

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA FARMACEUTICA DE LA  
FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL ACIDO NITRILOTRIPRO-  
PIONICO. ESTUDIO TERMODINAMICO DE SUS COMPLEJOS  
CON Mn(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)

S. GONZALEZ GARCIA; F. J. SANCHEZ SANTOS; J. NICLOS GUTIERREZ  
y M. T. FERNANDEZ MARTINEZ

RESUMEN

A partir de medidas calorimétricas directas se han obtenido las entalpías molares, energías libres y entropías que acompañan al proceso de formación de los quelatos del ácido nitrilotripropiónico (NTP) con los iones Mn(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II). Las entalpías molares corregidas en las diferencias entre las energías de estabilización de los quelatos y acuocaciones respectivos son función lineal del radio recíproco. Los valores de  $\Delta S$  corregidos guardan, asimismo, una variación lineal con el radio recíproco. Ambos hechos son indicativos de la contribución de la acción estabilizante del campo de los ligandos a la entalpía molar y a la entropía de formación de los complejos.

SUMMARY

From direct calorimetric measurements we have obtained the molar enthalpies, free energies and entropies of the process of formation of chelates of the nitrilotripropionic acid with Mn(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). The molar enthalpies corrected for the differences between the stabilization energies of the complexes and the respective aquocations are a linear function of the inverse radius. The corrected  $\Delta S$  values show, therefore, a linear variation in relation to the inverse radius. The both events are an indication of the contribution of the ligand field stabilization energy to the molar enthalpie and to the formation entropy of the chelates.

## INTRODUCCION

En este Departamento se ha efectuado el estudio de la fuerza ácida y estructura del ácido nitripropiónico (1,2), se ha aislado su clorhidrato y su sal de litio, se ha determinado su capacidad complejante frente a iones divalentes alcalinotérreos, de la primera serie de transición, cadmio y plomo, determinación de la formación de los quelatos respectivos, y se ha efectuado el estudio en el visible de sus complejos con Co(II), Ni(II) y Cu(II) (2,3).

En el presente trabajo se determinan las magnitudes termodinámicas que acompañan al proceso de formación de los complejos de este ácido con iones de la primera serie de transición.

## MATERIALES Y METODOS

Las medidas calorimétricas se han hecho en un calorímetro marca LKB, modelo 8.100, que consta de las siguientes unidades: célula calorimétrica de 100 ml de capacidad, galvanómetro electrónico HEWLETT-PACARD, modelo 419A y baño termostático, modelo 7.603 de 18 litros de capacidad, para cuyo ajuste de temperatura se utiliza un baño termostático exterior, marca HETO, y una resistencia de 70  $\Omega$  conectada a un control proporcional, modelo 7.602, obteniéndose una estabilidad de  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . El calorímetro está conectado a un registro gráfico marca PHILLIPS, modelo PM 8.100.

En las medidas se ha seguido el método descrito por CARE y STAVELEY (4), de forma que el calor de formación,  $Q_f$ , viene dado por la expresión  $Q_f = Q_c - Q_d - Q_{\text{HY}^{2-}} - Q_{\text{H}_2\text{Y}^-} - Q_{\text{H}_2\text{O}}$  donde  $Q_c$  es el calor de mezcla desarrollado en la experiencia principal,  $Q_d$  el calor de dilución y las tres magnitudes restantes las tonalidades térmicas correspondientes a la formación de las especies  $\text{HY}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La medida de  $Q_c$  se ha hecho a  $25^\circ\text{C}$  en una experiencia calorimétrica directa, en la que se colocan en el vaso de reacción 100 ml de disolución del sulfato del catión correspondiente, conteniendo en cada caso las siguientes cantidades de catión: Mn(II)  $8,2718 \cdot 10^{-4}$  moles, Ni(II)  $8,1293 \cdot 10^{-4}$  moles, Cu(II)  $8,1212 \cdot 10^{-4}$  moles y Zn(II)  $7,3994 \cdot 10^{-4}$  moles. La fuerza iónica se ajusta a 0,1( $\text{KNO}_3$ ). En cada prueba se añadieron de 5 a 30 gotas de ácido nítrico 0,1M, con ob-

jeto de que al pH final de la reacción no tuviera lugar la precipitación del hidróxido metálico correspondiente y la acidez final fuera lo más próxima posible al pH óptimo de formación del complejo. En ampollas de 1 ml de capacidad se pone una disolución de sal tripotásica del ácido nitrilotripropiónico, preparada por mezcla del mismo con una cantidad tal de hidróxido potásico que la disolución resultante contenga un exceso de un 5% de KOH, ajustando igualmente su fuerza iónica a 0,1. La cantidad de esta disolución en cada prueba es tal que representa un exceso del ligando del 10% sobre la teórica necesaria para formar con el catión metálico un complejo 1:1.

