

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO BIS(1,1-DIETIL-3-BENZOILTIOUREATO)PLOMO(II)

J. Angulo-Cornejo, A. Sotelo-Milla

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento de Química Inorgánica
Av. Venezuela s/n Lima-Perú

Abstract : The synthesis of Bis[1,1-diethyl-benzoylthiourea]lead(II) complex, $Pb[PhCONCSNET_2]_2$ and has been characterized by elementary analysis and IR spectra; the complex has a global formula $C_{24}H_{30}ON_2S_2Pb$ with number of coordination 4; as well as, binding is double-toothed, coordinating by oxygen and sulphur. In the aquo-dioxane system, has been determined the acid constant of 1,1-diethyl-3-benzoylthiourea ligand, $K_a=9,31 \times 10^{-10}$, $pK_a=9,03$ with ionic force of the dissolution $\mu=0.2$, contributed by the ionic salt of $KHNO_3$. The constant of stability of the Bis[1,1-diethyl-benzoylthiourea]lead(II), $Pb[PhCONCSN(Et)_2]_2$, $K_1=2,35 \times 10^6$; $K_2=1,17 \times 10^6$, $\log B_1=6,37$; $\log B_2=12,44$ through the semi- \bar{n} method.

Key Words: Benzoylthiourea, semi \bar{n} method.

Resumen : Se ha sintetizado el complejo Bis[1,1-dietil-3-benzoiltioureato]plomo(II), $Pb[PhCONCSN(Et)_2]_2$; y caracterizado por análisis elemental y espectros IR; el complejo tiene fórmula global: $C_{24}H_{30}O_2N_2S_2Pb$, con número de coordinación 4; el ligando bidentado es coordinando por el O y S. En el sistema acuo-dioxano (1:1), se determinó la constante ácida del ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiurea, $K_a = 9,31 \times 10^{-10}$, $pK_a = 9,03$; con fuerza iónica de la disolución $\mu=0.2$, aportada por la sal iónica de KNO_3 . La constante de estabilidad del Bis[1,1-dietil-3-benzoiltioureato]plomo(II), $K_1=2,35 \times 10^6$; $K_2=1,17 \times 10^6$, $\log B_1 = 6,37$; $\log B_2 = 12,44$; a través del método Semi- \bar{n} .

Palabras Clave: Benzoiltiurea, método semi \bar{n} .

INTRODUCCION

El estudio de los ligandos quelatantes capaces de formar complejos estables y electroneutrales, han sido de interés en los últimos tiempos, desde el punto de vista de sus posibilidades de aplicación en el problema de la descontaminación ambiental; especialmente, en la purificación y tratamiento de aguas residuales.

Desde este punto de vista, consideramos que los ligandos tipo aciltiureas pueden ser utilizados en la problemática ambiental y de manera particular, en el tratamiento de efluentes industriales y domésticos.

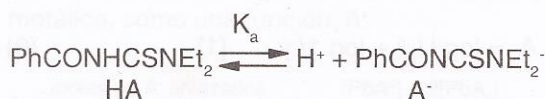
Por esta razón, la presente investigación es importante, ya que permite comprobar que los ligandos quelantes tipo 3-aciltiureas 1,1-disustituidas son capaces de formar complejos estables con metales pesados como el plomo para la aplicación en la solución de contaminación.

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ K_a (pK_a) DEL LIGANDO 1,1-DIETIL-3-BENZOILTIOUREA

MÉTODO POTENCIOMÉTRICO: La literatura reporta muchos enfoques sobre este punto, nosotros haremos un breve esbozo sin perder lo sustancial, para el mejor entendimiento de la parte experimental. La reacción [1] expresa el comportamiento ácido débil de una sustancia orgánica (HA):



En nuestro caso el ligando se disociaría en un solvente adecuado de este modo.



Donde la constante de acidez K_a se expresa de acuerdo con la ecuación [2].

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{H^-}}{a_{HA}} \quad (2)$$

La actividad (a) se puede expresar en términos de la concentración de acuerdo con la expresión [3].

$$a_{H^+} = \gamma_{\pm} [H^+] \quad (3)$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad media del ion hidronio y $[H^+]$ es la concentración del mismo. El coeficiente de actividad media γ_{\pm} de los iones presentes en solución se calculan con la ecuación de Davies, una ampliación empírica de la ecuación de la actividad límite de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0.50 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}$$

donde Z_1 y Z_2 son las cargas eléctricas +1 y -1. La fuerza iónica de la disolución μ ; como:

$$\mu = 1/2 \cdot M_i \cdot Z_i^2 \quad (5)$$

donde M_i es la concentración molar del ion i y Z_i es su carga. En nuestro caso la fuerza iónica esta dado por la sal KNO_3 0,2M. La actividad del ion H^+ se define por la ecuación (3), entonces reordenando y sustituyendo $pH = -\log a_{H^+}$ se tiene :

$$\log [H^+] = -pH - \log \gamma_{\pm} \quad (6)$$

Las concentraciones del ion $[OH^-]$, se calculan a partir de las medidas del pH, haciendo uso de las constantes de autoionización, $K_w = [H^+][OH^-]$, del agua ($K_w = 1,615 \times 10^{-14}$ a 25°C y fuerza iónica 0,10 M):

$$\log [OH^-] = pH - pK_w + \log \gamma_{\pm} \quad (7)$$

En el sistema acuo-dioxano el valor de pH debe ser corregido con la ecuación:

$$pH = B + A \quad (8)$$

$$A = \log U_H^{\circ} + \log 1/\gamma \quad [1] \quad (9)$$

L.G. Van Uitert y C.G. Haas [2] midieron el pH en un sistema acuo-dioxano con el electrodo

de vidrio, asumiendo que la escala de lectura (scale-reading) (B) sea estrictamente proporcional al pH medido con el electrodo de hidrógeno. Donde el U_H es función de la composición del solvente. Si se conoce el valor de U_H , entonces el pH se puede conocer a partir de las medidas con los electrodos de vidrio. Van Uitert y W.C. Fernelius (1954) [3] determinaron el valor de U_H para un sistema acuo-dioxano.

