



UNIVERSITAT
AUTÒNOMA
DE BARCELONA
COL·LEGI
UNIVERSITARI
DE GIRONA

ESTUDI SOBRE ELS EQUILIBRIS DE COMPLEXA-
CIÓ DE FERRO(III) AMB L'ÀCID CÍTRIC I
L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC, EN NaNO_3 0.5 M.
FORMACIÓ DE COMPLEXOS MIXTES DE L·LIGAND
AMB L'IÓ FÈRRIC.

Memòria que presenta en
Fc. Xavier Ribas i Canal;
per a optar al grau de Doctor
en Ciències, Secció de Química.



Girona, gener del 1987.

ESTUDI SOBRE ELS EQUILIBRIS DE COMPLEXA-
CIÓ DE FERRO(III) AMB L'ÀCID CÍTRIC I
L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC, EN NaNO_3 0.5 M.
FORMACIÓ DE COMPLEXOS MIXTES DE LLIGAND
AMB L'IÓ FÈRRIC.

Memòria que presenta en
Fc. Xavier Ribas i Canals
per a optar al grau de Doctor
en Ciències, Secció de Química.

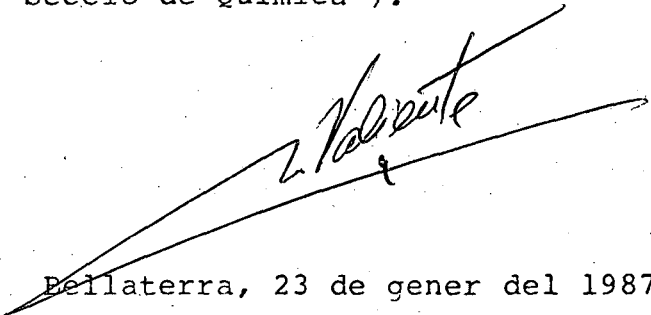


Girona, gener del 1987.

Manuel Valiente i Malmagro,
Professor Titular de la Universitat
Autònoma de Barcelona (Àrea de
Química Analítica),

CERTIFICA

Que la present memòria, de títol :
"ESTUDI SOBRE ELS EQUILIBRIS DE
COMPLEXACIÓ DE FERRO(III) AMB L'ÀCID
CÍTRIC I L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC, EN
NaNO₃ 0.5 M. FORMACIÓ DE COMPLEXOS
MIXTES DE LLIGAND AMB L'IO FÈRRIC",
ha estat realitzada sota la meua
direcció per en **Fc. Xavier Ribas i
Canals,** Llicenciat en Ciències
(Secció de Química).


Bellaterra, 23 de gener del 1987.

ÍNDIX

CAPÍTOL 1 - INTRODUCCIÓ	1
OBJECTIUS	7
BIBLIOGRAFIA	11
CAPÍTOL 2 - ESTUDI SOBRE ELS EQUILIBRIS DE HIDRÒLISI	
DEL FERRO(III) EN NaNO_3 0.5 M, A 25°C	13
INTRODUCCIÓ	14
EXPERIMENTAL	17
Reactius, Solucions i Aparells	17
Mètode d'investigació	18
RESULTATS I CÀLCULS	33
DISCUSSIÓ	42
BIBLIOGRAFIA	46
CAPÍTOL 3 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS	
ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID CÍTRIC	48
3A - <u>ESTUDI DELS EQUILIBRIS PROTOLÍTICS DEL SISTEMA</u>	
<u>H^+ - CITRAT</u>	53
INTRODUCCIÓ	53
EXPERIMENTAL	55
Reactius, Solucions i Aparells	55
Mètode d'investigació	56
RESULTATS I CÀLCULS	64
Tractament Gràfic	65
Tractament Numèric	70
CONFRONTACIÓ DELS RESULTATS	74
DISCUSSIÓ	79

3B	- <u>ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H^+ - FERRO(III) -</u>	
	- <u>CITRAT</u>	81
	INTRODUCCIÓ	81
	EXPERIMENTAL	83
	Reactius, Solucions i Aparells	83
	Mètode d'investigació	84
	Control dels efectes de la llum	89
	RESULTATS I CÀLCULS	91
	Tractament Gràfic	91
	Tractament Numèric	97
	DADES ADDICIONALS A $-LOG H > 6$	106
	DISCUSSIÓ	111
	BIBLIOGRAFIA	115

**CAPÍTOL 4 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS ENTRE
EL FERRO(III) I L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC ... 117**

4A	- <u>ESTUDI DELS EQUILIBRIS PROTOLÍTICS DEL SISTEMA</u>	
	<u>H^+ - 5-SULFOSALICILAT</u>	121
	INTRODUCCIÓ	121
	EXPERIMENTAL	124
	Reactius, Solucions i Aparells	124
	Mètode d'investigació	125
	RESULTATS I CÀLCULS	131
	Tractament Gràfic	132
	Tractament Numèric	134
	DISCUSSIÓ	141
4B	- <u>ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H^+ - FERRO(III) -</u>	
	- <u>5-SULFOSALICILAT</u>	144
	INTRODUCCIÓ	144
	EXPERIMENTAL	146
	Reactius, Solucions i Aparells	146
	Mètode d'investigació	147
	RESULTATS I CÀLCULS	153
	Tractament Gràfic	153
	Tractament Numèric	158

DADES ADDICIONALS A $-\text{LOG } H > 7$	168
DISCUSSIÓ	169
BIBLIOGRAFIA	171
CAPÍTOL 5 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS DE LLI- GAND MIXTE ENTRE EL FERRO(III), L'ÀCID 5-SUL- FOSALICÍLIC I L'ÀCID MALÒNIC	172
INTRODUCCIÓ	173
EXPERIMENTAL	179
Reactius, Solucions i Aparells	179
Mètode d'investigació	180
RESULTATS I CÀLCULS	189
Tractament Numèric	189
DISCUSSIÓ	198
BIBLIOGRAFIA	200
APLICACIONS ANALÍTIQUES DELS RESULTATS OBTINGUTS	201
DISSENY DE LES CONDICIONS	203
APLICACIÓ A MOSTRES DE FERRO(III) EN SOLUCIÓ	204
COMPARANÇA AMB ALTRES MODELS DE COM- PLEXACIÓ PER ALS MATEIXOS SISTEMES	205
BIBLIOGRAFIA	206
APÈNDIXS	210
A - SISTEMA AUTOMATITZAT PER AL CONTROL I ADQUISI- CIÓ DE DADES EN PROCESSOS POTENCIOMÈTRICS	211
INTRODUCCIÓ	211
CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES DELS APARELLS	219
DISCUSSIÓ	225
B - PROGRAMES DE CONTROL DEL SISTEMA AUTOMA- TITZAT	227
INTRODUCCIÓ	227
PROGRAMA "MANUAL"	228
Funcionament del Programa MANUAL ...	229

PROGRAMA "DGRAN"	234
Funcionament del Programa DGRAN	238
PROGRAMA "TITRO"	240
Funcionament del programa TITRO	241
C - EL PROGRAMA DE CÀLCUL "CAMAMA"	244
D - EL PROGRAMA DE CÀLCUL "DIAGRAN"	247
E - EL PROGRAMA "METLLI"	253
F - TRACTAMENT GRÀFIC "DELTA". DESENVOLUPAMENT	
TEÒRIC I PROGRAMA DE CÀLCUL	258
INTRODUCCIÓ	258
DESENVOLUPAMENT TEÒRIC	259
PROGRAMA DE CÀLCUL	263
CONCLUSIONS	266

CAPÍTOL 1 - INTRODUCCIÓ.

CAPÍTOL I - I N T R O D U C C I Ó .

Els treballs que es recullen a la present memòria formen part d'un estudi més ampli sobre la formació de complexos en solució dels ions fèrric i ferrós amb lligands carboxílics presents en el medi natural, considerant els aspectes bàsics de química en solució i les possibles aplicacions, tan en el modelatge de sistemes biològics com en el disseny i millora de procediments químics d'anàlisi.

Els treballs que es descriuen expliciten el comportament de l'ió Fe(III) en presència de l'àcid cítric i de l'àcid 5-sulfosalicílic. Per una altra banda, donada la im-

portància creixent de la formació de complexos mixtes de lligand, hem desenvolupat un estudi en el que es manifesta favorablement aquesta possibilitat entorn a l'ió fèrric en presència de lligands carboxílics de naturalesa diferent. La importància de les tècniques d'anàlisi en l'adquisició i tractament de les dades experimentals ha suposat una atenció especial reflexada en la informació que es presenta.

El coneixement sobre la formació de complexos en solució aquosa entre el ferro(III) i els àcids cítric i 5-sulfosalicílic és prou extens⁽¹⁻¹⁴⁾ donada la importància d'aquests sistemes tan en els medis naturals i biològics⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ com en les seves aplicacions en processos d'anàlisi química⁽¹⁸⁻²⁰⁾. En aquest sentit, és conegut el paper que juga el ferro en el cicle de l'àcid cítric⁽²¹⁾, activant l'aconitasa sota la formació de complexos ferro-citrat. Els mecanismes d'actuació del ferro en els processos biològics no són avui dia prou ben coneguts⁽¹⁵⁾, essent una part important d'aquesta situació deguda a la informació existent sobre la formació de complexos ferro - substracte biològic.

Pel que respecta a la utilització d'aquests lligands en Química Analítica, són conegudes les seves característiques d'agents emmascarants⁽¹⁹⁾, especialment l'àcid cítric, i d'indicadors⁽¹⁸⁾, com és el cas de l'àcid 5-sulfosalicílic per al ferro(III).

Malgrat aquesta profusa informació sobre els sistemes considerats, l'explicació i caracterització del seu comportament és força dispersa. Aquest fet es verifica per la diversitat de models trobats a la bibliografia i que són documentats en els capítols específics de la memòria present.

Avui dia és universalment acceptat que el control de qualsevol procés que contingui sistemes químics interaccionants necessita d'una descripció acurada d'aquests sis-

temes per tal de dissenyar les condicions adients al seu control i, si més no, per a conèixer amb una certa fiabilitat els mecanismes propis que possibiliten el procés.

El cas que ens ocupa podria ésser considerat com un exemple de sistemes en interacció química que, tan considerats aïllats com formant part de processos més complexes, els hi cal una revisió exhaustiva de la descripció del seu comportament. Aquesta revisió es centra principalment en els paràmetres que descriuen la seva especiació química, és a dir, els factors estequiomètrics i els valors de les corresponents lleis d'acció de masses.

Som conscients que aquests objectius han estat també en l'ànim dels autors de les dades recollides a la bibliografia. Tot i així, volem destacar dos fets explícits en la informació referenciada. Per una banda, la generació de dades experimentals restrictivament referida, en molts casos, a la zona àcida dels sistemes, quan el modelatge d'aquestes dades és extrapolat, en un gran nombre de situacions, al comportament del sistema en la zona bàsica. Per un altre cantó, el fet de la gran dispersió de models no pot atribuir-se ni a les diferents condicions termodinàmiques (temperatura i medi iònic, especialment) emprades en els diferents estudis ni a les diverses tècniques analítiques utilitzades en els corresponents treballs.

L'explicació més coherent que suggerim per a la situació actual de la informació sobre aquests sistemes és inherent tan a la dificultat del seu estudi, donada la naturalesa dels components que interaccionen, com a una metodologia poc adient que arriba, en alguns casos, a no considerar escrupulosament el comportament dels sistemes binaris ferro(III) - H_2O i lligand - H_2O .

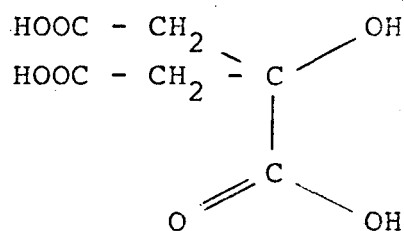
És evident que la dificultat dels sistemes en estudi explica les restriccions en la generació de dades

experimentals a la zona bàsica on, en el cas del sistema ferro(III) - citrat, per exemple, la capacitat de tamponament és mínima.

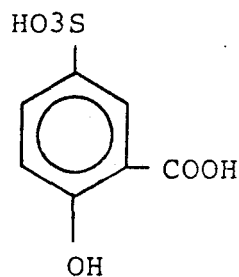
És necessari puntualitzar el paper (confirmat pels resultats obtinguts) que juguen, al llarg de l'estudi, les propietats àcid-base d'aquests sistemes. És per això que el control experimental de la funció d'acidesa és una dada bàsica per a descriure el sistema i, per aquest motiu, les imprecisions sobre aquest paràmetre es tradueixen, de forma difícilment predible, sobre la descripció i caracterització dels factors que determinen el model de comportament.

Hem de constatar que la naturalesa dels components dels sistemes en estudi, l'ió Fe^{3+} i els lligands àcids cítric i 5-sulfosalicílic, determina la dificultat del treball i d'ací la importància del seu coneixement.

Els àcids cítric i 5-sulfosalicílic són força diferents tan estructuralment com funcional :



àc. cítric



àc. 5-sulfosalicílic

El seu comportament àcid-base és força conegut, amb diferències importants, principalment referides als grups alcohòlics (molt més àcid el protò fenòlic que el corresponent al grup OH de l'àcid cítric), propietats àcides que es veuen exhaltades en presència de l'ió fèrric. Cap d'aquests àcids mostra una tendència significativa a la formació d'agregats en solució aquosa, al menys en les condicions de treball més utilitzades.

paraula "mixtes" té un significat genèric i les diferents menes de complexos mixtes es poden classificar en base al nombre d'espècies lliures unides en el complex i d'aquesta forma considerar les espècies com a binàries, ternàries, etc. El nombre d'espècies mixtes (lligands o ions metàl·lics) unides al membre central (ió metàl·lic o lligand) depèn de les relacions entre el nombre de coordinació dels ions metàl·lics i la possibilitat de donació electrònica dels àtoms del lligand, la qual cosa comporta un gran nombre de possibilitats diferents.

Fins ara, els més coneguts són els sistemes ternaris, independentment de si els components són un catió metàl·lic i dos lligands o a l'inrevés. Malgrat això, existeix una bona contribució sobre l'estudi de sistemes en solució consistents en un ió metàl·lic central i dos lligands diferents, com es mostra en alguns treballs de revisió^(32,33,34). Cal remarcar, altrament, que les dades sobre l'interacció de lligands amb àtoms d'oxigen com a donadors són escasses i els resultats mostren que aquesta situació és poc favorable. Malgrat això, hem volgut contribuir a estendre aquest camp als sistemes amb ferro(III) i lligands carbovílics, amb alguns resultats positius.

OBJECTIUS.

La informació descrita en les pàgines anteriors ens obre espai per a una investigació en el tema proposat que contribueixi a un millor coneixement dels sistemes en estudi, tot extenent la informació experimental a les situacions més conflictives. És cert que aquesta informació ens avisa de la dificultat de l'estudi, però que, tot reconeixent les nostres limitacions, pot ésser abordat amb una metodologia científica que contempli una estratègia adient i una aplicació escrupulosa de les tècniques d'anàlisi dels equilibris en solució.

Els objectius que es pretenen assolir amb el desenvolupament dels temes proposats es poden esquematitzar en els punts que segueixen :

1.- Estudi dels sistemes binaris implicats en els equilibris de complexació del ferro(III) amb els àcids cítric i 5-sulfosalicílic. Aquest punt contempla la determinació, sota les nostres condicions termodinàmiques, del comportament protolític de cadascun dels lligands esmentats i parant especial atenció als equilibris de hidròlisi de l'ió fèrric.

2.- Caracterització de l'especiació química en la formació de complexos en solució entre l'ió Fe^{3+} i l'àcid cítric, per una banda, i entre aquest mateix catió i l'àcid 5-sulfosalicílic, per una altra. Aquesta caracterització implica no tan sols la determinació de les estequiometries de les espècies formades, sinó també l'estabilitat de les mateixes, expressada pels valors de les constants d'equilibri corresponents.

3.- Investigació de les possibilitats de formació de complexos mixtes de lligand entre el ferro(III) i els àcids carboxílics. En aquest sentit, si el procés és favorable es procedirà a la caracterització de les espècies mixtes formades tot emprant la informació prèvia adient dels corresponents sistemes ferro(III) - lligand.

4.- Verificació experimental de la consecució de l'estat d'equilibri en les diferents situacions, tot comprovant la reversibilitat dels processos en estudi.

5.- Demostració de la validesa dels nostres resultats en aplicacions concretes a l'anàlisi química.

Per a dur a bon terme aquests objectius, emprarem el mètode d'anàlisi d'equilibris en solució⁽³⁵⁾. Aquest mètode es basa fonamentalment en els fets que segueixen :

- a) Utilització del mètode del medi iònic inert.
- b) Generació de dades experimentals sota la vigilància de la puresa dels reactius i la reproduïbilitat de les mesures adquirides.
- c) Interval de concentracions dels components tan ampli com sigui possible.
- d) Tractament de les dades amb mètodes gràfics i numèrics, sota el supòsit de la validesa de la llei d'acció de masses en les condicions experimentals considerades.

En el nostre cas hom ha fet servir NaNO_3 0.5 M com a medi iònic, donat que aquesta sal, en aquestes concentracions, reuneix les condicions adients per a mantenir constants els coeficients d'activitat de les espècies reaccionants. Per altra banda, s'havia observat com en solucions de ferro(III) en perclorat sòdic i en presència de lligands carboxílics, com l'àcid cítric, es donaven indicis de fotoreducció del ferro(III)⁽³⁶⁾, fet que no és detectable en medi nitrat. La temperatura de treball s'ha mantingut, en tots els casos a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Utilitzem, de forma sistemàtica, com a tècnica instrumental la potenciometria, pels seus avantatges en l'estudi dels equilibris⁽³⁷⁾, malgrat s'han emprat algunes proves espectrofotomètriques en el seguiment de situacions particulars. Hem de fer èmfasi en que la necessitat d'una adquisició contínua de dades ens ha obligat a la implantació d'un sistema automatitzat per al control de les experiències potenciomètriques. Aquest sistema ha estat desenvolupat conjuntament amb la professora V. Salvadó al nostre labora-

tori del Col·legi Universitari de Girona (Apèndixs A i B). Les dades recollides per aquest sistema automàtic eren tractades prèviament, mitjançant el "software" corresponent (Apèndixs C, D, E i F), efectuant-se un tractament més exhaustiu d'aquestes dades mitjançant el càlcul numèric adient amb programes específics, tot seguint una estratègia de càlcul que contemplava els resultats o indicacions gràfiques previs, en la sistemàtica complicació dels sistemes considerats.

Com es pot observar en l'exposició dels treballs realitzats, la present memòria s'estructura en diferents capítols que de forma successiva descriuen els estudis duts a terme. L'ordenació que hi apareix respon a la sistemàtica emprada en aquests estudis. A la fi de la memòria s'inclouen una sèrie d'apèndixs que es refereixen de forma genèrica a eines de treball emprades en més d'un estudi i desenvolupades en el procés d'investigació. És per aquesta causa que els hem considerat de forma separada.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bobtelsky, M; Jordan, J J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2286 (1947)
- 2.- Langford, OE; Quinan, JE J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2900 (1948)
- 3.- Warner, RC; Weber, I J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5086 (1953)
- 4.- Hamm, RE; Shull, CM; Grant, DM J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2111 (1954)
- 5.- Swinarsky, A; Adamiak, S Roczniki Chem. **36**, 1131 (1962)
- 6.- Timberlake, CF J. Chem. Soc. 5078 (1964)
- 7.- Gallet, JP; Pâris, RA Anal. Chim. Acta **39**, 341 (1967)
- 8.- Ramamoorthy, S; Manning, PG J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 1571 (1973)
- 9.- Agren, A Acta Chem. Scand. **8**; 266 (1954)
- 10.- Mc Bryde, WAE, i altres Canad. J. Chem. **48**, 2574 (1970)
- 11.- Morin, M, i altres Anal. Chim. Acta **57**, 123 (1971)
- 12.- Nikolskii, BP, i altres Doklady Akad. Nauk SSSR **194**, 1100 (1972)
- 13.- Popa, G; Dascalescu, E An. Univ. Bucuresti, Chim. **21**, 113 (1972)
- 14.- Ogawa, K; Tobe, N Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 223 (1966)
- 15.- Harrison, PM; Hoave, RJ "Metals in Biochemistry" Chapman & Hall Ltd. (1980)
- 16.- Da Silva, F; Williams, I "The Uptake of Elements by Biological Systems". Structure and Bonding **29**, 67 (1976)
- 17.- Brown, I "Iron Chlorosis in Plants". Adr. Agron. **13**, 329 (1961)
- 18.- Ringbom, A "Complexation in Analytical Chemistry" John Wiley & Sons, Inc. (1963)
- 19.- Perrin, DD "Masking and Demasking of Chemical Reactions". Chemical Analysis, vol **33** John Wiley & Sons, Inc. (1970)
- 20.- Sandell, EB "Colorimetric Determination of Trace Metals" Interscience Publishers, Inc. (1959)
- 21.- Glusker, JP The Enzymes V, 413 (1971)

- 22.- Sommer, BA; Margerum, DW Inorg. Chem. 9, 2517 (1970)
- 23.- Po, HN; Sutin, N Inorg. Chem. 10, 428 (1971)
- 24.- Cotton, FA; Wilkinson, G "Advanced Inorganic Chemistry" John Wiley & Sons, Inc. (1980)
- 25.- Milburn, RM J. Amer. Chem. Soc. 79, 537 (1957)
- 26.- Behar, B; Stein, G Isr. J. Chem. 7, 827 (1969)
- 27.- Tsao, MS Tesi. Univ. of California, Berkeley (1952)
- 28.- Milburn, RM; Vosburg, WC J. Amer. Chem. Soc. 77, 1352 (1955)
- 29.- Hedström, BOA Ark. Kemi 6, 1 (1953)
- 30.- Biedermann, G (quoted by Schlyter, K) Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm 195 (1962)
- 31.- Ostaccoli, G "Bioenergetics and Thermodynamics : Model Systems" Proceedings of the NATO Advanced Study Institute. D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland (1980)
- 32.- Marcus, Y; Eliezer, I Coord. Chem. Reviews 4, 273 (1969)
- 33.- Fridman, YD Proc. 3rd Symposium on Coordination Chemistry Ed. M.T. Beck, vol. II, Acad. Kiado p. 77 (1971)
- 34.- Perrin, DD "Analytical Chemistry : in memory of Anders Ringbom", Ed. E. Wänninen, Pergamon Press, Oxford (1977)
- 35.- Sillén, LG J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 176 (1958)
- 36.- Wikberg, P; Grenthe, I Comunicació personal. Dept. of Inorg. Chem. K.T.H. Stockholm (1982)
- 37.- Rossotti, FJC; Rossotti, H "The Determination of Stability Constants" McGraw-Hill (1961)

CAPÍTOL 2 - ESTUDI SOBRE ELS EQUILIBRIS DE HIDRÒLISI DEL
FERRO(III) EN NaNO_3 0.5M, A 25°C .

CAPÍTOL 2 - ESTUDI SOBRE ELS EQUILIBRIS DE HIDRÒLISI DEL FERRO(III) EN NaNO_3 0.5M, A 25°C.

INTRODUCCIÓ

Els equilibris de hidròlisi del Fe(III) han estat objecte de nombrosos estudis⁽¹⁻⁹⁾, habitualment per tècniques electroquímiques o espectroscòpiques, dels que les dades recollides en la Taula 2-1 en són exponent.

Aquests equilibris hidrolítics van ésser estudiats potenciomètricament per Hedström⁽⁸⁾, a 25°C i en NaClO_4 3 M,

mesurant a l'hora els potencials de dos elèctrodes: un elèctrode de vidre, sensible a les variacions en la concentració d'ió hidrogen lliure, i un elèctrode redox, que seguia les variacions en la concentració de Fe^{3+} en mesurar el potencial del parell $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ generat introduint ferro(II) en la solució de treball. El resultat del seu estudi ha estat confirmat, al menys en part, per altres investigadors, en especial les espècies $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ i $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, que han estat descrites en altres treballs, tan a partir de tècniques potenciomètriques⁽⁹⁾ com espectrofotomètriques⁽⁴⁻⁷⁾. Biedermann⁽⁹⁾ va repetir les mesures de Hedström, introduint una espècie minoritària addicional, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, que és un trímer de ferro(III).

L'espècie $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, proposada per Hedström i Biedermann a partir de mesures potenciomètriques, no es veu reflexada en cap dels estudis espectrofotomètrics, la qual cosa no ens ha d'estranyar doncs, segons Hedström, el nombre mig d'hidroxils units al ferro(III) que hom pot obtenir, com a màxim, abans no s'iniciï la precipitació, és de 0.5 - 0.7. En aquestes condicions, una espècie amb un nombre mig d'hidroxils de 2 haurà d'ésser, obviament, molt minoritària.

La necessitat de conèixer, sense cap mena de dubte, el millor model per descriure la hidròlisi del ferro(III), de vital importància per als estudis de complexació que es descriuen en els propers capítols, així com el fet que no existien dades directes de la hidròlisi del $\text{Fe}(\text{III})$ en NaNO_3 0.5 M, ens va decidir a determinar, per a aquest medi, aquests equilibris de hidròlisi i a comprovar, per a les nostres condicions, els models proposats pels diferents investigadors, i molt especialment el postulat per Biedermann⁽⁹⁾ que era, "a priori", el més complet de tots. El càlcul fet a partir de les nostres dades mitjançant els programes LETAGROP⁽¹⁰⁻¹¹⁾ i SUPERQUAD⁽¹²⁾ suggereix un model lleugerament diferent.

Taula 2.1 - Recull bibliogràfic dels productes de hidròlisi del Fe(III), a 25C. Les dades estan donades en forma de $\log \beta$.

Medi		Fe(OH)	Fe(OH) ₂	Fe ₂ (OH) ₂	Fe ₃ (OH) ₄	Fe ₄ (OH) ₁₂	Ref
0.03M	NaClO ₄	-2.45					4
0.25M	NaClO ₄	-2.66		-2.75			5
0.50M	NaClO ₄	-2.72					6
1.00M	NaClO ₄	-2.79		-2.72			7
3.00M	NaClO ₄	-3.05	-6.30	-2.91			8
3.00M	NaClO ₄	-3.05	-6.31	-2.96	-5.77		9
0.50M	NaNO ₃	-2.66		-1.91		-21.43	p.t.

La part experimental i part del tractament numèric de les dades del present estudi han estat realitzats durant una estada de recerca efectuada a l'"Istituto di Chimica Analítica Strumentale", de la Universitat de Torí (Itàlia), sota la supervisió dels professors Giorgio Ostaccoli i Pier Giuseppe Daniele, de l'esmentat centre.

EXPERIMENTAL

Reactius, Solucions i Aparells.

El nitrat fèrric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) emprat en els experiments, Merck, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. Es va verificar la seva puresa per reducció del ferro(III) a ferro(II) amb clorur d'estany(II) i posterior valoració amb una solució patró de dicromat, en presència de difenilaminsulfonat sòdic com a indicador ⁽¹³⁾. En cap cas fou inferior al 99.5%. L'acidesa lliure es determinà, en preparar les solucions stock, per addició a un volum determinat de solució de ferro(III) d'una quantitat equivalent de sal disòdica de l'EDTA i posterior valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat ⁽¹⁴⁾. Per calcular el punt final de cada valoració, hom ha utilitzat el mètode de Gran ⁽¹⁵⁾.

Les solucions de NaNO_3 , HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a la referència ⁽¹⁶⁾.

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius

i el control del procés s'han dut a terme mitjançant un equip automàtic de valoració AMEL del que disposava el centre italià on es van efectuar les mesures experimentals, tot fent servir els programes de control per a l'esmentat equip subministrats per la mateixa firma comercial i que vam modificar convenientment a fi i efecte d'adaptar-los a les característiques del present estudi. Un cop modificats, el seu funcionament era semblant al del nostre programa de control DGRAN, descrit a l'Apèndix B.

El sistema automàtic AMEL utilitzat estava compost pels aparells que segueixen:

* Un electròmetre digital AMEL Model 631, amb una precisió de ± 0.1 mV.

* Una bureta automàtica AMEL Model 233, equipada amb un capçal model '291/S10 que suporta una xeringa de 10 ml i amb una resolució de $\pm 1\mu$ l.

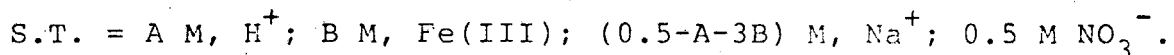
* Un microordinador APPLE II que efectuava el control del procés de valoració.

La comunicació entre l'ordinador i els diferents perifèrics s'efectuava via interfases en paral·lel, a diferència del nostre sistema automàtic, descrit a l'Apèndix A, en el que la comunicació es feia via interfases en sèrie RS-232C.

Mètode d'investigació

Cara a investigar els equilibris de hidròlisi del ferro(III), hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a 25°C , en diverses solucions preparades a partir de solucions stock de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 i NaNO_3 .

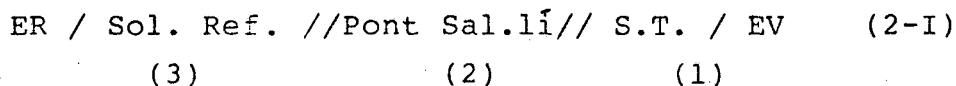
La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:



En cada experiment, la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de realització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la de valoració.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les quantitats adients de NaNO₃, cara a assegurar la constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E, de la cel.la es determinava després de cada addició. En aquest treball, com en la gran majoria dels estudis dels equilibris en solució, hom ha utilitzat una cel.la amb unió líquida, representada per l'esquema que segueix:



on EV representa l'elèctrode de vidre i ER, l'elèctrode de referència. El potencial de la cel.la el podem representar per la suma dels potencials de l'elèctrode de vidre (E_{ev}), de les dues unions líquides ($E_{j(1,2)}$ i $E_{j(2,3)}$) i de l'elèctrode de referència (E_{er}):

$$E = E_{ev} + E_{j(1,2)} + E_{j(2,3)} + E_{er} \quad (2-1)$$

En una valoració potenciomètrica, tan E_{er} com $E_{j(2,3)}$ romanen constants, pel que estaran inclosos en el potencial standard que calcularem a partir de les dades experimentals:

$$E' = E^{\circ}_{ev} + E_{j(2,3)} + E_{er} \quad (2-2)$$

Si tenim en compte això i considerem, a més, que l'elèctrode de referència emprat en el present estudi ja inclou, dins el mateix cos, la solució de referència (3) i el pont sal.lí (2), podem simplificar l'esquema anterior (2-I) de la forma que segueix:



on, aquest cop, ER representa el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. El potencial d'aquesta cel.la vindrà donat per:

$$E = E' + RT/F \cdot \ln h + RT/F \cdot \ln f_h + E_{j(1,2)} \quad (2-3)$$

on f_h representa el factor d'activitat de l'ió hidrogen lliure, en les condicions experimentals. El terme $E_{j(1,2)}$, que hom anomena habitualment "potencial d'unió líquida", és prou important (especialment en sistemes de les característiques del present estudi) com per merèixer que el comentem amb més detall.

El potencial de l'unió entre la solució de treball i el pont sal.lí vé donat per⁽¹⁷⁾:

$$E_{j(1,2)} = \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum t_i d(\ln [i]) + \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum t_i d(\ln f_i) \quad (2-4)$$

on t_i és el nombre de transport, f_i el factor d'activitat i $[i]$ la concentració, per a cada un dels ions presents a una i altra banda de l'unió líquida. Podem expressar aquest nombre

de transport en funció de les conductivitats equivalents, t_i ,

$$t_i = z_i \cdot \lambda_i \cdot |i| / (|z_i| \sum |z_i| \lambda_i |i|) \quad (2-5)$$

on z_i és la càrrega de l'ió i i $|z_i|$ el seu valor absolut. La resolució de les dues integrals de l'expressió (2-4) depèn molt de la forma en que es du a terme l'experimentació, la qual cosa afecta a les variacions de la concentració, els coeficients d'activitat i les conductivitats equivalents. Henderson proposa una equació que representa l'aproximació més senzilla (i la més usada) per a avaluar la primera integral, suposant la constància de les conductivitats equivalents. Aquesta equació és:

$$E_j(1,2) = \frac{RT}{T} \frac{\sum (z_i / |z_i|) \lambda_i (|i|_2 - |i|_1) \ln \sum |z_i| \lambda_i |i|_2}{\sum |z_i| \lambda_i (|i|_2 - |i|_1) \sum |z_i| \lambda_i |i|_1} \quad (2-6)$$

la qual ens dóna, en general, un valor molt proper al potencial d'unió líquida real si assumim que la variació dels factors d'activitat serà petita al llarg d'una valoració.

Molt sovint, com en el present treball, hom utilitza el mètode del medi iònic constant, addicionant a les solucions unes quantitats determinades d'un electròlit inert, de forma que es mantingui constant la força iònica de la dissolució al llarg dels experiments. En el nostre cas, l'electròlit usat ha estat NaNO_3 , i la força iònica s'ha ajustat a 0.5 M.

En un cas com aquest, els factors d'activitat romanen pràcticament constants, pel que la segona integral de l'expressió (2-4) no cal que sigui avaluada puix, en ésser constant, restarà inclosa dins el terme del potencial standard del sistema quan es calcula aquest a partir de les dades experimentals, juntament amb el terme corresponent als factors d'activitat de l'expressió (2-3).

$$E'' = E' + (RT/F) \cdot \ln f_h + (RT/F) \int_1^2 \sum t_i d(\ln f_i) \quad (2-7)$$

Si hom utilitza el mateix electròlit a una i altra banda de la unió líquida, i a la mateixa concentració, hom pot linealitzar el factor logarítmic que apareix en l'expressió (2-6) per a donar, a la fi⁽¹⁷⁾,

$$E_{j(1,2)} \cong \sum D_i (|i|_1 - |i|_2) \quad (2-8)$$

on

$$D_i = -\frac{RT}{F} \frac{z_i \lambda_i}{|z_i| \sum |z_i| \lambda_i |i|} \quad (2-9)$$

Així, per a dissolucions amb composició pràcticament idèntica, $E_{j(1,2)}$ es pot calcular com una suma de termes, un per a cada un dels ions presents que mostrin diferències de concentració entre una i altra banda de l'unio líquida. Excepte en aquest cas, cal resoldre l'equació de Henderson per a l'unio líquida considerada, resolució més o menys llarga segons la complexitat de les dissolucions existents a una i altra banda de l'unio.

En el cas dels equilibris de hidròlisi del Fe(III) hom ha utilitzat, com a solució de farciment del pont salí de l'elèctrode de referència, la dissolució standard subministrada, conjuntament amb l'elèctrode, per la firma ORION, i que és KNO_3 10% (1.051 M). En ésser electròlits diferents (malgrat tenir un ió comú) i estar presents en concentracions diverses, hem de resoldre l'equació de Henderson en la seva forma completa, (2-6).

Tanmateix, en ésser les variacions de concentració al llarg de l'experiment restringides a dos ions, H^+ i Na^+ , relativament petites i de forma que $\Delta \text{H}^+ = -\Delta \text{Na}^+$, podem separar aquests termes del numerador de tots els altres, que es mantindran constants. Si tenim en compte, a més, les variacions molt petites del factor logarítmic i del denominador de l'equació (2-6), podem escriure, aleshores :

$$E_{j(1,2)} = [-(RT/F) * (\lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{Na}}) * h/S + (RT/F) * (TC/S)] * L \quad (2-10)$$

on L representa el terme logarítmic, S el denominador de l'equació (2-6) i TC els termes constants un cop ordenada l'expressió (2-6) segons (2-10). En ésser, com ja hem dit abans, L i S pràcticament constants, seran inclosos en el terme del potencial standard del sistema quan es calcula aquest a partir de les dades experimentals. Així,

$$E^{\circ} = E'' + (RT/F) * (TC/S) * L \quad (2-11)$$

Aleshores, la part del potencial d'unió líquida que és funció de les diferències en la concentració d'ió hidrogen a una i altra banda de l'unió, el podem escriure de la forma que segueix:

$$E_{jh} = -(RT/F) * (\lambda_H - \lambda_{Na}) * (L/S) * h = j * h \quad (2-12)$$

on j és un terme pràcticament constant en ésser λ_H i λ_{Na} constants i les variacions de L i S molt petites.

Substituint en l'expressió (2-12) els paràmetres necessaris per al càlcul de j pels valors experimentals de les concentracions i les dades bibliogràfiques⁽¹⁸⁾, hom obté un valor de:

$$j = -59.3$$

que és el valor que utilitzarem per als càlculs en aquest capítol, un cop comprovada la seva validesa a partir de les dades experimentals.

En l'equilibri, podem escriure E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + j * h \quad (2-15)$$

Ambdós paràmetres, E° i j , poden determinar-se per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran, en absència de Fe(III).

Tractant les dades experimentals amb el programa CAMAMA (Apèndix C) hom obté els valors de E° i j que forneixen el millor ajustament, a partir d'una regressió lineal múltiple. Els diferents valors d'aquestes dues constants que s'han calculat a partir de les dades experimentals es recullen en la Taula 2.2 . Com hom pot veure, el valor mig de la constant j és molt semblant al que hom obté a partir de la resolució de l'equació de Henderson.

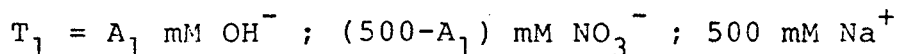
A fi i efecte d'obtenir valors de potencial standard amb una més gran independència dels errors experimentals, hom ha optat, un cop confirmada la validesa per a les nostres condicions experimentals del valor de j previst per l'equació de Henderson, per recalculer els E° mitjançant el programa DIAGRAM (Apèndix D). Aquest programa calcula i refina el potencial standard, el volum equivalent i la concentració inicial de protons a partir de les dades experimentals, considerant els efectes del potencial d'unió líquida (que en aquest cas calcularem amb $j = -59.3$). Aquests són els valors dels E° que s'utilitzaran en els càlculs posteriors i que estan recollits, també, en la Taula 2.2 . Introduint els dos paràmetres E° i j en l'equació (2-15), es calcula, per a cada mesura experimental, la concentració d'ió hidrogen lliure, h .

La Figura 2-I mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes de valoració (ml NaOH 0.1N v.s. $-\log h$), per a diferents concentracions de Fe(III). En la Taula 2.3 es recullen les dades de les valoracions realitzades en el present estudi i que s'han representat en la figura esmentada.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que les primeres mesures assolien ràpidament el potencial d'equilibri, a la zona amb $-\log h > 2.5$, el temps necessari per a assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a les dues hores.

A fi i efecte d'evitar un excés local de NaOH en fer les addicions d'àlcali, la qual cosa podria provocar la precipitació de l'hidròxid de Fe(III), el programa de control del sistema es va establir de forma que la quantitat adient de reactius a afegir s'introduís en fraccions de 0.002-0.004 ml, convenientment espaiades.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant la solució T_1 de composició general:



En els diferents experiments, la concentració de ferro(III) va variar dins l'interval 3 - 0.2 mM i els valors de $-\log h$ entre 1.8 i 3.8 . Com hom pot veure, s'han seguit les condicions per a la validesa del mètode del medi iònic inert, que limiten l'ús dels components reaccionants a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi⁽¹⁹⁾.

Tots els experiments s'han dut a terme en una cel·la termostatada , a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Taula 2.2 - Resultats del càlcul de j i E° mitjançant el programa CAMAMA, i de E° pel programa DIAGRAM amb $j=-59.3$.

Valoració	Programa CAMAMA		Programa DIAGRAM
	j	E°	E°
1	-59.4	408.3	408.3
2	-57.9	407.8	408.0
3	-65.2	400.7	400.4
4	-61.7	400.9	400.7
5	-61.3	400.1	399.9

Valor mig de la constant j : -61.1 .

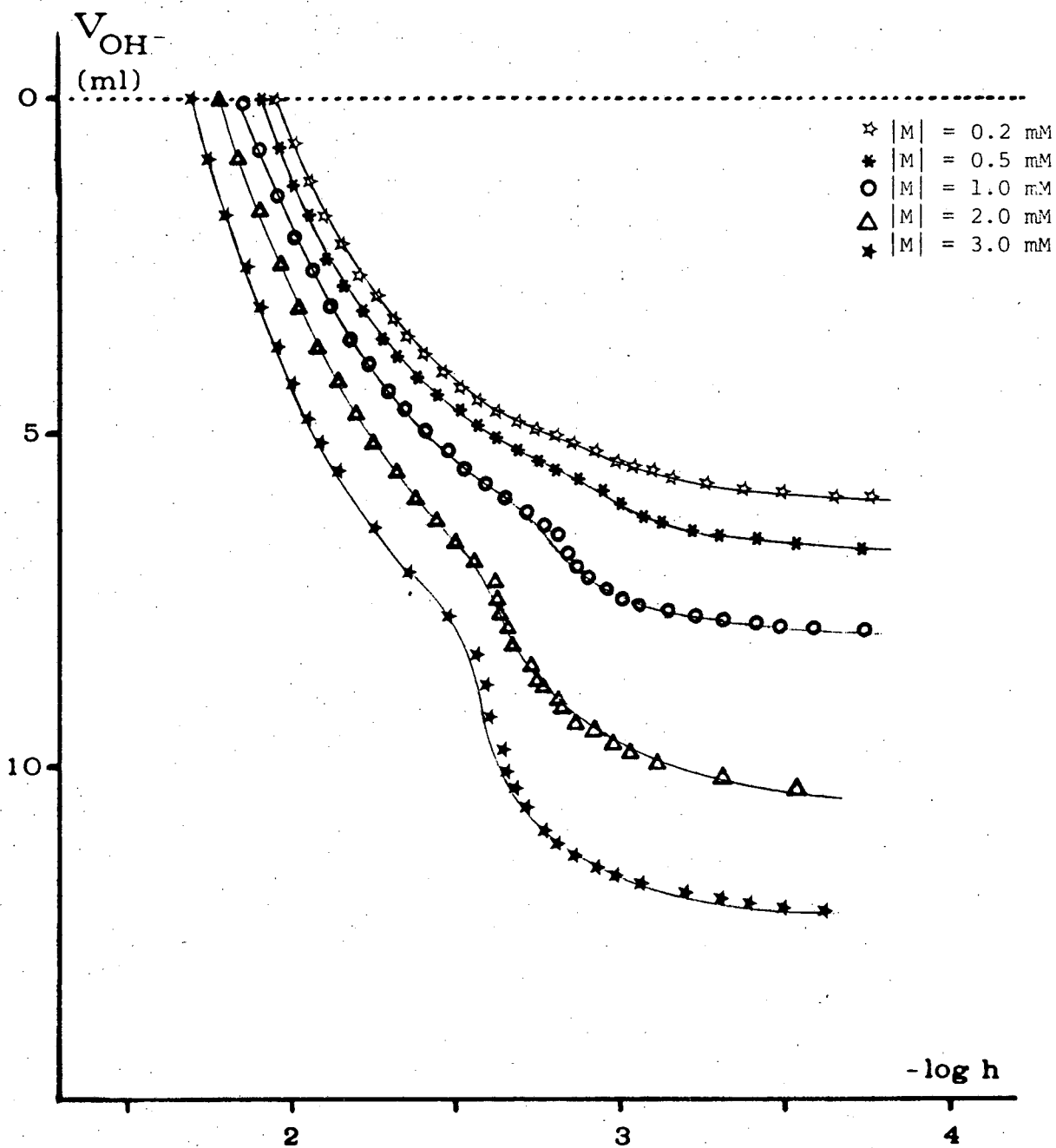


FIGURA 2-I - Corbes de valoració de les diferents solucions analitzades. Les línies contínues representen les corbes teòriques calculades a partir del model proposat.

Taula 2.3 - Dades obtingudes en les diferents valoracions potenciomètriques de ferro(III) amb hidròxid sòdic 0.1 M, en NaNO_3 0.5 M i a 25 ± 0.1 °C.

VALORACIÓ 1

$E^{\circ} = 408.3 \text{ mV}$

$V_{\circ} = 44.25 \text{ ml}$

	A		B	
	-----		-----	
S.T. =	0.01899		0.00299	
T_1 =	-0.10000		0.00000	
	V_T	E	V_T	E
	-----	-----	-----	-----
	0.00	303.2	9.68	251.5
	0.92	300.1	10.05	250.1
	1.74	297.1	10.38	284.4
	2.48	294.1	10.68	247.1
	3.14	291.2	10.93	243.9
	3.74	288.3	11.18	241.7
	4.28	285.5	11.38	238.9
	4.78	282.7	11.55	235.1
	5.24	279.8	11.70	231.2
	5.60	277.4	11.85	226.4
	6.43	271.5	12.00	219.5
	7.13	266.7	12.10	213.2
	7.75	260.8	12.17	206.8
	8.30	255.5	12.23	201.3
	8.80	253.9	12.28	194.3
	9.25	253.5	12.33	184.9

Taula 2.3 - (CONTINUACIÓ)

VALORACIÓ 2

$E^{\circ} = 408.0 \text{ mV}$

$V_{\circ} = 50.00 \text{ ml}$

	A		B	
	-----		-----	
S.T. =	0.01540		0.00196	
T_1 =	-0.10000		0.00000	
	V_T	E	V_T	E
	-----	-----	-----	-----
	0.00	300.0	7.78	251.1
	0.92	296.8	8.00	250.2
	1.74	293.6	8.22	248.6
	2.48	290.4	8.42	248.5
	3.14	287.0	8.60	245.4
	3.74	283.7	8.76	245.4
	4.28	280.4	8.92	243.6
	4.78	276.9	9.08	241.3
	5.24	273.4	9.22	241.1
	5.64	269.5	9.42	237.6
	6.04	266.1	9.60	234.7
	6.38	262.5	9.75	231.7
	6.70	259.0	9.90	228.2
	7.00	255.6	10.05	223.4
	7.28	252.2	10.30	212.2
	7.54	251.5	10.45	198.6

Taula 2.3 - (CONTINUACIÓ)

VALORACIÓ 3

$E^{\circ} = 400.4 \text{ mV}$

$V_{\circ} = 50.00 \text{ ml}$

	A		B	
	-----		-----	
S.T. =	0.01332		0.00098	
T_1 =	-0.10000		0.00000	
	V_T	E	V_T	E
	-----	-----	-----	-----
	0.00	289.6	6.38	236.2
	0.76	286.4	6.56	233.0
	1.44	283.4	6.86	231.7
	2.06	280.3	6.98	231.3
	2.62	277.1	7.10	230.3
	3.12	273.9	7.22	228.3
	3.58	270.7	7.34	224.3
	4.00	267.3	7.46	222.2
	4.38	263.7	7.58	218.5
	4.72	260.2	7.70	213.2
	5.02	256.9	7.78	208.5
	5.30	253.3	7.84	204.1
	5.56	249.6	7.90	198.2
	5.78	246.0	7.94	193.3
	6.00	242.6	7.98	187.2
	6.20	239.1	8.02	178.8

Taula 2.3 - (CONTINUACIÓ)

VALORACIÓ 4

$$E^{\circ} = 400.7 \text{ mV}$$

$$V_{\circ} = 50.25 \text{ ml}$$

A		B	
-----		-----	
S.T. =	0.01222		0.00049
T ₁ =	-0.10000		0.00000
V _T	E	V _T	E
-----	-----	-----	-----
0.00	287.8	5.60	234.3
0.68	284.8	5.72	231.0
1.30	281.8	5.84	227.9
1.86	278.7	5.96	226.1
2.36	275.6	6.08	222.8
2.82	272.4	6.20	222.3
3.22	269.2	6.32	218.8
3.58	266.0	6.40	216.0
3.90	262.8	6.48	212.1
4.20	259.3	6.54	208.5
4.46	256.0	6.58	205.8
4.70	252.5	6.62	202.9
4.92	248.8	6.66	199.0
5.12	245.2	6.70	194.2
5.30	241.5	6.74	188.2
5.46	237.8	6.78	180.3

Taula 2.3 - (CONTINUACIÓ)

VALORACIÓ 5

$E^{\circ} = 399.9 \text{ mV}$

$V_{\circ} = 50.10 \text{ ml}$

	A		B
	-----		-----
S.T. =	0.01164		0.00020
T ₁ =	-0.10000		0.00000
V _T	E	V _T	E
-----	-----	-----	-----
0.00	284.6	4.86	241.4
0.66	281.7	5.00	238.0
1.24	278.7	5.12	234.8
1.76	275.6	5.24	231.1
2.20	272.6	5.36	227.0
2.62	269.4	5.48	222.2
2.98	266.5	5.56	218.6
3.32	263.4	5.64	214.5
3.62	260.5	5.72	210.7
3.88	257.6	5.80	206.4
4.12	254.4	5.88	199.9
4.34	251.2	5.94	192.8
4.52	248.2	6.00	183.4
4.70	244.8		

RESULTATS I CÀLCULS.

La formació dels productes de hidròlisi del Fe(III) pot expressar-se mitjançant l'equació general:



on β_{pq} representa la constant de formació per als diferents valors de p i q. Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

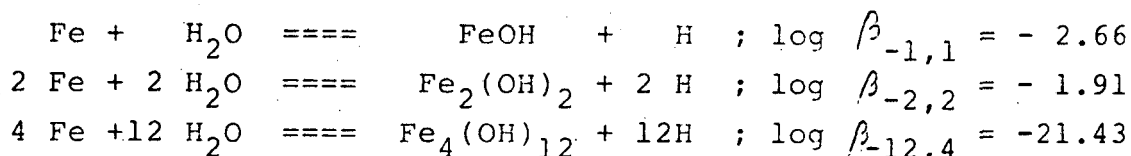
Com hom ha esmentat, les corbes experimentals es recullen a la Figura 2-I. Mitjançant de l'estudi d'aquesta informació gràfica es pot observar la presència, a partir de valors de $-\log h > 2.5$, d'una espècie (o espècies) que allibera un gran nombre de protons (corresponent a una relació M:OH final de 1:3) i de naturalesa possiblement polinuclear, en fer-se menys important en disminuir la concentració de metall.

L'estequiometria dels complexos així com els valors de les constants β_{pq} s'han determinat mitjançant l'anàlisi numèrica de les dades obtingudes. Per a aquesta finalitat, s'han utilitzat dos programes de càlcul diferents: el LETAGROP-NYTIT⁽¹⁰⁻¹¹⁾ i el SUPERQUAD⁽¹²⁾. Ambdós programes utilitzen el mètode dels mínims quadrats generalitzats i basen els seus càlculs en la minimització de la suma quadràtica U, definida com:

$$U = \sum_{N_p} (E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})^2$$

on E_{exp} representa els valors experimentals mesurats potenciomètricament, E_{calc} els valors corresponents calculats pel programa assumint un determinat model d'espècies formades i constants associades, i N_p representa el nombre de punts experimentals.

El càlcul es va iniciar considerant els resultats trobats prèviament a la literatura química i recollits en la Taula 2.1, per a ajustar les nostres dades experimentals. En aquest sentit, la Taula 2.4 recull els resultats obtinguts. Com es pot veure en aquesta, el millor ajustament s'assoleix considerant els equilibris que segueixen:



La presència d'altres espècies químiques no s'ha detectat mitjançant el tractament numèric de les dades en les dissolucions estudiades. Tanmateix, cal remarcar que les espècies $\text{Fe}_3(\text{OH})_9$ i $\text{Fe}_5(\text{OH})_{15}$, per separat, forneixen un bon ajustament del model proposat a les dades experimentals, malgrat quan hom les posa a competir amb $\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$ aquesta les desplaça del model finalment proposat.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, $\sigma(E)$, recollida a la Taula 2.4, indica un nivell de confiança en el model superior al 99 %, per a les mesures experimentals usades en els càlculs. Aquests valors calculats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se si sotmetem les dades experimentals a un refinament dels possibles errors analítics en la determinació de les concentracions inicials d'ió hidrogen de cada una de les solucions estudiades. Els resultats d'aquest refinament es recullen també a la Taula 2.4. A la Figura 2-II es recullen, per a cada punt, els valors de la funció ($E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$). Com es pot observar, no es presenten desviacions sistemàtiques.

Malgrat a la Figura 2-I s'ha representat la valoració n^o 1, aquesta no ha estat utilitzada en els càlculs numèrics en presentar, en el refinament de la concentració i-

nicial d'ió hidrogen, una variació de l'ordre del 3% en el valor calculat respecte a l'experimental quan en els altres casos aquesta variació era inferior al 0.5%. Tanmateix, hom ha cregut interessant representar-la per a mostrar millor el comportament químic del sistema en estudi.

Un cop determinades amb precisió les estequiometries de les espècies presents en els equilibris i els valors de les corresponents constants de formació, hom ha calculat la distribució d'aquestes espècies en funció de $-\log h$ mitjançant el programa HALTAFALL⁽²⁰⁾. La representació d'aquest càlcul, per a dues concentracions diferents de metall, es mostra a les Figures 2-III i 2-IV. Hom ha calculat també el diagrama de predominància de les espècies presents en els equilibris en funció de $-\log h$ utilitzant el programa PREDOM⁽²¹⁾, que s'ha il.lustrat a la Figura 2-V.

Taula 2.4 - Resultats del tractament numèric de les dades. Resum dels models assajats i resultats dels càlculs. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant les concentracions totals d'ió hidrogen.

MODEL (pq)	U	σ	$\log \beta_{pq}$
-1,1	0.47E+06	75.2	-2.68
-2,1			REBUTJAT
-2,2			-1.89
-4,3			REBUTJAT

-1,1	0.43E+06	75.0	-2.68
-2,2			-1.89
-3,2			REBUTJAT
-4,2			REBUTJAT
-5,2			REBUTJAT
-6,2			REBUTJAT
-7,2			REBUTJAT
-8,2			REBUTJAT

-1,1	0.45E+02	0.85	-2.68+0.10
-2,2			-1.87+0.13
-3,1			REBUTJAT
-3,3			REBUTJAT
-5,3			REBUTJAT
-6,3			REBUTJAT
-7,3			REBUTJAT
-8,3			REBUTJAT
-9,3			-17.11+0.11

-1,1	0.29E+02	0.74	-2.66+0.10
-2,2			-1.91+0.10
-4,4			REBUTJAT
-5,4			REBUTJAT
-6,4			REBUTJAT
-7,4			REBUTJAT
-9,4			REBUTJAT
-10,4			REBUTJAT
-12,4			-21.43+0.15

(segueix)

Taula 2.4 - (CONTINUACIÓ)

MODEL (pq)	U	σ	$\log \beta_{pq}$
-1,1	0.35E+02	0.81	-2.68+0.10
-2,2			-1.88+0.10
-15,5			-25.97+0.16
-18,6			REBUTJAT

-1,1	0.29E+02	0.74	-2.66+0.10(+0.06)
-2,2	(0.16E+02)	(0.55)	-1.91+0.10(+0.08)
-9,3			REBUTJAT
-12,4			-21.43+0.15(+0.10)
-15,5			REBUTJAT

-1,1	0.29E+02	0.74	-2.66+0.10
-2,2			-1.91+0.10
-12,4			-21.43+0.15
-11,4			REBUTJAT
-13,4			REBUTJAT

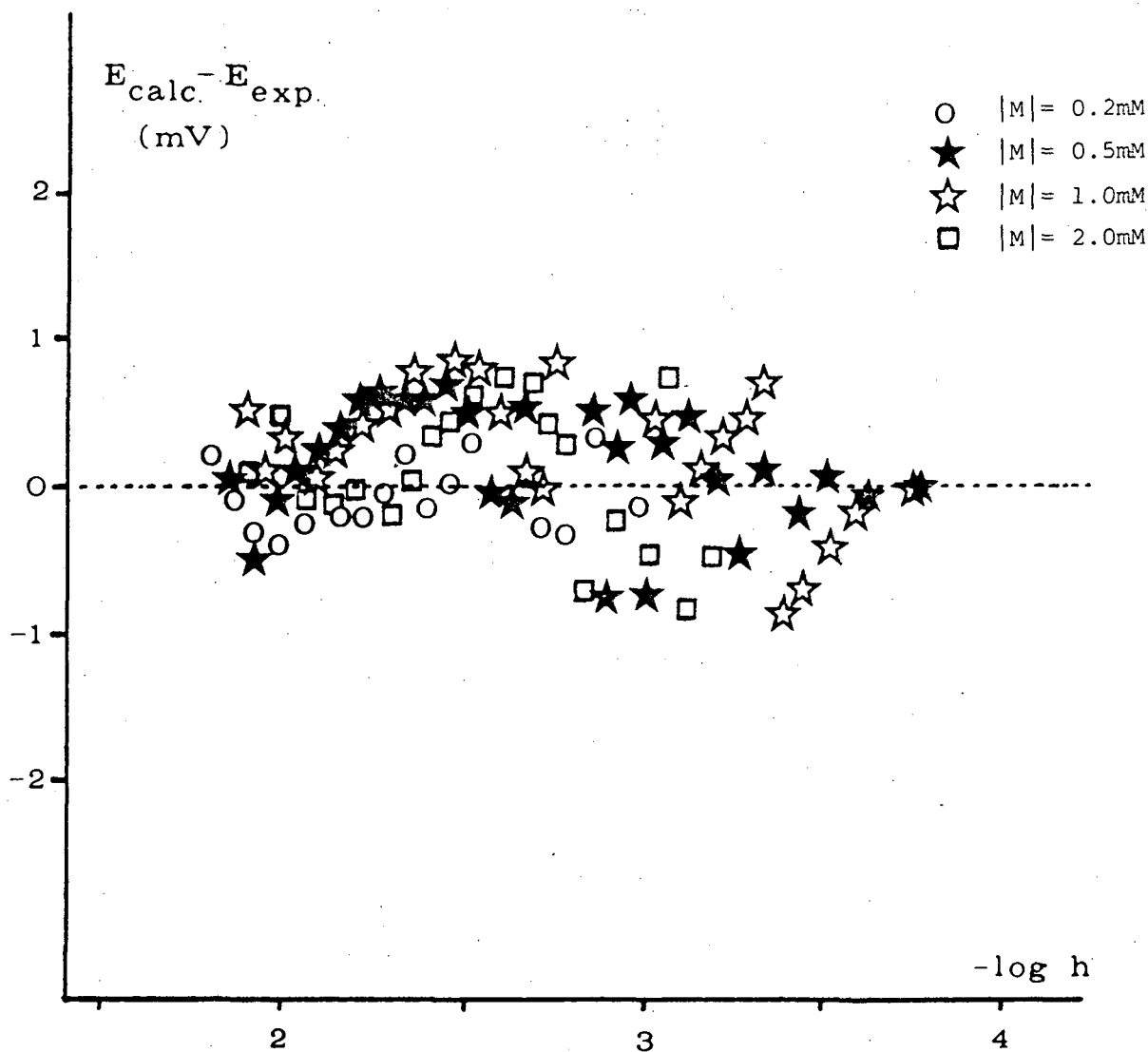


FIGURA 2-II - Representació de les desviacions del potencial calculat respecte a l'experimental, en funció de $-\log h$.

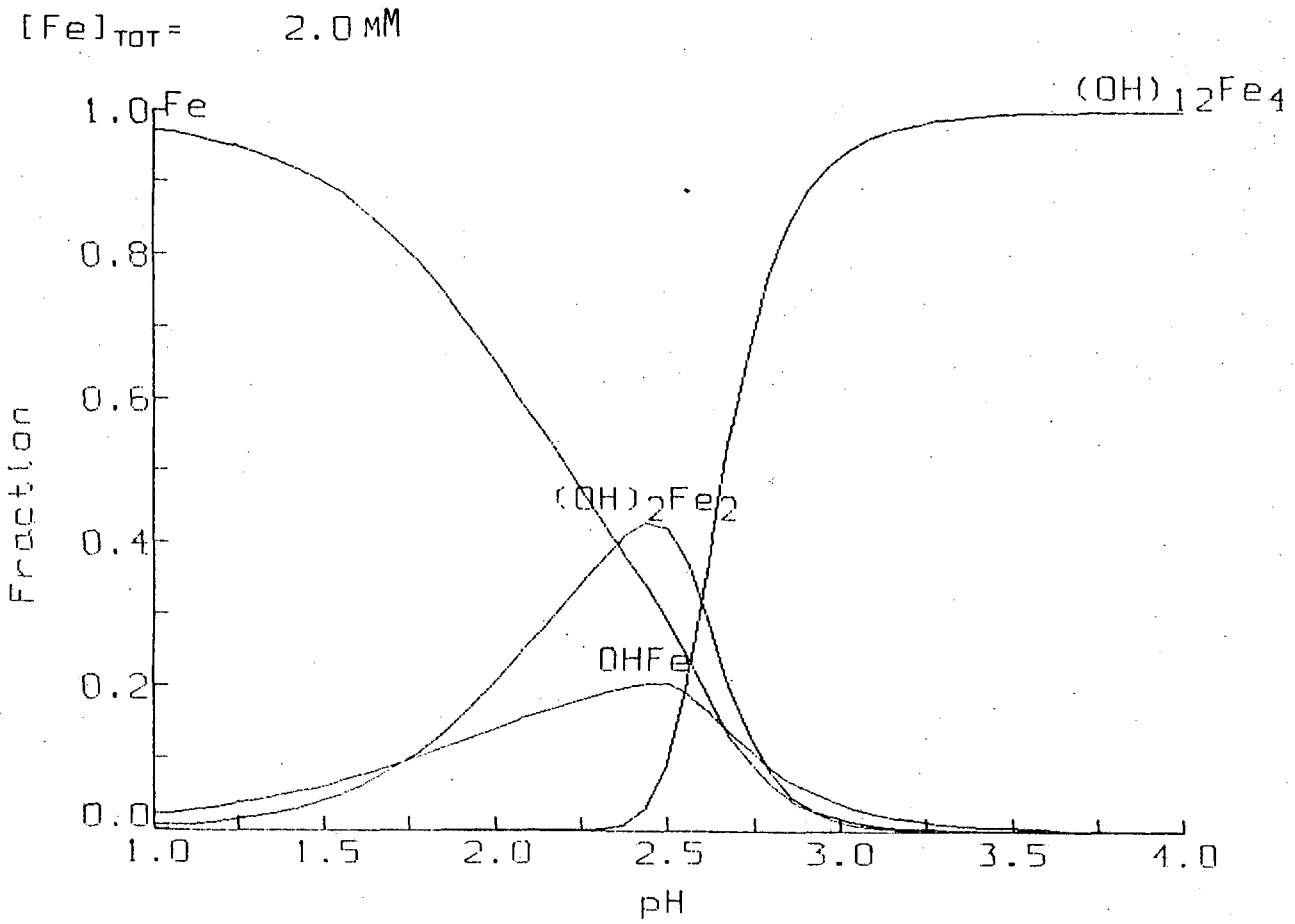


FIGURA 2-III - Diagrama de distribuci3, en funci3 del pH, de les esp3cies en soluci3.

$[\text{Fe}]_{\text{TOT}} = 0.50\text{MM}$

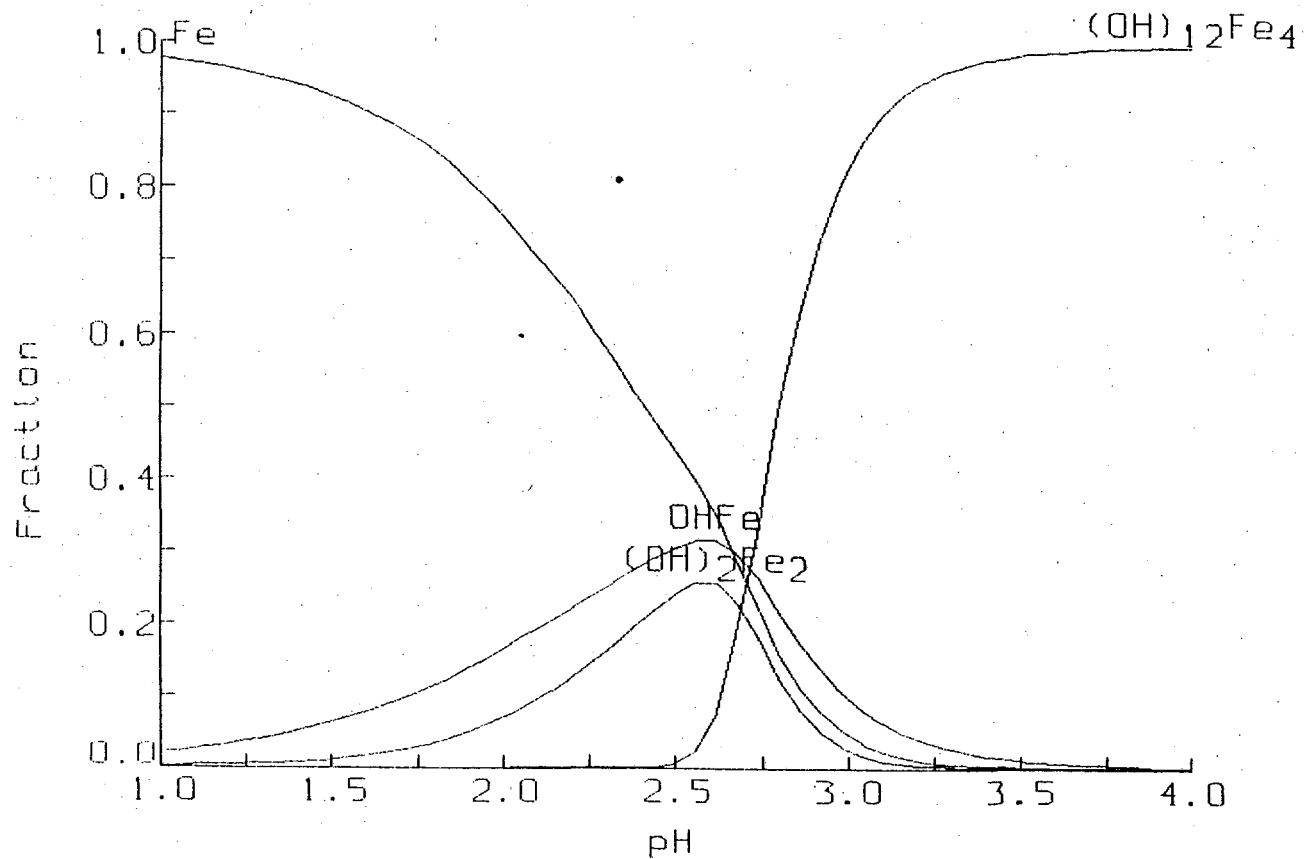


FIGURA 2-IV - Diagrama de distribució, en funció de $-\log h$, de les espècies presents en solució.

