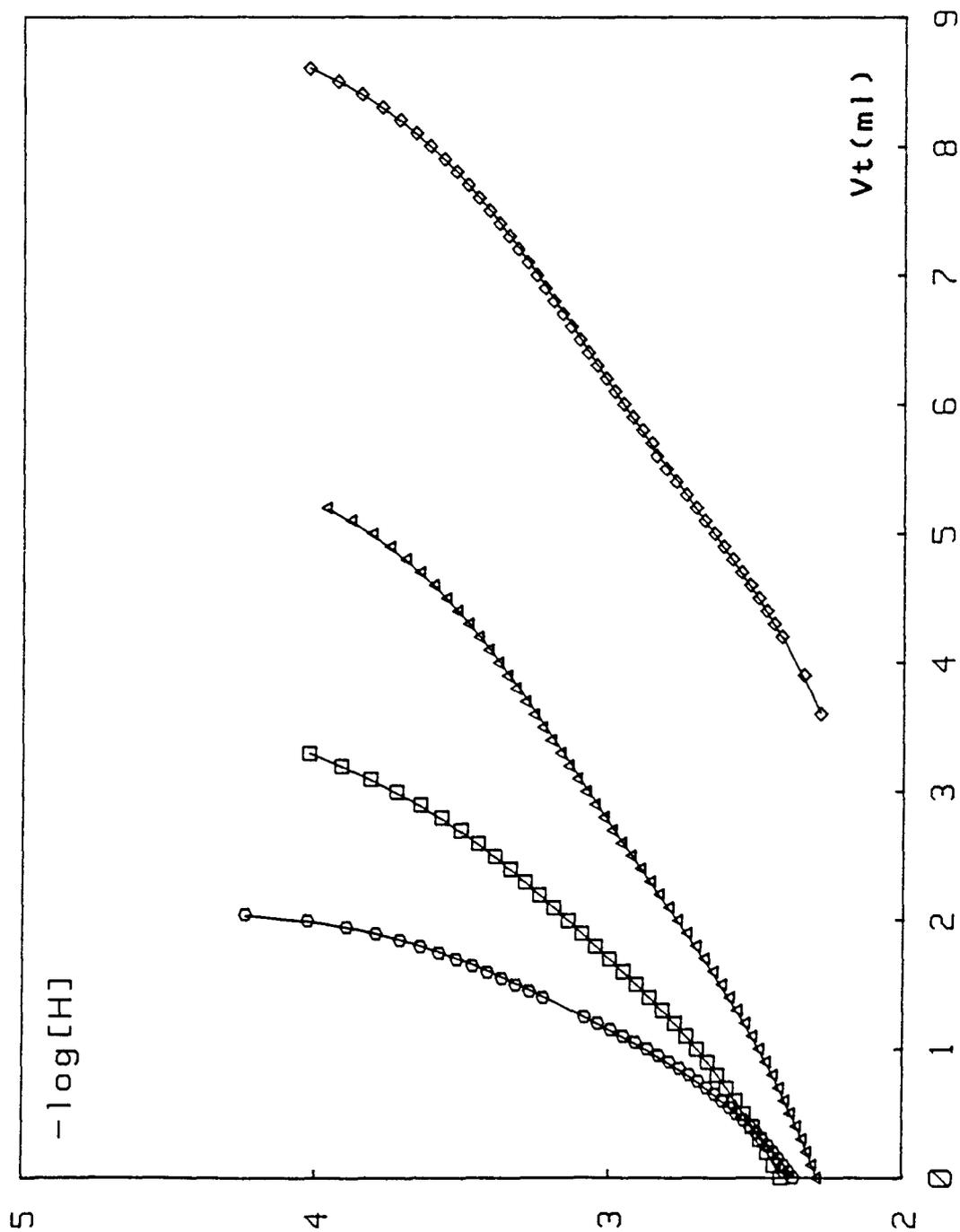


Figura 4.34: curvas de valoración del sistema Zn(II)-31N2MP (símbolos como en fig. 4.32)

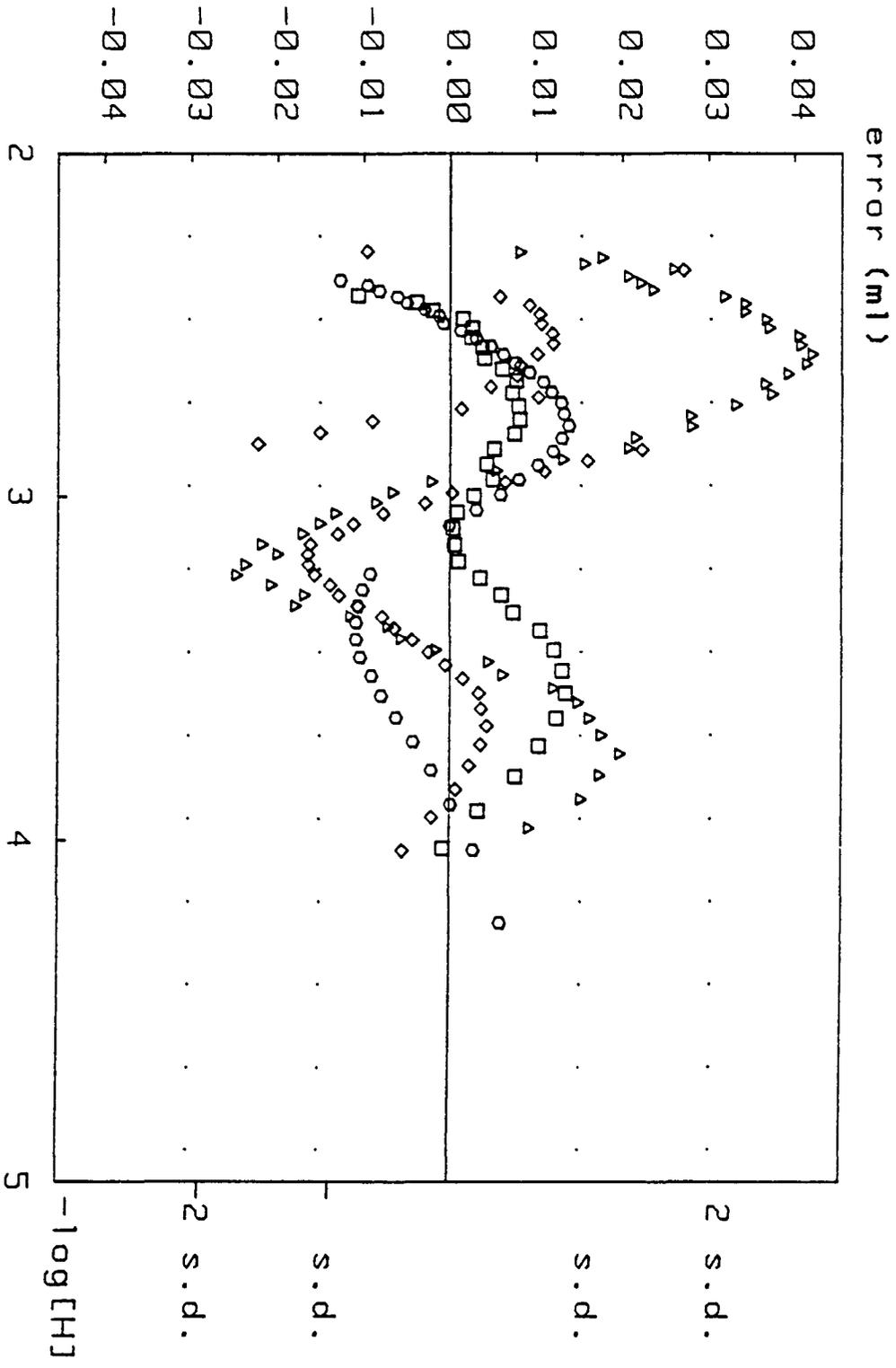


Figura 4.35: distribución de errores en las valoraciones del sistema Zn(II)-31N2MP (símbolos como en fig. 4.32)

Tabla 4.15: Constantes del sistema Zn(II)-31N2MP

(Como  $\log(\beta_{1mh})$ )

a) Refinadas por Vt:

Val.	especies:		U(x10 <sup>-3</sup> )	s(x10 <sup>-2</sup> ) (ml)
	110	210		
ZN1N.1	9.687(14)	18.928(6)	0.71	0.48
ZN1N.2	9.706(12)	19.891(9)	27.5	2.35
ZN1N.3	9.685(5)	18.886(1)	5.02	1.07
ZN1N.4	9.714(26)	18.811(14)	1.92	0.73
ZN1N.1-ZN1N.4	9.689(5)	18.895(4)	39.2	1.52

b) Refinadas por p(H):

Val.	especies:		U(x10 <sup>-3</sup> )	s(x10 <sup>-3</sup> ) (pH)
	110	210		
ZN1N.1	9.679(6)	18.929(5)	0.16	2.23
ZN1N.2	9.686(10)	18.904(8)	2.80	7.48
ZN1N.3	9.683(4)	18.888(3)	0.54	3.49
ZN1N.4	9.695(13)	18.837(16)	1.21	5.88
ZN1N.1-ZN1N.4	9.679(4)	18.893(3)	5.78	5.85

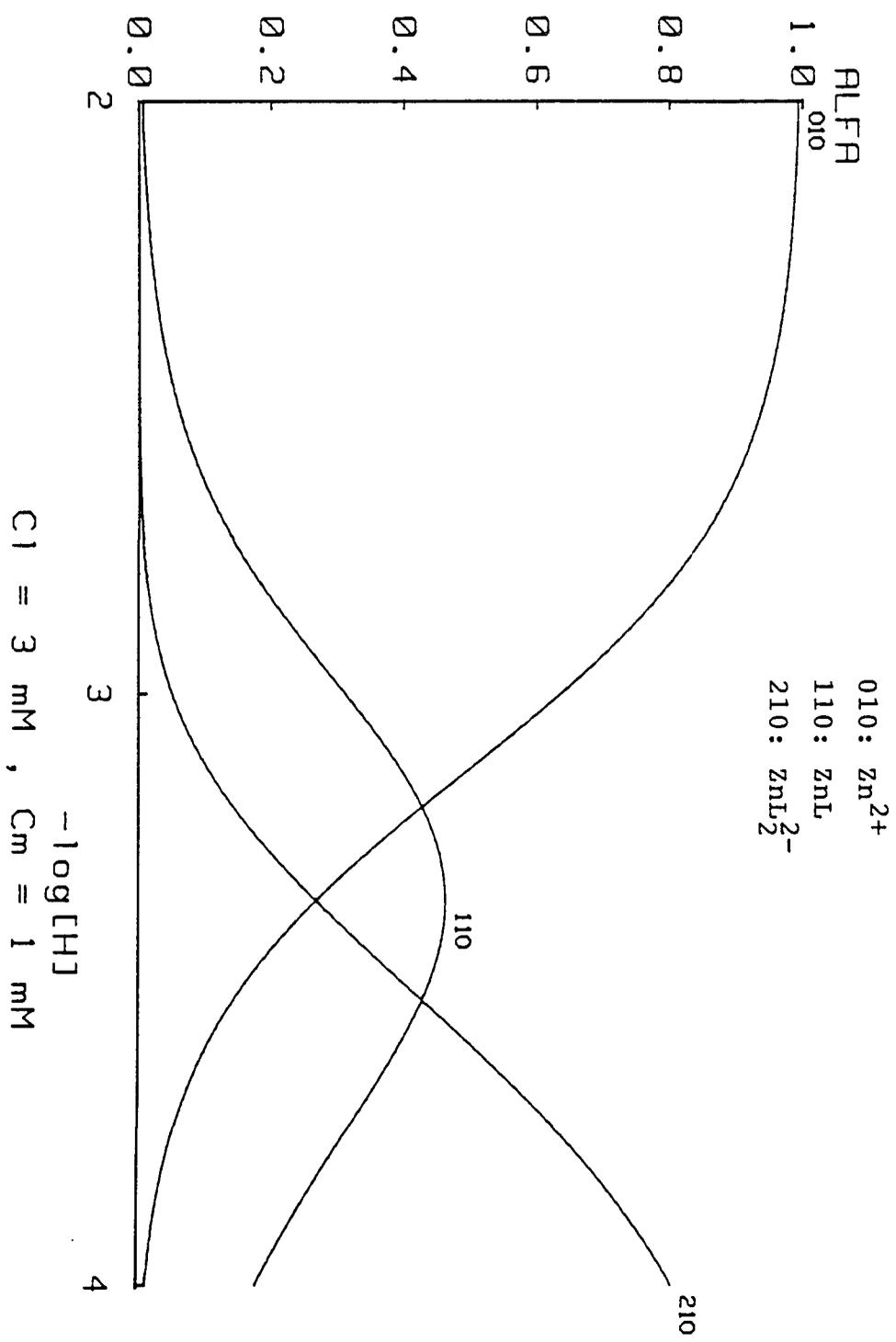


Figura 4.36: distribución de especies de  $Zn^{2+}$  en el sistema  $Zn(II)$ -3IN2MP

#### 4.4.3.4. Sistema Zn(II)-32N2MP

El estudio de este sistema ha sido realizado de manera análoga a los anteriores, mediante valoración potenciométrica y variando la concentración de metal y ligando. La concentración de ligando ha estado limitada debido a la menor solubilidad del ácido 32N2MP. Se han realizado cuatro valoraciones, con un total de 174 puntos experimentales, que corresponden a la serie de valoraciones ZN2N.1 a ZN1N.4.

La concentración de metal ha sido variada entre 0.5 y 2 mM, y la relación ligando/metal a la que se ha trabajado ha sido entre 1.1:1 y 4.4:1. Un resumen de las condiciones experimentales de cada valoración se presenta en la tabla 4.16; los datos completos de las diferentes curvas potenciométricas de valoración se encuentran detalladas en el anexo 4.7.

Con los datos experimentales se han construido las curvas de formación que se representan en la figura 4.37. La observación de la curva muestra que la función  $\bar{n}$  presenta una tendencia a un valor de 2; no se han incluido puntos más cercanos a este valor, ya que correspondían a saltos en las curvas de valoración y presentando por tanto poca precisión. No obstante, de la curva de formación puede deducirse que la estequiometría máxima del complejo será de 1:2 metal/ligando.

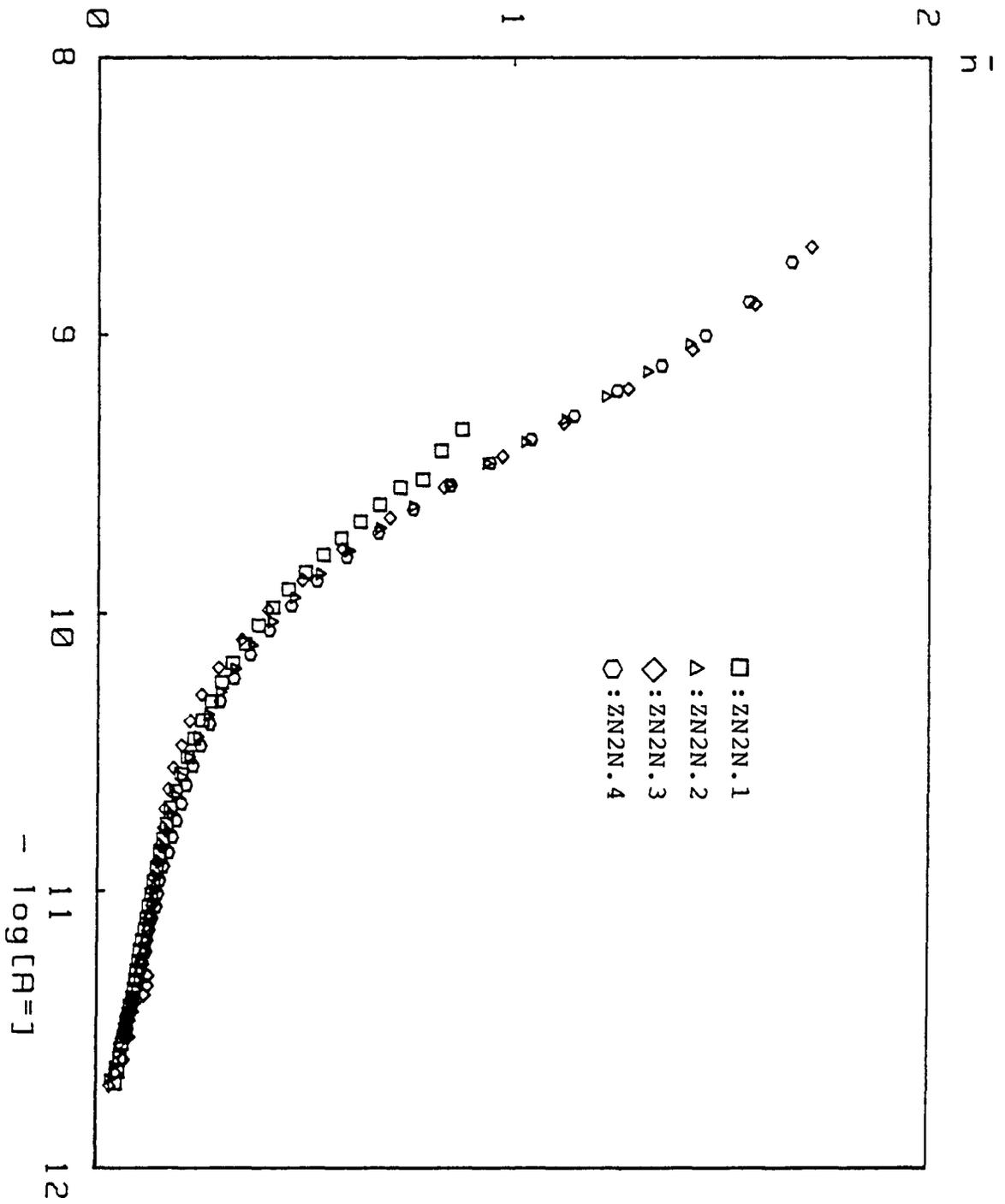


Figura 4.37: curva de formación del sistema Zn(II)-3Zn<sub>2</sub>MP

Tabla 4.16: Valoraciones ZN2N.1 a ZN2N.4

Val.	$A_0$ (mM)	$B_0$ (mM)	R	intervalo de $-\log(H)$	No. de puntos
ZN2N.1	2.369	2.050	1.2	2.0 - 3.6	47
ZN2N.2	2.327	1.025	2.3	2.0 - 3.6	45
ZN2N.3	2.231	0.512	4.4	2.0 - 3.7	42
ZN2N.4	3.147	1.025	3.1	2.0 - 3.7	40

Un primer análisis gráfico de estas curvas, mediante comparación con una serie de curvas normalizadas mostró que no se correspondían con la formación de dos únicos complejos simples de estequiometría 1:1 y 2:1. Antes de pasar al estudio de modelos de complejación más complicados se procedió a una búsqueda de posibles errores en nuestro sistema que pudieran dar lugar a las desviaciones observadas en las curvas de formación.

En este sentido se consideró que una vez comprobadas la pureza y exactitud de las disoluciones de metal y ligando, los posibles errores podrían ser debidos a la concentración analítica total de ácido perclórico, o bien a la disolución de hidróxido sódico utilizado como valorante. Esta última fue nuevamente estandarizada frente a ftalato ácido de potasio y se comprobó la ausencia de carbonatos, siendo totalmente correctos ambos apartados. En cuanto a la acidez mineral, se controló mediante valoraciones replicadas de las mismas disoluciones que las empleadas para el cálculo de las constantes de estabilidad, pero en la ausencia de mercaptoácido. Los resultados de acidez obtenidos no presentaban diferencias apreciables respecto a los valores esperados. A la vez,

también fue comprobada la correcta respuesta de los electrodos utilizados.

Una vez comprobado que el sistema presentaba las garantías suficientes se pasó al análisis numérico de los datos experimentales con el programa MINIGLASS, pero teniendo en cuenta una serie de observaciones sobre las curvas de formación experimentales de la figura 30:

- la curva correspondiente a la valoración  $Zn^{2+}$ , que es la que presenta una relación ligando/metal más baja tiende a separarse del resto a partir de la zona donde  $\log(A)$  es mayor que  $-10$ . Si se compara este resultado con el que este mismo ligando forma con el ión  $Ni(II)$ , que sólo da lugar a complejos 1:1 y 2:1, se ve que las curvas de formación correspondientes a una relación de ligando/metal de aproximadamente 1:1 sólo se desvían del resto cuando la función  $\bar{n}$  tiene un valor cercano a la unidad.
- por otra parte, el resto de las curvas de formación del sistema no presentan diferencias apreciables entre sí. Además, hay que tener en cuenta que las cuatro curvas de formación presentadas tienen un inicio común, y que hasta un valor de  $\log(A)$  menor que  $-10$ , aproximadamente, indica una complejación que es poco sensible a la variación de la concentración de ligando libre.

En el tratamiento numérico de los datos, fueron propues-

tos varios modelos de complejación incluyendo especies mono y polinucleares a la vista de otros complejos del  $Zn(II)$  con mercaptoácidos sin sustituyente aromático (25, 26). Estos modelos conducían, en primer lugar, a errores en la zona más ácida de la curva de valoración, además las especies polinucleares propuestas presentaban una gran desviación, siendo siempre la concentración de estas especies despreciable frente a la de los complejos 1:1 y 2:1.

Estos resultados nos llevaron a rechazar en principio la formación de especies polinucleares, y el hecho de presentar un gran error en la zona de mayor acidez nos indujo a pensar en la posibilidad de formación de un complejo protonado. De esta manera, se postuló un nuevo modelo de complejación basado en las especies 1:1:1, 1:1:0 y 2:1:0 (ligando, metal y protón, respectivamente). Los resultados obtenidos con este modelo, una vez refinadas sus respectivas constantes de formación presentaron una gran concordancia con los resultados experimentales que no fueron mejoradas con la aportación de nuevas especies, y por tanto fue considerado el modelo que mejor interpretaba los resultados obtenidos en nuestras condiciones de trabajo.

En la tabla 4.17 se resumen los resultados obtenidos del cálculo de las constantes de equilibrio según nuestro programa para cada curva de valoración independientemente y todas a la vez mediante los dos modos de refine, en donde se aprecia que hay poca dispersión de los resultados obtenidos excepto en los

correspondientes a la curva de valoración donde la concentración de ión metálico es más pequeña. Las curvas de valoración teóricas y experimentales se encuentran representadas en la figura 4.38 y la distribución de los errores se puede observar en la figura 4.39.

Tabla 4.17: Constantes del sistema Zn(II)-32N2MP-H

(Como  $\log\langle\beta_{mlh}\rangle$ )

a) Refinadas por Vt

Val.	especies:			U*	S* (ml)
	111	110	210		
ZN2N.1	12.804(6)	9.720(11)	19.018(19)	3.85	9.14
ZN2N.2	12.787(10)	9.697(5)	19.057(8)	2.16	7.09
ZN2N.3	12.805(15)	9.701(15)	19.059(12)	3.83	9.72
ZN2N.4	12.753(10)	9.710(5)	19.059(6)	1.56	6.36
ZN2N.1- -ZN2N.4	12.794(7)	9.701(5)	19.047(6)	14.0	9.08

b) Refinadas por p(H)

Val.	especies:			U*	S* (pH)
	111	110	210		
ZN2N.1	12.796(11)	9.715(9)	19.023(16)	1.59	5.89
ZN2N.2	12.746(16)	9.701(9)	19.043(8)	0.39	3.04
ZN2N.3	12.767(24)	9.690(13)	19.054(12)	0.96	4.89
ZN2N.4	12.784(10)	9.679(20)	19.038(7)	1.34	5.90
ZN2N.1- -ZN2N.4	12.792(14)	9.695(7)	19.042(7)	5.63	5.75

\*: indica  $\times 10^{-3}$

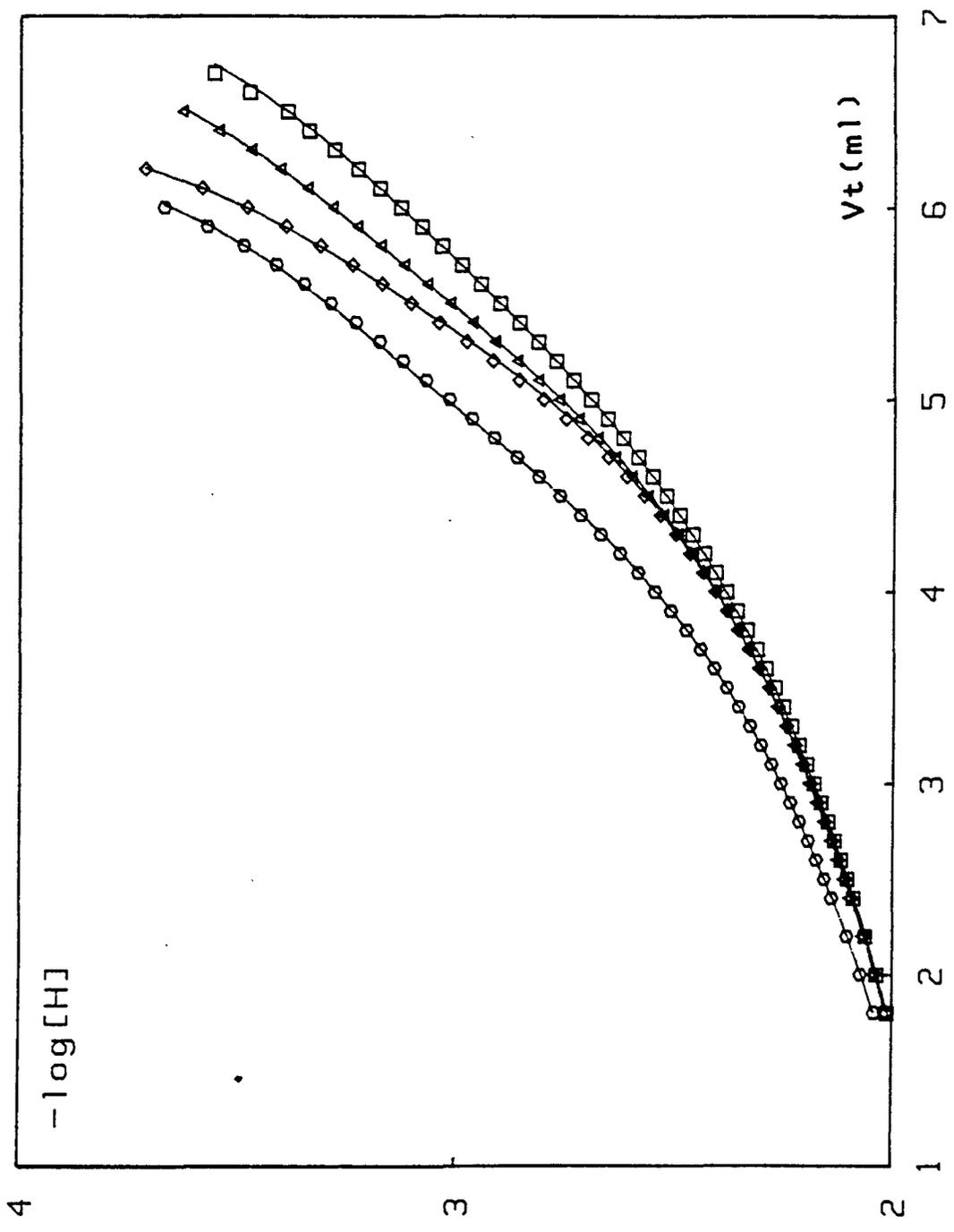


Figura 4.38: curvas de valoración calculadas y experimentales del sistema Zn(II)-32N2MP (símbolos como en fig. 4.37)

