

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

ARXIU DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES. XLV

ENRIC CASASSAS

Professor a la Universitat Autònoma de Barcelona
De la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques

ESTUDI SOBRE LA
REACTIVITAT ENVERS ELS IONS METÀL·LICS
D'ALGUNS REACTIUS QUELATANTS
AMB GRUPS -SH I SOBRE LA FORMACIÓ
DE COMPLEXOS PER ALGUNS
MERCAPTOÀCIDS ALIFÀTICS

PREMI MARTÍ D'ARDENYA, 1968

BARCELONA
1971

**ESTUDI SOBRE LA REACTIVITAT ENVERS ELS IONS
METÀL·LICS D'ALGUNS REACTIUS QUELATANTS AMB
GRUPS -SH I SOBRE LA FORMACIÓ DE COMPLEXOS
PER ALGUNS MERCAPTOÀCIDS ALIFÀTICS**

This One



C471-LG1-4XCA

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

ARXIVS DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES. XLV

ENRIC CASASSAS

Professor a la Universitat Autònoma de Barcelona
De la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques

ESTUDI SOBRE LA
REACTIVITAT ENVERS ELS IONS METÀL·LICS
D'ALGUNS REACTIUS QUELATANTS
AMB GRUPS -SH I SOBRE LA FORMACIÓ
DE COMPLEXOS PER ALGUNS
MERCAPTOÀCIDS ALIFÀTICS

PREMI MARTÍ D'ARDENYA, 1968

BARCELONA

1971

Dipòsit Legal B. 28192-1971

Es propietat de l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

A proposta d'una ponència formada pels senyors Antoni Esteve i Subirana i Josep Teixidor i Batlle, membres de la Secció de Ciències de l'INSTITUT, i Heribert Barrera i Costa, de la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques, l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS, en sessió plenària tinguda el dia 19 d'abril de 1968, acordà per unanimitat de concedir el IV Premi Antoni de Martí i Franquès (Martí d'Ardenya) al senyor Enric Casassas i Simó pel seu *Estudi sobre la reactivitat envers els ions metàl·lics d'alguns reactius quelatants amb grups -SH i sobre la formació de complexos per alguns mercaptoàcids alifàtics*.

En la mateixa sessió l'INSTITUT prengué l'acord de publicar aquest treball.

ENRIC CASASSAS

Estudi sobre la reactivitat envers els ions metàl·lics d'alguns reactius quelatants amb grups -SH i sobre la formació de complexos per alguns mercaptoàcids alifàtics

(On the reactivity towards metal ions of several SH-containing chelating agents, and on metal-complex formation by several aliphatic mercaptoacids.)

(«INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS : ARXIU DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES», XLV.)

After a brief introductory review (Part I) on the present status of the chemical knowledge on sulfur-containing analytical reagents, Parts II and III of this work deal about the different reaction types which are encountered between metal ions and several aliphatic mercapto compounds. The compounds studied include three mercaptoalcohols (2-mercaptoethanol, 3-mercaptopropanediol and 2,3-dimercaptopropanol) and three mercaptoacids (mercaptoacetic acid, 2-mercaptopropionic acid and mercaptosuccinic acid). Experimental results obtained in previous work from the same author, mainly concerned with the analytical uses of these compounds, are now interpreted in terms of the current ideas in the field of coordination chemistry. The products formed in the reactions of these compounds with metal ions only in some instances are normal salts, and more often are complex compounds in which the ligand atoms are either S or O, or both of them. The chelate compounds formed in this last case, as well as those formed by 2,3-dimercaptopropanol, with two S as ligand atoms, are particularly studied. Polynuclear complexes, in which the sulfur atom acts as a bridging ligand, are also described. The polarisability of the sulfur atom and its ability to form with metal ions bonds having some π character, on one hand, and the intrinsic acidity of the -SH group, on the other, are main factors in determining the behaviour of all those organic compounds as analytical reagents.

Part IV is concerned with the experimental determination of the stepwise formation constants of the Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Ag(I) and Pd(II) complexes derived from the three above-mentioned mercaptoacids. The determination is carried out by Calvin's potentiometric method, by titration with sodium hydroxide of solutions containing mercaptoacid and metal ion at different mole ratios. The calculation procedure used is partly derived from the one by Li, Gawron and Bascuas, developed in order to apply it to the triprotic mercaptosuccinic acid. The formation constants obtained at a ionic strength of 0,1 and at 20°C are given in Table 22. The existence range of polynuclear Ni(II) complexes with the three mercaptoacids is discussed. From the numerical values obtained for the constants, an interpretation is advanced of some known properties of the studied metal complexes.

I

ESTUDI SOBRE ELS REACTIUS ANALÍTICS QUE CONTENEN SOFRE

Existeixen diversos reactius analítics importants en els quals entra en joc la capacitat de coordinació a ions metàl·lics que posseeix l'àtom de sofre d'alguns composts orgànics, quan aquest forma part d'un grup tiocarbonil, tioèter o mercaptan. Si la molècula conté, a més, altres grups actius en posició adequada, amb els ions metàl·lics es formen quelats cíclics de quatre, cinc o sis baules.

Bé que menys estudiada que la formació de quelats amb intervenció d'àtoms de carboni i nitrogen, de carboni i oxigen, o de carboni, nitrogen i oxigen, la formació de sistemes cíclics amb sofre bivalent és també d'importància pràctica. D'entre els reactius d'aplicació analítica que en contenen, hom pot destacar la ditizona, la difeniltiocarbazida, els ditiocarbamats, la ditiiooxamida (àcid rubeànic), les rodanines, els mercapto-tiadiazols (bismutiol I i II), la tionalida i derivats, la 8-mercaptoquinoleïna, els xantogenats, els *orto*-dimercaptoderivats d'hidrocarburs aromàtics (en particular, el 3,4-dimercaptotoluen o ditiol), i molts d'altres. L'estudi comparatiu de tots aquests composts permet d'observar que els reactius més importants que contenen sofre, contenen també nitrogen en llur molècula en posició adequada per a la quelació, sigui sobre el mateix àtom de carboni o sobre l'àtom de carboni contigu, en forma de N amínic, amídic o heterocíclic. Són també d'importància alguns reactius que no contenen sinó el sofre com a àtom coordinant (el ditiol, els xantogenats, els ditiocarbamats, etc.). En canvi, són menys coneguts o aplicats els reactius que contenen sofre i oxigen com a àtoms actius en la coordinació.

Hom observa també que un nombre important dels dits reactius posseeix l'àtom de sofre formant part del grup tiocarbonil $=C=S$ (tiourea, tiocarbazides, tiocarbazonas, rodanines, ...). En molts d'ells, el sofre del grup tiocarbonil es pot tautomeritzar a $-SH$ per corriments de l'àtom d'hidrogen d'un grup $=NH$

o $-NH_2$ present sobre el mateix àtom de carboni, o d'un grup $-CH_2-$ contigu. Només en alguns casos aïllats (tioàcids, xantogenats), la tautomeria que dona lloc al grup $-SH$ inclou també un grup $-OH$. Diversos d'altres dels reactius esmentats contenen l'àtom de sofre formant part directament d'un grup mercaptan $-SH$. Amb molt poques excepcions, els composts en què el sofre bivalent forma part d'un grup tioèter o d'un disulfur no han trobat aplicació analítica, o bé no han estat estudiats amb aquest objecte.

Com actuen els tals reactius envers els ions metàl·lics? Hom ha de distingir dos casos: 1) quan l'àtom de sofre s'enllaça covalentment, com ocorre amb els ions mercaptur o xantogenat; 2) quan s'enllaça coordinadament, com ocorre amb els tioèters. En el primer cas, l'àtom de sofre resulta bivalent, i té una distribució d'enllaços en forma de V, mentre que en el segon és trivalent i piramidal. Els tioèters no es coordinen gaire fortament als metalls (a part de Pd, Pt i Hg), però llur capacitat coordinadora és exaltada per la formació de cicles de quelat. Els mercaptans, perden un protó, es coordinen més fortament. Williams⁶⁹ ha suggerit que les principals diferències entre tiols i tioèters com a lligands resideixen en el fet que els primers són més fortament polaritzables, però són uns acceptors d'electrons $d\pi$ menys efectius que els segons.

El grup mercaptan pot, en efecte, perdre un protó. Encara que les propietats àcides d'aquest grup siguin, en general, molt dèbils, cal tenir en compte que, en les substàncies que donen lloc a reactius analítics importants, l'acidesa és exaltada per efecte de l'equilibri tautomèric esmentat abans, o pel de grups electró-atraients pròxims. És sabut que els grups $-SH$ dels composts orgànics posseeixen sempre un caràcter àcid més fort que els grups $-OH$ en posicions anàlogues, i que l'àtom d'hidrogen dels grups $-SH$ primaris, en contrast amb el dels grups $-OH$ primaris, és substituït per ions de molts metalls pesats amb formació de composts insolubles. En llur acció precipitant, els composts orgànics amb grups $-SH$ presenten sovint una notable analogia amb el sulfur d'hidrogen H_2S . Aquesta analogia es manifesta, a més, no solament en la propietat d'alguns dels precipitats d'ésser solubles en excés de ions RS^- , sinó també en la mateixa estructura del precipitat: l'àtom de sofre en els sulfurs i en els mercapturs (com el d'oxigen en els productes d'hidròlisi) es pot coordinar a més d'un ion metàl·lic, i pot formar complexos bi- i poli-nuclears que es reticulen fins a donar lloc als esmentats productes insolubles.

En els composts amb grups tiocarbonil, l'àtom de sofre pot presentar formalment un doble comportament envers els ions metàl·lics: bé com a donador de parells electrònics, unint-se coordinadament, bé com a formador de mercapturs, prèvia tautomerització a $-SH$. Essent aquesta tioenolització

afavorida en medi alcalí, on l'àtom d'hidrogen es troba dissociat, resulta que la diferència entre les dues formes, tiocetònica i tioenòlica, radica solament en la distribució de les càrregues electròniques. Per tant, en principi, l'estudi d'aquests composts ha d'anar estretament relacionat al dels mercaptans.

En el cas dels reactius que actuen com a lligands bidentats, és relativament freqüent la formació d'anells de quatre baules amb els ions metàl·lics. Entren a formar part d'aquests anells dos àtoms de sofre (ditiocarbamats, xantogenats, ditiocarboxilats), o bé un de sofre i un de nitrogen (2-mercaptobenzotiazol, mercapto-feniltio-tiadiazolona). En altres casos, es formen anells de cinc membres, que poden contenir també dos àtoms de sofre (ditiooxalats, ditiol), o un de sofre i un de nitrogen (tionalida, ditizona, àcid rubeànic). En altres ocasions menys freqüents, es formen anells de sis. Són coneguts també alguns reactius que formen quelats metàl·lics de cinc o de sis baules amb intervenció d'un àtom de sofre i un d'oxigen (per exemple, els següents: mercaptoacetat o tioglicolat, *o*-mercaptobenzoat o tiosalicilat³⁴). Doncs bé: és certament sorprenent el fet que, encara que hom hagi vist des de fa molt de temps que la coexistència de grups -SH i -COOH o -OH en una molècula orgànica dóna lloc a reaccions d'interès analític (la reacció de reconeixement del ferro amb tioglicolat és coneguda des del 1879³⁵), no trobem en la literatura científica cap assaig d'interpretació general d'aquestes reaccions, ni suficients dades per a establir les bases teòriques o quantitatives que puguin fer possible una tal interpretació.

En treballs anteriors^{7-10, 15-18}, hem estudiat alguns aspectes de la reactivitat envers els ions metàl·lics de diversos reactius d'aquest darrer tipus, tres mercaptoalcohols amb els grups -SH i -OH en àtoms de C contigus: el 2-mercaptoetanol, el 3-mercaptopropàdiol i el 2,3-dimercaptopropanol, i tres mercaptoàcids amb el grup -SH unit a l'àtom de carboni contigu al grup -COOH: els àcids mercaptoacètic, 2-mercaptopropiònic i mercaptosuccínic. En el present treball, intentem la interpretació general dels tipus de reaccions que aquests composts donen amb els ions metàl·lics, observades en els treballs citats, interpretació que recolzem, en el cas dels mercaptoàcids, en un estudi quantitatiu potenciomètric de la complexació de diversos ions bivalents i en els valors numèrics de les constants d'estabilitat dels complexos corresponents que resulten d'aquest estudi.

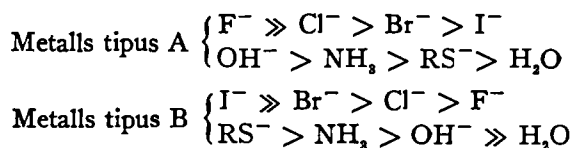
La constitució dels composts orgànics esmentats, amb un grup -OH i un -SH en posicions contigües en els mercaptoalcohols, o amb un grup -SH sobre l'àtom de C contigu -COOH en els mercaptoàcids, permet la saturació simultània de dues posicions de coordinació d'un ió metàl·lic, amb formació d'un cicle quelat de cinc membres, nombre que, com és sabut, con-

fereix la màxima estabilitat als tals cicles quan una de llurs baules és un àtom de sofre. Hom pot considerar el mercaptoetanol i l'àcid mercaptoacètic com els composts típics de les dues classes estudiades. La substitució d'un àtom d'hidrogen del primer per un grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ en el 3-mercaptopropàdiol (que dóna un compost amb dos grups $-\text{OH}$ i un $-\text{SH}$ contigus), o per un $-\text{CH}_2\text{SH}$ en el 2,3-dimercaptopropanol (que en dóna un amb dos grups $-\text{SH}$ i un $-\text{OH}$ contigus), per una part, i la substitució d'un H de l'àcid mercaptoacètic, per l'altra, per un $-\text{CH}_3$ en l'àcid 2-mercaptopropiònic, o per un $-\text{CH}_2\text{COOH}$ en l'àcid mercaptosuccínic, proporciona una sèrie de productes amb una gamma matisada de propietats, l'estudi comparatiu dels quals ha donat lloc a conclusions d'interès.

Essent tots els reactius estudiats derivats alcoholats substituïts del H_2S , llur reactivitat general envers els cations presenta lògicament analogies importants amb la d'aquest, que es manifesten en el sentit de donar reaccions analítiques amb cations que originen sulfurs insolubles i, en particular, amb els que els originen solubles en polisulfur amònic.

Alguns composts d'estructura anàloga als estudiats aquí, però amb grups $-\text{OH}$ o $-\text{NH}_2$ en lloc de $-\text{SH}$ (etilènglicol, aminoetanol; glicerina, 3-aminopropàdiol, 2,3-diaminopropanol; àcid glicòlic, glicocola; àcid làctic, alfa-alanina, àcid màlic, àcid aspàrtic), són coneguts i emprats com a agents complexants, raó per la qual la comparació del comportament d'aquells reactius sulfurats amb el d'aquests composts contribueix a l'aclariment de les propietats químiques característiques de l'àtom de sofre, o del grup $-\text{SH}$, com a lligand en complexos amb ions inorgànics.