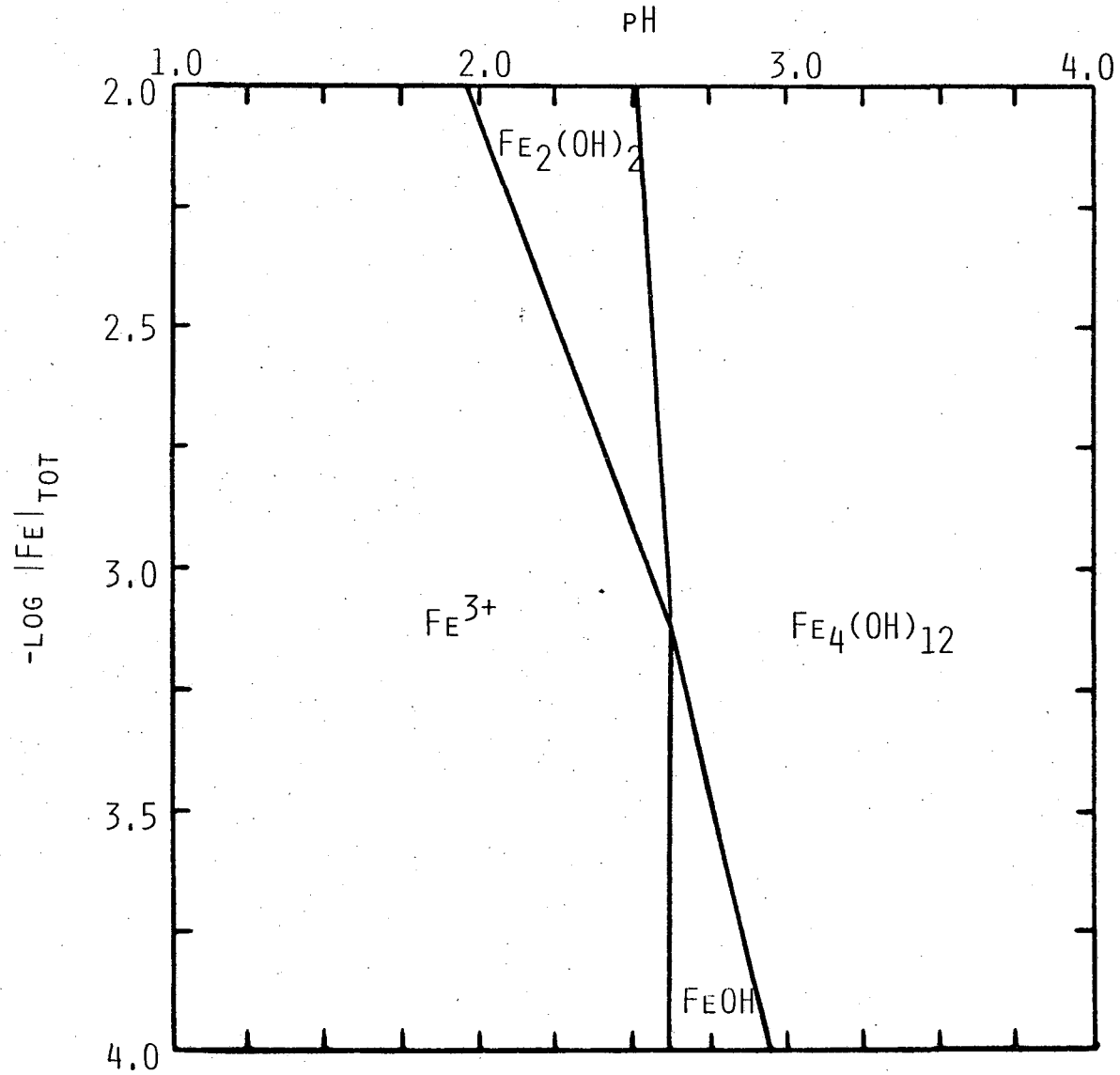


FIGURA 2-V - Diagrama d'àrees de predominància de les espècies presents en les solucions aquoses de Fe^{3+} .

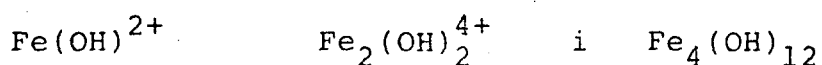
DISCUSSIÓ

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema.

Per una altra banda, com pot observar-se a la Figura 2-I, la variació sistemàtica de la concentració de ferro(III) en les diferents valoracions dóna com a resultat una variació sistemàtica en el mateix sentit, tot mostrant les característiques àcides d'aquest catió.

L'estudi de la Figura 2-I, a més, ens mostra l'existència d'espècies polinuclears, la qual cosa es veu reflexada en el model proposat per al comportament hidrolític del Fe(III).

Els resultats obtinguts en el tractament de les dades han posat de manifest que en les nostres condicions de treball és determinant la consideració de les espècies :



com a millor model per a explicar les dades experimentals del sistema en estudi, malgrat no pot descartar-se la presència d'altres espècies polimèriques de fórmula general $(\text{Fe}(\text{OH})_3)_n$, amb valors de n entre 3 i 5, essent el valor de n=4 el més probable, en les nostres condicions experimentals, segons es dedueix del tractament numèric de les dades obtingudes en el present estudi.

A la Figura 2-II hem representat els valors de la funció $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$ v.s. $-\log h$, no observant en ella l'existència de desviacions sistemàtiques.

Com es recull a la Taula 2.1, cap dels autors que prèviament han estudiat aquest sistema ha posat de manifest l'existència de l'espècie $\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$. Per altra banda, l'espècie $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ només ha estat considerada a les referències (8,9) i en el tractament de les nostres dades experimentals ha estat rebutjada. A la referència (9) també es considera la formació de l'espècie $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, que tampoc s'ajusta a les nostres dades, possiblement degut a que hem arribat a valors de $-\log h$ més alts que a la dita referència. Tanmateix, en aquesta es suggereix la possibilitat d'existència d'altres espècies hidrolítiques de ferro(III) amb un cert grau de polinuclearitat que, fins i tot, podria superar el nombre de tres nuclis de Fe(III), especialment quan les dades experimentals corresponen a les condicions que anomena "de sobresaturació", on l'existència del sòlid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és termodinàmicament possible malgrat la seva aparició no ha estat observada en les solucions analitzades. L'existència de l'espècie $\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$ és, per tant, perfectament compatible amb l'informació que fins avui teniem del comportament del catió Fe^{3+} en solució aquosa.

Finalment, els estudis de complexació del Fe(III) amb àcids carboxílics (22,23) han posat de manifest l'existència d'espècies complexes trinuclears d'estequiometria H,M,L de -6,3,3. En el segon (23), es suggereix que aquests complexos podrien presentar una estructura cíclica amb tres àtoms de ferro(III) units per tres ponts hidroxil situats en un mateix pla. Partint d'aquest suggeriment, a la Figura 2-VI ens atrevim a suggerir l'estructura que creiem més probable per a l'espècie $\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$. Aquesta estructura es proposa a partir de l'estequiometria de l'espècie, que afavoreix estereoquímicament una estructura cíclica en detriment de les lineals. Les estructures de les altres dues espècies presents en les solucions aquoses de ferro(III), FeOH^{2+} i $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, es mostren a la Figura 2-VII.

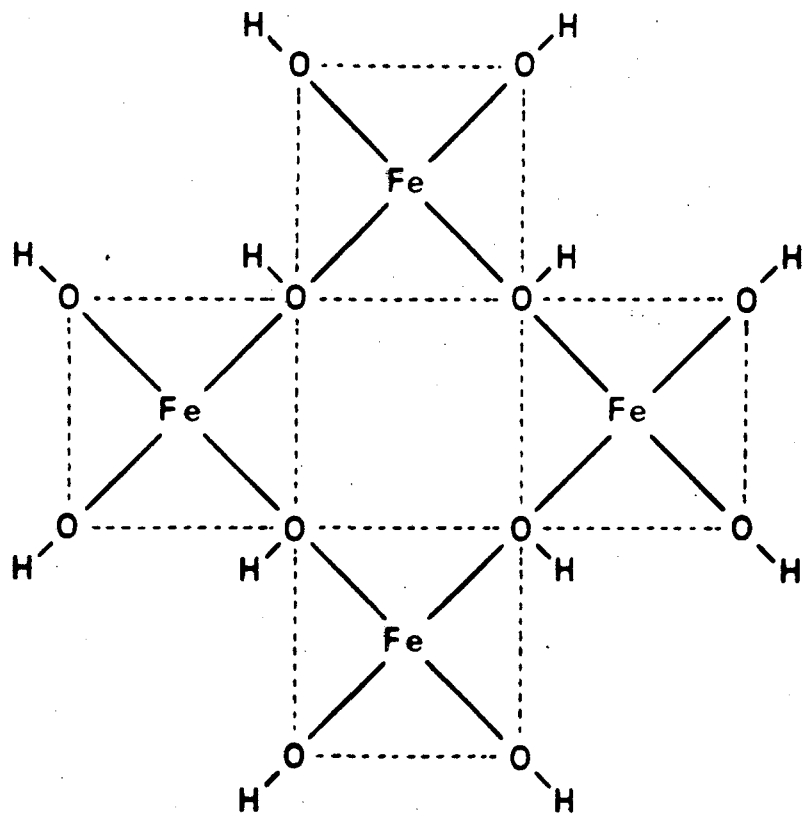
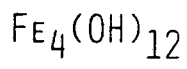


FIGURA 2-VI - Possible estructura de l'espècie complexa $\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$.

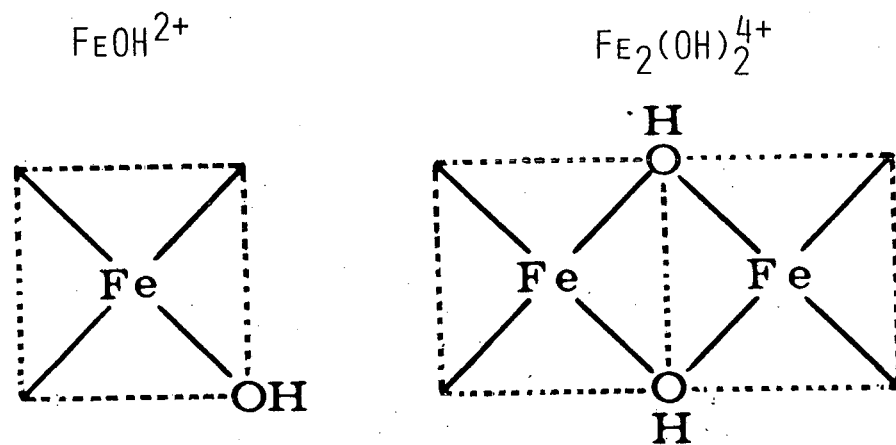


FIGURA 2-VII - Estructures de les dues espècies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ presents en les solucions aquòses de ferro(III).

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Sillén, LG; Martell, AE "Stability Constants" (1964); 1th sup. (1971)
- 2.- IUPAC "Stability Constants of Metal Ion Complexes" (1973)
- 3.- Martell, AE; Smith, RW "Critical Stability Constants" (1977) ; 1th sup. (1982)
- 4.- Milburn, RM J. Amer. Chem. Soc. 79, 537 (1957)
- 5.- Behar, B; Stein, G Isr. J. Chem. 7, 827 (1969)
- 6.- Tsao, MS Tesi Univ. of California, Berkeley (1952)
- 7.- Milburn, RM; Vosburg, WC J. Amer. Chem. Soc. 77, 1352 (1955)
- 8.- Hedström, BOA Ark. Kemi 6, 1 (1953)
- 9.- Biedermann, G (quoted by Schlyter, K) Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm 195 (1962)
- 10.- Liem, DH Acta Chem. Scand. 25, 1521 (1971)
- 11.- Sillén, LG; Warnquist, B Arkiv Kemi 31, 377 (1969)
- 12.- Vacca, A; Sabattini, A Proceedings of the International School on Metal Complexes in Solution , Palermo (Italia) (1983)
- 13.- Vogel, AI "Quantitative Inorganic Analysis", Longman (Londres, 1963)
- 14.- Charlot, G "Química Analítica General". Vol. 1 Toray-Masson (1971)
- 15.- Gran, G The Analyst 77, 661 (1951)
- 16.- "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorganic Chemistry. The Royal Institute of Technology. Stockholm (1956).
- 17.- Baes, CF; Mesmer, RE "The Hydrolysis of Cations" , John Wiley & Sons (1976)
- 18.- Weast, RC "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 58^a Edición. CRC Press (1977/78)

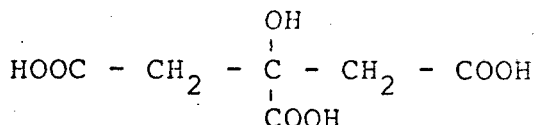
- 19.- Biedermann, G , dins Goldberg, ED, ed. "The Nature of Sea Water" Dahlem Konf., Berlin (1975)
- 20.- Ingri, N; Kakolowicz, W; Sillén, LG; Warnquist, B
Talanta 14, 1261 (1967)
- 21.- Puigdomènech, I Comunicació personal. Dept. of Inorganic Chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm (1982)
- 22.- Timberlake, CF J. Chem. Soc. 1229 (1964)
- 23.- Salvadó, V Tesi Doctoral Col·legi Universitari de Girona - U.A.B. (1987).

**CAPÍTOL 3 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS ENTRE EL
FERRO(III) I L'ÀCID CÍTRIC.**

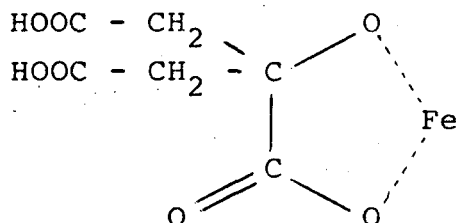
CAPÍTOL 3 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID CÍTRIC.

Dins l'estudi sistemàtic de lligands orgànics amb grups carboxílics com a agents complexants del ferro(III), hem començat escollint el citrat, tan per les seves característiques químiques com per la seva importància en el medi natural i industrial. Com altres lligands policarboxílics, el citrat impedeix la precipitació de l'hidròxid fèrric en solució aquosa, la qual cosa mostra l'estabilitat de les espècies complexes formades.

L'àcid cítric (àcid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílic) el podem representar de la forma:



Podem observar la presència d'un grup hidroxil en l'estructura del lligand pel que cal pensar, a causa de la gran afinitat del ferro(III) per aquests grups funcionals, que aquest serà un dels grups actius (possiblement el principal) en la formació de complexos amb el ferro(III). Per raons estereoquímiques, dels tres grups carboxílics presents a la molècula el més afavorit per a actuar com a grup actiu en la complexació conjuntament amb el grup hidroxil és el que està unit a l'àtom de carboni central, que és el mateix que suporta el grup hidroxil. Quan ambdós grups funcionals actuïn a l'hora, formaran amb l'ió Fe^{3+} un anell de 5 àtoms en el complex:



L'àcid cítric i els citrats són substàncies àmpliament distribuïdes en les plantes i en els teixits i fluids animals. Pel que respecta al seu aprofitament per l'home, són utilitzades tan en l'indústria alimentària com en altres camps de l'activitat humana, aprofitant el seu caràcter àcid i reductor (begudes refrescants, elixirs farmacèutics, píndoles efervescents, estabilitzador del pH i antioxidant en els aliments, mordent en els tints, anticoagulant en medicina, ...) o les possibilitats de complexació amb cations metàl·lics (segrestant per a traces de metalls, reactiu

analític, ...). També es contempla el citrat com un substitut potencial dels polifosfats en els detergents i com un model simple dels àcids húmics, tan importants en les funcions dels sòls. La presència de ferro(III) en els sòls, les aigües naturals, així com en molts dels àmbits anteriorment esmentats i en els que intervé l'àcid cítric o els citrats, fa que la caracterització de les reaccions entre ambdues substàncies tingui interès tan des del punt de vista bàsic com en el control de processos en els que aquestes reaccions tenen un efecte determinant.

Malgrat aquest interès potencial tan gran, els complexos ferro(III)-citrat han estat poc estudiats. Aquest és un fet comú en els complexos del ferro(III), potser degut a les dificultats inherents al treballar amb un ió tan fàcilment hidrolitzable i que presenta uns equilibris hidrolítics tan complexos, unit a la diversitat i complexitat dels productes de reacció i a la cinètica peculiar (generalment lenta) de formació de complexos que exhibeix el ferro(III).

L'estudi de la formació de complexos entre el ferro(III) i l'àcid cítric (sistema $H^+ - Fe^{3+} - citrat$) suposa el que es coneix habitualment com l'estudi d'un sistema ternari (tres components). La metodologia científica més adient per a aquesta mena d'estudis implica la caracterització individualitzada dels sistemes binaris $H^+ - citrat$ i $H^+ - ferro(III)$ amb l'objecte de diferenciar els efectes que, sobre els paràmetres observables, exerceixen les reaccions de diversa naturalesa que tenen lloc en la dissolució en estudi.

L'alternativa a aquesta metodologia consisteix en l'estudi directe de les mesures sobre el sistema ternari, determinant la contribució dels sistemes binaris al comportament del sistema de tres components mitjançant càlcul estadístic d'aquestes dades. L'utilització d'aquesta metodologia experimental contribueix a una indeterminació en la

diferenciació dels efectes individualitzats de cada sistema.

Tenint en compte aquests aspectes exposats i havent determinat prèviament en el Capítol 2 els paràmetres de caracterització del sistema H^+ - ferro(III) en les nostres condicions experimentals, el present Capítol es desenvolupa mitjançant les passes que segueixen :

A) Estudi dels equilibris protolítics del sistema H^+ - citrat.

B) Estudi del sistema ternari H^+ - ferro(III) - citrat.

que passem a exposar tot seguit.

3.A - ESTUDI DELS EQUILIBRIS PROTOLÍTICS DEL SISTEMA H^+ - CITRAT, EN $NaNO_3$ 0.5 M, A $25^\circ C$.

INTRODUCCIÓ

Els estudis dels equilibris protolítics de l'àcid cítric (sistema H^+ -citrato) han estat objecte d'atenció per nombrosos grups d'investigadors, tan amb la única finalitat de determinar-ne els valors de les constants en diferents condicions (no hem d'oblidar el gran nombre d'aplicacions tècniques de l'àcid cítric i els citrats) com esdevenint una part indispensable prèvia a l'estudi dels equilibris de complexació en els que el citrat actúa com a lligand davant diferents ions metàl·lics.

A la Taula 3.1 es recullen els resultats d'alguns d'aquests treballs⁽¹⁻⁹⁾. La selecció ha estat feta escollint aquells en els que les condicions termodinàmiques eren especificades i que, al mateix temps, els paràmetres de força iònica i temperatura eren més semblants a les nostres condicions experimentals.

Hom pot apreciar en aquesta taula que la major part dels treballs han estat realitzats utilitzant tècniques potenciomètriques. Per altra banda, cal destacar la presència d'un article en el que les condicions de força iònica i temperatura son idèntiques a les del nostre treball⁽⁹⁾. Malgrat l'existència d'aquest estudi, el fet d'haver utilitzat els autors una tècnica, la polarimetria, diferent de l'emprada en la nostra recerca (basada en mesures potenciomètriques),

Taula 3.1 - Recull bibliogràfic sobre els estudis dels equilibris protolítics del sistema H^+ -citrat, a $25^{\circ}C$.

Mètode	Medi	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	ref.
Potenciometria	3.0M $NaClO_4$	4.88	3.83	2.40	(1)
Potenciometria	2.0M $NaClO_4$	5.02	4.03	2.75	(2)
Potenciometria	1.0M $NaClO_4$	5.17			(3)
Potenciometria	0.1M KNO_3	5.65	4.30	2.79	(4)
	1.0M KNO_3	5.34	4.11	2.63	
Potenciometria	0.1M $(CH_3)_4NCl$	5.84	4.36	2.88	(5)
Potenciometria	0.15M --	5.62	4.34	2.91	(6)
Potenciometria	0.1M --	5.69	4.35	2.87	(7)
	1.0M --	5.33	4.08	2.80	
Potenciometria	0.25M $NaNO_3$	5.81	4.38	2.93	(8)
Polarimetria	0.5M $NaNO_3$	5.10	3.96	2.58	(9)
Potenciometria	0.5M $NaNO_3$	5.30	4.12	2.79	p.t.

ens ha obligat a determinar les constants de protòlisi d'aquest sistema en les nostres condicions experimentals, cara a assegurar la màxima precisió en el seu coneixement i la seva idoneïtat per als estudis de complexació posteriors.

Així, aquest treball que segueix té l'objectiu de determinar les constants de protòlisi del sistema H^+ -citrat, tot seguint el seu comportament a l'estat de l'equilibri químic, en les condicions que utilitzarem en els estudis de complexació entre aquest i el ferro(III).

EXPERIMENTAL

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid cítric (àcid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílic) emprat en els experiments, Scharlau, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. Es va verificar la seva puresa per valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat. En cap cas fou inferior al 99.5%. La concentració de l'àcid present en la solució es determinà, en preparar les solucions stock, per valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat. Per calcular el punt final de cada valoració, hom ha utilitzat el mètode de Gran ⁽¹⁰⁾.

Les solucions de $NaNO_3$, HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a la referència (11).

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A, tot fent servir els programes de control d'aquest sistema descrits en l'Apèndix B.

Mètode d'investigació.

A fi i efecte d'investigar els equilibris de protòlisi del sistema H^+ - citrat, hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a $25^{\circ}C$, en diverses solucions preparades a partir de solucions stock d'àcid cítric, HNO_3 i $NaNO_3$.

La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:

S.T. = A mM, H; C mM, Citrat; 500 mM $NaNO_3$.

Les mesures potenciomètriques s'han dut a terme en forma de valoracions, fent ús de la cel.la (2-II) :

ER // ST / EV

(3-I)

on, com en el capítol anterior, EV indica l'elèctrode de vidre i ER representa l'elèctrode de referència que, en el cas del utilitzat en el present estudi, ja inclou, en el mateix cos de l'elèctrode, la semicel.la de referència i el pont sal.lí.

En alguns experiments s'ha mantingut constant la concentració total de citrat, C, mentre que en altres l'adquisició de dades s'ha dut a terme sense aquesta condició. En ambdós casos la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de realització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les quantitats adients de NaNO_3 , cara a assegurar la constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E, de la cel.la es determinava després de cada addició. En l'equilibri, podem expressar E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + E_j \quad (3-1)$$

on E° és una constant i E_j és el terme que representa el potencial d'unió líquida entre la solució de treball i el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. Aquest terme E_j s'expressa habitualment en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure com en l'equació (2-12):

$$E_j = j \cdot h \quad (3-2)$$

Els paràmetres E° i j es determinen per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran, en absència de citrat. Introduint aquests dos paràmetres en l'equació (3-1), es calcula, per a cada mesura experimental, la concentració d'ió hidrogen lliure, h.

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida s'ha determinat, com en el Capítol 2, a partir del programa CAMAMA (Apèndix C) i s'ha comprovat el valor obtingut amb el calculat a partir de l'equació de Henderson descrita anteriorment (2-6). En aquest cas s'ha substituït la solució standard de farciment del pont salí subministrada per la casa ORION (KNO_3 10%) per NaNO_3 0.5 M. En utilitzar aquesta solució, l'electròlit del medi iònic a una i altra banda de la unió líquida és el mateix i les diferències de concentració són mínimes, pel que podem utilitzar l'equació simplificada a la que feiem referència en el capítol anterior (2-8):

$$E_{j(1,2)} = \sum D_i (|i|_1 - |i|_2) \quad (3-3)$$

Considerant que les variacions a una i altra banda de la unió líquida són restringides a dos ions, H^+ i Na^+ , relativament petites i tals que $\Delta \text{H}^+ = -\Delta \text{Na}^+$, hom pot escriure, a partir del valor de D_i definit en l'expressió (2-9),

$$E_{j(1,2)} = -(RT/F) * h * (\lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{Na}}) / S \quad (3-4)$$

on
$$S = |z_i| \sum |z_i| \lambda_i |i| \quad (3-5)$$

obtenint, aleshores, l'expressió per al càlcul de la constant j :

$$j = -(RT/F) * (\lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{Na}}) / S \quad (3-6)$$

Introduïnt en aquesta expressió els corresponents valors de les conductivitats equivalents que hom pot trobar en la bibliografia (12), així com les dades de concentració experimentals, hom obté el valor de j que cal utilitzar per al càlcul del potencial d'unió líquida. Considerarem el valor així calculat com una constant per a les nostres condicions experimentals.

Com a resultat del càlcul hom obté un valor de :

$$j = -117.3$$

valor molt proper a $j = -121.8$ que hom obté a partir de l'equació de Henderson sense simplificar (2-6), o a $j = -120.0$ que hem trobat com a valor mig del tractament de les dades experimentals mitjançant el programa CAMAMA (Taula 3.2). Com en el capítol anterior, un cop confirmada la coincidència entre el valor de j previst i l'experimental, es van recalculer els E^0 mitjançant el programa DIAGRAM (Apèndix D), amb $j = -121.8$, i els valors així obtinguts són els utilitzats en càlculs posteriors.

La Figura 3-I mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z ($-\log h$), per a diferents concentracions de citrat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió:

$$Z = (A - h + oh) / C \quad (3-7)$$

on oh representa la concentració d'ió hidroxil lliure, la qual es calcula a partir de la concentració d'ió hidrogen lliure i del producte iònic de l'aigua, K_w , en les nostres condicions experimentals:

$$Z = (A - h + K_w/h) / C \quad (3-7b)$$

El càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). En la Taula 3.3 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions realitzades en el present estudi.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix

Taula 3.2 - Resultats del càlcul de j i E° mitjançant el programa CAMAMA i de l' E° pel programa DIAGRAM, amb $j = -121.8$.

Valoració	Programa CAMAMA		Programa DIAGRAM
	j	E°	E°
1	-117.5	262.8	262.6
2	-121.6	262.2	262.2
3	-119.9	262.4	262.3
4	-121.1	262.8	262.8

Valor mig de la constant j : -117.3

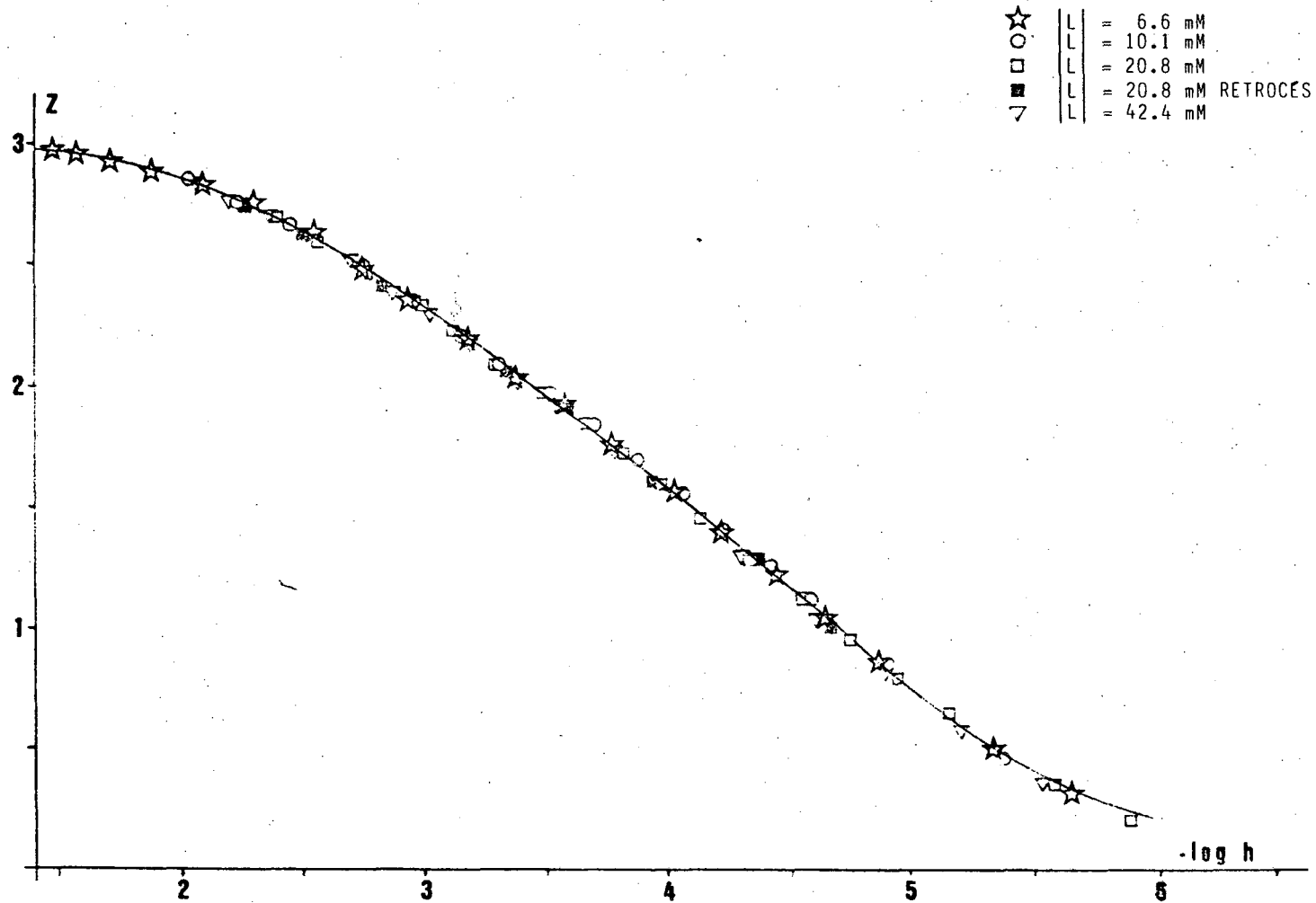


FIGURA 3-I - Representació de la funció Z v.s. $-\log h$. La línia contínua representa la funció calculada a partir dels valors de les constants de protòlisi calculats en el present treball.

Taula 3.3 - Resultats del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en el present estudi mitjançant el programa METLLI.

Data de la valoració

Nombre de punts experimentals: 20

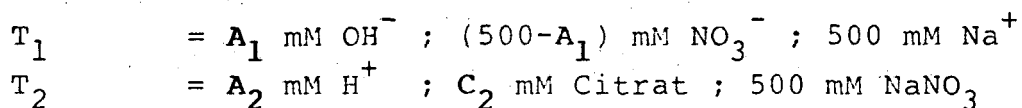
Relació lligand / metall : 0

Potencial standard : 262.2

V1	V2	E(0)	-log h	H	II	L	1/HL	26/HL	n(HL)
0.00	0.000	171.3	1.47	0.02305	0.00000	0.00437	0.00	0.00	2.00
5.00	0.000	166.0	1.57	0.04448	0.00000	0.00527	0.00	0.00	2.06
11.00	0.000	158.2	1.72	0.03543	0.00000	0.00556	0.00	0.00	2.23
16.00	0.000	149.9	1.87	0.02876	0.00000	0.00528	0.00	0.00	2.28
21.00	0.000	138.6	2.07	0.02274	0.00000	0.00508	0.00	0.00	2.34
25.00	0.000	125.9	2.29	0.01835	0.00000	0.00484	0.00	0.00	2.74
28.00	0.000	111.9	2.54	0.01526	0.00000	0.00479	0.00	0.00	2.63
30.00	0.000	99.7	2.74	0.01330	0.00000	0.00462	0.00	0.00	2.43
31.50	0.000	88.1	2.94	0.01187	0.00000	0.00455	0.00	0.00	2.26
33.00	0.000	74.2	3.18	0.01048	0.00000	0.00448	0.00	0.00	2.18
34.00	0.000	63.4	3.36	0.00958	0.00000	0.00445	0.00	0.00	2.05
35.00	0.000	50.9	3.57	0.00869	0.00000	0.00442	0.00	0.00	1.91
36.00	0.000	38.4	3.78	0.00781	0.00000	0.00438	0.00	0.00	1.75
37.00	0.000	25.7	4.00	0.00695	0.00000	0.00434	0.00	0.00	1.59
38.00	0.000	13.2	4.21	0.00611	0.00000	0.00430	0.00	0.00	1.40
39.00	0.000	0.1	4.43	0.00528	0.00000	0.00427	0.00	0.00	1.23
40.00	0.000	-12.6	4.65	0.00446	0.00000	0.00423	0.00	0.00	1.05
41.00	0.000	-25.4	4.86	0.00366	0.00000	0.00420	0.00	0.00	0.87
43.00	0.000	-53.8	5.34	0.00203	0.00000	0.00413	0.00	0.00	0.51
44.00	0.000	-71.8	5.65	0.00132	0.00000	0.00410	0.00	0.00	0.33

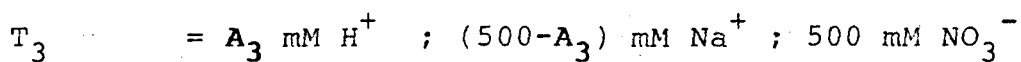
en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a la zona àcida el potencial s'estabilitzava immediatament, a la zona amb $-\log h > 5$, el temps necessari per assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 30 minuts o més.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant les solucions T_1 i T_2 de composició general:



amb l'objectiu de mantenir constant la concentració total de citrat durant el procés de valoració. En els altres casos, obviament, no s'utilitzava la solució T_2 .

A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés d'alcalinització de la solució de treball, ST, amb la solució T_3 , de composició general:



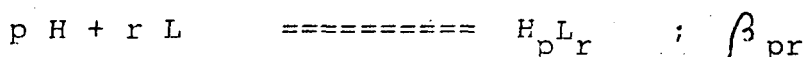
la qual suposa l'acidificació del medi de treball. En els casos en que es volia mantenir constant la concentració de citrat, hom adicionava també els volums corresponents de la solució T_2 .

En els diferents experiments, la concentració total de citrat va variar entre 6.31 i 42.43 mM. Com hom pot veure, s'han seguit les condicions per a la validesa del mètode del medi iònic inert, que limiten l'ús dels components reac-

cionants a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi ⁽¹³⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.4 i 6.0. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

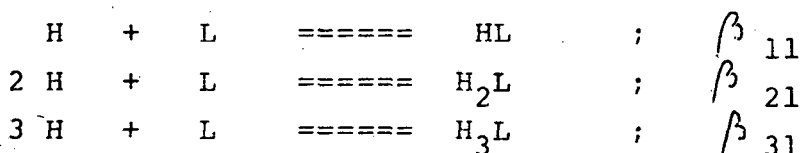
RESULTATS I CÀLCULS

Els equilibris de protòlisi del sistema H^+ - citrat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on L representa el citrat i β_{pr} la constant de protòlisi per als diferents valors de p i r. Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

El grau de coincidència de les corbes experimentals Z ($-\log h$) que es presenten en la Figura 3-I mostren tan la reversibilitat dels processos en estudi com, en aquest cas, l'absència de possibles agregats ($r > 1$) de l'àcid cítric en solució aquosa. Aquest fet confirma que el comportament protolític d'aquest àcid pot expressar-se mitjançant les equacions que segueixen:



Les dades experimentals, en la forma V_{T1} , V_{T2} , E_A , han estat tractades tan gràficament, utilitzant el mètode proposat per Rossotti ⁽¹⁴⁾, com numèricament, mitjançant el programa LETAGROP ^(15,16).

Tractament Gràfic.

Les series de dades experimentals recollides s'han transformat en funcions del tipus Z ($-\log h$) i s'han representat en la Figura 3-I.

Per a determinar els valors de les constants de formació de les espècies H_3L , H_2L i HL s'ha utilitzat el mètode de Rossotti abans esmentat, que calcula les constants d'estabilitat succesives a partir del grau de formació del sistema que, en aquest cas, és expressat per la funció Z.

Aquest mètode presenta una sèrie d'avantatges respecte a altres tractaments similars, com són els desenvolupats per Fronaeus ⁽¹⁷⁾ i Olerup ⁽¹⁸⁾. Respecte al primer, presenta l'avantatge de no haver de realitzar l'integració gràfica de la que parteix aquest mètode, que sempre pot portar algun error als càlculs posteriors; respecte al segon, l'avantatge més important és que el terme independent de la concentració de protons és constant, pel que les funcions a extrapolar són molt menys corbades i hom pot obtenir valors molt més acurats de les constants d'estabilitat.

Tanmateix, aquest mètode presenta l'inconvenient de no ésser vàlid per calcular les constants d'estabilitat d'espècies polinuclears. Aquest no és el cas que ens ocupa, la determinació de les constants dels equilibris de protòlisi del sistema H^+ - Citrat.

La constant de formació global de l'espècie mononuclear H_nL , amb $0 < n < N$, format a partir d'un grup central L i n protons, H, vé donada per:

$$\beta_n = [H_nL] / [L][H]^n$$

on, per qüestions de simplicitat, en tractar-se d'espècies totes mononuclears en citrat, s'ha suprimit el subíndex "1" que afecta a aquest component.

Les concentracions analítiques totals del grup central, C, i del lligand, A, venen donades per:

$$C = \sum_0^N \beta_n [L] \cdot [H]^n \quad (3-8)$$

$$A = h + \sum_1^N n \cdot \beta_n [L] [H]^n \quad (3-9)$$

La funció Z, definida anteriorment (3-7) expressa el nombre mig de protons units al grup central. Substituint les expressions anteriors relatives a les concentracions analítiques totals del grup central i del protó, C i A respectivament, en l'expressió (3-7), hom arriba a:

$$Z = \frac{\sum_1^N n \cdot \beta_n [H]^n}{\sum_0^N \beta_n [H]^n} \quad (3-10)$$

Aquesta expressió pot transformar-se en la que segueix:

$$\sum_0^N (Z - n) \cdot \beta_n \cdot [H]^n = 0 \quad (3-11)$$

Com les concentracions totals A i C són conegudes i la concentració de ió hidrogen lliure, h, la mesuram experimentalment, podem calcular els valors de Z a partir de l'expressió (3-7).

Reordenant l'expressió (3-11) obtenim:

$$\frac{Z}{(1-Z)h} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(Z-Z)}{(1-Z)} \cdot h + \sum_3^N \frac{(n-Z)}{(1-Z)} \beta_n h^{n-1} \quad (3-12)$$

Així, la representació de $Z / (1-Z) \cdot h$ respecte a $(2-Z) \cdot h / (1-Z)$ tendeix a una línia recta de pendent β_2 i ordenada a l'origen β_1 quan $h \rightarrow 0$. Hom pot obtenir valors acurats d'una constant qualsevol, β_t , a partir d'una genera-

lització de l'equació (3-12), que obtenim dividint l'expressió (3-11) per $(t-Z) \cdot h$, amb $0 \leq t \leq N$, i reordenant l'equació que en resulta de la forma que segueix:

$$\sum_0^{t-1} \left(\frac{Z-n}{t-Z} \right) \beta_n h^{n-t} = \beta_t + \sum_{t+1}^N \frac{(n-Z)}{(t-Z)} \beta_n h^{n-t} \quad (3-13)$$

Calculant prèviament els valors $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{t-1}$, el costat esquerra de l'equació (3-13) és conegut. La representació d'aquest terme respecte a $(t+1-Z) \cdot h / (t-Z)$ tendeix a una línia recta d'ordenada a l'origen β_t i de pendent β_{t+1} quan $h \rightarrow 0$.

En el cas dels equilibris de protonació del citrat, $N = 3$ pel que les equacions utilitzades en el càlcul són :

$$Y = \frac{Z}{(1-Z)h} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-Z)}{(1-Z)} h = \beta_1 + \beta_2 \cdot A \quad (3-14)$$

per el càlcul de la primera constant, β_1 . Hom obté també un valor aproximat per a la constant β_2 . Els valors de β_2 i β_3 els obtindrem a partir de l'expressió (3-13), amb $t = 2$:

$$Y' = \frac{Z}{(2-Z)h^2} + \beta_1 \frac{(Z-1)}{(2-Z) \cdot h} = \beta_2 + \beta_3 \frac{(3-Z)}{(2-Z)} h = \beta_2 + \beta_3 \cdot A' \quad (3-15)$$

Les gràfiques de Y en funció de $(2-Z)/(1-Z) \cdot h$, per al càlcul de β_1 , i de Y' en funció de $(3-Z)/(2-Z) \cdot h$ per al càlcul de β_2 i β_3 , estan representades en les Figures 3-II i 3-III, respectivament, junt amb els valors de les constants determinats a partir del mètode gràfic. Aquests valors es recullen a la Taula 3.4.

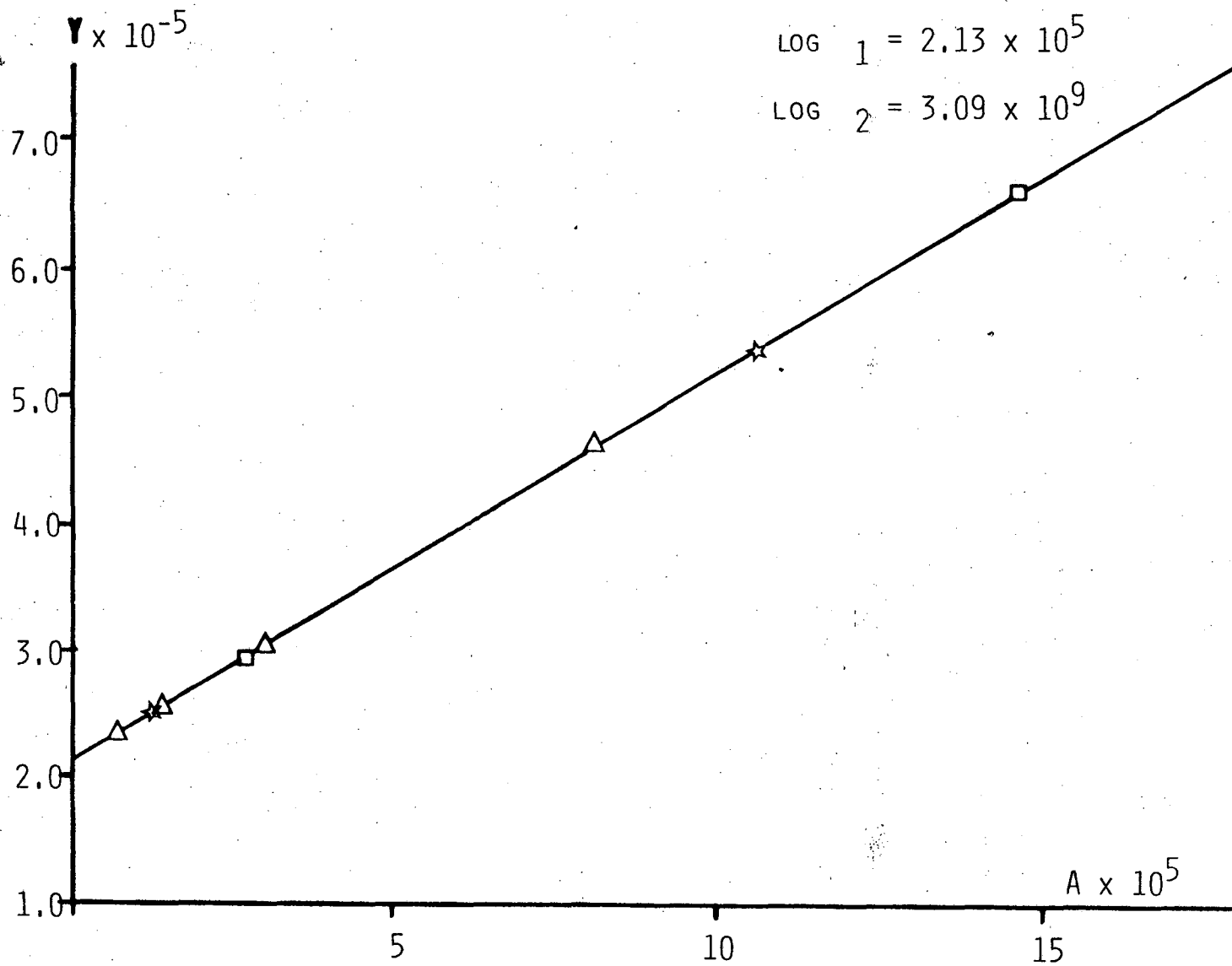


FIGURA 3-II - Representació de la funció experimental Y v.s. A definida a l'expressió (3-14) i resultats dels càlculs.

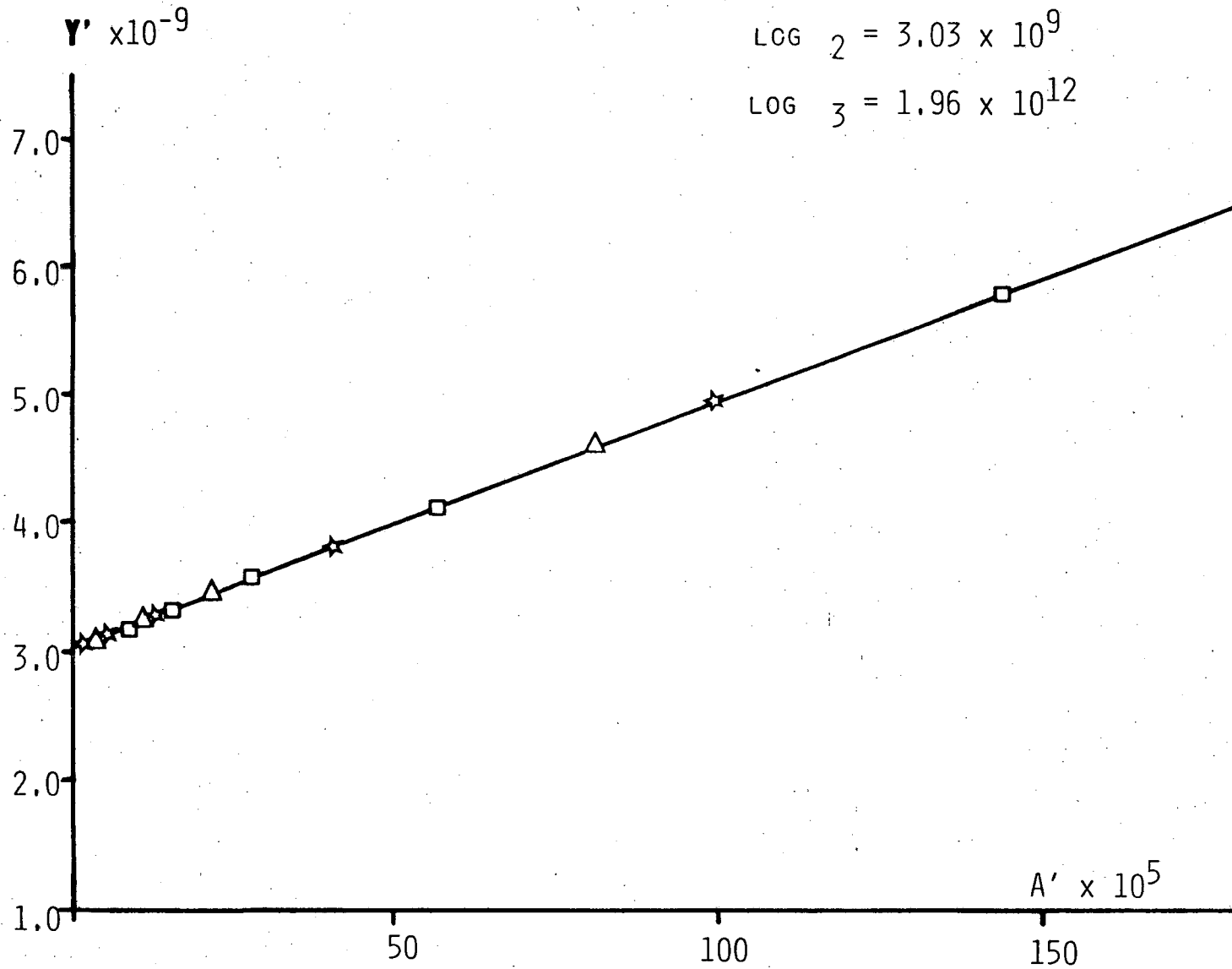


FIGURA 3-III - Representació de la funció experimental Y' v.s. A' definida a l'expressió (3-15) i resultats dels càlculs.

Tractament Numèric.

Un cop realitzat el tractament gràfic anterior, hom va emprar un mètode numèric de càlcul a fi i efecte de verificar els resultats anteriors i, a l'hora, refinar els valors de les constants de protòlisi obtinguts gràficament, amb l'objecte d'obtenir una més acurada informació dels equilibris protolítics del citrat.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant el programa LETAGROP-NYTIT^(15,16), ja descrit en el capítol anterior. En aquest cas, l'informació corresponent al model teòric (estequiometria de les espècies i constants de formació) que cal introduir per a inicialitzar el càlcul, és la deduida a partir del tractament gràfic. La Taula 3.4 recull els resultats obtinguts un cop finalitzat el tractament numèric de les dades. Els càlculs s'han realitzat amb 72 punts experimentals, el que ens ha permès definir acuradament la funció U i refinar, en condicions òptimes, les constants de protòlisi.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, $\sigma(E)$, recollit en la Taula 3.4, indica un nivell de confiança amb el model proposat del 99 % . Cal observar, tanmateix, que en la zona a $-\log h > 5$, els valors individuals de $\sigma(E)$ calculats per a cada punt excedeixen d'aquest valor, com es pot veure en la Figura 3-IV on es representen els valors d'aquestes diferències, sota la forma $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$, en funció de $-\log h$. La distribució d'aquests valors per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques.

Els valors trobats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels errors

analítics. De les diferents possibilitats que dóna el programa de càlcul, hom ha cregut més adient considerar únicament els possibles errors en la determinació de la concentració de la concentració analítica d'ió hidrogen. En cap cas aquests paràmetres de correcció de la concentració analítica d'ió hidrogen implicaven una variació superior a l'1% del valor previst inicialment. Els resultats d'aquesta operació es mostren també en la Taula 3.4. Com hom pot observar, l'efecte sobre els valors de les constants és molt petit, però disminueixen de forma considerable els valors de U i de $o(E)$.

Un cop determinats amb precisió els valors de les constants de protòlisi del sistema H^+ - citrat, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁹⁾. La representació d'aquest càlcul es mostra en la Figura 3-V.

Taula 3.4 - Resultats dels tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen en les solucions estudiades.

TRACTAMENT	U	σ	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
* GRÀFIC	--	--	5.33	9.48	12.29
* NUMÈRIC	0.964E+02	1.20	5.32+0.02	9.48+0.03	12.30+0.03
	(0.105E+02)	(0.39)	(5.32+0.01)	(9.48+0.01)	(12.31+0.01)

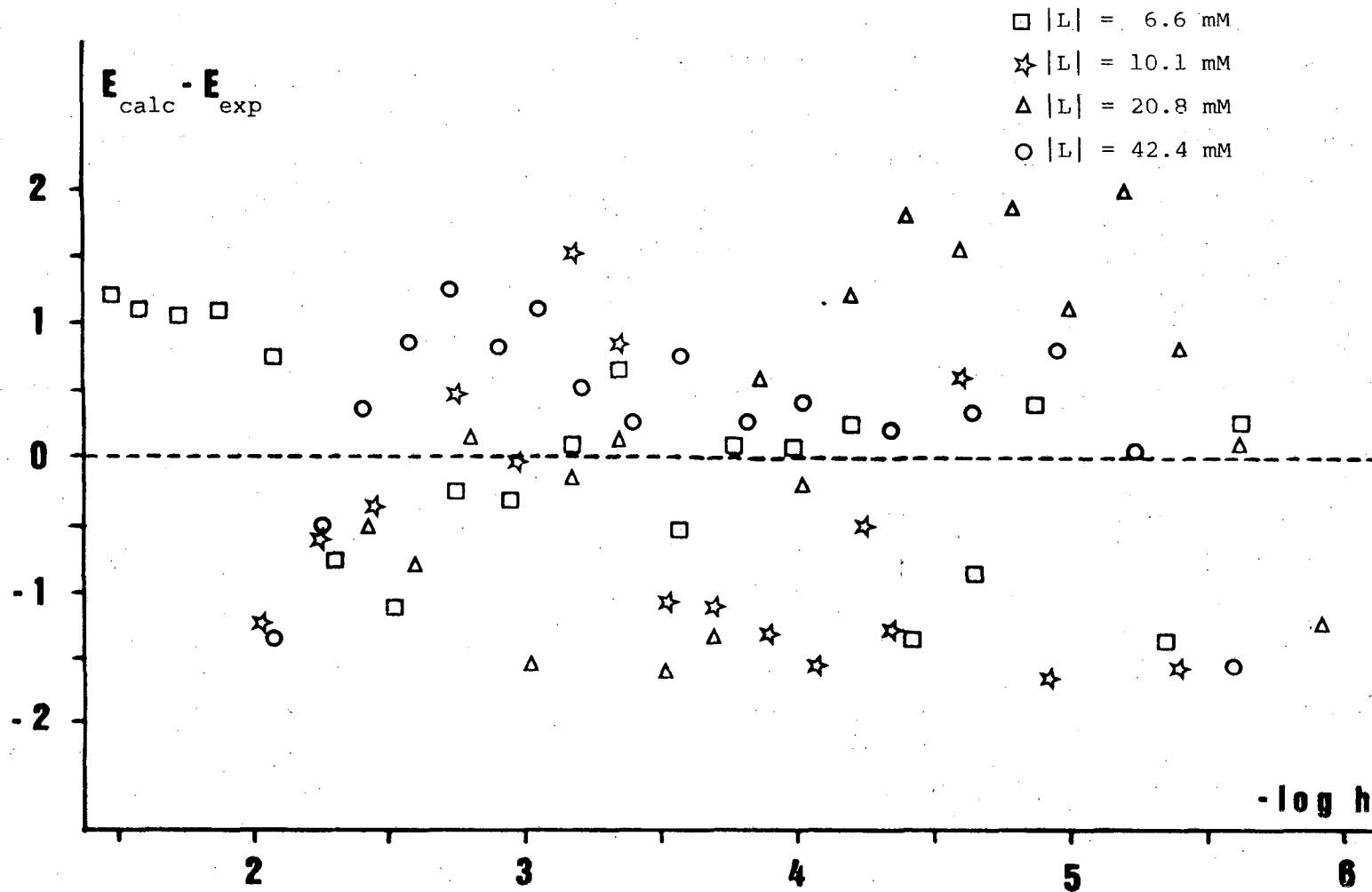


FIGURA 3-IV - Representació de les desviacions del potencial calculat respecte a l'experimental, en funció de $-\log h$.

$[L]_{TOT} = 10.0 \text{ mM}$

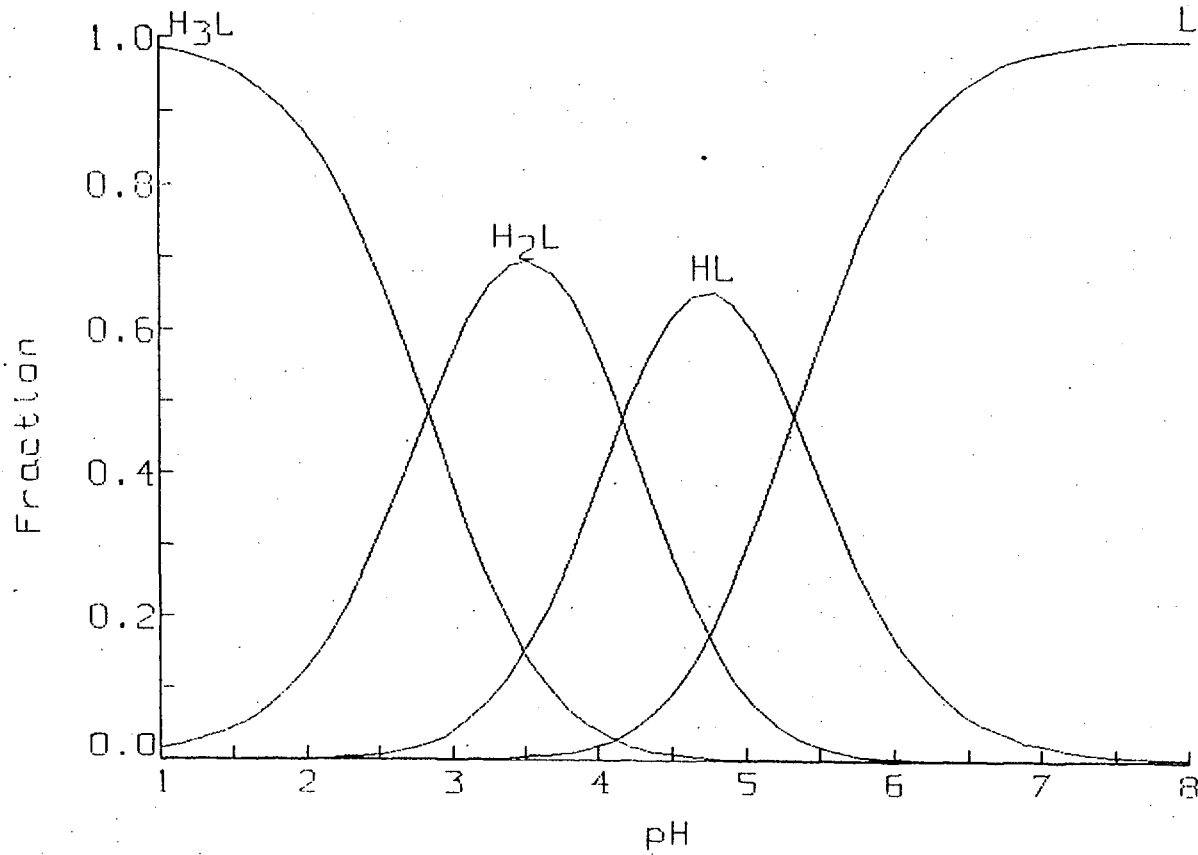


FIGURA 3-V - Diagrama de distribució d'especies en funció del pH

CONFRONTACIÓ DELS RESULTATS.

Un cop calculades les constants dels equilibris de protòlisi mitjançant el tractament numèric, pot resultar interessant comprovar la correlació de les constants així calculades amb les dades bibliogràfiques que, sobre aquest sistema, tenim a la nostra disposició. Aquesta comparança pot fer-se aplicant la teoria de l'interacció específica. Aquesta teoria, desenvolupada per Guggenheim i Scatchard basant-se en el principi de Brønsted de l'interacció específica entre ions, és de gran utilitat en l'estimació dels coeficients d'activitat en mescles d'electròlits i pot ésser aplicada a l'avaluació dels efectes sal.lins en els equilibris iònics. Una descripció acurada d'aquesta teoria i de les seves aplicacions pot trobar-se a les referències (20, 21).

A causa de les propietats fisicoquímiques de les dissolucions iòniques, les dades obtingudes a força iònica $I < 0.5 \text{ M}$ no són molt adients per a efectuar correlacions entre les constants d'equilibri d'un mateix sistema per a diferents valors de I pel que, en no existir, a 25°C , més estudis en NaNO_3 a força iònica $I > 0.5$ que el de la referència (9) i amb el que es produeixen discrepàncies evidents en els valors de les constants (veure Taula 3.1), caldrà recórrer a les dades obtingudes en altres medis per a relacionar-les amb les constants de protòlisi calculades en el present treball.

En una dissolució de força iònica $I \text{ mol/Qg solvent}$, el factor d'activitat (molal) f_i de l'espècie i de càrrega z_i pot aproximar-se mitjançant aquesta expressió :

$$\log f_i = - z_i^2 * D + E_{(i,k)} * m_k \quad (3-16)$$

en la que D representa el terme de Debye-Hückel, $E_{(i,k)}$ és el coeficient d'interacció de i amb l'espècie k , i la suma

s'extén a totes les espècies presents a molalitat m_k . Aquests coeficients d'interacció variaran amb la força iònica amb més o menys extensió, però els considerarem independents del medi en el que es calculen. Per a l'aigua, a 25°C, el valor de D és el que segueix:

$$D = 0.5109 * I^{1/2} / (1 + b * I^{1/2}) \quad (3-17)$$

El valor del paràmetre b és arbitrari i la seva funció és la de propiciar la linealitat de la correlació. Per a aquesta que ara ens ocupa prendrem el valor de 1.0, com la referència (20), malgrat que altres autors prenen valors diferents⁽²¹⁾.

Com es demostra en els treballs esmentats, aquests coeficients prenen valors pràcticament nuls entre espècies amb càrregues del mateix signe, la qual cosa fa que el nombre real de coeficients necessaris per a descriure un sistema sigui notablement inferior en reduir-se tan sols als de les espècies de càrregues de signe oposat. Si considerem un qualsevol dels equilibris estudiats, p.e. el que correspon a la constant β_1 , podrem descriure el valor d'aquesta a força iònica I en funció del valor de la constant per a $I = 0$ de la forma que segueix :

$$\beta_1^I = \beta_1^0 * f_H * f_L / f_{HL} \quad (3-18)$$

on, per qüestió de simplicitat, s'han omès les càrregues. Avaluant, doncs, aquests coeficients d'activitat aplicant la teoria de l'interacció específica, podrem calcular β_1^0 a partir de les dades de β_1^I així com, en els casos més favorables, els corresponents coeficients d'interacció. Si considerem l'electròlit del medi inert com MX, podem escriure :

$$\log f_H = -D + \epsilon_{H,L} * m_L + \epsilon_{H,HL} * m_{HL} + \epsilon_{H,X} * m_X + \epsilon_{H,OH} * m_{OH} \quad (3-19)$$

on X representa l'anió del medi inert i OH l'ió hidroxil. La molalitat de les espècies L, HL i OH serà molt petita compa-

rada amb la de l'espècie X pel que podem considerar que els termes en que intervenen influiran poc en el valor del coeficient d'activitat. Aleshores, podem escriure l'expressió (3-19) tal i com segueix :

$$\log f_H = -D + \epsilon_{H,X} * m_X \quad (3-20)$$

Aplicant aquestes mateixes consideracions, els altres dos coeficients que ens resten per avaluar els escriurem :

$$\log f_L = -9D + \epsilon_{L,M} * m_M \quad (3-21)$$

$$\log f_{HL} = -4D + \epsilon_{HL,M} * m_M \quad (3-22)$$

on M representa el catió del medi inert. Un cop avaluats els coeficients d'activitat presents a l'equació (3-18), podem expressar aquesta de la forma que segueix :

$$\log \beta_1^I = \log \beta_1^O - 6D + \epsilon_{H,X} * m_X + \epsilon_{L,M} * m_M - \epsilon_{HL,M} * m_M \quad (3-23)$$

Hom pot trobar a la bibliografia química dades dels coeficients d'interacció específica entre ions^(20,21), per als cations i anions més corrents. Per a aquest estudi ens ha resultat més adient utilitzar les dades i el mètode de càlcul de la referència (20). A partir de les Taules d'aquesta referència, hom ha pogut calcular, per a cada cas, els valors dels coeficients d'interacció específica entre l'ió hidrogen i l'anió del medi inert. Coneguent aquesta dada, podem reordenar l'equació (3-23) de la forma que segueix :

$$\begin{aligned} Y_1 &= \log \beta_1^I + 6D - \epsilon_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_1^O + (\epsilon_{L,M} - \epsilon_{HL,M}) * m_M \end{aligned} \quad (3-24)$$

de forma que, representant els valors de Y_1 per a diferents valors de I en funció de la molalitat del catió del medi inert, obtindrem una recta d'ordenada a l'origen $\log \beta_1^O$ i de pendent $(\epsilon_{L,M} - \epsilon_{HL,M})$, per a un mateix catió M, suposant

que la diferència entre coeficients d'interacció que apareix en l'expressió es manté pràcticament constant malgrat la variació de la força iònica.

Repetint el mateix procediment per als altres equilibris de protòlisi que intervenen en el sistema H^+ - citrat, hom arriba a expressions anàlogues a la (3-24):

$$\begin{aligned} Y_2 &= \log \beta_2^I + 10D - 2E_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_2^O + (E_{L,M} - E_{H2L,M}) * m_M \end{aligned} \quad (3-25)$$

$$\begin{aligned} Y_3 &= \log \beta_3^I + 12D - 3E_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_3^O + (E_{L,M} - E_{H3L,M}) * m_M \end{aligned} \quad (3-26)$$

a partir de les quals podrem obtenir, procedint com en el cas anterior, β_2^O i β_3^O , així com $(E_{L,M} - E_{H2L,M})$ i $(E_{L,M} - E_{H3L,M})$, a partir de sengles regressions lineals.

La representació gràfica d'aquests càlculs es recull a la Figura 3-VI. Com pot observar-se, la linealitat de les funcions representades és bona i el grau d'ajustament de les nostres dades als valors previstos pel càlcul és molt superior al de la referència (9).

A partir dels pendents de les rectes de regressió poden deduir-se els coeficients d'interacció específica de les espècies L, HL i H_2L si considerem nul·la l'interacció amb el medi de l'espècie neutra H_3L ⁽²¹⁾. Els coeficients d'interacció específica de les espècies esmentades amb l'ió sodi seran, aleshores :

$$\begin{aligned} E_{L,Na} &= -0.49 \\ E_{HL,Na} &= -0.40 \\ E_{H2L,Na} &= -0.30 \end{aligned}$$

la qual cosa és una nova aportació del present estudi al coneixement del sistema H^+ - citrat.

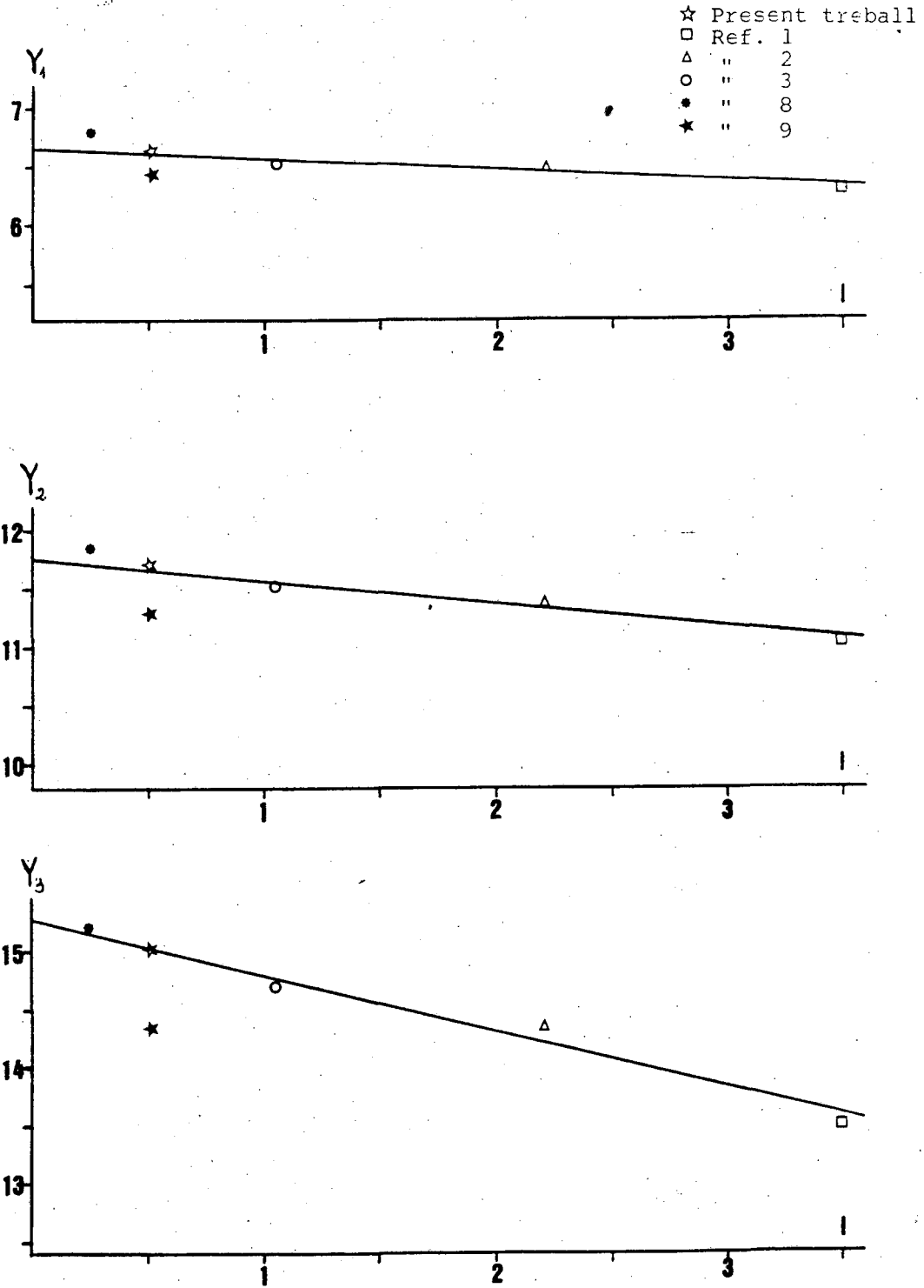


FIGURA 3-VI - Correlació de les constants dels equilibris de protòlisi a diferents forces iòniques.

DISCUSSIÓ.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema. La concordància de la representació de les corbes experimentals Z v.s. $-\log h$ per a les diferents valoracions efectuades, que es recull a la Figura 3-I, així ho demostra. La representació gràfica de la funció $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$ v.s. $-\log h$ per als punts emprats en els càlculs numèrics, que constitueix la Figura 3-IV, indica l'absència de desviacions sistemàtiques.

Mitjançant els tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals hom ha determinat el valor de les constants β_1 , β_2 i β_3 . A partir d'elles s'han calculat els valors de les constants d'acidesa K_{a1} , K_{a2} i K_{a3} . Aquestes constants es relacionen amb les de formació mitjançant les expressions que segueixen:

$$\log K_{a1} = \log \beta_1$$

$$\log K_{a2} = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

$$\log K_{a3} = \log \beta_3 - \log \beta_2$$

Els valors d'aquestes constants calculats en el present treball es troben, junt amb els proposats per altres autors, a la Taula 3.1.

