

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN**



**ESTUDIO DE FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO(V) CON EL ÁCIDO
PICOLÍNICO EMPLEANDO MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, $fem(H)$
(KCl 3,0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por
el Br. Richard E. Piñero Gómez, para optar al
título de Licenciado en Química

Caracas, marzo 2014

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado.

**COMPLEJOS DE VANADIO(V) CON ÁCIDO PICOLINICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, *fem*(H)
(KCl 3,0 M, 25°C)**

Presentado por el Br. Richard Enrique Piñero Gómez, C.I. V-11.560.225 certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José D. Martínez
(Tutor)

Dr. Julio Osuna (Jurado)

Dra. Maria Márquez (Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y Dr. José Daniel Martínez, Profesor e Investigador del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**COMPLEJOS DE VANADIO(V) CON ÁCIDO PICOLINICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H)
(KCl 3,0 M, 25°C)**

Que presenta el Br. Richard Enrique Piñero Gómez C.I. V-11.560.225, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrio en Solución (CES) UCV, bajo nuestra dirección durante los años 2010 y 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel ;Martínez
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por brindarme su luz y su guía para llevar adelante este trabajo de investigación.

A mi Madre Omaira, por darme el ser y su apoyo en todo momento a seis meses de tu partida.

A mi Madrina Celina, por estar siempre conmigo.

A mi esposa Yaritza, por estar a mi lado siempre y animarme a realizar este trabajo de investigación.

A mi profesora Mary Lorena Araujo y a mi profesor José Daniel Martínez, por permitirme trabajar en este proyecto, dándome siempre su orientación, apoyo y comprensión, muchas gracias.

A mis amigos, en especial Siu, Jasmery, Carmen, Miguel y Leonardo, muchas gracias por acompañarme en este largo camino.

RESUMEN

El siguiente trabajo fue realizado empleando medidas de fuerzas electromotrices $fem(H)$, en un medio iónico de KCl 3,0 M y a una temperatura de 25,0 °C, comprendiendo el estudio de los siguientes sistemas:

- ✓ **H⁺ - ácido picolínico**
- ✓ **H⁺ - VO₂⁺ - ácido picolínico**

Los datos experimentales fueron tratados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP. Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

Sistema H⁺ - ácido picolínico

Tabla I. Constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H⁺- ácido picolínico en KCl 3,0 M a 25 °C.

Reacción	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	1,21(7)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,78(1)
Dispersión $\sigma(\theta_c)$	0,027

Sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico

Tabla II. Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico obtenidas en KCl 3,0 M a 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$				
VO_2C	7,58(5)	7,49(5)	7,46(4)	7,45(3)	7,55(5)
$[VO_2C_2]^-$	12,32(5)	12,36(4)	12,40(4)	12,46(3)	12,35(5)
$\sigma(\theta_C)$	0,024				
$\sigma(\theta_B)$		0,076			
$\sigma(\theta_{Bf})$			0,068		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0,037	
$\sigma(E)$					7,03

INDICE

SIMBOLOS	8
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Generalidades del Vanadio y química del Vanadio(V)	10
1.2. Química del ácido picolínico	17
1.3. Complejos de V(V) con el ácido picolínico	19
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	22
2.1. Ley de Acción de Masas, escala de actividades y constantes de estabilidad	23
2.2. Medición de fuerza electromotriz (H)	27
3. OBJETIVOS	28
3.1. Objetivo General	29
3.2. Objetivos Específicos	29
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
4.1. Reactivos, disoluciones y análisis	31
4.2. Instrumentos de medición y montaje experimental	31
4.3. Procedimientos de medida	33
4.4. Análisis de datos	34
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	38
5.2. Sistema H^+ - ácido picolínico (HC)	40
5.3. Sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico (HC)	43
6. CONCLUSIONES	49
7. BIBLIOGRAFÍA	51
8. APÉNDICE	55

SIMBOLOS

H, B, C	= concentración total (analítica) de H ⁺ , V(V), ligando
<i>h, b, hc, c</i>	= concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V(V), ligando en la forma HC, C ⁻
β_{pqr}	= constante de equilibrio en el nivel HC
Φ_{pqr}	= cociente de coeficientes de actividad $\equiv f_{pqr} / (f_H^P \cdot f_{VO}^Q \cdot f_{HC}^r)$
<i>f</i>	= coeficiente de actividad
β_{Pqr}	= constante de equilibrio en el nivel C ⁻
(p, q, r)	= designación abreviada de un complejo H _p B _q C _r , en el nivel HC
(P, q, r)	= designación abreviada de un complejo H _p B _q C _r , en el nivel C ⁻
<i>fem</i> (H)	= medidas de fuerza electromotriz
E, E ₀	= potencial (mV) y potencial estándar de la pila REF S EV
EV	= electrodo de vidrio
REF	= semipila de referencia
M	= moles/L
mM	= milimoles/L
<i>pH</i>	= -log <i>h</i>
S, T	= disoluciones en el reactor y titulante en la bureta
θ_B	= n° medio de moles de H ⁺ asociados por mol de vanadio
θ_C	= n° medio de moles de H ⁺ asociados por mol de ácido picolínico
θ_{Bf}	= n° medio de moles de H ⁺ asociados por mol de vanadio sustrayendo las contribuciones de las hidroxio especies del V(V) y las reacciones ácido-base del ligando
θ_{Cf}	= n° medio de moles de H ⁺ asociados por mol de ácido picolínico sustrayendo las contribuciones de las hidroxio especies del V(V) y las reacciones ácido-base del ligando
U	= suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	= desviación estándar $\equiv \sqrt{U / (ns \cdot np - nk)}$
ns, np	= número de experimentos y número de puntos, por experimento
nk	= número de complejos
HC y C ⁻	= ácido picolínico

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del vanadio y química del V(V)

El vanadio, de símbolo V, es un elemento metálico blanco plateado de número atómico 23, es el tercero de los elementos químicos pertenecientes a la primera serie de transición de la tabla periódica, Su masa atómica es 50,941, y su distribución electrónica es [Ar]: $3d^3 4s^2$, con cinco electrones de valencia.¹

Es muy difícil obtenerlo en estado puro, debido a su alta reactividad con el oxígeno, nitrógeno y carbono a altas temperaturas. El metal fue aislado por vez primera en 1867 por el químico H. Roscoe, de forma impura, utilizando reducción de VCl_3 con hidrógeno. El vanadio puede pulirse fácilmente estando puro; es de color gris acero, brillante, dúctil, menos denso que el hierro, y es uno de los metales más duros. Tiene un punto de fusión de $1.890\text{ }^\circ\text{C}$, un punto de ebullición de $3.380\text{ }^\circ\text{C}$ y una densidad relativa de 5,96. Es muy resistente a la corrosión por los álcalis y ácidos no oxidantes, con excepción del HF. Se disuelve también en ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico y agua regia. El metal se oxida con facilidad a más de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en contacto con el oxígeno, dando V_2O_5 y óxidos inferiores. Es reactivo también con la mayoría de los no metales: halógenos, azufre, nitrógeno, carbono y otros, dando compuestos binarios, algunos de los cuales no poseen estequiometría.²

Su principal uso en la actualidad, es en las aleaciones de vanadio, obtenidas añadiendo pequeñísimas cantidades del metal a los aceros, y son de gran interés, por conferirle a éstos resistencia a la oxidación, mas resistencia a la tracción, y aumentan su límite de elasticidad y ductilidad. Ejemplo de ello son, el ferrovanadio, el níquel-vanadio y el cromo-vanadio, los aceros de cromo-vanadio se utilizan para fabricar muelles y en mecanismos de transmisión y otras piezas de los motores. Las aleaciones

de titanio-vanadio se usan para vainas de proyectiles, bastidores de motores a reacción.²

Otras aplicaciones importantes, es en la tecnología atómica por su baja sección para la captura de neutrones. Como catalizador, el vanadio ha sustituido en gran medida al platino en la fabricación de ácido sulfúrico y se utiliza a menudo como revelador fotográfico, como agente reductor y como agente desecante en varias pinturas.²

El vanadio es un metal traza que es encontrado en la naturaleza tanto en el suelo como en el agua. Es posible preparar compuestos de vanadio en sus diferentes estados de oxidación (III), (IV) y (V) y la mayoría de ellos está presente en sistemas biológicos y en el medio ambiente.^{3,4}

El vanadio es un elemento traza, que puede ser beneficioso y posiblemente esencial en humanos, pero ciertamente esencial en algunos organismos vivos, como las *ascidias* y las algas marinas *haloperoxidasas*. Los iones metálicos, y así los iones de vanadio, pueden jugar un rol biológico importante como contraión de proteínas, ADN, ARN, y varios organelos biológicos. El rol estructural se manifiesta a menudo por el mantenimiento de varias estructuras biológicas, mientras un rol funcional es ser la llave que trae reactividad al centro de reacción en las proteínas.³

La química de los compuestos del vanadio que pueden ser tomados vía oral es muy oportuna, ya que algunos estudios han mostrado compuestos de vanadio con propiedades similares y/o potenciadoras de la actividad de la insulina en humanos y otros animales, como el dipicolinatooxovanadio(V) de amonio, que es un agente hipoglucémico clínico, útil en gatos que sufren diabetes mellitus. Incluso, un reciente

estudio en humanos con una sal inorgánica de vanadio se está llevando a cabo a nivel de ensayos clínicos.¹

Se ha realizado un estudio de la química descriptiva del vanadio relativo al aspecto fisiológico. Tomando en cuenta la concentración del vanadio, pH , coordinación de ligandos y quelatos, presencia de otros cationes, potenciales redox, y la cinética de varias especies contentivas de vanadio, encontrando que los iones libres de vanadio pueden ser monoméricos. El vanadio monomérico (V) y vanadio (IV) pueden, cada uno existir en una forma específica de hidrato. El vanadio extracelular puede estar en forma de vanadato, V(V). El vanadio intracelular puede predominar preferentemente en forma de vanadilo, V(IV). Ambos, el vanadio extracelular (V) y el vanadio intracelular (IV) pueden enlazarse a ligandos bi o tri-dentados. Si bien el proceso redox que involucra vanadio es relativamente rápido para el transporte transmembrana, el potencial no puede ser acoplado a el potencial de Nernst $V(V) / V(IV)$ para ser medido.⁵

Un sistema seleccionado de 14 complejos de V(V) fue probado en cuanto a toxicidad y actividad antitumoral contra la leucemia murine L1210, examinando las características biológicas de peroxoheteroligandos vanadato(V). El peroxo heteroligando de vanadato(V), por lo tanto representa un sistema modelo para estudiar algunas interacciones bioquímicas del vanadio en materia viva.⁶

Al comportarse como un típico metal de transición, compete con otros cationes metálicos para coordinarse con los ligandos presentes en su medio. Por todo lo anterior, y por ese comportamiento prometedor desde el punto de vista bioquímico, es que se intenta profundizar los estudios de la interacción del vanadio, en especial los complejos que forma, con los sistemas biológicos, sin embargo, en este trabajo de

investigación, no está planteado el estudio del vanadio desde un punto de vista bioquímico.

En general la química del vanadio es muy variada desde el punto de vista de sus estados de oxidación, en disolución acuosa, cuyas características o propiedades difieren en cada caso, **tabla III**.