$Q_d$  se obtiene también en una experiencia directa análoga a la anterior, pero en la que el sulfato metálico se sustituye por la cantidad equivalente de sal potásica.

$Q_{HY^{2-}}$  y  $Q_{H_2Y^-}$  se determinan en función de las entalpías de los equilibrios de formación.



y de las diferencias  $[HY^{2-}]_c - [HY^{2-}]_d$  y  $[H_2Y^-]_c - [H_2Y^-]_d$  las concentraciones de las respectivas especies a los pH finales,  $pH_c$  y  $pH_d$ , de las experiencias principal y de dilución.

$Q_{H_2O}$  se halla por la fórmula de PITZER (5), a partir de los pH finales de las experiencias principal y de dilución.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En la experiencia principal, una vez alcanzado el equilibrio, las especies iónicas existentes se encuentran relacionadas por las expresiones





donde  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  son las sucesivas constantes de disociación del ácido NTP.

Las concentraciones de las especies protonadas del ligando vienen dadas en función de  $[\text{L}^{3-}]$ , de las constantes de disociación del ácido y de la concentración de protones por

$$[\text{HL}^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_3} [\text{L}^{3-}] \quad (5); \quad [\text{H}_2\text{L}^-] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} [\text{L}^{3-}] \quad (6) \quad \text{y}$$

$$[\text{H}_3\text{L}] = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} [\text{L}^{3-}] \quad (7)$$

Designando por A la concentración total de ligando y por B la concentración de ión metálico, se tiene

$$A = [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}^-] + [\text{HL}^{2-}] + [\text{L}^{3-}] + [\text{ML}^-] \quad (8)$$

$$\text{y} \quad B = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^-] \quad (9)$$

Sustituyendo en la ecuación (8) las concentraciones de las especies protonadas y llamando m a la expresión

$$1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}$$

$$\text{se llega a } A = m [\text{L}^{3-}] + [\text{ML}^-] \quad (10)$$

Si se despeja  $[\text{ML}^-]$  en la ecuación (9) y se sustituye su valor en las ecuaciones (10) y (1) se tiene

$$A = m [\text{L}^{3-}] + B - [\text{M}^{2+}]$$

$$\text{y} \quad B - [\text{M}^{2+}] = K [\text{L}^{3-}] [\text{M}^{2+}]$$

y eliminando  $[M^{2+}]$  entre estas dos ecuaciones se llega a

$$Km [L^{3-}]^2 + [m-(A-B)K] [L^{3-}] - A = 0$$

$$\text{de donde } [L^{3-}] = \frac{-[m-(A-B)K] + \sqrt{[m-(A-B)K]^2 + 4mKA}}{2mK} \quad (11)$$

En la experiencia de dilución, la concentración de ión metálico, B, y la constante de formación del complejo, K, son nulos por lo que la ecuación anterior se convierte en

$$L^{3-} = \frac{A}{m} \quad (12)$$

Conocida la concentración de  $L^{3-}$ , la concentración de complejo se obtiene sustituyendo su valor en la ecuación (10) y las concentraciones de las especies protonadas del ligando, tanto en la experiencia principal como de dilución, por las expresiones (5), (6) y (7).

Los valores usados para las entalpías de formación de las especies protonadas del ligando se han calculado indirectamente a partir de la dependencia con la temperatura de las constantes de disociación del ligando.

Estos valores son:  $\Delta H_1 = +1,67$  Kcal/mol,  $\Delta H_2 = -0,20$  Kcal/mol y  $\Delta H_3 = -4,23$  Kcal/mol (6).

Asimismo, se obtiene el valor para  $\Delta H_3$ , por medida calorimétrica directa, de  $-4,40$  Kcal/mol.

En la Tabla I se incluyen los datos usados para la deducción de los valores de  $\Delta H$ , así como los respectivos valores de  $\Delta G$  y  $\Delta S$ .

En la Tabla II se dan los valores de estos parámetros corregidos en las contribuciones debidas a la energía de estabilización.

El proceso de formación de los quelatos del ácido nitrilotripropiónico con los iones Mn(II), Ni(II) y Zn(II) es moderadamente endotérmico y con el Cu(II) ligeramente exotérmico.