A fi i efecte de correlacionar els nostres resultats amb l'informació bibliogràfica sobre aquest sistema, hom ha realitzat un tractament que consisteix en correlacionar els valors de les constants de protòlisi de l'àcid cítric a diferents forces iòniques, en medi perclorat sòdic, amb els valors donats a les referències (8,9) i els calculats en el present treball, tot fent ús dels coeficients

d'interacció específica^(20,21). Els resultats del tractament s'han representat gràficament a la Figura 3-VI. Com hom pot veure en aquesta, les nostres dades s'ajusten molt més al comportament previst que les de l'altre estudi realitzat a força iònica 0.5 M en NaNO_3 ⁽⁹⁾. També, en el mateix càlcul, s'han determinat els coeficients d'interacció específica de les espècies L, HL i H_2L , consistint una nova aportació al coneixement del sistema en estudi.

3.B - ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H^+ - FERRO(III) - CITRAT A $25^{\circ}C$ EN $NaNO_3$ 0.5 M.

INTRODUCCIÓ.

Aquest treball ha estat realitzat cara a esbrinar el millor model de formació de complexos per a aquest sistema així com a determinar les constants d'estabilitat de les espècies formades en solució, obtenint-se les dades experimentals a partir de mesures potenciomètriques. Com a electrolit inert hom ha emprat $NaNO_3$ 0.5 M i la temperatura de treball ha estat de $25 \pm 0.1^{\circ}C$.

La bibliografia del sistema Fe(III)-citrato (Taula 3.5) presenta una dispersió de dades considerable, malgrat existeixen alguns punts de coincidència. Alguns autors es limiten a donar tan sols la relació metall-lligand, sense determinar específicament la presència o no, en el complex, de protons o hidroxils, essent les relacions 1:1 i 1:2 les més habituals.

En la Taula 3.5 hem recollit els resultats més significatius que s'han obtingut en l'estudi el sistema objecte del nostre treball, juntament amb les diferents tècniques emprades, condicions experimentals i models proposats. Com es pot observar en aquesta taula, les dades recollides en la bibliografia es refereixen a condicions termodinàmiques diferents de les emprades en el present estudi. En la major part dels treballs es proposa un model mononuclear per a la formació de complexos entre el ferro(III) i el citrat, amb l'excepció dels treballs realitzats a partir de mesures termomètriques^(23,29) o de l'estudi de Timberlake⁽²⁸⁾.

Taula 3.5 - Recull bibliogràfic sobre els estudis de formació de complexos entre Fe(III) i Citrat, a 25 °C.

Model (H:M:L)	-log h	Mètode	Autors	Ref.
3:2 , 2:3	--	Termometria	Bobtelsky-Jordan	23
1:1:1	0.8-1.2	Espectroscòpia	Langford-Quinan	24
1:1:1 , 0:1:1	1.0-5.0	Espectroscòpia	Warner-Weber	25
1:1:1 , 0:1:1 -1:1:1, -2:1:1	2.0-9.0	Polarografia	Hamm-Shull-Grant	26
1:2	--	Espectroscòpia	Swinarsky-Adamiak	27
0:1:1 , -2:2:2	2.0-3.0	Potenciometria- -Espectroscòpia	Timberlake	28
3:2, 1:1, 2:3	2.0-9.0	Termometria	Gallet-Pàris	29
1:1, 1:2	1.6-4.0	Potenciometria	Ramamoorthy-Manning	30
1:1:1, -1:1:1 2:1:2, 1:1:2 0:1:2, -1:1:2 -2:1:2	1.4-6.0	Potenciometria	present treball	

Aquests autors han realitzat també l'estudi del sistema ferro(III) - tartrat, objecte de la Tesi Doctoral de la professora Victòria Salvadó⁽³¹⁾, i podem observar en aquests casos una tendència a explicar els dos sistemes, ferro(III)-tartrat i ferro(III)-citrato, a partir de models molt semblants, la qual cosa no s'ajusta als nostres resultats experimentals que apunten cap a un model de comportament mononuclear.

El model de comportament que proposem per al sistema en estudi, recollit també en la Taula 3.5, correspon a un model mononuclear, amb relacions metall : lligand de 1:1 i 1:2, essent la relació 1:2 la predominant en la major part de les solucions estudiades.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid cítric (àcid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílic) emprat en els experiments, Scharlau, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. La verificació de la seva puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull en la descripció experimental de l'estudi sobre els equilibris de protòlisi de l'àcid cítric, en el present Capítol 3.

El nitrat fèrric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) usat en l'estudi, Merck P.A., va ésser emprat sense purificació prèvia. La verificació de la puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull a la part experimental del Capítol 2.

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida pot determinar-se, com en els casos anteriors, a partir del tractament de les dades obtingudes aplicant el mètode de Gran mitjançant el programa CAMAMA (Apèndix C). Tanmateix, com estem treballant en les mateixes condicions que en l'estudi dels equilibris de protòlisi de l'àcid cítric, prendrem el valor calculat en aquest apartat.

La Figura 3-VII mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z ($-\log h$) per a diferents concentracions de Fe(III) i citrat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió

$$Z = (A - h + oh) / C \quad (3-29)$$

El càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). La coincidència de les corbes per a idèntiques relacions $C : B$ per a diferents valors de B i C suggereixen l'absència d'espècies polinuclears. A la Taula 3.6 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions efectuades en el present estudi.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix en que es mantingui un valor constant d' E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a la zona més àcida el potencial s'estabilitzava molt ràpidament, a la zona amb $-\log h > 5$ el temps necessari per a assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 40 minuts o més.

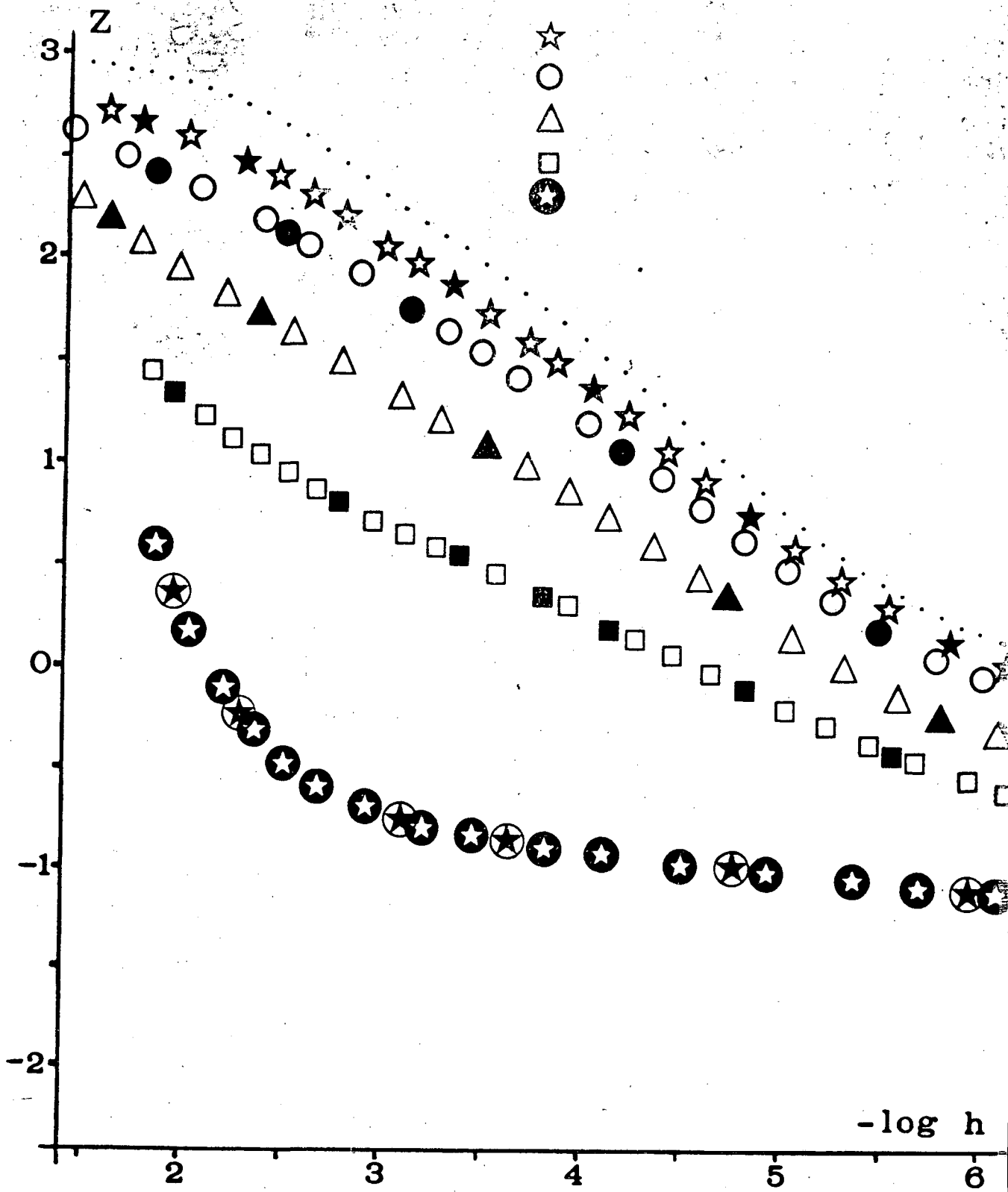
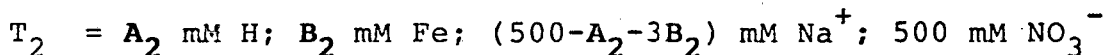
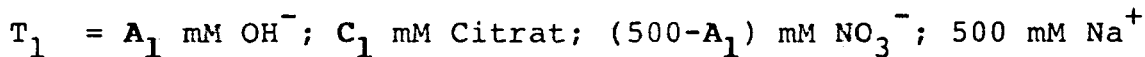


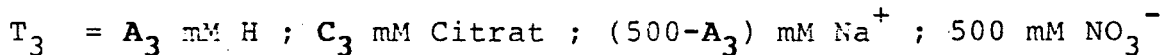
FIGURA 3-VII - Representació de la funció Z vs. $-\log h$.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant les solucions T_1 i T_2 de composició general:



quan hom volia mantenir constant la concentració total de Fe(III) i citrat durant el procés de valoració. En els altres casos, obviament, no s'utilitzava la solució T_2 .

A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés, ja descrit, consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés d'alcalinització de la solució de treball, S.T., amb la solució T_3 , de composició general:



la qual cosa suposa l'acidificació del medi. Obviament, quan les concentracions totals de metall i lligand havien de romandre constants, hom addicionava també els volums corresponents de la solució T_2 . En els altres casos, la solució T_3 no contenia citrat i no s'utilitzava la solució T_2 .

En els diferents experiments, la concentració total de Fe(III) va variar entre 1 i 6 mM, i la de citrat entre 3 i 50 mM. Com hom pot veure, també s'han respectat les condicions per a la validesa del mètode iònic inert en no depassar les concentracions dels components reaccionants el 10 % de la força iònica del medi⁽¹³⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.4 i 6.0. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Taula 3.6 - Resultat del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en la zona àcida mitjançant el programa METLLI.

Data de la valoració 26 DE JUNY DEL 1984

Nombre de punts experimentals: 21

Relació lligand / metall : 9.01522

Potencial standard : 287.7

V1	V2	E(0)	-log h	H	II	L	α(H)	α(H)	α(HL)
0.00	0.000	195.4	1.059	0.02543	0.00114	0.02517	2.21	29.10	2.21
4.00	0.000	137.6	1.828	0.07260	0.00221	0.02321	2.31	19.10	2.48
8.00	0.000	174.2	2.071	0.05201	0.00266	0.02133	2.35	18.33	2.37
12.00	0.000	156.0	2.388	0.04755	0.00245	0.01966	2.73	17.71	2.51
17.00	0.000	142.6	2.617	0.04149	0.00234	0.01878	2.60	16.38	2.98
22.00	0.000	127.8	2.870	0.03555	0.00224	0.01789	2.44	17.41	1.91
27.00	0.000	111.9	3.142	0.02967	0.00215	0.01724	2.33	14.92	1.75
34.00	0.000	101.5	3.318	0.02612	0.00210	0.01682	2.15	12.11	1.64
36.60	0.000	91.1	3.424	0.02511	0.00207	0.01641	2.08	12.17	1.72
38.40	0.000	90.4	3.673	0.02271	0.00200	0.01605	1.87	11.31	1.59
39.20	0.000	79.1	2.847	0.02032	0.00196	0.01569	1.74	10.28	1.28
32.00	0.000	69.1	4.016	0.01787	0.00191	0.01535	1.64	8.27	1.26
31.70	0.000	59.3	4.122	0.01573	0.00187	0.01502	1.57	7.27	1.27
36.05	0.000	35.1	4.380	0.01111	0.00181	0.01461	1.50	6.31	0.91
38.30	0.000	25.7	4.528	0.01011	0.00178	0.01427	1.41	5.33	0.72
40.55	0.000	13.1	4.811	0.00733	0.00173	0.01383	0.95	4.74	0.57
42.80	0.000	0.2	5.029	0.00557	0.00160	0.01356	0.77	3.31	0.41
45.05	0.000	-12.3	5.243	0.00381	0.00165	0.01324	0.60	2.77	0.27
47.30	0.000	-27.1	5.482	0.00127	0.00161	0.01292	0.43	0.77	0.19
42.55	0.000	-44.1	5.773	-0.00077	0.00158	0.01264	0.37	-0.11	-0.17
50.90	0.000	-57.2	6.006	-0.00132	0.00156	0.01247	0.18	-1.24	-0.12

Control dels efectes de la llum.

Amb l'objecte de verificar o descartar la possible acció de la llum sobre el sistema en estudi es van realitzar una sèrie de mesures espectrofotomètriques a diferents valors de $-\log h$ mitjançant un espectrofotòmetre de doble feix SPECTRONIC 2000 de la marca Bausch & Lomb.

A la Figura 3-VIII es mostren els espectres UV-Visible de les solucions que contenen ferro(III) i citrat, per a una relació metall : lligand de 1:2 , a diferents valors de $-\log h$. La forta absorció que s'observa a la part esquerra és deguda a la presència, en les solucions de treball, de NaNO_3 en una concentració de 0.5 M.

Comparant les absorbàncies de les solucions dels complexos de citrat i ferro(III) (termostatades a 25°C) 30 minuts després de preparades i 18 hores més tard, no s'observen diferències apreciables, pel que pot afirmar-se que les possibles reaccions fotoquímiques (a la llum ambient del nostre laboratori i en el temps mesurat, superior a la durada de qualsevol de les valoracions potenciomètriques efectuades) no constitueixen distorsió en el desenvolupament experimental del nostre estudi.

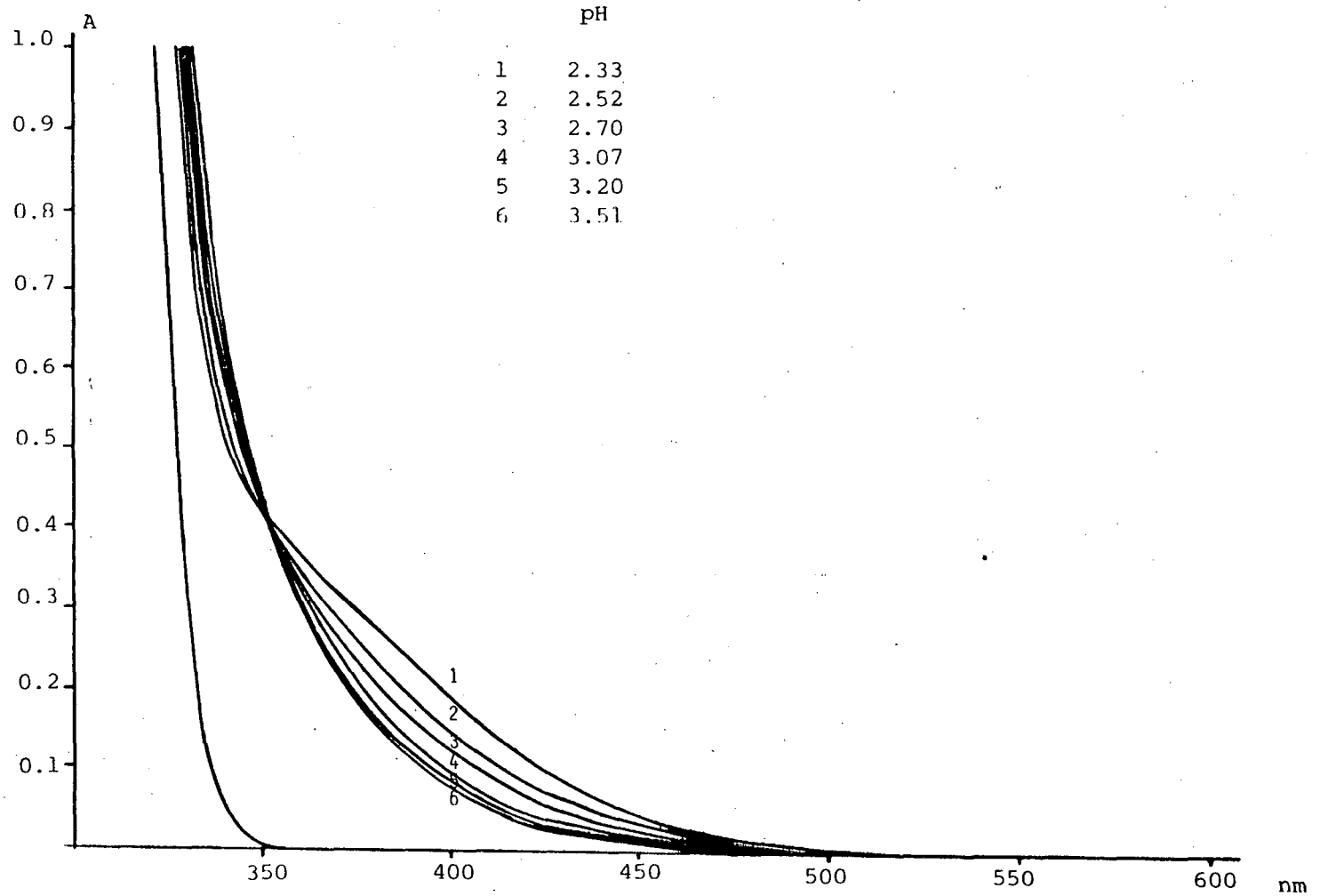
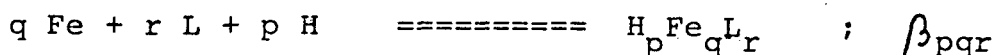


FIGURA 3-VIII - Espectre d'absorció del complex Fe-citrat a diferents valors de pH.

RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de formació de complexos entre el Fe(III) i el citrat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on β_{pqr} representa la constant de formació per als diferents valors de p , q i r . Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

L'estequiometria dels complexos així com els valors de les constants β_{pqr} s'han determinat mitjançant l'anàlisi numèrica de les dades obtingudes. Per a aquesta finalitat, s'han utilitzat dos programes de càlcul diferents: el LETAGROP-NYTIT (15,16) i el SUPERQUAD (32). Una primera informació sobre l'estequiometria i l'interval d'existència de les possibles espècies presents en els equilibris s'ha obtingut mitjançant el tractament gràfic DELTA (Apèndix F).

Tractament Gràfic.

En ésser un sistema de tres components, no s'ha trobat a la literatura química un tractament gràfic senzill adient a les nostres condicions experimentals, en les que existeix una forta complexació del ferro(III) àdhuc en les mesures efectuades en la zona de $-\log h$ més baixa, la qual cosa es desprèn del color groc intens que presenta la solució a aquest pH. Per aquesta causa, i amb la finalitat de trobar algun tractament gràfic que ens possibiliti obtenir alguna informació sobre les característiques de la comple-

xació del ferro(III) amb el citrat, hom ha desenvolupat un mètode molt simple que realitza una prospectiva de la formació de complexos en el sistema estudiat a partir de les dades experimentals, aportant també informació sobre la zona de $-\log h$ en la que cada un d'ells assoliria la seva concentració màxima. El desenvolupament precís d'aquest mètode junt amb el programa de càlcul (DELTA) es recull en l'Apèndix F.

Tractant les dades experimentals, en la forma V_T , $-\log h$, A, amb el programa DELTA, hom obté una taula de resultats que ens mostren, per als valors de $-\log h$ experimentals, per una banda la variació del nombre mig de protons units al metall per a unes estequiometries M : L prefixades de 1:1, 1:2 i 1:3, i per l'altra la variació del nombre mig de lligands units al metall per a unes estequiometries H : M prefixades en 2:1, 1:1, 0:1, -1:1, -2:1. Aquesta informació pot representar-se gràficament, donant origen a dues famílies de corbes, i analitzar les característiques de les corbes representades. El càlcul s'ha realitzat per a la valoració recollida a la Taula 3.6 donant com a resultat les dades de la Taula 3.7. A partir d'aquesta taula, s'ha representat la variació del nombre mig de protons units al metall, per a les estequiometries M : L prefixades, en la Figura 3-IX, i la variació del nombre mig de lligands units al metall, per a les restriccions esmentades, en la Figura 3-X.

Per observació directa de les corbes calculades hom pot determinar els valors de $-\log h$ per als quals les corbes assoleixen valors de nombre mig de lligand o d'hidrogen corresponents a possibles estequiometries de complexos. Aquests valors determinaran els punts en els que les hipotètiques espècies presentarien el màxim d'existència.

Interpolant, doncs, les corbes $P (-\log h)_R$ per als valors $P = 3, 2, 1, 0, -1, -2$, obtenim, per a cada valor de R prefixat, la zona de $-\log h$ on cada espècie complexa assoli-

ria la concentració màxima. Obtindrem els mateixos resultats si efectuem l'interpolació de les corbes $R(-\log h)_p$ per als valors $R = 1, 2, 3$. Malgrat aquestes interpolacions les hem fet a nombres enters de P i R , també pot efectuar-se per a altres valors no enters, obtenint aleshores la mateixa informació per a espècies amb relació $H : M$ o $L : M$ no entera. Els resultats d'aquesta interpolació per a les dades de la Taula 3.7 es mostren a la Taula 3.9, junt amb les obtingudes a partir del tractament numèric.

Una altra informació que es pot obtenir del tractament de les dades mitjançant el mètode DELTA és les relacions màximes i mínimes $H : M$ i $L : M$ que cal esperar per a les espècies presents en la solució estudiada. Així, de la simple observació de la Figura 3-IX es pot deduir que, per a la família de possibles complexos amb estequiometria $L : M$ de 1:1, el nombre de H units al metall serà $1 > P > -3$, mentre que per a la família 1:2 aquests valors seran diferents, amb $3 > P > -3$. Podem deduir també que el complex -3,1,2, si tractem les dades obtingudes fins a $-\log h = 6$, serà difícilment identificable, puix tan sols dues mesures experimentals presenten valors de $P < -2$. Altres raonaments semblants poden fer-se per a la família 1:3, a partir de la corba representada en aquesta figura. Una interpretació anàloga dels resultats pot efectuar-se a partir de la Figura 3-X.

Els resultats d'aquest tractament han estat la base, juntament amb les dades bibliogràfiques recollides en la Taula 3.5, per a la construcció de models de comportament químic del sistema previs al tractament numèric de les dades experimentals.

Taula 3.7 - Resultats del tractament de les dades de la Taula 3.6 mitjançant el programa DELTA.

Data de la valoració : 26 DE JUNY DEL 1984

Concentració inicial de Metall : 3.14000E-03

Concentració inicial de Lligand: .02517

$-\log h$	D	p(r=1)	p(r=2)	p(r=3)	r(p=2)	r(p=1)	r(p=0)	r(p=-1)	r(p=-2)
1.569	3.144	-0.209	2.726	88.888	1.753	1.412	1.071	0.731	0.390
1.828	3.456	-0.547	2.362	88.888	1.876	1.532	1.188	0.844	0.501
2.071	3.856	-1.007	1.843	88.888	2.055	1.704	1.353	1.002	0.651
2.388	4.142	-1.416	1.311	88.888	2.252	1.886	1.513	1.152	0.786
2.617	4.188	-1.585	1.017	88.888	2.378	1.993	1.609	1.225	0.841
2.870	4.117	-1.679	0.759	88.888	2.509	2.099	1.689	1.278	0.888
3.142	3.999	-1.742	0.504	2.751	2.666	2.221	1.776	1.330	0.885
3.316	3.896	-1.773	0.349	2.472	2.778	2.306	1.835	1.364	0.893
3.494	3.814	-1.818	0.178	2.173	2.911	2.412	1.911	1.410	0.902
3.673	3.733	-1.866	0.000	1.867	3.071	2.506	2.000	1.464	0.920
3.847	3.655	-1.920	-0.184	1.551	3.259	2.682	2.106	1.520	0.954
4.016	3.568	-1.966	-0.365	1.237	3.476	2.852	2.228	1.603	0.973
4.182	3.464	-1.998	-0.532	0.933	3.728	3.045	2.363	1.681	0.999
4.388	3.337	-2.043	-0.748	0.546	4.124	3.351	2.572	1.806	1.033
4.598	3.189	-2.069	-0.949	0.171	4.633	3.740	2.847	1.954	1.062
4.811	3.053	-2.107	-1.160	-0.213	5.337	4.281	3.225	2.169	1.113
5.029	2.906	-2.133	-1.361	-0.588	88.888	5.056	3.761	2.467	1.173
5.248	2.807	-2.203	-1.600	-0.996	88.888	88.888	4.651	2.994	1.237
5.489	2.704	-2.270	-1.836	-1.403	88.888	88.888	88.888	3.229	1.623
5.778	2.640	-2.371	-2.102	-1.833	88.888	88.888	88.888	88.888	2.373
6.006	2.640	-2.464	-2.289	-2.114	88.888	88.888	88.888	88.888	2.650

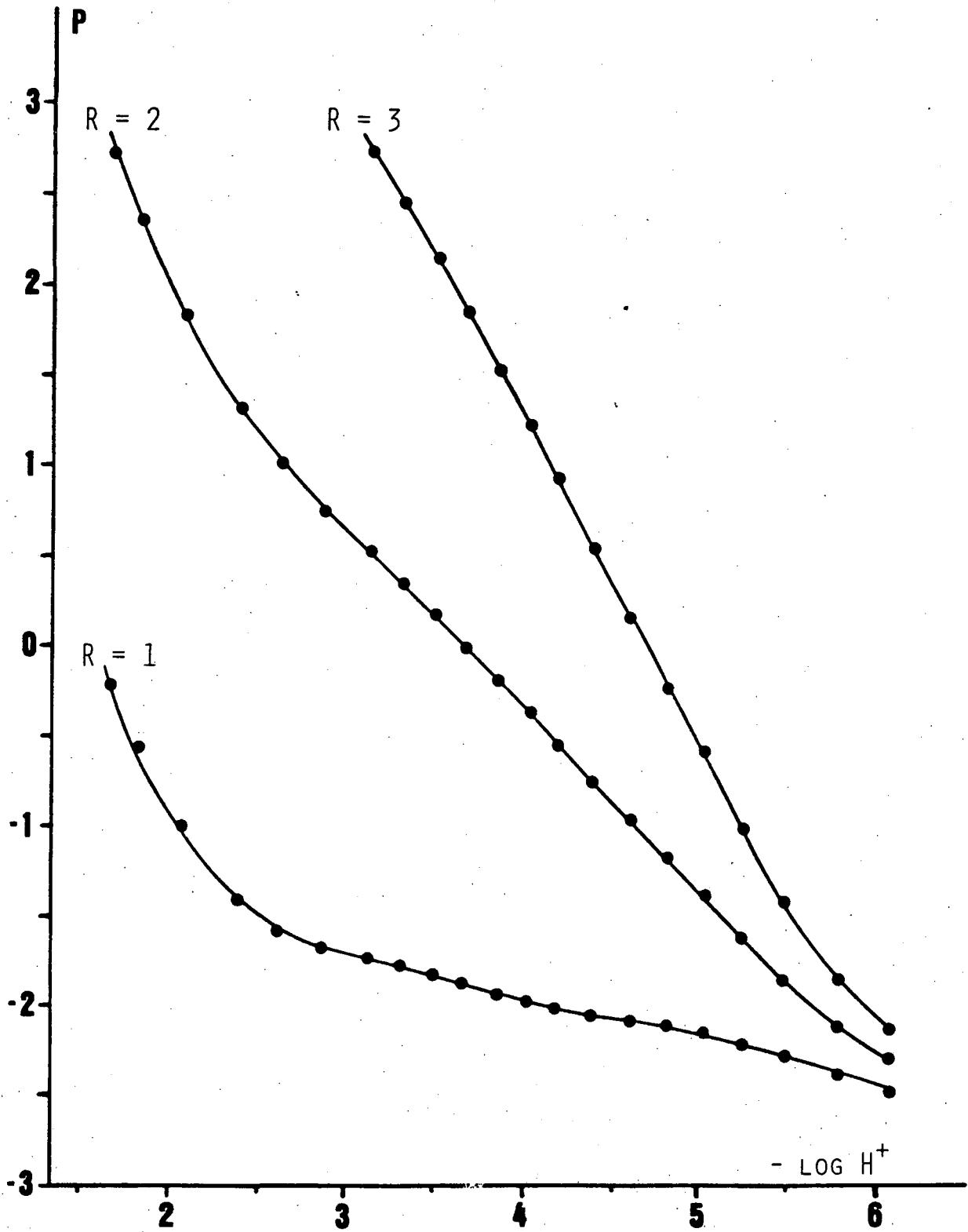


FIGURA 3-IX - Variació de P en funció de $-\log H^+$ per diferents valors de R.

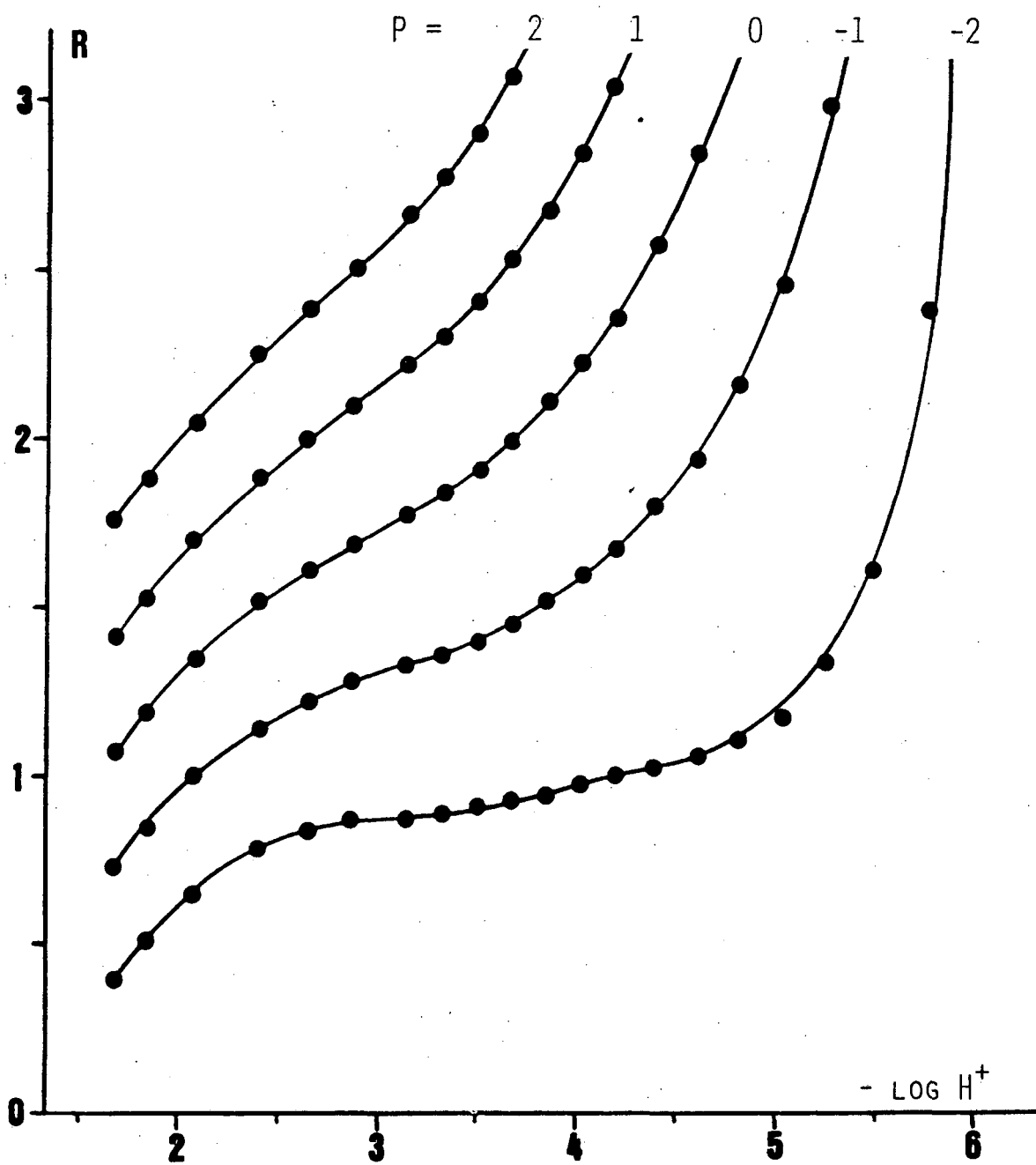
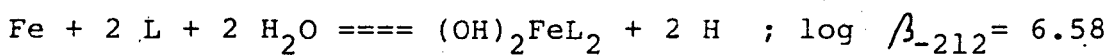
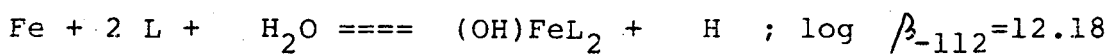
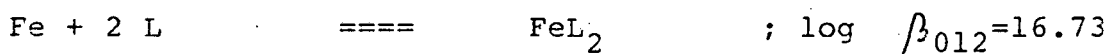
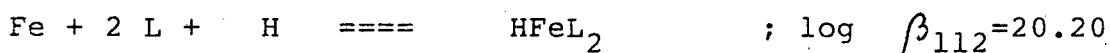
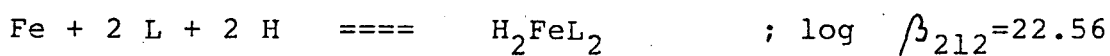
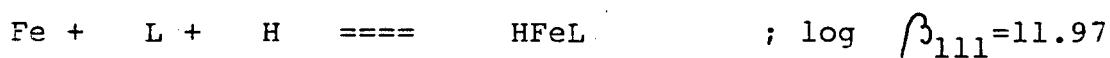


FIGURA 3-X - Variació de R en funció de $-\text{log } H^+$ per diferents valors de P.

Tractament numèric.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant els programes LETAGROP i SUPERQUAD esmentats i que ja han estat descrits anteriorment. El càlcul es va iniciar considerant els resultats dels investigadors que havien estudiat prèviament aquest sistema, i que estan recollits en la Taula 3.5, per a ajustar les nostres dades experimentals, juntament amb els obtinguts per aplicació, a les nostres mesures, del mètode DELTA. Per a descriure la hidròlisi del ferro(III) s'han utilitzat les espècies i els valors de les constants de formació calculats en el Capítol 2; com a constants de protòlisi del lligand, hom ha pres les calculades en l'apartat anterior del present Capítol. La Taula 3.8 recull els resultats obtinguts a partir de l'aplicació dels programes de càlcul a les 132 mesures experimentals emprades en aquest. Com es pot veure en aquesta, el millor ajustament s'assoleix considerant els equilibris que segueixen:



El nombre de mesures experimentals utilitzades ha fet que hom pogués aconseguir una definició acurada de la

funció de minimització, U , i refinar en condicions òptimes les constants de formació dels complexos del citrat amb el ferro(III). Malgrat en la Figura 3-VII apareix una corba experimental amb relació $M : L$ de 1:1, aquesta no s'ha utilitzat per al càlcul de les constants d'estabilitat del sistema en presentar equilibris molt lents a partir de $-\log h = 3.5$. Aquesta relació ha estat la única en que s'ha observat la precipitació de l'hidròxid fèrric a partir de $-\log h > 6$. Tanmateix, hom ha cregut convenient representar-la per a il·lustrar millor el comportament químic del sistema.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, recollit a la Taula 3.8, indica un nivell de confiança amb el model de l'ordre del 99 %. Aquests valors calculats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels possibles errors analítics, considerant com a més adient, com en altres casos, corregir els errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen. En cap cas l'efecte dels paràmetres de correcció implicava una variació superior a l'1% del valor inicialment previst. En fer aquestes correccions, el valor de la funció de minimització es redueix a $U = 0.42E+02$ i el de la desviació mitja fins a $\sigma(E) = 0.44$ mV, sense variació significativa dels valors de les constants calculades, millorant la seva definició a $\pm 0.01 - \pm 0.02$.

A la Figura 3-XI es representen, per al model de màxim ajustament i en funció de $-\log h$, els valors individuals de $\sigma(E)$ per a cada mesura experimental sota la forma de la funció ($E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$). La distribució d'aquestes diferències per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques del model proposat.

Taula 3.8 - Resultats del tractament numèric de les dades. Models assajats i resultats dels càlculs. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant els possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen.

MODEL (pqr)	$U_{(132p.)}$	σ	$\log \beta_{pqr}$
2:1:1	0.15E+05	9.48	REBUTJAT
1:1:1			11.44
0:1:1			REBUTJAT
-1:1:1			8.20
-2:1:1			2.67

0:1:1	0.13E+06	28.25	REBUTJAT
0:1:2			16.00

0:1:1	--	99.27	REBUTJAT
-2:2:2			REBUTJAT

0:3:2	--	99.27	REBUTJAT
0:1:1			REBUTJAT
0:2:3			REBUTJAT

1:1:1	0.11E+03	1.12	11.97+0.05(+0.02)
-1:1:1	(0.24E+02)	(0.44)	7.85+0.04(+0.02)
-2:1:1			REBUTJAT
-3:1:1			REBUTJAT
3:1:2			REBUTJAT
2:1:2			22.56+0.07(+0.02)
1:1:2			20.20+0.03(+0.01)
0:1:2			16.73+0.02(+0.01)
-1:1:2			12.18+0.02(+0.01)
-2:1:2			6.58+0.03(+0.01)

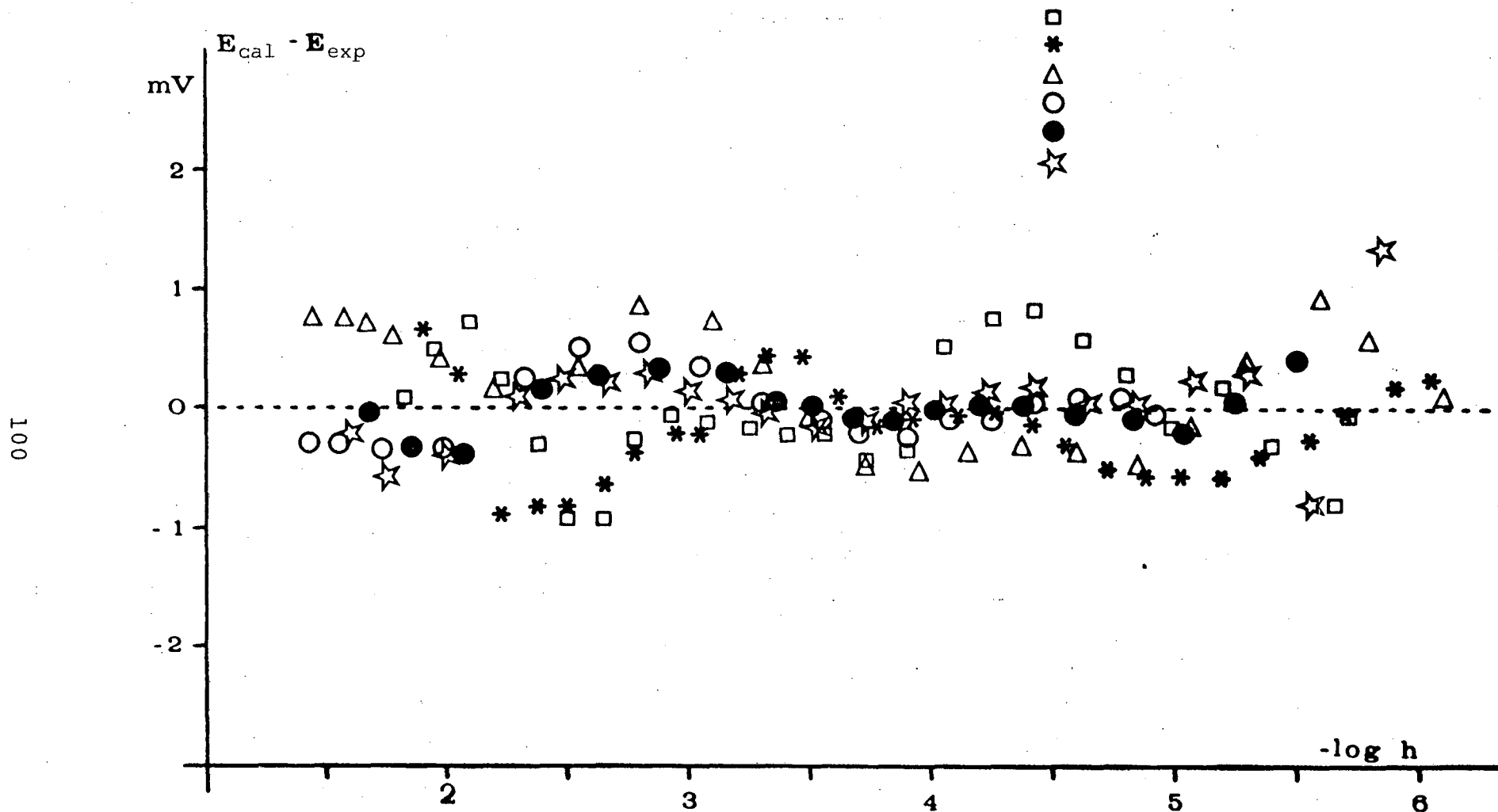


FIGURA 3-XI - Representació de $E_{cal} - E_{exp}$ en funció de $-\log h$.

A partir del model que forneix el màxim ajustament, hom ha avaluat la possibilitat que existissin altres espècies químiques en les dissolucions estudiades mitjançant una subrutina del programa LETAGROP que realitza un càlcul anomenat "Species Selector" que, com el seu nom indica, calcula la possibilitat que una espècie determinada pugui existir o no, a partir de les dades experimentals. Si el càlcul la considera probable, l'espècie és acceptada i refinat el seu valor, mentre que si no la hi considera, la rebutja. Aquest càlcul s'ha utilitzat per a avaluar la possible existència de les espècies amb estequiometries H , M , L que segueixen : 0,1,3 ; -1,1,3 ; -2,1,3 ; -3,1,3 ; 0,2,1 ; -4,2,1 ; -6,2,1 ; 0,2,2 ; -1,2,2 ; -3,2,2 ; -4,2,2 ; -4,3,3 ; -5,3,3 ; -6,3,3 . Cap d'aquestes espècies ha estat considerada com a present en les dissolucions estudiades pel programa de càlcul, pel que el model final proposat és el descrit per les equacions anteriorment esmentades.

Un cop determinades amb precisió les estequiometries dels complexos i els valors de les corresponents constants de formació, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁹⁾. Els resultats dels càlculs, per a relacions M : L de 1 : 2 i 1 : 8 s'han representat gràficament a les Figures 3-XII i 3-XIII, respectivament. Hom ha calculat també, mitjançant el programa PREDOM⁽³²⁾, el diagrama de predominància de les espècies, per a una concentració de ferro(III) de 3.17 mM. Aquest diagrama de predominància es recull a la Figura 3-XIV.

A la Taula 3.9 es comparen els resultats obtinguts per al valors de màxima concentració de les espècies complexes presents en els equilibris a partir del mètode DELTA amb els que resulten del tractament numèric. Les diferències observades, malgrat petites, poden ésser atribuïdes al fet que, per raons de simplicitat, en efectuar el càlcul mitjançant el programa HALTAFALL hom ha suposat que les concentra

$[\text{Cit}]_{\text{TOT}} = 6.67 \text{ mM}$
 $[\text{Fe}]_{\text{TOT}} = 3.17 \text{ mM}$

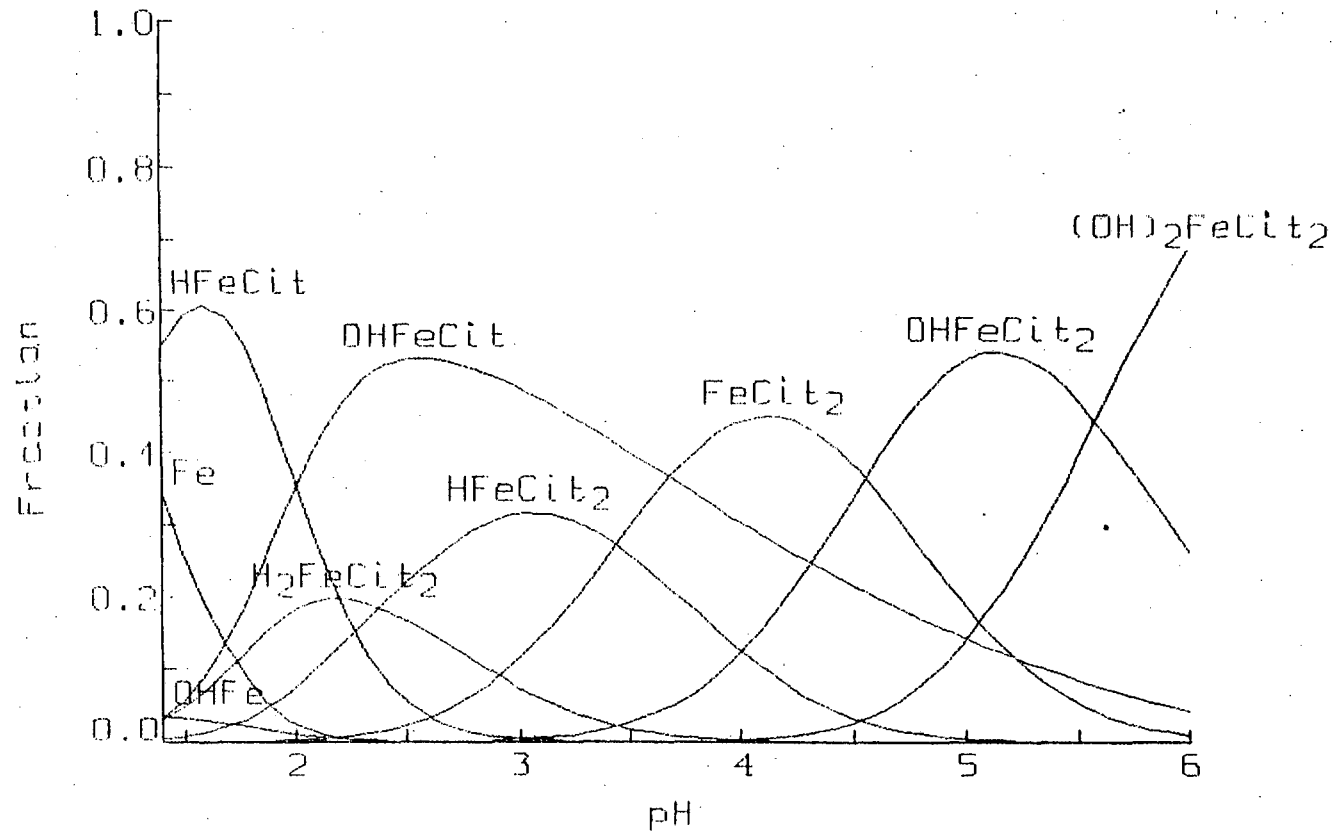


FIGURA 3-XII - Diagrama de distribució d'espècies en funció del pH.

$[\text{Cit}]_{\text{TOT}} = 25.27 \text{ mM}$
 $[\text{Fe}]_{\text{TOT}} = 3.17 \text{ mM}$

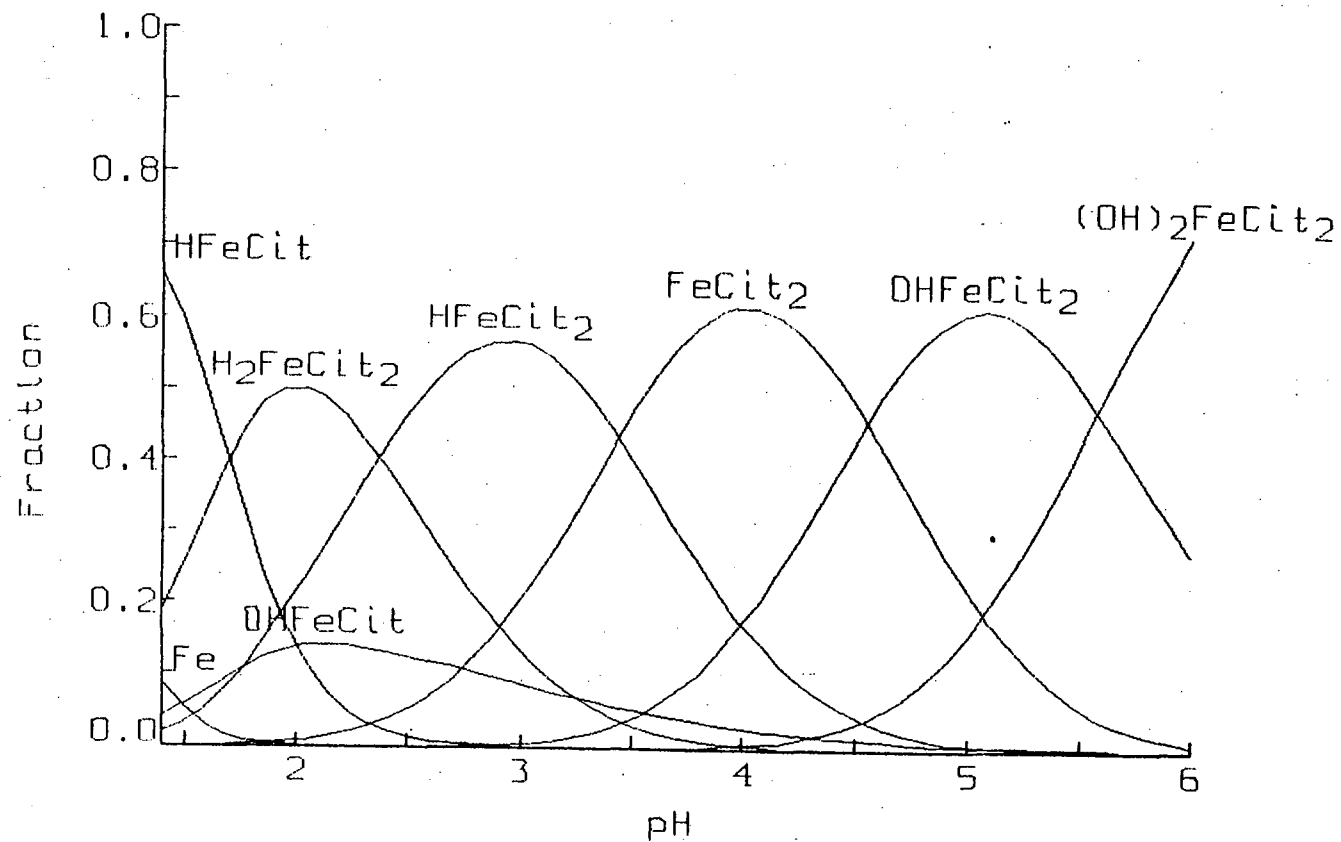


FIGURA 3-XIII - Diagrama de distribució d'espècies en funció del pH.

$M_{tot}: 3.17 \text{ mM}$

$-\log L_{tot}$

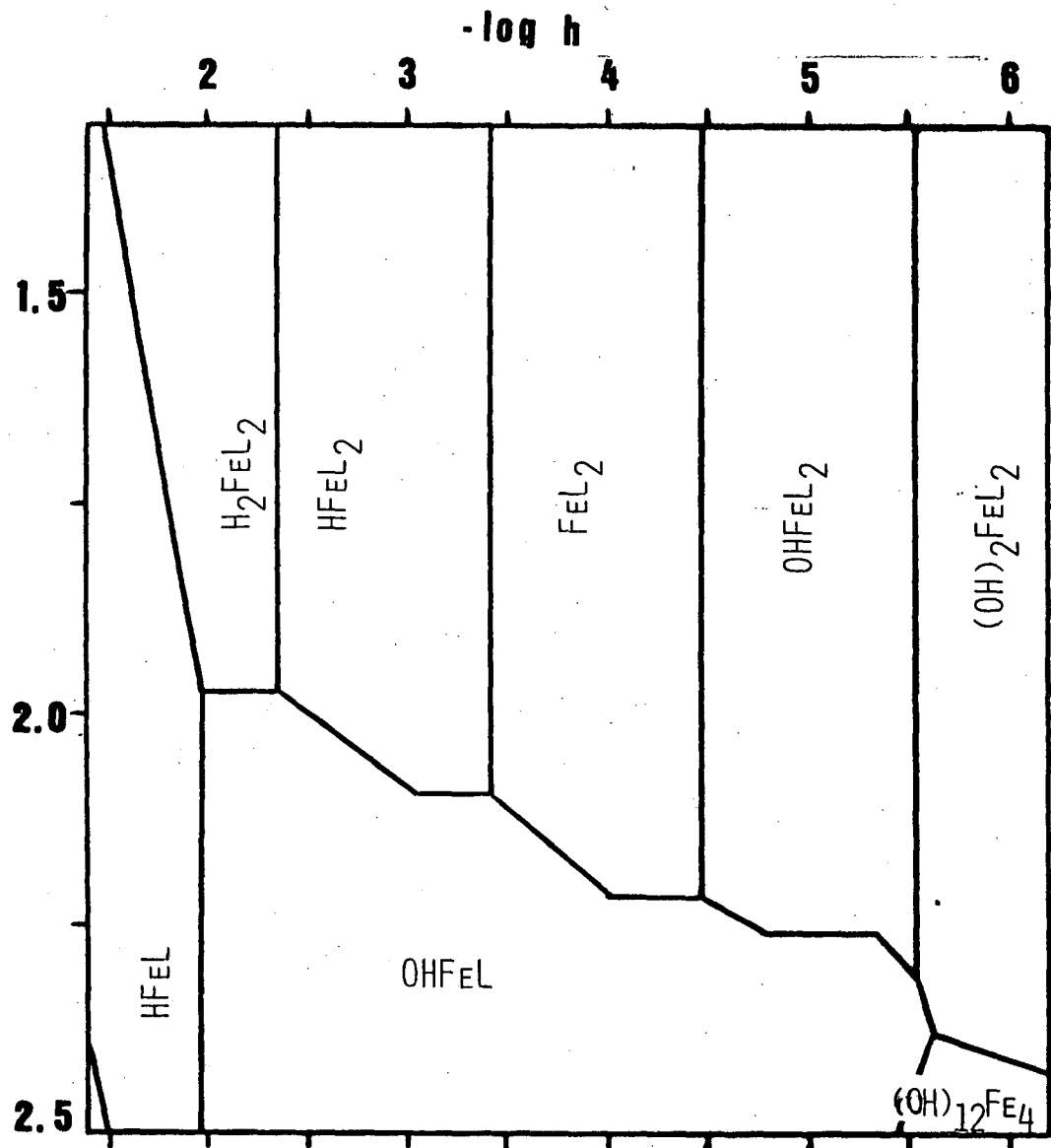


FIGURA 3-XIV - Diagrama d'àrees de predominància.

Taula 3.9 - Comparança entre els càlculs gràfics i numèrics per a la valoració recollida en la Taula 3.6. A la segona columna es mostra el resultat de l'interpolació de les corbes $P(\log h)_R$ i $R(\log h)_p$ a valors fixes de P i R. A la tercera columna es mostren els valors de $-\log h$ on les espècies presenten la concentració màxima.

ESPÈCIE	PROG. DELTA	PROG. HALTAFALL
-----	-----	-----
1,1,1	< 1.50	< 1.50
0,1,1	1.65	---
-1,1,1	2.05	2.00 - 2.20
-2,1,1	4.15	---
-3,1,1	> 6.00	---
2,1,2	2.00	1.90 - 2.20
1,1,2	2.65	2.70 - 2.95
0,1,2	3.65	3.80 - 4.10
-1,1,2	4.65	4.90 - 5.20
-2,1,2	5.70	> 6.00
-3,1,2	> 6.00	---
3,1,3	2.90	---
2,1,3	3.60	---
1,1,3	4.10	---
0,1,3	4.70	---
-1,1,3	5.25	---
-2,1,3	5.95	---
-3,1,3	> 6.00	---
0,2,3	2.40	---

cions de metall i lligand, B i C respectivament, romanien constants, la qual cosa no era certa en la valoració utilitzada per a mostrar l'aplicació del mètode DELTA al sistema en estudi.

DADES ADDICIONALS A $-\text{LOG } H > 6$.

Amb l'objecte d'estudiar l'acció complexant del citrat sobre el ferro(III) en la zona neutra-alcalina de l'escala de pH, s'han realitzat un seguit de valoracions, seguint els mètodes experimentals descrits anteriorment en el present capítol, per les que hom ha recollit noves dades de la complexació en la zona compresa entre els valors $6.0 > -\log h > 9.7$. Dissortadament, els equilibris són aquí molt lents, en especial entre 6.5 i 8.5, pel que assolir el criteri d'equilibri requeria moltes hores de lectura dels elèctrodes, arribant en molts casos a depassar el nombre màxim de lectures previst pel programa de control per a cada punt o posició experimental del sistema, que era de 30, la qual cosa equival a cinc hores.

Les dades experimentals, representades també aquí en la forma $Z (-\log h)$ (3-29), es mostren a la Figura 3-XV. El càlcul d'aquesta funció a partir de les dades experimentals per a una de les valoracions utilitzades en els càlculs es recull a la Taula 3.10. El tractament de les dades mitjançant el programa DELTA (Taula 3.11) no aporta cap més dada significativa, en estar el lligand a partir de $-\log h = 7.5$ completament desprotonat, que assignar a l'espècie o espècies presents a la dita zona una relació final $H : M$ de $-3 : 1$.

Si considerem la baixa estabilitat del sistema electròdic en la zona suara estudiada, no ens ha d'extranyar

que el tractament numèric de les dades mostri una pobra definició. Malgrat tot, els càlculs mostren l'existència d'una espècie ben definida, d'estequiometria H,M,L de -3,1,2 , i amb un valor del logaritme de la constant de formació de $-\log B_{312} = -1.35 \pm 0.02$. Cap altra espècie química ha estat identificada en aquestes dissolucions.

L'estratègia utilitzada en el càlcul numèric ha estat partir del model trobat a la zona àcida per tractar les dades experimentals amb l'idea de trobar noves espècies. Aquest tipus d'estratègia en l'estudi dels equilibris Fe(III) - citrat en aquesta zona de pH és conseqüència lògica del comportament químic del sistema en estudi.

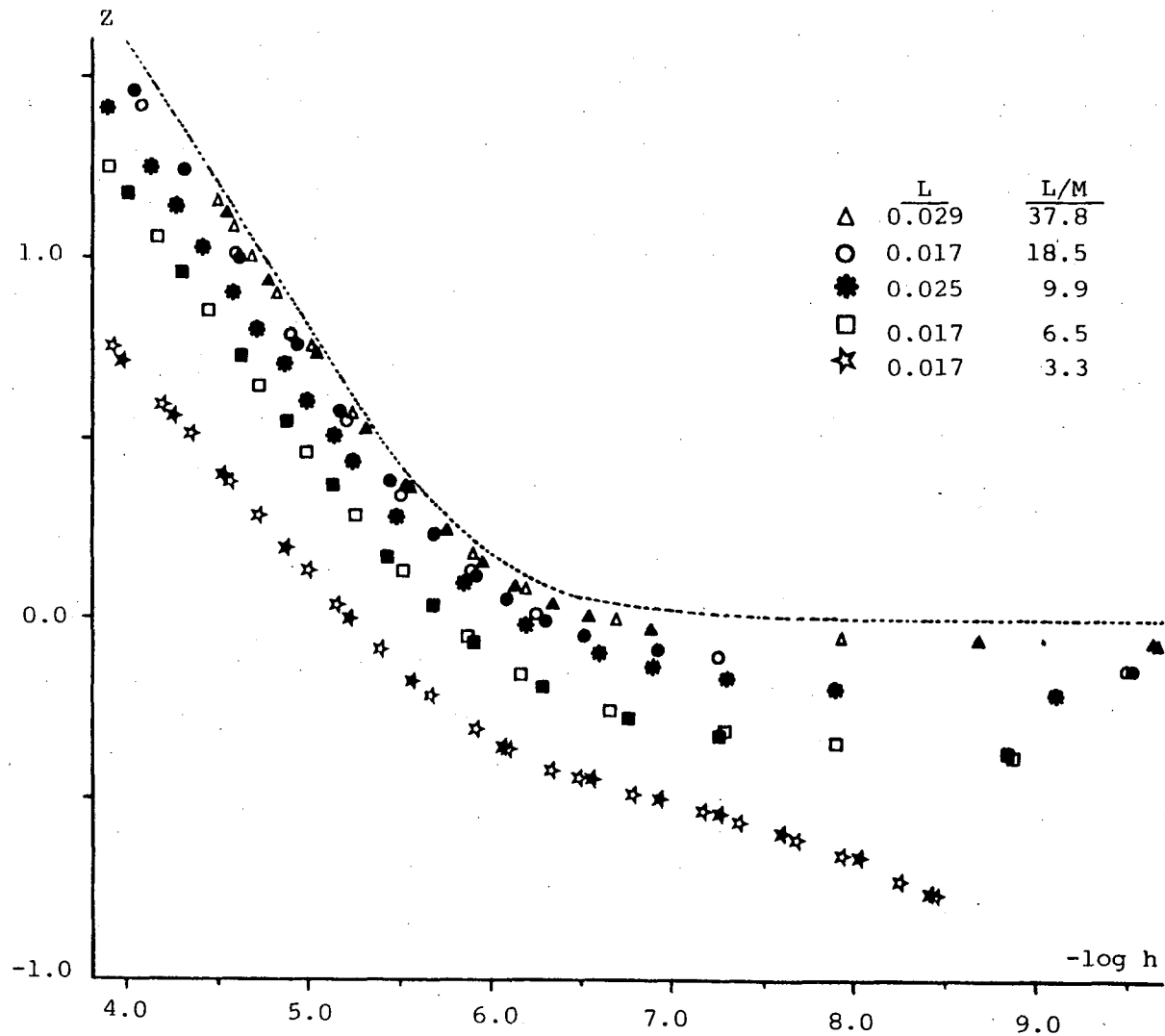


FIGURA 3-XV - Representació de Z en funció de $-\log h$

Taula 3.10 - Resultat del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en la zona bàsica mitjançant el programa METLLI.

Data de la valoració 14 DE MARÇ DEL 1985

Nombre de punts experimentals: 13

Relació lligand / metall : 6.57877

Potencial standard : 387.7

V1	V2	E(0)	-log h	H	M	L	ln(H)	ln(M)	ln(ML)
0.00	0.000	159.4	3.859	0.02163	0.00258	0.01628	1.78	8.32	1.36
1.10	0.100	141.6	4.160	0.01804	0.00258	0.01700	1.48	6.96	1.06
2.20	0.200	124.0	4.442	0.01458	0.00258	0.01700	1.25	5.63	0.86
3.30	0.300	108.8	4.714	0.01126	0.00258	0.01700	1.03	4.35	0.66
4.40	0.400	92.8	4.985	0.00805	0.00258	0.01700	0.81	3.11	0.47
5.50	0.500	77.1	5.250	0.00497	0.00258	0.01700	0.60	1.93	0.30
6.60	0.600	60.4	5.522	0.00199	0.00258	0.01700	0.41	0.77	0.16
7.70	0.700	40.3	5.872	-0.00088	0.00258	0.01701	0.23	-0.54	-0.05
8.36	0.760	23.2	6.161	-0.00255	0.00258	0.01701	0.13	-0.99	-0.15
9.02	0.820	-6.4	6.662	-0.00419	0.00258	0.01701	0.04	-1.62	-0.25
9.42	0.856	-43.6	7.290	-0.00517	0.00258	0.01701	0.01	-2.00	-0.30
9.70	0.881	-80.0	7.906	-0.00598	0.00258	0.01701	0.00	-2.36	-0.34
9.98	0.906	-131.7	8.780	-0.00652	0.00258	0.01701	0.00	-2.52	-0.38

Taula 3.11 - Resultats del tractament de les dades de la Taula 3.10 mitjançant el programa DELTA.

Data de la valoració : 14 DE MARÇ DEL 1985

Concentració total de Nitrat μ 2,500000 mg
 Concentració total de Nitrat μ 0,17

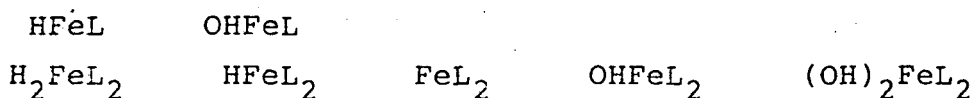
$-\log h$	U	$p(r=1)$	$p(r=2)$	$p(r=3)$	$r(p=2)$	$r(p=1)$	$r(p=0)$	$r(p=-1)$	$r(p=-2)$
3.858	3.044	-1.318	0.408	2.135	2.922	2.343	1.763	1.184	0.605
4.160	2.814	-1.330	0.155	1.639	3.343	2.570	1.896	1.222	0.548
4.442	2.594	-1.345	-0.098	1.154	3.677	2.877	2.076	1.276	0.475
4.714	2.399	-1.374	-0.349	0.677	4.291	3.315	2.340	1.365	0.389
4.965	2.200	-1.333	-0.585	0.222	5.202	3.963	2.725	1.486	0.248
5.250	2.042	-1.440	-0.838	-0.236	66.888	5.054	3.393	1.732	0.071
5.532	1.902	-1.456	-1.090	-0.684	66.888	66.888	4.663	2.221	-0.241
5.822	1.835	-1.608	-1.382	-1.155	66.888	66.888	66.888	3.684	-0.728
6.161	1.835	-1.706	-1.572	-1.449	66.888	66.888	66.888	66.888	-1.283
6.682	1.913	-1.869	-1.825	-1.781	66.888	66.888	66.888	66.888	-1.996
7.290	2.074	-2.063	-2.052	-2.042	66.888	66.888	66.888	66.888	66.888
7.906	2.234	-2.281	-2.275	-2.276	66.888	66.888	66.888	66.888	66.888
8.720	2.520	-2.524	-2.524	-2.524	66.888	66.888	66.888	66.888	66.888

DISCUSSIÓ.

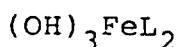
A partir de les dades experimentals, i com pot observar-se a les Figures 3-VII i 3-XV, la variació sistemàtica de la relació B : C en les diferents valoracions dóna com a resultat una variació sistemàtica de les corbes Z v.s. $-\log h$, mostrant un desplaçament progressiu dels hidrogens hidrolitzables del lligand en disminuir aquesta relació. La separació de les corbes, que és funció únicament de la relació B : C i no de la concentració de metall, suggereix l'absència d'espècies polinuclears.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema.

Els resultats obtinguts en el tractament de les dades han posat de manifest que, en les nostres condicions experimentals, és determinant considerar la formació de les espècies :



com a millor model per a explicar les dades experimentals del sistema en estudi per a valors de $-\log h < 6$. El tractament de les dades obtingudes a $-\log h > 6$, malgrat la deficiència del sistema és inferior degut a les condicions químiques i de mesura potenciomètrica en aquesta zona, posa en consideració una nova espècie :



per a explicar, al menys parcialment, les dades experimentals en aquesta zona de $-\log h$.

Els càlculs numèrics han confirmat l'absència, suggerida ja per la separació de les corbes Z v.s. $-\log h$, d'espècies polinuclears. Aquest fet pot explicar-se per la gran estabilitat i el comportament químic de les espècies complexes amb relació $M : L$ de $1 : 2$.

