

L'ESTUDI DELS EQUILIBRIS DE FORMACIÓ DE COMPLEXOS METÀL·LICS: UN ASPECTE BÀSIC DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

per

C. ARIÑO, M. ESTEBAN, M. FILELLA, G. FONRODONA, S. HERNÁNDEZ, A. IZQUIERDO-RIDORSA I R. TAULER

Departament de Química Analítica. Facultat de Química
Universitat de Barcelona

RESUM

L'activitat realitzada darrerament en el Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona en l'estudi dels equilibris de formació de complexos metàl·lics en solució és analitzada i comentada en els seus aspectes més destacats. Els diferents mètodes emprats en la caracterització dels sistemes en equilibri i en la determinació de llurs constants d'estabilitat són la polarografia, la potenciometria, l'espectrofotometria UV-VIS, i l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear i electrònica. Finalment són comentats breument els mètodes de tractament numèrico-estadístic de les dades experimentals.

SUMMARY

Recent work carried out at the Department of Analytical Chemistry of the University of Barcelona about the study of the formation equilibria of metal ion complexes in solution is both reviewed and discussed in their more relevant aspects. The different methods used in the characterisation of the equilibrium systems as well as those employed in the determination of their stability constants, are: potentiometry, polarography, UV-VIS spectrophotometry, and nuclear and electronic magnetic resonance spectroscopy. Finally, the methods for numerical and statistical treatment of experimental data are briefly described.

INTRODUCCIÓ

L'estudi de la química de les dissolucions iòniques, especialment pel que fa als equilibris de formació de complexos, és un dels camps de recerca fonamental més important en Química Analítica. Aquest estudi és adreçat cap a la determinació de la natura, estabilitat, distribució i estructura de les espècies presents en solució, siguin complexos binaris simples o polinuclears, complexos mixtos, o complexos amb compostos macromoleculars (proteïnes, àcids nucleics, polisacàrids, etc.).

Els estudis duts a terme al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona durant els últims anys, han estat orientats cap a la investigació dels equilibris de protonació i de complexació de diferents tipus de lligands: mercaptans, tioèters, tioàcids, àcids aromàtics orto-hidroxicarboxílics, bases orgàniques nitrogenades, heterocicles, halurs i pseudo-halurs. Aquesta activitat té com a antecedent els treballs d'investigació duts a terme per E. Casassas^{1,2} referents a l'estudi de les propietats complexants de diversos mercaptoàcids i tiols. En l'actualitat la recerca s'orienta cap a l'estudi de la complexació dels ions metàl·lics amb substàncies polielectrolítiques d'origen natural, com ara els polinucleòtids, els àcids fúlvics i els àcids húmics, i els aminopolisacàrids. Aquest estudi comporta com a fase prèvia el dels constituents monomèrics dels esmentats polielectròlits. També és objecte d'investigació actual l'especiació de determinats ions metàl·lics en sistemes biològics o en sistemes naturals de significació ambiental, així com la influència dels medis no aquosos sobre els valors dels paràmetres termodinàmics determinats experimentalment.

Les tècniques experimentals emprades han estat electroquímiques (potenciometria i voltamperometria), espectromètriques (VIS-UV i de ressonància magnètica, tant nuclear com electrònica).

ELS MÈTODES VOLTAMPEROMÈTRICS

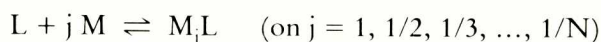
Les tècniques voltamperomètriques permeten una aproximació molt interessant a l'estudi de la química dels ions metàl·lics en solució. Algunes tècniques permeten d'estudiar mostres aquàtiques naturals i solucions aquoses model amb concentracions d'ions metàl·lics extremament baixes ($< 10^{-6}$ M), a l'estudi de les quals hom no pot accedir mitjançant altres tècniques. Les tècniques polarogràfiques ocupen un lloc molt destacat en aquest camp.

En general, els mètodes polarogràfics existents per a la determinació de constants d'estabilitat de complexos metàl·lics utilitzen com a dades experimentals les relatives a modificacions provocades per les reaccions de complexació en les ones de reducció dels ions metàl·lics. Entre els diversos mètodes

todes proposats, el de De Ford i Hume³ ha estat el més emprat, bé que no més és rigorosament aplicable a processos reversibles i controlats per difusió. Han estat proposades diverses correccions i modificacions per a la seva aplicació a processos diferents a l'esmentat,⁴ per bé que a la literatura hom observa una certa tendència a ignorar l'existència de complicacions o d'altres fenòmens, com el d'adsorció electròdica. Diversos autors que han estudiat la influència d'aquest darrer fenomen arriben a conclusions contradictòries. Bond *et al.*^{5, 6} afirmen que els valors de les constants obtinguts en presència de fenòmens d'adsorció són superiors als acceptats com a correctes, mentre que Sluyters-Rehbach i Sluyters⁷ afirmen que hom hi obté els valors correctes.

Com a conseqüència d'aquesta controvèrsia, i amb la finalitat d'aportar noves dades i nous arguments per a l'aclariment d'aquest problema, Casassas i Ariño^{8, 9} han estudiat els complexos de Cd(II) amb diferents halurs, pseudo-halurs (iodur, bromur i tiocianat) i mercaptans (2-mercaptoetanol i 2-mercaptoetilamina), tots els quals presenten fenòmens d'adsorció sobre l'elèctrode de mercuri. Llurs constants de formació han estat determinades pel mètode de De Ford-Hume convencional, mitjançant extrapolació gràfica i mitjançant el programa de càlcul POLAG,¹⁰ a partir de dades obtingudes per diferents tècniques polarogràfiques (dc, dp, ac_1 i ac_2). Els valors dels potencials i de les intensitats de corrent són afectats per la tècnica emprada, i és impossible d'obtenir els mateixos valors de les constants de formació per les quatre tècniques. Això és especialment cert en aquells casos de lligands fortament adsorbts que indueixen l'adsorció dels ions metàl·lics i/o dels complexos formats. En la Taula 1 hom mostra els valors obtinguts per a les constants dels sistemes esmentats, i aquests són comparats amb els valors trobats a la literatura. Aquests resultats permeten d'afirmar que l'adsorció electròdica d'espècies electroactives impedeix l'obtenció, via polarogràfica, de constants de formació concordants amb les obtingudes potenciomètricament i espectrofotomètricament.