La comparació més directa ha estat feta amb els composts poli-hidroxi-lats i amb els alfa-hidroxiàcids, amb els quals són expectables moltes analogies, però també diferències. Hom pot preveure que algunes d'aquestes diferències han d'ésser importants, si té present la classificació dels ions metàl·lics segons Ahrlund, Chatt i Davies ² en els dos tipus anomenats A i B. Els metalls del tipus A formen complexos de la màxima estabilitat amb els àtoms lligands de més elevada electronegativitat, com F, O i N, mentre que els del tipus B els formen amb àtoms lligands fortament polaritzables i d'electronegativitat més baixa, com és, per exemple, el S. Així, l'ordre d'estabilitat dels complexos ve donat, en principi, per la següent Taula, de Jorgensen ³⁶:



L'àtom de sofre, doncs, és un àtom lligand que es caracteritza per la major força dels seus enllaços amb els ions metàl·lics del tipus B, mentre que l'àtom d'oxigen, per contra, enllaça més fortament els del tipus A. Posteriorment insistirem en aquestes diferències. A més dels factors esmentats, relacionats amb la polaritzabilitat i l'electronegativitat, en el comportament de l'àtom de sofre envers molts ions metàl·lics, fa un paper important l'existència en ell d'orbitals *d* disponibles (dels quals no disposa l'àtom d'oxigen). Aquests orbitals obren la possibilitat que la unió S-M amb determinats metalls adquireixi, bé que sigui parcialment, un caràcter de doble enllaç, que dóna al complex una estabilitat incrementada.

Cal citar, finalment, que la fàcil oxidació del grup -SH a disulfur, que pot tenir lloc àdhuc per l'acció de l'oxigen de l'aire, essent catalitzada per traces de metalls pesats, introdueix un altre element important i característic en la reactivitat d'aquests mercaptoderivats.

En els treballs abans citats hem vist que els mercaptans estudiats donen lloc a reaccions de precipitació principalment amb els cations dels subgrups de l'argent i del coure de la marxa analítica clàssica, en medis d'àcid mineral, acètic o neutre (per exemple, Ag, Pb, Hg, Cd, Cu i Pd precipiten com a regla general amb els mercaptoàcids, Ag, Cu i Pd amb els mono-mercaptoalcohols, Pb, Bi i Pd també amb el dimercaptopropanol). En alguns casos (per exemple, els del mercaptoacetat de Cu, dels mercaptopropionats d'Ag, Hg, Cd, Cu i Pd, dels mercaptosuccinats d'Ag, Pb, Hg, Cd, Cu i Pd, i el dels precipitats d'Ag i Pd amb mercaptopropàdiol), els precipitats obtinguts són solubles en excés de reactiu, alguns fins i tot en el medi d'àcid mineral, malgrat que aquest fa retrogradar la dèbil ionització del grup -SH, la qual solubilitat posa de manifest l'alta estabilitat dels complexos formats. Pràcticament tots els precipitats citats són solubles en amoníac. Els mercaptans estudiats donen lloc, a més, a diverses reaccions en les quals es formen directament composts solubles posseïdors de colors característics, especialment en medi amoniacal, que apareixen amb ions dels subgrups citats (Pb, Bi, Pd) i amb ions del subgrup del zinc de la marxa analítica clàssica (Mn, Ni, Co); les reaccions d'aquests darrers ions són notables per la intensitat de llurs coloracions. D'entre els ions del subgrup del ferro, només el propi Fe dóna reacció destacable; a més, Th, Tl(III), UO_2^{2+} i In presenten una certa reactivitat amb algun dels reactius (particularment amb el 2,3-dimercaptopropanol). El detall individual de moltes d'aquestes reaccions és descrit en algun dels treballs ja citats ^{7, 8, 15}. En d'altres ^{9, 16, 18}, hem intentat d'obtenir una idea aproximada de l'ordre de magnitud de l'estabilitat dels complexos formats pels mercaptoderivats. A tal fi, estudiàrem, per una part, l'aptitud

d'aquests composts a impedir determinades reaccions de precipitació dels cations, comunes en anàlisi qualitativa: amb amoníac, hidròxid sòdic, àcid sulfhídric, sulfur amònic, clorur, iodur, sulfat, sulfit, cromat, oxalat, ferro-cianur i fosfat. Per altra part, determinàrem llur aptitud a redissoldre els precipitats prèviament formats. Els resultats d'aquesta doble sèrie d'experiments corroboren en línies generals els obtinguts en l'estudi anterior relatiu a la reactivitat, i n'han completat alguns detalls, en particular en relació amb l'ordre d'estabilitat mencionat.

En efecte, hem vist que tots aquests reactius formen complexos especialment estables amb els ions Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); Pd(II), Ag(I), Cd(II); Pt(IV), Au(III), Tl(III), Pb(II), Bi(III); també amb As, Sb, Sn, In, i més dèbils amb Mn(II), Fe, Mo, Ce, W, Th i U. Si hom considera la distribució d'aquests elements en la Taula Periòdica, veu que els mercaptoderivats estudiats presenten les dues característiques conegudes de la capacitat de coordinació de l'àtom de sofre: per una part, l'extensió d'aquesta capacitat cap als metalls dels subgrups *b* (de posttransició) de la Taula ⁶¹; per l'altra, la major estabilitat dels complexos formats amb els metalls de transició dels períodes 5^a i 6^a de la Taula ², en virtut del major caràcter covalent, i fins i tot de doble enllaç, de l'enllaç S-M amb aquells metalls; característiques ambdues que coincideixen amb les conegudes d'altres reactius sulfurats: sulfurs, tioèters i tiocetones.

L'estabilitat dels complexos formats pels mercaptoàcids i pel 2,3-dimercaptopropanol resulta en tots els casos apreciablement més elevada que la dels altres complexos estudiats, i es manifesta en l'eficàcia amb què aquells reactius assoleixen d'impedir la precipitació de molts cations en reaccions tan sensibles com, per exemple, la de formació dels sulfurs (no precipiten en les condicions habituals els sulfurs de Pd(II), As, Sb, Sn, Au, Pt, Mn, Zn, Ni, Co), o dels hidròxids, dels òxids o de les sals bàsiques (no precipiten, per exemple, els d'Ag, Pb, Hg, Bi, Cd, Sb, Fe, Th, Ce, In, Tl, Mn, Zn, Ni i Co). Altres reaccions que no tenen lloc en presència d'un excés d'algun dels reactius estudiats són, per exemple, la de precipitació d'Ag(I) com a iodur en presència d'àcid mercapto-succínic, la de Pb(II) com a sulfat o com a sulfit en presència d'excés d'un mercaptoàcid o de 2,3-dimercaptopropanol, la de Hg(II), Bi(III) i Pd(II) com a iodurs i la de Mo i d'U com a ferrocianurs en presència dels mercaptoàcids, i la de Zn com a ferro-cianur en presència de 2,3-dimercaptopropanol, etc.

Dels resultats d'aquests treballs, així com dels de l'estudi potenciomètric d'algunes reaccions de complexació que incloem en el present, hom pot concloure una interpretació dels diferents tipus de reacció segons els quals aquests reactius es comporten envers els metalls, interpretació que és exposada a continuació.

II

REACCIONS DELS IONS METÀL·LICS AMB ALGUNS MERCAPTOALCOHOLS ALIFÀTICS

1. Formen quelats cíclics insolubles en medi àcid, de fórmula $M \begin{pmatrix} \text{S-CH}_2 \\ | \\ \text{O-CHR} \end{pmatrix}$, amb el 2-mercaptoetanol ($R = H$) o amb 3-mercaptopropàdiol ($R = CH_2OH$): Ag(I), Cu(II), Pd(II), Au(III), Pt(IV). La majoria d'aquests composts són solubles en excés de reactiu en formar-se complexos en els quals la raó metall:ligand és igual a 1:2, de fórmula general: $M \left(\begin{pmatrix} \text{S-CH}_2 \\ | \\ \text{O-CHR} \end{pmatrix} \right)^{2-}$ (on $M =$ metall bivalent). Els ions del Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II) i Co(II) donen directament aquest tipus de complex 1:2, la qual cosa explica llur solubilitat més elevada. També el Mo(VI) en medi àcid dona probablement complexos d'aquest darrer tipus 1:2 (incloent a més dos ions òxid O^{2-} coordinats), segons permet de suposar llur solubilitat i el color intens de les solucions, anàleg al que apareix en les reaccions amb mercaptoàcids, més estudiades, entre d'altres per Busev ¹¹.

La presència de dos grups -SH contigus en el 2,3-dimercaptopropanol permet la formació de quelats de fórmula $M \begin{pmatrix} \text{S-CH}_2 \\ | \\ \text{S-CHR} \end{pmatrix}$ (on $R = CH_2OH$, i M correspondria a un metall bivalent), de molt més alta estabilitat que els anteriors, per exemple amb els ions de Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Pd(II), Au(III), Ni(II), Co(II). Aquests quelats són de solubilitat limitada, però molts d'ells es dissolen en excés de reactiu, i tots en medi alcalí, per formació del respectiu complex 1:2, que és un complex aniònic tant amb els ions metàl·lics bivalents com amb els trivalents. En aquests complexos, l'ió metàl·lic es troba unit a quatre àtoms de sofre, de la qual unió resulta, en la majoria dels casos, un cromòfor inorgànic ³⁷ de fórmula MS_4^{2-} , caracte-

rístic i diferent de l'esmentat en el paràgraf anterior, $\text{MO}_2\text{S}_2^{z-8}$ (z = valència iònica del metall M). En el cas del Mo(VI), la formació del complex 1:2 en medi àcid és només transitòria. Els complexos 1:1 i 1:2 del Hg(II) han estat àmpliament estudiats en relació amb les aplicacions terapèutiques del 2,3-dimercaptopropanol⁶⁴. Complexos 1:2 anàlegs han estat reconeguts, per exemple, com a productes de la reacció del Ni(II) amb etàditiol⁴⁹, i de les reaccions de Sn, Mo, Sb i Pd amb *orto*-dimercaptoderivats d'hidrocarburs aromàtics³⁴. En aquests tipus de reaccions es poden formar quelats poli-nuclears on dos àtoms de sofre actuen com a pont enllaçant dos ions metàl·lics (cosa ben comprovada, per exemple, en el cas del Pd(II) amb ditiol²¹). Una evolució d'aquest tipus podria explicar el precipitat que apareix amb el temps en les solucions del complex 1:2 de molibdè esmentat anteriorment, encara que ens inclinem més a creure que és un producte de reducció (*vide infra*).

2. Per als metalls que presenten una afinitat envers el sofre molt superior a la que presenten envers l'oxigen (sobretot quan, com en aquest cas, es tracta de l'oxigen d'un grup hidroxil alcohòlic, d'un poder de coordinació molt limitat), hom pot acceptar també la fórmula oberta $\text{M}(\text{SCH}_2\text{-CHROH})_z$ (on z és la valència iònica del metall), o la $\text{M}(\text{SCH}_2\text{CHROH})_n^{z-n}$ (on n és l'índex de coordinació del metall), amb diversos grups -OH lliures per molècula, la qual cosa confereix una solubilitat incrementada al producte de la reacció. Aquest és, per exemple, el cas dels ions dels metalls de post-transició amb l'últim nivell energètic de configuració $(n-1)d^n$, o encara més dels de configuració $(n-1)d^nns^2$, els quals constitueixen un tercer tipus a considerar entre els ions metàl·lics, el tipus C, segons Haight i Preer³². Entre ells podem citar els ions de As, Sb, Bi(III), Sn(II), Pb(II), In(III) i Tl(III). Probablement Zn(II) i Ag(I) formen complexos també d'aquest tipus. A favor d'aquesta fórmula no cíclica, que correspon en general a complexos menys estables, hom pot adduir també la capacitat relativament limitada que posseeixen els mercaptoalcohols amb un sol grup -SH d'impedir per complexació les reaccions comunes de precipitació de cations. Schwarzenbach⁶³ ha trobat per al ió Ag(I) complexos solubles d'aquest tipus, de fórmula $\text{Ag}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n$, amb $n = 1$ i $n = 2$.

3. La solubilitat més elevada, ja en medi àcid, dels compostos del 2,3-dimercaptopropanol amb As, Sb, Sn, W, V, In, Tl(III), Mn(II), i Zn, pot ésser explicada també acceptant la formació de complexos del tipus de mercaptur simple $\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{OH})_x$ amb una proporció major de

grups hidròfils. Els resultats descrits en els nostres treballs ja esmentats, tant en allò que es refereix a aquest últim tipus de composts com als quelats 1:1 anteriors, es troben d'acord amb els obtinguts polarogràficament per Zuman^{71, 72}, autor que no arribà, però, a reconèixer la presència de quelats amb dues molècules de lligand orgànic per ió metàl·lic, a causa de no haver treballat amb un excés suficient de 2,3-dimercaptopropanol. Leussing⁴⁸ ha demostrat també l'existència d'un complex soluble, de fórmula $\text{Ni}(\text{DMP})_2^{2-}$ (on DMP representa l'ió bivalent del 2,3-dimercaptopropanol, amb els dos H sulfhidrílics substituïts), el qual, a valors elevats del pH, es transforma en el complex dinuclear $\text{Ni}_2(\text{DMP})_4\text{OH}^{3-}$.

4. Donen reaccions d'oxidació-reducció amb els mercaptoalcohols diversos ions metàl·lics: així, Cu(II) i Fe(III) donen complexos de Cu(I) i de Fe(II), respectivament, i el corresponent disulfur (encara que en el cas del Fe(III) hom pot observar, especialment en medi àcid, la formació d'un complex fèrric intermedi transitori).

També l'ió mercuriós dona amb tots els mercaptoalcohols estudiats reaccions de dismutació, en les quals se separa mercuri elemental i es forma el complex mercúric corresponent. Sembla, per contra, que les reaccions dels ions Tl(III), Au(III) i Pt(IV) no poden ésser interpretades com a simples reaccions redox, sinó que donen complexos estables amb els metalls en llur estat d'oxidació màxim. V(V) i Mo(VI) poden donar també productes de reducció, cosa que estudiem a continuació, en tractar dels mercaptoàcids. Ce(IV) és reduït a Ce(III) pels mercaptoalcohols; Te(IV) ho és a Te elemental només en medi alcalí.

III

REACCIONS DELS IONS METÀL·LICS AMB ALGUNS MERCAPTOÀCIDS ALIFÀTICS

1. Ions uni- o bivalents com Ag(I), Hg(II), Au(I), etc., donen mercapturs insolubles en medi àcid, de fórmula $M(\text{SCHR}\text{COOH})_z$, on $z = 1$ o 2 , els quals, gràcies a la ionització del grup carboxil lliure que contenen, es poden solubilitzar en medi neutre o alcalí, i gràcies a la coordinació de nous residus $-\text{SCHR}\text{COOH}$ es poden solubilitzar en excés de reactiu. En alguns casos, la fórmula del producte insoluble ha d'ésser $M(\text{SCHR}\text{COO})_zM$, amb la qual hom explica fàcilment la solubilitat en excés de reactiu, fins i tot en medi àcid. Aquesta interpretació, per als composts de Cu(I) amb els àcids mercaptoacètic i mercaptosuccínic, ha estat avançada per Dubsky²⁶ i per Klotz⁴² (el qual obtingué un complex mixt, amb quatre molècules de mercaptur cuprós coordinades per ió cúpric), per als composts de Hg(II) amb l'àcid mercaptoacètic, ho ha estat per Stricks *et al.*⁶⁵ (que demostraren que tant en el compost HgSR com en el $\text{Hg}(\text{SR})_2$ no hi ha pràcticament intervenció del grup carboxil), i per als composts de Au(I) amb el mateix àcid, per Denko i Anderson²⁴, i ha resultat justificada, a més, en el cas del ió Ag(I), per l'estudi potenciomètric d'algunes reaccions de complexació que descrivim després.