El model proposat correspon a una naturalesa protolítica dels complexos formats que es veu reflexada en la hidròlisi progressiva de les espècies formades en incrementar-se els valors de $-\log h$. Aquest comportament és diferent en el cas dels complexos $1 : 1$ que en els $1 : 2$.

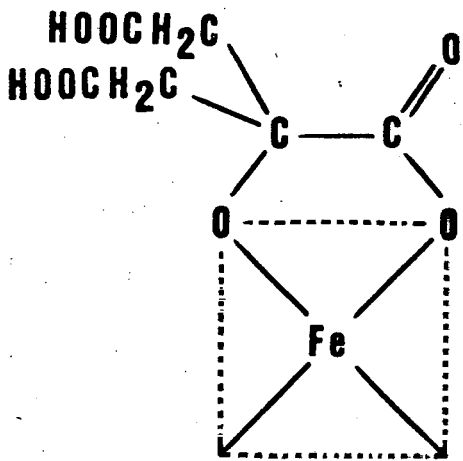
Respecte als complexos $1 : 1$, hom ha observat només la presència de les espècies $HFeL$ i $OHFeL$. La presència del complex FeL , que seria una espècie esperada donada l'existència de les altres dues, ha estat rebutjada en el tractament numèric de les dades experimentals, pel que hem de concloure que és d'estabilitat molt baixa. A la Figura 3-XVI ens hem atrevit a suggerir les estructures més probables per a les dues espècies complexes estables. L'exhaltació de l'acidesa dels dos grups carboxílics bessons que es troben en el complex $HFeL$, provocada per efecte inductiu en estar el lligand unit al catió Fe^{3+} de càrrega molt gran, fa que els dos hidrogens d'aquests grups s'hidrolitzin amb una diferència entre les respectives constants d'acidesa tan petita que fa impossible detectar el pas per l'espècie FeL . La gran estabilitat dels complexos $1 : 2$ determina, a més, que l'espècie $OHFeL$, important per a relacions $C : B$ curtes, vegi disminuir la seva presència a mida que la relació $C : B$ esdevé més gran (Figures 3-XII i 3-XIII).

En el cas dels complexos $1 : 2$, la forta presència d'aquestes espècies, àdhuc a valors baixos de $-\log h$, indica la gran estabilitat d'aquestes espècies. Aquesta estabilitat

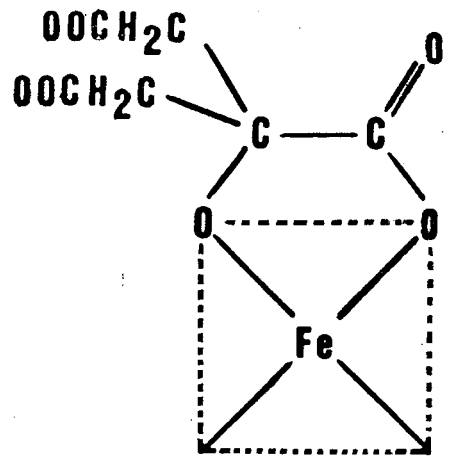
pot explicar-se pel fet que la formació de les espècies 1:2 implica l'introducció d'un nou lligand en l'estructura de les espècies 1 : 1, lògic embrió dels complexos 1 : 2 , i una nova redistribució de càrregues, també per efecte inductiu. Això podria dur com a conseqüència que la càrrega positiva del catió Fe^{3+} està més repartida entre els àtoms que constitueixen l'espècie complexa, la qual cosa sol anar unida a un increment de l'estabilitat. L'estructura més probable per al primer complex de la família dels 1 : 2 , H_2FeL_2 , es mostra també a la Figura 3-XVI.

Com ja s'ha comentat, les espècies complexes del tipus 1 : 2 que formen part del model obtingut determinen un comportament protolític específicament diferenciat. Aquest fet contrasta amb les propietats àcides de l'espècie $HFeL$. Aquest contrast ve justificat per la disminució relativa de l'acidesa dels grups carboxílics en els complexos 1 : 2 produïda en la redistribució de la càrrega positiva del catió en introduir el segon lligand, la qual cosa fa que el desplaçament dels electrons de l'enllaç O-H vers l'oxigen, en els grups carboxílics, sigui inferior al que es dedueix per als complexos 1 : 1 . És per això que les successives espècies protolítiques es troben ben diferenciades i amb un grau d'estabilitat semblant.

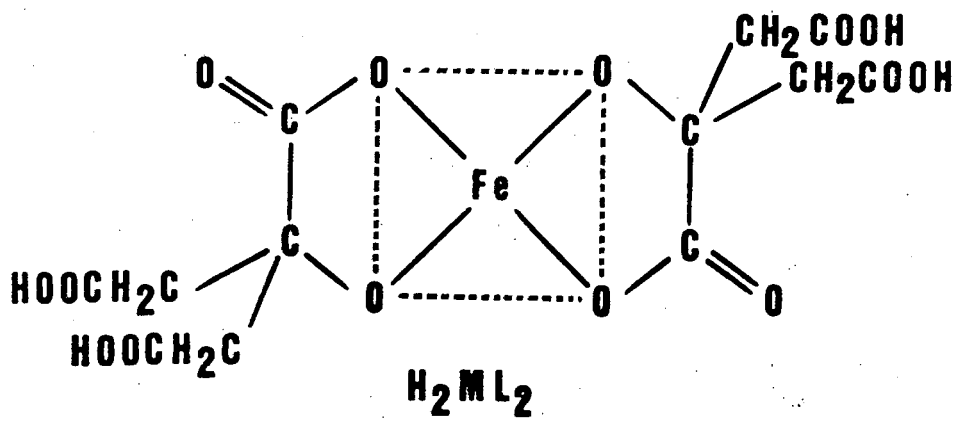
Per una altra banda, el suggeriment estructural ens indicaria una justificació de l'absència d'espècies polinuclears. En aquest sentit, l'impediment estèric dels grups complexants així com l'alta estabilitat de les espècies mononuclears formades anihilaria la tendència del ferro(III) a formar espècies complexes polinuclears en solució aquosa.



HML



OHML



H₂ML₂

FIGURA 3-XVI

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Donda, AF; Giuliani, AM Ricerca Sci. 33, 819 (1963)
- 2.- Grenthe, I, i altres Inorg. Chim. Acta 91, 25 (1984)
- 3.- Ekström, LG; Olin, Å Chemica Scripta 13, 10 (1978/79)
- 4.- Rajan, KS; Martell, AE Inorg. Chem. 4, 462 (1965)
- 5.- Tate, SS, i altres J. Chem. Soc 3905 (1965)
- 6.- Sillén, LG; Martell, AE "Stability Constants" (1964);
1th sup. (1971)
- 7.- Martell, AE; Smith, RW "Critical Stability Constants"
(1977); 1th sup. (1982)
- 8.- Daniele, PG; Ostacoli, G, i altres Anali di Chimica 65,
465 (1975)
- 9.- Khalil, I; Petit-Ramel, MM Bull. Soc. Chim. France 1908
(1973)
- 10.- Gran, G The Analyst 77, 661 (1951)
- 11.- "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorga-
nic Chemistry. The Royal Institute of Technology. Stockholm
(1956)
- 12.- Weast, RC "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 58^a
Edició. CRC Press (1977/78)
- 13.- Biedermann, G , dins Goldberg, ED, ed. "The Nature of
Sea Water". Dahlem Konf., Berlin (1975)
- 14.- Rossotti, FJC; Rossotti, HS Acta Chem. Scand. 9, 1166
(1955)
- 15.- Liem, DH Acta Chem. Scand. 25, 1521 (1971)
- 16.- Sillén, LG; Warnquist, B Arkiv Kemi 31, 377 (1969)
- 17.- Fronaeus, S Acta Chem. Scand. 4, 72 (1950)
- 18.- Olerup, H Svensk Kem. Tidskr. 85, 324 (1943)
- 19.- Ingri, N; Kakolowicz, W; Sillén, LG; Warnquist, B
Talanta 14, 1261 (1967)
- 20.- Baes, CF; Mesmer, RE "The Hydrolysis of Cations". John
Wiley & Sons (1976)
- 21.- Ciavatta, L Ann. Chim. (Rome) 70, 551 (1980)
- 22.- IUPAC "Stability Constants of Metal Ion Complexes"
(1973)

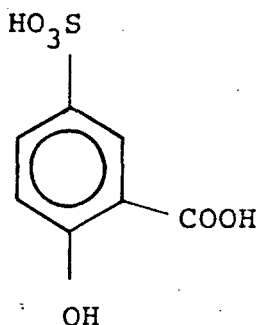
- 23.- Bobtelsky, M; Jordan, J J. Amer. Chem. Soc. 69, 2286 (1947)
- 24.- Langford, OE; Quinan, JE J. Amer. Chem. Soc. 70, 2900 (1948)
- 25.- Warner, RC; Weber, I J. Amer. Chem. Soc. 75, 5086 (1953)
- 26.- Hamm, RE; Shull, CM; Grant, DM J. Amer. Chem. Soc. 76, 2111 (1954)
- 27.- Swinarsky, A; Adamiak, S Roczniki Chem. 36, 1131 (1962)
- 28.- Timberlake, CF J. Chem. Soc. 5078 (1964)
- 29.- Gallet, JP; Pâris, RA Anal. Chim. Acta 39, 341 (1967)
- 30.- Ramamoorthy, S; Manning, PG J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1571 (1973)
- 31.- Salvadó, V Tesi Doctoral Col.legi Universitari de Girona - U.A.B. (1987)
- 32.- Vacca, A; Sabattini, A Proceedings of the International School on Metal Complexes in Solution Palermo (Italia, 1983)
- 33.- Puigdoménech, I Comunicació personal. Dept. of Inorganic Chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm (1983)

CAPÍTOL 4 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS SOLUBLES
ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC.

CAPÍTOL 4 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS SOLUBLES ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC.

Dins l'estudi sistemàtic de lligands orgànics amb grups carboxílics com a agents complexants del ferro(III), el segon que hem escollit ha estat, per les seves característiques químiques, el 5-sulfosalicilat. Com altres lligands amb grups carboxílics, el 5-sulfosalicilat impedeix la precipitació de l'hidròxid fèrric en solució aquosa, la qual cosa mostra l'estabilitat de les espècies complexes formades.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxi-benzensulfònic) el podem representar de la forma:



El fet que els grups presumiblement actius en la formació de complexos amb el ferro(III), el carboxílic i l'hidroxil fenòlic, estiguin units a un anell aromàtic, dóna al lligand unes característiques de rigidesa a l'anell format per complexació amb l'ió metàl·lic que, junt amb el fet que no existeixin altres hidrogens hidrolitzables (en les condicions habituals d'estudi dels equilibris en solució) en el lligand que els dels grups funcionals abans esmentats, ens fa pensar que el comportament químic del sistema ferro(III) - 5-sulfosalicilat serà relativament diferent del sistema ferro(III) - citrat ja estudiat. La comparança dels models de comportament de tots dos lligands aportarà elements crítics cara a esbrinar els fonaments fisicoquímics de les seves aplicacions.

L'àcid 5-sulfosalicílic i els 5-sulfosalicilats són substàncies utilitzades tan en l'indústria química, com a producte intermig en la síntesi d'agents surfactants, catalitzadors orgànics o additius per a les grasses, com en el laboratori, actuant com a reactiu en la determinació d'albúmina a l'orina, com a reactiu colorimètric per al ferro(III) i com agent quelatant davant un gran nombre de cations metàl·lics. La presència directa o indirecta de ferro(III) en molts dels processos anteriorment esmentats i en els que intervé l'àcid 5-sulfosalicílic o els 5-sulfosalicilats, fan que sigui d'interès un estudi molt acurat dels

equilibris de complexació entre ambdues substàncies.

Malgrat aquest interès potencial, els complexos ferro(III) - 5-sulfosalicilat han estat poc estudiats. Aquest és un fet força corrent en els complexos del ferro(III), que ja hem comentat en el capítol anterior.

L'estudi de la formació de complexos entre el ferro(III) i l'àcid 5-sulfosalicílic (sistema $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$) suposa, novament, l'estudi d'un sistema ternari. Com en el cas del sistema ternari estudiat anteriorment, la metodologia científica més adient implica la caracterització individualitzada dels sistemes binaris $H^+ - Fe^{3+}$ i $H^+ - 5\text{-sulfosalicilat}$ amb l'objecte de diferenciar els efectes que, sobre els paràmetres observables, exerceixen les reaccions de diversa naturalesa que tenen lloc en solució.

Com en el Capítol anterior, hom ha rebutjat la metodologia alternativa a aquesta suara exposada i que consisteix en realitzar mesures directes sobre el sistema de tres components, avaluant la contribució dels sistemes binaris mitjançant mètodes numèrics, per l'indeterminació que implica aquest mètode en la diferenciació dels efectes individuals de cada sistema.

Tenint en compte aquests aspectes exposats i havent determinat prèviament en el Capítol 2 els paràmetres de caracterització del sistema $H^+ - \text{ferro(III)}$ en les nostres condicions experimentals, el present Capítol es desenvolupa mitjançant les passes que segueixen :

- A) Estudi dels equilibris de protòlisi del sistema $H^+ - 5\text{-sulfosalicilat}$.
- B) Estudi del sistema ternari $H^+ - \text{ferro(III)} - 5\text{-sulfosalicilat}$.



4.A - ESTUDI DELS EQUILIBRIS DE PROTÒLISI DEL SISTEMA H⁺ - 5-SULFOSALICILAT, EN NaNO₃ 0.5 M I A 25 °C.

INTRODUCCIÓ.

Els estudis dels equilibris protolítics de l'àcid 5-sulfosalicílic (sistema H⁺ - 5-sulfosalicilat) han estat efectuats per un nombre considerable d'investigadors, malgrat no gaudir aquest àcid del gran ventall d'aplicacions que tenia l'àcid cítric. Fonamentalment, hom ha dut a terme l'estudi dels equilibris de protòlisi com a part indispensable prèvia a l'estudi dels equilibris de complexació en els que el 5-sulfosalicilat actúa com a lligand davant diferents ions metàl·lics.

A la Taula 4.1 es recullen els resultats d'alguns d'aquests treballs⁽¹⁻⁹⁾. La selecció ha estat feta escollint aquells en els que les condicions termodinàmiques eren especificades i que, al mateix temps, els paràmetres de força iònica i temperatura eren més semblants a les nostres condicions experimentals.

Hom pot apreciar en aquesta taula que tots els treballs s'han realitzat utilitzant tècniques potenciomètriques, malgrat en un cas⁽⁹⁾, i precisament utilitzant com a medi iònic constant NaNO₃ 0.5 M, s'han utilitzat, a més, tècniques espectrofotomètriques. L'existència d'aquest treball ens va fer plantejar l'experimentació a realitzar com una simple comprovació de la validesa de les constants allí

proposades. Les diferències observades entre els valors de les constants dels equilibris proposats en la referència (9) i els obtinguts en els nostres càlculs inicials ens han decidit a determinar amb precisió les constants de protòlisi d'aquest sistema en les nostres condicions experimentals, amb l'objecte d'assegurar la màxima precisió en el seu coneixement i la seva idoneïtat per als estudis de complexació posteriors.

Per altra banda, com pot apreciar-se també a la Taula 4.1, la major part dels autors recollits donen els valors de la primera i la segona constants de protonació. El valor de la tercera constant de protonació que apareix en la referència (8), negatiu, ens indica que l'acidesa d'aquest és molt gran i que, en les condicions habituals d'estudi dels equilibris en solució, no podrà determinar-se.

Aquest treball que segueix té com a objectiu determinar les constants de protòlisi del sistema H^+ - 5-sulfosalicilat, tot seguint el seu comportament a l'estat de l'equilibri químic, en les condicions que utilitzarem en els estudis de complexació entre aquest i el ferro(III).

Taula 4.1 - Recull bibliogràfic sobre els estudis dels equilibris protolítics del sistema H⁺ - 5-sulfosalicilat, a 25°C.

Mètode	Medi	logK _{a1}	logK _{a2}	logK _{a3}	ref.
Potenciometria	3.0M NaClO ₄	11.74	2.67		(1)
Potenciometria	2.0M NaClO ₄	11.54	2.45		(2)
Potenciometria	1.0M NaClO ₄	11.47	2.30		(3)
Potenciometria	0.5M NaClO ₄	11.41	2.30		(4)
	0.5M KNO ₃	11.58	2.30		
Potenciometria	0.1M NaClO ₄	11.74	2.49		(5)
Potenciometria	0.1M KNO ₃	11.70	2.50		(6)
Potenciometria	0.1M KNO ₃	11.49	2.37		(7)
----	0.5M --	11.51	2.35	-0.75	(8)
Potenciometria	0.5M NaNO ₃	11.59	2.39		(9)
Potenciometria	0.5M NaNO ₃	11.39	2.33		p.t.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxi-benzensulfònic) emprat en els experiments, Merck, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. Es va verificar la seva puresa per valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat. En cap cas fou inferior al 99.5%. La concentració de l'àcid present en la solució es determinà, en preparar les solucions stock, per valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat. Per calcular el punt final de cada valoració, hom ha utilitzat el mètode de Gran⁽¹⁰⁾.

Les solucions de NaNO_3 , HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits en la referència (11).

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A tot fent ús dels programes de control d'aquest sistema descrits en l'Apèndix B.

Mètode d'investigació.

Per a l'estudi dels equilibris de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicílic, hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a 25°C , en diverses dissolucions preparades a partir de solucions stock d'àcid 5-sulfosalicílic, HNO_3 i NaNO_3 .

La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:

S.T. = A mM, H; C mM, 5-sulfosalicilat; 500 mM NaNO_3

Les mesures potenciomètriques s'han dut a terme en forma de valoracions fent ús, com en els capítols anteriors, de la cel.la (2-II) :

ER // ST / EV (4-I)

on, també com en els capítols anteriors, EV indica l'elèctrode de vidre i ER representa l'elèctrode de referència que, en el cas del utilitzat en el present estudi, ja inclou, en el mateix cos de l'elèctrode, la semicel.la de referència i el pont sal.lí.

En els experiments realitzats la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de realització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les

quantitats adients de NaNO_3 , cara a assegurar la constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E , de la cel.la es determinava després de cada addició. En l'equilibri, podem expressar E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + E_j \quad (4-1)$$

on E° és una constant i E_j és el terme que representa el potencial d'unió líquida entre la solució de treball i el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. Aquest terme E_j s'expressa habitualment en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure com en l'equació (2-12):

$$E_j = j \cdot h \quad (4-2)$$

Els paràmetres E° i j es determinen per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran, en absència de 5-sulfosalicilat. Introduint aquests dos paràmetres en l'equació (4-1), es calcula, per a cada mesura experimental, la concentració d'ió hidrogen lliure, h .

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida pot determinar-se, com en els capítols anteriors, a partir del programa CAMAMA (Apendix C). Tanmateix, com en el present capítol s'ha utilitzat la solució standard de farciment del pont sal.lí subministrada per la casa ORION (KNO_3 10%), estem treballant en condicions idèntiques, pel que respecta al potencial d'unió líquida, a les del Capítol 2. En donar-se aquest fet pèndrem, tal i com allí s'ha comprovat,

$$j = -59.3$$

També, com en els capítols anteriors, es van calcular els E°

mitjançant el programa DIAGRAM (Apèndix D), obtenint així els valors utilitzats en els càlculs posteriors.

La Figura 4-I mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z ($-\log h$), per a diferents concentracions de 5-sulfosalicilat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió:

$$Z = (A - h + oh) / C \quad (4-3)$$

Com en els capítols anteriors, el càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). En la Taula 4.2 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions realitzades en el present estudi.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri, ja descrit en els capítols anteriors, consisteix en que es mantingui un valor constant d' E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a les zones amb $-\log h < 3.7$ i $-\log h > 9.8$ el potencial s'estabilitzava immediatament i hom ha pogut obtenir força mesures experimentals, a la zona amb $3.7 < -\log h < 9.8$ es produeix un salt molt gran en els valors de la funció Z i, per a les poques mesures efectuades en aquesta zona, el temps necessari per assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 30 minuts. Hom va haver de prescindir d'alguns dels punts obtinguts en aquesta zona, poc important per al càlcul dels valors de les constants, a fi i efecte d'obtenir una millor definició del sistema.

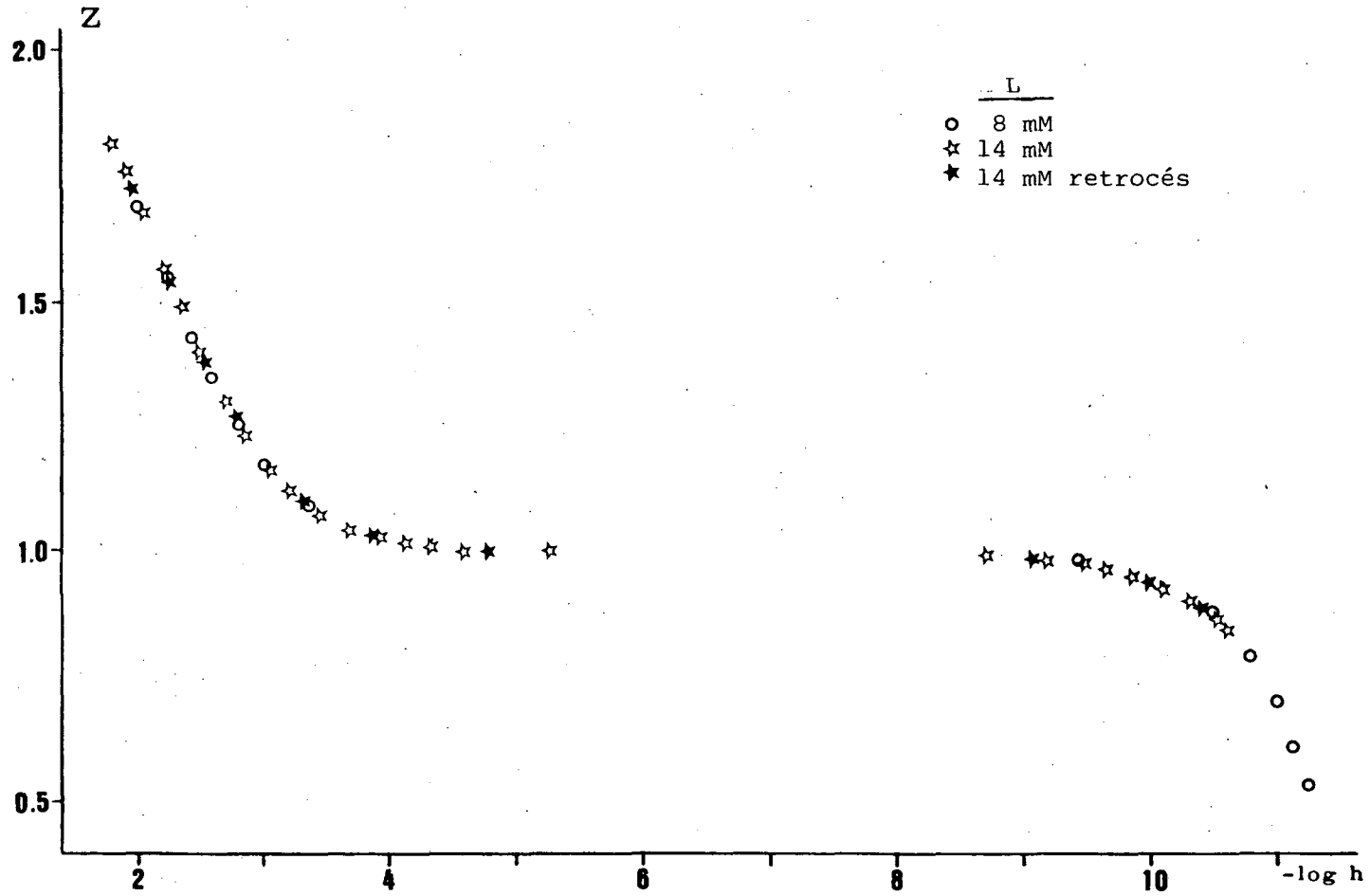


FIGURA 4-I - Representació de Z en funció de $-\log h$.

Taula 4.2 - Resultats del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en el present estudi mitjançant el programa METLLI.

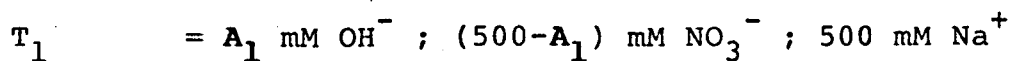
Nombre de punts experimentals: 12

Relació lligand / metall : 0

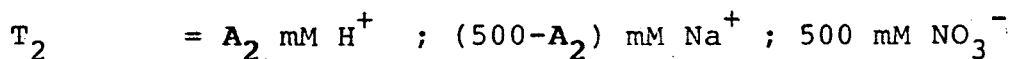
Potencial standard : 413.2

V1	V2	E(0)	-log K	H	M	L	n(H)	n(HL)	n(HL ₂)
0.00	0.000	312.3	1.72	0.04232	0.00000	0.01136	0.00	0.00	1.82
2.00	0.000	305.5	1.21	0.03681	0.00000	0.01396	0.00	0.00	1.75
4.00	0.000	297.2	2.05	0.02100	0.00000	0.01733	0.00	0.00	1.63
6.00	0.000	287.0	2.23	0.02666	0.00000	0.01473	0.00	0.00	1.57
7.20	0.000	279.5	2.36	0.02382	0.00000	0.01302	0.00	0.00	1.49
8.40	0.000	270.4	2.51	0.02107	0.00000	0.01283	0.00	0.00	1.40
9.60	0.000	259.0	2.71	0.01840	0.00000	0.01283	0.00	0.00	1.30
10.32	0.000	250.1	2.86	0.01683	0.00000	0.01251	0.00	0.00	1.23
11.04	0.000	238.4	3.06	0.01530	0.00000	0.01240	0.00	0.00	1.15
11.47	0.000	228.6	3.22	0.01439	0.00000	0.01234	0.00	0.00	1.12
11.90	0.000	214.3	3.46	0.01359	0.00000	0.01227	0.00	0.00	1.07
12.16	0.000	200.3	3.70	0.01296	0.00000	0.01223	0.00	0.00	1.04
12.32	0.000	186.3	3.94	0.01263	0.00000	0.01221	0.00	0.00	1.02
12.41	0.000	173.7	4.15	0.01245	0.00000	0.01220	0.00	0.00	1.01
12.47	0.000	162.3	4.34	0.01233	0.00000	0.01219	0.00	0.00	1.01
12.52	0.000	146.8	4.60	0.01230	0.00000	0.01219	0.00	0.00	1.00
12.57	0.000	106.7	5.23	0.01212	0.00000	0.01217	0.00	0.00	1.00
12.62	0.000	-96.4	6.73	0.01202	0.00000	0.01217	0.00	0.00	0.99
12.67	0.000	-127.0	9.23	0.01182	0.00000	0.01216	0.00	0.00	0.98
12.72	0.000	-141.6	9.48	0.01182	0.00000	0.01215	0.00	0.00	0.98
12.77	0.000	-131.4	9.65	0.01171	0.00000	0.01214	0.00	0.00	0.97
12.82	0.000	-158.5	9.77	0.01161	0.00000	0.01214	0.00	0.00	0.96
12.87	0.000	-163.7	9.85	0.01151	0.00000	0.01214	0.00	0.00	0.96
12.92	0.000	-163.5	9.93	0.01141	0.00000	0.01212	0.00	0.00	0.95
12.99	0.000	-174.2	10.02	0.01127	0.00000	0.01211	0.00	0.00	0.94
13.06	0.000	-173.2	10.11	0.01113	0.00000	0.01210	0.00	0.00	0.93
13.13	0.000	-163.4	10.19	0.01099	0.00000	0.01209	0.00	0.00	0.92
13.23	0.000	-193.2	10.23	0.01073	0.00000	0.01208	0.00	0.00	0.91
13.33	0.000	-193.2	10.35	0.01059	0.00000	0.01206	0.00	0.00	0.90
13.47	0.000	-198.6	10.44	0.01031	0.00000	0.01204	0.00	0.00	0.89
13.61	0.000	-203.0	10.52	0.01002	0.00000	0.01202	0.00	0.00	0.87
13.73	0.000	-206.6	10.59	0.00970	0.00000	0.01200	0.00	0.00	0.87

Els processos de valoració s'han dut a terme utilitzant la solució T_1 , de composició general:



A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés consisteix en valorar la solució obtinguda mitjançant el procés d'alcalinització de la solució de treball, S.T., amb la solució T_2 , de composició general:

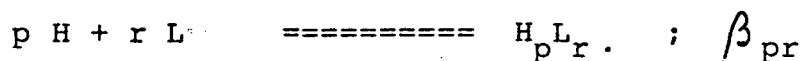


la qual cosa suposa l'acidificació del medi de treball.

En els diferents experiments, la concentració total de 5-sulfosalicilat va variar entre 8.38 i 14.36 mM. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.8 i 11.2. Com hom pot observar, s'han seguit les condicions per a la validesa del mètode del medi iònic inert, que limiten l'ús dels components reaccionants a un nivell de concentració per sota del 10 % de la força iònica d'aquest medi⁽¹²⁾. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

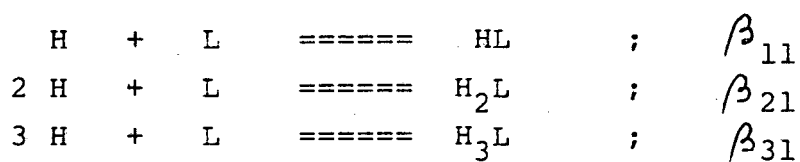
RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de protòlisi del sistema H^+ - 5-sulfosalicilat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on L representa el 5-sulfosalicilat i β_{pr} la constant de protòlisi per als diferents valors de p i r. Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

El grau de coincidència de les corbes experimentals Z (-log h) que es presenten en la Figura 4-I mostren tan la reversibilitat dels processos en estudi com, en aquest cas, l'absència de possibles agregats ($r > 1$) de l'àcid 5-sulfosalicílic en solució aquosa. Aquest fet confirma que el comportament protolític d'aquest àcid pot expressar-se mitjançant les equacions que segueixen:



Les dades experimentals, en la forma V_{T1} , E_A , han estat tractades tan gràficament, utilitzant el mètode de l'ajustament de corbes ("curve fitting") proposat per Sillén⁽¹³⁾, com numèricament, mitjançant el programa LETAGROP^(14,15).

Tractament Gràfic.

Les sèries de dades experimentals recollides s'han transformat en funcions del tipus Z ($-\log h$) i s'han representat en la Figura 4-I.

Per a determinar els valors de les constants dels equilibris de protòlisi s'ha utilitzat el mètode de Sillén abans esmentat, que calcula les constants d'estabilitat successives a partir del grau de formació del sistema que, en aquest cas, és expressat per la funció Z.

Malgrat el mètode de l'ajustament de corbes està pensat per a un àcid dipròtic, podem aplicar-lo al càlcul de B_1 i B_2 puix el valor de K_{a3} que es troba a la bibliografia (8) fa que $\log K_{a3}$ sigui negatiu, pel que no pot determinar-se mitjançant l'experimentació efectuada, en estar el protò corresponent totalment dissociat en la zona de $-\log h$ estudiada. Així doncs, considerarem, a efectes del càlcul gràfic, l'àcid 5-sulfosalicílic com un àcid dipròtic en les nostres condicions experimentals.

Les concentracions totals d'hidrogen, A, i de lligand, C, les podem escriure de la forma que segueix:

$$A = h + [HL] + 2*[H_2L] \quad (4-4)$$

$$C = 1 + [HL] + [H_2L] \quad (4-5)$$

on 1 representa la concentració de lligand lliure (no protonat). Podem escriure les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliures a partir de les expressions de

les corresponents constants d'equilibri. Aleshores, les equacions (4-4) i (4-5) es transformen en :

$$A = h + \beta_1 h l + 2\beta_2 h^2 l \quad (4-6)$$

$$C = 1 + \beta_1 h l + \beta_2 h^2 l \quad (4-7)$$

Substituint aquests valors en l'equació (4-3), hom obté l'expressió que segueix per a la funció Z :

$$Z = \frac{\beta_1 h l + 2\beta_2 h^2 l}{1 + \beta_1 h l + \beta_2 h^2 l} = \frac{\beta_1 h + 2\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} \quad (4-8)$$

en la que apareix Z en funció, únicament, de les constants de protòlisi i de la concentració d'ió hidrogen lliure. Podem modificar aquesta expressió definint una nova variable, u, i un paràmetre, R, definits de la forma :

$$u = \beta_2^{1/2} * h \quad (4-9)$$

$$R = \beta_1 * \beta_2^{-1/2} \quad (4-10)$$

Si substituïm (4-9) i (4-10) en l'equació (4-8) obtenim una nova expressió de Z :

$$Z = \frac{Ru + 2u^2}{1 + Ru + u^2} \quad (4-11)$$

A més de la variable normalitzada u, aquesta expressió conté també el paràmetre R que determinarà la forma de la corba. Una forma molt simple per trobar el millor valor per a la constant R consisteix en calcular una família de corbes teòriques $Z(\log u)_R$, representar-les sobre un paper mil·límetrat transparent (utilitzant la mateixa escala que per a les dades experimentals) i desplaçar el conjunt de corbes normalitzades sobre la corba experimental en la direcció de l'eix de les abscisses fins a obtenir un bon ajustament. En la posició de millor concordància, hom cerca el valor de

$-\log h$ que correspon a $\log u = 0$ per al que, d'acord amb l'expressió (4-9),

$$\log \beta_2 = -2 \log h_{(u=1)} \quad (4-12)$$

El valor del paràmetre R l'obtindrem tot seguit a partir del de la corba normalitzada que més s'ajusti a la corba experimental. Aleshores, com coneixem β_2 , podem deduir β_1 de l'equació (4-10) :

$$\log \beta_1 = \log R + 1/2 \log \beta_2 \quad (4-13)$$

En el present cas, la posició de màxim ajustament s'ha aconseguit per als valors que segueixen :

$$-\log h_{(u=1)} = 6.86$$

$$R = 30000$$

A partir dels que calcularem les constants B_1 i B_2 . Els resultats d'aquest càlcul, que es recullen a la Taula 4.3, han estat il.lustrats gràficament a la Figura 4-II.

Tractament Numèric.

Un cop realitzat el tractament gràfic anterior, hom va emprar un mètode numèric de càlcul a fi i efecte de verificar els resultats anteriors i, a l'hora, refinar els valors de les constants de protòlisi obtinguts gràficament, amb l'objecte d'obtenir una més acurada informació dels equilibris protolítics de l'àcid 5-sulfosalicílic.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant el programa LETAGROP-NYTIT^(14,15), ja descrit en capítols anteriors. En aquest cas, l'informació

corresponent al model teòric (estequiometria de les espècies i constants de formació) que cal introduir per a inicialitzar el càlcul, és la deduida a partir del tractament gràfic. La Taula 4.3 recull els resultats obtinguts un cop finalitzat el tractament numèric de les dades. Els càlculs s'han realitzat amb 37 punts experimentals, el que ens ha permès definir amb raonable precisió la funció U i refinar les constants de protòlisi.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, $\sigma(E)$, recollit en la Taula 4.3, indica un nivell de confiança amb el model proposat del 99 % . Cal observar, tanmateix, que en la zona definida per valors de $3.7 < -\log h < 9.8$, els valors individuals de $\sigma(E)$ calculats per a cada punt excedeixen d'aquest valor, com es pot veure en la Figura 4-III on es representen els valors d'aquestes diferències, en la forma $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$, en funció de $-\log h$. La distribució d'aquests valors per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques.

Els valors trobats de la funció de minimització, U, i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels possibles errors efectuats en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen en les solucions estudiades. En cap cas, els paràmetres de correcció d'aquestes concentracions impliquen variacions superiors a l'1% respecte als valors inicialment previstos. Els resultats d'aquesta operació es mostren també en la Taula 4.3. Com hom pot observar, l'efecte sobre els valors de les constants és molt petit, però disminueixen de forma considerable els valors de U i de $\sigma(E)$.

Un cop determinats amb precisió els valors de les constants de protòlisi del sistema H^+ - 5-sulfosalicilat, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁶⁾. La representació d'aquest càlcul es mostra en la Figura 4-IV.

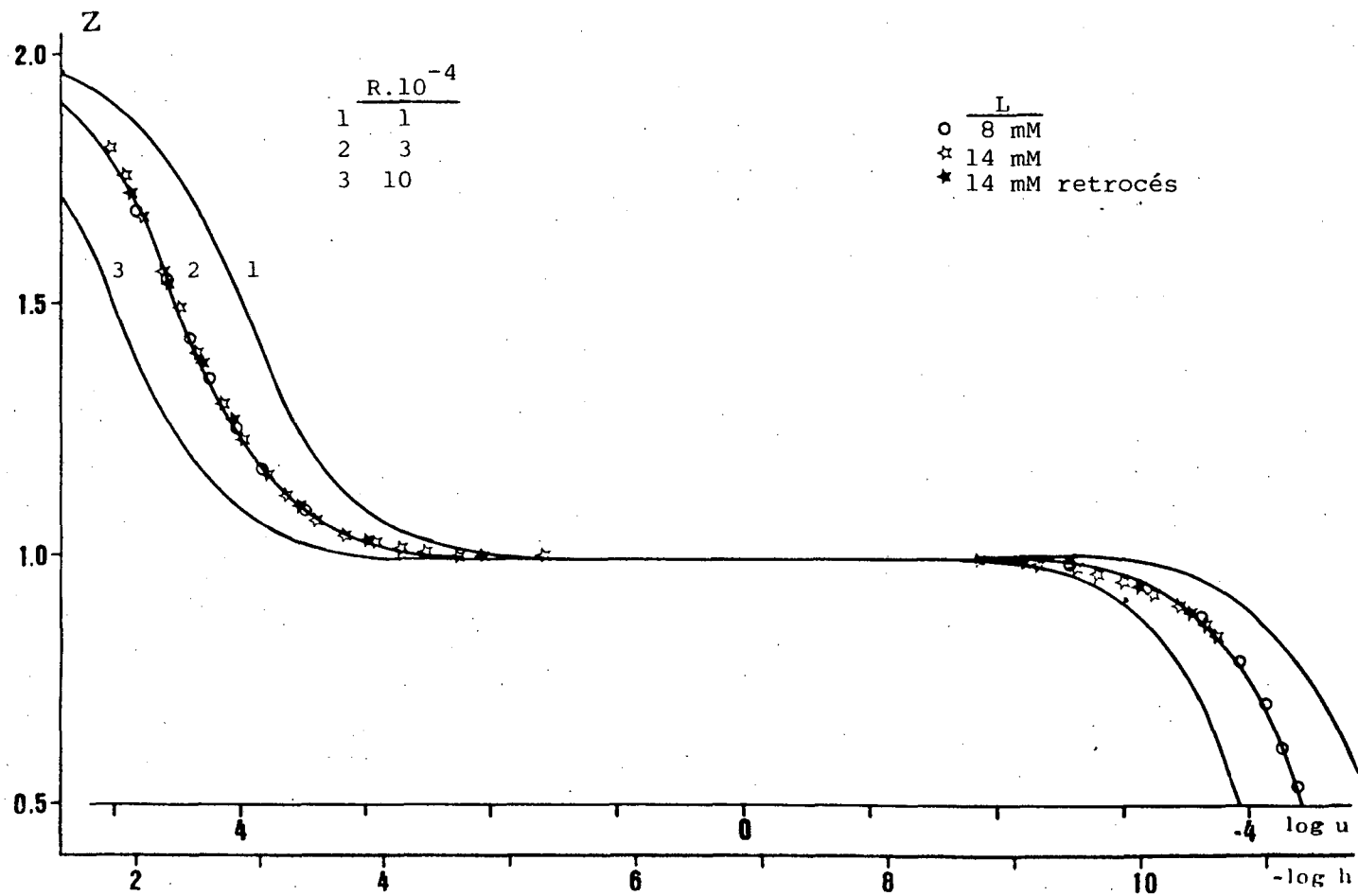


FIGURA 4-II - Càlcul de les constants de protòlisi de l'àcid sulfosalicílic pel mètode de Sillén.

Taula 4.3 - Resultats dels tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen.

TRACTAMENT	U	σ	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
* GRÀFIC	--	--	11.34	13.72
* NUMÈRIC	0.964E+02 (0.105E+02)	1.20 (0.39)	11.38+0.04 (11.39+0.01)	13.72+0.02 (13.72+0.01)

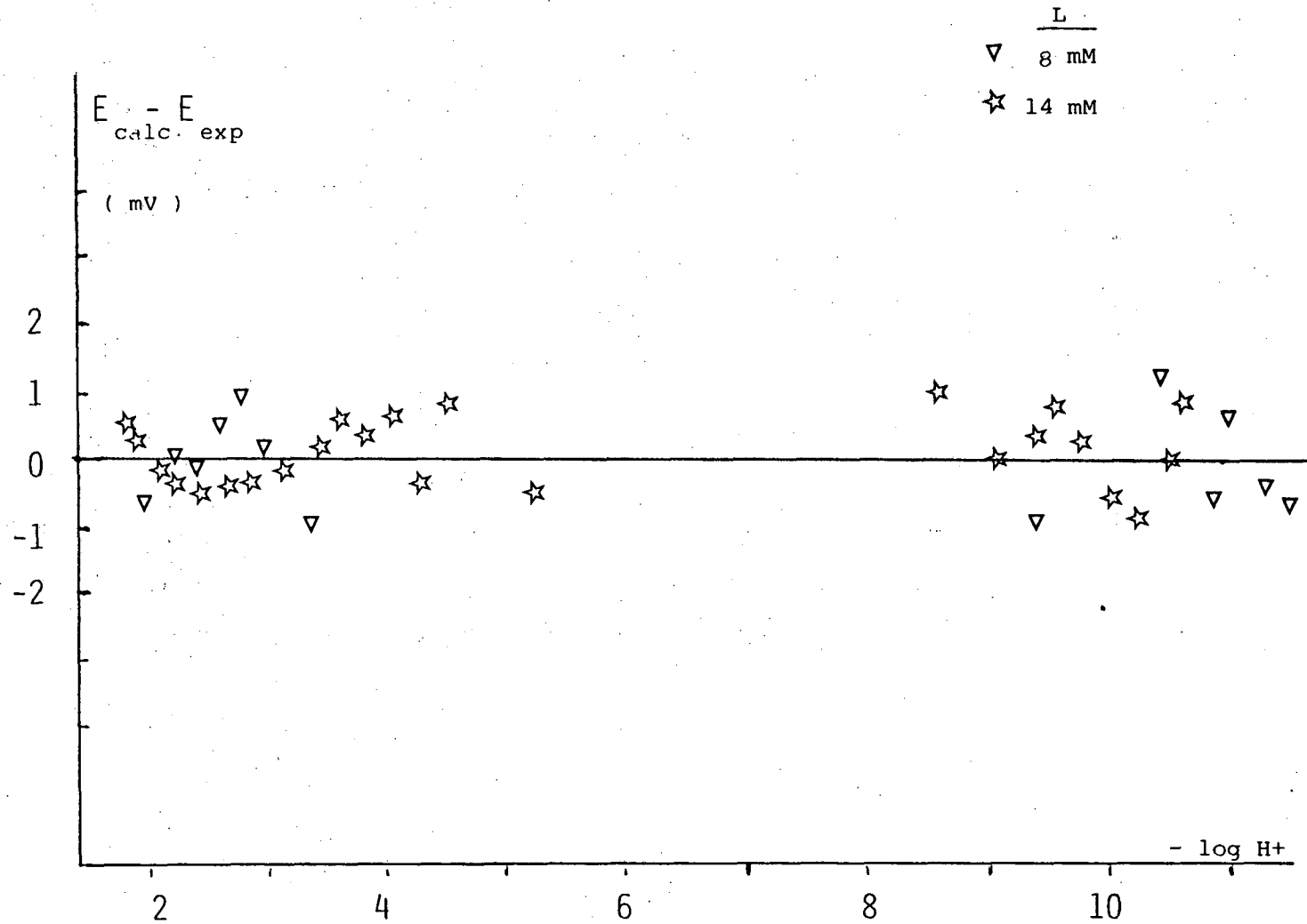


FIGURA 4-III - Representació de la funció $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$ en funció de $-\log h$.

$[L]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$

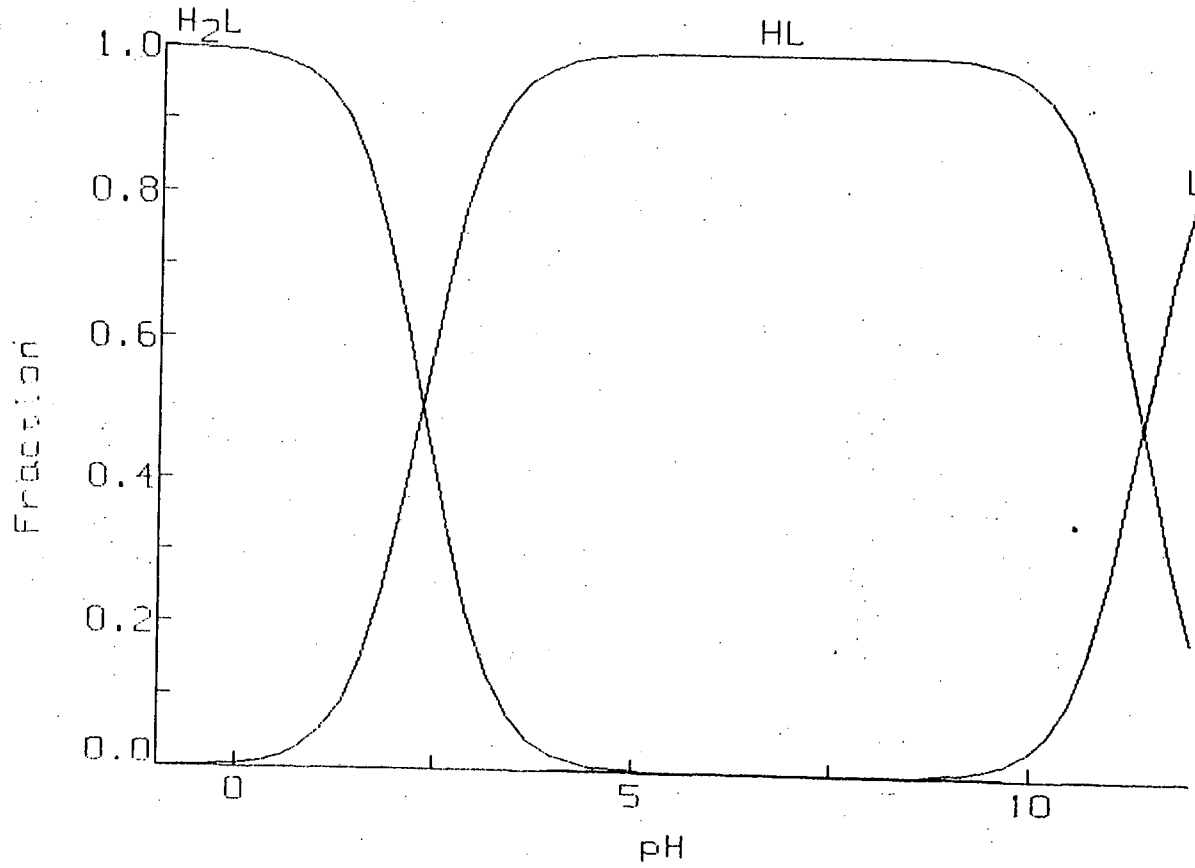


FIGURA 4-IV. - Diagrama de distribuci6 d'especies en funci6 del pH.

DISCUSSIÓ.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema. La concordància de la representació de les corbes experimentals Z v.s. $-\log h$ per a les diferents valoracions efectuades, que es recull a la Figura 4-I, així ho demostra. La representació gràfica de la funció $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$ v.s. $-\log h$ per als punts emprats en els càlculs numèrics, que constitueix la Figura 4-III, indica l'absència de desviacions sistemàtiques.

Mitjançant els tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals hom ha determinat el valor de les constants β_1 i β_2 . A partir d'elles s'han calculat els valors de les constants d'acidesa K_{a1} i K_{a2} . Aquestes constants es relacionen amb les de formació mitjançant les expressions que segueixen:

$$\log K_{a1} = \log \beta_1$$

$$\log K_{a2} = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

Els valors d'aquestes constants calculats en el present treball es troben, junt amb els proposats per altres autors, a la Taula 4.1. Les dades bibliogràfiques recollides en aquesta taula mostren que, malgrat l'àcid 5-sulfosalicílic és un àcid tripròtic, el tercer protò, en la zona de $-\log h$ estudiada, està completament dissociat. És per aquesta raó que no ha estat possible determinar el valor de la constant B_3 i, a partir d'ella, la constant d'acidesa K_{a3} .

A fi i efecte de correlacionar els nostres resultats amb l'informació bibliogràfica sobre aquest sistema, hom ha realitzat un tractament anàlog a l'efectuat per als equilibris protolítics de l'àcid cítric, correlacionant els

valors de les constants de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicíclic a diferents forces iòniques, en medi perclorat sòdic, amb els valors donats a les referències (4,9) i els calculats en el present treball, tot fent ús dels coeficients d'interacció específica^(17,18). Els resultats del tractament s'han representat gràficament a la Figura 4-V. Com hom pot veure en aquesta, les nostres dades s'ajusten molt més al comportament previst que les dels altres estudis realitzats a força iònica 0.5 M i recollits a la Taula 4.1. En aquest cas, en no determinar-se β_3 no ha estat possible calcular els coeficients d'interacció específica de les espècies L, HL i H₂L amb l'ió sodi.

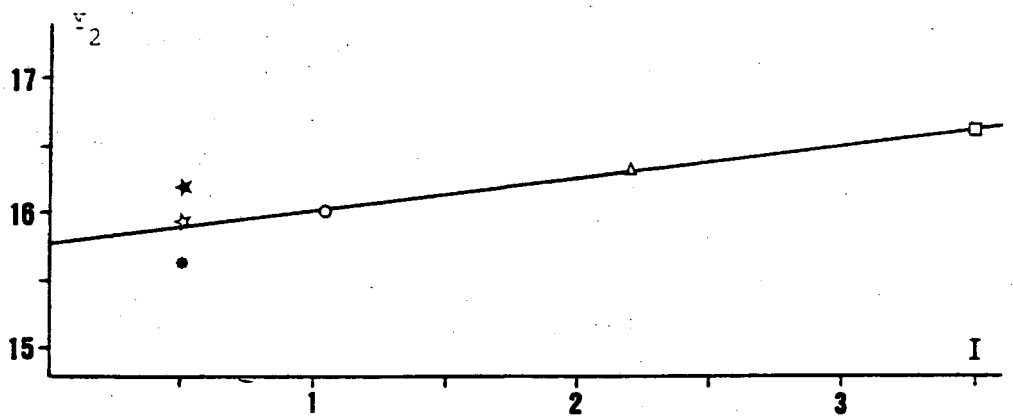
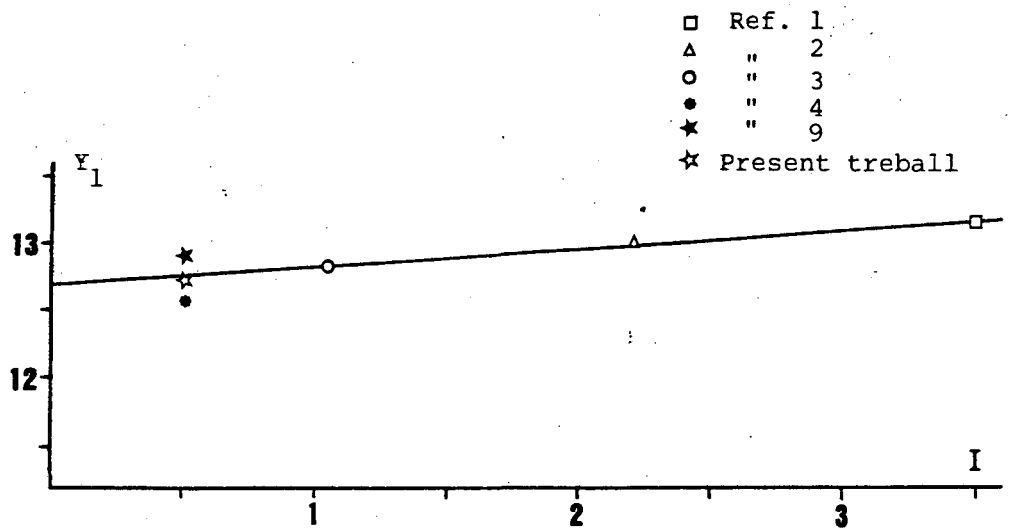


FIGURA 4-V - Correlació de les constants dels equilibris de protòlisi a diferents forces iòniques.

4.B - ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H^+ - FERRO(III) -
-5-SULFOSALICILAT, A $25^{\circ}C$ I EN $NaNO_3$ 0.5 M.

INTRODUCCIÓ.

El present treball ha estat realitzat cara a esbrinar el millor model de formació de complexos per a aquest sistema així com a determinar les constants d'estabilitat de les espècies formades en solució, obtenint-se les dades experimentals a partir de mesures potenciomètriques. Com a electròlit inert hom ha emprat $NaNO_3$ 0.5 M i la temperatura de treball ha estat de $25 \pm 0.1^{\circ}C$.

La bibliografia del sistema Fe(III) - 5-sulfosalicilat (Taula 4.4) no presenta la dispersió de dades que podem trobar en analitzar la bibliografia d'altres sistemes de formació de complexos on intervé el ferro(III). El que el sistema Fe(III) - 5-sulfosalicilat forma complexos protonats en solucions molt àcides^(19,20) i desprotonats a valors de $-\log h$ més alts^(1,4,9,21), amb estequiometries (M:L) 1:1, 1:2 i 1:3 (aquest darrer a valors alts de la relació C:B), és quelcom comú a la major part dels estudis que es troben a la literatura química sobre el sistema en qüestió, que hem resumit en la Taula 4.4 recollint els resultats més significatius que s'han obtingut en l'estudi del sistema objecte del nostre treball, juntament amb les diferents tècniques emprades, condicions experimentals i models proposats.

Hom pot observar en aquesta taula la presència d'un estudi realitzat en idèntiques condicions termodinàmiques que el present treball⁽⁹⁾. Tanmateix, el fet que els valors

Taula 4.4 - Recull bibliogràfic sobre els estudis de formació de complexos entre el ferro(III) i el 5-sulfosalicilat, a 25 °C.

Model (H:M:L)	Mètode	Medi	Ref.
1:1:1, 2:1:2	Potenciometria- - Espectroscòpia	1.0 M(H,Na)ClO ₄	19
1:1:1, 2:1:2, 3:1:3	Espectroscòpia	0.1 M KNO ₃	20
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Potenciometria	3.0 M NaClO ₄	1
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Espectroscòpia	0.5 M KNO ₃	4
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Espectroscòpia	0.05M --	21
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Potenciometria- -Espectroscòpia	0.5 M NaNO ₃	9
1:1:1, 0:1:1, 0:2:3 0:1:2, 0:1:3	Potenciometria	0.5 M NaNO ₃	p.t.

de les constants proposades en l'estudi esmentat difereixin considerablement dels valors determinats en altres treballs ens ha decidit a afrontar l'estudi dels equilibris de complexació del ferro(III) amb el 5-sulfosalicilat.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxibenzensulfònic) emprat en els experiments, Merck, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. La verificació de la seva puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull en la descripció experimental de l'estudi sobre els equilibris de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicílic, en el present Capítol 4.

El nitrat fèrric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) usat en l'estudi, Merck P.A., va ésser emprat sense purificació prèvia. La verificació de la puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull a la part experimental del Capítol 2.

Les solucions de NaNO_3 , HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a la referència (11).

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip

automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A, tot fent ús dels programes de control d'aquest sistema descrits en l'Apèndix B.

Mètode d'investigació.

Amb l'objecte d'esbrinar els equilibris de formació de complexos entre el ferro(III) i el 5-sulfosalicilat, hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a 25°C , en diverses solucions preparades a partir de solucions stock de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, àcid 5-sulfosalicílic, HNO_3 i NaNO_3 .

La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:

S.T. = AM, H; BM, Fe; CM, 5-SSA; $(0.5-A-3B)M$, Na^+ ; $0.5M \text{NO}_3^-$

on 5-SSA representa el 5-sulfosalicilat.

Les mesures potenciomètriques s'han dut a terme en forma de valoracions, fent ús de la cel.la (4-I) :

ER // ST / EV (4-II)

on, com en anteriors ocasions, EV indica l'elèctrode de vidre i ER representa l'elèctrode de referència ja descrit anteriorment.

En alguns experiments s'han mantingut constants les concentracions totals de Fe(III), B, i de 5-sulfosalicilat, C. En tots els casos, la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de rea-

lització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les quantitats adients de NaNO_3 , a fi i efecte d'assegurar la constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E , de la cel.la es determinava després de cada addició. En l'equilibri, podem escriure E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + E_j \quad (4-14)$$

on E° és una constant i E_j és el terme que representa el potencial d'unió líquida entre la solució de treball i el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. Aquest terme E_j s'expressa habitualment en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure com en l'equació (2-12):

$$E_j = j * h \quad (4-15)$$

Els paràmetres E° i j es determinen per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran, en absència de Fe(III) i 5-sulfosalicilat. Introduint aquests dos paràmetres en l'equació (4-14), es calcula per a cada mesura experimental la concentració d'ió hidrogen lliure, h .

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida es determina, com en els casos anteriors, a partir del tractament de les dades obtingudes aplicant el mètode de Gran mitjançant el programa CAMAMA (Apèndix C). Tanmateix, com estem treballant en les mateixes condicions que en l'estudi dels equilibris de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicílic, prendrem el valor emprat en aquest apartat.

La Figura 4-VI mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z (-log h) per a diferents concentracions de Fe(III) i 5-sulfosalicilat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió

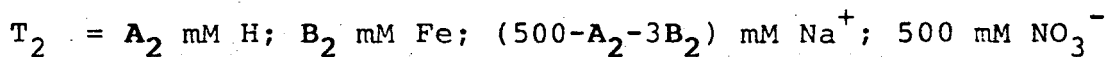
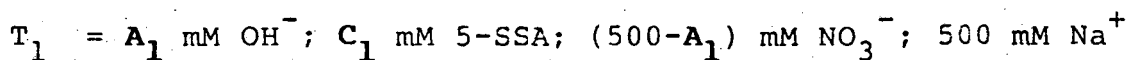
$$Z = (A - h + oh) / C \quad (4-16)$$

Com pot observar-se en aquesta figura, les corbes amb igual relació metall : lligand no coincideixen, la qual cosa pot indicar la presència d'espècies polinuclears en el sistema.

El càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). A la Taula 4.5 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions efectuades en el present estudi.

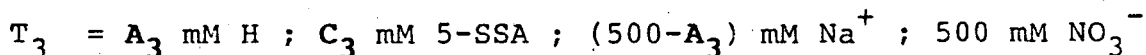
Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a la zona més àcida el potencial s'estabilitzava molt ràpidament, a la zona amb $-\log h > 6.5$ el temps necessari per a assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 40 minuts o més.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant les solucions T_1 i T_2 de composició general:



amb l'objectiu de mantenir constant, quan l'experimentació ho requeria, la concentració total de Fe(III) i 5-sulfosalicilat durant el procés de valoració. En els altres casos, la solució T_1 no contenia lligand i no s'utilitzava la solució T_2 .

A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés, ja descrit, consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés d'alcalinització de la solució de treball, S.T., amb la solució T_3 , de composició general:



la qual cosa suposa l'acidificació del medi. Obviament, en els casos en que les concentracions totals de metall i lligand havien de romandre constants, hom adicionava també els volums corresponents de la solució T_2 . En els altres casos, la solució T_3 no contenia lligand i no s'utilitzava la solució T_2 .

En els diferents experiments, la concentració total de Fe(III) va variar entre 0.4 i 3 mM, i la de 5-sulfosalicilat entre 6 i 24 mM. Com hom pot veure, també s'han respectat les condicions per a la validesa del mètode iònic inert en no depassar les concentracions dels components reaccionants el 10 % de la força iònica del medi⁽¹²⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.5 i 7.0. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

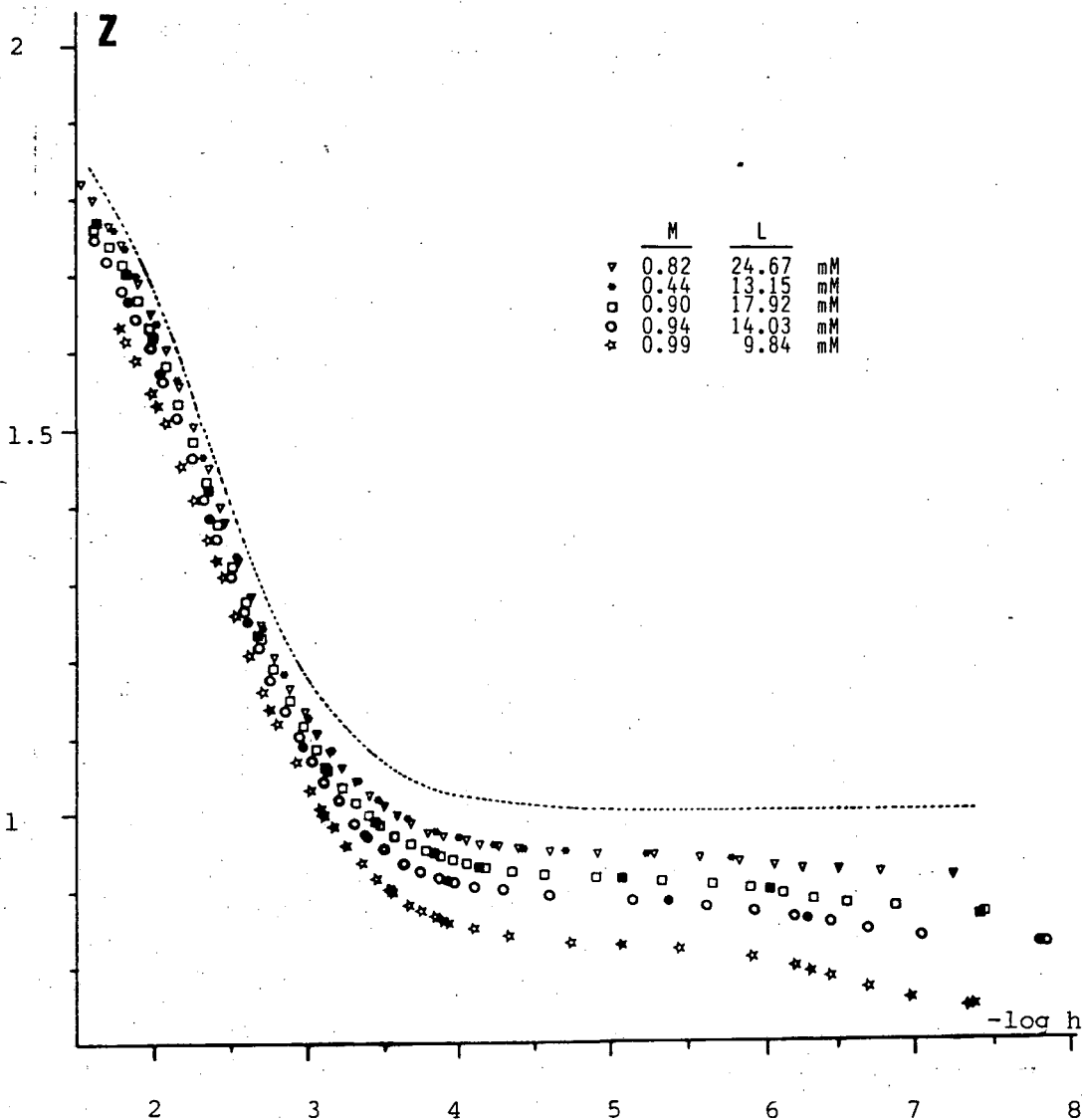


FIGURA 4-VI - Representació de les dades experimentals en forma de la funció Z v.s. $-\log h$. La línia discontinua representa la mateixa funció, en absència de metall. Els símbols negres indiquen valoracions per retrocés.

Taula 4.5 - Resultats del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en el present estudi mitjançant el programa METLLI.

Data de la valoració 19 D'AGOST 1986

Nombre de punts experimentals: 35

Relació lligand / metall : 14.9723

Potencial standard : 408.4

V1	V2	E(0)	-log h	H	M	L	$\gamma_n(H)$	$\gamma_n(H)$	$\rho_n(H)$
3.00	0.000	305.9	1.714	0.04395	0.00094	0.01407	1.81	28.20	1.75
1.34	0.000	300.9	1.802	0.03908	0.00092	0.01373	1.77	28.42	1.70
2.50	0.000	295.9	1.891	0.03505	0.00090	0.01344	1.74	24.73	1.65
3.48	0.000	320.8	1.978	0.03178	0.00088	0.01321	1.69	24.10	1.61
4.38	0.000	295.7	2.066	0.02889	0.00087	0.01301	1.67	23.36	1.56
5.16	0.000	280.7	2.152	0.02643	0.00086	0.01283	1.60	23.32	1.51
5.86	0.000	275.7	2.238	0.02429	0.00085	0.01268	1.55	21.55	1.46
6.50	0.000	270.7	2.324	0.02237	0.00084	0.01254	1.50	21.04	1.41
7.04	0.000	265.8	2.407	0.02073	0.00083	0.01243	1.46	20.32	1.36
7.56	0.000	260.7	2.494	0.01929	0.00082	0.01232	1.41	19.34	1.31
8.00	0.000	255.7	2.579	0.01804	0.00082	0.01224	1.36	18.85	1.26
8.40	0.000	250.6	2.666	0.01693	0.00081	0.01216	1.32	18.19	1.21
8.76	0.000	245.5	2.753	0.01593	0.00081	0.01209	1.27	17.54	1.17
9.08	0.000	240.2	2.842	0.01506	0.00080	0.01203	1.24	16.96	1.13
9.34	0.000	235.3	2.926	0.01435	0.00080	0.01198	1.20	16.46	1.10
9.58	0.000	230.1	3.014	0.01371	0.00080	0.01193	1.17	15.99	1.07
9.78	0.000	225.0	3.100	0.01317	0.00079	0.01189	1.15	15.59	1.04
9.96	0.000	219.7	3.190	0.01270	0.00079	0.01186	1.12	15.22	1.02
10.16	0.000	214.3	3.281	0.01227	0.00079	0.01182	1.10	14.77	0.99
10.28	0.000	209.0	3.372	0.01186	0.00079	0.01180	1.07	14.71	0.97
10.40	0.000	202.4	3.462	0.01154	0.00079	0.01179	1.07	14.11	0.95
10.52	0.000	194.1	3.622	0.01123	0.00079	0.01175	1.05	14.00	0.94
10.60	0.000	186.5	3.751	0.01102	0.00078	0.01174	1.04	13.63	0.92
10.66	0.000	179.6	3.867	0.01087	0.00078	0.01173	1.03	13.70	0.92
10.70	0.000	173.6	3.969	0.01076	0.00078	0.01172	1.02	13.61	0.91
10.74	0.000	165.4	4.108	0.01066	0.00078	0.01171	1.02	12.73	0.90
10.78	0.000	154.4	4.293	0.01056	0.00078	0.01171	1.01	13.44	0.90
10.82	0.000	137.2	4.524	0.01045	0.00078	0.01170	1.01	13.25	0.89
10.86	0.000	105.1	5.127	0.01035	0.00078	0.01169	1.00	13.15	0.89
10.90	0.000	76.2	5.615	0.01025	0.00078	0.01168	1.00	13.13	0.88
10.94	0.000	57.7	5.923	0.01015	0.00078	0.01168	1.00	13.11	0.87
10.98	0.000	42.5	6.185	0.01004	0.00078	0.01167	1.00	12.32	0.86
11.02	0.000	28.0	6.430	0.00994	0.00078	0.01166	1.00	12.76	0.85
11.06	0.000	12.9	6.685	0.00984	0.00078	0.01166	1.00	12.64	0.84
11.10	0.000	-8.3	7.044	0.00974	0.00078	0.01165	1.00	12.52	0.84

Taula 3.3 - Resultats del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en el present estudi mitjançant el programa METLLI.