Per als casos de lligands més fàcilment reduïbles que l'ió metàl·lic central, el mètode de De Ford-Hume no és aplicable. Per tal de superar aquesta limitació, Casassas i Eek¹¹ desenvoluparen un nou mètode polarogràfic que permet d'estudiar aquests casos. El mètode consisteix a determinar els potencials de semionada d'una sèrie de solucions que contenen una concentració fixa de lligand en presència d'excessos creixents d'ió metàl·lic. La situació és essencialment la inversa de l'establerta en el mètode de De Ford i Hume. Si hom simbolitza el procés de complexació per l'equació:



per a la qual hom defineix una "pseudo-constant d'estabilitat", β_j^* , segons: $\beta_j^* = a_{M_j L} / a_L a_M^j$. Aquesta pseudo-constant està relacionada amb la cons-

Taula 1. Valors de les constants de formació obtingudes polarogràficament pel mètode de DeFord-Hume (gràficament i numèricament) per diferents sistemes Cd(II)-l·ligand

		$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
(A) Sistema Cd(II)-I ⁻					
Dc	Gràficament	2,22	3,68	4,99	
	POLAG	2,31	3,51	5,01	
DP	Gràficament	2,08	3,85	4,86	
	POLAG	2,13	3,63	4,95	
AC ₁	Gràficament	1,95	4,27	-	
	POLAG	*	*	*	
AC ₂	Gràficament	**	**	**	
	POLAG	*	*	*	
(B) Sistema Cd(II)-Br ⁻					
Dc	Gràficament	1,47	2,34	-	
	POLAG	1,53	2,05	2,44	
DP	Gràficament	1,77	1,97	-	
	POLAG	1,69	1,84	2,70	
AC ₁	Gràficament	1,44	2,12	-	
	POLAG	*	*	*	
AC ₂	Gràficament	1,49	2,19	-	
	POLAG	*	*	*	
(C) Sistema Cd(II)-SCN ⁻					
Dc	Gràficament	1,44	1,81	2,13	2,36
	POLAG	1,49	2,28	-	2,69
DP	Gràficament	1,36	1,51	2,33	-
	POLAG	1,67	1,54	-	2,56
AC ₁	Gràficament	1,29	1,67	1,96	2,40
	POLAG	*	*	*	*
AC ₂	Gràficament	1,33	1,67	2,37	2,25
	POLAG	1,28	1,69	1,93	2,54
(D) Sistema Cd(II)-2-mercaptoetanol (pH 7,4)					
Dc	Gràficament	7,49	11,70		
	POLAG	7,95	11,62		
DP	Gràficament	7,41	11,39		
	POLAG	7,85	11,15		
AC ₁	Gràficament	8,09	11,92		
	POLAG	8,59	11,18		
AC ₂	Gràficament	8,19	-		
	POLAG	8,81	10,98		
(E) Sistema Cd(II)-2-mercaptoetilamina (pH 7,0)					
Dc	Gràficament	8,66	12,62		
	POLAG	8,94	12,37		
DP	Gràficament	***	***		
	POLAG	***	***		
AC ₁	Gràficament	9,08	12,31		
	POLAG	9,12	12,66		
AC ₂	Gràficament	9,42	12,73		
	POLAG	9,55	12,64		

* El programa POLAG no dona valors finals.

** L'efecte de l'adsorció dona valors de F_i incoherents.

*** L'efecte de l'adsorció no permet de fer mesuraments en els polarogrames.

tant d'estabilitat usual, β_p (que correspon a la formació del complex ML_p , on $p = 1/j$), per les expressions: $C_{MjL} = p C_{ML_p}$ i $\beta_j^* = \beta_p \cdot p \cdot a_L^{(p-1)} \cdot a_M^{(p-1)}$ (1a, 1b). Si hom calcula l'expressió de l'activitat del complex a la superfície de l'elèctrode i la substitueix en l'expressió del potencial d'elèctrode, arriba a l'equació general en presència de metall, la qual, sostreta de l'obtinguda en absència del metall, ens dóna l'equació general del mètode:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{exp}}}{I_s} \gamma_L \sum_o^{1/n} \frac{B_j^* \cdot a_M^j}{\gamma_{ML_p}} \quad (2)$$

que en el cas de predomini del complex 1:1 queda reduïda a:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln (1 + \beta_1 [M]) \quad (3)$$

Casassas i Eek¹² aplicaren el mètode a l'estudi dels complexos de cobalt i níquel amb *o,o'*-dihidroxid-azobenzè, i obtingueren valors de β_1 en concordança amb els obtinguts mitjançant els mètodes usuals.

Les ones d'oxidació anòdica del mercuri en presència d'agents complexants poden ésser emprades per a la determinació de llurs constants de formació amb el mercuri. En el cas del procés: $Hg + p L \rightleftharpoons HgL_p + 2 e^-$ reversible i controlat per difusió; el potencial de semionda del procés és donat per l'equació:

$$E_{1/2} = E_{Hg^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{2^{(p-1)} D^{1/2}}{p \cdot (D^1)^{1/2} \cdot \beta_p \cdot [L]^{(p-1)}} \quad (4)$$

on els diferents símbols tenen el significat usual. Casassas *et al.*, a partir de l'estudi i del coneixement previ dels processos d'oxidació anòdica del mercuri en presència de diversos àcids tioèter-carboxílics,¹³⁻¹⁶ han determinat llurs constants de formació amb mercuri,¹⁷ a partir de dades obtingudes mitjançant diferents tècniques polarogràfiques, així com les corresponents a altres lligands usuals. A més d'aquesta aplicació, Casassas¹⁸ proposà la possibilitat d'utilitzar les ones anòdiques d'oxidació del mercuri en presència d'agents complexants per a determinar les constants de formació de complexos metàl·lics altres que els de mercuri. Posteriorment aquesta possibilitat fou replantejada per Casassas i Esteban,¹⁹ i comprovada llur validesa.^{19, 20} El mètode consisteix a determinar els potencials de semionda o de pic dels senyals d'oxidació anòdica del mercuri d'una sèrie de solucions que contenen una concentració fixa de lligand en presència d'excés creixents d'ió metàl·lic. La situació és similar a l'establerta en el mètode de Casassas-Eek i de