2. Donen mercapturs solubles, de fórmula $M(\text{SCHR}\text{COOH})_z$ o $M(\text{SCHR}\text{COO})_z^-$ ($z \geq 3$), ions com els de Bi, As, Sb, Sn, Au(III), Pt, Mo, W, V, Fe(III). Alguns d'ells són de gran estabilitat, ja que arriben a impedir la precipitació de l'hidròxid o del sulfur metàl·lic corresponent, la qual cosa fa sospitar la intervenció del grup carboxil en la unió del lligand al metall, formant un cicle quelat de cinc baules. Ja Klasson⁴¹ i Volmar i Weyl⁶⁸ havien descrit que el Sb(III) pot formar un compost poc soluble en medi àcid, al qual atribuiren la fórmula mixta $\begin{matrix} \text{CHR-S} \\ | \\ \text{CO-O} \end{matrix} > \text{Sb}(\text{SCHR}\text{COOH})$, i tam-

bé Busev ^{12, 13} ha acceptat, per al complex de Mo(VI) amb l'àcid mercaptoacètic i amb el mercaptosuccínic, la fórmula $O_2Mo \left(\begin{array}{c} S-CHR \\ | \\ O=C-OH \end{array} \right)_2^-$

En el cas del Fe(III), el tan conegut complex de color roig que es forma amb mercaptoacetat en solucions alcalines saturades d'aire i que es descompon més o menys lentament en un complex ferrós i disulfur té la fórmula $Fe(SR)_2OH^{2-}$ (Leussing i Kolthoff ^{50, 52}), mentre que, per al complex blau que es forma transitòriament en medi àcid, hom ha donat la fórmula dinuclear $Fe_2(SR)_3(OH)_2^{2-}$, (discutible) (Lamfrom ⁴³). Creiem que els complexos a què dóna lloc el Fe(III) amb els altres mercaptoàcids són de fórmules anàlogues, almenys pel que fa referència a la fórmula mononuclear.

En relació amb el producte de la reacció del Mo(VI) amb l'àcid mercaptoacètic, hom troba en la literatura química dades discrepants. Així, Richter ^{57 b} li atribueix la fórmula $Mo(SCH_2COO)_3$, que suposa Mo hexavalent i tres cicles de quelat, i W. Meyer ^{57 a} li assigna la d'un complex de Mo(III) amb lligands constituïts per ions ditioglicolat o tiodiglicolat, mentre que Busev i Fan ¹², com ja hem dit, arriben a la conclusió que en medi dèbilment àcid no es produeix reducció del Mo(VI), i aquest forma un complex groc, soluble, amb dos cicles de quelat, de la fórmula donada abans, però que la reducció té lloc en medi àcid més fort, encara que només arriba fins a l'estat de Mo(V), el qual forma el complex, també groc, $Mo_2O_3(SCH_2COOH)_4$. Aquests darrers autors han demostrat també la formació de complexos anàlegs amb l'àcid mercaptosuccínic ¹³. Nosaltres, a la vista de l'estabilitat de l'esmentada coloració groga, ens inclinem no solament a acceptar les conclusions de Busev, sinó també a creure-les aplicables als altres mercaptoderivats estudiats aquí. Això no obstant, a concentracions de Mo(VI) relativament elevades, i especialment amb ajuda de la calor, la coloració de la solució vira lentament del groc cap al verd i, finalment, al blau, com a conseqüència del pas del Mo(VI), en aquelles condicions, a formes més reduïdes que la de Mo(V).

3. En altres casos, per exemple, en els del Pb(II), Cd(II), Pd(II), Fe(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II), cal assignar al producte poc soluble que es forma en medi àcid la fórmula cíclica $M \begin{array}{c} S-CHR \\ | \\ O-CO \end{array}$. La solubilitat d'aquest en excés de reactiu, ja en medi àcid, ha d'ésser explicada acceptant la formació d'un complex 1:2, de fórmula $M \left(\begin{array}{c} S-CHR \\ | \\ O-CO \end{array} \right)_2^{2+}$, com demostrarem experimentalment en els casos del zinc, níquel, cobalt, pal·ladi i manganès, en

l'estudi potenciomètric de les reaccions de complexació d'aquests ions en solució, que descrivim posteriorment.

En les solucions d'alguns d'aquests complexos 1:2 (de Ni(II), Fe(III) i Co(III) amb mercaptoacetat), Jorgensen ³⁹ ha demostrat l'existència dels cromòfors $M(II)O_2S_2^{6-}$ o $M(III)O_2S_2^{5-}$, que impliquen efectivament la coordinació dels àtoms d'oxigen i de sofre a l'ió metàl·lic.

En l'estructura dels complexos d'aquest tipus, com en la dels descrits en l'epígraf 2, pot influir d'una manera decisiva el pH del medi, a través de la competència entre els equilibris de protonació del grup $-COO^-$ i de coordinació d'aquest mateix al metall. Així, en medi alcalí, el Ni(II) dóna amb els mercaptoàcids coloracions violetes (que corresponen al cromòfor indicat abans, amb el grup $-COO^-$ directament coordinat al Ni), mentre que, a valors baixos del pH, es produeix la precipitació d'un producte verd oliva, del qual hom pot suposar que només conté enllaços tipus mercaptur.

En molts casos, la solubilitat en medi alcalí pot ésser explicada, ultra per la formació del complex 1:2, per la de complexos mixts amb el lligand OH^- , anàlogament a allò que succeeix en el cas del Fe(II) amb mercaptoacetat, segons ha estat estudiat per Kolthoff ⁵⁰, que dóna complexos de fórmula $Fe(SR)OH^-$. Hom no s'ha d'estranyar que, en el cas dels àcids mercaptoacètic i 2-mercaptopropiònic, els quelats 1:1 siguin solubles en medi àcid quan es tracta dels ions bivalents de Mn, Zn, Ni i Co, i que no ho siguin en els casos de Pb, Cd, Pd i Hg, ja que precisament en aquestes característiques hom pot trobar un paral·lisme complet amb la solubilitat dels sulfurs metàl·lics corresponents. L'explicació d'aquestes característiques de solubilitat pot residir en el major caràcter covalent de l'enllaç S-M amb els metalls de transició del segon i del tercer períodes llargs de la Taula Periòdica, la qual cosa dóna una major basicitat a la partícula primària formada i, per tant, una major facilitat per a captar successivament ions M^{2+} , i donar productes polinuclears insolubles (detectats per al Ni(II) amb mercaptoacetat per Leussing *et al.* ⁵¹). En el cas de l'àcid mercaptosuccínic, per al qual el símbol R de les fórmules anteriors representa el grup CH_2COOH , la solubilitat dels complexos, àdhuc la dels de composició 1:1, és més elevada, sobretot en medi alcalí, a causa del caràcter hidròfil del grup $-COOH$ o $-COO^-$. Així, per exemple, els complexos 1:1 i 1:2 de Pd(II), de Hg(II) i de Cd(II) són solubles a tots els valors de pH estudiats.

4. Donen reaccions redox amb els mercaptoàcids els mateixos ions citats en el cas dels mercaptoalcohols. El Hg(I) dóna reaccions de dismutació, el Cu(II) i el Fe(III) formen complexos cuprosos i ferrosos, respectivament.

El cas del Mo(VI) ha estat discutit anteriorment; en el cas del V(V), són obtingudes lentament en medi àcid coloracions de reducció, però hom pot postular que amb tots els mercaptoàcids es forma un complex més o menys estable de V(IV), anàleg a l'estudiat amb l'ió mercaptoacetat per Ziegler ⁷⁰. Au(III), Pt(IV) i Tl(III) donen complexos estables solubles en llur estat d'oxidació màxim, del tipus $M(SCHRCOO)_2$, amb tots els reactius estudiats (així ho ha vist també Myers ⁵⁸ amb el mercaptoacetat), bé que en determinades condicions poden sofrir reducció.

5. Els ions dels metalls alcalins, de Mg i de metalls alcalinoterris, així com també Al(III), Cr(III), Ti(IV), Zr(IV), Ce(III) i La(III), no donen reaccions visibles amb els mercaptoàcids, els quals tampoc no són capaços d'impedir llurs reaccions de precipitació, per la qual cosa hom ha d'admetre que formen només sals normals o, en tot cas, mercapturs amb enllaços M-S molt dèbils.

IV

DETERMINACIÓ DE LES CONSTANTS DE FORMACIÓ D'ALGUNS COMPLEXOS METÀL·LICS DELS ÀCIDS MERCAPTOACÈTIC, 2-MERCAPTOPROPIÒNIC I MERCAPTOSUCCÍNIC

La interpretació precedent de la reactivitat dels mercaptoalcohols i mercaptoàcids que estudiem ha estat basada principalment en tres tipus d'evidència: el comportament químic dels productes de les reaccions, segons és descrit en els nostres treballs anteriors; l'analogia d'aquests reactius amb altres, més coneguts, que contenen grups $-OH$ o $-NH_2$ en lloc del grup $-SH$; i, finalment, en algunes dades esparses de la literatura química relatives directament a l'estructura i constitució dels productes de reacció d'algun ió metàl·lic amb alguns dels reactius estudiats. Mancava, per tal de donar més solidesa a la interpretació precedent, un tipus d'evidència experimental més directe. És per obtenir-lo, almenys en relació amb alguns dels ions metàl·lics més importants, que hem procedit a l'estudi potenciomètric quantitatiu de les reaccions de formació dels complexos de $Ni(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$, $Ag(I)$ i $Pd(II)$ amb els àcids mercaptoacètic, 2-mercaptopropiònic i mercaptosuccínic, segons una adaptació del mètode de Bjerrum ⁴ que descrivim a continuació. Aquest estudi ens ha permès de procedir a la determinació dels valors numèrics de les constants d'estabilitat dels complexos formats i d'adquirir alguna idea fonamentada de llur composició i estructura.

Bjerrum demostrà el 1941 que la formació de complexos dels cations amb NH_3 o amb amines és un procés que té lloc per passos successius (idea que ha estat generalitzada després a tota classe de lligands), i que hom pot determinar les constants d'equilibri successives i la composició dels complexos simplement per mesures de la concentració d'ió hidrogen de les solucions que contenen agents complexants i sals metàl·liques. Calvin ¹⁴, el 1945, va

adaptar el mètode potenciomètric de Bjerrum als equilibris de formació de quelats i, des d'aleshores, el mètode, o alguna de les seves múltiples variants, ha estat àmpliament aplicat a tota classe d'agents complexants.

Són precisament els agents complexants que contenen àtoms de sofre bivalent com a centres actius de coordinació els que han estat menys estudiats per aquest mètode, a causa, principalment, de la inestabilitat dels reactius que contenen el sofre bivalent en un grup mercaptan davant l'acció oxidant de l'oxigen de l'aire, especialment en presència d'alguns metalls de transició (fins i tot en quantitats ínfimes d'aquests ¹⁷), i a causa també de la insolubilitat de molts dels complexos que els tals reactius formen amb els metalls, almenys dels de composició 1:1; dificultats que hem tractat de resoldre tal com indiquem en la part experimental.

Així, hom només troba descrites en la literatura química les determinacions potenciomètriques de les constants d'estabilitat de complexos metàl·lics d'alguns tioèters i d'alguns mercaptans. D'entre els primers, han estat estudiats els que contenen, a més del grup tioèter, el grup amina ³⁰ o el grup carboxílic ^{35, 44, 66}; d'entre els segons, els que contenen grups amina (mercaptoetilamina ⁵⁵, 2-mercaptoanilina ²⁹ i derivats, àcid mercaptoetiliminodiacètic ⁶², i d'altres), o grups amida (arílides de l'àcid mercaptoacètic ⁵⁶), o grups carboxílics (àcids 3-mercaptopropiònic ^{27, 19}, 2-mercaptobenzoic ²⁸). També han estat estudiats per aquesta tècnica alguns complexos de di-mercaptans; del 2,3-dimercaptopropanol ^{48, 53}, de l'àcid dimercaptosuccínic ¹. Amb referència directa als reactius que estudiem aquí, hom troba solament en la bibliografia la determinació potenciomètrica de les constants del complex de Zn amb l'àcid mercaptoacètic ⁵⁵, d'alguns ions metàl·lics amb aquest mateix àcid ^{47, 51} i amb el mercaptosuccínic ^{22, 46}.

1. MÈTODE DE CàLCUL

Hem determinat, segons és habitual en aquest camp de treball, les constants estequiomètriques d'estabilitat dels complexos, o sigui, les constants d'equilibri dels processos de formació dels successius complexos individuals (K_1 , K_2 , ...) i les constants globals de formació ($\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$), expressades totes en funció de les concentracions molars de les espècies reaccionants. Les constants estequiomètriques només tenen una significació si totes les determinacions experimentals són fetes en presència d'un excés d'electròlit inert, amb la qual cosa la força iònica i els coeficients d'activitat de les espècies reaccionants es mantenen sensiblement constants.

El mètode de càlcul seguit, adaptat parcialment del de Li, Gawron i

Bascuas ⁵⁴, és el descrit succintament a continuació. Sigui: M = concentració total o analítica de l'ió metàl·lic en la solució; m = concentració de l'ió metàl·lic lliure, no complexat; R_t = concentració total o analítica del mercaptoàcid; i $[R]$ = concentració d'agent complexant lliure en la solució. Els agents complexants són els ions $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$, per a l'àcid mercaptoacètic, $-\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ per a l'àcid 2-mercaptopropiònic, i $-\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{S}-)\text{COO}^-$ per a l'àcid mercaptosuccínic. Per simplificar l'escriptura, i segons el costum establert, ometem la indicació de les càrregues iòniques en les fórmules i equacions on intervenen M i R .

Sigui $\bar{n}$ el grau de formació del sistema, igual al nombre mitjà de lligands units per ió-gram de metall. Si aquest pot coordinar com a màxim dues molècules de lligand, el grau de formació en qualsevol moment val:

$$\bar{n} = \frac{[\text{MR}] + 2[\text{MR}_2]}{M} \quad (1)$$

La representació gràfica de $\bar{n}$ en funció de $\log[R]$ rep el nom de corba de formació del sistema, el coneixement previ de la qual és necessari, ja que és d'aquesta corba d'on hom dedueix els valors de les constants d'estabilitat.