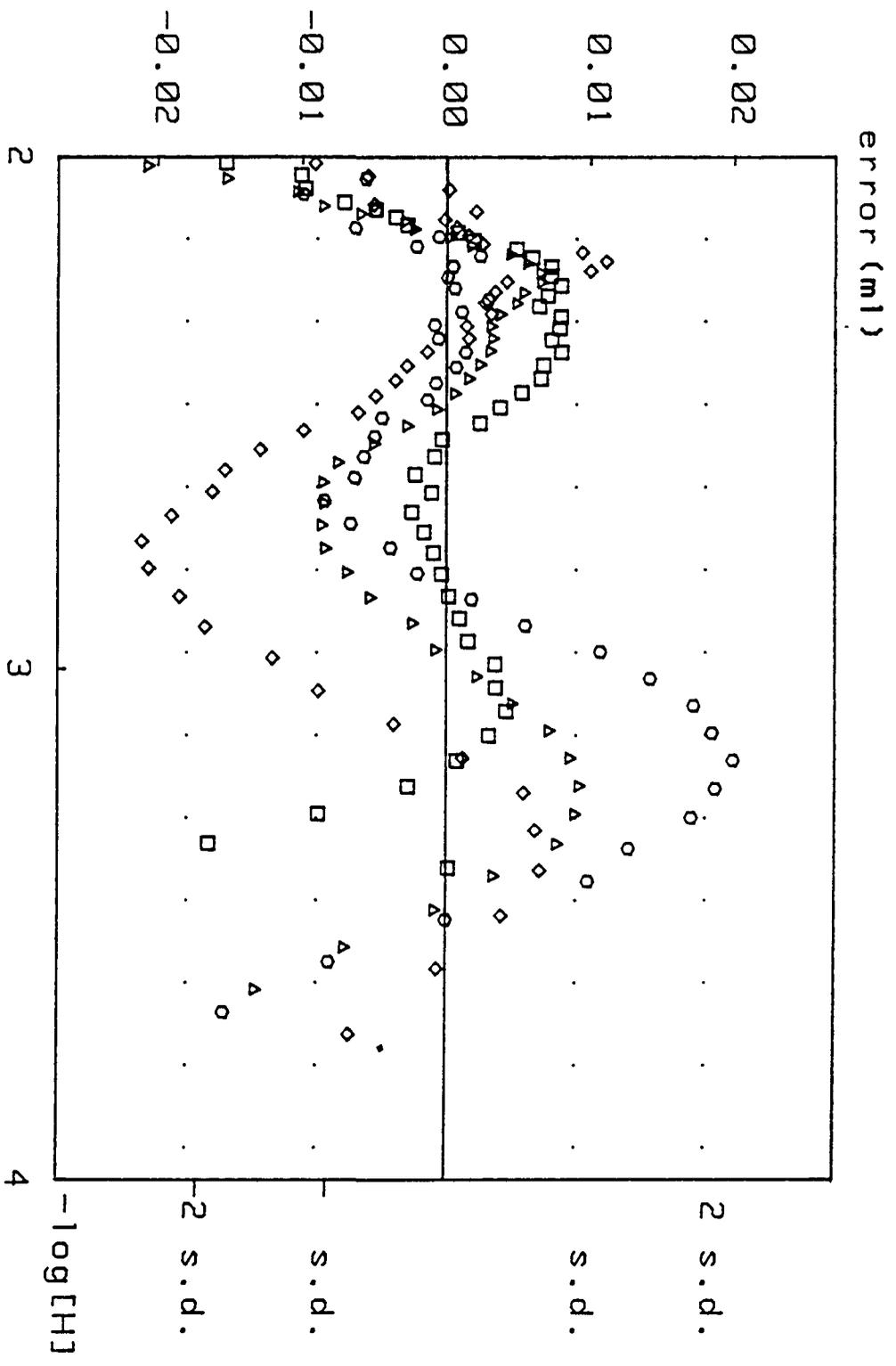


Figura 4.39: distribución de errores de valoración en el sistema Zn(II)-32N2MP (símbolos como en fig. 4.37)

Con los valores finalmente obtenidos de las constantes de formación de las tres especies propuestas se pasó posteriormente a una simulación gráfica de las curvas de formación de este sistema. Para ello se construyó un programa de cálculo auxiliar de manera que a partir de un modelo de complejación determinado nos calculara los pares de valores  $\bar{n}$ -log(A) que deberían ser observadas en base a las constantes de equilibrio propuestas y a las condiciones experimentales de cada valoración, es decir, que con los datos de cada valoración potenciométrica de concentraciones iniciales de cada componente, volumen inicial y volumen de valorante añadido se calcula la concentración de ión hidrógeno libre teórica. Una vez conocido este parámetro para cada punto de la valoración, se calcula el valor correspondiente de  $\bar{n}$  y de log(A) que posteriormente son presentados gráficamente. Este programa auxiliar utiliza como base de cálculo la subrutina de balances de masa del programa MINIGLASS, y siendo la estructura de ficheros de datos y modelos totalmente compatible con éste.

Los resultados obtenidos de esta simulación están representados en la figura 4.40, donde se puede apreciar que presentan una gran concordancia con las curvas experimentales correspondientes de la figura 4.37, indicando la compatibilidad del modelo propuesto con los datos experimentales.

Una vez definido el modelo de complejación se ha procedido a estudiar la distribución de las especies propuestas en función del p(H) de la disolución. Para mostrar esta distri-

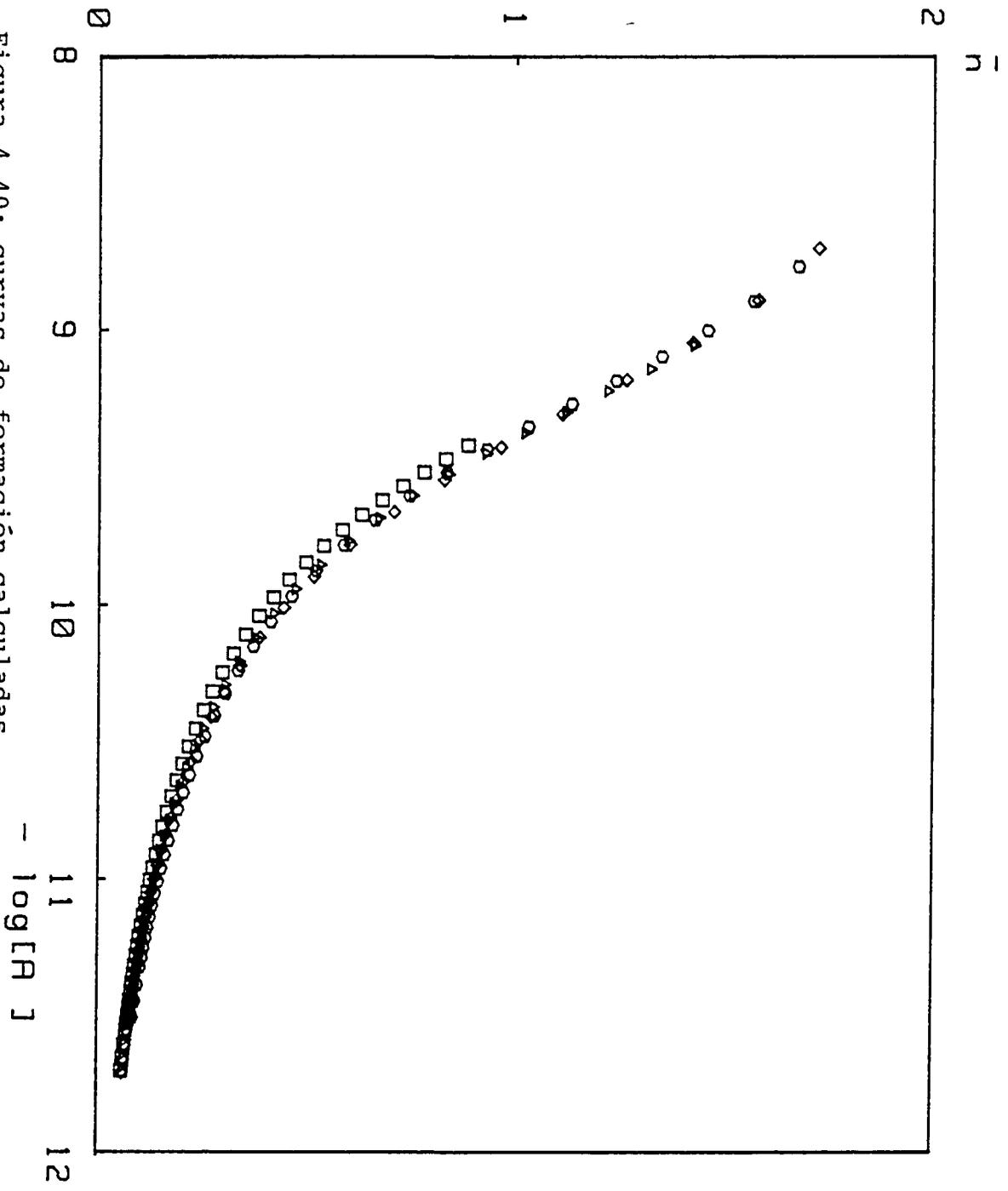


Figura 4.40: curvas de formación calculadas para el sistema  $Zn(II)-32N2MP$  (símbolos como en Fig. 4.37)

bución se han realizado tres gráficas, que corresponden a una misma concentración de ligando de 3 mM , y a unas concentraciones de metal de 0.5 , 1.5 y 3 mM (ver figuras 4.41, 4.42 y 4.43, respectivamente). En estas gráficas se pone de manifiesto que la especie protonada es el complejo predominante hasta un pH de aproximadamente 3 , y que llega a formarse en mayor proporción relativa (comparada con el complejo 1:1:0) al disminuir la concentración de ión metálico en la disolución, y que a un pH inferior a 2 la especie protonada se forma de manera apreciable.

Por otra parte hubiera sido deseable estudiar la formación de este complejo protonado según el método de Osterberg (27), aunque para poder llevar a cabo este estudio hubiera sido necesario trabajar en unas zonas extremas de pH ya que se debe efectuar una integración gráfica desde una zona donde no haya complejación. Por dificultades experimentales este estudio no ha sido posible, aunque se considera que el trabajo realizado es lo suficientemente representativo debido al amplio intervalo de existencia de la especie protonada.

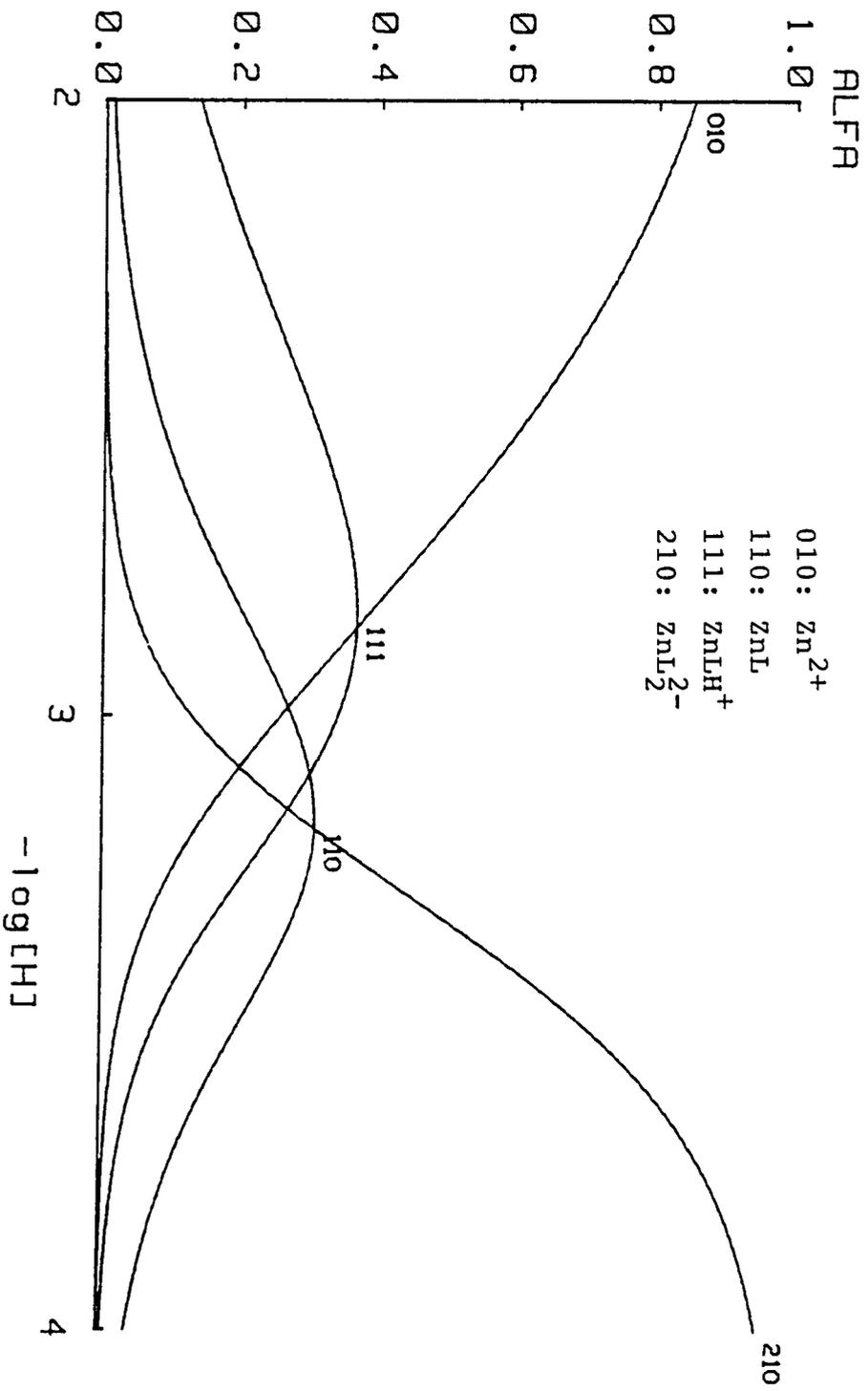


Figura 4.41: distribución de especies de  $Zn^{2+}$  en el sistema  $Zn(II)$ -3,2N2MP

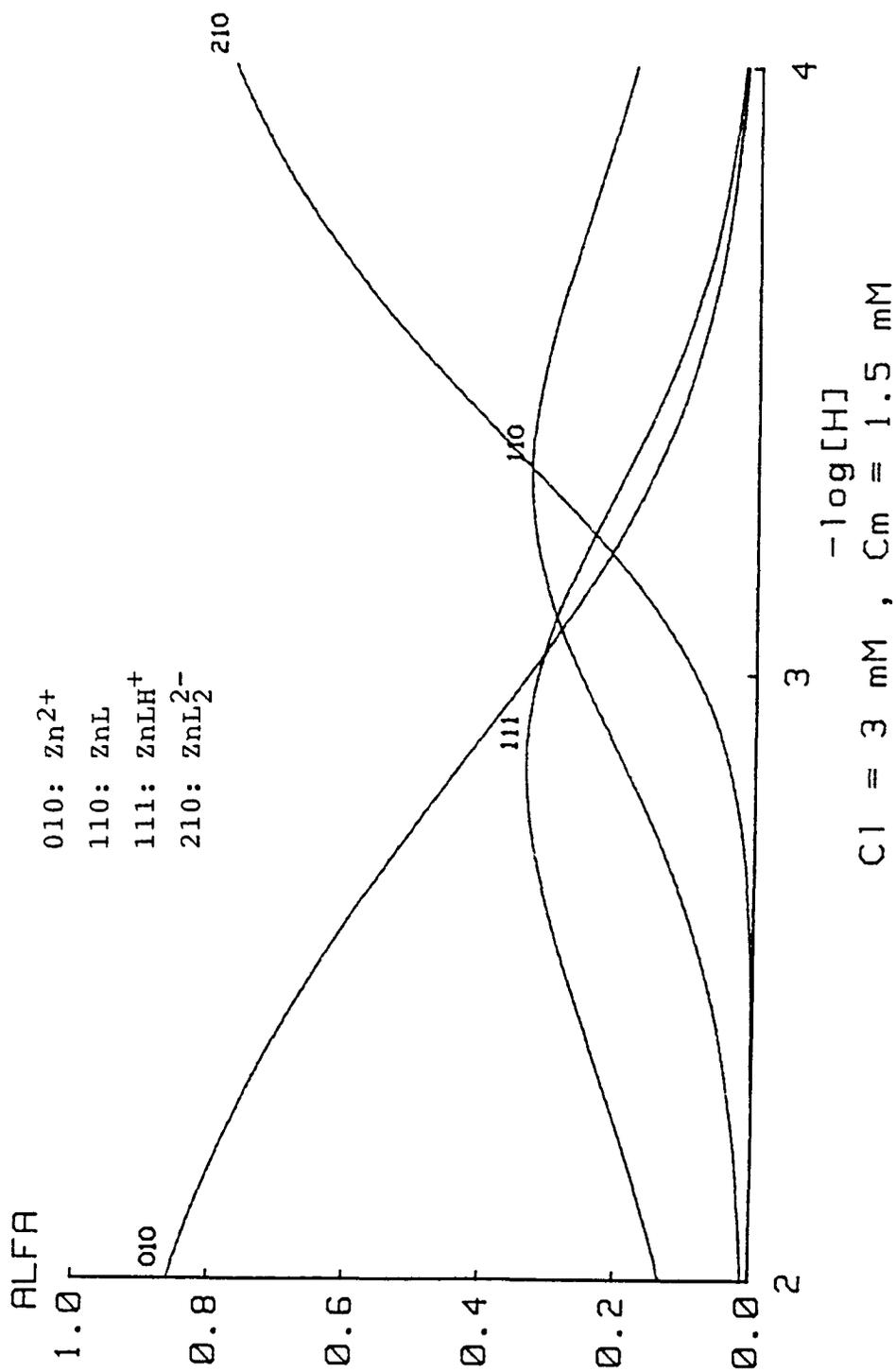


Figura 4.42: distribución de las especies de  $Zn^{2+}$  en el sistema  $Zn(II)$ -32N2MP

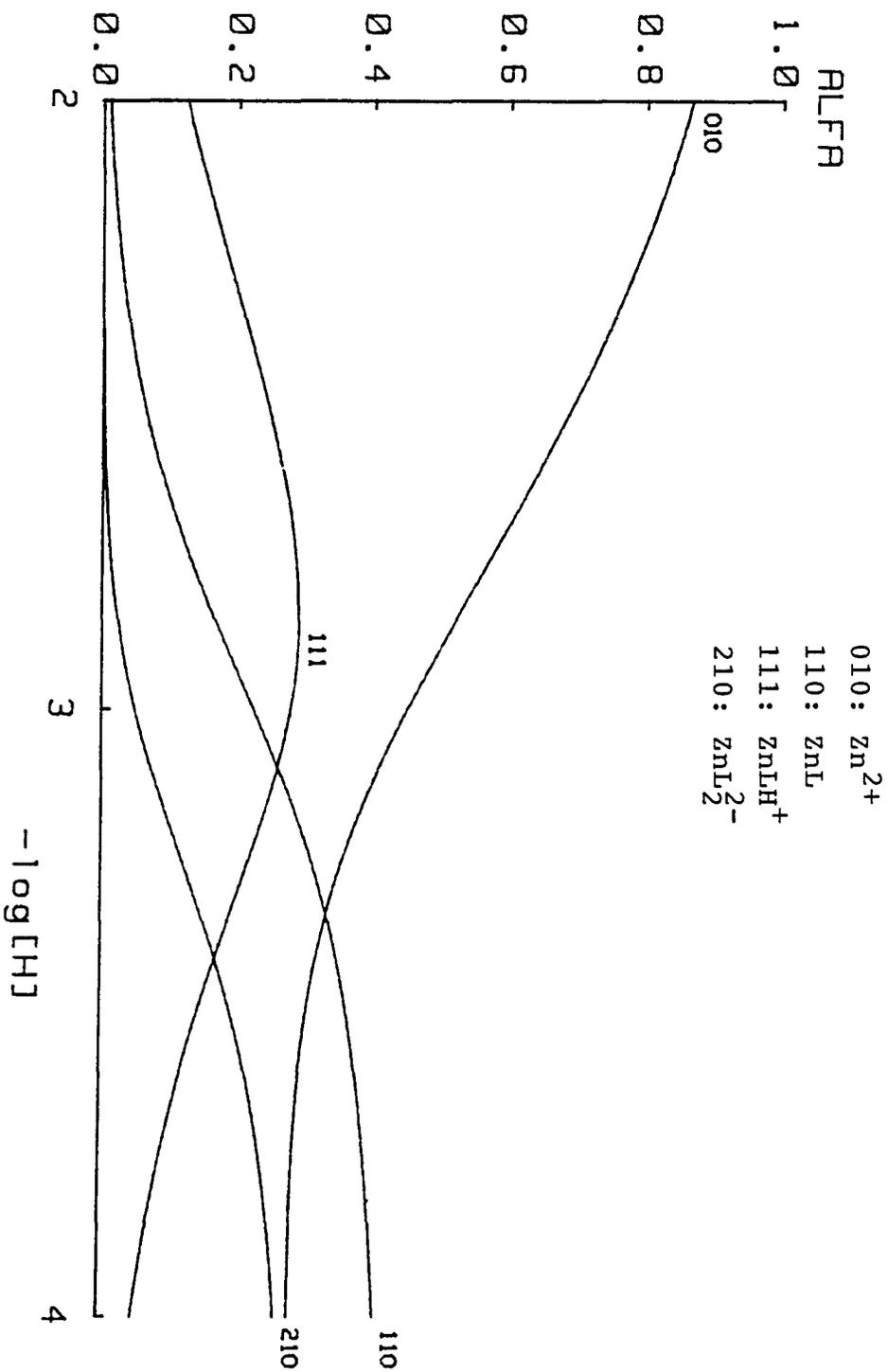


Figura 4.43: distribución de especies de  $Zn^{2+}$  en el sistema  $Zn(II)-32N_2MP$

#### 4.5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En primer lugar se comentan brevemente los resultados del estudio de medio iónico. El valor de pKw encontrado corresponde al obtenido en otros estudios realizados en este Departamento, usando el mismo medio iónico y puente salino (28, 29). Los diferentes valores encontrados se presentan en la tabla 4.18.

El valor calculado del potencial de unión líquida también está de acuerdo con el obtenido por Visa (28). Por otra parte, el potencial puede ser calculado a partir de la ecuación de Henderson (7):

$$E_j = \frac{R.T}{F} \cdot \ln\left(1 + \frac{d \cdot h}{I}\right)$$

Según la cual, el potencial de unión líquida está relacionado con la fuerza iónica de la disolución (I), la acidez del medio (h) y un parámetro ajustable (d) que viene dado por las conductividades de los diferentes iones en disolución.

Aunque en principio esta ecuación fue formulada para medio acuoso, Rossotti y Rossotti (30) han determinado experimentalmente los valores del parámetro 'd' para diferentes electrolitos y mezclas de disolventes. En particular, para un medio de etanol-agua al 50 %, y con perclorato sódico como electrolito inerte, dicho parámetro vale 0.82, que representa un potencial de unión líquida de 15.4 mV/mol H<sup>+</sup>, cuando I=1 M,

concordante con los resultados de este trabajo.

Tabla 4.18: comparación de características del medio iónico  
(agua-etanol 50%, I=1M NaClO<sub>4</sub>, T=25°C y puente de Wilhelm)

ref.	pK <sub>w</sub>	-J <sub>h</sub> (mV/mol H <sup>+</sup> )
28	14.20	13.6
29	14.25	-
30	-	15.4
esta memoria	14.25	13.7

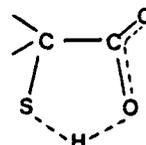
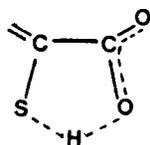
Los valores de las constantes de disociación de los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos calculadas a partir de sus constantes de formación, han mostrado que si bien los pK<sub>a</sub> asignados a los grupos carboxílicos presentan poca variación, (4.07 y 4.16 para el 1-Naftil y 2-Naftil, respectivamente), de manera análoga a lo observado en otros ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos (2, 3, 19). En cambio, la influencia de la aromaticidad del sustituyente y la presencia del doble enlace conjugado entre éste y la agrupación ácido carboxílico-tiol, es de gran importancia para la acidez del grupo mercapto, como se observa en la tabla 4.19. En el caso de los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos se ha comprobado que hay una clara diferencia entre estar en posición 1- ó 2- del grupo naftaleno, por la mayor capacidad resonante en esta última, que da lugar a una acidez más alta. Esta diferencia también ha sido observada en la determinación espectrofotométrica de los pK<sub>a</sub>, ya indicada en el capítulo segundo de esta memoria.

Tabla 4.19: valores de  $pK_a$  de algunos mercaptoácidos a 25°C

(MPA: mercaptopropanoico, MPE: mercaptopropenoico)

Acido	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	medio	ref.
3-Fenil-2-MPA	3.96	10.53	etanol-agua 30% 0.5 M $KNO_3$	3
3-Fenil-2-MPE	3.77	8.98	" "	3
3-Ciclohexil-2-MPE	4.12	9.71	" "	3
3-(2-Furil)-2-MPA	3.45	9.89	etanol-agua 10% 0.1 M $KNO_3$	2
3-(2-Furil)-2-MPE	3.39	8.10	" "	2
3-(1-Naftil)-2-MPE	4.07	9.30	etanol-agua 50% 1.0 M $NaClO_4$	este trabajo
3-(2-Naftil)-2-MPE	4.16	8.89	" "	"

La evidencia de la poca variación de acidez del grupo carboxilo, comparada con la del grupo tiol para los diferentes sustituyentes, que en un caso no es aromático, lleva a pensar que la carga negativa formada en la primera desprotonación es primeramente estabilizada por la formación de un anillo de cinco eslabones formado por el anión carboxilato y el grupo tiol, unidos mediante un puente de hidrógeno:



Dicho anillo podría ser formado tanto por los ácidos 2-mercaptopropenoicos y 2-mercaptopropanoicos, ya que la variación del ángulo de enlace en el carbono al tener configuración  $sp^2$  ó  $sp^3$  es pequeña.

La formación del segundo anión (pérdida del protón del grupo tiol) implica que la carga negativa ya no puede ser estabilizada por la formación de ese anillo, y por tanto, sólo será estable mediante un efecto inductivo o resonante con el resto de la molécula. En este caso sí que tiene importancia la naturaleza del sustituyente, pues el valor de  $pK_{a2}$  vendrá determinado por la posibilidad de deslocalización de las cargas negativas por el sistema de electrones  $\pi$  de la molécula. En este sentido se puede explicar el comportamiento de los ácidos 3-Fenil-2MPE y 3-Fenil-2MPA, cuyo  $pK_{a2}$  es de 8.98 y 10.53, respectivamente (3). En los ácidos 3-(2-Furil)-2-MPE y 3-(2-furil)-2-MPA tenemos unas diferencias del mismo orden, ya que sus  $pK_{a2}$  valen 8.10 y 9.89, respectivamente (2). En el caso del ácido 3-Ciclohexil-2-MPE se puede comprobar que el doble enlace también permite una deslocalización de la carga por sí solo, ya que su  $pK_{a2}$  (9.71) es intermedio entre los correspondientes a los ácidos 3-Fenil-2-MPE y 3-Fenil-2MPA.

Las reacciones de los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos con los iones metálicos Ni(II) y Zn(II) han dado lugar a la formación de complejos de alta estabilidad, como se ha observado para otros ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos (19).

Las constantes de complejación de algunos ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos con Ni(II) y Zn(II) se presentan en la tabla 4.20, donde se puede comprobar que, para un mismo ligando, el valor de la constante  $\beta_{210}$  del complejo formado con el ión Ni(II) es siempre mayor que la correspondiente del Zn(II). En cambio, el valor de la primera constante es superior cuando el ión metálico es Zn(II). Aunque en el caso del ácido 3N2MP se forman las especies 1:1:1 y 1:1:0 (L-M-H) se puede considerar asimilable a este comportamiento por empezar muy pronto la complejación.

