



UNIVERSITAT  
AUTONOMA  
DE BARCELONA  
COLLEGI  
UNIVERSITARI  
DE GIRONA

FORMACIÓ DE COMPLEXOS EN SOLU-  
CIÓ AQUOSA ENTRE LLIGANDS  
ORGÀNICS AMB GRUPS CARBOXÍLICS  
I ELS IONS Fe(II) I Fe(III).  
REPERCUSIÓ EN ELS EQUILIBRIS DE  
DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID DE  
Fe(III).

Memòria que presenta na  
Victòria dels Angels Salvadó i  
Martin per a optar al grau de  
Doctor en Ciències, Secció de  
Química.

Universitat Autònoma de Barcelona  
Servei de Biblioteques



752 1500410213

Girona, gener del 1987.



UNIVERSITAT  
AUTÒNOMA  
DE BARCELONA  
COL·LEGI  
UNIVERSITARI  
DE GIRONA

FORMACIÓ DE COMPLEXOS EN SOLU-  
CIÓ AQUOSA ENTRE LLIGANDS  
ORGÀNICS AMB GRUPS CARBOXÍLICS  
I ELS IONS Fe(II) I Fe(III).  
REPERCUSIÓ EN ELS EQUILIBRIS DE  
DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID DE  
Fe(III).

Memòria que presenta na  
Victòria dels Angels Salvadó i  
Martín 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 :  
"FORMACIÓ DE COMPLEXOS EN SOLUCIÓ  
AQUOSA ENTRE LLIGANDS ORGÀNICS AMB  
GRUPS CARBOXÍLICS I ELS IONS Fe(II)  
I Fe(III). REPERCUSIÓ EN ELS EQUI-  
LIBRIS DE DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID  
DE Fe(III), ha estat realitzada sota  
la meva direcció per na **Victòria  
dels Angels Salvadó i Martin,** Lli-  
cenciada en Ciències ( Secció de  
Química ).

  
Bellaterra, 23 de gener del 1987.

## ÍNDIX

|   |    |
|---|----|
| <b>CAPÍTOL 1 - INTRODUCCIÓ</b> .....  | 1  |
| OBJECTIUS .....   | 6  |
| BIBLIOGRAFIA .....  | 9  |
| <br>  |    |
| <b>CAPÍTOL 2 - ESTUDI COMPARATIU DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe(III)<br/>AMB DIFERENTS ÀCIDS CARBOXÍLICS EN SOLUCIÓ AQUOSA.</b> |    |
| INTRODUCCIÓ .....   | 13 |
| EXPERIMENTAL .....  | 14 |
| Reactius, Solucions i Aparells .....  | 14 |
| Mètode d'investigació .....   | 15 |
| RESULTATS I CÀLCULS .....   | 19 |
| DISCUSSIÓ .....   | 28 |
| BIBLIOGRAFIA .....  | 32 |
| <br>  |    |
| <b>CAPÍTOL 3 - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS<br/>ENTRE EL FERRO(III) I L'ÀCID TARTÀRIC</b> .....                  | 34 |
| INTRODUCCIÓ .....   | 35 |
| <b>3A - ESTUDI DELS EQUILIBRIS PROTOLÍTICS DEL SISTEMA<br/>H<sup>+</sup> - TARTRAT</b> .....                              | 38 |
| EXPERIMENTAL .....  | 38 |
| Reactius, Solucions i Aparells .....  | 38 |
| Mètode d'investigació .....   | 39 |
| RESULTATS I CÀLCULS .....   | 42 |
| Tractament Gràfic .....   | 43 |
| Tractament Numèric .....  | 48 |
| DISCUSSIÓ .....   | 50 |
| <b>3B - ESTUDI DEL SISTEMA FERRO(III) - TARTRAT</b> .....   | 55 |
| EXPERIMENTAL .....  | 57 |
| Reactius, Solucions i Aparells .....  | 57 |
| <b>B-1. ESTUDI DE LA ZONA ÀCIDA</b> .....   | 58 |



|  |            |
|--|------------|
| EXPERIMENTAL .....   | 58         |
| Mètode d'investigació .....  | 58         |
| RESULTATS I CÀLCULS .....  | 61         |
| DISCUSSIÓ .....  | 69         |
| B-2. SISTEMA Fe(III)-TARTRAT(ZONA BÀSICA) ...                              | 72         |
| EXPERIMENTAL .....   | 72         |
| Mètode d'investigació .....  | 72         |
| RESULTATS I CÀLCULS .....  | 76         |
| DISCUSSIÓ .....  | 79         |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 81         |
| <b>CAPÍTOL 4 - ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe(III) AMB</b>                |            |
| L'ÀCID MALÒNIC EN SOLUCIÓ ÀCIDA .....                                      | 84         |
| INTRODUCCIÓ .....  | 85         |
| <b>4A - <u>ESTUDI DELS EQUILIBRIS PROTOLÍTIQUES DEL SISTEMA</u></b>        |            |
| <u>H<sup>+</sup> - MALONAT</u> .....                                       | 87         |
| EXPERIMENTAL .....   | 88         |
| Reactius, Solucions i Aparells .....                                       | 88         |
| Mètode d'investigació .....  | 89         |
| RESULTATS I CÀLCULS .....  | 92         |
| Tractament Gràfic .....  | 92         |
| Tractament Numèric .....   | 95         |
| Confrontació dels resultats .....  | 96         |
| DISCUSSIÓ .....  | 101        |
| <b>4B - <u>ESTUDI DEL SISTEMA TERNARI H<sup>+</sup> - FERRO(III) -</u></b> |            |
| <u>MALONAT</u> .....   | 105        |
| EXPERIMENTAL .....   | 106        |
| Reactius, Solucions i Aparells .....                                       | 106        |
| Mètode d'investigació .....  | 107        |
| RESULTATS I CÀLCULS .....  | 110        |
| DISCUSSIÓ .....  | 113        |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 117        |
| <br><b>CAPÍTOL 5 - INFLUÈNCIA DE LA PRESÈNCIA DE Fe(II) EN LA</b>          |            |
| <b>COMPLEXACIÓ DE Fe(III) AMB ELS ÀCIDS TARTÀRIC, MALÒNIC I</b>            |            |
| <b>CÍTRIC. ....</b>  | <b>120</b> |
| INTRODUCCIÓ .....  | 121        |
| <b>5A - SISTEMES TERNARIS Fe(II)-LLIGAND .....</b>                         | <b>123</b> |

|  |     |
|--|-----|
| EXPERIMENTAL .....                                     | 123 |
| Reactius, Solucions i Aparells .....                   | 123 |
| Mètode d'investigació .....                            | 124 |
| A1. SISTEMA Fe(II)-TARTRAT .....                       | 125 |
| EXPERIMENTAL .....                                     | 125 |
| RESULTATS I CÀLCULS .....                              | 126 |
| A2. SISTEMA Fe(II)-MALONAT .....                       | 131 |
| EXPERIMENTAL .....                                     | 131 |
| RESULTATS I CÀLCULS .....                              | 131 |
| A3. SISTEMA Fe(III)-CITRAT .....                       | 136 |
| EXPERIMENTAL .....                                     | 136 |
| RESULTATS I CÀLCULS .....                              | 137 |
| DISCUSSIÓ .....  | 142 |
| 5B - CARACTERITZACIÓ DELS POSSIBLES SISTEMES           |     |
| MIXTES .....   | 144 |
| EXPERIMENTAL .....                                     | 144 |
| Reactius, solucions i Aparells .....                   | 144 |
| Mètode d'investigació .....                            | 145 |
| B1. SISTEMA Fe(II)-Fe(III)-TARTRAT .....               | 148 |
| CÀLCULS I RESULTATS .....                              | 148 |
| B2. SISTEMA Fe(II)-Fe(III)-MALONAT .....               | 152 |
| CÀLCULS I RESULTATS .....                              | 152 |
| B3. SISTEMA Fe(II)-Fe(III)-CITRAT .....                | 155 |
| CÀLCULS I RESULTATS .....                              | 155 |
| DISCUSSIÓ .....  | 158 |
| BIBLIOGRAFIA .....                                     | 160 |
| CAPÍTOL 6. ESTUDI DE L'EXTRACCIÓ DEL Fe(III) AMB DEHPA |     |
| AMB PRESENCIA D'ÀCID TARTÀRIC .....                    | 162 |
| INTRODUCCIÓ .....                                      | 163 |
| CARACTERÍSTIQUES DE L'EXTRACTANT:DEHPA .               | 166 |
| A. ESTUDI DE L'EXTRACCIÓ DEL FERRO(III) AMB            |     |
| DEHPA .....  | 170 |
| EXPERIMENTAL .....                                     | 171 |
| MÈTODE D'INVESTIGACIÓ .....                            | 172 |
| CÀLCULS I RESULTATS .....                              | 175 |
| DISCUSSIÓ .....  | 183 |
| B. ESTUDI DE L'EXTRACCIÓ DEL Fe(III) AMB DEHPA         |     |

|  |     |
|--|-----|
| AMB PRESENCIA D'ÀCID TARTÀRIC EN SOLUCIÓ   |     |
| AQUOSA .....   | 185 |
| EXPERIMENTAL .....   | 186 |
| MÈTODE D'INVESTIGACIÓ .....  | 186 |
| CÀLCULS I RESULTATS .....  | 187 |
| DISCUSSIÓ .....  | 192 |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 194 |
| <b>APÈNDIXS</b> .....  | 199 |
| <b>A - SISTEMA AUTOMATITZAT PER AL CONTROL I ADQUI-</b><br><b>CIÓ DE DADES EN PROCESSOS POTENCIOMÈTRICS</b> .... | 200 |
| INTRODUCCIÓ .....  | 200 |
| CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES DELS  |     |
| APARELLS .....   | 208 |
| DISCUSSIÓ .....  | 214 |
| <b>B - REACTIUS I SOLUCIONS</b> .....  | 216 |
| <b>C - PROGRAMES DE CONTROL I DE CÀLCUL UTILITZATS EN EL</b><br><b>SEGUIMENT DE L'ELÈCTRODE REDOX</b> .....      | 223 |
| <b>D - MESURES RADIOQUÍMIQUES</b> .....  | 227 |
| <b>CONCLUSIONS</b> .....   | 231 |

CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ.

L'estudi que presentem forma part d'un ampli projecte d'investigació que, desenvolupat en diferents laboratoris (Química-Col·legi Universitari de Girona, Química Analítica-UAB i Dpto. di Chimica Analitica-Università di Torino), tracta sobre el comportament en solució dels ions  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  en presència de lligands orgànics amb grups carboxílics i que són presents al medi natural. Tot tenint en conte tan les possibles aplicacions d'aquests estudis al modelatge de fluids biològics com les seves repercussions en altres processos de química en solució. En aquest contexte hem portat a terme els treballs que es recullen a la memoria present fent servir una metodologia sistemàtica tan per l'elecció dels lligands objecte d'un estudi exhaustiu com en l'investigació de cada sistema concret. D'aquesta forma, l'estudi ens ha portat a investigar l'interacció dels ions  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ , separadament, amb diversos àcids carboxílics així com el comportament de sistemes en que el ferro era present en ambdós estats d'oxidació (no hem d'oblidar que al medi natural, el parell  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  juga sovint un paper clau en els mecanismes biològics, per exemple l'efecte conegut com "ferrous wheel" (1) en cicles metabòlics amb presència d'àcids carboxílics).

L'informació bibliogràfica sobre el comportament d'aquests ions en presència d'àcids carboxílics es prou

extensa (2-21). Sobre aquesta informació hem d'observar tres fets fonamentals, per una banda, les referències més profúses sobre l'ió fèrric envers l'ió ferròs, en segon lloc la gran diferència d'estabilitat dels complexos de Fe(III) i Fe(II) amb qualsevol d'aquests lligands en favor de l'ió fèrric i en tercer lloc la gran dispersió sobre els models de comportament que per un mateix sistema aporten els diferents autors.

El primer fet comentat pot ésser degut tan a la presència majoritaria de la forma Fe(III) com a una conseqüència del segon fet, és a dir, la tendència més gran del Fe(III) envers al Fe(II) a la formació de complexos amb aquest tipus de lligands. Hem de tenir presents les diferents característiques acceptores de ambdues espècies, l'ió  $Fe^{3+}$  té propietats d'àcid dur, segons la classificació d'en Pearson (22), mentre que el Fe(II) es considerat com àcid "borderline"; així mateix, els lligands considerats tenen propietats de bases dures (tot seguint la classificació esmentada) i donada la preferència de donadors per acceptors de les mateixes característiques, trovariem l'explicació al segon fet considerat. En quan al tercer fet, es a dir, la dispersió de models per aquests sistemes, pot atribuir-se, en primer lloc, a metodologies d'estudi poc adients, ja que per exemple, alguns autors no consideren les propietats àcides dels ions metalls, especialment del Ferro(III), que són determinants en la caracterització d'espècies complexes en solució aquosa; en segon lloc els resultats obtinguts estan molt intimament lligats a la dificultat d'estudi dels sistemes, especialment aquells que impliquen la presència de Fe(III), donat el comportament específic, en solució aquosa, d'aquest ió. Són ben conegudes les propietats àcides de l'ió fèrric en solució aquosa, tan és així que per evitar els processos d'hidròlisi hem d'acondicionar les seves solucions a un valor de pH a l'entorn de zero. Tot i això, un punt conflictiu esdevé de la indeterminació dels productes d'hidròlisi que, encara l'abundant informació sobre el tema

(23-25) es manifesta, per exemple, en l'acceptació parcial (segons els autors) de l'espècie  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  mentre que espècies més complexes com  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  són generalment incloses en la major part dels models. Un altre motiu de dificultat neix de la baixa velocitat de les reaccions d'hidròlisi (23,24), el que es tradueix en un pròces inevitablement lent per aconseguir l'estat d'equilibri, donant lloc a que situacions metaestables siguin considerades com estats reals d'equilibri químic. Aquests inconvenients explicarien el fet de les restriccions, en les mesures experimentals sobre els sistemes estudiats de Fe(III), a les zones àcides.

La situació descrita es veu reflexada en els treballs que presentem. tan és així que els estudis referits a les interaccions entre els lligands carboxílics i l'ió fèrric han requerit una atenció molt més extensa que els corresponents amb l'ió ferrós. Hem de puntualitzar, si més no, que l'importància dels estudis sobre el Fe(III) ha jugat també un paper significatiu. Tot fent ús d'aquests motius l'elecció dels sistemes objecte d'estudi es va determinar en funció dels efectes complexants que els diferents lligands carboxílics observaren amb respecte l'ió fèrric.

D'altra banda, els resultats sobre els sistemes ferro-lligand confirmen les característiques protolítiques de les espècies químiques formades i es per això que el control experimental de la variable acidesa es una de les claus per establir la fiabilitat dels models de comportament. En aquest sentit, els nostres estudis s'han basat en el control rigorós del paràmetre acidesa i ha estat interpretat com la variable mestra tan de les nostres observacions experimentals com del modelatge objecte d'investigació.

En el procés d'investigació sistemàtica que hem plantejat s'ha portat a terme, previ coneixement de l'informació adient, l'estudi de solucions que contenen alhora els

ions fèrric i ferròs (en quantitats apreciables) en presència de un dels diferents lligands estudiats. Aquest estudi no és gratuït, encara que coneixem la diferència d'estabilitat entre els complexos de cadascun dels ions: és prou coneguda la formació de complexos sòlids entre un lligand i les espècies  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$  com a components del mateix complex (blau de Prússia). D'altra banda, la formació de complexos ternaris entre un lligand multidentat i dos ions metàl·lics (complexos mixtes heteronuclears) s'ha reconegut en alguns casos de procediments analítics com l'extracció (26), polarografia (27) i valoracions complexomètriques (28).

Finalment hem investigat els efectes que la formació de complexos, en els sistemes objecte d'estudi, exerceix sobre processos de separació dels ions metàl·lics, concretament processos d'extracció líquid-líquid (normalment un dissolvent orgànic, immiscible amb la solució aquosa, origina la fase orgànica). Sobre aquest tema són ben conegudes les repercussions que, la modificació de la composició d'una de les fases, produeix sobre el procés de transferència de matèria, tot modificant el model de comportament del sistema. Aquests efectes poden ésser de signe diferent, en el cas que la modificació corresponent impliqui un augment del procés d'extracció, l'efecte s'anomena sinergisme, si el que es produeix és una disminució, l'efecte esdevé antisinèrgic. Habitualment, el sinergisme sol ésser provocat per una modificació del sistema extractant, en general una addició d'un nou reactiu extractant a la fase orgànica que provoqui la formació, amb el component que s'extrau, d'una espècie mixta de lligand (participant el reactiu inicial de la fase orgànica) a la solució orgànica (29). La formació de complexos estables de l'espècie que s'extreu a la fase aquosa, provoca, en general, l'efecte contrari. És a dir. De totes formes, i especialment en aquest segon cas, l'efecte, sobre l'extracció, basat en la formació de complexos a la fase aquosa depèn del comportament de l'extractant. En aquest sentit un extractant que es comporti com intercan-



viador anionic necessita per a extraure ions metal·lics, que aquests estiguin en solució aquosa formen espècies complexes anioniques. En qualsevol cas, les prediccions sobre el comportament dels sistemes d'extracció considerats no segueixen un mecanisme universal. D'ací l'importancia d'una caracterització específica tot seguint una metodologia adient en l'investigació dels sistemes concrets.

### OBJECTIUS.

Dins del plantejament genèric que ens dona l'informació descrita anteriorment, hem volgut concretar la nostra contribució a l'entorn dels objectius que segueixen:

1. Elecció de sistemes metall-lligand que suposi una interacció positiva envers la formació d'espècies complexes en solució. Aquesta part es basa en l'estudi sobre les corbes de valoració àcid-base de diferents lligands carboxílics en presència de l'ió  $Fe^{3+}$ .
2. Estudi detallat dels sistemes lligand-Fe(III) elegits, tot considerant l'informació adient o la generació de la mateixa sobre els sistemes binaris que constitueixen els equilibris protolítics dels àcids carboxílics d'una banda, i els equilibris d'hidròlisi de l'ió Fe(III) d'una altra.
3. Estudi sistemàtic dels sistemes lligand-Fe(II) elegits. Com en el cas anterior, es necessaria l'informació adient sobre els sistemes binaris corresponents, tot i tenint en conte que els processos d'hidròlisi del Fe(II) són molt menys determinants que en els estudis amb Fe(III).

4. Estudi de l'interacció simultànea de cadascun dels lligands elegits amb els ions  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  presents a la solució. Es verificaren els resultats obtinguts en 2 i 3 mitjançant mesures directes de l'activitat del parell  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .
5. Caracterització dels efectes que, sobre els processos d'extracció líquid-líquid de  $\text{Fe(III)}$  exerceixen la formació de complexos estables  $\text{Fe(III)}$ -àcid carboxílic en solució aquosa.

La realització d'aquests objectius implica la generació d'una informació experimental basada en mètodes, avui dia, convencionals, d'estudis d'equilibris en solució (30). En aquest sentit hem fet servir el mètode del medi iònic inert, consistent en la utilització d'un electrolit que no participa en les reaccions de complexació que s'investiguen, tot mantenint constant els coeficients d'activitat dels components que interaccionen. En el nostre cas hem emprat  $\text{NaNO}_3$  0.5 M com a medi adient per als nostres objectius.

En la producció de les dades experimentals hem fet servir de forma sistemàtica la potenciometria com a tècnica instrumental en els estudis en solució aquosa. Les dades sobre els equilibris de distribució líquid-líquid han estat generades tot fent servir el comptatge de radiació previ marcatge amb radioisòtop  $^{59}\text{Fe}^{3+}$ . Dades espectrofotomètriques varen completar l'informació experimental sobre aquest estudi.

La necessitat d'una adquisició continua de dades experimentals en els estudis de formació de complexos en solució aquosa, es va satisfer plenament amb el desenvolupament d'un sistema automatitzat (Apèndix A) per al control de les experiències potenciomètriques. La realització d'aquest sistema ha estat conjunta amb el professor X. Ribas al nostre laboratori del Col·legi Universitari de Girona.

En el tractament de les dades s'han fet servir tan mètodes gràfics com numèrics, encara que el refinament dels resultats gràfics com el tractament exhaustiu dels sistemes més complicats s'ha portat a terme numèricament tot fent servir els programes específics per a les dades potenciomètriques i de distribució. En tots els càlculs s'ha partit de la suposició simple consistent en el compliment de la llei d'acció de masses en l'interval de concentracions considerades.

La memoria present s'ha estructurat en Capítols succesius que contenen la descripció dels diferents treballs realitzats, reflexant el procés d'estudi sistemàtic sobre els sistemes investigats. Els apèndixs que són inclosos de forma separada especifiquen el desenvolupament particular d'eines de treball o procesos experimentals, emprats en més d'un estudi.

BIBLIOGRAFIA.

1. Harrison, P.M.; Hoore, R.J.; "Metals in Biochemistry".  
Chapmann & Hall Ltd. (1980).
2. Bobtelsky, Jordan, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2286 (1947).
3. Green, Parkins, J. Phys. Chem., **65**, 1658 (1961).
4. Stary J., Analyt. Chim. Acta, **28**, 132 (1963).
5. Timberlake C.F., J. Chem. Soc., 1229 (1964).
6. Gallet J.P., Paris R.A., Analyt. Chim. Acta, **39**, 341  
(1967).
7. Ramamoorthy S., Manning P.G., J. Inorg. Nucl. Chem., **35**,  
1571 (1973).
8. Andrei Z., Stud. Univ. Babes-Bolyai. Ser. Chem., **13**, 71  
(1968).
9. Grigorenko F.F., Sidler L.M., Vestnik. Kiev. Univ., **10**,  
11 (1969).
10. Cavasino F.P., Di Dio E., J. Chem. Soc. (A), 3176  
(1971).
11. Gordienko V. I., Mikhailyuk I. Yu., Sidorenko V.I.,  
Zhur. Obshch. Khim., **41**, 3, 507 (1971).
12. Schaap W.B., Laitinien H.A., Bailar J.C., J. Amer. Chem.  
Soc., **76**, 5868 (1954).
13. Deneux M., Meiller R., Benoit R.L., Canad. J. Chem., **46**,  
1383 (1968).

14. Bottari E., Rufolo A., Monatsch. Chem., **99**, 2383 (1968).
15. Manku G.S., Bhat A.N., Jain B.D., J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2533 (1969).
16. Hamm R.E., Shull S.M. (jr), Grant D.M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2111 (1954).
17. Timberlake C.J., J.Chem.Soc., 5078 (1964).
18. Amico P., Daniele P.G., Cucinotta V., Rizzarelli E., Sanmartano S., Inorganica Chimica Acta, **36**, 1 (1979).
19. Sillén L.G., Martell A.E.m "Stability Constants of Metal Complexes". Chem. Soc. Spec. Publ., London, N<sup>o</sup> 17 (1964).  
N<sup>o</sup> 25 (1971).
20. Martell A.E., Smith R.W., "Critical Stability Constants" (1977); 1<sup>th</sup> sup. (1982).
21. IUPAC "Stability Constants of Metal Ion Complexes" (1973).
22. Pearson R.G., J.Chem Ed., **45**, 581 (1968).
23. Cotton F. A., Wilkinson G., "Advanced Inorganic Chemistry". John Wiley & sons (1980).
24. Sommer B.A., Margerum D.W., Inorg. Chem., **9**, 2517 (1970).
25. Po H.N., Sutiú N., Inorg. Chem., **10**, 428 (1971).
26. Gilbert T.W., Newmann L., Koty P., Anal. Chem., **40**, 2123 (1968).

27. Schultzy W.W., Mendel J.E., Phillips J.P., J. Inorg.Nucl-  
.Chem., 28, 2399 (1966).
28. Irving H.M.N.H., Tomlinson W.R., Talanta, 15, 1267  
(1968).
29. Marcus Y., Kertes A.S., "Ion Exchange and Solvent Ex-  
traction of Metal Complexes". Wiley-Interscience. New York  
(1969).
30. Sillén L.G., J. Inor. Nucl. Chem., 8, 176 (1958)

**CAPÍTOL II. ESTUDI COMPARATIU DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe(III)  
AMB DIFERENTS ÀCIDS CARBOXÍLICS EN SOLUCIÓ AQUOSA.**

## INTRODUCCIÓ.

Com a primer pas a l'estudi detallat sobre la complexació de l'ió Fe(III) en solució aquosa per lligands que portan grups carboxílics, hom ha realitzat un estudi comparatiu sobre l'efecte complexant de diferents lligands d'aquest tipus. En ésser aquest efecte, en general, un producte de la competitivitat entre l'ió  $\text{Fe}^{3+}$  i l'ió hidrogen per als lligands considerats, hom ha basat aquest estudi sobre les variacions de les propietats àcid-base de les solucions aquoses dels lligands quan en aquestes era present l'ió  $\text{Fe}^{3+}$ .

Per una altra banda, la informació bibliogràfica sobre aquests sistemes és tan diversa com difícil de comparar, donada les diferents condicions termodinàmiques emprades als treballs publicats en els que es poden observar diferents models describint un mateix sistema. És per això que caldria un estudi comparatiu amb la generació d'una informació experimental referida a unes mateixes condicions termodinàmiques, principalment de temperatura, medi iònic i nivell dels reactius.

Molts dels lligands utilitzats en aquest estudi portaven, a part del grup carboxílic, altres grups funcionals amb àtoms amb parells d'electrons lliures que poden actuar com a lligands (ex. grups hidroxil o amina). Aquest fet diferenciador entre ells, permet a l'hora comparar les



seves propietats com a molècules complexants i la fortalesa dels possibles complexos formats segons els grups funcionals presents a la seva estructura molecular. Els únics àcids carboxílics assajats que només tenien com a grup funcional el grup COOH han estat l'àcid malònic, l'àcid succínic i l'àcid ftàlic. Els dos primers es diferencien en un grup CH<sub>2</sub> de la cadena alifàtica. L'àcid ftàlic és un àcid dicarboxílic amb un anell aromàtic. Amb el mateix nombre d'àtoms de carboni que l'àcid succínic però amb grups hidroxils als carbonis centrals tenim l'àcid tartàric i també amb un grup hidroxil i amb tres grups carboxílics, l'àcid cítric.

Tanmateix s'han fet proves emprant aminoàcids com la glicina (àcid aminoacètic). Finalment, s'han estudiat àcids carboxílics amb anells aromàtics i amb altres grups funcionals, com ha estat l'àcid ftàlic abans esmentat i l'àcid sulfosalicílic (amb un grup -SO<sub>3</sub>H i un grup hidroxil).

#### REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

Les solucions dels àcids carboxílics utilitzats es preparaven a partir de solucions "stock" dels dits àcids. Els sòlids de partida eren de qualitat reactiu analític per la qual cosa no es purificaven prèviament a la seva utilització. El control de puresa es portà a terme mitjançant valoracions àcid-base de quantitats conegudes de mostra dels diferents àcids.

Les altres dissolucions utilitzades, HNO<sub>3</sub>, NaOH i NaNO<sub>3</sub>, també es preparaven a partir de solucions "stock" com

es descriu a l'Apèndix B.

Les solucions de  $\text{Fe}^{3+}$  utilitzades en l'experimentació, es varen preparar a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  R.A., sumministrat per la casa MERCK, d'una puresa del 99.9%. La determinació de la puresa del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es va fer mitjançant una valoració amb dicromat potàssic, previa reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  amb  $\text{SnCl}_2$ , tot fent servir difenilamminsulfontat sòdic com indicador redox (1).

L'acidesa lliure de les dissolucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , es va determinar per valoració potenciomètrica amb NaOH, després d'afegir a la dissolució una quantitat equimolecular de EDTA respecte a la quantitat de Ferro(III)(2).

Com elèctrode indicador hom a emprat un elèctrode de vidre standard (METRHOM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode de doble unió ORION (9020 DOUBLE JUNCTION).

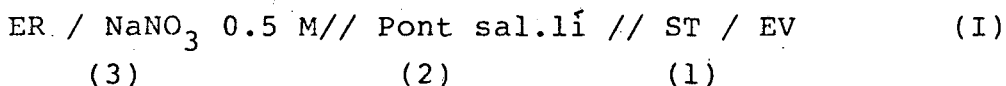
Les mesures del potencial, l'addició dels reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip automàtic de valoració descrit a l'Apèndix A i els programes de control d'aquest sistema descrits en la referència (3).

#### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

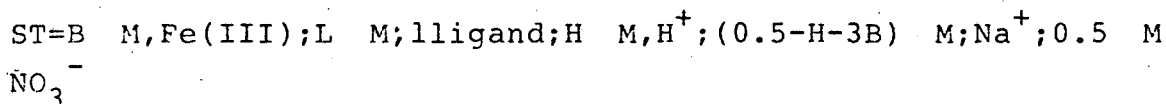
L'estudi que desenvolupem al present Capítol es basa en el comportament àcid-base dels sistemes considerats. El seguiment d'aquest comportament requereix tant la generació de dades experimentals a partir de solucions dels components en estudi com la informació sobre el procés protolític dels sistemes binaris,  $\text{H}^+$ -l·ligand i  $\text{H}^+$ -Fe(III).

Per investigar la possible formació de complexos entre l'ió fèrric i els diferents àcids carboxílics abans esmentats, la concentració lliure de hidrogen,  $h$ , s'ha determinat a partir de dades de fem mesurades a 25 °C de un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  i dels àcids emprats.

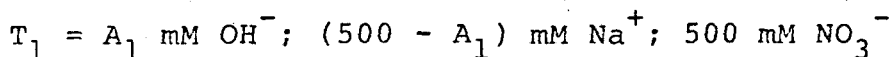
Les mesures de fem s'han fet en forma de valoracions utilitzant la cel.la:



a on ER indica l'elèctrode de referència, EV indica l'elèctrode indicador (un elèctrode de vidre). ST és la solució a valorar, de composició :



La valoració s'efectuava mitjançant l'addició d'una solució,  $T_1$ , de composició:



després de cada addició es mesurava la f.e.m. de la pila abans esmentada.

El  $\text{NaNO}_3$  s'afegia en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de  $\text{NaNO}_3$  a un valor de 0.5 M, mètode del medi iònic constant, i assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionants es mantien constants.

Cara a resaltar l'efecte de complexació, les relacions entre les concentracions de metall i de lligand a la

solució de treball eran sempre nombres de l'ordre, 1:2, 1:3 i 1:4.

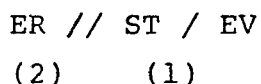
El potencial de la pila (I) és la suma de potencials :

$$E_I = E_{EV} + E_j(1,2) + E_j(2,3) + E_{ER} \quad (2 - 1)$$

a on  $E_j(1,2)$  i  $E_j(2,3)$  són els potencials d'unió líquida entre les solucions 1,2 i 2,3 de la pila (I). D'aquest sumatori, la part corresponen al conjunt format per ER i el pont salí és un terme que roman constant al llarg de l'experimentació ja que les solucions emprades són sempre les mateixes. El valor de  $E_{EV}^0$  també es manté constant, per tant poden agrupar aquests termes constants en un sol, de forma que:

$$E^0 = E_{EV}^0 + E_j(2,3) + E_{ER} \quad (2 - 2)$$

i la pila (I) la podem representar per:



i el seu potencial a 25 °C el podem expressar per:

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + E_j(1,2) \quad (2 - 3)$$

El terme  $E_j$  es pot expressar en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure:

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

amb la qual cosa l'equació (2 - 3), queda:

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + j \cdot h \quad (2 - 5)$$

$E^0$  i  $j$  es determinan al principi de cada experiència mitjançant una valoració de Gran (4) quan no hi ha àcid tartàric a la solució de treball. Hom a calculat el valor de  $j$  a partir d'un tractament numèric (5), per la qual cosa ha sigut possible estimar la bondat dels valors de  $j$  obtinguts mitjançant el mètode de Gran. En tots els casos aquests valors han estat coincidents.

El criteri d'estabilitat del potencial mesurat de la pila abans esmentada, consistia en considerar el potencial constant quan entre dos lectures consecutives en un interval de deu minuts, el potencial no variés més de 0.1 mV.

Un corrent de  $N_2$  procedent d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per purificar-lo i humitejar-lo amb una dissolució del medi iònic utilitzat ( $NaNO_3$  0.5 M), es passava a través de la solució de treball durant la realització de la valoració per assegurar l'atmosfera inert dintre de la cel.la.

Els experiments s'han portat a terme en una cel.la termostatada tot fent servir un bany termostatat a  $25 \pm 0.1$  °C.

Una vegada determinat el valor de la concentració d'ió hidrogen lliure,  $h$ , a partir de l'equació (2 - 5) es calculava  $-\log h$  per a cada punt experimental. Les dades experimentals recollides per a cada sistema es representaven en forma de corbes de valoració de volum afegit de la solució  $T_1$  en front de  $-\log h$ .

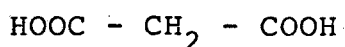
## RESULTATS I CÀLCULS.

Els àcids carboxílics emprats en aquest estudi i les dades bibliogràfiques recollides (6) sobre el seu efecte complexant damunt l'ió fèrric es troben a la Taula 2 - I, així com els valors de les corresponents constants de protonació per dits àcids tretas de la bibliografia.

El mètode de càlcul per determinar l'efecte de complexació en solució, ha estat el mateix en tots els casos i consistia en el càlcul teòric de  $-\log h$  a partir de les constants de protonació del lligand, que es recollien de la bibliografia, malgrat en alguns casos no existien dades en les condicions termodinàmiques (25 °C i força iònica 0.5 M en  $\text{NaNO}_3$ ) emprades en el present treball. Això es possible donat el caire de proves semiquantitatives que tenen aquests estudis prèvis. Les constants d'hidròlisi del ferro(III)(7) també s'introdueixen en el programa de càlcul. Aquest model donat al programa de càlcul suposa la no existència d'espècies complexes en solució. Per fer aquest càlcul s'ha fet servir el programa HALTAFALL (8). Els valors de  $-\log h$  calculats mitjançant el programa es representaven en forma de corbes de valoració, volum de solució de valorant v.s.  $-\log h$ . El desplaçament de les corbes de valoració teòriques i experimentals es pot atribuir a la formació d'espècies complexes en solució.

### **Sistema Àcid Malònic-Ferro(III).**

L'àcid malònic (1,3-propendioic) és un àcid dicarboxílic d'estructura molecular:



A la bibliografia es troben reportats complexos entre l'àcid esmentat i l'ió fèrric (Taula 2 - I). Els mètodes experimentals utilitzats per altres investigadors

per estudiar aquesta complexació han estat la potenciometria i la polarografia.

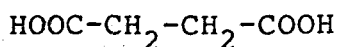
Per l'obtenció de les dades experimentals en les valoracions potenciomètriques efectuades, les concentracions d'àcid malònic emprades han sigut 4 i 10 mM i les del metall 2 i 3 mM. Aquets valors s'empren per mantenir la validesa del mètode del medi iònic inert, que limiten l'ús dels components reaccionants a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi(9).

Una de les corbes de valoració experimentals per aquest sistema es troben representades a la Figura 2 - 1. En les nostres condicions de treball experimental, l'hidròxid fèrric comença a precipitar a partir de valors de pH aproximadament 4.5, encara que el valor de pH a partir del qual començava la precipitació depenia de la relació lligand/metall que hi havia a la solució de treball.

El càlcul de les corbes de valoració teòriques s'ha fet amb el programa HALTAFALL(8). Les constants de protonació de l'àcid malònic s'han pres de la referència (10). La corba resultat esta representada a la Figura 2 - 1. En aquesta Figura hom pot observar el desplaçament cap a l'esquerra de la corba experimental respecte a la corba teòrica. La no coincidència d'ambdós corbes s'atribueix a la formació de complexos Ferro (III)-malònic.

#### **SISTEMA FERRO(III)-SUCCÍNIC.**

L'àcid succínic (1,4-butendioic) té un carboni més que l'àcid malònic, per tant la seva estructura serà:

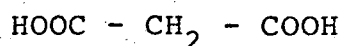


Els àcids carboxílics emprats en aquest estudi i les dades bibliogràfiques recollides (6) sobre el seu efecte complexant damunt l'ió fèrric es troben a la Taula 2 - I, així com els valors de les corresponents constants de protonació per dits àcids tretas de la bibliografia.

El mètode de càlcul per determinar l'efecte de complexació en solució, ha estat el mateix en tots els casos i consistia en el càlcul teòric de  $-\log h$  a partir de les constants de protonació del lligand, que es recollien de la bibliografia, malgrat en alguns cassos no existien dades en el condicions termodinàmiques (25 °C i força iònica 0.5 M en  $\text{NaNO}_3$ ) emprades en el present treball. Això es possible donat el caire de proves semiquantitatives que tenen aquests estudis prèvis. Les constants d'hidròlisi del ferro(III)(7) també s'introdueixen en el programa de càlcul. Aquest model donat al programa de càlcul suposa la no existència d'espècies complexes en solució. Per fer aquest càlcul s'ha fet servir el programa HALTAFALL (8). Els valors de  $-\log h$  calculats mitjançant el programa es representaven en forma de corbes de valoració, volum de solució de valorant v.s.  $-\log h$ . El desplaçament de les corbes de valoració teòriques i experimentals es pot atribuir a la formació d'espècies complexes en solució.

### Sistema Àcid Malònic-Ferro(III).

L'àcid malònic (1,3-propendioic) és un àcid dicarboxílic d'estructura molecular:



A la bibliografia es troben reportats complexos entre l'àcid esmentat i l'ió fèrric (Taula 2 - I). Els mètodes experimentals utilitzats per altres investigadors



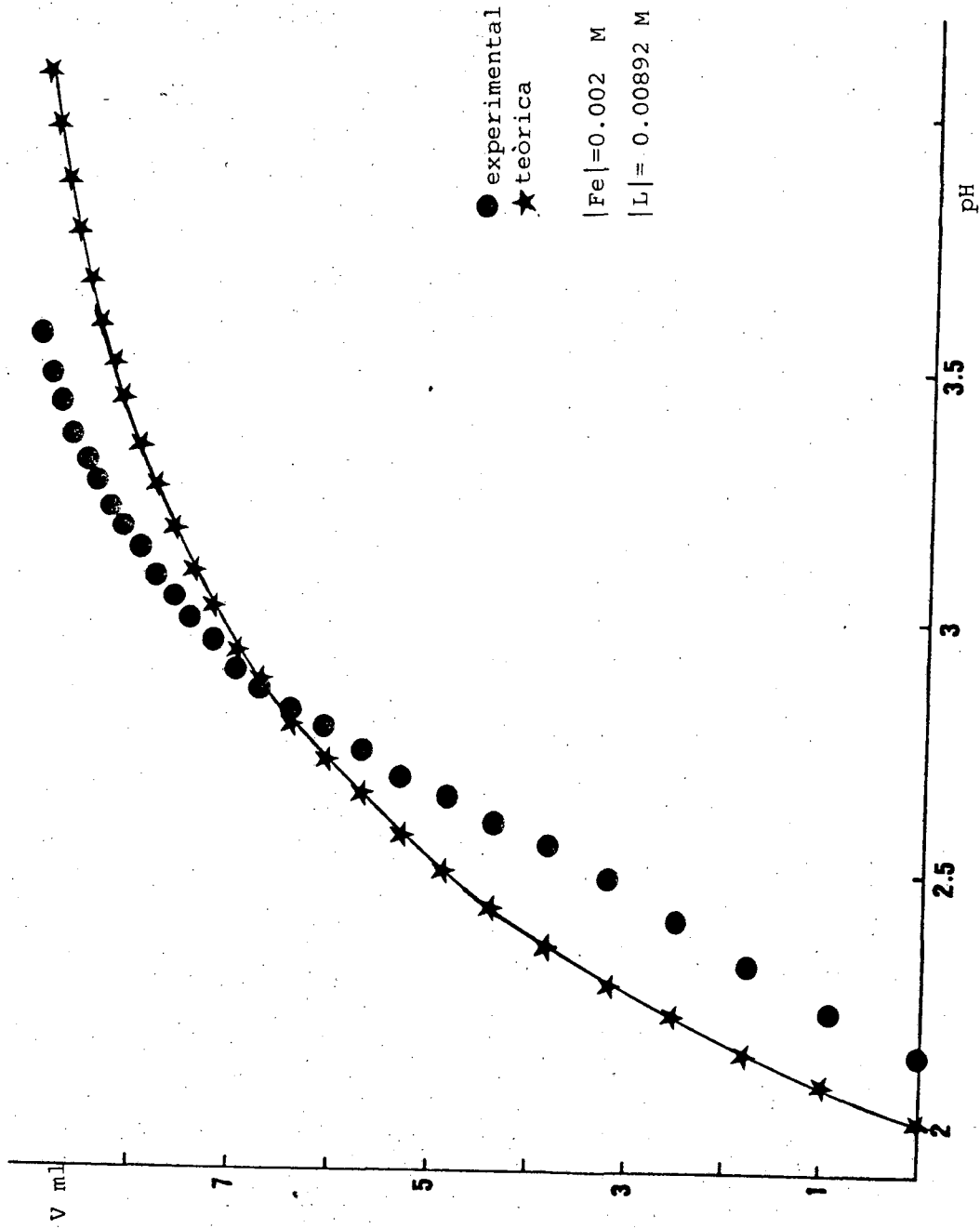


FIGURA 2 - 1. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III)-Malonat.

Les dades bibliogràfiques recollides (Taula 2 - I) senyalen la formació de complexos Ferro(III)-succínic en dissolució. Per comprovar aquest fet en les nostres condicions termodinàmiques, s'han realitzat valoracions potenciomètriques del sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -succinat tot seguint el mètode d'investigació abans esmentat.

Per l'obtenció de les dades experimentals en les valoracions potenciomètriques efectuades, les concentracions d'àcid succínic emprades a la solució de treball han estat 0.8 i 0.6 mM i la de metall 0.2 mM. Aquets valors s'utilitzen per mantenir 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(9).

Les dades experimentals recollides s'han representat gràficament en forma de corba de valoració; volum de solució valorant addicionat a la cel.la en front de  $-\log h$ . Aquesta representació és la Figura 2 - 2.

El càlcul de les corbes teòriques s'ha realitzat amb el programa HALTAFALL (8). Els valors de les constants de protonació de l'àcid succínic (11) i els valors de les constants d'hidròlisi per l'ió fèrric (7) s'han agafat de la bibliografia, malgrat estar calculades a diferent medi iònic de l'utilitzat per nosaltres.

A la Figura 2 - 2 estan representades les corbes de valoració tan teòriques com experimentals per aquest sistema. La coincidència per a dos relacions diferents lligand/-metall de les dos corbes es diu que l'efecte complexant de l'àcid succínic sobre el  $\text{Fe}^{3+}$ , en les nostres condicions de treball, és pràcticament inapreciable. Aquest resultat està ademés confirmat perquè a la solució de treball emprada per aquest estudi, comença a precipitar l'hidròxid fèrric a partir de  $\text{pH} = 3.5$ .

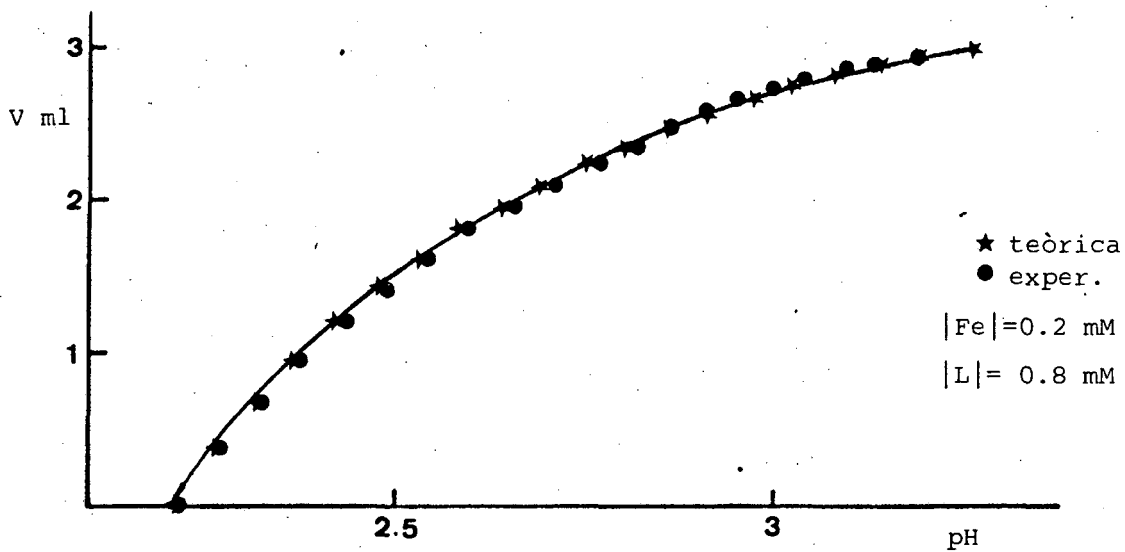
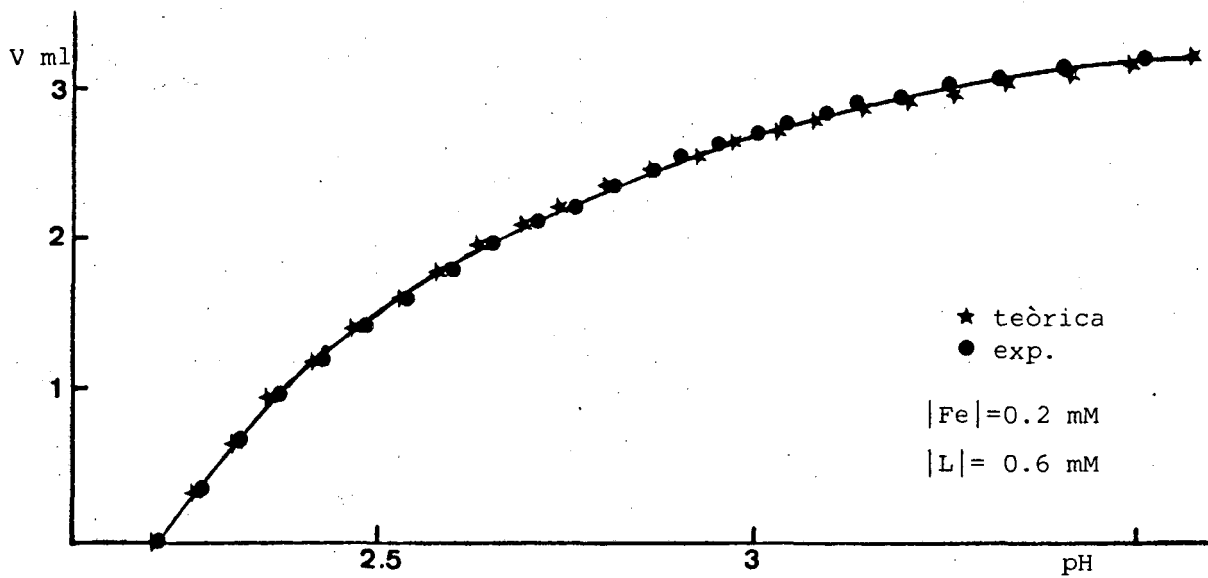
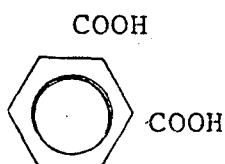


FIGURA 2 - 2. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III)-Succínic.

## SISTEMA FERRO(III)-FTÀLIC.

L'àcid ftàlic és com els àcids malònic i succínic un àcid dicarboxílic i s'ha escollit per aquest estudi per poguer comparar l'efecte que té sobre la complexació la presència d'un anell aromàtic. La seva estructura molecular és:



En la bibliografia consultada (6,7,8) no es troba reportat cap complexe  $\text{Fe}^{3+}$ -ftalat, malgrat aquest fet, s'ha realitzat el seu estudi experimental.

Per l'obtenció de les dades experimentals en les valoracions potenciomètriques efectudes, les concentracions d'àcid ftàlic emprades han sigut 1 i 2 mM i la de metall 0.5 mM.

Les corbes de valoració representades a partir de les dades experimentals per aquest sistema es troben a la Figura 2 - 3.

El càlcul de les corbes de valoració teòriques s'ha fet amb el programa HALTAFALL(8). Les constants de protonació de l'àcid ftàlic que s'han emprat per al càlcul són les reportades en la referència (12).

La representació de les corbes de valoració teòriques també es troben a la Figura 2 - 3. Com hom pot observar en dita Figura les corbes de valoració experimental i teòri-

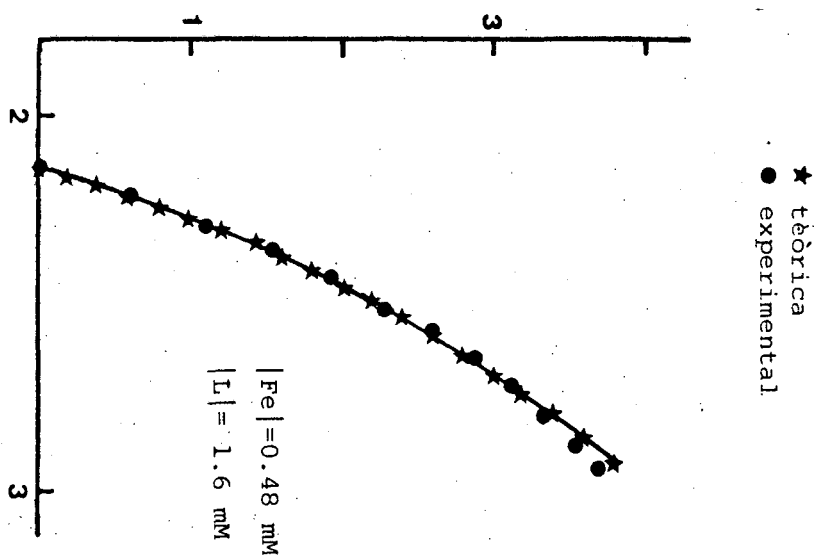
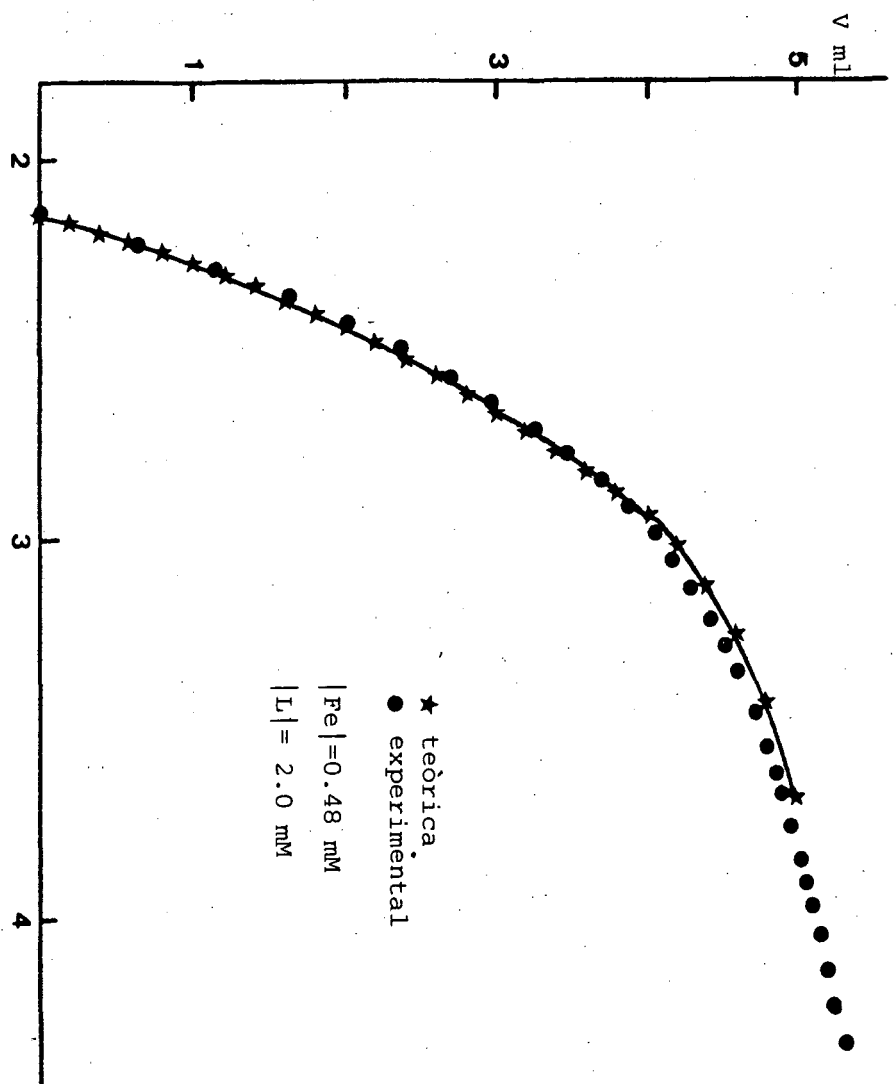
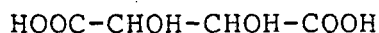


FIGURA 2 - 3. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III)-Ftalat.

ca també coincideixen en aquest cas, i per tant podem afirmar que la possible formació d'espècies complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -ftalat en solució, no es posa de manifest.

#### SISTEMA FERRO(III)-TARTRAT.

L'àcid tartàric (2,3-dihidroxi-1,4-butendioic) és abundant en el medi natural. Es tracta també com els altres àcids ja estudiats d'un àcid dicarboxílic però en els carbonis centrals s'hi troben presents dos grups hidroxils que poden actuar com a complexants. La seva fórmula es pot expressar:



La bibliografia recull dades sobre la formació d'espècies complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat i aquestes dades indiquen la formació d'espècies de diferents estequiometries per aquest sistema. Malgrat aquest fet s'han realitzat proves experimentals per assegurar la formació de complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat en les nostres condicions de treball.

Per l'obtenció de les dades experimentals en les valoracions potenciomètriques efectuades, les concentracions d'àcid tartàric emprades a la solució de treball han estat 10 a 20 mM i les del metall 1 i 2 mM.

Les dades experimentals recollides s'han representat gràficament en forma de corba de valoració, volum de solució valorant addicionat a la cel.la en front de  $-\log h$ . Aquesta representació és la Figura 2 - 4.

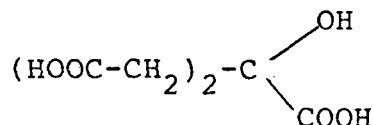
El càlcul de les corbes teòriques s'ha realitzat amb el programa HALTAFALL (8). Els valors de les constants de protonació de l'àcid tartàric (13) són els donats per la

bibliografia.

A la Figura 2 - 4 es troben representades ambdós corbes de valoració, la teòrica i l'experimental per una determinada relació lligand/metall. En ella es pot observar el gran desplaçament ja a partir del pH inicial d'una corba respecte a l'altre. Això ens indica el fort efecte complexant de l'àcid tartàric respecte l'ió  $\text{Fe}^{3+}$ . Aquest efecte es manifesta també en mantenir-se l'ió fèrric en solució fins a pHs superiors a 11.

#### SISTEMA FERRO (III)-CITRAT.

L'àcid citric és un àcid tricarboxílic que es troba àmpliament distribuït a la naturalesa. A part dels grups carboxílics conté un grup hidroxil al carboni central i es pot representar per:



A la literatura química (6,7,8) si troben reportats varies espècies complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -citrats. Malgrat aquest fet s'han realitzat proves experimentals per determinar la força d'aquesta complexació en les nostres condicions termodinàmiques.

Tot fent servir el mètode del medi iònic inert, s'ha fet una valoració potenciomètrica d'aquest sistema emprant una concentració d'àcid citric de 9 mM i una concentració de  $\text{Fe}^{3+}$  de 1.54 mM. Les dades experimentals s'han

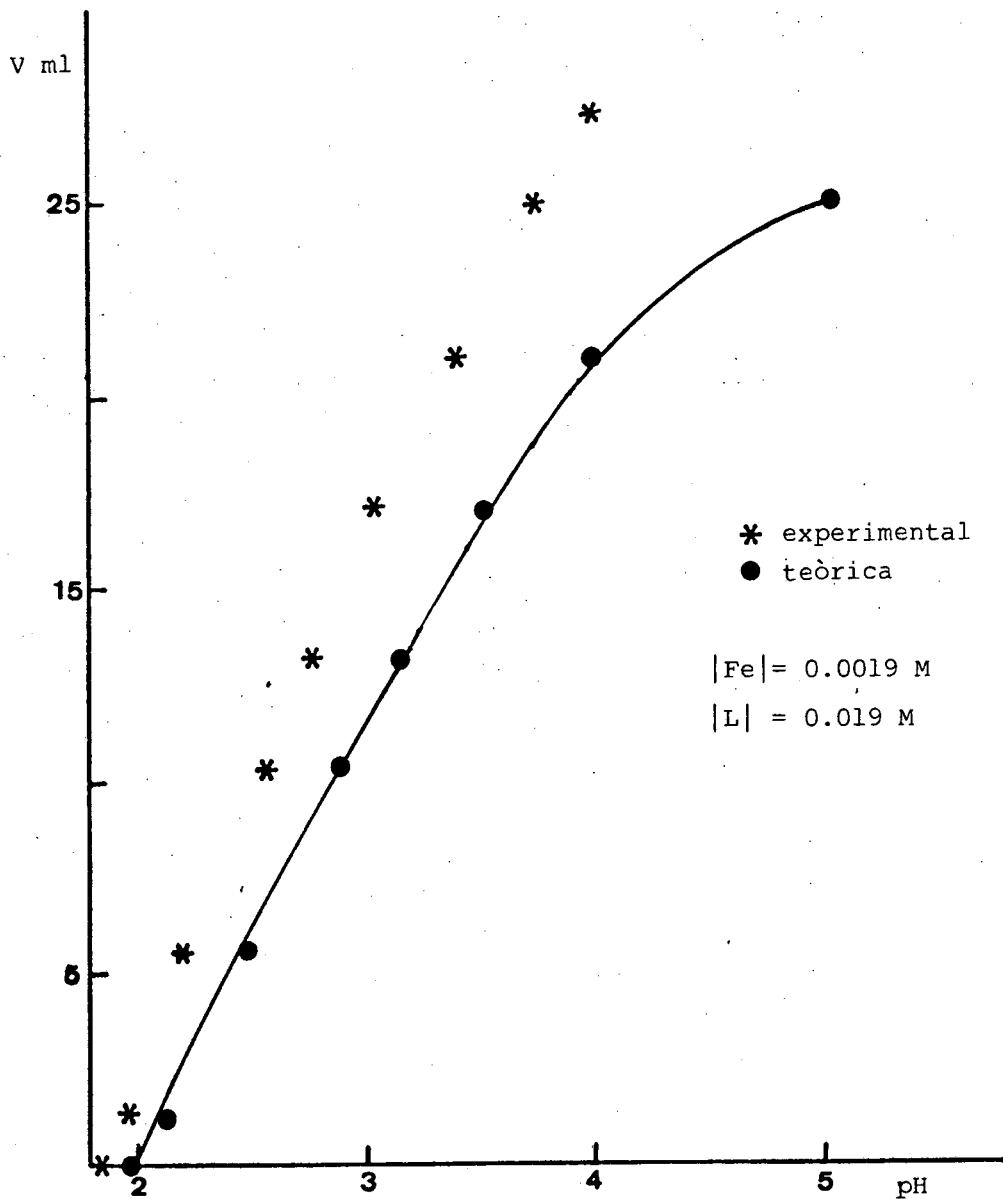


FIGURA 2 - 4. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III) - tartrat.

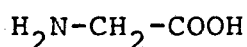


representat en forma de corba de valoració, volum de solució valorant v.s.  $-\log h$  (Figura 2 - 5).

El càlcul de les corbes teòriques s'ha realitzat amb el programa HALTAFALL (8). Els valors de les constants de protonació de l'àcid cítric (14) s'han agafat de la bibliografia. El model donat al càlcul teòric suposa la no consideració d'espècies complexes en solució. Els valors teòrics obtinguts es troben representats a la Figura 2 - 5 com a valors de  $-\log h$  calculat. En la Figura esmentada hom pot observar el desplaçament inicial cap a l'esquerra de la corba experimental respecte a la teòrica i al gran desplaçament posterior cap a la dreta de la primera. Aquest fet s'atribueix a la formació en solució de complexos  $Fe^{3+}$ -citràt. Tanmateix, la valoració potenciomètrica s'ha finalitzat a  $pH=10.5$  sense observar-se l'aparició de cap precipitat.

#### SISTEMA FERRO(III)-GLICINA.

L'aminoàcid glicina (àcid aminoacètic), molt important en els medis naturals, ha sigut escollit com exemple d'aminoàcid més senzill per realitzar aquest estudi. La fórmula de la glicina es pot expressar com:



La bibliografia química consultada dona dades sobre formació de complexos  $Fe^{3+}$ -glicina (6,7,8), on la caracterització d'aquest es diferent segons el treball publicat.