CONSTRUCCIÓ DE LA CORBA DE FORMACIÓ. — Desenvolupem a continuació el mètode seguit en el cas de l'àcid mercaptosuccínic, per al qual R és un ió trivalent negatiu. En els casos dels àcids mercaptoacètic i 2-mercaptopropiònic, el mètode de càlcul se simplifica tenint en compte que els lligands R són només bivalents i que, per tant, no cal emprar en les equacions següents els termes amb H_3R . Hom té:

$$M = m + [\text{MR}] + [\text{MR}_2]$$

$$R_t = [R] + [\text{HR}] + [\text{H}_2R] + [\text{H}_3R] + [\text{MR}] + 2[\text{MR}_2] = \\ [R] + [\text{HR}] + [\text{H}_2R] + [\text{H}_3R] + \bar{n}M$$

Hom pot substituir $[\text{HR}]$, $[\text{H}_2R]$ i $[\text{H}_3R]$ per llurs valors en funció de $[R]$ i de les constants successives de dissociació àcida de l'agent complexant. Aleshores resulta:

$$R_t = [R] \left[1 + \frac{[\text{H}]}{K_{a_3}} + \frac{[\text{H}]^2}{K_{a_3}K_{a_2}} + \frac{[\text{H}]^3}{K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}} \right] + \bar{n}M$$

Si hom designa per Y l'expressió entre claudàtors i reordena, obté:

$$\bar{n} = \frac{R_t - [R]Y}{M} \quad (2)$$

El grau de formació del sistema en una solució donada pot ésser calculat, doncs, a partir del coneixement de les concentracions estequiomètriques totals M i R , de la concentració d'ió H i de la d'agent complexant lliure, $[R]$. Per al càlcul d'aquesta concentració $[R]$, hom introdueix prèviament la funció s , definida com a concentració d'ions hidrogen combinats al lligand en la solució:

$s = [HR] + 2[H_2R] + 3[H_3R] = 3R - [NaOH] - [H] + [OH]$ (3),
on $[NaOH]$ = concentració estequiomètrica de $NaOH$ afegit a la solució que conté R mols/litre de mercaptoàcid. Posant els valors de $[HR]$, $[H_2R]$ i $[H_3R]$ en funció de $[R]$ i de les constants de dissociació àcida de l'agent complexant, i reordenant, resulta:

$$[R] = s \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{K_{a1}K_{a2}[H] + 2K_{a1}[H]^2 + 3[H]^3} = sX \quad (4)$$

on X designa el valor de la fracció que multiplica s . (En els casos dels àcids mercaptoacètic i 2-mercaptopropiònic, l'expressió (3) és reduïda a $s = 2R - [NaOH] - [H] + [OH]$, i l'expressió de la funció X a: $X = K_{a1}K_{a2} / (K_{a1}[H] + 2[H]^2)$).

Així, doncs, hom prepara una solució que contingui concentracions perfectament conegudes de metall i de mercaptoàcid, en presència d'un excés donat d'electròlit inert, i hom procedeix a la seva valoració potenciomètrica per neutralització amb una solució patró de $NaOH$. Amb això hom obté les dades necessàries per al càlcul dels valors de les funcions s (equació 3), X i Y , per a cada lectura del pH. Amb els valors de s i X , hom calcula $[R]$ segons l'equació 4; conegut el valor de $[R]$, hom pot calcular ja $\bar{n}$ segons l'equació 2 i dibuixar la corba de formació. Un cop coneguda aquesta corba, hom calcula els valors de les constants d'estabilitat successives segons algun dels diversos mètodes descrits en els textos ⁶⁰. Hem fet ús en el nostre treball de dos d'aquests mètodes. En primer lloc, del que es basa en la resolució per aproximacions successives del sistema de equacions:

$$K_1 = \frac{1}{[R]_{0,s}} \left[\frac{1}{1 + 3K_2[R]_{0,s}} \right] : K_2 = \frac{1}{[R]_{1,s}} \left[1 + \frac{3}{K_1[R]_{1,s}} \right]$$

on $[R]_{0,s}$ i $[R]_{1,s}$ són les concentracions d'agent complexant lliure en les solucions en les quals $\bar{n} = 0,5$ i $\bar{n} = 1,5$, respectivament. Com a primers valors aproximats hom pot prendre els de $K_1 = 1/[R]_{0,s}$ i de $K_2 = 1/[R]_{1,s}$. Si les constants d'estabilitat no són massa pròximes, les equacions anteriors convergeixen ràpidament. En segon lloc, hem fet ús també del mètode del

factor de separació x de Bjerrum, basat en la mesura del pendent de la corba de formació en el seu punt mitjà (quan $\bar{n} = 1$). Hom té, aleshores: $0,4343(d\bar{n}/d\log[R])_{\bar{n}=1} = 1/(1+x)$; $\beta_2 = 1/[R]^2_{\bar{n}=1}$; $K_1 = 2x\sqrt{\beta_2}$; $K_2 = \sqrt{\beta_2}/2x$.

NOTES AL MÈTODE DE CÀLCUL. — El procediment de càlcul descrit exigeix que els únics complexos presents en la solució siguin els MR i MR₂, i que no hi existeixin complexos polinuclears ni productes d'hidròlisi de l'ió metàl·lic. La presència de complexos polinuclears es posa de manifest en la corba de formació per l'aparició de replans o seccions de pendent menor per a valors fraccionaris de $\bar{n}$; els productes d'hidròlisi o els originats per la competència del lligand OH amb el lligand R a fi d'ocupar les posicions de coordinació de l'ió metàl·lic són revelats per l'aspecte irregular de la corba a valors de $\log[R]$ corresponents a pH elevat.

En algun dels casos aquí estudiats, la corba de formació assoleix el valor de $\bar{n} = 1,5$ ja en aquesta zona de valors de pH. En tals casos, doncs, no és aplicable el primer mètode indicat de determinació de les constants, ja que no és de confiança el valor de $[R]_{\bar{n}=1,5}$, i hom ha de recórrer al segon mètode o, potser, a una simplificació sovint emprada en la literatura, consistent a prendre directament com a valor de K_1 el de $1/[R]$ per a $\bar{n} = 0,5$, i com a β_2 , el de $1/[R]^2$ per a $\bar{n} = 1,0$. Aquesta simplificació no és aplicable si la corba de formació presenta un tros horitzontal o de pendent petit al volt de $\bar{n} = 1$ (que indica que les constants d'estabilitat dels successius complexos són d'ordres de magnitud molt diferents).

DETERMINACIÓ DE LES CONSTANTS DE DISSOCIACIÓ ÀCIDA DELS MERCAPTOÀCIDS. — El procediment de càlcul descrit exigeix el coneixement previ de les constants de dissociació àcida dels agents complexants, en les mateixes condicions de força iònica i temperatura emprades per a les determinacions. Encara que ja hagin estat publicats diversos valors d'aquelles constants dels àcids mercaptoacètic^{50, 51}, 2-mercaptopropiònic^{45, 54} i mercaptosuccínic^{22, 46}, hem cregut necessari de determinar-los novament, a la força iònica de 0,1 i a la temperatura de 20 °C, segons un procediment anàleg al descrit per a la determinació de les constants d'estabilitat dels complexos: a partir de les corbes de neutralització dels mercaptoàcids, obtingudes potenciomètricament en condicions idèntiques a les d'aquella determinació, però en absència de tot ió metàl·lic complexable.

Per a l'àcid mercaptosuccínic, que pot existir en solució en les formes H₂R, H₂R, HR i R, hom dedueix l'expressió $\bar{n}_H$ (nombre mitjà d'ions

hidrogen units per mol de mercaptoàcid) dividint s per R_1 (que vénen donats per les equacions anteriors, un cop suprimits els termes en MR i en MR_2). Resulta:

$$\bar{n}_H = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H] + 2K_{a_1}[H]^2 + 3[H]^3}{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} + K_{a_1}K_{a_2}[H] + K_{a_1}[H]^2 + [H]^3} \quad (5)$$

Hom construeix la corba de $\bar{n}_H$ en funció de p_cH . Aquesta corba presenta un salt brusc de pH al volt de $\bar{n}_H = 1$, salt que indica que la neutralització de dos H de l'àcid mercaptosuccínic (els dels dos carboxils) té lloc conjuntament, en una zona de pH baix, mentre que la del tercer H (el del grup sulfhidril) té lloc posteriorment en una zona de pH molt més alt. Cal fer, doncs, conjuntament el càlcul de K_{a_1} i K_{a_2} , a partir dels punts de la corba corresponents al tros de pH baix (3,0-5,0), i en aquests punts hom pot menysprear els termes corresponents a $[R]$ de l'equació 5 anterior (els que contenen K_{a_3}). Aleshores, d'aquesta equació 5, poden ésser deduïdes les expressions:

$$pK_{a_1} = p_cH + \log \frac{\bar{n}_H - 2}{3 - \bar{n}_H} + \log \left[1 + \frac{K_{a_2}}{[H]} \frac{\bar{n}_H - 1}{\bar{n}_H - 2} \right] \quad (6)$$

$$pK_{a_2} = p_cH + \log \frac{\bar{n}_H - 1}{2 - \bar{n}_H} - \log \left[1 + \frac{[H]}{K_{a_1}} \frac{\bar{n}_H - 3}{\bar{n}_H - 2} \right] \quad (7)$$

de les quals hom pot calcular les constants per aproximacions successives, prenent com a primers valors els de p_cH a $\bar{n}_H$ igual a 2,5 i a 1,5.

Per al càlcul de K_{a_3} , hom aprofita els punts de la corba corresponents a la zona de valors elevats de pH (de 9,5 a 11). A aquests valors, els dos grups $COOH$ han estat ja neutralitzats, per la qual cosa hom pot menysprear els termes en H_2R i en H_2R de l'equació 5 anterior, i aleshores deduir:

$$pK_{a_3} = p_cH + \log \frac{\bar{n}_H}{1 - \bar{n}_H} \quad (8)$$

En els casos dels àcids mercaptoacètic i 2-mercaptopropiònic, que són àcids dipròtics, cada secció de la corba de $\bar{n}_H$ en funció de p_cH correspon a la neutralització separada d'un sol grup. L'equació 5 (simplificada ignorant els termes en H_2R que, en aquests casos, no existeixen) permet de calcular, per a la zona de pH baix:

$$pK_{a_1} = p_cH + \log \frac{\bar{n}_H - 1}{2 - \bar{n}_H} \quad (9)$$

i per a la zona de pH alt:

$$pK_{a_2} = p_cH + \log \frac{\bar{n}_H}{1 - \bar{n}_H} \quad (10)$$

2. PART EXPERIMENTAL

A) APARELLS. — Potenciòmetre Beckman, model GS, amb elèctrodes externs, un de vidre model 4990-80 i un de calomelans saturat (de fibra d'amiant). Ha estat calibrat amb solucions reguladores del National Bureau of Standards, de pH 4,01, 7,00 i 9,15 a 20 °C. En fer les mesures en solucions que contenien Ag(I), ha estat interposat un pont salí de KNO₃ aq. entre la solució i l'elèctrode de calomelans.

Les solucions a valorar eren dipositades en un vas de poli-etilè, proveït d'una tapa amb perforacions on s'ajustaven el bec d'una microbureta (de 2,00 ml, dividida en centèsimes), un termòmetre, la tovera d'entrada de nitrogen i els dos elèctrodes del potenciòmetre. El vas era submergit en un termòstat mantingut a 20 ° ± 0,5 °C. El bombolleig de nitrogen a través de la solució a valorar fornava l'agitació necessària.

B) REACTIUS. — I. *Solucions de sals metàl·liques.* Preparades a partir de productes Merck, qualitat reactiu analític, han estat valorades segons mètodes standard. Les concentracions de les solucions mare han estat:

Solució de NiCl₂ 0,0932 M en HCl 0,4982 M

Solució de ZnCl₂ 0,0984 M en HCl 0,2960 M

Solució de CoCl₂ 0,0946 M

Solució de MnCl₂ 0,0910 M

Solució de AgNO₃ 0,0939 M

Solució de PdCl₂ 0,00986 M en HCl 0,0793 M

II. *Mercurptòacids.* Àcid mercaptoacètic i àcid mercaptosuccínic de la raó L. Light & Co., Ltd., de Poyle, Colnbrock, Buck, Anglaterra; àcid 2-mercaptopropiònic de la Soc. des Usines Chim. Rhône-Poulenc, de París. Purificats segons hom ha descrit anteriorment ^{18, 8}. Les solucions mare han estat preparades per pesada, en aigua bidestil·lada i bullida recentment, i valorades iodomètricament i alcalimètricament, i ha estat exigida perfecta concordança entre ambdós resultats. Hom només ha emprat solucions recents dels mercaptoàcids.

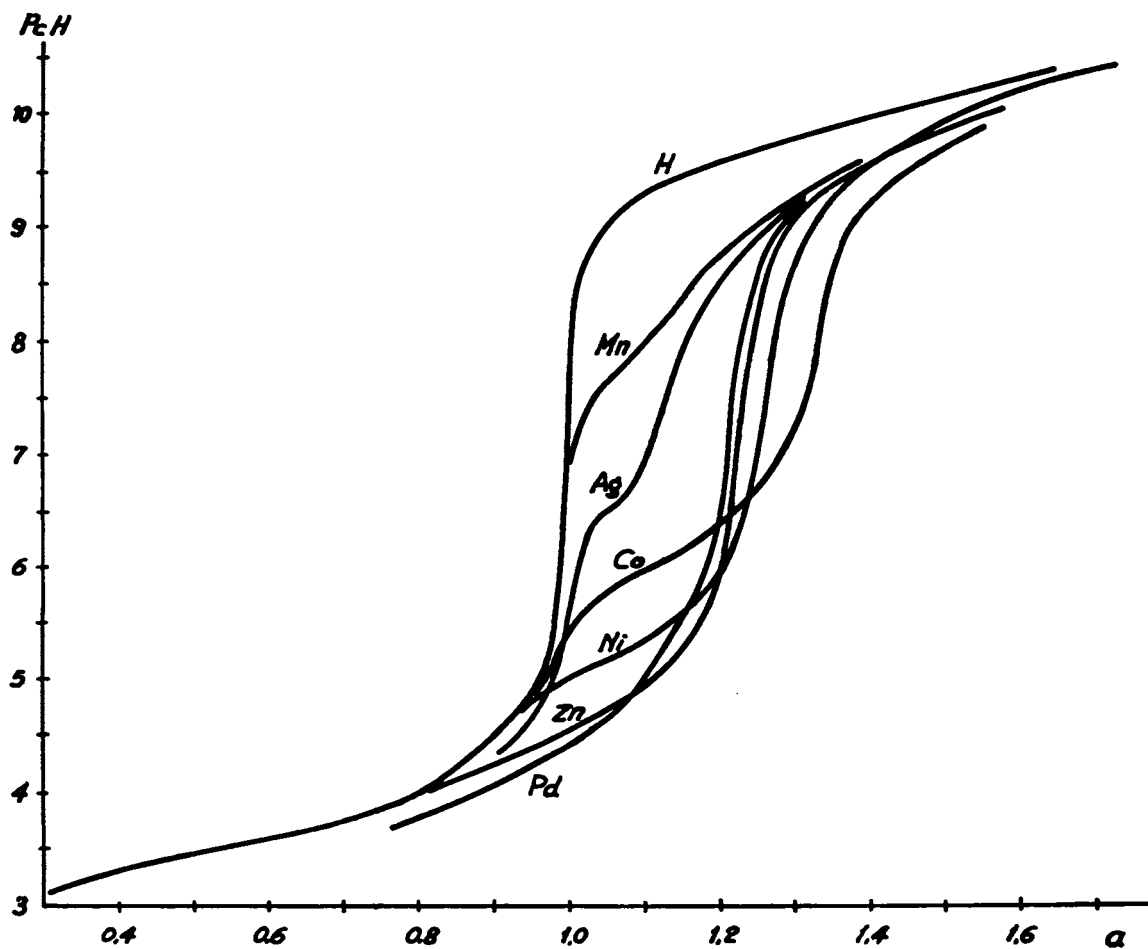


FIG. 1. Corba de valoració amb NaOH de l'àcid mercaptoacètic 12,19 mM (corba H), i corbes de valoració del mateix àcid en presència dels ions metàl·lics aprox. 2 mM que indiquem (α = nombre d'equivalents de NaOH afegits per mol d'àcid)

III. *Altres reactius.* Solució de NaOH 0,9674 N, exempta de carbonats; solució de KCl o de KNO₃ 1,50 M. Tots els productes emprats han estat de qualitat reactiu analític; això no obstant, hi ha estat comprovada l'absència de traces de metalls pesats. El nitrogen gas ha estat purificat per bombolleig a través de solució de sal vanádica en medi perclòric, i ha estat equilibrat a la temperatura i a la pressió parcial de vapor d'aigua de la solució problema per pas a través d'una solució de la mateixa concentració d'electròlit inert, introduïda en el termòstat.