Tabla III. Características generales del vanadio en disolución acuosa.⁷

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	ácido	V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso Marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , $V[OH]^{2+}$, $[V_2(OH)_2]^{4+}$, $[V_2(OH)_3]^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $[VOOH]^+$, $[VO_2(OH)_2]^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $V_8O_{42}^{12-}$
	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$[H_nV_{10}O_{28}]^{n-6}$; ($n=3-0$)
+5	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $[HV_4O_{13}]^{5-}$, $[HV_2O_7]^{3-}$
		$10 < pH < 14$	$V_4O_{13}^{6-}$, $[HVO_4]^{2-}$, $V_2O_7^{2-}$, $[HVO_4]^{2-}$, $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}

En cuanto al vanadio (V) en disolución acuosa, su química es muy compleja en toda la región de pH . Tiene la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua.⁷

El óxido de vanadio (V) se obtiene quemando el metal finamente dividido en un exceso de oxígeno, a pesar de que forma también ciertos óxidos inferiores. Las especies de V(V) son agentes oxidantes moderadamente fuertes. Otras dos formas de preparación es por calentamiento del metavanadato de amonio, y por adición de H_2SO_4 diluido a soluciones de NH_4VO_3 , obteniéndose en ambos casos el pentóxido de vanadio (V_2O_5), que posee una baja solubilidad en agua y que por ser principalmente un ácido, se disuelve fácilmente en bases, aunque también lo hace en ácidos. ²

El pentóxido de vanadio se disuelve en hidróxido de sodio para dar soluciones incoloras y, en la región altamente alcalina, $\text{pH} > 13$, el ion principal es VO_4^{3-} , según se reduce la basicidad, tiene lugar una serie de reacciones complicadas (consideradas por algunos autores como de polimerización), en las que van apareciendo nuevas especies cada vez más complejas, la mayoría de las cuales son los decavanadatos. Se conoce que en soluciones muy diluidas y ligeramente ácidas predominan la molécula neutra HVO_3 , el catión vanadilo(V) $\text{VO}_2(\text{H}_5\text{O})_4^+$, brevemente VO_2^+ y el ion metavanadato VO_3^- . Cuando el medio es fuertemente ácido, el catión VO_2^+ es el más abundante. En el rango de pH de 2-6, la especie más importante, es una familia de decavanadatos, de color anaranjado intenso, así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y de la concentración total **B**, de vanadio(V) en disolución, **figura 1**. ^{3,7}

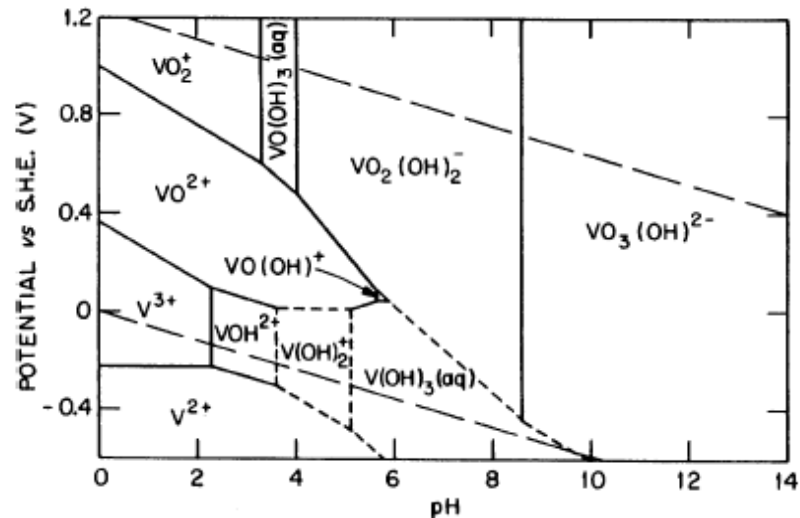


Figura 1. Diagrama de E vs pH que muestra el estado de oxidación de las especies de vanadio en función del pH y del potencial de reducción.³

El ion decavanadato (así como la mayoría de los vanadatos) puede existir en varias formas protonadas, y las mismas pueden formar equilibrios ácido – base bastante estables (no siendo el caso del ión $V_{10}O_{25}(OH)_4^{2-}$) que pueden tomarse como nivel de referencia de H^+ . El ión $V_{10}O_{25}(OH)_4^{2-}$ es muy inestable y con ácidos en exceso forma el ión dioxovanadato(V), VO_2^+ . En solución alcalina, la descomposición de la unidad $V_{10}O_{28}$ es mucho más lenta.

El diagrama de especies del vanadio (V), donde es representada la carga por átomo de vanadio ζ en función del pH para diferentes concentraciones totales de metal **B**, es mostrado en la **figura 2**.⁷ En el sistema se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$, que se denomina *región de inestabilidad*.⁸⁻¹⁰

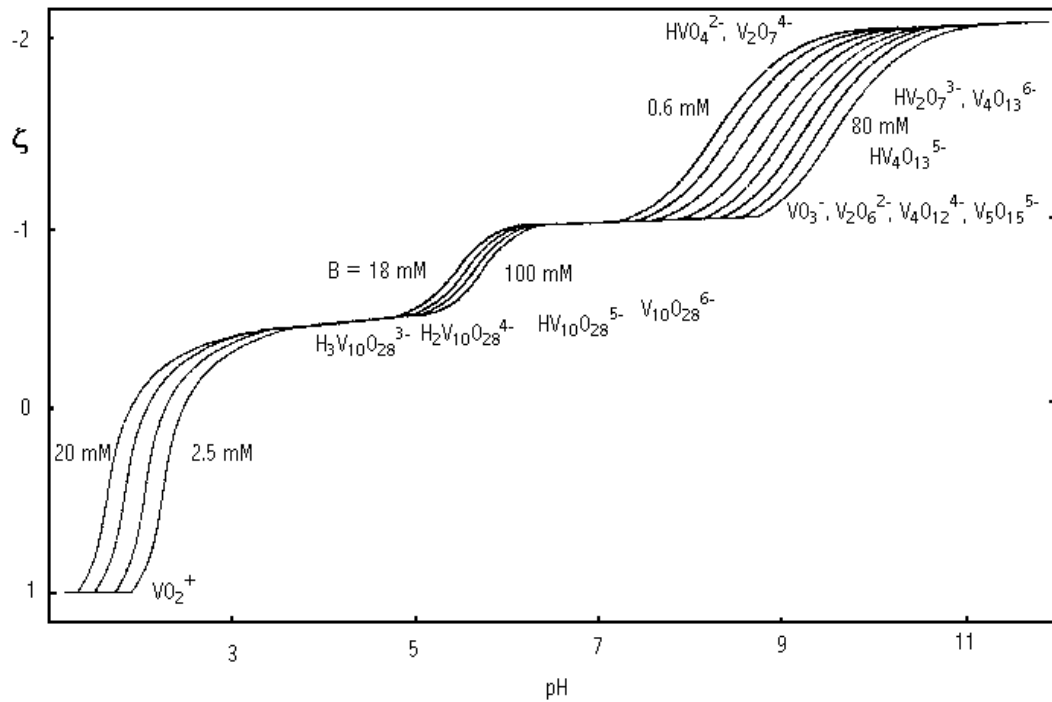


Figura 2. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y de la concentración total de vanadio(V), **B**.

Se ha reconocido desde hace tiempo, que el vanadato es muy similar, tanto electrónica como estructuralmente al fosfato, incluso con reacciones de protonación similares. ⁷ Esta analogía es mas evidente en la forma trianiónica (VO_4^{3-} y PO_4^{3-}). Se comprueba la analogía desde el punto de vista electrónico si se observa la similitud del valor del pK_a del vanadato (3,5, 7,8 y 12,5) con los del fosfato (2,1, 7,2, y 12,7).

En cuanto a las diferencias, una es que cerca de pH neutro, el vanadato existe principalmente como monoanión (H_2VO_4^-), mientras el fosfato existe primariamente un dianión (HPO_4^{2-}). En contraste a la alta estabilidad de H_3PO_4 , la existencia de H_3VO_4 aunque algunos la han propuesto, no se ha documentado aún, posiblemente por ser un reflejo de la conversión del ion VO_2^+ que es la especie mas abundante en soluciones acuosas de vanadatos a pH 1.

No se han encontrado evidencias termodinámicas que sugieran que la alta estabilidad del VO_2^+ se deba al incremento del número de coordinación de la forma hidratada en comparación al H_3VO_4 .

Se sabe que por desplazamiento de moléculas de agua, el ion VO_2^+ es capaz de formar complejos con diferentes tipos de ligandos como el $\text{VO}_2\text{Cl}_4^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{EDTA})^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{ox})_2^{3-}$ y el $\text{VO}_2(\text{NTA})_2^{3-}$. También en disolución forma heteropolianiones como el $\text{Mn}^{\text{IV}}_{13}\text{V}^{\text{V}}_{30}^{9-}$, polivanadatos de valencia mixta, como el ion $\text{V}^5_3\text{V}^4_7^{13-}$ o peroxivanadatos de fórmula $\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}^+$.¹

1.2. Química del ácido picolínico

El ácido picolínico (ácido piridin-2-carboxílico, forma abreviada HC), **figura 3**, contiene un grupo carboxílico, que tiene afinidad significativa por varios iones metálicos y un nitrógeno del grupo piridínico en una posición, que favorece estéricamente la formación de *quelatos* entre sus complejos.

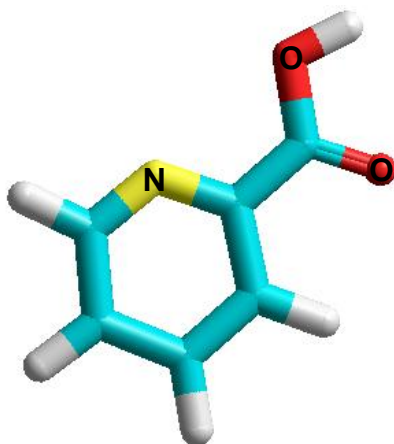


Figura 3. Estructura del ácido picolínico calculada por *modelaje molecular (ab initio, STO-3G)*.¹¹

A continuación, algunas propiedades del ácido picolínico:¹¹

- Fórmula molecular $C_6H_5NO_2$
- Masa molecular 123,105 g/mol
- Punto de fusión 136-7 °C
- Muy soluble en CH_3COOH glacial
- Insoluble en éter, $ClCH_3$ y S_2C
- Es isómero geométrico del ácido nicotínico
- Sublima

Los ácidos piridincarboxílicos y sus derivados están presentes en muchos productos naturales. Son también de interés especial en productos medicinales, debido a la amplia variedad de características fisiológicas que exhiben en estado natural y derivados sintéticos.¹²

La **tabla IV** reúne los valores de pK_a del ácido picolínico en varias escalas de actividades.¹³

Tabla IV. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ácido picolínico, en diferentes escalas de actividades.

°C	Medio	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
25	KCl 3,0 M	0,1(2)	5,53(2)	11
25	KCl 0,20 M	~1	5,19	12
25	KCl 3,0 M	1,26(5)	5,62(2)	14
25	KCl 3,0 M	1,51(2)	5,57(2)	15

Se observan diferencias importantes entre los valores de pK_{a1} reportados en la bibliografía, los valores del pK_{a2} son similares entre sí.

1.3. Complejos de V(V) con el ácido picolínico

Se reportan en la literatura muchos complejos del ácido picolínico con la mayoría de los iones metálicos.

En especial, los iones divalentes de la 1^{ra} serie de transición forman especies del tipo BC, BC₂ y BC₃.

Tabla V. Estabilidad de los iones divalentes de la 1^{ra} serie de transición.

	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
β _{BC}	3,6	4,9	5,7	6,8	8,0
β _{BC2}	6,3	9,0	10,4	12,6	15,0
β _{BC3}	8,1	12,3	14,1	17,2	-

$$\beta_{BC_n} = \frac{[BC_n]}{([B^{2+}][C^-]^n)}$$

Después de una exhaustiva revisión bibliográfica, solo se encontró una referencia, de la estructura por rayos X de un peroxocomplejo de V(V) y el ácido picolínico, reportada por H. Mimoun et al,¹⁶ **figura 4**.

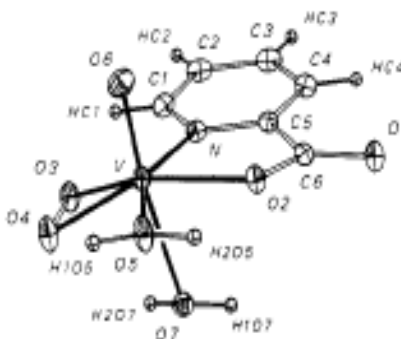


Figura 4. Estructura del peroxocomplejo VO(O₂)(pic).2H₂O, determinada por rayos X.¹⁶

En 1999, Marco Melchiorry col.,¹⁷ sintetizaron el complejo VO(pic)₂H₂O, **figura 5**, el cual presenta propiedades insulino-miméticas.