Per l'adquisició de les dades experimentals s'han efectuat dues valoracions potenciomètriques. En elles la solució de treball tenia unes concentracions de glicina de

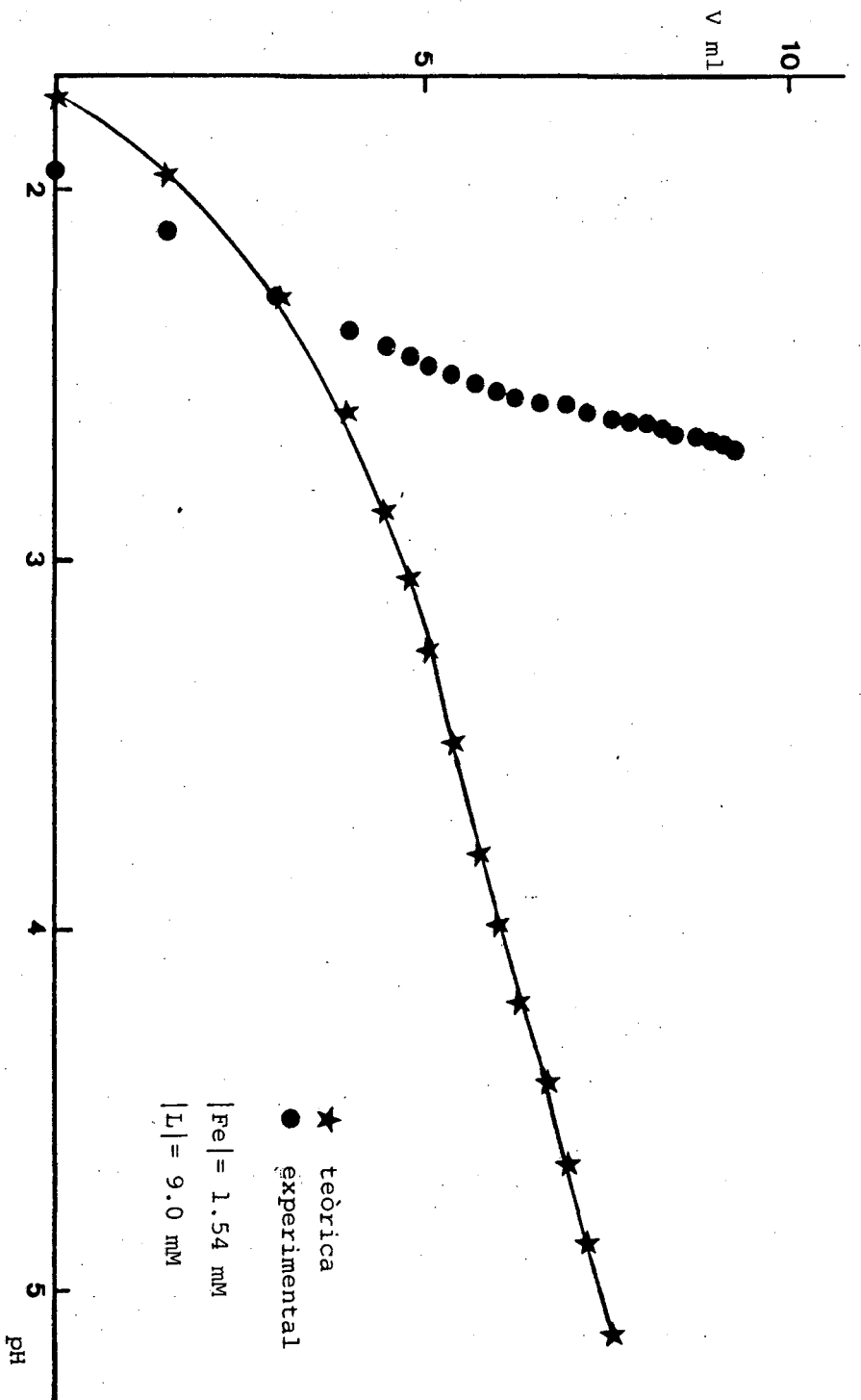


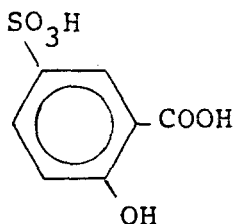
FIGURA 2 - 5. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III)-Citratat.

2 i 4 mM i la concentració de metall era 1 mM. En aquestes valoracions l'hidròxid fèrric començava a precipitar a partir de valors de pH iguals a 3.

Les corbes de valoració experimentals s'han representat a la Figura 2 - 6, juntament amb les corbes de valoració teòriques. Aquestes s'han calculat mitjançant el programa HALTAFALL(8). Les constants de protonació de la glicina s'han pres de la referència (15). A la Figura 2 - 6 es pot veure la coincidència entre les corbes teòrica i experimental per al sistema  $Fe^{3+}$ -Glicina. La qual cosa ens diu que la possible formació de complexos entre el ferro (III) i la glicina en les condicions experimentals emprades, no es manifesta.

#### SISTEMA FERRO(III)-SULFOSALICÍLIC.

Finalment s'han assajat proves de complexació per al ferro(III) amb l'àcid sulfosalicílic. La seva estructura molecular és:



Com a grups funcionals tenim a part del grup carboxílic, un grup hidroxil i un grup sulfònic. També tenim que considerar cara a la possible formació d'espècies complexes l'influència estructural de l'anell aromàtic.

Consultada la bibliografia química, trobem reportades tres espècies complexes per al sistema  $Fe^{3+}$ -sulfosa-

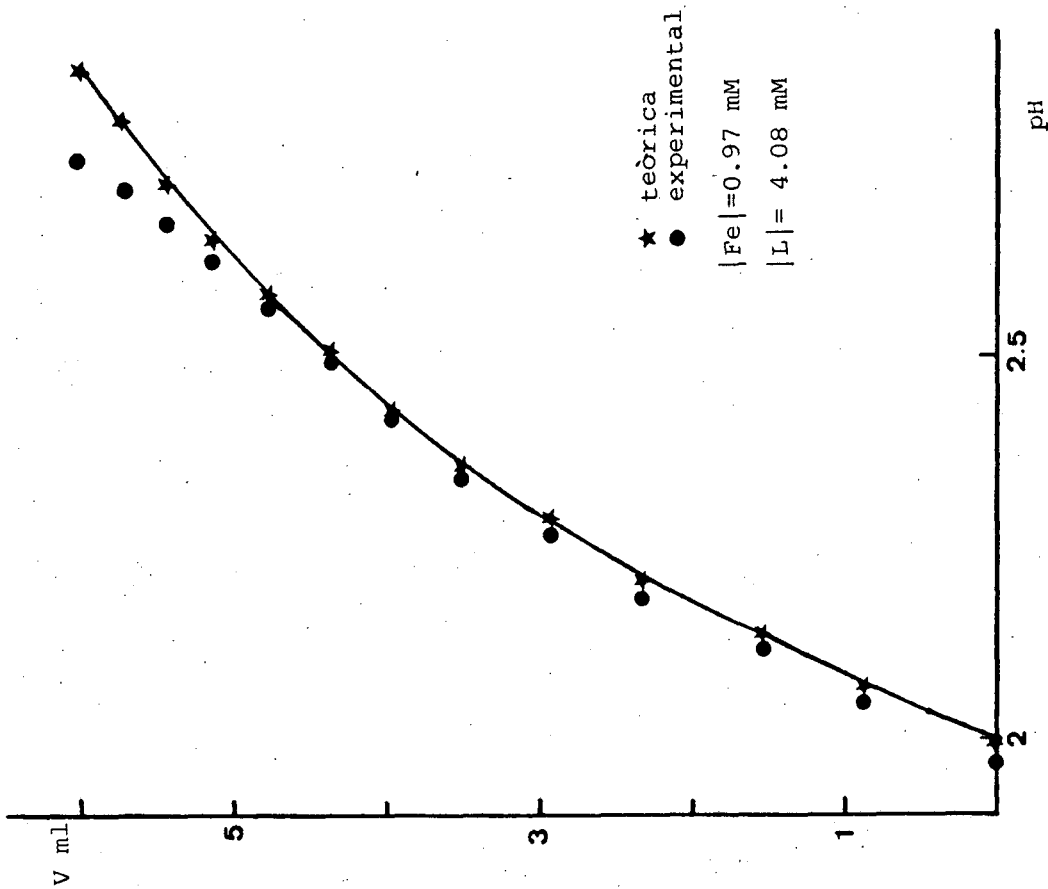
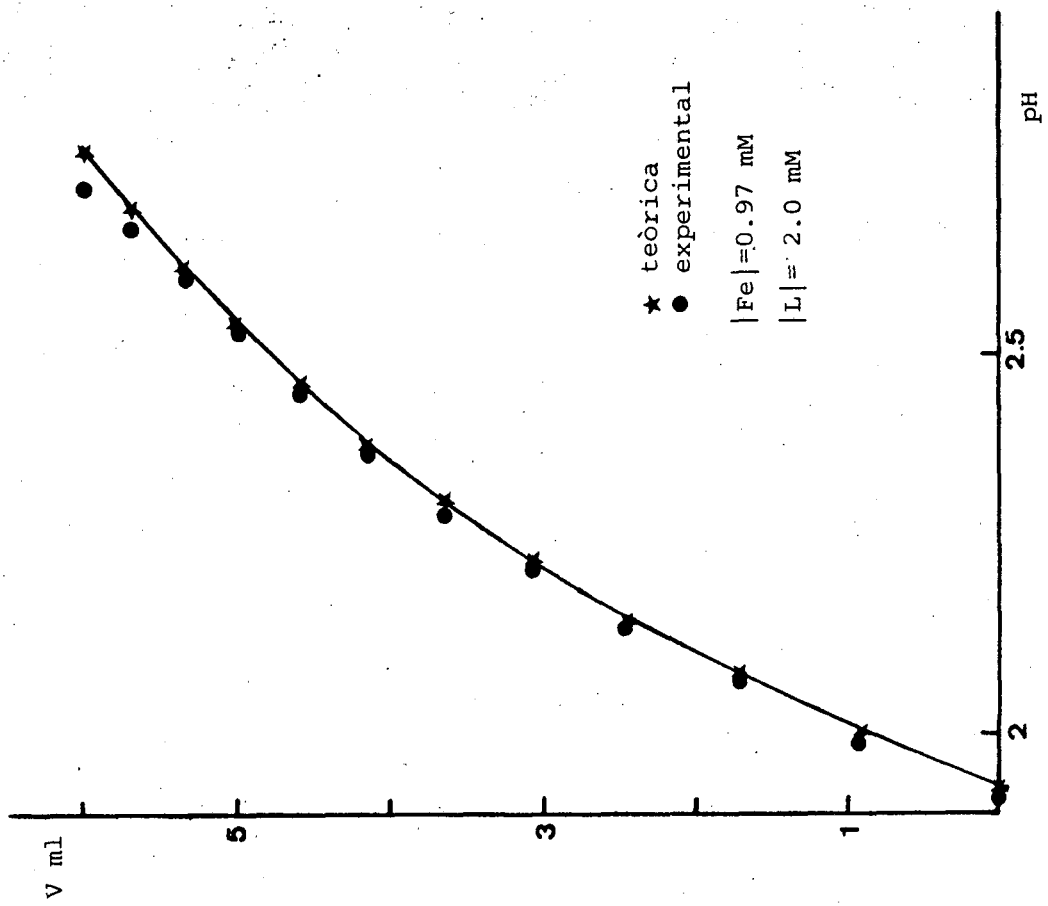


FIGURA 2 - 6. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III)-Glicina.

licilat amb estequiometries 1:1, 1:2 i 1:3. Com en els casos anteriors, malgrat aquesta informació s'ha procedit a realitzar una valoració potenciomètrica d'aquest sistema per assegurar la presència d'espècies complexes en solució.

En la Figura 2 - 7 hem recollit les dades experimentals en forma de corba de valoració. Per l'obtenció de les dades, la concentració de l'àcid sulfosalicílic a la solució de treball ha estat 7.2 mM i la de ferro (III) 1.8 mM. L'aparició d'un precipitat d'hidròxid fèrric es produeix a partir de valors de pH iguals a 6. Això depèn de la relació lligand/metall en la cel·la de treball.

La corba de valoració teòrica s'ha calculat com en els anteriors casos amb el programa HALTAFALL. Les constants de protonació de l'àcid sulfosalicílic utilitzades en el càlcul han sigut les de la referència (17). La representació de la corba teòrica també es troba a la Figura 2 - 7. El desplaçament que s'observa en la Figura de la corba experimental respecte a la teòrica, indica la possible presència d'espècies complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -sulfosalicilat.

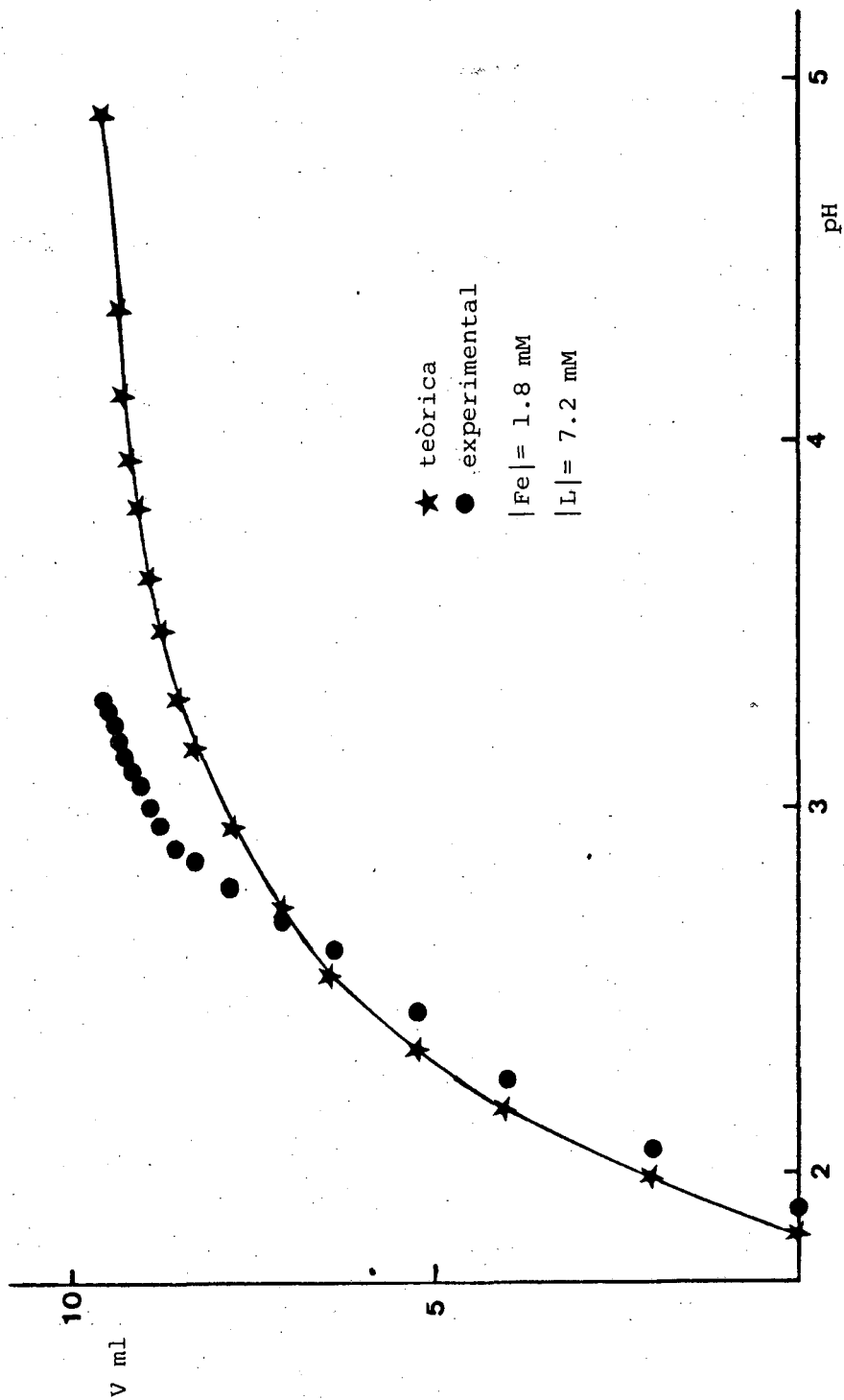


FIGURA 2.- 7. Corbes de valoració experimental i teòrica per al sistema Ferro(III)-Sulfosalicílic.

## DISCUSSIÓ.

A la Taula 2 - II es recollen els resultats obtinguts en aquest estudi. Dels lligands assajats, els àcids malònic, tartàric, cítric i 5-sulfosalicílic presenten desplaçament de les corbes experimentals respecte a les teòriques. Per tant, podem atribuir aquest fet a la formació d'espècies complexes del Ferro(III) amb aquests lligands.

En el cas dels altres àcids estudiats, succínic, glicina i ftàlic, no s'ha observat aquest desplaçament en les condicions experimentals emprades. Es a dir, que la possible formació de complexes en solució del  $\text{Fe}^{3+}$  i aquests lligands no es manifesta en aquestes condicions. No obstant, en el cas de la glicina sembla que comencen a diferenciar-se les corbes de valoració a partir de  $\text{pH}=3$  però, en aquest punt es produeix la precipitació de l'hidròxid fèrric. Aquest resultat no està d'acord, en alguns casos, amb les dades bibliogràfiques. Concretament per l'àcid succínic i la glicina es troben dades a la literatura química sobre les espècies formades i les corresponents constants de formació.

Per una altra banda, els àcids carboxílics que sí que presenten complexació amb l'ió  $\text{Fe}^{3+}$ , fet que s'atribueix al desplaçament de les corbes, no ho fan d'una manera uniforme, sino que la magnitud del desplaçament es més gran en uns casos que en altres. Així, els àcids tartàric i cítric presenten un considerable desplaçament des de el moment de començar la valoració i aquest es fa més gran a mesura que augmenta el valor del  $\text{pH}$  (Figures 5-3 i 5-4). Per a l'àcid malònic, el desplaçament d'ambdues corbes, experimental i teòrica, és gran des de el principi de la valoració però, no augmenta progresivament com l'observat en els casos de l'àcid tartàric i de l'àcid cítric.

En les corbes de valoració del darrer lligand estudiat, l'àcid 5-sulfosalicílic, està evidenciada la formació d'espècies complexes però, el grau de desplaçament de la corba experimental respecte a la teòrica no és tan gran com en els altres lligands estudiats.

Una vegada finalitzades aquestes proves de complexació resulta interessant iniciar un estudi exhaustiu dels sistemes complexants més significatius, que s'han evidenciat en aquestes proves. Així doncs, els sistemes Fe(III)-tartrat i Fe(III)-malonat s'han investigat en el present treball. Els altres sistemes, Fe(III)-citrats i Fe(III)-sulfosalicilat, han estat l'objecte d'un altre treball (2).



Taula 2 - I. Valors de les constants de protonació i possible formació de complexos amb el Ferro(III) recollits de la bibliografia per als diferents àcids carboxílics estudiats.

| ÀCID           | log Ka               | COMPLEXACIÓ | REFERÈNCIA |
|----------------|----------------------|-------------|------------|
| Malònic        | 5.03<br>2.62         | sí          | (10)       |
| Succinic       | 5.16<br>3.92         | sí          | (11)       |
| Tartàric       | 3.58<br>2.55         | sí          | (12)       |
| Cítric         | 5.10<br>3.96<br>2.58 | sí          | (13)       |
| Ftàlic         | 4.73<br>2.66         | no          | (6)        |
| Glicina        | 9.68<br>2.33         | sí          | (14)       |
| Sulfosalicilic | 11.41<br>2.30        | sí          | (15)       |

Taula 2 - II. Resultats obtinguts en aquest estudi, respecte al desplaçament de la corba de valoració experimental respecte a la teòrica.

| ÀCID           | DESPLACAMENT |
|----------------|--------------|
| MALÒNIC        | SI           |
| SUCCINIC       | NO           |
| TARTÀRIC       | SI           |
| CITRIC         | SI           |
| FTALIC         | NO           |
| GLICINA        | NO           |
| SULFOSALICILIC | SI           |

BIBLIOGRAFIA.

1. Vogel A.I., "Quantitative Inorganic Analysis". Longmans. London (1963).
2. Ribas X., Tesi doctoral, Col.legi Universitari de Girona -UAB (1987).
3. Gran G., Analyst, **77**, 661 (1952).
4. Baes C.F., Mesner R.E., "The Hydrolysis of Cations". John Wiley & Sons (1976).
5. Sillén L.G., Martell A.E., "Stability Constants of Metal Complexes", Chem. Soc. Spec. Publ., London, N<sup>o</sup> 17 (1964), N<sup>o</sup> 25 (1971).
6. IUPAC "Stability Constants of Metal Ion Complexes" (1973).
7. Martell A.E., Smith R.W., "Critical Stability Constants" (1977); 1<sup>th</sup> sup. (1982).
8. Ingri N., Kakolowicz W., Sillén L.G., Warnquist B., Talanta, **14**, 1261 (1967).
9. Bidermann G., in Goldberg E.D. ed. "The Nature of Sea Water". Dahlem Konf. Berlin 1975. Pt. 339-362.
10. Cavasino
11. Ramamoorthy S., Manning P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., **35**, 1571 (1973).
12. Petit-Ramel M.M., Blanc C.M., J.Inorg.Nucl.Chem., **34**, 1241 (1972).

13. Khalil I., Petit-Ramel M.M., Bull.Soc.Chim.France, 1908 (1973).
14. Griesser R., Sigel H., Inorg. Chem., 9, 1238 (1970).
15. McBryde, Rohr, Penciner, Page , Canad.J.Chem., 48, 2574 (1970).

**CAPÍTOL III - ESTUDI SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS  
SOLUBLES ENTRE EL Fe(III) I L'ÀCID TARTÀRIC.**

## INTRODUCCIÓ.

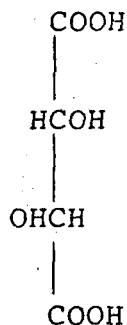
Dels lligands orgànics amb grups carboxílics que hem assajat com a agents complexants de l'ió  $\text{Fe}^{3+}$  (Capítol II), hem començat l'estudi detallat del sistema complexant del Fe(III) amb l'àcid tartàric. Aquest lligand és molt important tan per les seves característiques químiques com per la seva importància en el medi natural e indústrial.

L'àcid tartàric emprat ha estat el natural, l'isomer òptic dextrògir. Aquest isomer esta ampliament distribuit a la natura i es troba present a molt fruits en forma d'àcid lliure o bé combinat amb potassi, calci i magnesi. La seva obtenció és a partir del tartrat potàssic que es produeix en la fabricació del vi, que en primer lloc es transforma en tartrat calcic i després s'hidrolitza per obtenir l'àcid tartàric i el sulfat calcic.

La seva utilització indústrial és molt amplia, en l'indústria alimentària s'aprofita el seu caràcter àcid i reductor en la fabricació de begudes refrescants, com estabilitzador del pH i antioxidant en els productes derivats de la llet. També es utilitza en l'indústria farmacèutica i en fotografia. Els esters derivats de l'àcid tartàric són

emprats a l'indústria tèxtil com a mordent per a els tints dels teixits.

Degut a la seva estructura molecular:



és molt utilitzat com a reactiu analític puix gràcies a la presència dels grups hidroxils, pot actuar com a segrestant de cations metàl·lics. Les seves propietats àcides i redutores amplian les aplicacions de l'àcid tartàric com a reactiu analític.

L'estudi de la formació de complexos entre el Fe(III) i l'àcid tartàric ( $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat- $\text{H}^+$ ) suposa el que anomenem estudi d'un sistema ternari (tres components). La metodologia científica més adient per aquest tipus d'estudi implica la caracterització individualitzada del sistema binaris ( $\text{H}^+$ -tartrat i  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}^+$ ) amb l'objecte de diferenciar els efectes que, sobre els paràmetres observables, exerceixen les reaccions de diversa naturalesa que tenen lloc en la solució.

La alternativa a aquesta metodologia consisteix en l'estudi directe de les mesures sobre el sistema de tres components i la contribució dels sistemes binaris es determina mitjançant càlcul estadístic d'aquestes dades. Això contribueix a una indeterminació en la diferenciació dels efectes individualitzats de cada sistema.

Tenint en compte aquests aspectes l'estudi proposat al present capítol es desenvolupa mitjançant les següents passes:

- A) - Estudi dels equilibris de protòlisi del sistema  $H^+$ -tartrat.
- B) - Estudi del sistema ternari  $Fe^{3+}$ -tartrat-protó.

L'informació sobre el sistema binari  $Fe(III)-H^+$  ha estat treta de la documentació bibliogràfica adient tot corregint-la per a les nostres condicions de força iònica.



## A) ESTUDI DELS EQUILIBRIS DE PROTOLISI DEL SISTEMA H<sup>+</sup>-TARTRAT.

Aquests equilibris han sigut objecte d'atenció per part de diferents grups d'investigadors (1-8). La majoria dels treballs publicats, recollits en la Taula 3-I, han determinat les constants de protonació de l'àcid tartàric a partir de mesures amb l'elèctrode de vidre, malgrat això, només l'estudi de Petit-Ramel i Blanc (5) fa referència a les condicions termodinàmiques, 25 °C i força iònica 0.5 M en NaNO<sub>3</sub>, emprades en el present estudi, encara que aquest estudi es va realitzar amb mesures de rotació òptica.

Per aquest motiu, hom ha determinat les constants protolítiques del sistema H<sup>+</sup>-tartrat en les condicions termodinàmiques abans esmentades, a partir de mesures de potencial recollides tot seguint la variació de potencial de l'elèctrode de vidre, amb l'objecte de verificar els resultats observats a la bibliografia.

### REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

L'àcid tartàric (2,3-dihidroxi-1,4-butandioic) utilitzat en els experiments és el tartàric natural dextrògir, produït per "Indústries Químicas y Tartàricas S.A.", no es va purificar prèviament. Es va verificar la seva puresa per valoració potenciomètrica amb NaOH estàndaritzat.

En cap cas fou inferior al 99.5%. La concentració de l'àcid present en la solució es determina, en preparar la solució stock, per valoració potenciomètrica amb NaOH standarditzat. Aquesta valoració es va portar a terme amb un titígraf RADIOMETER, aquest aparell està format per 4 mòduls : la autobureta ABU 12, el pHmetre 26, Titrator 11 i el registrador.

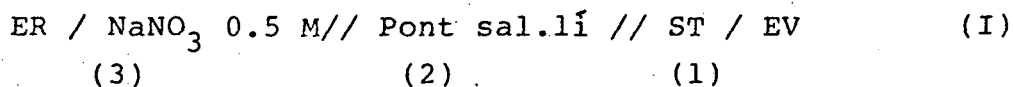
Les solucions de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits en l'Apèndix B.

Com elèctrode indicador hom a emprat un elèctrode de vidre standard (METRHOM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode de Ag/AgCl preparat segons la referència (9).

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 i els programes de control d'aquest sistema descrits en la referència (10).

#### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

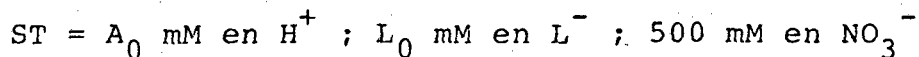
Els equilibris de dissociació de l'àcid tartàric s'estudiaran mitjançant una sèrie de valoracions potenciomètriques seguint la variació de fem de la pila:



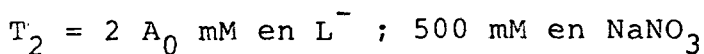
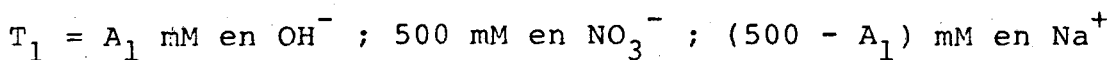
a on ER és l'elèctrode de referència Ag/AgCl, el conjunt ER i el pont sal.lí formen la semi-cel.la:

Ag/AgCl(s)/1mM Ag<sup>+</sup>; (500-1)mM Na<sup>+</sup>; 500mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/500mM NaNO<sub>3</sub>

EV indica l'elèctrode de vidre. El signe // indica la presència d'un pont sal.lí tipus Wilhem, utilitzat per minimitzar el potencial d'unió líquida E<sub>j</sub>. ST és la solució a valorar, de composició :

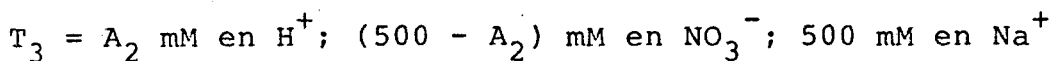


Aquesta solució es va valorar addicionant, per cada punt experimental, volums coneguts de les dissolucions :



a fi i efecte de mantenir constant la concentració total de tartrat al llarg de la valoració.

Es va comprovar la reversibilitat del sistema i l'estat d'equilibri dels punts experimentals, valorant la solució final del procés anterior, amb una dissolució de HNO<sub>3</sub>, T<sub>3</sub>, de composició :



El NaNO<sub>3</sub> s'afegia en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de NaNO<sub>3</sub> a un valor de 0.5 M, mètode del medi iònic constant, i assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionants es mantenien constants.

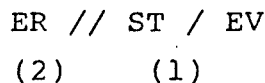
El potencial de la pila (I) és la suma de potencials :

$$E_I = E_{EV} + E_j(1,2) + E_j(2,3) + E_{ER} \quad (3 - 1)$$

a on  $E_j(1,2)$  i  $E_j(2,3)$  són els potencials d'unió líquida entre les solucions 1,2 i 2,3 de la pila (I). D'aquest sumatori, la part corresponen al conjunt format per ER i el pont sal.lí és un terme que roman constant al llarg de l'experimentació ja que les solucions emprades són sempre les mateixes. El valor de  $E_{EV}^0$  també es manté constant, per tant poden agrupar aquests termes constants en un sol, de forma que:

$$E^0 = E_{EV}^0 + E_j(2,3) + E_{ER} \quad (3 - 2)$$

i la pila (I) la podem representar per:



i el seu potencial a 25 °C el podem expressar per:

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + E_j(1,2) \quad (3 - 3)$$

El terme  $E_j$  es pot expressar en funció de la concentració d'ió hidrogen lliure:

$$E_j = j \cdot h \quad (3 - 4)$$

amb la qual cosa l'equació (3 - 3), queda:

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + j \cdot h \quad (3 - 5)$$

$E^0$  i  $j$  es determinan al principi de cada experiència mitjançant una valoració de Gran (11) quan no hi ha àcid tartàric a la solució de treball. Hom a calculat el valor de  $j$  a partir d'un tractament numèric (12), per la qual cosa ha sigut possible estimar la bondat dels valors de  $j$  obtinguts

mitjançant el mètode de Gran. En tots els casos aquests valors han estat coincidents.

El criteri d'estabilitat del potencial mesurat de la pila abans esmentada, consistia en considerar el potencial constant quan entre dos lectures consecutives en un interval de deu minuts, el potencial no variés més de 0.1 mV.

Un corrent de  $N_2$  procedent d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per purificar-lo i humitejar-lo amb una dissolució del medi iònic utilitzat ( $NaNO_3$  0.5 M), es passava a través de la solució de treball durant la realització de la valoració per assegurar l'atmosfera inert dintre de la cel.la.

Per l'obtenció de les dades experimentals, per el sistema  $H^+$ -tartrat,  $-\log h$  s'ha variat entre 1.5 i 5. Les concentracions de tartrat entre 10 mM i 40 mM. Aquets valors s'empren per mantenir 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(13). Els experiments s'han portat a terme en una cel.la termostatada tot fent servir un bany termostatat a  $25 \pm 0.1$  °C.

## RESULTATS I CÀLCULS.

Les dades experimentals en la forma ( $V_{T1}$ ,  $V_{T2}$ ,  $E_I$ ), s'han tractat tan gràficament, utilitzant dos mètodes

diferents de funcions normalitzades, de Sillén (14) i de Ciavatta-Ferri (15), com numèricament, utilitzant el programa LETAGROP en la seva versió NYTIT (16 - 17).

Les sèries de dades experimentals s'han transformat en funcions del tipus  $Z = f(-\log h)$  que s'han representat en la Figura 3 - 1;  $Z$  representa el nombre mig de protons units al lligand i té la forma :

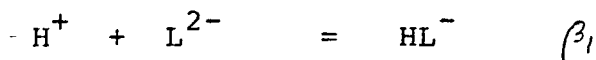
$$Z = (A_T - h + K_w h^{-1}) / L_T \quad (3 - 6)$$

$A_T$  és la concentració total de protons.

$h$  és la concentració lliure de protons.

$L_T$  és la concentració total de tartrat.

El sistema  $H^+$  - tartrat ve definit per els equilibris :



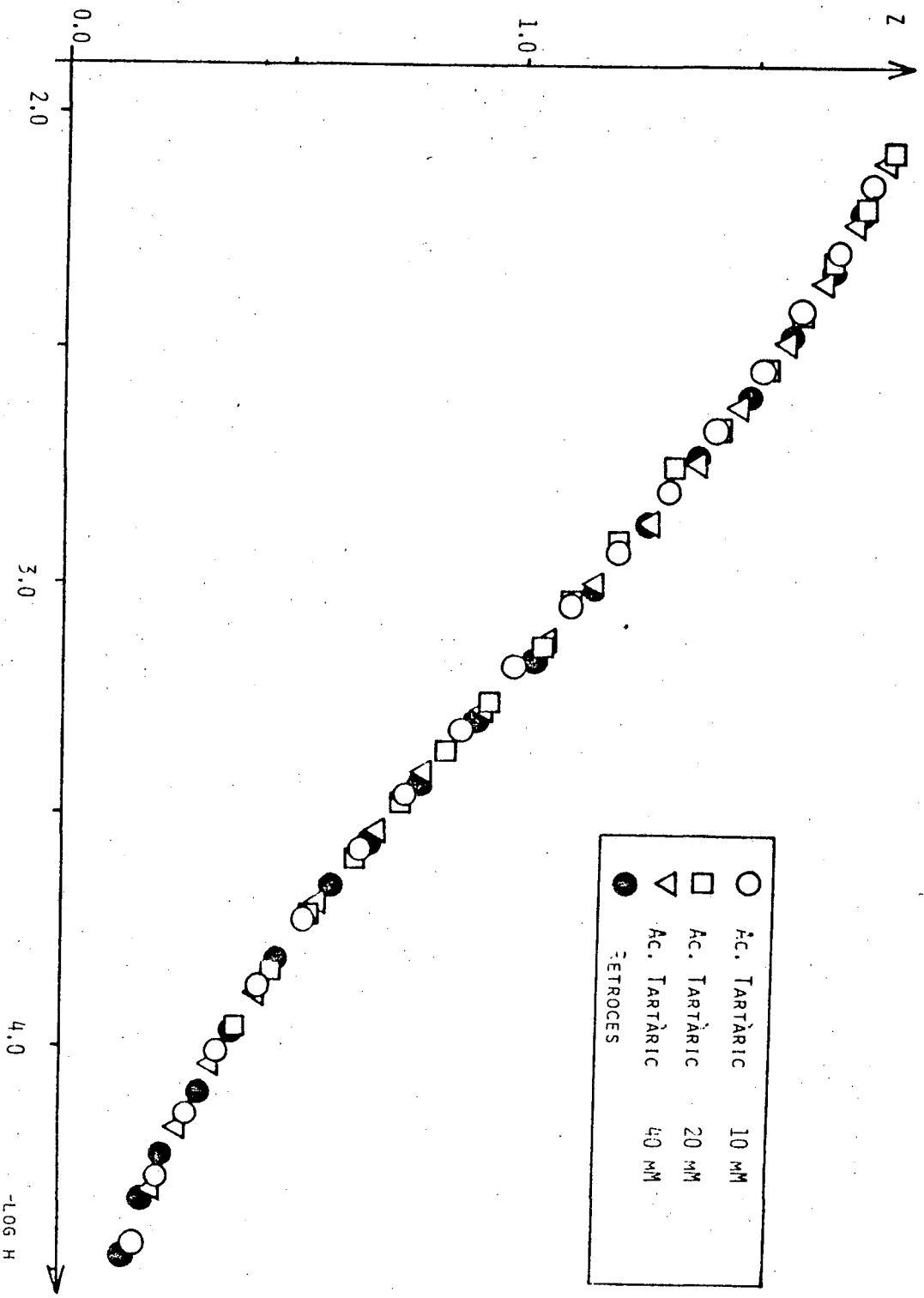
amb

$$\beta_1 = |HL^-| * h^{-1} / |L^{2-}|$$

$$\beta_2 = |H_2L| * h^{-2} / |L^{2-}|$$

La reversibilitat de les valoracions així com la coincidència de les dades  $Z$  vs  $-\log h$ , confirmen l'absència, tan d'altres processos en la solució així com la formació d'espècies polimèriques.

### Tractament gràfic.



Les concentracions totals d'hidrogen,  $A_T$ , i de lligand,  $C_T$ , les podem escriure com:

$$A_T = h + HL + 2 \cdot H_2L \quad (3 - 7)$$

$$C_T = l + HL + H_2L \quad (3 - 8)$$

a on  $l$  representa la concentració de lligand lliure, completament desprotonat. 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. Per tant, les equacions (3 - 7) i (3 - 8) es transformen en:

$$A_T = h + \beta_1 hl + 2\beta_2 h^2 l \quad (3 - 9)$$

$$L_T = l + \beta_1 hl + \beta_2 h^2 l \quad (3 - 10)$$

Substituint aquests valors en l'equació (3 - 6), s'obté l'expressió que segueix per a la funció  $Z$ :

$$Z = \frac{\beta_1 hl + 2\beta_2 h^2 l}{1 + \beta_1 hl + \beta_2 h^2 l} = \frac{\beta_1 h + 2\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} \quad (3 - 11)$$

en la que apareix  $Z$  en funció, únicament, de les constants de protòlisi i de la concentració d'ió hidrogen lliure. Per el mètode de les funcions normalitzades de Sillén, es defineix una nova variable,  $u$ , i un paràmetre,  $L$ , de forma que :

$$u = \beta^{1/2} \cdot h \quad (3 - 12)$$

$$L = \beta_1^2 \cdot \beta_2^{-1/2} \quad (3 - 13)$$

L'expressió (3 - 11) quedarà com :



$$Z = \frac{Lu + 2u^2}{1 + Lu + u^2} \quad (3 - 14)$$

D'aquesta funció, que s'anomena funció normalitzada, es calcularen els seus valors per diferents valors del paràmetre L.

Les corbes teòrica (3 - 14) i experimental (3 - 6) es sobreposen i per transl.lació al llarg de l'eix d'abscisses es troba la posició de màxim ajustament (Figura 3 - 2), a on hom cerca el valor de  $-\log h$  que correspon a  $\log u = 0$  per al que, d'acord amb l'expressió (3 - 12),

$$\log \beta_2 = -2 \log h \quad (u=1) \quad (3 - 15)$$

El càlcul de  $\beta_1$  i  $\beta_2$  es fa doncs, a partir dels valors del paràmetres  $u$  i  $L$  en la posició de màxim ajustament.

Els resultats d'aquest càlcul es troben a la Taula 3 - II.

Per un altra banda; les dades experimentals varen ésser tractades per el mètode de les funcions normalitzades de Ciavatta-Ferri. Aquest tractament es basa, com veurem més endavant, en l'introducció d'una variable auxiliar  $Q = A_T/L_T$ , que es caracteritza per tenir un error relatiu molt petit i constant. La introducció del quocient analític,  $Q$ , en lloc de  $Z$ , implica la construcció de les corbes  $\log (A/a)$  vs  $(\log a)_Q$ . Per altra banda, la manipulació de les dades es redueix al mínim si hom ha dut a terme valoracions a nivells constants de  $Q$ ; altrament, un tractament molt simple de les dades inicials pot donar-nos les dades, a  $Q$  constant, necessàries per a realitzar els càlculs posteriors. Aquest tractament consisteix en construir, a partir de les dades expe-

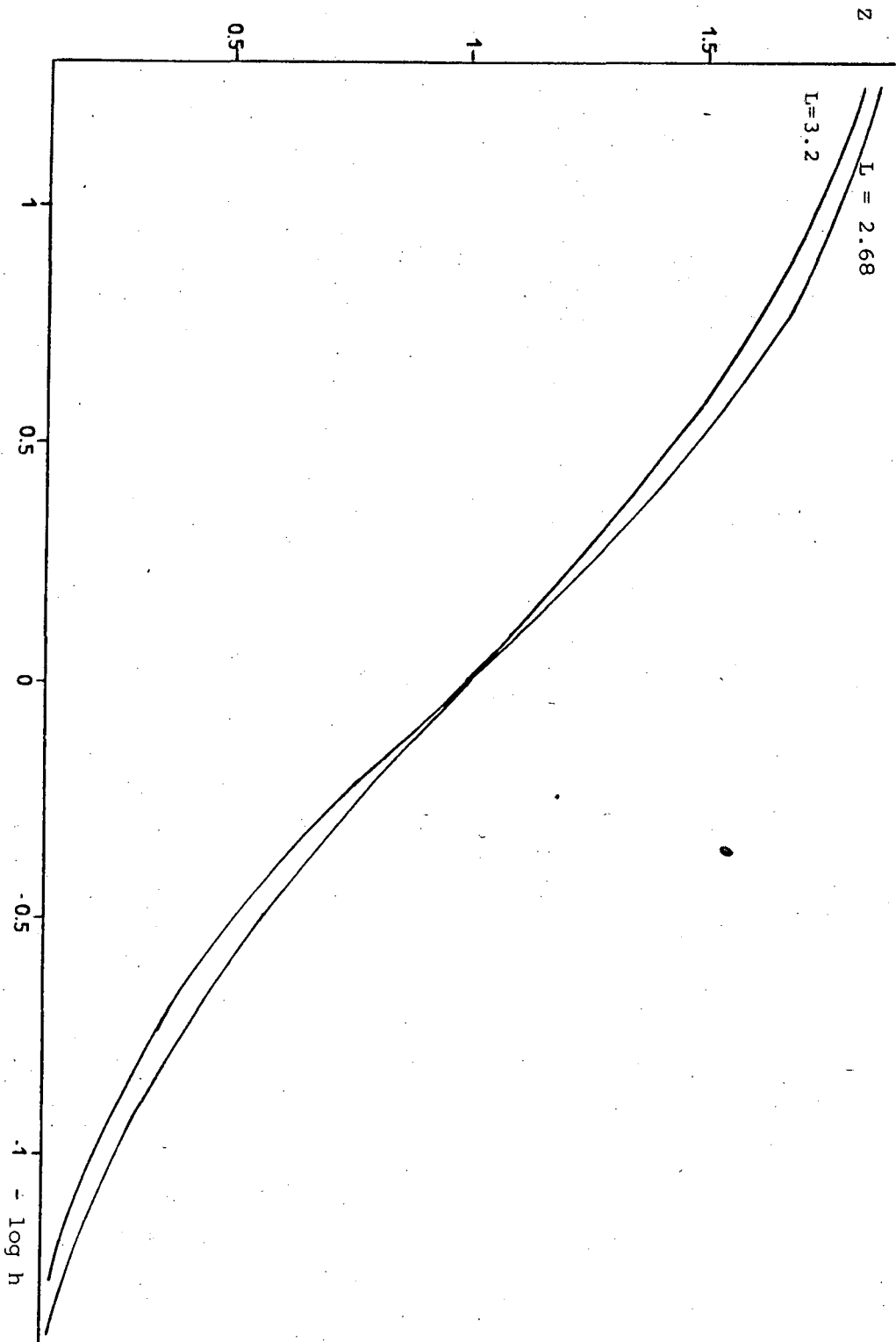


FIGURA 3 - 2. Representació dels valors de la funció Z calculada teòricament (mètode de Sillén).

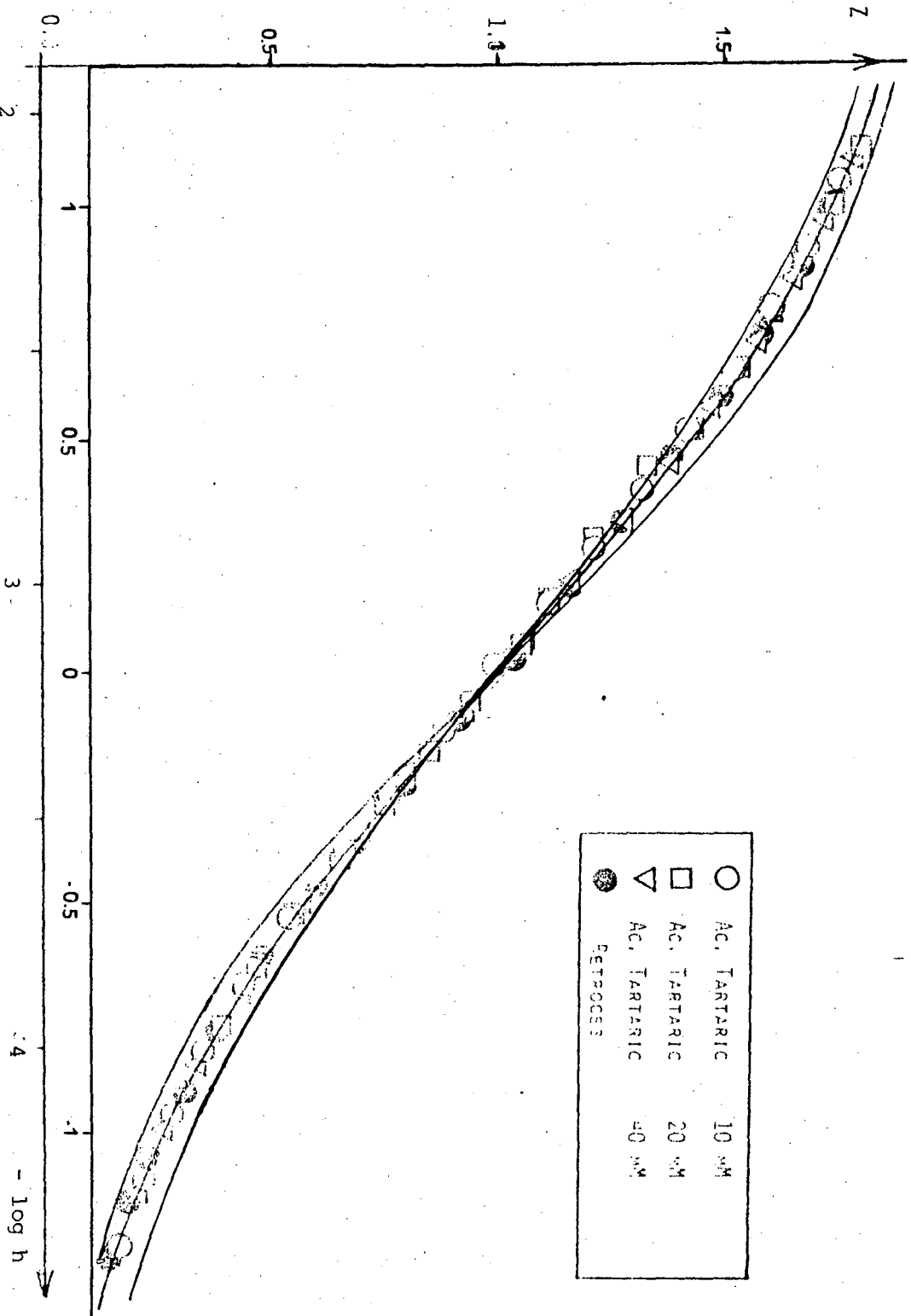


FIGURA 3 - 3. Ajust de les corbes teòrica i experimental per a l'àcid Tartàric. (mètode de Sillén)

rimentals, les funcions  $Q$  ( $-\log h$ ) (Fig. 3 - 3), i per interpolació a valors prefixats de  $Q$  obtenim, per a cada valoració, els valors de  $(-\log h)_Q$ .

Per altra banda, es construeixen també les funcions  $\log (A/a)$  vs  $(-\log a)$  (Fig. 3 - 4), a partir de les que obtenim els valors de  $\log (A/a)$  que corresponen als diferents valors de  $(-\log h)_Q$ . A partir d'aquestes dades, es construeixen les funcions  $\log (A/a)$  vs  $(-\log h)_Q$  (Fig. 3 - 5).

Per a un conjunt de dades  $(A, a, B)$  donat, suposem la formació de dues espècies  $AB$  i  $A_2B$ , amb les seves respectives constants  $K_1$  i  $K_2$ . El balanç de masses es pot expressar segons :

$$B = b(1 + K_1 a + K_2 a^2) \quad (3 - 16)$$

$$A/a = 1 + K_1 B + 2K_1 K_2 ba \quad (3 - 17)$$

$$Q = A/B = \frac{a(1 + K_1 b + 2K_1 K_2 ba)}{b(1 + K_1 a + K_2 a^2)} \quad (3 - 18)$$

Introduïm ara, en lloc de  $a$  i  $b$ , les variables normalitzades :

$$|AB| / b = K_1 a = u \quad (3 - 19a)$$

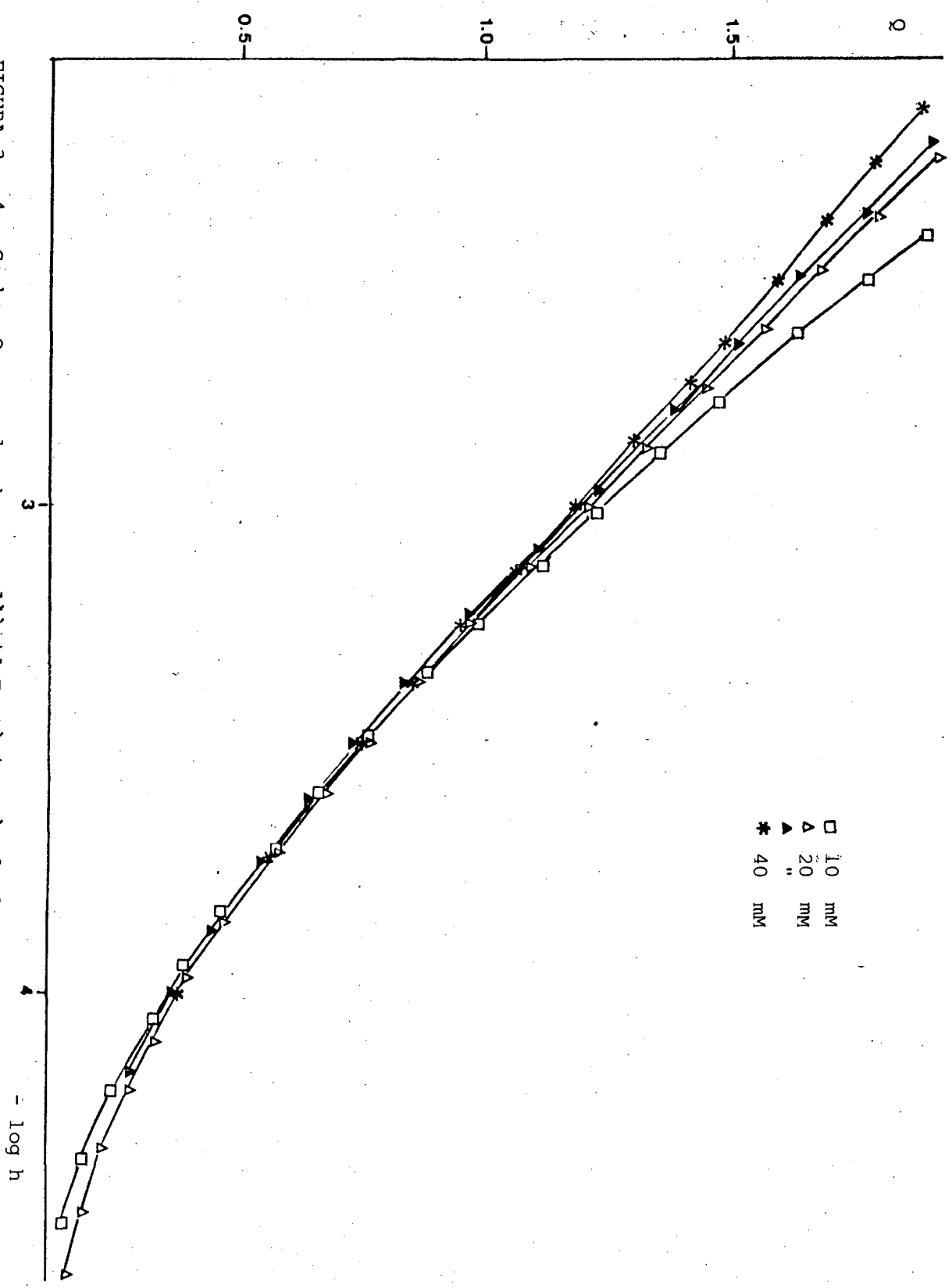
$$|AB| / a = K_1 b = v \quad (3 - 19b)$$

Les equacions (3 - 16) i (3 - 17) es transformen, aleshores, en :

$$\log (A/a) = \log (1 + v + 2Lv) \quad (3 - 20)$$

$$Q = \frac{u(1 + v + 2Lu v)}{v(1 + u + Lu^2)} \quad (3 - 21)$$

FIGURA 3 - 4. Corbes  $\bar{Q}$  vs.  $-\log h$  per a l'Àcid Tartàric. Mètode de Ciavatta-Ferri.



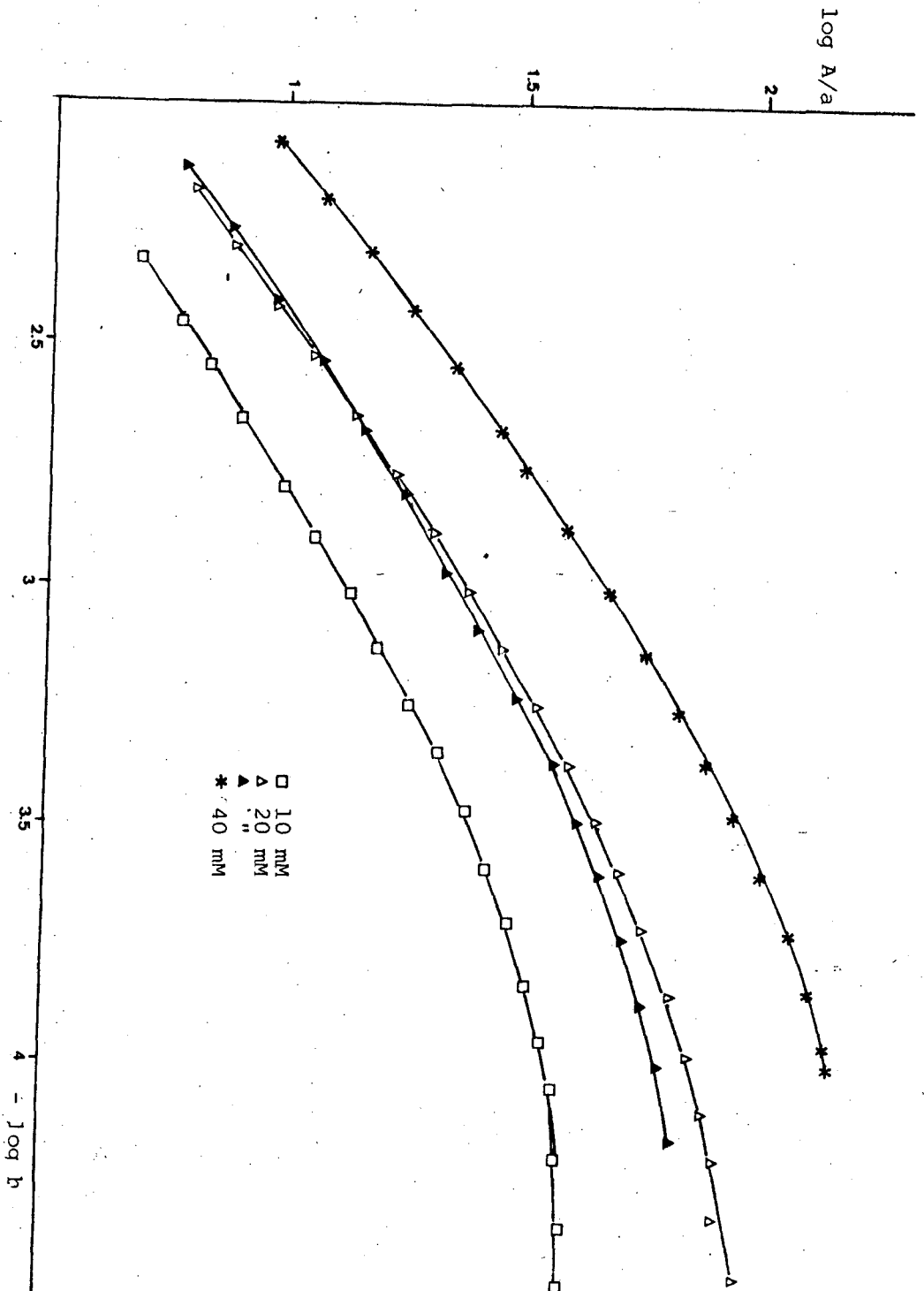


FIGURA 3 - 5. Representació dels valors de  $\log A/a$  en funció de  $-\log h$ , a valors constants de la funció  $Q$ . Mètode de Ciavatta-Ferri aplicat a l'àcid tartàric.

on, per simplicitat, hem fet  $L = K_2/K_1$  (3 - 22)

Com es pot deduir de l'equació (3 - 21), si  $Q$  i  $L$  són constants,  $u$  esdevé funció tan sols de  $v$ . Per a la construcció de les funcions model, per a ser comparades amb les corbes experimentals  $\log (A/a)$  vs  $(\log a)_Q$ , hom escull un valor determinat de  $L$ , i a partir d'un conjunt de valors prefixat de  $v$ , hom calcula, a partir de l'equació (3 - 21), la funció  $u = u(v)_{Q,L}$ . Les funcions normalitzades es calculen, aleshores, fàcilment :

$$\log u = \log a + \log K_1 \quad (3 - 23)$$

$$Y = \log (1 + v + 2Luv) = \log (A/a) \quad (3 - 24)$$

i obtenim una sèrie de mapes de corbes teòriques, un per cada valor de  $L$ , que representen les funcions teòriques  $Y(\log u)_{Q,L}$ . A la Fig. 3 - 6 es pot veure el mapa de les funcions teòriques calculades per a  $L = 0.1$ . Els valors prefixats de  $Q$ , constants per als diferents valors de  $L$ , són 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 i 2.00.

Sobreposant cada un d'aquests mapes, construïts per a valors de  $L$  compresos en l'interval  $10^{-4} \leq L \leq 10^2$ , a les corbes experimentals  $\log (A/a)$  vs  $(\log a)_Q$ , i procurant obtenir el millor ajustament, hom obté, en la posició òptima ( $\log u = 0$ ):

$$\log u = 0 = \log a + \log K_1 \Rightarrow \log K_1 = - \log a$$

$$\text{i com } L = K_2/K_1 \Rightarrow K_2 = K_1 L$$

obtenint d'aquesta manera els valors de les constants  $K_1$  i  $K_2$  que podem observar en la Taula 3 - II.

$L = 0,10$   
 $\text{LOG } K_1 = 3,68$

○ AC. TARTARIC 40MM  
 □ AC. TARTARIC 20MM  
 △ AC. TARTARIC 10MM

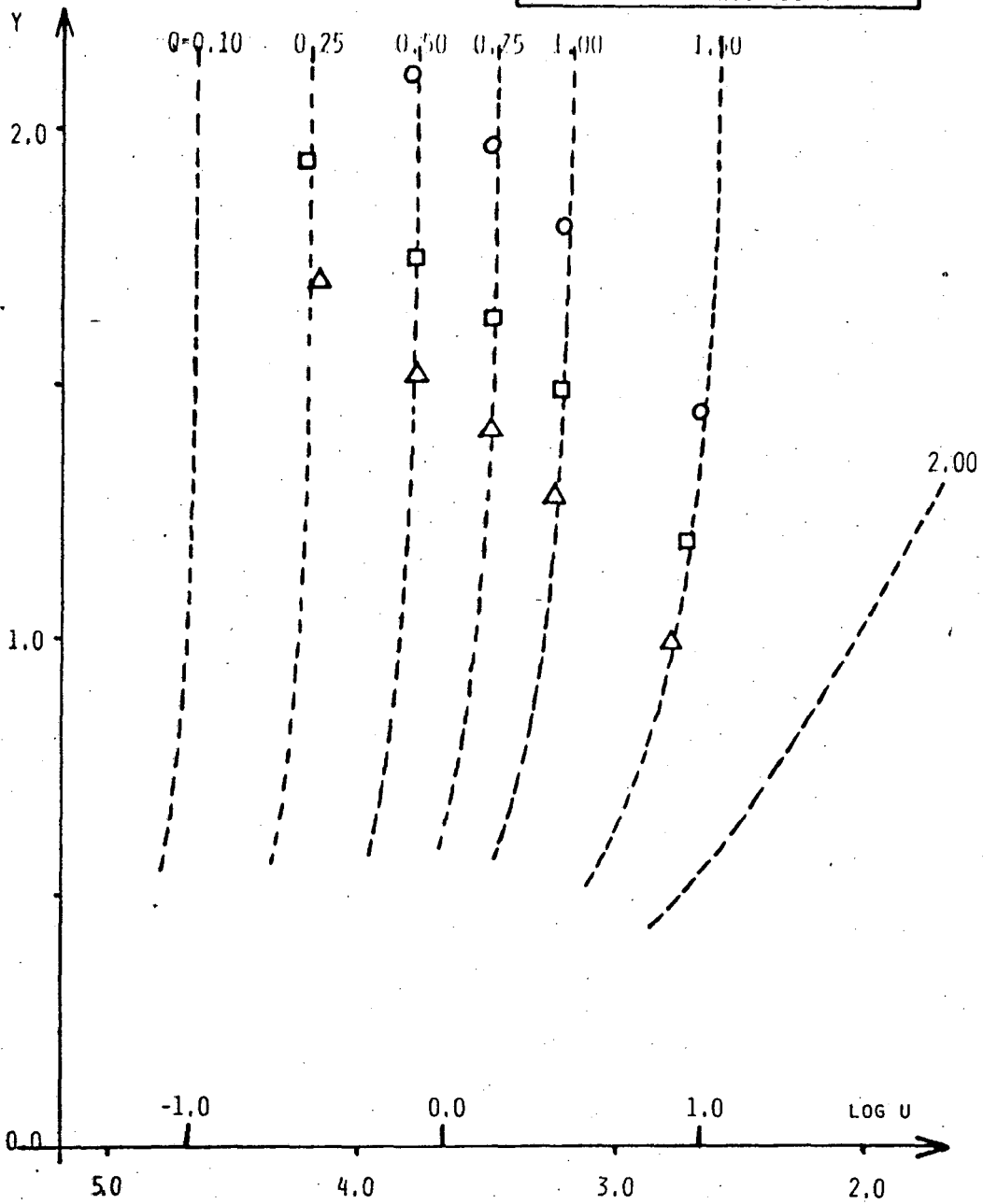


FIGURA 3 - 6. Corbes teòriques Y en front - log u a valors de la funció Q constants. Mètode de Ciavatta-Ferri.



## Tractament numèric.

Per refinar els valors de les constants  $K_1$  i  $K_2$ , obtinguts per els mètodes de les funcions normalitzades (tractaments gràfics abans descrits), hom va realitzar càlculs numèrics amb el programa LETAGROP (16), en la seva versió per mesures potenciomètriques, NYTIT (17).

Aquest programa, tracta les dades experimentals i calcula la composició de les espècies en solució i el valor de les seves constants de protonació, al minimitzar la suma quadràtica d'errors,  $U$ , definida com :

$$U = \sum_{N_p} (E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})^2 \quad (3 - 25)$$

En aquesta expressió,  $N_p$  és el nombre de punts experimentals,  $E_{\text{exp}}$  és la f.e.m. de la pila (I) abans esmentada i  $E_{\text{calc}}$  seria el valor corresponent del potencial calculat pel programa suposant un conjunt d'espècies i donant uns valors a les seves constants d'equilibri. Aquests valors es prenen de dades bibliogràfiques o bé, com en aquest cas, de càlculs gràfics realitzats prèviament.