Data de la Valoració

Nombre de punts experimentals: 20

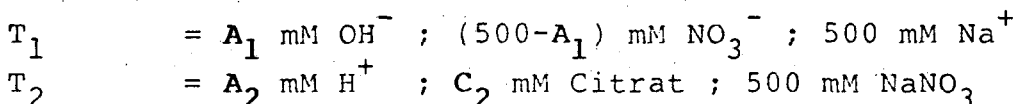
Relació lligand / metall : 0

Potencial standard : 262.2

V1	V2	E(0)	-log h	H	II	L	γ(H)	Zn(H)	n(HL)
0.00	0.000	171.3	1.47	0.00305	0.00000	0.00077	0.00	0.00	2.00
5.00	0.000	166.0	1.57	0.00408	0.00000	0.00017	0.00	0.00	2.00
11.00	0.000	158.2	1.72	0.00353	0.00000	0.00556	0.00	0.00	2.00
16.00	0.000	149.9	1.87	0.00287	0.00000	0.00522	0.00	0.00	2.00
21.00	0.000	138.6	2.07	0.00227	0.00000	0.00593	0.00	0.00	2.00
25.00	0.000	125.9	2.29	0.00182	0.00000	0.00414	0.00	0.00	2.74
28.00	0.000	111.9	2.54	0.00152	0.00000	0.00479	0.00	0.00	2.63
30.00	0.000	99.7	2.74	0.00130	0.00000	0.00462	0.00	0.00	2.49
31.50	0.000	88.1	2.94	0.00118	0.00000	0.00455	0.00	0.00	2.26
33.00	0.000	74.2	3.18	0.00108	0.00000	0.00442	0.00	0.00	2.18
34.00	0.000	63.4	3.36	0.00098	0.00000	0.00445	0.00	0.00	2.05
35.00	0.000	50.9	3.57	0.00089	0.00000	0.00442	0.00	0.00	1.91
36.00	0.000	38.4	3.78	0.00081	0.00000	0.00438	0.00	0.00	1.75
37.00	0.000	25.7	4.00	0.00095	0.00000	0.00424	0.00	0.00	1.59
38.00	0.000	13.2	4.21	0.00061	0.00000	0.00430	0.00	0.00	1.40
39.00	0.000	0.1	4.43	0.00028	0.00000	0.00427	0.00	0.00	1.23
40.00	0.000	-12.6	4.65	0.00046	0.00000	0.00423	0.00	0.00	1.05
41.00	0.000	-25.4	4.86	0.00066	0.00000	0.00420	0.00	0.00	0.87
42.00	0.000	-53.8	5.34	0.00002	0.00000	0.00417	0.00	0.00	0.51
44.00	0.000	-71.8	5.65	0.00012	0.00000	0.00414	0.00	0.00	0.33

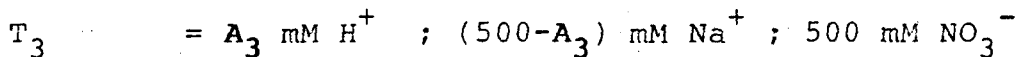
en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a la zona àcida el potencial s'estabilitzava immediatament, a la zona amb $-\log h > 5$, el temps necessari per assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 30 minuts o més.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant les solucions T_1 i T_2 de composició general:



amb l'objectiu de mantenir constant la concentració total de citrat durant el procés de valoració. En els altres casos, obviament, no s'utilitzava la solució T_2 .

A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés d'alcalinització de la solució de treball, ST, amb la solució T_3 , de composició general:



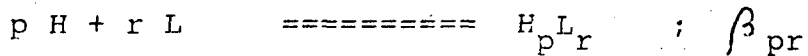
la qual suposa l'acidificació del medi de treball. En els casos en que es volia mantenir constant la concentració de citrat, hom adicionava també els volums corresponents de la solució T_2 .

En els diferents experiments, la concentració total de citrat va variar entre 6.31 i 42.43 mM. Com hom pot veure, s'han seguit les condicions per a la validesa del mètode del medi iònic inert, que limiten l'ús dels components reac-

cionants a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi ⁽¹³⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.4 i 6.0. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

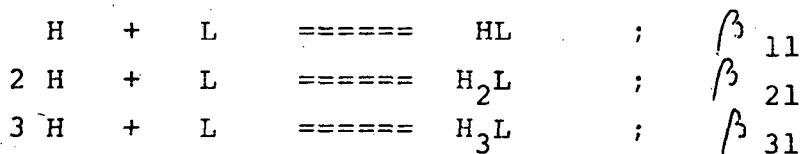
RESULTATS I CÀLCULS

Els equilibris de protòlisi del sistema H^+ - citrat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on L representa el citrat i β_{pr} la constant de protòlisi per als diferents valors de p i r. Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

El grau de coincidència de les corbes experimentals Z ($-\log h$) que es presenten en la Figura 3-I mostren tan la reversibilitat dels processos en estudi com, en aquest cas, l'absència de possibles agregats ($r > 1$) de l'àcid cítric en solució aquosa. Aquest fet confirma que el comportament protolític d'aquest àcid pot expressar-se mitjançant les equacions que segueixen:



Les dades experimentals, en la forma V_{T1} , V_{T2} , E_A , han estat tractades tan gràficament, utilitzant el mètode proposat per Rossotti ⁽¹⁴⁾, com numèricament, mitjançant el programa LETAGROP ^(15,16).

Tractament Gràfic.

Les series de dades experimentals recollides s'han transformat en funcions del tipus Z ($-\log h$) i s'han representat en la Figura 3-I.

Per a determinar els valors de les constants de formació de les espècies H_3L , H_2L i HL s'ha utilitzat el mètode de Rossotti abans esmentat, que calcula les constants d'estabilitat succesives a partir del grau de formació del sistema que, en aquest cas, és expressat per la funció Z.

Aquest mètode presenta una sèrie d'avantatges respecte a altres tractaments similars, com són els desenvolupats per Fronaeus ⁽¹⁷⁾ i Olerup ⁽¹⁸⁾. Respecte al primer, presenta l'avantatge de no haver de realitzar l'integració gràfica de la que parteix aquest mètode, que sempre pot portar algun error als càlculs posteriors; respecte al segon, l'avantatge més important és que el terme independent de la concentració de protons és constant, pel que les funcions a extrapolar són molt menys corbades i hom pot obtenir valors molt més acurats de les constants d'estabilitat.

Tanmateix, aquest mètode presenta l'inconvenient de no ésser vàlid per calcular les constants d'estabilitat d'espècies polinuclears. Aquest no és el cas que ens ocupa, la determinació de les constants dels equilibris de protòlisi del sistema H^+ - Citrat.

La constant de formació global de l'espècie mononuclear H_nL , amb $0 < n < N$, format a partir d'un grup central L i n protons, H, vé donada per:

$$\beta_n = [H_nL] / [L][H]^n$$

on, per qüestions de simplicitat, en tractar-se d'espècies totes mononuclears en citrat, s'ha suprimit el subíndex "1" que afecta a aquest component.

Les concentracions analítiques totals del grup central, C, i del lligand, A, venen donades per:

$$C = \sum_0^N \beta_n \cdot [L] \cdot [H]^n \quad (3-8)$$

$$A = h + \sum_1^N n \cdot \beta_n [L] [H]^n \quad (3-9)$$

La funció Z, definida anteriorment (3-7) expressa el nombre mig de protons units al grup central. Substituint les expressions anteriors relatives a les concentracions analítiques totals del grup central i del protó, C i A respectivament, en l'expressió (3-7), hom arriba a:

$$Z = \frac{\sum_1^N n \cdot \beta_n [H]^n}{\sum_0^N \beta_n [H]^n} \quad (3-10)$$

Aquesta expressió pot transformar-se en la que segueix:

$$\sum_0^N (Z - n) \cdot \beta_n \cdot [H]^n = 0 \quad (3-11)$$

Com les concentracions totals A i C són conegudes i la concentració de ió hidrogen lliure, h, la mesurem experimentalment, podem calcular els valors de Z a partir de l'expressió (3-7).

Reordenant l'expressió (3-11) obtenim:

$$\frac{Z}{(1-Z)h} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-Z)}{(1-Z)} \cdot h + \sum_3^N \frac{(n-Z)}{(1-Z)} \beta_n h^{n-1} \quad (3-12)$$

Així, la representació de $Z / (1-Z) \cdot h$ respecte a $(2-Z) \cdot h / (1-Z)$ tendeix a una línia recta de pendent β_2 i ordenada a l'origen β_1 quan $h \rightarrow 0$. Hom pot obtenir valors acurats d'una constant qualsevol, β_t , a partir d'una genera-

lització de l'equació (3-12), que obtenim dividint l'expressió (3-11) per $(t-z) \cdot h$, amb $0 \leq t \leq N$, i reordenant l'equació que en resulta de la forma que segueix:

$$\sum_0^{t-1} \left(\frac{z-n}{t-z} \right) \beta_n h^{n-t} = \beta_t + \sum_{t+1}^N \frac{(n-z)}{(t-z)} \beta_n h^{n-t} \quad (3-13)$$

Calculant prèviament els valors $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{t-1}$, el costat esquerra de l'equació (3-13) és conegut. La representació d'aquest terme respecte a $(t+1-z) \cdot h / (t-z)$ tendeix a una línia recta d'ordenada a l'origen β_t i de pendent β_{t+1} quan $h \rightarrow 0$.

En el cas dels equilibris de protonació del citrat, $N = 3$ pel que les equacions utilitzades en el càlcul són :

$$Y = \frac{z}{(1-z)h} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-z)}{(1-z)} h = \beta_1 + \beta_2 \cdot A \quad (3-14)$$

per el càlcul de la primera constant, β_1 . Hom obté també un valor aproximat per a la constant β_2 . Els valors de β_2 i β_3 els obtindrem a partir de l'expressió (3-13), amb $t = 2$:

$$Y' = \frac{z}{(2-z)h^2} + \beta_1 \frac{(z-1)}{(2-z) \cdot h} = \beta_2 + \beta_3 \frac{(3-z)}{(2-z)} h = \beta_2 + \beta_3 \cdot A' \quad (3-15)$$

Les gràfiques de Y en funció de $(2-z)/(1-z) \cdot h$, per al càlcul de β_1 , i de Y' en funció de $(3-z)/(2-z) \cdot h$ per al càlcul de β_2 i β_3 , estan representades en les Figures 3-II i 3-III, respectivament, junt amb els valors de les constants determinats a partir del mètode gràfic. Aquests valors es recullen a la Taula 3.4.

Tractament Numèric.

Un cop realitzat el tractament gràfic anterior, hom va emprar un mètode numèric de càlcul a fi i efecte de verificar els resultats anteriors i, a l'hora, refinar els valors de les constants de protòlisi obtinguts gràficament, amb l'objecte d'obtenir una més acurada informació dels equilibris protolítics del citrat.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant el programa LETAGROP-NYTIT^(15,16), ja descrit en el capítol anterior. En aquest cas, l'informació corresponent al model teòric (estequiometria de les espècies i constants de formació) que cal introduir per a inicialitzar el càlcul, és la deduida a partir del tractament gràfic. La Taula 3.4 recull els resultats obtinguts un cop finalitzat el tractament numèric de les dades. Els càlculs s'han realitzat amb 72 punts experimentals, el que ens ha permès definir acuradament la funció U i refinar, en condicions òptimes, les constants de protòlisi.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, $\sigma(E)$, recollit en la Taula 3.4, indica un nivell de confiança amb el model proposat del 99 % . Cal observar, tanmateix, que en la zona a $-\log h > 5$, els valors individuals de $\sigma(E)$ calculats per a cada punt excedeixen d'aquest valor, com es pot veure en la Figura 3-IV on es representen els valors d'aquestes diferències, sota la forma $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$, en funció de $-\log h$. La distribució d'aquests valors per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques.

Els valors trobats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels errors

analítics. De les diferents possibilitats que dona el programa de càlcul, hom ha cregut més adient considerar únicament els possibles errors en la determinació de la concentració de la concentració analítica d'ió hidrogen. En cap cas aquests paràmetres de correcció de la concentració analítica d'ió hidrogen implicaven una variació superior a l'1% del valor previst inicialment. Els resultats d'aquesta operació es mostren també en la Taula 3.4. Com hom pot observar, l'efecte sobre els valors de les constants és molt petit, però disminueixen de forma considerable els valors de U i de $o(E)$.

Un cop determinats amb precisió els valors de les constants de protòlisi del sistema H^+ - citrat, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁹⁾. La representació d'aquest càlcul es mostra en la Figura 3-V.

Taula 3.4 - Resultats dels tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen en les solucions estudiades.

TRACTAMENT	U	σ	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
* GRÀFIC	--	--	5.33	9.48	12.29
* NUMÈRIC	0.964E+02 (0.105E+02)	1.20 (0.39)	5.32+0.02 (5.32+0.01)	9.48+0.03 (9.48+0.01)	12.30+0.03 (12.31+0.01)

CONFRONTACIÓ DELS RESULTATS.

Un cop calculades les constants dels equilibris de protòlisi mitjançant el tractament numèric, pot resultar interessant comprovar la correlació de les constants així calculades amb les dades bibliogràfiques que, sobre aquest sistema, tenim a la nostra disposició. Aquesta comparança pot fer-se aplicant la teoria de l'interacció específica. Aquesta teoria, desenvolupada per Guggenheim i Scatchard basant-se en el principi de Brønsted de l'interacció específica entre ions, és de gran utilitat en l'estimació dels coeficients d'activitat en mescles d'electròlits i pot ésser aplicada a l'avaluació dels efectes sal.lins en els equilibris iònics. Una descripció acurada d'aquesta teoria i de les seves aplicacions pot trobar-se a les referències (20, 21).

A causa de les propietats fisicoquímiques de les dissolucions iòniques, les dades obtingudes a força iònica $I < 0.5$ M no són molt adients per a efectuar correlacions entre les constants d'equilibri d'un mateix sistema per a diferents valors de I pel que, en no existir, a 25°C , més estudis en NaNO_3 a força iònica $I > 0.5$ que el de la referència (9) i amb el que es produeixen discrepàncies evidents en els valors de les constants (veure Taula 3.1), caldrà recòrrer a les dades obtingudes en altres medis per a relacionar-les amb les constants de protòlisi calculades en el present treball.

En una dissolució de força iònica I mol/Qg solvent, el factor d'activitat (molal) f_i de l'espècie i de càrrega z_i pot aproximar-se mitjançant aquesta expressió :

$$\log f_i = - z_i^2 * D + \epsilon_{(i,k)} * m_k \quad (3-16)$$

en la que D representa el terme de Debye-Hückel, $\epsilon_{(i,k)}$ és el coeficient d'interacció de i amb l'espècie k , i la suma

s'extén a totes les espècies presents a molalitat m_k . Aquests coeficients d'interacció variaran amb la força iònica amb més o menys extensió, però els considerarem independents del medi en el que es calculen. Per a l'aigua, a 25°C, el valor de D és el que segueix:

$$D = 0.5109 * I^{1/2} / (1 + b * I^{1/2}) \quad (3-17)$$

El valor del paràmetre b és arbitrari i la seva funció és la de propiciar la linealitat de la correlació. Per a aquesta que ara ens ocupa prendrem el valor de 1.0, com la referència (20), malgrat que altres autors prenen valors diferents⁽²¹⁾.

Com es demostra en els treballs esmentats, aquests coeficients prenen valors pràcticament nuls entre espècies amb càrregues del mateix signe, la qual cosa fa que el nombre real de coeficients necessaris per a descriure un sistema sigui notablement inferior en reduir-se tan sols als de les espècies de càrregues de signe oposat. Si considerem un qualsevol dels equilibris estudiats, p.e. el que correspon a la constant β_1 , podrem descriure el valor d'aquesta a força iònica I en funció del valor de la constant per a $I = 0$ de la forma que segueix :

$$\beta_1^I = \beta_1^0 * f_H * f_L / f_{HL} \quad (3-18)$$

on, per qüestió de simplicitat, s'han omès les càrregues. Avaluant, doncs, aquests coeficients d'activitat aplicant la teoria de l'interacció específica, podrem calcular β_1^0 a partir de les dades de β_1^I així com, en els casos més favorables, els corresponents coeficients d'interacció. Si considerem l'electròlit del medi inert com MX, podem escriure :

$$\log f_H = -D + \epsilon_{H,L} * m_L + \epsilon_{H,HL} * m_{HL} + \epsilon_{H,X} * m_X + \epsilon_{H,OH} * m_{OH} \quad (3-19)$$

on X representa l'anió del medi inert i OH l'ió hidroxil. La molalitat de les espècies L, HL i OH serà molt petita compa-

rada amb la de l'espècie X pel que podem considerar que els termes en que intervenen influiran poc en el valor del coeficient d'activitat. Aleshores, podem escriure l'expressió (3-19) tal i com segueix :

$$\log f_H = -D + \epsilon_{H,X} * m_X \quad (3-20)$$

Aplicant aquestes mateixes consideracions, els altres dos coeficients que ens resten per avaluar els escriurem :

$$\log f_L = -9D + \epsilon_{L,M} * m_M \quad (3-21)$$

$$\log f_{HL} = -4D + \epsilon_{HL,M} * m_M \quad (3-22)$$

on M representa el catió del medi inert. Un cop avaluats els coeficients d'activitat presents a l'equació (3-18), podem expressar aquesta de la forma que segueix :

$$\log \beta_1^I = \log \beta_1^O - 6D + \epsilon_{H,X} * m_X + \epsilon_{L,M} * m_M - \epsilon_{HL,M} * m_M \quad (3-23)$$

Hom pot trobar a la bibliografia química dades dels coeficients d'interacció específica entre ions^(20,21), per als cations i anions més corrents. Per a aquest estudi ens ha resultat més adient utilitzar les dades i el mètode de càlcul de la referència (20). A partir de les Taules d'aquesta referència, hom ha pogut calcular, per a cada cas, els valors dels coeficients d'interacció específica entre l'ió hidrogen i l'anió del medi inert. Coneguent aquesta dada, podem reordenar l'equació (3-23) de la forma que segueix :

$$\begin{aligned} Y_1 &= \log \beta_1^I + 6D - \epsilon_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_1^O + (\epsilon_{L,M} - \epsilon_{HL,M}) * m_M \end{aligned} \quad (3-24)$$

de forma que, representant els valors de Y_1 per a diferents valors de I en funció de la molalitat del catió del medi inert, obtindrem una recta d'ordenada a l'origen $\log \beta_1^O$ i de pendent $(\epsilon_{L,M} - \epsilon_{HL,M})$, per a un mateix catió M, suposant

que la diferència entre coeficients d'interacció que apareix en l'expressió es manté pràcticament constant malgrat la variació de la força iònica.

Repetint el mateix procediment per als altres equilibris de protòlisi que intervenen en el sistema H^+ - citrat, hom arriba a expressions anàlogues a la (3-24):

$$\begin{aligned} Y_2 &= \log \beta_2^I + 10D - 2E_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_2^O + (E_{L,M} - E_{H2L,M}) * m_M \end{aligned} \quad (3-25)$$

$$\begin{aligned} Y_3 &= \log \beta_3^I + 12D - 3E_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_3^O + (E_{L,M} - E_{H3L,M}) * m_M \end{aligned} \quad (3-26)$$

a partir de les quals podrem obtenir, procedint com en el cas anterior, β_2^O i β_3^O , així com $(E_{L,M} - E_{H2L,M})$ i $(E_{L,M} - E_{H3L,M})$, a partir de sengles regressions lineals.

La representació gràfica d'aquests càlculs es recull a la Figura 3-VI. Com pot observar-se, la linealitat de les funcions representades és bona i el grau d'ajustament de les nostres dades als valors previstos pel càlcul és molt superior al de la referència (9).

A partir dels pendents de les rectes de regressió poden deduir-se els coeficients d'interacció específica de les espècies L, HL i H_2L si considerem nul·la l'interacció amb el medi de l'espècie neutra H_3L ⁽²¹⁾. Els coeficients d'interacció específica de les espècies esmentades amb l'ió sodi seran, aleshores :

$$\begin{aligned} E_{L,Na} &= -0.49 \\ E_{HL,Na} &= -0.40 \\ E_{H2L,Na} &= -0.30 \end{aligned}$$

la qual cosa és una nova aportació del present estudi al coneixement del sistema H^+ - citrat.

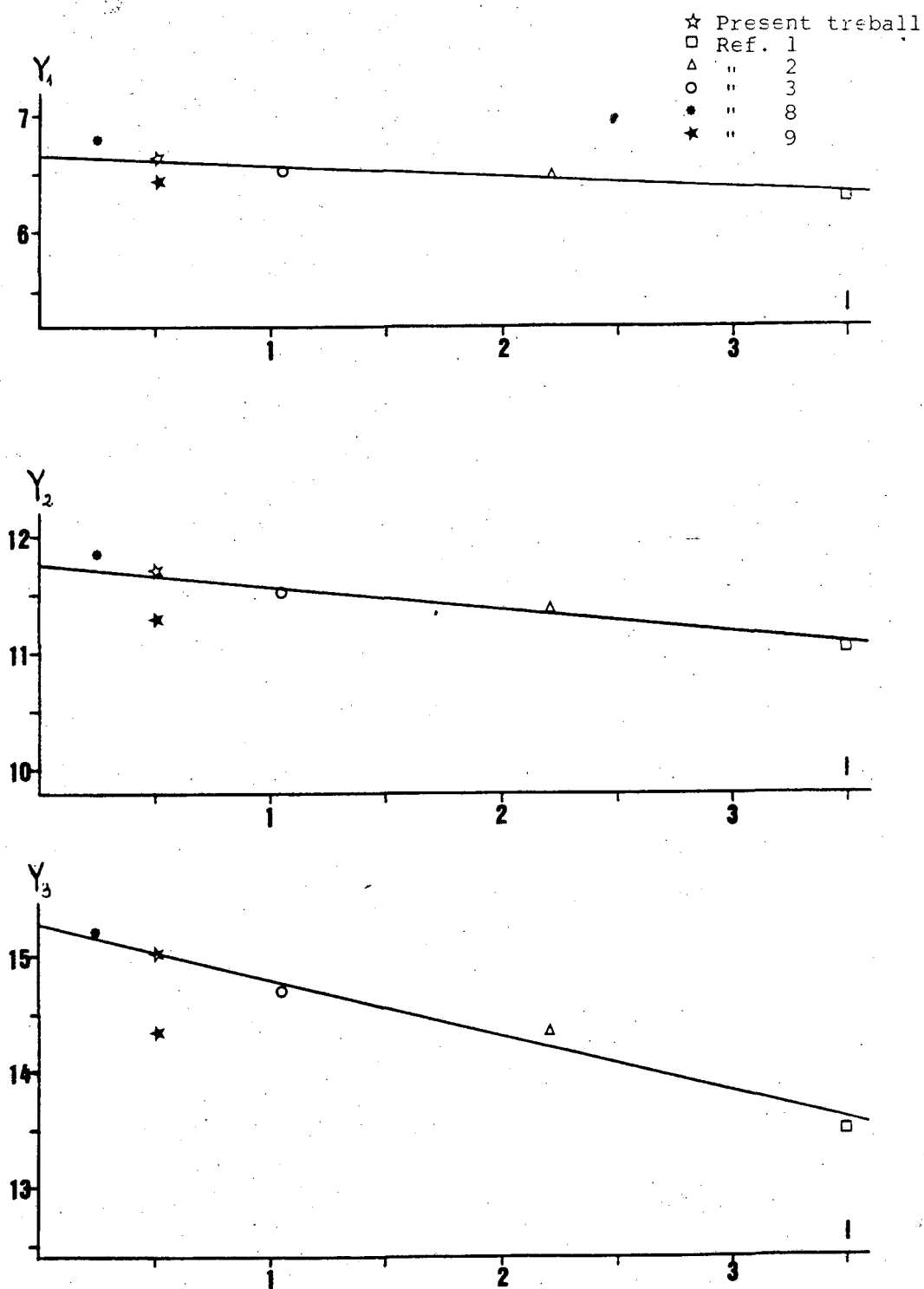


FIGURA 3-VI - Correlació de les constants dels equilibris de protòlisi a diferents forces iòniques.

DISCUSSIÓ.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema. La concordància de la representació de les corbes experimentals Z v.s. $-\log h$ per a les diferents valoracions efectuades, que es recull a la Figura 3-I, així ho demostra. La representació gràfica de la funció $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$ v.s. $-\log h$ per als punts emprats en els càlculs numèrics, que constitueix la Figura 3-IV, indica l'absència de desviacions sistemàtiques.

Mitjançant els tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals hom ha determinat el valor de les constants β_1 , β_2 i β_3 . A partir d'elles s'han calculat els valors de les constants d'acidesa K_{a1} , K_{a2} i K_{a3} . Aquestes constants es relacionen amb les de formació mitjançant les expressions que segueixen:

$$\log K_{a1} = \log \beta_1$$

$$\log K_{a2} = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

$$\log K_{a3} = \log \beta_3 - \log \beta_2$$

Els valors d'aquestes constants calculats en el present treball es troben, junt amb els proposats per altres autors, a la Taula 3.1.

A fi i efecte de correlacionar els nostres resultats amb l'informació bibliogràfica sobre aquest sistema, hom ha realitzat un tractament que consisteix en correlacionar els valors de les constants de protòlisi de l'àcid cítric a diferents forces iòniques, en medi perclorat sòdic, amb els valors donats a les referències (8,9) i els calculats en el present treball, tot fent ús dels coeficients

d'interacció específica^(20,21). Els resultats del tractament s'han representat gràficament a la Figura 3-VI. Com hom pot veure en aquesta, les nostres dades s'ajusten molt més al comportament previst que les de l'altre estudi realitzat a força iònica 0.5 M en NaNO_3 ⁽⁹⁾. També, en el mateix càlcul, s'han determinat els coeficients d'interacció específica de les espècies L, HL i H_2L , consistint una nova aportació al coneixement del sistema en estudi.

3.B - ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H⁺ - FERRO(III) - CITRAT
A 25°C EN NaNO₃ 0.5 M.

INTRODUCCIÓ.

Aquest treball ha estat realitzat cara a esbrinar el millor model de formació de complexos per a aquest sistema així com a determinar les constants d'estabilitat de les espècies formades en solució, obtenint-se les dades experimentals a partir de mesures potenciomètriques. Com a electrolit inert hom ha emprat NaNO₃ 0.5 M i la temperatura de treball ha estat de 25±0.1 °C.

La bibliografia del sistema Fe(III)-citrato (Taula 3.5) presenta una dispersió de dades considerable, malgrat existeixen alguns punts de coincidència. Alguns autors es limiten a donar tan sols la relació metall-lligand, sense determinar específicament la presència o no, en el complex, de protons o hidroxils, essent les relacions 1:1 i 1:2 les més habituals.

En la Taula 3.5 hem recollit els resultats més significatius que s'han obtingut en l'estudi el sistema objecte del nostre treball, juntament amb les diferents tècniques emprades, condicions experimentals i models proposats. Com es pot observar en aquesta taula, les dades recollides en la bibliografia es refereixen a condicions termodinàmiques diferents de les emprades en el present estudi. En la major part dels treballs es proposa un model mononuclear per a la formació de complexos entre el ferro(III) i el citrat, amb l'excepció dels treballs realitzats a partir de mesures termomètriques^(23,29) o de l'estudi de Timberlake⁽²⁸⁾.

Taula 3.5 - Recull bibliogràfic sobre els estudis de formació de complexos entre Fe(III) i Citrat, a 25 °C.

Model (H:M:L)	-log h	Mètode	Autors	Ref.
3:2 , 2:3	--	Termometria	Bobtelsky-Jordan	23
1:1:1	0.8-1.2	Espectroscòpia	Langford-Quinan	24
1:1:1 , 0:1:1	1.0-5.0	Espectroscòpia	Warner-Weber	25
1:1:1 , 0:1:1 -1:1:1,-2:1:1	2.0-9.0	Polarografia	Hamm-Shull-Grant	26
1:2	--	Espectroscòpia	Swinarsky-Adamiak	27
0:1:1 , -2:2:2	2.0-3.0	Potenciometria- -Espectroscòpia	Timberlake	28
3:2, 1:1, 2:3	2.0-9.0	Termometria	Gallet-Pàris	29
1:1, 1:2	1.6-4.0	Potenciometria	Ramamoorthy-Manning	30
1:1:1,-1:1:1 2:1:2, 1:1:2 0:1:2,-1:1:2 -2:1:2	1.4-6.0	Potenciometria	present treball	

Aquests autors han realitzat també l'estudi del sistema ferro(III) - tartrat, objecte de la Tesi Doctoral de la professora Victòria Salvadó⁽³¹⁾, i podem observar en aquests casos una tendència a explicar els dos sistemes, ferro(III)-tartrat i ferro(III)-citrat, a partir de models molt semblants, la qual cosa no s'ajusta als nostres resultats experimentals que apunten cap a un model de comportament mononuclear.

El model de comportament que proposem per al sistema en estudi, recollit també en la Taula 3.5, correspon a un model mononuclear, amb relacions metall : lligand de 1:1 i 1:2, essent la relació 1:2 la predominant en la major part de les solucions estudiades.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid cítric (àcid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarbòxilic) emprat en els experiments, Scharlau, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. La verificació de la seva puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull en la descripció experimental de l'estudi sobre els equilibris de protòlisi de l'àcid cítric, en el present Capítol 3.

El nitrat fèrric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) usat en l'estudi, Merck P.A., va ésser emprat sense purificació prèvia. La verificació de la puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull a la part experimental del Capítol 2.

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida pot determinar-se, com en els casos anteriors, a partir del tractament de les dades obtingudes aplicant el mètode de Gran mitjançant el programa CAMAMA (Apèndix C). Tanmateix, com estem treballant en les mateixes condicions que en l'estudi dels equilibris de protòlisi de l'àcid cítric, prendrem el valor calculat en aquest apartat.

La Figura 3-VII mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z ($-\log h$) per a diferents concentracions de Fe(III) i citrat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió

$$Z = (A - h + oh) / C \quad (3-29)$$

El càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). La coincidència de les corbes per a idèntiques relacions $C : B$ per a diferents valors de B i C suggereixen l'absència d'espècies polinuclears. A la Taula 3.6 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions efectuades en el present estudi.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix en que es mantingui un valor constant d' E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a la zona més àcida el potencial s'estabilitzava molt ràpidament, a la zona amb $-\log h > 5$ el temps necessari per a assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 40 minuts o més.

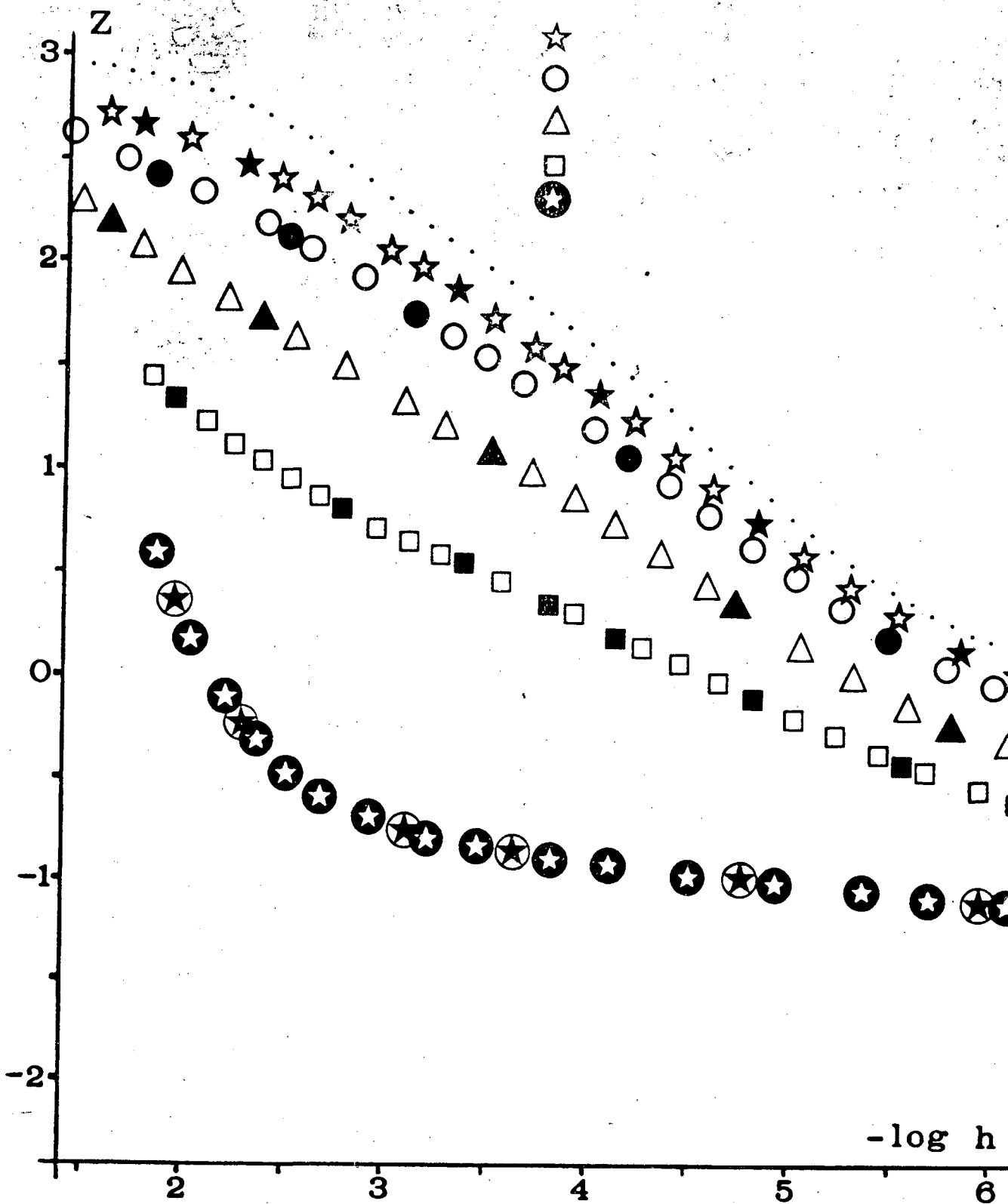
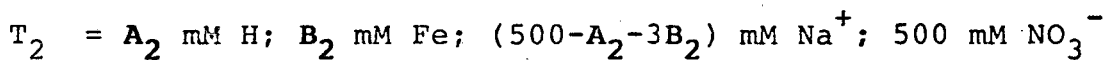
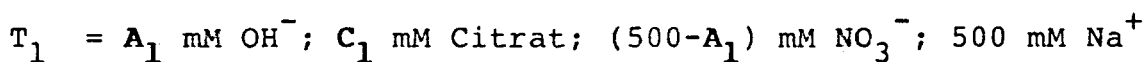


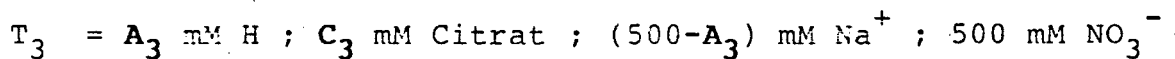
FIGURA 3-VII - Representació de la funció Z vs. $-\log h$.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant les solucions T_1 i T_2 de composició general:



quan hom volia mantenir constant la concentració total de Fe(III) i citrat durant el procés de valoració. En els altres casos, obviament, no s'utilitzava la solució T_2 .

A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés, ja descrit, consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés d'alcalinització de la solució de treball, S.T., amb la solució T_3 , de composició general:



la qual cosa suposa l'acidificació del medi. Obviament, quan les concentracions totals de metall i lligand havien de romandre constants, hom addicionava també els volums corresponents de la solució T_2 . En els altres casos, la solució T_3 no contenia citrat i no s'utilitzava la solució T_2 .

En els diferents experiments, la concentració total de Fe(III) va variar entre 1 i 6 mM, i la de citrat entre 3 i 50 mM. Com hom pot veure, també s'han respectat les condicions per a la validesa del mètode iònic inert en no depassar les concentracions dels components reaccionants el 10 % de la força iònica del medi⁽¹³⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.4 i 6.0. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Taula 3.6 - Resultat del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en la zona àcida mitjançant el programa METLLI.

Data de la valoració 26 DE JUNY DEL 1984

Nombre de punts experimentals: 21

Relació lligand / metall : 8.91522

Potencial standard : 297.7

U1	U2	E(O)	-log h	H	II	L	α(H)	α(II)	α(L)
0.00	0.000	125.4	1.669	0.08543	0.00114	0.02517	2.71	29.15	1.21
4.00	0.000	127.6	1.828	0.07260	0.00291	0.02331	2.91	19.10	2.48
8.00	0.000	174.2	2.071	0.05901	0.00266	0.02132	2.85	13.38	2.37
12.00	0.000	156.0	2.388	0.04757	0.00245	0.01966	2.79	17.01	2.31
17.00	0.000	142.6	2.617	0.04149	0.00234	0.01876	2.60	16.68	2.08
22.00	0.000	127.6	2.870	0.03533	0.00224	0.01789	2.44	17.41	1.91
27.00	0.000	111.9	3.142	0.03097	0.00215	0.01724	2.25	14.02	1.75
34.00	0.000	101.6	3.316	0.02812	0.00210	0.01682	2.13	12.11	1.64
40.00	0.000	91.0	3.494	0.02531	0.00205	0.01641	2.00	12.17	1.51
46.00	0.000	80.4	3.673	0.02271	0.00200	0.01605	1.87	11.31	1.40
50.20	0.000	70.1	3.847	0.02032	0.00196	0.01569	1.74	10.23	1.28
52.00	0.000	60.1	4.016	0.01787	0.00191	0.01533	1.61	9.27	1.16
54.00	0.000	50.3	4.182	0.01573	0.00187	0.01500	1.47	8.27	1.03
56.05	0.000	35.1	4.389	0.01311	0.00183	0.01467	1.33	7.23	0.91
58.20	0.000	25.7	4.528	0.01011	0.00178	0.01427	1.17	6.17	0.72
40.75	0.000	13.1	4.811	0.00733	0.00172	0.01390	0.95	4.94	0.57
42.80	0.000	0.2	5.029	0.00557	0.00167	0.01356	0.77	3.33	0.41
45.05	0.000	-12.3	5.242	0.00393	0.00165	0.01324	0.56	2.11	0.27
47.30	0.000	-27.1	5.482	0.00123	0.00161	0.01292	0.42	0.77	0.19
49.55	0.000	-34.1	5.773	-0.00079	0.00158	0.01264	0.37	-0.33	-0.17
50.90	0.000	-57.2	6.006	-0.00192	0.00156	0.01247	0.18	-1.22	-0.17

Control dels efectes de la llum.

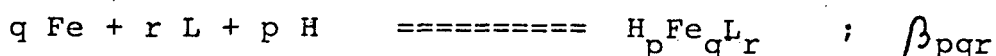
Amb l'objecte de verificar o descartar la possible acció de la llum sobre el sistema en estudi es van realitzar una sèrie de mesures espectrofotomètriques a diferents valors de $-\log h$ mitjançant un espectrofotòmetre de doble feix SPECTRONIC 2000 de la marca Bausch & Lomb.

A la Figura 3-VIII es mostren els espectres UV-Visible de les solucions que contenen ferro(III) i citrat, per a una relació metall : lligand de 1:2 , a diferents valors de $-\log h$. La forta absorció que s'observa a la part esquerra és deguda a la presència, en les solucions de treball, de NaNO_3 en una concentració de 0.5 M.

Comparant les absorptions de les solucions dels complexos de citrat i ferro(III) (termostatades a 25°C) 30 minuts després de preparades i 18 hores més tard, no s'observen diferències apreciables, pel que pot afirmar-se que les possibles reaccions fotoquímiques (a la llum ambient del nostre laboratori i en el temps mesurat, superior a la durada de qualsevol de les valoracions potenciomètriques efectuades) no constitueixen distorsió en el desenvolupament experimental del nostre estudi.

RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de formació de complexos entre el Fe(III) i el citrat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on β_{pqr} representa la constant de formació per als diferents valors de p , q i r . Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

L'estequiometria dels complexos així com els valors de les constants β_{pqr} s'han determinat mitjançant l'anàlisi numèrica de les dades obtingudes. Per a aquesta finalitat, s'han utilitzat dos programes de càlcul diferents: el LETAGROP-NYTIT (15,16) i el SUPERQUAD (32). Una primera informació sobre l'estequiometria i l'interval d'existència de les possibles espècies presents en els equilibris s'ha obtingut mitjançant el tractament gràfic DELTA (Apèndix F).

Tractament Gràfic.

En ésser un sistema de tres components, no s'ha trobat a la literatura química un tractament gràfic senzill adient a les nostres condicions experimentals, en les que existeix una forta complexació del ferro(III) àdhuc en les mesures efectuades en la zona de $-\log h$ més baixa, la qual cosa es desprèn del color groc intens que presenta la solució a aquest pH. Per aquesta causa, i amb la finalitat de trobar algun tractament gràfic que ens possibiliti obtenir alguna informació sobre les característiques de la comple-

xació del ferro(III) amb el citrat, hom ha desenvolupat un mètode molt simple que realitza una prospectiva de la formació de complexos en el sistema estudiat a partir de les dades experimentals, aportant també informació sobre la zona de $-\log h$ en la que cada un d'ells assoliria la seva concentració màxima. El desenvolupament precís d'aquest mètode junt amb el programa de càlcul (DELTA) es recull en l'Apèndix F.

Tractant les dades experimentals, en la forma V_T , $-\log h$, A, amb el programa DELTA, hom obté una taula de resultats que ens mostren, per als valors de $-\log h$ experimentals, per una banda la variació del nombre mig de protons units al metall per a unes estequiometries M : L prefixades de 1:1, 1:2 i 1:3, i per l'altra la variació del nombre mig de lligands units al metall per a unes estequiometries H : M prefixades en 2:1, 1:1, 0:1, -1:1, -2:1. Aquesta informació pot representar-se gràficament, donant origen a dues famílies de corbes, i analitzar les característiques de les corbes representades. El càlcul s'ha realitzat per a la valoració recollida a la Taula 3.6 donant com a resultat les dades de la Taula 3.7. A partir d'aquesta taula, s'ha representat la variació del nombre mig de protons units al metall, per a les estequiometries M : L prefixades, en la Figura 3-IX, i la variació del nombre mig de lligands units al metall, per a les restriccions esmentades, en la Figura 3-X.

Per observació directa de les corbes calculades hom pot determinar els valors de $-\log h$ per als quals les corbes assoleixen valors de nombre mig de lligand o d'hidrogen corresponents a possibles estequiometries de complexos. Aquests valors determinaran els punts en els que les hipotètiques espècies presentarien el màxim d'existència.

Interpolant, doncs, les corbes $P (-\log h)_R$ per als valors $P = 3, 2, 1, 0, -1, -2$, obtenim, per a cada valor de R prefixat, la zona de $-\log h$ on cada espècie complexa assoli-

ria la concentració màxima. Obtindrem els mateixos resultats si efectuem l'interpolació de les corbes $R (-\log h)_p$ per als valors $R = 1, 2, 3$. Malgrat aquestes interpolacions les hem fet a nombres enters de P i R , també pot efectuar-se per a altres valors no enters, obtenint aleshores la mateixa informació per a espècies amb relació $H : M$ o $L : M$ no entera. Els resultats d'aquesta interpolació per a les dades de la Taula 3.7 es mostren a la Taula 3.9, junt amb les obtingudes a partir del tractament numèric.

Una altra informació que es pot obtenir del tractament de les dades mitjançant el mètode DELTA és les relacions màximes i mínimes $H : M$ i $L : M$ que cal esperar per a les espècies presents en la solució estudiada. Així, de la simple observació de la Figura 3-IX es pot deduir que, per a la família de possibles complexos amb estequiometria $L : M$ de 1:1, el nombre de H units al metall serà $1 > P > -3$, mentre que per a la família 1:2 aquests valors seran diferents, amb $3 > P > -3$. Podem deduir també que el complex -3,1,2, si tractem les dades obtingudes fins a $-\log h = 6$, serà difícilment identificable, puix tan sols dues mesures experimentals presenten valors de $P < -2$. Altres raonaments semblants poden fer-se per a la família 1:3, a partir de la corba representada en aquesta figura. Una interpretació anàloga dels resultats pot efectuar-se a partir de la Figura 3-X.

Els resultats d'aquest tractament han estat la base, juntament amb les dades bibliogràfiques recollides en la Taula 3.5, per a la construcció de models de comportament químic del sistema previs al tractament numèric de les dades experimentals.

Taula 3.7 - Resultats del tractament de les dades de la Taula 3.6 mitjançant el programa DELTA.

Data de la valoració : 26 DE JUNY DEL 1984

Concentració inicial de Metall : 3.14000E-03

Concentració inicial de Lligand : .02517

-log h	D	p(r=1)	p(r=2)	p(r=3)	r(p=2)	r(p=1)	r(p=0)	r(p=-1)	r(p=-2)
1.669	3.144	-0.209	2.726	88.888	1.753	1.412	1.071	0.731	0.330
1.828	3.456	-0.547	2.362	88.888	1.876	1.532	1.188	0.844	0.501
2.071	3.856	-1.007	1.843	88.888	2.055	1.704	1.353	1.002	0.651
2.388	4.142	-1.416	1.311	88.888	2.252	1.886	1.519	1.152	0.786
2.617	4.188	-1.585	1.017	88.888	2.378	1.933	1.609	1.225	0.841
2.870	4.117	-1.679	0.759	88.888	2.509	2.099	1.689	1.278	0.868
3.142	3.999	-1.742	0.504	2.751	2.666	2.221	1.776	1.330	0.885
3.316	3.896	-1.773	0.349	2.472	2.778	2.306	1.835	1.364	0.892
3.494	3.814	-1.818	0.178	2.175	2.913	2.412	1.911	1.410	0.900
3.673	3.733	-1.866	0.000	1.867	3.071	2.536	2.000	1.464	0.909
3.847	3.655	-1.920	-0.184	1.551	3.259	2.682	2.106	1.520	0.954
4.016	3.568	-1.966	-0.365	1.237	3.476	2.852	2.228	1.603	0.972
4.182	3.464	-1.998	-0.532	0.933	3.728	3.045	2.363	1.681	0.992
4.388	3.337	-2.043	-0.748	0.546	4.124	3.351	2.572	1.806	1.032
4.598	3.189	-2.069	-0.949	0.171	4.633	3.740	2.847	1.954	1.062
4.811	3.053	-2.107	-1.160	-0.213	5.337	4.281	3.225	2.169	1.112
5.029	2.906	-2.133	-1.361	-0.588	88.888	5.056	3.761	2.467	1.173
5.248	2.807	-2.203	-1.600	-0.996	88.888	88.888	4.651	2.994	1.237
5.489	2.704	-2.270	-1.826	-1.403	88.888	88.888	88.888	3.922	1.623
5.778	2.640	-2.371	-2.102	-1.833	88.888	88.888	88.888	88.888	2.372
6.006	2.640	-2.464	-2.289	-2.114	88.888	88.888	88.888	88.888	2.650

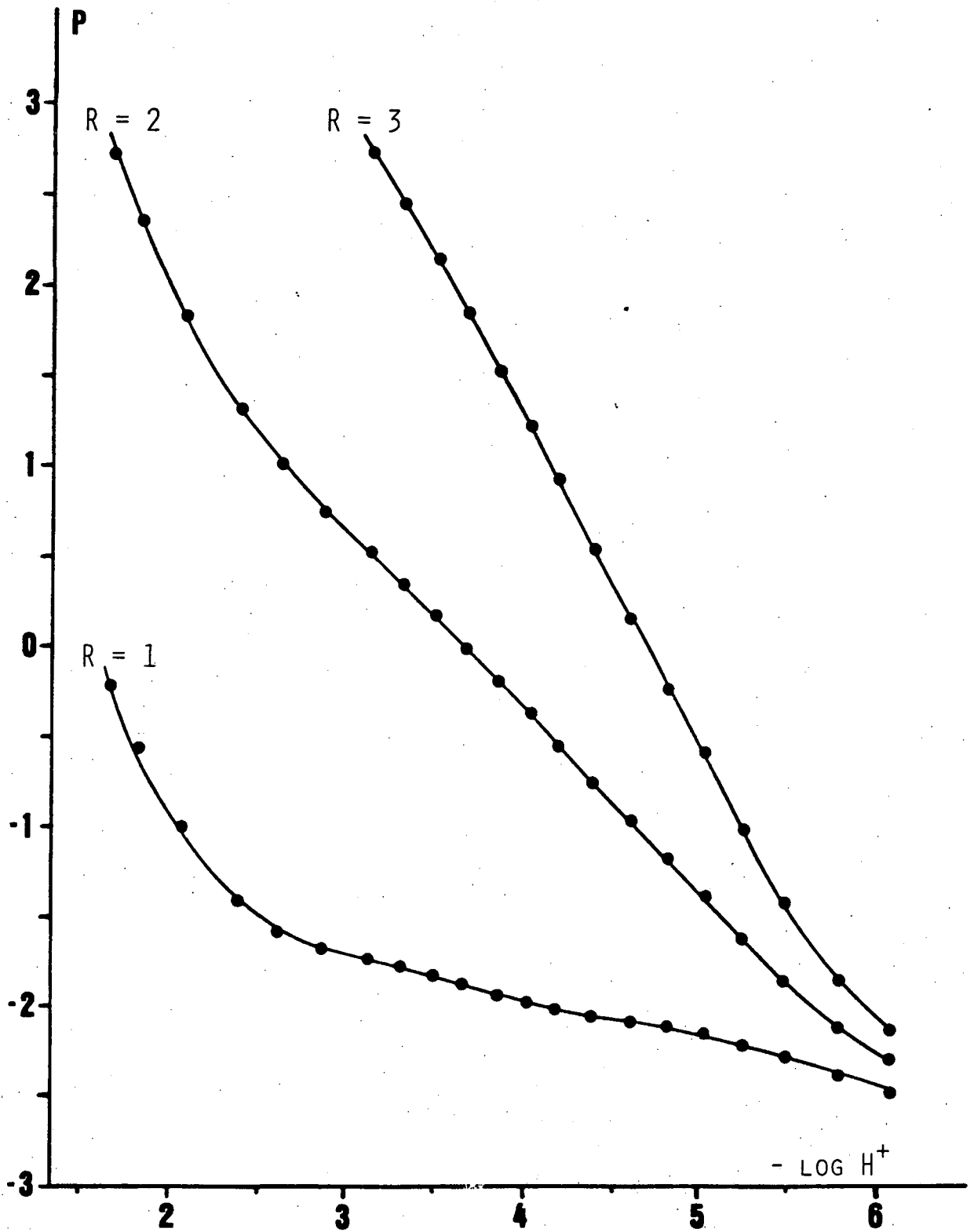


FIGURA 3-IX - Variació de P en funció de $-\text{log } H^+$ per diferents valors de R.

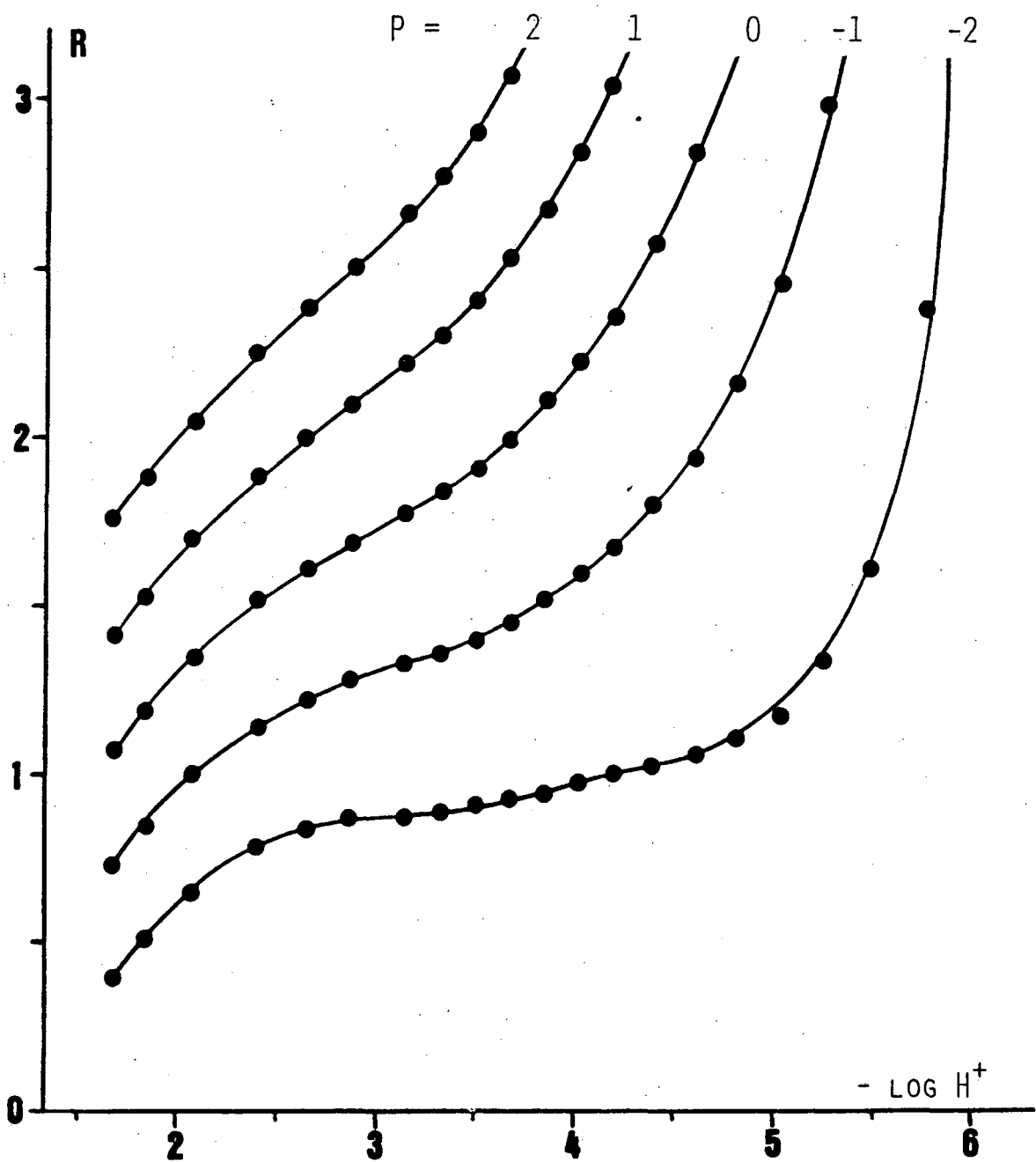
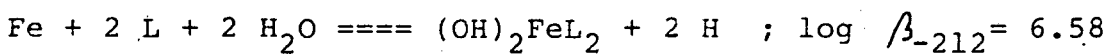
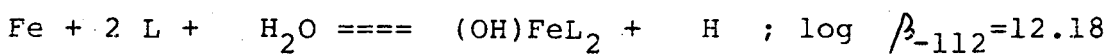
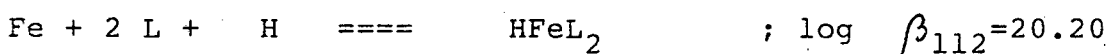
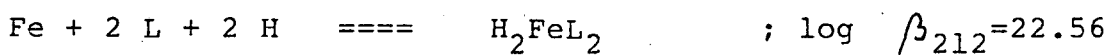
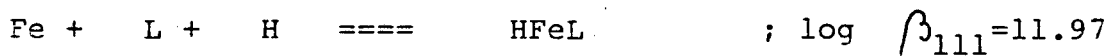


FIGURA 3-X - Variació de R en funció de $-\text{log } H^+$ per diferents valors de P.

Tractament numèric.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant els programes LETAGROP i SUPERQUAD esmentats i que ja han estat descrits anteriorment. El càlcul es va iniciar considerant els resultats dels investigadors que havien estudiat prèviament aquest sistema, i que estan recollits en la Taula 3.5, per a ajustar les nostres dades experimentals, juntament amb els obtinguts per aplicació, a les nostres mesures, del mètode DELTA. Per a descriure la hidròlisi del ferro(III) s'han utilitzat les espècies i els valors de les constants de formació calculats en el Capítol 2; com a constants de protòlisi del lligand, hom ha pres les calculades en l'apartat anterior del present Capítol. La Taula 3.8 recull els resultats obtinguts a partir de l'aplicació dels programes de càlcul a les 132 mesures experimentals emprades en aquest. Com es pot veure en aquesta, el millor ajustament s'assoleix considerant els equilibris que segueixen:



El nombre de mesures experimentals utilitzades ha fet que hom pogués aconseguir una definició acurada de la

funció de minimització, U , i refinar en condicions òptimes les constants de formació dels complexos del citrat amb el ferro(III). Malgrat en la Figura 3-VII apareix una corba experimental amb relació $M : L$ de 1:1, aquesta no s'ha utilitzat per al càlcul de les constants d'estabilitat del sistema en presentar equilibris molt lents a partir de $-\log h = 3.5$. Aquesta relació ha estat la única en que s'ha observat la precipitació de l'hidròxid fèrric a partir de $-\log h > 6$. Tanmateix, hom ha cregut convenient representar-la per a il·lustrar millor el comportament químic del sistema.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, recollit a la Taula 3.8, indica un nivell de confiança amb el model de l'ordre del 99 %. Aquests valors calculats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels possibles errors analítics, considerant com a més adient, com en altres casos, corregir els errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen. En cap cas l'efecte dels paràmetres de correcció implicava una variació superior a l'1% del valor inicialment previst. En fer aquestes correccions, el valor de la funció de minimització es redueix a $U = 0.42E+02$ i el de la desviació mitja fins a $\sigma(E) = 0.44$ mV, sense variació significativa dels valors de les constants calculades, millorant la seva definició a $\pm 0.01 - \pm 0.02$.

A la Figura 3-XI es representen, per al model de màxim ajustament i en funció de $-\log h$, els valors individuals de $\sigma(E)$ per a cada mesura experimental sota la forma de la funció ($E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$). La distribució d'aquestes diferències per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques del model proposat.

Taula 3.8 - Resultats del tractament numèric de les dades. Models assajats i resultats dels càlculs. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant els possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen.

MODEL (pqr)	$U_{(132p.)}$	σ	$\log \beta_{pqr}$
2:1:1	0.15E+05	9.48	REBUTJAT
1:1:1			11.44
0:1:1			REBUTJAT
-1:1:1			8.20
-2:1:1			2.67

0:1:1	0.13E+06	28.25	REBUTJAT
0:1:2			16.00

0:1:1	--	99.27	REBUTJAT
-2:2:2			REBUTJAT

0:3:2	--	99.27	REBUTJAT
0:1:1			REBUTJAT
0:2:3			REBUTJAT

1:1:1	0.11E+03	1.12	11.97 _± 0.05 (_± 0.02)
-1:1:1	(0.24E+02)	(0.44)	7.85 _± 0.04 (_± 0.02)
-2:1:1			REBUTJAT
-3:1:1			REBUTJAT
3:1:2			REBUTJAT
2:1:2			22.56 _± 0.07 (_± 0.02)
1:1:2			20.20 _± 0.03 (_± 0.01)
0:1:2			16.73 _± 0.02 (_± 0.01)
-1:1:2			12.18 _± 0.02 (_± 0.01)
-2:1:2			6.58 _± 0.03 (_± 0.01)

A partir del model que forneix el màxim ajustament, hom ha avaluat la possibilitat que existissin altres espècies químiques en les dissolucions estudiades mitjançant una subrutina del programa LETAGROP que realitza un càlcul anomenat "Species Selector" que, com el seu nom indica, calcula la possibilitat que una espècie determinada pugui existir o no, a partir de les dades experimentals. Si el càlcul la considera probable, l'espècie és acceptada i refinat el seu valor, mentre que si no la hi considera, la rebutja. Aquest càlcul s'ha utilitzat per a avaluar la possible existència de les espècies amb estequiometries H , M , L que segueixen : 0,1,3 ; -1,1,3 ; -2,1,3 ; -3,1,3 ; 0,2,1 ; -4,2,1 ; -6,2,1 ; 0,2,2 ; -1,2,2 ; -3,2,2 ; -4,2,2 ; -4,3,3 ; -5,3,3 ; -6,3,3 . Cap d'aquestes espècies ha estat considerada com a present en les dissolucions estudiades pel programa de càlcul, pel que el model final proposat és el descrit per les equacions anteriorment esmentades.

Un cop determinades amb precisió les estequiometries dels complexos i els valors de les corresponents constants de formació, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁹⁾. Els resultats dels càlculs, per a relacions M : L de 1 : 2 i 1 : 8 s'han representat gràficament a les Figures 3-XII i 3-XIII, respectivament. Hom ha calculat també, mitjançant el programa PREDOM⁽³²⁾, el diagrama de predominància de les espècies, per a una concentració de ferro(III) de 3.17 mM. Aquest diagrama de predominància es recull a la Figura 3-XIV.

A la Taula 3.9 es comparen els resultats obtinguts per al valors de màxima concentració de les espècies complexes presents en els equilibris a partir del mètode DELTA amb els que resulten del tractament numèric. Les diferències observades, malgrat petites, poden ésser atribuïdes al fet que, per raons de simplicitat, en efectuar el càlcul mitjançant el programa HALTAFALL hom ha suposat que les concentra

$M_{\text{tot}}: 3.17 \text{ mM}$

$-\log I_{\text{tot}}$

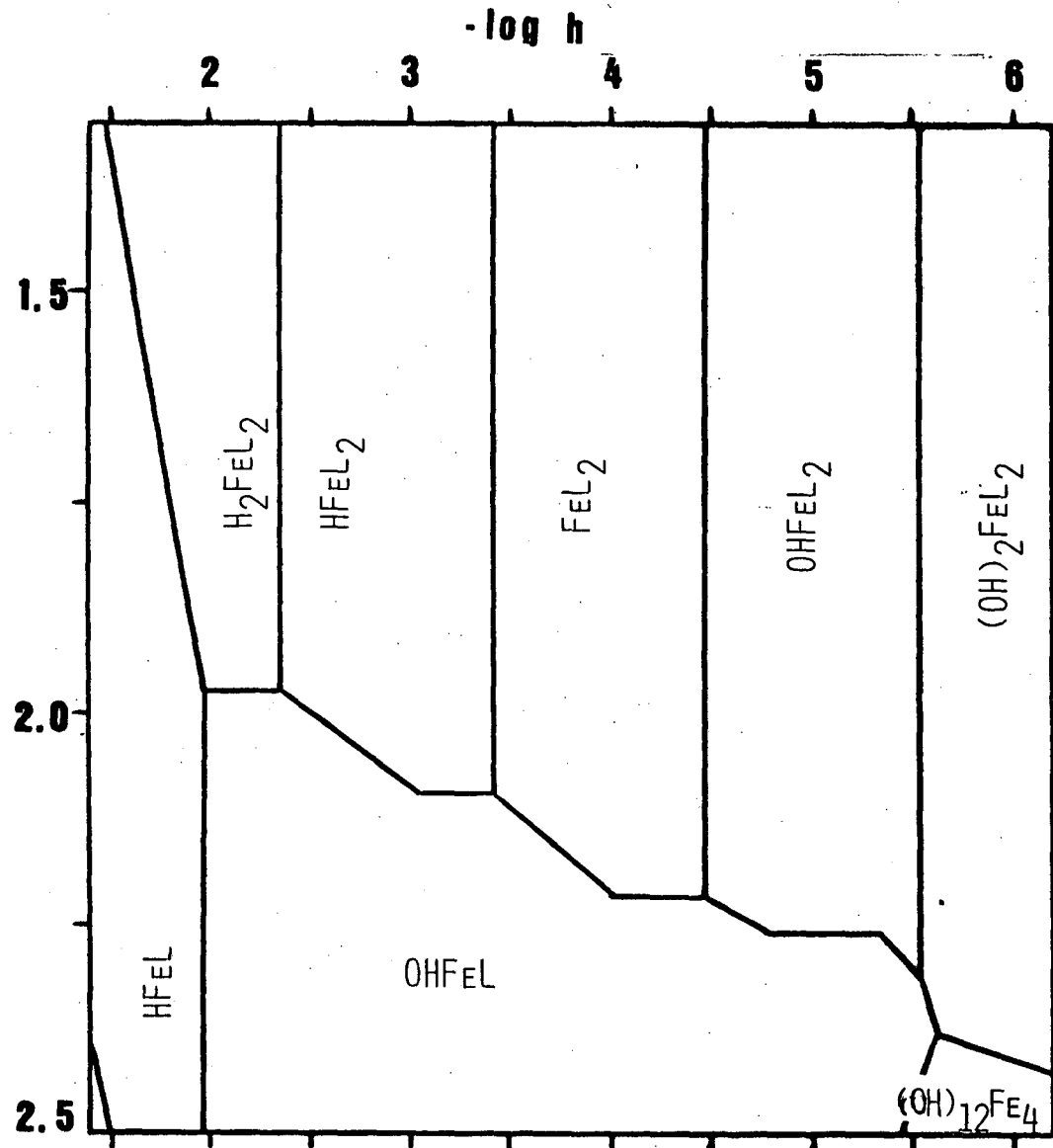


FIGURA 3-XIV - Diagrama d'àrees de predominància.

Taula 3.9 - Comparança entre els càlculs gràfics i numèrics per a la valoració recollida en la Taula 3.6. A la segona columna es mostra el resultat de l'interpolació de les corbes $P(\log h)_R$ i $R(\log h)_P$ a valors fixes de P i R. A la tercera columna es mostren els valors de $-\log h$ on les espècies presenten la concentració màxima.

ESPÈCIE	PROG. DELTA	PROG. HALTAFALL
-----	-----	-----
1,1,1	< 1.50	< 1.50
0,1,1	1.65	---
-1,1,1	2.05	2.00 - 2.20
-2,1,1	4.15	---
-3,1,1	> 6.00	---
2,1,2	2.00	1.90 - 2.20
1,1,2	2.65	2.70 - 2.95
0,1,2	3.65	3.80 - 4.10
-1,1,2	4.65	4.90 - 5.20
-2,1,2	5.70	> 6.00
-3,1,2	> 6.00	---
3,1,3	2.90	---
2,1,3	3.60	---
1,1,3	4.10	---
0,1,3	4.70	---
-1,1,3	5.25	---
-2,1,3	5.95	---
-3,1,3	> 6.00	---
0,2,3	2.40	---

cions de metall i lligand, B i C respectivament, romanien constants, la qual cosa no era certa en la valoració utilitzada per a mostrar l'aplicació del mètode DELTA al sistema en estudi.

DADES ADDICIONALS A $-\text{LOG } H > 6$.

Amb l'objecte d'estudiar l'acció complexant del citrat sobre el ferro(III) en la zona neutra-alcalina de l'escala de pH, s'han realitzat un seguit de valoracions, seguint els mètodes experimentals descrits anteriorment en el present capítol, per les que hom ha recollit noves dades de la complexació en la zona compresa entre els valors $6.0 > -\log h > 9.7$. Dissortadament, els equilibris són aquí molt lents, en especial entre 6.5 i 8.5, pel que assolir el criteri d'equilibri requeria moltes hores de lectura dels elèctrodes, arribant en molts casos a depassar el nombre màxim de lectures previst pel programa de control per a cada punt o posició experimental del sistema, que era de 30, la qual cosa equival a cinc hores.

Les dades experimentals, representades també aquí en la forma $Z (-\log h)$ (3-29), es mostren a la Figura 3-XV. El càlcul d'aquesta funció a partir de les dades experimentals per a una de les valoracions utilitzades en els càlculs es recull a la Taula 3.10. El tractament de les dades mitjançant el programa DELTA (Taula 3.11) no aporta cap més dada significativa, en estar el lligand a partir de $-\log h = 7.5$ completament desprotonat, que assignar a l'espècie o espècies presents a la dita zona una relació final $H : M$ de $-3 : 1$.