Para determinar la K_a del 1,1-dietil-3-benzoiltiourea, se va a valorar una disolución del ligando en cuestión en KNO_3 0,20 M con NaOH. Luego después de cada adición de NaOH se mide el pH de la disolución. Tal como afirma Angelici [4] en dichas disoluciones se han de cumplir varias condiciones.

A) La concentración de carga positiva debe ser igual a la carga negativa, esto es,

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

B) La concentración total del 1,1-dietil-3-benzoiltiourea, A_{tot} , de la disolución preparada debe ser:

$$A_{tot} = [HA] + [A^-]$$

C) Se mantiene la expresión para la constante de disociación ácida, ecuación (2). Finalmente se tiene:

$$pK_a = -\log [H^+] + \log \left[\frac{A_{tot} - [Na^+] + [H^+] - [OH^-]}{[Na^+] + [H^+] - [OH^-]} \right] \quad (10)$$

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO BIS(1,1-DIETIL-3-BENZOILTIOUREATO) PLOMO(II)

METODO POTENCIOMETRICO: Los metales de transición con número de oxidación +2, tales como Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , etc. forman acuo-complejos y puede ocurrir la siguiente ecuación, en el equilibrio



La constante de equilibrio, es:

$$K = \frac{[M(OH_2)_5(L)^+][H_2O]}{[M(OH_2)_6^{+2}][L]}$$

Usualmente se suele escribir la constante de equilibrio como :

$$K_1 = \frac{[M(OH_{2/5})(L)^+]}{[M(OH_{2/6})^{+2}](L)}$$

por lo general, se omiten los ligandos H_2O o del solvente, tanto de las fórmulas del complejo o como de la reacción o la expresión de la constante de equilibrio como sigue:



$$K_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{+2}][L^-]} \quad (12)$$

a la constante, K_1 , se le denomina constante de estabilidad, o también constante de formación. Sabemos que las verdaderas constantes de equilibrio son función de las actividades, a ,

$$K_1 = \frac{a_{ML^+}}{a_{M^{+2}} a_{L^-}} = \frac{[ML^+]}{[M^{+2}][L^-]} \frac{y_{ML^+}}{y_{M^{+2}} y_{L^-}} \quad (13)$$

Como quiera, que los coeficientes de actividad, dependen de la fuerza iónica y por consiguiente dependen también de las constantes de equilibrio, es necesario y deseable mantener una fuerza iónica conocida.

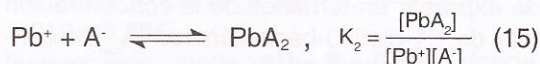
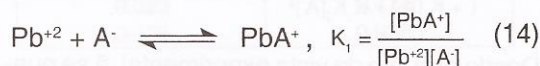
En los estudios de equilibrios de formación de complejos, el valor de la constante de equilibrio se determina a partir de medidas de diferentes concentraciones tanto del ion metálico como del ligando, por lo que la fuerza iónica también va a cambiar, a medida que cambian las concentraciones de los reactantes; para mantener constante la fuerza iónica de las disoluciones se añade un exceso de la sal iónica no reactiva. Para nuestro experimento empleamos KNO_3 .

El valor de K se calculan por tanto utilizando sólo las concentraciones de ML^+ , M^{+2} y L^- , tal como en la ecuación (12). Por tanto la K , se conoce como constante de concentración y sólo es válida con la fuerza iónica utilizada en la determinación.

Para nuestro caso, el ligando quelato que se va a estudiar es el 1,1 dietil-3-benzoiltiurea, el que en forma aniónica se coordina a los iones metálicos a través de O y S.

El número de coordinación 4 limita al ion metálico a un máximo de dos ligandos 1,1-dietil-3-benzoiltiureato. En el experimento se determina la magnitud de la interacción entre

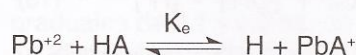
$PhCONCSN\text{Et}_2^-$ y Pb^{+2} en un sistema acuodioxano. Las constantes de equilibrio son determinadas mediante las ecuaciones (14) y (15) (el anión 1,1-dietil-3-benzoiltiureato, $PhCONCSN\text{Et}_2^-$, se representa por A^-)



Desde el principio electrostático, es de esperar que la afinidad del A^- por el complejo disminuya conforme sea menos positiva la carga del complejo. Por lo tanto, K disminuirá $K_1 > K_2$.

Los valores de K para los equilibrios se determinan, de igual forma que K_a , midiendo la concentración de H^+ con un pH-metro, de una disolución que contiene cantidades variables de Pb^{+2} y HA .