Els valors obtinguts per aquest mètode numèric, per un total 70 punts experimentals, es troben a la Taula 3 - III, a on podem observar a més dels valors calculats de les constants, els valors de  $\sigma(E)$ , desviació standard mitja, que el programa calcula assignan un 99% d'interval de confiança als valors de les constants calculades. També i trobem els valors de la funció  $U$ , que hem definit abans. Amb aquest programa de càlcul podem reduir els valors de la funció  $U$  i de la desviació standard,  $\sigma(E)$ , refinant els errors analítics. Aquest refinament és fa per corregir els possibles errors en els valors del potencial standard,  $E_I^0$ , i de la concentració analítica de protons. Els valors refi-

nats sempre han sigut inferiors a 1 mV en el cas de  $E_I^0$  e inferiors al 1% en la concentració analítica de protons. L'introducció dels nous valors refinats no provoca variacions molt grans en els valors calculats de les constants de protonació, com podem veure en la Taula 3 - III.

El bon ajustament de les dades experimentals al model proposat es pot observar en la Figura 3 - 7, a on s'ha representat  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  en funció del pH. La distribució al gràfic d'aquestes diferències posa de manifest la no existència de desviacions sistemàtiques.

La Figura 3 - 8 mostra una visualització del comportament del sistema estudiat mitjançant la representació gràfica de la distribució d'espècies en funció del pH. Aquesta representació mostra la variació de la funció de distribució,  $\alpha_p$ , definida segons:

$$\alpha_p = |A_p L| / L_T \quad (3 - 26)$$

en funció de  $-\log h$ . El càlcul ha estat realitzat tot fent servir el programa HALTAFALL (18)

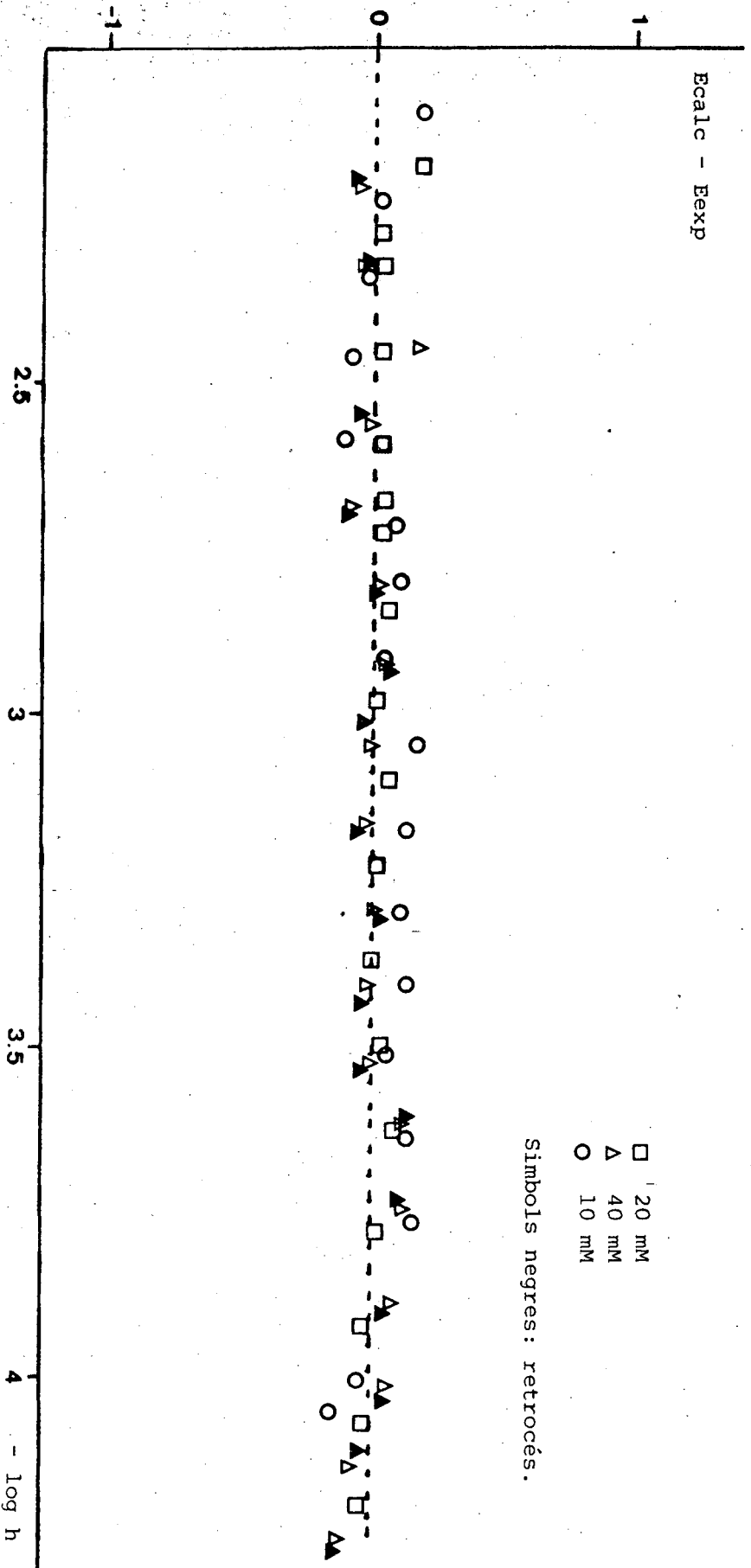


FIGURA 3 - 6. Representació gràfica de la funció Ecalc - Eexp en front de - log h.

[Tar]<sub>Tar</sub> = 20.00

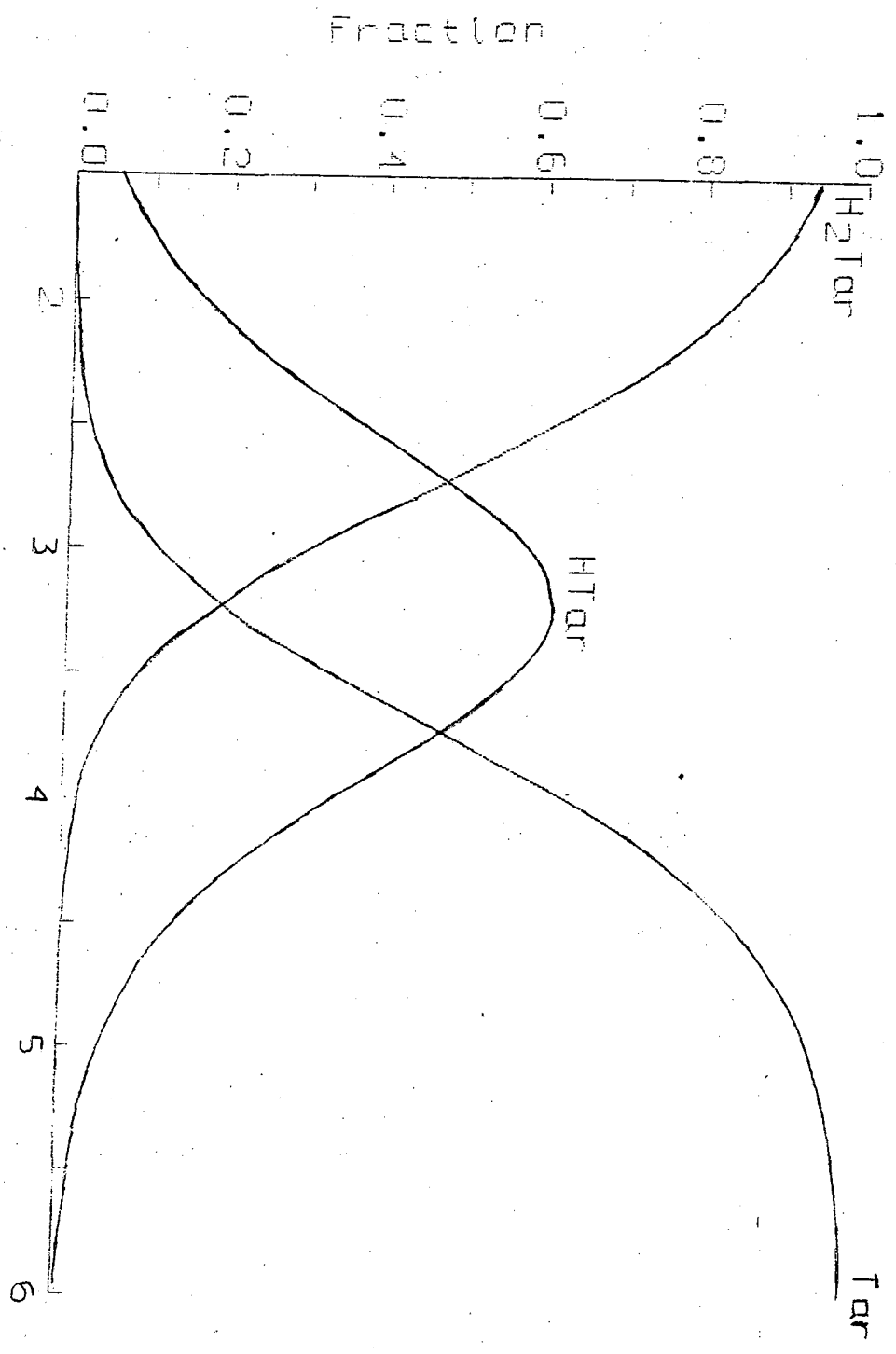


FIGURA 3 - 7. Diagrama de distribució d'espècies de l'àcid tartàric.

## DISCUSSIÓ.

Al llarg del treball experimental realitzat s'ha posat de manifest la reproduïbilitat de les dades en les diferents condicions d'estudi del sistema. Aquest fet és pot observar en la Figura 3 - 1 a on les dades de les valoracions directes i las de les valoracions per retrocés coincideixen al llarg de tota l'escala de pH estudiada. En la mateixa Figura es posa de manifest la concordància entre els valors de la funció Z experimental i els seus valors calculats a partir dels resultats obtinguts.

El fet de que els valors de les constants  $\beta_1$  i  $\beta_2$ , donin resultats pràcticament coincident malgrat haver utilitzat mètodes diferents per al seu càlcul, com hom pot veure a la Taula 3 - II, dona també validesa a les dades experimentals emprades per aquest càlcul.

Per a poguer comparar els nostres valors calculades amb els de la bibliografia, s'han calculat a partir dels valors de les constants de formació,  $\beta_1$  i  $\beta_2$ , els valors de les constants d'acidesa  $Ka_1$  i  $Ka_2$ . Aquestes constants es relacionen amb les de formació mitjançant les expressions:

$$\log Ka_1 = \log \beta_1$$

$$\log Ka_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

Els valors d'aquestes constants es troben a la Taula 3 - II.

Amb referència als valors de les constants trobades a la bibliografia només el treball de Petit-Ramel i Blanc

(5) ha estat realitzat a les nostres condicions experimentals. Les diferències observades poden ésser degudes al fet que la tècnica de rotació òptica emprada en aquest treball no és la més adient per l'estudi de reaccions àcid-base.

Taula 3 - I. Recull bibliogràfic sobre els valors de les constants de protòlisi de l'àcid tartàric.

| MÈTODE   | TEMPERATURA | MEDI IÒNIC                               | log K <sub>1</sub> | log K <sub>2</sub> | REFERÈNCIA |
|----------|-------------|--|--------------------|--------------------|------------|
| gl       | 25 °C       | 1.0(NaClO <sub>4</sub> )                 | 3.84               | 2.59               | (1)        |
| pot.     | 25 °C       | ?  | 4.24               | 3.00               | (2)        |
| gl       | 25 °C       | 0.1((CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl) | 3.97               | 2.83               | (3)        |
|          |             | 0.2 "                                    | 3.93               | 2.84               |            |
|          |             | 0.4 "                                    | 3.88               | 2.83               |            |
| gl       | 25 °C       | "  | 4.26               | 3.06               | (3)        |
| gl       | 25 °C       | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )                 | 4.23               | 2.84(meso)         | (4)        |
|          | "           | "  | 3.78               | 2.73 (dl)          |            |
| r.òptica | 25 °C       | 0.5(NaNO <sub>3</sub> )                  | 3.58               | 2.55               | (5)        |
| gl       | 25 °C       | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )                 | 3.78               | 2.73               | (6)        |
| gl       | 25 °C       | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )                 | 4.23               | 2.84(meso)         | (6)        |
| H        | 25 °C       | dil.                                     | 4.18               | 2.99               | (7)        |
| gl       | 25 °C       | 1.0(KNO <sub>3</sub> )                   | 3.77               | 2.60               | (8)        |

Taula 3 - II. Resultats obtinguts per les constants de protòlisi del sistema  $H^+$ -tartrat a 25 °C i 0.5 M en  $NaNO_3$ , per diferents mètodes gràfics (a,b) i numèrics(c).

| Mètode            | $\log K_1$  | $\log K_2$  |
|-------------------|-------------|-------------|
| a) Sillén         | 3.68        | 2.68        |
| b) Ciavatta-Ferri | 3.68        | 2.68        |
| c) Letagrop-Nytit | 3.72+-0.001 | 2.71+-0.001 |

Taula 3 - III. Resultats del programa LETAGROP, per el càlcul de les constants de protonació de l'àcid tartàric.

| Model   | U (70p)   | $\sigma$ (E) | $\log \beta$  |
|---------|-----------|--------------|---------------|
| HL      | 0.12 E+01 | 0.63 mV      | 3.72 +- 0.03  |
| $H_2L$  |           |              | 6.43 +- 0.04  |
| *<br>HL |           |              |               |
|         | 0.665     | 0.11 mV      | 3.72 +- 0.001 |
| $H_2L$  |           |              | 6.43 +- 0.001 |



\* amb correcció d'errors analítics.

## B) - ESTUDI DEL SISTEMA FERRO(III)-TARTRAT.

El sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat ha estat estudiat per diversos autors que varen fer servir diferents tècniques i condicions termodinàmiques (19 - 25) Taula 3 - IV. En ella trobem algunes discrepàncies entre els resultats obtinguts i els valors corresponents de constants d'estabilitat. Per un costat, de les mesures termomètriques fetes per Bobtelsky i Jordan (19) s'obtenen les espècies complexes  $\text{FeL}$ ,  $\text{FeL}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{L}_3$ ; per l'altre Green i Parkins (20) troben les espècies  $\text{FeHL}$  i  $\text{FeHL}_2$  a pH 4 a partir de dades potenciomètriques. El complex  $\text{FeL}_2$  el va deduir Stary (21) amb mesures espectrofotomètriques. Amb dades potenciomètriques i espectrofotomètriques, Timberlake (22) dóna el model format per les espècies:  $\text{FeL}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{L}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{L}_3$  i  $\text{Fe}_3(\text{OH})_6\text{L}_3$  per explicar el sistema en solució que conté un excés de tartrat per sobre de la concentració de ferro (III).

Gallet i Paris (23), amb dades termomètriques postulen la formació de cinc diferents espècies complexes amb una relació  $\text{Fe(III)/L}$  de 1:1/2, 5:4, 1:1, 1:1.5 i 1:2 i per últim, Ramamoorthy i Manning (24) amb dades potenciomètriques troben les espècies  $\text{FeL}$  i  $\text{FeL}_2$ .

La informació abans senyalada, ens dóna idea de la dificultat d'esbrinar les espècies que es formen en aquest sistema, donada la dispersió que comporta els diferents treballs publicats.

Per un altra banda, aquesta informació es refereix fonamentalment a medi àcid o lleugerament àcid, a valors de pH entre 1 i 5.

El present treball té com a fita principal trobar el millor model de formació de complexos per aquest sistema així com determinar el valor de les constants d'estabilitat de les espècies formades en dissolució. Per analitzar l'estat d'equilibri del sistema se han realitzat mesures contínues de f.e.m. El medi iònic utilitzat ha estat  $\text{NaNO}_3$   $0.5 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Cap de les dades bibliogràfiques abans comentades s'han realitzat en les nostres condicions termodinàmiques, excepte les de Andrei (25) que treballà en un estret marge de pH, de 1 a 1.5. Tampoc s'han trobat dades sobre estructures de les espècies formades en el sistema objecte del nostre estudi.

Un altre objectiu del nostre treball ha estat en extendre la informació sobre aquest sistema a la zona bàsica, on no hi ha cap treball que hi faci referència, possiblement donada la dificultat de generar dades experimentals reproduïbles amb una certa facilitat.

Les dades recollides per tal d'aconseguir aquests objectius s'han produït en succesius experiments que, tan per el seu contingut com per l'estratègia en el tractament d'aquesta informació, s'han agrupat en dues parts diferenciades:

b-1) Estudi de la zona àcida.

b-2) Estudi de la zona bàsica.

## REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

Les solucions de  $\text{Fe}^{3+}$  utilitzades en l'experimentació, es varen preparar a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  R.A., sumministrat per la casa MERCK, d'una puresa del 99.9%. La determinació de la puresa del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es va fer mitjançant una valoració amb dicromat potàssic, prèvia reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  amb  $\text{SnCl}_2$ , tot fent servir difenilamminsulfonyl sodic com indicador redox (26).

L'acidesa lliure de les dissolucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , es va determinar per valoració potenciomètrica amb NaOH, després d'afegir a la dissolució una quantitat equimolecular de EDTA respecte a la quantitat de Ferro(III), mètode que es descriu a l'Apèndix B.

L'àcid tartàric (D-2,3-dihidroxi-1,4-butanoic) emprat en els experiments, produït per "Indústries Químicas y Tartaricas S.A.", es va utilitzar i analitzar com abans s'ha descrit.

Les solucions de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits en l'Apèndix B.

Com elèctrode indicador s'ha utilitzat un elèctrode de vidre standard (METRHOM 1028); com a elèctrode de referència, un elèctrode de Ag/AgCl.

Les mesures de 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 i els programes de control d'aquest sistema descrits en l'apartat anterior (10).

## B-1) L'ESTUDI DE LA ZONA ÀCIDA.

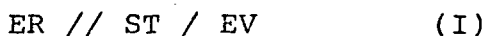
### METODE D'INVESTIGACIÓ.

Per investigar la formació de complexos entre els ions fèrric i tartrat, la concentració lliure de hidrogen,  $h$ , s'ha calculat a partir de dades de fem mesurades a 25 °C de un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , àcid tartàric,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$ .

La composició de la solució de treball (ST), és la següent:

ST=B M, Fe(III); L M, tartrat; H M,  $\text{H}^+$ ; (0.5-H-3B) M;  $\text{Na}^+$ ; 0.5 M  $\text{NO}_3^-$

Les mesures de fem s'ha fet en forma de valoracions utilitzant la cel.la:



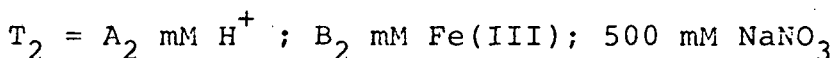
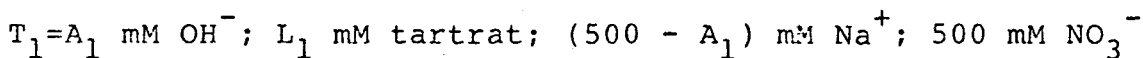
a on EV indica l'elèctrode indicador (un elèctrode de vidre) i ER representa la semi-cel.la:

$\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) / 1 \text{ mM } \text{Ag}^+, (0.5-0.001) \text{ M } \text{Na}^+, 0.5 \text{ M } \text{NO}_3^- / 0.5 \text{ M } \text{NaNO}_3$

que s'ha fet servir com a cel.la de referència.

En cada experiment la concentració total de Fe-(III), B, així com la concentració total de tartrat, L,

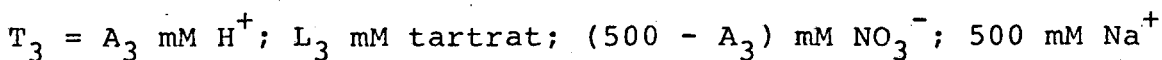
s'han mantingut constants al llarg dels diferents experiments. La valoració s'efectuava mitjançant l'addició simultània de dues solucions de composició  $T_1$  i  $T_2$  conegudes, mesurant després de cada addició la fem de la cel.la abans esmentada. La composició de les solucions  $T_1$  i  $T_2$  era:



Un corrent de  $N_2$  que procedia d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per assegurar la seva puresa, es pasava a través de la solució de treball per mantenir l'atmosfera inert dintre la cel.la.

El  $NaNO_3$  s'afegia en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de  $NO_3^-$  0.5 M i assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionants es mantenien constants.

L'estat d'equilibri del sistema mentre es realitza la valoració, es determina per l'aplicació d'un criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel.la. Aquest criteri consisteix en obtenir un valor constant del potencial per un període mínim de 10 minuts. Per verificar l'estat d'equilibri de les dades i la reversibilitat del sistema, també es varen fer valoracions per retrocés, amb la solució  $T_3$  de composició:



que es preparava a partir de solucions "stock" de  $HNO_3$  i tartrat.

La fem de la cel.la,  $E_I$ , mesurada després de cada

addició a l'equilibri, es pot escriure com:

$$E_I = E_I^0 + 59.16 * \log h + E_j \quad (3 - 27)$$

a on  $E_I^0$  és el potencial standard de la pila que és 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 normalment en funció de la concentració de hidrogen lliure com :

$$E_j = j * h \quad (3 - 28)$$

Els paràmetres  $E_I^0$  i  $j$  es determinen per a cada valoració, tot fent servir el mètode de Gran (11), quan no hi ha ions fèrric i tartrat a la dissolució. Tenint en compte aquests valors en l'equació (3 - 27) es pot avaluar la concentració lliure d'ió hidrogen,  $h$ , per cada mesura experimental i transformar les dades experimentals en funció de  $Z$ , abans definida (3 - 6).

La representació de  $Z$  vs  $-\log h$  per cada valoració és a la Figura 3 - 9. Las valoracions per retrocés estan representades per símbols negres en la figura, on s'observa la concordància entre les dades de valoració en tots dos sentits ( fent servir les solucions  $T_1$  i  $T_3$  respectivament), per aquest procés; la qual cosa ens diu que no hi són presents processos irreversibles en el comportament del nostre sistema a l'equilibri.

Per l'obtenció de les dades experimentals, per el sistema  $Fe^{3+}$ -tartrat- $H^+$ ,  $-\log h$  s'ha variat entre 1.5 i 4.5. Les concentracions de B i L entre 2.0 i 6.0 mM pel ferro (III) i entre 5.0 i 20 mM pel tartrat. Aquets valors s'em-pren per mantenir 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

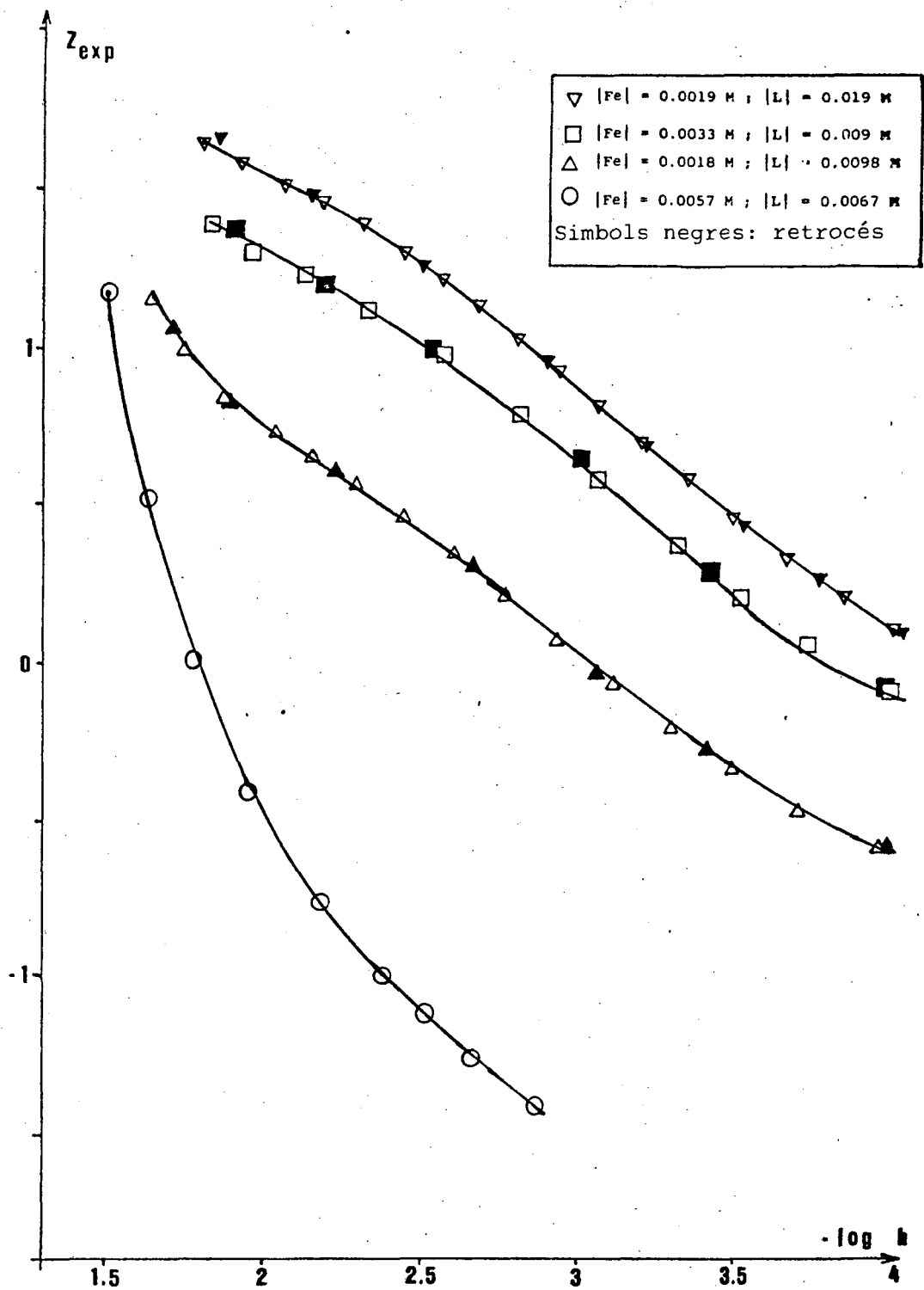


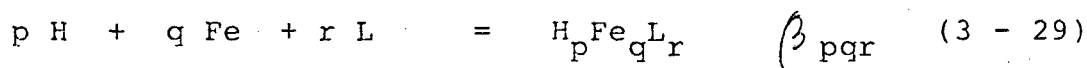
FIGURA 3 - 9. Representació de la funció Z experimental en funció de  $-\log h$  per al sistema Fe(III)-Tartrat.



d'aquest medi (13). Els experiments s'han portat a terme en una cel.la termostatada tot fent servir un bany termostatat a  $25 \pm 0.1$  °C.

### RESULTATS I CÀLCULS.

La formació de complexos entre  $\text{Fe}^{3+}$  i àcid tartàric pot expressar-se per la reacció general:



a on  $\beta_{pqr}$  representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de  $p$ ,  $q$  i  $r$ . Les càrregues s'han omès per simplificar l'expressió.

L'estequiometria dels complexos així com el valor de les constants  $\beta_{pqr}$ , han sigut determinades mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'ha utilitzat el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (16-17), abans esmentat.

En aquest cas,  $E_{\text{calc}}$  correspon al potencial calculat per el programa a partir de les dades següents: constants de protonació de l'àcid tartàric, determinades en el apartat anterior, a  $25$  °C i força iònica  $0.5$  M en  $\text{NaNO}_3$ , constants d'hidròlisi del  $\text{Fe}^{3+}$ , recollides de la bibliografia (27). Aquestes dades han estat corregides per a les nostres condicions de força iònica segons el següent tractament (28):

$$\log \beta(I) = \log \beta(I') - A z^* \left( \frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} - \frac{\sqrt{I'}}{1+B\sqrt{I'}} \right) + C (I - I') + D \left( I^{3/2} - I'^{3/2} \right) \quad (3 - 30)$$

a on, I és la força iònica a la qual volem calcular el valor de la constant, I' és la força iònica a la qual esta determinada. A i B són constants i depenen de la temperatura. Per a  $t = 25^\circ\text{C}$ :  $A = 0.5115$  i  $B = 1.489$ ; C i D venen donades per les expressions:

$$C = p^* C_0 + z^* C_1 \quad (3 - 31)$$

$$D = z^* d \quad (3 - 32)$$

Els valors d'aquestes variables es troben tabulades per a un seguit de reaccions de formació de complexos, a la referència (29).

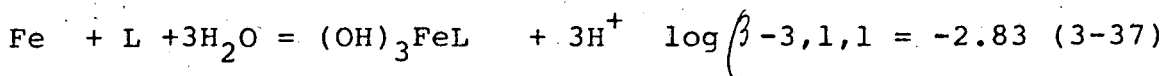
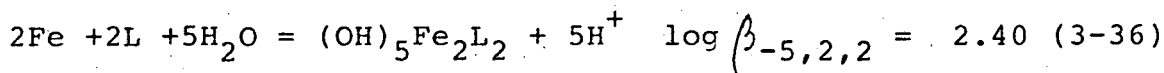
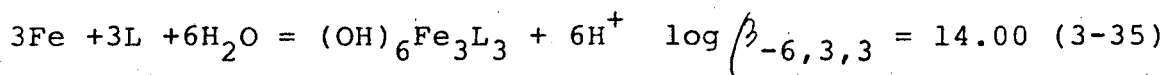
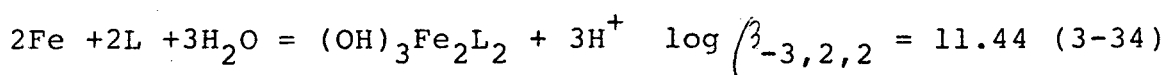
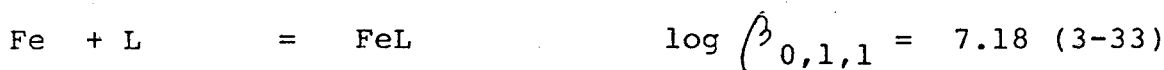
En la Taula 3 - V estan recollits els valors calculats per les constants d'hidròlisi del Ferro(III) en les nostres condicions termodinàmiques i els seus valors obtinguts a partir de la bibliografia.

Tot fent servir el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (16-17), abans esmentat, obtenim alhora la funció de minimització, U, el valor de la desviació standard,  $\sigma(E)$ , que es calculada per el programa per donar un 99% d'interval de confiança en el model i els millors valors per les constants  $\beta_{pqr}$ .

L'estratègia de càlcul seguida a partit en considerar les dades bibliogràfiques més adients que, en aquest cas, hi són representades per el model de Timberlake (22). aquest estudi va ésser realitzat mitjançant tècniques potenciomètriques tot fent servir electrodes de vidre i de platí (redox) la qual cosa suposa una informació experimental molt

específica i més completa que la que ofereixen els altres autors (Taula 3 - VI). Si més no, altres models van ésser considerats en el tractament confirmant la validesa de la nostra estratègia. Concretament l'espècie  $\text{FeL}_2$  postulada per varis investigadors (19,21,23 i 24) ha estat introduïda en els nostres càlculs. Aquesta espècie ha sigut rebutjada al utilitzar una subrutina del programa LETAGROP, anomenada "Species selector", que compara estadísticament l'ajust d'un model proposat a les dades experimentals amb l'ajust que s'obté a l'introduir una nova espècie.

En càlculs succesius varem considerar noves espècies que implicaven, tant el creixement de la nuclearitat del complexos (model N<sup>o</sup> 5) com la possibilitat de degradació de les espècies formades (models N<sup>os</sup> 6 i 7). Com es pot observar a la Taula 3 - VI els models N<sup>os</sup> 6 i 7 donan el millor ajustament de les dades experimentals i per tant els considerem com la millor explicació del sistema en estudi. Aquest model es representat per les espècies complexes  $\text{FeL}$ ,  $(\text{OH})_3\text{Fe}_2\text{L}_2$ ,  $(\text{OH})_6\text{Fe}_3\text{L}_3$ ,  $(\text{OH})_5\text{Fe}_2\text{L}_2$  i  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  i es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors de les constants  $\beta_{p,q,r}$ :



Adicionalment hem fet un càlcul per estimar els possibles errors analítics a les nostres dades experimentals. Hem atribuït aquests errors a la determinació de les

costants  $E_I^0$  i als valors de les concentracions analítiques de l'ió hidrogen a les solucions emprades. El resultat d'aquest càlcul correspon al model N<sup>o</sup> 8 de la Taula 3 - VI. En tots els experiments l'error atribuïble a  $E_I^0$  va ésser inferior a 1 mV i l'error a les concentracions totals d'ió hidrogen va ésser inferior al 1%. Com es pot observar aquest resultat és molt sensible als valors de  $E_I^0$  que baixen considerablement; la qual cosa es indicativa tan de la dependència protolítica del sistema estudiat com de la precisió de les tècniques analítiques emprades.

Amb els valors calculats s'han representat els valors de la funció Z teòrica corresponents a les condicions experimentals utilitzades, el resultat obtingut es representa en funció del pH i correspon a les línies contínues que es poden observar en la Figura 3 - 9.

Per altra banda, la Figura 3 - 10 mostra els valors de les diferències  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  en funció del pH. Com es pot observar el model proposat no presenta desviacions sistemàtiques respecte a les dades experimentals recollides.

A la Figura 3 - 11 es mostra el diagrama de distribució de les espècies  $\text{FeL}$ ,  $(\text{OH})_3\text{Fe}_2\text{L}_2$ ,  $(\text{OH})_6\text{Fe}_3\text{L}_3$ ,  $(\text{OH})_5\text{Fe}_2\text{L}_2$  i  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  en el marge de pH estudiat, calculat mitjançant el programa HALTAFALL (18).

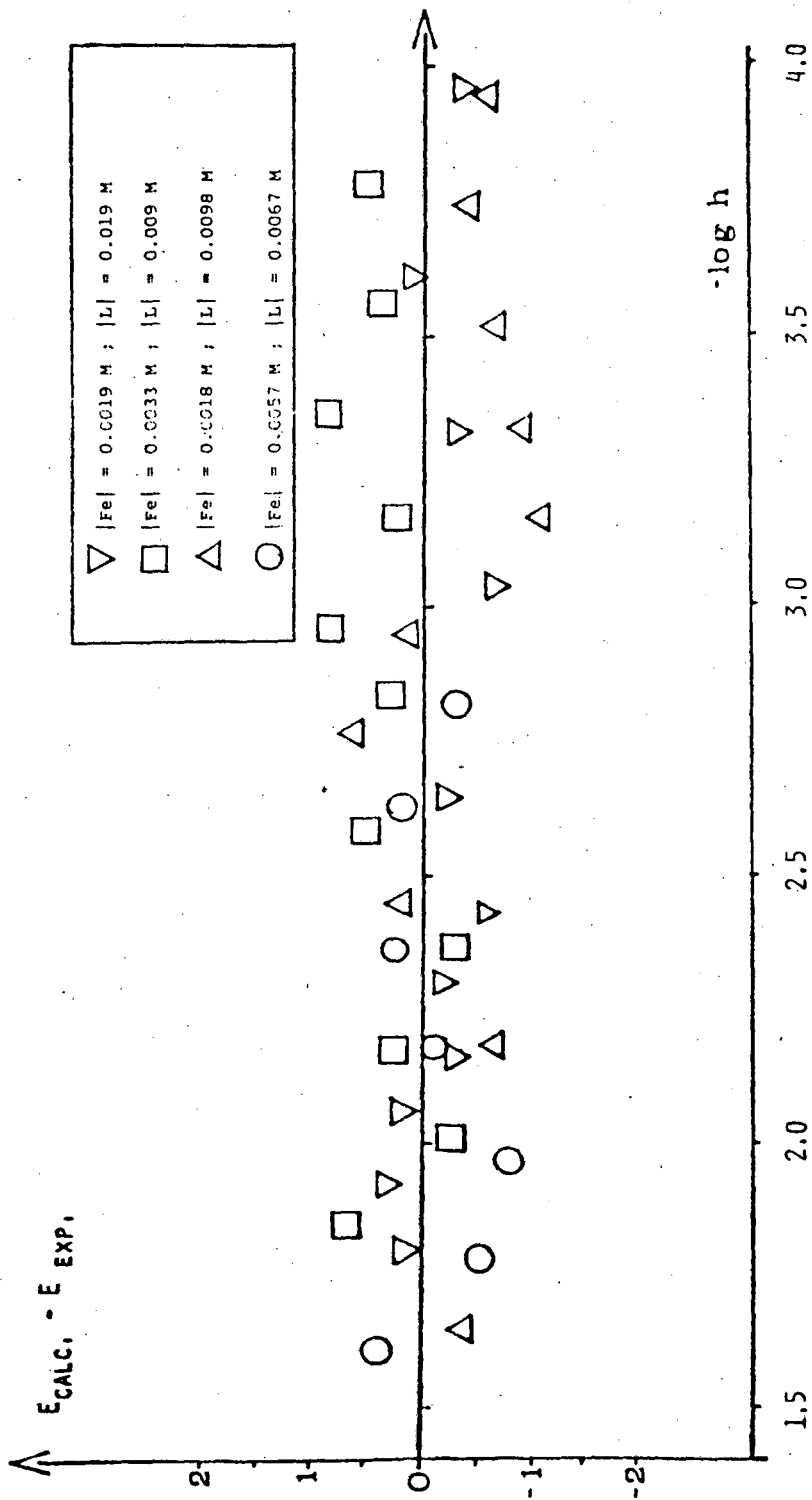
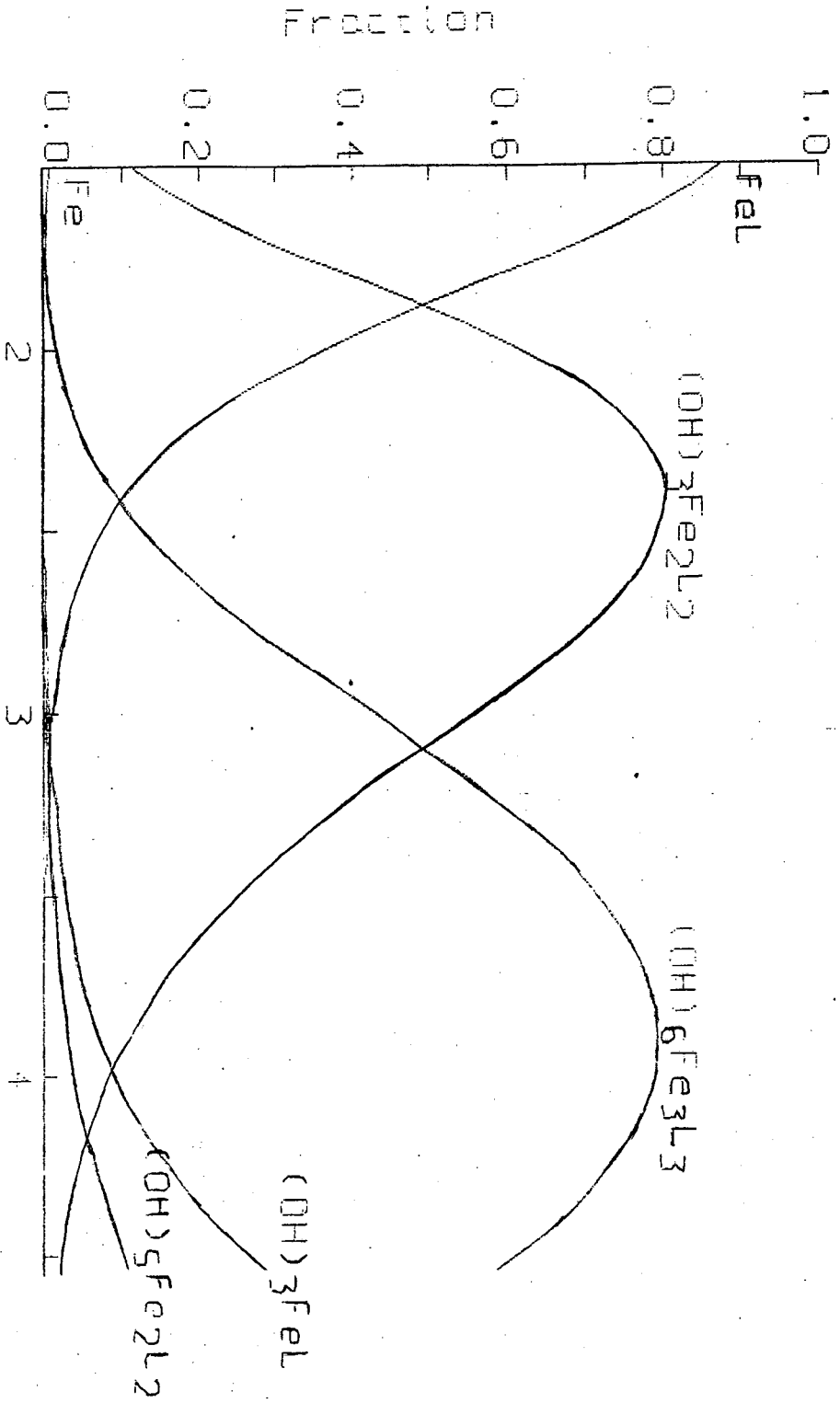


FIGURA 3 - 10.

$[L]_{TOT} = 20.00 \text{ mM}$   
 $[Fe]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$



Taula 3 - IV. Recull bibliogràfic dels complexos formats i els valors de les seves constants de formació per el sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat.

| MODEL  | MÈTODE             | MEDI IÒNIC              | REFERÈNCIA |
|--|--------------------|-------------------------|------------|
| $\text{FeL}$ , $\text{FeL}_2$ , $\text{Fe}_2\text{L}_3$  | Termometria        | ?                       | (19)       |
| $\text{FeHL}$ , $\text{FeHL}_2$  | Potenciometria     | ?                       | (20)       |
| $\text{FeL}_2$   | Espectrofotometria | 0.1( $\text{KClO}_4$ )  | (21)       |
| $\text{FeL}$ , $(\text{OH})_2\text{Fe}_2\text{L}_2$ ,<br>$(\text{OH})_3\text{Fe}_2\text{L}_2$ , $(\text{OH})_6\text{Fe}_3\text{L}_3$ | Potenciometria     | 0.1( $\text{NaClO}_4$ ) | (22)       |
| $\text{Fe}_2\text{L}$ , $\text{Fe}_5\text{L}_4$ , $\text{FeL}$ , $\text{Fe}_2\text{L}_3$<br>$\text{FeL}_2$                           | Termometria        | ?                       | (23)       |
| $\text{FeL}$ , $\text{FeL}_2$  | Potenciometria     | 0.1( $\text{NaClO}_4$ ) | (24)       |
| $\text{FeL}$   | Potenciometria     | 0.5( $\text{NaNO}_3$ )  | (25)       |

Taula 3 - V. Valors de les constants d'hidròlisi de l'ió  $\text{Fe}^{3+}$  força iònica 3 M en  $\text{NaClO}_4$  i calculades a força iònica 0.5 M  $\text{NaNO}_3$ , ambdós a 25 °C de temperatura.

| Espècie                            | $\log \beta$ (3 M $\text{NaClO}_4$ ) | $\log \beta$ (0.5 M $\text{NaNO}_3$ ) |
|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$        | - 3.05                               | - 2.78                                |
| $\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}^{4+}$ | - 2.96                               | - 2.71                                |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$         | - 6.31                               | - 5.78                                |



Taula 3 - VI. Resultats obtinguts amb el tractament numèric de les dades experimentals del sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -Tartrat.

| MODEL ( p, g, r )            | U (65p)   | $\sigma$ (E) | $\log \beta_{\text{pqr}}$ |
|------------------------------|-----------|--------------|---------------------------|
| N <sup>o</sup> 1 ( 0, 1, 1 ) | 0.36E+03  | 1.87 mV      | 6.49 Max. 6.94            |
| (-2, 2, 2 )                  |           |              | rebutjada                 |
| (-3, 2, 2 )                  |           |              | 9.04 Max. 9.38            |
| (-6, 3, 3 )                  |           |              | 9.48 +- 0.20              |
| N <sup>o</sup> 2 ( 0, 1, 1 ) | 0.12 E+03 | 2.47 mV      | 6.49 +- 0.17              |
| ( 0, 1, 2 )                  |           |              | rebutjada                 |
| (-3, 2, 2 )                  |           |              | 9.05 +- 0.20              |
| (-6, 3, 3 )                  |           |              | 9.48 +- 0.20              |
| N <sup>o</sup> 3 ( 0, 1, 1 ) | 0.85 E+03 | 2.89 mV      | 6.47 Max. 6.68            |
| (-1, 1, 1 )                  |           |              | rebutjada                 |
| (-2, 1, 1 )                  |           |              | 0.8363 +- 0.25            |
| (-3, 2, 2 )                  |           |              | 9.07 Max. 9.39            |
| (-6, 3, 3 )                  |           |              | 9.81 Max.10.20            |
| N <sup>o</sup> 4 ( 0, 1, 1 ) | 2.36 E+03 | 2.26 mV      | 7.18 Max. 7.51            |
| (-3, 2, 2 )                  |           |              | 10.80 Max.11.35           |
| (-6, 3, 3 )                  |           |              | 12.44 Max.13.49           |
| (-3, 1, 1 )                  |           |              | -2.05 Max.-1.77           |
| N <sup>o</sup> 5 ( 0, 1, 1 ) | 0.11 E+03 | 1.70 mV      | 7.17 Max. 7.42            |
| (-3, 2, 2 )                  |           |              | 11.12 Max.11.37           |
| (-6, 3, 3 )                  |           |              | 13.22 Max.13.91           |
| (-3, 1, 1 )                  |           |              | -2.05 Max.-1.77           |
| (-9, 4, 4 )                  |           |              | rebutjada                 |

Taula 3 - VI (continuació)

|       |             |                  |         |                 |
|-------|-------------|------------------|---------|-----------------|
| No 6  | ( 0, 1, 1 ) | 0.99 E+02(G.K.)* | 1.28 mV | 7.01 Max. 7.38  |
|       | (-3, 2, 2 ) |                  |         | 11.44 Max.11.84 |
|       | (-6, 3, 3 ) |                  |         | 13.95 Max.14.47 |
|       | (-3, 1, 1 ) |                  |         | -2.78 Max.-2.57 |
|       | (-5, 2, 2 ) |                  |         | 3.17 Max. 3.68  |
| <hr/> |             |                  |         |                 |
| Nº 7  | ( 0, 1, 1 ) | 0.18 E+02(G.K.)  | 0.55 mV | 7.18 +- 0.03    |
|       | (-3, 2, 2 ) |                  |         | 11.44 +- 0.07   |
|       | (-6, 3, 3 ) |                  |         | 14.00 +- 0.05   |
|       | (-3, 1, 1 ) |                  |         | -2.83 +- 0.05   |
|       | (-5, 2, 2 ) |                  |         | 2.40 +- 0.12    |

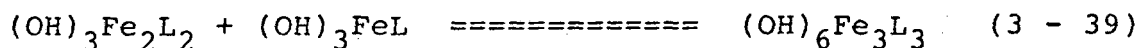
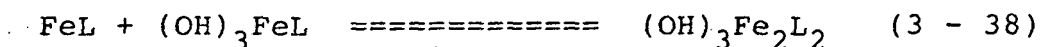
\* G.K. correspon al terme suec "Gamla Konstanter" referit a l'obtenció d'un mínim absolut de la funció U.

## DISCUSSIÓ.

Les espècies complexes formades estan expressades per les equacions (3 - 33), (3 - 34), (3 - 35), (3 - 36) i (3 - 37). Aquest model concorda parcialment amb els resultats publicats per Timberlake, excepte en el cas de les espècies  $(OH)_2Fe_2L_2$  (que ell troba en el seu treball i que ha estat rebutjada en el nostre cas) i de les espècies  $(OH)_5Fe_2L_2$  i  $(OH)_3FeL$  trobades per nosaltres. Els valors de les constants de formació,  $\beta_{p,q,r}$ , són també diferents dels donats per Timberlake, això pot ésser degut a les diferents condicions termodinàmiques de força iònica i temperatura emprades en ambdós treballs, així com a les esmentades diferències en el model.

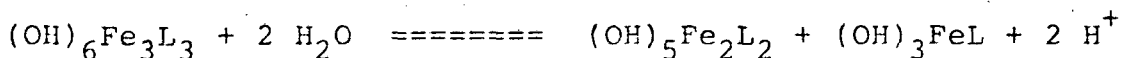
Per altra banda, el model que proposem mostra un cas específic de formació successiva d'espècies polinuclears del tipus "core + link". Aquest mecanisme proposat per Sillén (30) considera una espècie de partida, "core", la qual es coordina pas a pas amb un grup de molècules associades, "link", produint noves espècies complexes. En el nostre cas l'espècie  $FeL$  representa el "core" i les espècies  $(OH)_3Fe_2L_2$  i  $(OH)_6Fe_3L_3$  són el resultat del mecanisme "core + link" a on l'espècie  $(OH)_3FeL$  és el "link" corresponent.

Aquest mecanisme s'expressa per les reaccions següents:



Per un altra banda l'espècie  $(OH)_5Fe_2L_2$  correspondria a una degradació hidrolítica de la nucleació del sistema. (Hom. pot observar a la Figura 3 - 11 que aquesta es-

pècie predomina a la zona menys àcida de l'estudi). Així com l'espècie  $(OH)_3FeL$  que seria el pas següent en el procés hidrolític. Aquest fet es podria expressar per l'equació:



Aquesta equació es veu reflexada a la distribució d'espècies (Figura 3 - 11) tot i que els complexos productes de la reacció apareixen a la mateixa zona de pH.

Per altra banda, el fet de que l'espècie  $(OH)_3FeL$  predomini sobre l'espècie  $(OH)_5Fe_2L_2$  manifesta clarament la seva més gran estabilitat que es confirmada per la seva participació, com a "link", al procés de nucleació (equacions (3 - 38) i (3 - 39)).

Podem veure també a la Taula 3 - VI que l'incertesa més gran en els valors de les costants d'estabilitat correspon a l'espècie  $(OH)_5Fe_2L_2$ , això es deu tant a l'estret en el rang considerat com a la petita significació quantitativa d'aquesta espècie.

Per tant, la formació pas a pas dels complexos polinuclears està d'acord amb el model proposat en aquest treball i només el model proposat pot explicar aquest mecanisme. Es per això que el rebutg de l'espècie  $(OH)_2Fe_2L_2$ , donada per Timberlake, es coherent en l'interpretació dels resultats. Alhora, com es pot veure en la Taula 3 - VI, els nostres resultats incloïen l'espècie  $(OH)_3FeL$ , considerada com a "link", la qual cosa confirma el mecanisme "core+link" proposat.

Per aquest sistema, no hi són publicats estudis estructurals previs. Hom pot deduir de estudis de formació de complexos entre Fe(III) amb altres lligands carboxílics (22) unes possibles estructures per les espècies trobades en

el nostre càlcul. Com l'ió Ferro(III) presenta preferència per estructures de coordinació de geometria octaèdrica (31) i com el grup hidroxil del tartrat és coordina directament al Fe(III) (22,32), l'espècie FeL ("core") i el possible "link", l'espècie  $(OH)_3FeL$ , poden tenir la configuració donada en la Figura 3 - 12a. Tot fent servir el mecanisme "core + link", l'espècie  $(OH)_3Fe_2L_2$  pot tenir la configuració de la Figura 3 - 12b, així com el complex de més alta nuclearitat,  $(OH)_6Fe_3L_3$ , format successivament (Figura 3 - 12c). El fet de que espècies amb més alt grau de nuclearitat han estat rebutjades en el nostre càlcul (Taula 3 - VI), ens indica que aquestes estructures són les més probables. Per el complex  $(OH)_5Fe_2L_2$  suggerim l'estructura de la Figura 3 - 12d que donat el seu camp de predominància correspondria a la degradació hidrolítica abans esmentada. Malgrat això, es evident que serian necessaris estudis estructurals independents per confirmar les estructures suggerides.

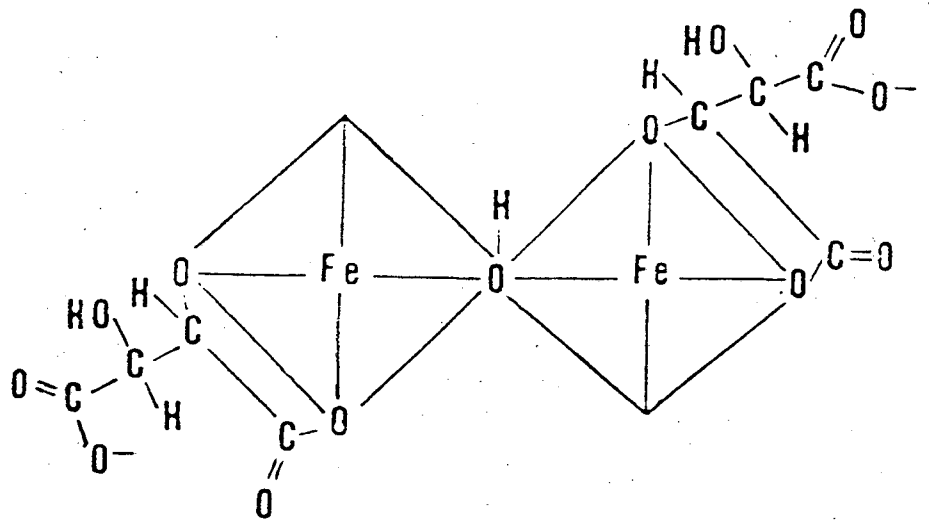
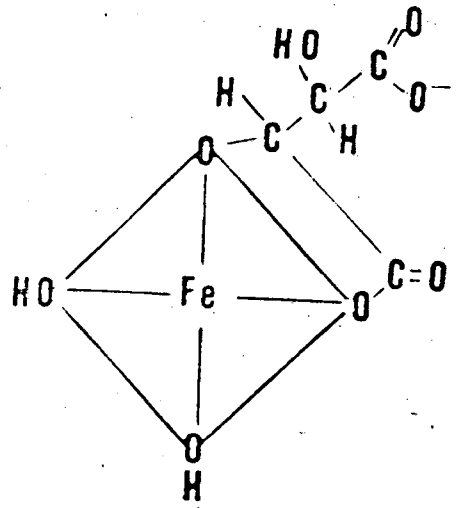
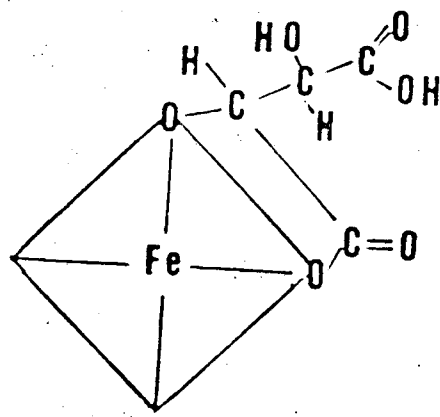


FIGURA 3 - 12.

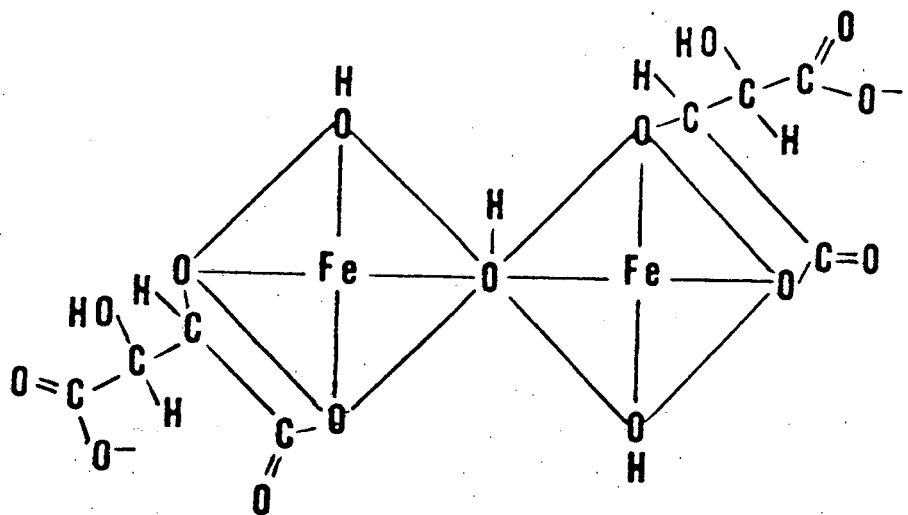
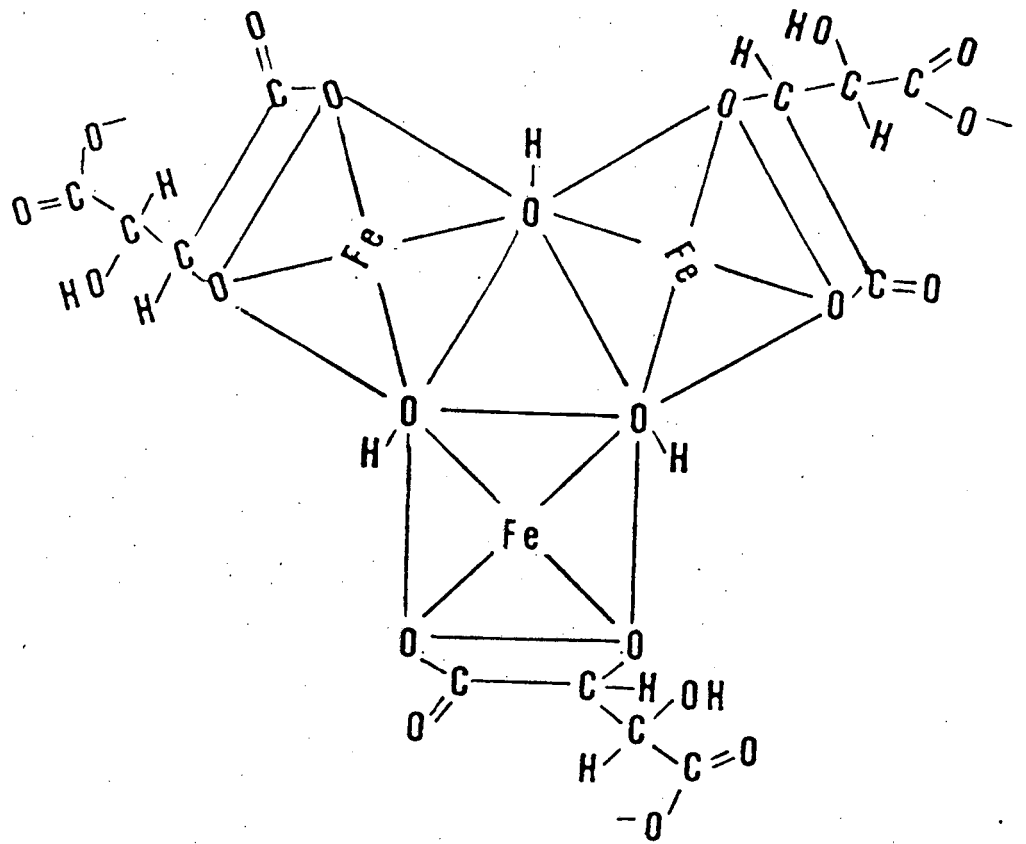


FIGURA 3 - 12 (cont.)

## B2) SISTEMA $\text{Fe}^{3+}$ -TARTRAT (ZONA BÀSICA).

Com ja hem comentat l'estudi del sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat s'ha desenvolupat en dues etapes tot tenint en compte tant la complexitat del seu comportament químic com les dificultats experimentals. En aquesta part es presenta l'estudi de la zona bàsica que ha comportat una atenció especial en l'adquisició de dades, donades les dificultats inherents a una zona alcalina i al fet de treballar en solucions molt poc tamponades.

### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

Per l'estudi de la formació de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ -Tartrat a pH 4.5, a on acaba l'estudi en la zona àcida, s'ha mesurat com en el cas anterior, la f.e.m. de la pila:

ER // ST / EV

(I)

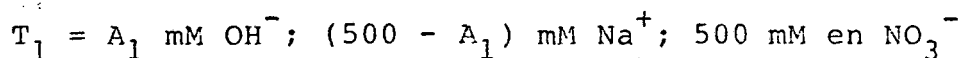
En aquest cas, el conjunt format per la semi cel.la de referència (elèctrode de Ag/AgCl) i el pont de Wilhem s'ha substituït per un elèctrode de referència de doble unió (ORION 9020 DOUBLE JUNCTION). Aquest elèctrode presenta l'avantatge de contenir en un mateix cos la solució de referència i el pont sal.lí. La solució de farciment del pont sal.lí utilitzada en aquest cas, és una dissolució standard, suministrada per la casa ORION, de  $\text{KNO}_3$  al 10% (1.051 M).



El motiu de la substitució del pont de Wilhem per l'elèctrode 9020 Double Junction ha estat de naturalesa pràctica, així tant la neteja com la seguretat de contacte elèctric són molt més elevades amb aquest elèctrode. De totes formes, la prova que ha significat una bona possibilitat en la seva utilització ha estat el control i determinació, en diferents solucions i al llarg de un període de temps adient, de la seva resposta nernstiana. Una vegada s'ha verificat això l'hem fet servir com a eina modular.

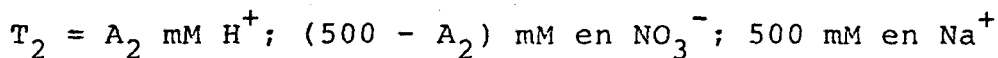
L'elèctrode de vidre emprat en aquest estudi de la zona bàsica, és el mateix model que hem utilitzat en el cas anterior i es va escollir per presentar una gran estabilitat en mesures de potencial fins a valors de pH = 11.

La variació de la f.e.m. de la pila (I) s'ha aconseguit per l'addició d'una solució valorant,  $T_1$ , de composició:



a la solució de treball. Aquesta tenia la composició que s'ha descrit anteriorment.

Una vegada finalitzada la valoració, es procedia a verificar l'estat d'equilibri de les dades i la reversibilitat del sistema mitjançant una valoració per retrocés, que s'efectuava addicionant a la solució resultant de la valoració directa quantitats conegudes de la dissolució  $T_2$ , de composició:



Les dissolucions abans esmentades,  $T_1$  i  $T_2$ , es preparaven per dil·lució a partir de dissolucions stock de

NaNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> i NaOH.

La fem de la cel.la,  $E_I$ , mesurada després de cada addició a l'equilibri, es pot escriure com:

$$E_I = E_I^0 + 59.16 * \log h + E_j$$

a on  $E_I^0$  és el potencial standard de la pila que és 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 normalment en funció de la concentració de hidrogen lliure com :

$$E_j = j * h$$

Els valors de  $E_I^0$  i  $j$  es determinen abans de cada valoració per el mètode de Gran (11). Els valors de  $j$  obtinguts per aquest mètode coincidien amb els calculats teòricament (10), que donen un valor de:

$$j = - 120.0 \text{ mV}$$

quan la solució de farciment del pont sal.lí de l'elèctrode de referència és KNO<sub>3</sub> al 10%.