Si considerem la baixa estabilitat del sistema electròdic en la zona suara estudiada, no ens ha d'extranyar

que el tractament numèric de les dades mostri una pobra definició. Malgrat tot, els càlculs mostren l'existència d'una espècie ben definida, d'estequiometria H,M,L de -3,1,2 , i amb un valor del logaritme de la constant de formació de $-\log B_{-312} = -1.35 \pm 0.02$. Cap altra espècie química ha estat identificada en aquestes dissolucions.

L'estratègia utilitzada en el càlcul numèric ha estat partir del model trobat a la zona àcida per tractar les dades experimentals amb l'idea de trobar noves espècies. Aquest tipus d'estratègia en l'estudi dels equilibris Fe(III) - citrat en aquesta zona de pH és conseqüència lògica del comportament químic del sistema en estudi.

Taula 3.10 - Resultat del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en la zona bàsica mitjançant el programa METLLI.

Data de la valoració 14 DE MARÇ DEL 1985

Nombre de punts experimentals: 13

Relació lligand / metall : 6.57877

Potencial standard : 387.7

V1	V2	E(0)	-log h	H	H	L	ln(H)	ln(H)	ln(HL)
0.00	0.000	159.4	3.859	0.02163	0.00258	0.01699	1.73	8.32	1.26
1.10	0.100	141.6	4.160	0.01804	0.00258	0.01700	1.48	6.96	1.06
2.20	0.200	124.9	4.442	0.01458	0.00258	0.01700	1.25	5.63	0.86
3.30	0.300	108.8	4.714	0.01126	0.00258	0.01700	1.03	4.35	0.66
4.40	0.400	92.8	4.985	0.00805	0.00258	0.01700	0.81	3.11	0.47
5.50	0.500	77.1	5.250	0.00497	0.00258	0.01700	0.60	1.93	0.32
6.60	0.600	60.4	5.532	0.00199	0.00258	0.01700	0.41	0.77	0.18
7.70	0.700	40.3	5.872	-0.00089	0.00258	0.01701	0.23	-0.34	-0.05
8.36	0.760	23.2	6.161	-0.00255	0.00258	0.01701	0.13	-0.99	-0.15
9.02	0.820	-6.4	6.662	-0.00419	0.00258	0.01701	0.04	-1.62	-0.25
9.42	0.855	-43.6	7.220	-0.00517	0.00258	0.01701	0.01	-2.00	-0.29
9.70	0.881	-80.0	7.906	-0.00585	0.00258	0.01701	0.00	-2.26	-0.34
9.98	0.906	-131.7	8.780	-0.00652	0.00258	0.01701	0.00	-2.52	-0.38

Taula 3.11 - Resultats del tractament de les dades de la Taula 3.10 mitjançant el programa DELTA.

Data de la valoració : 14 DE MARÇ DEL 1985

Concentració total de Deltall: 2,500000 ug
 Concentració total de Deltandri: 100%

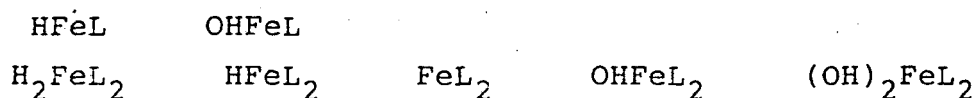
$-\log h$	0	$p(r=1)$	$p(r=2)$	$p(r=3)$	$r(p=2)$	$r(p=1)$	$r(p=0)$	$r(p=-1)$	$r(p=-2)$
3.859	3.044	-1.318	0.408	2.135	2.922	2.345	1.763	1.184	0.605
4.160	2.814	-1.330	0.155	1.639	3.343	2.570	1.896	1.222	0.548
4.442	2.594	-1.345	-0.095	1.154	3.677	2.877	2.076	1.276	0.475
4.714	2.399	-1.374	-0.349	0.677	4.291	3.315	2.340	1.365	0.389
4.985	2.200	-1.385	-0.585	0.222	5.202	3.963	2.725	1.486	0.248
5.250	2.042	-1.440	-0.838	-0.236	68.888	5.054	3.393	1.732	0.071
5.532	1.902	-1.458	-1.090	-0.684	88.888	68.888	4.683	2.221	-0.241
5.872	1.835	-1.608	-1.382	-1.155	88.888	68.888	68.888	3.684	-0.728
6.161	1.835	-1.706	-1.578	-1.449	88.888	88.888	88.888	88.888	-1.269
6.682	1.913	-1.869	-1.825	-1.761	88.888	88.888	88.888	88.888	-1.996
7.290	2.074	-2.063	-2.052	-2.042	88.888	88.888	88.888	88.888	88.888
7.906	2.194	-2.281	-2.279	-2.276	88.888	88.888	88.888	88.888	88.888
8.780	2.520	-2.524	-2.524	-2.524	88.888	88.888	88.888	88.888	88.888

DISCUSSIÓ.

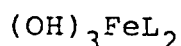
A partir de les dades experimentals, i com pot observar-se a les Figures 3-VII i 3-XV, la variació sistemàtica de la relació B : C en les diferents valoracions dóna com a resultat una variació sistemàtica de les corbes Z v.s. -log h, mostrant un desplaçament progressiu dels hidrogens hidrolitzables del lligand en disminuir aquesta relació. La separació de les corbes, que és funció únicament de la relació B : C i no de la concentració de metall, suggereix l'absència d'espècies polinuclears.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema.

Els resultats obtinguts en el tractament de les dades han posat de manifest que, en les nostres condicions experimentals, és determinant considerar la formació de les espècies :



com a millor model per a explicar les dades experimentals del sistema en estudi per a valors de -log h < 6. El tractament de les dades obtingudes a -log h > 6, malgrat la definició del sistema és inferior degut a les condicions químiques i de mesura potenciomètrica en aquesta zona, posa en consideració una nova espècie :



per a explicar, al menys parcialment, les dades experimentals en aquesta zona de $-\log h$.

Els càlculs numèrics han confirmat l'absència, suggerida ja per la separació de les corbes Z v.s. $-\log h$, d'espècies polinuclears. Aquest fet pot explicar-se per la gran estabilitat i el comportament químic de les espècies complexes amb relació $M : L$ de $1 : 2$.

El model proposat correspon a una naturalesa protolítica dels complexos formats que es veu reflexada en la hidròlisi progressiva de les espècies formades en incrementar-se els valors de $-\log h$. Aquest comportament és diferent en el cas dels complexos $1 : 1$ que en els $1 : 2$.

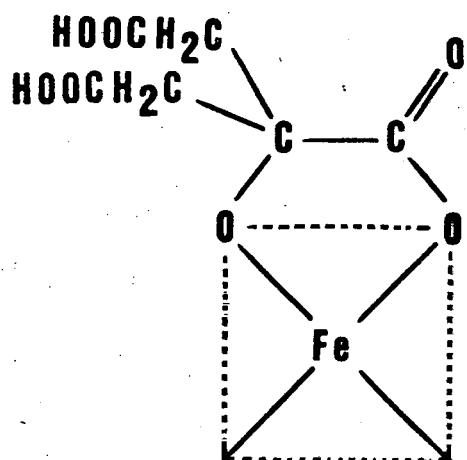
Respecte als complexos $1 : 1$, hom ha observat només la presència de les espècies HFeL i OHFeL . La presència del complex FeL , que seria una espècie esperada donada l'existència de les altres dues, ha estat rebutjada en el tractament numèric de les dades experimentals, pel que hem de concloure que és d'estabilitat molt baixa. A la Figura 3-XVI ens hem atrevit a suggerir les estructures més probables per a les dues espècies complexes estables. L'exaltació de l'acidesa dels dos grups carboxílics bessons que es troben en el complex HFeL , provocada per efecte inductiu en estar el lligand unit al catió Fe^{3+} de càrrega molt gran, fa que els dos hidrogens d'aquests grups s'hidrolitzin amb una diferència entre les respectives constants d'acidesa tan petita que fa impossible detectar el pas per l'espècie FeL . La gran estabilitat dels complexos $1 : 2$ determina, a més, que l'espècie OHFeL , important per a relacions $C : B$ curtes, vegi disminuir la seva presència a mida que la relació $C : B$ esdevé més gran (Figures 3-XII i 3-XIII).

En el cas dels complexos $1 : 2$, la forta presència d'aquestes espècies, àdhuc a valors baixos de $-\log h$, indica la gran estabilitat d'aquestes espècies. Aquesta estabilitat

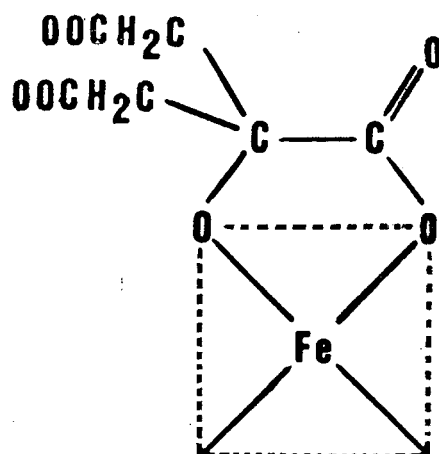
pot explicar-se pel fet que la formació de les espècies 1:2 implica l'introducció d'un nou lligand en l'estructura de les espècies 1 : 1, lògic embrió dels complexos 1 : 2 , i una nova redistribució de càrregues, també per efecte inductiu. Això podria dur com a conseqüència que la càrrega positiva del catió Fe^{3+} està més repartida entre els àtoms que constitueixen l'espècie complexa, la qual cosa sol anar unida a un increment de l'estabilitat. L'estructura més probable per al primer complex de la família dels 1 : 2 , H_2FeL_2 , es mostra també a la Figura 3-XVI.

Com ja s'ha comentat, les espècies complexes del tipus 1 : 2 que formen part del model obtingut determinen un comportament protolític específicament diferenciat. Aquest fet contrasta amb les propietats àcides de l'espècie $HFeL$. Aquest contrast vé justificat per la disminució relativa de l'acidesa dels grups carboxílics en els complexos 1 : 2 produïda en la redistribució de la càrrega positiva del catió en introduir el segon lligand, la qual cosa fa que el desplaçament dels electrons de l'enllaç O-H vers l'oxigen, en els grups carboxílics, sigui inferior al que es dedueix per als complexos 1 : 1 . És per això que les successives espècies protolítiques es troben ben diferenciades i amb un grau d'estabilitat semblant.

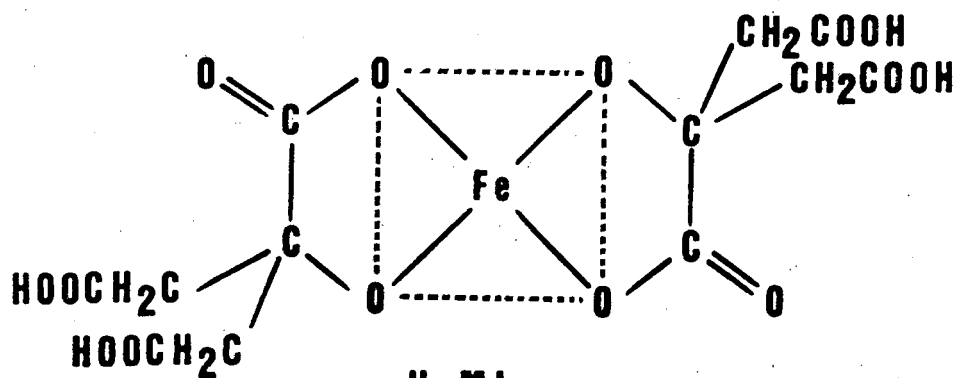
Per una altra banda, el suggeriment estructural ens indicaria una justificació de l'absència d'espècies polinuclears. En aquest sentit, l'impediment estèric dels grups complexants així com l'alta estabilitat de les espècies mononuclears formades anihilaria la tendència del ferro(III) a formar espècies complexes polinuclears en solució aquosa.



HML



OHML



H₂ML₂

FIGURA 3-XVI

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Donda, AF; Giuliani, AM Ricerca Sci. 33, 819 (1963)
- 2.- Grenthe, I, i altres Inorg. Chim. Acta 91, 25 (1984)
- 3.- Ekström, LG; Olin, Å Chemica Scripta 13, 10 (1978/79)
- 4.- Rajan, KS; Martell, AE Inorg. Chem. 4, 462 (1965)
- 5.- Tate, SS, i altres J. Chem. Soc 3905 (1965)
- 6.- Sillén, LG; Martell, AE "Stability Constants" (1964); 1th sup. (1971)
- 7.- Martell, AE; Smith, RW "Critical Stability Constants" (1977); 1th sup. (1982)
- 8.- Daniele, PG; Ostacoli, G, i altres Anali di Chimica 65, 465 (1975)
- 9.- Khalil, I; Petit-Ramel, MM Bull. Soc. Chim. France 1908 (1973)
- 10.- Gran, G The Analyst 77, 661 (1951)
- 11.- "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorganic Chemistry. The Royal Institute of Technology. Stockholm (1956)
- 12.- Weast, RC "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 58^a Edició. CRC Press (1977/78)
- 13.- Biedermann, G , dins Goldberg, ED, ed. "The Nature of Sea Water". Dahlem Konf., Berlin (1975)
- 14.- Rossotti, FJC; Rossotti, HS Acta Chem. Scand. 9, 1166 (1955)
- 15.- Liem, DH Acta Chem. Scand. 25, 1521 (1971)
- 16.- Sillén, LG; Warnquist, B Arkiv Kemi 31, 377 (1969)
- 17.- Fronaeus, S Acta Chem. Scand. 4, 72 (1950)
- 18.- Olerup, H Svensk Kem. Tidskr. 85, 324 (1943)
- 19.- Ingri, N; Kakolowicz, W; Sillén, LG; Warnquist, B Talanta 14, 1261 (1967)
- 20.- Baes, CF; Mesmer, RE "The Hydrolysis of Cations". John Wiley & Sons (1976)
- 21.- Ciavatta, L Ann. Chim. (Rome) 70, 551 (1980)
- 22.- IUPAC "Stability Constants of Metal Ion Complexes" (1973)

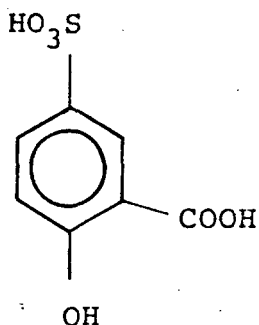
- 23.- Bobtelsky, M; Jordan, J J. Amer. Chem. Soc. 69, 2286 (1947)
- 24.- Langford, OE; Quinan, JE J. Amer. Chem. Soc. 70, 2900 (1948)
- 25.- Warner, RC; Weber, I J. Amer. Chem. Soc. 75, 5086 (1953)
- 26.- Hamm, RE; Shull, CM; Grant, DM J. Amer. Chem. Soc. 76, 2111 (1954)
- 27.- Swinarsky, A; Adamiak, S Roczniki Chem. 36, 1131 (1962)
- 28.- Timberlake, CF J. Chem. Soc. 5078 (1964)
- 29.- Gallet, JP; Pâris, RA Anal. Chim. Acta 39, 341 (1967)
- 30.- Ramamoorthy, S; Manning, PG J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1571 (1973)
- 31.- Salvadó, V Tesi Doctoral Col.legi Universitari de Giro-na - U.A.B. (1987)
- 32.- Vacca, A; Sabattini, A Proceedings of the International School on Metal Complexes in Solution Palermo (Italia, 1983)
- 33.- Puigdoménech, I Comunicació personal. Dept. of Inorganic Chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm (1983)

**CAPÍTOL 4 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS SOLUBLES
ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC.**

CAPÍTOL 4 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS SOLUBLES ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID 5-SULFOSALICÍLIC.

Dins l'estudi sistemàtic de lligands orgànics amb grups carboxílics com a agents complexants del ferro(III), el segon que hem escollit ha estat, per les seves característiques químiques, el 5-sulfosalicilat. Com altres lligands amb grups carboxílics, el 5-sulfosalicilat impedeix la precipitació de l'hidròxid fèrric en solució aquosa, la qual cosa mostra l'estabilitat de les espècies complexes formades.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxi-benzensulfònic) el podem representar de la forma:



El fet que els grups presumiblement actius en la formació de complexos amb el ferro(III), el carboxílic i l'hidroxil fenòlic, estiguin units a un anell aromàtic, dóna al lligand unes característiques de rigidesa a l'anell format per complexació amb l'ió metàl·lic que, junt amb el fet que no existeixin altres hidrogens hidrolitzables (en les condicions habituals d'estudi dels equilibris en solució) en el lligand que els dels grups funcionals abans esmentats, ens fa pensar que el comportament químic del sistema ferro(III) - 5-sulfosalicilat serà relativament diferent del sistema ferro(III) - citrat ja estudiat. La comparança dels models de comportament de tots dos lligands aportarà elements crítics cara a esbrinar els fonaments fisicoquímics de les seves aplicacions.

L'àcid 5-sulfosalicílic i els 5-sulfosalicilats són substàncies utilitzades tan en l'indústria química, com a producte intermig en la síntesi d'agents surfactants, catalitzadors orgànics o additius per a les grasses, com en el laboratori, actuant com a reactiu en la determinació d'albúmina a l'orina, com a reactiu colorimètric per al ferro(III) i com agent quelatant davant un gran nombre de cations metàl·lics. La presència directa o indirecta de ferro(III) en molts dels processos anteriorment esmentats i en els que intervé l'àcid 5-sulfosalicílic o els 5-sulfosalicilats, fan que sigui d'interès un estudi molt acurat dels

equilibris de complexació entre ambdues substàncies.

Malgrat aquest interès potencial, els complexos ferro(III) - 5-sulfosalicilat han estat poc estudiats. Aquest és un fet força corrent en els complexos del ferro(III), que ja hem comentat en el capítol anterior.

L'estudi de la formació de complexos entre el ferro(III) i l'àcid 5-sulfosalicílic (sistema $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$) suposa, novament, l'estudi d'un sistema ternari. Com en el cas del sistema ternari estudiat anteriorment, la metodologia científica més adient implica la caracterització individualitzada dels sistemes binaris $H^+ - Fe^{3+}$ i $H^+ - 5\text{-sulfosalicilat}$ amb l'objecte de diferenciar els efectes que, sobre els paràmetres observables, exerceixen les reaccions de diversa naturalesa que tenen lloc en solució.

Com en el Capítol anterior, hom ha rebutjat la metodologia alternativa a aquesta suara exposada i que consisteix en realitzar mesures directes sobre el sistema de tres components, avaluant la contribució dels sistemes binaris mitjançant mètodes numèrics, per l'indeterminació que implica aquest mètode en la diferenciació dels efectes individuals de cada sistema.

Tenint en compte aquests aspectes exposats i havent determinat prèviament en el Capítol 2 els paràmetres de caracterització del sistema $H^+ - \text{ferro(III)}$ en les nostres condicions experimentals, el present Capítol es desenvolupa mitjançant les passes que segueixen :

- A) Estudi dels equilibris de protòlisi del sistema $H^+ - 5\text{-sulfosalicilat}$.
- B) Estudi del sistema ternari $H^+ - \text{ferro(III)} - 5\text{-sulfosalicilat}$.



4.A - ESTUDI DELS EQUILIBRIS DE PROTÒLISI DEL SISTEMA H⁺ - 5-SULFOSALICILAT, EN NaNO₃ 0.5 M I A 25 °C.

INTRODUCCIÓ.

Els estudis dels equilibris protolítics de l'àcid 5-sulfosalicílic (sistema H⁺ - 5-sulfosalicilat) han estat efectuats per un nombre considerable d'investigadors, malgrat no gaudir aquest àcid del gran ventall d'aplicacions que tenia l'àcid cítric. Fonamentalment, hom ha dut a terme l'estudi dels equilibris de protòlisi com a part indispensable prèvia a l'estudi dels equilibris de complexació en els que el 5-sulfosalicilat actúa com a lligand davant diferents ions metàl·lics.

A la Taula 4.1 es recullen els resultats d'alguns d'aquests treballs⁽¹⁻⁹⁾. La selecció ha estat feta escollint aquells en els que les condicions termodinàmiques eren especificades i que, al mateix temps, els paràmetres de força iònica i temperatura eren més semblants a les nostres condicions experimentals.

Hom pot apreciar en aquesta taula que tots els treballs s'han realitzat utilitzant tècniques potenciomètriques, malgrat en un cas⁽⁹⁾, i precisament utilitzant com a medi iònic constant NaNO₃ 0.5 M, s'han utilitzat, a més, tècniques espectrofotomètriques. L'existència d'aquest treball ens va fer plantejar l'experimentació a realitzar com una simple comprovació de la validesa de les constants allí

proposades. Les diferències observades entre els valors de les constants dels equilibris proposats en la referència (9) i els obtinguts en els nostres càlculs inicials ens han decidit a determinar amb precisió les constants de protòlisi d'aquest sistema en les nostres condicions experimentals, amb l'objecte d'assegurar la màxima precisió en el seu coneixement i la seva idoneïtat per als estudis de complexació posteriors.

Per altra banda, com pot apreciar-se també a la Taula 4.1, la major part dels autors recollits donen els valors de la primera i la segona constants de protonació. El valor de la tercera constant de protonació que apareix en la referència (8), negatiu, ens indica que l'acidesa d'aquest és molt gran i que, en les condicions habituals d'estudi dels equilibris en solució, no podrà determinar-se.

Aquest treball que segueix té com a objectiu determinar les constants de protòlisi del sistema H^+ - 5-sulfosalicilat, tot seguint el seu comportament a l'estat de l'equilibri químic, en les condicions que utilitzarem en els estudis de complexació entre aquest i el ferro(III).

Taula 4.1 - Recull bibliogràfic sobre els estudis dels equilibris protolítics del sistema H⁺ - 5-sulfosalicilat, a 25°C.

Mètode	Medi	logK _{a1}	logK _{a2}	logK _{a3}	ref.
Potenciometria	3.0M NaClO ₄	11.74	2.67		(1)
Potenciometria	2.0M NaClO ₄	11.54	2.45		(2)
Potenciometria	1.0M NaClO ₄	11.47	2.30		(3)
Potenciometria	0.5M NaClO ₄	11.41	2.30		(4)
	0.5M KNO ₃	11.58	2.30		
Potenciometria	0.1M NaClO ₄	11.74	2.49		(5)
Potenciometria	0.1M KNO ₃	11.70	2.50		(6)
Potenciometria	0.1M KNO ₃	11.49	2.37		(7)
----	0.5M --	11.51	2.35	-0.75	(8)
Potenciometria	0.5M NaNO ₃	11.59	2.39		(9)
Potenciometria	0.5M NaNO ₃	11.39	2.33		p.t.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxibenzensulfònic) emprat en els experiments, Merck, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. Es va verificar la seva puresa per valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat. En cap cas fou inferior al 99.5%. La concentració de l'àcid present en la solució es determinà, en preparar les solucions stock, per valoració potenciomètrica amb NaOH estandaritzat. Per calcular el punt final de cada valoració, hom ha utilitzat el mètode de Gran⁽¹⁰⁾.

Les solucions de NaNO_3 , HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits en la referència (11).

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A tot fent ús dels programes de control d'aquest sistema descrits en l'Apèndix B.

Mètode d'investigació.

Per a l'estudi dels equilibris de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicílic, hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a 25°C , en diverses dissolucions preparades a partir de solucions stock d'àcid 5-sulfosalicílic, HNO_3 i NaNO_3 .

La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:

S.T. = A mM, H; C mM, 5-sulfosalicilat; 500 mM NaNO_3

Les mesures potenciomètriques s'han dut a terme en forma de valoracions fent ús, com en els capítols anteriors, de la cel.la (2-II) :

ER // ST / EV

(4-I)

on, també com en els capítols anteriors, EV indica l'elèctrode de vidre i ER representa l'elèctrode de referència que, en el cas del utilitzat en el present estudi, ja inclou, en el mateix cos de l'elèctrode, la semicel.la de referència i el pont sal.lí.

En els experiments realitzats la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de realització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les

quantitats adjents de NaNO_3 , cara a assegurar la constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E , de la cel.la es determinava després de cada addició. En l'equilibri, podem expressar E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + E_j \quad (4-1)$$

on E° és una constant i E_j és el terme que representa el potencial d'unió líquida entre la solució de treball i el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. Aquest terme E_j s'expressa habitualment en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure com en l'equació (2-12):

$$E_j = j \cdot h \quad (4-2)$$

Els paràmetres E° i j es determinen per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran, en absència de 5-sulfosalicilat. Introduint aquests dos paràmetres en l'equació (4-1), es calcula, per a cada mesura experimental, la concentració d'ió hidrogen lliure, h .

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida pot determinar-se, com en els capítols anteriors, a partir del programa CAMAMA (Apendix C). Tanmateix, com en el present capítol s'ha utilitzat la solució standard de farciment del pont sal.lí subministrada per la casa ORION (KNO_3 10%), estem treballant en condicions idèntiques, pel que respecta al potencial d'unió líquida, a les del Capítol 2. En donar-se aquest fet pèndrem, tal i com allí s'ha comprovat,

$$j = -59.3$$

També, com en els capítols anteriors, es van calcular els E°

mitjançant el programa DIAGRAM (Apèndix D), obtenint així els valors utilitzats en els càlculs posteriors.

La Figura 4-I mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z ($-\log h$), per a diferents concentracions de 5-sulfosalicilat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió:

$$Z = (A - h + oh) / C \quad (4-3)$$

Com en els capítols anteriors, el càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). En la Taula 4.2 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions realitzades en el present estudi.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri, ja descrit en els capítols anteriors, consisteix en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a les zones amb $-\log h < 3.7$ i $-\log h > 9.8$ el potencial s'estabilitzava immediatament i hom ha pogut obtenir força mesures experimentals, a la zona amb $3.7 < -\log h < 9.8$ es produeix un salt molt gran en els valors de la funció Z i, per a les poques mesures efectuades en aquesta zona, el temps necessari per assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 30 minuts. Hom va haver de prescindir d'alguns dels punts obtinguts en aquesta zona, poc important per al càlcul dels valors de les constants, a fi i efecte d'obtenir una millor definició del sistema.

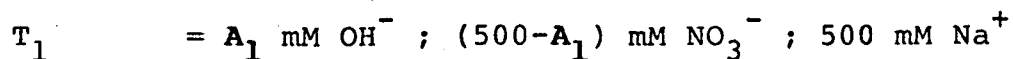
Taula 4.2 - Resultats del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en el present estudi mitjançant el programa METLLI.

NOMBRE de punts experimentals: 32

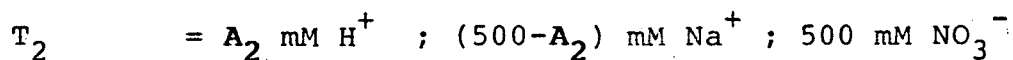
Relacio lligand / metall : 0
 Potencial standard : 419.2

V1	V2	E(0)	-log h	H	M	L	n(H)	n(HH)	n(HLL)
0.00	0.000	312.3	1.72	0.04232	0.00000	0.01436	0.00	0.00	1.82
2.00	0.000	305.5	1.21	0.03681	0.00000	0.01396	0.00	0.00	1.75
4.00	0.000	297.2	2.07	0.03100	0.00000	0.01350	0.00	0.00	1.60
6.00	0.000	287.0	2.23	0.02666	0.00000	0.01303	0.00	0.00	1.57
7.20	0.000	279.5	2.36	0.02382	0.00000	0.01302	0.00	0.00	1.49
8.40	0.000	270.4	2.51	0.02107	0.00000	0.01293	0.00	0.00	1.40
9.60	0.000	259.0	2.71	0.01840	0.00000	0.01283	0.00	0.00	1.30
10.32	0.000	250.1	2.86	0.01663	0.00000	0.01251	0.00	0.00	1.23
11.04	0.000	238.4	3.06	0.01530	0.00000	0.01240	0.00	0.00	1.16
11.47	0.000	228.6	3.22	0.01439	0.00000	0.01234	0.00	0.00	1.12
11.90	0.000	214.3	3.46	0.01359	0.00000	0.01227	0.00	0.00	1.07
12.16	0.000	200.3	3.70	0.01296	0.00000	0.01223	0.00	0.00	1.04
12.32	0.000	186.3	3.94	0.01263	0.00000	0.01221	0.00	0.00	1.03
12.41	0.000	173.7	4.15	0.01245	0.00000	0.01220	0.00	0.00	1.01
12.47	0.000	162.3	4.34	0.01233	0.00000	0.01219	0.00	0.00	1.01
12.52	0.000	146.8	4.60	0.01270	0.00000	0.01219	0.00	0.00	1.00
12.57	0.000	106.7	5.22	0.01212	0.00000	0.01217	0.00	0.00	1.00
12.62	0.000	-96.4	5.72	0.01202	0.00000	0.01217	0.00	0.00	0.99
12.67	0.000	-127.0	5.23	0.01192	0.00000	0.01216	0.00	0.00	0.98
12.72	0.000	-141.6	5.42	0.01182	0.00000	0.01215	0.00	0.00	0.98
12.77	0.000	-131.4	5.65	0.01171	0.00000	0.01214	0.00	0.00	0.97
12.82	0.000	-158.5	5.77	0.01161	0.00000	0.01214	0.00	0.00	0.96
12.87	0.000	-163.7	5.87	0.01151	0.00000	0.01213	0.00	0.00	0.95
12.92	0.000	-163.5	5.99	0.01141	0.00000	0.01212	0.00	0.00	0.95
12.98	0.000	-174.2	10.02	0.01127	0.00000	0.01211	0.00	0.00	0.94
13.06	0.000	-172.2	10.11	0.01113	0.00000	0.01210	0.00	0.00	0.93
13.13	0.000	-163.4	10.12	0.01092	0.00000	0.01209	0.00	0.00	0.93
13.23	0.000	-133.3	10.22	0.01079	0.00000	0.01208	0.00	0.00	0.91
13.33	0.000	-193.2	10.35	0.01059	0.00000	0.01206	0.00	0.00	0.90
13.47	0.000	-198.6	10.44	0.01031	0.00000	0.01194	0.00	0.00	0.89
13.61	0.000	-203.0	10.52	0.01002	0.00000	0.01202	0.00	0.00	0.87
13.73	0.000	-206.6	10.52	0.00987	0.00000	0.01200	0.00	0.00	0.87

Els processos de valoració s'han dut a terme utilitzant la solució T_1 , de composició general:



A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés consisteix en valorar la solució obtinguda mitjançant el procés d'alcalinització de la solució de treball, S.T., amb la solució T_2 , de composició general:

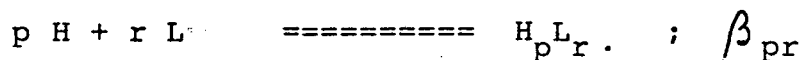


la qual cosa suposa l'acidificació del medi de treball.

En els diferents experiments, la concentració total de 5-sulfosalicilat va variar entre 8.38 i 14.36 mM. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.8 i 11.2. Com hom pot observar, s'han seguit les condicions per a la validesa del mètode del medi iònic inert, que limiten l'ús dels components reaccionants a un nivell de concentració per sota del 10 % de la força iònica d'aquest medi⁽¹²⁾. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

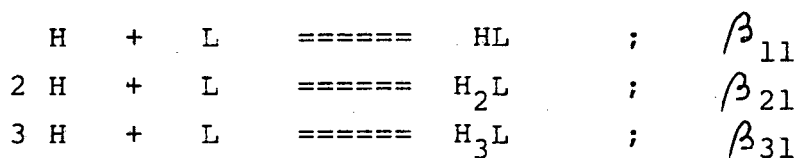
RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de protòlisi del sistema H^+ - 5-sulfosalicilat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on L representa el 5-sulfosalicilat i β_{pr} la constant de protòlisi per als diferents valors de p i r. Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

El grau de coincidència de les corbes experimentals Z (-log h) que es presenten en la Figura 4-I mostren tan la reversibilitat dels processos en estudi com, en aquest cas, l'absència de possibles agregats ($r > 1$) de l'àcid 5-sulfosalicílic en solució aquosa. Aquest fet confirma que el comportament protolític d'aquest àcid pot expressar-se mitjançant les equacions que segueixen:



Les dades experimentals, en la forma V_{T1} , E_A , han estat tractades tan gràficament, utilitzant el mètode de l'ajustament de corbes ("curve fitting") proposat per Sillén⁽¹³⁾, com numèricament, mitjançant el programa LETAGROP^(14,15).

Tractament Gràfic.

Les sèries de dades experimentals recollides s'han transformat en funcions del tipus Z ($-\log h$) i s'han representat en la Figura 4-I.

Per a determinar els valors de les constants dels equilibris de protòlisi s'ha utilitzat el mètode de Sillén abans esmentat, que calcula les constants d'estabilitat successives a partir del grau de formació del sistema que, en aquest cas, és expressat per la funció Z.

Malgrat el mètode de l'ajustament de corbes està pensat per a un àcid dipròtic, podem aplicar-lo al càlcul de B_1 i B_2 puix el valor de K_{a3} que es troba a la bibliografia (8) fa que $\log K_{a3}$ sigui negatiu, pel que no pot determinar-se mitjançant l'experimentació efectuada, en estar el protó corresponent totalment dissociat en la zona de $-\log h$ estudiada. Així doncs, considerarem, a efectes del càlcul gràfic, l'àcid 5-sulfosalicílic com un àcid dipròtic en les nostres condicions experimentals.

Les concentracions totals d'hidrogen, A, i de lligand, C, les podem escriure de la forma que segueix:

$$A = h + [HL] + 2*[H_2L] \quad (4-4)$$

$$C = l + [HL] + [H_2L] \quad (4-5)$$

on l representa la concentració de lligand lliure (no protonat). Podem escriure les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliures a partir de les expressions de

les corresponents constants d'equilibri. Aleshores, les equacions (4-4) i (4-5) es transformen en :

$$A = h + \beta_1 h l + 2\beta_2 h^2 l \quad (4-6)$$

$$C = 1 + \beta_1 h l + \beta_2 h^2 l \quad (4-7)$$

Substituint aquests valors en l'equació (4-3), hom obté l'expressió que segueix per a la funció Z :

$$Z = \frac{\beta_1 h l + 2\beta_2 h^2 l}{1 + \beta_1 h l + \beta_2 h^2 l} = \frac{\beta_1 h + 2\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} \quad (4-8)$$

en la que apareix Z en funció, únicament, de les constants de protòlisi i de la concentració d'ió hidrogen lliure. Podem modificar aquesta expressió definint una nova variable, u, i un paràmetre, R, definits de la forma :

$$u = \beta_2^{1/2} * h \quad (4-9)$$

$$R = \beta_1 * \beta_2^{-1/2} \quad (4-10)$$

Si substituïm (4-9) i (4-10) en l'equació (4-8) obtenim una nova expressió de Z :

$$Z = \frac{Ru + 2u^2}{1 + Ru + u^2} \quad (4-11)$$

A més de la variable normalitzada u, aquesta expressió conté també el paràmetre R que determinarà la forma de la corba. Una forma molt simple per trobar el millor valor per a la constant R consisteix en calcular una família de corbes teòriques $Z(\log u)_R$, representar-les sobre un paper mil·límetrat transparent (utilitzant la mateixa escala que per a les dades experimentals) i desplaçar el conjunt de corbes normalitzades sobre la corba experimental en la direcció de l'eix de les abscisses fins a obtenir un bon ajustament. En la posició de millor concordància, hom cerca el valor de

$-\log h$ que correspon a $\log u = 0$ per al que, d'acord amb l'expressió (4-9),

$$\log \beta_2 = -2 \log h_{(u=1)} \quad (4-12)$$

El valor del paràmetre R l'obtindrem tot seguit a partir del de la corba normalitzada que més s'ajusti a la corba experimental. Aleshores, com coneixem β_2 , podem deduir β_1 de l'equació (4-10) :

$$\log \beta_1 = \log R + 1/2 \log \beta_2 \quad (4-13)$$

En el present cas, la posició de màxim ajustament s'ha aconseguit per als valors que segueixen :

$$-\log h_{(u=1)} = 6.86$$

$$R = 30000$$

A partir dels que calcularem les constants B_1 i B_2 . Els resultats d'aquest càlcul, que es recullen a la Taula 4.3, han estat il·lustrats gràficament a la Figura 4-II.

Tractament Numèric.

Un cop realitzat el tractament gràfic anterior, hom va emprar un mètode numèric de càlcul a fi i efecte de verificar els resultats anteriors i, a l'hora, refinar els valors de les constants de protòlisi obtinguts gràficament, amb l'objecte d'obtenir una més acurada informació dels equilibris protolítics de l'àcid 5-sulfosalicílic.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant el programa LETAGROP-NYTIT^(14,15), ja descrit en capítols anteriors. En aquest cas, l'informació

corresponent al model teòric (estequiometria de les espècies i constants de formació) que cal introduir per a inicialitzar el càlcul, és la deduida a partir del tractament gràfic. La Taula 4.3 recull els resultats obtinguts un cop finalitzat el tractament numèric de les dades. Els càlculs s'han realitzat amb 37 punts experimentals, el que ens ha permès definir amb raonable precisió la funció U i refinar les constants de protòlisi.

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, $\sigma(E)$, recollit en la Taula 4.3, indica un nivell de confiança amb el model proposat del 99 % . Cal observar, tanmateix, que en la zona definida per valors de $3.7 < -\log h < 9.8$, els valors individuals de $\sigma(E)$ calculats per a cada punt excedeixen d'aquest valor, com es pot veure en la Figura 4-III on es representen els valors d'aquestes diferències, en la forma $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$, en funció de $-\log h$. La distribució d'aquests valors per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques.

Els valors trobats de la funció de minimització, U, i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels possibles errors efectuats en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen en les solucions estudiades. En cap cas, els paràmetres de correcció d'aquestes concentracions impliquen variacions superiors a l'1% respecte als valors inicialment previstos. Els resultats d'aquesta operació es mostren també en la Taula 4.3. Com hom pot observar, l'efecte sobre els valors de les constants és molt petit, però disminueixen de forma considerable els valors de U i de $\sigma(E)$.

Un cop determinats amb precisió els valors de les constants de protòlisi del sistema H^+ - 5-sulfosalicilat, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁶⁾. La representació d'aquest càlcul es mostra en la Figura 4-IV.

Taula 4.3 - Resultats dels tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen.

TRACTAMENT	U	σ	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
* GRÀFIC	--	--	11.34	13.72
* NUMÈRIC	0.964E+02 (0.105E+02)	1.20 (0.39)	11.38+0.04 (11.39+0.01)	13.72+0.02 (13.72+0.01)

DISCUSSIÓ.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades experimentals en les diferents condicions d'estudi del sistema. La concordància de la representació de les corbes experimentals Z v.s. $-\log h$ per a les diferents valoracions efectuades, que es recull a la Figura 4-I, així ho demostra. La representació gràfica de la funció $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$ v.s. $-\log h$ per als punts emprats en els càlculs numèrics, que constitueix la Figura 4-III, indica l'absència de desviacions sistemàtiques.

Mitjançant els tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals hom ha determinat el valor de les constants β_1 i β_2 . A partir d'elles s'han calculat els valors de les constants d'acidesa K_{a1} i K_{a2} . Aquestes constants es relacionen amb les de formació mitjançant les expressions que segueixen:

$$\log K_{a1} = \log \beta_1$$

$$\log K_{a2} = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

Els valors d'aquestes constants calculats en el present treball es troben, junt amb els proposats per altres autors, a la Taula 4.1. Les dades bibliogràfiques recollides en aquesta taula mostren que, malgrat l'àcid 5-sulfosalicílic és un àcid tripròtic, el tercer protò, en la zona de $-\log h$ estudiada, està completament dissociat. És per aquesta raó que no ha estat possible determinar el valor de la constant B_3 i, a partir d'ella, la constant d'acidesa K_{a3} .

A fi i efecte de correlacionar els nostres resultats amb l'informació bibliogràfica sobre aquest sistema, hom ha realitzat un tractament anàlog a l'efectuat per als equilibris protolítics de l'àcid cítric, correlacionant els

valors de les constants de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicíclic a diferents forces iòniques, en medi perclorat sòdic, amb els valors donats a les referències (4,9) i els calculats en el present treball, tot fent ús dels coeficients d'interacció específica^(17,18). Els resultats del tractament s'han representat gràficament a la Figura 4-V. Com hom pot veure en aquesta, les nostres dades s'ajusten molt més al comportament previst que les dels altres estudis realitzats a força iònica 0.5 M i recollits a la Taula 4.1. En aquest cas, en no determinar-se β_3 no ha estat possible calcular els coeficients d'interacció específica de les espècies L, HL i H₂L amb l'ió sodi.

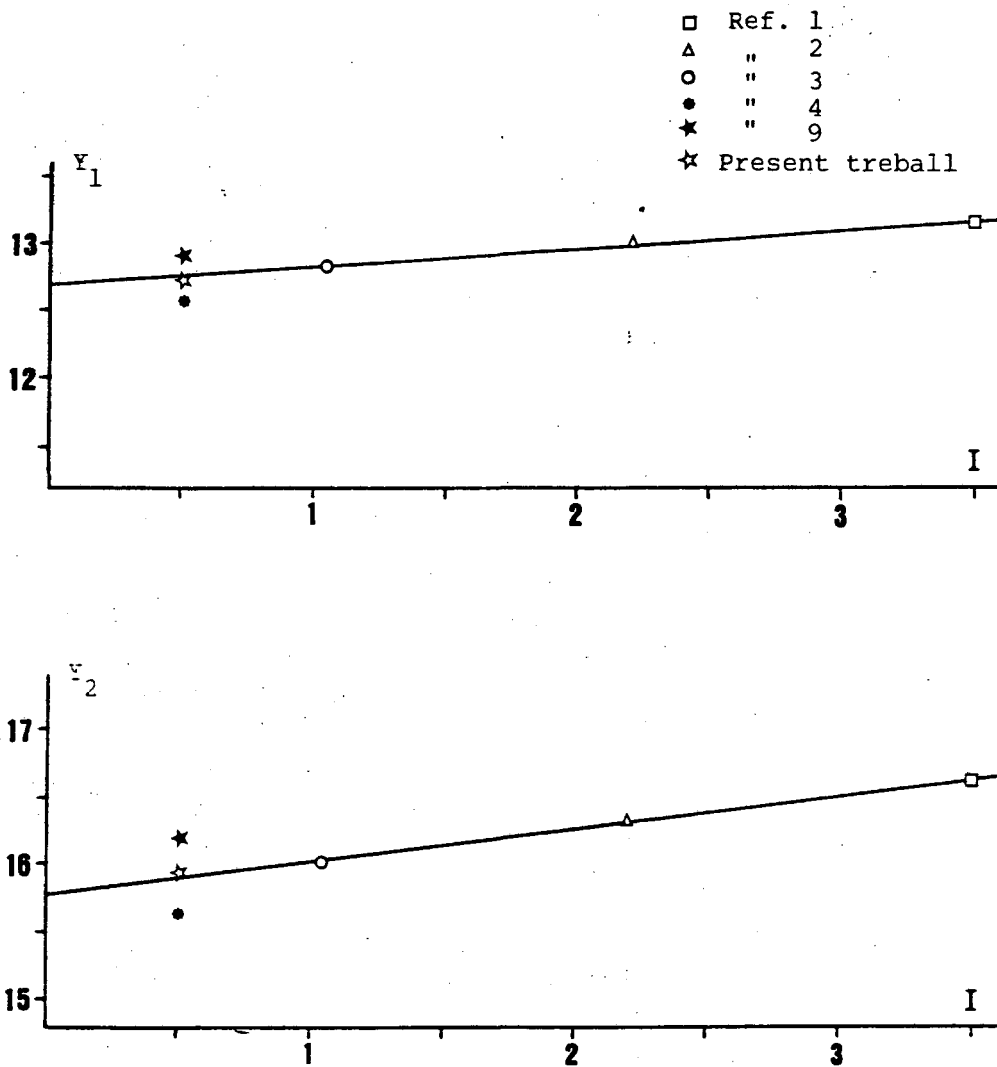


FIGURA 4-V - Correlació de les constants dels equilibris de protòlisi a diferents forces iòniques.

4.B - ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H^+ - FERRO(III) -
-5-SULFOSALICILAT, A $25^{\circ}C$ I EN $NaNO_3$ 0.5 M.

INTRODUCCIÓ.

El present treball ha estat realitzat cara a esbrinar el millor model de formació de complexos per a aquest sistema així com a determinar les constants d'estabilitat de les espècies formades en solució, obtenint-se les dades experimentals a partir de mesures potenciomètriques. Com a electròlit inert hom ha emprat $NaNO_3$ 0.5 M i la temperatura de treball ha estat de $25 \pm 0.1^{\circ}C$.

La bibliografia del sistema Fe(III) - 5-sulfosalicilat (Taula 4.4) no presenta la dispersió de dades que podem trobar en analitzar la bibliografia d'altres sistemes de formació de complexos on intervé el ferro(III). El que el sistema Fe(III) - 5-sulfosalicilat forma complexos protonats en solucions molt àcides^(19,20) i desprotonats a valors de $-\log h$ més alts^(1,4,9,21), amb estequiometries (M:L) 1:1, 1:2 i 1:3 (aquest darrer a valors alts de la relació C:B), és quelcom comú a la major part dels estudis que es troben a la literatura química sobre el sistema en qüestió, que hem resumit en la Taula 4.4 recollint els resultats més significatius que s'han obtingut en l'estudi del sistema objecte del nostre treball, juntament amb les diferents tècniques emprades, condicions experimentals i models proposats.

Hom pot observar en aquesta taula la presència d'un estudi realitzat en idèntiques condicions termodinàmiques que el present treball⁽⁹⁾. Tanmateix, el fet que els valors

Taula 4.4 - Recull bibliogràfic sobre els estudis de formació de complexos entre el ferro(III) i el 5-sulfosalicilat, a 25 °C.

Model (H:M:L)	Mètode	Medi	Ref.
1:1:1, 2:1:2	Potenciometria- - Espectroscòpia	1.0 M(H,Na)ClO ₄	19
1:1:1, 2:1:2, 3:1:3	Espectroscòpia	0.1 M KNO ₃	20
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Potenciometria	3.0 M NaClO ₄	1
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Espectroscòpia	0.5 M KNO ₃	4
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Espectroscòpia	0.05M --	21
0:1:1, 0:1:2, 0:1:3	Potenciometria- -Espectroscòpia	0.5 M NaNO ₃	9
1:1:1, 0:1:1, 0:2:3 0:1:2, 0:1:3	Potenciometria	0.5 M NaNO ₃	p.t.

de les constants proposades en l'estudi esmentat difereixin considerablement dels valors determinats en altres treballs ens ha decidit a afrontar l'estudi dels equilibris de complexació del ferro(III) amb el 5-sulfosalicilat.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxibenzensulfònic) emprat en els experiments, Merck, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. La verificació de la seva puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull en la descripció experimental de l'estudi sobre els equilibris de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicílic, en el present Capítol 4.

El nitrat fèrric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) usat en l'estudi, Merck P.A., va ésser emprat sense purificació prèvia. La verificació de la puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull a la part experimental del Capítol 2.

Les solucions de NaNO_3 , HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a la referència (11).

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip

automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A, tot fent ús dels programes de control d'aquest sistema descrits en l'Apèndix B.

Mètode d'investigació.

Amb l'objecte d'esbrinar els equilibris de formació de complexos entre el ferro(III) i el 5-sulfosalicilat, hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a 25°C , en diverses solucions preparades a partir de solucions stock de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, àcid 5-sulfosalicílic, HNO_3 i NaNO_3 .

La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:

S.T. = AM, H; BM, Fe; CM, 5-SSA; $(0.5-A-3B)M$, Na^+ ; $0.5M \text{NO}_3^-$

on 5-SSA representa el 5-sulfosalicilat.

Les mesures potenciomètriques s'han dut a terme en forma de valoracions, fent ús de la cel.la (4-I) :

ER // ST / EV (4-II)

on, com en anteriors ocasions, EV indica l'elèctrode de vidre i ER representa l'elèctrode de referència ja descrit anteriorment.

En alguns experiments s'han mantingut constants les concentracions totals de Fe(III), B, i de 5-sulfosalicilat, C. En tots els casos, la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de rea-

lització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les quantitats adients de NaNO_3 , a fi i efecte d'assegurar la constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E , de la cel.la es determinava després de cada addició. En l'equilibri, podem escriure E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + E_j \quad (4-14)$$

on E° és una constant i E_j és el terme que representa el potencial d'unió líquida entre la solució de treball i el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. Aquest terme E_j s'expressa habitualment en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure com en l'equació (2-12):

$$E_j = j * h \quad (4-15)$$

Els paràmetres E° i j es determinen per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran, en absència de Fe(III) i 5-sulfosalicilat. Introduint aquests dos paràmetres en l'equació (4-14), es calcula per a cada mesura experimental la concentració d'ió hidrogen lliure, h .

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida es determina, com en els casos anteriors, a partir del tractament de les dades obtingudes aplicant el mètode de Gran mitjançant el programa CAMAMA (Apèndix C). Tanmateix, com estem treballant en les mateixes condicions que en l'estudi dels equilibris de protòlisi de l'àcid 5-sulfosalicílic, prendrem el valor emprat en aquest apartat.

La Figura 4-VI mostra les dades experimentals, representades en forma de corbes Z (-log h) per a diferents concentracions de Fe(III) i 5-sulfosalicilat, on Z representa el nombre mig de protons units per lligand, i correspon a l'expressió

$$Z = (A - h + oh) / C \quad (4-16)$$

Com pot observar-se en aquesta figura, les corbes amb igual relació metall : lligand no coincideixen, la qual cosa pot indicar la presència d'espècies polinuclears en el sistema.

El càlcul dels valors de la funció Z s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). A la Taula 4.5 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions efectuades en el present estudi.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura. Així, mentre que a la zona més àcida el potencial s'estabilitzava molt ràpidament, a la zona amb $-\log h > 6.5$ el temps necessari per a assolir el criteri d'estabilitat podia arribar fins a 40 minuts o més.

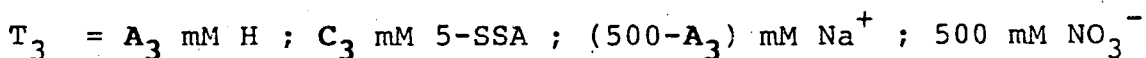
Els experiments s'han dut a terme utilitzant les solucions T_1 i T_2 de composició general:

$$T_1 = A_1 \text{ mM OH}^-; C_1 \text{ mM 5-SSA}; (500-A_1) \text{ mM NO}_3^-; 500 \text{ mM Na}^+$$

$$T_2 = A_2 \text{ mM H}; B_2 \text{ mM Fe}; (500-A_2-3B_2) \text{ mM Na}^+; 500 \text{ mM NO}_3^-$$

amb l'objectiu de mantenir constant, quan l'experimentació ho requeria, la concentració total de Fe(III) i 5-sulfosalicilat durant el procés de valoració. En els altres casos, la solució T_1 no contenia lligand i no s'utilitzava la solució T_2 .

A fi i efecte d'assegurar tan la reversibilitat del sistema com que el criteri seguit corresponia al control real del sistema en equilibri, s'han dut a terme un seguit de valoracions "per retrocés". Aquest procés, ja descrit, consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés d'alcalinització de la solució de treball, S.T., amb la solució T_3 , de composició general:

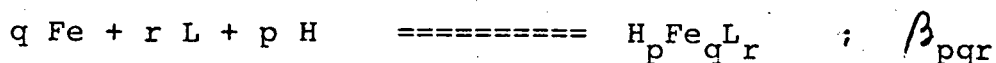


la qual cosa suposa l'acidificació del medi. Obviament, en els casos en que les concentracions totals de metall i lligand havien de romandre constants, hom adicionava també els volums corresponents de la solució T_2 . En els altres casos, la solució T_3 no contenia lligand i no s'utilitzava la solució T_2 .

En els diferents experiments, la concentració total de Fe(III) va variar entre 0.4 i 3 mM, i la de 5-sulfosalicilat entre 6 i 24 mM. Com hom pot veure, també s'han respectat les condicions per a la validesa del mètode iònic inert en no depassar les concentracions dels components reaccionants el 10 % de la força iònica del medi⁽¹²⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.5 i 7.0. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de formació de complexos entre el Fe(III) i el 5-sulfosalicilat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on β_{pqr} representa la constant de formació per als diferents valors de p , q i r . Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

L'estequiometria dels complexos així com els valors de les constants β_{pqr} s'han determinat mitjançant l'anàlisi numèrica de les dades obtingudes. Per a aquesta finalitat, s'han utilitzat dos programes de càlcul diferents: el LETAGROP-NYTIT (14,15) i el SUPERQUAD (22), amb l'ajuda del mètode gràfic DELTA (Apèndix F).

Tractament Gràfic.

En ésser un sistema de tres components en el que existeix una forta complexació del ferro(III) àdhuc en les mesures efectuades en la zona de $-\log h$ més baixa (la qual cosa es desprèn del color violat intens que presenta la solució a aquest pH), hom ha utilitzat, com en el capítol anterior, el mètode DELTA per a realitzar la prospectiva de la formació de complexos a partir de les dades experimentals. El desenvolupament precís d'aquest mètode junt amb el programa de càlcul (DELTA) es recull en l'Apèndix F.

Tractant les dades experimentals, en la forma V_T , $-\log h$, A amb el programa DELTA per a la valoració recollida a la Taula 4.5 hom obté com a resultat les dades de la Taula

4.6. A partir d'aquesta taula, s'ha representat la variació del nombre mig de protons units al metall, per a les estequiometries $M : L$ prefixades, en la Figura 4-VII, i la variació del nombre mig de lligands units al metall, per a les restriccions esmentades, en la Figura 4-VIII.

Per observació directa de les corbes calculades hom pot determinar els valors de $-\log h$ per als quals les corbes assoleixen valors de nombre mig de lligand o d'hidrogen corresponents a possibles estequiometries de complexos. Aquests valors determinaran els punts en els que les hipotètiques espècies presentaran el màxim de concentració, els quals es calculen com en el capítol precedent.

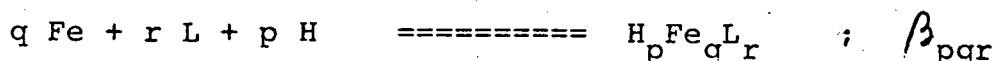
Pel que respecta a les relacions màximes i mínimes $H : M$ i $L : M$, hom pot deduir de les Figures 4-VII i 4-VIII que per als complexos 1:1 podrem trobar valors $1 > P > -2$, mentre que per a les estequiometries 1:2 i 1:3 aquests siguin $2 > P > -1$ i $3 > P > 0$, respectivament. La forma de les corbes, gairebé paral·leles excepte en els primers punts, és molt diferent de les que trobàvem en el cas dels complexos ferro(III) - citrat, la qual cosa suggereix que el comportament químic del sistema serà diferent.

Hom pot observar també a la Figura 4-VIII l'existència d'una inflexió en les corbes $R (-\log h)_p$ a l'entorn de $-\log h \ 3.1$. Aquest fet suggereix, en correspondre a valors no enters de R , la presència d'espècies polinuclears en aquesta zona. En la Figura 4-VII pot apreciar-se també aquesta inflexió, però la interpretació no és tan favorable.

Els resultats de l'interpolació de les dades de la Taula 4.6 es mostren a la Taula 4.8. Aquests han estat el punt de partida, junt amb les dades bibliogràfiques recollides en la Taula 4.4, per a la construcció de models de comportament químic del sistema previs al tractament numèric de les dades experimentals.

RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de formació de complexos entre el Fe(III) i el 5-sulfosalicilat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on β_{pqr} representa la constant de formació per als diferents valors de p , q i r . Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

L'estequiometria dels complexos així com els valors de les constants β_{pqr} s'han determinat mitjançant l'anàlisi numèrica de les dades obtingudes. Per a aquesta finalitat, s'han utilitzat dos programes de càlcul diferents: el LETAGROP-NYTIT (14,15) i el SUPERQUAD (22), amb l'ajuda del mètode gràfic DELTA (Apèndix F).

Tractament Gràfic.

En ésser un sistema de tres components en el que existeix una forta complexació del ferro(III) àdhuc en les mesures efectuades en la zona de $-\log h$ més baixa (la qual cosa es desprèn del color violat intens que presenta la solució a aquest pH), hom ha utilitzat, com en el capítol anterior, el mètode DELTA per a realitzar la prospectiva de la formació de complexos a partir de les dades experimentals. El desenvolupament precís d'aquest mètode junt amb el programa de càlcul (DELTA) es recull en l'Apèndix F.

Tractant les dades experimentals, en la forma V_T , $-\log h$, A amb el programa DELTA per a la valoració recollida a la Taula 4.5 hom obté com a resultat les dades de la Taula

4.6. A partir d'aquesta taula, s'ha representat la variació del nombre mig de protons units al metall, per a les estequiometries M : L prefixades, en la Figura 4-VII, i la variació del nombre mig de lligands units al metall, per a les restriccions esmentades, en la Figura 4-VIII.

Per observació directa de les corbes calculades hom pot determinar els valors de $-\log h$ per als quals les corbes assoleixen valors de nombre mig de lligand o d'hidrogen corresponents a possibles estequiometries de complexos. Aquests valors determinaran els punts en els que les hipotètiques espècies presentaran el màxim de concentració, els quals es calculen com en el capítol precedent.

Pel que respecta a les relacions màximes i mínimes H : M i L : M, hom pot deduir de les Figures 4-VII i 4-VIII que per als complexos 1:1 podrem trobar valors $1 > P > -2$, mentre que per a les estequiometries 1:2 i 1:3 aquests siguin $2 > P > -1$ i $3 > P > 0$, respectivament. La forma de les corbes, gairebé paral·leles excepte en els primers punts, és molt diferent de les que trobàvem en el cas dels complexos ferro(III) - citrat, la qual cosa suggereix que el comportament químic del sistema serà diferent.

Hom pot observar també a la Figura 4-VIII l'existència d'una inflexió en les corbes $R (-\log h)_p$ a l'entorn de $-\log h$ 3.1. Aquest fet suggereix, en correspondre a valors no enters de R, la presència d'espècies polinuclears en aquesta zona. En la Figura 4-VII pot apreciar-se també aquesta inflexió, però la interpretació no és tan favorable.

Els resultats de l'interpolació de les dades de la Taula 4.6 es mostren a la Taula 4.8. Aquests han estat el punt de partida, junt amb les dades bibliogràfiques recollides en la Taula 4.4, per a la construcció de models de comportament químic del sistema previs al tractament numèric de les dades experimentals.

Taula 4.6 - Resultats del tractament de les dades de la Taula 4.5 mitjançant el programa DELTA.

Data de la valoració : 19 D'AGOST DEL 1986

Concentració inicial de Metall : 9.40000E-04

Concentració inicial de Lligand : .01407

-log h	D	p(r=1)	p(r=2)	p(r=3)	r(p=2)	r(p=1)	r(p=0)	r(p=-1)	r(p=-2)
1.714	0.816	0.989	2.794	99.888	1.560	1.006	0.452	-0.102	-0.656
1.802	1.099	0.673	2.444	99.888	1.742	1.185	0.620	0.076	-0.509
1.891	1.221	0.512	2.245	99.888	1.859	1.281	0.704	0.127	-0.450
1.978	1.235	0.457	2.149	99.888	1.912	1.321	0.730	0.139	-0.452
2.066	1.301	0.347	1.994	99.888	2.003	1.396	0.789	0.182	-0.425
2.152	1.348	0.253	1.854	99.888	2.091	1.467	0.842	0.217	-0.407
2.239	1.397	0.166	1.712	99.888	2.181	1.537	0.897	0.242	-0.387
2.324	1.444	0.089	1.543	99.888	2.271	1.609	0.944	0.269	-0.369
2.407	1.470	-0.014	1.442	2.397	2.361	1.687	1.019	0.221	-0.364
2.494	1.518	-0.112	1.295	2.702	2.501	1.790	1.079	0.368	-0.342
2.579	1.510	-0.149	1.212	2.574	2.581	1.846	1.110	0.375	-0.361
2.666	1.501	-0.186	1.130	2.446	2.661	1.901	1.141	0.381	-0.379
2.753	1.526	-0.252	1.022	2.296	2.768	1.993	1.199	0.413	-0.372
2.842	1.530	-0.295	0.940	2.176	2.858	2.048	1.229	0.429	-0.390
2.926	1.537	-0.334	0.869	2.070	2.942	2.110	1.279	0.440	-0.395
3.014	1.544	-0.372	0.799	1.971	3.025	2.171	1.318	0.464	-0.389
3.100	1.560	-0.414	0.731	1.876	3.108	2.235	1.362	0.489	-0.385
3.190	1.564	-0.442	0.679	1.800	3.179	2.290	1.404	0.509	-0.390
3.281	1.723	-0.623	0.478	1.579	3.369	2.474	1.565	0.617	-0.251
3.372	1.702	-0.619	0.464	1.547	3.418	2.495	1.571	0.648	-0.275
3.482	1.700	-0.635	0.431	1.497	3.472	2.524	1.595	0.657	-0.281
3.622	1.694	-0.646	0.409	1.451	3.522	2.570	1.616	0.682	-0.291
3.751	1.686	-0.650	0.387	1.423	3.557	2.592	1.627	0.682	-0.302
3.867	1.687	-0.659	0.369	1.397	3.596	2.614	1.641	0.688	-0.304
3.969	1.636	-0.674	0.348	1.371	3.615	2.637	1.657	0.691	-0.297
4.109	1.689	-0.671	0.345	1.362	3.628	2.644	1.670	0.677	-0.307
4.293	1.688	-0.678	0.332	1.344	3.649	2.660	1.670	0.681	-0.308
4.584	1.711	-0.705	0.301	1.306	3.690	2.696	1.701	0.707	-0.288
5.127	1.747	-0.746	0.256	1.257	3.741	2.743	1.745	0.746	-0.272
5.815	1.845	-0.844	0.156	1.157	3.843	2.843	1.844	0.844	-0.155
5.928	1.959	-0.959	0.041	1.042	3.958	2.959	1.959	0.959	-0.041
6.185	2.030	-1.030	-0.089	0.911	4.083	3.083	2.083	1.030	0.030
6.430	2.209	-1.209	-0.209	0.791	4.208	3.209	2.209	1.209	0.209
6.685	2.328	-1.328	-0.328	0.672	4.328	3.328	2.328	1.328	0.328
7.044	2.448	-1.448	-0.448	0.552	4.448	3.448	2.448	1.448	0.448

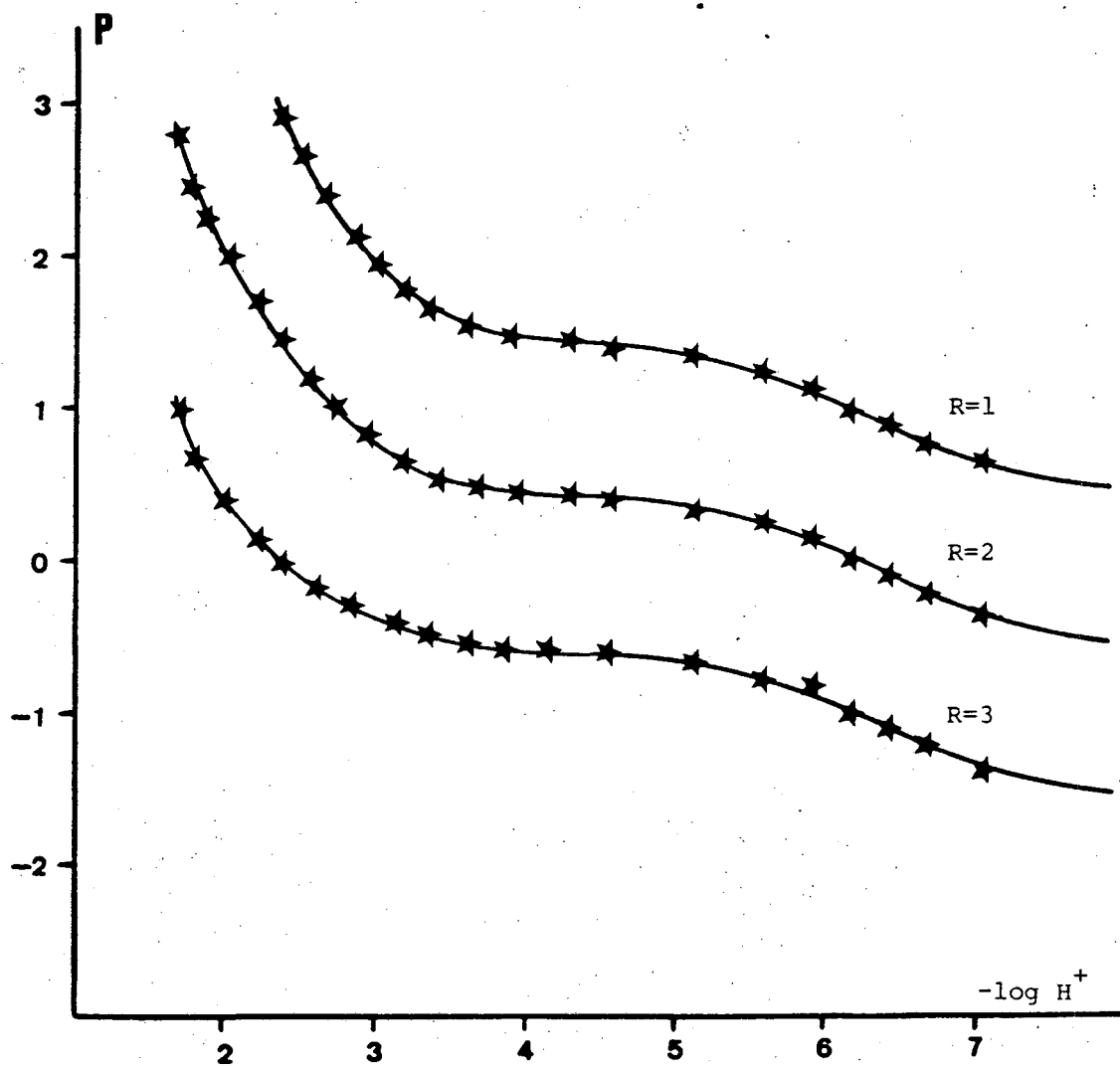


FIGURA 4-VII - Variació de P en funció de $-\log H^+$ per diferents valors de R.