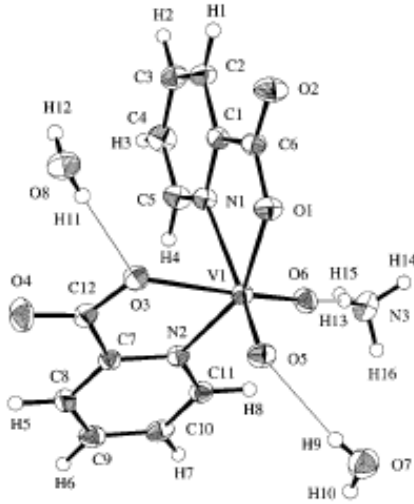


Figura 5. Estructura del NH₄[VO₂(pic)₂]₂H₂O, determinada por rayos X.¹⁷

No existen referencias acerca de complejos en disolución V(V)-picolínico.

En la **tabla VI**, se resume, los complejos de V(IV) y ácido picolínico citados en la bibliografía.^{11,18}

Tabla VI. Complejos de V(IV) y ácido picolínico.^{11,18}

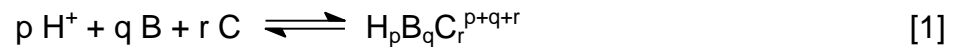
medio	especies				Ref.
	VOC ⁺	VOC ₂	[OHVOC ₂] ⁻	(OHVOC) ₂	
KCl 3,0 M	6,85(5)	12,42(7)	3,02(4)	-	11
NaClO ₄ 0,5 M	6,50	11,90			19
NaNO ₃ 0,1 M	6,68	11,99			20
KCl 0, 2 M	6,66	12,11	5,13	6,15	21

Napoli *et al.* ¹⁹ y T. Duma *et al.* ²⁰ suponen solamente los complejos $[\text{VOC}]^+$ y VOC_2^- , mientras que E. Kiss *et al.* ²¹ reportan además las hidroxospecies $[\text{OHVOC}_2]^{2-}$ y $(\text{OHVOC})_2$ y G. Torres,¹¹ reporta solo el hidroxocomplejo $[\text{OHVOC}_2]^-$ además de las otras especies.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad

En disolución acuosa la interacción de varios reactivos H, B, C para formar un complejo $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción [1], se cuantifica según el



equilibrio por la ley de acción de masas (LAM) [2], donde β_{pqr} es la constante de

$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [2]$$

equilibrio del complejo (p, q, r); ϕ_{pqr} , el producto de los coeficientes de actividad [3] y h , b , c y c_{pqr} , las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C del complejo (p, q, r)

$$\phi_{pqr} = f_{pqr} \cdot f_H^{-p} \cdot f_B^{-q} \cdot f_C^{-r} \quad [3]$$

Se puede demostrar, que en disoluciones concentradas de una sal inerte que actúa como medio iónico, los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio iónico y por definición, se suponen igual a la unidad, es decir, que en la *ley de acción de masas*, $\phi_{pqr} = 1$, de forma análoga a la tradicional escala de *actividades en el agua*.

Ello hace posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, la *ecuación de Nernst*, etc. Por esto, en los últimos años en el estudio de equilibrios químicos se haya impuesto el uso de la *escala de actividades del medio iónico*.^{11,21}

Claro que la estequiometría $(p, q, r)_{nk}$ y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las nk especies del sistema bajo estudio son sólo válidas en la *escala de actividades del medio iónico* escogido. Sus valores son comparables con los obtenidos en otras escalas, pero no en sentido absoluto. En efecto, supongamos un complejo BC^{n+} en las escalas de actividades de los medios iónicos NaCl 1,0 M y NaClO₄ 3,0 M, respectivamente. En el primer caso, se trata del complejo de fórmula $BC(H_2O)_yCl_x^{n-}$ y en el segundo, del complejo de fórmula $BC(H_2O)_y(ClO_4)_x^{n-}$, los cuales son dos entidades con la misma aparente estequiometría, pero realmente diferentes.¹¹

La formación de un quelato o un complejo de coordinación, es una reacción de equilibrio, por ejemplo la reacción [1], que puede ser desplazada a la derecha o a la izquierda. Como la reacción es reversible, la remoción del metal libre la desplazará a la izquierda. De la misma manera, la remoción del quelato por precipitación o cualquier otro medio la desplazará a la derecha.^{24,25} Las constantes de estabilidad de estas reacciones reversibles son entonces la clave para la comprensión de los equilibrios en disolución.^{25,26}

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.^{24,25}

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.²⁴

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [4].²⁶

$$\Delta G = -R T \ln \beta \quad [4]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [5], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.^{25,26}

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [5]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Como se mencionó más arriba, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente

quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.^{25,26}

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.²⁴⁻²⁶

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos serán los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.²⁴⁻²⁶

2.2. Medición de fuerza electromotriz (H)

La medición de $fem(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite la obtención de al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.

En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio, h , se determinará mediante la pila [6], donde REF = KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;



S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [6] viene dado por la ecuación [7], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.²⁷

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [7]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [8].²⁸

$$h = H + K_W h^{-1} \quad [8]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [7] se transforma en la [9].

$$E - 59,16 \log H = E_0 + J H \quad [9]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [6], valorando con una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.²⁹

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

En vista de que no existe bibliografía sobre estudios del sistema $H^+VO_2^+$ -picolínico y que éste tipo de complejos presentan al parecer propiedades insulinoiméticas, se ha decidido realizar esta investigación, el cual comprende el estudio de los siguientes sistemas:

- ✓ H^+ - ácido picolínico
- ✓ $H^+ - VO_2^+$ - ácido picolínico

empleando medidas de $fem(H)$ a 25 °C y en KCl 3,0 M como medio iónico inerte.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar las constantes de acidez del ligando ácido picolínico, empleando medidas de $fem(H)$ en KCl 3,0M a 25°C.
- ✓ Determinar las constantes de formación del sistema $H^+VO_2^+$ - picolínico, empleando medidas de $fem(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos, disoluciones y análisis

Se emplearon los reactivos KCl, ampollas de HCl 100 mM y KOH 100 mM Fixanal, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ y $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a; ácido picolínico $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 99,99 % BDH; N_2 BOC libre de CO_2 y agua tridestilada, a partir de los cuales se prepararan las siguientes disoluciones madres.

Tabla VII. Reactivos y disoluciones.

Reactivos	Método de preparación
{mi}	disolución de medio iónico 3,0 M (por pesada de KCl seco)
{OH}	disolución de KOH, KCl 3,0 M por pesada de KCl, para luego agregar la ampolla de KOH, aforar en atmósfera de N_2 y normalizar vs. $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)
{H}	disolución de (K, H) Cl 3,0 M (por pesada y dilución del KCl, para luego agregar la ampolla de HCl, aforar en atmósfera de N_2 y normalizar vs. la disolución {OH})
{V(V)}	la disolución de {V(V)} se preparó a partir de un peso de V_2O_5 disuelto en KOH adición de KCl (3000 mM), en atmósfera de N_2 , y posterior normalización con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1 M valorada frente a KMnO_4
Acido picolínico	fue empleado por pesada directa del producto comercial, seco

4.2 Instrumentos de medición y montaje experimental

Cuando se quiere determinar constantes de equilibrio de las especies formadas en un sistema determinado con una buena exactitud y sin necesidad de realizar suposiciones previas, se debe recurrir a la medida de la concentración en equilibrio de alguno de los iones participantes, por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf.*²⁹

Los instrumentos de medida empleados fueron:

- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- ✓ Potenciómetro Orión 420 A+.
- ✓ Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- ✓ Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- ✓ Material volumétrico calibrado.

En la **figura 6** se muestra el diagrama del equipo de medición empleado en este trabajo.

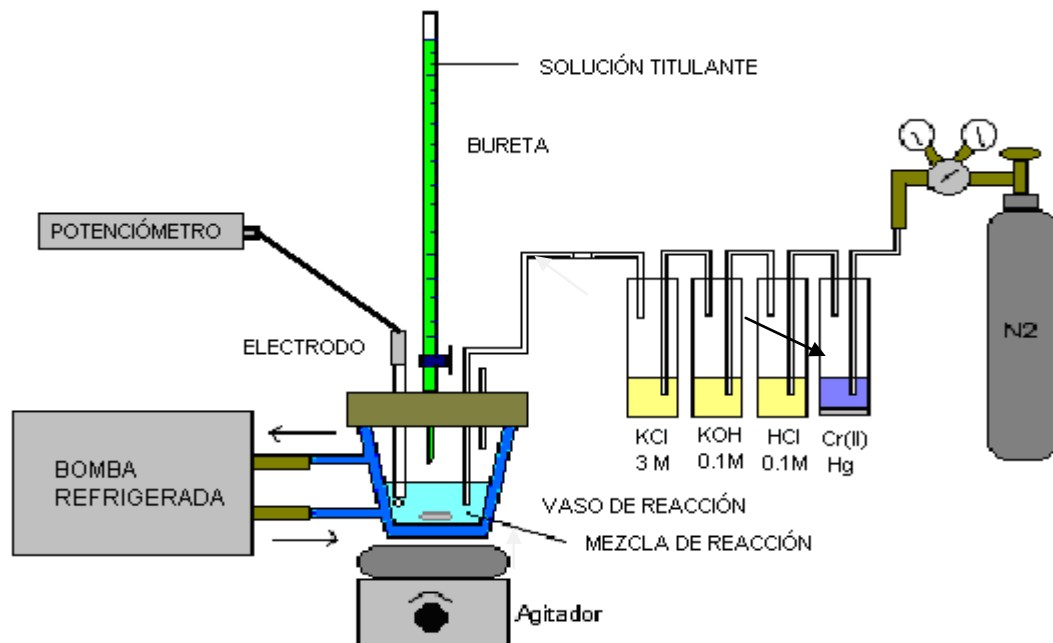


Figura 6. Diagrama del equipo de medición

4.3 Procedimiento de medida

Las mediciones potenciométricas se realizaron titulando una alícuota, v_0 mL, de la disolución S contenida en un reactor con adiciones sucesivas, v mL, de una disolución T añadidas desde una bureta.

El reactor es un vaso cónico de vidrio Pirex de aproximadamente 100 mL de capacidad y de paredes dobles, que es termostatzado a 25,00(5) °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de referencia, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte.

La disolución del reactor se mantendrá agitada magnéticamente bajo N_2 libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de un conjunto de frascos lavadores que contenían V(II) 0,1 M en H_2SO_4 1 M, KOH 1 M, HCl 1 M y KCl 3,0 M, a fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y presaturar el gas, respectivamente.

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas. La **etapa 1** consistió en una titulación ácido-base para determinar los valores de E_0 y J de la pila [7] y la **etapa 2** que es el experimento propiamente dicho.

En la **etapa 1** se coloca en el reactor una alícuota de la disolución {H} y se valora hasta la neutralidad con adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta el punto de neutralización. Seguidamente, en la **etapa 2** se añaden las cantidades de ligando en el caso del sistema H^+ - ácido picolínico, o bien, de ligando y de metal en el caso del sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico, valorando con adiciones sucesivas de la disolución {OH}.

En el caso del sistema H^+ - ácido picolínico se obtuvo un conjunto de datos (H, B, $(v, E)_{np}ns$) y en el caso del sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico, un conjunto de datos

$(H, B, C (v, E)_{np})_{ns}$, donde ns el n° de experimentos y np el n° de puntos en cada experimento.

4.4. Análisis de datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) serán tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.^{30,31}

Para la **etapa 1** se minimizó la función [10] para obtener así los valores experimentales de E_o y J de la pila [7].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [10]$$

Los datos de la la **etapa 2** fueron analizados mediante el programa LETAGROP,^{30,31} minimizando la función [10] donde, $\theta_C (= (H - h) / C)$ y $\theta_B (= (H - h) / B)$ representan el n° medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente.