Un corrent de N<sub>2</sub> que procedia d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per assegurar la seva puresa, es pasava a través de la solució de treball per mantenir l'atmosfera inert dintre la cel.la.

El NaNO<sub>3</sub> s'afegia en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.5 M i assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionants es mantenien constants.

L'estat d'equilibri del sistema mentre es realitza

la valoració, es determina per l'aplicació d'un criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel.la. Aquest criteri consisteix en obtenir un valor constant del potencial per un període mínim de 10 minuts.

A partir de l'equació (3 - 6), es transformen les dades experimentals en la funció Z (nombre mig de lligands units al metall). La representació gràfica d'aquesta funció v.s.  $-\log h$  en el range de treball, de  $\text{pH} = 4.3$  fins a  $\text{pH} = 10.5$ , és la Figura 3 - 13. Les valoracions per retrocés estan representades per símbols negres en aquesta Figura. En ella podem observar la bona concordància entre les dades experimentals per la valoració directa i la de retrocés. Això, mostra per una banda que les dades experimentals estan en equilibri químic, i per un altra banda que no hi han processos irreversibles en el nostre sistema.

Es important remarcar la dificultat d'obtenir mesures de potencial estable en la zona bàsica, sobretot a  $\text{pH}$  entre 6 i 9, alguns punts tardaven més de tres hores en aconseguir l'estat d'equilibri.

Per l'obtenció de les dades experimentals, per el sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat- $\text{H}^+$ ,  $-\log h$  s'ha variat entre 1.5 i 10.5. Les concentracions de B i L entre 2.0 i 6.0 mM pel ferro (III) i entre 5.0 i 20 mM pel tartrat. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (13). Els experiments s'han portat a terme en una cel.la termostatada tot fent servir un bany termostatat a  $25 \pm 0.1$  °C.

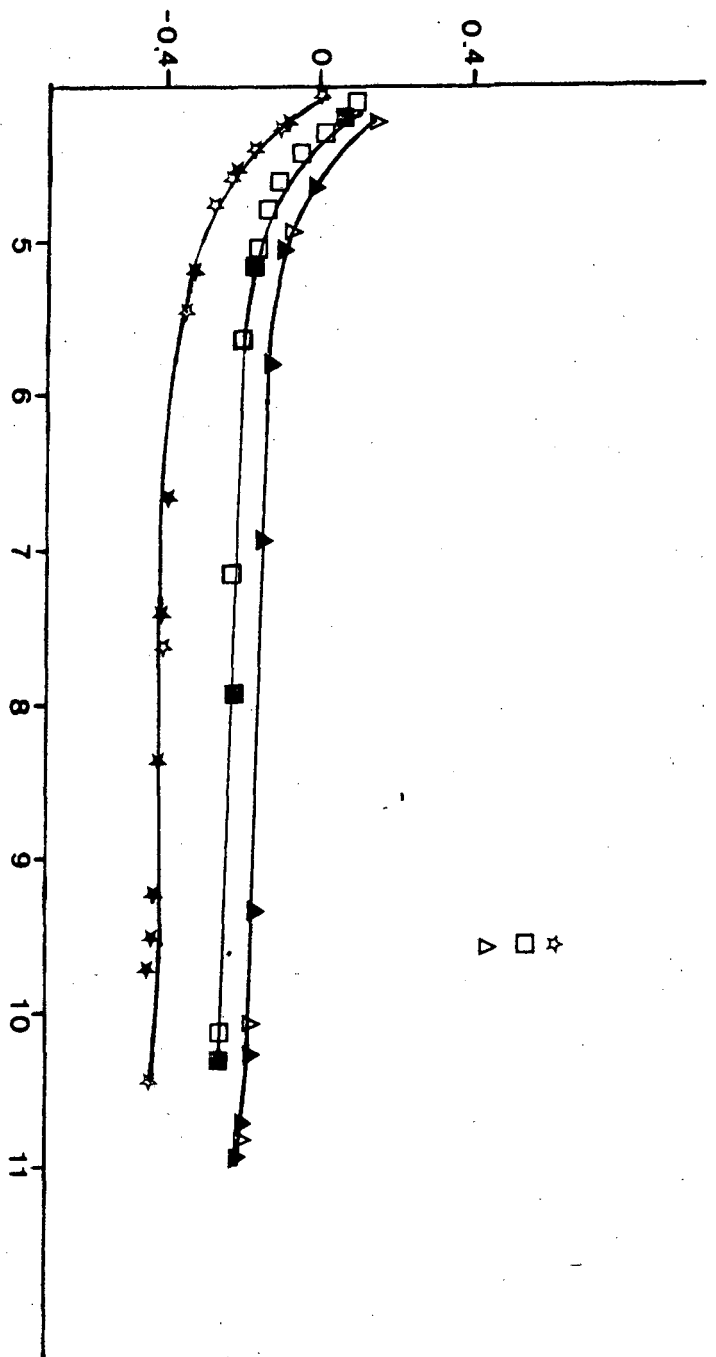
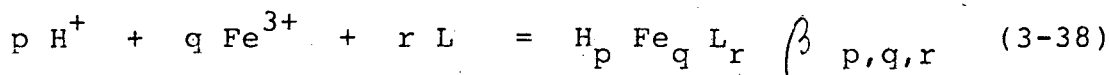


FIGURA 3 - 13.

## RESULTATS I CÀLCULS.

La formació de complexos entre l'ió fèrric i el tartrat a la zona bàsica, es pot expressar per la reacció general:

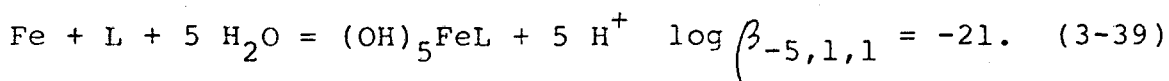


a on  $\beta_{p,q,r}$  representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p, q i r. Les carrègues s'han omitit per simplificar l'expressió.

Per determinar els valors de  $\beta_{p,q,r}$  i l'estequiometria dels complexos formats a partir de les dades experimentals, hom ha utilitzat el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (16-17), ja emprat en l'estudi de la zona àcida.

Les dades experimentals que s'han tractat amb aquest programa, s'han recollit tot fent variar  $-\log h$  des de 4.5 a 10.5. L'estratègia seguida per realitzar el càlcul ha consistit en posar com a fixes les constants de formació dels complexos obtinguts a la zona àcida, excepte les espècies  $(OH)_5 Fe_2 L_2$  i  $(OH)_3 FeL$  que presenten un màxim de predominància a  $pH = 4.5$  (Figura 3 - 11). Les constants de protonació de l'àcid tartàric i les constants d'hidròlisi del Ferro(III), són les mateixes que hem utilitzat en el cas anterior. Prenent aquest conjunt d'espècies com a base del model de comportament en la zona arà en estudi; hem considerat noves espècies de possible existència sota aquestes condicions experimentals. A la Taula 3 - VII es donen els valors corresponents als succesius càlculs realitzats. Addicionalment hem fet un càlcul per estimar els possibles errors analítics a les nostres dades experimentals. Hem atribuït aquests errors a la determinació de les constants  $E_I^0$  i als valors de les concentracions analítiques de l'ió

hidrogen a les solucions emprades. El resultat d'aquest càlcul correspon al model N<sup>o</sup> 4 de la Taula 3 - VII. En tots els experiments l'error atribuïble a  $E_I^0$  va ésser inferior a 1 mV i l'error a les concentracions totals d'ió hidrogen va ésser inferior al 1%. Com es pot observar aquest refinament es molt sensible als valors de U i de (E) que baixen considerablement; la qual cosa es indicativa tan de la dependència protolítica del sistema estudiat com de la precisió de les tècniques analítiques emprades. Hom pot observar que el millor ajustament a les dades experimentals correspon a la formació de la nova espècie  $(OH)_5FeL$ , segons l'equació :



Amb els valors obtinguts de  $\beta_{p,q,r}$  per aquest model, s'han calculat els valors corresponents de la funció Z, aquests valors s'han representat en funció de  $-\log h$ , i el resultat obtingut és la línia continua de la Figura 3 - 13, per una de les valoracions efectuades. A aquesta Figura es pot observar la bona concordància entre els valors de Z, obtinguts a partir de les dades experimentals i amb el model proposat.

El fet que el model,proposat no presenta desviacions sistemàtiques respecte a les dades experimentals emprades per al càlcul, es pot deduir de la representació gràfica de les diferències  $E_{calc} - E_{exp}$  en front de  $-\log h$  (Figura 3 - 14).

La Figura 3 - 15 mostra el diagrama de distribució d'espècies presents en el model proposat, des de  $-\log h = 1.8$  a  $-\log h = 10.5$ . Com en els apartats anteriors, hem emprat el programa HALTAFALL (18) per realitzar el càlcul de la funció distribució.

Taula 3 - VII. Resultats obtinguts amb el tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $Fe^{3+}$ -tartrat a partir de  $-\log h = 4.3$ .

| MODEL ( p, q, r)             | U (77p)   | $\sigma$ (E) | $\log \beta_{p,q,r}$ |
|------------------------------|-----------|--------------|----------------------|
| N <sup>o</sup> 1 ( 0, 1, 1)  | 0.36 E+05 | -            | fixe                 |
| (-3, 2, 2)                   |           |              | fixe                 |
| (-6, 3, 3)                   |           |              | fixe                 |
| (-5, 2, 2)                   |           |              | fixe                 |
| (-3, 1, 1)                   |           |              | fixe                 |
| N <sup>o</sup> 2 (-5, 2, 2)  | 0.35 E+03 | 2.08 mV      | 4.05 +- 0.0692       |
| (-3, 1, 1)                   |           |              | -2.00 +- 0.0216      |
| (-4, 1, 1)                   |           |              | -13.64 Max.-12.22    |
| (-5, 1, 1)                   |           |              | -21.66 +- 0.2112     |
| N <sup>o</sup> 3 (-5, 2, 2)  | 0.15 E+03 | 1.46 mV      | 4.95 +- 0.1705       |
| (-3, 1, 1)                   |           |              | -1.54 +- 0.1020      |
| (-4, 1, 1)                   |           |              | rebutjada            |
| (-5, 1, 1)                   |           |              | -21.21 +- 0.148      |
| N <sup>o</sup> 4* (-5, 2, 2) | 0.10 E+03 | 1.16 mV      | 4.95 +- 0.042        |
| (-3, 1, 1)                   |           |              | -1.55 +- 0.034       |
| (-5, 1, 1)                   |           |              | -21.21 +- 0.096      |

\* amb correcció dels possibles errors analítics.

## DISCUSSIÖ.

Els resultats obtinguts a l'estudi de la zona bàsica posen de manifest l'existència de una nova espècie química d'estequirmetria  $(\text{OH})_5\text{Fe}_2\text{L}_2$ . L'existència de noves espècies es evidenciada numèricament al fer l'ajust de les dades experimentals en aquesta zona amb el model de comportament de la zona àcida (model N<sup>o</sup> 1).

L'estequirmetria de l'espècie trobada correspon a un comportament mononuclear del sistema en aquesta zona. Aquest fet comença ja a la zona àcida amb l'aparició de l'espècie  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  que es pot interpretar com una conseqüència de la degradació del procés de nucleació observat en dita zona, procés que comença amb l'aparició de les espècies  $(\text{OH})_5\text{Fe}_2\text{L}_2$  i  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  al final de la zona àcida estudiada.

Per una altra banda els resultats arà obtinguts determinen l'existència d'un procés hidrolític del sistema estudiat del qual l'espècie  $(\text{OH})_5\text{FeL}$  seria l'últim pas. El fet de no trovar l'espècie  $(\text{OH})_4\text{FeL}$  com a pas intermig entre les dues espècies mononuclears,  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  i  $(\text{OH})_5\text{FeL}$ , posa de manifest la inestabilitat de aquesta espècie que estructuralment correspondria a l'ocupació, per un hidroxil, de solament una de les dues posicions simètriques del ferro octaèdric suggerit en l'estructura del  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  (Fig. 3 - 12).

Sí comparem les dades de la Taula 3 - VI amb els resultats ara trobats, s'observan importants diferències en els valors de les constants de formació de les espècies  $(\text{OH})_3\text{FeL}$  i  $(\text{OH})_5\text{Fe}_2\text{L}_2$  aquest fet pot ésser degut a les restriccions sobre la informació experimental a la zona àcida en el camp d'existència de aquestes espècies, la qual



cosa es solucionada per la generació de les noves dades que ara discutim. Si més no, aquests nous valors no repercuteixen significativament a la distribució d'espècies en el sistema estudiat, com es pot observar en la comparació de les Figures 3 - 11 i 3 - 15.

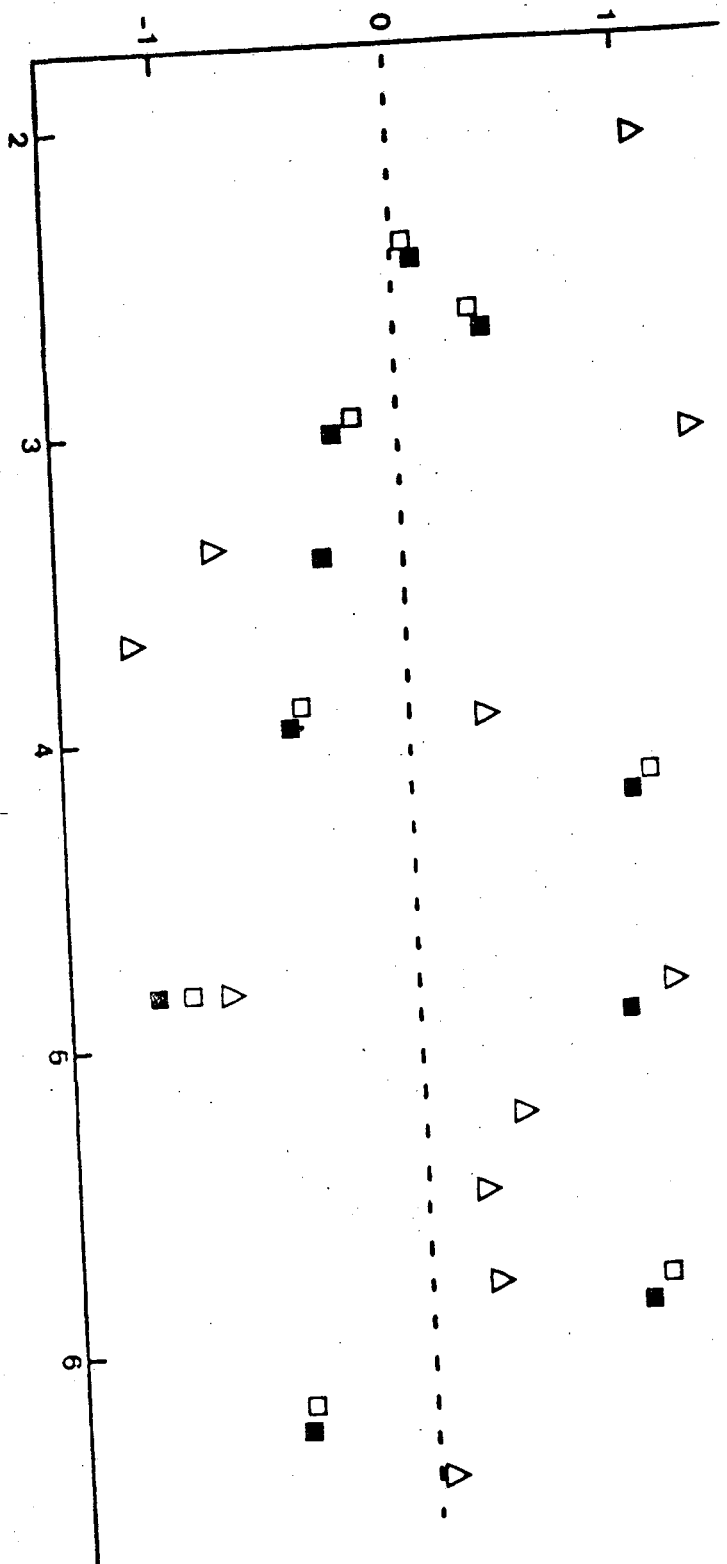


FIGURA 3 - 14.

$[L]_{TOT} = 20.0$   
 $[Fe]_{TOT} = 2.00 \text{ mM}$

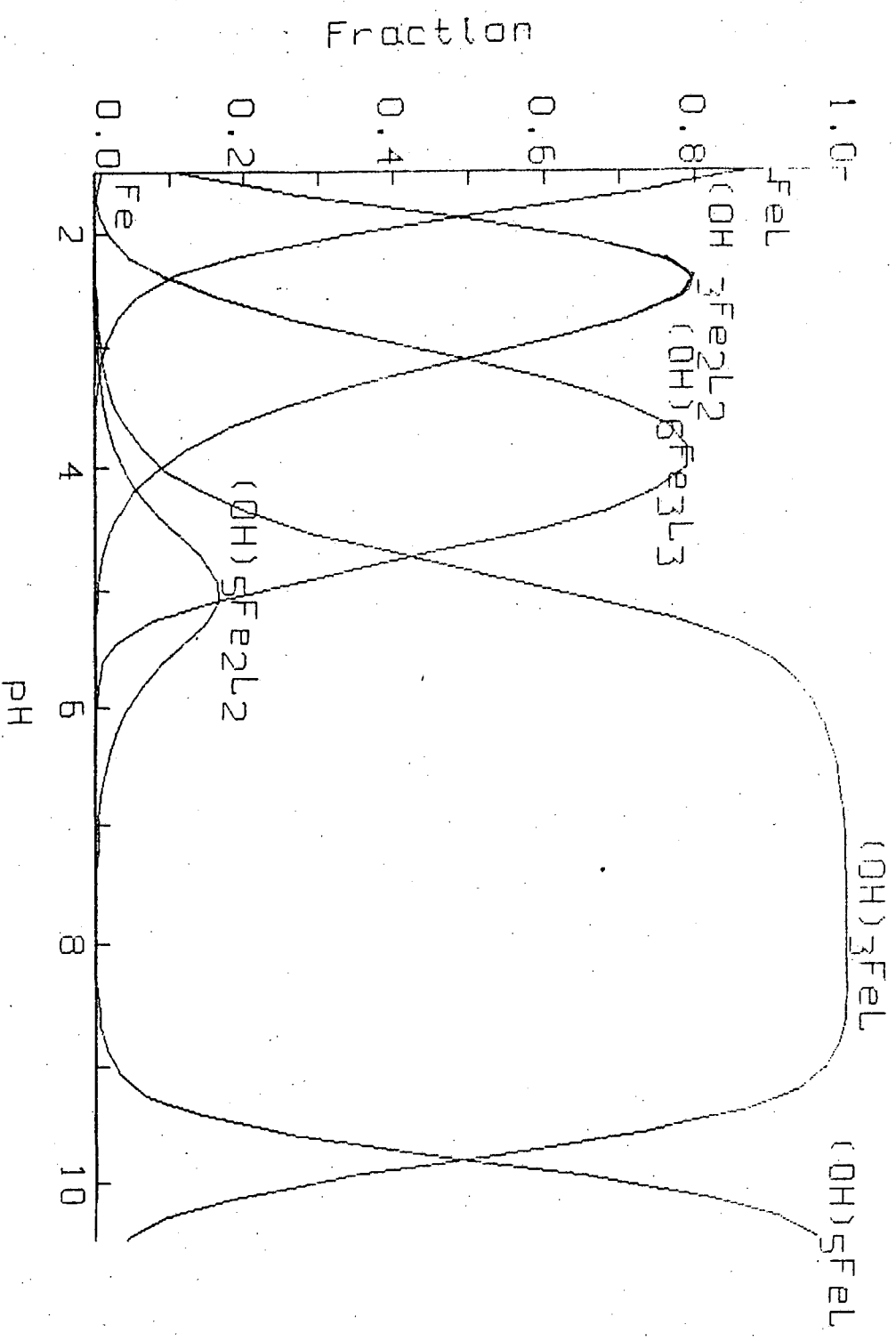


FIGURA 3 - 15.

BIBLIOGRAFIA.

1. Bottari E., Rufolo A., Monatsch. Chem., 99, 2383 (1968).
2. Konunova U.V., Kachkar L.S., Zhur. neorg. khim., 15, 11, 2964 (1970).
3. Dunsmore H.S., Midgley D., J.Chem.Soc. Dalton, 64 (1972).
4. Manning P.G., Ramamoorthy S., J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1997 (1972).
5. Petit-Ramel M.M., Blanc C.M., J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1241 (1972).
6. Ramamoorthy S., Manning P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 1571 (1973).
7. Konunova Ts.B., Kachkav L.S., Zhur.neorg.khim., 18, 1527 (1973).
8. Rajan K.S., Martell A.E., J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 1927 (1964).
9. "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorganic Chemistry. The Royal Institute of technology. Stockholm (1956).
10. Ribas X., Tesi doctoral, Col.legi Universitari de Girona -UAB (1987).
11. Gran G., Analyst, 77, 661 (1952).
12. Baes C.F., Mesner R.E., "The Hydrolisis of Cations".

John Wiley & Sons (1976).

13. Bidermann G., in Goldberg E.D. ed. "The Nature of Sea Water". Dahlem Konf. Berlin 1975. Pt. 339-362.
14. Sillén L.G., Acta Chem. Scand., 10, 803 (1956).
15. Ciavatta L., Ferri D., J.Inorg.Nucl.Chem., 40, 519 (1958).
16. Liem D.H., Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
17. Sillén L.G., Warnquist B., Arkiv. Kemi., 31, 377 (1969).
18. Ingri N., Kakolowicz W., Sillén L.G., Warnquist B., Talanta, 14, 1261 (1967).
19. Bobtelsky , Jordan, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2286 (1947).
20. Green , Parkins, J. Phys. Chem., 65 , 1658 (1961).
21. Stary J., Analyt. Chim. Acta, 28, 132 (1963).
22. Timberlake C.F., J. Chem. Soc., 1229 (1964).
23. Gallet J.P., Paris R.A., Analyt. Chim. Acta, 39, 341 (1967).
24. Ramamoorthy S., Manning P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 1571 (1973).
25. Andrei Z., Stud. Univ. Babes-Bolyai. Ser. Chem. 13, 71 (1968).
26. Vogel A.I., "Quantitative Inorganic Analysis". Longmans,

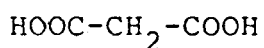
London. (1963).

27. Bidermann G., citat per Schyter K., Trans.Roy.Inst. Techno. Stockolm. 195 (1962).
28. Amico P., Daniele P.G., Rigano C., Sanmartano S., Ann. Chimica, 72, 1 (1982).
29. Daniele P.G., Rigano C., Sanmartano S., Ann.Chimica, 73, 741 (1983).
30. Sillén L.G., Acta Chemica Scand., 8, 299-317 (1958).
31. Cotton and Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive text". Wiley and sons. New-York (1980).
32. Bednar H., Bednar V., Lupu I., and Suteu E., Rev. Roumaine Chim. 11(12), 1383 (1966).

CAPÍTOL IV - ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe(III) AMB L'ÀCID  
MALÒNIC EN SOLUCIÓ ÀCIDA.

## INTRODUCCIÓ.

En els estudis previs que hom realitzat (Capítol II), hom ha pogut observar que un dels àcids carboxílics utilitzat que mostra un efecte diferenciat sobre la possible complexació del Fe(III), és l'àcid malònic. Aquest àcid impedeix la precipitació de l'hidròxid fèrric en solució aquosa però, aquest impediment no arriba més enllà de pH=6. Aquest fet ens indica que la complexació per part del malonat de l'ió fèrric no és tant forta com en el cas del tartrat. Per un altra banda l'estructura molecular de l'àcid malònic:



no conté grups hidroxils al carboni central, grups que en el cas del tartàric jugaben un paper important en la formació de complexos amb el Ferro (III).

Hom ha cregut interessant, després de l'estudi del sistema complexant Fe(III)-tartrat, estudiar el sistema Fe(III)-malonat, al tractar-se ambdós lligands, tartrat i malonat, de dos àcids dicarboxílics i veure les implicacions



en les reaccions de complexació de la presència o no de grups hidròxils als carbonis centrals. Per aquest tipus d'estudi lo més adient havera sigut comparar l'àcid tartàric amb l'àcid succínic puix ambdós tenen el mateix nombre d'àtoms de carboni però en els estudis prèvis (Capítol II) hom ha pogut comprovar que l'àcid succínic no complexa al ferro.

Per l'estudi de les constants de formació de complexos entre l'ió  $\text{Fe}^{3+}$  i l'àcid malònic, utilitzarem la metodologia ja descrita en el capítol anterior, que es basa en la caracterització previa dels sistemes binaris,  $\text{H}^+$ -malonat i  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}^+$ . El sistema  $\text{Fe(III)}-\text{H}^+$  ja ha estat estudiat en les condicions termodinàmiques emprades en aquest treball.

Per tant, aquest capítol constara de dues parts:

- A) Estudi dels equilibris de protonació per el sistema  $\text{H}^+$ -malonat.
- B) Equilibris de formació de complexos per el sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -Malonat.

A) ESTUDI DE LES CONSTANTS DE PROTÒLISI DEL SISTEMA  
H<sup>+</sup>-MALONAT.

L'obtenció de l'àcid malònic en el laboratori, es pot fer per varis mètodes, es pot preparar per precipitació a partir de l'àcid malic, o per reacció entre l'àcid monocloroacetic i NaCN, seguida de l'hidròlisi de l'àcid cianoacetic resultant o bé per precipitació a partir de l'ester dietilmalonat.

La seva principal utilització industrial és a l'indústria farmacèutica, a on es emprat en la fabricació de barbiturics.

Els equilibris de protonació d'aquest àcid dicarboxílic han sigut determinats per diferents investigadors (1 - 12), les dades bibliogràfiques recollides es troben a la Taula 4 - I. La majoria dels treballs publicats s'han efectuat a la temperatura de 25 °C i a partir de mesures potenciomètriques però, a forces iòniques diferents.

Com hom pot veure en aquesta Taula, hi ha dos treballs a força iònica 0.5 M, un fent servir KNO<sub>3</sub> com a elèctrolit i un altre emprant NaClO<sub>4</sub>. Malgrat la coincidència en les condicions termodinàmiques, els valors de les constants de protonació per l'àcid malònic obtinguts en ambdós casos són diferents.

## REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

L'àcid malònic (1,4-propendioic) emprat en els experiments és de la casa SCHARLAU, qualitat reactiu analític, i per tant, no va ésser purificat prèviament. La seva puresa es va verificar per valoració potenciomètrica amb NaOH ja standaritzat; els resultats obtinguts no eràn mai inferiors al 99.7% de puresa. Les dissolucions "stock" d'aquest àcid es valoraven mitjançant valoracions potenciomètriques amb NaOH standaritzat, tot fent servir el titígraf RADIOMETER descrit en el capítol anterior.

La resta de les dissolucions utilitzades,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a l'Apèndix B.

L'elèctrode indicador erà un elèctrode de vidre standard (METRHOM 1028), i com elèctrode de referència, hom va utilitzar un elèctrode de doble unió subministrat per la casa ORION (9020 DOUBLE JUNCTION).

El procés de valoració s'ha 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 programa DGRAN, de la referència (13).

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

- Un electròmetre digital AMEL Model 631, amb una

precisió de  $\pm 0.1$  mV.

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

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

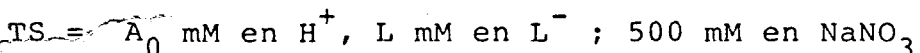
La comunicació entre l'ordinador i els diferents perifèrics s'efectuava via interfase en paral·lel, a diferència del nostre sistema automàtic, descrit a l'Apèndix A, en el que la comunicació es feia via interfase en sèrie RS-232C.

#### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

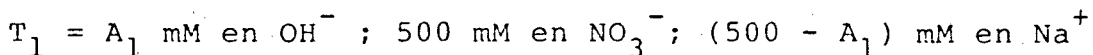
Les dades experimentals necessàries per determinar les constants de protòlisi del sistema  $\text{H}^+$ -malonat, s'han obtingut tot seguint la variació de la f.e.m. de la pila:



En aquest cas, la solució de treball, ST, tenia la composició:



Aquesta solució es va valorar addicionant, per cada punt experimental, volums coneguts d'una dissolució,  $T_1$ , de composició:



A fi i efecte de comprovar la reversibilitat del sistema i l'estat d'equilibri dels punts experimentals, una vegada finalitzat el procés anterior, es procedia a valorar la solució resultant amb una dissolució de  $\text{HNO}_3$ ,  $T_2$ , composta per:

$$T_2 = A_2 \text{ mM en } \text{H}^+ ; 500 \text{ mM en } \text{Na}^+ ; (500 - A_2) \text{ mM en } \text{NO}_3^-$$

El  $\text{NaNO}_3$  s'afegia en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de  $\text{NaNO}_3$  a un valor de 0.5 M, mètode del medi iònic constant, i assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionants es mantien constants.

El potencial de la pila (I) a  $25^\circ\text{C}$  s'expressa per:

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + E_j \quad (4 - 1)$$

$E_j$  s'anomena potencial d'unió líquida i ve donat per:

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

Per tant, podem substituir el valor de  $E_j$  a l'equació (4 - 1):

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + j \cdot h \quad (4 - 3)$$

Ambdós paràmetres,  $E^0$  i  $j$ , es determinan, abans de començar la valoració, per el mètode de Gran (14), quan no hi ha àcid malònic a la solució de treball. El valor de  $j$  depen de les solucions que es troben a una banda i a l'altra del pont sal.lí. En el nostre cas, s'ha utilitzat com a solució de farciment del pont sal.lí de l'elèctrode de referència, la dissolució standard suministrada, conjuntament amb l'elèctrode per la casa ORION, i que és  $\text{KNO}_3$  10% (1.051 M), el valor de  $j$  que hom ha calculat (13) és:

$$j = -120.0 \text{ mv}$$

Els valors de  $j$  calculats mitjançant el mètode de Gran, coincidien amb aquest valor.

A partir de l'equació (4 - 3) es calcula, per cada punt experimental, la concentració d'ió hidrogen lliure,  $h$ .

Per assegurar l'atmosfera inert dintre de la cel.la de valoració, es passava un corrent de  $N_2$  procedent d'un cilindre que abans d'arribar a la cel.la es purificava i humitjava (amb  $NaNO_3$  0.5 M) en un tren de rentat.

El criteri d'estabilitat de potencial mesurat de la pila (I), era el mateix que hem utilitzat en els casos anteriors és a dir, entre dues lectures consecutives en un interval de deu minuts, el potencial no tenia que variar més de 0.1 mv.

Al llarg de l'experiment, la cel.la de valoració es mantenia sumergida en un bany termostatat, per assegurar que la temperatura es mantinguera constant a  $25 \pm 0.1$  °C.

Les dades experimentals pel sistema  $H^+$ -malonat, s'han obtingut fent variar  $-\log h$  entre 1.8 i 10.5 i les concentracions de malonat entre 10 mM i 30 mM. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (15).

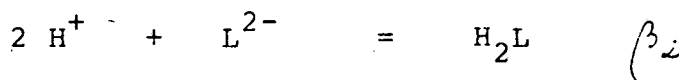
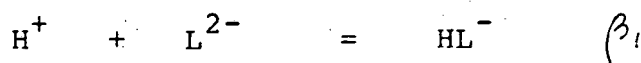
## RESULTATS I CÀLCULS

Les dades experimentals, en la forma  $V_{T1}$ ,  $V_{T2}$ ,  $E_A$ , han estat tractades tan gràficament, utilitzant el mètode proposat per Rossotti (16), com numèricament, mitjançant els programes LETAGROP-NYTIT (17-18) i SUPERQUAD (19).

Les series de dades experimentals recollides s'han transformat en funcions del tipus  $Z$  v.s  $-\log h$  i es presenten a la Figura 4 - 1. En aquesta figura els símbols negres representen les valoracions per retrocés.

La reversibilitat de les valoracions així com la coincidència de les dades  $Z$  vs  $-\log h$ , confirmen l'absència, tan d'altres processos en la solució així com la formació d'espècies polimèriques.

Els equilibris de protonació de l'àcid malònic es poden expressar per les equacions:



### Càlculs gràfics.

Per determinar els valors de les constants de formació de les espècies  $H_2L$  i  $HL$  s'ha utilitzat el mètode de Rossotti abans esmentat, que calcula les constants d'estabilitat successives a partir del grau de formació del sistema.

Aquest mètode presenta una sèrie d'avantatges respecte a altres tractaments similars, com són els desenvolupats per Fronaeus (20) i Olerup (21). 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 curvades 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 d'estabilitat del sistema  $H^+$  - Malonat.

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

$$\beta_n = |H_n L| / |L| |H|^n$$

on, per qüestions de simplicitat, no s'han especificat les carrègues.

Les concentracions analítiques totals del grup central,  $L_T$ , i del lligand,  $H_T$  venen donades per:

$$L_T = \sum_{n=0}^N \beta_n |L| \cdot |H|^n \quad (4 - 4)$$

$$H_T = h + \sum_{n=0}^N n \beta_n |L| \cdot |H|^n \quad (4 - 5)$$

La funció Z, definida anteriorment (3 - 6) expressa el nombre mig de protons units al grup central. Substi-



tuint les expressions anteriors relatives a les concentracions analítiques totals del grup central i del protó,  $L_T$  i  $H_T$  respectivament, en l'expressió (4 - 5), hom arriba a

$$Z = \sum_{n=1}^N n \beta_n |H|^n / \sum_{n=0}^N \beta_n |H|^n \quad (4 - 6)$$

la qual es pot transformar en

$$\sum_{n=0}^N (Z - n) \beta_n |H|^n = 0 \quad (4 - 7)$$

Com les concentracions totals  $L_T$  i  $H_T$  són conegudes i la concentració de ió hidrogen lliure,  $h$ , la mesurem experimentalment, podem calcular els valors de  $Z$  a partir de (3 - 6).

Reordenant l'expressió (4 - 7) obtenim:

$$\frac{Z}{(1-Z)h} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-Z)}{(1-Z)} \cdot h + \sum_{n=3}^N \frac{(n-Z)}{(1-Z)} \beta_n \cdot h^{n-1} \quad (4 - 8)$$

Així, la representació de  $Z/(1-Z)h$  respecte  $(2-Z)h/(1-Z)$  tendeix a una línia recta de pendent  $\beta_2$  i ordenada a l'origen  $\beta_1$  quan  $h \rightarrow 0$ . Hom pot obtenir valors acurats de cada constant,  $\beta_t$ , a partir d'una generalització de l'equació (4 - 8), que obtenim dividint l'expressió (4 - 7) per  $(t - Z)h$ , amb  $0 \leq t \leq N$ , i reordenant l'equació que en resulta de la forma que segueix:

$$\sum_{n=0}^{t-1} \frac{(t-n)}{(t-Z)} \beta_n \cdot h^{n-t} = \beta_t + \sum_{n=t+1}^N \frac{(n-Z)}{(t-Z)} \beta_n \cdot h^{n-t} \quad (4 - 9)$$

Calculant prèviament els valors  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{t-1}$ , el costat esquerra de l'equació (4 - 9) és conegut. La representació d'aquest terme respecte a  $(t+1-Z)h/(t-Z)$  tendeix a

una línia recta d'ordenada a l'origen  $\beta_t$  i de pendent quan  $h \rightarrow 0$ .

Per l'àcid malònic,  $N=2$  i  $t=1$ , substituint a l'equació (4 - 8), ens queda com :

$$Y = \frac{z}{(1-z)h} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-z) \cdot h}{(1-z)} \quad (4 - 10)$$

Si representem  $Z / (1-Z) \cdot h$  en funció de  $(2-Z) \cdot h / (1-Z)$ , obtenim una línia recta de pendent  $\beta_2$  i ordenada a l'origen  $\beta_1$  (Figura 4 - 2). Els valors de  $\beta_1$  i  $\beta_2$  calculats per aquest mètode es recullen a la Taula 4 - II.

### Tractament numèric.

Per altra banda, hom ha realitzat càlculs numèrics, per obtenir els valors de les constants de protòlisi,  $B_1$  i  $B_2$ , per l'àcid malònic; tot fent servir els programes LETAGROP-NYTIT (17-18) i SUPERQUAD (19).

El programa SUPERQUAD es basa, com el programa LETAGROP, en la minimització de la funció  $U$ , definida per:

$$U = \sum_{Np} (E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})^2 \quad (4 - 11)$$

En aquest cas, els valors de les constants de protòlisi que es donen al programa són els obtinguts mitjançant el mètode gràfic de Rossotti, que acabem de descriure.

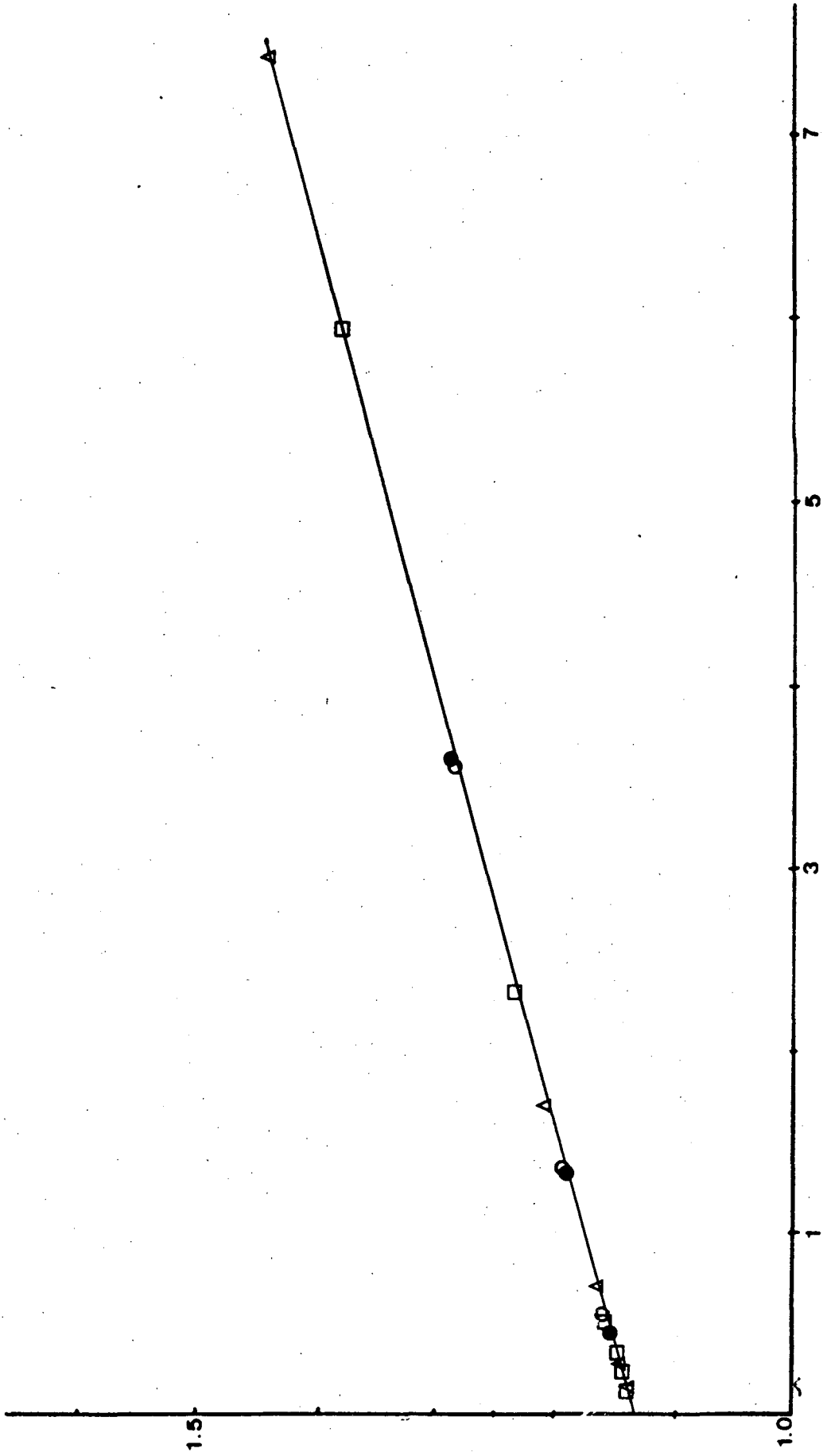


FIGURA 4 - 2.

Per un total de 43 punts experimentals, els valors resultants estan recollits a la Taula 4 - III, amb els corresponents valors de  $U$  i  $\sigma(E)$ . Una vegada trobat el model més concordant amb les nostres dades experimentals s'ha procedit a corregir els possibles errors analítics mitjançant el mateix programa de càlcul. Aquest refinament és fa corregint els valors del potencial standard,  $E_I^0$ , i de la concentració analítica de protons. Els valors refinats presenten variacions de menys de 1 mV en el valor de  $E_I^0$  i inferiors al 1% per la concentració analítica de protons. L'introducció dels nous valors refinats no provoca variacions molt grans en els valors calculats de les constants de formació dels complexos, com podem veure en la Taula 4 - III, però millora els valors de la funció de minimització i de la desviació standard. Junt amb els valors calculats es troben a la Taula 4 - II els resultats del mètode gràfic, la qual cosa permet comparar els valors calculats per aquestes constants tan numèrica com gràficament.

En la Figura 4 - 3 s'ha representat  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  en funció del pH, i d'ella poden deduir l'absència de desviacions sistemàtiques del model proposat respecte a les dades experimentals emprades per aquest càlcul.

La representació gràfica de la funció de distribució,  $\alpha$ , en funció del pH, calculada amb el programa HALTAFALL (22), forma la Figura 4 - 4.

### **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 per comparança amb les dades bibliogràfiques sobre el sistema estudiat. Aquesta comparança pot fer-se

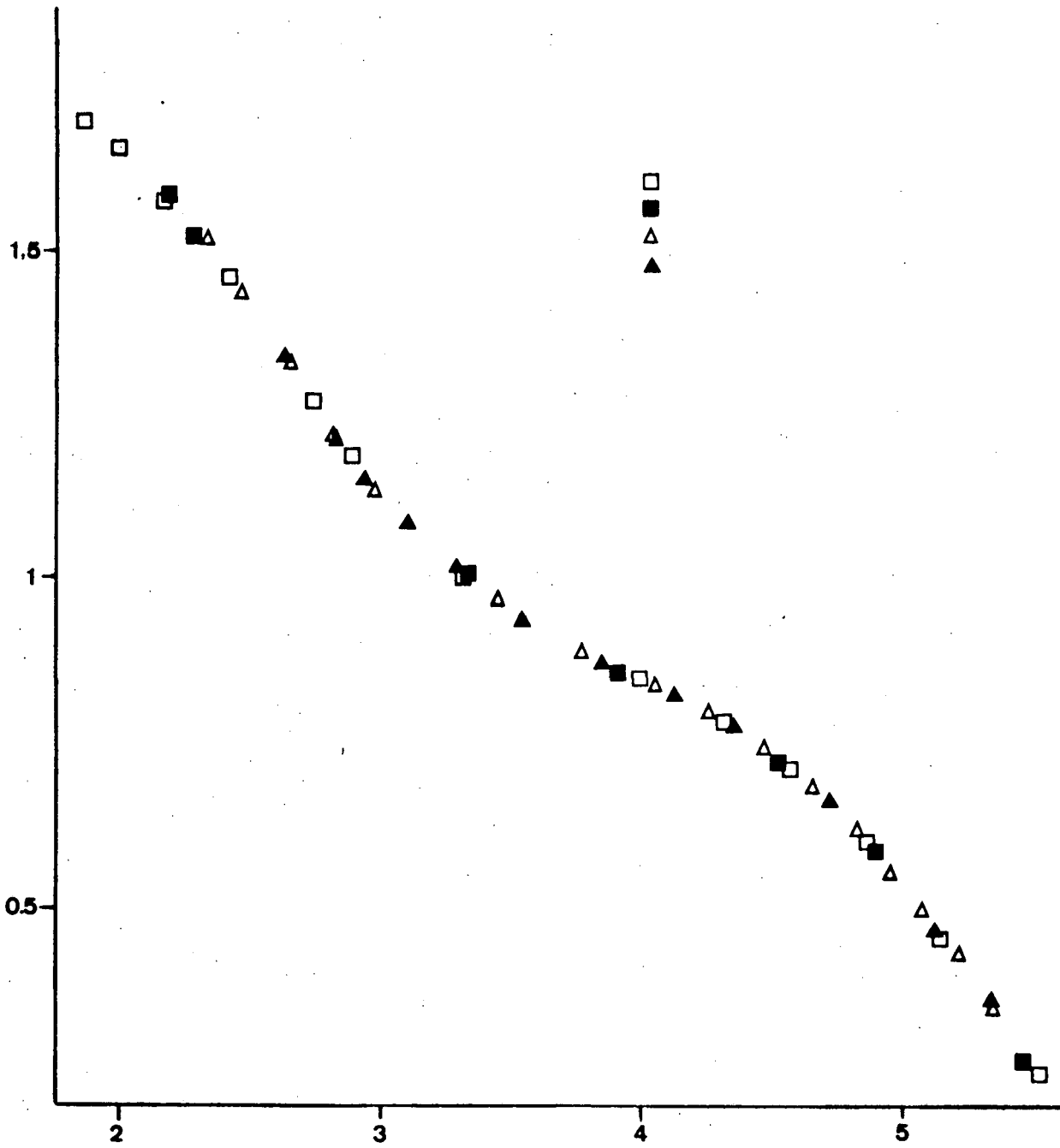


FIGURA 4 - 1.

$F_{CO_2} - F_{ex}$

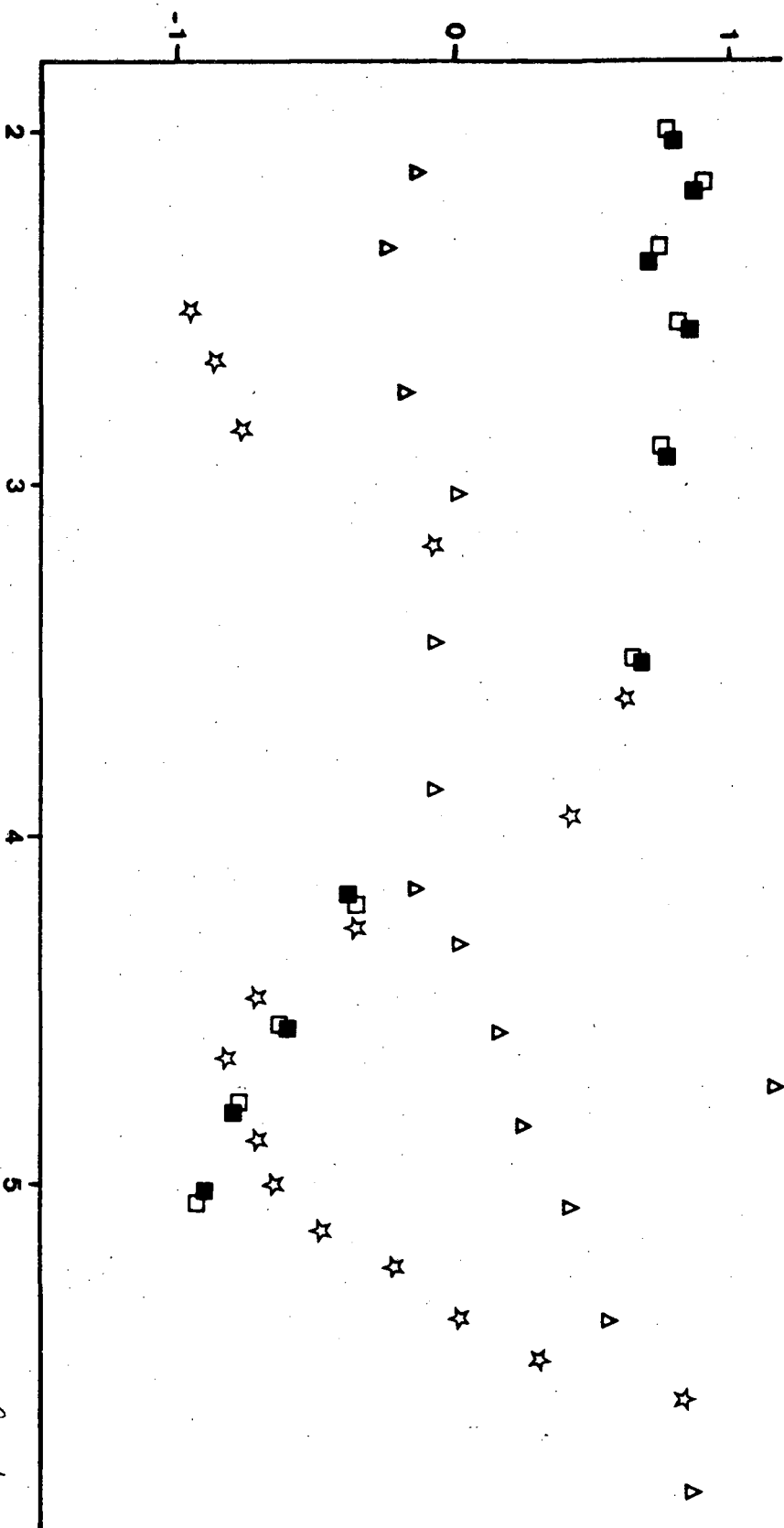


FIGURA 4 - 3.

loop 4

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 (23 - 24). 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  $25^{\circ}\text{C}$ , cap estudi en  $\text{NaNO}_3$  a força iònica  $I = 0.5$ , 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 :

$$\log f_i = - z_i^2 * D + \sum_{(i,k)} \xi_{(i,k)} * m_k \quad (4 - 12)$$

en la que  $D$  representa el terme de Debye-Hückel,  $\xi_{(i,k)}$  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 extenssió, però els considerarem independents del medi en el que es calculen. Per a l'aigua, a  $25^{\circ}\text{C}$ , el valor de  $D$  és el que segueix:

$$D = 0.5109 * I^{1/2} / ( 1 + b * I^{1/2} ) \quad (4 - 13)$$

El valor del paràmetre  $b$  és arbitrari i la seva funció és la de propiciar la linialitat de la correlació. Per a aquesta que ara ens ocupa prendrem el valor de 1.5, com la referència

$[M]_{TOT} = 10^{-0.07}$

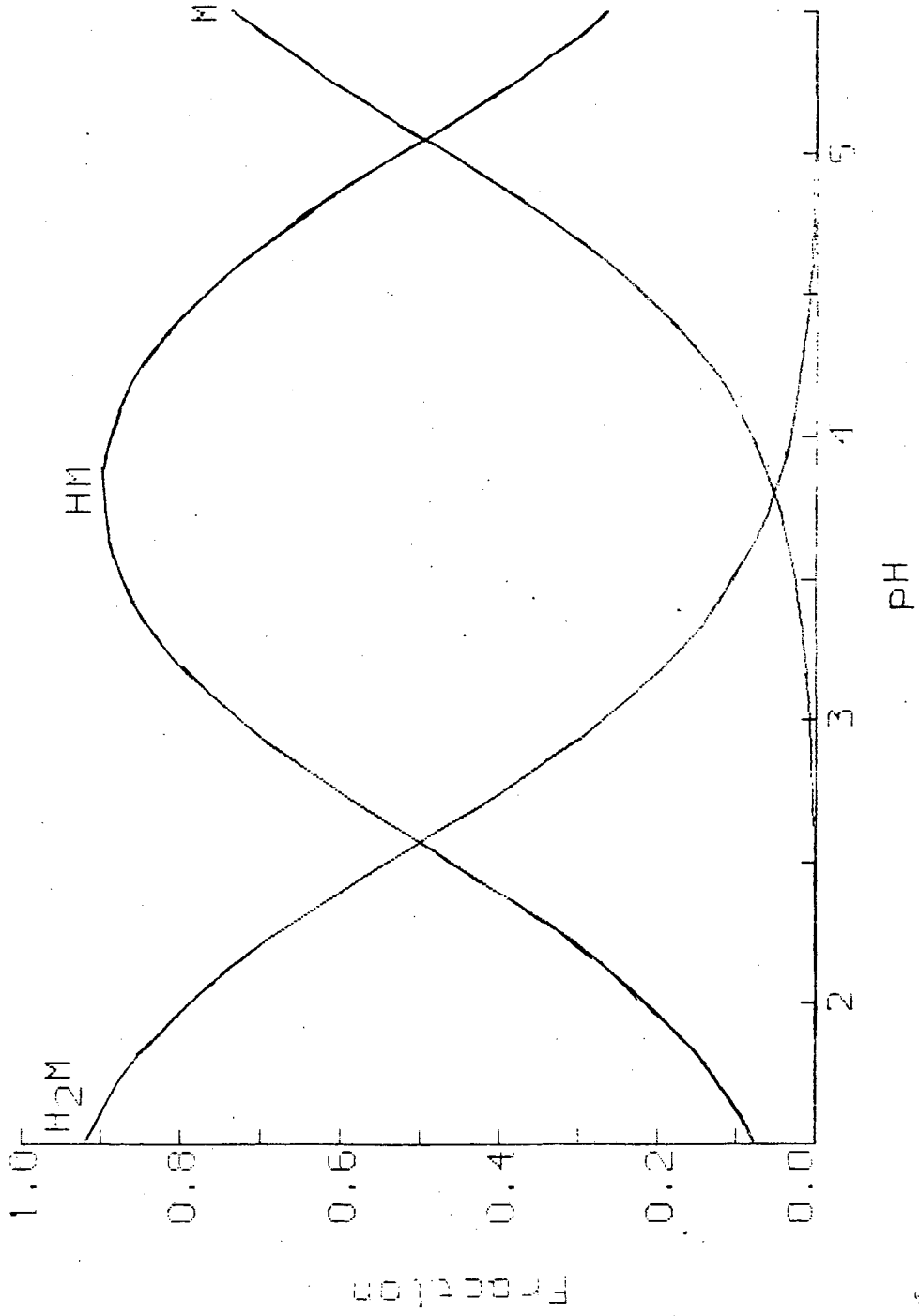


FIGURA 4 - 4.



(23), malgrat que altres autors prenen valors diferents(24).

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  $\beta_1$ , 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 :

$$\beta_1^I = \beta_1^0 * f_H * f_L / f_{HL} \quad (4 - 14)$$

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  $B_1^0$  a partir de les dades de  $B_1^I$  així com, en els casos més favorables, els corresponents coeficients d'interacció. Si considerem l'electròlit del medi inert com MX, podem escriure :

$$\log f_H = -D + \xi_{H,L} * m_L + \xi_{H,HL} * m_{HL} + \xi_{H,X} * m_X + \xi_{H,OH} * m_{OH} \quad (4 - 15)$$

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 comparada 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 (4 - 15) tal i com segueix :

$$\log f_H = -D + \xi_{H,X} * m_X \quad (4 - 16)$$

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

$$\log f_L = -4D + \epsilon_{L,M} * m_M \quad (4 - 17)$$

$$\log f_{HL} = -D + \epsilon_{HL,M} * m_M \quad (4 - 18)$$

on M representa el catió del medi inert. Un cop avaluats els coeficients d'activitat presents a l'equació (4 - 14), podem expressar aquesta de la forma que segueix :

$$\log \beta_1^I = \log \beta_1^O - 4D + \epsilon_{H,X} * m_X + \epsilon_{L,M} * m_M - \epsilon_{HL,M} * m_M \quad (4 - 19)$$

Hom pot trobar a la bibliografia química dades dels coeficients d'interacció específica entre ions(22), 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 (22). 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 (4 - 19) de la forma que segueix :

$$\begin{aligned} Y_1 &= \log \beta_1^I + 4D - \epsilon_{H,X} * m_X = \\ &= \log \beta_1^O + (\epsilon_{L,M} - \epsilon_{HL,M}) * m_M \end{aligned} \quad (4 - 20)$$

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 l'altre equilibri de protòlisi que intervé en el sistema  $H^+$  - malonat, hom arriba a una expressió anàloga a la (4 - 20):

$$Y_2 = \log \beta_2^I + 6D - 2\epsilon_{H,X} * m_X =$$

$$= \log \beta_2^{\circ} + \epsilon_{L,M} * m_M \quad (4 - 21)$$

a partir de les quals podem obtenir, procedint com en el cas anterior,  $\beta_2^{\circ}$ , així com  $\epsilon_{L,M}$ , a partir d'una regressió linial.

La representació gràfica d'aquests càlculs es recull a la Figura 4 - V. Com pot observar-se, la linialitat de les funcions representades és bona i el grau d'ajustament de les nostres dades als valors previstos és bo.

## 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.

Mitjançant els tractaments gràfic i numèric de les dades experimentals hom ha determinat el valor de les constants  $\beta_1$  i  $\beta_2$ . 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:

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

$$\log K_{a2} = \log \beta_2 - \log 1$$

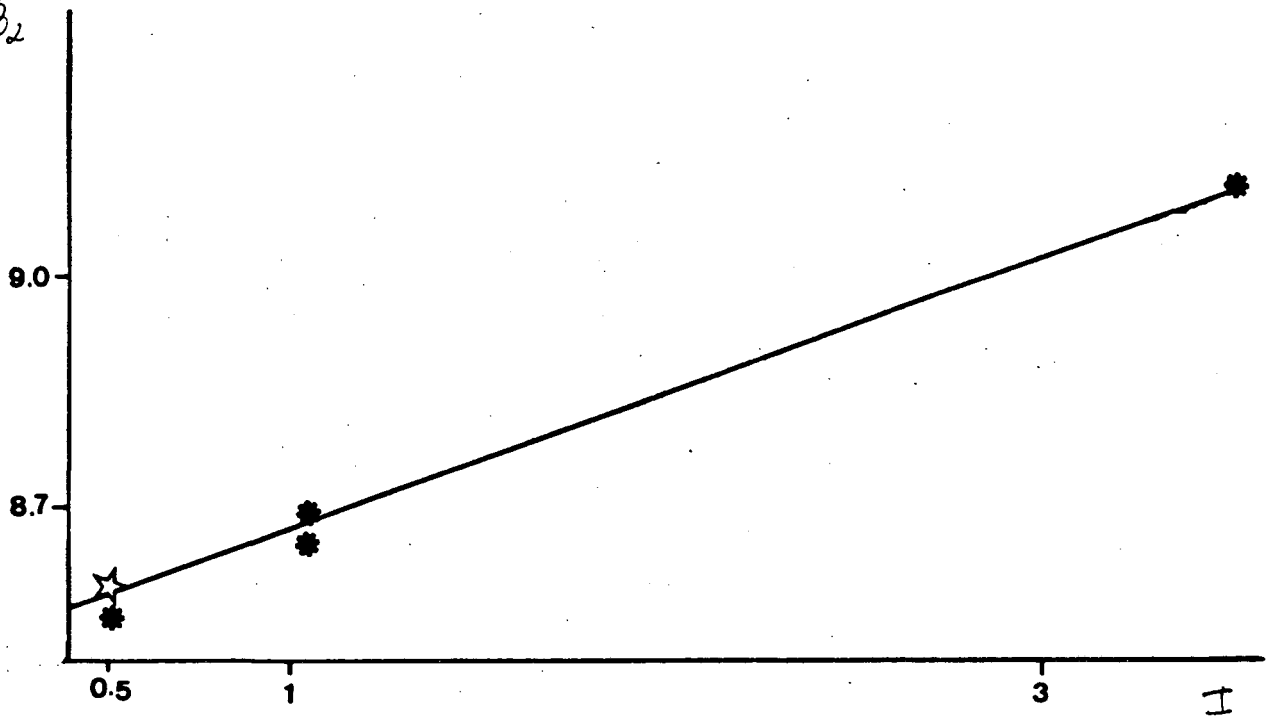
Els valors d'aquestes constants calculats en el present treball es troben, a la Taula 4 - II.

A fi i efecte de correlacionar les nostres dades, hom ha realitzat un tractament que consisteix en correlacionar els valors de les constants de protòlisi de l'àcid malònic a diferents forces iòniques, en medi perclorat sòdic, amb els valors donats a les referències (1,6,7,8,11) i els calculats en el present treball, tot fent ús dels coeficients d'interacció específica (23 - 24). Els resultats del tractament s'han representat gràficament a la Figura 4-5.

TAULA 4 - I. Recull bibliogràfic sobre els valors de les constants de protòlisi de l'àcid malònic.

| <u>Mètode</u> | <u>Temperatura</u> | <u>Medi iònic</u>         | <u>log K<sub>1</sub></u> | <u>log K<sub>2</sub></u> | <u>Referència</u> |
|---------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|
| gl            | 25 °C              | 1.0(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.11                     | 2.59                     | (1)               |
| gl            | 25 °C              | 1.0(NaClO <sub>4</sub> )  | 6.06                     | 1.59                     | (2)               |
| gl            | 25 °C              | 0.5(KNO <sub>3</sub> )    | 5.11                     | 2.57                     | (3)               |
| gl            | 25 °C              | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.30+-0.02               | 2.62+-0.03               | (4)               |
| gl            | 25 °C              | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.26                     | 2.70                     | (5)               |
| gl            | 25 °C              | 0.5(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.03                     | 2.62                     | (6)               |
| gl            | 25 °C              | 1.0(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.06                     | 7.65 ( 2)                | (7)               |
| pot.          | 25 °C              | 1.0(NaClO <sub>4</sub> )  | 4.79                     | 2.25                     | (8)               |
| gl            | 25 °C              | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.27                     | 2.61                     | (9)               |
| gh            | 20 °C              | 1.0(H,Na)ClO <sub>4</sub> | 5.13+-0.01               | 2.60+-0.01               | (10)              |
| gl            | 25 °C              | 3.0(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.78+-0.01               | 2.82+-0.01               | (11)              |
| gl            | 25 °C              | 0.1(NaClO <sub>4</sub> )  | 5.12                     | 2.78                     | (12)              |

$\log \beta_2$



$\log \beta_1$

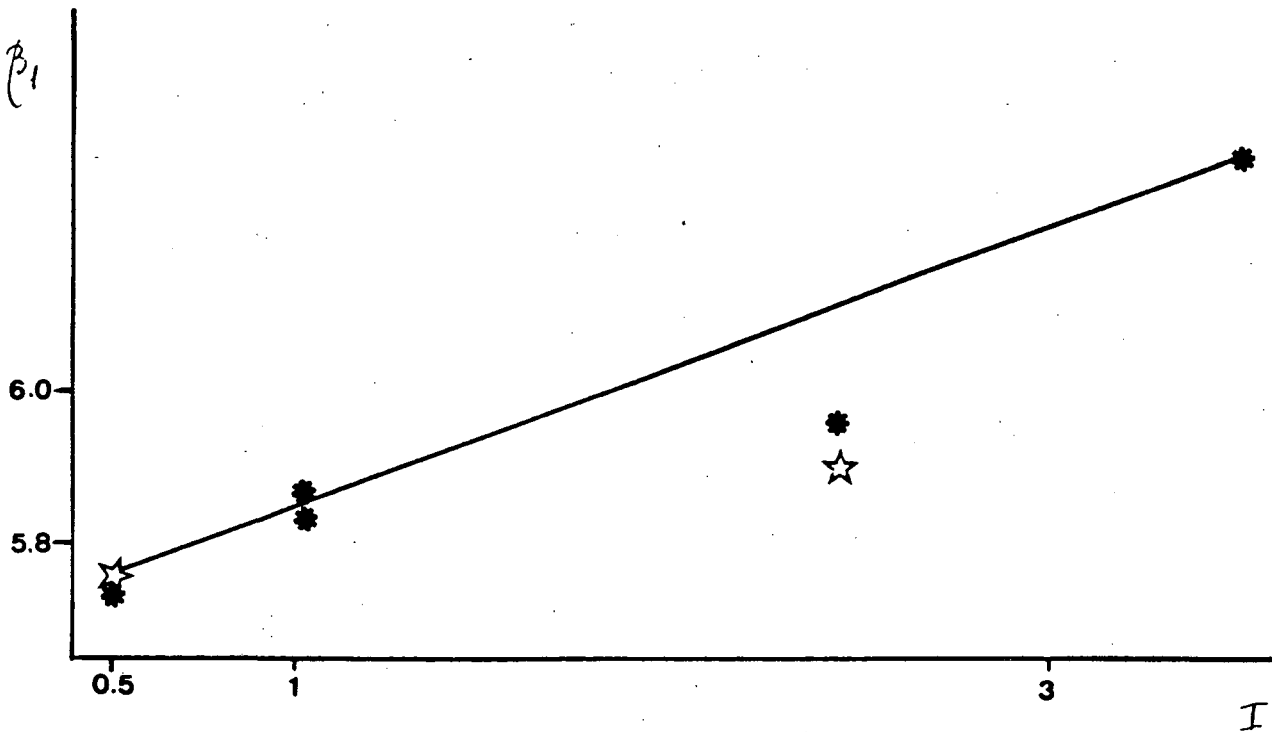


FIGURA 4 - 5.