La variación de las entalpías molares con el inverso del radio de los iones, corregido en las reducciones en el mismo por efecto de la perturbación de la esfera electrónica por parte del campo cristalino (fig. 1) no es lineal, de acuerdo con la esperada contribución de la energía de estabilización. Sin embargo, dado que la formación

TABLA I

Valores de las magnitudes termodinámicas de los quelatos del ácido nitrilotripropiónico con distintos iones divalentes de transición, así como de las variables necesarias para su cálculo

	pH <sub>c</sub>	[HL <sup>2-</sup> ] <sub>c</sub> - [KL <sup>2-</sup> ] <sub>d</sub> (iones-gramo)	Q <sub>c</sub> (cal)	Q <sub>a</sub> (cal)	Q <sub>i</sub> (cal)	Q <sub>f</sub> (cal)
Mn	8,56	1,4561 · 10 <sup>-4</sup>	7,5330	8,1535	0,6158	0,0047
Ni	8,18	1,7154 · 10 <sup>-4</sup>	2,3097	4,3696	0,7254	1,3344
Cu	9,11	2,9339 · 10 <sup>-5</sup>	2,6922	2,5277	0,1241	-0,2886
Zn	6,54	2,4346 · 10 <sup>-4</sup>	5,0258	6,5729	1,0344	0,5125

Para Zn(II) [H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>]<sub>c</sub> - [H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>]<sub>d</sub> y [H<sup>+</sup>]<sub>c</sub> - [H<sup>+</sup>]<sub>d</sub> impotan 4,5757 · 10<sup>-4</sup> y 2,8807 · 10<sup>-4</sup> iones -gramo, respectivamente

	[ML <sup>-</sup> ] (iones-gramo)	ΔH (Kcal/mol)	-ΔG* (Kcal/mol)	ΔS (cal/°K · mol)
Mn	4,2040 · 10 <sup>-5</sup>	0,112	3,766	13,01
Ni	6,2034 · 10 <sup>-4</sup>	2,151	7,354	31,88
Cu	8,1206 · 10 <sup>-4</sup>	-0,355	11,910	38,75
Zn	1,6272 · 10 <sup>-4</sup>	3,150	7,613	36,10

\* (6)

TABLA II

Magnitudes termodinámicas corregidas

	Δ(EE) <sup>+</sup> (Kcal/mol)	ΔH <sub>c</sub> (Kcal/mol)	-ΔG <sub>c</sub> (Kcal/mol)	ΔS <sub>c</sub> (cal/°K · mol)
Mn		0,112	3,766	13,01
Ni	0,343	2,494	6,626	30,59
Cu	3,084	2,729	7,165	33,18
Zn		3,150	7,613	36,10

+ (6)

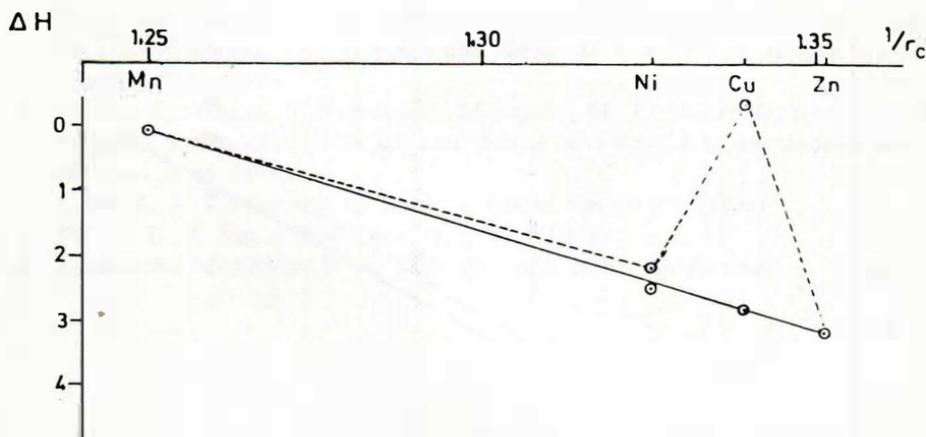


Fig. 1.—Variación de  $\Delta H$  (----) y  $\Delta H_c$  (—) en función del radio recíproco corregido

de los complejos transcurre en disolución acuosa, dichas contribuciones habrá que interpretarlas en términos de las diferencias entre las energías de estabilización de cada complejo y el correspondiente acuocación.

Cuando las entalpías molares de formación se corrigen en la aportación debida a estas diferencias,  $\Delta$  (EE), se obtienen los valores de  $\Delta H_c$  (Tabla I), que muestran una variación lineal con el radio recíproco ( $r = 0,9983$ ), lo que corrobora la contribución que a la entalpía molar de formación hace la estabilización derivada del desdoblamiento de las orbitales d en los complejos de metales de transición.