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [11]$$

$$U_2 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2$$

θ_C^* y θ_B^* representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ y $(p, q, \beta_{pq})_{nk}$ en cada caso.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [11] se puede considerar como una función [12] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [12]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [7] o bien, en las concentraciones totales \mathbf{H} , \mathbf{B} y \mathbf{C} de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo, para la desviación típica o estándar [12], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [13]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}}(\theta_f)$.³² El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.³³

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP^{30,31} (LETAGROP/FONDO)^{31,34} a fin de analizar las funciones [13, 14].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [14]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [15]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $fem(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [15].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [16]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Determinación de los parámetros E_0 y J

Los parámetros E_0 y J se determinaron mediante titulaciones potenciométricas ácido-base fuerte, los valores obtenidos siguen la ecuación de Nerst [7].

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [7]$$

Al realizar una titulación ácido- base fuerte se cumple el siguiente balance:

$$H_T = \frac{(H_0 v_0 - A_0 v)}{(v_0 + v)} \quad [17]$$

H_T = concentración total de protones

H_0 = concentración de ácido fuerte

v_0 = volumen inicial de ácido

v = volumen de base añadido

A_0 = concentración de la base

Según el método la Gran, tomando en cuenta [16] y la ecuación de Nerst [7], se considera la primera aproximación, dada por [17], donde se asume que $J = 0$.

$$H = 10^{(E - E_0) / 59,16} \quad [18]$$

En un sistema ácido base fuerte a $pH < 5$, se cumple $H_T = h$, entonces,

$$H_T = \frac{(H_0 v_0 - A_0 v)}{(v_0 + v)} = 10^{(E - E_0) / 59,16} \quad [19]$$

Rearreglando la ecuación [18], queda:

$$Y = (v_0 + v) \cdot 10^{(E) / 59,16} = (H_0 \cdot v_0 - A_0 \cdot v) 10^{(E) / 59,16} \quad [20]$$

Si se grafica $(v_0 + v) \cdot 10^{(E) / 59,16}$ de la ecuación anterior en función del volumen de base v añadido, de la pendiente (m) se obtiene el valor preliminar [20]

$$E_0 = 59,16 \cdot \log (-m/A_0) \quad [21]$$

En la **tabla VIII** se muestra un experimento tipo, donde se valora una alícuota de ácido con adiciones sucesivas de base fuerte. Los datos obtenidos en esta etapa, son tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,^{30,31} minimizando la función [10] (considerando en primera instancia el valor preliminar [20] y $J = 0$) hasta obtener los valores definitivos de E_0 y J parámetros de la ecuación [7].

Tabla VIII. Datos de un experimento tipo, $v_0 = 5,00$ mL HCl $H_0 = 100,4$ mM y v mL KOH 92,0 mM, para determinar los parámetros E_0 y J .

v / mL	E / mV	v / mL	E / mV
0,00	304,7	4,90	240,8
1,00	299,7	5,00	237,4
2,00	292,5	5,05	233,8
3,00	282,6	5,10	223,8
3,50	276,2	5,15	217,0
4,00	268,6	5,20	208,0
4,50	254,8	5,25	194,6
4,60	252,8	5,30	167,6
4,70	248,7		
4,80	243,8		

Valores de $E_0 = 406,18$ mV y $J = 2,45$ mV / M definitivos.

5.2 Sistema H^+ - ácido picolínico (HC)

Se llevaron a cabo una serie de experimentos en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 11$. Los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,^{30,31} minimizando la función [10]. La **figura 7** muestra los resultados en la forma $\theta_C(pH)$, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue calculada a partir del modelo teórico propuesto dado, en la **tabla IX**, se observa un buen ajuste del modelo teórico propuesto a los datos experimentales, el cual viene reflejado por el valor de la dispersión $\sigma(\theta_C)$ y en los errores estimados ($\pm 3\sigma$) para los pK_a (**tabla IX**).

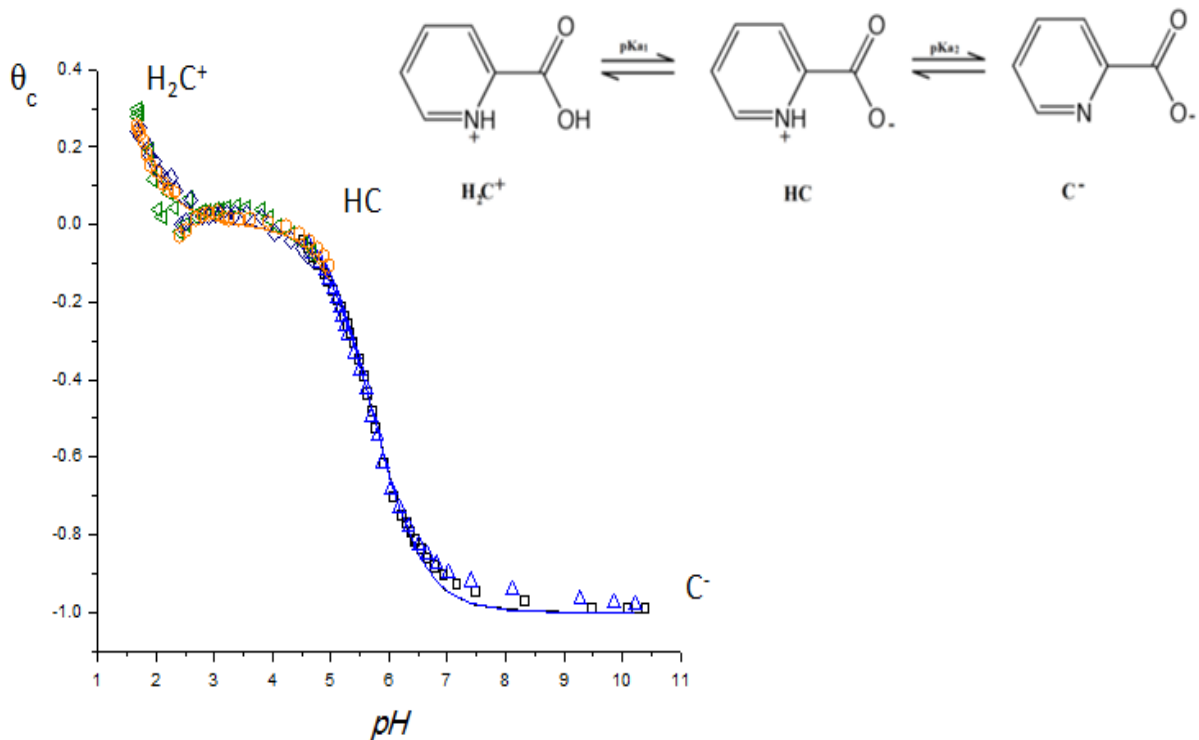


Figura 7. Datos θ_C Vs. pH del sistema H^+ - ácido picolínico (KCl 3,0 M, 25 °C).

Tabla IX. Constantes de acidez del sistema H^+ -ácido picolínico (HC) en términos de pK_a , obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

Reacción	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	1,21(7)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,78(1)
Dispersión $\sigma(\theta_c)$	0,027

En la **figura 7** se observa, para $\theta_c = 0$, la especie HC se protona a pH ácidos, para formar el ion H_2C^+ . A $pH > 4,5$ la especie HC pierde el protón para convertirse en el ion C^- , estable y abundante a $pH > 7$. A partir de los valores de las constantes ácidas dadas en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 8**.

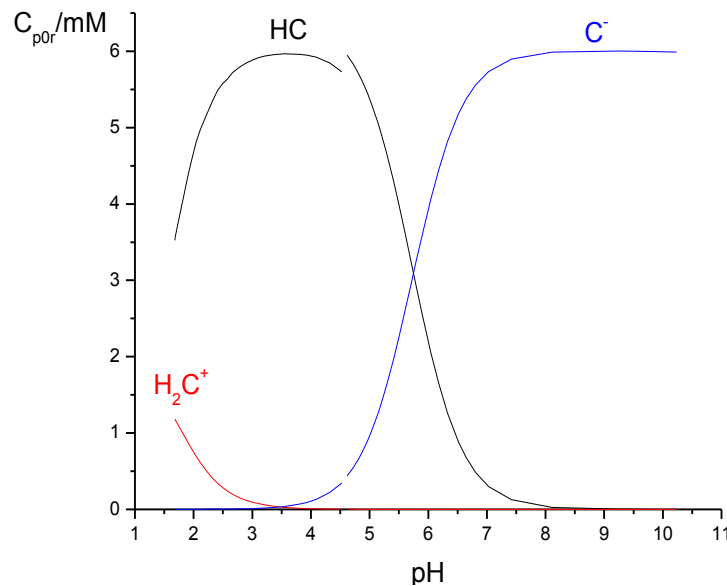


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido picolínico (HC) obtenido en KCl 3,0 M a 25 °C y $B = 5,0$ mM.

En la **figura 8**, se observa que en el intervalo $1,21 \leq pH \leq 5,78$ predomina la especie neutra HC; para valores de pH por debajo de 1,21 la especie predominante es

H_2C^+ y para valores de $\text{pH} > 5,78$ la especie mayoritaria es C^- . Los puntos de intersección de las curvas representan los valores de $\text{p}K_a$ del ácido picolínico.

A modo comparativo la **tabla X**, resume los valores de $\text{p}K_a$ del sistema H^+ - ácido picolínico (HC) reportados en la bibliografía empleando medidas de $fem(\text{H})$ y KCl como medio iónico y los obtenidos en este trabajo.

Tabla X. Valores de $\text{p}K_a$ para el sistema H^+ - ácido picolínico (HC) reportados en la bibliografía empleando medidas de $fem(\text{H})$ y KCl como medio iónico a 25 °C y los obtenidos en este trabajo.

Medio	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	Ref.
KCl 3,0 M	0,1(2)	5,53(2)	11
KCl 0,20 M	~1	5,19	12
KCl 3,0 M	1,26(5)	5,62(2)	14
KCl 3,0 M	1,51(2)	5,57(2)	15
KCl 3,0 M	1,21(7)	5,78(1)	este trabajo

*no reportan los errores

Se observa que los valores de $\text{p}K_a$ reportados en la literatura presentan algunas diferencias, en particular los valores de $\text{p}K_{a1}$, los valores de $\text{p}K_{a2}$ están en el mismo orden de magnitud que el obtenido en este trabajo.

5.3 Sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico (HC)

Para el estudio de sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico (HC), se llevaron a cabo varios experimentos, empleando diversas relaciones ligando:metal R . Los datos obtenidos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,^{30,31} empleando las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(v\text{ mL})$, respectivamente. Las **figuras 9, 10 y 11** muestran solo los resultados obtenidos para las funciones $E(v\text{ mL})$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_C(pH)$. Las líneas de trazo continuo fueron construidas utilizando el modelo de especies más probables y las constantes de formación β_{pqr} dadas en la **tabla XI** y los puntos representan los datos experimentales.

Tabla XI. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ obtenidas para el sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico (KCl 3,0 M a 25 °C).