C) *PROCEDIMENT.* — Les solucions a valorar han estat preparades per addició al vas, ja muntat en el termòstat i proveït dels elèctrodes i del tub d'entrada del nitrogen, dels volums adequats exactament mesurats de les solucions mare de sal metàl·lica, d'electròlit inert i de mercaptoàcid, i completant el volum a 100 ml amb aigua bidestil·lada (bullida recentment i tractada prolongadament amb corrent viu de nitrogen pur). Les solucions així preparades eren 0,10 M en KCl o en KNO₃, de 6 a 12 mil·limolars en mercaptoàcid i de 1,8 a 2,0 mil·limolars en ió metàl·lic. Un cop equilibrada la solució a la temperatura del termòstat, i sempre sota pas de nitrogen, hom ha procedit a la valoració amb solució de NaOH, addicionada des de la microbureta. L'equilibri en els elèctrodes ha estat assolit, en general, ràpidament; les lectures foren preses sempre un cop assolit l'estat d'equilibri. Per a la determinació de les constants de dissociació àcida dels mercaptoàcids, la tècnica ha estat idèntica, però hom ha suprimit l'addició de sal metàl·lica.

En cada cas, la potenciometria ha estat repetida diverses vegades, de manera que les constants d'estabilitat i de dissociació trobades són la mitjana d'entre tres i quatre determinacions. Hom pot avaluar la precisió assolida en aquestes determinacions en l'ordre de $\pm 0,02$ a $\pm 0,03$ unitats per pK.

A les figures 1, 2 i 3 donem exemples de les corbes de valoració obtingudes respectivament amb l'àcid mercaptoacètic, l'àcid 2-mercaptopropiònic i l'àcid mercaptosuccínic. La corba assenyalada H representa en cada figura la neutralització de l'àcid en absència d'ions metàl·lics pesats. El símbol que figura en cadascuna de les altres corbes indica l'ió metàl·lic específic present, en les valoracions dels àcids esmentats realitzades en presència de metalls.

D) *RESULTATS.* — I. *Determinació de les constants de dissociació àcida dels mercaptoàcids.* A les taules 1, 2 i 3, hom dona els resultats de determinacions típiques de les constants de l'àcid mercaptoacètic, l'àcid mercaptopro-

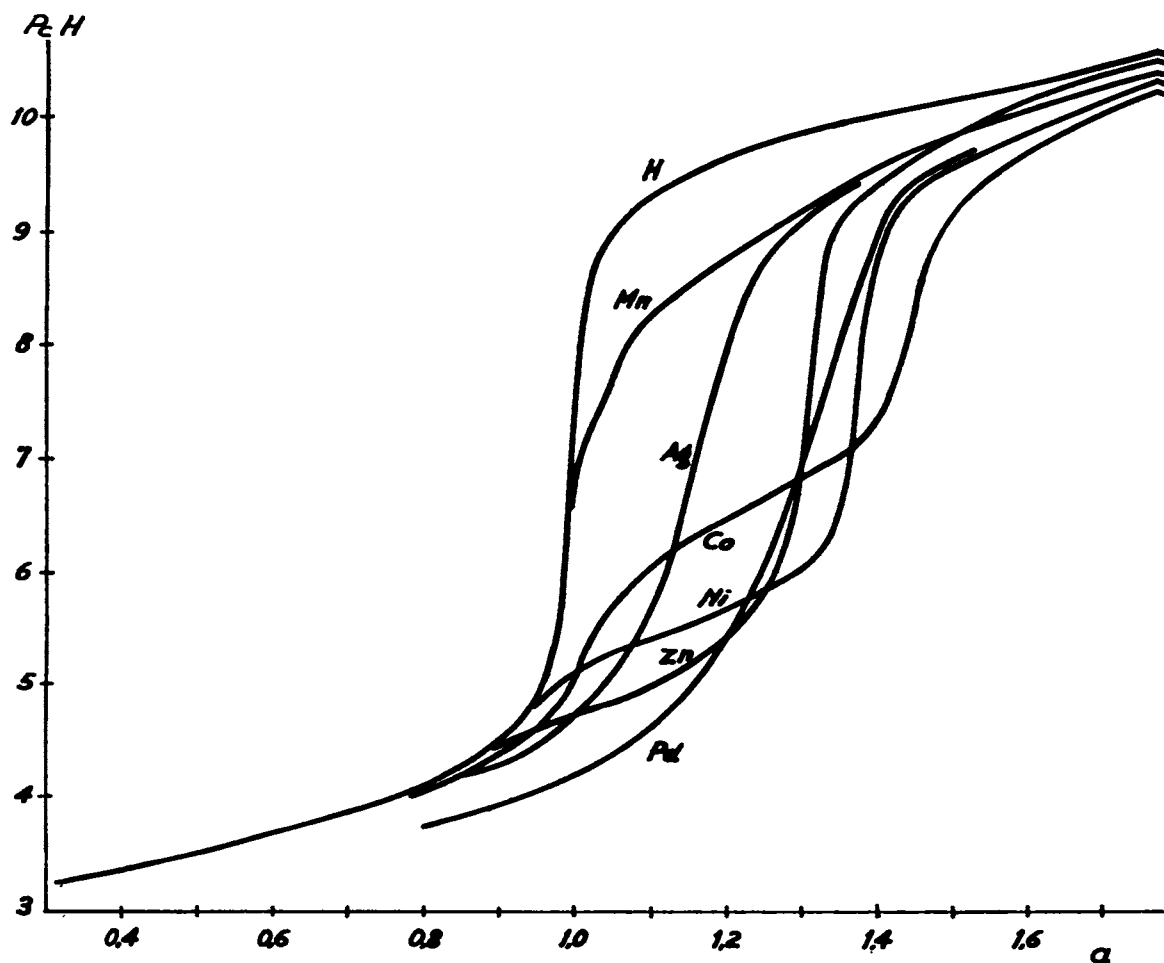


FIG. 2. Corba de valoració amb NaOH de l'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM (corba H), i corbes de valoració del mateix àcid en presència dels ions metàl·lics aprox. 2 mM que indiquem

piònic i l'àcid mercaptosuccínic, respectivament. En aquestes taules, α representa els equivalents de NaOH afegits per mol de mercaptoàcid i $\bar{n}_H$ el nombre mitjà d'ions H combinats per mol de mercaptoàcid. El valor de la lectura del potenciòmetre és representat per p_aH ; a partir d'aquest, hom ha calculat $p_cH = -\log[H]$ emprant el valor de 0,830 per al coeficient d'activitat de l'ió hidrogen en solucions de força iònica 0,10 a 20 °C, segons Kielland ⁴⁰. Per al càlcul de $[OH^-]$ (necessari per a determinar el valor de s segons l'equació 3), hom ha emprat el valor del producte iònic de l'aigua K_w a 20 °, en KCl, de $0,681 \cdot 10^{-14}$, i el de $\gamma_H\gamma_{OH^-} / \gamma_{H_2O}$ de 0,626, segons Harned i Owen ³³.

En el cas de l'àcid mercaptosuccínic, les constants K_{a1} i K_{a2} han estat calculades segons les equacions 6 i 7 anteriors; hom indica a la Taula els valors de pK_{a1} i pK_{a2} provisionals calculats a partir dels dos primers sumands d'aquestes equacions. El valor provisional mitjà trobat és introduït en el tercer sumand de les dites equacions per tal d'obtenir els valors finals definitius. Hom ha comprovat que ulteriors aproximacions no milloren aquests valors de manera significativa.

Els valors de les constants de dissociació àcida dels mercaptoàcids, trobades com a mitjana de quatre determinacions per a cadascun d'aquests, han estat:

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
àcid mercaptoacètic	$3,40 \pm 0,02$	$10,26 \pm 0,03$	—
àcid 2-mercaptopropiònic	3,46	10,25	—
àcid mercaptosuccínic	3,11	4,73	10,50

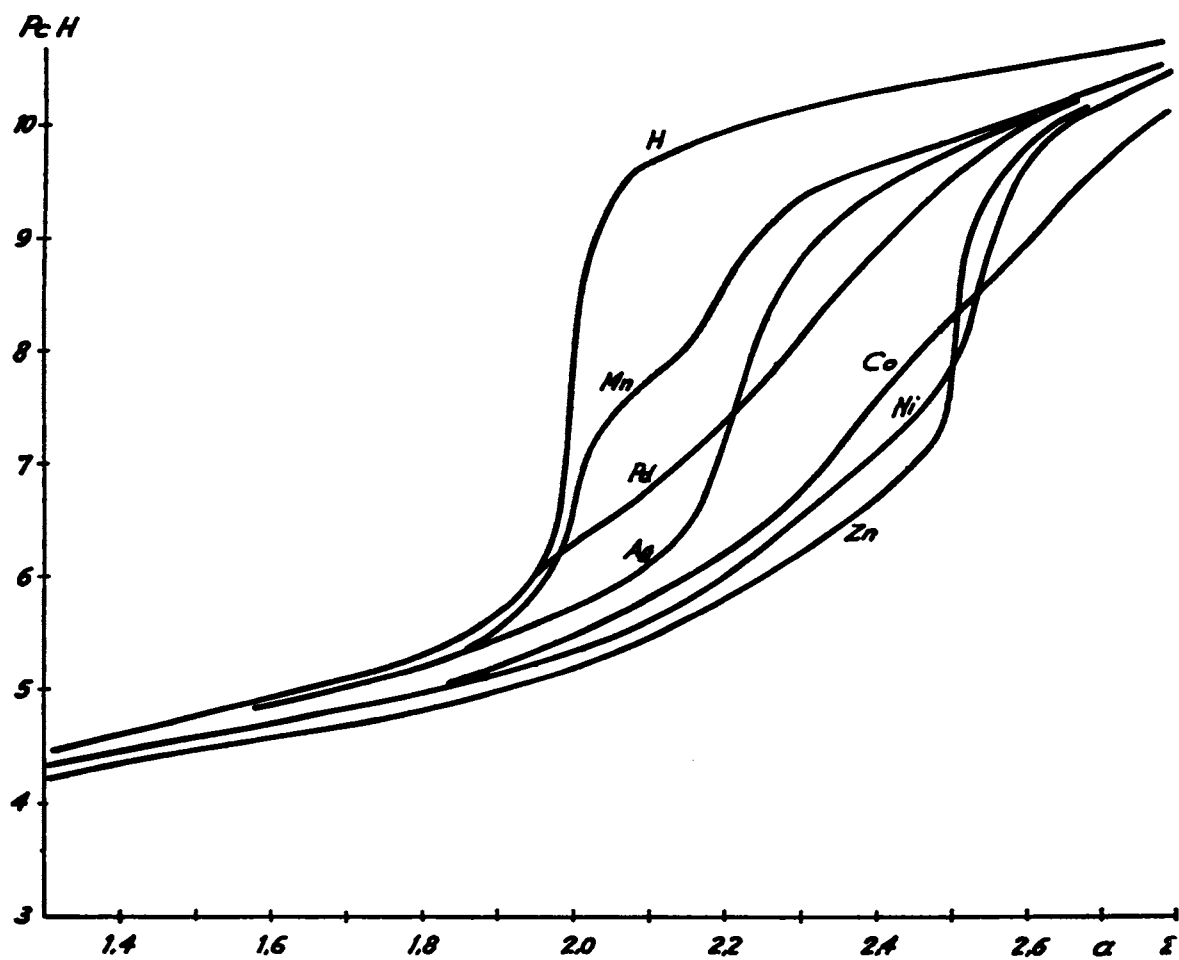


FIG. 3. Corba de valoració amb NaOH de l'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM (corba H), i corbes de valoració del mateix àcid en presència dels ions metàl·lics aprox. 2 mM que indiquem

TAULA I

DETERMINACIÓ DE LES CONSTANTS DE DISSOCIACIÓ ÀCIDA
DE L'ÀCID MERCAPTOACÈTIC,
A 20 °C I A LA FORÇA IÒNICA DE 0,10

(100,0 ml d'àcid mercaptoacètic $12,189 \cdot 10^{-3}$ M i de KCl 0,100 M, valorats amb
NaOH 0,9674 M)

ml NaOH	p _a H	a	$\bar{n}_H$	p _c H	$\log \frac{\bar{n}_H - 1}{2 - \bar{n}_H}$	pK _{a1}
0,00	2,78	0				
0,10	2,87	0,079				
0,20	3,02	0,159	1,740	2,94	0,454	3,393
0,30	3,10	0,238	1,677	3,02	0,321	3,340
0,40	3,20	0,317	1,616	3,12	0,205	3,324
0,50	3,42	0,397	1,563	3,34	0,110	3,449
0,60	3,52	0,476	1,492	3,44	— 0,014	3,425
0,70	3,64	0,555	1,420	3,56	— 0,140	3,419
0,80	3,75	0,635	1,346	3,67	— 0,277	3,392
0,90	3,88	0,714	1,271	3,80	— 0,430	3,369
1,00	4,03	0,794	1,196	3,95	— 0,614	3,335
1,05	4,30	0,833				
1,10	4,50	0,873				
1,17	4,75	0,929				
1,21	5,07	0,960				
1,24	5,64	0,984				
1,26	7,80	1,00				
1,27	8,35	1,008				
1,30	8,85	1,032	0,968	8,77	1,488	10,258
1,36	9,23	1,079	0,921	9,15	1,070	10,220
1,40	9,40	1,111	0,890	9,32	0,910	10,230
1,50	9,62	1,190	0,812	9,54	0,685	10,225
1,60	9,77	1,270	0,734	9,69	0,539	10,229
						valor mitjà: 10,232

II. *Determinació de les constants d'estabilitat dels complexos.* Hem procedit a la valoració potenciomètrica de volums de 100,0 ml de solucions que contenen un mercaptoàcid, un dels ions metàl·lics Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) o Ag(I), i un excés d'electròlit inert.

En les corbes de neutralització dels àcids mercaptoacètic o 2-mercapto-propioníc obtingudes en presència d'ions metàl·lics, hom observa que en la primera zona tamponada de la corba, o sigui, durant la neutralització de la primera funció àcida, no apareixen indicis de la complexació, car aquella pràcticament se superposa a la corba que hom obté en absència de metall. En canvi, en la segona zona tamponada, durant la neutralització del grup -SH, la complexació de l'ió metàl·lic esdevé evident en transcórrer la corba per zones de pH molt més baix que en absència de metall. Aquest descens relatiu és degut a l'alliberament d'ions d'hidrogen per les reaccions: $HR + M = MR + H$ i $HR + MR = MR_2 + H$ (A).