La formación en el caso del Zn(II) de una especie protonada con el ácido 3N2MP presenta por su parte un comportamiento anómalo, ya que no ha sido observada en otros mercaptoácidos. Si comparamos su valor con los complejos formados con algunos ácidos mono- y dicarboxílicos sencillos, como el acético ( $\log(\beta_{110})=1.1$ ), oxálico ( $\log(\beta_{111})=5.54$ ), malónico ( $\log(\beta_{111})=5.96$ ) o málico ( $\log(\beta_{111})=6.37$ ) (según ref. 31), presenta un valor muy alto para ser atribuido el enlace por el grupo carboxílico del mercaptoácido. No se han encontrado en la bibliografía valores de  $\log(\beta_{110})$  o  $\log(\beta_{111})$  para ligandos con un solo grupo tiol (el 2-mercaptoetanol, la opción más sencilla, forma complejos polinucleares con Zn(II), y toluen-3-4-ditioil o el 2-3-dimercaptopropanol tienen dos grupos tiol), aunque sí se ha podido comprobar que la sustitución de los

grupos -OH por -SH en el ácido oxálico da lugar a un fuerte aumento de las constantes de estabilidad en sus complejos con Zn(II) (13), ya que para el ácido oxálico tenemos:

$\log(\beta_{210})=6.40$  y en el ditiocxálico su valor es de 10.6.

Estas diferencias hacen suponer que en el complejo 1:1:1 del ácido 3N2MP con el Zn(II) el enlace tiene lugar a través del grupo tiol, suposición que podría estar apoyada si en la primera disociación de los mercaptoácidos se forma un anillo entre los grupos carboxilato y tiol mediante un puente de hidrógeno, como se ha visto en el apartado anterior.

Tabla 4.20: constantes de complejación de Ni(II) y Zn(II)  
con ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos

(como  $\log(\beta_{1mh})$ )

Sustituyente aromático - metal	especies:			medio	ref.
	110	111	210		
Fenil - Ni	10.96		22.36	dioxano-agua 50% I=0.1 M NaClO <sub>4</sub>	19
Fenil - Zn	11.28		20.85	" "	19
2-Furil - Ni	10.53		21.53	" "	19
2-Furil - Zn	11.15		20.55	" "	19
2-Tienil - Ni	10.06		20.79	" "	19
2-Tienil - Zn	11.00		19.82	" "	19
2-Furil - Ni	7.50		16.39	etanol-agua 10% I=0.1 M KNO <sub>3</sub>	2
1-Naftil - Ni	9.16		19.96	etanol-agua 50% I=1 M NaClO <sub>4</sub>	*
1-Naftil - Zn	9.68		18.89	" "	*
2-Naftil - Ni	9.84		19.99	" "	*
2-Naftil - Zn	9.70	12.79	19.04	" "	*

\*: este trabajo

Finalmente, en la tabla 4.21 se resumen las constantes de formación determinadas en este capítulo para los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos.

La diferencia de complejación entre los metales Ni(II) y Zn(II) para ambos mercaptoácidos se puede apreciar claramente en las figuras 4.44 y 4.45, en las que han simulado valoraciones potenciométricas, en las que la composición inicial de la disolución ha sido, de mercaptoácido sólo (con un ligero exceso de ácido perclórico), y posteriormente, en presencia de una cantidad determinada de Ni(II) y Zn(II). En las figuras se aprecia para ambos mercaptoácidos que la curva de valoración sufre un fuerte desplazamiento hacia pH-s inferiores, siendo en los dos casos más acusado en el Ni(II) que en el Zn(II).

Tabla 4.21: constantes de complejación de los ácidos  
3-Naftil-2-mercaptopropenoicos

(como  $\log(\beta_{lmh})$ , a 25°C, I=1 M NaClO<sub>4</sub>, 50% agua-etanol)

metal	especies:				
	101	102	110	111	210
ác. 31N2MP:					
H <sup>+</sup>	9.30	13.37			
Ni <sup>2+</sup>			9.16		19.96
Zn <sup>2+</sup>			9.68		18.89
ác. 32N2MP:					
H <sup>+</sup>	8.89	13.05			
Ni <sup>2+</sup>			9.84		19.99
Zn <sup>2+</sup>			9.70	12.79	19.04

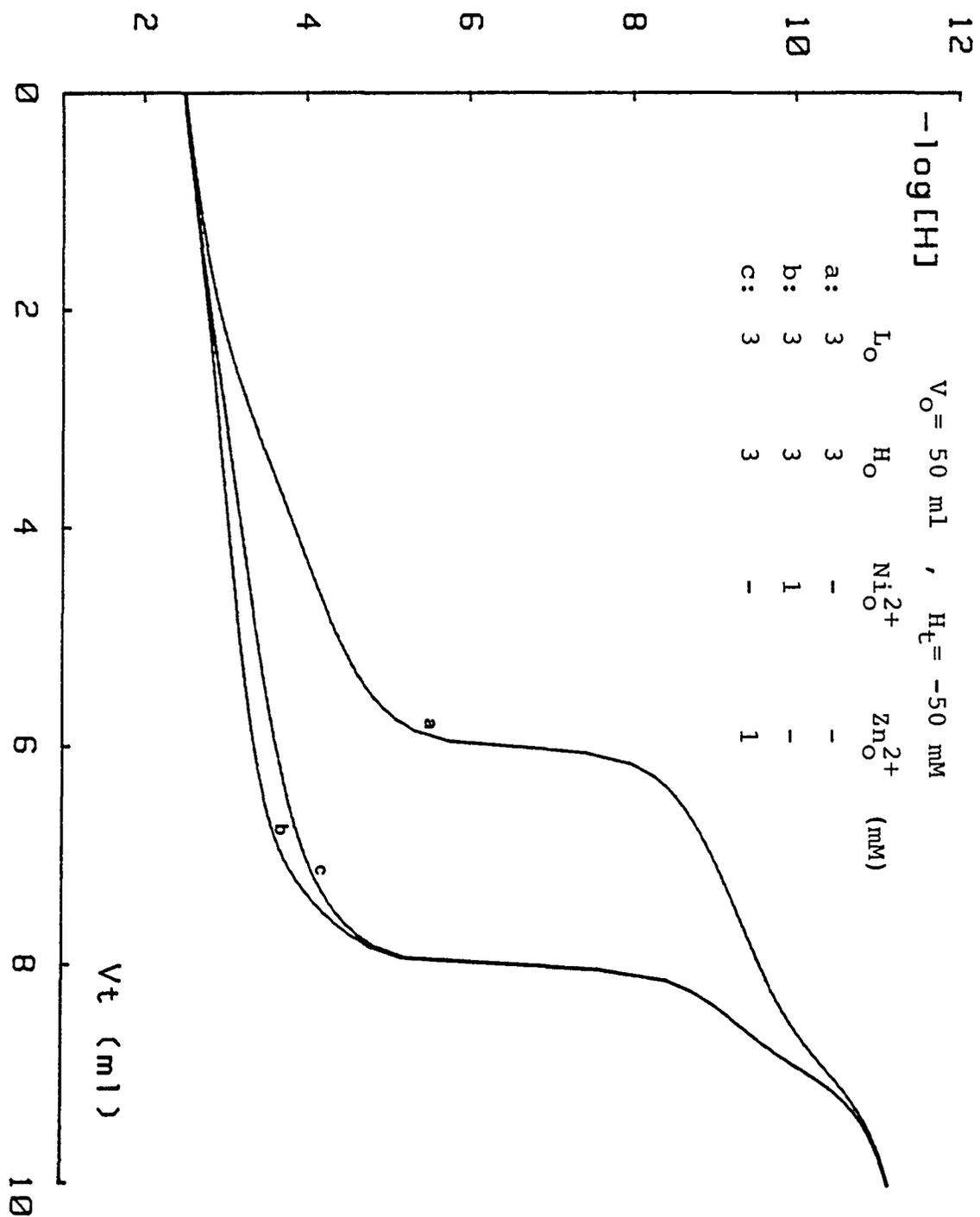


Figura 4.44: valoraciones simuladas del ácido 31N2MP

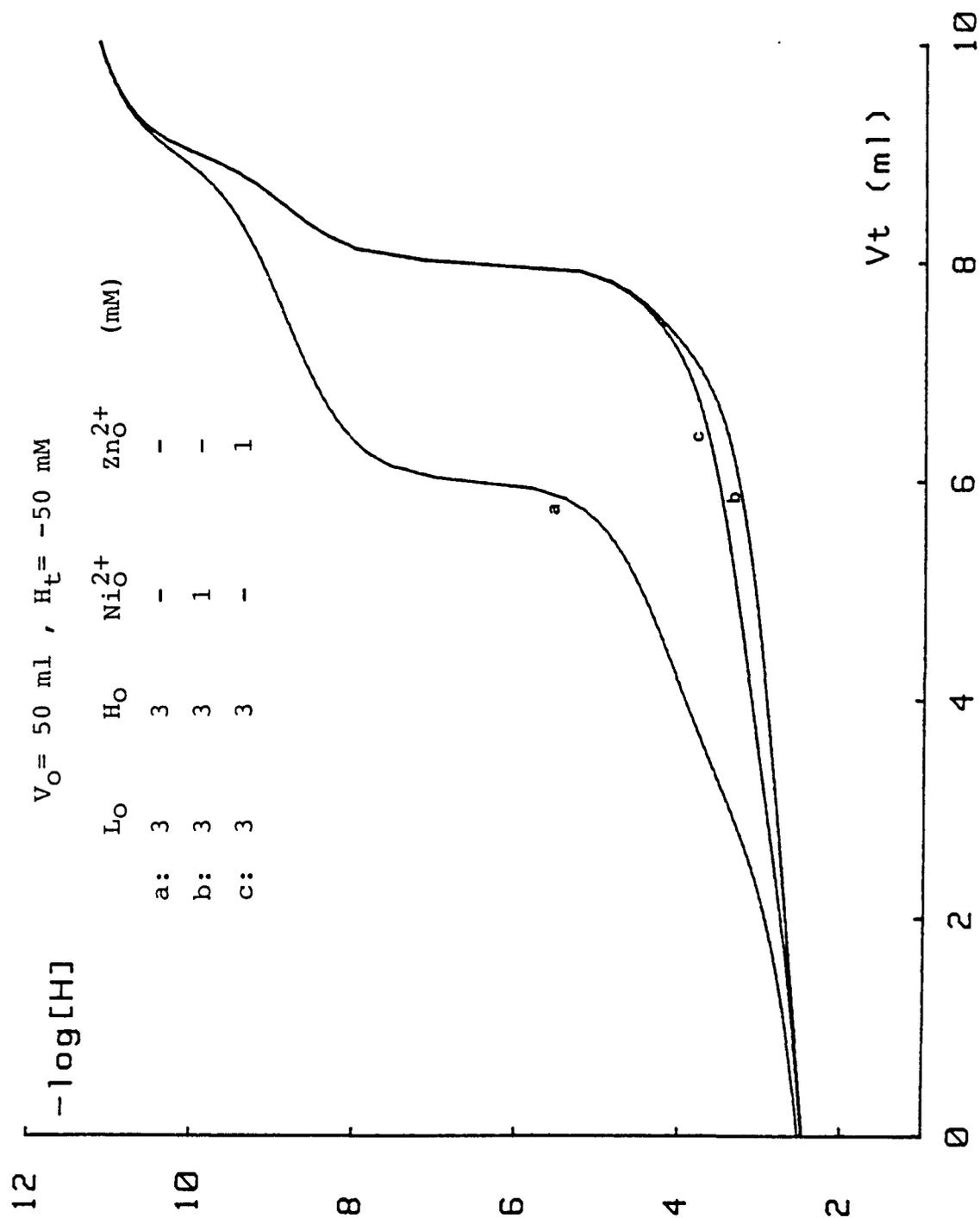


Figura 4.45: valoraciones simuladas del ácido 32N2MP



4.6. BIBLIOGRAFIA

1. G. J. Moody, J.D.R. Thomas; *Talanta*, 19(1972)623.
2. A. Izquierdo, J. Guasch, L. García-Puignou; *Polyhedron*, 5(1986)1253.
3. A. Izquierdo, N. Garriga; *Talanta*, 32(1985)669.
4. A. Izquierdo, J. Carrasco; *Talanta*, 28(1981)341.
5. M. Calvin, K.W. Wilson; *J. Amer. Chem. Soc.*, 67(1945)2003.
6. J. Bjerrum; "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase & Son, Copenhagen 1941 .
7. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti; "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York 1961 .
8. H. Irving, H.S. Rossotti; *J. Chem. Soc.*, (1953)3397.
9. J.C. Speakman; *J. Chem. Soc.*, (1940)855.
10. L.G. Sillén; *Acta Chem. Scand.*, 10(1956)186.
11. G. Gran; *Analyst*, 77(1952)661.
12. G. Biedermann, L.G. Sillén; *Arkiv Kemi*, 5(1953)425.
13. R. M. Smith, A.E. Martell; "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York 1974-1982 .
14. A.I. Vogel; "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longman, London 1978 .
15. D.D. Perrin, B. Dempsey; "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman & Hell, London 1974 .
16. "Some Laboratory Methods in current use at the Department of Inorganic Chemistry", The Royal Institute of Technology, Stockholm 1959 .

17. G. Schwarzenbach, H. Flaschka; "Complexometric Titrations", Methuen & Co. Ltd., London 1969.
18. A.S. Brown; J. Amer. Chem. Soc., 56(1934)646.
19. J. Wagner, P. Vitali, J. Schoun, E. Giroux; Can. J. Chem., 55(1977)4028.
20. W. Forsling, S. Hietanen, L.G. Sillén; Acta Chem. Scand., 6(1952)901.
21. L. Meites; "Polarographic Techniques", Wiley, New York 1965 .
22. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti; Acta Chem. Scand., 10(1956)957.
23. L. G. Sillén; Acta Chem. Scand., 8(1954)299.
24. L. G. Sillén; Rec. Trav. Chim., 75(1956)707.
25. D.D. Perrin, I.G. Sayce; J. Chem. Soc. (1967)82.
26. H.F. De Brabander, A.M. Goemmine, L.C. Van Poucke, J. Inorg. Nucl. Chem., 37(1975)799.
27. R. Osterberg; Acta Chem. Scand., 14(1960)471.
28. T. Visa; Polyhedron (1986), en prensa.
29. M. Filella; Tesis Doctoral, Barcelona 1985.
30. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti; J. Phys. Chem., 12(1964)3773.
31. S. Kotrly, L. Sucha; "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood, Chichester 1985 .

Anexo 4.1 : valoraciones del medio iónicoValoración M.1V<sub>0</sub> = 20 ml.H<sub>t</sub> = -0.1061 MH<sub>0</sub> = 0.0102 M

V <sub>t</sub>	E	E-g. log(h)	V <sub>t</sub>	E	E+g. log(OH)
0.00	168.7	286.5	2.04	-364.0	-556.2
0.10	167.4	286.7	2.08	-372.1	-556.8
0.20	165.9	286.8	2.12	-377.2	-556.1
0.30	164.2	286.8	2.16	-382.4	-556.6
0.40	162.5	286.8	2.20	-386.5	-556.7
0.50	160.7	286.9	2.24	-389.7	-556.5
0.60	158.7	286.9	2.28	-392.9	-556.7
0.70	156.6	286.9	2.32	-395.3	-556.4
0.80	154.2	286.8	2.36	-397.5	-556.2
0.90	151.8	287.0	2.40	-399.8	-556.3
1.00	149.0	286.9	2.44	-402.0	-556.5
1.10	145.9	286.9	2.50	-404.6	-556.3
1.20	142.3	286.7	2.60	-408.8	-556.6
1.30	138.4	286.8	2.70	-412.1	-556.4
1.40	133.8	286.8	2.80	-414.8	-556.1
1.50	128.2	286.8	2.90	-417.6	-556.3
1.60	121.1	286.7			
1.70	111.5	286.8			
1.80	96.2	286.9			

E<sub>6</sub> = 286.81 ± 0.10 mV

E''<sub>0</sub> = -556.42 ± 0.21 mV

V<sub>eq.</sub> = 1.926 ml

V<sub>eq.</sub> = 1.920 ml

R = 0.99995

R = 0.99992

pK<sub>w</sub> = 14.254

(V<sub>eq.</sub> teórico = 1.923 ml)

Valoración M.2V<sub>o</sub> = 20 ml.H<sub>t</sub> = -0.1061 MH<sub>o</sub> = 0.0215 M

Vt	E	E-g. log(h)	Vt	E	E+g. log(OH)
0.00	185.4	284.1	4.10	-341.0	-557.8
0.20	183.9	284.1	4.16	-361.5	-557.9
0.40	182.3	284.1	4.22	-373.0	-558.2
0.60	180.6	284.1	4.28	-381.0	-558.4
0.80	178.9	284.2	4.34	-386.5	-558.0
1.00	177.0	284.2	4.40	-391.9	-558.6
1.20	175.1	284.3	4.46	-395.7	-558.4
1.40	172.9	284.2	4.52	-399.0	-558.3
1.60	170.6	284.2	4.58	-402.2	-558.5
1.80	168.3	284.3	4.64	-404.7	-558.3
2.00	165.7	284.3	4.70	-407.3	-558.4
2.20	162.8	284.3	4.80	-410.7	-558.3
2.40	179.7	284.3	4.90	-413.8	-558.2
2.60	156.2	284.4	5.00	-417.0	-558.7
2.80	152.2	284.4			
3.00	147.6	284.5			
3.20	141.9	284.5			
3.40	134.9	284.6			
3.60	124.8	284.1			
3.80	109.6	284.2			

E<sub>o</sub> = 284.27 ± 0.14 mVE''<sub>o</sub> = -558.29 ± 0.25 mVV<sub>eq.</sub> = 4.064 mlV<sub>eq.</sub> = 4.053 ml

R = 0.99998

R = 0.99990

pK<sub>w</sub> = 14.243V<sub>eq.</sub> teórico = 4.051 ml

Valoración M.3V<sub>0</sub> = 20 ml.H<sub>t</sub> = -0.1141 MH<sub>0</sub> = 0.0163 M

V <sub>t</sub>	E	E-g. log(h)	V <sub>t</sub>	E	E+g. log(OH)
0.00	183.8	289.5	3.00	-365.0	-551.8
0.20	181.8	289.7	3.05	-373.6	-552.6
0.42	179.4	289.8	3.10	-378.9	-552.0
0.59	177.4	289.8	3.15	-383.7	-552.0
0.70	175.9	289.7	3.20	-387.8	-552.1
0.80	174.8	290.0	3.25	-392.0	-552.8
1.00	172.0	290.1	3.30	-394.8	-552.5
1.20	168.8	290.0	3.35	-397.9	-552.9
1.40	165.3	290.1	3.40	-400.2	-552.8
1.60	161.2	290.0	3.46	-403.1	-553.0
1.80	156.7	290.2	3.50	-404.6	-552.9
2.00	150.8	289.9	3.60	-408.1	-552.8
2.20	143.8	289.9	3.70	-411.5	-553.0
2.40	134.1	289.7	3.80	-414.0	-552.8
2.60	119.3	289.8			

E<sub>0</sub> = 289.87±0.17 mVE'<sub>0</sub> = -552.58±0.42 mVV<sub>eq.</sub> = 2.872 mlV<sub>eq.</sub> = 2.868 ml

R = 0.99990

R = 0.99987

pK<sub>w</sub> = 14.241(V<sub>eq.</sub> teórico = 2.860 ml)

Anexo 4.2 : valoraciones del ácido 31N2MPValoración 1N.1

$V_0 = 41.4 \text{ ml}$                        $E_0 = 287.49 \text{ mV}$

$A_0 = 1.2920 \text{ mM}$                        $H_0 = 0.2990 \text{ mM}$

$H_t = -0.1105 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$
0.000	90.7	3.327	1.867
0.101	79.8	3.511	1.783
0.130	76.1	3.573	1.756
0.160	71.9	3.644	1.725
0.190	67.6	3.717	1.690
0.221	63.0	3.795	1.650
0.240	60.1	3.844	1.624
0.270	55.4	3.923	1.581
0.301	50.6	4.004	1.533
0.331	45.6	4.089	1.484
0.361	40.3	4.179	1.434
0.390	34.9	4.270	1.384
0.420	28.9	4.371	1.331
0.451	22.0	4.488	1.274
0.480	14.4	4.616	1.221
0.511	4.3	4.787	1.163
0.540	-8.7	5.007	1.108
0.570	-30.8	5.380	1.051
0.601	-142.1	7.262	0.990
0.631	-196.6	8.183	0.929
0.660	-214.3	8.482	0.870
0.690	-226.1	8.682	0.808
0.720	-235.4	8.839	0.747
0.750	-243.0	8.967	0.687
0.781	-250.1	9.088	0.624
0.811	-256.6	9.197	0.563
0.840	-262.5	9.297	0.505
0.870	-268.4	9.397	0.446
0.900	-274.4	9.498	0.387
0.930	-280.6	9.603	0.329
0.960	-287.3	9.716	0.272
0.991	-294.6	9.840	0.216
1.020	-302.2	9.968	0.167
1.050	-310.4	10.107	0.121

Valoración 1N.2

$V_0 = 41.7 \text{ ml}$                        $E_0 = 287.78 \text{ mV}$   
 $A_0 = 2.3860 \text{ mM}$                        $H_0 = 0.3650 \text{ mM}$   
 $H_t = -.0866 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$
0.000	98.3	3.203	1.890
0.100	92.3	3.304	1.858
0.180	87.0	3.394	1.826
0.260	81.3	3.490	1.790
0.340	75.3	3.592	1.749
0.421	69.3	3.693	1.701
0.500	63.3	3.795	1.650
0.580	57.3	3.896	1.594
0.660	51.2	3.999	1.536
0.740	45.0	4.104	1.475
0.820	38.5	4.214	1.413
0.900	31.5	4.332	1.350
0.981	23.7	4.464	1.284
1.060	14.7	4.616	1.220
1.140	3.2	4.811	1.154
1.220	-13.3	5.090	1.088
1.300	-50.0	5.710	1.021
1.380	-180.9	7.923	0.952
1.460	-209.9	8.413	0.883
1.540	-224.7	8.663	0.814
1.621	-235.6	8.847	0.744
1.700	-244.4	8.996	0.676
1.781	-254.1	9.160	0.607
1.861	-259.6	9.253	0.538
1.941	-266.6	9.371	0.470
2.020	-273.5	9.488	0.403
2.100	-280.8	9.611	0.336
2.180	-288.6	9.743	0.270
2.261	-297.2	9.889	0.205
2.340	-307.0	10.054	0.145

Valoración 1N.3

$V_0 = 20 \text{ ml}$                        $E_0 = 292.75 \text{ mV}$   
 $A_0 = 3.3350 \text{ mM}$                        $H_0 = 7.6030 \text{ mM}$   
 $H_t = -.0888 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$
1.702	97.4	3.302	1.852
1.751	91.3	3.405	1.821
1.801	85.1	3.510	1.782
1.851	78.8	3.617	1.737
1.901	72.4	3.725	1.688
1.950	66.5	3.825	1.635
2.000	59.8	3.938	1.580
2.051	54.5	4.027	1.519
2.100	48.2	4.134	1.460
2.150	42.1	4.237	1.399
2.200	35.2	4.354	1.337
2.251	27.3	4.487	1.273
2.300	18.4	4.638	1.211
2.350	6.7	4.835	1.147
2.400	-10.6	5.128	1.083
2.551	-204.1	8.399	0.885
2.600	-218.1	8.635	0.820
2.651	-228.8	8.816	0.753
2.700	-237.1	8.957	0.688
2.750	-244.6	9.083	0.622
2.801	-251.9	9.207	0.555
2.850	-258.6	9.320	0.491
2.901	-265.5	9.437	0.424
2.951	-272.5	9.555	0.359
3.000	-280.0	9.682	0.296
3.050	-288.2	9.820	0.233
3.100	-299.9	10.018	0.174
3.150	-309.5	10.181	0.117

Anexo 4.3 : valoraciones del ácido 32N2MPValoración 2N.1

$V_0 = 41.8 \text{ ml}$                        $E_0 = 288.87 \text{ mV}$

$A_0 = 1.3480 \text{ mM}$                        $H_0 = 0.0600 \text{ mM}$

$H_t = -0.1104 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$
0.000	80.9	3.516	1.818
0.040	76.0	3.598	1.779
0.080	70.4	3.693	1.737
0.120	64.3	3.796	1.690
0.160	58.3	3.898	1.637
0.200	51.7	4.009	1.580
0.240	45.2	4.119	1.518
0.280	38.1	4.239	1.453
0.320	31.3	4.354	1.384
0.360	22.8	4.498	1.315
0.400	12.7	4.668	1.245
0.440	0.8	4.870	1.172
0.480	-16.0	5.154	1.099
0.520	-52.9	5.777	1.024
0.560	-159.2	7.574	0.947
0.600	-187.4	8.051	0.869
0.640	-204.3	8.337	0.791
0.680	-214.3	8.506	0.713
0.720	-223.5	8.661	0.636
0.760	-232.2	8.808	0.558
0.800	-240.3	8.945	0.481
0.840	-248.0	9.075	0.404
0.880	-256.4	9.217	0.327
0.920	-264.8	9.359	0.252
0.960	-275.2	9.535	0.178

Valoración 2N.2

$V_0 = 41.8 \text{ ml}$                        $E_0 = 286.91 \text{ mV}$   
 $A_0 = 2.2520 \text{ mM}$                        $H_0 = 0.2620 \text{ mM}$   
 $H_t = -0.1104 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$
0.000	91.8	3.298	1.893
0.060	86.6	3.386	1.863
0.120	80.6	3.487	1.831
0.180	74.9	3.584	1.789
0.240	68.2	3.697	1.745
0.300	61.7	3.807	1.695
0.360	55.5	3.912	1.639
0.420	49.1	4.020	1.581
0.480	43.3	4.118	1.519
0.540	36.7	4.230	1.457
0.600	29.8	4.346	1.392
0.660	22.5	4.470	1.327
0.720	14.5	4.605	1.261
0.780	4.6	4.772	1.194
0.840	-8.6	4.995	1.127
0.900	-32.0	5.391	1.059
0.960	-122.6	6.922	0.990
1.020	-175.7	7.820	0.920
1.080	-195.0	8.146	0.850
1.140	-206.5	8.341	0.780
1.200	-215.9	8.500	0.710
1.260	-224.4	8.643	0.640
1.320	-231.7	8.767	0.570
1.380	-238.9	8.888	0.500
1.440	-246.5	9.017	0.430
1.500	-254.1	9.145	0.361
1.560	-262.1	9.281	0.292
1.620	-270.9	9.429	0.224
1.680	-282.5	9.625	0.157
1.740	-297.8	9.884	0.096

Valoración 2N.3

$V_0 = 66.8 \text{ ml}$                        $E_0 = 287.37 \text{ mV}$   
 $A_0 = 2.6270 \text{ mM}$                        $H_0 = 0.1840 \text{ mM}$   
 $H_t = -0.1104 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$
0.000	91.2	3.316	1.886
0.100	85.5	3.412	1.860
0.200	79.8	3.509	1.826
0.300	73.6	3.614	1.788
0.400	68.0	3.708	1.743
0.500	62.1	3.808	1.696
0.600	56.5	3.903	1.645
0.700	50.9	3.997	1.591
0.800	45.2	4.094	1.536
0.900	39.4	4.192	1.479
1.000	33.4	4.293	1.421
1.100	27.0	4.401	1.363
1.200	20.3	4.515	1.303
1.300	12.4	4.648	1.243
1.400	2.9	4.809	1.183
1.500	-9.3	5.015	1.123
1.600	-28.9	5.346	1.062
1.700	-98.1	6.516	1.000
1.800	-167.6	7.691	0.938
1.900	-187.6	8.029	0.875
2.000	-200.2	8.242	0.812
2.100	-209.9	8.406	0.749
2.200	-217.9	8.541	0.687
2.300	-224.9	8.659	0.624
2.400	-231.5	8.771	0.561
2.500	-238.0	8.881	0.499
2.600	-244.8	8.996	0.437
2.700	-251.6	9.111	0.374
2.800	-258.7	9.231	0.312
2.900	-267.2	9.375	0.251
3.000	-276.5	9.532	0.190
3.100	-288.6	9.736	0.132
3.200	-305.2	10.017	0.081