Taula 4 - II. Valors obtinguts de les constants de protonació per l'àcid malònic, mitjançant mètodes gràfic (a) i numèrics (b).

| Mètode        | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log K_2$ |
|---------------|----------------|----------------|------------|
| Rossotti (a)  | 5.05           | 7.62           | 2.57       |
| Letagrop (b)  | 5.06+-0.008    | 7.62+-0.016    | 2.56       |
| Superquad (b) | 5.05+-0.004    | 7.61+-0.010    | 2.56       |

Taula 4 - III. Resultats del tractament numèric de les dades experimentals per les constants de protonació de l'àcid malònic.

| Model            | U (43p)   | $\sigma$ (E) | $\log \beta$  |
|------------------|-----------|--------------|---------------|
| HL               | 0.89 E+02 | 1.12 mV      | 5.06 +- 0.09  |
| H <sub>2</sub> L |           |              | 7.62 +- 0.11  |
| * HL             | 0.22 E+02 | 0.73 mV      | 5.06 +- 0.008 |
| H <sub>2</sub> L |           |              | 7.62 +- 0.016 |

\* amb correccions dels errors analítics.

## B) SISTEMA FERRO(III) - MALONAT.

El sistema ternari  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat ha sigut objecte d'estudi per diferents grups d'investigadors (25-30). Les dades bibliogràfiques per aquest sistema es troben recollides a la Taula 4 - IV. Les tècniques emprades per realitzar aquests estudis també han sigut molt diverses així com les condicions termodinàmiques sota les quals s'han recollit les dades experimentals.

L'estudi cinètic realitzat per Cavasino (26) dona com a resultat només l'espècie  $\text{FeL}$ , a partir de valoracions amperomètriques un altra investigador, Gordienko (27), postula dos complexos, les espècies  $\text{FeL}$  i  $\text{FeHL}^+$ . Emprant la polarografia, Schaap i altres (29) troben l'espècie  $\text{FeL}_3$ , per últim Ramamoorthy i Manning (30) amb dades potenciomètriques tot fent servir l'elèctrode de vidre, troben les espècies  $\text{FeL}$  i  $\text{FeL}_2$ . Tots aquests treballs s'han realitzat a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  i a un medi iònic de  $\text{NaClO}_4$  però amb diferents valors de força iònica. Exceptuant el treball de Deneux (28) realitzat a  $0.5\text{ M}$  de  $\text{LiClO}_4$ .

Com hom pot deduir del paràgraf anterior, no existeixen estudis previs del sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat a  $25^\circ\text{C}$  i  $0.5\text{ M}$  en  $\text{NaNO}_3$ .



## REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

Les solucions de  $\text{Fe}^{3+}$  utilitzades en l'experimentació, es varen preparar a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  R.A., suministrat per la casa MERCK, d'una puresa del 99.9%. La determinació de la puresa del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es va fer mitjançant una valoració amb dicromat potàssic, previa reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  amb  $\text{SnCl}_2$ , tot fent servir difenilamminulfonat sòdic com indicador redox (31).

L'acidesa lliure de les dissolucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , es va determinar per valoració potenciomètrica amb NaOH, després d'afegir a la dissolució una quantitat equimolecular de EDTA respecte a la quantitat de Ferro(III), mètode que es descriu a l'Apèndix B.

L'àcid malònic (1,4-butendioic) utilitzat en els experiments era de la casa SCHARLAU, qualitat reactiu analític, i per tant no va ésser purificat prèviament. Es va verificar la seva puresa per valoració potenciomètrica amb NaOH standaritzat. En cap cas fou inferior al 99.7%. La concentració de l'àcid present en la solució es determinà, en preparar la solució stock, per valoració potenciomètrica amb solució de NaOH standaritzada. Aquesta valoració es va portar a terme en un titígraf RADIOMETER.

Les solucions de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  i NaOH es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits anteriorment.

Com elèctrode indicador s'ha utilitzat un elèctrode de vidre standard (METRHOM 1028); com a elèctrode de referència, hom va utilitzar un elèctrode de doble unió subministrat per la casa ORION (9020 DOUBLE JUNCTION).

Les mesures de 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 i els programes de control d'aquest sistema descrits en la referència donada anteriorment.

### METODE D'INVESTIGACIÓ.

Per investigar la formació de complexos entre els ions fèrric i malonat, la concentració lliure de hidrogen,  $h$ , s'ha calculat a partir de dades de f.e.m mesurades a 25 °C de un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , àcid malònic,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$ .

La composició de la solució de treball (ST), és la següent:

ST=B M, Fe(III); L M, malonat; H M,  $\text{H}^+$ ; (0.5-H-3B) M;  $\text{Na}^+$ ; 0.5 M  $\text{NO}_3^-$

Les mesures de f.e.m s'ha fet en forma de valoracions utilitzant la cel.la:



a on EV indica l'elèctrode indicador, un elèctrode de vidre i ER el conjunt elèctrode de referència - pont sal.lí que constitueix l'elèctrode ORION.

La valoració s'efectuava mitjançant l'addició d'una solució de composició  $T_1$  coneguda i mesurant després de cada addició la f.e.m de la cel.la abans esmentada. La composició de la solució  $T_1$  era :

$$T_1 = A_1 \text{ mM OH}^-; (500 - A_1) \text{ mM Na}^+; 500 \text{ mM en NO}_3^-$$

Un corrent de  $N_2$  que procedia d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per assegurar la seva puresa, es pasava a través de la solució de treball per mantenir l'atmosfera inert dintre la cel.la.

El  $NaNO_3$  s'afegia en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de  $NO_3^-$  0.5 M i assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionants es mantenien constants.

L'estat d'equilibri del sistema mentre es realitza la valoració, es determina per l'aplicació d'un criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel.la. Aquest criteri consisteix en obtenir un valor constant del potencial per un període mínim de 10 minuts. Per verificar l'estat d'equilibri de les dades i la reversibilitat del sistema, també es varen fer valoracions per retrocés, amb la solució  $T_2$  de composició:

$$T_2 = A_2 \text{ mM H}^+; 500 \text{ mM en Na}^+; (500 - A_2) \text{ mM en NO}_3^-$$

que es preparava a partir de solucions "stock" de  $HNO_3$  i malonat.

El potencial de la pila (I) a  $25^\circ C$  s'expressa per:

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + E_j \quad (4 - 22)$$

$E_j$  s'anomena potencial d'unió líquida i ve donat per:

$$E_j = j \cdot h \quad (4 - 23)$$

Per tant, podem substituir el valor de  $E_j$  a l'equació (4 - 1):

$$E_I = E^0 + 59.16 \cdot \log h + j \cdot h \quad (4 - 24)$$

Ambdós paràmetres,  $E^0$  i  $j$ , es determinan, abans de començar la valoració, per el mètode de Gran (14), quan no hi ha àcid malònic a la solució de treball. El valor de  $j$  depen de les solucions que es troben a una banda i a l'altra del pont sal.lí. En el nostre cas, s'ha utilitzat com a solució de farciment del pont sal.lí de l'elèctrode de referència, la dissolució standard suministrada, conjuntament amb l'elèctrode per la casa ORION, i que és  $\text{KNO}_3$  10% (1.051 M), el valor de  $j$  que hom ha calculat (13) és:

$$j = -120.0 \text{ mv}$$

Els valors de  $j$  calculats mitjançant el mètode de Gran, coincidien amb aquest valor. Tenim en compte aquests valors en l'equació (4 - 24) es pot avaluar la concentració lliure d'io hidrogen,  $h$ , per cada mesura experimental i transformar les dades experimentals en funció de  $Z$ , abans definida (3 - 6).

La representació de  $Z$  vs  $-\log h$  per cada valoració és la Figura 4 - 5. Las valoracions per retrocés estan representades per símbols negres en la Figura, on s'observa la concordancia entre les dades de valoració en tots dos sentits (fent servir les solucions  $T_1$  i  $T_2$  respectivament), per aquest procés; la qual cosa ens diu que no hi són presents processos irreversibles en el comportament del nostre sistema a l'equilibri.

Per l'obtenció de les dades experimentals, per el sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat,  $-\log h$  s'ha variat entre 1.5 i 5.5, puix a valors de pH més altes començava a precipitar l'hidroxid fèrric. Les concentracions de B i L entre 2.0 i 6.0 mM pel ferro (III) i 5.0 i 20 mM pel malonat. Aquets valors s'empren per mantenir la validesa del mètode del medi iònic

7

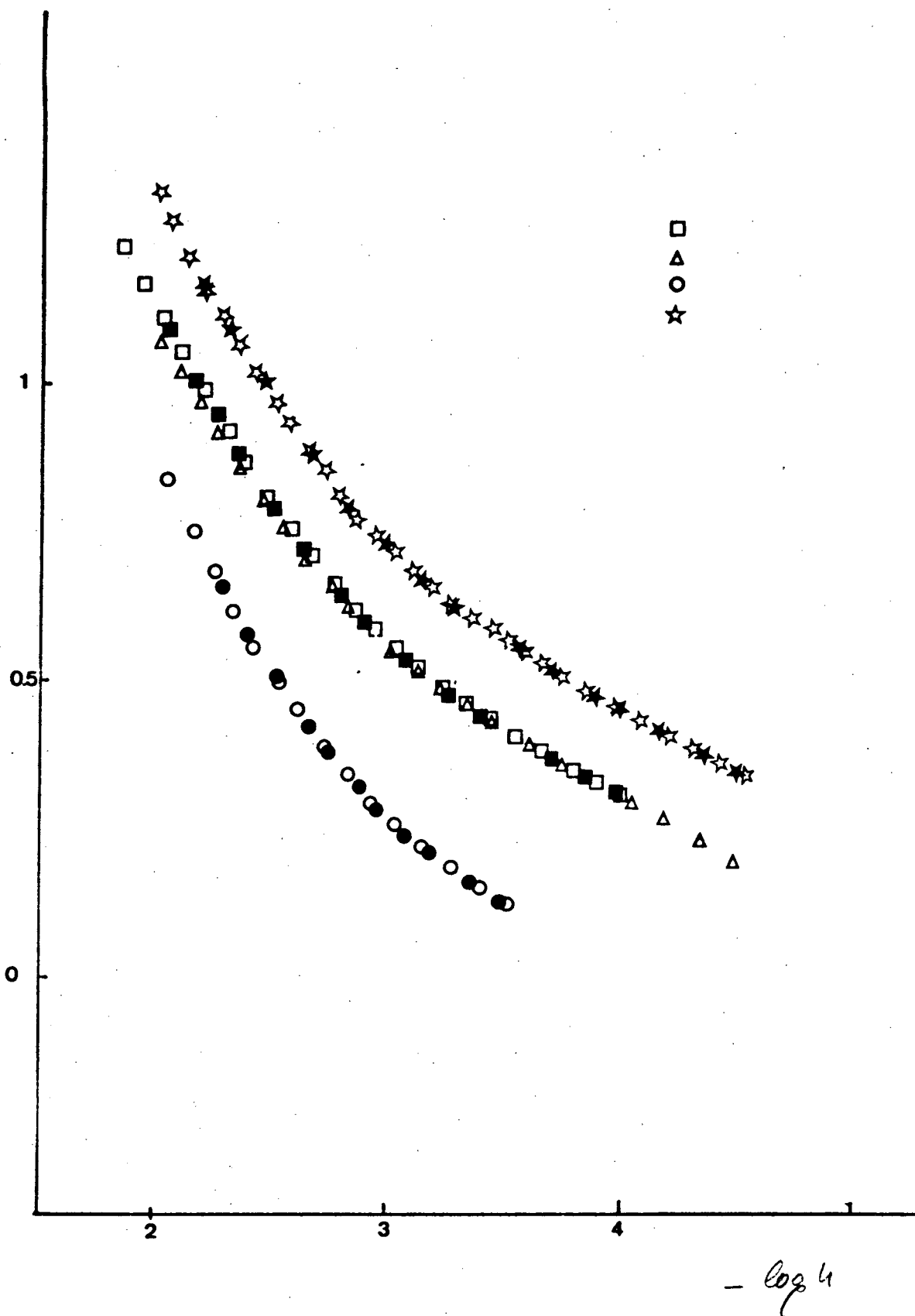
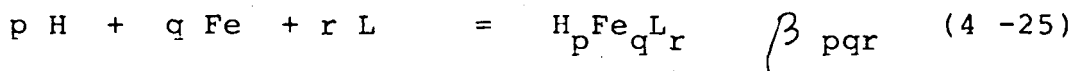


FIGURA 4 - 6.

inert, que limiten l'ús dels components reaccionants a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi. Els experiments s'han portat a terme en una cel.la termostatada tot fent servir un bany termostatat a 25  $\pm$  0.1  $^{\circ}$ C.

## RESULTATS I CÀLCULS.

La formació de complexos entre  $\text{Fe}^{3+}$  i àcid malònic pot expressar-se per la reacció general:



a on  $\beta_{pqr}$  representa la constant de formació de les espècies formades amb diferents valors de p, q i r. Les carrègues s'han omittit per simplificar l'expressió.

La estequiometria dels complexos així com el valor de la constant  $\beta_{pqr}$ , han sigut determinades mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'han utilitzat els programes de càlcul LETAGROP-NYTIT (17-18) i SUPERQUAD (19).

El potencial,  $E_{\text{calc}}$ , corresponent al calculat per els programes a partir de les dades següents : constants de protonació de l'àcid malònic, determinades en el apartat anterior, a 25  $^{\circ}$ C i força iònica 0.5 M en  $\text{NaNO}_3$ , constants d'hidròlisi del  $\text{Fe}^{3+}$ , recollides de la referència (13) en les mateixes condicions termodinàmiques, i un model proposat per aquest sistema a partir de les dades bibliogràfiques.

L'estratègia del càlcul seguida a partir en considerar les dades bibliogràfiques per inicialitzar el càlcul.

En aquest cas, s'han considerat com a dades més adients les donades per l'estudi realitzat per Ramamoorthy i Manning (30), doncs utilitzant un mètode potenciomètric, tot seguint la variació de potencial de l'elèctrode de vidre, per estudiar aquest sistema.

Els esmentats programes de càlcul ens donen alhora que la funció de minimització,  $U$ , el valor de la desviació standard,  $\sigma$ , calculada tot donant un 99% d'interval de confiança en el model proposat, així com els valors de les constants de formació  $p, q, r$  que millor ajustin les dades experimentals.

En la Taula 4 - VI, hom pot comparar els valors obtinguts en una sèrie de càlculs, i comprovar la bona definició del model que es dona, en aquest treball com millor explicació del sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat, en aquestes condicions de treball. Una vegada trobat el model més concordant amb les nostres dades experimentals s'ha procedit a corregir els errors analítics mitjançant el mateix programa de càlcul. Addicionalment hem fet un càlcul per estimar els possibles errors analítics a les nostres dades experimentals. Hem atribuït aquests errors a la determinació de les constants  $E_I^0$  i als valors de les concentracions analítiques de l'ió hidrogen a les solucions emprades. El resultat d'aquest càlcul correspon al model N<sup>o</sup> 4 de la Taula 4 - V. En tots els experiments l'error atribuïble a  $E_I^0$  va ésser inferior a 1 mV i l'error a les concentracions totals d'ió hidrogen va ésser inferior al 1%. A banda dels càlculs senyalats a la Taula suara esmentada s'han realitzat altres càlculs assajant noves espècies. Tot seguint les estequiometries 1:1, 1:2 i 1:3 (metall:lligand) que donen el millor ajustament de les dades, s'han introduït en el programa de càlcul noves espècies que mantenen aquesta estequiometria però que eren protonades (1,1,2), (1,1,3) o hidroxilades (-1,1,1), (-1,1,2), (-2,1,2) i (-1,1,3) o bé polinuclears

del tipus (-2,2,2). Totes elles eran rebutjades en els primer càlculs.

El millor ajustament de les dades experimentals corresponent doncs, al model amb les espècies FeL, FeL<sub>2</sub> i FeL<sub>3</sub>. El resultat obtingut el podem expressar amb les següents equacions i els seus corresponents valors de  $\beta_{p,q,r}$ :



Amb aquests valors s'han calculat i representat els valors de la funció Z vs -log h, els resultats obtinguts per a diferents concentracions de Fe(III) i malonat, són les línies contínues de la Figura 4 - 5.

Per altra banda, la Figura 4 - 6 mostra els valors de  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  en funció del - log h, d'ella podem deduir que no hi han desviacions sistemàtiques en les dades emprades per aquest càlcul.

La Figura 4 - 7 és el diagrama de distribució de les espècies FeL, FeL<sub>2</sub> i FeL<sub>3</sub> en el marge de pH estudiat, com en els altres casos s'ha calculat amb el programa HALTAFALL (22).



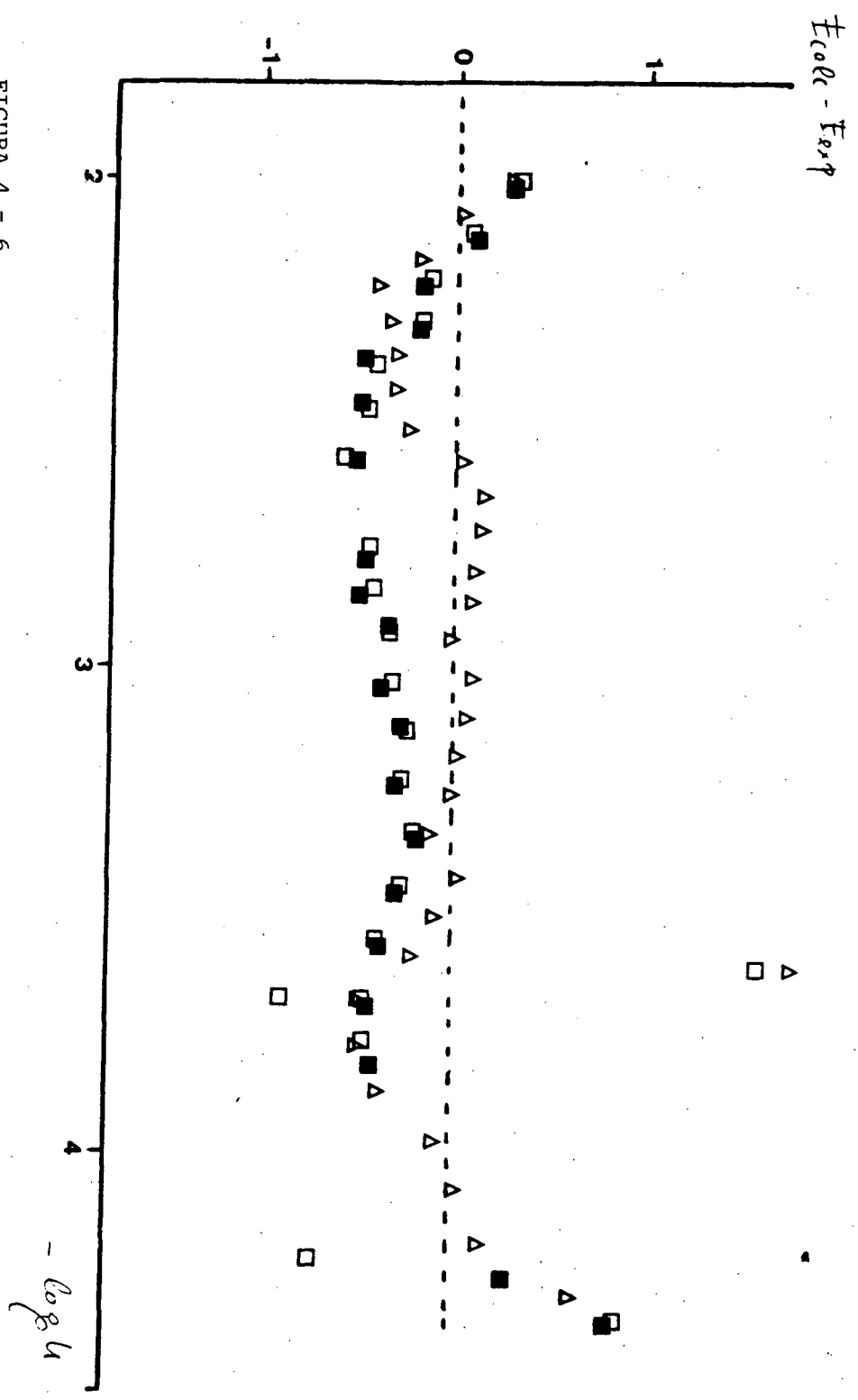


FIGURA 4 - 6.

$[M]_{TOT} = 8.92 \text{ mM}$   
 $[Fe]_{TOT} = 1.96 \text{ mM}$

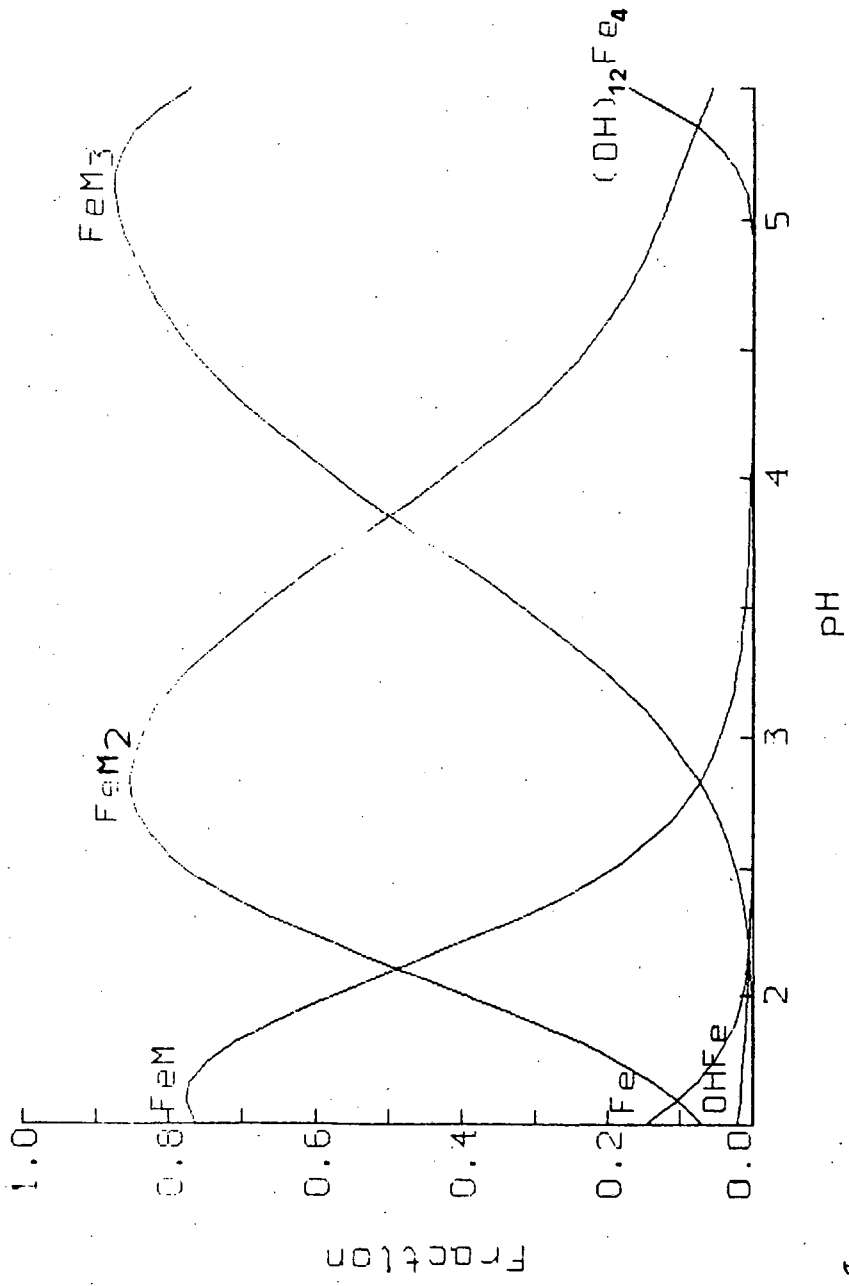


FIGURA 4 - 7.

## DISCUSSIÓ.

El resultat obtingut, expressat per les equacions (4 - 26), (4 - 27) i (4 - 28), concorda parcialment amb el model publicat per Ramamoorthy i Manning (30) excepte en l'espècie  $\text{FeL}_3$  que trobem en el nostre càlcul. Els valors de les constants de formació de les altres espècies,  $\text{FeL}$  i  $\text{FeL}_2$ , donan valors diferents en ambdós treballs però aquest fet pot ésser degut als diferents medis iònics emprats, 0.1 M en  $\text{NaClO}_4$  i 0.5 M en  $\text{NaNO}_3$ , així com la presència d'una espècie addicional en el nostre estudi.

Sí comparem amb el treball de Cavasino i Di Dio (26), realitzat per mètodes cinètics a 0.5 M en  $\text{NaClO}_4$ , el model proposat només coincideix en l'espècie  $\text{FeL}$ . Malgrat això el valor de  $\beta_{p,q,r}$  per aquesta espècie és el mateix. Alhora el valor donat per Schaap i altres (29) a la constant de formació de l'espècie  $\text{FeL}_3$ , difereix força del valor calculat a partir de les nostres dades experimentals.

El model proposat en el present treball correspon a unes relacions estequiòmriques metall/lligand de 1:1, 1:2 i 1:3. Es interessant remarcar que en aquest sistema no es formen complexos protonats. Aquestes relacions estequiòmriques donan un tipus d'estructures dels complexos formats en el marge de pH de 1.8 a 5.5 que inhibeixen la possible hidròlisi dels complexos formats.

Per un altra banda, els complexos formats no són prou forts per impedir la precipitació de l'hidròxid de Ferro(III) a partir de pH=6, en les condicions experimentals emprades. Aquest és un fet diferenciador si comparem amb la formació dels complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat. Com hem vist en el

Capítol anterior, la formació d'aquests complexos impedia la precipitació de l'hidròxid fèrric en tota l'escala de pH.

Com hem senyalat abans la diferència entre l'estructura de ambdós lligands, malònic i tartàric ve determinada, a banda de un carboni de més, per la presència de grups hidroxils en els carbonis centrals de l'àcid tartàric. Per tant la diferent força de complexació respecte a l'ió  $\text{Fe}^{3+}$  la podem atribuir a la presència dels grups hidroxils en el cas de l'àcid tartàric.

Es poden suggerir unes estructures per les espècies formades,  $\text{FeL}$ ,  $\text{FeL}_2$  i  $\text{FeL}_3$  que s'han representat en la Figura 4 - 9.

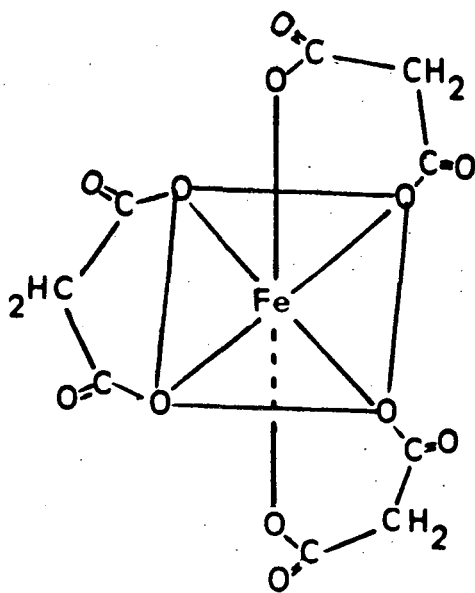
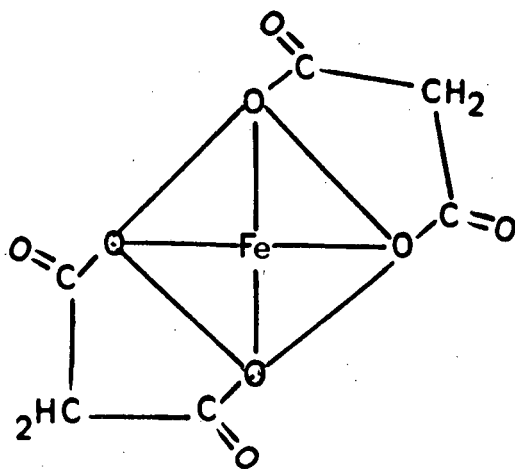
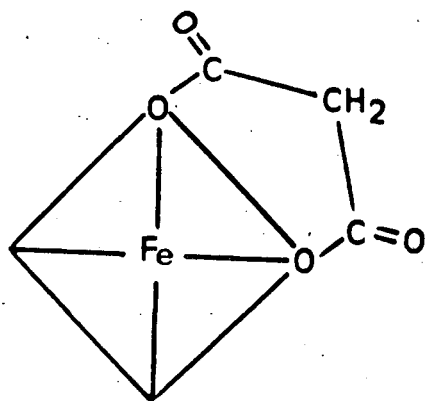


FIGURA 4 - 8.

Taula 4 - V. Recull bibliogràfic dels complexos formats i dels valors de les seves constants de formació per al sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat.

| <u>MODEL</u>                  | <u>MÈTODE</u>                        | <u>MEDI IÒNIC</u>     | <u>REFERÈNCIA</u> |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| $\text{FeL}$ , $\text{FeL}_2$ | espectrofotometria                   | ?                     | (25)              |
| $\text{FeL}$                  | cinètic                              | $0.5(\text{NaClO}_4)$ | (26)              |
| $\text{FeL}$ , $\text{HFeL}$  | amperometria                         | $1.0(\text{NaClO}_4)$ | (27)              |
| $\text{FeL}$                  | potenciometria<br>espectrofotometria | $0.5(\text{LiClO}_4)$ | (28)              |
| $\text{FeL}_3$                | polarografia                         | $0.5(\text{NaClO}_4)$ | (29)              |
| $\text{FeL}$ , $\text{FeL}_2$ | potenciometria                       | $0.1(\text{NaClO}_4)$ | (30)              |

Taula 4 - V. Resultats obtinguts mitjançant tractament numèric de les dades experimentals del sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat.

| MODEL            | (p, q, r)  | U (43p)          | (E)     | log           | p, q, r |
|------------------|------------|------------------|---------|---------------|---------|
| N <sup>o</sup> 1 | (0, 1, 1)  | 0.44 E+04        | 6.89 mV | 6.46 +- 0.14  |         |
|                  | (0, 1, 2)  |                  |         | 11.75 +- 0.06 |         |
| N <sup>o</sup> 2 | (0, 1, 1)  | 0.44 E+04        | 6.85 mV | 6.52 +- 0.13  |         |
|                  | (0, 1, 2)  |                  |         | 11.73 +- 0.07 |         |
|                  | (1, 1, 1)  |                  |         | Rebutjada     |         |
| N <sup>o</sup> 3 | (0, 1, 1)  | 0.43 E+03 (G.K.) | 2.12 mV | 7.65 +- 0.15  |         |
|                  | (0, 1, 2)  |                  |         | 13.35 +- 0.14 |         |
|                  | (0, 1, 3)  |                  |         | 16.83 +- 0.15 |         |
| N <sup>o</sup> 4 | *(0, 1, 1) | 0.77 E+01 (G.K.) | 0.29 mV | 7.52 +- 0.01  |         |
|                  | (0, 1, 2)  |                  |         | 13.29 +- 0.01 |         |
|                  | (0, 1, 3)  |                  |         | 16.93 +- 0.01 |         |

G.K. correspon al terme suec "Gamla Konstanter" referit a l'obtenció d'un mínim absolut de la funció U.

\* amb correcció dels errors analítics.

BIBLIOGRAFIA.

1. Bonnet M., Mikhailova V., Compt.Rend.Acta.Bulg.Sci., **21**, 1295 (1968).  
Mikhailova V., Bonnet M., Bull.Soc.Chim.France, 4258 (1969).
2. Grenthe I., Hansson E., Acta Chem.Scand., **23**, 611 (1969).
3. Vanni A., Ostacoli G., Roletto E., Annali di Chimica, **59**, 847 (1969).
4. Griesser R., Sigel H., Inorg.Chem., **9**, 1238 (1970).
5. Ostacoli G., Vanni A., Roletto E., Gazzeta, **100**, 350 (1970).
6. Cavasino F.P., Di Dio E., J.Chem.Soc.(A), 3176 (1971).
7. Dellien I., Grenthe I., Acta Chem.Scand., **25**, 1387 (1971).
8. Gordienko V.I., Mikhailyuk Yu.I., Sidorenko V.I., Zhur.obshch.khim., **41**, 3, 507 (1971).
9. Degischer G., Choppin G.R., J.Inorg.Nucl.Chem., **34**, 3823 (1972).
10. Tomat G., Magon L., Portanova R., Cassol A., Z.Anorg.Allgem.Chem., **393**, 184 (1972).
11. Ito S., Tomiyasu H., Ohtari H., Bull.Chem.Soc.Japan, **46**, 2238 (1973).



12. Ramamoorthy S., Manning P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., **35**, 1571 (1973).
13. Ribas X., Tesi doctoral, Col.legi Universitari de Girona (U.A.B.) (1987).
14. Gran G., Analyst, **77**, 661 (1952).
15. Bidermann G., in Goldberg E.D., "The Nature of Sea Water" Dahlem Konf. Berlin 1975, Pt. 339-362.
16. Rossotti F.J.C., Rossotti H.S., Acta Chem.Scand., **9**, 1166 (1955).
17. Liem D.H., Acta Chem.Scand., **4**, 72 (1950).
18. Sillén L.G., Warnquist B., Arkiv.Kemi., **31**, 377 (1969).
19. Vacca A., Sabatini A., Proceedings of the International School of Metal Complexes in Solution, Palermo (Italia) (1983).
20. Fronaeus S., Acta Chem.Scand., **4**, 72 (1950).
21. Olerup H., Svensk Kem. Tidskr., **85**, 324 (1943).
22. Ingri N., Kakolowicz W., Sillén L.G., Warnquist B., Talanta, **14**, 1261 (1967).
23. Ciavatta L., Ann. Chim., **70**, 551 (1980).
24. Baes C.F., Mesner R.E., "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons (1976).
25. Grigorenko F.F., Sidler L.M., Vestnik.Kiev.Univ., **10**, 11 (1969).

26. Cavasino F.P., Di Dio E., J.Chem.Soc.(A)., 3176 (1971).
27. Gordienko V.I., Mikhailyuk I.Yu., Sidorenko V.I., Zhur .Obshch.Khim., **41**, 3, 507 (1971).
28. Schaap W.B., Laitinien H.A., Bailar J.C., J.Amer.Chem .Soc., **76**, 5868 (1954).
29. Deneux M., Meiller R., Benoit R.L., Canad.J.Chem., **46**, 1383 (1968).
30. Ramamoorthy S., Manning P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., **35**, 1571 (1973).

CAPÍTOL V : INFLUÈNCIA DE LA PRESENCIA DE  $Fe^{2+}$  EN LA COMPLE  
XACIÓ DE  $Fe^{3+}$  AMB ELS ÀCIDS TARTÀRIC, MALÒNIC I  
CÍTRIC.



## INTRODUCCIÓ.

Una vegada fets els estudis de complexació del Fe(III) amb diferents lligands (Capítol II), es va considerar interessant l'estudi de la presència de  $Fe^{2+}$  en les solucions dels sistemes descrits per dos motius diferents. Des de el punt de vista bàsic l'estabilització d'un estat d'oxidació del ferro be molt condicionada per la presència de lligands específics que, via formació de complexos, modifiquen la tendència de la transferència electrònica en el par  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  o el que és el mateix modifiquen el seu potencial d'oxidació-reducció. Un altre motiu dins d'aquest estudi considera la possibilitat de formació de complexos mixtes de metall Fe(II) i Fe(III) amb els lligands esmentats.

La metodologia científica recomana en aquests casos caracteritzar prèviament els sistemes ternaris Fe(III)-ligand i Fe(II)-ligand, a fi i efecte d'esbrinar si s'han format o no les espècies mixtes.

Els lligands emprats en aquest estudi han estat l'àcid tartàric, l'àcid malònic i l'àcid cítric. D'els dos primers ja s'han descrit en els capítols anteriors els

sistemes Fe(III)-tartrat i Fe(III)-malonat. El sistema Fe(III)-citrat en les condicions termodinàmiques (25 °C i força iònica 0.5 M en NaNO<sub>3</sub>) que utilitzarem per l'estudi del sistema mixte, ha estat l'objecte d'un estudi recent (1).

Al disposar de la informació per els sistemes ternaris amb Fe(III) en les nostres condicions de treball, sols ha sigut necessari estudiar previament als sistemes mixtes, els sistemes ternaris Fe(II)-l·ligand.

Per tant, el present Capítol es presenta considerant dues parts:

A) Estudi dels sistemes ternaris, amb Ferro(II):

A1 - Sistema Fe(II)-tartrat.

A2 - Sistema Fe(II)-malonat.

A3 - sistema Fe(II)-citrat.

B) Caracterització dels possibles sistemes mixtes:

B1 - Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Tartrat.

B2 - Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Malonat.

B3 - Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Citrat.

## A) SISTEMES TERNARIS Fe(II)-LLIGAND.

### REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

Les solucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  emprades, s'han preparat per reducció d'una solució "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . aquesta dissolució es preparava segons s'ha descrit en el Capítol anterior. La reducció es portava a terme mitjançant un elèctrode de  $\text{H}_2$  segons el mètode descrit en l'Apèndix B.

L'acidesa lliure de la dissolució de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  es recalculava a partir del valor de l'acidesa de la dissolució "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , puix el mètode d'efectuar la reducció afectava l'acidesa d'aquesta (Apèndix B).

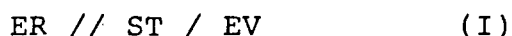
Les solucions dels lligands utilitzats, tartrat, malonat i citrat es preparaven a partir de solucions "stock" de dits lligands, prèviament valorats potenciomètricament.

Les altres dissolucions utilitzades,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaNO}_3$ , també es preparaven com es descriu a l'Apèndix B.

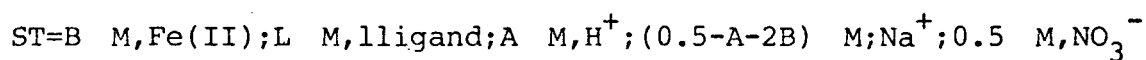
La valoració s'efectuava amb el sistema automàtic i els programes de control (1) ja utilitzats en l'estudi dels sistemes Fe(III)-tartrat i Fe(III)-malonat.

## MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

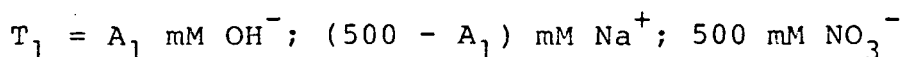
L'adquisició de les dades experimentals s'ha dut a terme a partir de seguir la variació de f.e.m. de la pila:



en aquest cas, com elèctrode de referència s'ha utilitzat un elèctrode de Ag/AgCl marca ORION de doble unió (9020 DOUBLE JUNCTION). La solució de treball a valorar, ST, tenia la composició:



La valoració s'efectuava mitjançant l'addició d'una solució, T<sub>1</sub>, de composició:



després de cada addició es mesurava la f.e.m. de la pila abans esmentada.

Com a les experiències descrites als capítols anteriors, un corrent de N<sub>2</sub> que procedia d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per assegurar la seva puresa, es passava a través de la dissolució de treball per mantenir l'atmosfera inert dintre de la cel.la. Aquest mateix corrent es bumbolletjava dintre de l'aigua bidestil·lada utilitzada per preparar les dissolucions de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> per desplaçar l'oxigen present i així impedir l'oxidació del Fe(II) a Fe(III). Tanmateix els recipients que contenien les dissolucions de Fe<sup>2+</sup> es protegien de la llum.

L'estat d'equilibri del sistema mentre es realitza la valoració, es determina per l'aplicació del mateix crite-

ri d'estabilitat utilitzat en els Capítols anteriors.

La f.e.m. de la cel.la,  $E_I$ , mesurada després de cada addició a l'equilibri, es pot expressar per l'equació:

$$E_I = E_I^0 + 59.16 * \log h + j * h \quad (5 - 1)$$

a on  $E_I^0$  i  $j$  es determinan com en els casos anteriors per al mètode de Gran (2). Una vegada determinats aquests valors en l'equació (5 - 1), podem evaluar la concentració d'ió hidrogen lliure,  $h$ , per cada mesura experimental i transformar les dades experimentals en funció de  $Z$ ; que havien definit com el nombre mig de protons units al lligand.

$$Z = (A_T - h + K_w h^{-1}) / L_T \quad (5 - 2)$$

$A_T$  és la concentració total de protons.

$h$  és la concentració lliure de protons.

$L_T$  és la concentració total de lligand.

#### Al- SISTEMA Fe(II)-TARTRAT.

aquest sistema ha estat objecte de estudis anteriors les dades bibliogràfiques corresponents són recopilades a la Taula 5-I. Com hom pot observar en dita Taula, dels equilibris en solució Ferro(II)-tartrat existeixen poques dades bibliogràfiques(3-5). Això pot ésser degut a la dificultat experimental de treballar amb dissolucions de ferro(II) puix s'oxidan fàcilment a ferro(III). Per un altra banda, cap dels treballs publicats esta realitzat en les nostres condicions termodinàmiques.

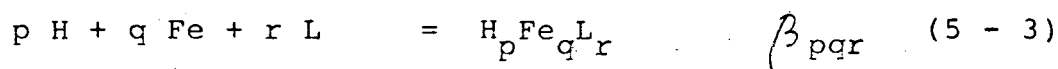


Les dades experimentals en forma de funció Z per aquest sistema es troben recollides a la Figura 5 - 1.

Per realitzar aquest estudi, les concentracions de Fe(II) a la solució de treball s'han variat entre 1 i 2 mM i les del lligand, tartrat, entre 30 i 40 mM. El pH al llarg de la valoració ha variat entre de 1.8 i 10. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (6).

### RESULTATS I CÀLCULS.

La formació de complexos entre el Fe(II) i l'àcid tartàric pot expressar-se per l'equació general:



a on  $\beta_{pqr}$  representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p, q i r. Les carrègues s'han omittit per simplificar l'expressió.

Per al tractament numèric de les dades experimentals hom ha utilitzat el programa de càlcul LETAGROP\_NYTIT (7-8). A fi i efecte de determinar l'estequiometria de les espècies formades i els valors de les constants de formació  $\beta_{pqr}$ .

Per inicialitzar el programa LETAGROP-NYTIT, s'han utilitzat les dades bibliogràfiques de la referència (3), com a valor de la constant d'hidròlisi del Fe(II) el valor

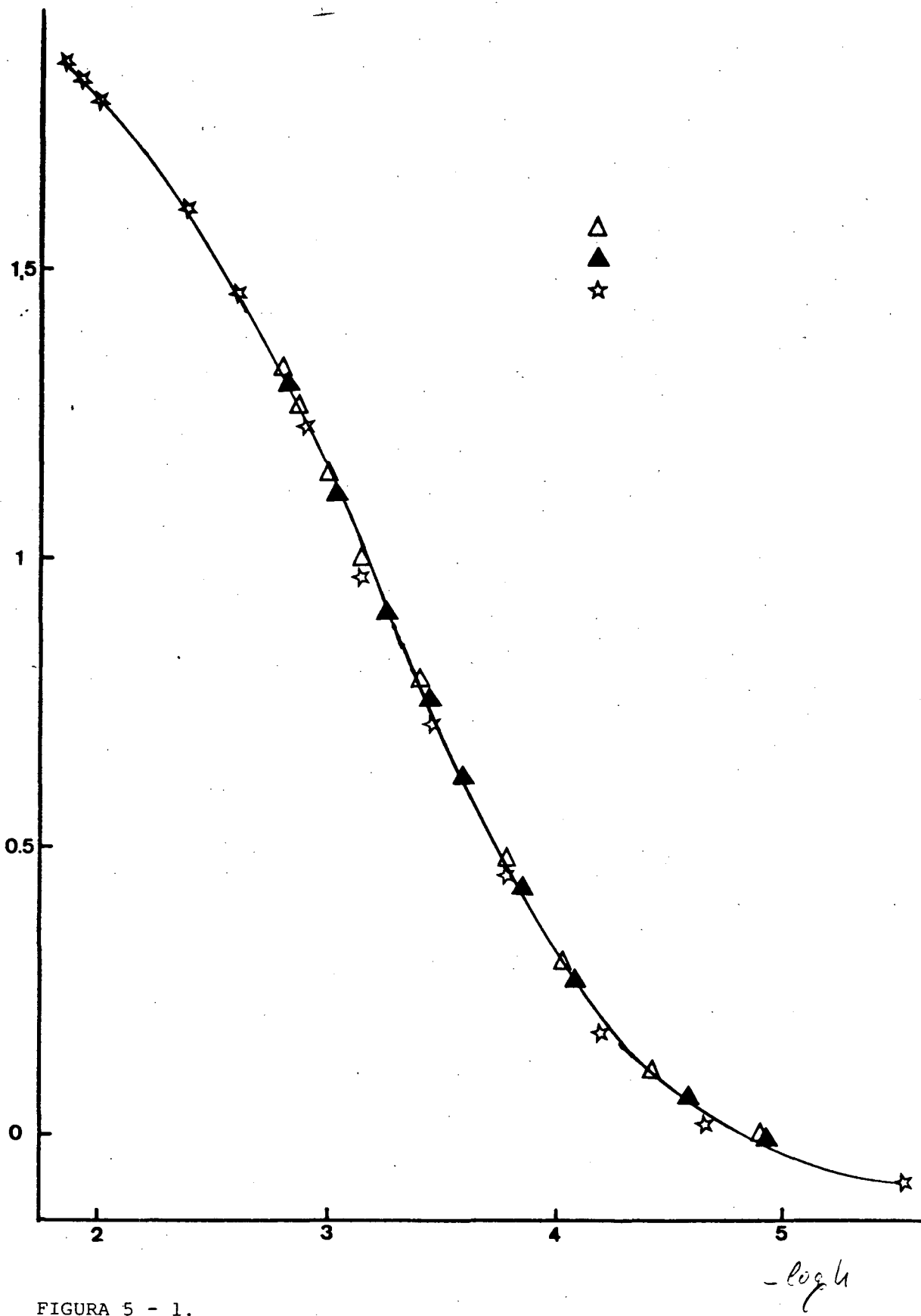
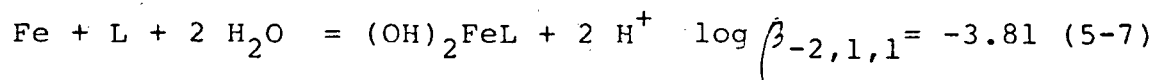
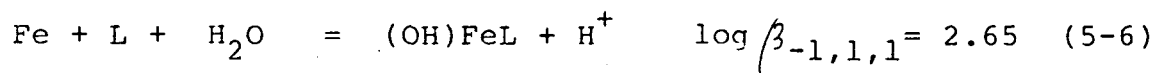


FIGURA 5 - 1.

donat per Hedström (9) i corregit a les nostres condicions de força iònica, tot fent servir el tractament descrit en el Capítol III. Les constants de protonació de l'àcid tartàric són les calculades en el Capítol III, apartat A.

En la Taula 5 - II, hom pot observar el model i els valors obtinguts en els càlculs realitzats, amb els valors corresponents de la funció de minimització,  $U$ , i de la desviació standard,  $\sigma(E)$ , calculada per el programa assignan un 99% d'interval de confiança en el model calculat. Una vegada trobat el model més concordant amb les nostres dades experimentals s'ha procedit a corregir els possibles errors analítics mitjançant el mateix programa de càlcul. Aquest refinament és fa corregint els valors del potencial standard,  $E_I^0$ , i de la concentració analítica de protons. Els valors refinats presenten variacions de menys de 1 mV en el valor de  $E_I^0$  i inferiors al 1% per la concentració analítica de protons. L'introducció dels nous valors refinats no provoca variacions molt grans en els valors calculats de les constants de formació dels complexos, com podem veure en la Taula 5 - II, però millora els valors de la funció de minimització i de la desviació standard.

El model que millor s'ajusta a les dades experimentals esta format per les espècies HFEL, FeL, (OH)FeL i (OH)<sub>2</sub>FeL. Aquest resultat es pot expressar amb les següents equacions amb el corresponent valor de  $\beta_{p,q,r}$ :



Per verificar el model obtingut s'han calculat i representat els valors de la funció Z teòrica calculada a partir d'aquest model. El resultat, representat en funció del pH, és la línia contínua que és pot observar en la Figura 5 - 1, que com hom pot veure coincideix amb els valors de la funció Z experimental.

Per altra banda, la Figura 5 - 2 mostra els valors de les diferències  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  en funció de  $-\log h$ . Com es pot observar el model, proposat no presenta desviacions sistemàtiques respecte a les dades experimentals recollides.

El diagrama de distribució d'espècies per al sistema Ferro(II)-tartrat és la Figura 5 - 3. El càlcul s'ha realitzat tot fent servir el programa HALTAFALL (10).

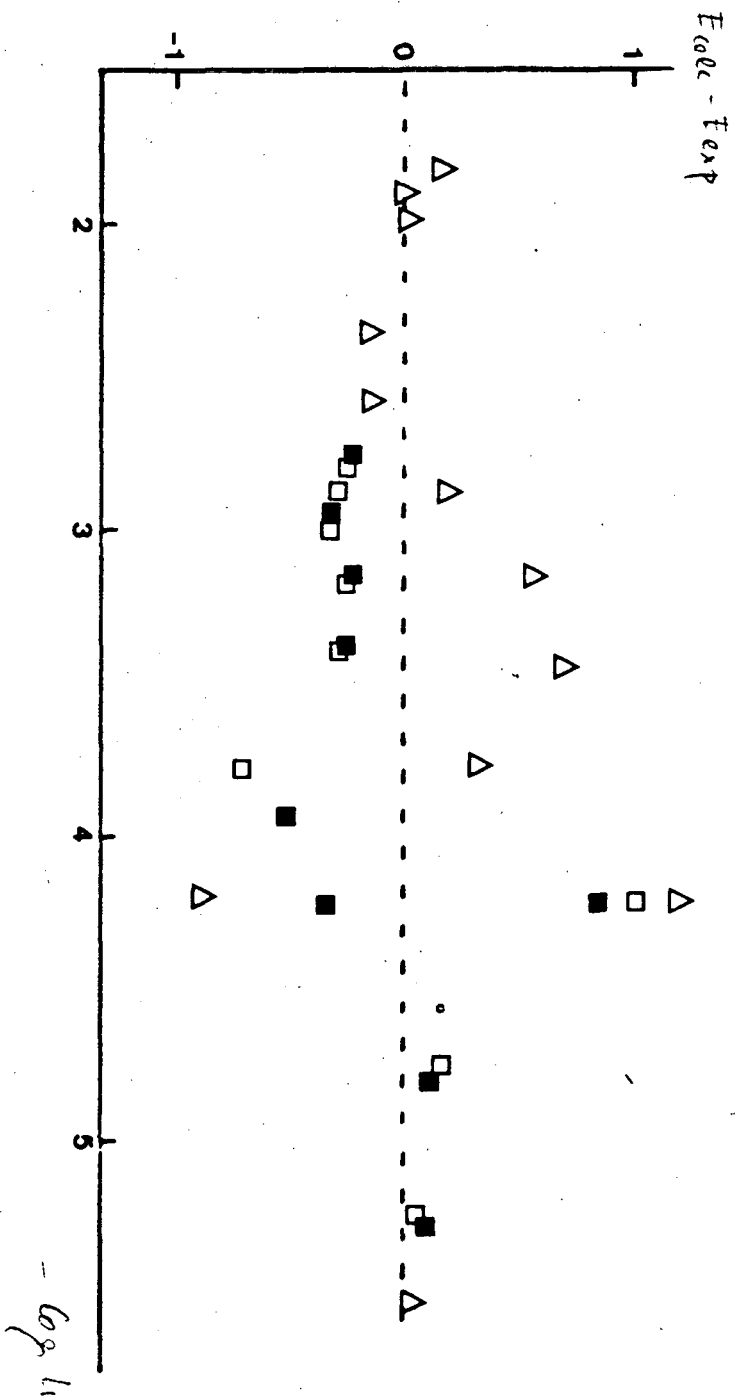


FIGURA 5 - 2.

$[Tar]_{TOT} = 39.00 \text{ mM}$   
 $[Fe]_{TOT} = 2.41 \text{ mM}$

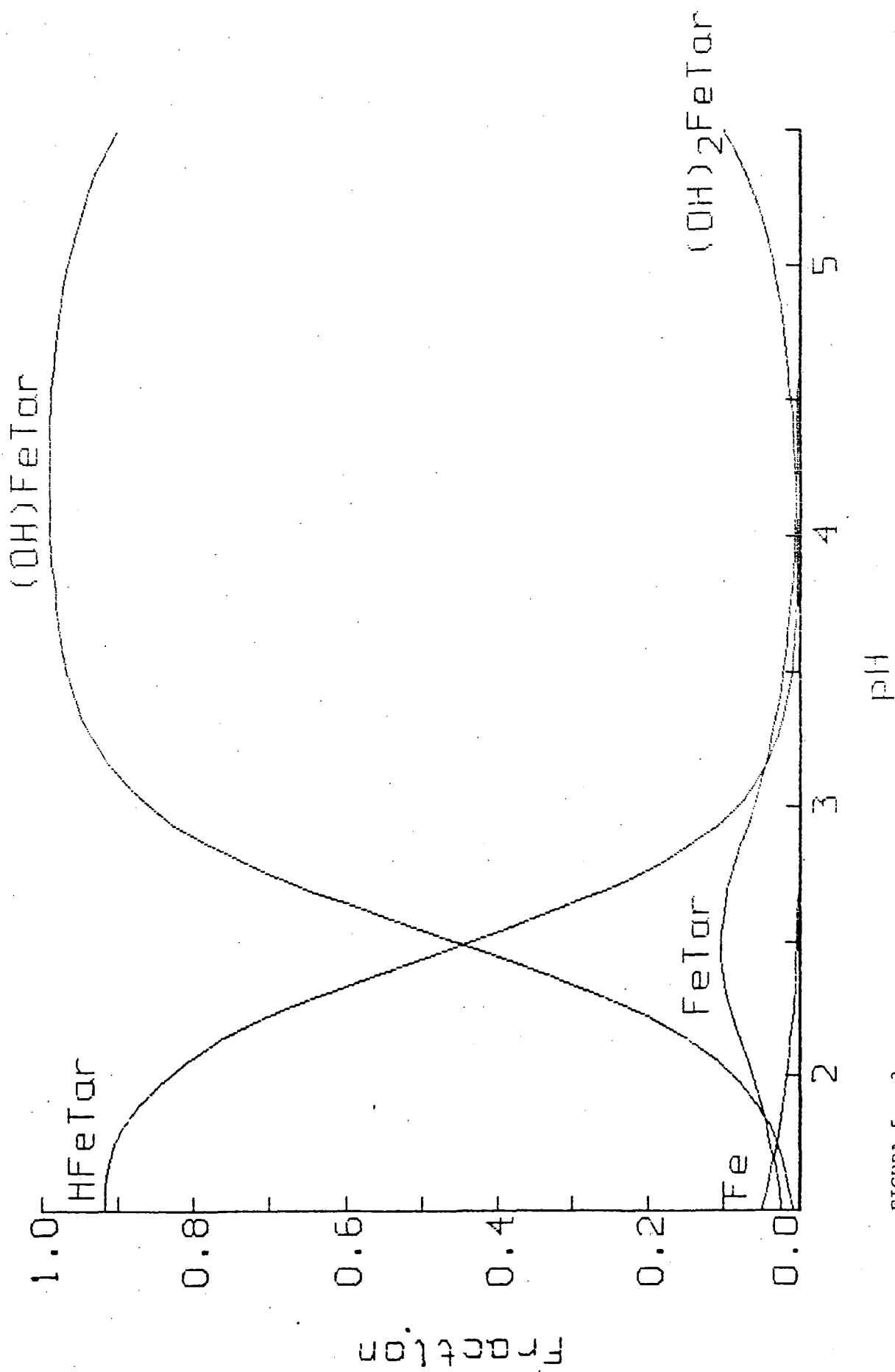


FIGURA 5 - 3.

Taula 5 - I. Recull bibliogràfic dels valors de les constants de formació per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -tartrat.

| <u>MODEL</u>          | <u>MÈTODE</u>  | <u>MEDI IÒNIC</u>        | <u>REFERÈNCIA</u> |
|-----------------------|----------------|--------------------------|-------------------|
| FeL, FeL <sub>2</sub> | potenciometria | 1.0(NaClO <sub>4</sub> ) | (3)               |
| FeL, FeL <sub>2</sub> | dissolució     | 0.1(NaClO <sub>4</sub> ) | (4)               |
| FeL                   | potenciometria | 0.1(NaClO <sub>4</sub> ) | (5)               |

Taula 5 - II. Resultats obtinguts amb el tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -tartrat.

| MODEL  | U                | $\sigma$ (E) | $\log \beta_{p,q,r}$  |
|--|------------------|--------------|---|
| N <sup>o</sup> 1 ( 0, 1, 1)<br>( 0, 1, 2)                              | 0.89 E+05        | 68.5 mV      | Max = 3.9<br>Rebutjada  |
| N <sup>o</sup> 2 ( 0, 1, 1)  | 0.89 E+05        | 68.3 mV      | Max = - 1.04  |
| N <sup>o</sup> 3 ( 1, 1, 1)<br>( 0, 1, 1)<br>(-1, 1, 1)<br>(-2, 1, 1)  | 0.50 E+01 (G.K.) | 0.60 mV      | 7.60 +- 0.19<br>4.63 Max 4.98<br>1.69 +- 0.22<br>-3.73 Max -4.0 |
| N <sup>o</sup> 4* ( 1, 1, 1)<br>( 0, 1, 1)<br>(-1, 1, 1)<br>(-2, 1, 1) | 0.16 E+01        | 0.33 mV      | 7.60 +- 0.14<br>4.74 +- 0.12<br>1.66 +- 0.15<br>-3.80 +- 0.21   |

G.K. correspon al terme suec "Gamla konstanter" referit a l'obtenció d'un mínim absolut de la funció U.

\* amb correcció dels errors analítics.



## A2- SISTEMA Fe(II)-MALONAT.

Aquest sistema no ha sigut objecte de cap estudi anterior. Malgrat haver consultat les fonts bibliogràfiques adients (11-12), no s'han trobat dades sobre els equilibris en solució de l'ió  $\text{Fe}^{2+}$  i l'àcid malònic.

Per aconseguir les dades experimentals per aquest sistema, la concentració de Ferro(II) a la solució de treball, ST, s'ha variat entre 1 i 2 mM. Les concentracions de les dissolucions de malonat han variat entre 20 i 30 mM i  $-\log h$  de 2 a 7 unitats. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (6).

Les dades experimentals recollides es troben, en forma de funció Z, a la Figura 5 - 4.

## RESULTATS I CÀLCULS.

El tractament numèric de les dades experimentals, s'ha portat a terme, com en els casos anteriors amb el programa LETAGROP-NYTIT (7-8). Al no disposar de dades bibliogràfiques del sistema a calcular, s'ha inicialitzat el programa amb un model igual al trobat per al sistema Fe(II)-tartrat. Això és possible puix ambdós lligands són àcids dicarboxílics.