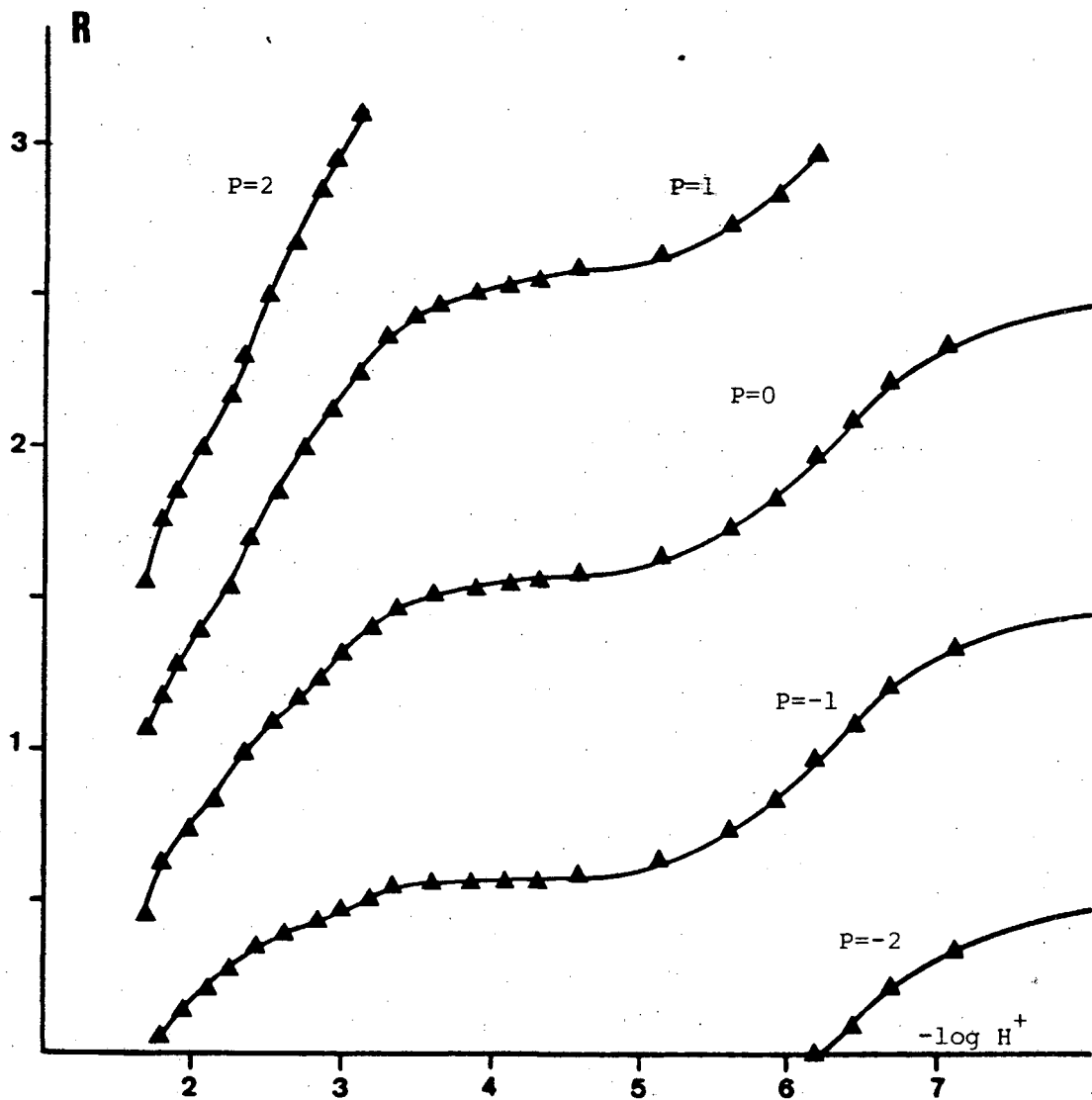
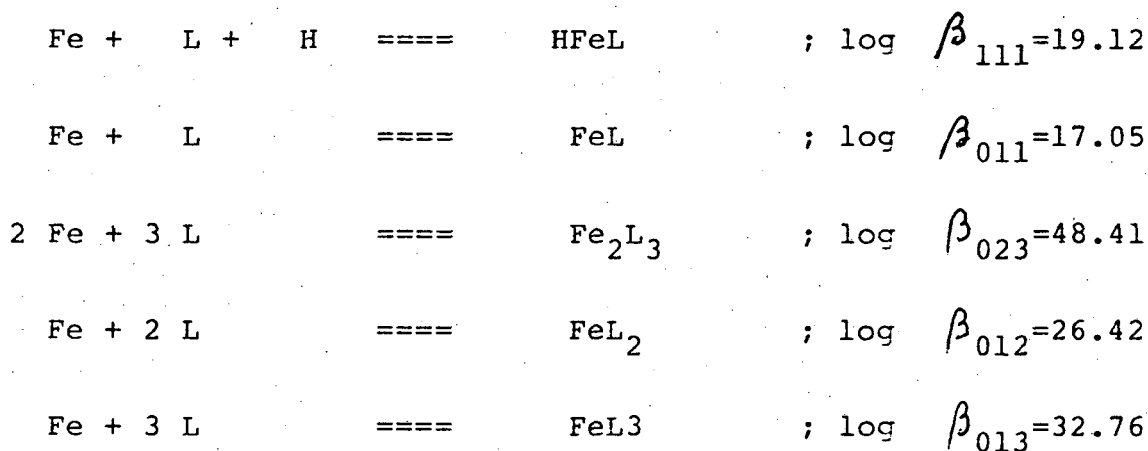


FIGURA 4-VIII - Variació de R en funció de $-\log H^+$ per diferents valors de P.

Tractament Numèric.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant els programes LETAGROP i SUPERQUAD esmentats i que ja han estat descrits anteriorment. El càlcul es va iniciar considerant els resultats dels investigadors que havien estudiat prèviament aquest sistema, i que estan recollits en la Taula 4.4, per a ajustar les nostres dades experimentals, complementades per les dades obtingudes mitjançant el tractament DELTA. Per a descriure l'hidròlisi del ferro(III) s'han utilitzat les espècies i els valors de les constants de formació calculats en el Capítol 2; com a constants de protòlisi del lligand, hom ha pres les calculades en l'apartat anterior del present Capítol. La Taula 4.7 recull els resultats obtinguts a partir de l'aplicació dels programes de càlcul a les 128 mesures experimentals emprades en aquest. Com es pot veure en aquesta, el millor ajustament s'assoleix considerant els equilibris que segueixen:



El nombre de mesures experimentals utilitzades ha fet que hom pogués aconseguir una definició acurada de la funció de minimització, U, i refinar en condicions òptimes les constants de formació dels complexos del 5-sulfosalicilat amb el ferro(III).

Taula 4.7 - Models assajats i resultats dels càlculs. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen.

MODEL (pqr)	$U_{(128p.)}$	σ	$\log \beta_{pqr}$
0,1,1	0.156E05	10.45	18.00+0.15
0,1,2			26.76+0.05
0,1,3			32.95+0.06
1,1,1	0.19E05	11.52	19.63+0.11
0,1,1			17.20+0.08
-1,1,1			12.64+0.05
-2,1,1			5.36+0.12
2,1,2	0.17E05	10.76	REBUTJAT
1,1,2			31.30+0.04
0,1,2			26.72+0.06
-1,1,2			19.57+0.06
3,1,3	0.17E05	10.71	REBUTJAT
2,1,3			44.69+0.07
1,1,3			40.07+0.06
0,1,3			32.91+0.05
1,1,1	0.14E05	9.79	19.54+0.10
0,1,1			17.23+0.07
-1,1,1			REBUTJAT
1,1,2			31.31+0.06
0,1,2			26.73+0.05
2,1,3			REBUTJAT
1,1,3			REBUTJAT
0,1,3			32.86+0.06

(segueix)

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, recollit a la Taula 4.7, indica un nivell de confiança amb el model de l'ordre del 99 %. Aquests valors calculats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels possibles errors analítics. En aquest cas, el valor de la funció de minimització es redueix a $U = 0.23E+03$ i el de la desviació mitja a $\sigma(E) = 1.35 \text{ mV}$, sense variació significativa dels valors de les constants calculades, millorant la seva definició a $\pm 0.01 - \pm 0.02$. A la Figura 4-IX es representen, per al model de màxim ajustament i en funció de $-\log h$, els valors individuals de $\sigma(E)$ per a cada mesura experimental sota la forma de la funció $(E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$. La distribució d'aquestes desviacions per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques.

A partir del model que forneix el màxim ajustament, hom ha avaluat la possibilitat que existissin altres espècies químiques en les dissolucions estudiades mitjançant una subrutina del programa LETAGROP que realitza un càlcul anomenat "Species Selector" que, com el seu nom indica, calcula la possibilitat que una espècie determinada pugui existir o no, a partir de les dades experimentals. Si el càlcul la considera probable, l'espècie és acceptada i refinat el seu valor, mentre que si no la hi considera, la rebutja. Aquest càlcul s'ha utilitzat per a avaluar la possible existència de les espècies amb estequiometries H , M , L que segueixen : $0,2,1$; $-1,2,1$; $-2,2,1$; $-3,2,1$; $-4,2,1$; $1,2,2$; $0,2,2$; $-1,2,2$; $-2,2,2$; $-3,2,2$; $2,2,3$; $1,2,3$; $-1,2,3$; $-2,2,3$; $-3,2,3$; $-4,2,3$; $2,2,4$; $1,2,4$; $0,2,4$; $-1,2,4$; $-2,2,4$; $2,2,5$; $1,2,5$; $0,2,5$; $-1,2,5$; $-2,2,5$; $0,2,6$; $0,3,3$; $-1,3,3$; $-2,3,3$; $-3,3,3$; $0,3,6$; $-3,3,6$; $0,3,9$. Cap d'aquestes espècies ha estat considerada com a present en les dissolucions estudiades pel programa de càl-

cul, pel que el model final proposat és el descrit per les equacions anteriorment esmentades.

Un cop determinades amb precisió les estequiometri- es dels complexos i els valors de les corresponents cons- tants de formació, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de $-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽¹⁶⁾. Els resultats dels càlculs, per a relacions M : L de 1 : 15 i 1 : 30 s'han representat gràficament a les Figures 4-X i 4-XI, respecti- vament. Hom ha calculat també, mitjançant el programa PRE- DOM⁽²³⁾, el diagrama de predominància de les espècies, per a una concentració de ferro(III) de 1.0 mM. Aquest diagrama de predominància es recull a la Figura 4-XII.

A la Taula 4.8 es comparen els resultats obtinguts mitjançant el mètode DELTA amb els resultats del tractament numèric de les dades experimentals. Com pot observar-se, el grau de coincidència és força important, la qual cosa mostra l'utilitat del mètode gràfic.

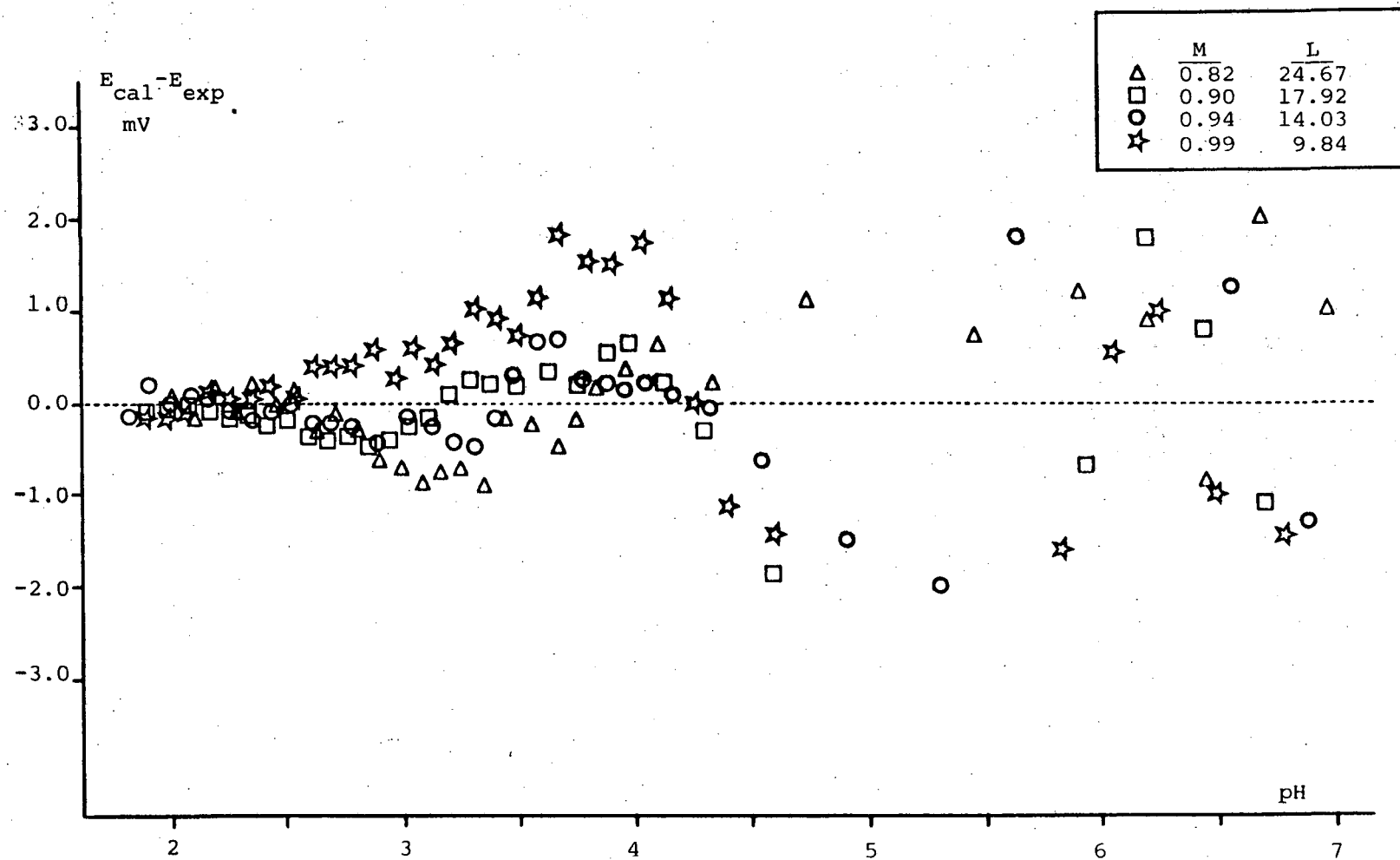


FIGURA 4-IX - Representació de $E_{cal} - E_{exp}$ en funció del pH.

Taula 4.8 - Comparança entre els resultats dels càlculs gràfics i numèrics per a les dades de la valoració recollida en la Taula 4.5 . A la segona columna es mostra el resultat d'interpol·lar les corbes $P(\log h)_R$ i $R(\log h)_P$ a valors fixats de P ó R. A la tercera columna es mostren els valors de $-\log h$ on les espècies assoleixen la seva concentració màxima.

ESPÈCIE	PROG. DELTA	PROG. SUPERQUAD
-----	-----	-----
1,1,1	1.55	< 1.71
0,1,1	2.25	1.90 - 2.30
-1,1,1	6.00	---
-2,1,1	> 8.00	---
2,1,2	1.95	---
1,1,2	2.65	---
0,1,2	6.00	6.00 - 6.40
-1,1,2	> 8.00	---
3,1,3	2.30	---
2,1,3	2.90	---
1,1,3	6.00	---
0,1,3	> 8.00	> 8.00
2,2,5	3.30	---
0,2,3	3.20	3.20 - 4.30
-2,2,1	2.90	---

$[L]_{TOT} = 15.00 \text{ mM}$
 $[Fe]_{TOT} = 1.00 \text{ mM}$

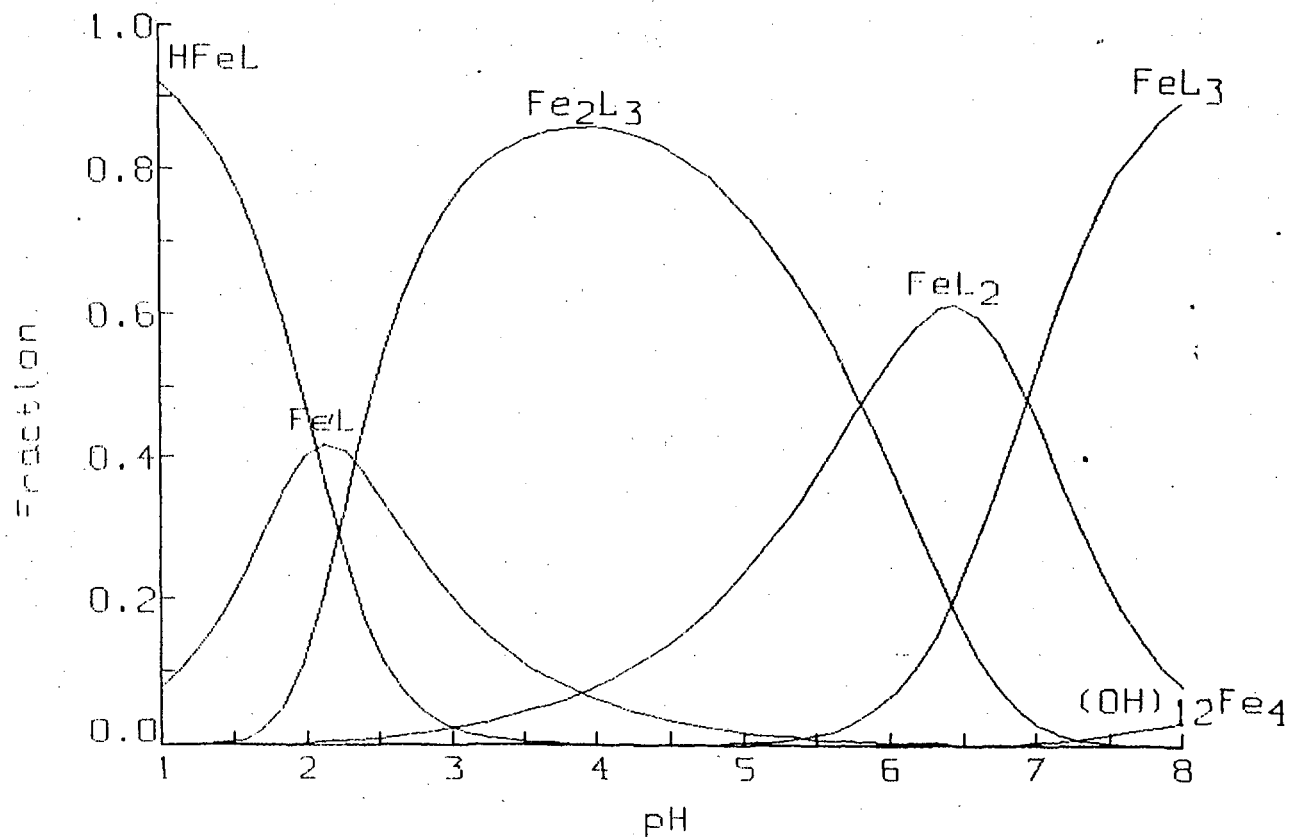


FIGURA 4-X - Distribució de les espècies en solució en funció del pH.

$[L]_{TOT} = .30.00 \text{ mM}$
 $[Fe]_{TOT} = 1.00 \text{ mM}$

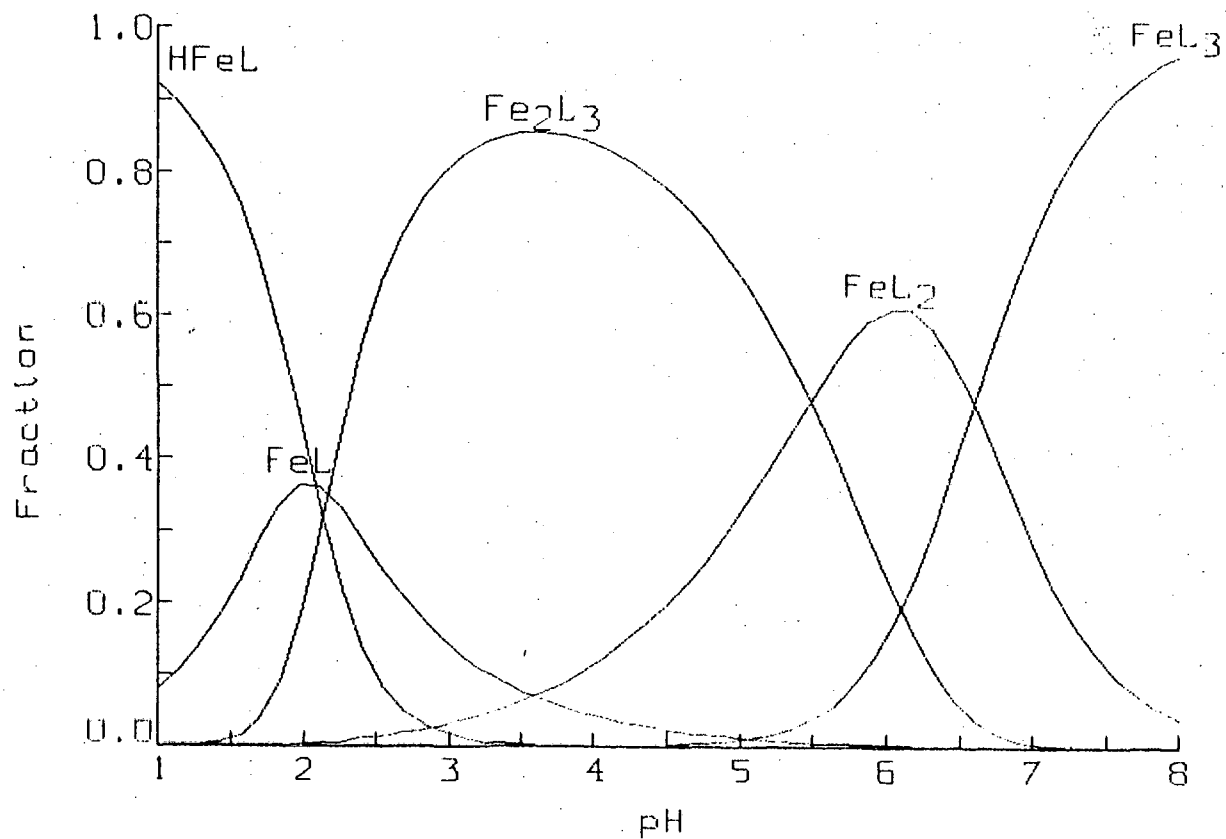


FIGURA 4-XI - Representació de les espècies en solució en funció del pH.

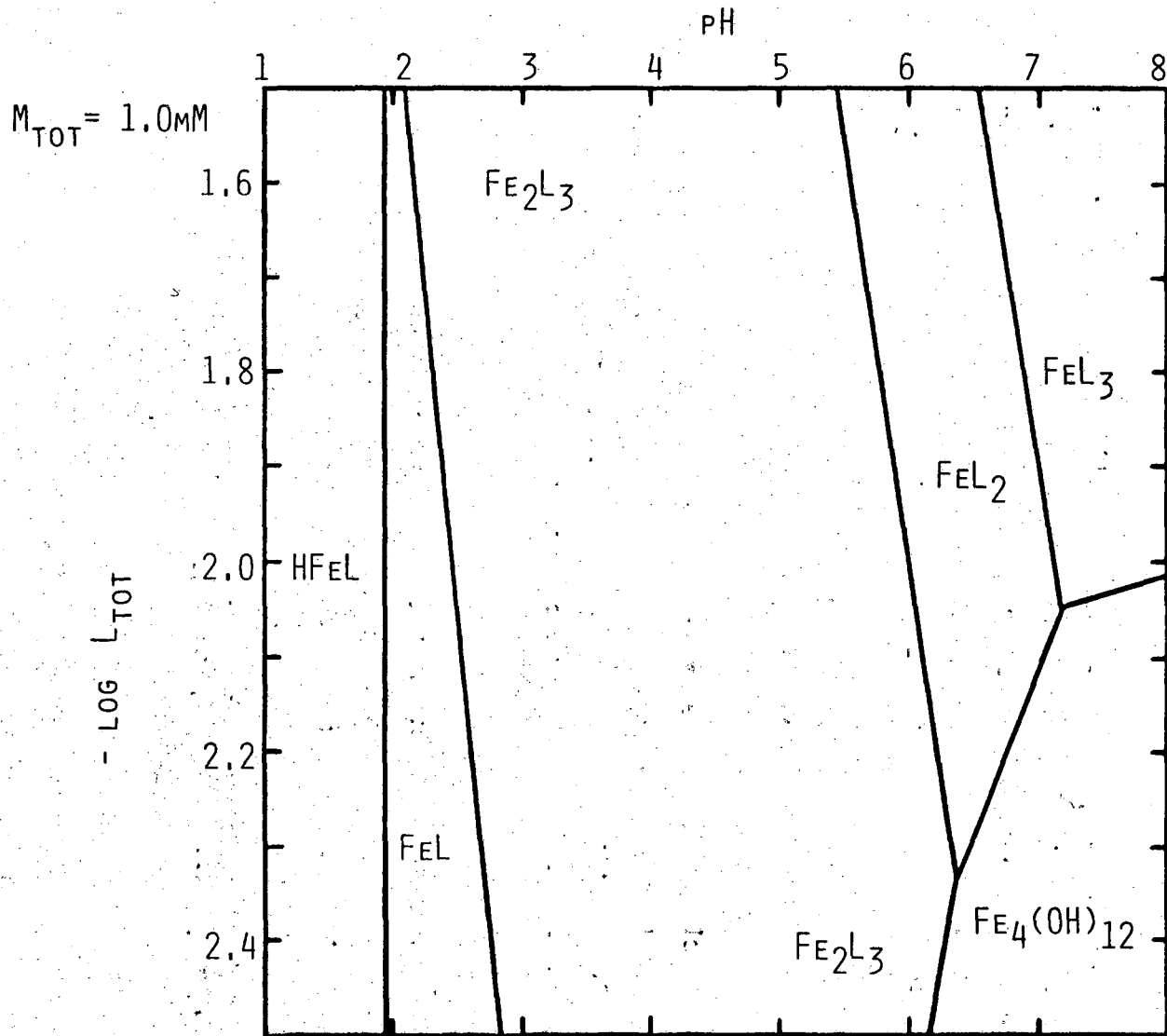


FIGURA 4-XII - Diagrama d'àrees de predominància del sistema químic per a una concentració de metall de 1.0 mM.

Si comparem el model de comportament del sistema ferro(III) - 5-sulfosalicilat amb el del sistema ferro(III) - citrat, estudiat en el capítol precedent, podem observar que mentre el segon està marcat pel comportament protolític dels complexos formats, el primer vé governat per l'efecte de l'addició del lligand, a semblança dels lligands inorgànics més corrents.

Aquest comportament diferent dels dos lligands estarà relacionat amb la diferent naturalesa química i estructura dels dos lligands. En efecte, mentre en el cas del 5-sulfosalicilat els equilibris de protòlisi estan ben diferenciats i l'espècie HL, en la que l'hidrogen correspon a l'hidroxil fenòlic, predomina en un interval gran de $-\log h$, com hem pogut determinar, el citrat no presenta aquesta característica, amb uns equilibris de protòlisi no tan ben diferenciats i un hidroxil alcohòlic del qual no pot determinar-se en solució aquosa la constant de protòlisi, la qual cosa s'ha reflexat en l'estudi del capítol anterior.

Per una altra banda, hom suggereix que la coordinació del ferro(III) es produeix tan per l'hidroxil fenòlic com pel carboxílic, la qual cosa dona una certa similitud en la configuració estèrica mostrada per al citrat, malgrat aquest formi un anell quelat de cinc àtoms mentre que el 5-sulfosalicilat el formi de sis. En aquest sentit, la diferència entre els dos lligands la trobem, a part de la ja esmentada del nombre d'àtoms de l'anell del quelat, en la rigidesa de la configuració de la molècula del 5-sulfosalicilat, en ésser tots els carbonis del tipus sp^2 . Aquest fet, juntament amb les característiques protolítiques del lligand, pot explicar el seu comportament davant el ferro(III) formant complexos per addició successiva de lligand, a semblança dels lligands típicament inorgànics.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Agren, A Acta Chim. Scand. 8, 266 (1954)
- 2.- Nasanen, R; Merilainen, P Suomen Kem. B 34, 75 (1961)
- 3.- Martin, RP; Paris, RA Bull. Soc. Chim. France 80 (1964)
- 4.- Mc Bryde, WAE, i altres Canad. J. Chem. 48, 2574 (1970)
- 5.- Banks, CV; Singh, RS J.Amer. Chem. Soc. 81, 6159 (1959)
- 6.- L'Hereux, GA; Martell, AE J. Inorg. Nucl.Chem. 28, 481 (1966)
- 7.- Condike, CF; Martell, AE J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2455 (1969)
- 8.- Martell, AE; Smith, RW "Critical Stability Constants" (1977); 1th sup. (1982)
- 9.- Morin, M, i altres Anal. Chim. Acta 57, 123 (1971)
- 10.- Gran, G The Analyst 77, 661 (1951)
- 11.- "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorg. Chem. The Royal Institute of Technology. Stockholm (1956)
- 12.- Biedermann, G , dins Goldberg, ED, ed. "The Nature of Sea Water". Dahlem Konf., Berlin (1975)
- 13.- Sillén, LG Acta Cem. Scand. 10, 186 (1956)
- 14.- Liem, DH Acta Chem. Scand. 25, 1521 (1971)
- 15.- Sillén, LG; Warnquist, B Arkiv Kemi 31, 377 (1969)
- 16.- Ingri, N; Kakolowicz, W; Sillén, LG; Warnquist, B Talanta 14, 1261 (1967)
- 17.- Baes, CF; Mesmer, RE "The Hydrolysis of Cations". John Wiley & Sons (1976)
- 18.- Ciavatta, L Ann. Chim. (Rome) 70, 551 (1980)
- 19.- Nikolskii, BP i altres Doklady Akad. Nauk SSSR 194, 1100 (1970)
- 20.- Popa, G; Dascalescu, E An. Univ. Bucuresti, Chim. 21, 113 (1972)
- 21.- Ogawa, K; Tobe, N Bull. Chem. Soc. Japan 39, 223 (1966)
- 22.- Vacca, A; Sabattini, A Proceedings of the International School on Metal Complexes in Solution. Palermo (1983)
- 23.- Puigdoménech, I Comunicació personal. Dept. of Inorg. Chem. Royal Institute of Technol. Stocholm (1983).

**CAPÍTOL 5 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS DE L·LIGAND
MIXTE ENTRE EL FERRO(III), L'ÀCID 5-SULFOSALI-
CÍLIC I L'ÀCID MALÒNIC.**

**CAPÍTOL 5 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS DE L·LIGAND
MIXTE ENTRE EL FERRO(III), L'ÀCID 5-SULFOSALI-
CÍLIC I L'ÀCID MALÒNIC.**

INTRODUCCIÓ.

L'estudi que es presenta en el capítol actual pretén avaluar la possibilitat de formació d'espècies químiques complexes en les que hi participen més d'un lligand de diferent naturalesa, la qual cosa es coneix com a formació de complexos de lligand mixte.

plica que la coordinació del lligand amb el metall es realitza via els grups carboxílics exclusivament, a diferència de l'àcid 5-sulfosalicílic que presenta un hidroxil fenòlic i un grup carboxílic amb els que pot coordinar amb el catió metàl·lic.

Aquestes dues característiques marquen pautes de comportament diferenciat dels dos lligands i de forma especial la segona, que limita la força de la complexació. En efecte, la major afinitat del catió Fe^{3+} pels hidroxils alcohòlics o fenòlics que pels carboxils dóna com a conseqüència que els complexos entre el ferro(III) i el malonat són més febles que els del 5-sulfosalicilat (Taula 5.1), la qual cosa implica també un interval d'existència, en funció de $-\log h$, més curt. Aquests fets han motivat que l'experimentació es dugués a terme en defecte d'àcid 5-sulfosalicílic (la qual cosa esdevé una condició restrictiva per a les espècies que poden formar-se en solució) amb l'objecte d'afavorir la formació d'espècies de lligand mixte. Malgrat aquestes restriccions i com es pot veure a la Figura 5-I, on es mostra un càlcul fet amb el programa HALTAFALL⁽⁹⁾ de la distribució d'espècies en absència de complexació, els complexos predominants són els que forma el 5-sulfosalicilat. Aquest fet confirma la preferència del catió Fe^{3+} per aquest lligand.

Els resultats del present treball aportaran els elements necessaris per a descriure el comportament dels dos lligands presents a l'hora en solució davant el ferro(III) i constituïran el primer estudi de lligand mixte amb aquests components.

L'estudi de la formació de complexos entre el ferro(III), l'àcid 5-sulfosalicílic i l'àcid malònic (sistema $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat} - \text{malonat}$) suposa l'estudi d'un sistema quaternari. De forma anàloga als sistemes ternaris estudiats anteriorment, la metodologia científica més

Taula 5.1 - Comparança entre les estequiometries de les espècies complexes proposades i els valors de les corresponents constants de formació, per als sistemes ternaris $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$ i $H^+ - Fe^{3+} - \text{malonat}$.

Espècie	5-sulfosalicilat		malonat	
	log pqr	màxim a (*)	log pqr	màxim a (*)
1,1,1	19.12	- 1.0	----	----
0,1,1	17.05	2.0 - 2.3	7.52	1.4 - 1.6
0,2,3	48.41	3.5 - 4.0	----	----
0,1,2	26.42	6.2 - 6.4	13.29	2.9 - 3.2
0,1,3	32.76	8.0 -	16.93	4.8 - 5.1

(*) Aquest valor representa l'interval de l'escala de $-\log h$ en que cada espècie assoleix la seva concentració màxima.

$[L']_{TOT} = 4.00 \text{ mM}$
 $[L]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$
 $[Fe]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$

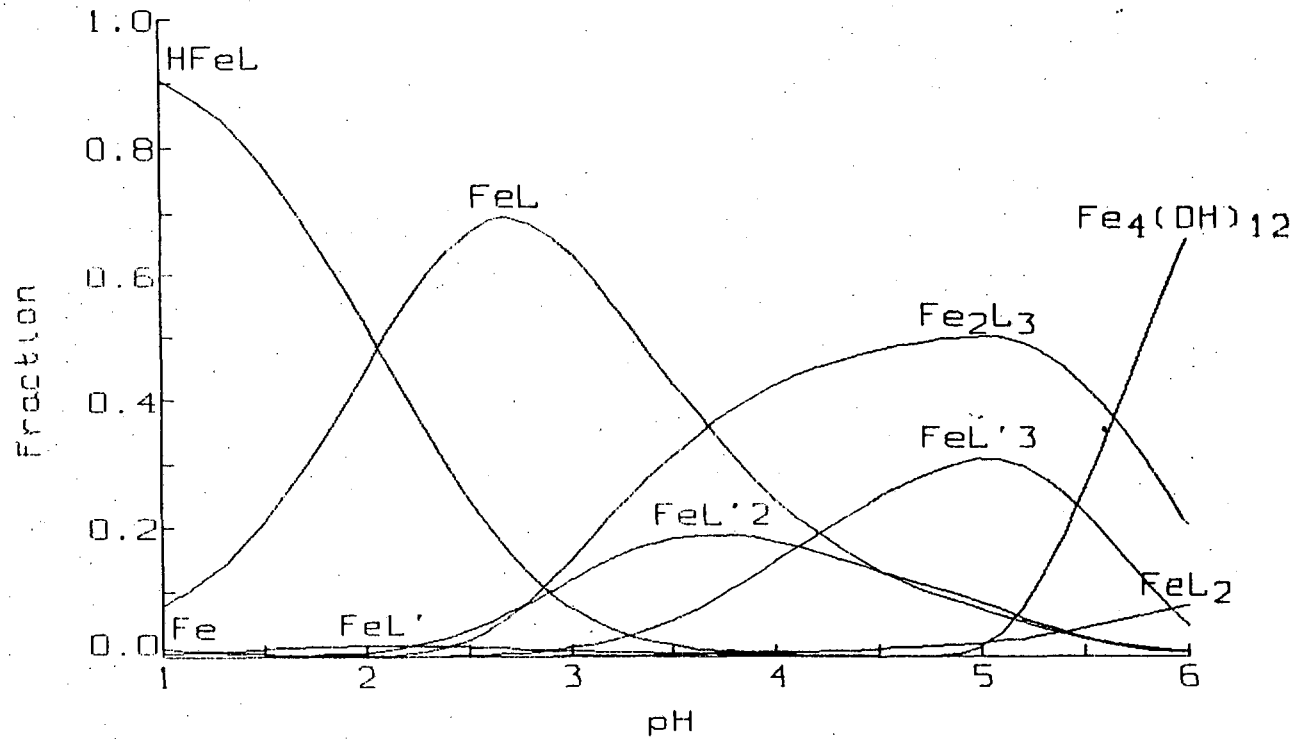


FIGURA 5-I - Diagrama de distribució de les espècies del sistema quaternari suposant l'absència de complexos mixtes de lligand.

adient implica la caracterització individualitzada dels sistemes binaris $H^+ - Fe^{3+}$, $H^+ - 5\text{-sulfosalicilat}$ i $H^+ - \text{malonat}$, i dels sistemes ternaris $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$ i $H^+ - Fe^{3+} - \text{malonat}$, amb l'objecte de diferenciar els efectes que, sobre els paràmetres observables, exerceixen les reaccions de diversa naturalesa que tenen lloc en solució.

Com en capítols anteriors, hom ha rebutjat la metodologia alternativa a aquesta suara exposada i que consisteix en realitzar mesures directes sobre el sistema de quatre components, avaluant la contribució dels sistemes binaris i ternaris mitjançant mètodes numèrics, per l'indeterminació que implica aquest mètode en la diferenciació dels efectes individuals de cada sistema.

Per a assolir aquests objectius s'han determinat prèviament, en el Capítol 2, els paràmetres de caracterització del sistema $H^+ - \text{ferro(III)}$ i, en el Capítol 4, els dels sistemes $H^+ - 5\text{-sulfosalicilat}$ i $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$. Les dades dels sistemes $H^+ - \text{malonat}$ i $H^+ - Fe^{3+} - \text{malonat}$ s'han pres de la referència (1).

El present treball ha estat realitzat cara a esbrinar el millor model de formació de complexos per a aquest sistema així com a determinar les constants d'estabilitat de les espècies formades en solució, obtenint-se les dades experimentals a partir de mesures potenciomètriques. Com a electròlit inert hom ha emprat $NaNO_3$ 0.5 M i la temperatura de treball ha estat de 25 ± 0.1 °C.

EXPERIMENTAL.

Reactius, Solucions i Aparells.

L'àcid 5-sulfosalicílic (àcid 3-carboxi-4-hidroxi-benzensulfònic) emprat en els experiments, Merck, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. La verificació de la seva puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull en la part experimental del Capítol 4.

L'àcid malònic (àcid propandioic) emprat en els experiments, Carlo Erba, P.A., va ésser utilitzat sense purificació prèvia. La verificació de la seva puresa i l'anàlisi de les solucions stock es dugué a terme seguint els procediments descrits a la referència (1).

El nitrat fèrric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) usat en l'estudi, Merck P.A., va ésser emprat sense purificació prèvia. La verificació de la puresa i l'anàlisi de les solucions stock es recull a la part experimental del Capítol 2.

Les solucions de NaNO_3 , HNO_3 i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a la referència (4).

Com a elèctrode indicador hom ha emprat un elèctrode de vidre standard (METROHM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode comercial de doble unió (ORION 9020 Double Junction).

Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A, tot fent ús dels programes de control d'aquest sistema descrits en l'Apèndix B.

Mètode d'investigació.

Amb l'objecte d'esbrinar els equilibris de formació de complexos entre el ferro(III), el 5-sulfosalicilat i el malonat, hom ha determinat la concentració d'ió hidrogen lliure, h , mitjançant mesures potenciomètriques, a 25°C , en diverses solucions preparades a partir de solucions stock de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, àcid 5-sulfosalicílic, àcid malònic, HNO_3 i NaNO_3 .

La composició general de les solucions assajades, S.T., és la que segueix:

S.T. = AM, H; BM, Fe; CM, 5-SSA; DM, MAL; (0.5-A-3B)M, Na^+

on 5-SSA representa el 5-sulfosalicilat i MAL el malonat.

Les mesures potenciomètriques s'han dut a terme en forma de valoracions, fent ús de la cel.la (2-II) :

ER // ST / EV (5-I)

on, com en anteriors ocasions, EV indica l'elèctrode de vidre i ER representa l'elèctrode de referència ja descrit anteriorment.

En les solucions estudiades, la concentració total d'hidrogen, A, decreixia escalonadament per addició d'una solució bàsica de NaOH. Un corrent de nitrogen procedent d'un cilindre passava, un cop purificat i humitejat en un tren de rentat, a través de la solució de treball durant tot el temps de realització de l'experiment, a fi i efecte de mantenir una atmosfera inert dins la cel.la.

En totes les solucions utilitzades, la concentració de nitrat es mantenia constant a 0.5 M per addició de les quantitats adients de NaNO_3 , a fi i efecte d'assegurar la

constància dels factors d'activitat de les espècies presents en els equilibris.

La f.e.m., E , de la cel.la es determinava després de cada addició. En l'equilibri, podem escriure E de la forma que segueix:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log h + E_j \quad (5-1)$$

on E° és una constant i E_j és el terme que representa el potencial d'unió líquida entre la solució de treball i el conjunt semicel.la de referència-pont sal.lí. Aquest terme E_j s'expressa habitualment en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure com en l'equació (2-12):

$$E_j = j * h \quad (5-2)$$

Els paràmetres E° i j es determinen per a cada valoració, mitjançant el mètode de Gran⁽⁵⁾, en absència de Fe(III), 5-sulfosalicilat i malonat. Introduint aquests dos paràmetres en l'equació (5-1), es calcula per a cada mesura experimental la concentració d'ió hidrogen lliure, h .

El valor de la constant j que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida es determina, com en els casos anteriors, a partir del tractament de les dades obtingudes aplicant el mètode de Gran mitjançant el programa CAMAMA (Apèndix C). Tanmateix, com estem treballant en les mateixes condicions que en els Capítols 2 i 4, prendrem el valor emprat en aquests.

La Taula 5.2 recull les dades experimentals de les valoracions efectuades en el present estudi. La Figura 5-II mostra aquestes mateixes dades representades en forma de corbes $Z_B(-\log h)$ per a diferents concentracions de Fe(III), 5-sulfosalicilat i malonat, on Z_B representa, a diferència de la funció Z definida anteriorment, el nombre mig de pro-

tons units per metall, i correspon a l'expressió :

$$Z_B = (A - h + oh) / B \quad (5-3)$$

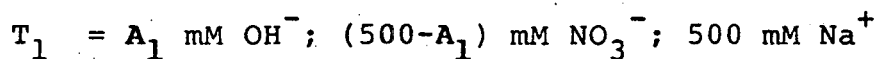
Malgrat en la Taula 5.2 es recullen les dades d'una valoració amb relació B:C:D de 1:2:2 , no l'hem representat en la Figura 5-II per a major claretat d'aquesta, degut a la sobreposició de les informacions recollides. Tanmateix, totes les valoracions efectuades s'han utilitzat en el tractament numèric. En aquesta figura hom ha representat també, per a cada una de les valoracions presents, la corba teòrica calculada a partir de les dades dels sistemes ternaris suposant que no es produís cap espècie de lligand mixte. Les diferències observades poden indicar la presència en les solucions estudiades d'espècies d'aquesta naturalesa.

El càlcul dels valors de la funció Z_B s'ha realitzat mitjançant el programa METLLI (Apèndix E). A la Taula 5.3 es recull, a títol d'exemple, el resultat de l'aplicació d'aquest programa de càlcul a una de les valoracions efectuades en el present estudi. En estar previst aquest programa de càlcul per a un sistema de tres components només podem introduir les dades d'un dels lligands, pel que les dades de les columnes 7, 8 i 10 es refereixen al malonat.

Els punts d'equilibri del sistema durant el procés de valoració s'han determinat aplicant un criteri d'estabilitat per al potencial E mesurat. Aquest criteri consisteix en que es mantingui un valor constant d'E durant un període mínim de 10 minuts. La velocitat d'assoliment de l'equilibri era diferent segons la zona de pH en que s'efectuava la mesura i quina era la relació B:C:D. Així, mentre que a la zona més àcida el potencial s'estabilitzava molt ràpidament en tots els casos, a la zona amb $-\log h > 4.8$ el temps necessari per a assolir el criteri d'estabilitat, en el cas de la valoració amb relació B:C:D de 1:1:2, podia arribar fins

a 50 minuts o més. Per a les altres valoracions, l'equilibri s'assolia amb facilitat dins l'interval de $-\log h$ estudiat.

Els experiments s'han dut a terme utilitzant la solució T_1 de composició general:



amb l'objectiu de disminuir escalonadament l'acidesa de la solució de treball, S.T.. En els diferents experiments, la concentració total de Fe(III) fou de 1.9 mM mentre que la de 5-sulfosalicilat variava entre 2 i 4 mM i la de malonat, entre 4 i 8 mM. Com hom pot veure, també s'han respectat, en escriure, les condicions per a la validesa del mètode iònic inert en no depassar les concentracions dels components reaccionants el 10 % de la força iònica del medi⁽⁶⁾. Els valors de $-\log h$ van variar entre 1.9 i 5.3. Tots els experiments s'han dut a terme en una cel.la termostatada, a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Taula 5.2 - Dades obtingudes en les diferents valoracions potenciomètriques efectuades sobre el sistema quaternari $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat} - \text{malonat}$.

VALORACIÓ 1

$E^0 = 405.4 \text{ mV}$

$V_0 = 50.94 \text{ ml}$

	A	B	C	D
S.T. =	0.017574	0.001967	0.002057	0.004063
T_1 =	-0.154530	0.000000	0.000000	0.000000

V_T	E	V_T	E
0.00	287.4	4.90	191.5
0.70	282.5	4.98	182.3
1.30	277.4	5.04	174.7
1.84	272.3	5.10	166.3
2.30	267.1	5.14	160.0
2.70	261.9	5.20	151.0
3.06	256.7	5.26	142.7
3.38	251.1	5.32	134.7
3.66	245.7	5.36	128.8
3.90	240.0	5.42	121.5
3.94	238.9	5.48	115.9
4.14	233.5	5.54	110.4
4.32	227.0	5.62	103.5
4.46	221.4	5.70	97.4
4.58	215.4	5.78	92.7
4.70	208.1	5.86	87.6
4.82	199.1	5.98	80.2

Taula 5.2 - (CONTINUACIÓ)

VALORACIÓ 2

$E^{\circ} = 405.2 \text{ mV}$

$V_{\circ} = 51.92 \text{ ml}$

	A	B	C	D
S.T. =	0.023197	0.001930	0.004004	0.003954
T ₁ =	-0.154530	0.000000	0.000000	0.000000

V _T	E	V _T	E
0.00	292.7	5.96	207.3
0.82	287.8	6.08	199.5
1.54	282.8	6.16	193.0
2.18	277.7	6.22	187.1
2.74	272.6	6.28	180.4
3.24	267.3	6.34	173.7
3.68	262.2	6.40	165.6
4.08	257.0	6.46	158.1
4.42	251.7	6.50	151.7
4.72	246.4	6.56	143.2
4.98	241.3	6.62	135.5
5.22	235.6	6.68	128.0
5.42	230.2	6.74	120.1
5.58	224.9	6.80	113.2
5.72	219.3	6.86	106.4
5.84	213.7		

Taula 5.2 - (CONTINUACIÓ)

VALORACIÓ 3

$E^{\circ} = 407.0 \text{ mV}$

$V_{\circ} = 52.92 \text{ ml}$

	A	B	C	D
S.T. =	0.024429	0.001893	0.001954	0.007720
T_1 =	-0.154530	0.000000	0.000000	0.000000

V_T	E	V_T	E
0.00	290.3	6.10	201.0
0.82	285.3	6.22	194.0
1.50	280.2	6.34	186.6
2.08	275.7	6.42	181.0
2.64	270.6	6.50	174.5
3.16	265.6	6.58	168.2
3.60	260.4	6.66	161.5
4.00	255.3	6.74	154.7
4.36	250.0	6.86	144.9
4.66	244.7	6.94	138.3
4.94	239.4	7.02	131.8
5.18	234.1	7.10	125.7
5.38	228.7	7.22	117.0
5.56	223.7	7.34	108.4
5.72	218.0	7.46	100.2
5.86	212.4	7.58	92.8
5.98	207.1		

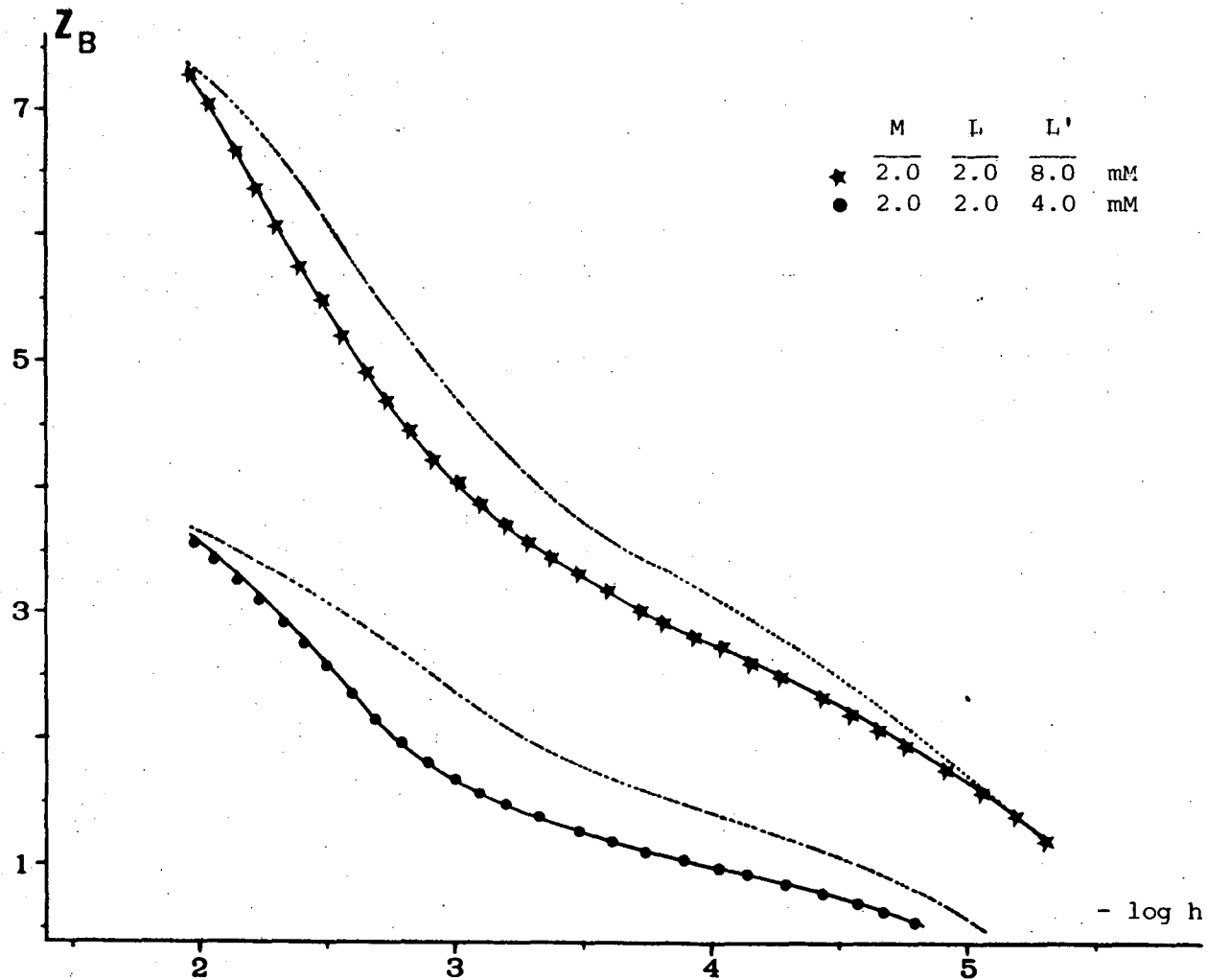


FIGURA 5-II - Representació de les dades experimentals en la forma Z_B v.s. $-\log h$. Les línies de punts representen la mateixa funció calculada suposant l'absència de complexos mixtes de lligand.

Taula 5.3 - Resultats del tractament de les dades experimentals d'una de les valoracions efectuades en el present estudi mitjançant el programa METLLI.

ZSData de la valoració 27 D'AGOST 1986

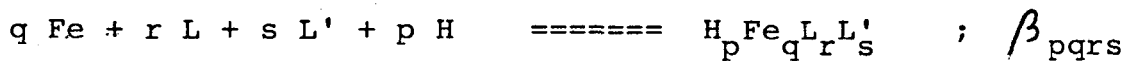
Nombre de punts experimentals: 31

Relació lligand / metall : 2.0487
 Potencial standard : 405.2

U1	U2	E(0)	-log h	H	M	L	ln(H)	ln(H)/ln(H)	ln(H)
0.00	0.000	292.7	1.280	0.02370	0.00193	0.00395	1.03	5.34	2.70
0.92	0.000	287.8	1.275	0.02043	0.00190	0.00393	1.00	5.18	2.73
1.54	0.000	282.8	2.061	0.01303	0.00197	0.00384	1.76	5.91	2.44
2.18	0.000	277.7	2.143	0.01604	0.00185	0.00379	1.73	4.82	2.35
2.74	0.000	272.6	2.233	0.01423	0.00183	0.00376	1.68	4.53	2.26
3.24	0.000	267.3	2.327	0.01276	0.00192	0.00372	1.64	4.43	2.19
3.68	0.000	262.2	2.414	0.01143	0.00180	0.00369	1.59	4.21	2.05
4.08	0.000	257.0	2.503	0.01035	0.00179	0.00367	1.54	3.97	1.94
4.42	0.000	251.7	2.523	0.00925	0.00179	0.00364	1.49	3.77	1.84
4.72	0.000	246.4	2.623	0.00833	0.00177	0.00362	1.43	3.57	1.71
4.99	0.000	241.3	2.770	0.00764	0.00175	0.00361	1.39	3.37	1.57
5.22	0.000	235.6	2.866	0.00696	0.00173	0.00359	1.33	3.19	1.36
5.42	0.000	230.2	2.959	0.00640	0.00175	0.00358	1.29	3.03	1.48
5.58	0.000	224.9	3.049	0.00595	0.00174	0.00357	1.24	2.90	1.42
5.72	0.000	219.3	3.142	0.00556	0.00174	0.00356	1.20	2.78	1.36
5.84	0.000	213.7	3.237	0.00523	0.00173	0.00355	1.16	2.68	1.31
5.96	0.000	207.3	3.345	0.00490	0.00173	0.00355	1.13	2.57	1.25
6.08	0.000	199.5	3.477	0.00457	0.00173	0.00354	1.09	2.45	1.20
6.16	0.000	193.0	3.587	0.00435	0.00173	0.00353	1.06	2.37	1.16
6.22	0.000	187.1	3.687	0.00413	0.00172	0.00353	1.03	2.31	1.13
6.28	0.000	180.4	3.790	0.00402	0.00172	0.00353	1.00	2.24	1.09
6.34	0.000	173.7	3.913	0.00396	0.00172	0.00352	0.98	2.17	1.06
6.40	0.000	165.6	4.050	0.00389	0.00172	0.00352	0.94	2.10	1.03
6.46	0.000	159.1	4.177	0.00383	0.00172	0.00352	0.91	2.02	0.99
6.50	0.000	151.7	4.295	0.00342	0.00172	0.00351	0.87	1.97	0.96
6.56	0.000	143.2	4.423	0.00326	0.00171	0.00351	0.82	1.88	0.92
6.62	0.000	135.5	4.552	0.00310	0.00171	0.00351	0.77	1.79	0.88
6.58	0.000	128.0	4.686	0.00294	0.00171	0.00350	0.71	1.71	0.83
6.74	0.000	120.1	4.812	0.00279	0.00171	0.00350	0.64	1.62	0.77
6.80	0.000	113.2	4.936	0.00262	0.00171	0.00350	0.57	1.53	0.71
6.86	0.000	106.4	5.051	0.00246	0.00170	0.00349	0.50	1.43	0.70

RESULTATS I CÀLCULS.

Els equilibris de formació de complexos entre el Fe(III), el 5-sulfosalicilat i el malonat poden expressar-se mitjançant l'equació general:



on β_{pqrs} representa la constant de formació per als diferents valors de p , q , r i s , L el 5-sulfosalicilat i L' el malonat. Per simplicitat, en l'equació general no s'han representat les càrregues.

L'estequiometria dels complexos així com els valors de les constants β_{pqrs} s'han determinat mitjançant l'anàlisi numèrica de les dades obtingudes. Per a aquesta finalitat, s'ha utilitzat el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (7,8). En ésser un sistema quaternari, no s'ha trobat cap tractament gràfic adient.

Tractament Numèric.

L'anàlisi numèrica de les dades obtingudes s'ha dut a terme mitjançant el programa LETAGROP ja esmentat i que ja ha estat descrit anteriorment. En aquest cas, la suma quadràtica, U , es defineix en funció de la concentració analítica d'hidrogen segons l'expressió :

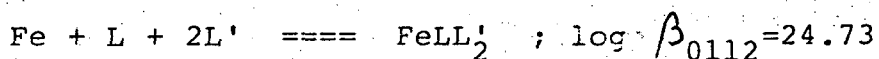
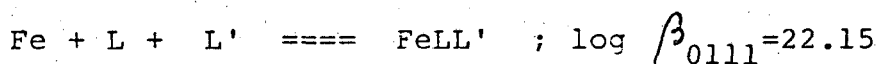
$$U = \sum_{N_p} (H_{\text{calc}} - H_{\text{exp}})^2 \quad (5-4)$$

on H_{exp} representa els valors experimentals de la concentració analítica d'hidrogen, H_{calc} els valors corresponents calculats pel programa assumint un determinat model d'espècies formades i constants associades, i N_p representa el nombre de punts experimentals.

El càlcul es va iniciar considerant els resultats dels estudis efectuats prèviament sobre els sistemes ternaris $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$ i $H^+ - Fe^{3+} - \text{malonat}$, recollits en la Taula 5.1, per a comprovar numèricament la desviació observada a la Figura 5-II. La magnitud d'aquesta desviació, que es recull a la Taula 5.4, implica l'existència d'altres espècies en solució, per la qual cosa l'atribuim a la formació de complexos de lligand mixte.

Hom va dissenyar, aleshores, les possibles espècies mixtes a partir de les que defineixen els sistemes ternaris esmentats, pel que hom va procedir a prendre les espècies amb estequiometria $L:M > 1$ del sistema $H^+ - Fe^{3+} - 5\text{-sulfosalicilat}$ i substituir una o més de les molècules de lligand presents en el complex pel nombre equivalent de molècules de malonat, i viceversa, obtenint les espècies recollides, juntament amb el resultat del tractament numèric corresponent, a la Taula 5.4. Com es pot observar en aquesta, tots els models considerats sota el disseny descrit rebaixen el valor de la funció de minimització, la qual cosa reforça numèricament les nostres prediccions.

Aquesta taula recull els resultats obtinguts a partir de l'aplicació del programa de càlcul a les 85 mesures experimentals generades en aquest estudi. Com es pot veure en la dita taula, el millor ajustament s'assoleix considerant els equilibris que segueixen:



El nombre de mesures experimentals utilitzades ha fet que hom pogués aconseguir una definició acurada de la funció de minimització, U , i refinar en bones condicions les

constants de formació dels complexos de lligand mixte entre el 5-sulfosalicilat, el malonat i el ferro(III).

El valor de la desviació standard mitja del potencial calculat respecte a l'experimental, recollit a la Taula 5.4, indica un nivell de confiança amb el model no inferior al 99 %. Aquests valors calculats de la funció de minimització, U , i de la desviació mitja, $\sigma(E)$, poden reduir-se considerablement si sotmetem les dades a un refinament dels possibles errors analítics. En aquest cas, el valor de la funció de minimització es redueix a $U = 0.79E+00$ i el de la desviació mitja a $\sigma(E) = 0.09$ mM, sense variació significativa dels valors de les constants calculades, millorant la seva definició considerablement. En cap cas aquest tractament ha suposat una variació superior a l'1 % dels valors experimentals. A la Figura 5-III es representen, per al model de màxim ajustament i en funció de $-\log h$, els valors individuals de $\sigma(E)$ per a cada mesura experimental sota la forma de la funció $(H_{\text{calc}} - H_{\text{exp}})$. La distribució d'aquestes desviacions per a les diferents valoracions representades indica l'absència en elles de desviacions sistemàtiques.

A partir del model que forneix el màxim ajustament, hom ha avaluat la possibilitat d'existència d'altres espècies químiques en les dissolucions estudiades mitjançant la subrutina de selecció d'espècies del programa LETAGROP, ja esmentada en capítols anteriors. Hom l'ha utilitzat per a avaluar la possible existència de les espècies amb estequiometria H, M, L, L' que segueixen : 1,1,1,1 ; 0,1,1,3 ; 0,1,2,2 ; 0,2,1,3 ; 0,2,3,1 . Cap d'aquestes espècies ha estat considerada com a possible en les solucions estudiades.

Un cop determinades amb precisió les estequiometries dels complexos i els valors de les corresponents constants de formació, hom ha calculat la distribució de cada una de les espècies presents en els equilibris, en funció de

$-\log h$, mitjançant el programa HALTAFALL⁽⁹⁾. Els resultats dels càlculs, per a relacions B:C:D de 1:2:2 i 1:1:4 s'han representat gràficament a les Figures 5-IV i 5-V, respectivament. A la Figura 5-VI es mostra el mateix càlcul per a una relació 1:1:2. Com pot observar-se en aquesta, a partir de $-\log h = 5.2$ comença a prendre importància l'hidròlisi del ferro(III), representada per l'espècie $Fe_4(OH)_{12}$ (que es forma habitualment mitjançant processos de cinètica lenta), la qual cosa pot explicar la menor estabilitat de les mesures experimentals efectuades a partir de $-\log h = 5.0$.

Taula 5.4 - Models assajats i resultats dels càlculs. Els valors entre parèntesis són els obtinguts refinant possibles errors en la determinació de la concentració analítica d'ió hidrogen.

MODEL (pqrs)	$U_{(85p.)}$	σ	$\log \beta_{pqrs}$
----	0.61E+02	---	---
0,1,1,1	0.28E+01	0.18	22.17+0.08
0,1,1,1	0.11E+02	0.35	22.15+0.10
0,1,2,1			31.72 MAX 32.22
0,1,1,1	0.72E+01	0.29	22.14+0.08
0,2,1,2			36.14 MAX 36.49
0,1,1,1	0.43E+01	0.22	22.15+0.08
0,2,2,1			43.08 MAX 43.73
0,1,1,1	0.12E+01	0.14	22.15+0.08(+0.04)
0,1,1,2	(0.79E+00)	(0.09)	24.73+0.22(+0.14)

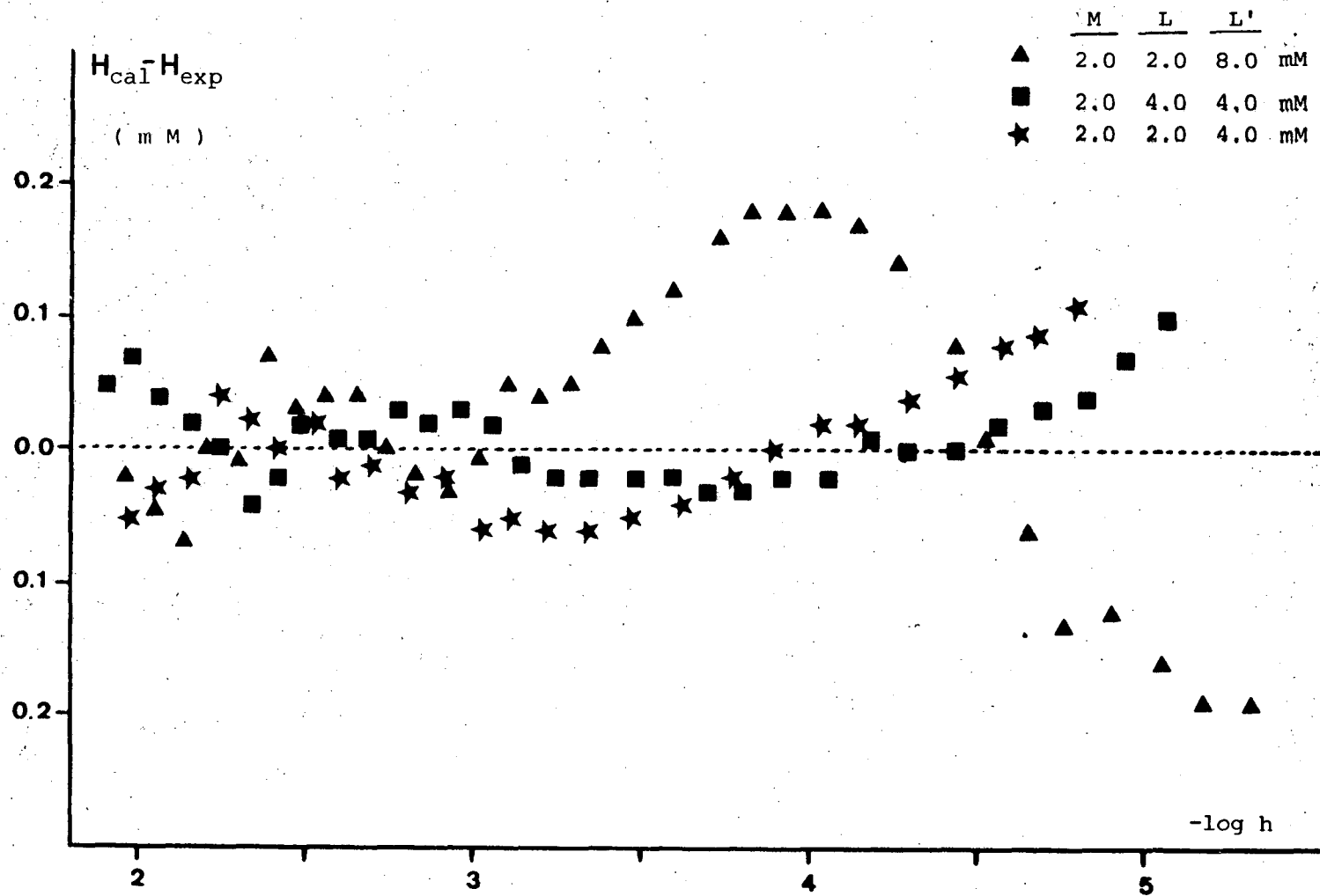


FIGURA 5-III - Representació de la funció $H_{\text{calc}} - H_{\text{exp}}$ v.s. $-log h$.

$[L']_{TOT} = 4.00 \text{ mM}$
 $[L]_{TOT} = 4.00 \text{ mM}$
 $[Fe]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$

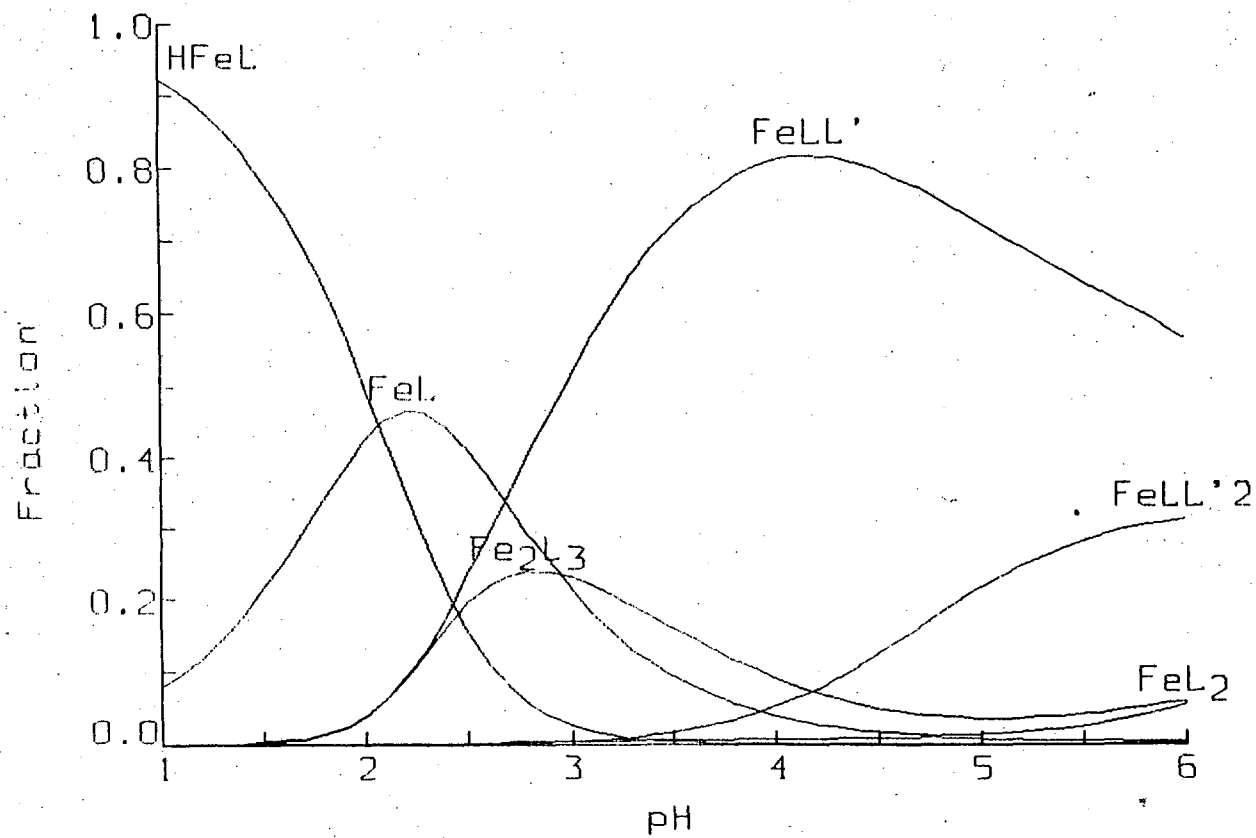


FIGURA 5-IV - Diagrama de distribución de les espècies en funció del pH, respecte a la concentració total de metall.