Anexo 4.4 : valoraciones sistema Ni(II)-31N2MPValoración NI1N.1

$V_0 = 50 \text{ ml}$                        $E_0 = 273.15 \text{ mV}$

$A_0 = 4.5660 \text{ mM}$                        $H_0 = 14.9100 \text{ mM}$

$B_0 = 0.4360 \text{ mM}$                        $H_t = -0.1072 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
5.500	123.9	2.523	1.972	0.105	10.726
5.600	122.3	2.550	1.971	0.118	10.674
5.700	120.7	2.577	1.969	0.144	10.623
5.800	119.0	2.606	1.967	0.168	10.568
5.900	117.3	2.635	1.965	0.206	10.514
6.000	115.4	2.667	1.962	0.232	10.453
6.100	113.7	2.695	1.960	0.294	10.400
6.200	111.8	2.727	1.957	0.345	10.340
6.300	110.1	2.756	1.954	0.428	10.288
6.400	108.2	2.788	1.950	0.501	10.230
6.500	106.4	2.819	1.947	0.594	10.175
6.600	104.6	2.849	1.943	0.695	10.121
6.700	102.8	2.880	1.939	0.804	10.068
6.800	101.0	2.910	1.935	0.920	10.015
6.900	99.1	2.942	1.931	1.037	9.959
7.000	97.2	2.974	1.926	1.160	9.903
7.100	95.2	3.008	1.920	1.284	9.845
7.200	93.0	3.045	1.914	1.401	9.780
7.300	90.7	3.084	1.906	1.520	9.712
7.400	88.1	3.128	1.897	1.629	9.635
7.500	85.2	3.177	1.887	1.730	9.548
7.600	81.8	3.235	1.873	1.812	9.444
7.700	77.9	3.301	1.855	1.879	9.326
7.800	73.4	3.377	1.832	1.923	9.188
7.900	68.4	3.461	1.802	1.950	9.037

Valoración NI1N.2

$V_0 = 28 \text{ ml}$                        $E_0 = 273.47 \text{ mV}$   
 $A_0 = 5.5180 \text{ mM}$                      $H_0 = 4.9200 \text{ mM}$   
 $B_0 = 1.1680 \text{ mM}$                     $H_t = -.0783 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
0.300	133.3	2.369	1.980	0.055	10.908
0.400	131.6	2.398	1.979	0.060	10.853
0.500	129.9	2.427	1.978	0.071	10.798
0.600	128.1	2.457	1.976	0.082	10.741
0.700	126.3	2.488	1.974	0.100	10.684
0.800	124.5	2.518	1.973	0.124	10.628
0.900	122.7	2.549	1.971	0.154	10.572
1.000	120.8	2.581	1.969	0.184	10.513
1.100	119.1	2.609	1.967	0.229	10.462
1.200	117.3	2.640	1.964	0.274	10.408
1.300	115.6	2.669	1.962	0.327	10.359
1.400	114.0	2.696	1.959	0.388	10.313
1.500	112.4	2.723	1.957	0.452	10.268
1.600	110.8	2.750	1.954	0.518	10.224
1.700	109.3	2.775	1.952	0.591	10.183
1.800	107.8	2.801	1.949	0.666	10.143
1.900	106.3	2.826	1.946	0.744	10.103
2.000	104.8	2.851	1.943	0.823	10.064
2.100	103.3	2.877	1.940	0.904	10.026
2.200	101.8	2.902	1.936	0.987	9.988
2.300	100.2	2.929	1.933	1.070	9.946
2.400	98.7	2.954	1.929	1.156	9.909
2.500	97.1	2.981	1.925	1.242	9.869
2.600	95.3	3.012	1.920	1.325	9.822
2.700	93.5	3.042	1.914	1.410	9.777
2.800	91.6	3.074	1.908	1.494	9.728
2.900	89.5	3.110	1.901	1.577	9.673
3.000	87.2	3.149	1.893	1.657	9.612
3.100	84.6	3.193	1.883	1.735	9.541
3.200	81.5	3.245	1.870	1.806	9.455
3.300	77.8	3.308	1.853	1.870	9.349
3.400	73.2	3.385	1.829	1.922	9.216
3.500	67.2	3.487	1.793	1.954	9.038
3.600	60.1	3.607	1.744	1.970	8.830

Valoración NI1N.3

$V_0 = 25 \text{ ml}$                        $E_0 = 274.71 \text{ mV}$   
 $A_0 = 5.7760 \text{ mM}$                      $H_0 = 15.0090 \text{ mM}$   
 $B_0 = 2.6160 \text{ mM}$                      $H_t = -0.1072 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
2.300	138.3	2.306	1.983	0.031	11.048
2.400	136.3	2.340	1.982	0.037	10.984
2.500	134.3	2.374	1.980	0.049	10.921
2.600	132.0	2.412	1.978	0.056	10.847
2.700	129.7	2.451	1.977	0.069	10.774
2.800	127.5	2.488	1.974	0.090	10.707
2.900	125.3	2.526	1.972	0.116	10.640
3.000	123.1	2.563	1.970	0.146	10.575
3.100	121.0	2.598	1.967	0.182	10.514
3.200	119.1	2.630	1.965	0.225	10.462
3.300	117.2	2.663	1.962	0.271	10.411
3.400	115.4	2.693	1.960	0.321	10.364
3.500	113.6	2.723	1.957	0.373	10.318
3.600	112.0	2.750	1.954	0.431	10.280
3.700	110.3	2.779	1.951	0.488	10.240
3.800	108.7	2.806	1.948	0.548	10.204
3.900	107.1	2.833	1.945	0.609	10.169
4.000	105.6	2.859	1.942	0.673	10.139
4.100	104.0	2.886	1.939	0.737	10.107
4.200	102.4	2.913	1.935	0.802	10.076
4.300	100.7	2.941	1.931	0.867	10.042
4.400	99.0	2.970	1.926	0.933	10.010
4.500	97.3	2.999	1.922	1.000	9.979
4.600	95.5	3.029	1.917	1.067	9.947
4.700	93.7	3.060	1.911	1.135	9.917
4.800	91.7	3.094	1.904	1.202	9.883
4.900	89.7	3.127	1.898	1.271	9.851
5.000	87.5	3.165	1.889	1.340	9.815
5.100	85.1	3.205	1.880	1.408	9.775
5.200	82.5	3.249	1.869	1.477	9.733
5.300	79.7	3.296	1.856	1.546	9.690
5.400	76.5	3.351	1.840	1.615	9.639
5.500	72.9	3.411	1.820	1.684	9.583
5.600	68.6	3.484	1.794	1.752	9.514
5.700	63.4	3.572	1.759	1.821	9.429
5.800	56.7	3.685	1.708	1.889	9.318

Valoración NI1N.4

$V_0 = 49 \text{ ml}$                        $E_0 = 274.58 \text{ mV}$   
 $A_0 = 0.9320 \text{ mM}$                      $H_0 = 2.3100 \text{ mM}$   
 $B_0 = 0.8900 \text{ mM}$                      $H_t = -.0632 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
0.000	119.3	2.625	1.965	0.017	11.173
0.100	117.9	2.649	1.963	0.020	11.129
0.200	116.5	2.672	1.962	0.027	11.086
0.300	115.0	2.698	1.959	0.033	11.040
0.400	113.5	2.723	1.957	0.042	10.995
0.500	111.8	2.752	1.954	0.047	10.942
0.600	110.1	2.780	1.951	0.055	10.890
0.700	108.4	2.809	1.948	0.068	10.841
0.800	106.6	2.840	1.944	0.081	10.788
0.900	104.7	2.872	1.940	0.094	10.733
1.000	102.8	2.904	1.936	0.112	10.680
1.100	100.8	2.938	1.931	0.131	10.624
1.200	98.9	2.970	1.926	0.156	10.575
1.300	97.0	3.002	1.921	0.184	10.528
1.400	95.0	3.036	1.915	0.213	10.479
1.500	93.1	3.068	1.910	0.248	10.437
1.600	91.2	3.100	1.903	0.285	10.397
1.700	89.2	3.134	1.896	0.323	10.356
1.800	87.3	3.166	1.889	0.366	10.322
1.900	85.3	3.200	1.881	0.409	10.288
2.000	83.3	3.233	1.873	0.455	10.258
2.100	81.2	3.269	1.863	0.501	10.228
2.200	79.0	3.306	1.853	0.549	10.199
2.300	76.6	3.347	1.841	0.597	10.169
2.400	74.1	3.389	1.828	0.647	10.143
2.500	71.4	3.435	1.812	0.697	10.119
2.600	68.3	3.487	1.793	0.747	10.092
2.700	64.8	3.546	1.770	0.798	10.068
2.800	60.7	3.615	1.740	0.848	10.046
2.900	55.6	3.702	1.700	0.899	10.025
3.000	48.9	3.815	1.643	0.949	10.015
3.100	38.8	3.986	1.548	0.998	10.046

Anexo 4.5 : valoraciones sistema Ni(II)-32N2MPValoración NI2N.1

$V_0 = 50 \text{ ml}$                        $E_0 = 271.46 \text{ mV}$   
 $A_0 = 2.1400 \text{ mM}$                      $H_0 = 7.3480 \text{ mM}$   
 $B_0 = 0.8720 \text{ mM}$                      $H_t = -.0734 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
1.000	139.3	2.234	1.988	0.026	11.273
1.200	138.0	2.256	1.988	0.038	11.233
1.400	136.6	2.280	1.987	0.045	11.189
1.600	135.1	2.305	1.986	0.048	11.141
1.800	133.6	2.330	1.986	0.060	11.094
2.000	132.1	2.356	1.985	0.081	11.049
2.200	130.4	2.385	1.984	0.089	10.995
2.400	128.6	2.415	1.982	0.098	10.938
2.600	126.8	2.445	1.981	0.117	10.883
2.800	124.8	2.479	1.980	0.129	10.820
3.000	122.8	2.513	1.978	0.152	10.759
3.200	120.7	2.548	1.976	0.179	10.696
3.400	118.5	2.586	1.974	0.210	10.630
3.600	116.3	2.623	1.972	0.251	10.566
3.800	114.0	2.662	1.969	0.297	10.500
4.000	111.8	2.699	1.967	0.358	10.441
4.100	110.6	2.719	1.965	0.386	10.408
4.200	109.6	2.736	1.964	0.427	10.384
4.300	108.4	2.756	1.962	0.460	10.352
4.400	107.3	2.775	1.961	0.499	10.325
4.500	106.1	2.795	1.959	0.537	10.295
4.600	104.9	2.816	1.957	0.576	10.265
4.700	103.8	2.834	1.955	0.621	10.240
4.800	102.6	2.854	1.953	0.664	10.211
4.900	101.4	2.875	1.951	0.709	10.184
5.000	100.3	2.893	1.949	0.759	10.161
5.100	99.0	2.915	1.946	0.803	10.130
5.200	97.8	2.936	1.944	0.853	10.105
5.300	96.5	2.958	1.941	0.902	10.076
5.400	95.2	2.980	1.938	0.952	10.049
5.500	93.8	3.003	1.935	1.001	10.018
5.600	92.4	3.027	1.932	1.052	9.989
5.700	91.0	3.051	1.928	1.105	9.961
5.800	89.4	3.078	1.924	1.155	9.926
5.900	87.8	3.105	1.920	1.207	9.892
6.000	86.2	3.132	1.915	1.261	9.860
6.100	84.4	3.162	1.909	1.312	9.822
6.200	82.6	3.193	1.903	1.367	9.786
6.300	80.5	3.228	1.896	1.418	9.740
6.400	78.4	3.264	1.888	1.471	9.697
6.500	76.0	3.304	1.878	1.523	9.645
6.600	73.3	3.350	1.867	1.574	9.584
6.700	70.4	3.399	1.853	1.625	9.520
6.800	67.1	3.455	1.836	1.676	9.445

Valoración NI2N.2

$V_0 = 25 \text{ ml}$                        $E_0 = 273.28 \text{ mV}$   
 $A_0 = 3.2590 \text{ mM}$                      $H_0 = 14.8790 \text{ mM}$   
 $B_0 = 1.3080 \text{ mM}$                     $H_t = -.0734 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
3.000	140.0	2.253	1.988	0.056	11.098
3.100	138.8	2.273	1.987	0.066	11.061
3.200	137.5	2.295	1.987	0.072	11.020
3.300	136.1	2.319	1.986	0.075	10.975
3.400	134.8	2.341	1.985	0.091	10.936
3.500	133.3	2.366	1.984	0.097	10.888
3.600	131.8	2.392	1.983	0.108	10.842
3.700	130.3	2.417	1.982	0.124	10.796
3.800	128.7	2.444	1.981	0.139	10.747
3.900	127.1	2.471	1.980	0.160	10.698
4.000	125.5	2.498	1.979	0.186	10.651
4.100	123.8	2.527	1.977	0.211	10.601
4.200	122.1	2.556	1.976	0.241	10.551
4.300	120.4	2.584	1.974	0.277	10.503
4.400	118.8	2.611	1.973	0.321	10.460
4.500	117.1	2.640	1.971	0.365	10.413
4.600	115.5	2.667	1.969	0.417	10.372
4.700	113.8	2.696	1.967	0.469	10.328
4.800	112.2	2.723	1.965	0.527	10.289
4.900	110.5	2.752	1.963	0.586	10.247
5.000	108.9	2.779	1.960	0.651	10.211
5.100	107.2	2.807	1.958	0.716	10.171
5.200	105.6	2.834	1.955	0.786	10.138
5.300	103.8	2.865	1.952	0.854	10.097
5.400	101.9	2.897	1.949	0.922	10.054
5.500	100.1	2.927	1.945	0.995	10.017
5.600	98.1	2.961	1.941	1.067	9.974
5.700	96.0	2.997	1.936	1.139	9.930
5.800	93.8	3.034	1.931	1.213	9.884
5.900	91.5	3.073	1.925	1.288	9.836
6.000	88.9	3.117	1.918	1.362	9.781
6.100	86.2	3.162	1.909	1.438	9.725
6.200	83.1	3.215	1.899	1.512	9.658
6.300	79.6	3.274	1.886	1.586	9.582
6.400	75.6	3.342	1.869	1.659	9.493
6.500	70.7	3.424	1.846	1.730	9.379
6.600	64.7	3.526	1.813	1.799	9.236
6.700	56.6	3.663	1.760	1.862	9.034

Valoración NI2N.3

$V_0 = 25 \text{ ml}$                        $E_0 = 275.95 \text{ mV}$

$A_0 = 2.6540 \text{ mM}$                        $H_0 = 14.3420 \text{ mM}$

$B_0 = 2.6160 \text{ mM}$                        $H_t = -.0734 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
3.500	134.1	2.398	1.983	0.087	10.937
3.600	132.6	2.423	1.982	0.096	10.892
3.700	131.2	2.447	1.981	0.111	10.854
3.800	129.8	2.471	1.980	0.128	10.817
3.900	128.2	2.498	1.979	0.141	10.771
4.000	126.7	2.523	1.978	0.159	10.731
4.100	125.2	2.548	1.976	0.179	10.693
4.200	123.6	2.575	1.975	0.199	10.652
4.300	122.0	2.602	1.973	0.221	10.612
4.400	120.0	2.636	1.971	0.236	10.555
4.500	118.9	2.655	1.970	0.272	10.540
4.600	117.3	2.682	1.968	0.300	10.505
4.700	115.7	2.709	1.966	0.328	10.471
4.800	114.2	2.734	1.964	0.361	10.444
4.900	112.6	2.761	1.962	0.393	10.414
5.000	111.1	2.787	1.960	0.428	10.391
5.100	109.5	2.814	1.957	0.462	10.365
5.200	107.8	2.842	1.954	0.497	10.339
5.300	106.0	2.873	1.951	0.532	10.311
5.400	104.2	2.903	1.948	0.568	10.287
5.500	102.3	2.935	1.944	0.604	10.263
5.600	100.2	2.971	1.940	0.640	10.235
5.700	98.0	3.008	1.935	0.677	10.209
5.800	95.6	3.049	1.929	0.713	10.182
5.900	93.1	3.091	1.922	0.751	10.160
6.000	90.1	3.142	1.913	0.787	10.128
6.100	86.8	3.197	1.902	0.823	10.099
6.200	82.8	3.265	1.888	0.859	10.061
6.300	77.7	3.351	1.866	0.893	10.006
6.400	71.1	3.463	1.834	0.926	9.938
6.500	61.5	3.625	1.775	0.957	9.836

Valoración NI2N.4

$V_0 = 60 \text{ ml}$                        $E_0 = 272.81 \text{ mV}$   
 $A_0 = 1.8500 \text{ mM}$                      $H_0 = 5.0640 \text{ mM}$   
 $B_0 = 0.5810 \text{ mM}$                      $H_t = -.0734 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
0.000	137.5	2.287	1.987	0.063	11.226
0.200	136.2	2.309	1.986	0.067	11.184
0.400	134.9	2.331	1.985	0.081	11.144
0.600	133.4	2.357	1.985	0.074	11.094
0.800	131.9	2.382	1.984	0.078	11.046
1.000	130.4	2.407	1.983	0.093	10.999
1.200	128.7	2.436	1.982	0.093	10.943
1.400	127.0	2.465	1.980	0.106	10.890
1.600	125.2	2.495	1.979	0.119	10.833
1.800	123.3	2.527	1.977	0.135	10.773
2.000	121.3	2.561	1.976	0.153	10.710
2.200	119.3	2.595	1.974	0.186	10.649
2.400	117.2	2.630	1.971	0.222	10.586
2.500	116.2	2.647	1.970	0.250	10.557
2.600	115.1	2.666	1.969	0.272	10.525
2.700	113.9	2.686	1.968	0.290	10.488
2.800	112.8	2.705	1.966	0.319	10.457
2.900	111.7	2.723	1.965	0.351	10.426
3.000	110.6	2.742	1.963	0.386	10.395
3.100	109.4	2.762	1.962	0.417	10.361
3.200	108.2	2.783	1.960	0.452	10.327
3.300	107.1	2.801	1.958	0.495	10.299
3.400	105.9	2.821	1.956	0.535	10.266
3.500	104.7	2.842	1.954	0.579	10.234
3.600	103.5	2.862	1.952	0.624	10.203
3.700	102.5	2.879	1.951	0.683	10.181
3.800	101.1	2.903	1.948	0.724	10.142
3.900	99.9	2.923	1.946	0.777	10.113
4.000	98.6	2.945	1.943	0.828	10.080
4.100	97.4	2.965	1.940	0.886	10.053
4.200	96.1	2.987	1.937	0.942	10.021
4.300	94.8	3.009	1.934	1.000	9.991
4.400	93.4	3.033	1.931	1.057	9.957
4.500	92.0	3.056	1.927	1.117	9.925
4.600	90.5	3.082	1.923	1.175	9.889
4.700	89.0	3.107	1.919	1.236	9.854
4.800	87.4	3.134	1.914	1.297	9.817
4.900	85.7	3.163	1.909	1.357	9.777
5.000	83.9	3.193	1.903	1.418	9.734
5.100	82.0	3.225	1.896	1.478	9.689
5.200	79.9	3.261	1.889	1.538	9.638
5.300	77.7	3.298	1.880	1.598	9.584
5.400	75.2	3.340	1.869	1.655	9.522
5.500	72.5	3.386	1.857	1.713	9.454
5.600	69.4	3.438	1.841	1.768	9.375
5.700	65.7	3.501	1.821	1.818	9.276
5.800	61.3	3.575	1.795	1.863	9.157
5.900	55.8	3.668	1.757	1.901	9.005

Anexo 4.6 : valoraciones del sistema Zn(II)-31NEMFValoración ZN1N.1V<sub>0</sub> = 60 ml                      E<sub>0</sub> = 269.51 mVA<sub>0</sub> = 3.2910 mM                      H<sub>0</sub> = 3.7700 mMB<sub>0</sub> = 0.5120 mM                      H<sub>t</sub> = -0.1220 M

V <sub>t</sub>	E	-log(H)	$\bar{j}$	$\bar{n}$	-log(A)
0.000	126.7	2.413	1.978	0.020	11.036
0.100	125.4	2.435	1.977	0.035	10.994
0.200	124.0	2.459	1.976	0.045	10.949
0.300	122.6	2.483	1.975	0.064	10.904
0.400	121.0	2.510	1.973	0.067	10.852
0.500	119.4	2.537	1.971	0.081	10.800
0.600	117.7	2.566	1.970	0.095	10.745
0.700	115.9	2.596	1.967	0.109	10.686
0.800	114.0	2.628	1.965	0.126	10.625
0.900	112.0	2.662	1.962	0.145	10.561
1.000	109.9	2.698	1.959	0.168	10.493
1.100	107.6	2.737	1.955	0.188	10.419
1.200	105.3	2.775	1.951	0.221	10.346
1.300	102.8	2.818	1.947	0.253	10.267
1.400	100.2	2.862	1.941	0.293	10.185
1.500	97.6	2.906	1.936	0.345	10.104
1.600	94.9	2.951	1.929	0.403	10.020
1.700	92.1	2.999	1.921	0.467	9.935
1.800	89.3	3.046	1.913	0.542	9.850
1.900	86.5	3.093	1.904	0.625	9.767
2.000	83.7	3.141	1.894	0.717	9.684
2.100	80.9	3.188	1.883	0.817	9.603
2.200	78.0	3.237	1.871	0.919	9.520
2.300	75.1	3.286	1.858	1.027	9.438
2.400	72.1	3.337	1.843	1.137	9.353
2.500	69.0	3.389	1.827	1.249	9.267
2.600	65.6	3.447	1.807	1.356	9.172
2.700	62.1	3.506	1.785	1.464	9.076
2.800	58.1	3.574	1.757	1.560	8.966
2.900	53.9	3.645	1.726	1.655	8.851
3.000	49.1	3.726	1.687	1.735	8.721
3.100	43.9	3.814	1.642	1.805	8.581
3.200	38.0	3.913	1.588	1.856	8.426
3.300	31.5	4.023	1.526	1.893	8.259

$V_0 = 60 \text{ ml}$

$E_0 = 288.8 \text{ mV}$

$A_0 = 4.1410 \text{ mM}$

$H_0 = 4.9870 \text{ mM}$

$B_0 = 1.3660 \text{ mM}$

$H_t = -0.1220 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
0.000	133.4	2.288	1.984	0.038	11.189
0.100	132.5	2.303	1.983	0.049	11.161
0.200	131.4	2.322	1.982	0.049	11.125
0.300	130.4	2.338	1.982	0.058	11.094
0.400	129.2	2.359	1.981	0.057	11.054
0.500	128.1	2.377	1.980	0.065	11.019
0.600	126.9	2.398	1.979	0.070	10.980
0.700	125.8	2.416	1.978	0.083	10.946
0.800	124.5	2.438	1.977	0.088	10.904
0.900	123.2	2.460	1.976	0.096	10.862
1.000	121.8	2.484	1.975	0.102	10.817
1.100	120.4	2.508	1.973	0.112	10.772
1.200	119.0	2.532	1.972	0.125	10.728
1.300	117.4	2.559	1.970	0.132	10.676
1.400	115.9	2.584	1.968	0.147	10.629
1.500	114.2	2.613	1.966	0.157	10.575
1.600	112.5	2.642	1.964	0.172	10.521
1.700	110.8	2.670	1.962	0.189	10.468
1.800	109.0	2.701	1.959	0.207	10.412
1.900	107.2	2.731	1.956	0.228	10.356
2.000	105.3	2.763	1.953	0.250	10.298
2.100	103.5	2.794	1.949	0.277	10.243
2.200	101.6	2.826	1.946	0.305	10.186
2.300	99.7	2.858	1.942	0.335	10.129
2.400	97.8	2.890	1.938	0.368	10.072
2.500	95.9	2.922	1.933	0.403	10.017
2.600	94.0	2.955	1.928	0.441	9.962
2.700	92.1	2.987	1.923	0.481	9.907
2.800	90.3	3.017	1.918	0.524	9.857
2.900	88.5	3.048	1.913	0.570	9.807
3.000	86.8	3.076	1.907	0.618	9.762
3.100	85.0	3.107	1.901	0.666	9.713
3.200	83.2	3.137	1.895	0.716	9.665
3.300	81.5	3.166	1.889	0.768	9.621
3.400	79.7	3.196	1.882	0.820	9.575
3.500	77.9	3.227	1.874	0.873	9.529
3.600	76.2	3.256	1.867	0.929	9.487
3.700	74.5	3.284	1.859	0.986	9.446
3.800	72.6	3.316	1.849	1.041	9.399
3.900	70.8	3.347	1.840	1.098	9.356
4.000	69.0	3.377	1.831	1.157	9.314
4.100	67.0	3.411	1.819	1.214	9.267
4.200	65.0	3.445	1.808	1.272	9.220
4.300	62.9	3.481	1.795	1.330	9.171
4.400	60.7	3.518	1.780	1.388	9.121
4.500	58.4	3.557	1.764	1.446	9.068
4.600	55.9	3.599	1.747	1.504	9.011
4.700	53.2	3.645	1.726	1.561	8.949
4.800	50.3	3.694	1.703	1.617	8.882
4.900	47.2	3.746	1.677	1.673	8.812
5.000	43.5	3.809	1.645	1.726	8.726
5.100	39.3	3.880	1.607	1.776	8.628
5.200	34.4	3.962	1.561	1.822	8.514

Valoración ZN1N.3V<sub>0</sub> = 45 mlE<sub>0</sub> = 268.55 mVA<sub>0</sub> = 5.3570 mMH<sub>0</sub> = 15.1700 mMB<sub>0</sub> = 2.0500 mMH<sub>t</sub> = -0.1220 M

V <sub>t</sub>	E	-log(H)	$\bar{j}$	$\bar{n}$	-log(A)
3.600	133.4	2.283	1.984	0.031	11.119
3.900	130.1	2.339	1.982	0.069	11.017
4.200	125.5	2.417	1.978	0.070	10.866
4.300	124.0	2.443	1.977	0.078	10.818
4.400	122.5	2.468	1.975	0.090	10.770
4.500	120.8	2.497	1.974	0.097	10.716
4.600	119.2	2.524	1.972	0.112	10.666
4.700	117.4	2.554	1.970	0.122	10.608
4.800	115.6	2.585	1.968	0.137	10.552
4.900	113.8	2.615	1.966	0.154	10.496
5.000	111.9	2.648	1.963	0.172	10.437
5.100	110.0	2.680	1.961	0.193	10.378
5.200	108.2	2.710	1.958	0.219	10.324
5.300	106.2	2.744	1.955	0.243	10.263
5.400	104.1	2.780	1.951	0.267	10.199
5.500	102.2	2.812	1.947	0.298	10.143
5.600	100.2	2.845	1.943	0.330	10.084
5.700	99.2	2.862	1.941	0.381	10.062
5.800	97.3	2.895	1.937	0.417	10.007
5.900	95.4	2.927	1.933	0.455	9.954
6.000	95.4	2.927	1.933	0.524	9.969
6.100	91.7	2.989	1.923	0.538	9.852
6.200	90.0	3.018	1.918	0.583	9.807
6.300	88.2	3.048	1.913	0.628	9.759
6.400	86.4	3.079	1.907	0.674	9.712
6.500	84.7	3.108	1.901	0.723	9.669
6.600	82.9	3.138	1.895	0.771	9.623
6.700	81.2	3.167	1.888	0.821	9.582
6.800	79.4	3.197	1.881	0.871	9.538
6.900	77.7	3.226	1.874	0.923	9.498
7.000	75.9	3.256	1.866	0.975	9.455
7.100	74.1	3.287	1.858	1.028	9.414
7.200	72.3	3.317	1.849	1.082	9.373
7.300	70.4	3.349	1.839	1.135	9.330
7.400	68.4	3.383	1.829	1.189	9.285
7.500	66.4	3.417	1.817	1.243	9.241
7.600	64.3	3.453	1.805	1.298	9.195
7.700	62.1	3.490	1.791	1.352	9.147
7.800	59.8	3.529	1.776	1.407	9.098
7.900	57.3	3.571	1.758	1.462	9.044
8.000	54.6	3.617	1.739	1.516	8.986
8.100	51.7	3.666	1.716	1.570	8.924
8.200	48.5	3.720	1.690	1.624	8.856
8.300	44.8	3.782	1.659	1.676	8.776
8.400	40.8	3.850	1.623	1.729	8.691
8.500	36.0	3.931	1.578	1.779	8.587
8.600	30.2	4.029	1.522	1.826	8.461