De Ford-Hume, però hom segueix l'evolució del senyal anòdic, en lloc dels senyals de reducció del lligand o de l'ió metàl·lic, respectivament. Si en el procés anòdic reversible té lloc la formació del complex HgL_p (controlat per la difusió de L vers l'elèctrode) i en solució es poden formar els complexos M_jL , la diferència entre els potencials de semion a o de pic del procés d'oxidació anòdica del mercuri en absència i en presència de M és donat per:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\gamma_L} \left[\sum_{p=1}^{p=N'} \left[\sum_{j=0}^{j=1/N} \beta_j^* c_M^j \gamma_M^j \right]^{(p-1)} \right] - \frac{RT}{2F} \ln \sum_{p=1}^{p=N'} \left[\frac{c_L \gamma_L}{\sum_{j=0}^{j=1/N} c_{M_jL} \gamma_{M_jL}} \right]^{(p-1)} \quad (5)$$

En el cas hipotèticament més senzill en què es forma el complex HgL_2 ($p = 2$) i predomina en solució el complex ML ($j = 1$), l'eq. 5 queda reduïda a l'equació simplificada:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{2F} \ln (1 + \beta_1 \cdot C_M) \quad (6)$$

La validesa d'aquest tractament ha estat comprovada amb diversos complexos metàl·lics d'agents complexants que contenen sofre divalent.^{19, 20}

EL MÈTODE POTENCIOMÈTRIC

El mètode potenciomètric és utilitzat per a la caracterització dels equilibris de protonació i de complexació, i en la determinació de constants d'estabilitat. A partir del valor mesurat experimentalment de la concentració d'una de les espècies en equilibri i mitjançant la resolució de les equacions de balanç de matèria i de l'aplicació de la llei d'acció de masses, hom obté les constants d'estabilitat desconegudes. La complexitat dels sistemes creix a mesura que el nombre de constituents i d'espècies augmenta, i per al seu estudi esdevé imprescindible la utilització de mètodes de càlcul numèrico-estadístics.

El desenvolupament de la metodologia experimental potenciomètrica ha estat orientat cap als aspectes següents: a) millora dels mètodes d'avaluació de la resposta i calibració dels elèctrodes d'ions selectius de membrana, amb especial interès pels elèctrodes de vidre i pels d'ions selectius de metalls; b) determinació i eliminació dels potencials de junció líquida; c) estudi de la variació de la resposta dels elèctrodes de referència amb els canvis de temperatura i anàlisi d'altres causes de deriva en les lectures potenciomètriques; d) utilització dels nous elèctrodes de referència tipus Ross basats en un parell redox iodat-iodur menys sensible als canvis de temperatura; e) estudi

del comportament de l'elèctrode de vidre en les zones extremes de pH; f) desenvolupament de metodologies que disminueixin les fonts d'errors sistemàtics: posada a punt de tècniques microvolumètriques, i automatització i control de les valoracions potenciomètriques per microordinador; g) extensió de la metodologia a les determinacions potenciomètriques en medi no aquós.

L'aplicació dels mètodes potenciomètrics a l'estudi dels equilibris de formació de complexos ha estat adreçada fonamentalment als sistemes següents: a) formació de complexos mixtos entre l'ió Cu(II), un lligand ortohidroxicarboxilat aromàtic i una base nitrogenada; i b) formació de complexos de diversos ions metàl·lics amb lligands que contenen sofre bivalent.

A partir dels valors de les constants de formació dels complexos mixtos i per comparació amb les constants de formació dels complexos binaris amb cada un dels lligands presents, hom avalua l'estabilització relativa associada a la formació del complex mixt. En tots els sistemes estudiats la formació del complex mixt resulta àmpliament favorable (taula 2). Aquesta estabilització pot ésser atribuïda a diferents causes²¹⁻²⁵: a) estabilització estadística; b) estabilització per neutralització de càrrega; c) estabilització per retrodonació d'electrons pi dels sistemes aromàtics a orbitals semiplens de l'ió metàl·lic; d) estabilització per disminució de l'impediment estèric, i e) estabilització per augment del nombre de posicions coordinades a l'ió metàl·lic. En l'estu-

Taula 2. Comparació de les constants d'estabilització dels complexos mixtos

Complex	log B	log K _m	log K	Referència
Cu (sal) (en)	19,85	0,55	-1,32	21
Cu (sal) (pic)	17,25	1,16	-0,29	22
Cu (sal) (NH ₃) ₂	16,67	1,68	-0,60	24
Cu (sal) (py) ₂	14,89	2,98	0,76	24
Cu (sal) (mea)	13,50	0,50	-0,90	25
Cu (sal) (dea)	16,70	3,90	2,30	25
Cu (sal) (tea)	15,40	3,10	1,00	25
Cu (hnca) (pic)	18,88	1,38	-0,26	23
Zn (hnca) (pic)	18,40	-	4,06	23
Zn (hnca) (pic) ₂	23,40	-	4,05	23

sal = salicilat, en = etilendiamina, pic = picolínat, py = piridina, mea = monoetanolamina, dea = dictanolamina, tea = trietanolamina, hnca = 3-hidroxi-2-naftalencarboxilat.

log B es refereix al logaritme de la constant global de formació del complex mixt a partir dels constituents, p.e. Cu(II) + sal + en = Cu (sal) (en).

log K_m es refereix al logaritme de la constant per a l'equilibri de reproporcionació entre els complexos binaris superiors, p.e. 1/2 Cu (sal)₂ + 1/2 Cu (en)₂ = Cu (sal) (en).

log K es refereix al logaritme de la constant de reproporcionació entre els complexos binaris amb el mateix nombre de cada un dels lligands, p.e. Cu (sal) + Cu (en) = Cu (sal) (en) + Cu(II).

di dels sistemes mixtos hom determina prèviament les constats de formació dels complexos binaris presents en els subsistemes corresponents. A la taula 3 donem un resum dels sistemes estudiats i dels valors de les constants d'estabilitat determinats en els nostres laboratoris.