En el cas de l'àcid mercaptosuccínic, no hi ha indicis de la formació de complexos durant la neutralització del primer grup carboxil; aquella comença a posar-se de manifest amb alguns metalls (Co, Ni, Zn) en el transcurs de la neutralització del segon, però no adquireix tota la seva importància fins que entra en la zona de neutralització del grup -SH.

El descens relatiu de l'última part de la corba de neutralització és especialment notable en presència dels ions Zn(II), Ni(II) o Co(II) (per aquest ordre), els complexos dels quals han de posseir, doncs, constants d'estabilitat del valor més elevat. Amb els àcids mercaptoacètic i mercaptopropiònic, també el Pd(II) provoca un descens notable de la primera part de la corba. Ara: aquest descens ha d'ésser atribuït a la precipitació d'un mercaptur de palladi, insoluble a valors baixes del pH, i que es redissol en presència d'excés d'aquells mercaptoàcids ja a $pH \approx 4$. Amb l'àcid mercaptosuccínic el Pd no forma mercaptur insoluble, i en la corba hom no observa un descens anàleg.

En totes les potenciometries realitzades, la part final de la corba obtinguda transcorre a valors de pH suficientment elevats perquè vingui a competir amb les reaccions anteriors (A) la reacció d'alliberament d'un protó per l'ió metàl·lic hidratat (hidròlisi de l'ió metàl·lic): $M(H_2O) = MOH + H$ (B). Per tant, els càlculs de les constants d'estabilitat han d'ésser fets en una part intermèdia d'aquesta corba, que es mantingui per dessota del pH crític al qual la hidròlisi comença a ésser apreciable. Amb les dades tabulades per Ringbom⁵⁹ de les constants d'equilibri de les reaccions (B), hem calculat que el grau d'hidròlisi de l'ió metàl·lic es manté per dessota d'un 1 % a valors del pH inferiors als següents: Mn(II), 8,7; Co(II), 7,6; Ni(II), 7,4; Zn(II), 7,6; Ag(I), 9,7. En el cas del Pd(II), cap constant d'hidròlisi del qual no figura

en la citada referència, hem realitzat diverses potenciomètries de solucions de la mateixa composició que la solució problema, però sense mercaptoàcid, amb la finalitat de comprovar els efectes de la hidròlisi en les pròpies condicions experimentals adoptades. Les corbes de neutralització obtingudes no difereixen apreciablement de les de neutralització del HCl contingut en les tals solucions fins que hom arriba a un pH de 6,6 - 6,8.

A les taules 4 - 21 donem un exemple típic de cadascuna de les determinacions realitzades. Figuren en cadascuna de les taules els resultats experimentals obtinguts en la valoració d'un mercaptoàcid en presència d'un ió metàl·lic, i els valors de pR i de $\bar{n}$ calculats a partir d'aquells i necessaris per a la construcció de la corba de formació de cada sistema.

A partir de les corbes de formació ($\bar{n}$ en funció de $\log[R]$) determinades en cada cas, hem calculat els valors de les constants d'estabilitat corresponents als complexos de cada catió estudiat. Aquestes constants figuren a la taula 22, en la qual hi ha entre parèntesis els valors que cal considerar com a menys segurs a causa dels factors d'incertesa que comentem en les notes que segueixen. Els valors trobats per als complexos de l'àcid mercaptoacètic amb Ni, Zn i Mn coincideixen bé (tenint en compte diferències de temperatura i de força iònica) amb els ja coneguts, determinats per Leussing el 1958⁴⁷ o per Li i Manning el 1955⁵⁵, però no el del $\log K_1$ del complex de Co, que ultrapassa en 0,41 unitats el valor de Leussing. Els valors de les constants dels mercaptosuccinats complexos ja coneguts en la bibliografia^{22, 46}, o sigui, els de Ni, Zn i Co, coincideixen també amb els trobats per nosaltres.

Notes. Tal com hem indicat anteriorment, el mètode emprat en la determinació de les constants d'estabilitat exigeix l'absència de tota mena d'hidroxo-complexos, complexos mixts i complexos polinuclears de la solució estudiada. Hem donat abans els valors mínims de pH als quals comencen a ésser apreciables els fenòmens de formació d'hidroxo-complexos per a cada catió. Per tal que aquests no interfereixin en la determinació, cal que el grau de formació $\bar{n}$ de cada sistema assoleixi els valors $\bar{n} = 0,5$ i $\bar{n} = 1,0$ per dessota d'aquell pH mínim.

Aquest és el cas dels complexos de Ni, de Co i de Zn amb els tres mercaptoàcids, per la qual cosa podem suposar correctes llurs constants d'estabilitat. Això no obstant, la hidròlisi d'aquests metalls es posa de manifest en les corbes de formació de llurs complexos, bé sigui per l'aparició d'un replà a valors de $\bar{n}$ fraccionaris (per exemple, vers $\bar{n} = 1,8$ en la corba del Ni i vers $\bar{n} = 1,6$ en la del Zn amb l'àcid mercaptosuccínic, corresponents en ambdós casos a valors del pH superiors a 8), bé per la deformació de la corba, que s'estira cap a valors de $\bar{n}$ superiors a 2 (cas del Co, que supera

aquest valor a un pH superior a 7,5 amb els àcids mercaptoacètic i mercaptopropiònic, i a un pH de 9 amb el mercaptosuccínic).

També amb els complexos de Ag(I) el grau de formació assolix els valors crítics de 0,5 i 1,0 per dessota de la zona d'hidròlisi (només en el cas de l'àcid mercaptosuccínic el valor 1,0 es troba al pH 9,2, ja molt pròxim al pH d'hidròlisi de 9,7). Amb l'àcid mercaptoacètic, l'ió Ag precipita en medi àcid, essent soluble el precipitat a valors del pH superiors a 4-4,5; això fa que la zona útil de la corba de formació sigui relativament reduïda, però inclou els dos valors crítics de $\bar{n}$.

Això mateix s'esdevé amb el Pd(II) i els àcids mercaptoacètic i mercaptopropiònic (el precipitat es redissol ja a pH 3,5-3,8; la corba és correcta des d'aquest punt, amb $\bar{n} = 0,4$, fins al pH on comença la hidròlisi, amb $\bar{n} = 1,2$). Amb l'àcid mercaptosuccínic no té lloc la precipitació indicada, i la corba és correcta des dels valors baixos de pH, però, en canvi, no arriba a $\bar{n} = 1,0$ fins ben endins de la zona hidrolítica, per la qual cosa el valor de β_2 en aquest cas és dubtós. L'efecte de l'excés d'ió clorur en el medi introdueix un altre element d'incertesa en els valors trobats de totes les constants dels complexos de Pd. En la discussió general que segueix, comentem la influència que la presència dels clorocomplexos de Pd pugui tenir sobre els valors trobats.

Finalment, en les corbes de formació corresponents al Mn(II), hom veu que la zona de pH on té lloc la complexació resulta perillosament pròxima a la d'hidròlisi: el grau de formació assolix valors de 0,8-0,9 ja a un pH inferior a 8. Per a aquest ió, doncs, els valors calculats de K_1 poden ésser admesos com a correctes, però els de β_2 són insegurs.

Complexos polinuclears de Ni(II). Hom posa de manifest els complexos polinuclears en solució procedint a la determinació de la corba de formació del sistema a partir de solucions que continguin diverses concentracions de lligand o de metall, i en les quals les raons d'aquestes concentracions siguin molt varies. Una discrepància entre les corbes obtingudes és una forta indicació de la presència de complexos polinuclears, mentre que, inversament, aquesta resulta exclosa si hi ha concordança entre les constants d'estabilitat calculades a partir de les dites corbes.

Davant una referència bibliogràfica ⁵¹ relativa a la formació de complexos polinuclears de Ni amb mercaptoacetat, hem volgut comprovar si en les condicions experimentals adoptades en el present treball es posaven de manifest complexos d'aquest tipus amb els tres lligands estudiats. A tal fi, hem construït les corbes de formació i determinat les constants d'estabilitat corresponents partint de solucions inicials que contenien les concentracions inicials de

mercaptoàcid (R_t), d'ió níquel (M) i les raons R_t/M que indiquem en la taula que donem a continuació. Fins a $\bar{n} = 1,3$, les corbes obtingudes coincideixen pràcticament. Per damunt d'aquest valor, entren en la zona d'hidròlisi i perden significació. Ara, els valors de K_1 i de β_2 , calculats en la zona de les corbes que s'estén per dessota dels pH d'hidròlisi, resulten en bona concordança, com indica la taula. Només en els casos en què l'excés de reactiu és menor, el grau de formació no assoleix el valor de $\bar{n} = 1,0$ fins al límit de la zona d'hidròlisi (expts. 2 i 6) o ben endins d'aquesta (expts. 8 i 9), amb la qual cosa els valors de β_2 resulten, respectivament, o lleugerament discrepants, o no calculables.

l·ligand	expt	R_t (mM)	M (mM)	R_t/M	$\log K_1$	$\log \beta_2$
mercaptoacetat	1	12,189	1,864	6,56	7,03	13,48
	2	2,438	1,864	1,31	7,00	13,26
	3	2,438	0,466	5,19	7,07	13,54
2-mercaptopropionat	4	9,211	1,864	4,95	6,97	13,47
	5	9,211	4,660	1,98	6,99	13,42
	6	1,842	0,466	3,91	6,90	13,20
mercaptosuccinat	7	6,259	1,864	3,36	7,89	12,82
	8	6,259	4,660	1,34	7,82	—
	9	1,252	1,864	0,67	7,95	—

Hom pot concloure, doncs, que en el camp on la hidròlisi pot ésser descartada no existeixen indicis de la formació de complexos polinuclears de Ni(II) amb mercaptoacetat, 2-mercaptopropionat o mercaptosuccinat.

DETERMINACIÓ DE LES CONSTANTS D'ESTABILITAT DELS
COMPLEXOS METÀL·LICS DELS MERCAPTOACIDS

(a t = 20 °C i $\mu = 0,10$)

TAULA 4

ÀCID MERCAPTOACÈTIC I Ni(II)

100,00 ml d'àcid mercaptoacètic $12,189 \cdot 10^{-3}$ M, KCl 0,10 M, NiCl₂ $1,864 \cdot 10^{-3}$ M
i HCl $9,964 \cdot 10^{-3}$ M, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a (1)	p _H	p _R	$\bar{n}$
2,25	0,968	5,00	7,273	0,003
2,31	1,016	5,14	7,147	0,240
2,36	1,055	5,27	7,030	0,468
2,41	1,095	5,38	6,935	0,699
2,45	1,127	5,54	6,788	0,867
2,50	1,167	5,70	6,646	1,132
2,55	1,206	6,06	6,305	1,466
2,61	1,254	7,35	5,040	1,678
2,67	1,301	8,68	3,738	1,869
2,73	1,349	9,25	3,199	1,962
2,76	1,373	9,42	3,044	1,965
2,80	1,405	9,53	2,957	2,018

(1) a = fracció neutralitzada (equivalents de NaOH afegits per mol de mercaptoàcid).

TAULA 5

ACID MERCAPTOACÈTIC I Zn(II)

100,00 ml d'àcid mercaptoacètic 12,189 mM, KCl 0,10 M, ZnCl₂ 1,968 mM
i HCl 5,920 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,71	0,873	4,21	8,036	0,081
1,85	0,984	4,52	7,715	0,346
1,95	1,063	4,77	7,474	0,634
2,00	1,103	4,97	7,280	0,839
2,10	1,182	5,62	6,641	1,220
2,15	1,222	6,58	5,710	1,403
2,20	1,262	8,64	3,672	1,499
2,25	1,302	9,07	3,266	1,665
2,30	1,341	9,31	3,051	1,667
2,36	1,389	9,49	2,903	1,739
2,45	1,460	9,75	2,695	1,775
2,60	1,579	10,04	2,508	1,889

TAULA 6

ACID MERCAPTOACÈTIC I Co(II)

100,00 ml d'àcid mercaptoacètic 12,189 mM, KCl 0,10 M, CoCl₂ 1,892 mM,
valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,20	0,952	4,85	7,337	0,002
1,25	0,992	5,35	6,833	0,059
1,30	1,032	5,66	6,536	0,221
1,35	1,071	5,85	6,362	0,603
1,40	1,111	6,00	6,231	0,734
1,44	1,143	6,05	6,196	1,033
1,50	1,190	6,33	5,940	1,331
1,55	1,230	6,57	5,722	1,507
1,60	1,270	6,90	5,415	1,742
1,65	1,309	7,38	4,959	1,977
1,70	1,349	8,67	3,695	2,128
1,76	1,397	9,19	3,212	2,282
1,80	1,428	9,35	3,070	2,328
1,90	1,507	9,70	2,793	2,358

TAULA 7

ACID MERCAPTOACÈTIC I Mn(II)

100,00 ml d'àcid mercaptoacètic 12,189 mM, KCl 0,10 M i MnCl₂ 1,820 mM,
valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,00	0,794	4,09	8,156	—
1,10	0,873	4,32	7,900	—
1,20	0,952	4,92	7,262	— 0,060
1,25	0,992	6,59	5,583	— 0,058
1,30	1,032	7,48	4,710	0,229
1,40	1,111	8,06	4,168	0,820
1,50	1,190	8,68	3,589	1,121
1,60	1,270	9,05	3,264	1,583
1,70	1,349	9,37	2,994	1,787
1,80	1,428	9,58	2,839	2,051
1,90	1,508	9,80	2,692	2,201

TAULA 8

ACID MERCAPTOACÈTIC I Ag(I)

100,00 ml d'àcid mercaptoacètic 12,189 mM, KNO₃ 0,10 M, AgNO₃ 1,9878 mM
i HNO₃ 0,484 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,20	0,913	4,37	7,856	0,059
1,30	0,992	5,27	6,915	0,066
1,35	1,032	6,42	5,772	0,203
1,40	1,071	6,57	5,640	0,463
1,45	1,111	7,14	5,089	0,670
1,51	1,159	8,02	4,232	1,072
1,60	1,230	8,87	3,421	1,264
1,70	1,309	9,25	3,088	1,485
1,80	1,389	9,55	2,840	1,620
1,94	1,500	9,80	2,675	1,946
2,00	1,548	9,95	2,566	1,924
2,10	1,627	10,10	2,495	2,129

TAULA 9

ACID MERCAPTOACÈTIC I Pd(II)

100,00 ml d'àcid mercaptoacètic 12, 189 mM, KCl 0,10 M, PdCl₂ 1,9718 mM
i HCl 1,586 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
2,70	0,841	3,93	8,495	0,428
2,80	0,921	4,14	8,148	0,423
2,90	1,000	4,45	7,610	0,514
3,00	1,079	4,85	7,401	0,752
3,10	1,159	5,68	6,584	1,003
3,16	1,206	6,62	5,666	1,269
3,20	1,238	8,22	4,083	1,455
3,25	1,278	8,87	3,456	1,580
3,30	1,317	9,20	3,150	1,583
3,35	1,357	9,40	2,976	1,640
3,40	1,397	9,54	2,863	1,722
3,56	1,524	9,90	2,602	1,878