Valoración ZN1N.4

$V_0 = 47 \text{ ml}$                        $E_0 = 289.93 \text{ mV}$

$A_0 = 1.2650 \text{ mM}$                      $H_0 = 4.2680 \text{ mM}$

$B_0 = 1.0890 \text{ mM}$                      $H_t = -0.1522 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
0.000	149.7	2.369	1.980	-.010	11.533
0.050	148.8	2.385	1.980	-.002	11.506
0.100	147.8	2.402	1.979	0.002	11.474
0.150	146.8	2.419	1.978	0.008	11.444
0.200	145.7	2.437	1.977	0.009	11.408
0.250	144.6	2.456	1.976	0.014	11.373
0.300	143.5	2.475	1.975	0.022	11.340
0.400	141.0	2.517	1.973	0.028	11.260
0.450	139.7	2.539	1.971	0.034	11.219
0.500	138.3	2.563	1.970	0.037	11.174
0.550	136.9	2.586	1.968	0.045	11.131
0.600	135.4	2.612	1.966	0.051	11.084
0.650	133.9	2.637	1.964	0.061	11.038
0.700	132.2	2.666	1.962	0.066	10.984
0.750	130.5	2.695	1.959	0.076	10.932
0.800	128.7	2.725	1.957	0.086	10.877
0.850	126.7	2.759	1.953	0.094	10.814
0.900	124.7	2.793	1.950	0.106	10.754
0.950	122.5	2.830	1.945	0.118	10.686
1.000	120.3	2.867	1.941	0.134	10.621
1.050	117.9	2.908	1.935	0.150	10.550
1.100	115.4	2.950	1.929	0.168	10.477
1.150	112.8	2.994	1.922	0.190	10.402
1.200	110.2	3.038	1.915	0.216	10.330
1.250	107.5	3.084	1.906	0.245	10.257
1.400	99.2	3.224	1.875	0.354	10.048
1.450	96.4	3.271	1.862	0.397	9.984
1.500	93.7	3.317	1.849	0.445	9.927
1.550	90.8	3.366	1.834	0.494	9.868
1.600	87.9	3.415	1.818	0.546	9.814
1.650	84.8	3.468	1.799	0.600	9.759
1.700	81.7	3.520	1.779	0.656	9.712
1.750	78.2	3.579	1.755	0.713	9.660
1.800	74.5	3.642	1.727	0.773	9.613
1.850	70.3	3.713	1.694	0.834	9.566
1.900	65.5	3.794	1.653	0.897	9.523
1.950	59.5	3.895	1.598	0.961	9.479

Anexo 4.7 : valoraciones del sistema Zn(II)-32N2MPValoración ZN2N.1

$V_0 = 45 \text{ ml}$                        $E_0 = 269.43 \text{ mV}$

$A_0 = 2.3690 \text{ mM}$                        $H_0 = 14.7800 \text{ mM}$

$B_0 = 2.0500 \text{ mM}$                        $H_t = -0.1220 \text{ M}$

$V_t$	$E$	$-\log(H)$	$\bar{j}$	$\bar{n}$	$-\log(A)$
1.800	150.3	2.012	1.993	0.052	11.695
2.000	148.8	2.037	1.993	0.053	11.647
2.200	147.3	2.063	1.992	0.061	11.601
2.400	145.7	2.090	1.992	0.067	11.551
2.600	144.0	2.119	1.991	0.073	11.498
2.800	143.1	2.134	1.991	0.146	11.500
2.900	141.3	2.164	1.990	0.086	11.415
3.000	140.3	2.181	1.990	0.087	11.382
3.100	139.3	2.198	1.989	0.091	11.351
3.200	138.3	2.215	1.989	0.097	11.321
3.300	137.2	2.234	1.988	0.099	11.285
3.400	136.1	2.253	1.988	0.104	11.251
3.500	134.9	2.273	1.987	0.105	11.212
3.600	133.7	2.293	1.987	0.110	11.175
3.700	132.5	2.314	1.986	0.117	11.138
3.800	131.2	2.336	1.985	0.122	11.097
3.900	129.8	2.359	1.985	0.125	11.052
4.000	128.4	2.383	1.984	0.131	11.009
4.100	126.9	2.408	1.983	0.136	10.962
4.200	125.4	2.434	1.982	0.145	10.916
4.300	123.8	2.461	1.981	0.153	10.866
4.400	122.1	2.490	1.979	0.161	10.814
4.500	120.3	2.520	1.978	0.170	10.758
4.600	118.4	2.552	1.976	0.179	10.699
4.700	116.4	2.586	1.974	0.189	10.638
4.800	114.4	2.620	1.972	0.203	10.579
4.900	112.3	2.656	1.970	0.219	10.516
5.000	110.0	2.695	1.967	0.234	10.448
5.100	107.7	2.733	1.964	0.253	10.381
5.200	105.3	2.774	1.961	0.274	10.313
5.300	102.9	2.815	1.957	0.299	10.247
5.400	100.3	2.859	1.953	0.324	10.174
5.500	97.8	2.901	1.948	0.355	10.108
5.600	95.1	2.947	1.943	0.386	10.038
5.700	92.5	2.991	1.937	0.422	9.974
5.800	89.8	3.036	1.930	0.459	9.909
5.900	87.1	3.082	1.923	0.500	9.848
6.000	84.3	3.129	1.915	0.542	9.787
6.100	81.4	3.178	1.906	0.586	9.726
6.200	78.4	3.229	1.896	0.631	9.667
6.300	75.2	3.283	1.883	0.678	9.606
6.400	71.8	3.341	1.869	0.726	9.545
6.500	68.9	3.390	1.856	0.780	9.513
6.600	63.8	3.476	1.829	0.825	9.410
6.700	59.0	3.557	1.801	0.875	9.336

Valoración ZN2N.2

Vo = 45 ml

Eo = 269.22 mV

Ao = 2.3270 mM

Ho = 14.7800 mM

Bo = 1.0250 mM

Ht = -0.1220 M

Vt	E	-log(H)	$\bar{j}$	$\bar{n}$	-log(A)
1.800	149.7	2.018	1.993	0.028	11.675
2.000	148.3	2.042	1.992	0.053	11.635
2.200	146.7	2.069	1.992	0.054	11.583
2.400	145.1	2.096	1.991	0.071	11.534
2.600	143.3	2.127	1.991	0.072	11.475
2.800	141.5	2.157	1.990	0.089	11.419
2.900	140.5	2.174	1.990	0.090	11.387
3.000	139.5	2.191	1.989	0.096	11.355
3.100	138.5	2.208	1.989	0.106	11.324
3.200	137.4	2.227	1.989	0.108	11.288
3.300	136.3	2.246	1.988	0.116	11.254
3.400	135.1	2.266	1.987	0.117	11.214
3.500	133.9	2.286	1.987	0.124	11.176
3.600	132.6	2.308	1.986	0.127	11.134
3.700	131.2	2.332	1.985	0.126	11.088
3.800	129.8	2.356	1.985	0.131	11.042
3.900	128.4	2.379	1.984	0.143	10.999
4.000	126.8	2.407	1.983	0.145	10.946
4.100	125.2	2.434	1.982	0.154	10.895
4.200	123.5	2.462	1.980	0.163	10.841
4.300	121.7	2.493	1.979	0.173	10.783
4.400	119.8	2.525	1.977	0.184	10.723
4.500	117.7	2.561	1.976	0.192	10.655
4.600	115.5	2.598	1.973	0.203	10.585
4.700	113.3	2.635	1.971	0.225	10.517
4.800	110.9	2.676	1.968	0.245	10.442
4.900	108.3	2.720	1.965	0.267	10.361
5.000	105.7	2.764	1.962	0.299	10.283
5.100	102.9	2.811	1.957	0.333	10.198
5.200	100.0	2.861	1.953	0.372	10.112
5.300	97.0	2.911	1.947	0.419	10.024
5.400	94.0	2.962	1.941	0.475	9.940
5.500	90.9	3.014	1.934	0.536	9.854
5.600	87.8	3.067	1.926	0.605	9.772
5.700	84.6	3.121	1.917	0.678	9.688
5.800	81.5	3.173	1.907	0.760	9.612
5.900	78.2	3.229	1.896	0.844	9.531
6.000	74.9	3.285	1.883	0.934	9.455
6.100	71.3	3.346	1.868	1.025	9.372
6.200	67.8	3.405	1.851	1.123	9.299
6.300	63.9	3.471	1.831	1.222	9.217
6.400	59.6	3.543	1.806	1.322	9.130
6.500	54.7	3.626	1.775	1.423	9.031

Valoración ZN2N.3V<sub>0</sub> = 45 mlE<sub>0</sub> = 268.97 mVA<sub>0</sub> = 2.2310 mMH<sub>0</sub> = 14.9170 mMB<sub>0</sub> = 0.5120 mMH<sub>t</sub> = -0.1220 M

V <sub>t</sub>	E	-log(H)	$\bar{j}$	$\bar{n}$	-log(A)
1.800	149.7	2.014	1.993	0.019	11.699
2.000	148.3	2.038	1.993	0.063	11.658
2.200	146.7	2.065	1.992	0.062	11.605
2.400	145.0	2.094	1.992	0.058	11.549
2.500	144.2	2.107	1.991	0.084	11.526
2.600	143.3	2.123	1.991	0.086	11.496
2.700	142.4	2.138	1.991	0.097	11.468
2.800	141.4	2.155	1.990	0.087	11.434
2.900	140.4	2.172	1.990	0.088	11.401
3.000	139.5	2.187	1.990	0.124	11.375
3.100	138.4	2.206	1.989	0.117	11.339
3.200	137.3	2.224	1.989	0.120	11.303
3.300	136.1	2.245	1.988	0.110	11.262
3.400	134.9	2.265	1.988	0.113	11.223
3.500	133.7	2.285	1.987	0.127	11.185
3.600	132.4	2.307	1.986	0.131	11.142
3.700	131.0	2.331	1.985	0.128	11.096
3.800	129.6	2.355	1.985	0.138	11.051
3.900	128.0	2.382	1.984	0.127	10.997
4.000	126.4	2.409	1.983	0.132	10.944
4.100	124.8	2.436	1.982	0.151	10.893
4.200	123.0	2.467	1.980	0.156	10.834
4.300	121.1	2.499	1.979	0.165	10.772
4.400	119.0	2.534	1.977	0.165	10.703
4.500	116.8	2.572	1.975	0.175	10.631
4.600	114.4	2.612	1.973	0.182	10.553
4.700	111.9	2.655	1.970	0.203	10.472
4.800	109.2	2.700	1.967	0.227	10.386
4.900	106.2	2.751	1.963	0.250	10.289
5.000	103.1	2.804	1.958	0.291	10.192
5.100	99.8	2.860	1.953	0.342	10.088
5.200	96.3	2.919	1.946	0.407	9.981
5.300	92.8	2.978	1.939	0.495	9.877
5.400	89.0	3.042	1.930	0.589	9.764
5.500	85.2	3.106	1.919	0.704	9.655
5.600	81.2	3.174	1.907	0.830	9.541
5.700	77.2	3.242	1.893	0.973	9.432
5.800	72.8	3.316	1.875	1.119	9.312
5.900	68.2	3.394	1.855	1.275	9.189
6.000	63.0	3.482	1.828	1.431	9.050
6.100	56.8	3.587	1.790	1.579	8.884
6.200	49.2	3.715	1.737	1.714	8.680

Valoración ZN2N.4V<sub>0</sub> = 40 mlE<sub>0</sub> = 268.45 mVA<sub>0</sub> = 3.1470 mMH<sub>0</sub> = 14.7800 mMB<sub>0</sub> = 1.0250 mMH<sub>t</sub> = -0.1220 M

V <sub>t</sub>	E	-log(H)	$\bar{j}$	$\bar{n}$	-log(A)
1.800	147.5	2.042	1.992	0.080	11.504
2.000	145.7	2.073	1.992	0.083	11.446
2.200	143.8	2.105	1.991	0.089	11.384
2.400	141.8	2.139	1.991	0.100	11.320
2.500	140.8	2.156	1.990	0.113	11.289
2.600	139.6	2.177	1.990	0.103	11.249
2.700	138.6	2.194	1.989	0.127	11.219
2.800	137.3	2.216	1.989	0.117	11.175
2.900	136.1	2.236	1.988	0.127	11.137
3.000	134.8	2.258	1.988	0.131	11.095
3.100	133.5	2.280	1.987	0.142	11.054
3.200	132.1	2.304	1.986	0.149	11.009
3.300	130.6	2.329	1.986	0.154	10.960
3.400	129.0	2.356	1.985	0.157	10.907
3.500	127.5	2.382	1.984	0.177	10.861
3.600	125.7	2.412	1.983	0.179	10.802
3.700	123.9	2.443	1.981	0.191	10.744
3.800	122.0	2.475	1.980	0.205	10.684
3.900	119.9	2.510	1.978	0.215	10.616
4.000	117.7	2.548	1.976	0.228	10.545
4.100	115.4	2.587	1.974	0.247	10.472
4.200	113.0	2.627	1.972	0.271	10.397
4.300	110.4	2.671	1.969	0.296	10.315
4.400	107.7	2.717	1.965	0.328	10.231
4.500	104.9	2.764	1.962	0.367	10.145
4.600	102.0	2.813	1.957	0.413	10.057
4.700	99.0	2.864	1.952	0.465	9.967
4.800	96.0	2.915	1.947	0.528	9.880
4.900	92.9	2.968	1.940	0.596	9.791
5.000	89.8	3.020	1.933	0.673	9.704
5.100	86.7	3.072	1.925	0.757	9.619
5.200	83.6	3.125	1.916	0.847	9.537
5.300	80.4	3.179	1.906	0.942	9.453
5.400	77.1	3.235	1.895	1.040	9.369
5.500	73.8	3.290	1.882	1.144	9.287
5.600	70.2	3.351	1.866	1.248	9.198
5.700	66.4	3.415	1.848	1.355	9.106
5.800	62.0	3.490	1.825	1.459	8.998
5.900	57.1	3.573	1.796	1.564	8.878
6.000	51.2	3.672	1.756	1.665	8.732



CAPITULO QUINTO:ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE EQUILIBRIOSDE COMPLEJACION

En el capítulo anterior se han estudiado potenciométricamente los complejos de Ni(II) y Zn(II) con los ácidos 3-naftil-2-mercaptopropenoicos, no pudiéndose estudiar otros complejos debido a la formación de precipitados.

Algunos de éstos complejos, sin embargo, tienen un interés especial ya que según los estudios previos de reaccionabilidad presentan complejos intensamente coloreados y de gran sensibilidad, habiéndose propuesto algunos métodos colorimétricos de determinación de metales de transición como Ni(II), Pd(II), Ti(IV), etc., con otros ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos en razón de su sensibilidad y selectividad (1,2,3); sin embargo no se han determinado con precisión las constantes de formación de tales complejos.

Para la determinación de las constantes de formación de algunos de los complejos que potenciométricamente no ha sido posible por su precipitación se ha escogido la técnica espectrofotométrica, ya que permite trabajar a bajas concentraciones de reactivos sin que los complejos formados lleguen a precipitar.

El estudio espectrofotométrico de los complejos se ha llevado a cabo en medio acuoso. Ello ha presentado la desventaja de no poder trabajar con el ácido 32N2MP debido a su menor solubilidad.

Los complejos estudiados en este apartado han sido los formados por el ácido 31N2MP con los iones metálicos Ni(II), Co(II) y Pd(II). Se incluye el sistema Ni(II)-31N2MP en este apartado con el fin de obtener sus constantes de formación en medio acuoso debido a la importancia de dicho sistema.

Otro de los complejos que se ha intentado estudiar ha sido el formado con el ión Mn(II), pero no se ha podido llevar a cabo por ser su complejo muy inestable, como se había visto previamente en el estudio de la reaccionabilidad del ácido 31N2MP.

La determinación de las constantes de equilibrio se ha llevado a cabo en medio acuoso, y en un medio de fuerza iónica 0.1 M, ajustada con perclorato sódico. La temperatura a la que se han llevado a cabo los experimentos ha sido de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### 5.1. METODO ESPECTROFOTOMETRICO

El estudio de constantes de formación de complejos mediante métodos espectrofotométricos presenta algunas características diferenciadoras de las de los métodos potenciométricos: mientras que en estos últimos se mide directamente la concentración libre de uno o más componentes de la disolución, en los espectrofotométricos se mide la absorbancia de la disolución, es decir, una magnitud que es suma de las correspondientes a cada una de las especies en equilibrio, la absorbancia de la disolución a una determinada longitud de onda ( $j$ ) es igual a:

$$A_j = \sum_{i=1}^n S_i \cdot \epsilon_{i,j} \cdot l$$

Donde ' $S_i$ ' representa la concentración de la especie  $i$ , ' $\epsilon_{i,j}$ ' su absortividad molar a la longitud de onda  $j$ , y ' $l$ ' el camino óptico de la cubeta.

La dificultad que presenta el método espectrofotométrico reside en que, además del valor de la constante de formación de una determinada especie, es necesario determinar su absortividad molar. Por otra parte, para minimizar en lo posible errores sistemáticos es conveniente trabajar a diferentes longitudes de onda. Sin embargo, el método espec-

trofotométrico presenta ventajas sobre el potenciométrico para definir las diferentes especies en equilibrio, aunque en general el método potenciométrico ofrece datos experimentales más precisos. El caso ideal para la determinación de constantes de equilibrios de complejación sería usar el método espectrofotométrico para definir el modelo químico, y éste y el potenciométrico para determinar las constantes de equilibrio (4).

Hay desarrollados diferentes métodos para el cálculo de constantes a partir de espectroscopía U.V.-Visible (5), según métodos gráficos, de los que podemos citar el método de Job (6, 7, 8) conocido también como de las variaciones continuas, y el de Benesi-Hildebrand (9, 10, 11), aunque ambos son adecuados cuando se forma un complejo preferentemente y no existen efectos de reacciones parásitas, tales como protonación del ligando o hidrólisis del ión metálico.

Para sistemas en los que se pueden formar dos o más complejos se puede emplear el método de las soluciones correspondientes, propuesto por Bjerrum (5,9,12,13), basado en la determinación de pares de valores de  $\bar{n}$  y de concentración de ligando libre ( $a$ ) a partir de disoluciones que tienen la misma absorbancia pero diferentes concentraciones de metal y ligando. Con los pares de valores  $\bar{n}, a$  se construye la curva de formación del complejo. Sobre ésta, se pueden determinar sus constantes de formación mediante métodos de linealización o bien de ajuste de curvas (ver capítulo anterior).

Además de los métodos gráficos también se emplean diferentes programas de cálculo que determinan simultáneamente los valores de absorptividad molar y de las constantes de formación, basados en métodos de mínimos cuadrados. Algunos de ellos son el LETAGROP SPEFO (14), versión modificada de LETAGROP, el programa MINISPEF (15) derivado a su vez de MINIPOT, DALSFEX (16) que puede trabajar con datos potenciométricos o espectrofotométricos, SPECFIT (17) o SQUAD (18, 19). A excepción del programa MINISPEF, el resto permiten trabajar a diferentes longitudes de onda simultáneamente.

En el presente estudio se ha utilizado en el cálculo de las diferentes constantes de equilibrio el programa SQUAD, en la versión 1983 (19). Este programa permite el cálculo de constantes de equilibrio de sistemas que contengan hasta 2 metales y 2 ligandos, aparte del protón y del ión hidroxilo. Permite tener 20 especies diferentes, de las cuales puede determinar hasta un máximo de 6 constantes de formación simultáneamente. Por otra parte puede calcular simultáneamente las absorptividades molares de hasta 10 especies. El número máximo de longitudes de onda a que se puede trabajar simultáneamente es de 50.

Las constantes son refinadas mediante el método de Gauss-Newton (ver detalles de éste en el apéndice II) para minimizar la función cuadrática 'U' definida como la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y calculados de absorbancias para 'ns' disoluciones y 'nl' longitudes de onda diferentes:

$$U = \sum_{i=1}^{ns} \left( \sum_{j=1}^{nl} (A_{i,j,calc.} - A_{i,j,exp.})^2 \right)$$

Las absortividades molares para cada especie y longitud de onda son calculads mediante regresión multilíneal o bien mediante un método de mínimos cuadrados de parámetros no negativos (20). Este último método se emplea para evitar posibles casos en los que las absortividades molares puedan llegar a ser negativas por un error en los cálculos o en el modelo propuesto.

En el estudio de los diferentes complejos se ha trabajado en la zona del espectro UV-Visible correspondiente entre 275 y 505 nm, tomando las lecturas de absorbancia a intervalos de 10 nm, que representan un total de 24 lecturas por cada espectro realizado.

La utilización de este programa, empleado igualmente en la determinación espectrofotométrica de los pK de los reactivos ha sido totalmente satisfactoria, habiendo sido llevada a cabo en el ordenador IBM 3083 del Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona.

Por otra parte, y para tener una primera aproximación de los valores de las constantes para introducirlas como datos de entrada para SQUAD, se han calculado mediante un pequeño programa hecho por nosotros (escrito en BASIC), y derivado de MINISPEF, en el que la modificación principal ha consistido en la sustitución de la subrutina de balances de materia por la que utiliza el programa MINIGLASS (ver apéndice II).

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1. Reactivos utilizados

#### Acido 3-1-Naftil-2-mercaptopropenoico

Se han preparado disoluciones del ácido 3N2MP en etanol previamente desaireado mediante pesada e inmediata disolución. Estas disoluciones tenían una concentración aproximadamente de 2 - 5 mM. La estabilidad de una disolución de mercaptoácido de este orden había sido comprobada previamente en el primer capítulo de esta memoria. Para este serie de experimentos siempre se ha empleado producto recientemente sintetizado y de pureza comprobada.

#### Acido perclórico

Para alguna serie de experimentos (complejos de Pd(II) en gran parte) se ha trabajado en medio ácido perclórico 0.1 M preparado por dilución de una disolución de perclórico stock 0.5 M (Merck, P.A.) estandarizada frente a bórax utilizando rojo de metilo como indicador (21).

#### Perclorato de sodio

Se ha utilizado perclorato de sodio (Merck, P.A.) para ajustar la fuerza iónica de las disoluciones de trabajo a 0.1 M. Esto se conseguía añadiendo la cantidad necesaria de una disolución preparada de concentración 0.5 M.

#### Perclorato de Ni(II)

La preparación de esta sal ya se ha comentado en el apartado 4.3.1 del capítulo anterior, siendo las disoluciones empleadas las mismas que en su estudio potenciométrico.

#### Perclorato de Co(II)

Su preparación se ha llevado a cabo a partir de carbonato de Co(II) (Carlo Erba, P.A.) y ácido perclórico según el siguiente procedimiento: una cantidad aproximada de 10 gr. de  $\text{CoCO}_3$  se trata en un vaso de precipitados con ácido perclórico 1:1 calentando suavemente y con agitación constante, de manera que haya un defecto de ácido. La disolución se filtra para eliminar el exceso de carbonato, se acidifica con ácido perclórico, y se evapora sobre un baño de agua, precipitando así el perclorato de cobalto. En la sal obtenida se comprueba la ausencia de cloruros.

Del producto obtenido se pesa la cantidad necesaria para preparar una disolución aproximadamente 0.05 M, y acidificando ligeramente con ácido perclórico. La concentración de Co(II) se ha determinado mediante valoración con EDTA estándar (22).

#### Perclorato de Pd(II)

Se ha preparado a partir de Pd metálico según el procedimiento descrito en la bibliografía (23): una cantidad aproximada de 0.5 - 1 gr de metal se disuelve en ácido nítrico a ebullición con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para acelerar la disolución (en la referencia citada éste último no

es añadido y el ataque es mucho más lento). Cuando se ha disuelto todo el metal se mantiene la ebullición y se efectúan sucesivas adiciones de ácido nítrico para eliminar el HCl. Al final se comprueba la ausencia de éste por adición de perclorato de plata. La solución fuertemente ácida se diluye hasta un volumen de unos 200 ml y se alcaliniza con NaOH concentrada. Posteriormente se neutraliza con ácido perclórico, para precipitar todos los hidróxidos de paladio. Se lava dos veces con agua destilada, y se disuelve en la mínima cantidad posible de  $\text{HClO}_4$ , y se repite este ciclo dos veces más, para eliminar los nitratos de la disolución. El precipitado que se obtiene finalmente se disuelve en ácido perclórico concentrado (10-11 ml) calentando ligeramente. La disolución así obtenida se diluye a 100 ml.

El contenido en paladio de esta disolución se ha determinado gravimétricamente con dimetilglioxima (22), obteniéndose una concentración de 0.0327 M. El exceso de ácido perclórico se ha calculado por determinación del perclorato total de la disolución pasando una alícuota de ésta por una columna de resina de intercambio catiónico (Amberlite IR-120(H), Carlo Erba), saturada de  $\text{H}^+$  (24). El eluato se valora con solución de NaOH 0.1 M, obteniéndose de esta manera una concentración de perclórico de 0.85 M en la disolución de Pd(II).

### Otras disoluciones

Para ayudar a mantener el pH constante de las disoluciones de trabajo en el estudio de los complejos de Ni(II) y Co(II) se han empleado, respectivamente, disoluciones auxiliares de ácido acético-acetato sódico y de dihidrógeno fosfato-hidrógeno fosfato sódico. Esto ha sido necesario ya que la zona de pH donde existe la complejación no se puede tamponar adecuadamente sólo con disoluciones de ligando/ácido perclórico/hidróxido sódico debido a las bajas concentraciones de ligando que se han empleado.

Las concentraciones finales de estas soluciones auxiliares han sido del orden de 2 - 3 mM, preparadas a partir de los productos PROBUS (P.A.) correspondientes.

Debido a la escasa formación de complejos de estos ligandos con los metales en estudio (25, 26), no se han tenido en cuenta para el cálculo de las constantes de equilibrio de estos metales con el mercaptoácido.

### 5.2.2. Aparatos utilizados

#### Espectrofotómetros

Por razones de disponibilidad en el laboratorio se han empleado dos espectrofotómetros distintos en los diferentes estudios. En el caso de la complejación del Pd(II) con el ácido 31N2MP se ha trabajado con un espectrofotómetro Beckman, modelo Acta M-VII de doble haz, mientras que el estudio de la complejación de Ni(II) y Co(II) se ha llevado a cabo con un instrumento Beckman DU-7 de simple haz. En ambos modelos se ha trabajado con cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

#### Medidor de pH

Se ha empleado un pH-metro Radiometer modelo PHM-84, con electrodo de vidrio Radiometer G 202 B, y de referencia de Ag/AgCl K 801. En este último se había reemplazado la solución interna de KCl sat. por NaCl sat. para evitar la interferencia del ión potasio al trabajar en un medio de perclorato sódico.

El pH-metro y el sistema de electrodos se han calibrado frente a disoluciones tampón de pH 4.008 y 6.863 a 25°C preparadas según norma DIN 19266 a partir de productos Merck.

### 5.2.3. Técnica de trabajo

Los diferentes estudios espectrofotométricos de complejación se han llevado a cabo a una fuerza iónica de 0.1 M, ajustada con perclorato sódico y/o ácido perclórico.

En general se han llevado a cabo varias series de espectros para cada sistema, a diferentes concentraciones de metal y ligando que han venido determinadas por la solubilidad de este último, de sus complejos y el pH de las disoluciones de trabajo. Las diferentes series han consistido en la variación del pH de disoluciones de concentración constante de metal y ligando, variación de la concentración de ligando de disoluciones de mismo pH y concentración de metal; también se ha aplicado el método de las variaciones continuas para la determinación de la estequiometría del complejo formado.