La formación de los complejos va acompañada, así mismo, de un incremento de entropía, determinado por el aumento del número de moléculas del sistema por desplazamiento del agua del acuocación.

Como puede observarse en la figura 2, la variación de la entropía en función del inverso del radio iónico corregido no es lineal, debiendo estar relacionada la desviación respecto a la linealidad con la energía de estabilización de los complejos.

Una aproximación para obtener los valores de  $\Delta S$  corregidos en esta aportación se puede hacer a partir de los valores corregidos

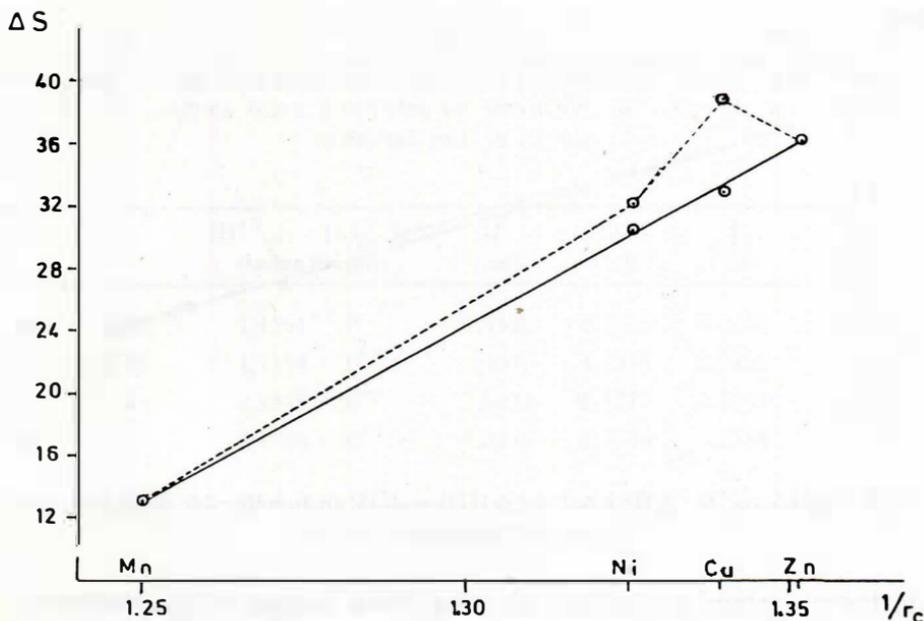


Fig. 2.—Variación de  $\Delta S$  (----) y  $\Delta S_c$  (—) frente a  $1/r_c$

de entalpías y energías libres. Las entalpías molares corregidas se han hallado anteriormente y los valores de  $\Delta G$  corregidos se pueden obtener teniendo en cuenta que en el Mn(II) y Zn(II) las energías de estabilización son nulas. En consecuencia, si se representan gráficamente las energías libres de los complejos de la primera serie de transición frente a  $1/r_c$ , puede trazarse una recta definida por los valores correspondientes a los quelatos de Mn(II) y Zn(II) e interpolar en ella los de los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II), obteniéndose así las energías libres, corregidas en la aportación de la correspondiente energía de estabilización (Tabla II).

La representación de  $\Delta S_c$  frente al radio recíproco, define una línea recta ( $r = 0,99903$ ), lo que confirma que las desviaciones observadas en las entropías de los quelatos eran debidas a la acción estabilizante del campo de los ligandos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. GONZALEZ GARCIA, S., SANCHEZ SANTOS, F. J. y BARCELO VAZQUEZ, J. Tesina de Licenciatura de B. V., J. Granada. 1980.

2. GONZALEZ GARCIA, S., FERNANDEZ MARTINEZ, M. T., SANCHEZ SANTOS, F. J. y NICLOS GUTIERREZ, J., XVIII Reunión Bienal de la R.S.E.F.Q. Burgos. Comunicación 22.5. (1980).
3. GONZALEZ GARCIA, S., FERNANDEZ MARTINEZ, M. T., NICLOS GUTIERREZ, J. y SANCHEZ SANTOS, F. J., XIX Reunión Bienal de la R.S.E.F.Q. Santander. Comunicación 16.44. (1982).
4. CARE, R. A. y STAVELEY, L. A. K., J. Chem. Soc., 4.571 (1956).
5. PITZER, L., J. Am. Chem. Soc., 59, 2.365 (1937).
6. FERNANDEZ MARTINEZ, M. T. Tesis Doctoral. Datos sin publicar.