TAULA 10

ACID 2-MERCAPTOPROPIÒNIC I Ni(II)

100,00 ml d'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM, KCl 0,10 M, NiCl₂ 1,864 mM
i HCl 9,964 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,95	0,966	4,92	7,388	— 0,019
2,00	1,019	5,19	7,129	0,158
2,05	1,071	5,32	7,017	0,391
2,10	1,124	5,47	6,893	0,651
2,15	1,176	5,59	6,796	0,892
2,25	1,281	5,92	6,520	1,374
2,30	1,334	6,30	6,174	1,666
2,34	1,376	7,92	4,578	1,811
2,38	1,418	9,07	3,462	1,871
2,40	1,439	9,32	3,226	1,900
2,45	1,491	9,54	3,046	1,908

TAULA 11

ÀCID 2-MERCAPTOPROPIÒNIC I Co(II)

100,00 ml d'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM, KCl 0,10 M i CoCl₂ 1,892 mM,
valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
0,68	0,714	3,85	8,596	0,022
0,80	0,840	4,15	8,231	0,061
0,90	0,945	4,58	7,751	0,088
0,95	0,998	4,93	7,390	0,150
0,98	1,029	5,50	6,812	0,185
1,01	1,061	5,82	6,503	0,307
1,09	1,145	6,22	6,141	0,710
1,13	1,187	6,42	5,962	0,917
1,17	1,229	6,56	5,844	1,093
1,20	1,260	6,69	5,733	1,254
1,25	1,313	6,89	5,564	1,507
1,32	1,386	7,22	5,286	1,888
1,39	1,460	8,59	2,969	2,173
1,45	1,523	9,34	3,271	2,243

TAULA 12

ÀCID 2-MERCAPTOPROPIÒNIC I Zn(II)

100,00 ml d'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM, KCl 0,10 M, ZnCl₂ 1,968 mM
i HCl 5,920 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,40	0,828	4,25	8,105	— 0,054
1,50	0,933	4,52	7,816	0,065
1,60	1,038	4,80	7,549	0,366
1,70	1,143	5,17	7,210	0,750
1,80	1,248	5,83	6,595	1,193
1,85	1,300	6,72	5,731	1,416
1,89	1,342	8,97	3,509	1,448
1,93	1,384	9,33	3,175	1,462
1,98	1,437	9,56	2,976	1,487

TAULA 13

ÀCID 2-MERCAPTOPROPIÒNIC I Mn(II)

100,00 ml d'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM, KCl 0,10 M i MnCl₂ 1,820 mM,
valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
0,85	0,893	4,42	7,915	— 0,007
0,90	0,945	4,72	7,591	0,031
1,00	1,050	7,67	4,642	0,219
1,05	1,103	8,27	4,069	0,467
1,10	1,155	8,54	3,623	0,671
1,15	1,208	8,79	3,605	0,924
1,20	1,260	9,02	3,399	1,059
1,30	1,366	9,40	3,089	1,382
1,40	1,470	9,68	2,884	1,624
1,50	1,576	9,95	2,702	1,730
1,61	1,691	10,25	2,527	1,736
1,70	1,786	10,42	2,481	1,958

TAULA 14

ÀCID 2-MERCAPTOPROPIÒNIC I Ag(I)

100,00 ml d'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM, KNO₃ 0,10 M, AgNO₃ 1,988 mM
i HNO₃ 0,484 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
0,95	0,945	4,44	7,912	0,199
1,05	1,050	5,12	7,210	0,278
1,10	1,103	5,68	6,664	0,501
1,15	1,155	6,69	5,675	0,714
1,20	1,208	8,20	4,192	0,931
1,25	1,260	8,85	3,571	1,042
1,30	1,313	9,15	3,305	1,212
1,35	1,365	9,40	3,089	1,264
1,40	1,418	9,55	2,973	1,373
1,50	1,523	9,85	2,755	1,473
1,60	1,628	10,09	2,615	1,594
1,70	1,733	10,32	2,508	1,682
1,90	1,943	10,78	2,401	1,993

TAULA 15

ACID 2-MERCAPTOPROPIONIC I Pd(II)

100,00 ml d'àcid 2-mercaptopropiònic 9,211 mM, KCl 0,10 M, PdCl₂ 1,972 mM
i HCl 1,586 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
2,40	0,798	3,72	8,829	0,509
2,50	0,903	3,95	8,529	0,584
2,60	1,008	4,22	8,220	0,712
2,70	1,113	4,68	7,721	0,764
2,75	1,166	5,12	7,274	0,815
2,80	1,218	5,60	6,810	1,017
2,85	1,271	6,32	6,117	1,272
2,87	1,292	6,62	5,829	1,365
2,90	1,323	7,42	5,047	1,475
2,95	1,376	8,61	3,891	1,667
3,00	1,428	9,28	3,261	1,704
3,05	1,481	9,54	3,040	1,742
3,10	1,534	9,75	2,874	1,760
3,20	1,639	10,04	2,685	1,831
3,30	1,744	10,29	2,563	1,925

TAULA 16

ACID MERCAPTOSUCCÍNIC I Ni(II)

100,00 ml d'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM, KCl 0,10 M, NiCl₂ 1,864 mM
i HCl 9,964 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,60	0,881	3,75	10,058	— 0,006
1,80	1,190	4,18	9,224	0,100
2,00	1,499	4,60	8,508	0,136
2,10	1,654	4,79	8,237	0,320
2,20	1,808	4,96	8,014	0,454
2,25	1,885	5,09	7,845	0,478
2,30	1,963	5,22	7,689	0,521
2,40	2,117	5,64	7,225	0,709
2,50	2,272	6,45	6,416	0,984
2,55	2,349	6,87	6,034	1,188
2,61	2,442	7,35	5,616	1,477
2,66	2,519	8,11	4,918	1,740
2,71	2,596	9,62	3,472	1,776
2,76	2,673	10,02	3,154	1,802

TAULA 17

ACID MERCAPTOSUCCÍNIC I Co(II)

100,00 ml d'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM, KCl 0,10 M, CoCl₂ 1,892 mM,
valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,20	1,855	5,11	7,798	0,354
1,27	1,963	5,38	7,471	0,410
1,31	2,025	5,56	7,278	0,447
1,35	2,086	5,79	7,026	0,510
1,41	2,179	6,09	6,739	0,693
1,45	2,241	6,37	6,476	0,849
1,50	2,318	6,88	6,000	1,070
1,55	2,395	7,65	5,277	1,405
1,60	2,473	8,15	4,835	1,645
1,65	2,550	8,55	4,506	1,800
1,70	2,627	9,15	3,984	1,955
1,80	2,782	10,04	3,295	2,151

TAULA 18

ACID MERCAPTOSUCCÍNIC I Zn(II)

100,00 ml d'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM, KCl 0,10 M, ZnCl₂ 1,968 mM
i HCl 5,902 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,20	0,909	3,74	10,082	0,007
1,30	1,063	3,94	9,682	0,072
1,40	1,218	4,13	9,327	0,194
1,51	1,388	4,31	9,019	0,330
1,55	1,450	4,41	8,848	0,357
1,60	1,527	4,49	8,719	0,374
1,71	1,697	4,68	8,435	0,513
1,80	1,836	4,85	8,198	0,598
1,90	1,991	5,17	7,777	0,662
1,94	2,052	5,33	7,581	0,669
2,00	2,145	5,65	7,225	0,752
2,02	2,331	6,42	6,392	1,222
2,17	2,408	6,75	6,197	1,318
2,21	2,470	7,26	5,730	1,497
2,25	2,531	9,05	3,991	1,634
2,35	2,686	10,14	3,048	1,647

TAULA 19

ÀCID MERCAPTOSUCCÍNIC I $Mn(II)$

100,00 ml d'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM, KCl 0,10 M i $MnCl_2$ 1,820 mM,
valorats amb $NaOH$ 0,9674 M

ml $NaOH$	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,20	1,855	5,28	7,561	0,011
1,30	2,009	6,90	5,814	0,034
1,35	2,086	7,61	5,135	0,290
1,40	2,164	8,13	4,654	0,529
1,50	2,318	9,08	3,792	0,998
1,60	2,473	9,77	3,208	1,247
1,70	2,627	10,13	2,978	1,475
1,80	2,782	10,50	2,768	1,538

TAULA 20

ÀCID MERCAPTOSUCCÍNIC I $Ag(I)$

100,00 ml d'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM, KNO_3 0,10 M, $AgNO_3$ 1,988 mM
i HNO_3 0,484 mM, valorats amb $NaOH$ 0,9674 M

ml $NaOH$	a	p _c H	pR	$\bar{n}$
1,07	1,756	4,82	8,158	0,058
1,20	1,777	5,15	7,715	0,107
1,25	1,855	5,40	7,411	0,134
1,36	2,025	5,80	6,982	0,269
1,45	2,164	6,57	6,227	0,546
1,50	2,241	8,10	4,726	0,745
1,60	2,395	9,40	3,523	1,094
1,70	2,550	9,90	3,148	1,345
1,80	2,705	10,40	2,777	1,510

TAULA 21

ACID MERCAPTOSUCCÍNIC I Pd(II)

100,00 ml d'àcid mercaptosuccínic 6,259 mM, KCl 0,10 M, PdCl₂ 1,972 mM
i HCl 1,586 mM, valorats amb NaOH 0,9674 M

ml NaOH	a	p _H	pR	$\bar{n}$
2,70	1,638	5,04	7,831	— 0,019
2,80	1,793	5,45	7,321	— 0,008
2,90	1,947	6,05	6,678	0,048
2,95	2,024	6,38	6,339	0,142
3,00	2,102	6,77	6,001	0,364
3,05	2,179	7,29	5,441	0,632
3,10	2,256	7,78	5,063	0,810
3,15	2,334	8,42	4,470	1,049
3,20	2,411	8,96	4,076	1,278
3,26	2,504	9,48	3,534	1,428
3,36	2,658	10,19	2,958	1,506

TAULA 22

CONSTANTS D'ESTABILITAT DELS COMPLEXOS DE
Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ag(I) I Pd(II)
AMB MERCAPTOACETAT, 2-MERCAPTOPROPIONAT I
MERCAPTOSUCCINAT, A 20 °C I $\mu = 0,10$

ió	MERCAPTOACETAT		2-MERCAPTOPROPIONAT		MERCAPTOSUCCINAT	
	log K ₁	log β_2	log K ₁	log β_2	log K ₁	log β_2
Ni(II)	7,04	13,51	6,97	13,47	7,89	12,82
Zn(II)	7,57	14,18	7,39	13,74	8,48	13,64
Co(II)	6,38	12,33	6,34	11,82	7,02	12,24
Mn(II)	4,38	(7,76)	4,03	(6,96)	4,73	(7,60)
Ag(I)	5,51	(9,84)	6,66	(7,68)	6,33	(7,48)
Pd(II)	(7,8)	(13,4)	(8,87)	13,64	5,73	(9,22)

(Els valors entre parèntesis corresponen als que són comentats en el text com a menys segurs)

3. Discussió

Les corbes de valoració dels mercaptoàcids en presència dels ions metàl·lics estudiats (i les de formació corresponents) posen de manifest en tots els casos la formació dels complexos MR i MR_2 com a màxim. Els complexos formats lògicament són quelats (vegeu la discussió posterior del cas de l'ió $Ag(I)$), i hom pot suposar que les posicions restants de coordinació són ocupades per molècules d'aigua.

Les constants de formació determinades corresponen, com sempre que hom treballa en solució aquosa, a l'equilibri de substitució de molècules d'aigua lligades a l'ió metàl·lic solvatat per molècules del reactiu complexant, i mesuren, per tant, no pas un valor absolut de la tendència del lligand a la coordinació, sinó només un valor relatiu respecte a la tendència de l'aigua. Ara: com que hem treballat en un medi que contenia un excés de KCl , s'esdevé, en particular en el cas del $Pd(II)$, el qual dóna clorocomplexos més o menys estables, que els valors calculats corresponen en rigor al procés de substitució d'ions clorur per mercaptoàcid. Vistes les dificultats de la preparació del $Pd(H_2O)_4^{2+}$ pur (³⁸ pàg. 266) i les enormes discrepàncies que hom troba en la bibliografia respecte a l'estabilitat dels clorocomplexos de pal·ladi (que, segons Jorgensen ³⁸, són d'estabilitat termodinàmica molt més baixa que no pas la que llur comportament cinètic ha fet admetre als químics), hem preferit de treballar en el mateix medi que amb els altres ions i donar els resultats obtinguts directament, sense corregir per la coordinació del clorur, en la creença que una tal correcció seria relativament petita i que encara faria augmentar la constant trobada, a la qual no assignem més valor que d'ésser una indicació de l'alta estabilitat dels complexos de $Pd(II)$ amb aquests mercaptoàcids.

Les constants de formació trobades per als complexos de Ni , Zn , Co , Pd i Mn són molt més grans que no pas les dels que aquests ions formen amb els hidroxiaïcids i els aminoàcids d'estructura similar, i que es troben a les taules ⁵. Això posa de manifest la gran afinitat de l'àtom de sofre, o de l'ió mercaptur, amb aquests metalls de transició, en particular amb el $Zn(II)$ en la primera sèrie de transició i amb el $Pd(II)$ (fins i tot malgrat l'esmentada competència de l'ió clorur) en la segona, d'acord amb llur caràcter més marcat de metalls del tipus B de la classificació d'Ahrland, Chatt i Davies ja citada. Cal remarcar que amb els tres lligands estudiats els complexos de zinc resulten apreciablement més estables que els de níquel, la qual cosa és una inversió de les relacions d'estabilitat usuals, observades per Irving i Williams amb els lligands que posseeixen N i O com a àtoms donadors.

L'elevat valor de les constants d'estabilitat (en comparació amb les corresponents a hidroxiàcids i a aminoàcids, per als quals ha estat demostrada l'existència de cicles de quelat) correspon, evidentment, també en aquest cas, a la formació d'aquests cicles. Sembla que l'àcid mercaptosuccínic es comporta com a lligand tridentat (almenys en els complexos de Zn, Ni i Co), si és vàlid el criteri que Chaberek i Martell²⁰ aplicaren a l'àcid aminosuccínic, per comparació de les constants d'estabilitat dels seus complexos amb les d'altres aminoàcids. Segons aquest criteri, el fet que la diferència entre $\log K_1 - \log K_2 (= \Delta)$ sigui molt més gran en els complexos de Zn, Ni i Co de l'àcid mercaptosuccínic que no pas en els corresponents del mercaptoacètic o del mercaptopropiònic ha d'ésser interpretat com a demostratiu de l'existència d'un anell més de quelat per mol de lligand. Això no obstant, no creiem que aquest sigui el cas aquí, ni que tingui lloc la coordinació simultània del grup -SH i dels dos -COOH de l'àcid mercaptosuccínic, ja que una tal cosa implicaria una considerable tensió. El valor de Δ resulta augmentat en els complexos d'aquest àcid, no pas a causa d'un augment de $\log K_1$ degut a la presència d'un cicle més, sinó principalment perquè les constants globals β_2 dels seus quelats 1:2 són considerablement menors que les corresponents als complexos amb els altres dos lligands estudiats, cosa perfectament lògica en tant que la formació d'un quelat 1:2 amb l'àcid mercaptosuccínic implica la unió d'un ió univalent negatiu (el complex MR) amb un altre també negatiu triplement carregat (l'aníó R), la qual cosa ha d'ésser necessàriament més difícil que la formació dels quelats 1:2 dels altres dos reactius a partir de partícules amb càrregues menors. Si aquest àcid actua com a lligand només bidentat, evidentment ho fa fixant-se al metall pels grups -SH i -COOH contigus, formant un anell de cinc baules, en general més afavorit que un de sis, especialment quan un dels àtoms que en forma part és el de sofre (com hom pot veure en comparar les constants d'estabilitat dels complexos de l'àcid 2-mercaptopropiònic obtingudes en aquest treball amb les ja conegudes dels de l'àcid 3-mercaptopropiònic⁶⁷). Això no obstant, i malgrat l'alt valor trobat de les constants K_1 dels complexos de Zn(II), aquestes resulten bastant menors del valor previst per Schwarzenbach⁶² segons bases teòriques. En efecte, segons aquest autor, un complex de fórmula Zn(SR), on R és una resta alifàtica simple, ha de presentar una constant d'estabilitat de l'ordre de 10^6 , i si té lloc la coordinació simultània del S i un carboxil amb el Zn, per l'efecte quelatant corresponent aquesta constant ha d'augmentar per un factor de $10^3 - 10^4$. Els valors de $\log K_1$ dels complexos estudiats aquí haurien d'assolir, sobre aquestes bases, l'ordre de 9 - 10, mentre que hem

trobat valors de només 7,4 - 7,6 per als complexos amb un sol cicle de quelat, i de 8,5 per al de l'àcid mercaptosuccínic.

Els àcids mercaptoacètic i 2-mercaptopropiònic formen, en general, complexos d'estabilitats molt anàlogues. Consistint la diferència entre els dos lligands simplement en un grup metil, el qual d'altra banda no influeix sinó molt debilment sobre l'acidesa, sembla que tota diferència entre els dos complexos d'un mateix metall hauria de procedir d'un efecte estèric, el qual, de tota manera, també ha d'ésser molt petit. Pot ésser degut a aquest efecte estèric el fet que el Zn i el Mn formin 2-mercaptopropionats complexos d'estabilitat lleugerament inferior a la dels mercaptoacetats respectius.

Els valors numèrics de les constants d'estabilitat successives dels complexos de l'ió Ag(I) amb els tres lligands estudiats posen de manifest la formació preponderant dels complexos 1:1, i la molt baixa estabilitat dels 1:2. La gran afinitat de l'ió Ag(I) amb el S és ben coneguda, i existeixen diversos exemples de complexos en què un ió Ag(I) coordina dos àtoms de sofre, fins i tot el $\text{Ag}(\text{SH})_2^{-63}$. La formació d'un cicle de quelat per l'ió Ag(I) i els lligands estudiats aquí, amb intervenció d'un grup -SH i un -COOH, és termodinàmicament impossible a causa de la tensió molt considerable que s'originaria, atesa la hibridació digonal de l'ió Ag(I) en els seus complexos. Per tant, el complex 1:1 ha de tenir només un enllaç Ag-SR, i ha de quedar oberta la possibilitat de fixar un segon grup RS^- . En no tenir lloc la formació de cap cicle de quelat, la constant K_1 resulta considerablement disminuïda.

És lògic que, essent els mercaptoàcids estudiats lligands bidentats, formin com a màxim complexos 1:2 amb els ions metàl·lics d'índex de coordinació 4, però també són complexos 1:2 els màxims que hom observa amb el Mn(II) i el Co(II), d'índex de coordinació usual igual a sis. Per tal que aquests ions fossin també hexacoordinats i amb configuració octaèdrica, caldria acceptar, d'acord amb els fets coneguts relatius a aquests tipus de complexos, que les dues molècules de lligand es coordinen en els quatre vèrtexs del quadrat central de l'octàedre, mentre que els dos vèrtexs oposats exteriors al pla del quadrat serien ocupats per dues molècules d'aigua. Una tal cosa seria deguda a la forta influència *trans*- del sofre coordinat ⁶. En els casos dels complexos tetracoordinats, les estructures haurien d'ésser (sobretot si acceptem l'existència d'enllaços π com a causa de llur gran estabilitat ²³), per al Pd(II), quadrada plana, i per al Zn(II), tetraèdrica, com en la blenda de zinc. En el cas del Ni(II), hem d'acceptar també una hibridació quadrada plana, per a la qual cosa ens basem en l'analogia amb altres complexos del níquel de lligands sulfurats ²⁴. Tot això donaria, en general, complexos diamagnètics, com els ja estudiats del Ni(II) amb diversos esters de l'àcid mercaptoacètic, i els de Ni(II) i Co(II) amb diversos lligands sulfurats anàlegs ²⁵.

BIBLIOGRAFIA

1. AGREN, A. i G. SCHWARZENBACH, «*Helv. Chim. Acta*», 38, 1920 (1955).
2. AHRLAND, S., J. CHATT i N. R. DAVIES, «*Quart. Revs.*» (London), 12, 265 (1958).
3. ANDREASCH, R., «*Ber.*» 12, 1391 (1879); «*Z. anal. Chem.*», 18, 601 (1879).
4. BJERRUM, J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution* (P. Haase & Son, 2.^a ed., Copenhagen 1957).
5. BJERRUM, J., G. SCHWARZENBACH i L. G. SILLÉN, *Stability Constants of Metal Ion Complexes* (The Chemical Society, 2.^a ed., London 1964).
6. BURKIN, A. R., «*Quart. Revs.*» (London), 5, 1 (1951).
7. BUSCARONS, F. i E. CASASSAS, «*Anales real Soc. españ. Fis. Quím.*», 51B, 331 (1955).
8. BUSCARONS, F. i E. CASASSAS, *ibid.*, 55B, 655 (1959).
9. BUSCARONS, F. i E. CASASSAS, *ibid.*, 55B, 663 (1959).
10. BUSCARONS, F., E. CASASSAS i M. CIUTAT, *ibid.*, 58B, 335 (1962).
11. BUSEV, A. I., *Analytical Chemistry of Molybdenum*, trad. del rus per J. SCHMORAK (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964), pàgs. 51 ss.
12. BUSEV, A. I. i Ch. FAN, «*J. anal. Chem. USSR*», 16, 39 (1961).
13. BUSEV, A. I. i Ch. FAN, *ibid.*, 16, 171 (1961).
14. CALVIN, M. i K. WILSON, «*J. Am. Chem. Soc.*», 67, 2003 (1945).
15. CASASSAS, E. i F. BUSCARONS, «*Chimie analyt.*», 44, 20 (1962).
16. CASASSAS, E. i J. ALSINA, «*Anales real Soc. españ. Fis. Quím.*», 59B, 59 (1963).
17. CASASSAS, E., «*Chimie analyt.*», 47, 419 (1965).
18. CASASSAS, E., Tesi doctoral, Univ. de Barcelona, 1962.
19. CEFOLA, M., A. S. TOMPA, A. V. CELIANO i P. S. GENTILE, «*Inorg. Chem.*», 1, 290 (1962).
20. CHABEREK, S. i A. E. MARTELL, «*J. Am. Chem. Soc.*», 74, 5052, 5057 (1952).
21. CHATT, J. i F. G. MANN, «*J. Chem. Soc.*» (1938), 1949.
22. CHENEY, G. E., Q. FERNANDO i H. FREISER, «*J. Phys. Chem.*», 63, 2055 (1959).
23. CRAIG, D. P., A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL i L. E. SUTTON, «*J. Chem. Soc.*», (1954), 332.
24. DENKO, C. W. i A. K. ANDERSON, «*J. Am. Chem. Soc.*», 67, 2241 (1945).
25. a) DRANEY, J. J. i M. CEFOLA, «*J. Am. Chem. Soc.*», 76, 1975 (1954);
b) LIVINGSTONE, S. H., «*J. Chem. Soc.*», (1956), 1042.
26. DUBSKY, J. V. i V. SINDELAR, «*Mikrochem.*», 24, 264 (1938).
27. FERNANDO, Q. i H. FREISER, «*J. Am. Chem. Soc.*», 80, 4828 (1958).

28. a) FOLEY, T. i R. C. ANDERSON, «J. Am. Chem. Soc.», 70, 1195 (1948); *ibid.*, 71, 909 (1949); *ibid.*, 72, 5609 (1950);
b) ANDERSON, R. C. i S. E. TURNER, *ibid.*, 71, 912 (1948).
29. FREISER, H. i R. C. CHARLES, «J. Am. Chem. Soc.», 74, 1385 (1952).
30. GONICK, E., W. C. FERNELIUS i B. E. DOUGLAS, «J. Am. Chem. Soc.», 76, 4671 (1954);
Ch. R. BERTSCH, W. C. FERNELIUS i B. P. BLOCK, «J. Phys. Chem.», 60, 384 (1956).
31. GRAY, H. B., *Electronic Structures of Square Planar Metal Complexes*, en R. L. CARLIN, ed.: *Transition Metal Chemistry* (Marcel Dekker Inc., New York 1965), vol. I, cap. 4, p. 240.
32. HAIGHT, G. P., Jr. i J. PREER, «Inorg. Chem.», 5, 656 (1965).
33. HARNED, H. S. i B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 2.^a ed. (Reinhold, New York 1950), p. 485.
34. HARRIS, C. M. i S. E. LIVINGSTONE, *Bidentate Chelates*, en F. P. DWYER i D. P. MELLOR, eds.: *Chelating Agents and Metal Chelates* (Academic Press, New York 1964), cap. 3, p. 120.
35. IRVING, R. J. i W. C. FERNELIUS, «J. Phys. Chem.», 60, 1427 (1956).
36. JORGENSEN, C. K., *Inorganic Complexes* (Academic Press, London - New York 1963).
37. JORGENSEN, C. K., *Electronic Structure and Molecular Orbital Treatment of Halogen and Noble Gas Complexes*, en V. GUTMANN, ed.: *Halogen Chemistry* (Academic Press, London - New York 1967), vol. I, p. 265.
38. JORGENSEN, C. K., *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes* (Pergamon Press, Oxford 1962).
39. JORGENSEN, C. K., «J. Inorg. Nucl. Chem.», 24, 1587 (1962).
40. KJELLAND, J., «J. Am. Chem. Soc.», 59, 1675 (1937).
41. KLASON, P. i T. CARLSON, «Ber.», 39, 732 (1906).
42. KLOTZ, I. M., G. H. CZERLINSKY i H. A. FIESS, «J. Am. Chem. Soc.», 80, 2920 (1958);
cf. *ibid.*, 74, 5537 (1952).
43. LAMPFROM, H. i S. O. NIELSEN, «J. Am. Chem. Soc.», 79, 1966 (1957).
44. LARSON, E., *The Svedberg* (Upsala 1944), p. 311.
45. LARSON, E. «Z. anorg. Chem.», 172, 380, 383 (1928).
46. LENZ, G. i A. E. MARTELL, «Inorg. Chem.», (1964) 3.
47. LEUSSING, D. L., «J. Am. Chem. Soc.», 80, 4180 (1958).
48. LEUSSING, D. L., «J. Am. Chem. Soc.», 81, 4208 (1959).
49. LEUSSING, D. L. i G. S. ALBERTS, «J. Am. Chem. Soc.», 82, 4458 (1960).
50. LEUSSING, D. L. i I. M. KOLTHOFF, «J. Am. Chem. Soc.», 75, 3904 (1953).
51. LEUSSING, D. L., R. E. LARAMY i G. S. ALBERTS, «J. Am. Chem. Soc.», 82, 4826 (1960).
52. LEUSSING, D. L. i L. NEWMAN, «J. Am. Chem. Soc.», 78, 552 (1956).
53. LEUSSING, D. L. i T. N. TISCHER, «J. Am. Chem. Soc.», 83, 65 (1961).
54. LI, N. C., O. G. GAWRON i G. BASCUAS, «J. Am. Chem. Soc.», 76, 225 (1954).
55. LI, N. C. i R. A. MANNING, «J. Am. Chem. Soc.», 77, 5225 (1955).
56. MARTIN, D. F., «J. Am. Chem. Soc.», 83, 1076 (1961).
57. a) MEYER, F. O. W., «Pharm. Zentralhalle», 89, 3 (1950);
b) F. RICHTER, «Chem. Techn.», 1, 31 (1949).
58. MYERS, C. N., «J. Lab. Clin. Med.», 6, 359 (1921). (C. Z., 1921, III, 1155).

59. RINGBOM, A., *Complexation in Analytical Chemistry* (Interscience Publ., New York 1963) («Chemical Analysis», vol. 16).
60. ROSSOTTI, F. J. C. i H. ROSSOTTI: *The Determination of Stability Constants* (McGraw-Hill Book Co., New York 1961).
61. SCHWARZENBACH, G., «Angew. Chem.», 70, 451 (1958).
62. SCHWARZENBACH, G., G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER i H. SENN, «Helv. Chim. Acta», 38, 1147 (1955).
63. SCHWARZENBACH, G., O. GÜBELI i H. ZÜST, «Chimia» (Zürich), 12, 84 (1958).
64. SHULMAN, A. i F. P. DWYER, *Metal Chelates in Biological Systems*, en F. P. DWYER i D. P. MELLOR, eds.: *Chelating Agents and Metal Chelates* (Academic Press, New York 1964), cap. 9, p. 388.
65. STRICKS, W., I. M. KOLTHOFF i A. HEYNDRIKS, «J. Am. Chem. Soc.», 76, 1515 (1954).
66. TICHANE, R. M. i W. B. BENNETT, «J. Am. Chem. Soc.», 79, 1389 (1957).
67. UHLIG, L. J. i H. FREISER, «Anal. Chem.», 23, 1014 (1951).
68. VOLMAR, Y. i E. WEYL, C. r., 207, 535 (1938).
69. WILLIAMS, R. J. P., «Ann. Repts. Progr. Chem.» (Chem. Soc., London), 56, 87 (1959).
70. ZIEGLER, M. i W. RITTNER, «Z. anal. Chem.», 164, 310 (1958).
71. ZUMAN, P. i R. ZUMANOVA, «Coll. Czech. Chem. Commun.», 21, 123 (1956).
72. ZUMAN, P. i R. ZUMANOVA, «Tetrahedron», 1, 289 (1957).

T A U L A

	<u>Pàgs.</u>
Advertiment	5
I. Estudi sobre els reactius analítics que contenen sofre .	7
II. Reaccions dels ions metàl·lics amb alguns mercapto- alcohols alifàtics	13
III. Reaccions dels ions metàl·lics amb alguns mercapto- àcids alifàtics	17
IV. Determinació de les constants de formació d'alguns complexos metàl·lics dels àcids mercaptoacètic, 2-mer- captopropiònic i mercaptosuccínic	21
1. Mètode de càlcul	22
2. Part experimental	27
3. Discussió	50
Bibliografia	53

ACABAT D'IMPRIMIR A LA IMPREMTA ALTÉS, S. L.,
DE BARCELONA, EL DIA 30 DE MARÇ DE 1971