Las disoluciones correspondientes a cada serie se han preparado a partir de diluciones intermedias de las soluciones stock de los metales, y de una disolución etanólica de reactivo. El tiempo máximo transcurrido desde preparada ésta, hasta la preparación de una determinada disolución no ha sido superior a las tres horas, durante el cual no sufre una descomposición apreciable.

La cantidad de etanol presente en las disoluciones finales (por la adición de reactivo) ha sido como máximo de un 2 % en volumen, pudiéndose despreciar su efecto en la variación del coeficiente de actividad del ión hidrógeno.

El método de trabajo consistía en preparar una disolución de metal de la concentración deseada, añadir la cantidad de perclorato sódico ó ácido perclórico necesaria para el ajuste de la fuerza iónica, y finalmente se añade el reactivo. En los casos necesarios se añade previamente la solución auxiliar para mantener el pH. Después de enrasar la disolución (generalmente en matraces aforados de 25 ml), se lee la absorbancia desde 275 a 505 nm a intervalos de 10 nm. Finalmente se mide el pH de la disolución.

#### 5.2.4. Sistema Ni(II)-3IN2MP

El estudio espectrofotométrico de este sistema se ha llevado a cabo con un total de 33 espectros repartidos en cuatro series de disoluciones (series ES.NI1N.1 a ES.NI1N.4), cuyos datos completos se dan en el anexo 5.1 de este capítulo. Las condiciones experimentales de dichas series se resumen a continuación:

##### Serie ES.NI1N.1

Corresponde a disoluciones en las que se mantienen constantes las concentraciones de metal y ligando, y se varía el pH desde 3.27 hasta 4.98, mediante la adición de ácido acético-hidróxido sódico. Las concentraciones de metal y ligando han sido de 0.032 y 0.070 mM, respectivamente. En total representan 7 espectros.

##### Serie ES.NI1N.2

En esta serie se ha ampliado el intervalo de pH (de 3.23 a 7.33); la concentración de metal ha sido la misma que en la serie anterior, y la de ligando se ha aumentado a 0.093 mM. A esta serie corresponden 8 espectros.

##### Serie ES.NI1N.3

Esta serie se ha realizado según el método de las variaciones continuas, manteniendo prácticamente constantes la suma

de las concentraciones de metal y ligando. El pH de estas disoluciones se ha mantenido alrededor de 6.1 en todas ellas por la adición de un mismo volumen a cada una, de una disolución reguladora previamente preparada.

La concentración de metal se ha variado entre 0.008 y 0.072 mM, y la de ligando entre 0.073 y 0.009 mM, respectivamente. De esta serie se han realizado 9 espectros.

#### Serie ES.NI1N.4

En ésta se ha estudiado la variación del espectro de absorción con la cantidad de ligando, que se ha variado desde 0.016 hasta 0.162 mM, manteniendo una concentración de metal constante de 0.040 mM, y a un pH de aproximadamente 6. Esta serie consta de 9 espectros en total.

De los diferentes espectros realizados, podemos comentar los correspondientes a la variación con el pH. En la figura 5.1 se representan los correspondientes a la serie ES.1N.1, en los que se puede apreciar la aparición gradual de dos máximos de absorción, situados a 295 y 405 nm, respectivamente, que corresponden a la formación del complejo al aumentar el pH de la disolución. A pH = 3.27 no se aprecia la complejación, ya que su espectro es prácticamente el del reactivo.

En la figura 5.2 se representan los espectros de la serie ES.NI1N.4, donde se observa la aparición de los mismos máximos

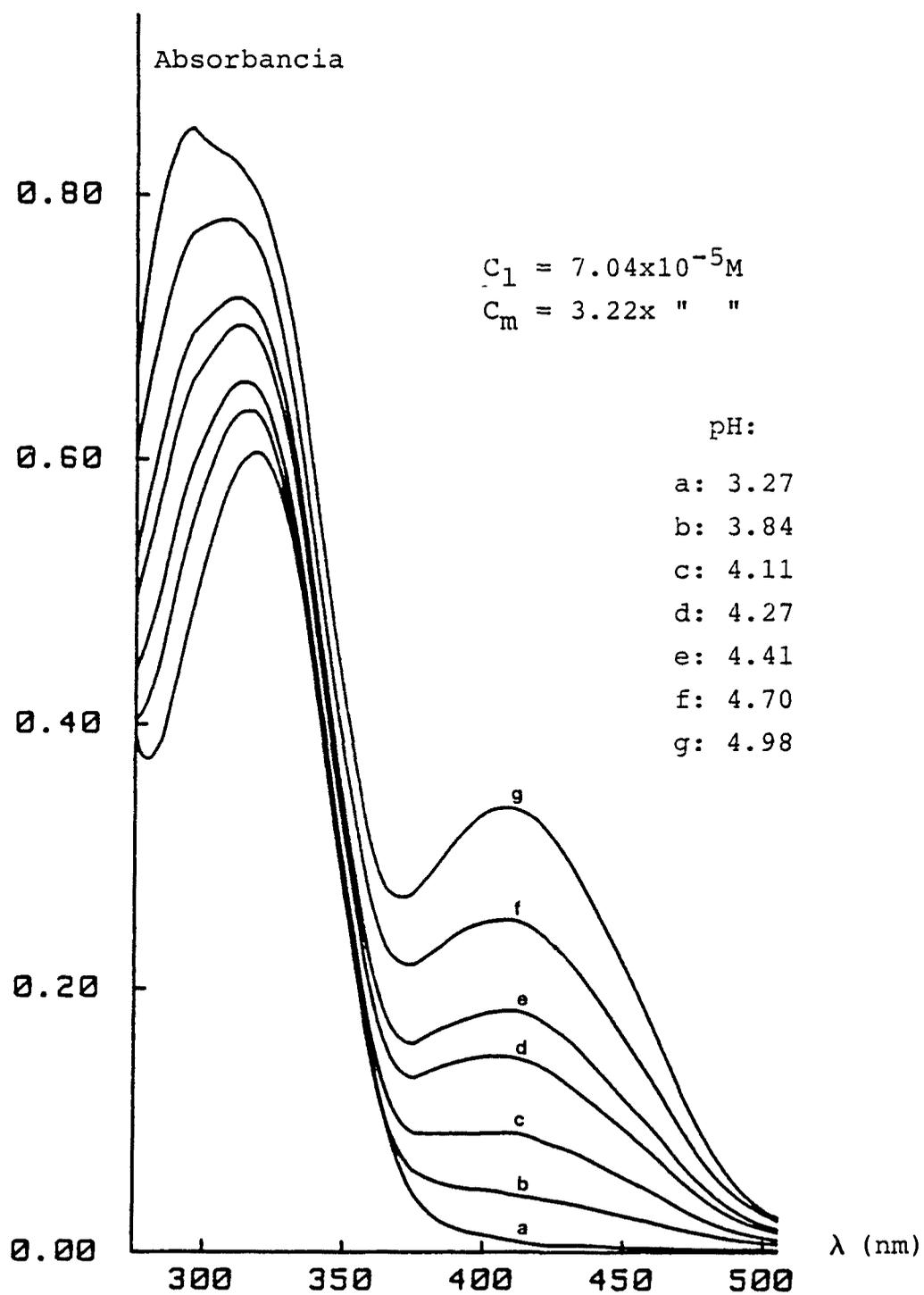


Figura 5.1: variación del espectro de absorción del sistema Ni(II)-31N2MP en función del pH

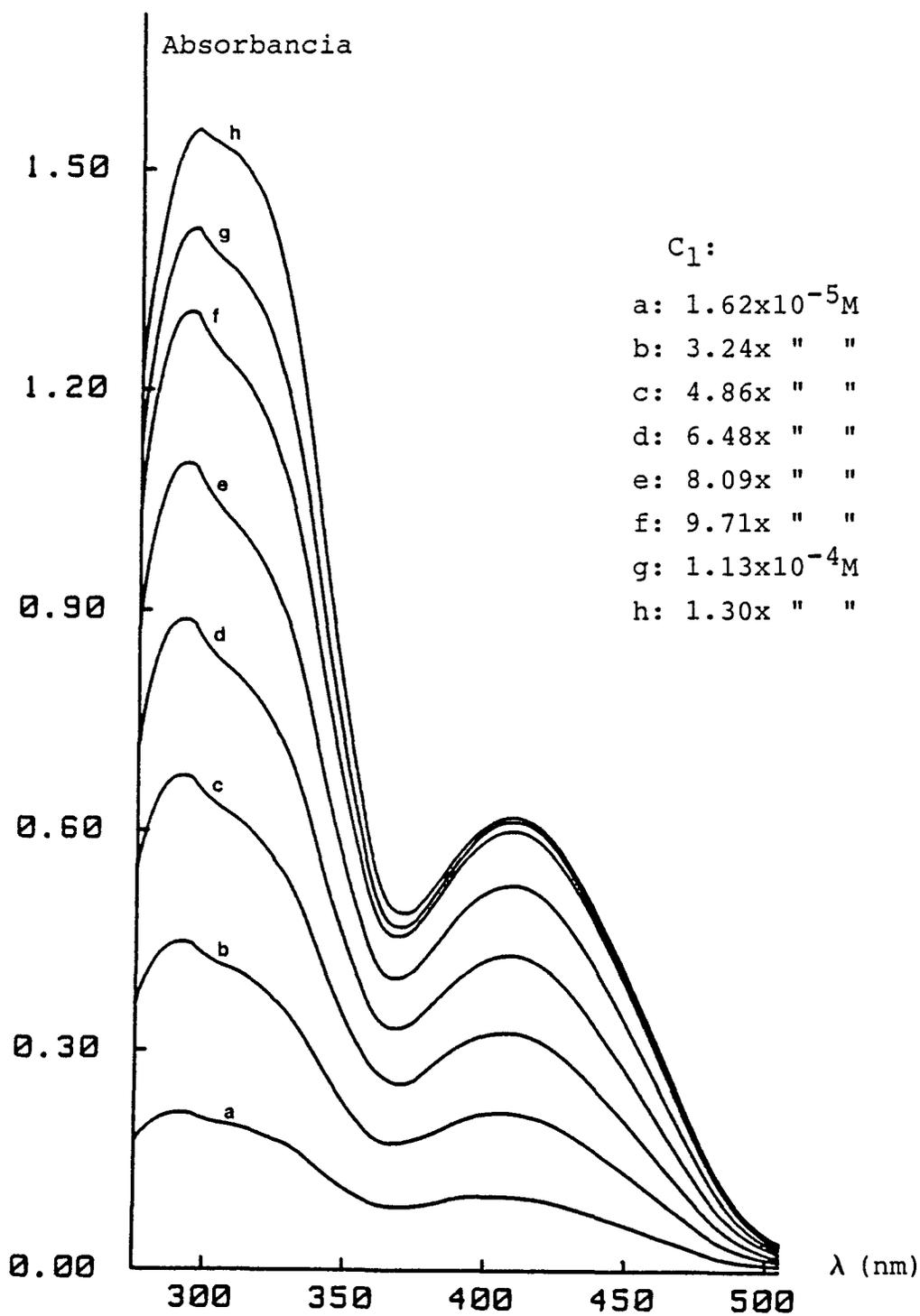


Figura 5.2: variación del espectro de absorción con la cantidad de ligando ( $C_m = 4.02 \times 10^{-5} \text{M}$ , pH: 6 - 6.1)

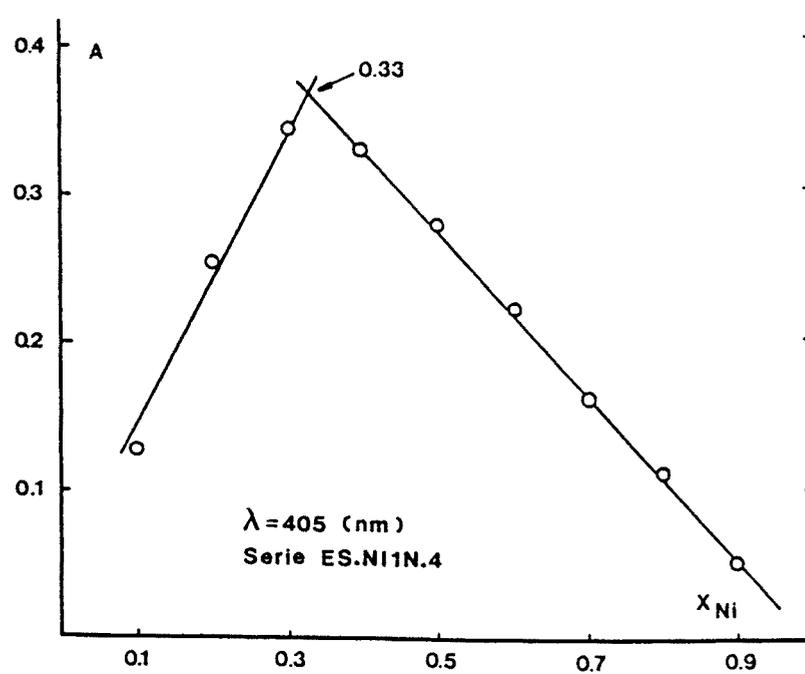


Figura 5.3: determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-31N2MP

comentados.

Con los correspondientes a las variaciones continuas se ha comprobado que el complejo predominante es el de relación metal:ligando de 1:2 (figura 5.3).

#### 5.2.4.1. Resultados

En primer lugar se han calculado los valores aproximados de las constantes, mediante el programa derivado de MINISPEF citado anteriormente. Como el programa trabaja sólo a una longitud de onda, se han tomado las absorbancias a 405 nm, que corresponden al máximo de absorción. Ya que a esta longitud de onda el ligando absorbe ligeramente (especialmente en su forma dianiónica), se han tenido en cuenta las absortividades molares correspondientes a cada especie.

En este tratamiento previo se ha supuesto la formación de dos complejos sucesivos, de estequiometría 1:1 y 1:2 (metal/ligando), de acuerdo con los resultados obtenidos potenciométricamente. El cálculo se ha realizado optimizando simultáneamente los valores de las constantes y sus absortividades molares correspondientes, tomando como valores iniciales los obtenidos potenciométricamente. Los resultados obtenidos son:

$$\log(\beta_{110}) = 7.99 \pm 0.10 ; \log(\beta_{210}) = 16.35 \pm 0.04$$

La desviación estándar de los residuales (en unidades de absorbancia) ha sido de 0.0105, y los valores de las absortividades molares de:

$$\log(\epsilon_{110}) = 3.68 \pm 0.07 ; \log(\epsilon_{210}) = 4.18 \pm 0.01$$

(valores a 405 nm)

Los valores de las constantes obtenidos se han introducido como datos de entrada, para ser refinadas por el programa SQUAD, pero teniendo en cuenta todos los datos experimentales de las absorbancias, que han representado un total de 792 puntos. Con este programa se han obtenido los valores definitivos de:

$$\log\langle \beta_{110} \rangle = 8.103 \pm 0.029 ; \log\langle \beta_{210} \rangle = 16.494 \pm 0.012$$

El valor de la desviación estándar de los residuales es muy parecida a la anterior, siendo de 0.0118 unidades de absorbancia (U.A.) . Aunque este valor pueda parecer un poco alto comparado con la precisión del espectrofotómetro (0.001 U.A.) hay que tener en cuenta que todas las disoluciones han sido preparadas independientemente una de otra, y que además el error obtenido es de aproximadamente un 2 - 3 % del valor medio de las absorbancias leídas. Por otra parte, el tener que trabajar con disoluciones en general muy diluidas hace que los errores de concentración de los componentes sean mayores proporcionalmente.

Los datos de absorptividades molares calculados por el programa SQUAD para cada especie y longitud de onda están representados en la figura 5.4, en la que vemos que si bien las dos especies tienen unos máximos de absorción hacia las mismas longitudes de onda, la absorción de la especie 2:1 es mucho mayor, siendo además los máximos más pronunciados.

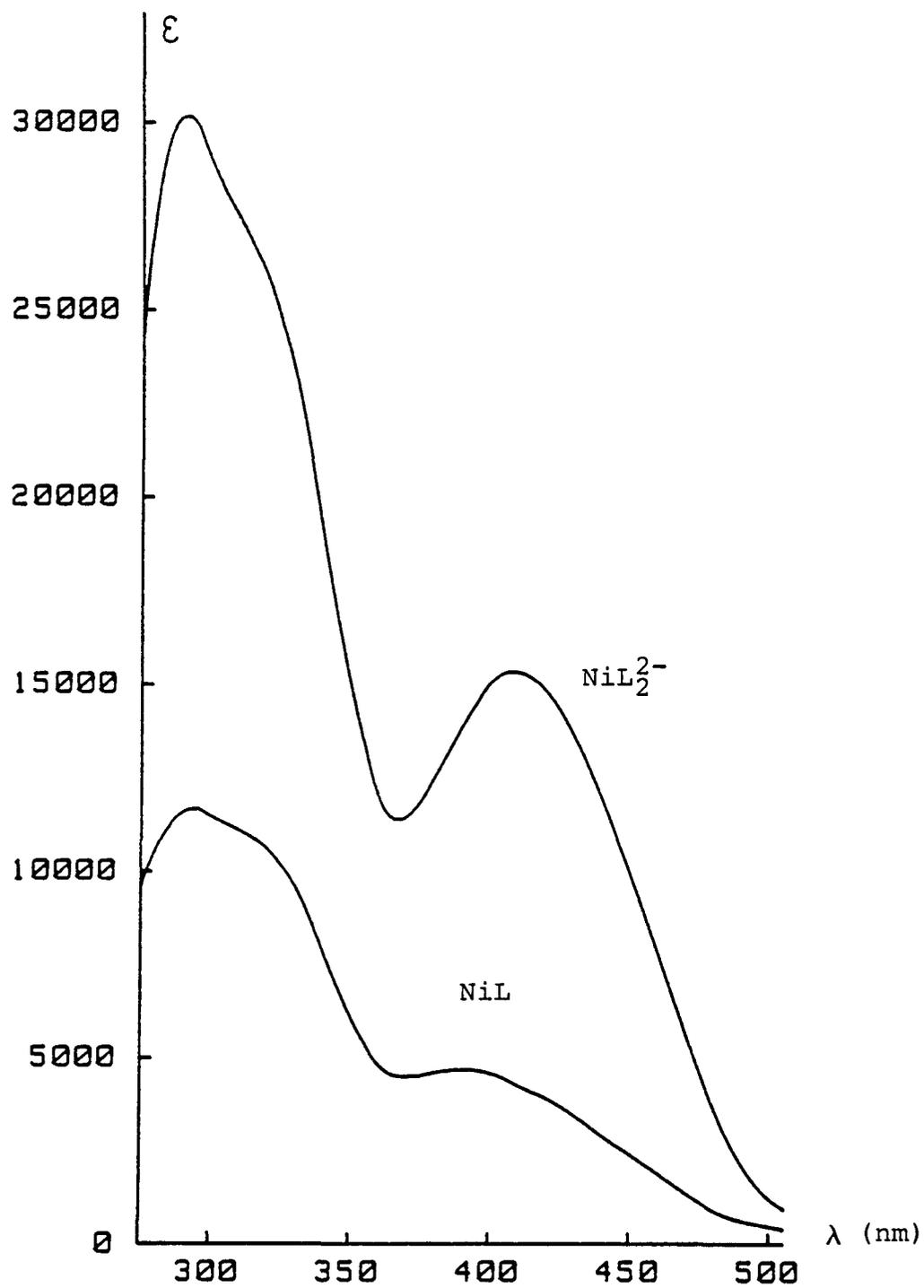


Figura 5.4: espectros de absorción calculados de los complejos del sistema Ni(II)-31N2MP

A partir de los valores finales de las constantes de formación se ha construido el diagrama de distribución de las diferentes especies de Ni(II) en función del pH de la disolución, con la ayuda del programa DISTR (apéndice III). Se han tomado como datos una concentración de metal de 0.01 mM, siendo la del ligando cinco veces superior. En la figura 5.5 se muestra dicho diagrama, comprobándose, de acuerdo con los resultados experimentales, que la complejación se inicia a un pH ligeramente menor que 3, en el que se empieza a formar la especie 1:1, y que a un pH de aproximadamente 4.5 la especie 2:1 es la predominante, siendo la única especie de Ni(II) presente a un pH de aproximadamente 7.

Por otra parte, y en concordancia con el estudio potenciométrico de este sistema (aunque en medio hidroalcohólico y a fuerza iónica mayor), la especie 2:1 es más estable que el complejo 1:1, ya que considerando las constantes de formación sucesivas (K), vemos que:

$$\log(K_1) = \log(\beta_{110}) = 8.10$$

$$\log(K_2) = \log(\beta_{210}) - \log(\beta_{110}) = 8.39$$

Aunque este efecto no sea tan acusado como el observado en el otro medio iónico, nos indica la preferencia del ión Ni(II) por formar complejos 2:1 (en lugar de 1:1) con los ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos puesta ya de manifiesto en otros compuestos de este tipo (24, 25).

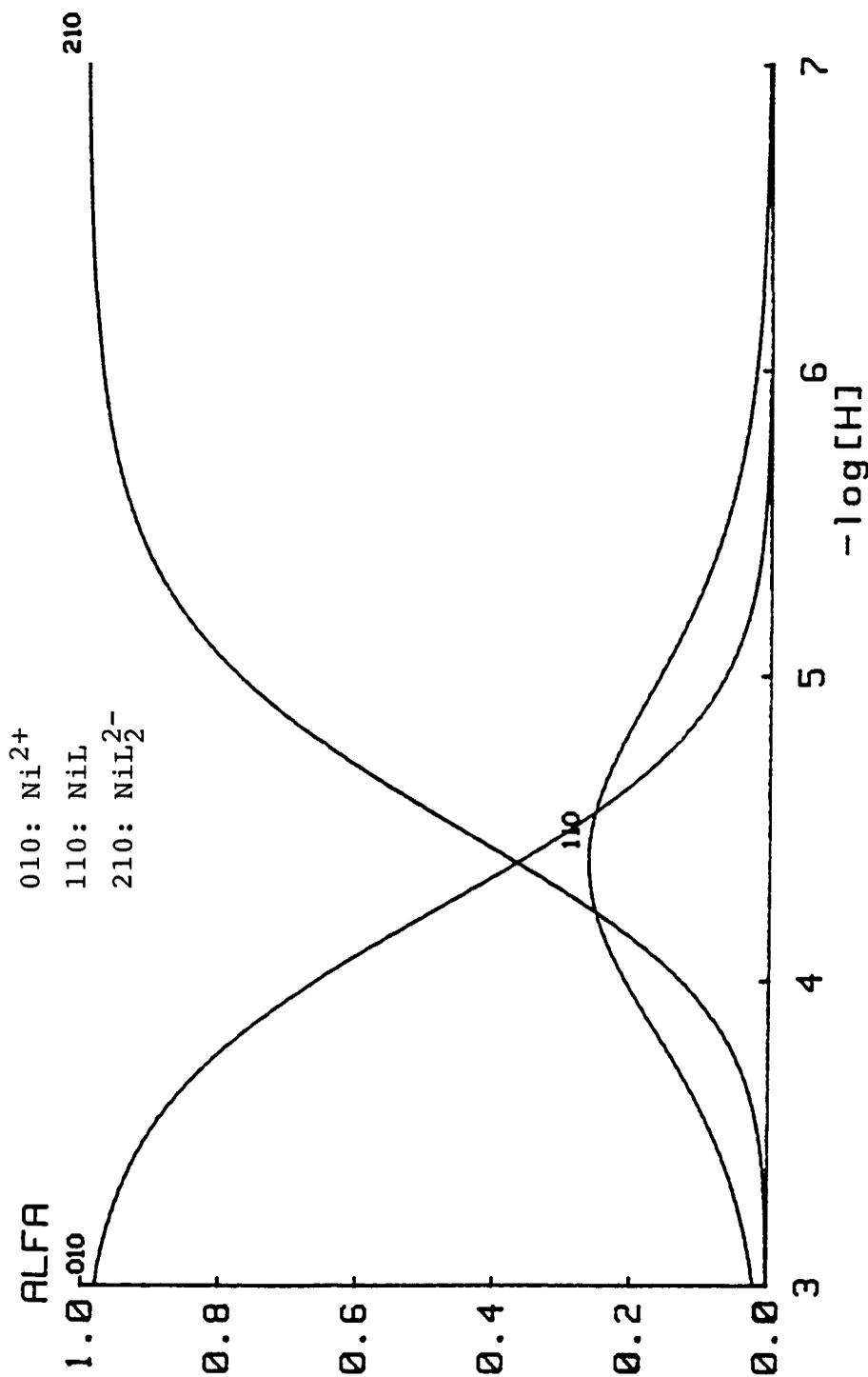


Figura 5.5: distribución de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en el sistema  $\text{Ni(II)}-3\text{IN2MP}$

### 5.2.5. Sistema Co(II)-31N2MP

El estudio de este sistema se ha llevado a cabo con cuatro series de disoluciones, que han correspondido a un total de 46 espectros, cuyos datos se presentan en el anexo 5.2 de este capítulo. Dichos espectros se han repartido de la manera siguiente:

#### Serie ES.CO1N.1

Esta serie ha correspondido al estudio de la variación del espectro con el pH de la disolución, manteniendo constantes las concentraciones de ligando y metal (0.095 y 0.018 mM, respectivamente). El pH se ha variado entre 4.2 y 7.2.

El total de espectros en esta serie ha sido de 8.

#### Serie ES.CO1N.2

Se ha realizado para determinar la estequiometría del complejo formado mayoritariamente mediante las variaciones continuas, a un pH aproximadamente constante de 6.6.

Las concentraciones de Co(II) y de ácido 31N2MP han variado entre 0.007 y 0.065 mM el primero, y de 0.067 a 0.007 mM el segundo. Esta serie se compone de 11 espectros.

#### Serie ES.CO1N.3

Esta serie corresponde al estudio de la variación del espectro con la cantidad de reactivo, manteniendo el metal y

el pH constantes.

En este caso la concentración de metal ha sido de 0.036 mM, mientras que la de ligando se ha variado entre 0.009 y 0.179 mM. El pH se ha mantenido aproximadamente a 6.6, realizando 14 espectros.

#### Serie ES.CO1N.4

Al igual que la primera, esta serie corresponde a la variación del espectro con el pH; sin embargo, en este caso se ha trabajado a una concentración más alta de metal y con defecto de reactivo, siendo éstas de 0.072 y 0.105 mM, respectivamente.

El pH se ha variado desde 3.99 hasta 7.2 con un total de 13 espectros.

Algunos de los espectros realizados se representan en las figuras 5.6 y 5.7. La primera de ellas corresponde a la variación del espectro con el pH (serie ES.CO1N.1), en la que se observa la aparición progresiva de una banda ancha hacia una longitud de onda de unos 400 nm, mientras que el máximo de absorción del reactivo sobre los 300 nm se ve fuertemente incrementado. La figura 5.7 representa parte de los espectros correspondientes a la serie ES.CO1N.3 (de misma concentración de metal y ligando variable), donde vemos prácticamente el mismo efecto anterior.