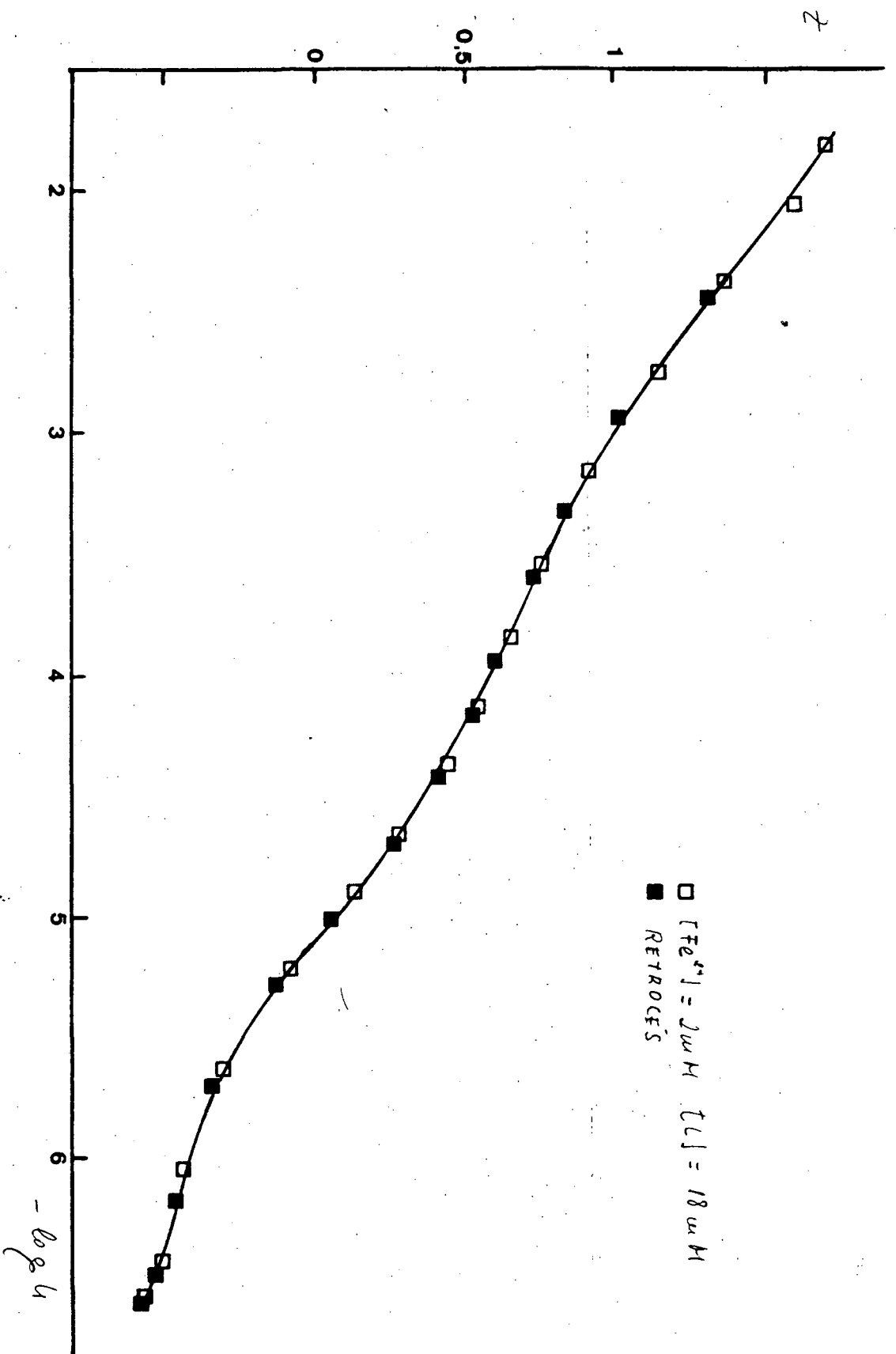
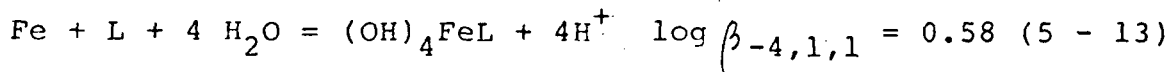
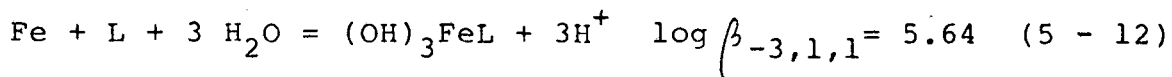
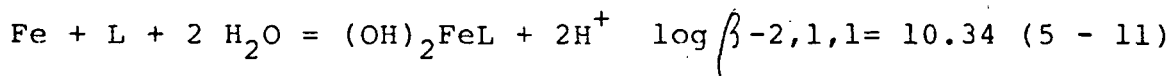
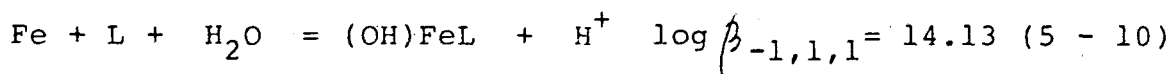


FIGURA 5 - 4.

Els resultats del tractament numèric es troben a la Taula 5 - III. En ella hom pot veure el model obtingut amb els corresponents valors de  $\beta_{p,q,r}$ . Així com els valors de la funció de minimització i de la desviació standard. Addicionalment hem fet un càlcul per estimar els possibles errors analítics a les nostres dades experimentals. Hem atribuït aquests errors a la determinació de les costants  $E_I^0$  i als valors de les concentracions analítiques de l'ió hidrogen a les solucions emprades. El resultat d'aquest càlcul correspon al model N<sup>o</sup> 3 de la Taula 5 - III. En tots els experiments l'error atribuïble a  $E_I^0$  va ésser inferior a 1 mV i l'error a les concentracions totals d'ió hidrogen va ésser inferior al 1%.

Per a el sistema Fe(II)-malonat, el model que millor ajusta les dades experimentals obtingudes és el format per les espècies HFeL, FeL, (OH)FeL, (OH)<sub>2</sub>FeL, (OH)<sub>3</sub>FeL i (OH)<sub>4</sub>FeL. Les reaccions de formació dels complexos i els seus corresponents valors de  $\beta_{p,q,r}$  són:



La verificació del model obtingut es realitza calculant els valors de la funció Z teòrica i representant aquesta en funció del pH. La seva coincidència amb els valors de Z experimental es pot observar en la Figura 5 - 4,

a on els valors teòrics de  $Z$  es representen per una línia continua.

Un altra forma de verificar l'ajust del model a les dades experimentals és mitjançant la representació de les diferències  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$ . La Figura 5 - 5 mostra aquesta representació en funció de  $-\log h$ , i en ella podem observar que el model proposat no presenta desviacions sistemàtiques respecte a les dades experimentals emprades per al seu càlcul.

Finalment, a la Figura 5 - 6 és el diagrama de distribució de les espècies formades en solució per a el sistema Ferro(II)-malonat. El seu càlcul s'ha fet amb el programa HALTAFALL (10).

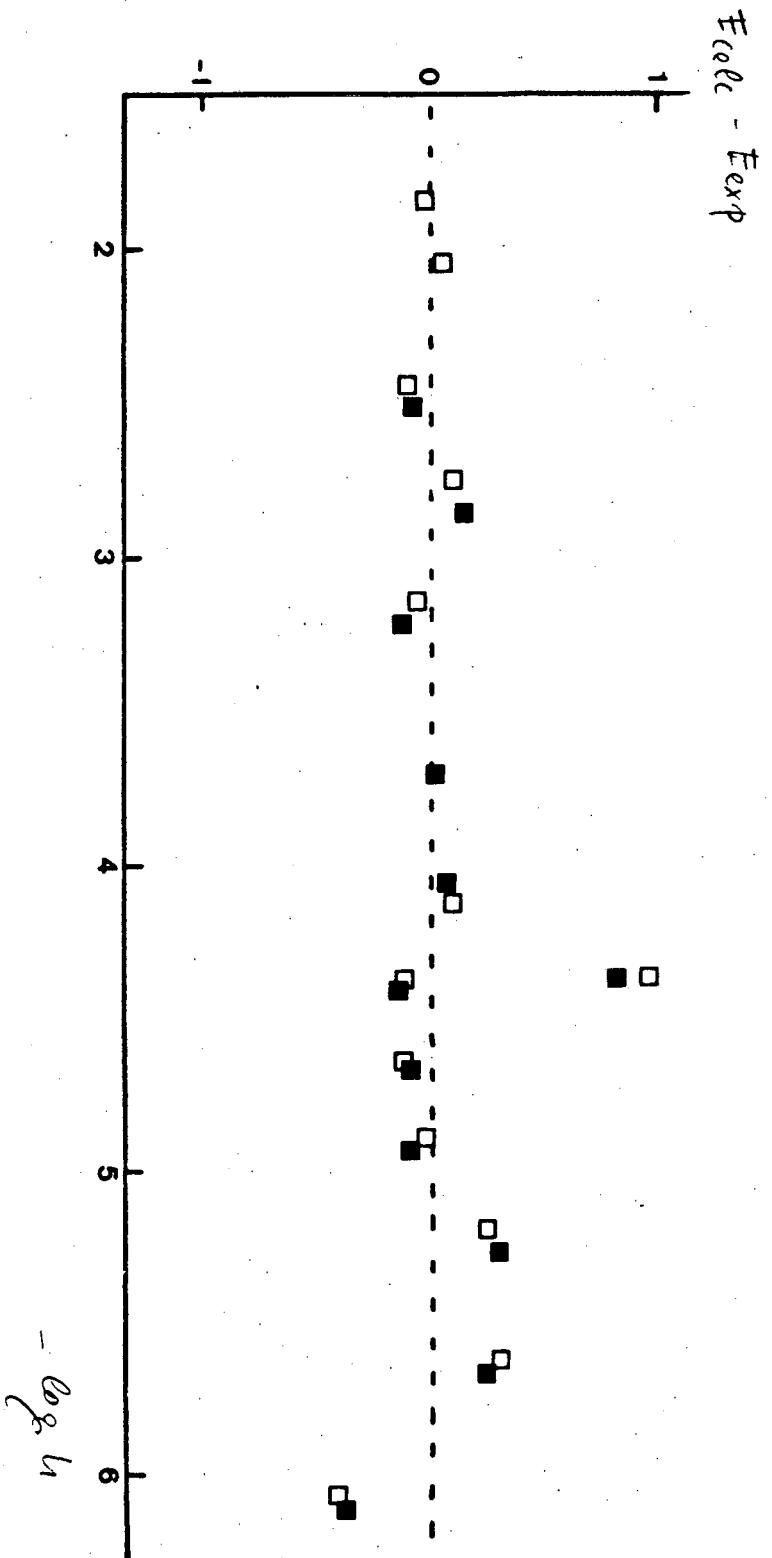


FIGURA 5 - 5.

$[M]_{TOT} = 18.9$   
 $[Fe]_{TOT} = 2.40 \text{ mM}$

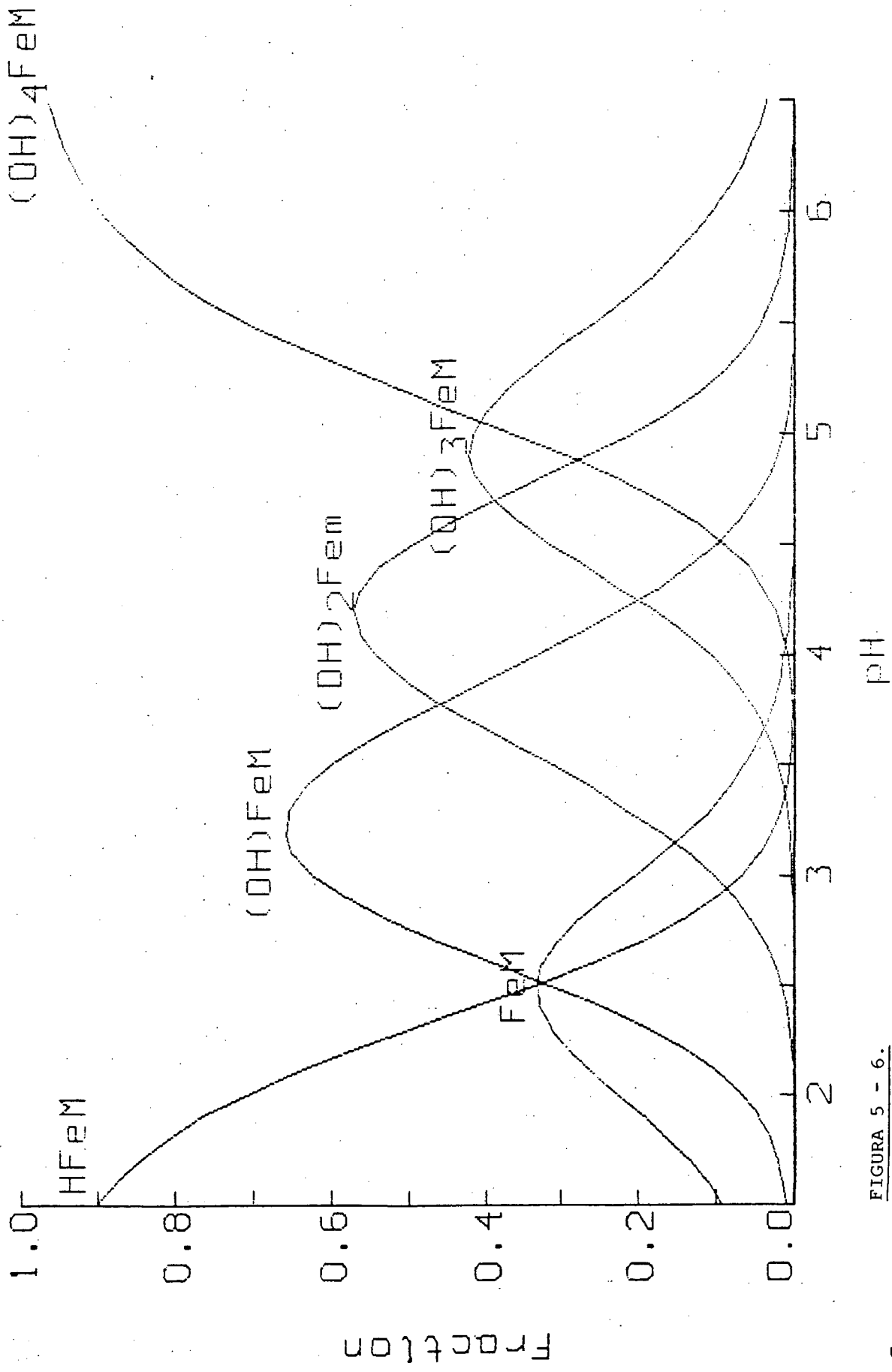


FIGURA 5 - 6.

Taula 5 - III. Resultats obtinguts amb el tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -malonat.

| MODEL ( p, q, r)             | U               | $\sigma(E)$ | $\log \beta_{p,q,r}$ |
|------------------------------|-----------------|-------------|----------------------|
| N <sup>o</sup> 1 ( 1, 1, 1)  | 0.42 E+02       | 1.42 mV     | 19.01 Max 19.40      |
| ( 0, 1, 1)                   |                 |             | 16.30 Max 16.99      |
| (-1, 1, 1)                   |                 |             | 13.90 Max 14.40      |
| (-2, 1, 1)                   |                 |             | 10.19 Max 10.50      |
| ( 0, 1, 2)                   |                 |             | Rebutjada            |
| (-1, 1, 2)                   |                 |             | Rebutjada            |
| <hr/>                        |                 |             |                      |
| N <sup>o</sup> 2 ( 1, 1, 1)  | 0.43 E+01(G.K.) | 0.63 mV     | 19.15 +- 0.22        |
| ( 0, 1, 1)                   |                 |             | 16.65 +- 0.24        |
| (-1, 1, 1)                   |                 |             | 14.13 +- 0.21        |
| (-2, 1, 1)                   |                 |             | 10.34 +- 0.13        |
| (-3, 1, 1)                   |                 |             | 5.64 +- 0.21         |
| (-4, 1, 1)                   |                 |             | 0.58 +- 0.17         |
| <hr/>                        |                 |             |                      |
| N <sup>o</sup> 3* ( 1, 1, 1) | 0.43 E+00       | 0.29 mV     | 19.15 +- 0.12        |
| ( 0, 1, 1)                   |                 |             | 16.65 +- 0.15        |
| (-1, 1, 1)                   |                 |             | 14.13 +- 0.13        |
| (-2, 1, 1)                   |                 |             | 10.34 +- 0.09        |
| (-3, 1, 1)                   |                 |             | 5.64 +- 0.16         |
| (-4, 1, 1)                   |                 |             | 0.58 +- 0.11         |

G.K. correspon al terme suec "Gamla konstanter" referit a l'obtenció d'un mínim absolut de la funció U.

\* amb correcció dels errors analítics.



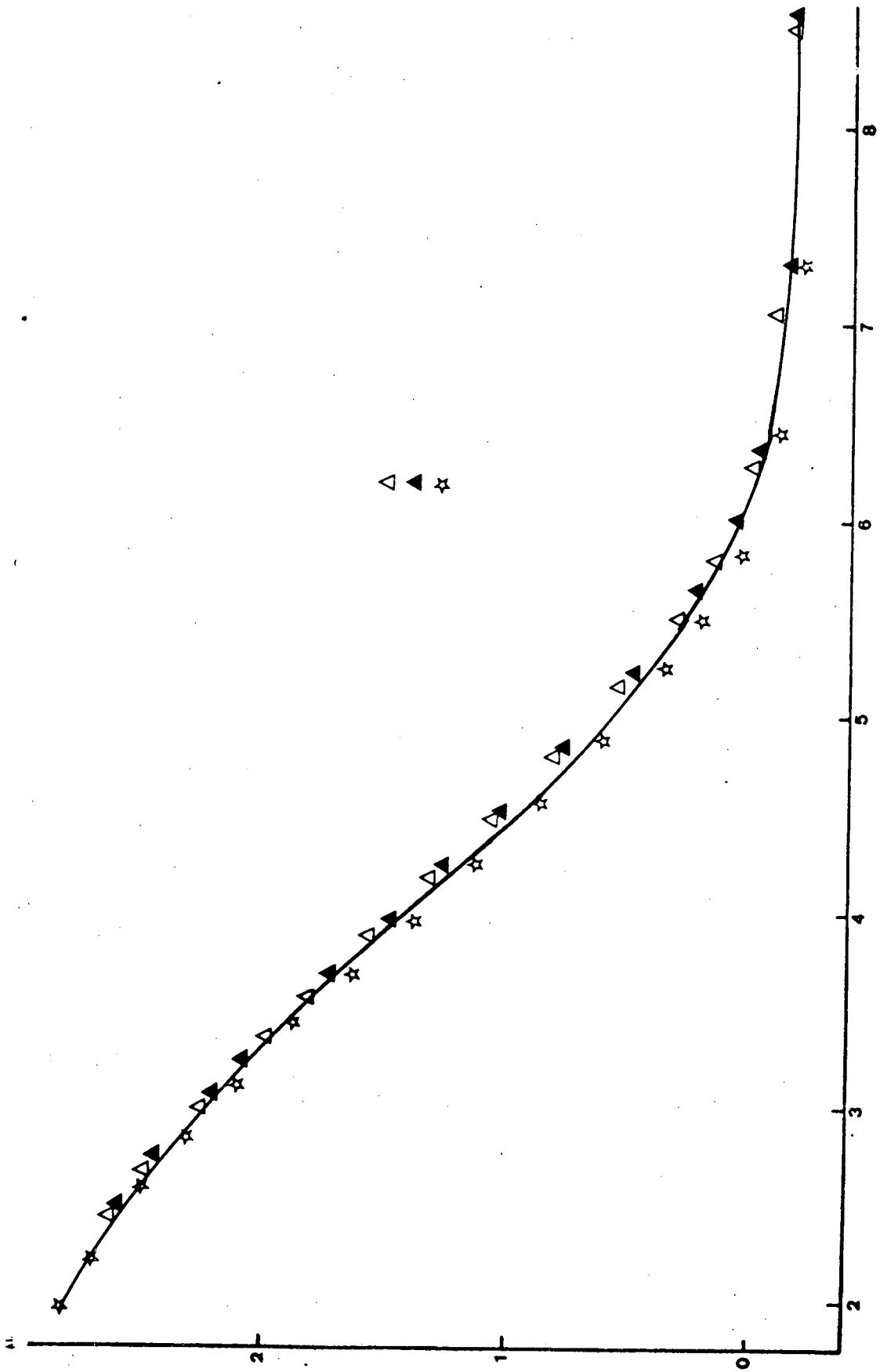


### A3- SISTEMA FE(II)-CITRAT.

El sistema Fe(II)-citrato ha estat objecte d'estudi de diversos investigadors (13-15) Taula 5 - IV. El mètode més utilitzat per realitzar aquest estudi és la potenciometria, encara que hom pot trobar un estudi emprant conjuntament la polarografia. El treball publicat per Hamm (13) proposa un model format per els complexos  $\text{FeH}_2\text{L}$ ,  $\text{FeHL}$  i  $(\text{OH})\text{FeL}$ . L'estudi potenciometric realitzat per Timberlake (14), només troba les espècies  $\text{FeHL}$  i  $\text{FeL}$ . Per últim, l'estudi més recent (15), proposa a més de les espècies ja citades, la formació del complex polinuclear  $(\text{OH})_2\text{Fe}_2\text{L}_2$  i  $\text{FeHL}_2$ .

Per l'estudi d'aquest sistema, les dades experimentals obtingudes a partir de les valoracions potenciometricques s'han transformat en la funció Z, i la seva representació en front de  $-\log h$  és troba a la Figura 5 - 7.

Les concentracions de Ferro(II) i citrato a la solució de treball, s'han variat entre 1 i 2 mM en el cas del metall i entre 15 i 20 mM per al lligand. Les dades experimentals s'han recollit a valors de pH entre 1.9 i 7. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (6).

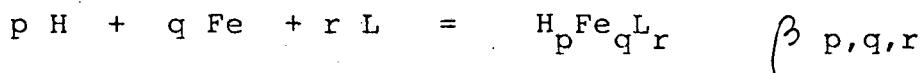


- log 4

FIGURA 5 - 7.

## RESULTATS I CÀLCULS.

La reacció general de formació de complexos entre l'àcid citric i l'ió ferrós s'expressa per l'equació:



a on p, q i r representan els diferents coeficients estequiòmètrics que donan lloc a les espècies complexes i  $\beta_{p,q,r}$  la constant de formació per cadascún d'ells.

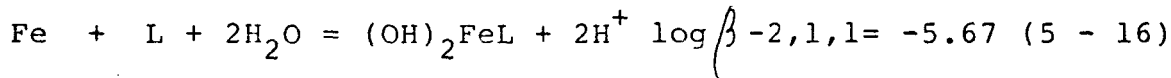
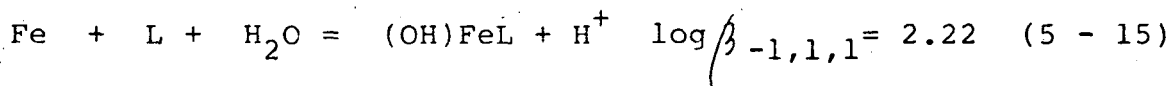
Per calcular els diferents valors de p, q, r i  $\beta_{p,q,r}$  i obtenir un model que s'ajusti a les dades experimentals recollides, hem utilitzat el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (7-8).

El model utilitzat per inicialitzar el càlcul ha estat el més complet, el de la referència (15). El valor que s'ha donat per la constant d'hidròlisi del Ferro(II) s'ha recollit d'un treball de Hedström (9) i s'ha recalculat per les nostres condicions de força iònica. Les constants de protonació per l'àcid citric, a 25 °C i 0.5 M en NaNO<sub>3</sub>, han estat l'objecte d'un treball recent (1).

A la Taula 5 - V, es recullen els valors obtinguts en els diferents càlculs realitzats, tan de les constants de formació per les espècies complexes formades com de la funció de minimització i de la desviació standard per cada un dels càlculs, calculada per el programa assignan un 99% d'interval de confiança en el model calculat. Una vegada trobat el model més concordant amb les nostres dades experimentals s'ha procedit a corregir els possibles errors analítics mitjançant el mateix programa de càlcul. Aquest refinament és fa corregint els valors del potencial standard,  $E_I^0$ , i de la concentració analítica de protons. Els

valors refinats presenten variacions de menys de 1 mV en el valor de  $E_I^0$  i inferiors al 1% per la concentració analítica de protons. L'introducció dels nous valors refinats no provoca variacions molt grans en els valors calculats de les constants de formació dels complexos, com podem veure en la Taula 5 - V, però millora els valors de la funció de minimització i de la desviació standard.

Com hom pot observar en dita Taula, el model que més s'ajusta a les nostres dades experimentals és el format per els complexos FeHL, (OH)FeL i (OH)<sub>2</sub>FeL. Les reaccions de formació d'aquests complexos i els seus corresponents valors de  $\beta_{p,q,r}$  venen donades per les equacions:



l'omissió de carrègues s'ha fet per tal de simplificar les expressions.

Com en els apartats anteriors, en la Figura 5 - 7 s'ha representat mitjançant una línia continua la funció Z teòrica calculada amb el model obtingut a partir del tractament numèric de les nostres dades experimentals. La coincidència amb les funcions Z experimental es manifesta.

A la Figura 5 - 8 s'han representat les diferències  $E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  en front de  $-\log h$ , en ella es pot observar que no es presenten desviacions sistemàtiques respecte a les dades experimentals emprades per al seu càlcul.

La distribució dels complexos formats en solució per aquest sistema,  $\text{Fe}^{2+}$ -citrato, en el range de pH estudiat

es troba a la Figura 5 - 9. La gràfica s'ha realitzat amb el programa HALTAFALL (10).

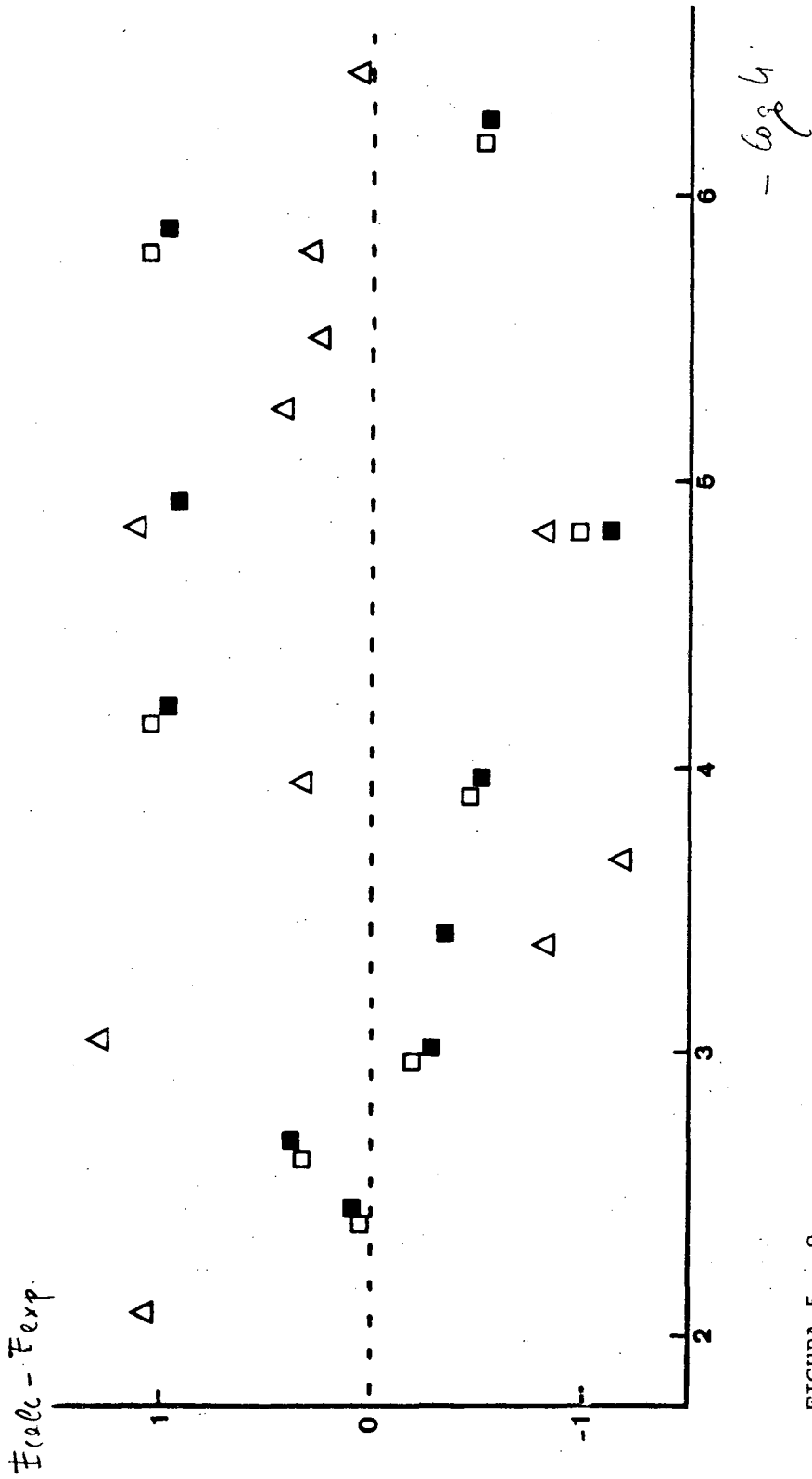
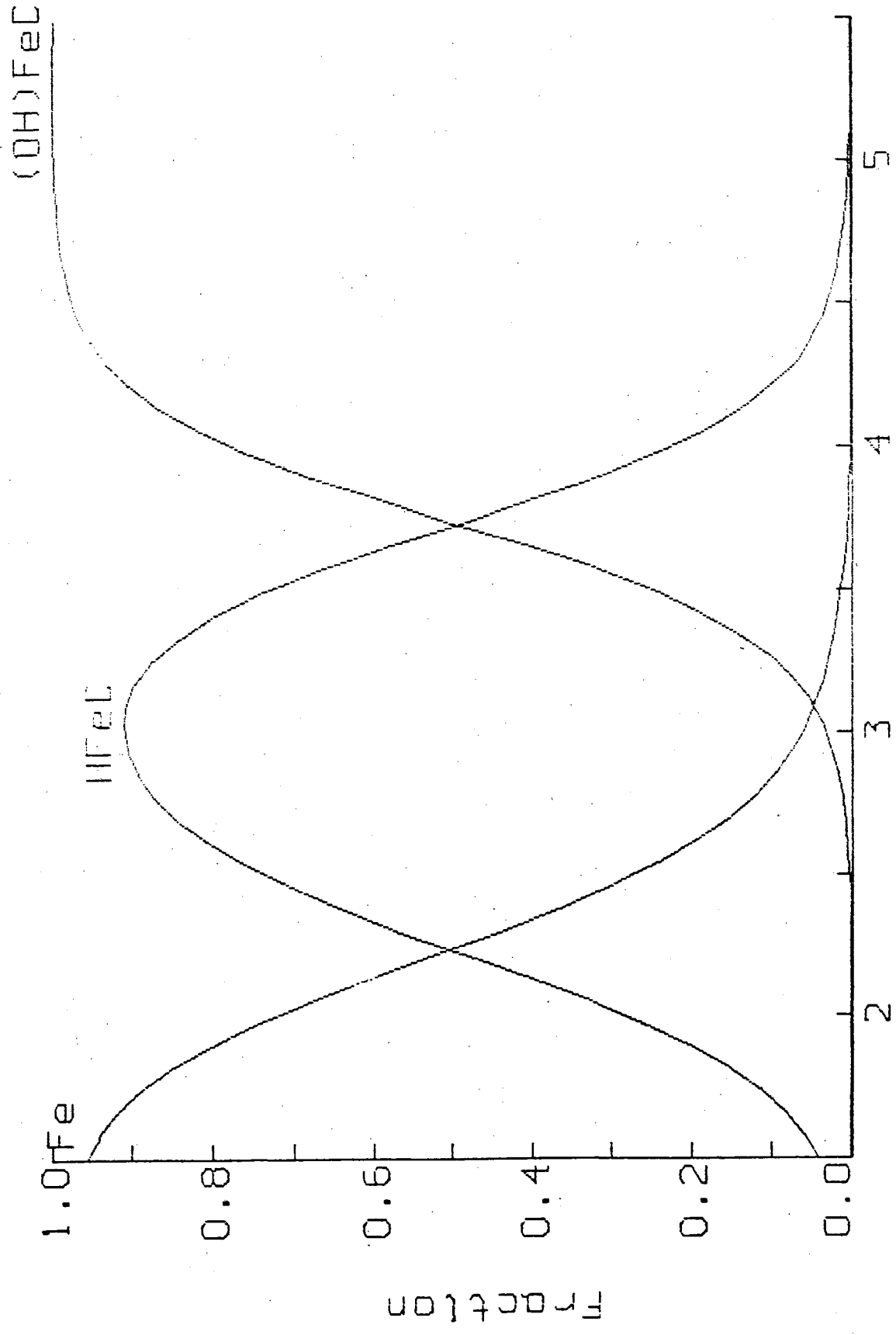


FIGURA 5 - 8.

$[C]_{TOT} = 16.1 \mu$   
 $[Fe]_{TOT} = 2.40 \text{ mM}$



pH

FIGURA 5 - 9.

Taula 5 - IV. Recull bibliogràfic dels complexos formats i les seves constants de formació per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -citrat.

| MODEL  | MÈTODE                         | MEDI IÒNIC               | REFERÈNCIA |
|--|--------------------------------|--------------------------|------------|
| $\text{FeH}_2\text{L}$ , $\text{FeHL}$ ,<br>$(\text{OH})\text{FeL}$  | potenciometria<br>polarografia | 1.0 ( $\text{NaClO}_4$ ) | (13)       |
| $\text{FeHL}$ , $\text{FeL}$   | potenciometria                 | 0.1 ( $\text{NaClO}_4$ ) | (14)       |
| $\text{FeH}_2\text{L}$ , $\text{FeHL}$ ,<br>$\text{FeHL}_2$ , $\text{FeL}$ ,<br>$(\text{OH})_2\text{Fe}_2\text{L}_2$ | potenciometria                 | 0.15 ( $\text{KNO}_3$ )  | (15)       |



Taula 5 - V. Resultats obtinguts a partir del tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -citrat.

| MODEL ( p, q, r)             | U                | $\sigma$ (E) | $\log \beta_{p,q,r}$ |
|------------------------------|------------------|--------------|----------------------|
| N <sup>o</sup> 1 ( 0, 1, 1)  | 0.86 E+05        | 56.48 mV     | Max 9.44             |
| ( 1, 1, 2)                   |                  |              | rebutjada            |
| ( 1, 2, 1)                   |                  |              | rebutjada            |
| (-2, 2, 2)                   |                  |              | rebutjada            |
| N <sup>o</sup> 2 ( 1, 1, 1)  | 0.43 E+02 (G.K.) | 1.38 mV      | 9.52 Max 9.84        |
| ( 0, 1, 1)                   |                  |              | rebutjada            |
| (-1, 1, 1)                   |                  |              | 1.65 Max 2.01        |
| (-2, 1, 1)                   |                  |              | -5.98 Max -5.59      |
| N <sup>o</sup> 3 *( 1, 1, 1) | 0.34 E+02        | 1.21 mV      | 9.45 +- 0.25         |
| (-1, 1, 1)                   |                  |              | 1.92 Max 2.22        |
| (-2, 1, 1)                   |                  |              | -6.06 +- 0.09        |

G.K. correspon al terme suec "Gamla konstanter" referit a l'obtenció d'un mínim absolut de la funció U.

\* amb correcció dels errors analítics.

## DISCUSSIÓ.

Les dades experimentals utilitzades per al càlcul d'aquests sistemes ( $\text{Fe}^{2+}$ -tartrat,  $\text{Fe}^{2+}$ -malonat i  $\text{Fe}^{2+}$ -citrat) estaven en equilibri, fet que es posa de manifest a partir de la coincidència de les dades de valoració directa i de retrocés (Figures 5-1, 5-4 i 5-7). Alhora els models calculats s'ajusten prou bé a les dades experimentals, la qual cosa es pot observar en les Figures abans esmentades, puix hi ha coincidència entre les corbes Z calculades teòricament, tot partint del model proposat, i les Z experimental.

El resultat obtingut per al sistema Fe(II)-tartrat (equacions 5-3 a la 5-6), concorda parcialment amb les dades bibliogràfiques en el cas de l'espècie FeL, les altres espècies que conformen el model, HFeL, (OH)FeL i (OH)<sub>2</sub>FeL, no es troben reportades a la bibliografia. Aquest model correspon a un comportament hidrolític del sistema, que va substituint les molècules d'aigua de coordinació per grups hidroxils a mesura que augmenta el valor del pH. L'espècie FeL<sub>2</sub>, postulada per Bottari (3) i Manku (4), ha estat rebutjada en el nostre càlcul, fet que està d'acord amb el model hidrolític proposat.

Per al sistema Fe(II)-malonat, ja s'ha comentat l'absència de dades bibliogràfiques. Els resultats obtinguts (eqs. 5-8 a la 5-13), senyalen un model de comportament similar al del Fe(II)-tartrat, puix es troben presents en dissolució tota la sèrie d'espècies hidrolítiques. En aquest cas, el procés d'hidròlisi arriba més lluny que en el cas del Fe(II)-tartrat, i el model compren l'espècie (OH)<sub>4</sub>FeL.

Aquest fet marca una diferència important si compa-

rem el comportament d'ambdós lligands, tartrat i malonat, en front de  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . En el cas de complexos amb el  $\text{Fe}^{3+}$  les diferències en el model eran més grans donada la gran afinitat del  $\text{Fe}^{3+}$  per als grups hidroxils, que té l'àcid tartàric, en canvi en la formació de complexos amb el  $\text{Fe}^{2+}$ , el model de comportament del sistema amb tartrat o malonat és similar. Inclús, les constants de formació delx complexes Fe(II)-malonat són més altes que les del sistema Fe(II)-tartrat. (Taules 5-II i 5-III).

Finalment, el sistema Fe(II)-citrat dona, com a resultat del càlcul, un model de comportament que només coincideix amb les dades bibliogràfiques en les espècies  $\text{HFeL}$  i  $(\text{OH})_2\text{FeL}$ . Les altres espècies reportades (13-15) han estat rebutjades en els nostres càlculs. Si considerem el resultat obtingut (eqs. 5-13 a la 5-15), podem observar un comportament similar al dels altres sistemes estudiats. Es a dir, un comportament hidrolític, la qual cosa justifica el rebutg en el nostre càlcul de les espècies polinuclears i amb relacions lligand:metall de 1:2 reportades a la bibliografia.

Donades les característiques químiques de l'àcid cítric, més similar a l'àcid tartàric que a l'àcid malònic, el procés hidrolític arriba a l'espècie  $(\text{OH})_2\text{FeL}$ , com per al sistema Fe(II)-tartrat.

El fet de no trobar en els nostres càlculs l'espècie  $\text{FeL}$ , en el sistema Fe(II)-citrat, pot ésser degut a la proximitat dels dos grups carboxílics simètrics de l'àcid cítric, la qual cosa fa difícil la seva identificació i més si tenim en conté l'exaltació de l'acidesa d'aquests grups cara al procés de complexació. Això provoca que en els càlculs realitzats es distigueixin les espècies  $\text{HFeL}$  i  $(\text{OH})\text{FeL}$  i no l'espècie intermitja  $\text{FeL}$ .

## B - CARACTERITZACIÓ DELS POSSIBLES SISTEMES MIXTES.

Finalitzat l'estudi dels sistemes ternaris,  $\text{Fe}^{2+}$ -lligand, per cadascun dels lligands dicarboxílics emprats, s'ha procedit a l'estudi dels sistemes amb quatre components:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i el lligand corresponent.

### REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

Les solucions de  $\text{Fe}^{3+}$  utilitzades en l'experimentació, es varen preparar a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  R.A., sumministrat per la casa MERCK, d'una puresa del 99.9%. La determinació de la puresa del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es va fer mitjançant una valoració amb dicromat potàssic, previa reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  amb  $\text{SnCl}_2$ , tot fent servir difenilamminulfonat sòdic com indicador redox (16).

L'acidesa lliure de les dissolucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , es va determinar per valoració potenciomètrica amb  $\text{NaOH}$ , després d'afegir a la dissolució una quantitat equimolecular de EDTA respecte a la quantitat de Ferro(III), com es descriu a l'Apèndix B.

Les solucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  emprades, s'han preparat per reducció d'una solució "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . La reducció es portava a terme mitjançant un elèctrode de  $\text{H}_2$  segons el mètode descrit en l'Apèndix B.

Les solucions dels lligands utilitzats, tartrat, malonat i citrat es preparaven a partir de solucions "stock" de dits lligands, prèviament valorats potenciomètricament.

Les altres dissolucions utilitzades,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaNO}_3$ , també es preparaven com es descriu a l'Apèndix B.

Les valoracions es varen efectuar automaticament emprant el sistema automàtic abans esmentat (Apèndix A), tot fent servir dos potenciometres per a les mesures simultànies dels dos elèctrodes emprats. El programa de control és descrit en l'Apèndix C. Una part de les valoracions es varem realitzar solament controlant automaticament les addicions dels reactius, per tal de verificar les comunicacions dels aparells de mesura. En aquest cas es va fer servir el programa de control "Manual" (1).

#### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

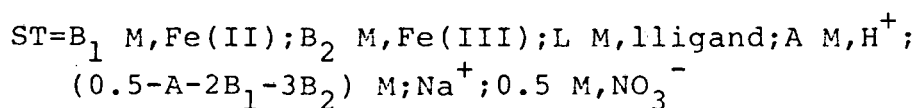
La presència en solució de quantitats apreciables de  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  juntament amb un dels lligands considerats, complica el sistema en estudi al augmentar el nombre de variables. Es per això que, en aquest cas, una bona determinació dels paràmetres en estudi implica l'obtenció de una informació experimental que contingui dades diferenciades sobre el comportament del sistema. La nostra situació possibilita mesures directes sobre el parell redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  mitjançant la tècnica potenciomètrica. En aquest sentit hem fet servir una cel·la potenciomètrica addicional amb un elèctrode indicatiu del potencial d'oxido-reducció de la solució que correspon al parell  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

D'aquesta forma l'adquisició de les dades experimentals s'ha dut a terme a partir de seguir la variació de f.e.m. de les piles:

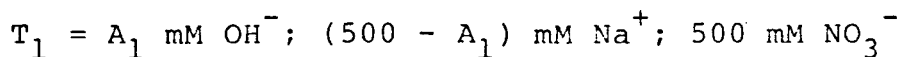
ER // ST / EV

(I)

a on Pt indica l'elèctrode de platí emprat per seguir la variació de potencial del parell  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , per tant actua com a elèctrode indicador del parell redox. Aquest elèctrode esta format per una lamina rectangular de platí de aproximadament  $1 \text{ cm}^2$  de superfície, que va ésser tractada amb  $\text{HNO}_3$  1:1 bullint i després es va cremar amb etanol (17). Com elèctrode de referència s'ha utilitzat l'ORION de doble unió. La solució de treball a valorar, ST, tenia la composició:



La valoració s'efectuava mitjançant l'addició d'una solució,  $T_1$ , de composició:



després de cada addició es mesurava les f.e.m. de les piles abans esmentades.

La f.e.m. de la pila (I),  $E_I$ , mesurada després de cada addició a l'equilibri, es pot expressar per l'equació:

$$E_I = E_I^0 + 59.16 * \log h + j * h \quad (5 - 16)$$

a on  $E_I^0$  i  $j$  es determinan com en els casos anteriors per al mètode de Gran (2). Abans de començar la valoració, quan no hi han  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i lligand a la solució de treball.

Per la pila (II), la seva f.e.m. es pot expressar per l'equació :

$$E_{II} = E_{II}^{\circ} + g \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|} + E_j \quad (5 - 17)$$

$E_{II}^{\circ}$  és una constant i es determina abans de procedir a la valoració i després de haver determinat  $E_I^{\circ}$  i  $j$  per el mètode de Gran. Tanmateix aquest mètode és l'utilitzat per determinar  $E_{II}^{\circ}$ . Addicionant quantitats conegudes d'una dissolució de  $Fe^{2+}$  i seguint la variació de la pila (II), després d'haver afegit una certa quantitat de dissolució de  $Fe^{3+}$  a la solució de treball. Els càlculs es realitzaven mitjançant el programa "REDOX" (Apèndix C).

Un corrent de  $N_2$ , que procedia d'un cilindre i que es feia circular per un tren de rentat per assegurar la seva puresa, es passava a través de la dissolució de treball. Així mateix i per tal de mantenir l'atmosfera inert dintre de la cel.la. Aquest mateix corrent es bumbolletjava dintre de l'aigua bidestillada utilitzada per preparar les dissolucions de  $Fe(NO_3)_2$  per desplaçar l'oxigen present i així impedir l'oxidació del  $Fe(II)$  a  $Fe(III)$ .

L'estat d'equilibri del sistema mentre es realitza la valoració, es determina per l'aplicació del mateix criteri d'estabilitat utilitzat en els Capítols anteriors. Aquest criteri s'aplicava per igual a les lectures de cada una de les piles.

## BI- SISTEMA Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-TARTRAT.

Les dades experimentals utilitzades per l'estudi aquest sistema s'han obtingut fent variar la concentració de tartrat a la solució de treball entre 20 i 30 mM. La concentració de Fe<sup>2+</sup> erà de l'ordre de 2 mM i la de Fe<sup>3+</sup> 1 mM. El range de pH per realitzar l'estudi ha estat de 1.5 a 7 unitats de pH. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (6). Com exemple de les dades recollides, la Figura 5 - 10 mostra una de les valoracions realitzades tot expresent les dades en la forma E<sub>II</sub> vs. E<sub>I</sub>.

## CÀLCULS I RESULTATS.

El tractament numèric de les dades experimentals es va portar a terme mitjançant el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (7-8). L'esmentat programa té una versió que permet tractar les dades amb valors de potencial de dos elèctrodes. En aquest cas el programa minimitza la suma quadràtica d'errors, referida o bé als valors experimentals de potencial per l'elèctrode de vidre o bé als de l'elèctrode de platí. Per altra banda, per realitzar el càlcul en aquest tipus de sistemes el programa considera a l'electró com un component més del sistema. L'escala d'activitat per l'electró és té que definir de forma que l'activitat d'aquest no provoqui canvis importants en les equacions del balanç de masses.



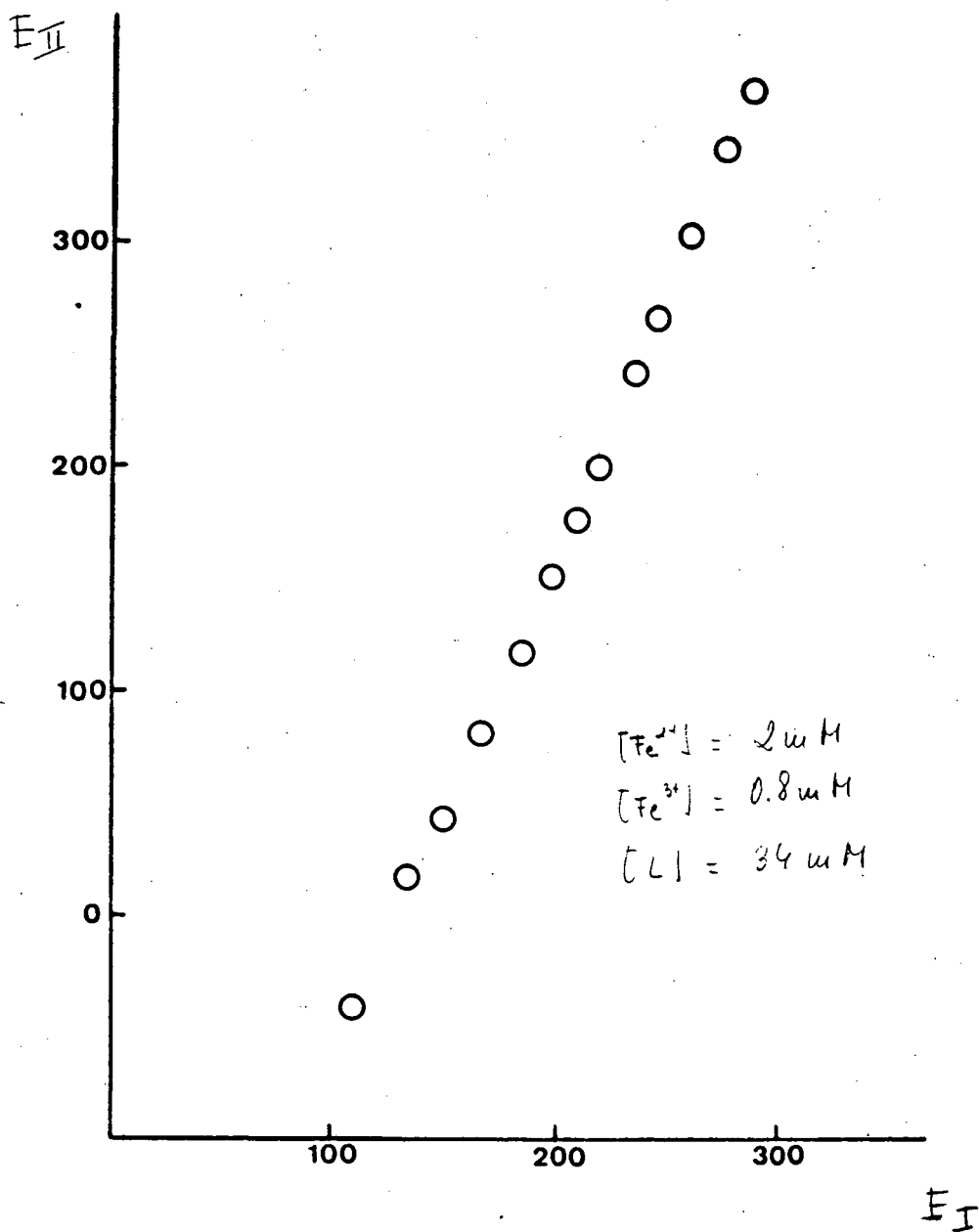
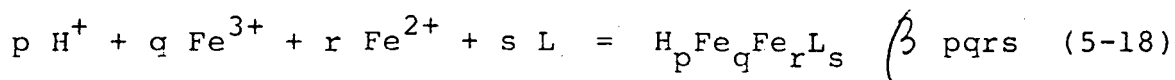


FIGURA 5 - 10.

Per calcular el valor de  $E_{\text{calc}}$  per cada punt, s'introdueixen en el fitxer de dades els valors de les constants de protonació de l'àcid tartàric (calculades en el Capítol III, apartat A), les constants d'hidròlisi dels ions fèrric (1) i ferrós (9), recalculades per a les nostres condicions termodinàmiques. També s'introdueixen els valors calculats anteriorment de les constants de formació de complexes en solució per als sistemes ternaris  $\text{Fe}^{3+}$ -Tartrat (Capítol III, apartat B) i  $\text{Fe}^{2+}$ -tartrat (apartat A1 d'aquest Capítol). Aquest model introduït al programa presuposa la no existència d'espècies mixtes en dissolució.

El resultat d'aquest càlcul ens dona el valor de la funció de minimització,  $U$ , com es pot veure en la Taula 5 - VIII. S'han realitzat més càlculs introduït en el programa la possible formació d'espècies mixtes  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat.

La formació de complexos mixtes  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -tartrat vindria donada per l'equació general:



a on  $\beta_{pqrs}$  representa les constants de formació de les possibles espècies formades amb diferents valors de  $p$ ,  $q$ ,  $r$  i  $s$ .

En la Taula abans esmentada s'han recollit totes les espècies mixtes assajades que com hom pot observar han sigut rebutjades per el programa de càlcul.

Taula 5 - VIII. Resultats obtinguts a partir del tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat.

| MODEL            | ( p, q, r, s ) | U         | $\sigma$ (E) | $\log \beta_{p,q,r,s}$ |
|------------------|----------------|-----------|--------------|------------------------|
| N <sup>o</sup> 1 | ( 0, 1, 0, 1 ) | 0.98 E+03 | 1.55 mV      | fixe                   |
|                  | (-3, 2, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-6, 3, 0, 3)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-5, 2, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-3, 1, 0, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 1, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 0, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-2, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
| N <sup>o</sup> 2 | ( 0, 1, 0, 1 ) | 0.98 E+03 | 1.55 mV      | fixe                   |
|                  | (-3, 2, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-6, 3, 0, 3)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-5, 2, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-3, 1, 0, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 1, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 0, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-2, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
| (-1, 1, 1, 2)    | Rebutjada      |           |              |                        |

Taula 5 - VIII (continuació)

---

|                  |               |           |         |           |
|------------------|---------------|-----------|---------|-----------|
| N <sup>o</sup> 3 | ( 0, 1, 0, 1) | 0.98 E+03 | 1.55 mV | fixe      |
|                  | (-3, 2, 0, 2) |           |         | fixe      |
|                  | (-6, 3, 0, 3) |           |         | fixe      |
|                  | (-5, 2, 0, 2) |           |         | fixe      |
|                  | (-3, 1, 0, 1) |           |         | fixe      |
|                  | ( 1, 0, 1, 1) |           |         | fixe      |
|                  | ( 0, 0, 1, 1) |           |         | fixe      |
|                  | (-1, 0, 1, 1) |           |         | fixe      |
|                  | (-2, 0, 1, 1) |           |         | fixe      |
|                  | (-3, 2, 1, 3) |           |         | Rebutjada |
|                  | (-3, 2, 2, 4) |           |         | Rebutjada |

---

## B2-SISTEMA Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-MALONAT.

Les dades experimentals utilitzades per l'estudi aquest sistema s'han obtingut fent variar la concentració de tartrat a la solució de treball entre 20 i 30 mM. Les concentracions de Fe<sup>2+</sup> eren de 2 i 4 mM les mateixes que de les dissolucions de Fe<sup>3+</sup>. El range de pH per realitzar l'estudi ha estat de 1.5 a 4 unitats de pH. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (6). Com exemple de les dades recollides, la Figura 5 - 11 mostra una de les valoracions realitzades tot expresant les dades en la forma  $E_{II}$  vs.  $E_I$ .

## CÀLCULS I RESULTATS.

El tractament numèric de les dades experimentals es va portar a terme mitjançant el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (7-8). L'esmentat programa té una versió que permet tractar les dades amb valors de potencial de dos elèctrodes. En aquest cas el programa minimitza la suma quadràtica d'errors, referida o bé als valors experimentals de potencial per l'elèctrode de vidre o bé als de l'elèctrode de platí. Per altra banda, per realitzar el càlcul en aquest tipus de sistemes el programa considera a l'electró com un component més del sistema. L'escala d'activitat per l'electró és té que definir de forma que l'activitat d'aquest no provoqui canvis importants en les equacions del balanç de masses.

Per calcular el valor de  $E_{calc}$  per cada punt,

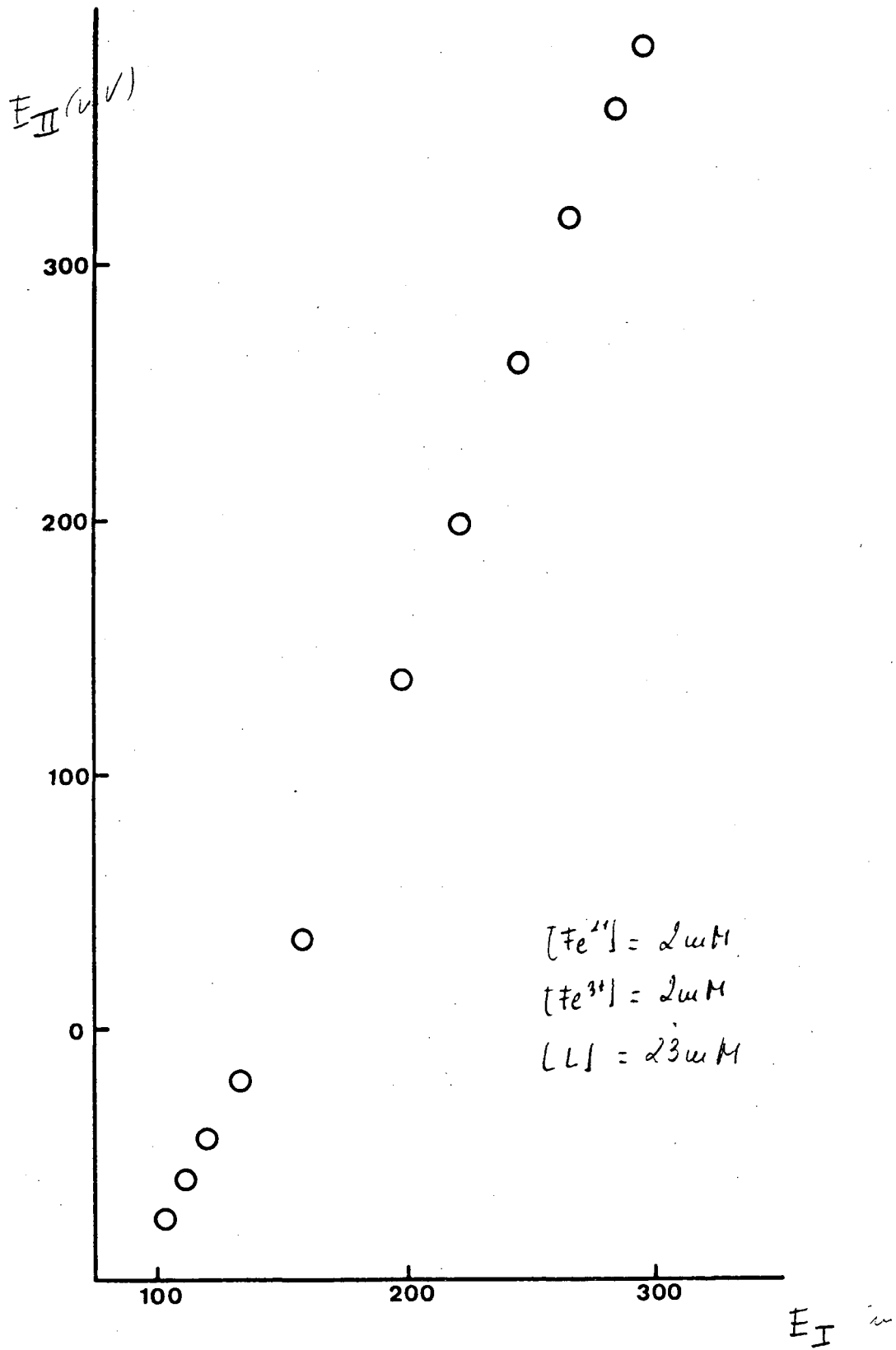
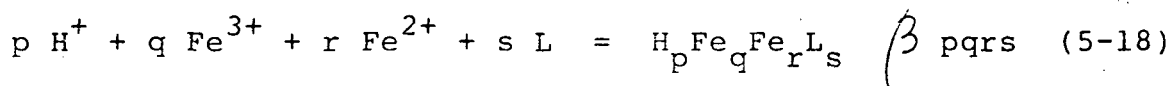


FIGURA 5 - 11.

s'introdueixen en el fitxer de dades els valors de les constants de protonació de l'àcid malònic (càlculades en el Capítol IV, apartat A), les constants d'hidròlisi dels ions fèrric (1) i ferrós (9), recalculades per a les nostres condicions termodinàmiques. També s'introdueixen els valors càlculats anteriorment de les constants de formació de complexos en solució per als sistemes ternaris  $\text{Fe}^{3+}$ -Malonat (Capítol IV, apartat B) i  $\text{Fe}^{2+}$ -Malonat (apartat A2 d'aquest Capítol). Aquest model introduït al programa presuposa la no existència d'espècies mixtes en dissolució.

El resultat d'aquest càlcul ens dona el valor de la funció de minimització, U, com es pot veure en la Taula 5 - IX. S'han realitzat més càlculs introduint en el programa la possible formació d'espècies mixtes  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -malonat. La formació de complexos mixtes  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -malonat vindria donada per l'equació general:



a on  $\beta_{pqrs}$  representa les constants de formació de les possibles espècies formades amb diferents valors de p, q, r i s.

En la Taula abans esmentada s'han recollit totes les espècies mixtes assajades que com hom pot observar han sigut rebutjades per el programa de càlcul.

Taula 5 - IX. Resultats obtinguts a partir del tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -Malonat.

| MODEL            | ( p, q, r, s ) | U         | $\sigma(E)$ | $\log \beta_{p,q,r,s}$ |
|------------------|----------------|-----------|-------------|------------------------|
| N <sup>o</sup> 1 | ( 0, 1, 0, 1 ) | 0.42 E+03 | 0.9 mV      | fixe                   |
|                  | ( 0, 1, 0, 2 ) |           |             | fixe                   |
|                  | ( 0, 1, 0, 3 ) |           |             | fixe                   |
|                  | ( 1, 0, 1, 1 ) |           |             | fixe                   |
|                  | ( 0, 0, 1, 1 ) |           |             | fixe                   |
|                  | (-1, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-2, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-3, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-4, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
| N <sup>o</sup> 2 | ( 0, 1, 0, 1 ) | 0.42 E+03 | 0.9 mV      | fixe                   |
|                  | ( 0, 1, 0, 2 ) |           |             | fixe                   |
|                  | ( 0, 1, 0, 3 ) |           |             | fixe                   |
|                  | ( 1, 0, 1, 1 ) |           |             | fixe                   |
|                  | ( 0, 0, 1, 1 ) |           |             | fixe                   |
|                  | (-1, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-2, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-3, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-4, 0, 1, 1)  |           |             | fixe                   |
|                  | (-1, 1, 1, 2)  |           |             | rebutjada              |
| (-2, 2, 1, 3)    | rebutjada      |           |             |                        |



### B3-SISTEMA Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-CITRAT.

Les dades experimentals utilitzades per l'estudi aquest sistema s'han obtingut fent variar la concentració de tartrat a la solució de treball entre 10 i 20 mM. Les concentracions de Fe<sup>2+</sup> eren de 2 i 4 mM les mateixes que de les dissolucions de Fe<sup>3+</sup>. El range de pH per realitzar l'estudi ha estat de 1.5 a 4.5 unitats de pH. Aquets valors s'empren per mantenir 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 (6). Com exemple de les dades recollides, la Figura 5 - 12 mostra una de les valoracions realitzades tot expresent les dades en la forma E<sub>II</sub> vs. E<sub>I</sub>.

### CÀLCULS I RESULTATS.

El tractament numèric de les dades experimentals es va portar a terme mitjançant el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT (7-8). L'esmentat programa té una versió que permet tractar les dades amb valors de potencial de dos elèctrodes. En aquest cas el programa minimitza la suma quadràtica d'errors, referida o bé als valors experimentals de potencial per l'elèctrode de vidre o bé als de l'elèctrode de platí. Per altra banda, per realitzar el càlcul en aquest tipus de sistemes el programa considera a l'electró com un component més del sistema. L'escala d'activitat per l'electró és té que definir de forma que l'activitat d'aquest no provoqui canvis importants en les equacions del balanç de masses.