Especies	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$				
	VO_2C	7,58 (5)	7,49 (5)	7,46 (4)	7,45 (3)
$[VO_2C_2]^-$	12,32 (5)	12,36 (4)	12,40 (4)	12,46 (3)	12,35 (5)
$\sigma(\theta_C)$	0,024				
$\sigma(\theta_B)$		0,076			
$\sigma(\theta_{Bf})$			0,068		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0,037	
$\sigma(E)$					7,03

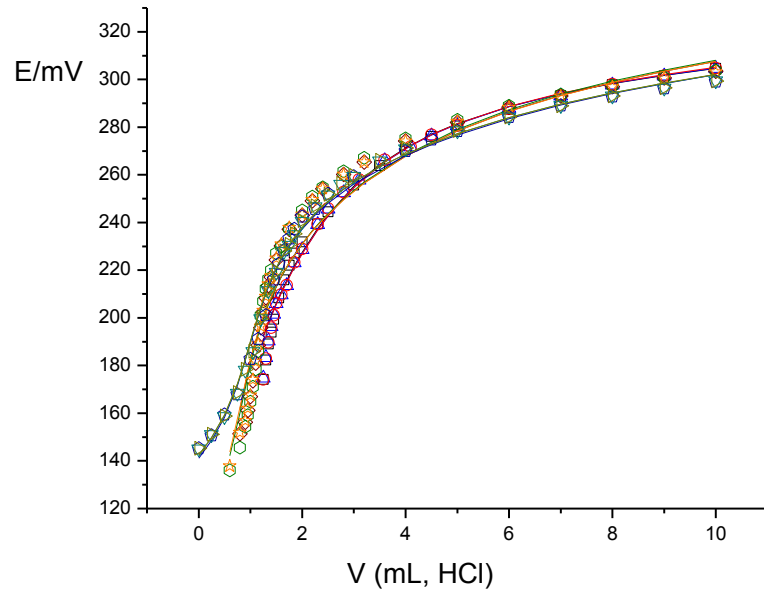


Figura 9. Datos E (v mL) del sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico para las relaciones $R = 2, 4$ y 8 empleadas (KCl 3.0 M, 25 °C).

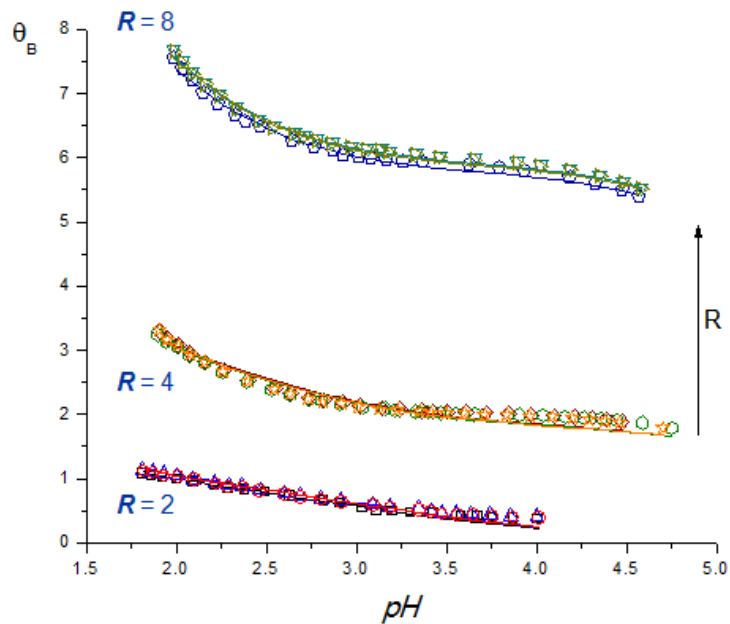


Figura 10. Datos $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico para las relaciones $R = 2, 4$ y 8 (KCl 3,0 M, 25 °C).

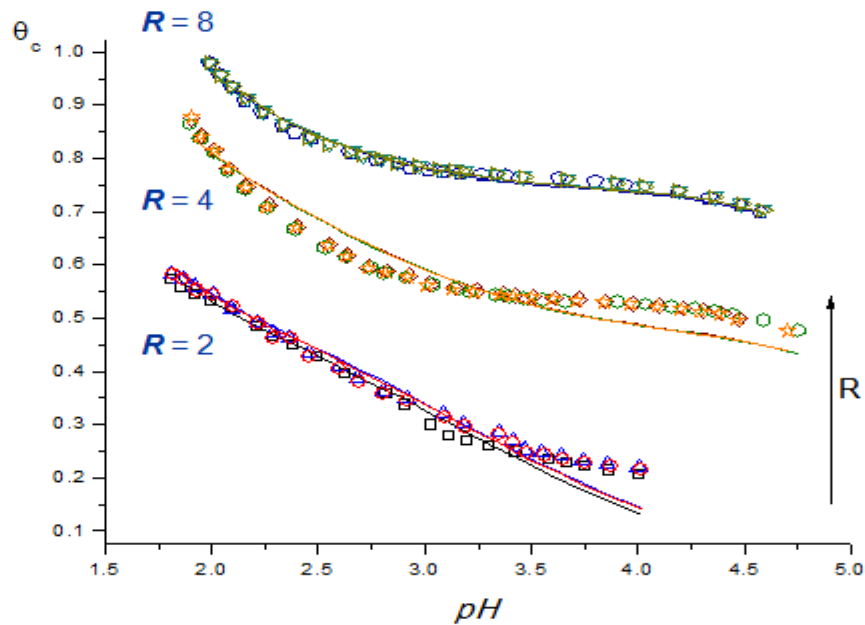


Figura 11. Datos $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico para las relaciones $R = 2, 4$ y 8 (KCl $3,0$ M, 25 °C).

Hay que señalar que fue empleado un intervalo de pH reducido debido a problemas de precipitación, lo que generó inestabilidad en los potenciales de las medidas experimentales y limitó la posibilidad de estudiar este sistema a $pH \geq 5$. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de los decavanadatos en la región de $pH \geq 5$ (región de inestabilidad, **figura 2**).

En la **figura 10** se puede apreciar un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales para cada una de las relaciones ligando:metal. La separación de las curvas se debe estrictamente a un efecto matemático.

En la **figura 11** se observa que mejora el ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales a medida que se aumenta la relación ligando:metal y la separación de las curvas se debe a la fortaleza de los complejos formados.

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla XI**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies mostrados en las **figuras 12, 13 y 14** para las relación $R = 2, 4$ y 8 empleadas respectivamente.

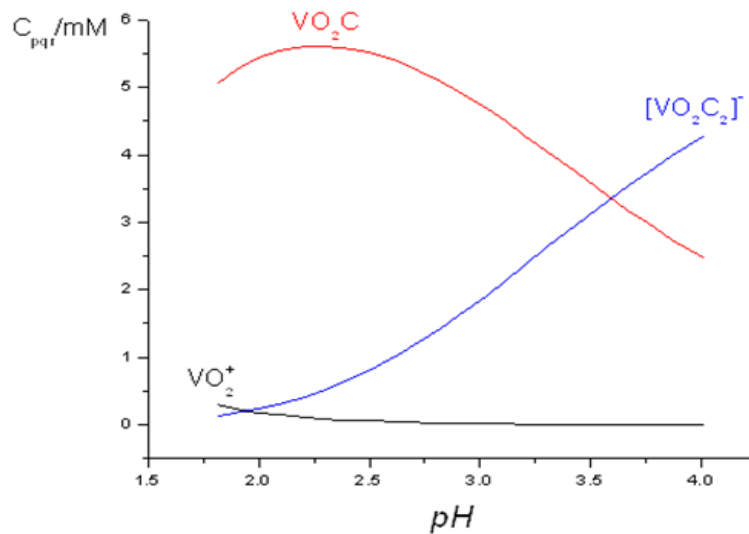


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ -$ ácido picolínico (KCl 3,0 M, 25 °C) para $R = 2$.

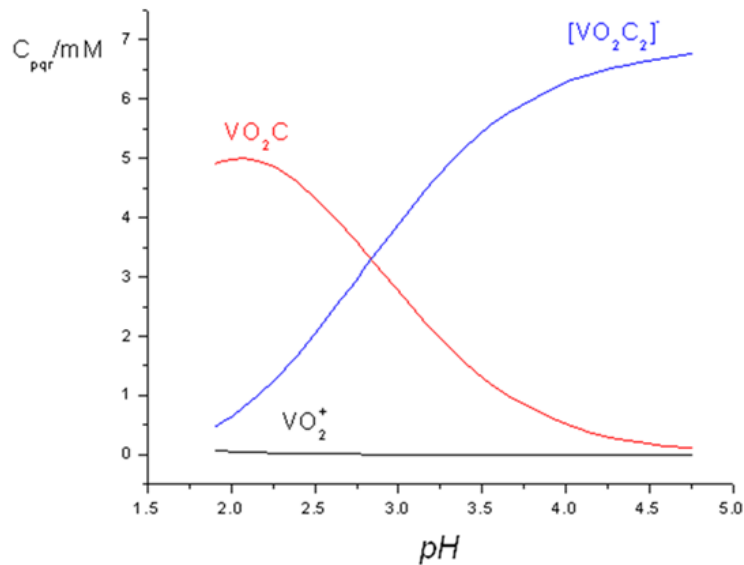


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ -$ ácido picolínico (KCl 3,0 M, 25 °C) para $R = 4$

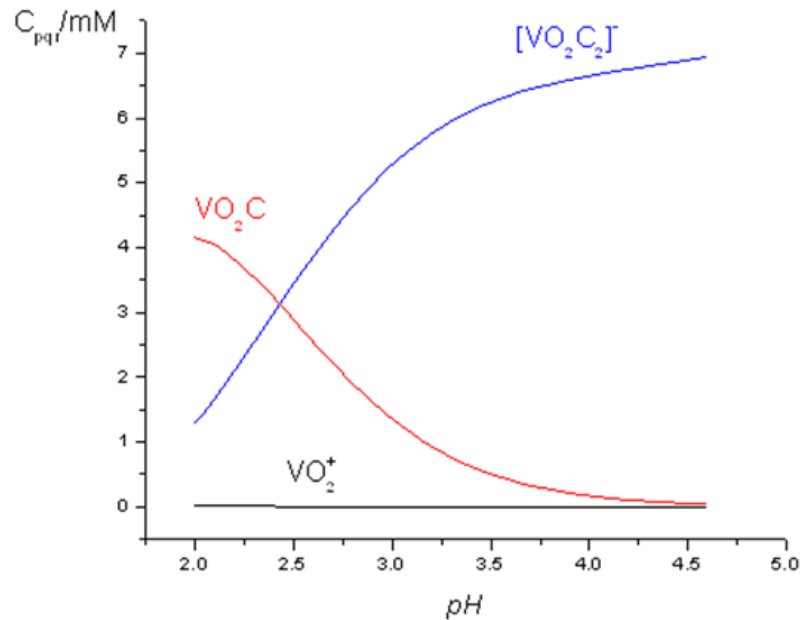


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico (KCl 3,0 M, 25 °C) para $R = 8$.

Al comparar los diferentes diagramas de distribución mostrados en las figuras anteriores se puede inferir lo siguiente, a medida que se aumenta la relación ligando:metal disminuye la cantidad de metal libre, además la especie $[VO_2C_2]^-$ comienza a ser mayoritaria a valores de pH menores.

A modo comparativo la **tabla XII** muestra el modelo y las constantes del sistema H^+ -V(IV)-ácido picolínico, obtenidas G. Torres,¹¹ empleando medidas de $fem(H)$ en KCl 3.0 M y las reportadas en este trabajo en las mismas condiciones experimentales (sistema H^+ -V(VI)-ácido picolínico).

Tabla XII. Comparación del modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación en términos de $\log \beta_{Pqr}$ de los sistemas $H^+ - VO^{2+} - \text{ácido picolínico}$ y $H^+ - VO_2^+ - \text{ácido picolínico}$, obtenidas en KCl 3,0 M a 25 °C.

$H^+ - VO^{2+} - \text{ácido picolínico}$ (ref. 11)	$\log \beta_{Pqr}$ (3s)	$H^+ - VO^{2+} - \text{ácido picolínico}$ (este trabajo)	$\log \beta_{Pqr}$ (3s)
$[VOC]^+$	6,85(5)	$[VO_2C]^+$	7,58 (5)
OHVOC	3,02(4)	-	-
VOC_2	12,42(7)	VO_2C_2	12,32 (5)
$\sigma(\theta_C)$	0,016		0,024

Se puede observar que solamente dos especies son similares en ambos sistemas y los valores de las constantes de formación obtenidas son muy parecidas. El V(IV) muestra una capacidad coordinante mejor que el V(V), pues es capaz de formar más complejos en similares condiciones.

La **figura 15** muestra las estructuras posibles de los complejos encontrados en este trabajo.