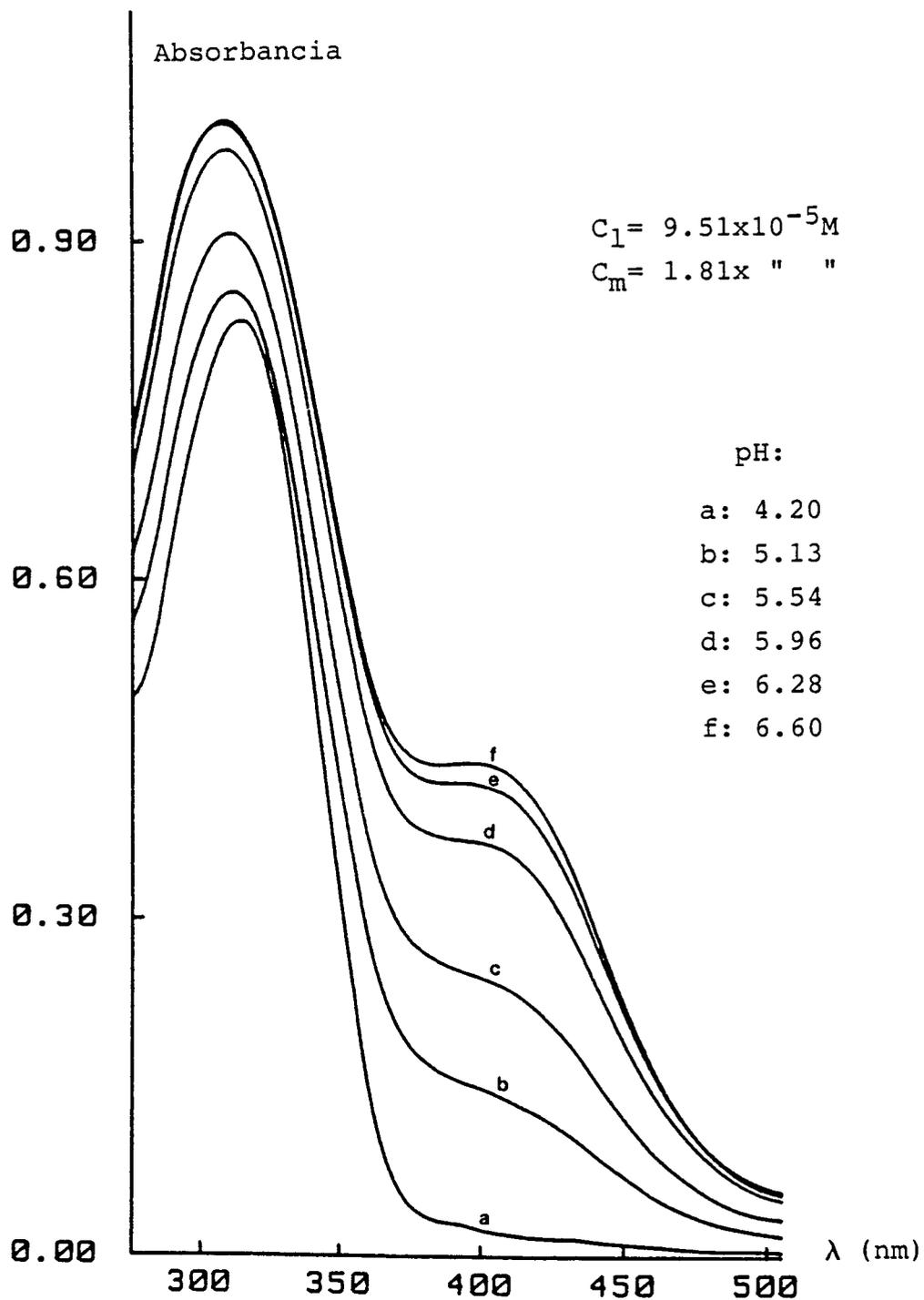


Figura 5.6: variación con el pH del espectro de absorción en el sistema Co(II)-31N2MP

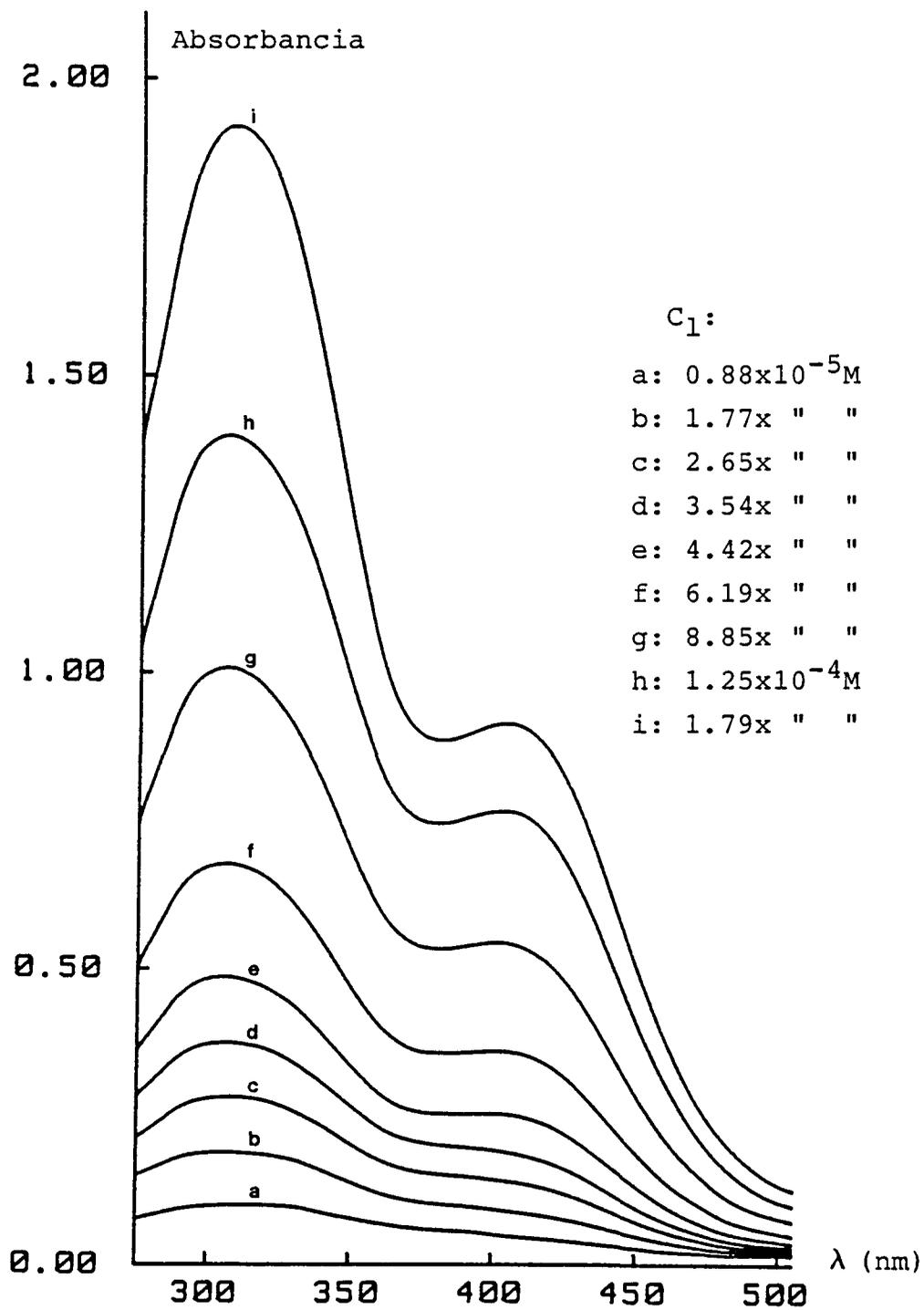


Figura 5.7: variación del espectro de absorción con la cantidad de reactivo ( $C_m = 3.62 \times 10^{-5} M$ , pH: 6.5 - 6.6)

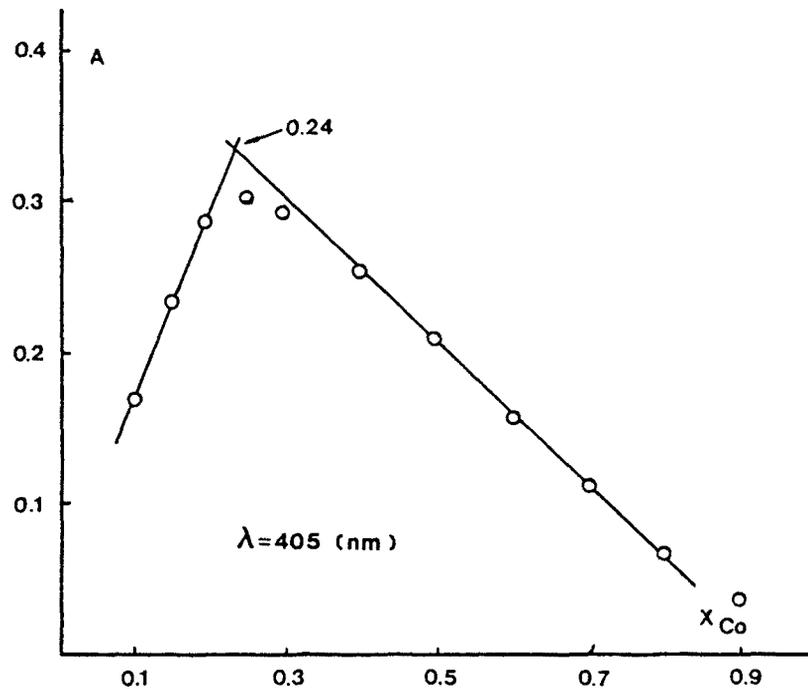


Figura 5.8: determinación de la estequiometría del complejo Co(II)-3lN2MP (de la serie ES.CO1N.2)

La estequiometría del complejo se ha deducido inicialmente a partir de los datos de la serie ES.CO1N.2 según el método de las variaciones continuas, presentando una absorción máxima cuando la relación metal/ligando ha sido de 1:3. En la figura 5.8 se representa el diagrama correspondiente para los datos de absorbancia a 405 nm.

### 5.2.5.1. Resultados

A partir de la estequiometría encontrada se ha supuesto en principio la existencia de tres especies complejas para el sistema formado entre el Co(II) y el ácido 31N2MP, de composición 1:1, 1:2 y 1:3, sin tener en cuenta en principio la formación de especies mixtas o polinucleares.

De la comparación con los complejos formados por el ión Ni(II) con este ligando vistos en el apartado anterior, se ha observado que la complejación con el Co(II) se hace aparente a un pH superior, del orden de una unidad mayor. Si tenemos esto en cuenta podemos asignar, como una primera estimación para la constante de formación de la especie 1:1 para el complejo de Co(II), un valor de  $\log(\beta_{110}) = 7$ , que corresponde a una unidad menor. Para las otras especies se han estimado unos valores de 14 y 21 ( $\log \beta$  de 1:2 y 1:3, respectivamente).

Estos valores han sido refinados a partir de los datos de absorbancia a 405 nm (teniendo en cuenta sólo especies mononucleares), dando los siguientes resultados:

$$\log(\beta_{110}) = 7.09 \pm 0.05 ; \log(\epsilon_{110}) = 3.86 \pm 0.05$$

$$\log(\beta_{210}) = 14.16 \pm 0.04 ; \log(\epsilon_{210}) = 3.98 \pm 0.13$$

$$\log(\beta_{310}) = 21.17 \pm 0.04 ; \log(\epsilon_{310}) = 4.41 \pm 0.05$$

La desviación estándar en los errores de la absorbancia (calculada frente a experimental) ha sido de 0.0096 U.A.

Realizando ahora los cálculos con el programa SQUAD para todas las longitudes de onda experimentales (de 275 a 505 nm) tomando estos datos de partida, los valores refinados para las constantes han sido muy cercanos, siendo éstos finalmente de:

$$\log(\beta_{110}) = 7.166 \pm 0.037 ; \log(\beta_{210}) = 14.405 \pm 0.041$$

$$\log(\beta_{310}) = 21.395 \pm 0.038$$

Los errores en las absorbancias han dado como resultado un valor medio de 0.0151 U.A., aproximadamente un 50 % más altos que los obtenidos a una sola longitud de onda, pero hay que tener en cuenta que los errores máximos se han observado en la zona del espectro de alrededor de los 300 nm, donde se superponen los máximos de absorción del ligando y del complejo formado, que llegan a presentar valores de absorbancia muy altos (hasta 1.9 U.A.). Por otra parte no se han mejorado los resultados mediante la proposición de otras especies en el sistema.

Las absorptividades molares calculadas por SQUAD para cada especie y longitud de onda se representan en la figura 5.9, donde podemos comparar los cambios en los espectros correspondientes a las sucesivas especies formadas: la especie 110 (ligando-metal-protón) presenta dos máximos de absorción, a 310 y 370 nm, que se desplazan hacia 325 y 420 nm, respectivamente, con la formación de la especie 210. También aumenta la absorción en los máximos, haciéndose éstos mucho más definidos. Por

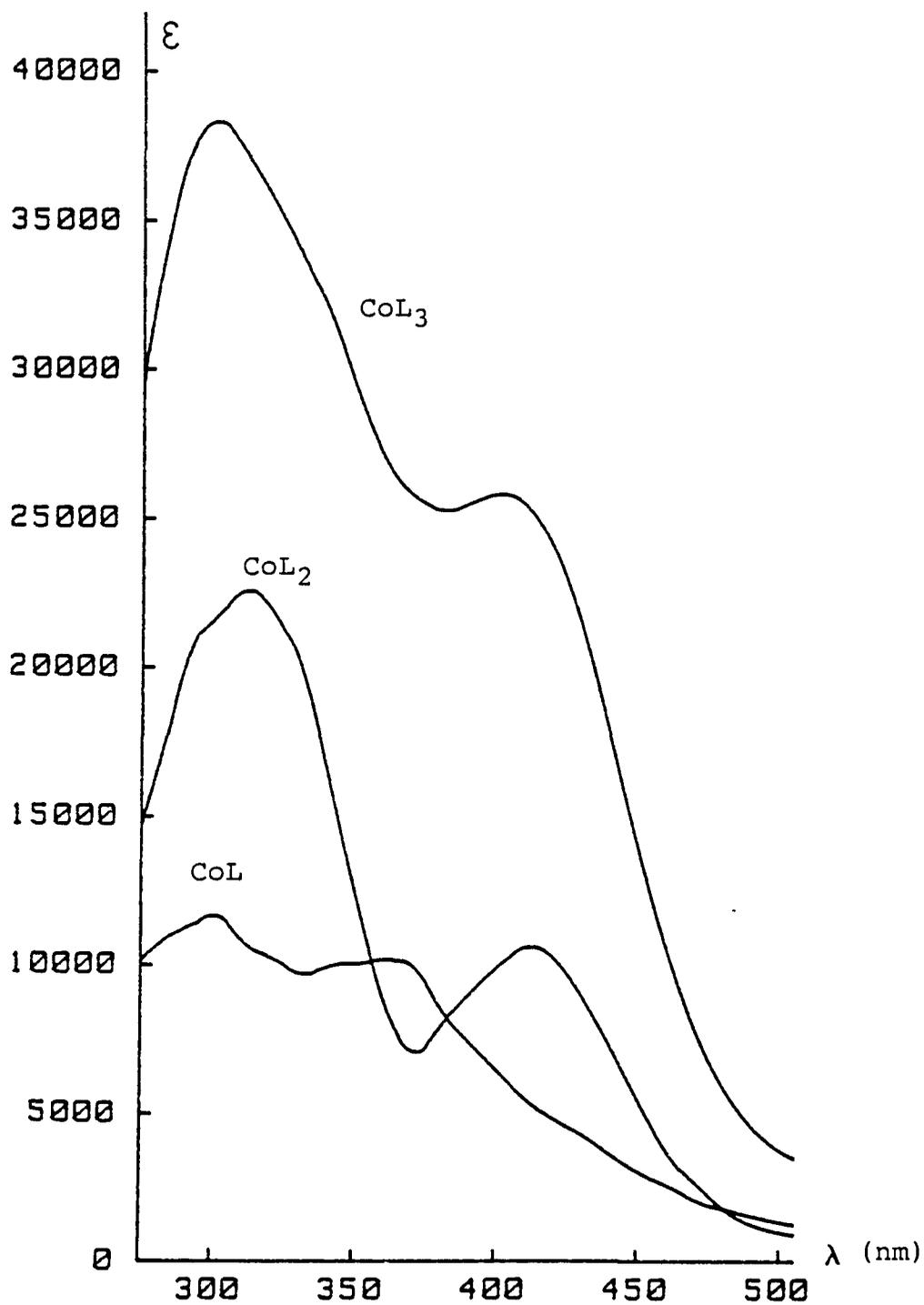


Figura 5.9: espectros de absorción calculados del sistema Cobalto-31N2MP

otra parte, aparece un hombro a la izquierda del primer máximo (hacia 300 nm). La formación de la especie 310 se corresponde en el espectro con un aumento todavía mayor en la absorción del complejo en los máximos con un ligero desplazamiento a longitudes de onda menores. A pesar de la mayor intensidad de absorción, el "valle" observado entre los máximos en la especie 210, en el espectro de la 310 es poco apreciable.

La distribución de especies para el sistema cobalto-31N2MP se ha calculado con el programa DISTR para unas concentraciones respectivas de 0.01 y 0.05 mM, respectivamente, y para un intervalo de pH entre 4 y 8. En la figura 5.10 se representa el diagrama obtenido, observándose que la complejación se inicia a un pH ligeramente inferior a 4, tal como se ha observado en la realización de los espectros. La especie 310 empieza a formarse a un pH aproximado de 4.7, y llega a ser la mayoría a partir de pH 6. Sin embargo, el predominio de esta especie observada en la forma de los espectros llega a ser apreciable a un pH ligeramente inferior; esta característica es debida a la mayor absorbancia de la última especie respecto de los otros dos complejos formados en toda la zona del espectro estudiada.

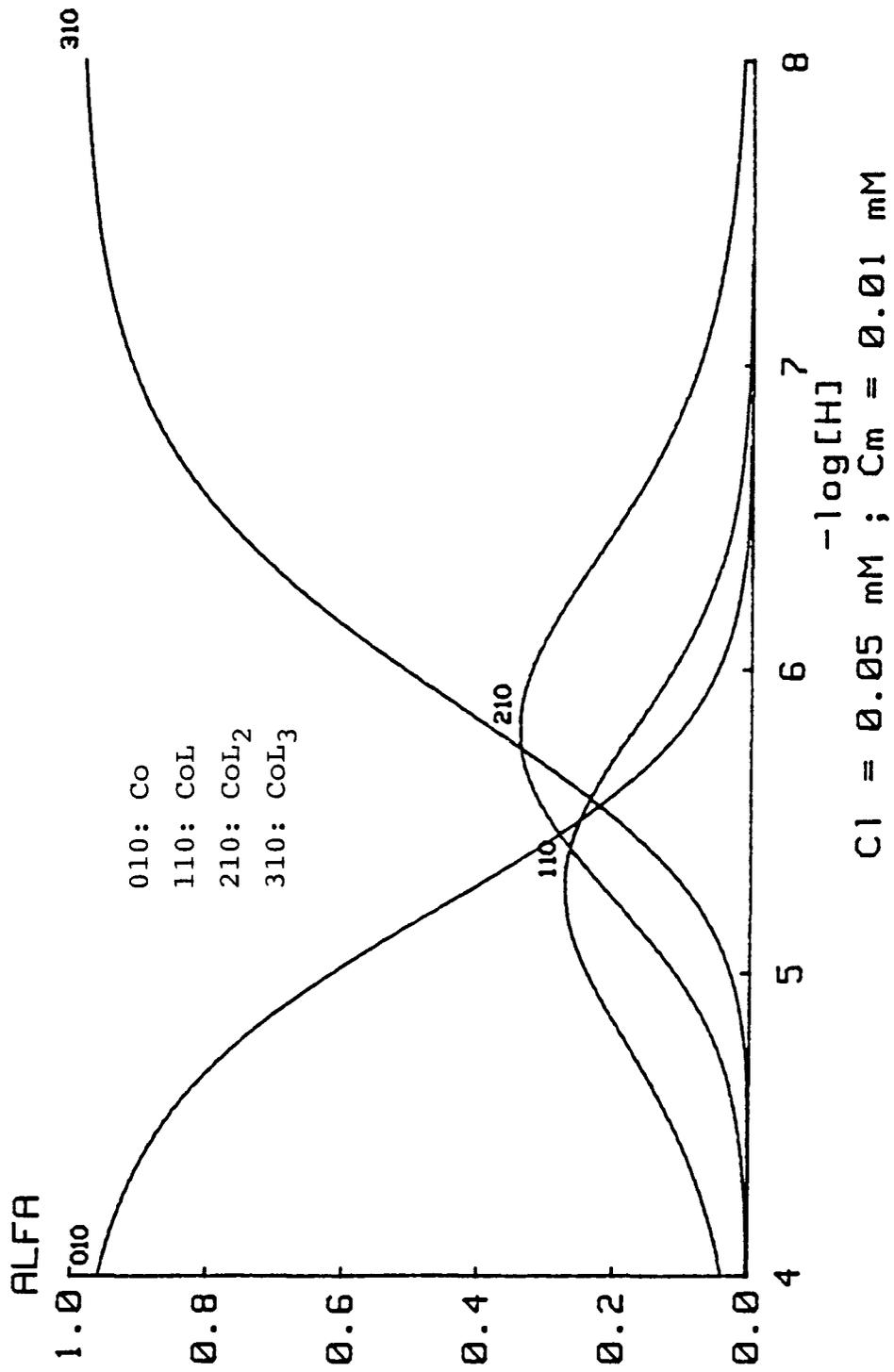


Figura 5.10: distribución de especies de Cobalto en el sistema Cobalto-31N2MP

### 5.2.6. Sistema Pd(II)-31N2MP

En el estudio de este sistema han aparecido algunas dificultades de tipo experimental, debido fundamentalmente a la gran capacidad del ión Pd(II) de formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos. En primer lugar hay que tener en cuenta los equilibrios hidrolíticos de este metal, que dan lugar a hidroxocomplejos muy estables (a pH=1 ya son de consideración), y por otra parte, los ligandos auxiliares utilizados anteriormente en este caso darían lugar a complejos de estabilidad no despreciable.

Por otra parte, de los estudios previos de reaccionabilidad, se ha observado que el ión Pd(II) forma complejos coloreados con el ácido 31N2MP de gran estabilidad, ya que las reacciones son observables en todo el intervalo de pH, presentando la mayor sensibilidad en medio ácido mineral (color rojo).

De estas consideraciones previas se planteó inicialmente el realizar un estudio en medio ácido (pH=1) para comprobar la formación del complejo que presentaba la máxima sensibilidad, y posteriormente realizar algunas experiencias a pH variable para investigar otras posibles especies.

En el primer caso la acidez se ha obtenido preparando disoluciones de trabajo de ácido perclórico cuya concentración era 0.1 M, suficiente para mantener la fuerza iónica.

En las series efectuadas a diferentes pH, éstos se han conseguido añadiendo a una solución inicial de  $\text{HClO}_4$  de concentración 0.1 M y 0.001 M, respectivamente, cantidades crecientes de hidróxido sódico (0.1 M), ajustando posteriormente la fuerza iónica añadiendo la cantidad adecuada de solución de  $\text{NaClO}_4$  0.5 M. Como se puede suponer, el trabajo en estas condiciones era bastante crítico, ya que el control de la acidez era poco preciso, y además los pH superiores son de zonas de escasa capacidad tampón. Para evitar posibles errores las medidas de pH en estas series se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno inmediatamente después de haber realizado sus espectros correspondientes. A pesar de la dificultad del trabajo, ha presentado la ventaja de tomar sólomente en consideración la formación de especies hidrolíticas del Pd(II) como reacciones parásitas.

De estas especies, las predominantes en el intervalo de pH trabajado son la  $\text{Pd}(\text{OH})^+$  y la  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , cuyas constantes de formación (como  $\log \beta$ ) son, respectivamente, de 12.4 y 25.2 a  $25^\circ\text{C}$  y fuerza iónica 0.1 M (26).

Otros factores a tener en cuenta en el estudio de este sistema han sido la escasa solubilidad de reactivo en medio ácido (como máximo hasta 0.05 mM), y la precipitación del complejo formado con el ión Pd(II) cuando la concentración de éste es mayor que 0.015 mM. Todo ello no ha permitido trabajar en un amplio margen de concentraciones de ambos, siendo por tanto las absorbancias leídas de las disoluciones sensible-

mente menores que en los sistemas previamente estudiados. En este sentido se intentó trabajar con cubetas de 5 cm de camino óptico para tener medidas de mayor magnitud, pero se obtenían resultados poco reproducibles, posiblemente debido a que la alineación de la cubeta era poco precisa.

En cuanto a la parte experimental realizada para el estudio de este sistema, ha consistido en 4 series de experiencias que han totalizado 37 espectros cuyos datos experimentales se dan en el anexo 5.3 de este capítulo. Las condiciones de cada serie se describen a continuación:

#### Serie ES.PD1N.1

Se ha llevado a cabo en medio ácido perclórico 0.1 M, y en ella se ha mantenido una concentración de metal de 0.0078 mM, variándose la de ligando desde 0.002 a 0.04 mM, aproximadamente. Corresponden a esta serie 10 espectros.

#### Serie ES.PD1N.2

Esta serie se ha realizado para intentar la determinación de la estequiometría del complejo formado en medio ácido por el método de las variaciones continuas. Como en la serie anterior, se ha trabajado en medio de  $\text{HClO}_4$  0.1 M, y las concentraciones de metal y ligando han variado desde 0.001 y 0.009 mM, respectivamente, hasta 0.0088 y 0.0014 mM, con 11 espectros en total.

Serie ES.PD1N.3

En ésta se ha estudiado la variación del espectro con el pH de unas disoluciones de composición 0.0098 y 0.027 mM en metal y ligando, respectivamente. Se ha trabajado con 10 disoluciones cuyo pH ha variado entre 1 y 5.6, aproximadamente.

Serie ES.PD1N.4

Como la serie anterior, corresponde a varias disoluciones de misma composición y diferente pH. La concentración de Pd(II) ha sido de 0.013 mM, y la de ácido 31N2MP de 0.029 mM. El intervalo de pH ha sido menor que la anterior, esta vez entre 3.5 y 5.6 (6 disoluciones).