Alguns dels reactius estudiats han servit per a l'establiment de nous mètodes analítics de determinació de traces d'ions metàl·lics en mostres d'aerosols atmosfèrics i en mostres de sèrum humà.^{41, 42, 43} Els equilibris de protonació o de complexació d'alguns dels lligands esmentats han estat estudiats en medis formats per solvents mixtos d'aigua i dioxà o d'aigua i etanol, a causa de la baixa solubilitat en aigua d'aquells. La utilització d'aquests medis ha permès d'aprofundir en els efectes produïts pels solvents mixtos sobre els valors de les constants d'estabilitat trobades en medi aquós.²³

ELS MÈTODES ESPECTROSCÒPICS

Els mètodes espectroscòpics proporcionen una informació variada i abundant sobre la natura i estabilitat dels complexos en solució. La informació proporcionada per aquests mètodes pot ésser més selectiva que la que hom obté per aplicació dels mètodes potenciomètrics, i per tant permet una identificació menys ambigua de les espècies presents en dissolució, i eventualment la determinació de llur estructura. La incorporació de la tècnica volumètrica a les diferents tècniques espectroscòpiques, millora la precisió de les mesures experimentals i la determinació de les constants d'estabilitat. Així mateix, les tècniques espectroscòpiques permeten l'estudi d'una sèrie d'equilibris que difícilment poden ésser investigats mitjançant la utilització de les tècniques potenciomètriques o polarogràfiques, com per exemple els equilibris de protonació que tenen lloc a valors de pH molt bàsics ($\text{pH} > 12$) o valors de pH molt àcids ($\text{pH} < 2$).²¹

La utilització de l'espectrofotometria VIS-UV ha permès de calcular les constants d'equilibri de les espècies binàries i ternàries dels sistemes formats per l'ió Pd(II), alguns tio- i ditioàcids i l'anió clorur, així com establir prediccions comparatives de la possible coordinació d'aquests lligands.^{38, 39} La sistemàtica de treball ha consistit a estudiar inicialment els complexos binaris de Pd(II) amb els tio- i ditioàcids en absència de clorur i a valors de pH fortament àcids, per tal d'evitar la possible formació dels hidroxocomplexos de Pd(II). Un cop conegudes les espècies binàries, han estat estudiats els complexos mixtos de Pd(II), tiodipropanoic i clorur a condicions de pH i força iònica similars a les de l'estudi dels complexos binaris. Els resultats obtinguts mostren que la coordinació de l'ió Pd(II) amb aquests àcids a pH fortament àcid té lloc fonamentalment a través de l'àtom de S del grup tioèter, sense la intervenció dels grups carboxilat de l'àcid.

Una altra aplicació interessant de les tècniques espectroscòpiques és la

Taula 3. Relació dels equilibris i de les constants d'estabilitat determinats

Equilibri	log K	Condicions	Referència
$H + sal = H(sal)$	13,39/12,92	0,1/1,0 M	21
$2H + sal = H_2(sal)$	16,22/15,74	0,1/1,0 M	21
$Cu + sal = Cu(sal)$	10,63/ 9,81	0,1/1,0 M	21
$Cu + 2 sal = Cu(sal)_2$	18,99/17,56	0,1/1,0 M	21
$H + pic = H(pic)$	5,22/5,36	H ₂ O/dioxà 50%	22,23
$2H + pic = H_2(pic)$	6,22/6,80	H ₂ O/dioxà 50%	22,23
$Cu + pic = Cu(pic)$	7,73/8,76	H ₂ O/dioxà 50%	22,23
$Cu + 2 pic = Cu(pic)_2$	14,61/16,92	H ₂ O/dioxà 50%	22,23
$Zn + pic = Zn(pic)$	6,10	0,2 M	23
$Zn + 2 pic = Zn(pic)_2$	11,47	0,2 M	23
$Zn + 3 pic = Zn(pic)_3$	15,77	0,2 M	23
$H + py = H(py)$	5,45	1,0 M	24
$Cu + py = Cu(py)$	2,45	1,0 M	24
$Cu + 2 py = Cu(py)_2$	4,35	1,0 M	24
$H + NH_3 = NH_4$	9,38	1,0 M	24
$Cu + NH_3 = Cu(NH_3)$	4,10	1,0 M	24
$Cu + 2 NH_3 = Cu(NH_3)_2$	7,59	1,0 M	24
$Cu + 3 NH_3 = Cu(NH_3)_3$	10,31	1,0 M	24
$Cu + 4 NH_3 = Cu(NH_3)_4$	12,42	1,0 M	24
$H + mea = H(mea)$	9,66	1,0 M	25
$Cu + mea = Cu(mea)$	4,63	1,0 M	25,26
$Cu + 2 mea = Cu(mea)_2$	8,40	1,0 M	25,26
$Cu + 2 mea = Cu(mea)_2H_{-1} + H$	1,50	1,0 M	25,26
$Cu + 2 mea = Cu(mea)_2H_{-2} + 2H$	-8,10	1,0 M	25,26
$H + dea = H(dea)$	9,07	1,0 M	25,26
$Cu + dea = Cu(dea)$	4,38	1,0 M	25,26
$Cu + 2 dea = Cu(dea)_2$	8,10	1,0 M	25,26
$Cu + 2 dea = Cu(dea)_2H_{-1} + H$	0,20	1,0 M	25,26
$Cu + 2 dea = Cu(dea)_2H_{-2} + 2H$	-8,20	1,0 M	25,26
$H + tea = H(tea)$	7,99	1,0 M	25,27
$Cu + tea = Cu(tea)$	4,30	1,0 M	25,27
$Cu + tea = Cu(tea)H_{-1} + H$	-1,90	1,0 M	25,27
$Cu + tea = Cu(tea)H_{-2} + 2H$	-9,70	1,0 M	25,27
$2Cu + 2 tea = Cu_2(tea)_2H_{-2} + 2H$	-1,10	1,0 M	25,27
$2Cu + 2 tea = Cu_2(tea)_2H_{-3} + 3H$	-8,20	1,0 M	25,27
$2Cu + 2 tea = Cu_2(tea)_2H_{-4} + 4H$	-16,6	1,0 M	25,27
$H + ade = H(ade)$	9,47	0,15 M	28
$2H + ade = H_2(ade)$	13,49	0,15 M	28
$2Cu + 2 ade = Cu_2(ade)_2$	17,70	0,15 M	28
$2Cu + 2 ade = Cu_2(ade)_2H_{-1} + H$	12,50	0,15 M	28
$2Cu + 4 ade = Cu_2(ade)_4$	27,20	0,15 M	28
$2Cu + 4 ade = Cu_2(ade)_4H_{-2} + 2H$	8,90	0,15 M	28
$Cu + H(ade) = Cu(H(ade))$	2,25	0,15 M	28
$Zn + H(ade) = Zn(H(ade))$	0,60	0,15 M	28
$H + 9-made = H(9-made)$	3,98	0,15 M	28
$Cu + 9-made = Cu(9-made)$	1,50	0,15 M	28