Per calcular el valor de E<sub>calc</sub> per cada punt,

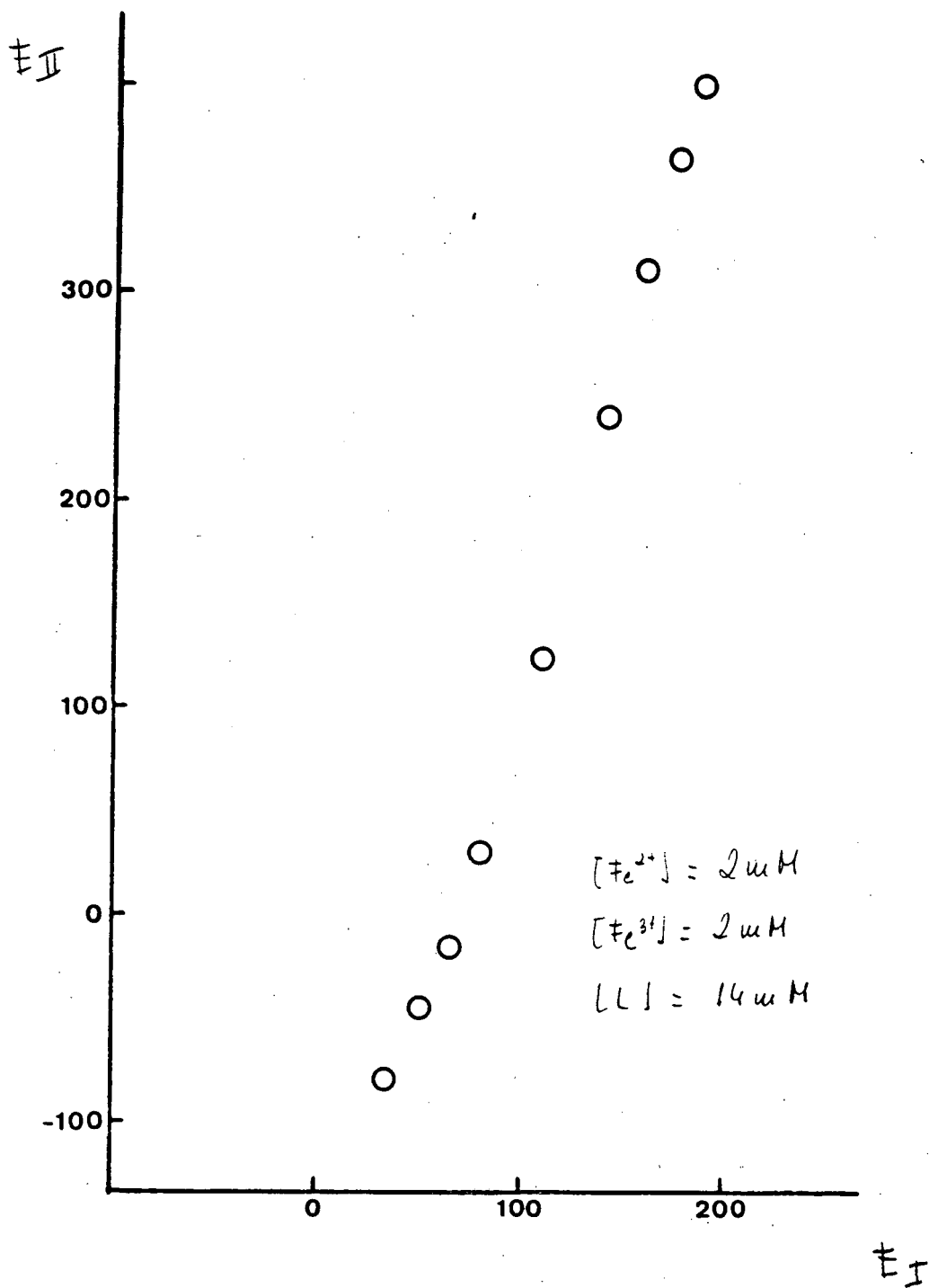
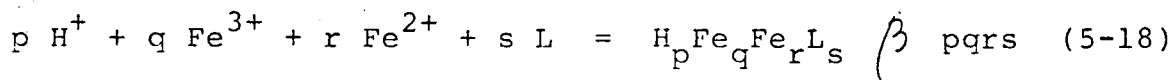


FIGURA 5 - 12.

s'introdueixen en el fitxer de dades els valors de les constants de protonació de l'àcid cítric (1), les constants d'hidròlisi dels ions fèrric (1) i ferrós (9), recalculades per a les nostres condicions termodinàmiques. També s'introdueixen els valors de les constants de formació de complexos en solució per als sistemes ternaris  $\text{Fe}^{3+}$ -Citrat (1) i  $\text{Fe}^{2+}$ -Citrat (apartat A3 d'aquest Capítol). Aquest model introduït al programa presuposa la no existència d'espècies mixtes en dissolució.

El resultat d'aquest càlcul ens dona el valor de la funció de minimització,  $U$ , com es pot veure en la Taula 5-X. S'han realitzat més càlculs introduint en el programa la possible formació d'espècies mixtes  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -citrat. La formació de complexos mixtes  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -Citrat vindria donada per l'equació general:



a on  $\beta_{pqrs}$  representa les constants de formació de les possibles espècies formades amb diferents valors de  $p$ ,  $q$ ,  $r$  i  $s$ . El baix valor de la desviació standard sembla indicar el bon ajust del model proposat a les dades experimentals, la qual cosa indicaria la no formació d'espècies mixtes en dissolució. Malgrat això s'han assajat algunes possibles espècies mixtes, les més senzilles, per veure si eren possibles o no.

En la Taula abans esmentada s'han recollit totes les espècies mixtes assajades que com hom pot observar han sigut rebutjades per el programa de càlcul.

Taula 5 - X. Resultats obtinguts a partir del tractament numèric de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -citrat.

| MODEL            | ( p, q, r, s ) | U         | $\sigma$ (E) | $\log \beta_{p,q,r,s}$ |
|------------------|----------------|-----------|--------------|------------------------|
| N <sup>o</sup> 1 | ( 1, 1, 0, 1 ) | 0.68 E+02 | 0.75 mV      | fixe                   |
|                  | (-1, 1, 0, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 2, 1, 0, 2 ) |           |              | fixe                   |
|                  | ( 1, 1, 0, 2 ) |           |              | fixe                   |
|                  | ( 0, 1, 0, 2 ) |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 1, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-2, 1, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 1, 0, 1, 1 ) |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-2, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
| N <sup>o</sup> 2 | ( 1, 1, 0, 1 ) | 0.68 E+02 | 0.75 mV      | fixe                   |
|                  | (-1, 1, 0, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 2, 1, 0, 2 ) |           |              | fixe                   |
|                  | ( 1, 1, 0, 2 ) |           |              | fixe                   |
|                  | ( 0, 1, 0, 2 ) |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 1, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-2, 1, 0, 2)  |           |              | fixe                   |
|                  | ( 1, 0, 1, 1 ) |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-2, 0, 1, 1)  |           |              | fixe                   |
|                  | (-1, 1, 1, 2)  |           |              | rebutjada              |

## DISCUSSIÓ.

L'estudi de formació de possibles sistemes mixtes  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  amb els lligands tartrat, malonat i citrat ha posat en evidència la no existència d'espècies mixtes en solució.

Les dades experimentals recollides, tot seguint la variació de l'elèctrode de vidre i de l'elèctrode de platí, mostren un comportament similar en tots els casos, fet que es demostra al representar gràficament  $E_{II}$  vs.  $E_I$  ( Figures 5-10 a 5-13 ). Aquest comportament experimental coincideix amb les prediccions basades en el diferent comportament dels ions  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  en front dels lligands considerats. Tan és així que l'estabilitat dels complexos ferro(III)-ligand és molt més gran que la dels complexos corresponents ferro(II)-ligand. D'altra banda, i donada la competitivitat de l'ió hidrogen, l'efecte complexant és més gran a mesura que augmenta el valor del pH ( disminució de  $E_I$  ). Aquestes dues raons posen de manifest que una disminució de  $E_I$  ( augment del pH) provoca una disminució de  $E_{II}$  ( disminució de la relació  $|\text{Fe}^{3+}| / |\text{Fe}^{2+}|$  ). Si més no, el que posem de manifest és l'acurada caracterització dels sistemes estudiats als treballs anteriors. Aquesta afirmació esdevé de la verificació que ha suposat la mesura directa del parell  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  tot seguint el valor del potencial redox de les solucions investigades. En aquest sentit, el tractament numèric sobre aquestes mesures mostra que tan les dades experimentals, tot seguint potenciomètricament l'ió hidrogen, com les que hem desenvolupat en el present treball són explicades pel mateix model de comportament.

D'altra banda, i encara que la formació d'espècies mixtes no hagi estat positiva, els càlculs realitzats ens

mostren de forma pràctica les potencialitats del nostre mètode de càlcul en proporcionar, de forma simultània, el tractament de dades experimentals en un sistema complicat, adquirides sobre diferents variables químiques.

El valor tan baix ( a l'entorn de 1 mV ) de la desviació standard sobre les mesures de potencial que s'obté en els diferents càlculs ens diu que el model proposat, que presuposa la no formació d'espècies mixtes, s'ajusta perfectament a les dades experimentals. Això és posat de manifest per a tots els sistemes estudiats.

Aquests resultats ens porten a la conclusió que la formació d'espècies mixtes de metall en els sistemes  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  - àcids carboxílics considerats no es posa de manifest.

BIBLIOGRAFIA.

1. Ribas X., Tesi Doctoral, Col.legi Universitari de Girona -UAB, (1987).
2. Gran G., Analyst, **77**, 661 (1952).
3. Bottari E., Rufolo A., Monatsch.Chem., **99**, 2383 (1968).
4. Manku G.S., Bhat A.N., Jain B.D., J.Inorg.Nucl.Chem., **31**, 2533 (1969).
5. Timberlake C.F., J.Chem.Soc., 1229 (1964).
6. Bidermann G., in Goldberg E.D. ed. "The Nature of Sea Water". Dahlem Konf., Berlin 1975, Pt. 339-362.
7. Liem D.H., Acta Chem. Scand., **4**, 72 (1950).
8. Sillén L.G., Warnquist B., Arkiv. Kemi., **31**, 377 (1969).
9. Hedström B.O.A., Arkiv.Kemi., **5**, 42 (1953).
10. Ingri N., Kakolowicz W., Sillén L.G., Warnquist B., Talanta, **14**, 1261 (1967).
11. Sillén L.G., Martell A.E., "Stability Constants of Metal Complexes", Chem. Soc. Spec. Publ., London, N° 17 (1964), N° 25 (1971).
12. IUPAC "Stability Constants of Metal Ion Complexes" (1973).

13. Hamm R.E., Shull S.M.(jr), Grant D.M., J.Amer.Chem.Soc.,  
76, 2111 (1954).

14. Timberlake C.F., J.Chem.Soc., 5078 (1964).

15. Amico P., Daniele P.G., Cucinotta V., Rizzarelli E.,  
Sanmartano S., Inorganica Chimica Acta, 36, 1 (1979).

16. Vogel A.I., "Quantitative Inorganic Analysis". Longmans,  
London. (1963).

17. "Some Laboratory Methods". Mimeograph. Dept. of Inorga-  
nic Chemistry. The Royal Institute of Technology. Stockholm  
(1956).



CAPÍTOL VI. ESTUDI DE L'EXTRACCIÓ DEL FERRO(III) AMB DEHPA  
EN PRESENCIA D'ÀCID TARTÀRIC.

## INTRODUCCIÓ.

La separació d'ions metal·lics mitjançant la tècnica d'extracció líquid-líquid es un procés que s'ha aplicat en un gran nombre de situacions i amb objectius molt diversos (1). El camp més significatiu es troba a la hidrometal·lúrgia amb els objectius de separar i purificar metalls, bé per la seva importància tecnològica o bé per l'interès del seu aïllament de l'entorn industrial o geoquímic (2,3). En el camp de la química analítica són ben conegudes les aplicacions tan a l'anàlisi qualitatiu (4) com a la determinació quantitativa de ions metal·lics (5).

Dins d'aquestes aplicacions juga un paper decisiu la caracterització química del sistema líquid-líquid. D'ací que el disseny d'aplicacions passa per un estudi bàsic sobre el comportament del sistema en funció de les variables que el determinen.

Al nostre cas i després d'unes proves qualitatives, varem veure interessant l'estudi de l'influència dels lligands carboxílics en els processos de distribució líquid-líquid del Fe(III).

El reactiu extractant escollit per aquest estudi ha estat l'àcid di-(2-etilhexil)fosforic, DEHPA, que és un dels extractants més coneguts a l'extracció d'espècies catióniques (1,6). Per una altra banda, a la bibliografia es troban moltes dades sobre el DEHPA i el mecanisme d'extracció d'aquest respecte al Ferro(III)(7). Com a dissolvent orgànic per el DEHPA s'ha utilitzat hexà, puix en aquest dissolvent el DEHPA presenta menys problemes de formació d'agregats (1,6).

Dels dos sistemes complexos, Fe(III)-tartrat i Fe(III)-malonat, estudiats en els Capítols III i IV respectivament, s'ha preferit treballar amb el format per el  $Fe^{3+}$  i l'àcid tartàric, donada la gran estabilitat dels complexos formats en solució. Les proves previes varen confirmar l'extrabilitat dins d'aquest sistema.

La metodologia científica recomana que abans d'estudiar el sistema quaternari  $Fe^{3+}-H^+-tartrat-DEHPA$ , s'investigi el sistema extractant ternari  $Fe^{3+}-H^+-DEHPA$ . Aquest sistema malgrat haver sigut objecte de varis estudis no ha estat mai investigat en les nostres condicions termodinàmiques (25 °C i força iònica 0.5 M en  $NaNO_3$ ).

El mètode d'investigació utilitzat s'ha basat en la determinació de la distribució del ió metàl·lic mitjançant l'us del isòtop radioactiu  $^{59}Fe^{3+}$  (44.5 dies, emisor ), mesurant el nombre de comptes/minut en cada una de les fases.

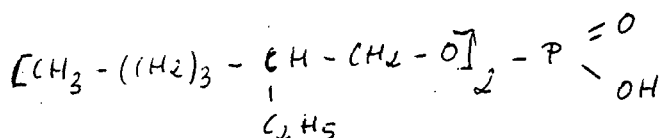
El treball que conté aquest Capítol suposa, segons el que abans s'ha comentat, l'estudi del sistema  $Fe^{3+}-DEHPA$  (sistema ternari), en primer lloc, i a continuació la caracterització del sistema  $Fe^{3+}-tartrat-DEHPA$  (sistema quaternari). D'aquesta forma l'exposició consta de dues parts:

A - Estudi de l'extracció del Ferro(III) amb DEHPA.

B - Estudi de l'extracció del sistema Ferro(III)-  
-tartat amb DEHPA.

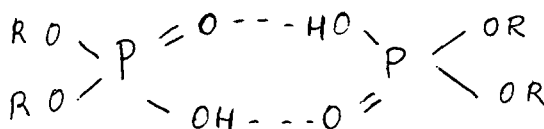
CARACTERISTIQUES DE L'EXTRACTANT: DEHPA.

L'àcid di(2-etilhexil)fosfòric, DEHPA, té l'estructura següent:

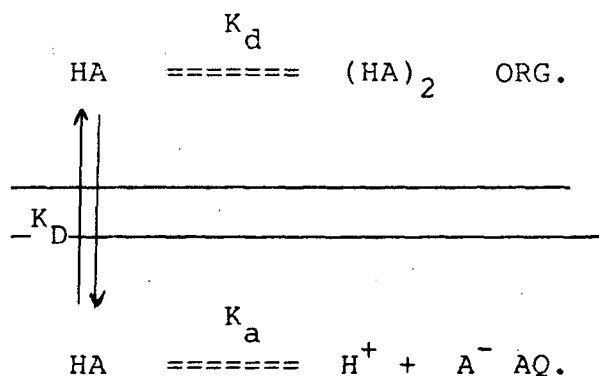


i pertany al grup dels extractants àcids, àcids alquilfosfòrics. Les seves propietats físiques es troben a la Taula 6 - I. Aquests tipus d'extractants interaccionen amb els ions metel·lics mitjançant forces electroestàtiques i per tant, les espècies extretes ho són a partir de la formació de parells iònics. Un altre característica del DEHPA és la seva tendència a la polimerització en fase orgànica a través dels enllacos per pont d'hidrogen. El procés de polimerització es manifesta en la majoria d'espècies complexes amb ions metel·lics. El grau de polimerització depen del diluient utilitzat, i és molt important de cara a l'extracció conèixer aquest grau de polimerització per cada disolvent.

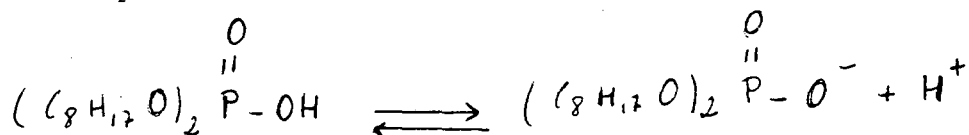
Les dades bibliogràfiques (1,6) indiquen la formació d'un dímer a la fase orgànica quan el disolvent és hexà (Taula 6 - II). L'estructura del dímer es pot escriure com:



El DEHPA presenta els següents equilibris quan les fases orgànica i aquosa es posen en contacte:



Com es pot observar a les Taules 6 - III i 6 - IV, les constants de distribució i d'acidesa del DEHPA depenen del tipus de dissolvent i del medi iònic respectivament. La reacció de desprotonació seria:



El procés d'extracció té lloc a través d'un mecanisme de substitució dels protons per el metall, la qual cosa fa que el procés d'extracció, emprant DEHPA, depengui del pH. A la Figura 6 - 1 esta representada aquesta dependència per a l'extracció d'alguns metalls. La formació del quelat es fa a partir d'aquest mecanisme de substitució.

Les aplicacions industrials del DEHPA són molt amples, s'utilitza principalment per l'extracció d'urani, extracció de níquel i cobalt i d'algunes terres rares.

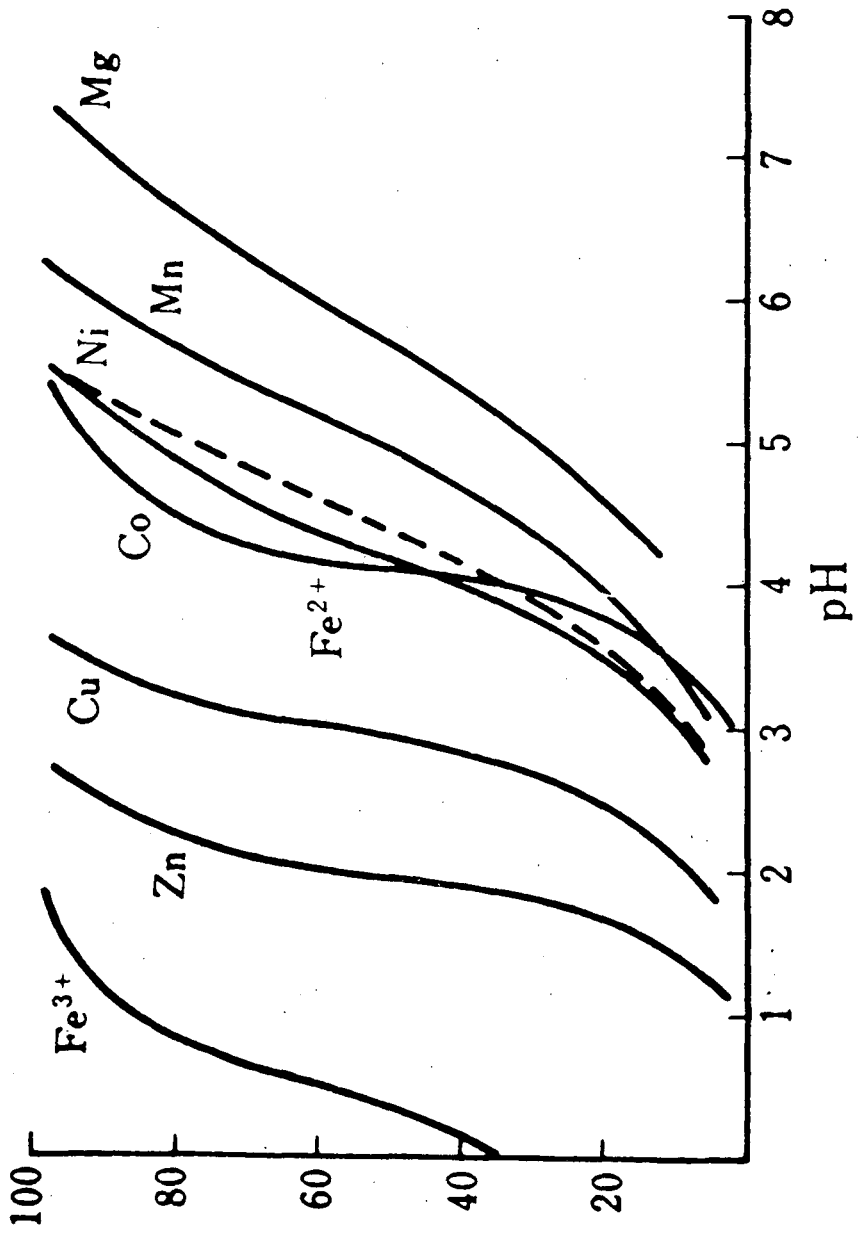


FIGURA 6 - 1.

Taula 6 - I. Propietats físiques del DEHPA.

---

|                              |                |
|------------------------------|----------------|
| Pes molecular                | 322.4          |
| Color                        | líquid incolor |
| Densitat (gr/cc)             | 0.974 (20 °C)  |
| Index de refracció           | 1.442 (25 °C)  |
| Viscositat (CPS Brookfield)  | 56 (20 °C)     |
| Solubilitat (20 °C) en aigua | 0.01%          |
| aigua en                     | 2.4 %          |

---

Taula 6 - II. Nombre mitg de molècules de DEHPA associades en diversos dissolvents.

| DISSOLVENT         | CONCENTRACIONS | $\bar{n}$ | REFERÈNCIA |
|--------------------|----------------|-----------|------------|
| n-Hexà             | 0.01-0.08 m    | 2.2-2.1   | (7)        |
| Ciclohexà          | 0.02-0.06 m    | 2.1       | (7)        |
| Benzè              | 0.01-0.07 m    | 1.8-2.0   | (7)        |
| Naftalè            | 0.14-0.17 m    | 1.9-2.0   | (7)        |
| CCl <sub>4</sub>   | 0.01-0.07 m    | 2.0       | (7)        |
| CHCl <sub>3</sub>  | 0.02-0.06 m    | 1.6-1.9   | (7)        |
| Dioxà              | 0.30 m         | 2.3       | (8)        |
| Acetona            | 0.01-0.05 m    | 1.6-1.7   | (7)        |
| Àcid Acetic        | 0.27           | 1.1       | (8)        |
| CH <sub>3</sub> OH | 0.06 m         | 1.0       | (7)        |

---



Taula 6 - III. Valors de la constant de distribució,  $K_D$ , del DEHPA en diferents dissolvents.

| <u>DISSOLVENT</u>                             | <u>FASE AQUOSA</u>           | <u>log <math>K_D</math></u> | <u>REFERÈNCIA</u> |
|---|------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Hexà  | 0.1 M (H,Na)ClO <sub>4</sub> | -5.08                       | (9)               |
| Isooctà                                       | "                            | -5.20                       | "                 |
| n-Octà  | "                            | -5.12                       | "                 |
| CHCl <sub>3</sub>                             | "                            | -2.00                       | "                 |
| CHCl <sub>3</sub>                             | 1 M "                        | -2.05                       | (10)              |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> | "                            | -2.14                       | "                 |
| MIBK  | 0.1 M (H,Na)ClO <sub>4</sub> | -0.67                       | "                 |

Taula 6 - IV. Valors de la constant d'acidesa del DEHPA a diferents medis iònics.

| <u>MEDI IÒNIC</u>            | <u>log <math>K_a</math></u> | <u>REFERÈNCIA</u> |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub> O             | -2.85                       | (11)              |
| 0.1 M (H,Na)ClO <sub>4</sub> | -1.40                       | (12)              |
| "                            | -1.30                       | (9)               |
| 0.1 M (H,Na)ClO <sub>4</sub> | -1.72                       | (13)              |

A - ESTUDI DE L'EXTRACCIÓ DEL FERRO (III) AMB DEHPA DISOLT EN HEXÀ, A 25 °C I 0.5 M DE NaNO<sub>3</sub>.

Hi ha força informació sobre l'extracció de Fe(III) amb l'àcid di-(2-etilhexil)fosforic (14-19). Alguns treballs (15,16) calculen les constants de formació de les espècies extretes, d'altres només donen l'estequiometria d'aquestes. Podem trobar, també, un estudi de la cinètica de la reacció d'extracció (14). Malgrat la relativa abundància d'informació sobre aquest sistema, les dades publicades no són gaire concordants. Per uns investigadors l'espècie extreta és del tipus FeA<sub>3</sub>H<sub>3</sub>A<sub>3</sub> (16) i en algun cas Fe<sub>3</sub>A<sub>8</sub>ClO<sub>4</sub> (15), per a relacions de Fe(III):DEHPA més grans de 0.1.

Sato i Nakamura (17,19) han proposat per l'extracció de Fe(III) amb DEHPA disolt en kerosè de solucions aquoses d'àcid clorhídric, espècies del tipus FeA<sub>3</sub>H<sub>3</sub>A<sub>3</sub> (17,19) i Fe<sub>2</sub>A<sub>10</sub>H<sub>4</sub> (17), encara que per solucions molt àcides suggereixen un mecanisme d'extracció, similar al que té lloc entre el Ferro(III) i el T.B.P., mitjançant la formació de l'espècie Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3HA (17,19) en presència d'àcid nítric i a valors de pH molt baixos.

La necessitat del coneixement adient del sistema en les nostres condicions de treball (0.5 M en NaNO<sub>3</sub> i a 25 °C) i el fet de no existir a la bibliografia dades sobre l'extracció de Fe(III) amb DEHPA en aquestes condicions, ens obliga a procedir al seu estudi en aquestes condicions segons es descriu a continuació.

## REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

Les solucions de  $\text{Fe}^{3+}$  utilitzades en l'experimentació, es varen preparar a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  R.A., subministrat per la casa Merck, d'una puresa del 99.9%. La determinació de la puresa del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es va fer mitjançant una valoració amb dicromat potàssic, prèvia reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  amb  $\text{SnCl}_2$ , tot fent servir difenilamminulfonat sòdic com indicador redox (20).

L'acidesa lliure de les dissolucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , es va determinar per valoració potenciomètrica amb  $\text{NaOH}$ , després d'afegir a la dissolució una quantitat equimolecular de EDTA respecte a la quantitat de Ferro(III), mètode que es descriu a l'Apèndix B.

Les solucions de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NaOH}$  es van preparar i analitzar segons els mètodes descrits a l'Apèndix B.

Les dissolucions de l'àcid di-(2-etilhexil)fosfòric (DEHPA) es prepararen a partir de DEHPA comercial subministrat per BDH. Aquest no es va purificar prèviament. Les dissolucions es feien pesant la quantitat adequada d'àcid i dissolven-la en hexà.

El dissolvent Hexà p.a. de la casa PROBUS tenia les característiques que es descriuen a l'Apèndix B.

La dissolució "stock" de  $^{59}\text{Fe}^{3+}$  es va preparar a partir de Citrat fèrric radioactiu subministrat per Gral. Radioquímica S.A., tenia una activitat de 0.2 mcuries/ml i una activitat específica de 11.5 mcuries/mgr. Com a pas prèvi es va transformar el citrat fèrric en nitrat fèrric, de la forma que es descriu a l'Apèndix B.

Per la mesura del pH de les dissolucions es va utilitzar un potenciòmetre CRISON Mod. DIGILAB 517, que tenia una precisió de  $\pm 0.001$  unitats de pH. L'elèctrode de vidre utilitzat era un elèctrode combinat INGOLD. La calibració de l'elèctrode es feia amb dissolucions tampó de pH=4 i pH=7.02 subministrades per la casa CRISON.

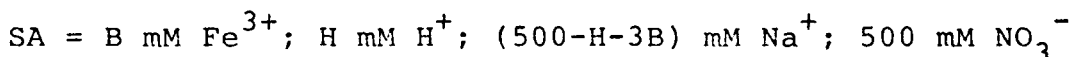
L'agitació dels tubs d'extracció es realitzava amb un agitador rotatori de la casa TACUSSEL amb graduació de la velocitat d'agitació.

L'aparell contador de radiacions era de la casa BERTHOLD i constava de tres mòduls i un detector de centells segons es descriu a l'Apèndix D.

#### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

El mètode d'investigació es basa en la determinació de la distribució del Fe(III) en funció de les diferents variables del sistema (concentració de DEHPA, concentració de Fe(III) i pH), per raons pràctiques, el pH es va mantenir constant.

Com a fase aquosa es varen emprar dissolucions amb la composició genèrica, SA, següent:



a aquesta dissolució s'afegien unes gotes de solució "stock" de  $^{59}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  preparada de forma que la concentració de  $\text{NO}_3^-$  era 0.5 M. El pH de la dissolució aquosa s'ajustava a un valor determinat de l'ordre de 0.7 mitjançant l'addició d'una dissolució de  $\text{HNO}_3$  0.1M ( $\text{NaNO}_3$  0.5 M). La mesura

precisa del pH es feia tot emprant l'elèctrode de vidre mencionat.

Per comprovar la bona resposta de l'elèctrode, puix el pH era molt baix, es va realitzar la valoració d'una alíquota de la dissolució aquosa amb NaOH prèviament standarditzat amb biftalat potàssic. El resultat va ésser satisfactori.

Com a fase orgànica es varen fer servir dissolucions de DEHPA en hexà en un interval de concentracions entre 0.075 M i 0.0075M. Per determinar l'interval de concentració més adient es varen realitzar unes proves prèvies. Aquestes proves també varen determinar el valor de la concentració de la dissolució de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ha emprar, que va ésser de l'ordre de 6-8 mM.

El procediment experimental es feia de la forma següent: volums iguals (10 ml) de fase orgànica i fase aquosa s'introdueixen en tubs de vidre de 25 ml de capacitat provistos d'un tap esmerilat, i s'agitaven mecànicament (mitjançant un agitador rotatori). El temps d'agitació era de 12 hores per cada experiment, assegurant-se d'aquesta forma que s'havia establert l'equilibri químic entre les dos fases.

Una vegada acabat el procés d'agitació, els tubs es centrifugaven per assegurar la perfecta separació entre les dues fases. Després, es prenen alíquotes de 3.5 ml de cada una de les fases que s'introdueixen en tubs de plàstic de 5 ml de capacitat. Aquests tubs es col·loquen en el detector de l'aparell per tal d'efectuar el comptatge radioactiu. Les condicions en les quals s'efectuaven les mesures radioactives i la metodologia seguida es descriuen a l'Apèndix D.

La relació de comptes/minut entre les dues fases, una vegada corretgida la radioactivitat base, permet determinar el coeficient de distribució per a cada punt. De la forma:

$$D_{\text{exp}} = \frac{I_o}{I_a} \quad (6 - 1)$$

on  $I_o$  representa el nombre de comptes per minut a la fase orgànica i  $I_a$  el nombre de comptes per minut a la fase aquosa.

El pH de la dissolució resultant (dues fases) després del procés d'extracció es mesurava una vegada efectuades les mesures radioactives de les dues fases. En totes les experiències realitzades el valor del pH ha estat el mateix abans i després del procés d'extracció. Això era degut al baix valor de pH emprat per efectuar aquest estudi, que no permetia detectar, malgrat la forta extracció, els protons que intercanviava el DEHPA en el procés d'extracció. Per raons experimentals (veure la Figura 6 - 1), l'estudi es realitza a pH constant.

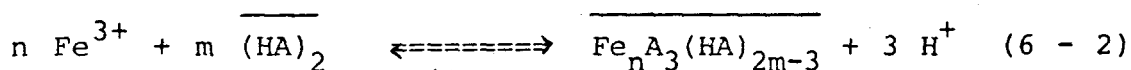
Tots els experiments es portaren a terme en una habitació termostatada a  $25 \pm 2$  °C.

Les dades experimentals s'han recollit a la Taula 6 - V en la forma concentració total de DEHPA, HA,  $I_o$ ,  $I_a$  i  $\log D$ . Aquestes dades corresponen a algunes de les experiències realitzades segons hem descrit anteriorment.

CÀLCULS I RESULTATS.

Segons s'ha comentat abans, l'extractant DEHPA actua com un intercanviador catiònic, alliberant ió hidrogen en el procés d'extracció dels ions metal·lics.

Per una altra banda, també hem vist com aquest reactiu es comporta com un agregat dímer en solucions d'hexà. Es per això que el procés d'extracció de Fe(III) el podem expressar per l'equació :

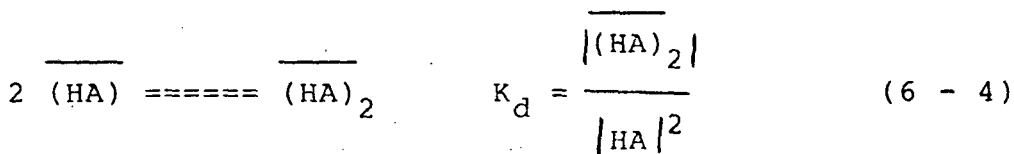


puix la cinètica de la formació del complex  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA es dona a través de la coordinació amb la molecula de DEHPA no desprotonada (21,22). Aquesta reacció ve caracteritzada per la constant,  $K_{n,m}$  :

$$K_{n,m} = \frac{|\overline{\text{Fe}_n \text{A}_3 (\text{HA})_{2m-3}}| |\text{H}^+|^3}{|\text{Fe}^{3+}|^n |\overline{(\text{HA})}_2|^m} \quad (6 - 3)$$

on les barres horizontals representen les espècies en fase orgànica.

La formació del dímer del DEHPA en la solució orgànica, s'expressa per la reacció química següent i la seva constant  $K_d$ :



Per una altra banda, el coeficient de distribució, D, ve definit per l'expressió :

$$D = \frac{[\text{Fe(III)}] \sum_n [\text{Fe}_n \text{A}_3 (\text{HA})_{2m-3}]}{[\text{Fe(III)}] [\text{Fe}^{3+}]} \quad (6 - 5)$$

En aquesta expressió s'ha assumit que en el pH de treball el Ferro(III) en la dissolució aquosa no s'ha hidrolitzat.

Treient logaritmes i suposant  $n=1$ , l'expressió (6 - 5) queda com:

$$\log D = \log K_{n,m} + m \log [(\text{HA})_2] + 3 \text{ pH} \quad (6 - 6)$$

A partir dels valors de l'equilibri químic (6 - 4) considerem que la concentració del dímer  $(\text{HA})_2$  és la meitat de la concentració total de DEHPA, C, per tant es pot escriure l'equació (6 - 6) com:

$$\log D = \log K_{n,m} + m \log C/2 + 3 \text{ pH} \quad (6 - 7)$$

que podem transformar en:

$$\log D - 3 \text{ pH} = \log K_{n,m} + m \log C/2 \quad (6 - 8)$$

L'equació (6 - 8) representa una recta de pendent  $m$  i ordenada a l'origen  $\log K_{n,m}$ . Si representem gràficament els valors de  $\log D - 3 \text{ pH}$  vs.  $\log C/2$  obtenim un valor del pendent,  $m$ , que és el nombre de dimers de DEHPA que s'associen al  $\text{Fe}^{3+}$ . A la Figura 6 - 2 es troba aquesta representació, tot fent servir el mètode dels mínims quadrats, s'ha calculat el valor del pendent que ha resultat ésser de 3. Aquest valor, donada la forma de la recta que és lleugerament corbada, és un valor promig.



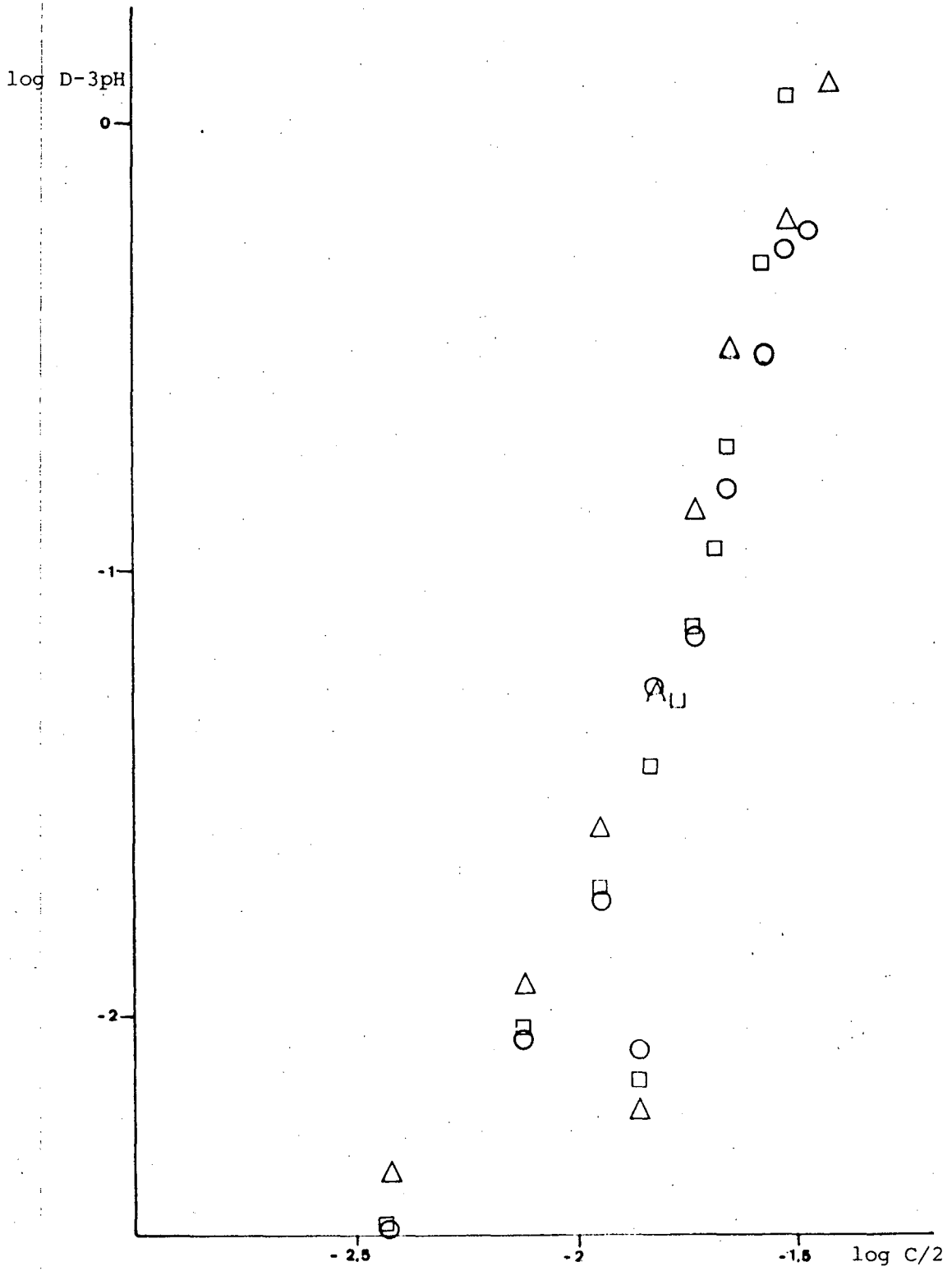


FIGURA 6 - 2.

## Tractament numèric de les dades.

El tractament numèric de les dades experimentals es va portar a terme amb el programa de càlcul LETAGROP (23) en la seva versió per a extracció en sistemes líquid-líquid, DISTR (24).

Aquest programa calcula l'estequiometria de les espècies i el valor de les seves constants de formació que millor ajustin les dades experimentals, partint de la minimització de la suma quadràtica d'errors definida com:

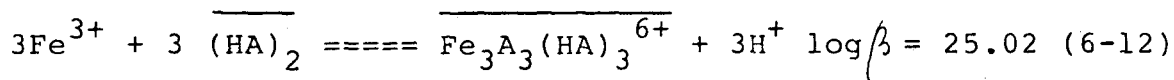
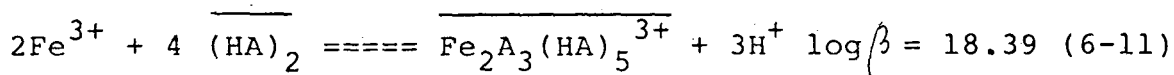
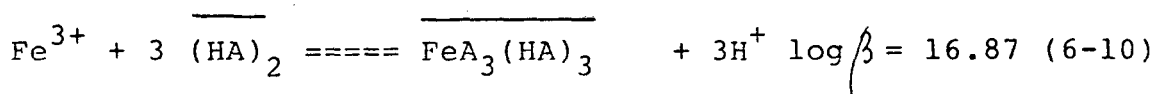
$$U = \sum_{N_p} (\log D_{\text{calc}} - \log D_{\text{exp}})^2 \quad (6 - 9)$$

a on  $N_p$  representa el nombre de punts experimentals,  $D_{\text{exp}}$  és el coeficient de distribució del  $\text{Fe}^{3+}$  determinat experimentalment i  $D_{\text{calc}}$  el valor calculat a partir del model d'espècies en solució i els valors de les seves constants de formació. Per tant i com a informació per al procés de càlcul, s'introdueixen els productes d'hidròlisi del  $\text{Fe}^{3+}$  (25), la constant d'acidesa del DEHPA (12), així com el seu procés de distribució (9) i la formació de dimers de DEHPA (7) en fase orgànica, finalment es consideren les possibles espècies  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA que s'extreuen.

Per inicialitzar el càlcul s'han introduït els models postulats per la bibliografia (15,17,19) que segueixen les indicacions sobre el valor de  $m$  calculat amb el mètode gràfic. En el mateix sentit hem tingut en conté el fet de que el nombre de protons intercanviats sigui un nombre a l'entorn de 3. Malgrat això, s'ha introduït l'espècie  $\text{Fe}_2\text{A}_{10}\text{H}_4$  que no complia aquestes condicions però, que estava donada a la bibliografia. A la Taula 6 - VI es troben tots els models assajats i els valors de la funció de minimització,  $U$ , i de la desviació standard mitja obtinguda en cada

càlcul.

Tenint present la reacció general (6 - 1) s'han introduït en el programa de càlcul diferents espècies tot variant el valor de  $n$  i  $m$  (Taula 6 - VI). Com es pot observar hem considerat valors de  $n$  i  $m$  trovats en altres estudis i a partir d'aquests s'han assajat noves estequiometries tot tenint present els resultats dels càlculs succesius. D'aquesta forma hem trobat finalment que el model que millor s'ajusta a les nostres dades experimentals es el format per les espècies  $FeA_3(HA)_3$ ,  $Fe_2A_3(HA)_5$  i  $Fe_3A_3(HA)_3$ . Les reaccions de formació d'aquestes espècies i els valors de les seves constants de formació venen donades per les equacions:



Com es pot observar a la Taula 6 - VII aquest model dona un valor de desviació standard molt baix, en aquest càlcul s'arriba al valor de "Gamla Konstanter", terme suec que indica que s'arribat a un mínim absolut de la funció U.

El valor d'incertesa en els valors de les constants calculades és de tres vegades el valor de la desviació standard.

La Figura 6 - 3 mostrà el diagrama de distribució d'espècies par aquest sistema. El càlcul s'ha realitzat amb el programa HALTAFALL (26).

Taula 6 - VI. Resultats obtinguts amb el tractament numèric de les dades experimentals del sistema extractant  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA.

En la formulació de les espècies s'han omitit les carrègues per simplificar les expressions.

| MODEL                                | U                | $\sigma$ | log $\beta$      |
|--------------------------------------|------------------|----------|------------------|
| $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$          | 0.30 E+02        | 1.06     | 19.17 Max 19.58  |
| $\text{Fe}_3\text{A}_8$              |                  |          | 22.01 Max. 22.3  |
| $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$          | 0.98             | 0.20     | 18.45 +- 0.260   |
| $\text{Fe}_2\text{A}_{10}\text{H}_4$ |                  |          | 29.15 +- 0.259   |
| $\text{Fe}_3\text{A}_8$              |                  |          | rebutjada        |
| $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$          | 0.32             | 0.10     | 18.16 Max. 18.40 |
| $\text{Fe}_2\text{A}_{10}\text{H}_4$ |                  |          | rebutjada        |
| $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$ |                  |          | 24.80 +- 0.055   |
| $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$ | 0.19 E-01 (G.K.) | 0.037    | 18.33 Max. 18.56 |
| $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$ |                  |          | 24.95 Max. 25.22 |
| $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$          |                  |          | 17.5 Max. 17.15  |

Taula 6 - VI (continuació).

---

|                                      |                    |       |                  |
|--------------------------------------|--------------------|-------|------------------|
| $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$ | * 0.83 E-02 (G.K.) | 0.025 | 18.39 +- 0.18    |
| $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$ |                    |       | 25.02 +- 0.19    |
| $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$          |                    |       | 16.87 Max. 17.21 |

---

\* càlcul realitzat trient 5 punts experimentals.

Taula 6 - V. Dades obtingudes en l'extracció de Fe(III) amb DEHPA , a 25 °C i 0.5 M de NaNO<sub>3</sub>.

Fe<sup>3+</sup> = 0.0078 M

pH = 0.6969

| DEHPA  | I <sub>a</sub> | I <sub>o</sub> | log D  |
|--------|----------------|----------------|--------|
| 0.0749 | 68804          | 434            | 2.200  |
| 0.0599 | 67487          | 797            | 1.928  |
| 0.0524 | 67529          | 1925           | 1.545  |
| 0.0449 | 62439          | 4705           | 1.123  |
| 0.0412 | 61217          | 7475           | 0.913  |
| 0.0375 | 58862          | 10983          | 0.729  |
| 0.0337 | 54155          | 14436          | 0.574  |
| 0.0300 | 49440          | 18896          | 0.418  |
| 0.0225 | 40274          | 29244          | 0.139  |
| 0.0150 | 28460          | 41392          | -0.163 |
| 0.0075 | 13420          | 56561          | -0.625 |

Taula 6 - VI (continuació).

---

$\text{Fe}^{3+} = 0.0066 \text{ M}$

$\text{pH} = 0.678$

---

| DEHPA  | $I_a$ | $I_o$ | log D  |
|--------|-------|-------|--------|
| 0.0747 | 43781 | 562   | 1.890  |
| 0.0672 | 42218 | 1603  | 1.421  |
| 0.0635 | 43033 | 1813  | 1.375  |
| 0.0523 | 44226 | 2314  | 1.281  |
| 0.0373 | 40019 | 4700  | 0.930  |
| 0.0299 | 36079 | 10564 | 0.533  |
| 0.0224 | 28364 | 17165 | 0.218  |
| 0.0149 | 20078 | 26840 | -0.126 |
| 0.0075 | 10166 | 37092 | -0.562 |

---

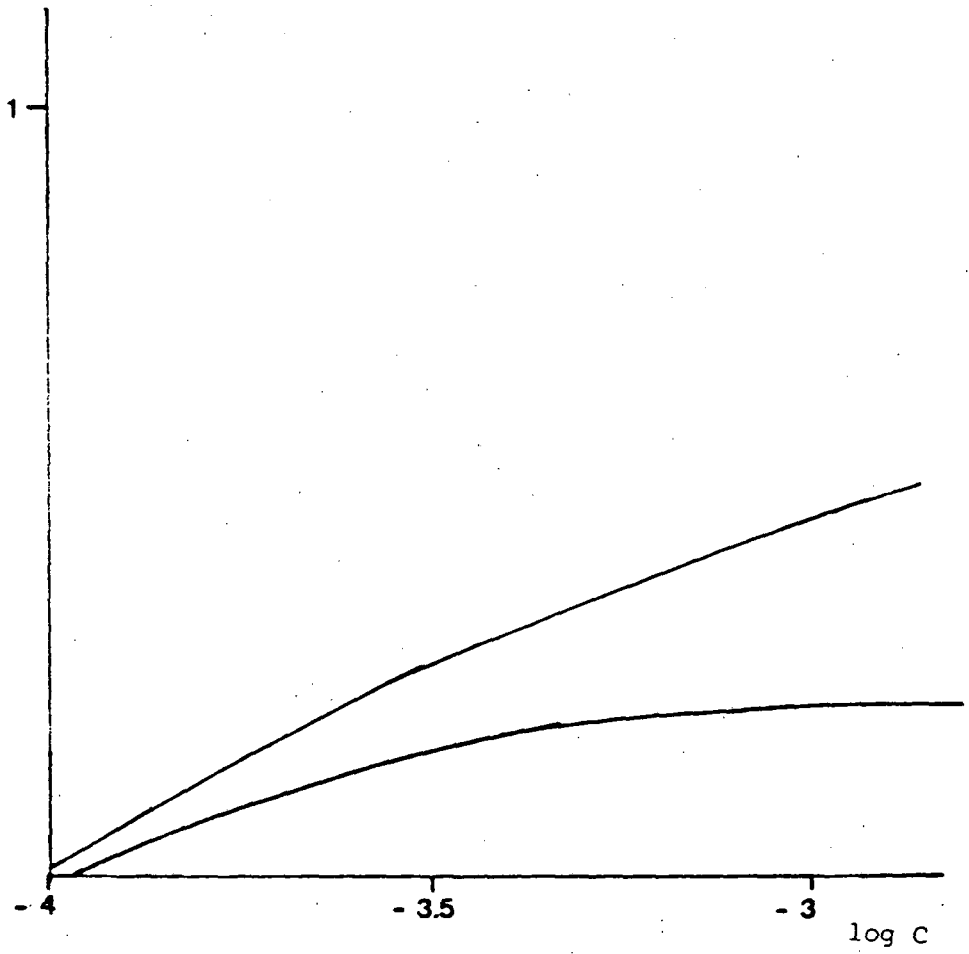


FIGURA 6 - 3.



## DISCUSSIÓ.

Els resultats obtinguts representats per les equacions (6-10), (6-11) i (6-12) senyalen la presència a la fase orgànica de les espècies  $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$  i  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ . L'estequiometria d'aquestes espècies respon a la formació d'un monomer, un dímer i un trímer en la solució orgànica i segueix l'equació general (6-1) d'extracció de d'ions metàl·lics amb DEHPA. Algunes d'aquestes espècies,  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$  i  $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$ , suposen el suport de càrrega elèctrica, aquesta càrrega s'assumeix compensada a la solució orgànica amb l'ió  $\text{NO}_3^-$ . L'esmentat anió no s'ha considerat com a component donat que forma part del medi iònic emprat i per tant, roman amb un valor pràcticament constant durant tot el procés. Per la qual cosa, els valors de les constants de formació de les espècies formades són condicionals al medi iònic emprat,  $\text{NaNO}_3$  0.5 M, com passa en totes les determinacions utilitzant el mètode del medi iònic constant.

En relació a les dades bibliogràfiques sobre aquest sistema, els resultats obtinguts en el nostre estudi coincideixen parcialment amb el model donat per Baes (15,16), consistent en la formació de l'espècie  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ . Aquesta mateixa espècie va ésser reportada per Sato i Nakamura (17) però, junt amb l'espècie  $\text{Fe}_2\text{A}_{10}\text{H}_4$  que ha sigut rebutjada en el nostre càlcul. Tanmateix, l'espècie  $\text{Fe}_2\text{A}_{10}\text{H}_4$  no segueix l'equació general (6-1) de formació de complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA assumida per nosaltres. La formació del monomer,  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ , es dona com a resultat de l'estudi de Roddy i Coleman (14) sobre la cinètica d'extracció en el sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA en n-octà, on la reacció corresponent es suposa té lloc a l'interfase. En un treball posterior de Sato (19) aquest també postula com a única espècie extreta a la fase orgànica, l'espècie  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ . Per tant, del model proposat per nosal-

tres, les espècies  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$  i  $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$ , ja eren reportades a la bibliografia però, en models separats. De l'altre espècie que es proposa el model,  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$ , no s'han trobat dades bibliogràfiques.

A la Figura 6 - 4 es representen els valors de  $\log D - 3 \text{ pH}$  vs  $\log C$  calculats amb el models de la bibliografia, la corba 1 correspon al model proposat per Sato (17), la corba 2 al treball posterior de Sato (19). A la mateixa Figura s'han representat els punts experimentals d'una experiència i la corba teòrica calculada amb el model proposat. Com hom pot veure només el model proposat en aquest treball s'ajusta a les dades experimentals. Per la qual cosa deduem que l'extracció de  $\text{Fe(III)}$  amb DEHPA dissolt en hexà, es fa a través de les espècies  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$  i  $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$  a la solució orgànica.

La distribució d'aquestes espècies respecte a la concentració d'extractant (Figura 6 - 3), ens diu que les espècies majoritàries en solució són  $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$  i  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$ . L'espècie  $\text{Fe}_3\text{A}_3(\text{HA})_3$  no apareix en el diagrama degut a la seva baixa estabilitat relativa en front de les altres. Es important resaltar la predominància de l'espècie poli-nuclear  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$  sobre les altres espècies. Com s'ha indicat anteriorment aquesta espècie dimerica no ha estat descrita fins ara.

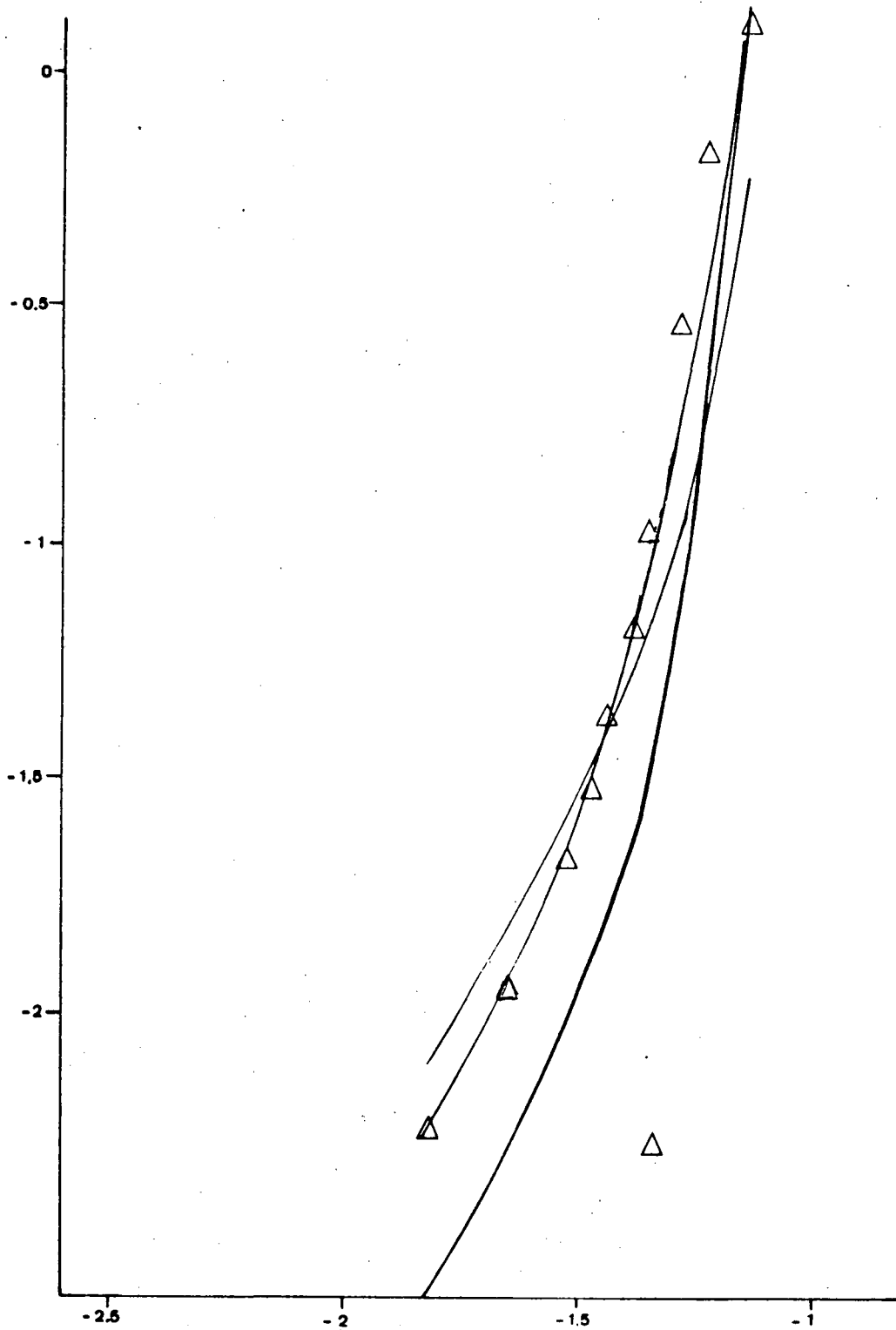


FIGURA 6 - 4.

B - ESTUDI DE L'EXTRACCIÓ DE FE(III) AMB DEHPA DISOLT EN HEXÀ, EN PRESENCIA D'ÀCID TARTÀRIC A LA FASE AQUOSA A 25 °C I 0.5 M DE NaNO<sub>3</sub>.

Una vegada estudiat el sistema ternari H<sup>+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-DEHPA, es va començar l'estudi sobre els efectes de la presència del àcid tartàric en el procés d'extracció del Fe(III) amb DEHPA.

Abans d'iniciar l'investigació del procés d'extracció, es varen fer uns espectres d'absorció del sistema, para comprovar d'una banda l'extractabilitat del sistema i el seu comportament i per un altra banda, veure si extreia l'àcid tartàric. Els espectres realitzats es troben a les Figures 6 - 5. Que correspon als espectres d'absorció d'una sèrie de dissolucions:

1. dissolució de DEHPA en hexà, equilibrada amb fase aquosa de NaNO<sub>3</sub> 0.5 M.
2. dissolvent hexà equilibrat amb tartàric en 0.5 M de NaNO<sub>3</sub>.
3. fase orgànica resultant de l'extracció del Fe<sup>3+</sup> amb DEHPA disolt en hexà.
4. fase orgànica resultant de l'extracció de l'àcid tartàric amb DEHPA disolt en hexà.
5. fase orgànica de l'extracció del sistema Fe<sup>3+</sup>-tartàric amb DEHPA disolt en hexà.

A l'espectre 3 observem un pic diferenciat (amb respecte a l'espectre 1) a  $\lambda = 422$  nm que atribuim a les espècies

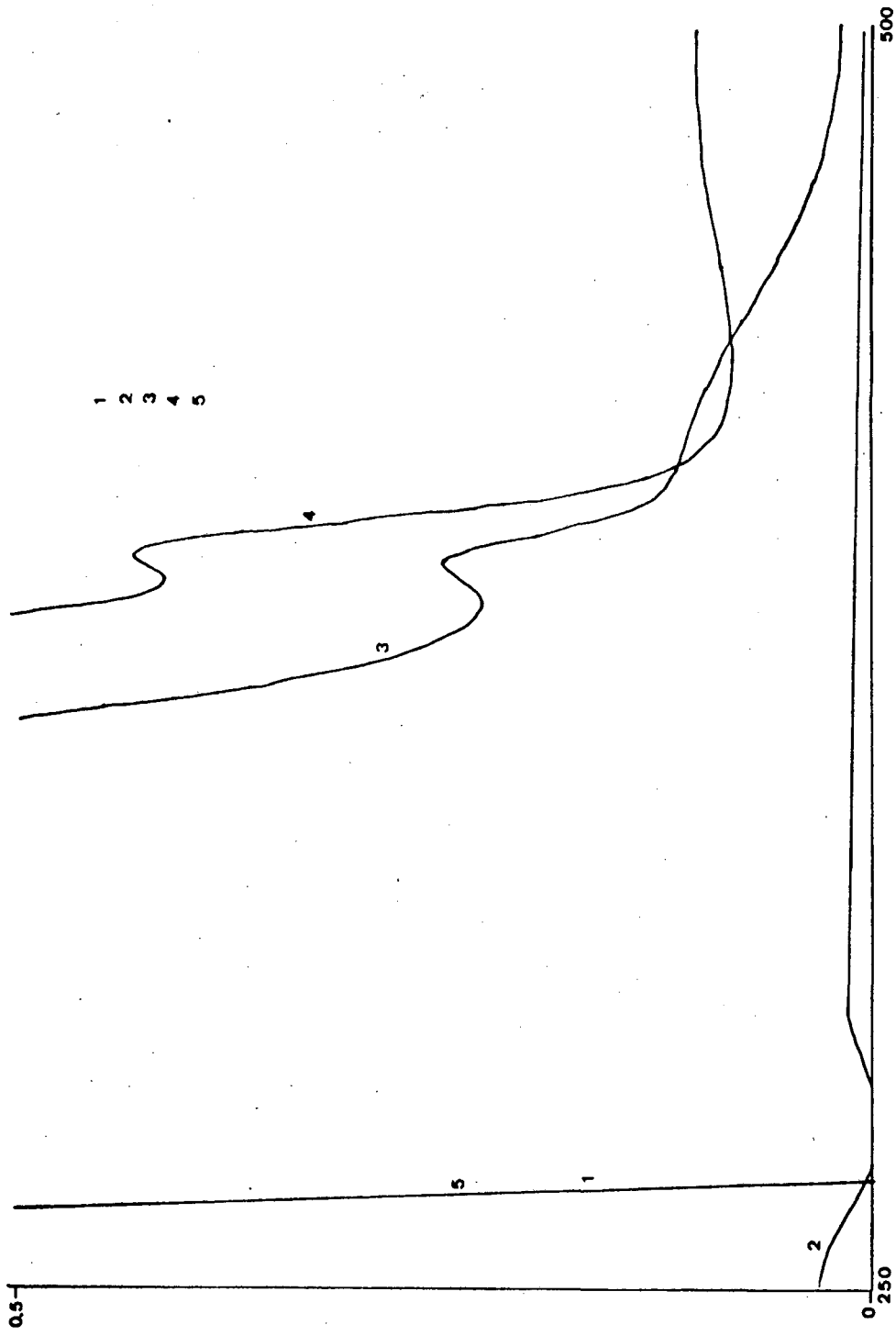


FIGURA 6 - 5.

Fe<sup>3+</sup>-DEHPA extretes. Hom pot veure també l'augment del pic a 422 nm per per l'espectre 4 quan hi ha tàrtaric a la fase aquosa, la qual cosa indicaria un augment de l'extracció. Per una altra banda, de la comparació dels espectres 1, 2 i 4 podem suggerir la no extractabilitat de l'àcid tartàric.

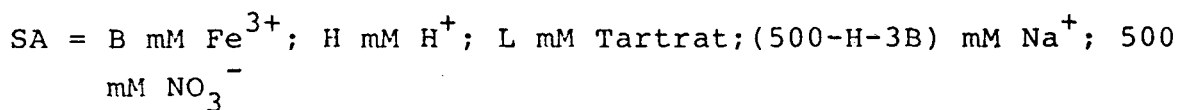
#### REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS.