Algunos de los espectros realizados se pueden ver en las figuras 5.11 y 5.12. La primera de ellas corresponde a la serie ES.PD1N.1, observándose que el espectro varía muy poco de forma, ya que presenta una ancha banda de absorción en prácticamente todo el intervalo de longitudes de onda estudiados cuando hay defecto de ligando. Al añadir éste en exceso se aprecia una estabilización en la absorbancia entre 400-500 nm, a la vez que aparece el máximo de absorción del ligando hacia 320-330 nm. En la serie ES.PD1N.3 de la figura 5.12 se observa un distinto efecto, ya que si bien a pH ácidos la forma del espectro es similar a las de la figura anterior, al aumentar de pH se aprecia una disminución de absorbancia en la banda de 420-500 nm, mientras que hay un ligero aumento sobre los 400 nm. Estas diferencias observadas eran concordantes con los ensayos cualitativos de la reaccionabilidad del ion Pd(II) con

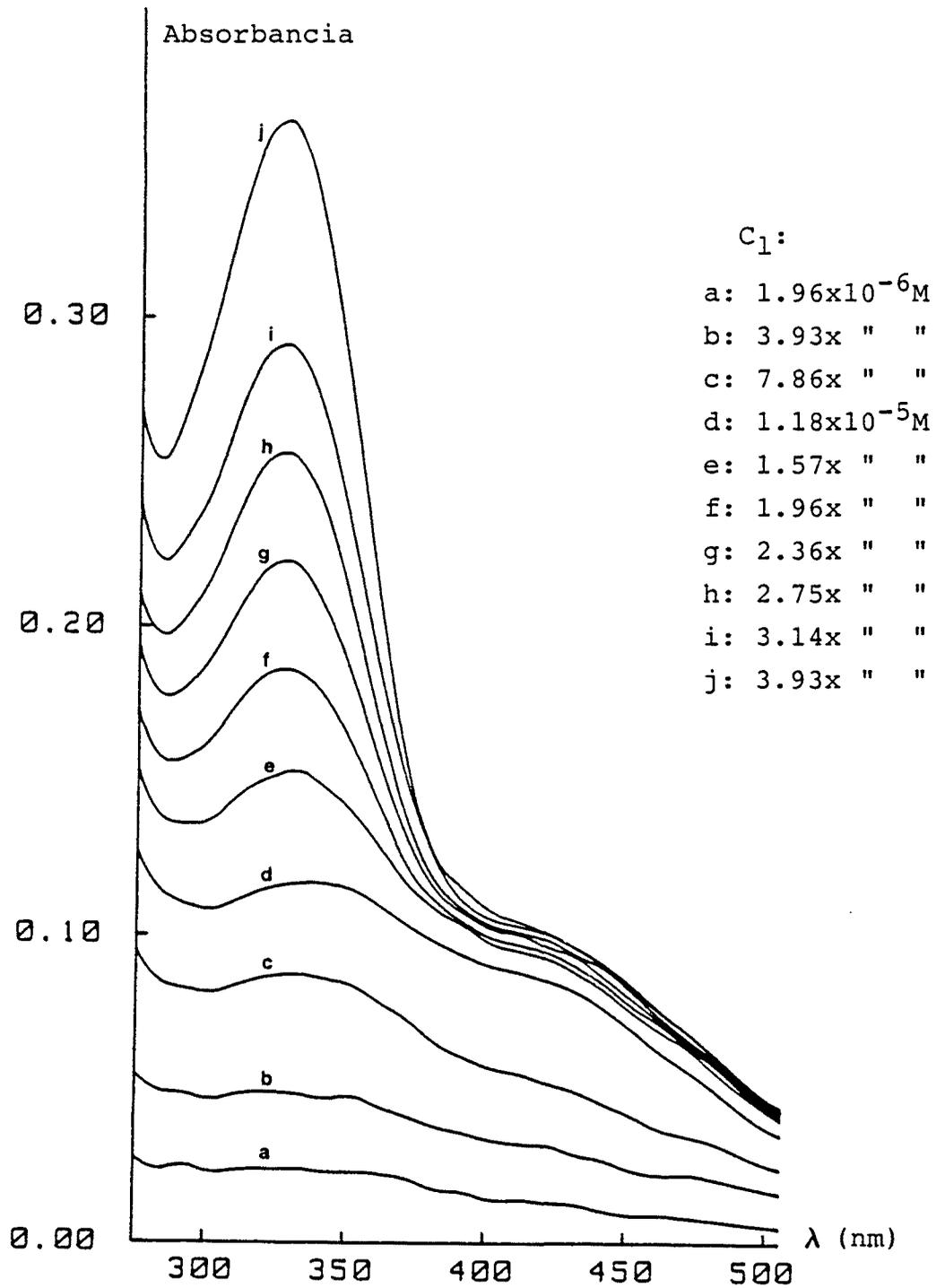


Figura 5.11: variación del espectro de absorción del sistema Pd(II)-31N2MP con la cantidad de ligando ( $C_m = 7.85 \times 10^{-6} M$ , pH: 1.11)

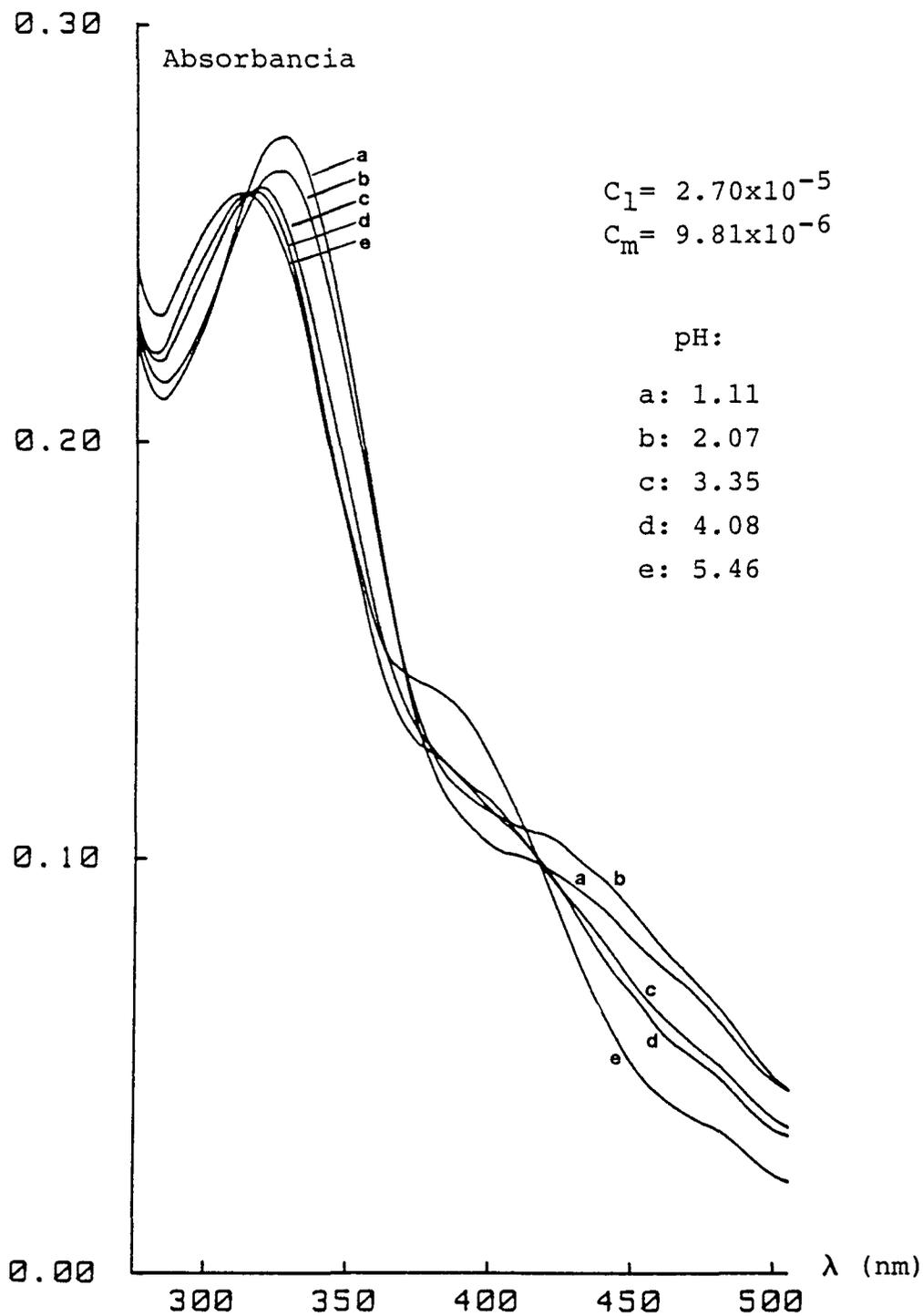


Figura 5.12: variación del espectro de absorción en función del pH

el ácido 31N2MP, ya que la reacción más sensible era observable en medio ácido mineral.

Con los datos recogidos en las series llevadas a cabo en medio ácido no se obtuvo una información concluyente de la estequiometría probable del complejo formado, ya que se obtenía una absorción máxima cuando la fracción molar de metal era de aproximadamente 0.42. En un estudio anterior (27) de los complejos solubles de Pd(II) con el ácido 3-fenil-3-metil-2-mercaptopropenoico se había observado una situación similar (máximo cuando la fracción molar de Pd(II) era 0.39), siendo atribuida a la formación de dos complejos de estequiometría 1:2 y 1:1 (metal:ligando), y de espectro de absorción muy parecido. Por otra parte, se ha comprobado que el ácido 3-(2-furil)-2-mercaptopropanoico forma un complejo con el ión Pd(II) de estequiometría 1:2, también en medio ácido (28).

Para tener una mayor información acerca de la estequiometría de los complejos formados en el sistema Pd(II)-31N2MP se realizó una serie de medidas según el método de las razones molares, trabajando a un pH de aproximadamente 3.5, y a una longitud de onda de 415 nm. La concentración de Pd(II) fue de  $9.365 \times 10^{-6}$  M, variándose la relación ligando/metal desde 0.3 hasta 4.7/1. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.13, observándose que la absorbancia crece rápidamente hasta que se llega a una relación ligando/metal de 1:1; posteriormente el aumento es más lento hasta llegar a una relación de 2:1, a partir de donde la absorbancia sigue subiendo muy poco.

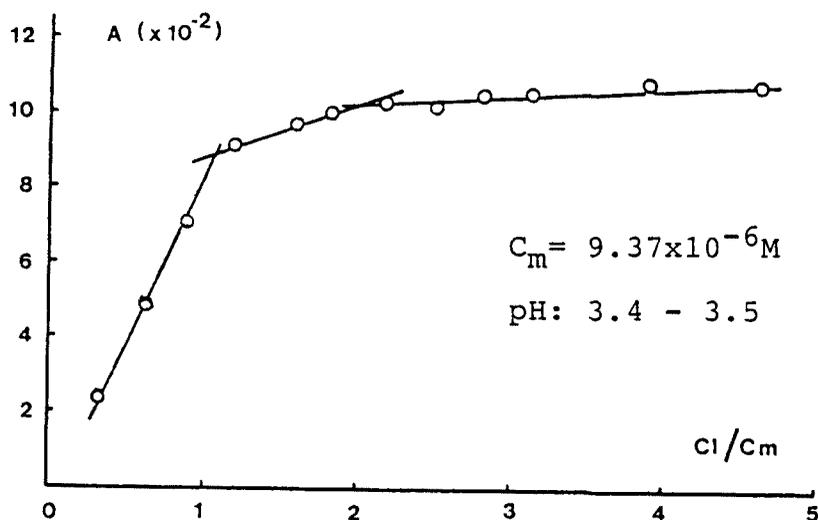


Figura 5.14: determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-31N2MP ( $\lambda$ : 415 nm)

De aquí llegamos a la conclusión que el sistema en estudio presentaba en principio dos especies de estequiometría 1:1 y 2:1.

#### 5.2.6.1. Resultados

Se realizó un primer cálculo a partir de los datos correspondientes a la serie ES.PD1N.3 y a la longitud de onda de 355 nm. Para ello se tuvo en cuenta la formación de las especies 110 y 210 (ligando-metal-protón), que dio como resultado los siguientes valores:

$$\log\langle \beta_{110} \rangle = 15.81 \pm 0.08 ; \log\langle \epsilon_{110} \rangle = 4.09 \pm 0.01$$

$$\log\langle \beta_{210} \rangle = 26.11 \pm 0.12 ; \log\langle \epsilon_{210} \rangle = 4.17 \pm 0.01$$

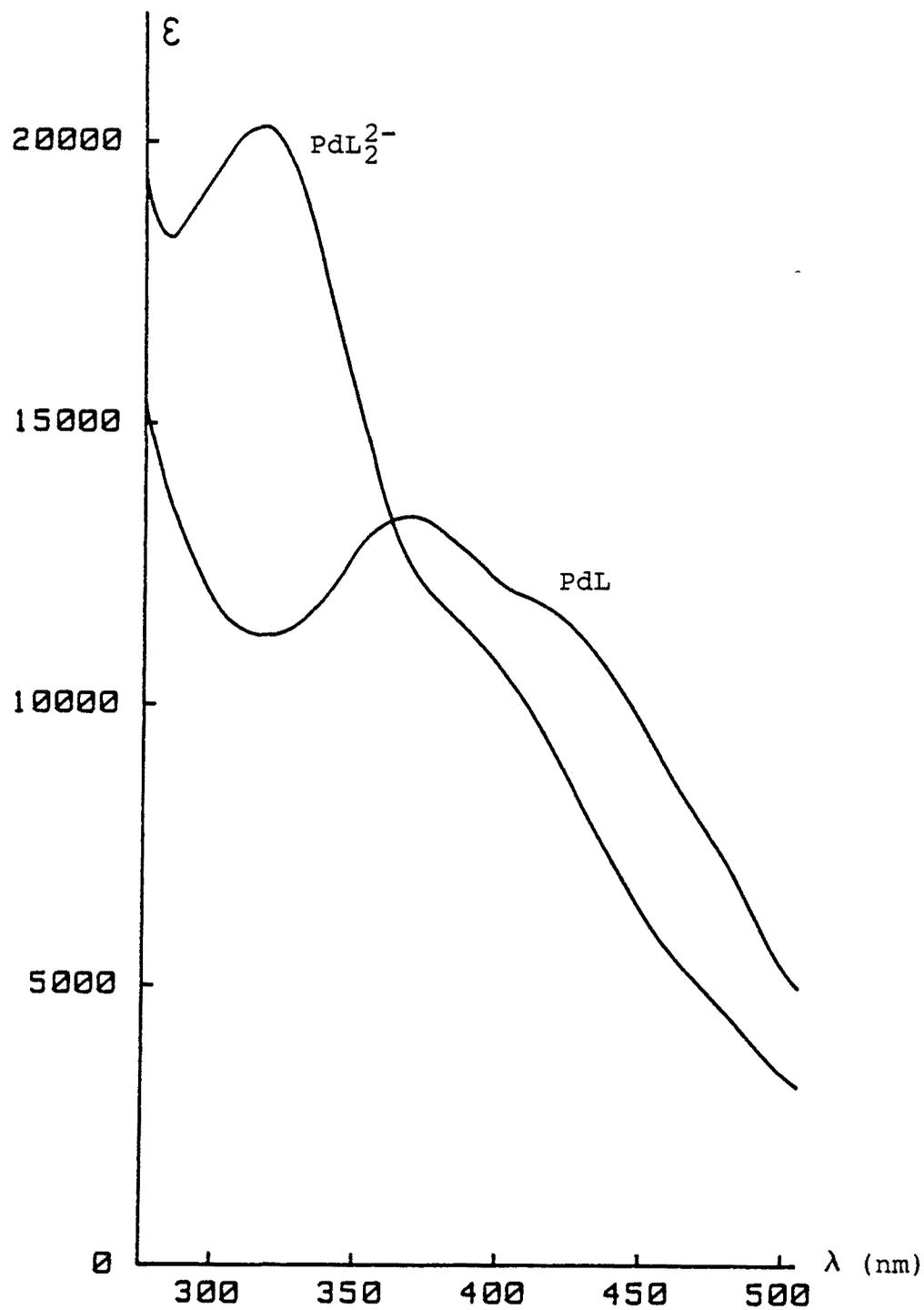


Figura 5.14: espectros de absorción calculados de los complejos Pd(II)-31N2MP

A pesar de la desviación de las constantes ligeramente alta, estos valores representaban una buena descripción del sistema, ya que se obtuvo una desviación estándar de los residuales de 0.0022 U.A. Dicha desviación puede ser atribuida a que las absorptividades molares de ambas especies no son muy diferentes.

Los cálculos efectuados con el programa SQUAD, con todos los datos experimentales, han dado unos resultados ligeramente distintos a los obtenidos a una sola longitud de onda. En particular, el valor de la primera constante ha disminuido ligeramente, mientras que la segunda ha aumentado en la misma proporción:

$$\log(\beta_{110}) = 15.558 \pm 0.043 ; \log(\beta_{210}) = 26.396 \pm 0.090$$

La desviación estándar de los residuales muestra el buen ajuste de estos resultados a los datos experimentales, ya que tiene un valor de 0.0064 U.A. En la figura 5.14 se representa el espectro de absorción de las dos especies calculados por el programa SQUAD.

En cuanto a las constantes de formación calculadas, se ha visto que la desviación de la primera tiene un valor correcto, mientras que la segunda presenta un valor todavía alto, mostrando que no está perfectamente definida. Comprobando posteriormente la distribución de especies para este sistema

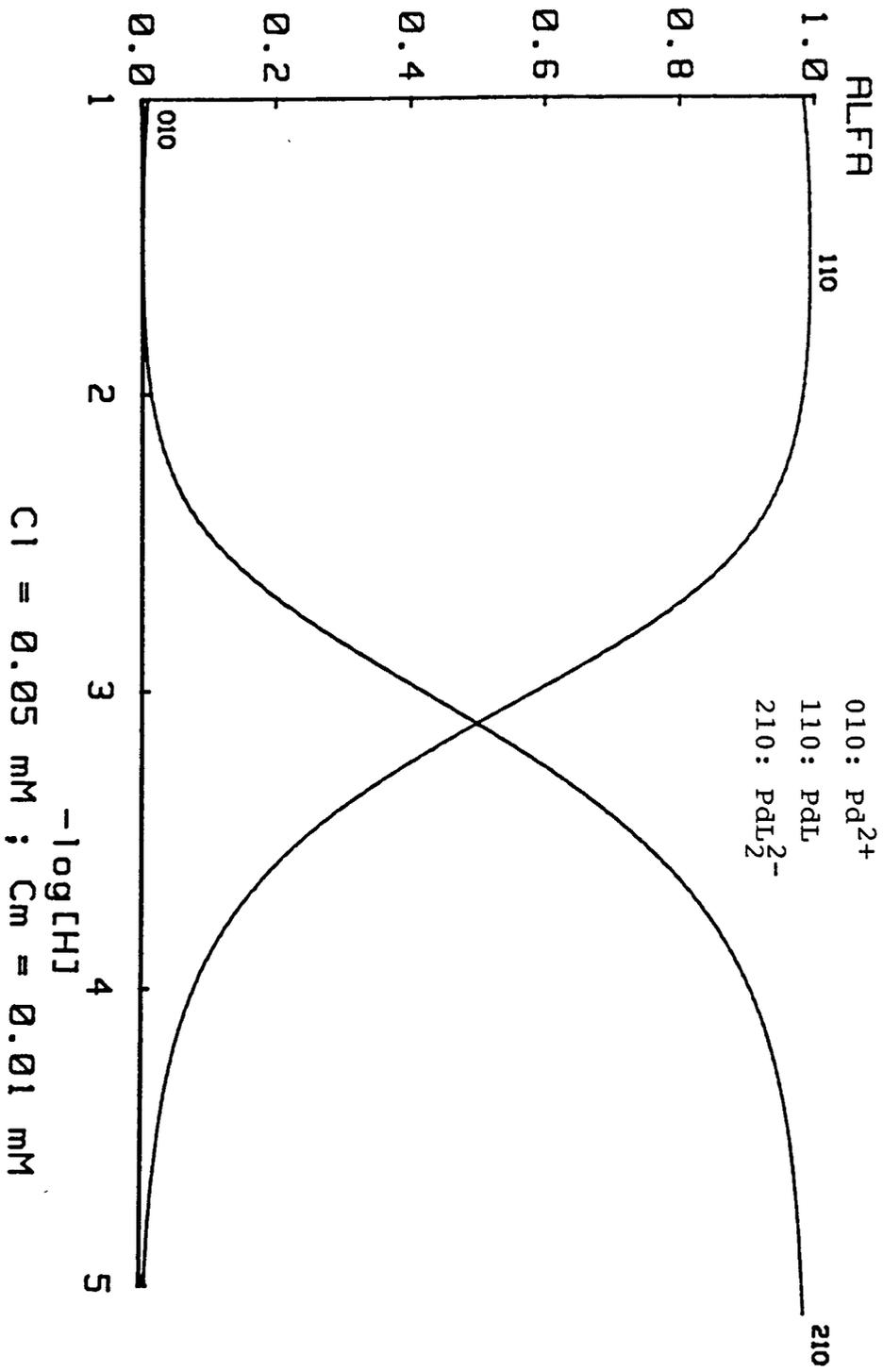


Figura 5.15: distribución de especies de Pd<sup>2+</sup> en el sistema Pd(II)-3IN2MP

(ver la figura 5.15) se ha visto que entre pH 1 y 2 la especie 110 es prácticamente la única especie de Pd(II) presente en la disolución (con una relación ligando/metal de 5:1), mientras que la especie 210 sólo llega a ser mayoritaria a partir de pH=3. En la práctica esto se ha reflejado en que en las condiciones experimentales en que se ha trabajado la especie 110 era mayoritaria en gran parte de las disoluciones preparadas.

### 5.3. DISCUSION

De los resultados obtenidos de las distintas constantes de equilibrio determinadas espectrofotométricamente (ver la tabla 5.1) se han puesto de manifiesto las diferentes especies formadas. Los tres metales ( Ni(II), Co(II) y Pd(II) ) forman especies mononucleares con el ácido 31N2MP de estequiometría 1:1 y 1:2. El caso del Co(II) ha mostrado por su parte una gran diferencia ya que además se ha observado la formación de la especie 1:3.

Tabla 5.1: constantes de formación de complejos del ácido 31N2MP

(como  $\log(\beta_{1mh})$ , a 25°C, I=0.1 M en medio acuoso)

Metal	especies:		
	110	210	310
Ni(II)	8.10	16.35	
Co(II)	7.17	14.41	21.40
Pd(II)	15.56	26.40	

La formación de la especie 1:3 no se había observado anteriormente en la formación de otros complejos de Co(II) con ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos estudiados potenciométricamente (29, 30). La aparición de esta especie induce a creer en la posibilidad de la oxidación de ión Co(II) a Co(III). Este proceso se puede llevar a cabo por el oxígeno disuelto en el agua cuando la estabilidad de los complejos formados por Co(III) es muy superior a los de Co(II), ya que este efecto

aumenta el potencial de oxidación (31).

Esta oxidación ha sido apreciada en los complejos formados por el ión cobalto con el ácido 3-fenil-3-mercaptopropenoico (32), dando lugar a una especie de estequiometría 1:3.

En nuestro caso, a partir de los espectros de absorción calculados por el programa SQUAD para las diferentes especies en equilibrio entre el cobalto y el ácido 31N2MP, se observa que el paso de la estequiometría 1:1 a las superiores viene acompañado de un desplazamiento de los máximos de absorción, indicando posiblemente una distinta configuración electrónica entre las especies 1:1 y las 1:2 y 1:3.

Por otra parte, si se comparan las estabilidades relativas de los complejos de cobalto obtenidas en este capítulo con las dadas en la bibliografía (tabla 5.2), se observa que las especies 1:2 y 1:3 son anormalmente estables relacionadas con la formación de la primera especie, lo que induce a creer que en ellas el Co(II) se ha oxidado para dar lugar a complejos de Co(III).

Tabla 5.2: complejos de Co(II) con ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos (a 25°C)

Ligando	$\log(K_1)$	$\log(K_2)$	$\log(K_3)$
TMPE <sup>a</sup>	8.12	6.53	
FMPE <sup>b</sup>	9.22	7.48	
31N2MP <sup>c</sup>	7.17	7.24	6.99

a: ác. 3-tienil-2-mercaptopropenoico, medio agua-dioxano 50 %, I=0.1 M NaClO<sub>4</sub>, según la ref. 29.

b: ác. 3-(2-furil)-2-mercaptopropenoico, etanol-agua 10 %, I=0.1 M en KNO<sub>3</sub>, a partir de la ref. 30.

c: de la presente memoria, medio acuoso (<2 % en etanol), I=0.1 M en NaClO<sub>4</sub>

En cuanto a los complejos formados por el ácido 31N2MP y el ión Ni(II), sus constantes calculadas son del mismo orden que las correspondientes al ácido FMPE (ver la tabla 5.3) a pesar de la diferencia de medio, ya que los pK de los ácidos FMPE y 31N2MP son muy parecidos ( $pK_{a1}=3.39$  y  $2.98$ ,  $pK_{a2}=8.10$  y  $8.22$ , respectivamente). Con el ácido TMPE las diferencias son más acusadas pues el medio ya es muy distinto. Sin embargo, para los tres ligandos se observa que la formación de la segunda especie es más favorable que la primera, mostrando un comportamiento similar para este metal.

Tabla 5.3: complejos de Ni(II) con ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos (a 25°C)

Ligando	$\log(\beta_{110})$	$\log(\beta_{210})$	$\log(K_2)$
TMPE <sup>a</sup>	7.50	16.39	8.89
FMPE <sup>b</sup>	10.06	20.79	10.73
31N2MP <sup>c</sup>	8.10	16.35	8.25

a, b, c: mismo significado que en la tabla 5.2

Los complejos obtenidos con el Pd(II) han mostrado una muy alta constante de formación, como era de esperar por su formación en medio ácido fuerte. A pesar de que es un metal del que se han determinado pocas constantes de formación de complejos, el resultado obtenido (complejación mucho más acusada que con Ni(II) ó Co(II)) es razonable teniendo en cuenta que los hidroxocomplejos de Pd(II) son los más estables de todos los metales divalentes (26).

#### 5.4. BIBLIOGRAFIA

1. A. Izquierdo, J. Carrasco; *Analyst*, 109(1984)605.
2. A. Izquierdo, L. García Puignou, J. Rovira; *Microchemical J.*, 31(1985)251.
3. A. Izquierdo, M.D. Prat, N. Garriga, J.M. Alegría; *Analyst*, 111(1986)309.
4. F.R. Hartley, C. Burgess, R.M. Alcock; "Solution Equilibria", Ellis Horwood Ltd., Chichester (England) 1980.
5. W.A.E. McBryde; *Talanta*, 21(1974)979.
6. M.T. Beck; "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand-Reinhold, London 1970.
7. P. Job; *Ann. Chim. (Paris)*, 9(1928)113.
8. H.S. Rossotti; *Talanta*, 21(1974)809.
9. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti; "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York 1961.
10. H.A. Benesi, J.H. Hildebrand; *J. Amer. Chem. Soc.*, 71(1949) 2703.
11. R.W. Ramette; *J. Chem. Ed.*, 44(1967)647.
12. J. Bjerrum; *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-Fys. Medd.*, 21(1944)4 (citado en la ref. 5).
13. A. Izquierdo, J. Guasch, F.X. Rius; *Polyhedron*, 4(1985)897.
14. L.G. Sillén, B. Warnquist; *Arkiv Kemi*, 31(1969)377.
15. F. Gaizer, A. Puskás; *Talanta*, 28(1981)925.
16. R.M. Alcock, F.R. Hartley, D.E. Rogers; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978)115.
17. H. Gampp, M. Maeder, Ch. J. Meyer, A.D. Zuberbuhler; *Talanta*, 32(1985)257.

18. D.J. Leggett, W.A.E. McBryde; *Anal. Chem.*, 47(1975)1065.
19. D.J. Leggett, S.L. Kelly, L.R. Shiue, Y.T. Wu, D. Chang, K.M. Kadish; *Talanta*, 30(1983)579.
20. D.J. Leggett; *Anal. Chem.*, 50(1978)718.
21. D.D. Perrin, B. Dempsey; "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman & Hall, London 1974.
22. A.I. Vogel; "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4th. ed., Longman, London 1978.
23. K. Burger, D. Dyrssen; *Acta Chem. Scand.*, 17(1963)1489.
24. "Some Laboratory Methods in current use at the Department of Inorganic Chemistry", The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1959.
25. R.M. Smith, A.E. Martell; "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York 1974-1982.
26. S. Kotrly, L. Sucha; "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood Ltd. 1985.
27. L. García-Puignou, Tesis Doctoral, Barcelona 1980.
28. J. Guasch, Tesis Doctoral, Barcelona 1980.
29. J. Wagner, P. Vitali, J. Schoun, E. Giroux; *Can. J. Chem.*, 55(1977)4028.
30. A. Izquierdo, L. García-Puignou, J. Guasch; *Polyhedron*, 5(1986)1253.
31. F. Basolo, R. Johnson; "Química de los compuestos de coordinación", Ed. Reverté, Barcelona 1967.
32. A.I. Busev, D.H. Vinh; *Zh. Anal. Khim.*, 20(1965)1347.
33. F.A. Cotton, G. Wilkinson; "Química Inorgánica Avanzada", Ed. Limusa, México 1975.

Anexo 5.1: datos espectroscópicos del sistema Ni(II)-31N2MP

A continuación se presentan los datos experimentales de las diferentes series de espectros llevadas a cabo.

Los datos se dan según el formato de entrada para el programa SQUAD. Cada espectro realizado se encuentra representado por cuatro líneas de datos: en la primera, y por este orden, corresponden a: concentración del primer metal, concentración del segundo metal (en nuestro caso siempre igual a cero), concentración del primer ligando (el ácido 31N2MP), concentración del segundo ligando (=0), pH de la disolución y camino óptico de la cubeta. Todas las concentraciones son en  $\text{mol.l}^{-1}$ . Las restantes líneas indican la absorbancia a cada longitud de onda, desde 275 a 505 nm (a intervalos de 10 nm).

En los anexos 5.2 y 5.3, correspondientes a los complejos de Co(II) y Pd(II) se sigue el mismo esquema.