Taula 3. Relació dels equilibris i de les constants d'estabilitat determinats (continuació)

Equilibri	log K	Condicions	Referència
$Zn + 9-made = Zn(9-made)$	1,20	0,15 M	28
$H + H(hnca) = H_2(hnca)$	2,75 2,96 3,17 3,45 3,76		23
$H + hnca = H(hnca)$	13,5 13,4 13,3 13,3		23
$H + H(hnca) = H_2(hnca)$	17,17 16,95 16 92 16,86		23
$H + hnca + H(hnca)$	12,49	0,1 M	23
$2H + hnca = H_2(hnca)$	15,13	0,1 M	23
$Zn + H_2O = Zn(OH) + H$	-7,16	0,2 M	23
$2Zn + H_2O = Zn_2(OH) + H$	-5,70	0,2 M	23
$Cu + hnca = Cu(hnca)$	10,44	0,2 M	29
$Cu + 2hnca = Cu(hnca)_2$	18,20	0,2 M	29
$Co + hnca = Co(hnca)$	7,90	0,2 M	29
$Ni + hnca = Ni(hnca)$	7,10	0,2 M	29
$Zn + hnca = Zn(hnca)$	7,80	0,2 M	29
$Cd + hnca = Cd(hnca)$	7,30	0,2 M	29
$H + 2-abt = H(2-abt)$	7,10	1,0 M H_2O/eta	30
$2H + 2-abt = H_2(2-abt)$	9,73	1,0 M H_2O/eta	30
$H + dtba = H(dtba)$	2,31	1,0 M H_2O/eta	30
$2H + dtba = H_2(dtba)$	3,67	1,0 M H_2O/eta	30
$H + pam = H(pam)$	14,80	1,0 M	31
$2H + pam = H_2(pam)$	27,85	1,0 M	31
$H + H_2(pam) = H_3(pam)$	4,35	$H_2O/50\%$ dioxà	31
$2H + H_2(pam) = H_4(pam)$	7,71	$H_2O/50\%$ dioxà	31
$Cu + H_2(pam) = Cu(H(pam)) + H$	-1,97	$H_2O/50\%$ dioxà	31
$2Cu + 2H_2(pam) = Cu_2(pam)_2 + 4H$	-12,60	$H_2O/50\%$ dioxà	31
$H + msa = H(msa)$	10,15	0,15 M	32
$2H + msa = H_2(msa)$	14,67	0,15 M	32
$3H + msa = H_3(msa)$	17,75	0,15 M	32
$H + Zn + msa = Zn(H(msa))$	12,57	0,15 M	32
$H + 2Zn + 2msa = Zn_2(H(msa)_2)$	23,40	0,15 M	32
$2Zn + 2msa = Zn_2(msa)_2$	19,37	0,15 M	32
$Zn + 2msa = Zn(msa)_2$	14,59	0,15 M	32
$H + mba = H(mba)$	10,28 10,10	0,10 0,15 M	33
$2H + mba = H_2(mba)$	13,68 13,48	0,10 0,15 M	33
$H + mpa = H(mpa)$	10,37	1,0 M	34
$2H + mpa = H_2(mpa)$	14,42	1,0 M	34
$3Ni + 4mpa = Ni_3(mpa)_4$	40,44	1,0 M	34
$2Ni + 3mpa = Ni_2(mpa)_3$	28,82	1,0 M	34
$Ni + 2mpa = Ni(mpa)_2$	16,72	1,0 M	34
$H + mpg = H(mpg)$	8,19	0,15 M	35
$2H + mpg = H_2(mpg)$	11,62	0,15 M	35
$Zn + mpg = Zn(mpg)$	5,37	0,15 M	35
$Zn + 2mpg = Zn(mpg)_2$	10,09	0,15 M	35
$Zn + 3mpg = Zn(mpg)_3$	13,28	0,15 M	35
$2Ni + 2mpg = Ni_2(mpg)_2 H_{-2} + 2H$	-0,33	0,15 M	35
$Ni + 2mpg = Ni(mpg)_2 H_{-1} + H$	2,14	0,15 M	35
$Ni + 3mpg = Ni(mpg)_3$	12,13	0,15 M	35

Taula 3. Relació dels equilibris i de les constants d'estabilitat determinats (continuació)