$[L']_{TOT} = 8.0 \text{ mM}$
 $[L]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$
 $[Fe]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$

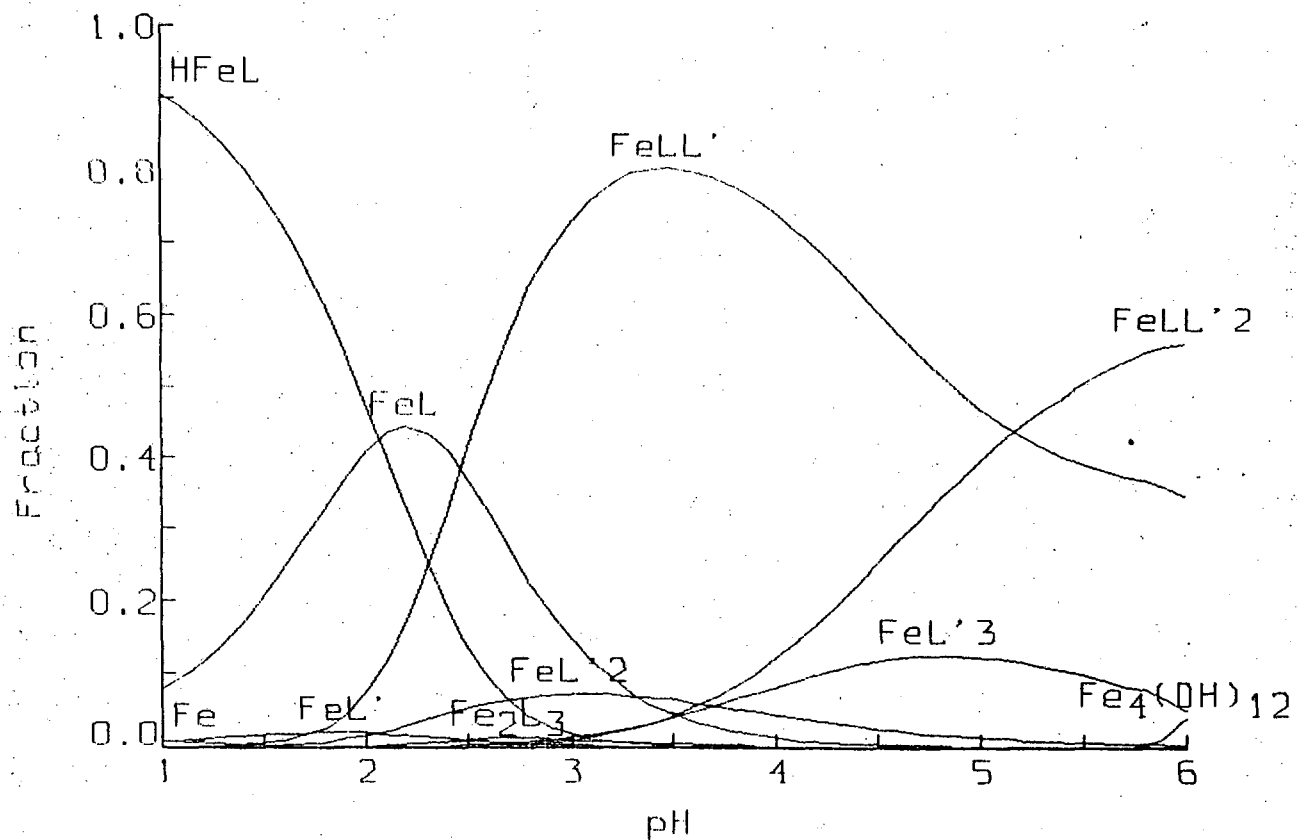


FIGURA 5-V - Diagrama de distribució, respecte a la concentració de metall, de les espècies en solució.

$[L']_{TOT} = 4.00 \text{ mM}$
 $[L]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$
 $[Fe]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$

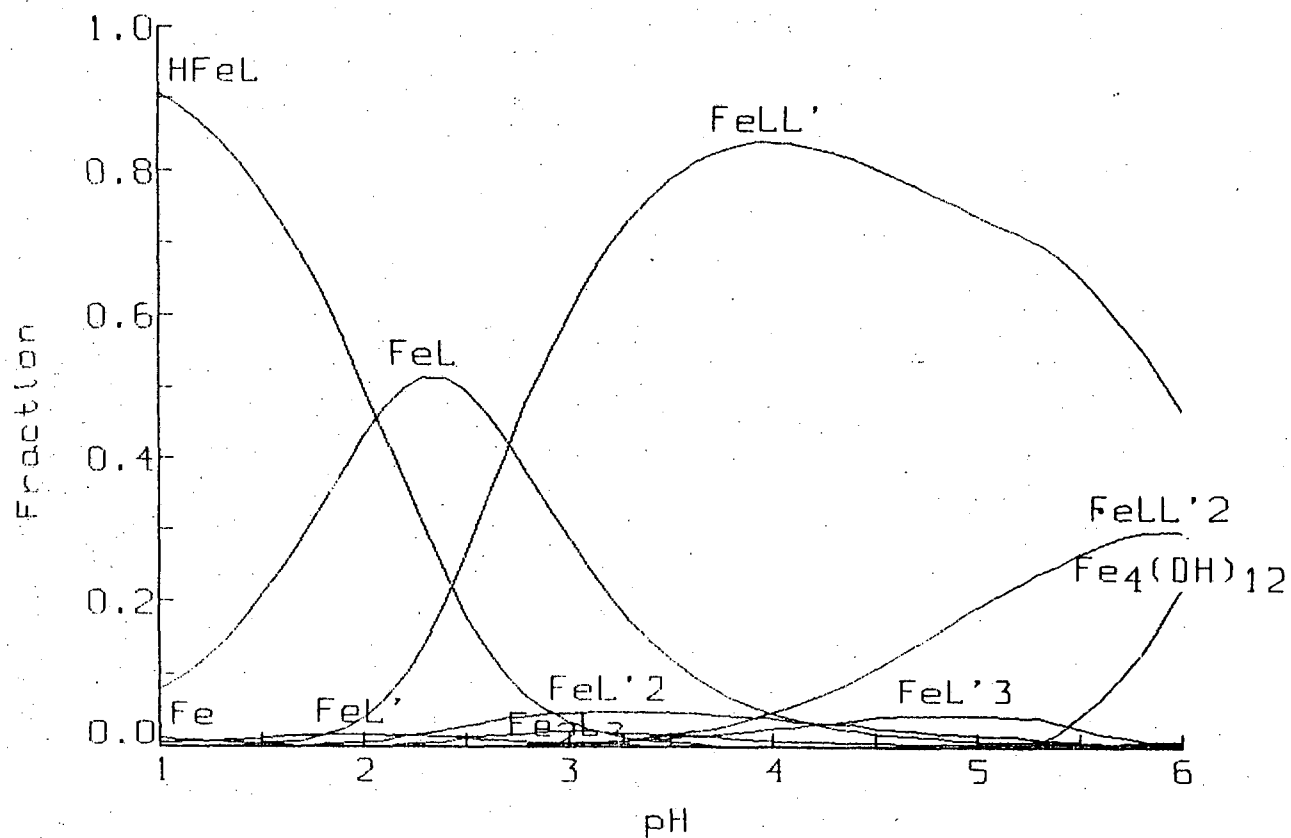
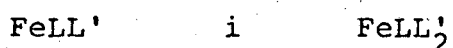


FIGURA 5-VI - Diagrama de distribución, respecte a la concentració total de metall, de les espècies en solució.

DISCUSSIÓ.

En el treball realitzat s'ha posat de manifest l'existència en el sistema H^+ - ferro(III) - 5-sulfosalicilat - malonat d'espècies complexes de lligand mixte.

Per altra banda, el comportament d'aquest sistema quaternari s'explica per la formació de les espècies :



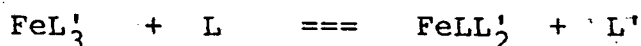
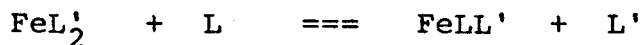
que es distribueixen al llarg de l'escala de $-\log h$ segons es mostra a les Figures 5-IV i 5-V, i on L representa el 5-sulfosalicilat i L', el malonat.

Com en el cas dels dos sistemes ternaris, l'efecte dels lligands inhibeix la formació d'espècies hidrolítiques. Cal destacar també que el model de comportament del sistema quaternari és més semblant al sistema ternari del malonat que no al del 5-sulfosalicilat, en no aparèixer cap espècie polinuclear i per la zona on apareixen els màxims de concentració de les espècies de lligand mixte (Figures 5-IV i 5-V). Aquesta semblança és una conseqüència lògica de la forma en que s'ha efectuat l'experimentació.

A partir de les figures esmentades, hom pot interpretar que la formació dels complexos de lligand mixte es produeix per addició escalonada de dues molècules de malonat a l'espècie FeL , formada per un catió Fe^{3+} i una molècula de 5-sulfosalicilat, segons :



malgrat també és possible obtenir les mateixes espècies, partint de les presents en el sistema $H^+ - Fe^{3+} - \text{malonat}$, per un mecanisme de substitució :



Tanmateix, a causa de les característiques químiques dels dos sistemes ternaris, comparats en la Taula 5.1 i la Figura 5-I, ens decantem pel mecanisme d'addició per considerar que és el que més clarament pot explicar les espècies presents en els equilibris.

La formació de l'espècie mixta $FeLL'_2$ saturaria els possibles llocs de coordinació de l'ió metàl·lic, pel que respecta a la formació de més espècies mixtes, si es compleixen les previsions d'actuació dels lligands com a bidentats. El rebuig de les espècies amb quatre molècules de lligand verifica aquesta acció quelatant per part dels lligands.

Si comparem els dos lligands, es fa palesa la diferència que existeix entre ells degut a la presència de l'hidroxil fenòlic en el 5-sulfosalicilat puix, malgrat estigui en desavantatge davant el malonat a causa de la relació C:D favorable al malonat, sempre les espècies mixtes estan afavorides respecte a les del sistema ternari $H^+ - Fe^{3+} - \text{malonat}$. Aquesta diferència de naturalesa química exerceix una acció tan gran en la complexació que emmascara l'efecte de les diferències estructurals entre els dos lligands, la qual cosa fa que no puguin ésser avaluades.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Salvadó, V Tesi Doctoral. Col·legi Universitari de Girona (U.A.B.) . Girona (1987).
- 2.- Ramamoorthy, S; Manning, PG J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 1571 (1973)
- 3.- Schaap, WB; Laitinien, HA; Bailar, JC J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5868 (1954)
- 4.- "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorganic Chemistry. The Royal Institute of Technology. Stockholm (1956)
- 5.- Gran, G The Analyst **77**, 661 (1951)
- 6.- Biedermann, G , dins Goldberg, ED, ed. "The Nature of Sea Water". Dahlem Konf. Berlin (1975)
- 7.- Liem, DH Acta Chem. Scand. **25**, 1521 (1971)
- 8.- Sillén, LG; Warnquist, B Arkiv Kemi **31**, 377 (1969)
- 9.- Ingri, N; Kakolowicz, W; Sillén, LG; Warnquist, B Talanta **14**, 1261 (1967)

APLICACIONS ANALÍTIQUES DELS RESULTATS OBTINGUTS.

APLICACIONES ANALÍTICAS DELS RESULTATS OBTINGUTS.

L'ús de la descripció dels sistemes químics en processos analítics és un fet força descrit als textos de Química Analítica⁽¹⁾. En aquest sentit, el disseny de condicions experimentals per a possibles determinacions analítiques ha de basar-se en els paràmetres termodinàmics que defineixen el sistema.

En el nostre cas, hem aplicat la informació obtinguda sobre els sistemes estudiats a la present memòria, a la determinació de l'acidesa lliure de solucions de ferro(III), tot fent servir els lligands àcids 5-sulfosalicílic i cítric com a segrestants d'aquest ió en el procés de valoració.

Amb aquest objectiu hem considerat adient procedir seguint aquestes passes :

- 1.- Disseny de les condicions experimentals.
- 2.- Aplicació a una mostra concreta.
- 3.- Comparança amb altres models de complexació per als mateixos sistemes ferro(III) - lligand.

Disseny de les condicions experimentals.

Tot seguint el comportament químic dels sistemes ferro(III) - citrat i ferro(III) - 5-sulfosalicilat, descrits en els Capítols 3 i 4, podem dissenyar les condicions més adients que ens possibilitin l'aplicació dels efectes de complexació de l'ió Fe^{3+} per aquests lligands a la determinació de l'acidesa lliure de les dissolucions de ferro(III).

A fi i efecte de dur a terme aquesta determinació i per al cas de l'utilització de l'àcid 5-sulfosalicílic com a segrestant del ferro(III), considerarem l'informació gràfica sobre la complexació del ferro(III) per aquest lligand, recollida a la Figura 4-X, així com el comportament protolític del lligand, que es mostra, també gràficament, a la Figura 4-IV. A partir de la distribució d'espècies en funció de $-\log h$ que presenta el sistema, podem preveure que per a valors de $5 < -\log h < 8.5$ haurem neutralitzat els protons dels grups sulfònic i carboxílic presents en la molècula de lligand sense haver iniciat la neutralització del grup fenòlic, a l'hora que podem conèixer exactament les relacions estequiomètriques lligand : metall de les espècies presents en solució.

Amb aquestes consideracions, podrem determinar l'acidesa lliure de les solucions de ferro(III) tot seguint un procediment similar al descrit per a altres cations àcids (2).

En aquest cas, la determinació de l'acidesa lliure s'efectua computant l'estequiometria lligand : metall en qualsevol punt de l'interval de $-\log h$ considerat i procedint a la valoració amb una base forta de la solució de ferro(III) en presència d'un excés conegut d'àcid 5-sulfosalicílic.

La utilització de l'àcid cítric amb aquesta mateixa finalitat implica, segons el comportament protolític d'aquest àcid que es mostra a la Figura 3-V, la determinació de les condicions a valors de $-\log h > 8$. En aquesta zona, computem el consum protolític en una valoració amb base forta d'una mostra de solució de ferro(III) en presència d'un excés conegut del lligand, tot seguint el procediment experimental que es descriu a continuació, aplicat a dues mostres concretes de solució de ferro(III).

Aplicació a mostres de ferro(III) en solució.

El mètode emprat consisteix en realitzar una valoració àcid-base tot fent servir una solució patró d'hidròxid sòdic com a valorant. El procediment experimental era el que segueix :

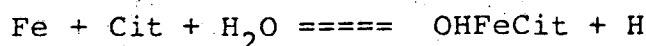
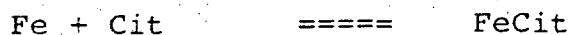
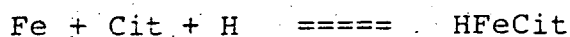
Es pren un volum de la solució de ferro(III) a analitzar, de la que es coneix la concentració del metall, i s'introdueix en la cel.la de valoració, la qual conté una solució del lligand que s'utilitza com a complexant. La concentració del lligand en la solució de treball serà tal que impedeixi la precipitació de l'hidròxid fèrric als valors de $-\log h$ abans esmentats, la qual pot deduir-se a partir dels models de comportament dels diferents sistemes ferro(III) - lligand. A la solució així preparada es va addicionant gradualment una solució estandaritzada d'una base forta, que actua com a valorant. El seguiment de la reacció s'efectua

utilitzant tècniques potenciomètriques, representant-se la corba de valoració en la forma V_T v.s. $-\log h$. L'addició del valorant s'atura quan s'assoleix qualsevol valor de $-\log h$ dins els intervals abans esmentats.

Aquest procediment s'ha seguit per a la determinació de l'acidesa lliure de dues solucions de ferro(III), utilitzant en la primera l'àcid 5-sulfosalicílic i, en la segona, l'àcid cítric. Les corresponents corbes de valoració es mostren a les Figures 1 i 2, respectivament. Els valors trobats per a l'acidesa lliure de les dues solucions, junt amb el valor determinat per a cada una seguint el mètode descrit al Capítol 2 i que correspon a la referència (2), es recullen a la Taula 1. Com pot observar-se en aquesta, les diferències entre els diferents mètodes són mínimes, la qual cosa demostra l'aplicabilitat del mètode proposat per a dur a terme aquesta determinació.

Comparança amb altres models de complexació per als mateixos sistemes ferro(III) - lligand.

Tot seguint el procediment ja descrit i a partir de les dades experimentals obtingudes en les valoracions efectuades, es va procedir a l'aplicació de models diferents dels proposats en aquesta memòria al disseny de condicions de valoració. Com a exemple hem fet servir un model per al sistema ferro(III) - citrat recollit en un text de Química Analítica de recent aparició⁽³⁾. Aquest model vé representat per les reaccions que segueixen :



a partir de les que calcularem l'especiació del sistema en la zona de $-\log h > 8$, abans considerada per al nostre model. Els resultats del càlcul es mostren també, entre parèntesis, a la Taula 1. Com es pot observar fàcilment, les diferències en els valors calculats per a l'acidesa lliure de la solució són prou grans i evidencien la inadequació d'aquest model per a aquestes aplicacions.

D'ací la importància d'una caracterització acurada dels sistemes químics per a qualsevol de les seves aplicacions, i molt especialment si aquests sistemes han d'ésser utilitzats en determinacions analítiques.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Ringbom, A "Formación de complejos en Química Analítica" Ed. Alhambra (1979)
- 2.- Charlot, G "Química Analítica General" Vol. 1, pg 215 . Ed. Toray-Masson (1971)
- 3.- Burriel, F , i altres "Química Analítica Cualitativa" pg 1022. Ed. Paraninfo (11^a edició, 1983)

L = 14.07mM

M = 0.94mM

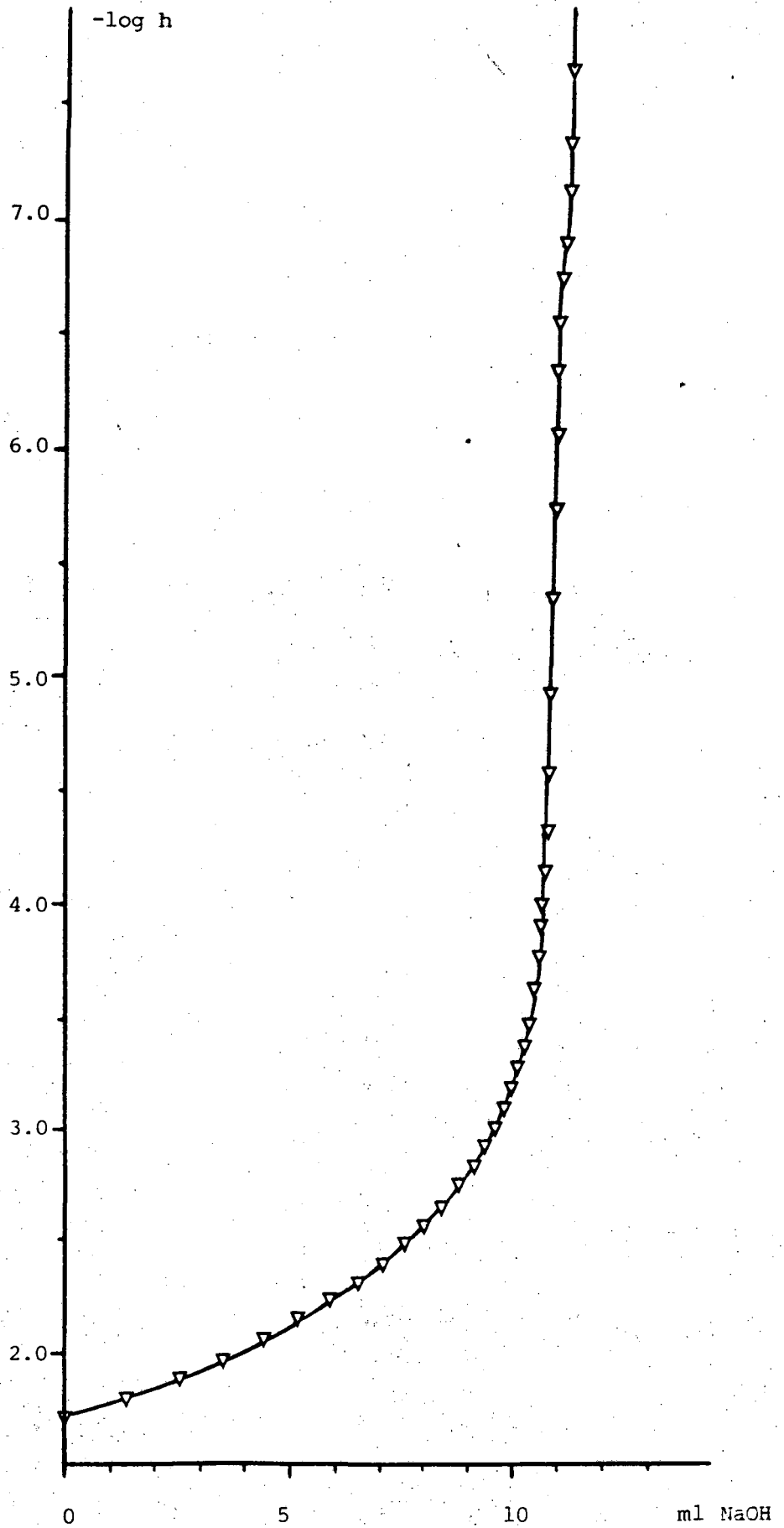


FIGURA 1 - Corba de valoració d'una solució que conté ferro(III) i un gran excés d'àcid 5-sulfosalicílic, amb NaOH 0.15453M.

L

L = 5.89 mM

M = 1.96 mM

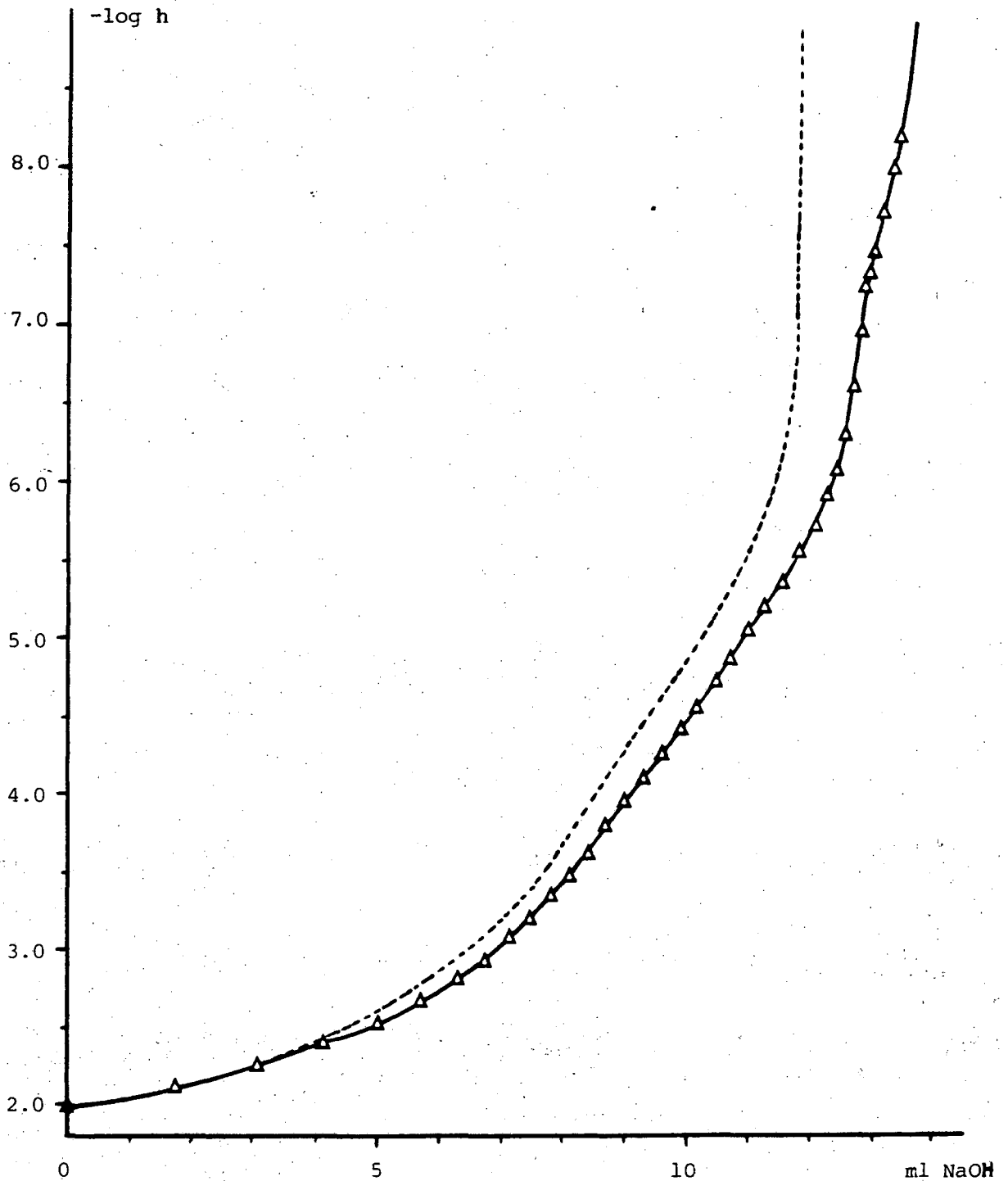


FIGURA 2 - Corba de valoració d'una solució que conté Ferro(III) i un excés d'àcid cítric, amb NaOH 0.1000 M. Els triangles representen els punts experimentals, la línia contínua, la corba teòrica calculada a partir del model exposat al Capítol 3, i la línia discontinua, la calculada a partir del model que pot trobar-se a la referència (3).

Taula 1 - Resultats de la determinació de l'acidesa lliure de les solucions de ferro(III) utilitzant els àcids 5-sulfosalicílic i cítric com a segrestants del metall.

Mostra	Complexant	-log h	Estequiom.		Acidesa calc.
		Punt final	L:M	H:M	
1	5-sulfosal.	5.3	1.6	0.0	0.03708 M
		6.4	2.1	0.0	0.03717 M
	EDTA	5.1	---	---	0.03742 M
2	cítric	8.0	2.0	-2.5	0.20576 M
		(8.0)	(1.0)	(-1.0)	(0.35165 M)
	EDTA	5.1	---	---	0.20746 M

Els valors entre parèntesis corresponen al càlcul efectuat a partir del model recollit a la referència (3).

A P È N D I X S

APÈNDIX A. SISTEMA AUTOMATITZAT PER AL CONTROL I ADQUISICIÓ DE DADES EN PROCESSOS POTENCIOMÈTRICS.

INTRODUCCIÓ.

Un dels nostres objectius per al desenvolupament experimental de la recerca proposada ha estat no tan sols l'elecció de les tècniques analítiques més adients per a l'estudi de sistemes en equilibri químic sinó especialment l'acurada generació de l'informació experimental. Això implica, per una banda, una preparació i control acurats dels reactius i solucions emprats als diferents estudis i per l'altra, la verificació de les dades experimentals a les diferents situacions dels sistemes en equilibri. Aquesta verificació necessita tan la generació i adquisició d'un gran nombre de dades que cobreixin un ampli marge de les variables de cada sistema com la determinació de les característiques de reversibilitat que implícitament condicionen l'estat d'equilibri d'un sistema químic.

La generació, adquisició i emmagatzematge d'aquest volum d'informació és limitat per la capacitat física de l'experimentador. Per altra banda, la transferència de dades entre les diverses passes del procés és un punt essencial per a l'estudi proposat. Aquest aspecte és determinat fonamentalment pel medi de transmissió (normalment l'experimentador) i per la velocitat de transferència.

Les limitacions descrites poden ésser superades mitjançant la substitució parcial o total (segons els casos) de l'intervenció de l'experimentador. Aquest procés s'anomena en termes generals automatització.

Sobre aquest tema s'han escrit nombrosos articles i llibres especialitzats que posen de manifest els avantatges del seu coneixement i la seva aplicabilitat al laboratori. En aquest sentit Sir Leon Bagri (citats per P.G. Baker en el llibre "Computers in Analytical Chemistry") l'any 1964 suggeria que les direccions que prenien la ciència moderna i la tecnologia apuntaven cap a la creació d'una sèrie d'aparells basats en la forma d'actuar humana. Bagri creia intuir que l'home estava ocupat en crear una extensió d'ell mateix: "Està extenent els seus ulls amb el radar; la seva llengua i la seva orella amb les telecomunicacions; el seu múscul i l'estructura del seu cos amb la mecanització. Està extenent totes les seves pròpies forces per la generació i transmissió d'energia i el seu sistema nerviós, el seu pensament i la seva facultat de prendre decisions mitjançant l'automatització".

L'automatització és la forma per la qual un aparell esdevé apte per operar amb un mínim d'intervenció humana i un màxim d'eficiència. Aquests objectius s'aconsegueixen com a conseqüència de realitzar les mesures i observacions apropiades i, aleshores, controlar convenientment el seu comportament. Històricament, l'automatització es desenvolupa com un estat evolutiu natural que segueix al procés de mecanització. Mecanització és el terme usat per descriure aquelles situacions en les que les màquines s'utilitzen bé per simplificar, bé per facilitar les tasques que els homes han de fer. La mecanització no implica, habitualment, la substitució de la gent per màquines, i la feina dels operadors humans consisteix en controlar i manipular les màquines. Per altra banda, en l'automatització el control de les màquines no es realitza per intervenció directa humana sinó que és un altre màquina (o bé la mateixa), mitjançant un programa de control, la que opera i controla el procés.

Hem descrit abans les qualitats de l'automatització com "una mínima intervenció humana i un màxim d'eficiència".

Aquestes eren les premisses de les que hom va partir a l'hora de construir, partint d'aparells independents, el sistema automàtic utilitzat en aquest treball, i que descriurem en aquest Apèndix, i els programes de control descrits en l'Apèndix B.

Una valoració potenciomètrica és el resultat d'una successió d'estats d'equilibri mesurats puntualment, que s'aconsegueixen variant la concentració de un o més reactius per diverses tècniques. La determinació del successius estats d'equilibri es fa tot seguint el potencial d'un o més elèctrodes, sensibles a una o més de les espècies presents en l'equilibri, aplicant un criteri d'estabilitat determinat, que intenta garantir, a criteri de l'experimentador, l'assoliment real per part del sistema de l'equilibri químic.

L'aplicació de l'automatització a la realització de valoracions potenciomètriques comporta dos avantatges molt clars:

1- El fet de poder incrementar el nombre de mesures experimentals, per a una mateixa valoració, en ésser el sistema automatitzat un "experimentador incansable", amb la conseqüent possibilitat d'increment de definició del sistema.

2- El poder garantir l'aplicació estricta del criteri d'estabilitat en totés i cada una de les mesures experimentals en estar lliure el sistema automàtic de la subjectivitat que afecta a l'experimentador humà.

Lògicament, hi ha altres avantatges com, entre d'altres, l'eliminació d'errors humans que habitualment es produeixen en provocar la variació de la concentració de les espècies presents en l'equilibri (per addició de reactius, per exemple) o l'obtenció d'un llistat dels potencials dels

successius estats d'equilibri, però que no poden considerar-se exclusius d'un sistema totalment automatitzat.

A fi i efecte de dur a terme el procés de valoració potenciomètrica, un sistema automatitzat ha de suportar les funcions que segueixen:

1 - Realitzar l'adquisició automàtica (simultània o alternativa) dels potencials químics mesurats.

2 - Controlar l'addició dels reactius a la cel.la de treball, mitjançant diverses microburetets, segons les diferents situacions experimentals.

3 - Aplicar els criteris d'equilibri químic establerts per l'experimentador a les diferents situacions del sistema en estudi.

Amb l'objectiu d'assolir correctament aquestes funcions hom ha dissenyat el sistema automàtic utilitzat en el present treball, el qual estava compost per:

* Un potenciòmetre digital que mesurava el potencial generat pel sistema químic a la cel.la termostatada.

* Varies buretets automàtiques que s'utilitzaven per variar les concentracions dels diferents components dels sistemes químics estudiats. El nombre de buretets utilitzat depenia de les característiques dels sistemes experimentals objectes d'estudi.

* Un microordinador que recollia les lectures del potenciòmetre, verificava l'assoliment de l'equilibri aplicant el criteri d'estabilitat i controlava l'addició dels reactius per part de les buretets.

Una descripció gràfica del sistema està recollida en la Figura A - I. Les connexions entre els diferents aparells, així com l'ordre de connexió estan recollits en la Figura A-II. La comunicació entre els diversos perifèrics es realitzava via interfases en sèrie RS-232-C.

L'interfase és la porta per la que es transmet l'informació entre mòduls interns d'un aparell (interfases internes) o entre dos instruments diferents (interfases externes). Segons la forma en que es transmeten les dades, podem distingir entre dues menes d'interfases: en paral·lel i en sèrie.

Les interfases en paral·lel transmeten tots els bits de les dades simultàniament i per línies separades. El nombre de línies de dades depèn del disseny de l'interfase, malgrat el nombre més corrent és el de vuit (Figura A-III). Les interfases en paral·lel són les que s'utilitzen amb preferència en el cas de les comunicacions internes entre mòduls d'un aparell, malgrat també s'utilitzen en les comunicacions externes, en especial en els casos de comunicació única entre dos aparells. Tanmateix, quan una interfase en paral·lel s'utilitza per a transmetre dades entre diferents instruments, cal addicionar a les vuit línies de dades un conjunt d'altres línies (anomenades línies d'adreça i línies de control) per permetre l'identificació i la verificació del funcionament dels instruments connectats (Figura A-IV). Això porta com a conseqüència l'utilització de moltes línies de connexió per a transmetre les dades, pel que molts fabricants opten, en aquest casos, per l'introducció d'interfases en sèrie.

En contrast amb les interfases en paral·lel, els sistemes de transmissió en sèrie treballen utilitzant una o dues línies de connexió (dues habitualment, una per entrada i l'altra per sortida de dades) per dur a terme totes les comunicacions entre aparells. Cada aparell genera un senyal

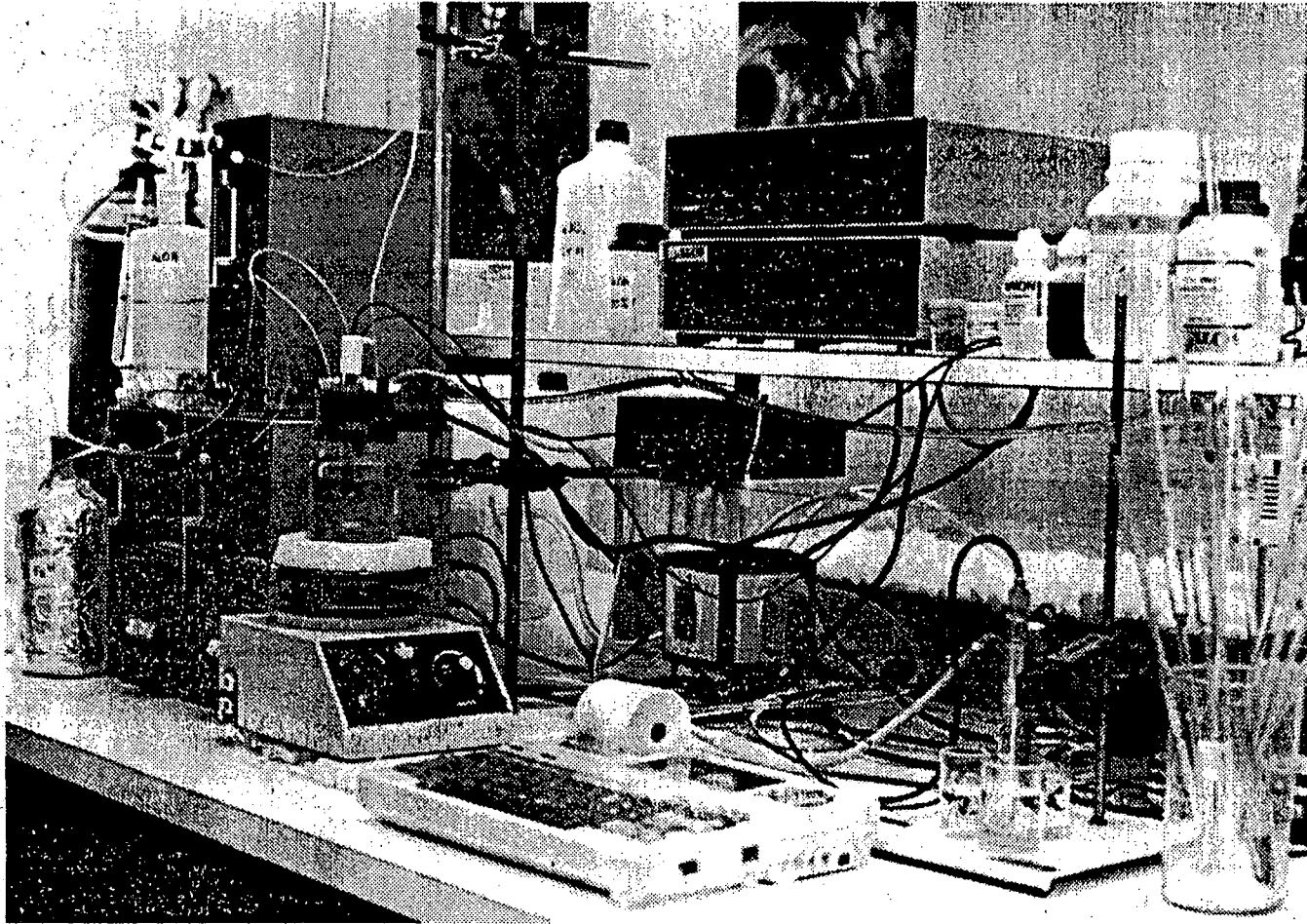


FIGURA A-I - Descripció gràfica del sistema experimental emprat.

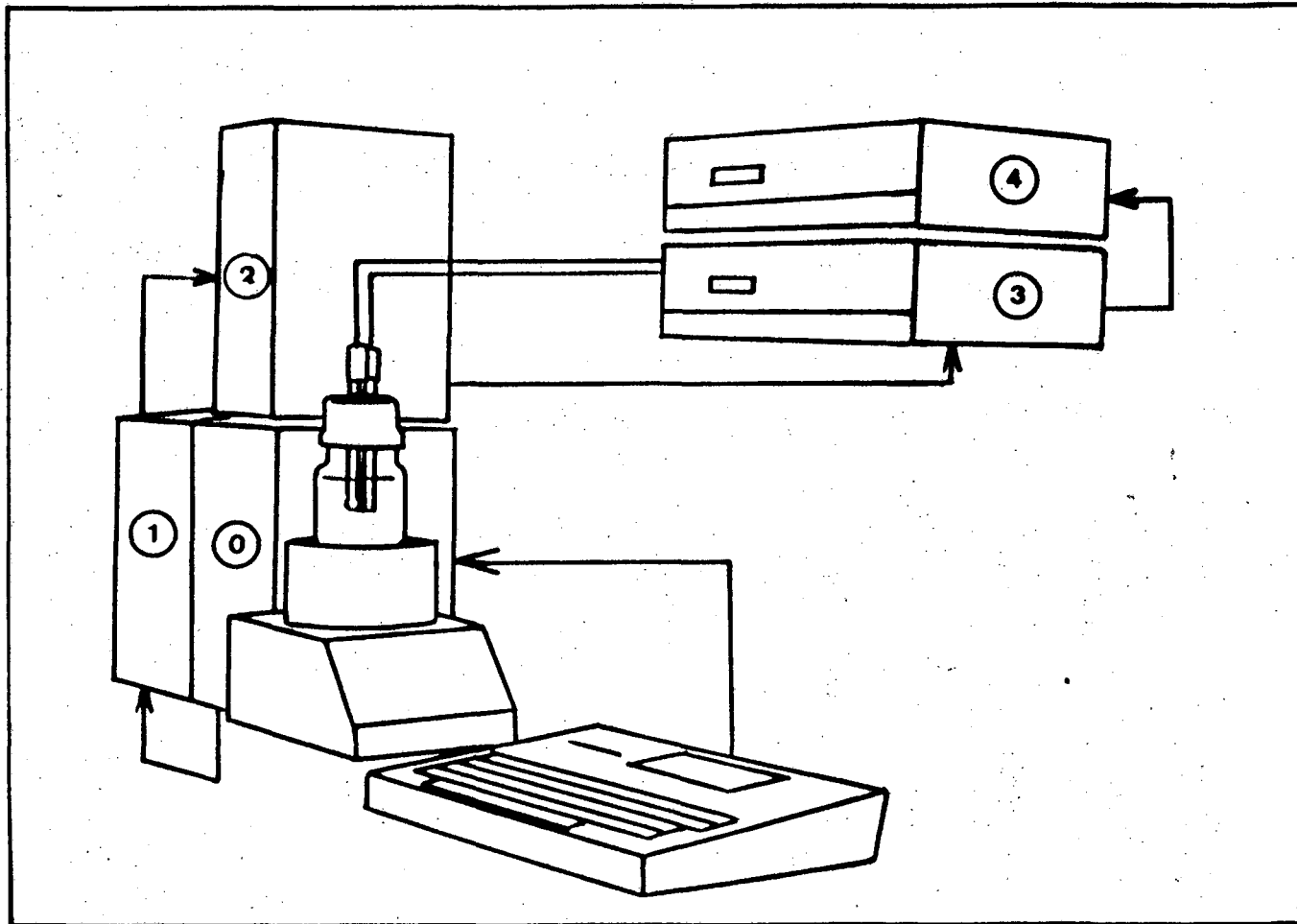


FIGURA A-II - Esquema de l'ordre de connexió dels diferents aparells del sistema automàtic de valoració.

de 8 bits que, mitjançant un convertidor paral·lel-sèrie (Figura A-V) serialitza les dades abans la seva transmissió. En arribar a l'altre cap de la connexió, un convertidor sèrie-paral·lel tradueix les dades altre cop en forma de senyal en paral·lel per a que sigui comprès per el segon aparell. La Figura A-VI mostra el mecanisme amb que es realitza aquesta transformació. En la major part de les interfases en sèrie, hom addiciona als 8 bits de dades uns bits extra al principi i al final de la cadena de dades que es transmeten. Habitualment, aquests bits addicionals són 1 bit d'inici ("start bit") que es col·loca al principi, i un o dos bits d'aturada ("stop bits") a la fi. La funció d'aquests bits extrems és la d'alertar a l'aparell receptor de la presència de dades a l'interfase (bit d'inici) i donar un petit temps a l'instrument per a que es prepari per a la recepció de noves dades (bits d'aturada).

La transmissió de les dades es fa a través d'un sistema de codificació, habitualment EBCDIC o ASCII. A més dels bits d'inici i d'aturada, cal addicionar també, en molts casos un bit de paritat per ajudar a la detecció d'errors.

Una de les interfases en sèrie de més ampla aplicació és la RS-232-C i molts fabricants d'aparells de laboratori subministren els seus instruments amb aquesta mena d'interfases (aquest és el cas de les buretes automàtiques CRISON usades en aquest treball) o tenen prevista la seva instal·lació a petició del client (cosa que va succeir en el nostre cas amb el potenciòmetre emprat).

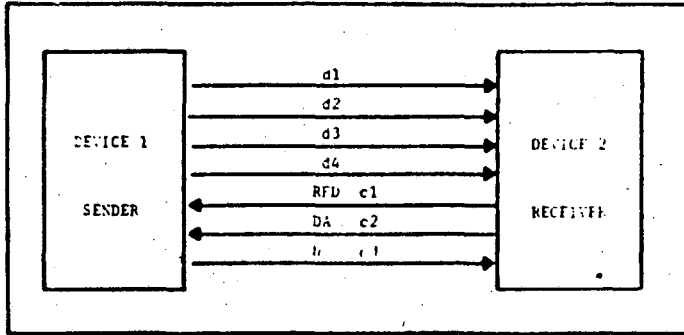


FIGURA A-III

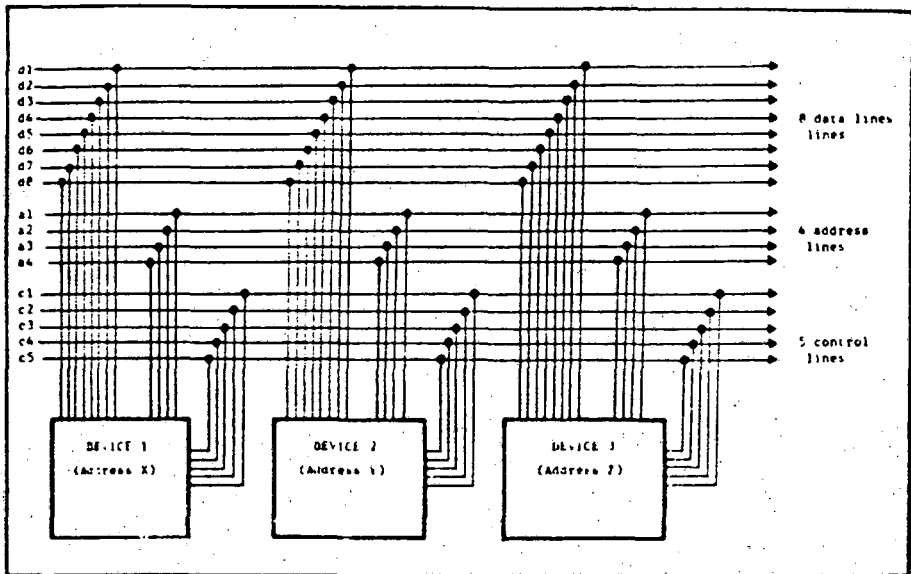


FIGURA A-IV

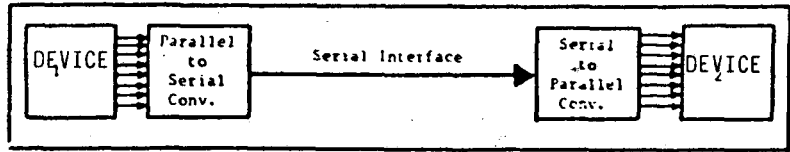


FIGURA A-V

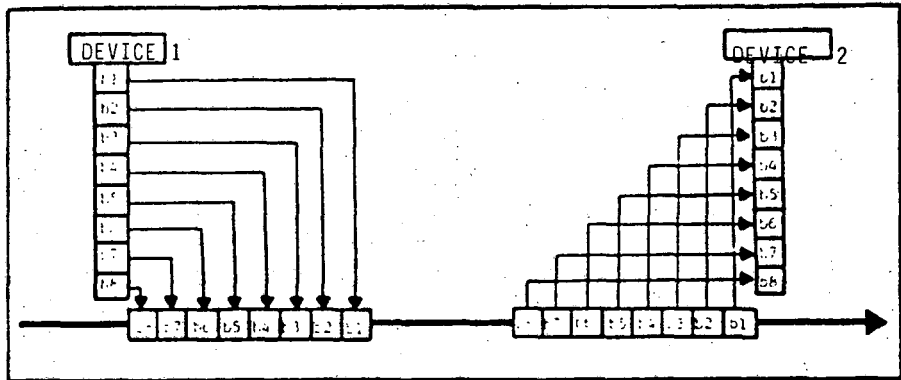


FIGURA A-VI

CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES DELS ÀPARELLS.

El muntatge utilitzat en el present treball està format per diversos instruments que, malgrat tenir un funcionament independent, poden ésser connectats entre ells per aconseguir un conjunt homogeni ideal per a tota mena de valoracions potenciomètriques. Les característiques de cada un dels aparells que formen part de l'equip automàtic utilitzat són les que segueixen:

1 - El potenciòmetre: L'instrument utilitzat en el present estudi ha estat un aparell digital de la marca CRISON, concretament el model DIGILAB 517. Aquest potenciòmetre pot realitzar tres menes de mesures: pH, mV relatius i mV absoluts. Concretament, el present treball ha estat realitzat íntegrament mesurant mV absoluts. En aquestes condicions, l'instrument efectua les mesures amb una precisió de ± 0.1 mV.

Aquest aparell està provist de compensació automàtica de temperatura mitjançant una sonda model PT 100 de CRISON. Aquesta sonda mesurava la temperatura del bany termostàtic i realitzava la compensació corresponent. En cap cas la variació de temperatura durant les valoracions efectuades fou superior a $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. La compensació de la temperatura pot efectuar-se també de forma manual.

Malgrat no disposar de sèrie de sortida RS-232-C, aquesta es pot incloure, sota comanda, en l'aparell. Això va possibilitar la seva utilització en el nostre sistema automàtic. Les mesures del potencial efectuades per l'aparell eren transmeses a l'ordinador a través d'aquesta interfase i els seus valors recollits per aquest per a ésser utilitzats en el control de la valoració.

2 - **Les buretes automàtiques** : En el present treball s'han utilitzat tres buretes automàtiques de la marca CRISON, de dos models diferents: dues AUTOBURETTE i una MICROBUR 2030.

Les primeres estan equipades amb un motor pas a pas de 1000 passes, mentre que la tercera porta un motor de 2500 passes, el que incrementa la seva precisió considerablement. Ambdós models accepten tota mena de xeringues de precisió, amb volums que van des de 25 fins a 1 ml. Les utilitzades en el present estudi són de la marca HAMILTON, de capacitats 10, 5 i 1 ml.

Malgrat la diferència de precisió, que beneficia al model MICROBUR 2030, les buretes del model AUTOBURETTE presenten l'avantatge de disposar d'un "display" digital que mostra en cada moment el volum total addicionat, el que permet seguir amb comoditat el procés de valoració. Això no és possible en el cas de la MICROBUR 2030. Un altre avantatge de les AUTOBURETTE és el poder regular la velocitat de desplaçament del pistó de la xeringa, en disposar d'un selector de velocitat amb 6 posicions quan la bureta és accionada manualment (un altre avantatge de l'AUTOBURETTE sobre la MICROBUR 2030) o amb 9 posicions si és accionada automàticament. La MICROBUR 2030 treballa a velocitat fixa, equivalent a la velocitat més alta de l'AUTOBURETTE.

Ambdós models es serveixen equipats amb interfase RS-232-C doble, una d'entrada i una de sortida, la qual cosa permet que siguin accionades mitjançant el microordinador o que transmetin l'informació a un altre aparell connectat a elles. Això fa que, tal i com es veu en la Figura A - II, aquests instruments estiguin connectats habitualment entre el microordinador i el potenciòmetre, que és l'aparell terminal.

En totes les valoracions en les que s'ha controlat l'addició de reactius a través del "display" de les AUTOBU-

RETTE, les diferències observades entre el volum ordenat i el que indicava el "display" eren iguals o inferiors a la precisió de l'aparell.

3 - El microordinador: El control del procés automatitzat l'ha dut a terme un microordinador de la marca EPSON, del model HX-20. Aquest aparell s'ha revelat com un instrument molt adient per a aquesta mena de processos puix reuneix dues qualitats importants, que són una gran versabilitat i unes dimensions molt reduïdes (290x215x44 mm). Malgrat aquestes mides tan petites, en el cas de l'aparell s'inclouen, a més del teclat, una pantalla gràfica de quarç líquid de 20 caràcters x 4 línies, una microimpressora gràfica d'impacte amb impressió a 24 columnes i un microcassette (opcional). A part d'això, pot acoblar-se-li una unitat de diskettes, un "modem", i té previstes connexions per un cassette extern, un monitor extern i una impressora externa, a més de comptar amb dues interfases en sèrie, una de les quals és RS-232-C. Totes aquestes qualitats van fer que l'elecció de la unitat central del sistema automatitzat es decantés per aquest model. La descripció física del microordinador es mostra en les Figures A - VII i A - VIII i la configuració bàsica es recull a la Figura A - IX.

En el cas del present treball, no es va creure necessari adquirir el microcassette incorporat puix aquest model està concebut com un microordinador portàtil i compta amb una bateria incorporada, amb una autonomia de 40 hores, que li permet mantenir en la memòria central fins a 5 programes diferents, que poden ésser inicialitzats a partir del menú o bé accedint, mitjançant una instrucció en BASIC, a l'àrea de programació corresponent. Aquest ordinador conté un mecanisme de seguretat que, quan la bateria disminueix la seva càrrega fins a un nivell establert, desconnecta totes les operacions preveient així la possible pèrdua dels programes per descàrrega de la bateria. L'aparell es subminis-

tra amb un petit transformador que permet que pogui funcionar connectat a la xarxa elèctrica i carregar la bateria en cas de necessitat.

L'EPSON HX-20 té una memòria ROM de 32 KB i una RAM de 16 KB, com es pot veure a la Figura A - IX i el llenguatge utilitzat és el BASIC - Microsoft, molt evolucionat i fàcil d'usar. Malgrat no gaudir d'una capacitat de memòria molt gran, per als propòsits desitjats no hi ha hagut problemes de saturació en cap dels experiments realitzats.

L'interfase RS-232-C presenta les característiques descrites anteriorment. A través d'ella el microordinador es comunicava amb els diferents perifèrics (buretes i potenciòmetre). Les instruccions es transmetien mitjançant un senyal de 8 bits, un dels quals era de paritat, amb dos bits addicionals, un d'inici i un d'aturada.

Els senyals de resposta dels diferents perifèrics es reflexaven a la pantalla de quarç líquid i les dades desitjades impreses en paper mitjançant la microimpressora. Les operacions necessàries per a realitzar aquests processos formen els programes de control descrits en l'Apèndix B.

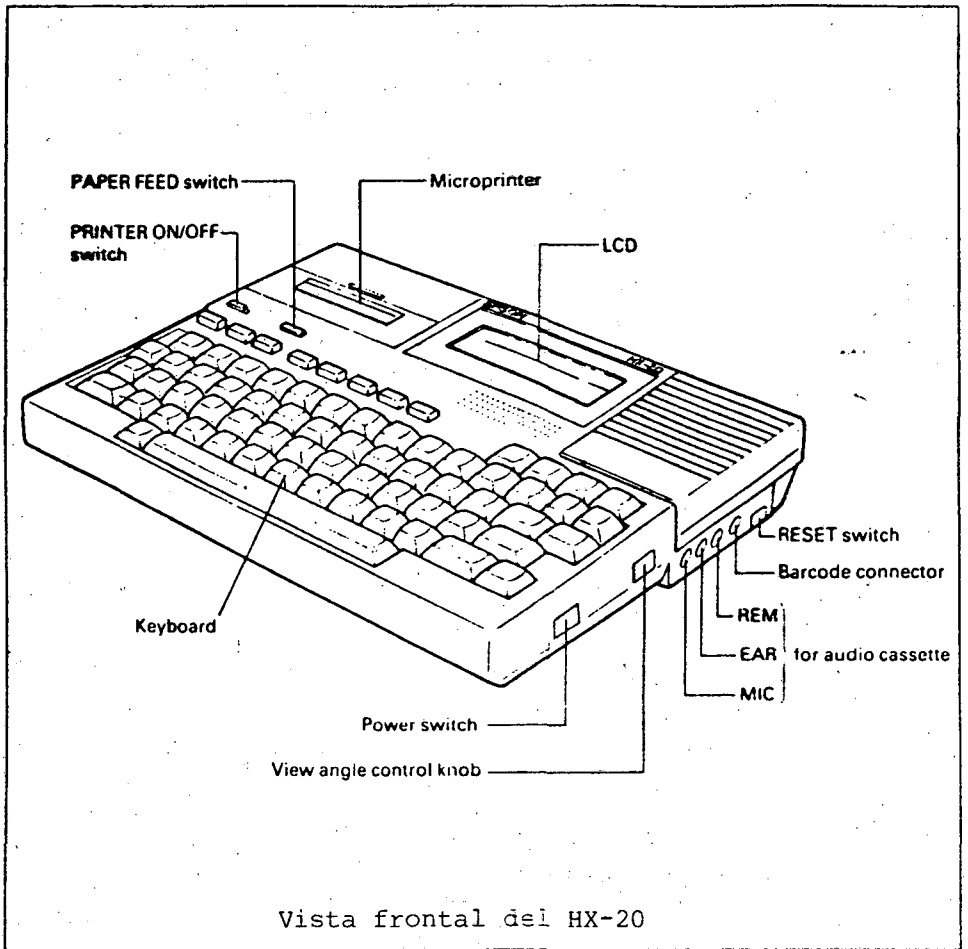


FIGURA A-VII

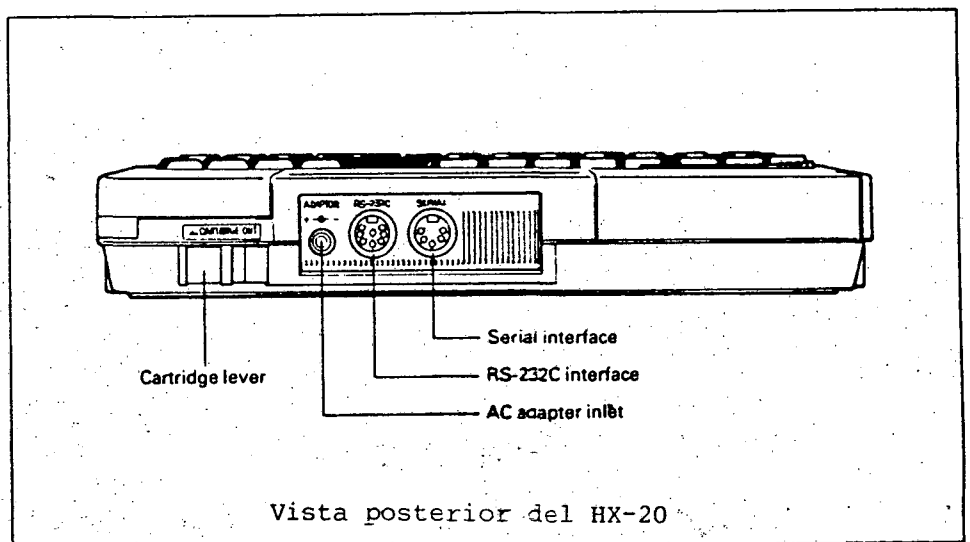


FIGURA A-VIII

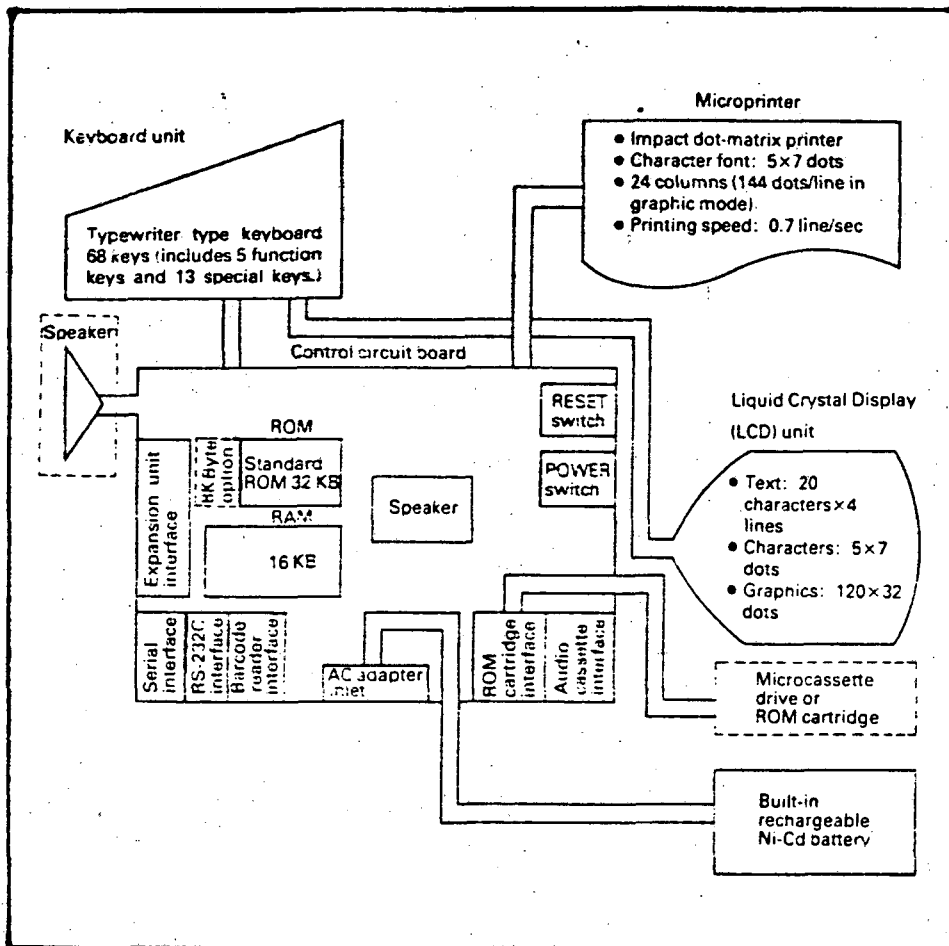


FIGURA A-IX - Configuració bàsica del HX-20

DISCUSSIÓ.

El sistema automàtic utilitzat en el present treball s'ha revelat com molt eficient, precís i robust. Durant quatre anys ha estat funcionant gairebé sense interrupció, destacant la reproduïbilitat de les mesures i l'absència total d'avaries. Cal destacar també la seva gran flexibilitat, puix malgrat els programes descrits en l'Apèndix B estan dissenyats per al muntatge que apareix a les Figures A-I i A-II, en alguns casos, prèvia modificació dels programes de control, s'ha comprovat la seva resposta en configuracions diferents de la allí mostrada i que estaven formades per una, dues o tres buretes i un o dos potenciòmetres, sense presentar cap mena de problemes d'acoblament. Això ens fa pensar que podria suportar, sense complicacions addicionals, més perifèrics fins arribar al nombre màxim de 10 que estableixen les característiques de l'interfase RS-232-C.

El canvi de les xeringues i de les dissolucions es realitzava còmodament, en especial en les AUTOBURETTE en disposar aquestes d'un programa d'autoneteja que omplia i buidava dues vegades la xeringa abans d'omplir-la definitivament, podent repetir el procés tantes vegades com es creia necessari abans d'iniciar la valoració, per a assegurar que la solució continguda a la xeringa corresponia realment a la de la solució que s'utilitzava en la valoració. En el cas de la MICROBUR 2030, aquest procés s'efectuava mitjançant el programa MANUAL, descrit també a l'Apèndix B, que, com el seu nom indica, serveix per a accionar les funcions de les buretes i el potenciòmetre per interacció directa entre l'experiment i l'experimentador (sistema "on line").

Cal destacar, per finalitzar, la bona disposició de la firma CRISON a col.laborar en el muntatge d'aquest sistema automàtic, donant-nos l'informació tècnica necessària dels seus aparells i aconseguint-nos la que no era estrictament de la seva competència, com fou el cas de la relativa a la comunicació del microordinador EPSON HX-20 amb els aparells fabricats per ells.

INTRODUCCIÓ.

En realitzar una valoració potenciomètrica, un experimentador ha de dur a terme una sèrie d'accions, com addicionar reactius, llegir les dades del potenciómetre, controlar l'assoliment del criteri d'equilibri, etc. L'ordre en que aquestes es realitzen no és aleatori, sinó que segueix una estratègia que ha estat adquirida a base d'estudi i pràctica per la persona que les realitza. A partir de les dades que obté i recull, pren decisions sobre l'assoliment del criteri d'equilibri, canvis en els volums a addicionar previstos inicialment, si un punt no arriba a l'equilibri, si l'experiment pot donar-se ja per acabat, etc. Totes aquestes accions a realitzar (en l'ordre adient) i decisions a prendre ha d'efectuar-les el sistema automàtic si pretén suplir amb eficiència a l'experimentador humà. Caldrà doncs partir d'elles a l'hora de dissenyar els programes de control del sistema.

No totes les valoracions potenciomètriques presenten les mateixes característiques, com és ben conegut. Tenim doncs, a l'hora de dissenyar el programa de control del sistema automàtic, dues possibilitats : desenvolupar un programa vàl.lid en tots els casos possibles, el que implica un programa llarg i complex i que requereix un gran nombre d'experiències de diferents característiques per a posar-lo a punt, o dissenyar una família de programes, cada un d'ells específic per a un cas concret. Aquesta segona possibilitat,

que ha estat l'escollida en el nostre cas, permet l'utilització de programes més senzills i d'aplicació més ràpida.

Com a conseqüència dels criteris exposats, van desenvolupar-se els programes DGRAN i TITRO, que descriurem més tard. Tanmateix, el primogènit no fou cap d'aquests dos sinó un de molt més senzill, el programa MANUAL, que està pensat per actuar en interacció directa entre l'experiment i l'experimentador humà. Malgrat les operacions a realitzar són les mateixes, la filosofia dels programes és ben diversa i està íntimament relacionada amb les diferents característiques dels processos per als que han estat pensats, com podrem veure tot seguit.

L'operativitat d'aquests programes en les diferents situacions experimentals presentades en la present Tesi Doctoral ha permès que s'assolissin totes les característiques dels sistemes automatitzats descrites en l'Apèndix A.

PROGRAMA "MANUAL".

Aquest programa fou el primer que es va construir. En el moment d'ensamblar el sistema automàtic, el primer problema a superar no era dissenyar un procés d'adquisició de dades i control de la valoració potenciomètrica sinó un altre molt més primari: aconseguir que l'ordinador pogués comunicar-se amb els perifèrics de forma adient, per a esdevenir apte per a donar/rebre informació als/dels diferents aparells connectats a ell. D'aquesta necessitat va néixer el programa MANUAL.

Mitjançant unes instruccions d'inicialització, que comentarem més tard, el programa estableix la comunicació directa de l'ordinador amb els perifèrics i aquests es tro-

ben en disposició de donar/rebre informació. En aquest cas, l'ordinador intervé només com a vehicle de transmissió de dades entre els perifèrics i la persona que el manipula, pel que l'experimentador humà haurà d'introduir manualment tots els paràmetres necessaris per a que els perifèrics realitzin les seves funcions. Malgrat aquest no és un mètode massa avantatjós per a realitzar valoracions potenciomètriques (i tampoc pot considerar-se molt automatitzat.), sí resulta de molta utilitat en un seguit d'operacions que cal efectuar abans d'iniciar el procés de valoració :

* Per a comprovar la resposta de cada un dels aparells.

* Per a accionar els pistons de les buretes amb l'objecte de realitzarles operacions de càrrega, descàrrega i neteja de les xeringues (la qual cosa, en el cas de les buretes MICROBUR 2030, només pot fer-se de forma automàtica).

* Per a addicionar el volum desitjat de cada un dels reactius que configurarà la solució de treball, S.T., a partir de les dissolucions preparades per a la valoració.

El llistat del programa, es recull a la Taula B.1.
Anem a comentar-lo tot seguit.

Funcionament del Programa MANUAL.

Després d'esborrar la pantalla, especificar-ne les dimensions i col·locar al cursor al marge superior esquerre (línies 10-30), la línia 40 estableix el nombre màxim de caràcters per línia que poden ésser transmesos via interfase RS-232C (representada per l'expressió "COM0:"). El valor atribuït, 255, és equivalent a un nombre infinit de caràcters. A les línies 60 i 70 s'obren sengles fitxers d'entrada i sortida de dades i s'estableixen les condicions de la co-

TAULA B-1 - Llistat del programa de control "MANUAL".

MANUAL

```
10 CLEAR
20 WIDTH 20,4,1
30 LOCATE 0,0,1
40 WIDTH"COM0:",255
50 ON ERROR GOTO 150
60 OPEN "I",#1,"COM0:(57
E2F)"
70 OPEN"O",#2,"COM0:"
80 INPUT"ready":S$
90 IF S$<>"S" THEN 130
100 K$=INKEY$: PRINT#2,K
$:
110 A$=INPUT$(LOF(1),1):
PRINT A$:
120 GOTO 100
130 WIDTH 40,8,3
140 GOTO 170
150 IF ERR=53 THEN RESUM
E
160 ON ERROR GOTO 0
170 CLOSE
```