Generalmente, el equilibrio está desplazado hacia la izquierda, pero con la adición de Pb^{+2} a la disolución, da como resultado la liberación del H^+ .



Conociendo la K_a , estamos en la posibilidad de determinar las constantes de estabilidad, K_1 y K_2 para la reacción del Pb^{+2} con A^- . Experimentalmente se valora una disolución que contiene 1 milimol (mol) de Pb^{+2} (como $Pb(CH_3COO)_2$) y 1 mol de H^+ (como HNO_3) con una disolución de 1,1-dietil-3-benzoiltiureato de sodio, $PhCONCSN\text{Et}_2^- Na^+$, preparada neutralizando el ligando en cuestión con $NaOH$. Lo que dará una disolución que contiene una mezcla en equilibrio de H^+ , OH^- , Na^+ , HA , A^- , Pb^{+2} , PbA^+ , PbA_2^- . A partir de las medidas de pH y del conocimiento de las cantidades de Pb^{+2} , H^+ , HA , y $NaOH$ añadidas originalmente, es posible calcular las constantes de estabilidad.

El método que se emplea aquí fue desarrollado, principalmente por J. Bjerrum [4]. Para la determinación de K , se define el número medio de moléculas de ligando enlazadas por ion metálico, como una función, \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{\text{moles de } A^- \text{ enlazados}}{\text{moles totales de } Pb^{+2}} = \frac{[PbA^+] + 2[PbA_2^-]}{[Pb^{+2}] + [PbA^+] + [PbA_2^-]}$$

Sustituyendo, mediante las ecuaciones (14) y (15), se tiene:

$$\bar{n} = \frac{K_1[A^-] + 2 K_1 K_2 [A^-]}{1 + K_1[A^-] + K_1 K_2 [A^-]^2} \quad (16)$$

Desde el punto de vista experimental, \bar{n} se puede expresar en términos de la concentración total de 1,1-dietil-3-benzoiltiurea (A_{tot}), la concentración de HA y A^- y la concentración total de Pb^{+2} (M_{tot}):

$$\bar{n} = \frac{(A_{\text{tot}}) - [HA] - [A^-]}{M_{\text{tot}}} \quad (17)$$

Para determinar $[HA]$ y $[A^-]$ en la ecuación (17), se introduce una expresión para el H^+ combinado con el ion 1,1-dietil-3-benzoiltiureato:

$$\begin{aligned} H^+ \text{ combinado} &= [HA] \\ &= H^+ \text{ añadidos del } HNO_3 \\ &+ H^+ \text{ de la disociación del agua} \\ &- H^+ \text{ libres} \end{aligned}$$

$$[HA] = C_H + [OH^-] - [H^+] \quad (18)$$

donde C_H es la concentración del HNO_3 añadido a la disolución de Pb^{+2} . Por sustitución de la ecuación (2) se tiene,

$$[A^-] = \frac{K_a}{[H^+]} (C_H + [OH^-] - [H^+]) \quad (19)$$

La sustitución de las ecuaciones (18) y (19) en (17) da:

$$\bar{n} = \frac{A_{\text{tot}} - 1 + ([H^+]) (C_H + [OH^-] - [H^+])}{M_{\text{tot}}} \quad (20)$$

Así, $[A^-]$ y \bar{n} pueden ser calculados a partir de datos experimentales.

Luego se traza una gráfica entre \bar{n} vs $\log[A^-]$, entonces K_1 y K_2 pueden ser calculados, donde $K_1 = 1/[A^-]$. Como la condición $[PbA^+] = [Pb^{+2}]$ significa que el número medio de ligandos por ion metálico es $\frac{1}{2}$, esto es, $\bar{n} = \frac{1}{2}$, el valor de $[A^-]$ para $n = \frac{1}{2}$, permitirá calcular de K_1 , análogamente para $\bar{n} = 1 \frac{1}{2}$, se calcula K_2 . Así sucesivamente, se puede calcular K_n , y la constante de estabilidad K .

PARTE EXPERIMENTAL

El ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiurea fue preparado por el método de Hartmann y Reuther [5] así como en las síntesis realizadas por Lita Aguilar García [6].

El complejo bis(1,1-dietil-3-benzoiltiureato) plomo(II) se sintetiza con 0,1 moles de acetato de plomo y 0,2 moles de ligando preparado 1,1-dietil-3-benzoiltiurea; ambos reactivos se disuelven en metanol en vasos diferentes en proporción (1:2) respectivamente; luego, se mezclan las soluciones con agitación moderada, después de pocos minutos se observa la formación de un precipitado, con presencia de cristales blancos. Se filtran, se lavan los cristales con metanol, se seca, y se obtienen cristales blancos, con un rendimiento de 90%. Punto de fusión: $140 \pm 2^\circ C$. Análisis elemental encontrada es: %C = 42,10; %H = 4,17; %O = 4,85; %N = 7,96; %S = 9,33; %Pb = 29,60, y teórica es: %C = 42,53; %H = 4,46; %O = 4,72; %N = 8,26; %S = 9,46; %Pb = 30,57 y la fórmula global: $C_{24}H_{30}O_2N_2S_2Pb$.

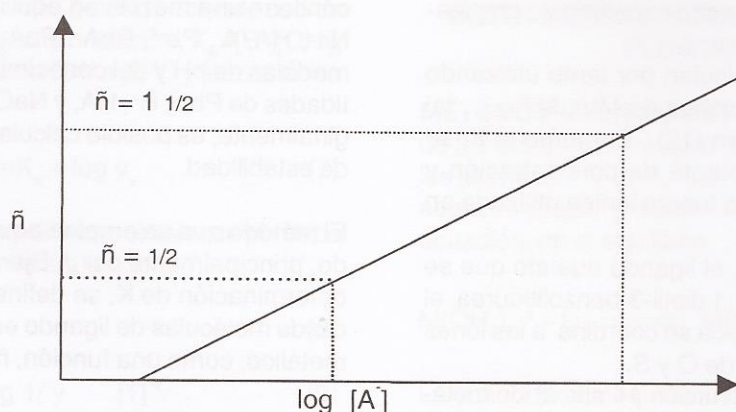


Gráfico : \bar{n} vs $\log [A^-]$

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ K_a DE 1,1-DIETIL-3-BENZOILTIOUREA

En un vaso de 250 ml se agregan 50 ml de disolución de 1,1-dietil-3-benzoiltiourea (0,4728 g., 2 milimoles) disuelto en dioxano y 50 ml de KNO_3 0.2 M, con agitación suave y constante, se agregan volúmenes iguales de NaOH 0,4831M (0,1 mL) a temperatura y presión ambiental; y se anota el pH obtenido. La titulación potenciométrica finaliza cuando el pH tiende a ser constante (**figura 1**). Utilizando los puntos entre 20 y 80% del intervalo de valoración, antes del punto de equivalencia, se calcula la K_a del ligando, con las ecuaciones anteriores, previamente se hace la corrección de la lectura del pH con la ecuación (9).

Corrección de pH en sistema acuo-dioxano

Datos experimentales de Van Uitert y Fernelius [3], con la relación: $A = \log U_H^o + \log 1/y$.

X dioxan	Log U_H^o	X dioxan	Log U_H^o
0.00	0.00	0.30	0.67
0.05	0.02	0.35	0.90
0.10	0.07	0.40	1.15
0.15	0.13	0.45	1.41
0.20	0.27	0.50	1.67
0.25	0.44	0.55	1.94

n moles de dioxano:

$V_{total} = 50 \text{ mL}$; $dioxan = 1.03 \text{ g/ml} =$

$W_{dioxan} = 51.5 \text{ g}$

$n \text{ moles dioxan} = 51.5/88.11 = 0.5845 \text{ moles}$

n moles agua

$V_{agua} = 50 \text{ ml}$; $n \text{ agua} = 50/18 = 2.77778 \text{ moles}$

Fracciones molares : $X_{dioxan} + X_{agua} = 1$

$X_{dioxan} = 0.5845/(0.5845 + 2.77778) = \mathbf{0.175}$

Para esta X_{dioxan} en la gráfica $\log U_H^o$ vs X_{dioxan} se tiene $\log U_H^o = \mathbf{0.185}$

La concentración molal del ligando es:

$\text{moles Ligando} = 0.4727 / 236.3312$

$= 2.0 \times 10^{-3} \text{ moles}$

$\text{Molal ligando} = 2.0 \times 10^{-3} / (0.05 + 0.0515) \text{ Kg} = 0.0197 \text{ } \mathbf{0.02 \text{ molal}}$

Para concentración molal del ligando = 0,02 molal, a partir de los datos experimentales se realiza la gráfica $\log 1/y$ vs X_{dioxan} molal = 0.02; para $X_{dioxan} = 0.175$, se tiene $\log 1/y = \mathbf{0.21}$.

Log1/ y	X dioxano
0.000	0.0585
0.0486	0.0862
0.1430	0.1647
0.323	0.4740
0.482	0.9280

Por tanto $= \log U_H^o + \log 1/y = 0.185 + 0.210 = \mathbf{0.395}$;

la corrección queda : $\text{pH} = \mathbf{B + 0.395}$, donde B es la lectura directa del pH.

Los valores obtenidos son: $K_a = 9.31 \times 10^{-10}$ y $\text{p}K_a = 9.031$; y los cálculos en detalle se observan en la **tabla 1**.

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO BIS(1,1DIETIL - 3-BENZOILTIOUREATO) PLOMO(II):

En un vaso de 250 mL se agregan 0,0163 g. de acetato de plomo $Pb(CH_3COO)_2$ (0,05 milimoles), 50 mL de dioxano, 2 mL de HNO_3 0,091151 M y 48 mL de KNO_3 0,2 M, luego se titula a temperatura ambiente con adiciones graduales de 0.1 y 0.2 mL de una solución de 1,1-dietil-3-benzoiltiourea (0,4728g 2 milimoles) neutralizada con 2,7 mL de NaOH 0,4831 M en 20 mL de dioxano. Después de cada adición se anota el valor de pH; igualmente para la determinación de Constantes de estabilidad, se corrige la lectura del pH. $V_{agua} = 50 \text{ mL}$ (50g), donde $n \text{ agua} = 50/18 = 2,778 \text{ moles}$.

$V_{dioxan} = 50 \text{ mL}$ (51,5g); lo que $n \text{ moles} = 51,5/88,11 = 0,5845 \text{ moles}$.

$X_{dioxan} = 0,5845/(2,778 + 0,5845) = 0,175$

$\text{Molal de } Pb^{+2} = ((0,0163/325,289) \text{ moles}) / (0,050 + 51,5) \text{ Kg} = \mathbf{1,0 \times 10^{-6}}$

De la gráfica $\log U_H^o$ vs X_{dioxan} se tiene también, $\log U_H^o = \mathbf{0,185}$ y $\log 1/y$ para una molalidad tan pequeña como es de $1,0 \times 10^{-6}$ que tiende a cero, es despreciable.

Por tanto, $\log U_H = \log U_H^o - \log 1/y$, $\log U_H = 0,185 - 0,000 = \mathbf{0,185}$, donde. La lectura se pH se corrige: $\text{pH} = \mathbf{B + 0,185}$.

Los cálculos se especifican en la **tabla 2** y en la **figura 2**, con las que se obtuvieron los valores de las constantes de estabilidad para el complejo bis(1,1-dietil-3-benzoiltioureato) plomo(II) : $K_1 = \beta_1 = 2,35 \times 10^6$, $\text{p}K_1 = \log \beta_1 = 6,37$; $K_2 = 1,1697 \times 10^6$; $\text{p}K_1 = 6,07$; $\beta_2 = 2,747 \times 10^{12}$ $\log \beta_2 = 12,44$, la ecuación de la recta \bar{n} vs $\log[A^-]$ es:

$\bar{n} = 3,3035 \log[A^-] + 21,5456$

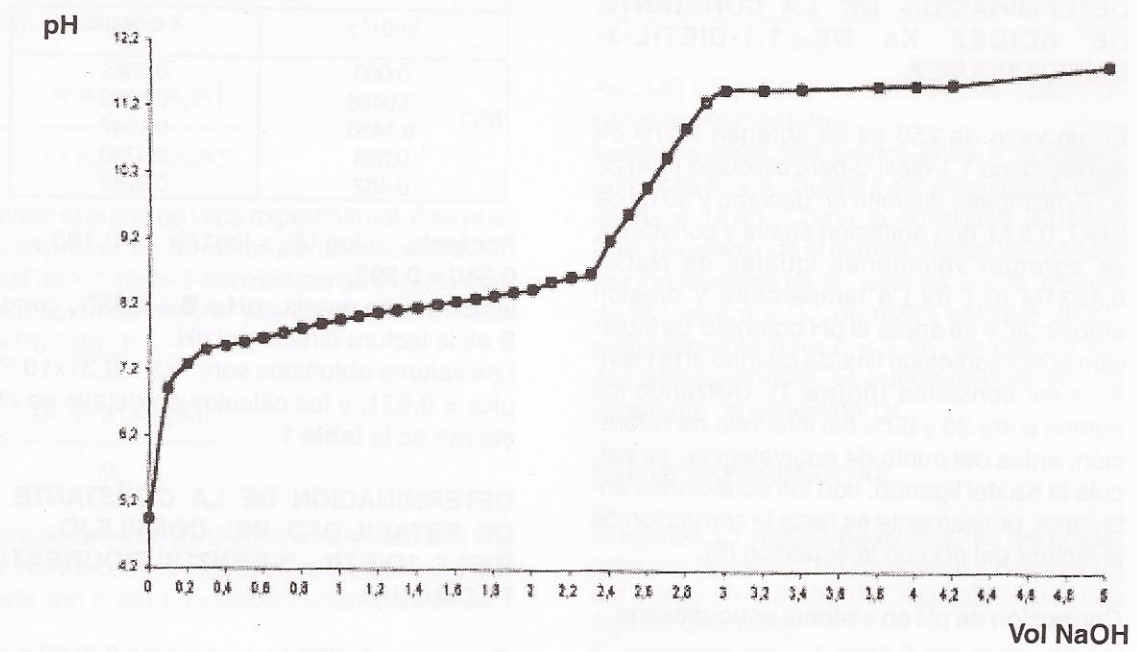


Figura 1. : Gráfico pH vs. Vol NaOH

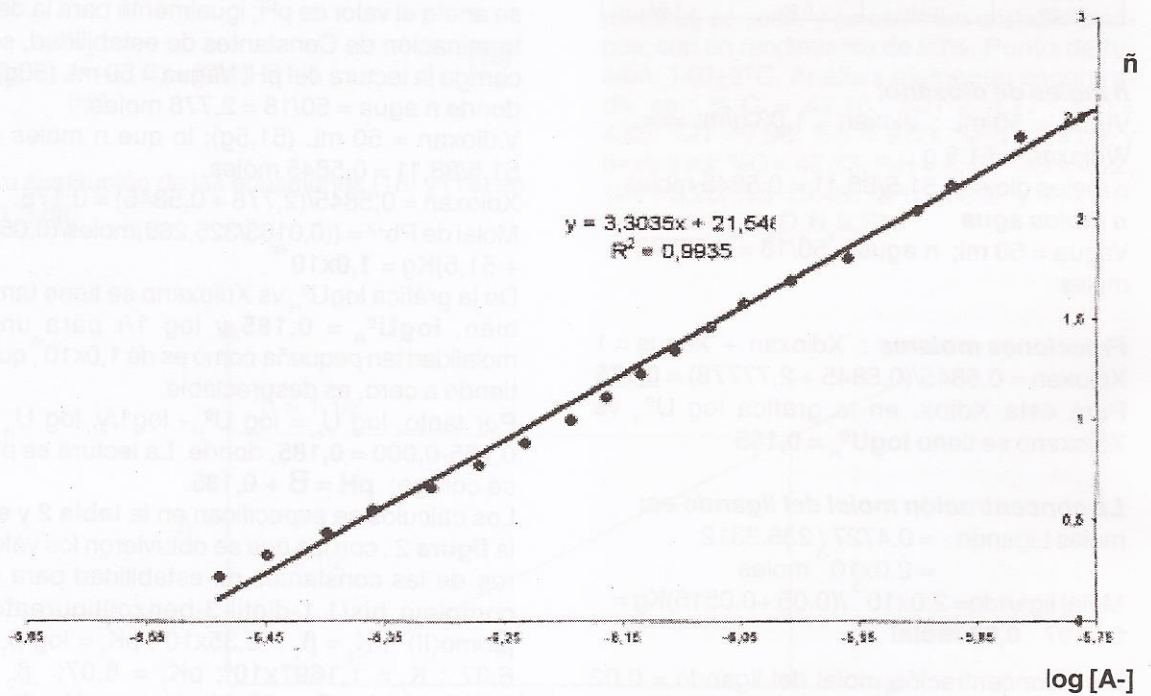


Figura 2. : Gráfico \bar{n} vs. $\log [A^-]$

Tabla 1. Determinación de la constante ácida de Ka de 1,1-DIETIL-3-BENZOILTIOUREA

Adobe Photoshop Clip Image is too big to be exported

(NaOH) = 0,4831 (kn1o3) = 0,2M Wlig = 0,4727 (HNO3) = 0,09115

NaOH	lec pH	pH.con	[KNO3]	"-log y+	[H+]	[OH-]	[Na+]	pKa
0	}	4.945	0.1	-0.13012654	8.4115E-06	1.92E-09	0	8.75233816
0.1	6.52	5.915	0.0999001	-0.13007094	9.01424E-08	1.7916E-07	0.00048262	8.95835472
0.2	6.9	7.295	0.0998004	-0.13001543	3.75824E-08	4.2972E-07	0.00096427	9.03247711
0.3	7.12	7.515	0.0997009	-0.12995999	2.26485E-08	7.1307E-07	0.00144497	9.07141697
0.4	7.18	7.515	0.09960159	-0.12990462	1.97288E-08	8.1861E-07	0.0019247	9.00139217
0.5	7.24	7.635	0.09950249	-0.12984934	1.7185E-08	9.3977E-07	0.00240348	8.95935174
0.6	7.3	7.695	0.09940358	-0.12979413	1.49695E-08	1.0789E-03	0.00288131	8.93498787
0.7	7.38	7.775	0.099300487	-0.12973899	1.24526E-08	1.2969E-06	0.00335819	8.94281049
0.8	7.45	7.845	0.09920635	-0.12968394	1.06002E-06	1.5235E-06	0.00383413	8.94952506
0.9	7.52	7.915	0.09910803	-0.12962896	9.02342E-09	1.7898E-06	0.00430912	8.96301838
1	7.58	7.975	0.0990099	-0.12957405	7.86006E-09	2.0547E-06	0.00478317	8.9718394
1.1	7.63	8.025	0.09891197	-0.12951922	7.00617E-09	2.3051E-06	0.00525628	8.97495548
1.2	7.69	8.085	0.09881423	-0.12946447	6.10289E-09	2.6463E-06	0.00572846	8.99161415
1.3	7.73	8.125	0.09871668	-0.12940979	5.566E-09	2.9012E-06	0.0061997	8.99121937
1.4	7.77	8.165	0.09861933	-0.12935519	5.07744E-09	3.1807E-06	0.00667002	8.99333204
1.5	7.62	8.125	0.09852217	-0.12930066	4.52584E-09	3.5684E-06	0.00713941	9.00759873
1.6	7.86	8.255	0.0984252	-0.1292462	4.12813E-09	3.9122E-06	0.00760787	9.01371192
1.7	7.91	8.305	0.09832842	-0.12919182	3.67966E-09	4.389E-06	0.00807542	9.03146922
1.8	7.96	8.355	0.09823783	-0.12913752	3.27991E-09	4.9239E-06	0.00854204	9.05064639
1.9	8.01	8.405	0.09813543	-0.12908329	2.92359E-09	5.524E-06	0.00900775	9.07208581
2	8.05	8.445	0.09803922	-0.12802913	2.68686E-09	6.0562E-06	0.00947255	9.03263917
2.1	8.17	8.565	0.09794319	-0.12897603	2.02314E-09	7.9827E-06	0.00993643	9.1752213
2.2	8.24	8.635	0.09784736	-0.12892104	1.72218E-09	9.3776E-06	0.01039941	9.21876513
2.3	8.3	8.695	0.09775171	-0.12886711	1.50014E-09	1.0766E-06	0.01086149	9.25305998
2.4	8.8	9.195	0.0976525	-0.12881324	4.74446E-10	3.404E-05	0.01132266	9.72925067
2.5	9.2	6.595	0.09756098	-0.12875946	1.88904E-10	8.5493E-05	0.01178293	10.4902923
2.6	9.6	9.995	0.09746589	-0.12870574	7.52132E-11	0.0021472	0.0122423	10.4902823
2.7	10.05	10.445	0.09737098	-0.1286521	2.669E-11	0.006051	0.01270078	10.9357179
2.8	10.5	10.895	0.09727626	-0.12859853	9.47112E-12	0.00170518	0.01315837	11.4202542
2.9	10.9	11.295	0.097118173	-0.1285403	3.77099E-12	0.0042827	0.01361506	11.9402562
3	11.07	11.465	0.09708738	-0.1284916	2.54981E-12	0.0063338	0.01407087	12.2136398
3.2	11.08	11.475	0.09689922	-0.12836497	2.49238E-12	0.00647974	0.01497984	12.1722916
3.4	11.1	11.495	0.0967118	-0.12827862	2.38079E-12	0.00678346	0.0158853	12.1541043
3.8	11.14	11.535	0.09633911	-0.12806679	2.17237E-12	0.00743429	0.01768574	12.1257702
4	11.15	11.545	0.09615385	-0.12796129	2.112343E-12	0.00760561	0.01858077	12.0953439
4.2	11.17	11.565	0.09596929	-0.12785608	2.02835E-12	0.00796212	0.01947236	12.0854846
5	11.46	11.855	0.0952381	-0.12743804	1.04127E-12	0.01550996	0.02300476	12.619517

Promo -pKa = 9,03093902 pKa se calcula del Vol NaOH = 0,4 ml a 2,3 ml

Ka = 9,3124E-10

Tabla 2 : Cuadro de cálculos para determinar la Cte. de estabilidad K1 y K2 por el método semi - ñ

V/Na +A	Lec.pH	PH. Corr	[HNO3]	"-log y +-"	[H]	[OH-]	A - Total	M2 total	[A-]	log [A-]	N
3.5	4.45	4.635	0.00340751	-0.1696119	1.57E-09	1.03E-09	0.003196647	0.00093662	2.01E-07	-0.060580259	-0.20879597
3.6	4.5	4.685	0.00340116	-0.16947866	1.40E-05	1.16E-09	0.00329121	0.00093488	2.26E-07	-3.64632241	-10289058
3.7	4.55	4.735	0.00330482	-0.16934578	1.25E-05	1.30E-09	0.00338815	0.00093313	2.5271 E-07	-6.59737335	0.0378853
3.8	4.6	4.785	0.00336651	-0.18934578	1.11E-05	1.45E-09	0.00368128	0.0009314	2.8305 E-07	-6.54814205	0.11122542
3.9	4.65	4.845	3.00338223	-0.16921324	8.68E-06	1.67E-09	0.00357661	0.00092987	3.2441 E-07	-6.48889985	0.21915271
4	4.7	4.885	0.00337598	-0.16908105	8.83E-06	1.63E-09	0.00367214	0.00092795	3.5503 E-07	-6.449729551	0.3283072
4.1	4.75	4.935	0.00338972	-0.1689402	7.87E-06	2.05E-09	0.00376787	0.00092623	3.9761 E-07	-6.40054286	0.43792398
4.2	4.78	4.975	0.00338351	-0.1688177	7.18E-06	2.25E-09	0.0038638	0.00092453	4.3512 E-07	-6.36138852	0.54842978
4.3	4.84	5.025	0.00335731	-0.16868654	6.41E-06	2.52E-09	0.00395993	0.00092282	4.8728 E-07	-6.31222056	0.65942083
4.4	4.88	5.065	0.00335114	-0.16855571	5.84E-06	2.76E-09	0.00405628	0.00092113	5.3324 E-07	-6.27307868	0.771125346
4.5	4.92	5.105	0.00334499	-0.16842523	5.33E-06	3.03E-09	0.00415279	0.00091944	5.8352 E-07	-6.23394114	0.88373642
4.6	4.96	5.145	0.00333888	-0.16829509	4.68E-06	3.32E-09	0.00424952	0.00091775	6.3855 E-07	-6.19480742	0.9968667
4.7	4.99	5.175	0.00333278	-0.16816527	4.54E-06	3.56E-09	0.00434646	0.00091607	6.8283 E-07	-6.16569054	1.11077194
4.8	5.02	5.205	0.00332368	-0.16803358	4.24E-06	3.81E-09	0.0044436	0.0009144	7.3017 E-07	-6.13657452	1.22530543
4.9	5.05	5.235	0.00332062	-0.16790668	3.86E-06	4.06E-09	0.00454094	0.00091274	7.808 E-07	-6.10745921	1.34046742
5	5.08	5.265	0.00331458	-0.16777784	3.69E-06	4.37E-09	0.00463849	0.00091108	8.3494 E-07	-6.07834446	1.45625822
5.1	5.11	5.295	0.00330857	-0.16764936	3.45E-06	4.68E-09	0.00473625	0.00090842	8.9283 E-07	-6.0492301	1.57267823
5.2	5.15	5.335	0.00330257	-0.16752121	3.14E-06	5.14E-09	0.00483421	0.00090778	9.77 E-07	-6.010106366	1.68962256
5.3	5.2	5.385	0.0032965	-0.16739338	2.80E-06	5.76E-09	0.00493238	0.00090614	1.094 E-07	-5.9609758	1.80710541
5.5	5.26	5.445	0.00328472	-0.16701184	2.44E-06	6.61E-09	0.00512934	0.00090287	1.251 E-07	-5.87363836	2.04437388
5.6	5.29	5.475	0.00327881	-0.16688531	2.28E-06	7.08E-09	0.00522813	0.00090125	1.3377 E-07	-5.81541183	2.16339539
5.8	5.35	5.535	0.00326706	-0.1666332	1.99E-06	8.12E-09	0.00542655	0.00089802	1.5296 E-07	-5.81541183	2.40500922
6	5.42	5.605	0.00325538	-0.16638235	1.69E-06	9.54E-09	0.00562541	0.00089481	1.7899 E-07	-5.741777886	2.64850682

W Ligando = 0.4728 [Lig Tol]
W Pb + 2 = 0.0163 [Pb Tol]

0.08813138
0.00100219

Por el método de semi-ñ

Para ñ = 1/2 K1 = 1/[A] = 2348463.25
Para ñ = 1.5 K2 = 1/[A] = 1169689.51

B1 = 2348463.25
B2 = 2.747E+12

Ecuación: y = 3.3035x + 21.5456

Pendiente = 3.30345715
Intercepto = 21.5456112
Coef. Corre = 0.99673163

pk1 = 6.37
pk2 = 6.07
log B1 = 6.37
log B2 = 12.44

Discusión de los resultados en la determinación de la constante de estabilidad

Para la determinación de la constante ácida se tienen los datos de Vol. de NaOH y el pH de la solución, pero el pH en el sistema acuo-dioxano debería ser corregido, con la ecuación (9), $\text{pH} = \text{B} + \text{A}$; y esta se determina con datos experimentales de Van Uitert y Fernelius [3], con la relación: $\text{A} = \log U_{\text{H}}^{\circ} + \log 1/y = 0.185 + 0.210 = 0,395$, la corrección queda: $\text{pH} = \text{B} + 0,395$, donde B es la lectura de pH directa de la solución.

Una vez que se tenga la ecuación de la corrección, se realizan los cálculos (**tabla 1**); en esta tabla se muestra en forma pormenorizada, cada uno de los valores obtenidos para la determinación de pKa del ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiurea en el sistema acuo-dioxano, cuyo valor pKa prom = 9,03; esto refleja que el compuesto se comporta como un ácido monoprotónico débil.

En la **figura 1**, se observa que a medida que se agregan los primeros mililitros de NaOH al ligando en cuestión, éste presenta una elevación acelerada en la curva de titulación para un rango de pH 4,55 - 7,12; que es característico de un ácido débil. Luego, la curva se extiende formando una recta, para obtener el valor de pKa. A través de esta curva se determina también el volumen de NaOH que neutraliza a la solución del ligando, que es de 2,7 mL.

Las constantes de estabilidad del complejo Bis(1,1-dietil-3-benzoiltiureato) plomo(II); se obtuvieron corrigiendo la lectura de pH con los datos experimentales de Van Uitert y Fernelius[3], $\log U_{\text{H}} = \log U_{\text{H}}^{\circ} - \log 1/y$, la lectura de pH se corrige: $\text{pH} = \text{B} + 0,185$. La **tabla 2**, nos señala, $K_1 = 2,3485 \times 10^6$, $K_2 = 1,1697 \times 10^6$, $\log \beta_1 = 6,37$, $\log \beta_2 = 12,44$. Estos valores demuestran que el complejo es estable.

CONCLUSIONES

1. Se ha sintetizado el complejo: Bis(1,1-dietil-3-benzoiltiureato)plomo(II), $\text{Pb}[(\text{PhCONCSN}(\text{Et})_2)_2]$; comprobando por análisis elemental y espectros IR; que el complejo tiene fórmula global: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Pb}$, con número de coordinación 4. El ligando bidentado es coordinado por el O y S. Se propone que el complejo preparado tenga probablemente una estructura tetrahédrica.

2. Se ha determinado constante ácida del ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiurea en solución 50% de dioxano y 50% de agua y el valor obtenido es $K_a = 9,31 \times 10^{-10}$, $\text{pK}_a = 9,03$; a condiciones de laboratorio, con una $\mu = 0,2$, utilizando como electrolito el KNO_3 . La constante de estabilidad del Bis [1,1-dietil-3-benzoiltiureato] plomo(II), $K_1 = 2,3485 \times 10^6$, $K_2 = 1,1697 \times 10^6$, $\log \beta_1 = 6,37$, $\log \beta_2 = 12,44$; utilizando el método Semi-ñ.

Bibliografía

- [1] L.G. VAN UITERT Y W.C. FERNELIUS Determination of thermodynamic equilibrium constants in Mixed Solvents. J. Am. Chem. Soc., **76**, 5887(1954)
- [2] L.G. VAN UITERT Y C. G. HAAS. Studies on coordination Compounds. I. A method for determination of thermodynamic equilibrium constants in mixed solvents. J. Am. Chem. Soc., **75**, 451(1953)
- [3] L.G. VAN UITERT Y W.C. FERNELIUS Op. Cit. pág. 5888 (1954).
- [4] R. ANGILICI (1979). Técnica y síntesis en Química Inorgánica. 2da. Edición, Edit. Reverté S.A. España, pág. 139 -145.
- [5] H. HARTMANN, I. REUTHER, J. Prakt. Chem., **315**, 144 (1973).
- [6] LITA AGUILAR GARCÍA (1994). Síntesis de ligandos N-aciltiureas y sus complejos de cobre. Tesis para optar el título profesional de Química, FQIQ, UNMSM. Pág. 5, 6 y 16.