Equilibri	log K	Condicions	Referència
$2\text{Cd} + 2\text{mpg} + \text{H} = \text{Cd}_2(\text{mpg})_2$	18,35	0,15 M	35
$2\text{Cd} + 2\text{mpg} = \text{Cd}_2(\text{mpg})_2$	14,95	0,15 M	35
$2\text{Cd} + 3\text{mpg} = \text{Cd}_2(\text{mpg})_3$	20,83	0,15 M	35
$2\text{Cd} + 4\text{mpg} = \text{Cd}_2(\text{mpg})_4$	25,43	0,15 M	35
$\text{Cd} + 3\text{mpg} = \text{Cd}(\text{mpg})_3$	14,99	0,15 M	35
$\text{Pb} + \text{mpg} + \text{H} = \text{Pb}(\text{H}(\text{mpg}))$	9,85	0,15 M	35
$\text{Pb} + \text{mpg} = \text{Pb}(\text{mpg})$	6,73	0,15 M	35
$2\text{Pb} + 3\text{mpg} = \text{Pb}_2(\text{mpg})_3$	20,85	0,15 M	35
$\text{Pb} + 2\text{mpg} = \text{Pb}(\text{mpg})_2$	11,53	0,15 M	35
$\text{Pb} + 3\text{mpg} = \text{Pb}(\text{mpg})_3$	14,38	0,15 M	35
$\text{H} + \text{tdp} = \text{H}(\text{tdp})$	4,93	3,0 M	36
$2\text{H} + \text{tdp} = \text{H}_2(\text{tdp})$	9,31	3,0 M	36
$\text{Ag} + \text{tdp} = \text{Ag}(\text{tdp})$	4,24	3,0 M	37
$\text{Ag} + \text{H} + \text{tdp} = \text{Ag}(\text{H}(\text{tdp}))$	8,84	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{H} + \text{tdp} = \text{Ag}(\text{H}_2(\text{tdp}))$	12,83	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{tdp} = \text{Ag}(\text{tdp})_2$	7,02	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{H} + 2\text{tdp} = \text{Ag}(\text{H}(\text{tdp}))_2$	17,01	3,0 M	37
$\text{Ag} + 4\text{H} + 2\text{tdp} = \text{Ag}(\text{H}_2(\text{tdp}))_2$	24,55	3,0 M	37
$\text{Pd} + 2\text{H} + \text{tdp} = \text{Pd}(\text{H}_2(\text{tdp}))$	16,71	0,5 M	38
$\text{Pd} + 4\text{H} + 2\text{tdp} = \text{Pd}(\text{H}_2(\text{tdp}))_2$	31,60	0,5 M	38
$\text{Pd} + \text{H}_2(\text{tdp}) + 3\text{Cl} = \text{Pd}(\text{H}_2(\text{tdp}))\text{Cl}_3$	16,92	0,5 M	39
$\text{Pd} + 2\text{H}_2(\text{tdp}) + 2\text{Cl} = \text{Pd}(\text{H}_2(\text{tdp}))_2\text{Cl}_2$	19,79	0,5 M	39
$\text{Pd} + 2\text{H}_2(\text{tdp}) + \text{Cl} = \text{Pd}(\text{H}_2(\text{tdp}))_2\text{Cl}$	17,28	0,5 M	39
$\text{H} + \text{tdb} = \text{H}(\text{tdb})$	5,34	3,0 M	36
$2\text{H} + \text{tdb} = \text{H}_2(\text{tdb})$	10,07	3,0 M	36
$\text{Ag} + \text{tdb} = \text{Ag}(\text{tdb})$	4,53	3,0 M	37
$\text{Ag} + \text{H} + \text{tdb} = \text{Ag}(\text{H}(\text{tdb}))$	9,70	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{H} + \text{tdb} = \text{Ag}(\text{H}_2(\text{tdb}))$	14,24	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{tdb} = \text{Ag}(\text{tdb})_2$	7,52	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{H} + 2\text{tdb} = \text{Ag}(\text{H}(\text{tdb}))_2$	18,51	3,0 M	37
$\text{Ag} + 4\text{H} + 2\text{tdb} = \text{Ag}(\text{H}_2(\text{tdb}))_2$	27,16	3,0 M	37
$\text{H} + \text{dtdp} = \text{H}(\text{dtdp})$	4,99	3,0 M	36
$2\text{H} + \text{dtdp} = \text{H}_2(\text{dtdp})$	9,33	3,0 M	36
$\text{Ag} + \text{H} + \text{dtdp} = \text{Ag}(\text{H}(\text{dtdp}))$	8,13	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{H} + \text{dtdp} = \text{Ag}(\text{H}_2(\text{dtdp}))$	11,59	3,0 M	37
$\text{Pd} + 2\text{H} + \text{dtdp} = \text{Pd}(\text{H}_2(\text{dtdp}))$	15,25	0,5 M	38
$2\text{Pd} + 2\text{H} + \text{dtdp} = \text{Pd}_2(\text{H}_2(\text{dtdp}))$	19,67	0,5 M	38
$\text{H} + \text{dtdb} = \text{H}(\text{dtdb})$	5,46	3,0 M	36
$2\text{H} + \text{dtdb} = \text{H}_2(\text{dtdb})$	10,25	3,0 M	36
$\text{Ag} + \text{H} + \text{dtdb} = \text{Ag}(\text{H}(\text{dtdb}))$	8,28	3,0 M	37
$\text{Ag} + 2\text{H} + \text{dtdb} = \text{Ag}(\text{H}_2(\text{dtdb}))$	12,80	3,0 M	37

Les determinacions són a 25°C i a la força iònica indicada, excepte les fetes a força iònica 0,15 M, que són a 37°C.

Hi han estat omeses les càrregues dels compostos iònics.

sal = salicilat; pic = picolinat; py = piridina; mea = monoetanolamina; dea = dietanolamina; tea = trietanolamina; ade = adenat; 9-made = 9-metiladenina; hnca = 3-hidroxi-2-naftalencarboxilat; 2-abt = 2-aminobenzotiol; dtba = 2,2'-ditiobis (benzenamina); pam = pamoat; msa = mercaptosuccinat; mba = -mercaptobenzenacetat; mpa = 2-mercapto-2-fenilacetat; mpg = N-(2-mercaptopropionil)glicina; tdp = tiodipropanoat; tdb = tiodibutanoat; dtdp = ditiodipropanoat; dtdb = ditiodibutanoat.

utilització de la ressonància magnètica electrònica en la distinció entre complexos monòmers i dímers quan aquests són presents simultàniament. Aquest és el cas, per exemple, dels complexos de l'ió Cu(II) amb la trietanolamina,²⁷ on l'espectroscòpia de spin electrònica ha permès de discernir les espècies monòmeres paramagnètiques de Cu(II), de les espècies dímeres diamagnètiques del mateix ió. La tècnica de ressonància de spin electrònica també pot ésser utilitzada d'una forma molt favorable en l'estudi de les reaccions de formació de radicals orgànics.³¹ Hom projecta d'ampliar el camp de la seva aplicació a l'estudi de la interacció dels ions metàl·lics paramagnètics amb polielectròlits d'origen natural.

La localització dels punts de coordinació de lligands polifuncionals no pot ésser obtinguda directament a partir dels mètodes esmentats fins ara. Aquest tipus d'informació és per exemple requerida en la caracterització de les espècies presents en la interacció entre els ions metàl·lics i els polinucleòtids o els seus components. La localització dels punts de coordinació pot ésser obtinguda mitjançant l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear, a partir tant de les mesures de desplaçament químic dels senyals dels nuclis ressonants pròxims al centre de coordinació del lligand –interacció amb ions metàl·lics diamagnètics–, com dels canvis observats en els temps de relaxació dels mateixos senyals –interacció amb ions metàl·lics paramagnètics–. La incorporació de la tècnica volumètrica a l'espectroscòpia RMN, permet l'avaluació quantitativa de les constants de protonació i de formació de complexos; aquesta metodologia ha estat ja emprada amb èxit en l'estudi d'alguns sistemes simples,²⁸ i en l'actualitat hom amplia el seu camp d'aplicació a l'estudi de les interaccions dels ions metàl·lics amb els polielectròlits d'origen natural.

TRACTAMENT NUMÈRIC DE LES DADES EXPERIMENTALS

Els paràmetres termodinàmics i/o estructurals obtinguts en l'estudi dels equilibris en solució són: a) els coeficients estequiomètrics que defineixen la composició químic de cada una de les espècies presents (model químic); b) els valors de les constants de formació corresponents a les espècies en equilibri; c) i en el cas dels mètodes espectroscòpics, els paràmetres espectrals corresponents a les espècies en equilibri.

L'aproximació més generalitzada en l'obtenció d'aquests paràmetres termodinàmics i/o estructurals és la que es basa en els mètodes numèrico-estadístics d'ajust mínim quadràtic de les dades experimentals. La variable experimental escollida en la definició de la funció miniquadràtica depèn de la tècnica experimental emprada. En el cas del mètode potenciomètric, es defineix respecte a les lectures de força electromotriu de la cel·la potenciomètrica o bé respecte a altres magnituds com ara les concentracions totals

d'alguns o de tots els constituents, o respecte al volum de valorant afegit. En el cas de la polarografia, hom fa la definició de la funció minimoquadràtica respecte als potencials de semion a o de pic. En el cas del mètode espectrofotomètric la magnitud emprada és l'absorbància de la solució que conté els

Taula 4. Programes de càlcul per ordinador per a l'estudi dels equilibris en solució i per a la determinació de constants d'estabilitat*

Programa	Residuals	Ref.
A) <i>Potenciometria</i>		
LETAGROP ETITR	emf o T_H	44
SCOGS	volum valorant	45
MINIQUAD-75	T_i	46
ESTA	emf o T_i	48
SUPERQUAD	emf	47
MINIPOT	emf	49
MINIGLASS	volum valorant	50
B) <i>Polarografia</i>		
POLAG	potencials	10
C) <i>Espectrofotometria molecular VIS-UV</i>		
SQUAD	absorbància	51
MINISPEF	absorbància	52
D) <i>Ressonància de Spin Electrònic</i>		
ESRDIG	intensitat d'absorció	53
E) <i>Ressonància Magnètica Nuclear</i>		
NMROPT	desplaçaments químics	54
F) <i>Càlcul de les concentracions en equilibri</i>		
COMICS	càlcul de concentracions d'equilibri	55
COMPLEX	càlcul de concentracions d'equilibri	56
PH	càlcul de concentracions d'equilibri	57
G) <i>Altres programes</i>		
CSMC	càlcul de les condicions de màxima formació	58
DIGITAL	digitalització d'espectres ESR	57
AUTOMAT	automatització de corbes de valoració	57
DC	adquisició d'espectres VIS-UV	57
COMIXT	càlcul i dibuix de corbes de distribució	57
ADV	anàlisi de la varianza	57
SPFACT	anàlisi factorial d'espectres	57

T_H concentració total d'àcid; T_i concentració total de qualsevol reactant; emf potencial o força electromotriu de la cel·la potenciomètrica.

* en ús al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona.

equilibris que cal determinar; en el cas de l'espectroscòpia de RSE, són les intensitats de l'absorció electromagnètica a intervals predeterminats del camp magnètic, i en el cas de l'espectroscòpia RMN, els desplaçaments químics observats pels nuclis ressonants pròxims al centre actiu de reacció en variar la posició de l'equilibri. En tots els casos els valors calculats corresponents a aquestes magnituds són obtinguts a partir de la resolució dels sistemes d'equacions derivades dels balanços de matèria i de la llei d'acció de masses, per un model o conjunt d'espècies químiques i unes constants d'estabilitat determinades.

El procés d'anàlisi numèrica de les dades és iteratiu: a partir d'un conjunt inicial d'espècies i de constants d'estabilitat (i si s'escau, dels espectres de les espècies corresponents) hom calcula quin és el valor de la funció minimoquadràtica. Mitjançant la utilització d'un algorisme de minimització adequat, hom obté el conjunt de constants d'estabilitat (i en el seu cas d'espectres), que expliquen millor les dades experimentals per al model considerat. Una investigació del conjunt d'espècies que donin el valor més petit de la funció minimoquadràtica permetrà finalment de trobar el model més adient i per tant el millor conjunt de paràmetres termodinàmics i/o estructurals que descriguin les dades experimentals.

A la taula 4 mostrem el conjunt de programes de càlcul per a ordinador de què hom disposa en l'actualitat en el nostre Departament per a la determinació de constants d'estabilitat, i hi són descrites algunes de llurs característiques essencials. També ha estat recollit un estudi crític de les possibilitats de tots ells.^{59, 60}

A part dels programes de càlcul de constants d'estabilitat esmentats, hom desenvolupa en aquest departament un conjunt d'aplicacions quimiomètriques, com per exemple la utilització de l'anàlisi factorial a l'anàlisi espectral de solucions que contenen diverses espècies en equilibri, o l'elaboració d'un mètode d'optimització que permet el càlcul de les condicions que fan màxima o mínima la concentració d'una espècie determinada.^{57, 58} Finalment cal remarcar la tasca que hom duu a terme en relació amb el projecte interuniversitari JESS de creació d'un sistema expert aplicat als estudis d'especiació química en els seus diferents vessants.⁶¹

REFERÈNCIES

1. E. CASASSAS, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1962.
2. E. CASASSAS, Arxius de la Secció de Ciències XLV, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1971.
3. D.D. DE FORD i D.N. HUME, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5321 (1951).
4. D.R. CROW, *Polarography of Metal Complexes*, Academic Press, Nova York, (1969).

5. A.M. BOND i G. HEFTER, *J. Electroanal. Chem.*, 42, 1 (1973).
6. A.M. BOND i G. HEFTER, *J. Electroanal. Chem.*, 68, 203 (1976).
7. M. SLUYTERS-REHBACH i J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, 39, 339 (1972).
8. E. CASASSAS i C. ARIÑO, *J. Electroanal. Chem.*, 213, 235 (1986).
9. E. CASASSAS i C. ARIÑO, pendent de publicació.
10. D.J. LEGGETT, *Talanta*, 27, 787 (1980).
11. E. CASASSAS i L. EEK, *J. Chim. Phys.*, 64, 971 (1967).
12. E. CASASSAS i L. EEK, *J. Chim. Phys.*, 64, 978 (1967).
13. E. CASASSAS i M. ESTEBAN, *Electrochim. Acta*, 31, 327, (1986).
14. E. CASASSAS, M. ESTEBAN i C. MULLER, *J. Electroanal. Chem.*, 213, 65 (1986).
15. E. CASASSAS, M. ESTEBAN i C. ARIÑO, *Electrochim. Acta*, 32, 67 (1987).
16. E. CASASSAS, M. ESTEBAN i C. ARIÑO, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 52, 616, (1987).
17. M. ESTEBAN, E. CASASSAS, i L. FERNÁNDEZ, *Talanta*, 33, 843 (1986).
18. E. CASASSAS, en "Una lleu sorra", *Colecció Ciència Fonamental i Aplicada* núm. 1, P. 109, Edicions 62, Barcelona (1975).
19. E. CASASSAS i M. ESTEBAN, *J. Electroanal. Chem.*, 194, 11 (1985).
20. M. ESTEBAN, E. CASASSAS i L. FERNÁNDEZ, pendent de publicació.
21. E. CASASSAS i R. TAULER, *J. Chim. Phys.*, 81, 233 (1984).
22. E. CASASSAS i R. TAULER, *J. Chim. Phys.*, 81, 558 (1984).
23. G. FONRODONA, *Tesi Doctoral*, Universitat de Barcelona, 1987.
24. E. CASASSAS i R. TAULER, *J. Chim. Phys.*, 82, 1067 (1985).
25. E. CASASSAS i R. TAULER, *J. Chim. Phys.*, 83, 409 (1986).
26. R. TAULER, E. CASASSAS i B.M. RODE, *Inorg. Chim. Acta*, 114, 203 (1986).
27. R. TAULER, E. CASASSAS, M.J.A. RAINER i B.M. RODE, *Inorg. Chim. Acta*, 105, 165 (1985).
28. R. TAULER, M.J.A. RAINER i B.M. RODE, *Inorg. Chim. Acta*, 123, 75, (1986).
29. E. CASASSAS, G. FONRODONA i R. TAULER, *Polyhedron*, 6, 1517 (1987).
30. E. CASASSAS i T. VISA, *J. Chim. Phys.*, 83, 589 (1986).
31. A. IZQUIERDO-RIDORSA, Resultats pendents de publicació.
32. M. FILELLA, A. IZQUIERDO i E. CASASSAS, *J. Inorg. Biochem.*, 28, 1 (1986).
33. A. IZQUIERDO, M.D. PRAT i M. FILELLA, *Microchem. J.*, 32, 191 (1985).
34. E. CASASSAS, M. FILELLA, A. IZQUIERDO, M.D. PRAT i R. RODRÍGUEZ, *Polyhedron*, 4, 1951 (1985).
35. M. FILELLA i D.R. WILLIAMS, *Inorg. Chim. Acta*, 106, 49 (1985).
36. J. MARCO, T. TORNOS, S. HERNÁNDEZ i H. ITURRIAGA, *Anales de Química*, 80B, 506 (1984).
37. S. HERNÁNDEZ i H. ITURRIAGA, *Anales de Química*, 81B, 41 (1985).

38. J. COELLO, S. HERNÁNDEZ CASSOU i H. ITURRIAGA MARTÍNEZ, *Polyhedron*, 5, 1777 (1986).
39. S. HERNÁNDEZ CASSOU i H. ITURRIAGA MARTÍNEZ, *Polyhedron*, 6, 447 (1987).
40. E. CASASSAS i T. VISA, *Polyhedron*, 5, 1513 (1986).
41. E. CASASSAS, A. IZQUIERDO-RIDORSA i L. GARCIA-PUIGNOU, *Talanta* 1987 (en premsa.)
42. E. CASASSAS, A. IZQUIERDO-RIDORSA, L. GARCIA-PUIGNOU i J. DUÑACH, *Analytical Letters*, 18, 2239 (1985).
43. E. CASASSAS, M. PEDROLA, A. IZQUIERDO-RIDORSA i L. GARCIA-PUIGNOU, *International Symposium on Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, setembre 1987, Barcelona.
44. L.G. SILLEN i B.W. WARNQVIST, *Arkiv Kemi*, 31, 315 (1968).
45. I.G. SAYCE, *Talanta* 18, 1397 (1968),
46. A. SABATINI, A. VACCA i P. GANS, *Talanta*, 21 53 (1974); *Inorg. Chim. Acta*, 18, 237 (1976).
47. P. GANS, A. VACCA i A. SABATINI, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1195 (1985).
48. P.M. MAY, K. MURRAY i D.R. WILLIAMS, *Talanta*, 32, 483 (1985).
49. F. GAZIER and A.P. PUSKAS, *Talanta*, 28, 565 (1981).
50. A. IZQUIERDO i J.L. BELTRAN, *Anal. Chim. Acta*, 181, 87 (1986).
51. D.J. LEGGETT, S.L. KELLY, L.R. SHUE, Y. TIWU, D. CHANG i K.M. KADISH, *Talanta*, 30, 579 (1983).
52. F. GAZIER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 181, 87 (1980).
53. W.S. KITTL i B.M. RODE, *J. Chem. Soc. Dalton*, 409 (1983).
54. M.J.A. RAINER i B.M. RODE, *Inorg. Chim. Acta*, 92, 1 (1984); 107, 127 (1985).
55. D.D. PERRIN i I. G. SAYCE, *Talanta*, 14, 833 (1967).
56. G. GRINZBURG, *Talanta*, 23, 149 (1976).
57. R. TAULER, *Biblioteca de programes per a l'estudi dels equilibris en solució*, Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, 1987.
58. R. TAULER i E. CASASSAS, *Automated Reasoning in Chemistry*, Budapest, maig 1987.
59. E. CASASSAS, R. TAULER i M. FILELLA, *Anal. Chim. Acta*, 191, 399 (1986).
60. E. CASASSAS, M. FILELLA i R. TAULER, *Anal. Chim. Acta*, 191, 413 (1986).
61. M. FILELLA i E. CASASSAS, *Butll. Soc. Cat. Ciènc.*, 7, 425 (1986).