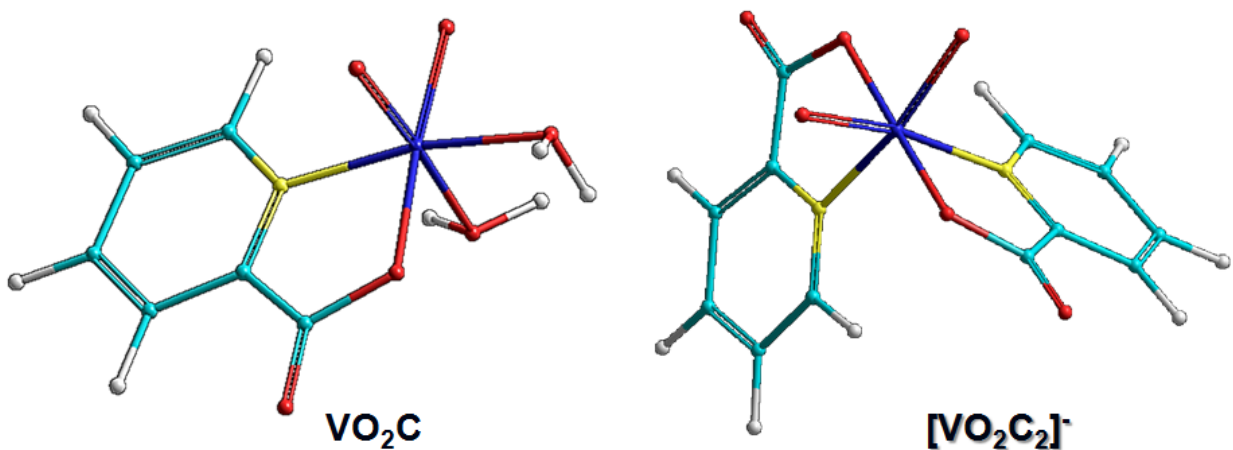


Figura 15. Posibles estructuras de los complejos VO_2C y $[VO_2C_2]^+$.

6. CONCLUSIONES

- ✓ Fueron obtenidos los valores de pK_a del ácido picolínico, mediante medidas de fuerza electromotriz empleando como medio iónico KCl 3,0 M a 25 °C obteniéndose los siguientes resultado: ácido picolínico: $pK_{a1} = 1,21$ (7) y $pK_{a2} = 5,78$ (4).

- ✓ Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación presenta similitud con los resultados obtenidos por V. Lubes en J. of Solution Chem¹⁴, para el sistema H^+ - ácido picolínico.

- ✓ Se estudió el sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico empleando KCl 3,0 M como medio iónico a 25 °C por medio de *fem*(H). El análisis de los datos obtenidos se llevó a cabo mediante el uso de LETAGROP sugiriendo la presencia de las especies: VO_2C ($\log \beta_{pqr} = 7.58(5)$); $[VO_2C_2]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 12,32(5)$).

7. BIBLIOGRAFÍA

1. F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México, p.856, (1975).
2. Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils; (1985). «Vanadium» *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 edición). Walter de Gruyter. pp. 1071–1075. Página web: <http://es.wikipedia.org/wiki/Vanadio>, consultada Abril (2010).
3. D. C. Crans, Alan S. Tracey, *Chem. Rev.*, 849-902 (2004).
4. Nriagu, J. O. Ed. *Vanadium in the Environment*. in *Adv. Environ. Science Technol.* John Wiley & Sons, Inc: New York, (1998), vol. 30, 31.
5. KA. Rubinson, *Concerning the form of biochemically active vanadium. Proc. R. Soc. Lond. B, Biol. Sci.*, 7, 212, 1186; 65-84 (1981).
6. C. Djordjevic, G.L. Wampler, *Antitumor activity and toxicity of peroxo heteroligand vanadates(V) in relation to biochemistry of vanadium*.
7. M. L. Araujo. *Termoquímica del Vanadio (V) en Solución.*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1992).
8. N. Ingri and F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971-1996 (1959).
9. F. Brito y N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).

10. F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, 123 (1966).
11. G. Torres, *Estudio de los complejos de vanadio(IV) y el ácido picolínico por medio de medidas de fuerzas electromotrices emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias, UCV (2006).
12. E. Kiss, K. Petrohan, D. Sanna, E. Garriba, *Polyhedron*, 19, 55 (2000).
13. A. Martell y R. Smits, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, Nueva York (1974), p. 367.
14. V. Lubes, *J. of Solution Chem.*, 34, 8, 899 (2005).
15. Freya L. Da Costa, · Mary L. Lugo · Vito Lubes, *J. of Solution Chem.*, 36, 10, 1287 (2007).
16. H. Mimoun, L. Saussine, Eric Daire, Michèle Postel, J. Fischer, R. Weisslb, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3101-3110 (1983).
17. M. Melchior, K.H. Thompson, J.M. Jong, S.J. Rettig, Ed Shuter, V.G. Yuen, Ying Zhou, J.H. McNeill, Chris Orvig, *Inorg. Chem.*, 38, 2288 (1999).
18. L. Petit y K. Powell, *Stability Constants Database, IUPAC and Academic Software* (1999).
19. A. Napoli y A. Magri, *Ann. Chim. (Roma)*, 77, 783 (1987).
20. T. Duma y R. Hancock, *J. Coord. Chem.*, 31, 135 (1994).

21. E. Kiss, K. Petrohan, D. Sanna, E. Garribba, G. Micera y T. Kiss, *Polyhedron*, 19, 55 (2000).
22. D. C. Crans, L. Yang, T. Jakusch, T. Kiss, *Inorg. Chem.*, 39, 4409 (2000)
23. T. Jakusch, W. Jin, L. Yang, T. Kiss, *J. of Inorg. Biochem.*, 95, 1-13 (2003)
24. F. Basolo y R. Johnson, “*Química de los Compuestos de Coordinación*”, Editorial Reverté (1976).
25. A. Ayala, *Estudio de la formación de complejos de $v(iv)$, $v(v)$ y $v(iv,v)$ con los ácidos picolínico y ácido nicotínico*, Proyecto de Grado Maestría, Postgrado en Química, Fac., Ciencias, Esc. Química (2012).
26. J. D. Martínez, “*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*” Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
27. C. Biederman, L. Sillén, *Arkiv. Kemi*, 5, 425 (1952).
28. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry series*, 65(3), 45(1967).
29. S. Mateo, F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).

30. L.G. Sillén L., O. Warsquist O., *Arkiv. Kemi.*, 31, 315 (1962).
31. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández, M.T. Armas, E. Barán, *J. Coord. Chem.*, 58, 501 (2005).
32. F. Brito, J. Goncalves : Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).
33. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, UCV (2007).
34. L.G. Sillén, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *Arkiv Kemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).

8. APENDICE

Estudio del Sistema H^+ - ácido picolínico

Tabla XIII. Experimento 1

AS	=	-0,00004	0,00676	-0,09200	0,00000	30,51200	0,00000
AS	=	406,18000	2,45000	0,00000			
KS	=	6,19134	1278,50000	0,00000	-0,00021	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					

v	E	pH	ϵ_b	ϵ_b^*	fel
0,00	144,9	4,522	-0,0414	-0,0555	-0,0142
0,05	139,6	4,611	-0,0629	-0,0676	-0,0047
0,10	134,9	4,691	-0,0846	-0,0802	0,0043
0,15	128,9	4,792	-0,1062	-0,0994	0,0069
0,20	123,0	4,892	-0,1280	-0,1220	0,0061
0,25	118,7	4,964	-0,1501	-0,1411	0,0089
0,30	114,0	5,044	-0,1721	-0,1649	0,0072
0,35	109,7	5,117	-0,1942	-0,1892	0,0049
0,40	105,8	5,183	-0,2163	-0,2137	0,0027
0,45	102,4	5,240	-0,2385	-0,2368	0,0017
0,50	98,9	5,299	-0,2607	-0,2623	-0,0016
0,55	96,3	5,343	-0,2829	-0,2823	0,0006
0,60	93,2	5,396	-0,3052	-0,3074	-0,0023
0,70	87,6	5,490	-0,3496	-0,3557	-0,0060
0,80	82,0	5,585	-0,3941	-0,4071	-0,0129
0,90	79,2	5,632	-0,4387	-0,4336	0,0051
1,00	73,6	5,727	-0,4832	-0,4877	-0,0045
1,10	70,8	5,774	-0,5278	-0,5150	0,0128
1,30	62,1	5,921	-0,6170	-0,5984	0,0186
1,50	52,1	6,090	-0,7061	-0,6874	0,0187
1,60	43,6	6,234	-0,7507	-0,7538	-0,0031
1,65	39,5	6,303	-0,7730	-0,7822	-0,0092
1,70	34,9	6,381	-0,7952	-0,8111	-0,0159
1,75	30,2	6,461	-0,8175	-0,8376	-0,0200
1,80	24,4	6,559	-0,8398	-0,8660	-0,0262
1,85	17,9	6,668	-0,8621	-0,8927	-0,0306
1,90	10,9	6,787	-0,8844	-0,9162	-0,0318
1,95	1,6	6,944	-0,9067	-0,9401	-0,0334
2,00	-12,0	7,174	-0,9290	-0,9638	-0,0349
2,05	-31,4	7,502	-0,9512	-0,9827	-0,0314
2,10	-80,8	8,337	-0,9732	-0,9974	-0,0242
2,15	-149,4	9,497	-0,9899	-0,9998	-0,0099

2,20	-185,7	10,110	-0,9937	-1,0000	-0,0063
2,25	-203,2	10,406	-0,9920	-1,0000	-0,0080

Tabla XIV. Experimento 2

AS	=	0,00010	0,00639	-0,09200	0,00000	30,46200	0,00000
AS	=	407,66000	17,08000	0,00000			
KS	=	-2,55022	1534,50000	0,00000	-0,00040	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					

v	E	pH	ϵ_b	ϵ_b^*	fel
0,00	132,0	4,617	-0,0505	-0,0684	-0,0180
0,05	125,9	4,720	-0,0733	-0,0854	-0,0121
0,10	120,4	4,813	-0,0964	-0,1038	-0,0074
0,15	115,6	4,894	-0,1196	-0,1226	-0,0030
0,20	111,3	4,967	-0,1429	-0,1418	0,0011
0,25	107,4	5,033	-0,1663	-0,1613	0,0050
0,30	103,9	5,092	-0,1898	-0,1807	0,0091
0,35	100,6	5,148	-0,2132	-0,2005	0,0128
0,40	97,6	5,198	-0,2368	-0,2199	0,0169
0,45	94,3	5,254	-0,2603	-0,2427	0,0175
0,50	91,1	5,308	-0,2838	-0,2664	0,0174
0,60	85,0	5,411	-0,3309	-0,3153	0,0156
0,70	79,3	5,508	-0,3780	-0,3650	0,0130
0,80	73,4	5,607	-0,4252	-0,4197	0,0055
0,95	67,8	5,702	-0,4960	-0,4735	0,0225
1,05	62,1	5,798	-0,5432	-0,5289	0,0143
1,20	56,3	5,897	-0,6141	-0,5846	0,0295
1,35	47,6	6,044	-0,6849	-0,6638	0,0211
1,45	39,6	6,179	-0,7321	-0,7294	0,0027
1,55	30,6	6,331	-0,7794	-0,7928	-0,0135
1,65	19,6	6,517	-0,8266	-0,8545	-0,0279
1,70	11,9	6,647	-0,8502	-0,8880	-0,0377
1,75	2,5	6,806	-0,8738	-0,9195	-0,0457
1,80	-10,7	7,029	-0,8974	-0,9502	-0,0528
1,85	-33,7	7,418	-0,9210	-0,9791	-0,0580
1,90	-74,7	8,111	-0,9445	-0,9957	-0,0512
1,95	-143,8	9,279	-0,9645	-0,9997	-0,0352
2,00	-178,4	9,864	-0,9773	-0,9999	-0,0226
2,05	-200,2	10,233	-0,9814	-1,0000	-0,0186

Tabla XV. Experimento 3

AS	=	-0,00049	0,00609	0,10000	0,00000	30,66200	0,00000
AS	=	409,08000	2,50000	0,00000			
KS	=	1,74961	10,29560	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					

v	E	pH	ϵ_b	ϵ_b^*	fel
0,00	133,6	4,686	-0,0743	-0,0795	-0,0052
0,05	142,9	4,529	-0,0490	-0,0565	-0,0075
0,10	155,0	4,325	-0,0252	-0,0356	-0,0104
0,15	168,8	4,091	-0,0040	-0,0203	-0,0163
0,20	178,3	3,931	0,0168	-0,0131	-0,0299
0,25	185,7	3,806	0,0370	-0,0088	-0,0458
0,30	201,3	3,542	0,0421	-0,0016	-0,0437
0,35	211,5	3,370	0,0456	0,0026	-0,0429
0,40	220,5	3,217	0,0424	0,0067	-0,0357
0,45	227,2	3,104	0,0390	0,0102	-0,0288
0,50	232,1	3,021	0,0379	0,0132	-0,0248
0,60	239,9	2,890	0,0344	0,0189	-0,0156
0,70	245,9	2,788	0,0303	0,0244	-0,0060
0,85	253,0	2,668	0,0218	0,0325	0,0106
1,10	258,5	2,575	0,0656	0,0403	-0,0254
1,15	263,2	2,496	0,0007	0,0482	0,0474
1,35	268,5	2,407	-0,0197	0,0587	0,0784
1,75	273,4	2,324	0,0435	0,0703	0,0268
2,25	279,3	2,225	0,0835	0,0870	0,0034
2,75	286,0	2,112	0,0188	0,1101	0,0912
3,25	289,9	2,046	0,0368	0,1258	0,0890
4,25	295,5	1,952	0,1171	0,1518	0,0346
5,00	298,7	1,898	0,1928	0,1684	-0,0244
8,00	309,2	1,722	0,2877	0,2331	-0,0546
8,75	311,3	1,687	0,2759	0,2479	-0,0280
9,00	311,8	1,679	0,2973	0,2515	-0,0458

Tabla XVI. Experimento 4

AS	=	0,00010	0,00634	0,10000	0,00000	30,46200	0,00000
AS	=	410,49000	8,92000	0,00000			
KS	=	-0,16509	12,94181	0,00000	-0,00064	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					

v	E	pH	ϵ_b	ϵ_b^*	fel
0,00	134,1	4,670	-0,0885	-0,0767	0,0118
0,05	143,3	4,514	-0,0640	-0,0546	0,0094
0,10	155,0	4,316	-0,0410	-0,0349	0,0061
0,15	170,8	4,049	-0,0216	-0,0182	0,0034
0,25	185,3	3,804	0,0194	-0,0087	-0,0281
0,30	200,2	3,552	0,0256	-0,0018	-0,0274
0,35	211,0	3,370	0,0280	0,0026	-0,0254
0,40	219,5	3,226	0,0270	0,0065	-0,0206
0,45	226,0	3,116	0,0254	0,0098	-0,0156
0,50	230,9	3,033	0,0253	0,0127	-0,0125
0,60	238,8	2,900	0,0229	0,0184	-0,0045
0,70	244,9	2,796	0,0195	0,0239	0,0043
0,85	251,9	2,678	0,0148	0,0317	0,0169
1,10	257,2	2,589	0,0639	0,0389	-0,0250
1,15	261,8	2,512	0,0068	0,0464	0,0397
1,35	266,8	2,428	-0,0014	0,0561	0,0575
1,75	271,0	2,357	0,0877	0,0655	-0,0223
2,25	277,5	2,247	0,1219	0,0829	-0,0390
2,75	283,4	2,148	0,1165	0,1021	-0,0145
3,25	287,7	2,076	0,1326	0,1184	-0,0142
4,25	294,4	1,964	0,1616	0,1483	-0,0133
5,00	298,4	1,897	0,1751	0,1689	-0,0062
6,00	302,6	1,827	0,2075	0,1928	-0,0146
7,00	306,2	1,767	0,2196	0,2153	-0,0043
8,00	309,1	1,718	0,2482	0,2347	-0,0135
8,75	311,2	1,683	0,2374	0,2494	0,0120
9,00	311,8	1,674	0,2418	0,2537	0,0119

Tabla XVII. Experimento 5

AS	=	-0,00004	0,00788	0,10000	0,00000	30,51200	0,00000
AS	=	412,96000	43,28000	0,00000			
KS	=	-2,68894	27,52857	0,00000	-0,00076	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					

v	E	pH	ϵ_b	ϵ_b^*	fel
0,00	116,6	4,964	-0,1031	-0,1411	-0,0381
0,05	121,5	4,882	-0,0826	-0,1195	-0,0369
0,10	128,1	4,770	-0,0623	-0,0949	-0,0326
0,15	135,9	4,638	-0,0422	-0,0717	-0,0294
0,20	146,2	4,464	-0,0229	-0,0489	-0,0260

0,25	160,3	4,226	-0,0053	-0,0282	-0,0229
0,30	178,7	3,915	0,0075	-0,0125	-0,0200
0,35	196,1	3,621	0,0131	-0,0036	-0,0167
0,40	208,5	3,411	0,0148	0,0016	-0,0131
0,45	217,7	3,255	0,0139	0,0056	-0,0083
0,50	223,2	3,162	0,0175	0,0083	-0,0092
0,60	230,1	3,047	0,0317	0,0122	-0,0195
0,70	238,4	2,907	0,0286	0,0180	-0,0106
0,80	244,9	2,797	0,0234	0,0238	0,0004
0,95	252,2	2,675	0,0167	0,0320	0,0153
1,15	261,0	2,527	-0,0147	0,0449	0,0596
1,45	268,6	2,400	-0,0282	0,0596	0,0878
2,00	273,3	2,321	0,0848	0,0707	-0,0140
2,50	280,0	2,210	0,0909	0,0898	-0,0012
3,00	285,0	2,127	0,1052	0,1067	0,0016
4,00	292,5	2,003	0,1368	0,1372	0,0004
5,00	298,3	1,908	0,1531	0,1652	0,0122
6,00	302,7	1,837	0,1817	0,1893	0,0075
7,00	306,2	1,779	0,2154	0,2104	-0,0050
8,00	309,3	1,729	0,2372	0,2302	-0,0070
8,75	311,4	1,695	0,2450	0,2443	-0,0007
9,00	312,0	1,686	0,2539	0,2484	-0,0055

Estudio del Sistema H^+ - VO_2^+ - ácido picolínico

Tabla XVIII. Experimento 1

Relación metal – ligando 1:2

AS	=	-0,00070	0,00700	0,01321	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,46200	0,00000	412,60000	12,31000	0,00000	
KS	=	-1,42550	11,48785	0,00000	0,00000		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
1,25	174,2	4,006	0,2059	0,1323	-0,0737
1,30	182,3	3,869	0,2137	0,1546	-0,0591
1,35	189,0	3,756	0,2212	0,1744	-0,0468
1,40	194,0	3,671	0,2289	0,1899	-0,0390
1,45	199,4	3,580	0,2356	0,2073	-0,0283
1,55	208,4	3,428	0,2482	0,2377	-0,0105
1,65	215,9	3,301	0,2595	0,2640	0,0045

1,75	222,0	3,198	0,2700	0,2857	0,0156
1,85	227,1	3,112	0,2802	0,3039	0,0238
2,00	231,9	3,031	0,2992	0,3212	0,0219
2,30	239,4	2,904	0,3372	0,3478	0,0106
2,50	244,5	2,818	0,3572	0,3655	0,0084
3,00	255,7	2,629	0,3944	0,4029	0,0085
3,50	263,8	2,493	0,4265	0,4291	0,0027
4,00	270,6	2,378	0,4480	0,4509	0,0029
4,50	276,1	2,285	0,4654	0,4687	0,0033
5,00	280,5	2,212	0,4834	0,4834	0,0000
6,00	287,5	2,094	0,5147	0,5083	-0,0064
7,00	293,2	1,998	0,5313	0,5305	-0,0008
8,00	297,8	1,921	0,5428	0,5503	0,0075
9,00	301,5	1,860	0,5568	0,5679	0,0111
10,00	304,6	1,808	0,5714	0,5840	0,0126

Tabla XIX. Experimento 2

Relación metal – ligando 1:2

AS	=	-0,00018	0,00700	0,01360	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,41200	0,00000	411,97000	25,36000	0,00000	
KS	=	-0,49124	-13,31130	0,00000	-0,00027		

v	E	pH	é _c	é _c *	fel
1,25	174,7	4,003	0,2191	0,1447	-0,0744
1,30	183,4	3,856	0,2264	0,1687	-0,0577
1,35	190,3	3,739	0,2335	0,1893	-0,0442
1,40	196,3	3,638	0,2402	0,2081	-0,0320
1,45	201,5	3,550	0,2466	0,2251	-0,0214
1,50	206,0	3,474	0,2528	0,2403	-0,0125
1,60	209,7	3,411	0,2695	0,2532	-0,0163
1,70	213,5	3,347	0,2854	0,2666	-0,0188
1,85	223,1	3,184	0,3006	0,3009	0,0003
2,00	228,7	3,090	0,3192	0,3212	0,0020
2,30	239,1	2,914	0,3492	0,3584	0,0092
2,50	245,7	2,802	0,3621	0,3815	0,0193
2,80	252,5	2,687	0,3855	0,4047	0,0192

3,10	257,8	2,598	0,4089	0,4224	0,0135
3,60	265,9	2,461	0,4343	0,4490	0,0146
4,10	271,7	2,364	0,4634	0,4678	0,0044
4,50	276,3	2,286	0,4727	0,4830	0,0103
5,00	280,7	2,212	0,4903	0,4979	0,0076
6,00	287,9	2,091	0,5152	0,5239	0,0087
7,00	293,1	2,003	0,5464	0,5445	-0,0019
8,00	297,7	1,926	0,5589	0,5644	0,0055
9,00	301,4	1,864	0,5736	0,5820	0,0084
10,00	304,6	1,810	0,5828	0,5985	0,0157

Tabla XX. Experimento 3

Relación metal – ligando 1:2

AS	=	-0,00018	0,00700	0,01360	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,41200	0,00000	411,97000	25,36000	0,00000	
KS	=	-0,49124	-13,31130	0,00000	-0,00027		

v	E	pH	é _c	é _c *	fel
1,25	174,2	4,012	0,2157	0,1410	-0,0747
1,30	182,9	3,865	0,2231	0,1650	-0,0582
1,35	189,7	3,750	0,2304	0,1851	-0,0453
1,40	195,9	3,646	0,2371	0,2045	-0,0326
1,45	201,1	3,558	0,2436	0,2215	-0,0221
1,50	206,1	3,473	0,2494	0,2383	-0,0111
1,60	209,8	3,411	0,2662	0,2512	-0,0150
1,70	213,7	3,345	0,2820	0,2649	-0,0171
1,85	223,2	3,184	0,2974	0,2988	0,0014
2,00	228,9	3,088	0,3159	0,3194	0,0036
2,30	239,3	2,912	0,3459	0,3566	0,0108
2,50	245,9	2,800	0,3587	0,3796	0,0209
2,80	252,7	2,685	0,3820	0,4028	0,0207
3,10	258,0	2,597	0,4058	0,4203	0,0145
3,60	266,3	2,457	0,4292	0,4473	0,0181
4,10	271,7	2,366	0,4628	0,4649	0,0022
4,50	276,8	2,280	0,4642	0,4816	0,0174
5,00	280,7	2,214	0,4910	0,4949	0,0040

6,00	287,7	2,097	0,5229	0,5200	-0,0029
7,00	293,3	2,003	0,5439	0,5419	-0,0020
8,00	298,0	1,924	0,5531	0,5621	0,0091
9,00	301,6	1,864	0,5729	0,5792	0,0063
10,00	304,8	1,811	0,5835	0,5957	0,0121

Tabla XXI. Experimento 4

Relación metal – ligando 1:4

AS	=	0,01308	0,00700	0,02673	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,36200	0,00000	412,29000	13,11000	0,00000	
KS	=	3,74144	-10,11918	0,00000	-0,00198		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
0,80	151,4	4,474	0,4985	0,4594	-0,0391
0,90	156,2	4,392	0,5088	0,4648	-0,0441
0,95	161,2	4,308	0,5138	0,4700	-0,0438
1,00	166,9	4,212	0,5186	0,4756	-0,0430
1,05	173,6	4,098	0,5232	0,4821	-0,0411
1,10	181,0	3,973	0,5274	0,4895	-0,0379
1,15	188,5	3,846	0,5313	0,4977	-0,0336
1,20	195,9	3,721	0,5348	0,5069	-0,0279
1,25	202,6	3,608	0,5379	0,5163	-0,0215
1,30	208,5	3,508	0,5407	0,5257	-0,0150
1,35	213,6	3,422	0,5433	0,5347	-0,0086
1,40	217,1	3,363	0,5464	0,5415	-0,0049
1,50	224,3	3,241	0,5515	0,5566	0,0052
1,60	230,2	3,141	0,5562	0,5705	0,0143
1,75	237,2	3,023	0,5631	0,5885	0,0254
2,00	243,0	2,925	0,5798	0,6048	0,0250
2,20	249,1	2,822	0,5880	0,6229	0,0348
2,40	254,1	2,737	0,5959	0,6385	0,0426
2,80	260,2	2,634	0,6177	0,6587	0,0410
3,20	265,3	2,548	0,6382	0,6763	0,0381
4,00	274,2	2,398	0,6717	0,7088	0,0371
5,00	282,0	2,266	0,7126	0,7394	0,0268
6,00	288,3	2,159	0,7467	0,7659	0,0192

7,00	293,1	2,078	0,7813	0,7876	0,0062
8,00	297,0	2,012	0,8155	0,8063	-0,0092
9,00	300,6	1,951	0,8423	0,8244	-0,0179
10,00	303,4	1,904	0,8745	0,8394	-0,0351

Tabla XXII. Experimento 5

Relación metal – ligando 1:4

AS	=	0,01295	0,00700	0,02660	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,36200	0,00000	412,29000	23,98000	0,00000	
KS	=	4,78046	-116,55092	0,00000	-0,00196		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
0,60	136,0	4,751	0,4763	0,4343	-0,0419
0,80	145,6	4,589	0,4972	0,4487	-0,0485
0,90	154,3	4,442	0,5074	0,4592	-0,0482
0,95	159,2	4,359	0,5125	0,4645	-0,0479
1,00	164,8	4,265	0,5174	0,4702	-0,0472
1,05	171,1	4,158	0,5221	0,4764	-0,0457
1,10	178,4	4,035	0,5265	0,4836	-0,0429
1,15	186,1	3,904	0,5306	0,4917	-0,0389
1,20	200,9	3,654	0,5321	0,5102	-0,0219
1,25	207,0	3,551	0,5351	0,5195	-0,0156
1,30	212,2	3,463	0,5379	0,5284	-0,0096
1,35	216,3	3,394	0,5409	0,5360	-0,0049
1,40	220,1	3,330	0,5437	0,5436	-0,0001
1,50	227,1	3,210	0,5485	0,5590	0,0105
1,60	230,0	3,161	0,5561	0,5660	0,0098
1,75	237,4	3,036	0,5629	0,5849	0,0220
2,00	245,0	2,907	0,5766	0,6063	0,0297
2,20	250,8	2,808	0,5850	0,6238	0,0389
2,40	254,7	2,742	0,5956	0,6362	0,0407
2,80	261,4	2,628	0,6153	0,6585	0,0433
3,20	267,1	2,531	0,6325	0,6785	0,0460
4,00	275,3	2,390	0,6680	0,7090	0,0409
5,00	283,1	2,256	0,7068	0,7402	0,0334
6,00	288,9	2,156	0,7440	0,7654	0,0214

7,00	293,7	2,073	0,7764	0,7876	0,0113
8,00	297,4	2,008	0,8112	0,8060	-0,0052
9,00	300,9	1,947	0,8369	0,8244	-0,0125
10,00	303,7	1,897	0,8645	0,8402	-0,0243

Tabla XXIII. Experimento 6

Relación metal – ligando 1:4

AS	=	0,01299	0,00700	0,02664	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,36200	0,00000	412,32000	21,41000	0,00000	
KS	=	3,68951	-30,51162	0,00000	-0,00199		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
0,60	137,8	4,703	0,4757	0,4397	-0,0360
0,80	151,9	4,465	0,4964	0,4584	-0,0379
0,90	156,8	4,382	0,5067	0,4638	-0,0429
0,95	162,0	4,294	0,5116	0,4692	-0,0425
1,00	167,5	4,201	0,5165	0,4746	-0,0419
1,05	174,0	4,091	0,5211	0,4809	-0,0401
1,10	181,6	3,963	0,5253	0,4886	-0,0367
1,15	189,0	3,838	0,5292	0,4968	-0,0323
1,20	196,4	3,712	0,5326	0,5061	-0,0265
1,25	203,0	3,601	0,5357	0,5155	-0,0201
1,30	208,9	3,501	0,5385	0,5251	-0,0134
1,35	214,1	3,413	0,5410	0,5344	-0,0066
1,40	217,6	3,354	0,5441	0,5412	-0,0029
1,50	225,0	3,229	0,5489	0,5571	0,0082
1,60	230,9	3,129	0,5535	0,5711	0,0176
1,75	237,9	3,011	0,5601	0,5893	0,0292
2,00	243,4	2,918	0,5771	0,6049	0,0278
2,20	249,5	2,815	0,5852	0,6231	0,0379
2,40	254,3	2,734	0,5935	0,6382	0,0447
2,80	260,1	2,636	0,6162	0,6575	0,0412
3,20	265,3	2,548	0,6365	0,6755	0,0390
4,00	274,1	2,399	0,6706	0,7075	0,0369
5,00	282,3	2,260	0,7082	0,7397	0,0315
6,00	288,2	2,160	0,7456	0,7649	0,0193

7,00	293,0	2,078	0,7802	0,7866	0,0064
8,00	296,8	2,014	0,8160	0,8049	-0,0111
9,00	300,5	1,951	0,8409	0,8236	-0,0173
10,00	303,1	1,907	0,8775	0,8375	-0,0400

Tabla XXIV. Experimento 7

Relación metal – ligando 1:8

AS	=	0,04074	0,00700	0,05439	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,36200	0,00000	412,28000	22,39000	0,00000	
KS	=	3,47466	90,07855	0,00000	-0,00271		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
0,00	145,2	4,574	0,6987	0,6974	-0,0013
0,25	150,7	4,481	0,7116	0,7061	-0,0054
0,50	159,4	4,334	0,7243	0,7172	-0,0071
0,75	167,9	4,190	0,7370	0,7256	-0,0114
1,00	182,8	3,938	0,7490	0,7364	-0,0126
1,15	191,1	3,798	0,7559	0,7414	-0,0145
1,30	201,1	3,629	0,7623	0,7473	-0,0150
1,45	216,0	3,377	0,7665	0,7572	-0,0093
1,55	222,6	3,266	0,7694	0,7626	-0,0067
1,65	228,3	3,170	0,7720	0,7681	-0,0038
1,75	233,3	3,086	0,7743	0,7736	-0,0007
1,85	237,3	3,019	0,7768	0,7786	0,0018
2,00	242,5	2,931	0,7804	0,7860	0,0056
2,25	245,6	2,879	0,7903	0,7910	0,0006
2,50	252,0	2,771	0,7958	0,8024	0,0065
3,00	259,3	2,649	0,8104	0,8179	0,0075
4,00	269,9	2,472	0,8381	0,8457	0,0075
4,50	274,8	2,391	0,8488	0,8608	0,0119
5,00	278,3	2,333	0,8616	0,8726	0,0110
6,00	284,2	2,235	0,8860	0,8945	0,0085
7,00	289,1	2,155	0,9089	0,9147	0,0057
8,00	292,8	2,094	0,9337	0,9312	-0,0025
9,00	296,2	2,039	0,9563	0,9473	-0,0091
10,00	299,1	1,991	0,9785	0,9620	-0,0165

Tabla XXV. Experimento 8

Relación metal – ligando 1:8

AS	=	0,04166	0,00700	0,05531	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,36200	0,00000	413,09000	26,96000	0,00000	
KS	=	3,36001	48,77465	0,00000	-0,00278		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
0,00	145,0	4,589	0,7024	0,6998	-0,0027
0,25	151,0	4,487	0,7151	0,7096	-0,0055
0,50	158,6	4,359	0,7277	0,7196	-0,0081
0,75	168,4	4,193	0,7401	0,7295	-0,0106
0,90	178,1	4,029	0,7472	0,7370	-0,0102
1,05	185,8	3,899	0,7543	0,7419	-0,0123
1,20	199,6	3,666	0,7602	0,7500	-0,0103
1,35	211,4	3,466	0,7655	0,7573	-0,0083
1,50	219,1	3,336	0,7709	0,7629	-0,0080
1,65	227,8	3,189	0,7750	0,7706	-0,0044
1,75	230,4	3,146	0,7788	0,7733	-0,0056
1,85	234,9	3,070	0,7813	0,7783	-0,0030
2,00	240,5	2,976	0,7850	0,7856	0,0006
2,25	246,6	2,873	0,7922	0,7948	0,0026
2,50	251,5	2,791	0,7994	0,8034	0,0040
2,75	256,0	2,715	0,8059	0,8123	0,0063
3,00	259,3	2,659	0,8133	0,8195	0,0062
3,50	265,8	2,550	0,8259	0,8354	0,0095
4,00	270,9	2,465	0,8384	0,8497	0,0112
5,00	278,5	2,338	0,8638	0,8742	0,0104
6,00	284,2	2,243	0,8889	0,8953	0,0064
7,00	289,1	2,162	0,9116	0,9154	0,0038
8,00	293,1	2,096	0,9341	0,9333	-0,0008
9,00	296,4	2,041	0,9569	0,9491	-0,0078
10,00	299,4	1,992	0,9780	0,9643	-0,0138

Tabla XXVI. Experimento 9

Relación metal – ligando 1:8

AS	=	0,04148	0,00700	0,05513	0,10000	0,00000	0,00000
AS	=	35,36200	0,00000	413,21000	26,66000	0,00000	
KS	=	3,21425	43,66774	0,00000	-0,00274		

v	E	pH	ϵ_c	ϵ_c^*	fel
0,00	145,2	4,585	0,7022	0,6994	-0,0028
0,25	151,1	4,485	0,7149	0,7090	-0,0059
0,50	158,8	4,355	0,7275	0,7191	-0,0084
0,75	168,6	4,189	0,7399	0,7289	-0,0111
0,90	178,4	4,024	0,7471	0,7364	-0,0107
1,05	186,0	3,895	0,7541	0,7413	-0,0129
1,20	199,8	3,662	0,7601	0,7493	-0,0108
1,35	211,6	3,463	0,7654	0,7567	-0,0088
1,50	219,4	3,331	0,7708	0,7624	-0,0083
1,65	228,1	3,184	0,7749	0,7703	-0,0046
1,75	230,8	3,139	0,7786	0,7730	-0,0056
1,85	235,3	3,063	0,7810	0,7782	-0,0029
2,00	240,8	2,970	0,7847	0,7854	0,0006
2,25	246,9	2,867	0,7919	0,7947	0,0028
2,50	251,8	2,785	0,7990	0,8034	0,0044
2,75	256,4	2,708	0,8054	0,8126	0,0072
3,00	259,7	2,652	0,8127	0,8199	0,0072
3,50	266,1	2,545	0,8253	0,8357	0,0104
4,00	271,3	2,457	0,8374	0,8504	0,0130
5,00	278,6	2,335	0,8635	0,8742	0,0107
6,00	284,2	2,242	0,8889	0,8950	0,0061
7,00	289,0	2,162	0,9122	0,9148	0,0025
8,00	293,1	2,095	0,9341	0,9331	-0,0010
9,00	296,5	2,038	0,9560	0,9495	-0,0066
10,00	299,3	1,992	0,9788	0,9637	-0,0151