L'àcid tartàric emprat en aquest estudi era d'Industries Químiques i Tartariques S.A. i es va utilitzar sense purificar-lo prèviament. La seva puresa es determinà per valoració potenciomètrica amb NaOH standaritzat i no va ésser mai inferior al 99.7%.

Els altres reactius i aparells van ésser els mateixos emprats a l'apartat anterior.

#### MÈTODE D'INVESTIGACIÓ.

El mètode d'investigació emprat en aquest estudi ha estat el mateix que el de l'apartat anterior. Només variava la composició de la solució aquosa, que era la següent:



l'àcid tartàric necessari per obtenir una determinada concentració en la solució aquosa s'addicionava a aquesta en estat sòlid. Les concentracions emprades d'aquest àcid han estat en l'interval entre 20 mM i 200 mM. Aquest interval es va determinar mitjançant la realització de proves prèvies

adients. La concentració de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a la dissolució va ésser de l'ordre de 6-8 mM.

L'acondicionament de la solució aquosa per a les mesures de radiactivitat, així com el control de pH de la mateixa es va portar a terme com en l'apartat anterior.

Com a fase orgànica es varen fer servir dissolucions de DEHPA en hexà de les mateixes concentracions que a l'estudi anterior.

Les dades experimentals s'han recollit a la Taula 6 - VIII en la forma concentració total de DEHPA, HA,  $I_o$ ,  $I_a$  i log D. Aquestes dades corresponen a algunes de les experiències realitzades segons hem descrit anteriorment.

#### CÀLCULS I RESULTATS.

Les dades experimentals es varen representar en la forma  $\log D - 3\text{pH}$  vs.  $\log C$  (concentració total de DEHPA), la representació es troba a la Figura 6 - 5. De la mateixa forma en aquesta Figura són representades les dades d'extracció del sistema estudiat,  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA. Hom pot observar un desplaçament positiu de les dades experimentals per al sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat-DEHPA, la qual cosa confirma un efecte sinèrgic degut a la presència de tartrat en solució aquosa.

Com ja hem fet constar, aquest efecte es sol atribuir a la formació d'espècies mixtes de lligand a la fase orgànica. La caracterització d'aquest fet a través d'una especiació química adient comporta l'anàlisi de dades experimentals amb una complexitat força important. Aquesta situació necessita d'unes eines de càlcul prou consistents

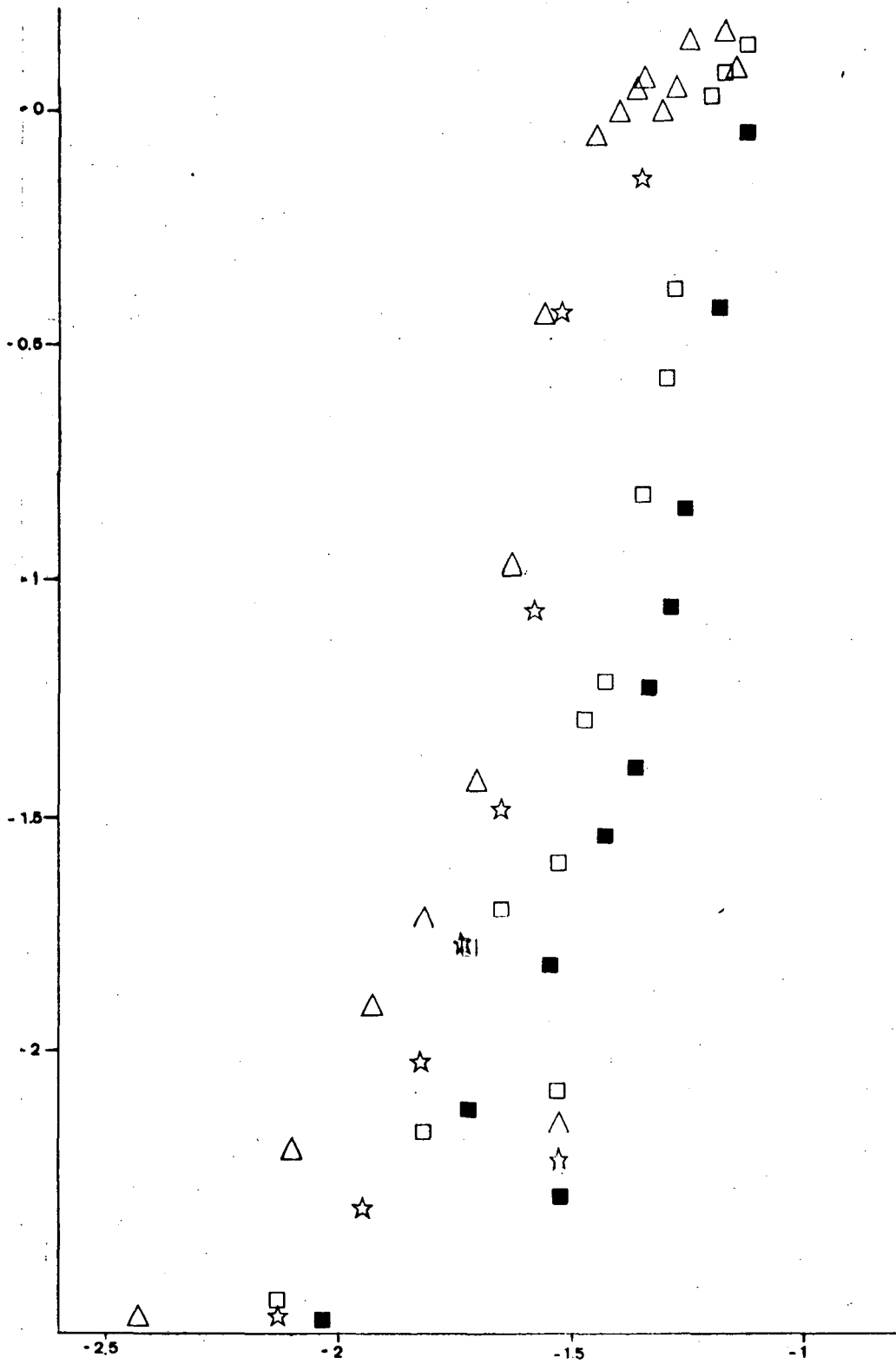


FIGURA 6 - 5.



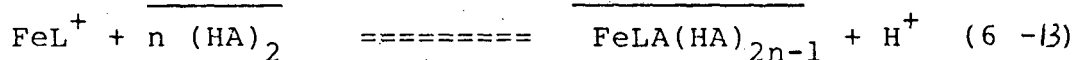
per que es puguin considerar un gran nombre de possibilitats. Cara a aii com a continuació exposem, poseim, en aquest estadi de l'estudi, una sèrie de paràmetres ben definits, que es refereixen tan al comportament dels sistemes per separat com a les condicions experimentals en que hem adquirit les dades objecte de l'anàlisi.

En qualsevol cas i per poder respondre a les qüestions plantejades disponem d'una eina força poderosa com és el programa de càlcul numèric LETAGROP (23) en la seva versió per a extracció en sistemes líquid-líquid, DISTR (24).

En aquest cas i com a informació per al procés de càlculs, s'introdueixen els productes d'hidròlisi del  $\text{Fe}^{3+}$  (25), la constant d'acidesa del DEHPA (12), així com el seu procés de distribució (9) i la formació de dimers de DEHPA ( ) en fase orgànica, així com les constants de protonació per a l'àcid Tartàric (Capítol III, apartat A), les constants de formació dels complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat (Capítol III, apartat B), finalment es consideren les possibles espècies mixtes  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat-DEHPA a la fase orgànica.

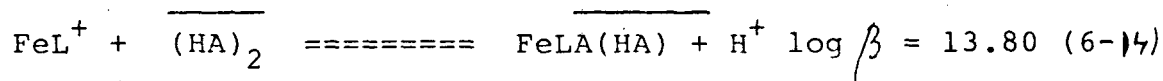
Un primer càlcul va consistir en proposar el model abans comentat sense tenir en conté la formació d'espècies mixtes. El resultat es troba a la Taula 6 - VIII. El gran valor de la desviació standard resultant d'aquest càlcul dona evidència numèrica de la possible presència d'alguna espècie més en la dissolució orgànica.

Per deduir quin tipus d'espècies mixtes es poden formar hauriem de considerar les condicions experimentals en les que estem treballant. A  $\text{pH} = 0.7$ , a la fase aquosa, el complex predominant és  $\text{FeL}^+$ , aquest complex és cationic i per tant, seguint el comportament típic (1,6) del DEHPA, la reacció d'extracció podria ésser:



Per la qual cosa s'han introduït en el programa de càlcul espècies mixtes d'aquest tipus tot variant el valor de n.

Els resultats obtinguts estan a la Taula 6 - IX, en ella podem veure que el model que millor s'ajusta a les nostres dades experimentals és el format per l'espècie FeLA(HA) que correspon a un valor de n=1. La reacció de formació d'aquesta espècie i la seva corresponen constant són:



Com es pot observar a la Taula 6 - IX aquest model dona un valor de desviació standard molt baix, en aquest càlcul s'arriba al valor de "Gamla Konstanter", terme suec que indica que s'arribat a un mínim absolut de la funció U.

El valor d'incertesa en els valors de les constants calculades és de tres vegades el valor de la desviació standard.

La Figura 6 - 6 mostrarà el diagrama de distribució d'espècies per aquest sistema. El càlcul s'ha realitzat amb el programa HALTAFALL (26).

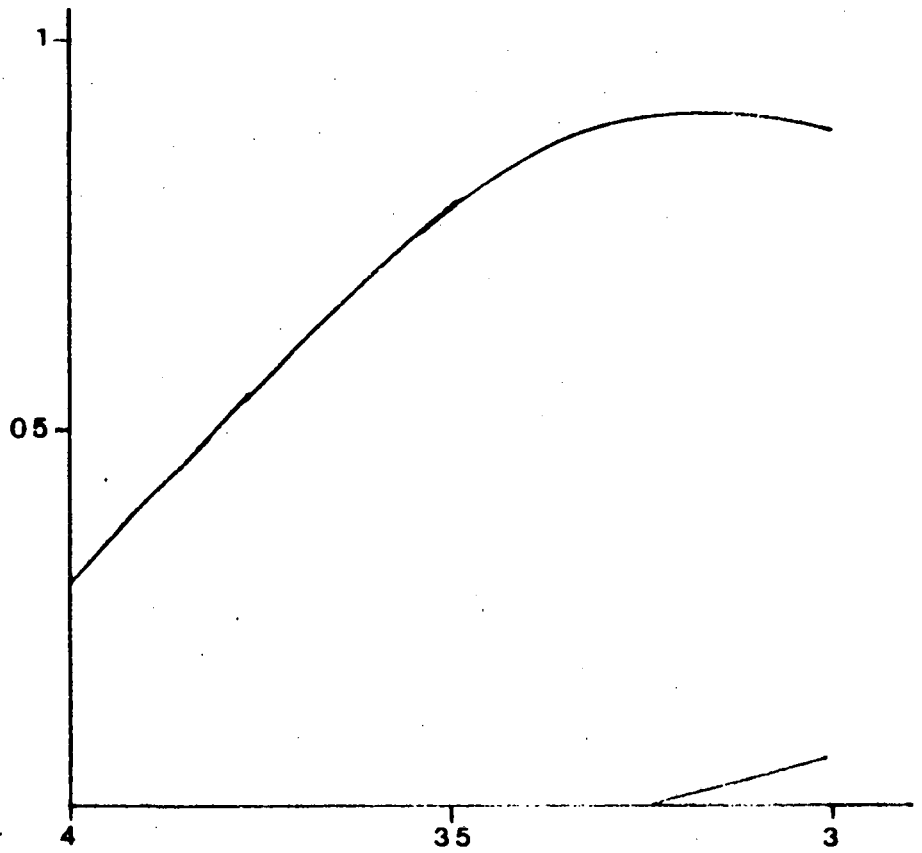


FIGURA 6 - 6.

Taula 6 - VII. Recull de les dades experimentals obtingudes en l'estudi del procés d'extracció  $\text{Fe}^{3+}$ -Tartrat amb DEHPA. A 25 °C i 0.5 M de  $\text{NaNO}_3$ .

---

$\text{Fe}^{3+} = 9.96 \text{ mM}$       Tar = 19.6 mM      pH = 0.7752

---

| DEHPA  | $I_a$ | $I_o$ | log D   |
|--------|-------|-------|---------|
| 0.0747 | 49085 | 9261  | 0.7243  |
| 0.0710 | 59924 | 1045  | 1.7582  |
| 0.0672 | 56348 | 1615  | 1.5427  |
| 0.0635 | 58629 | 907   | 1.8103  |
| 0.0598 | 56192 | 2186  | 1.4100  |
| 0.0560 | 57087 | 1253  | 1.6586  |
| 0.0523 | 56610 | 1155  | 1.6903  |
| 0.0486 | 58395 | 1003  | 1.7651  |
| 0.0448 | 58912 | 389   | 2.1803  |
| 0.0411 | 57945 | 1585  | 1.5630  |
| 0.0374 | 55722 | 1548  | 1.5563  |
| 0.0366 | 56326 | 1338  | 1.6243  |
| 0.0299 | 56293 | 709   | 1.8998  |
| 0.0261 | 54785 | 3068  | 1.2518  |
| 0.0224 | 51432 | 7288  | 0.8486  |
| 0.0187 | 45600 | 12725 | 0.5543  |
| 0.0149 | 39550 | 19997 | 0.2962  |
| 0.0112 | 29933 | 30327 | -0.0060 |
| 0.0075 | 21619 | 37873 | -0.2435 |
| 0.0037 | 10328 | 50696 | -0.6910 |

---

Taula 6 - VIII. Resultats obtinguts amb el tractament numèric de les dades experimentals del sistema extractant  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat-DEHPA.

| MODEL                 | U                | $\sigma$ | log $\beta$     |
|-----------------------|------------------|----------|-----------------|
| sense mixtes          | 0.27 E+02        | 0.75     | -----           |
| FeLA(HA) <sub>3</sub> | 0.29 E+01        | 0.34     | Max. 19.84      |
| FeLA(HA) <sub>2</sub> |                  |          | rebutjada       |
| FeLA(HA)              |                  |          | 13.58 +- 0.114  |
| FeL(HA)               | 0.38             | 0.11     | 8.88 Max 9.62   |
| FeLA(HA)              |                  |          | 13.58 +- 0.1104 |
| FeLA(HA)              | 0.94 E-01 (G.K.) | 0.072    | 13.80 +- 0.001  |

## DISCUSSIÓ.

Els resultats obtinguts, en l'estudi del sistema Fe(III)-tartàric-DEHPA, confirma les previsions que s'havien fet a partir de les proves espectrofotomètriques. Hi ha un augment de l'extractabilitat del Ferro(III) amb el DEHPA en presència de l'àcid tartàric.

L'extracció en aquest sistema es porta terme a través de la formació de l'espècie mixte  $FeLA(HA)$ . Aquesta espècie que resulta molt bé definida sobre l'informació experimental, representa l'espècie mixte més senzilla que es pot predir a partir dels coneixaments que tenim sobre el sistema estudiat. Per una banda, a la solució aquosa emprada on hi havia  $Fe^{3+}$  i àcid tartàric a un  $pH=0.7$ . El complex majoritari en dissolució és  $FeL^+$ . Per tant, podem suposar es produeix la formació de l'espècie  $FeLA(HA)$  a partir de la reacció general d'extracció d'espècies cationiques amb DEHPA,, fet que ha estat confirmat amb els càlculs realitzats (Taula 6 - VIII).

El diagrama de distribució d'espècies mostrà clarament la predominància d'aquesta espècie a la fase orgànica.

Els resultats obtinguts corresponen a l'efecte conegut com sinergisme en el procés d'extracció, que té lloc per la formació, a la fase orgànica, d'una espècie complexa mixta de lligand d'estequiometria  $FeLA(HA)$ . Aquest model es diferencia dels processos convencionals de sinergisme en que el lligand que el provoca (el tartrat) no té propietats extractives envers l'ió fèrric en solució aquosa. L'explicació més adient als resultats obtinguts s'hauria de trobar en termes de polarització aplicats a les interaccions  $Fe^{3+}$

-tartàric en solució aquosa i  $\text{Fe}^{3+}$ -DEHPA en solució orgànica. Es a dir, d'alguna forma el pas de l'espècie  $\text{FeL}^+$  a la solució orgànica es veu afavorit per una disminució important del moment dipolar en el sistema representat per l'espècie mixta. De totes formes, aquesta discussió obre un espai no ja per a una filosòfica interpretació dels fets, sino a la necessitat de conjuguar les tècniques d'anàlisi d'equilibri amb d'altres tècniques d'anàlisi estructural, tot i que des de el nostre punt de vista és força important la relació propietats-estructura.

BIBLIOGRAFIA.

1. Marcus Y., Kertes A.S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes". Wiley-Interscience. New York (1969).
2. Lo T.C., Baird M.H.L., Hanson C., "Handbook of Solvent Extraction". Wiley-Interscience (1983).
3. King C.J., Navratil J.D., "Chemical Separations". Vol. I i II. Litarvan Literature (1986).
4. Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernandez J., "Química Analítica Cualitativa". Ed. Paraninfo. Madrid (1983).
5. Zolotov Yu., "Extraction of Chelate Compounds". Ann. Arbor. London (1970).
6. Sekine T., Hasegawa Y., "Solvent Extraction Chemistry". Marcel Dekker. Inc. New York (1977).
7. Ferraro J.R., Mason G.W., Peppard D.F., J.Inorg.Nucl.-Chem., **22**, 285 (1961).
8. Peppard D.F., Ferraro J.R., Mason G.W., J.Inor.Nucl.Chem. **7**, 231 (1958).
9. Ul'yanov V.S., Sviridova R.A., Radiokhimiya, **7**, 538 (1965).
10. Dyrssen D., Ekberg S., Liem D.H., Acta Chem. Scand., **18**, 135 (1964).
11. Szabó E., Szabon J., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., **48**, 299



(1966).

12. Ul'yanov V.S., Sviridova R.A., Radiokhimiya, 5, 419 (1963).

13. Smelov V.S., Lanin V.P., Radiokhimiya, 11, 445 (1969).

14. Coleman C.F., Roddy J.W., Solvent Extraction Revs., 1, 63 (1971).

15. Baes C.F., Baker H.T., J. Phys. Chem., 64, 89 (1960).

16. Baes C.F., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 707 (1962).

17. Sato T., Nakamura T., Proc. Int. Solvent Extn. Conf., 238 (1971).

18. Islan F., Rahman H., J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 217 (1979).

19. Sato T., Nakamura T., Ikeno M., Hydrometallurgy, 15, 209 (1985).

20. Vogel A.I. "Quantitative Inorganic Analysis" Longmans, London (1963).

21. Gemperline, Howard F. and Foos, Raymond A., "Purification of Uranium-Bearing Materials". Comunicació a Union Carbide Corporation, British 840 (1960).

22. Schmitt, J. "Recovering Uranium from Aqueous Phosphoric Acid Liquids". Comunicació a U.S. Atomic Energy Commission. (1962).

24. Liem D.H., Acta Chem.Scand., 25, 1521 (1971).

23. Liem D.H., Acta Chem. Scand., **10**, 803 (1956).
25. Ribas X., Tesi Doctoral Col.legi Universitari de Girona  
( U.A.B. ) 1987
26. Ingri N., Kakolowicz, W., Sillén L.G., Warnquist, B.  
Talanta , **14**, 1261 (1967)

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 (citat 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 totes 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 microburetes, 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 buretes automàtiques que s'utilitzaven per variar les concentracions dels diferents components dels sistemes químics estudiats. El nombre de buretes 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 buretes.

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







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).

## CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES DELS APARELLS.

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 potenciómetre:** L'instrument utilitzat en el present estudi ha estat un aparell digital de la marca CRISON, concretament el model DIGILAB 517. Aquest potenciómetre 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  $\pm 0.1$  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.





## 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.

d

Apèndix B - REACTIUS I SOLUCIONS.

Describim a continuació alguns procediments emprats en la preparació i control de les solucions utilitzades en els diferents estudis de la memòria present.

#### NITRAT SÒDIC.

Es va preparar a partir de  $\text{NaNO}_3$  PROBUS Q.P. Per a la seva purificació es va procedir de la següent forma: es va dissoldre 1 Qg. de  $\text{NaNO}_3$  en 2-3 litres d'aigua bidestil·lada bullida, s'hi va addicionar  $\text{NaOH}$  sòlid fins a un pH aproximat entre 8 i 9 i es va deixar reposar 3-4 dies, al cap dels quatre dies es va filtrar la solució amb un filtre Watmann de porositat petita, al filtrat es va afegir  $\text{HNO}_3$  fins a pH 3-4, la solució es va posar a evaporar. Quan va ésser tan concentrada que la temperatura va arribar a  $130^\circ\text{C}$  ja començava a cristal·litzar en calent, es va deixar refredar i es filtra la massa cristal·lina al buit. Una vegada purificat el  $\text{NaNO}_3$  es preparava una dissolució "stock" d'aquest, de la qual es determinava la concentració mitjançant gravimetria.

#### ÀCID NÍTRIC.

Les solucions d'àcid nítric emprades en el present treball, es preparaven a partir de  $\text{HNO}_3$  Merck R.A. En el moment de preparar les dissolucions s'addicionava una quantitat determinada de  $\text{NaNO}_3$  sòlid, prèviament purificat, de forma que la concentració de  $\text{NO}_3^-$  total era 0.5 M.

La estandarització de les dissolucions així preparades, s'efectuava amb TRIS (tris-hidroximetil-amino-metà)

tot fent servir l'indicador mixte taronja de metil:indi carmí (1:3)(1).

### HIDRÒXID SÒDIC.

Les dissolucions de NaOH utilitzades com reactiu valorant s'han preparat a partir de una solució de NaOH al 50%. Aquesta es prepara a partir de NaOH Merck R.A. amb aigua bidestil.lada bullida. Al cap de pocs dies, el carbonat, molt poc soluble precipita. Es filtrà a través d'una placa filtrant porus 4, procurant que el filtre no quedi mai sec. El filtrat resultant es guarda en una ampolla de politè.

Quan es vol preparar una dissolució de NaOH, es pren el volum desitjat amb una pipeta. Mentre tant, una ampolla de politè s'ompla amb aigua bidestil.lada bullida i s'addiciona el pes de  $\text{NaNO}_3$  adequat perquè la concentració total de  $\text{Na}^+$  sigui 0.5 M. Després s'aboca el volum de la pipeta, es tapa i s'espera un dia deixant que la solució estigui a 20 °C, abans d'analitzar-la.

L'analisi es porta a terme mitjançant valoració àcid-base, emprant biftalat potàssic com a tipus primari i fenolftaleina com a indicador.

### NITRAT FÈRRIC.

Les dissolucions de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es preparaven a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  Merck R.A. La dissolució "stock" es feia a partir d'una quantitat pesada del solid suara esmentat, tot considerant un mitja àcid (pH=1), mitjançant l'addició de  $\text{HNO}_3$  i la quantitat de  $\text{NaNO}_3$ , solid, necessaria per aconseguir el nivell de  $\text{NO}_3^-$  desitjat. D'aquesta manera la solu-

ció de Fe(III) contenia B M de  $\text{Fe}^{3+}$ , H M de protons i (0.5-  
-H-3B) M en  $\text{Na}^+$ .

El contingut de Ferro(III) a la dissolució es determinava per valoració redox amb  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , prèvia reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  amb  $\text{SnCl}_2$ , tot fent servir difenilaminsulfonat sòdic com a indicador (2).

La determinació de l'acidesa total de la solució de Ferro (III) es feia mitjançant valoració potenciomètrica, utilitzant EDTA com agent complexant del  $\text{Fe}^{3+}$ . Prèviament es valorava un volum de EDTA 0.01 M equimolecular a un volum de la solució de Ferro (III), normalment 10  $\text{cm}^3$ . La valoració s'efectuava amb una dissolució de NaOH de concentració exactament coneguda. Una vegada obtenida aquesta primera corba de valoració (1), es feia un altra valoració potenciomètrica amb la mateixa solució de NaOH emprada anteriorment. La solució a valorar era el volum de la dissolució de Ferro (III) corresponen a la quantitat de EDTA valorada en el primer cas, a més de la mateixa quantitat de EDTA 0.01 M. Amb aquest procediment s'obté la corba de valoració (2) (Figura B - I). La diferència entre ambdues corbes permet calcular l'acidesa lliure de la dissolució de Ferro(III), tal com es pot veure a la Figura, que correspon a l'àcid lliberat per l'EDTA al complexar al Ferro(III).

#### NITRAT FERRÒS.

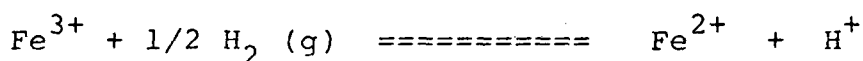
La dissolució "stock" de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  es va preparar per reducció d'una dissolució de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . La reducció es va portar a terme amb  $\text{H}_2$  (g) tot fent servir negre de platí com a catalitzador.

Per a poder fer la reducció es va preparar un

elèctrode d'hidrogen. El suport era una lamina de platí que es va recobrir amb negre de platí a partir d'una reducció electroquímica d'una dissolució d'àcid hexacloroplatinic, segons es descriu a la referència (1).

El montatge experimental per a la reducció es troba dibuixat a la Figura B - II, i consistia en un erlenmeyer tapat a on es colocava l'elèctrode de H<sub>2</sub>. Aquest recipient tenia una entrada i una sortida de gasos. Un corrent de gas hidrogen, que procedia d'un cilindre es feia bumbolletja a través de la dissolució de Ferro(III), prèviament es feia passar per un recipient amb NaNO<sub>3</sub> 0.5 M, que és el medi iònic emprat en aquest treball. Com a mesura de seguretat, el gas es recollia damunt d'aigua.

La reacció de reducció era:



Per sapiguer quan s'acabat el procés de reducció, es prenian mostres de la dissolució i s'assajava la presència d'ió fèrric amb KSCN. Donada l'estequiometria de la reacció de reducció, la concentració de ió ferrós resultant del procés de reducció serà la mateixa que la concentració de Fe<sup>3+</sup> inicial.

L'acidesa lliure de la dissolució de Ferro(II) s'haurà modificat, ja que la reacció de reducció produeix una quantitat equimolecular de protons i de Fe<sup>2+</sup>. Caldrà, doncs, corregir l'acidesa lliure de la dissolució de Fe<sup>3+</sup>, determinada per valoració potenciomètrica com s'ha descrit abans, tot sumant-li aquesta quantitat equimolecular, per d'aquesta manera conèixer el seu valor per a la dissolució de Ferro(II).

## ÀCIDS CARBOXÍLICS.

Les dissolucions dels diferents àcids carboxílics emprats en aquest estudi, s'han preparat per pessada del producte solid, addicionant la quantitat adequada de  $\text{NaNO}_3$  solid per ajustar la força iònica a 0.5 M. Algunes vegades, en lloc d'aquest procediment es dissolia l'àcid carboxílic amb una dissolució de  $\text{NaNO}_3$ .

## ÀCID DI-(2-ETILHEXIL)FOSFORIC.

Subministrat per la casa BDH es va utilitzar sense purificar. La seva puresa mínima era del 96 %. Les seves dissolucions es preparaven per pessada directa i dil.luint amb hexà.

## HEXÀ.

El dissolvent Hexà ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) utilitzat, PROBUS Q.P., tenia les característiques següents:

Densitat a (20/4 °C)  $\leq 0.675 \text{ gr/cm}^3$

Interv. d'ebullició 5 °C (60 - 70 °C)

Residuo fixe 0.01

Compostos de S (en S) 0.005%

Acidesa (en  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) 0.005%

Aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 0.05 %



## NITRAT FÈRRIC RADIOACTIU.

La dissolució "stock" de nitrat fèrric radioactiu es va preparar a partir de citrat ferric amb  $^{59}\text{Fe}^{3+}$ . Aquesta substància la va subministrar GRAL. RADIOQUÍMICA S.A. i tenia una concentració de 0.2 mcuries/ml, la seva activitat específica era de 11.5 mcuries/mgr.

El volum de dissolució que contenia el vial s'aboca a una capsula de porcelana a la que es va addicionar unes gotes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrada i uns ml de  $\text{HNO}_3$  0.1 M. El contingut de la capsula es va evaporar a sequetat tres vegades. El residuo sòlid resultant es va dissoldre en  $\text{HNO}_3$  0.1 M ( $\text{NaNO}_3$  0.5 M), la dissolució així preparada es va enrassar a 50 ml en un matrau aforat. Totes les operacions es varen realitzar en una camara de plom.

Una vegada mesurada la radioactivitat d'aquesta dissolució, es va comprovar que era massa alta i per tant, tot partint de 5 ml de la dissolució inicial es va dil.luir fins a un volum de 250 ml amb una dissolució de  $\text{NaNO}_3$  0.5 M.

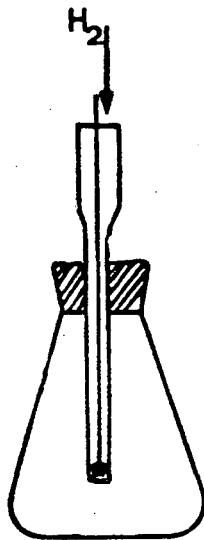


FIGURA B - II.

**APÈNDIX C. PROGRAMES DE CONTROL I DE CÀLCUL UTILITZATS EN EL  
SEGUIMENT DE L'ELÈCTRODE REDOX.**

En els estudis dels sistemes quaternaris  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -lligand (Capítol V, apartat B), les dades experimentals s'han recollit tot seguint la variació de potencials de dos elèctrodes, L'elèctrode de vidre i el de platí. Això implica l'utilització de dos potenciòmetres en el montatge experimental. Tanmateix, el mètode d'investigació utilitzat requereix l'aplicació estricta del criteri d'estabilitat establert a les lectures de potencial de tots dos potenciòmetres. Per raons pràctiques, cal escollir per a controlar el programa d'automatització el compliment del criteri d'estabilitat per part d'un dels elèctrodes i en el cas de l'altre limitar-se a llegir els valors de potencial i a imprimir-los.

Com s'ha pogut comprovar en altres experiències realitzades la gran estabilitat de l'elèctrode de vidre en zona àcida, en aquest cas, serà el compliment del criteri d'estabilitat per part de l'elèctrode de platí el que controla l'addició dels reactius i el microordinador només llegirà i imprimirà els valors de potencial de l'elèctrode de vidre. Amb aquest fi, s'introdueix una subrutina en el programa de control "TITRO" (1) que fa aquesta funció.

Per assignar el control del sistema a l'elèctrode de platí no cal introduir cap modificació en el programa de control, n'hi ha prou en connectar el potenciòmetre que efectua les seves lectures en sèrie, darrera de les buretes, amb el microordinador tot deixant com a final de línia el potenciòmetre que llegeix els valors de l'elèctrode de vidre.

La subrutina introduïda en el programa era:

```

641   B$ = W$ : GOSUB 540
642   B$ = "4": GOSUB 540
643   R4$= MID$(Y$,4,6)
644   R4 = VAL(R4$)/10
645   LPRINT USING "E(Pt):####.#";Z/10;
        "E(Ev):####.#";R4

```

les dos primeres línies són les d'enviar el senyal i rebre la resposta del potenciòmetre. La línia 643 assigna el valor de la lectura a una variable alfanumèrica i la darrera línia fa que s'imprimeixin els valors de potencial dels dos elèctrodes.

Per una altra banda, va ésser necessari determinar el potencial standard,  $E_{II}^0$ , de l'elèctrode de platí. Per a tractar les dades de valoració recollides a partir del mètode de Gran (2), es va fer el programa de càlcul "REDOX". Aquest programa està escrit en llenguatge BASIC i pensat per treballar en forma interactiva, introduint-se les mesures experimentals, en la forma  $V_T$ ,  $E$ , mitjançant les instruccions DATA, dins una pausa establerta en l'execució del programa, i la resta de paràmetres de la valoració mitjançant instruccions INPUT comentades.

Els càlculs els realitza pel mètode dels mínims quadrats i, mitjançant un sistema iteratiu, cerca la millor recta que s'ajusti a les dades experimentals. El programa parteix de l'expressió:

$$E - g \log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = E^0 + j h$$

pel que les dues variables utilitzades en el càlcul seran:



$$X = \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} ; \quad Y = E - j h$$

Per al càlcul de X el programa demana a l'usuari, un cop entrades les dades de la valoració, les concentracions de les solucions "stock" corresponents de  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  i el volum de solució de  $\text{Fe}^{3+}$  addicionat (línies 280-330). També disposa d'una entrada per corregir la possible presència de  $\text{Fe}^{3+}$  a la dissolució de  $\text{Fe}^{2+}$  (línia 340). Per al càlcul de h s'introdueixen els valors de potencial de l'elèctrode de vidre, a l'instrucció DATA i el programa pregunta el valor del potencial standard per aquest elèctrode (línia 220).

La sortida del programa per a un dels càlculs realitzats es dona en aquest Apèndix. En ella, a part del valor de  $E^0$  per a l'elèctrode redox, es troben els valors calculats de g, el coeficient de determinació, el coeficient de correlació i la desviació standard.

També es dona un llistat del programa.

|  |                     |
|--|---------------------|
| Data de la valoració   | 13 d'agost del 1985 |
| $E^0$ de l'elèctrode de vidre                                      | 386.7               |
| Volum final Diag. de Gran  | 48.5                |
| Volum d' $\text{HNO}_3$ afegit                                     | 5                   |
| Volum de sol. $\text{Fe}^{3+}$ afegit                              | 5                   |
| Concentració sol. stock $\text{Fe}^{3+}$                           | .031                |
| Concentració sol. stock $\text{Fe}^{2+}$                           | .031                |
| Nombre de punts exp.   | 10                  |
| Concentració de $\text{Fe}^{3+}$ en la solució de $\text{Fe}^{2+}$ | .000031             |
| Potencial d'unió líquida   | -125                |
| $E^0$ de l'elèctrode redox   | 467.3               |
| Valor calculat de 'g'  | 58.66               |
| Coeficient de determinació ( $r^2$ )                               | 0.9999              |
| Coeficient de correlació   | 1.0000              |
| Desviació standard   | 0.18                |

```

10 CLS
20 PRINT:PRINT:PRINT
30 PRINT"
40 PRINT"
50 PRINT"
60 PRINT"
70 PRINT"
80 PRINT:PRINT:PRINT
90 PRINT"   Calcula el E0 de l'elèctrode de Pt enfront el parell Fe3+/Fe2+ a
tir       de la valoració d'una solució de Fe3+ amb una de Fe2+."
100 PRINT:PRINT
110 PRINT"   Té previst un factor per a la presència de Fe3+ en la solució de
2+."
120 GOSUB 980
130 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
140 PRINT"   Introdueix les dades de volum, en ml, i les de potencial, en mV,
partir   de la línia 940 i fins la 960. Un cop escrita la darrera dada, apre
el"
150 PRINT" /RETURN/ i escriu /GOTO 190/."
160 PRINT:PRINT
170 PRINT"   L'ordre en que cal escriure les dades és : Volum Fe2+, E de l'e.
E redox."
180 END
190 CLS
195 INPUT"Data de la valoració           ":D$
200 LPRINT"Data de la valoració         ":D$
210 PRINT:LPRINT
220 INPUT"E0 de l'elèctrode de vidre     ":EA
230 LPRINT"E0 de l'elèctrode de vidre   ":EA
232 INPUT"Potencial d'unió líquida      ":J0
240 INPUT"Volum final Diaó. de Gran     ":VG
250 LPRINT"Volum final Diaó. de Gran    ":VG
260 INPUT"Volum d'HNO3 afeït            ":VN
270 LPRINT"Volum d'HNO3 afeït          ":VN
280 INPUT"Volum de sol. Fe3+ afeït      ":V1
290 LPRINT"Volum de sol. Fe3+ afeït    ":V1
300 INPUT"Concentració sol. stock Fe3+  ":T1
310 LPRINT"Concentració sol. stock Fe3+ ":T1
320 INPUT"Concentració sol. stock Fe2+  ":T2
330 LPRINT"Concentració sol. stock Fe2+ ":T2
340 INPUT" % de Fe3+ en el Fe2+        ":F0
350 PRINT:LPRINT
360 INPUT"Nombre de punts exp.          ":N
370 LPRINT"Nombre de punts exp.        ":N
380 PRINT:LPRINT
390 V0=VG+VN+V1
400 B1=10^(-2.76):B2=10^(-5.88):B3=10^(-2.92):K1=10^(-9.439999)
410 J=0:K=0:L=0:M=0:R2=0
415 LPRINT"-----"
420 F=F0/100
430 LPRINT"Concentració de Fe3+ en la solució de Fe2+   ":F*T2
435 LPRINT"Potencial d'unió líquida                    ":J0
440 FOR I=1 TO N
450 READ V9,E1,E2
460 H=10^((E1-EA)/59.16)
470 M2=(V9*T2*(1-F))/(V0+V9)
480 M4=M2/(1+K1*H^(-1))
490 M1=(V1*T1+V9*F*T2)/(V0+V9)
500 A0=2*B3*H^(-2)
510 B0=1+B1*H^(-1)+B2*H^(-2)
520 C0=-M1
530 R0=B0^2-4*A0*C0
540 M3=(-B0+SQR(R0))/(2*A0)
550 IF M3>0 THEN 570
560 M3=(-B0-SQR(R0))/(2*A0)
570 X=LOG(M3/M4)/LOG(10)
580 Y=E2-J0*H
590 J=J+X
600

```

```

560 M3=(-B0-SQR(R0))/(2*A0)
570 X=LOG(M3/M4)/LOG(10)
580 Y=E2-J0*H
590 J=J+X
600 K=K+Y
610 L=L+X^2
620 M=M+Y^2
630 R2=R2+X*Y
640 NEXT I
650 RESTORE
660 B=(N*R2-K*J)/(N*L-J^2)
670 A=(K-B*J)/N
680 PRINT:LPRINT
690 PRINT"E0 de l'electrode redox":A
700 LPRINT"E0 de l'electrode redox":
710 LPRINT USING "#####.##":A
720 LPRINT:PRINT
730 PRINT"Valor calculat de 'a'":B
740 LPRINT"Valor calculat de 'a'":
750 LPRINT USING "#####.##":B
760 PRINT:LPRINT
770 J=B*(R2-J*K/N)
780 M=M-K^2/N
790 K=M-J
800 R2=J/M
805 W0=K/(N-2):F8=1
806 IF W0<0 THEN F8=-1
807 W1=ABS(W0)
808 W2=SQR(W1)
810 PRINT"Coefficient de determinació (n^2)":R2
820 LPRINT"Coefficient de determinació (n^2)":
830 LPRINT USING "###.####":R2
840 PRINT"Coefficient de correlació":SQR(R2)
850 LPRINT"Coefficient de correlació":
860 LPRINT USING "###.####":SQR(R2)
870 PRINT"Desviació standard":F8*W2
880 LPRINT"Desviació standard":
890 LPRINT USING "###.##":F8*W2
900 PRINT:LPRINT
905 F9=F0
910 INPUT"Vols provar un nou %de Fe3+ en el Fe2+ (escriu-lo o posa 0)":F0
920 IF F0=0 THEN 923
921 GOTO 410
923 F0=F9
924 INPUT"Vols provar un nou pot. unió líquida (escriu-lo o posa 0)":J0
925 IF J0=0 THEN 970
930 GOTO 410
940 DATA 0.5,281.4,515.5,1.282,2.497,5.1,5.283,0.487,2.2,283.8,479.8,2.5,284.3
74,1,3,285,2,469,5,3,5,285,9,465,5,4,286,4,4,2,0,4,5,287,0,459,0,5,287,6,456,3
950 DATA
960 DATA
970 END
980 FOR T=1 TO 5000
990 NEXT T
1000 CLS
1010 RETURN

```

APÈNDIX D. MESURES RADIOQUÍMIQUES.



El  $^{59}\text{Fe}^{3+}$  és un traçador isotòpic de 44.5 dies de vida mitja i emissor de radiacions  $\gamma$ . El seguiment dels processos d'extracció estudiats en el Capítol VI, s'ha portat a terme amb aquest traçador. La tècnica emprada ha consistit en addicionar un volum de dissolució "stock" de  $^{59}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , preparada segons es descriu a l'Apèndix B, a la solució aquosa. Una vegada efectuat el procés d'extracció, es prenen alíquotes de les fases orgànica i aquosa i es mesura la radiació emesa per cada una d'elles. Aquesta mesura era directament proporcional a la concentració de  $^{59}\text{Fe}^{3+}$  i aquesta última a la concentració total de Fe(III) present a cada una de les fases.

Ja hem comentat que el  $^{59}\text{Fe}^{3+}$  és un emissor de raigs  $\gamma$ . aquest tipus d'emissió és un procés mitjançant el qual un nucli que es troba en un estat excitat passa a un estat de menys energia a través de l'emissió de radiació electromagnètica. La radiació electromagnètica sol ésser més energètica que l'emesa en les transicions radiatives entre els diferents nivells energètics atòmics. L'emissió de raigs  $\gamma$  és un procés espontani i ve a representar l'emissió d'un fotó. L'energia d'aquests fotons oscil·la entre desenes de Kev i alguns Mev.

Per a la detecció de radiacions  $\gamma$  s'utilitzen

cristalls inorgànics de nombre atòmic alt i gran densitat, com el NaI. Aquest tipus de detector forma part dels comptadors de centells. En l'estudi concret de dissolucions radioactives emissores  $\gamma$  el detector més adient és el de cristall de pou. A la Figura D-I, hem representat un cristall de pou com l'utilitzat en aquest treball, en el forat s'introdueix el tub de plàstic que conté la mostra líquida. Quan es realitza l'anàlisi de mostres de baixa activitat, el detector té que estar protegit de la radiació de fons que perturbaria les mesures. Amb aquest fi, el detector està col·locat dintre d'un blindatge de plom.

En el nostre cas, el pou utilitzat era el model LB 6628 U de la casa BERTHOLD (Figura D - II). Aquest detector es connecta a una cadena de mesura destinada a contar les radiacions . Aquesta cadena consta d'un detector de NaI, abans descrit, amb un fotomultiplicador i preamplificador, un amplificador, un comptador d'impulsos i una font d'alta tensió estabilitzada (Figura D - III).

Els impulsos lluminosos produïts per la radiació incident en el cristall donen lloc a impulsos de corrent al fotomultiplicador, que es transformen en impulsos de tensió en el preamplificador. L'amplificador eleva l'amplitud de l'impuls fins al valor adequat i el discriminador només accepta aquells valors dels quals la seva amplitud no excedeix d'un valor prefixat, amb el fi d'eliminar en el possible el soroll de fons. Els impulsos a la sortida del discriminador eren registrats per l'escala de comptar, que indica el nombre d'impulsos rebuts.

La cadena de mesura (Figura D - IV), en el nostre cas, estava formada per tres mòduls:

\* la font d'alta tensió, Model BF 2302 BERTHOLD, amb una escala de voltatge de 400-1400 V.

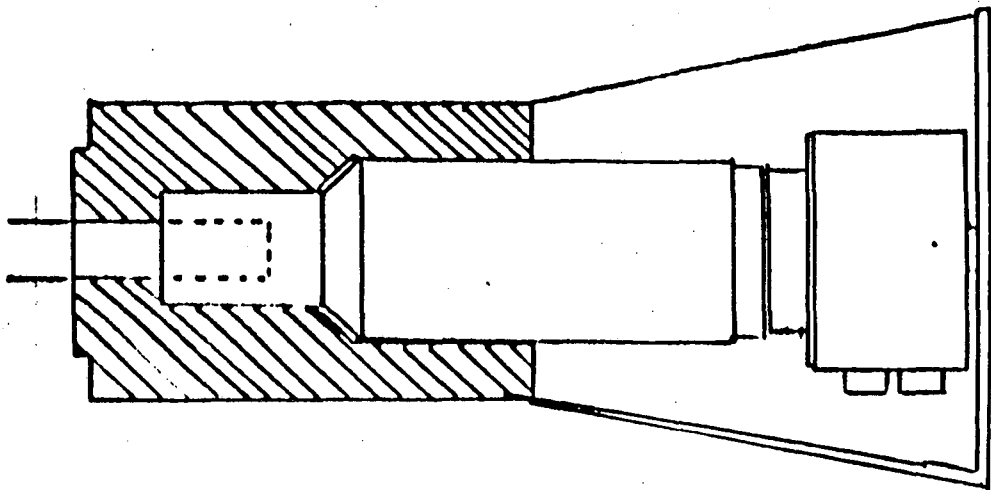


FIGURA D - II.

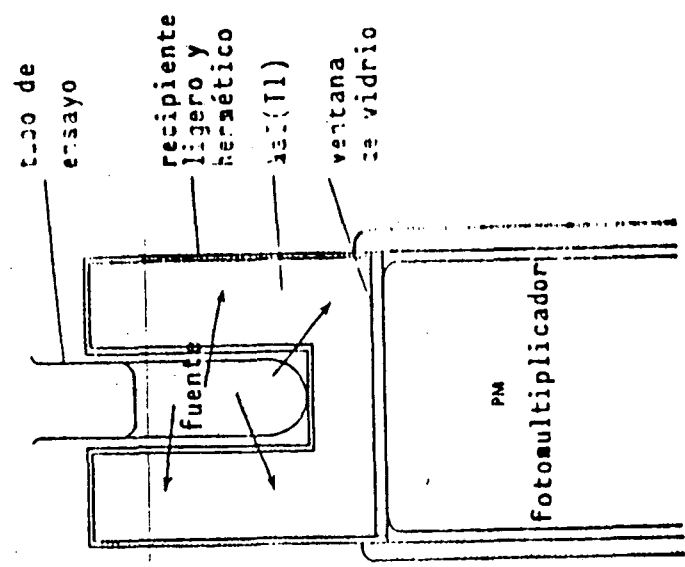


FIGURA D - I.

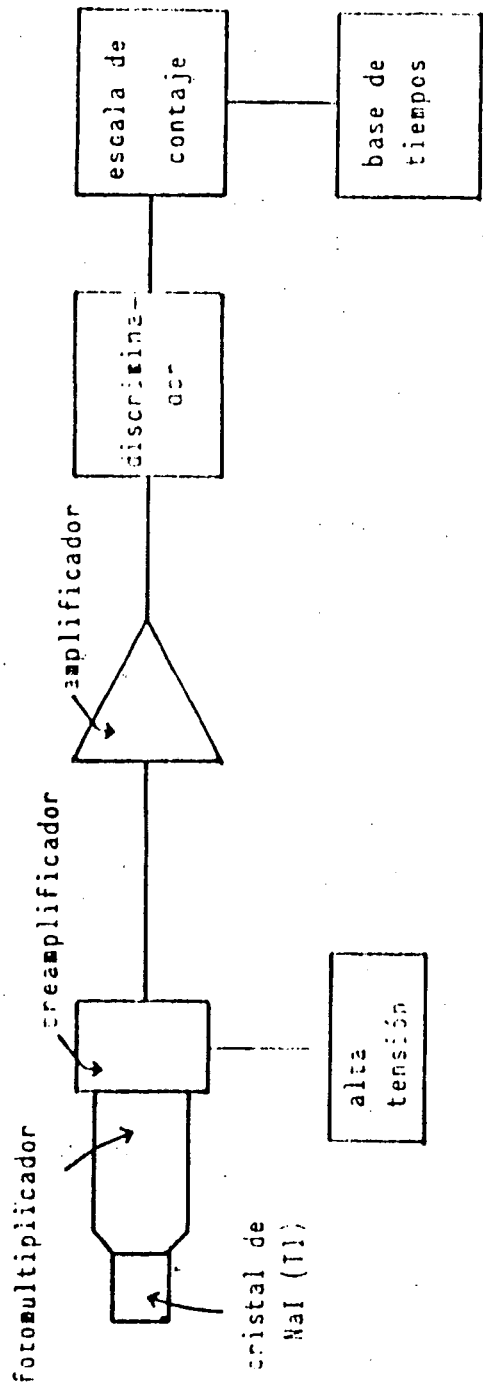


FIGURA D - III.

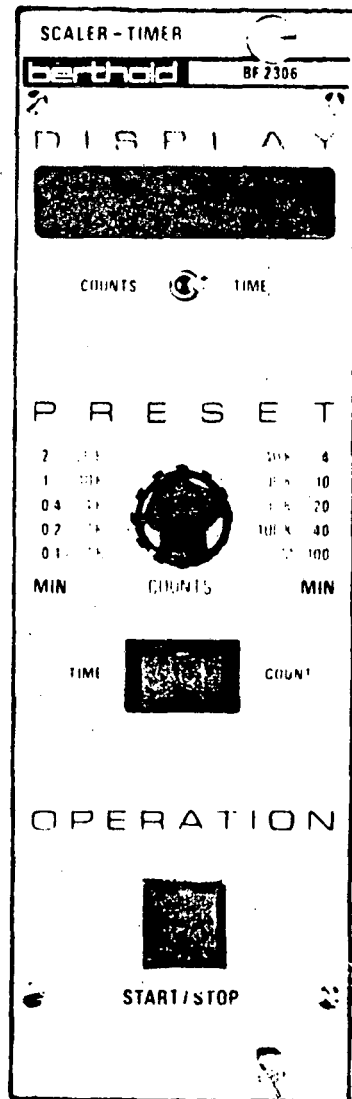
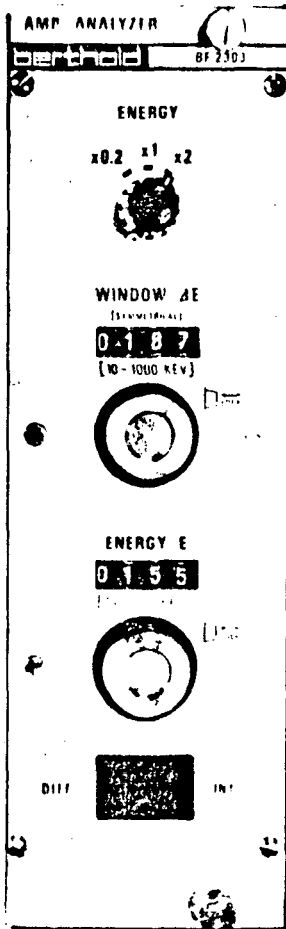
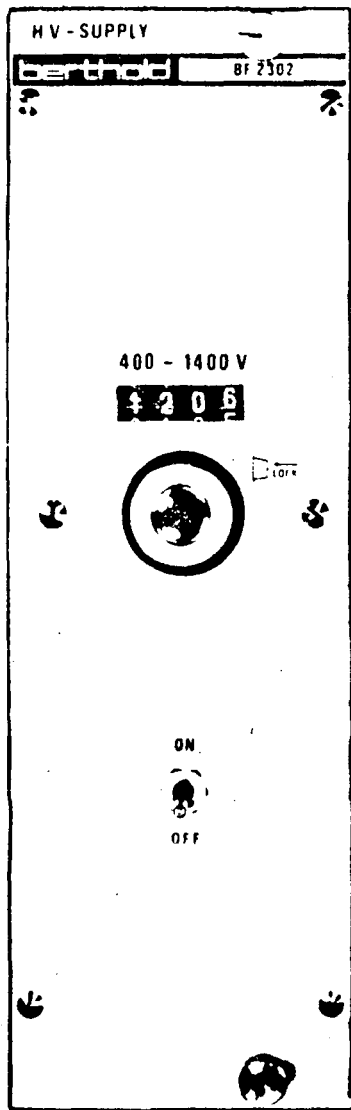


FIGURA D - IV.

\* l'amplificador, Model BF 2303 BERTHOLD, en les mesures efectuades l'energia de la finestra era de 10 Kev.

\* el contador, scaler time BF 2306 BERTHOLD, que pot utilitzar dos tipus de mesures, mesurant els impulsos o bé mesurant el temps.

Abans d'iniciar els processos de mesures es va determinar la zona de voltatge adequada per efectuar-les, "plateau". Aquesta va resultar ésser de 850-800 V.

## CONCLUSIONS

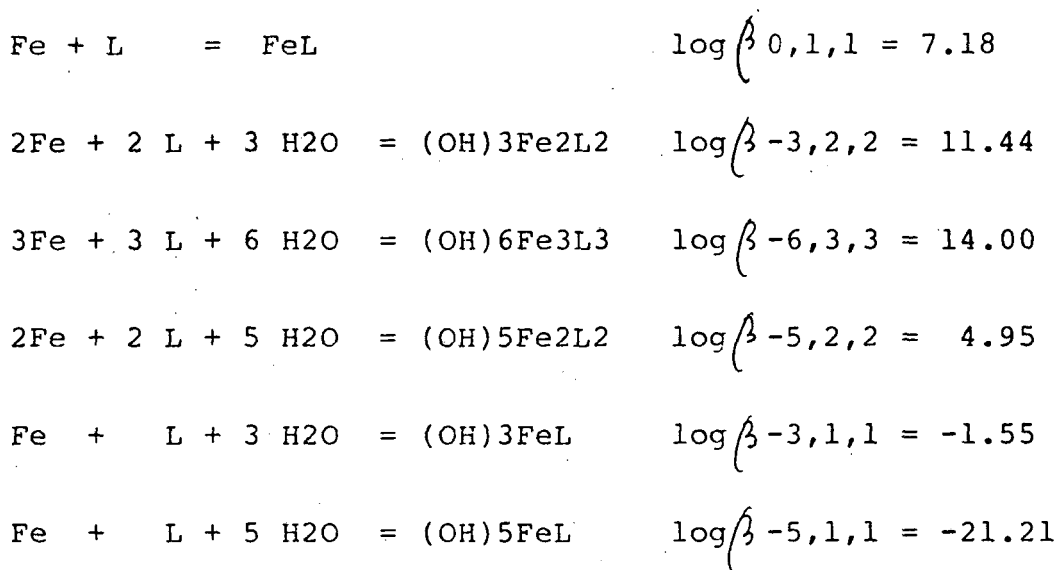
Els resultats que recullen els diferents treballs descrits a la memòria present suposen una aportació sobre els temes estudiats que pot resumir-se en les següents conclusions:

1. Les proves de complexació entre l'ió  $\text{Fe(III)}$  i diferents àcids carboxílics, a 25 °C i 0.5 M de  $\text{NaNO}_3$ , ha posat de manifest l'existència de un efecte complexant amb els àcids Malònic, Tartàric, Cítric i 5-Sulfosalicílic. Per a els altres àcids estudiats, Succínic, Ftàlic i Glicina, aquest fet no ha estat positiu, en les condicions experimentals emprades. Els resultats obtinguts difereixen de les dades bibliogràfiques en els casos de l'àcid Succínic i de la Glicina, dels quals es troben reportades espècies complexes a la bibliografia. Aquest fet es atribueix a les propietats protolítiques febles dels complexos corresponents.

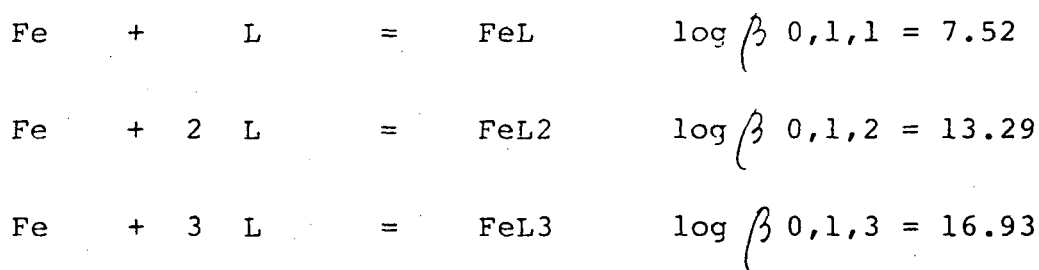
2. L'estudi exhaustiu dels sistemes complexants del  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat i  $\text{Fe}^{3+}$ -malonat, ha donat com a resultat una descripció quantitativa del comportament d'aquests sistemes en dissolució. Per al sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -tartrat s'ha evidenciat l'existència d'espècies polinuclears en dissolució a pH àcid, la formació d'aquests complexos polinuclears s'explica a partir de un mecanisme "core+link". A zones de pH més altes el procés de nucleació pateix una degradació generant espècies de nuclearita i decreixent fins arribar a espècies mononuclears. Aquest resultat concorda parcialment amb les dades bibliogràfiques i aporta com a novetat, a part de noves espècies no reportades a la zona àcida, l'estudi de la zona bàsica, de la qual no es troben referències a la bibliografia.



El model de comportament del sistema Fe<sup>3+</sup>-tartrat des de pH = 1.5 fins a pH = 10.5, ve representat per les equacions:



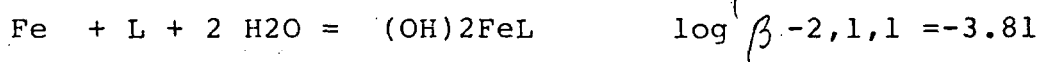
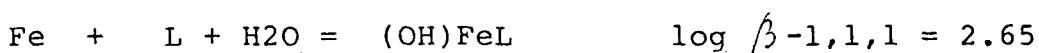
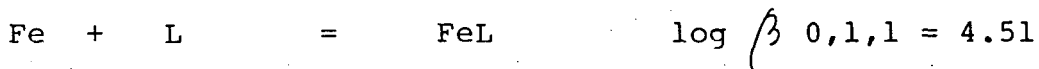
L'estudi del sistema Fe<sup>3+</sup>-malonat, s'ha portat a terme a la zona àcida, puix el poder segrestant del malonat respecte al Fe<sup>3+</sup> no arriba més enllà de pH = 5. els resultats obtinguts i les corresponents equacions es concreten en:



Aquests resultats concorden parcialment amb les dades bibliogràfiques. Com s'observa, en aquest cas, no es formen espècies polinuclears.

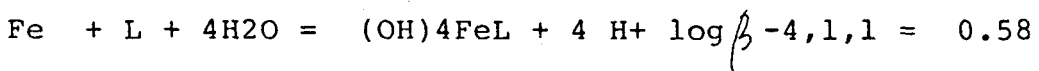
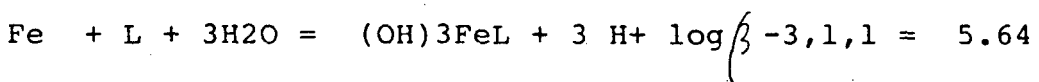
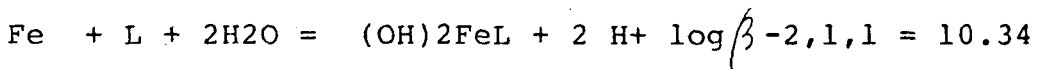
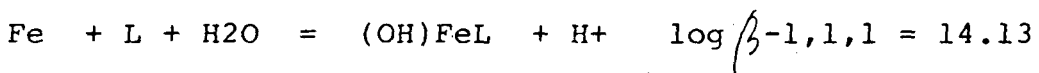
Per a tots dos sistemes, Fe(III)-tartrat i Fe(III)-malonat, s'han suggerit possibles estructures dels complexos formats.

3. Els estudis dels àcids carboxílics, Tartàric, Malònic i Cítric amb el Fe(II), ha donat com a resultats els següents models de comportament : per al sistema Fe(II)-tartrat els resultats obtinguts han estat:



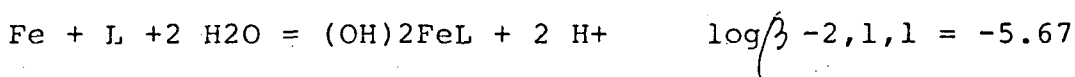
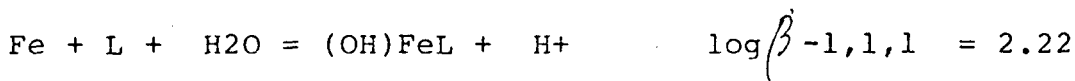
Aquests resultats coincideixen molt parcialment amb la bibliografia. En aquest sentit, les espècies protonades es postulen per primera vegada en aquest treball.

Per al sistema Fe(II)-malonat no hi han dades a la bibliografia. Els resultats obtinguts són :



Els resultats obtinguts per al sistema Fe(II)-citrat, ve representat per les equacions:



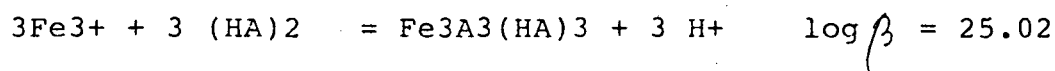
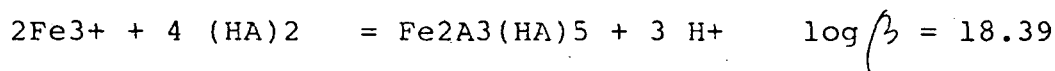
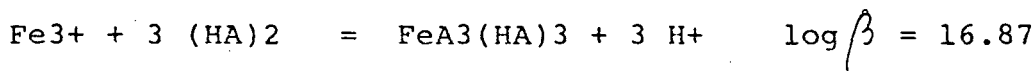


Com es pot veure el model que presenta aquest sistema és un model mononuclear. Aquest fet discrepa de les dades bibliogràfiques que recullen espècies polinuclears per a explicar aquest sistema.

Els resultats per els tres sistemes concorden amb el fet ja conegut de que el Ferro(II) forma complexos menys estables que el Ferro(III). El model de comportament dels dos metalls també és diferent, així com el  $\text{Fe}^{3+}$  amb l'àcid tartàric forma complexos polinuclears, el  $\text{Fe}^{2+}$  dona amb el mateix lligand un model de comportament mononuclear. D'altra banda, tots tres sistemes presenten un model de complexació amb propietats hidrolítiques.

4. De les experiències realitzades amb el parell  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  amb els àcids carboxílics, Tartàric, Malònic i Cítric, s'ha deduit l'inexistència d'espècies complexes mixtes amb els dos metalls. També s'ha confirmat, a partir de les mesures realitzades amb l'elèctrode de platí, que comportava al seguiment d'una variable més del sistema, la bondat dels resultats obtinguts en els estudis dels sistemes binaris Ferro(III)-ligand i Ferro(II)-ligand.

5. L'estudi d'extracció de Ferro(III) amb DEHPA dissolt en hexà, a 25 °C i 0.5 M de força iònica, es produeix a partir de les espècies extretes i de les reaccions següents:



D'aquestes espècies el dímer  $\text{Fe}_2\text{A}_3(\text{HA})_5$  no ha estat reportat bibliogràficament. La presència d'àcid tartàric a la fase aquosa, produeix un efecte sinèrgic envers del procés d'extracció descrit. Aquest efecte es explica a través de la formació d'una espècie mixta de lligand a la fase orgànica, tot seguint la reacció de formació:

