

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**  
**CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCION (CES)**



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DEL  
VANADIO (IV,V) CON EL ÁCIDO TRANS-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO-N,N,N',N'-  
TETRAACÉTICO (CDTA)**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela,  
por el Br. Irandy Antonieta Leal Aguin  
para optar al título de Licenciada en  
Química

Caracas, Mayo de 2013

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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DEL  
VANADIO (IV,V) CON ÁCIDO EL TRANS-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO-N,N,N',N'-  
TETRAACÉTICO (CDTA)**

Presentado por la Br. Irandy Antonieta Leal Aguin, C.I. 19.028.796, 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. Manuel Caetano

---

Dr. Julio Osuna

Drs. Mary Lorena Araujo y José Daniel Martínez, Profesores e Investigadores Titular y Asistente de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DEL  
VANADIO (IV,V) CON ÁCIDO EL TRANS-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO-N,N,N',N'-  
TETRAACÉTICO (CDTA)**

Que presenta la Br Irandy Antonieta Leal Aguin, C.I. 19.028.796, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y por ello autorizamos su presentación.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

---

Dr. José Daniel Martínez  
(Tutor)

## RESUMEN

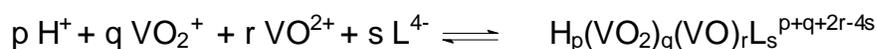
En el presente trabajo fueron estudiados los sistemas:  $H^+$  - CDTA y  $H^+$  - V(IV,V) - CDTA por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  en KCl 3,0 M (medio iónico inerte) y a 25°C. El análisis de los datos mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP arrojó los siguientes resultados.

- Para el sistema  $H^+$  - CDTA se obtuvieron las siguientes constantes de acidez en términos de  $pK_a$

**Tabla I.** Constantes de acidez en términos de los valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -CDTA( $H_4L$ ), (KCl 3,0 M, 25 °C).

Reacción	$pK_a$ ( $3\sigma$ )
$6H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_6L^{2+}$	1,1(5)
$5H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_5L^+$	1,7(1)
$4H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_4L$	2,6(1)
$3H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_3L^-$	3,57(9)
$2H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_2L^{2-}$	6,39(9)
$H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons HL^{3-}$	11,71(5)
<b>Dispersión <math>\sigma(\theta_L)</math></b>	0,054

- Para el sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  se determinaron los siguientes complejos con sus respectivas constantes de formación  $\beta_{pqrs}$  de acuerdo con la reacción general, donde L representa el ligando CDTA.



**Tabla II.** Constantes de formación en términos de los valores de  $\log \beta_{pqrs}$  de los complejos encontrados para el sistema  $H^+ - V(V,IV) - CDTA$ . (KCl 3,0 M ,25°C).

Complejos	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$		
$[H_5V_2O_3L]^{4+}$	47,9(>48,2)	47,9(>48,2)	48,0(2)
$[H_4V_2O_3L]^{3+}$	46,99(5)	47,00(5)	46,98(4)
$[H_3V_2O_3L]^{2+}$	44,9(1)	44,9(1)	44,8(1)
$HV_2O_3L$	41,17(5)	41,18(6)	41,21(4)
$[V_2O_3L]^-$	38,96(4)	38,97(4)	38,93(4)
$[OHV_2O_3L]^{2-}$	36,09(4)	36,10(4)	36,07(4)
$[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$	31,62(7)	31,63(7)	31,63(7)
$\sigma(\theta_B)$	0,073		
$\sigma(\theta_C)$		0,073	
$\sigma(\theta_L)$			0,055

$\theta_L = (H - h) / L$  es el n° medio de moles de protones asociados por mol de ligando.

$\theta_B = ((H - h) / B)$  es el n° medio de moles de protones asociados por mol de vanadio(V).

$\theta_C = ((H - h) / C)$  es el n° medio de moles de protones asociados por mol de vanadio(IV).

## **AGRADECIMIENTOS**

A dios gracias por permitirme vivir y darme la salud, la inteligencia, la fortaleza y la paciencia para alcanzar todas y cada una de las metas que me he propuesto.

A mi madre bella Amada, que me ha apoyado en cada momento de mi vida, me siento tan afortunada de tenerte en mi vida, eres la mejor madre del mundo. Gracias por todo lo que me has dado. Sin ti esto no fuera sido posible y este es mi regalo en agradecimiento a tu esfuerzo y sacrificio. Te amo mami.

Al amor de mi vida Nel Rafael, gracias por tu ayuda, por siempre querer lo mejor para mi, por entender y aguantar mi carácter, se que no es fácil. Te amo y espero compartir mi vida y mis futuros logros contigo.

A todos mis profesores de la Universidad Central de Venezuela por proporcionarme todos los conocimientos para lograr culminar mis estudios universitarios y convertirme en una profesional.

Gracias a la Profesora Mary Lorena por permitirme trabajar con ella en este proyecto, por su ayuda y comprensión. Por ser una profesora clase aparte con sus alumnos.

Gracias al profesor José Daniel por toda la ayuda brindada, por responder mis dudas, por esa gran paciencia que lo caracteriza. Me llevo un grato recuerdo de mis dos tutores.

A todos mis compañeros de estudio y en especial a mis amigas Endrina, Magdalena, Erika, Yeri por todos los momentos buenos y malos que compartimos para lograr esta meta. Las quiero mucho.

## ÍNDICE

	Pág.
SÍMBOLOS	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Generalidades del Vanadio	3
1.2. Química del vanadio (IV)	9
1.3. Química del vanadio (V)	13
1.4. Complejos de vanadio de valencia mixta (IV,V)	18
1.5. Ligandos aminopolicarboxílicos	20
1.5.1. Ácido <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano- <i>N,N,N',N'</i> -tetraacético,	21
CDTA	
1.6. Complejos V(IV) - CDTA	23
1.7. Complejos V(V) - CDTA	24
1.8. Complejos V (IV,V) - CDTA	25
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	26
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constante de estabilidad.	27
3. OBJETIVOS	33
3.1. Objetivo general	34
3.2. Objetivos específicos	34
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
4.1. Reactivos y Disoluciones	36
4.2. Instrumentos de medida	37
4.3. Medidas de fuerzas electromotrices emf(H)	38
4.4. Procedimiento de medidas para el sistema H <sup>+</sup> - CDTA	40
4.5. Procedimiento de medidas para el sistema H <sup>+</sup> - V(IV,V) – CDTA	41
4.6. Tratamiento de los datos	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43

5.1. Sistema $H^+$ - CDTA	44
5.2. sistema $H^+$ - V(IV,V) – CDTA	47
6. CONCLUSIONES	60
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

## SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales analíticas de H <sup>+</sup> , vanadio(V), vanadio(IV) y ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)
h, b, c, l	Concentraciones en equilibrio de H <sup>+</sup> , vanadio(V), vanadio(IV) y ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)
$\beta_{pqrs}$	Constante de estabilidad de un complejo $H_pB_qC_rL_s^{p+q+r-s}$ , brevemente (p, q, r, s)
$C_{pqrs}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r, s)
$\phi_{pqrs}$	Producto de coeficientes de actividad
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV) de la pila REF// <b>S</b> /EV
E <sub>o</sub>	Potencial estándar del electrodo (mV) de pila REF// <b>S</b> /EV
<b>S</b>	Disolución contenida en el reactor
EV	Electrodo de vidrio de la pila REF// <b>S</b> /EV
REF	Semipila de referencia de la pila REF// <b>S</b> /EV
{H}	Disolución madre de ácido fuerte (HCl 100 mM, KCl 3,0 M)
{OH}	Disolución madre de base fuerte (KOH 100 mM, KCl 3,0 M)
{mi}	Medio iónico inerte KCl 3,0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida de la pila: REF // <b>S</b> / EV
M, mM	Mol/L, milimo/L
<i>pH</i>	-log h
$\sigma$	Dispersión, $\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns-np)-nk)}}$
U	Suma de mínimos cuadrados
$\theta_L, \theta_B, \theta_c$	Nº medio de moles de H <sup>+</sup> asociados por mol de ligando, de V(V) y V(IV) respectivamente

## **1. INTRODUCCIÓN**

## 1.1. Generalidades del vanadio

El vanadio es un metal gris plateado y fue descubierto en 1802-1803 por Don Andrés M. del Río en México a partir del mineral de plomo pardo (vanadinita) llamado “pancromio”, un nombre referido a la variedad de colores que el vanadio despliega cuando pasa por sus diversos estados de oxidación. Del Río lo rebautizó “eritronio” porque “las sales del nuevo elemento se tornan rojas cuando se tratan con fuego y ácidos”. Poco después de su descubrimiento, Del Río quedó aparentemente convencido de que tan solo había hallado una nueva forma de cromo, y se desdijo de su descubrimiento. El elemento fue redescubierto por el químico sueco N.G. Sefström en 1831, en minerales de hierro del sur de Suecia y lo llamó “vanadin” (vanadio) en honor de Vanadis, la diosa de la belleza de los antiguos arios, debido a que sus sales presentaban hermosos colores. En el mismo año, Wöhler estableció la identidad del eritronio como vanadio.<sup>1</sup>

Este elemento químico es designado por el símbolo V y se encuentra ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5 de la tabla periódica, su número atómico es 23 y su peso atómico es de 50,95 g/mol. Posee la configuración electrónica [Ar] 3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup> con sus capas internas completas y tiene 2 isótopos estables.<sup>2</sup> Un isótopo estable V (51) (que supone el 99,76 % del vanadio natural) y el isótopo V (50), radiactivo con un periodo de semi-desintegración de 6,10<sup>15</sup> años (que supone el 0,24 % del vanadio natural). También se han detectado isótopos artificiales con números másicos entre 46 y 54, todos ellos muy inestables, en los productos residuales de las reacciones de fisión en las bombas atómicas.<sup>2</sup>

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, pero en baja abundancia, en una proporción aproximada del 0,02% .<sup>2</sup> Después del molibdeno, el vanadio es el segundo metal de transición más abundante en disolución en el océano (Mo, 100 nM; contra V, 35 nM), incluso más que el hierro, que tiene una concentración mucho menor (2.5 nM) y presenta principalmente la forma del par iónico  $\text{Na}^+\text{H}_2\text{VO}_4^-$ . En la corteza terrestre es más abundante que flúor, cloro, cobre, zinc y molibdeno.

Debido a su amplio uso como catalizador en procesos industriales, la concentración de vanadio se incrementa cada día en la atmósfera. En la biosfera, el vanadio se encuentra en mayor proporción en la flora y fauna marina, aunque alcanza una importante concentración en hongos y otras especies terrestres menores. El hombre obtiene este elemento en alimentos como (en orden de concentración creciente) carnes, leguminosas, cereales, hígado, pescado, espinacas, hongos, ostras y calamares.<sup>3</sup>

El vanadio no se encuentra nunca en estado nativo, pero está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la patronita,  $\text{VS}_4$ , la vanadinita,  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  y la carnotita,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , **figura 1**, este último es más importante como mineral de uranio, pero por lo general también se recupera el vanadio. También se encuentra en la bauxita, así como, en minas de carbón, crudos pesados y alquitrán. El vanadio muy puro es difícil de obtener ya que es muy reactivo con respecto al oxígeno, nitrógeno y carbono. El metal puro, **figura 2**, o casi puro se puede preparar por proceso de Boer Van Arkel siendo un metal de color gris acero, duro, dúctil y resistente a la corrosión.<sup>2</sup>



**Figura 1.** a) Vanadinita,<sup>4</sup> (b) Patronita <sup>5</sup>, c) Carnotita.<sup>6</sup>



**Figura 2.** Vanadio en estado metálico.<sup>7</sup>

El vanadio se utiliza ampliamente en los procesos industriales, incluyendo la producción de aleaciones de acero y de hierro colado manufacturándose principalmente una aleación de hierro llamada ferrovanadio,<sup>2,8</sup> en aleaciones resistentes a la temperatura, en la industria del vidrio, en la fabricación de pigmentos y pinturas, para electrodos de soldadura por arco de revestimiento y como catalizador. Su uso con metales no ferrosos es de particular importancia en la industria de la energía atómica, en la construcción de aeronaves y la tecnología espacial. Los compuestos de vanadio liberados en grandes cantidades, principalmente por la combustión de combustibles fósiles y también de diversos procesos industriales, se precipitan sobre el suelo drenado por la lluvia y el agua subterránea y puede ser directamente absorbido por las plantas.<sup>8</sup>

El vanadio posee una amplia gama de estados de oxidación que van desde el -1 hasta el +5. Muchos de los compuestos del vanadio tienen colores característicos, lo compuestos derivados de los estados de oxidación inferiores actúan como agentes reductores, mientras que los de vanadio(V) son agentes oxidantes.<sup>9</sup>

A continuación en la **tabla 1** se muestra más detalles de la estequiometría del vanadio en sus diferentes estados de oxidación.

**Tabla 1.** Estados de oxidación y estequiometría del vanadio.<sup>2</sup>

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometría	Ejemplos
V <sup>-1</sup> , d <sup>6</sup>	6	Octaédrica	V(CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup> , Li [V (bipi) <sub>3</sub> ].4C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
V <sup>0</sup> , d <sup>5</sup>	6	Octaédrica	V(CO) <sub>6</sub> , V(bipi) <sub>3</sub>
V <sup>I</sup> , d <sup>4</sup>	6	Octaédrica Piramidal	[V(bipi) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>4</sub>
V <sup>II</sup> , d <sup>3</sup>	6	Octaédrica	[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [V(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>
V <sup>III</sup> , d <sup>2</sup>	3	Plana	V[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> , V{CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
	4	Tetraédrica	[VCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	5	Bpt	<i>Trans</i> -VCl <sub>3</sub> (SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , VCl <sub>3</sub> (NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	6	Octaédrica	[V(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [V(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> , VF <sub>3</sub>
	7	Bipiramidal pentagonal	K <sub>4</sub> [V(CN) <sub>7</sub> ].2H <sub>2</sub>
V <sup>IV</sup> , d <sup>1</sup>	4	Tetraédrica	VCl <sub>4</sub> , V(Net <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , V(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	5	Piramidal tetragonal	VO(acac) <sub>2</sub> , PCl <sub>4</sub> <sup>+</sup> VCl <sub>5</sub> <sup>-</sup>
	6	Bpt Octaédrica	VOCl <sub>2</sub> <i>trans</i> -(NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> (rutilo), K <sub>2</sub> VCl <sub>6</sub> , VO(acac) <sub>2</sub> pi
V <sup>V</sup> , d <sup>0</sup>	8	Dodecaédrica	VCl <sub>4</sub> (diars) <sub>2</sub> , V(S <sub>2</sub> CMe) <sub>4</sub>
	4	Tetraédrica (C <sub>3v</sub> )	VOCl <sub>3</sub>
	5	Bpt	VF <sub>5(g)</sub>
	6	Octaédrica	VF <sub>5(s)</sub> , Ve <sub>6</sub> <sup>-</sup> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (muy distorsionado, casi bpt con un O distante); [VO <sub>2</sub> ox <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup> , V <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
	7	Bipiramidal pentagonal	VO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub> CN, VO(Et <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>

El vanadio en medio acuoso presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación, cada uno de los cuales exhiben características y propiedades diferentes. En la **tabla 2** se resume las características del vanadio en disolución acuosa.

**Tabla 2.** Características generales del vanadio en disolución acuosa.<sup>10</sup>

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

Hay un creciente interés en la bioquímica del vanadio, ya que juega un papel importante en los sistemas biológicos exhibiendo una variedad de bioactividades, aunque no se conoce del todo este papel. El estudio del comportamiento químico de este elemento permitirá entender los mecanismos de su acción biológica. En los últimos años se ha descubierto la actividad insulínica del vanadio(V) y la presencia de este elemento en los centros activos de bromoperoxidasas y nitrogenasas. Con las investigaciones se pretende encontrar formulaciones adecuadas para su uso en productos farmacéuticos para el tratamiento de la diabetes.<sup>3</sup>

Los primeros estudios *in vivo* de la posible acción antidiabética del vanadio se emprendieron a inicio de la década de los 80, realizándose pruebas con ratas diabéticas STZ (modelos de ratas con diabetes mellitus tipo 1 inducidas por streptozotocina) con sulfato de vanadilo y ortovanadato de sodio; ambas sales de vanadio, no sólo disminuyeron el nivel de glucosa en la sangre, sino que también la glucosuria y poliuria, comprobándose efectos similares a los de la insulina.

Estudios posteriores mostraron que el vanadio estimula el transporte y oxidación de glucosa, síntesis de glicógeno y lipogénesis; así como también inhibición de lipólisis y gluconeogénesis (generación hepática de glucosa). Aunque los mecanismos por los cuales el vanadio ejerce estos efectos aún no han sido totalmente esclarecidos, se han realizado numerosos ensayos para determinar cómo actúa el vanadio.<sup>11</sup>

Las intoxicaciones crónicas o agudas con vanadio son poco frecuentes presentándose principalmente en personas expuestas laboralmente a compuestos o derivados del elemento.<sup>12</sup> En humanos la toxicidad aguda de los compuestos de vanadio es baja y no es sistémica.<sup>3</sup> Sin embargo, el aumento en los niveles de vanadio

atmosférico en forma de  $V_2O_5$ , generados por la combustión de petróleos y otros combustibles que contienen vanadio ha causado una creciente preocupación por los riesgos a la exposición y efectos toxicológicos finales para el ser humano.<sup>12</sup>

La toxicidad del vanadio depende marcadamente de la ruta de ingreso al organismo, así como también de la estructura química del compuesto, de la solubilidad, del estado de oxidación y de la biotransformación que ocurra por el metabolismo.<sup>12,13</sup> Los compuestos de vanadio(V) son más tóxicos que los de valencia menor, debido probablemente a su más fácil adsorción. El tracto respiratorio superior es el sistema usualmente más agredido en exposiciones ocupacionales y los compuestos de vanadio, especialmente el  $V_2O_5$ , irritan fuertemente las vías respiratorias y los ojos. En cuadros agudos, se produce rinitis, conjuntivitis, dificultades respiratorias y la aparición de un color verdoso en la lengua, en casos severos se presentan cuadros similares al asma. En experiencias con animales también se han reportado desórdenes gastrointestinales, palpitations cardíacas, fatiga, problemas renales y desórdenes metabólicos y neurológicos.<sup>12</sup>

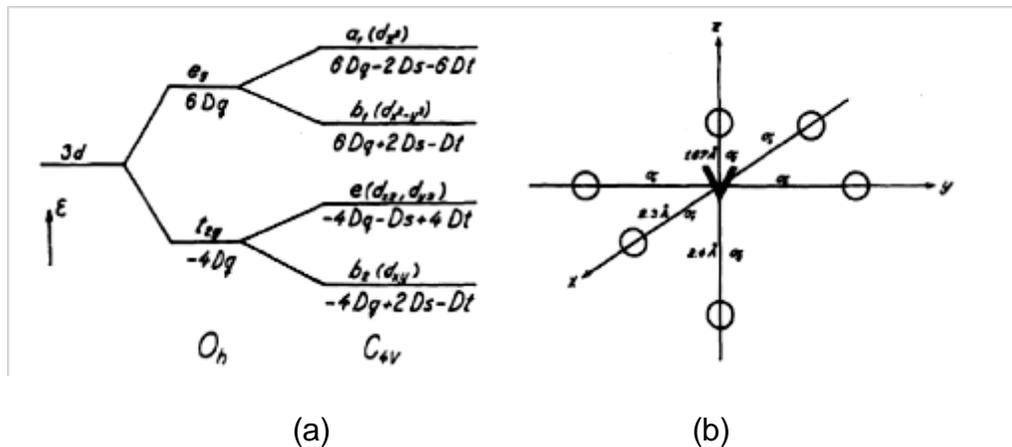
## 1.2. Química del vanadio (IV)

Este estado de oxidación es bien conocido y el más estable bajo condiciones ordinarias. Así, las disoluciones acuosas de V(III) son oxidadas por el aire a V(IV) y el V(V) es fácilmente reducido a V(IV) por agentes reductores suaves.

El dióxido de vanadio ( $VO_2$ ), se obtiene por reducción suave del pentóxido de vanadio, siendo un método clásico la fusión con un ácido oxálico. Es un óxido de color azul oscuro, posee un comportamiento anfótero disolviéndose con igual facilidad tanto en ácidos como en bases.<sup>2</sup> La reacción con disoluciones acuosas de ácidos da origen a

disoluciones que contienen  $\text{VO}^{2+}$ . A partir de las disoluciones alcalinas pueden aislarse compuestos de tipo vanadato (IV). Se pueden obtener también otro tipo de vanadatos derivados del estado +4 que se forman por reacción entre el dióxido y los óxidos alcalinotérreos a temperaturas elevadas en el vacío. <sup>14</sup>

Los compuestos de vanadio(IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O}_5)^{2+}]$  de configuración electrónica externa  $d^1$ . La química del vanadio (IV) está dominada por la formación de oxo-especies y se conoce un amplio rango de compuestos del ion vanadilo. Este catión es uno de los iones diatómicos más estables que se conocen, tiene una geometría de bipirámide tetragonal y pertenece al grupo puntual  $C_{4v}$ , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él, **figura 3**. <sup>15,16,17</sup>

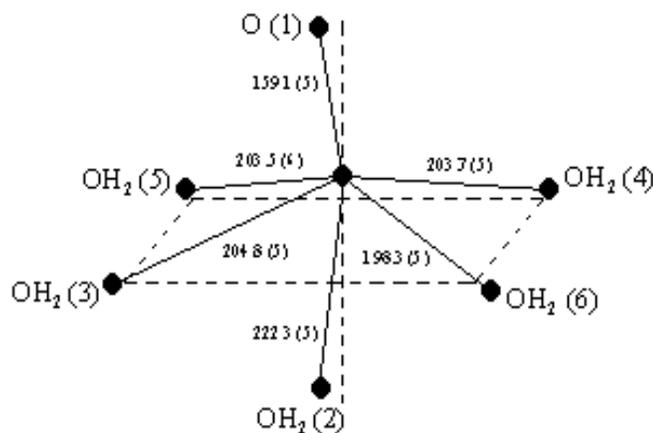


**Figura 3.** (a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida  $C_{4v}$  con  $(3D_s - 5D_t) > 0$ ; (b) Estructura del ión complejo  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . <sup>17</sup>

Las disoluciones de  $\text{VO}^{2+}$  ( $\text{pH} < 2$ ) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio(V) con  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SH}_2$  y  $\text{HCl}$  concentrado, así como por reducción a potencial controlado ( $680 \text{ mV vs. Pt}(\text{H}_2)$ ). Pero, el método más conveniente

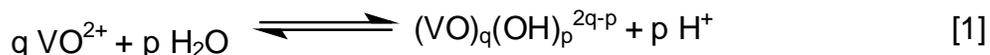
consiste en saturar de iones  $\text{VO}^{2+}$  una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial  $\text{VOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ , cuidadoso lavado con agua y extracción del V(IV) de la misma por elusión con una disolución del medio iónico deseado.<sup>18</sup>

La química del Vanadio (IV) en disolución se basa exclusivamente en la del ión vanadilo  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , brevemente  $\text{VO}^{2+}$ , **figura 4**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo  $2 \leq \text{pH} \leq 3$  formando las especies  $[\text{VOOH}]^+$ ,  $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  y  $\text{VO}(\text{OH})_2$ .<sup>17,19,20</sup> A  $\text{pH}$  4 precipita el hidróxido gris pardo  $\text{VO}(\text{OH})_2$ , el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como  $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$ ,<sup>21</sup>  $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$ .<sup>22</sup>



**Figura 4.** Estructura del ion vanadilo en la sal  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>19</sup>

En la **tabla 3** se reúnen los valores de las constantes de hidrólisis de las hidroxo-especies de V(IV), obtenidas en KCl 3,0 M y a 25 °C, según la reacción general [1].



**Tabla 3.** Especies y constantes reportadas para la hidrólisis del ion  $\text{VO}^{2+}$  en KCl 3,0 M y a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotriz,  $emf(\text{H})$ .<sup>18</sup>

Especie	$-\log \beta_{pq}(3\sigma)$
$[\text{VO}(\text{OH})]^+$	6,4 (> 5,6) <sup>a</sup>
$[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	7,45 (4)
$\text{VO}(\text{OH})_2$	10,0 (>9,7) <sup>a</sup>
$\sigma(\theta_B)$	0,002

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

Los complejos del ión  $\text{VO}^{2+}$  suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos como F, O y N. En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipirámide tetragonal, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal. Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ión  $\text{VO}^{2+}$  y presentan otras propiedades físicas características, como bandas de IR en el intervalo 950 a 100  $\text{cm}^{-1}$ , características del enlace  $\text{V}=\text{O}$ , el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia  $\text{V}=\text{O}$  muy corta (1,55 – 1,68) Å.<sup>23,24</sup>

El catión  $\text{VO}^{2+}$  forma complejos con acetyl acetona, salicilaldehído, oxalato, EDTA, etc; más estables que los formados con otros iones bivalentes de similar tamaño

y simetría esférica, debido a que su carga efectiva es  $> 2$ , en razón de la alta electronegatividad del oxígeno apical al ligado. Ubicando al catión vanadilo en la serie de Irving – Williams en las cercanías del ion  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>25</sup>

Los compuestos de V(IV) pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, lo que depende en parte de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones de reacción. El enlace del grupo VO puede considerarse como un enlace múltiple, en el que el enlace  $\pi$  se produce por una donación electrónica O-V del tipo  $p\pi-d\pi$ . El carácter aceptor de electrones del vanadio frente al oxígeno del grupo VO se ve afectado frente a ligandos dadores, que aumentan la densidad electrónica sobre el metal y disminuyen sus propiedades aceptoras frente al oxígeno. Este hecho produce una disminución en el carácter de doble enlace V=O, que puede ser detectado por espectroscopia infrarroja, por el desplazamiento de la banda V=O, que deberá ser de diferente magnitud según el carácter dador del ligando utilizado.<sup>26</sup>

Los compuestos de V(IV) son paramagnéticos, presentando, a temperatura ambiente, valores de  $\mu = 1,7-1,8$  M.B., como corresponde a un electrón desapareado ( $d^1$ ).<sup>26</sup>

### 1.3 Química del vanadio (V)

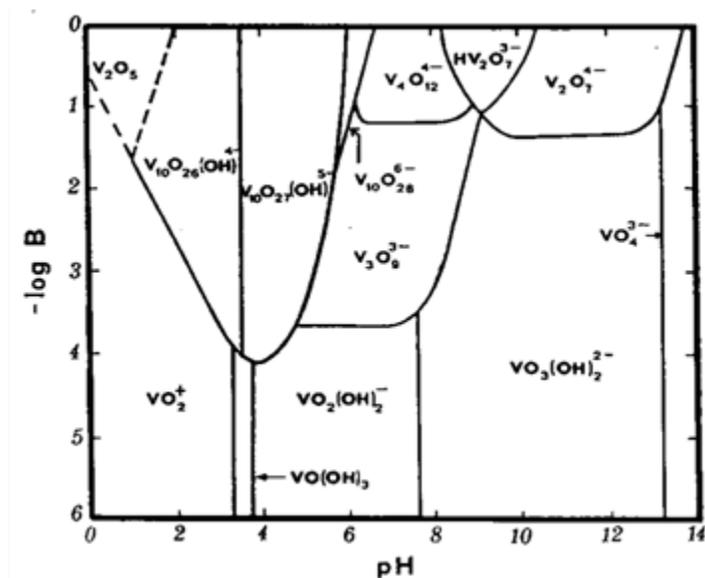
El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Su óxido más importante,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , se obtiene quemando el metal finamente dividido en exceso de oxígeno, pero se forma también cierta cantidad de óxidos inferiores. El método habitual de preparación consiste en calentar el metavanadato de amonio, según la reacción [2].<sup>2</sup>



Se obtiene como un polvillo de color naranja que funde alrededor de 650 °C y al solidificarse por enfriamiento forma agujas cristalinas rómbicas color naranja.<sup>2</sup>

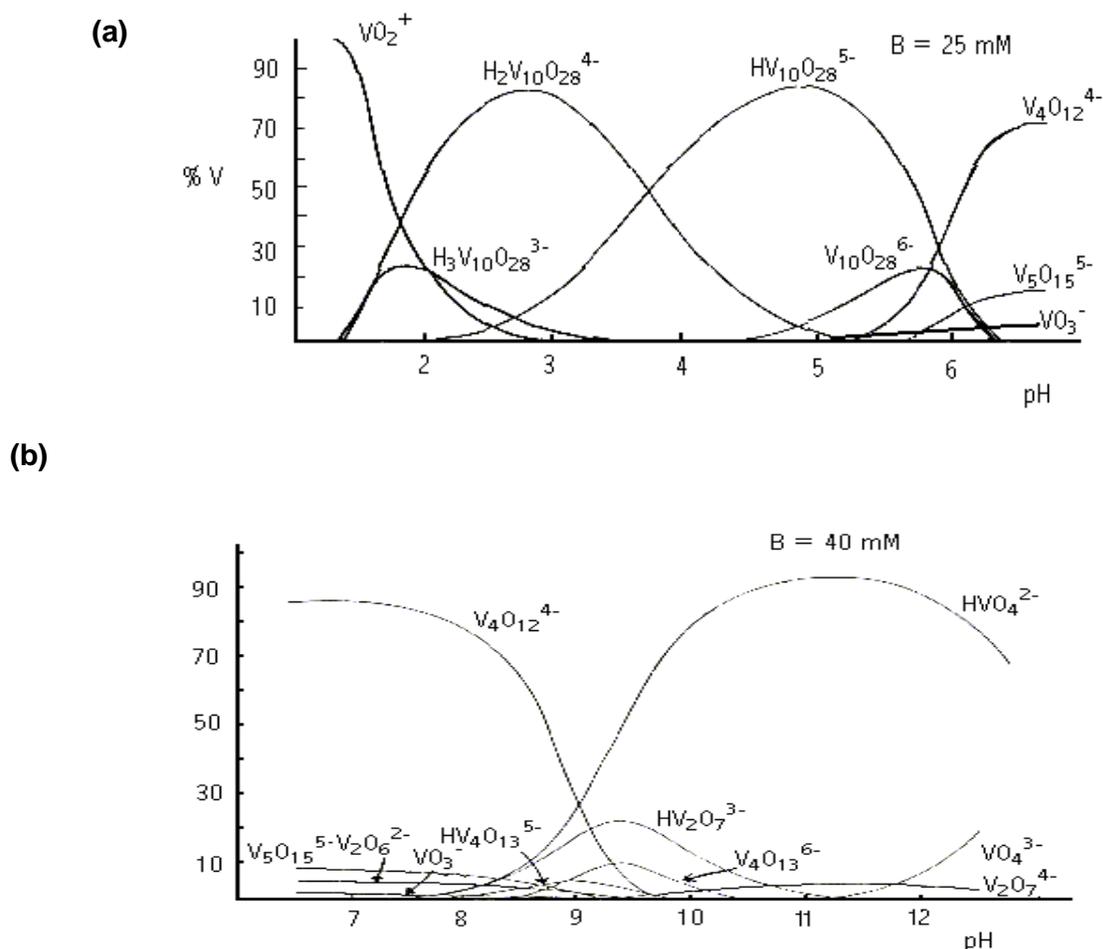
El  $V_2O_5$  posee carácter fundamentalmente ácido, por lo que es fácilmente soluble en bases, pero también es soluble en ácidos. Las disoluciones de vanadio(V) se preparan generalmente disolviendo  $V_2O_5$  en medio ácido o alcalino, ya que el mismo es poco soluble en agua.<sup>2</sup>

La naturaleza de los vanadatos(V) en disolución es un tema de investigación muy complejo debido a la gran cantidad de especies existentes, **figura 5**, cuya constitución en muchos casos ha sido y todavía sigue siendo controversial por las contradicciones de los resultados e interpretaciones obtenidas por diferentes métodos y autores.<sup>27</sup>



**Figura 5.** Dominio de los vanadatos (V) a 25 °C.<sup>27</sup>

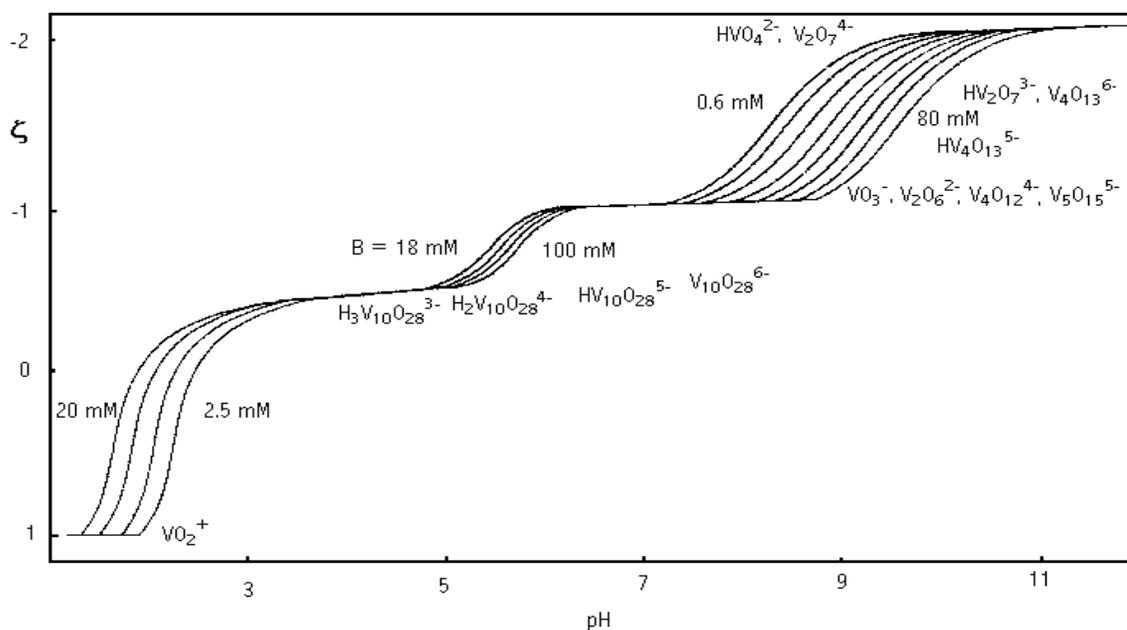
En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan, el catión vanadio(V)  $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  brevemente  $\text{VO}_2^+$  ( $pK_a = 3,30$   $\text{NaClO}_4$   $0,50$  M), la molécula neutra  $\text{HVO}_3$  ( $pK_a = 7,00$   $\text{NaClO}_4$   $0,50$  M) y el ion metavanadato  $\text{VO}_3^-$  ( $pK_a = 7,7$   $\text{NaCl}$   $0,5$  M)<sup>28,29</sup>. En medio ácido a neutro, se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figura 6a**, así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 6b**, dependiendo del  $pH$  y de la concentración total de vanadio(V) en disolución.<sup>30</sup>



**Figura 6.** Diagrama de distribución de especies de los vanadatos(V) en medios ácido (a) y alcalino (b).

En la **figura 7** se representa esquemáticamente el panorama de especies del vanadio (V) en términos de la carga por átomo de vanadio  $\zeta$ , en función del  $pH$  y  $B$ .<sup>30,33</sup>

En esta figura se observa 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. Se forman una serie de decavanadatos  $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$  ( $n = 0 - 3$ ) de color anaranjado intenso, **figura 7** y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del  $pH$  y  $B$ .<sup>28,30</sup>



$\zeta \equiv (H - h) / B$ ,  $h = 10^{pH}$ ,  $H$  = concentración total (analítica) de  $H^+$  en el nivel  $HVO_3$  ( $\zeta = 0$ ) y

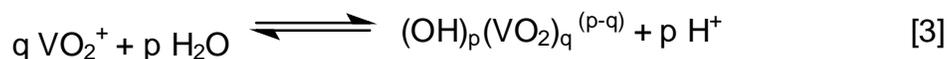
$B$  = concentración total (analítica) de vanadio

**Figura 7.** Carga por átomo de vanadio,  $\zeta$ , en función del  $pH$  y la concentración total de vanadio (V),  $B$ .

El vanadio (V) en particular tiene una estereoquímica flexible, las geometrías de coordinación van desde tetraédricas, octaédricas, pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal termodinámicamente estables.<sup>31</sup>

Esta disposición del ion  $\text{VO}_2^+$ , con los oxígenos en posición *cis*, formando un ángulo  $\text{O} - \text{V} - \text{O} \approx 104^\circ$  y enlaces  $\text{V} - \text{O}$  de  $\approx 1,64 \text{ \AA}$ , es típica de sistemas  $d^0$ , ya que permite enlaces más estables que, por ejemplo, una estructura lineal.

En la **tabla 4** se muestran las constantes de hidrólisis del ion  $\text{VO}_2^+$  en KCl 3,0 M y a  $25^\circ\text{C}$  reportadas en la bibliografía, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotriz, según la reacción general [3].<sup>32</sup>



**Tabla 4.** Constantes de hidrólisis del ion  $\text{VO}_2^+$  (KCl 3,0 M,  $25^\circ\text{C}$ ).<sup>32</sup>

Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$	6,83 (4)
$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$	9,36 (5)
$[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$	14,23 (8)
$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	20,5 ( $> 20,2$ ) <sup>a</sup>
$\text{VO}_3^-$	6,99 (2)
$\sigma(\theta_B)$	0,010

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

#### 1.4. Complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V)

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferente, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplaza estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos. En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico.

Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aún más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.<sup>33</sup>

Desde comienzos del siglo XVIII ha sido conocida la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.<sup>34</sup>

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio(IV) y vanadio(V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. En **la tabla 5**, se muestran las diferentes especies y constantes de formación, de la hidrólisis del ion  $V_2O_3^{3+}$ , obtenidas en KCl 3,0 M, según el nivel de reacción [4].<sup>32</sup>



**Tabla 5.** Especies y constantes de la hidrólisis del ion  $V_2O_3^{3+}$  (KCl 3,0 M, 25 °C), según el nivel de reacción [4].<sup>32</sup>

Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V_2O_3^{3+}$	-1,48(3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1,6
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2,86(3)
$V_2O_3(OH)_3$	7,1(2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10,6(1)

El ion  $V_2O_3^{3+}$  también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.<sup>35</sup>

La asociación de los iones  $\text{VO}^{2+}$  y  $\text{VO}_2^+$  para formar el dímero  $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$  tiene una constante de asociación  $\approx 32$ , la cual se puede comparar con el valor 133 que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones  $\text{HCrO}_4^-$  para formar el dímero  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en KCl 3,0 M a 25 °C.<sup>3</sup>

### 1.5. Ligandos aminopolicarboxílicos

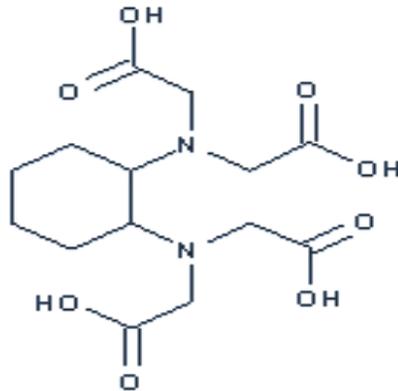
En la década de los 40 Schwarzenbach<sup>36</sup> produjo una revolución en el campo de las aplicaciones del estudio de los equilibrios de reacciones en disolución a la química analítica, sintetizando un importante grupo de ligandos polidentados que forman complejos quelatos muy fuertes con una gran variedad de especies metálicas, los cuales se conocen con el nombre de complexonas. Estas complexonas se coordinan a los más diversos iones metálicos formando complejos multidentados muy estables del tipo BL con todos los cationes de carga superior a +1, incluidos los de los metales alcalinotérreos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , así como complejos ácidos del tipo HBL.<sup>36,37,38</sup>

Los ligandos aminopolicarboxílicos han sido ampliamente empleados como agentes acomplejantes en diversas técnicas de separación de metales y en determinación simultánea de iones metálicos con diferentes estados de oxidación.<sup>39-42</sup> Su estructura, en general, consta de uno o más grupos amino,  $-\text{N}(\text{R})_3$ , y dos o más grupos  $-\text{COOH}$ , lo cual los hace excelentes agentes quelatantes.

### 1.5.1. Acido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, CDTA

El ligando empleado en este trabajo es un ácido aminopolicarboxílico, el ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, brevemente CDTA.

El ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, CDTA, de fórmula condensada  $C_{14}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$  y peso molecular 364,36 g/mol, posee la estructura mostrada en la **figura 8**.<sup>43,44</sup>



**Figura 8.** Estructura del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA,  $H_4L$ ).<sup>44</sup>

El CDTA es un sólido blanco con un punto de fusión de 213-216 °C, insoluble en agua, soluble en soluciones alcalinas, ácidas, en dimetilformamida y dimetilsulfóxido, posee además una densidad de 1,080 g/mL.<sup>43</sup>

La gran estabilidad termodinámica alcanzada por los complejos formados entre este ligando y diversos metales que ya han sido estudiados, se debe a la posición *trans* en la que se encuentran los átomos de nitrógeno. Este hecho se ve reflejado en las constantes de estabilidad ya reportadas para sus complejos con otros metales.<sup>45</sup>

En la **tabla 6**, se muestran los valores de los  $pK_i$  de este ligando reportado en la bibliografía.

**Tabla 6.** Valores de  $pK_i$  para el CDTA reportados en la bibliografía.

<b>Disociación</b>	<b><math>pK_i</math></b>				
$H_6L^{2+}-H_5L^+$				1,2(4)	1,2(1)
$H_5L^+-H_4L$				1,50(7)	1,4(1)
$H_4L-H_3L^-$	2,4	2,40	2,40	2,52(3)	2,50(8)
$H_3L^-H_2L^{2-}$	3,5	3,55	3,30	3,25(3)	3,42(6)
$H_2L^{2-}-HL^{3-}$	6,12	6,14	7,56	6,25(3)	6,27(5)
$HL^{3-}-L^{4-}$	11,70	11,70	10,80	11,91(2)	11,84(6)
Medio iónico	KCl (0,1M)	KNO <sub>3</sub> (0,1M)	-	KCl (3,0M)	KCl (3,0 M)
(°C)	20	20	-	25	25
Referencia	46,47	48	49	50	44

De manera general se puede observar que los valores de  $pK_{a3}$ ,  $pK_{a4}$ ,  $pK_{a5}$  y  $pK_{a6}$  reportados en la bibliografía, son similares entre sí, donde las pequeñas diferencias son atribuidas a errores aleatorios.

## 1.6. Complejos V(IV)-CDTA

En 1954, G. Schwarzenbach y col.<sup>51</sup> estudiaron la formación del complejo  $[\text{VOC}]^{2-}$  del sistema  $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{CDTA}$ , empleando medidas de voltametría en  $\text{KNO}_3$  0,1 M a 20 °C. La constante de formación obtenida fue  $\log \beta_{\text{pqr}} = 19,40$ .

Felcman y col.,<sup>52</sup> en 1983 estudio el sistema  $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{CDTA}$  empleando medidas de  $\text{emf}(\text{H})$ , a 25 °C con un medio iónico de  $\text{KNO}_3$  0,1 M, reportando la formación de una única especie  $[\text{VOC}]^{2-}$  con su constante de formación en términos de los valores de  $\log \beta_{\text{pqr}} = 20,1$ .

Más recientemente D. Miranda,<sup>44</sup> estudió el sistema  $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{CDTA}$ , empleando medidas  $\text{emf}(\text{H})$  en  $\text{KCl}$  3,0 M a 25 °C, la **tabla 7**, resume los resultados obtenidos.

**Tabla 7.** Constantes de formación para los complejos formados en el sistema  $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{CDTA}$  en términos de  $\log \beta_{\text{pqr}}$  obtenidas en  $\text{KCl}$  3,0 M a 25 °C, según el nivel de reacción [5] .



Complejos	log $\beta_{pqr}$ ( $3\sigma$ )	p, q, r
$[\text{H}_5\text{VOC}]^{3+}$	41,4(<41,7) <sup>a</sup>	5,1,1
$[\text{H}_4\text{VOC}]^{2+}$	39,7(<40,1) <sup>a</sup>	4,1,1
$\text{H}_2\text{VOC}$	37,19(3)	2,1,1
$[\text{H}_4(\text{VO})_2\text{C}]^{4+}$	57,00(5)	4,2,1
$[\text{H}_2(\text{VO})_2\text{C}]^{2+}$	53,0(3)	2,2,1
$\text{H}(\text{VO})_2\text{C}$	49,68(6)	1,2,1
$\sigma(\theta_c)$	0,031	

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

Las constantes de formación de los complejos correspondientes a este sistema presentan valores elevados, lo cual se debe posiblemente a la gran facilidad con que este tipo de ligando aminopolicarboxílico, forma especies quelatadas muy estables con el V(IV). Es de señalar además que tanto Schwarzenbach,<sup>51</sup> como Felcman,<sup>52</sup> habían propuesto el complejo  $[\text{VOC}]^{2-}$  como única especie formada en este sistema, sin embargo la misma no fue hallada en el trabajo de Miranda.

### 1.7. Complejos V(V)-CDTA

Itoch y col.,<sup>53</sup> realizaron un estudio empleando medidas de UV-Vis del sistema  $\text{H}^+$ - V(V) - CDTA, reportando una única especie, el complejo  $\text{VO}_2\text{HC}^{2-}$  y su constante de formación ( $\log \beta_{pqr} = 8,91$ ) en KCl 0,1 M a 20 °C.

Recientemente, A. Pamphile (2010)<sup>50</sup> estudió el sistema  $H^+ - V(V) - CDTA$ , por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  en  $KCl$  3,0 M a 25 °C en relaciones ligando: metal  $R = 0,5; 0,83; 1,0; 2,0$  y 4,0. Reportando la presencia de las especies  $[HVO_2C]^{2-}$ ,  $[H_2VO_2C]^-$ ,  $H_3VO_2C$ ,  $[H_4VO_2C]^+$ ,  $[H_5VO_2C]^{2+}$  y  $H_2(VO_2)_2C$  con las siguientes constantes de estabilidad:  $\beta_{111} = 10^{19,2(1)}$ ,  $\beta_{211} = 10^{23,5(1)}$ ,  $\beta_{311} = 10^{27,20(3)}$ ,  $\beta_{411} = 10^{29,71(4)}$ ,  $\beta_{511} = 10^{31,97(2)}$  y  $\beta_{221} = 10^{28,9(1)}$ .

### 1.8. Complejos V(V,IV) - CDTA

La especiación del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  no ha sido reportada anteriormente. En este trabajo se determinaron los complejos que se forman en solución acuosa entre el  $V(IV,V)$  y el ácido *trans*-1,2 diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA,  $H_4L$ ), junto con sus respectivas constantes de equilibrio.

## **2. FUNDAMENTO TEÓRICO**

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

Los complejos son compuestos formados por un átomo o ion metálico y uno o varios ligandos (átomos, iones o moléculas) que formalmente donan pares de electrones al metal. El número de pares de electrones donados al metal se conoce como número de coordinación, muchos complejos exhiben números de coordinación de 2, 4 ó 6. El complejo puede ser catiónico, aniónico o neutro.<sup>54</sup>

En general en disolución acuosa, por ejemplo, en un sistema de cuatro componentes, la interacción de varios reactivos H, B, C, L para formar uno o varios complejos  $H_p B_q C_r L_s$ , brevemente (p,q,r,s), según la reacción [6]. Se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [7].



$$C_{pqrs} = \phi_{pqrs}^{-1} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r l^s \quad [7]$$

Donde h, b, c y l son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C, L y  $C_{pqrs}$ ,  $\beta_{pqrs}$  y  $\phi_{pqrs}$  representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r,s), respectivamente.<sup>33</sup>

El balance de masas correspondiente para la reacción [6], establece que el número de átomos de un reactivo dado (bien sea H, B, C, L) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.

Para este caso se tienen los balances de masas [8-11]

$$\mathbf{H} = h + \sum \sum \sum p \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r t^s \quad [8]$$

$$\mathbf{B} = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r t^s \quad [9]$$

$$\mathbf{C} = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r t^s \quad [10]$$

$$\mathbf{L} = l + \sum \sum \sum s \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r t^s \quad [11]$$

Biederman y Sillén<sup>55</sup> demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ( $\Phi_{pqrs} = 1$ ) por definición, siempre que la concentración de las especies reaccionantes y productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas, la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte.

En otras palabras, en soluciones acuosas se considera el coeficiente de actividad como  $\Phi_{pqrs} = 1$  en la ecuación [7] conforme se disminuye notablemente la concentración

(dilución infinita) y análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto la Ley de acción de masas se reduce a la ecuación [12].<sup>56</sup>

$$C_{pqrs} = \beta_{pqrs} h^p b^q c^r t^s \quad [12]$$

Las constantes de formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.<sup>57</sup>

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.<sup>57</sup>

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*,  $\beta$ , 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  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ .<sup>57</sup>

El valor numérico de una constante de estabilidad permite conocer la concentración relativa de las especies químicas en el estado de equilibrio. Si la constante de equilibrio es grande, la concentración del complejo es muchos mayor que las concentraciones de sus componentes. Una constante de estabilidad grande implica la formación de un complejo estable.<sup>31</sup>

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 [13].<sup>31,57</sup>

$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad [13]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [14], 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.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [14]$$

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.<sup>57</sup>

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.<sup>31</sup>

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 sean 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.<sup>31</sup>

**3. OBJETIVOS**

### 3.1. Objetivo general

- Estudiar el sistema de valencia mixta  $H^+ - V (IV,V) - CDTA$  empleando medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  usando como medio iónico KCl 3,0 M y a 25 °C.

### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez del sistema  $H^+ - CDTA$  empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M y a 25 °C.
- Determinar la especiación y las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  de los complejos formados en el sistema de valencia mixta  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  empleando medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  en KCl 3,0 M y a 25°C.

#### **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### 4.1. Reactivos y disoluciones empleados

Se utilizó los siguientes reactivos:

- HCl ampolla 0,100 M Fixanal Riedel-de Haën
- KOH ampolla 0,100 M Fixanal Riedel-de Haën
- KCl Merck p.a.
- Ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) Riedel-de-Haën
- $\text{V}_2\text{O}_5$ . Merck p.a.
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Merck p.a.
- $\text{N}_2$  libre de  $\text{CO}_2$
- Agua tridestilada
- Ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético Flukap.a.

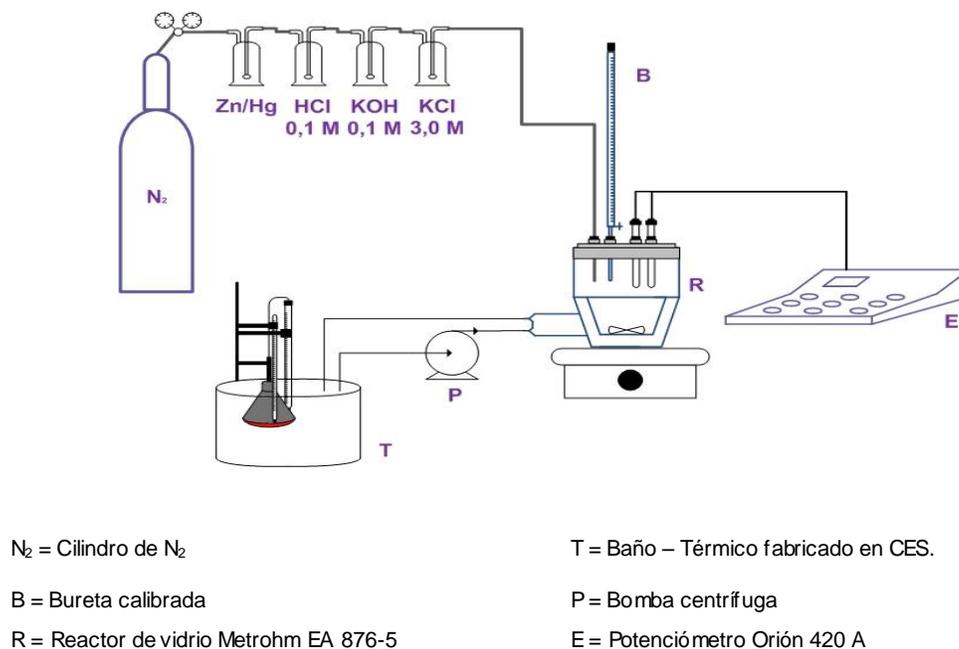
A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

- **{H}** = (0,1 M, KCl 3,0 M) la disolución de HCl se preparó por adición de ampolla de HCl, pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1,0 L. Esta disolución se normalizó con la disolución de {OH}.
- **{OH}** = (0,1 M, KCl 3,0 M) esta disolución se preparó bajo atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , adicionando ampolla de KOH, KCl seco y pesado, y aforo a 1,0 L. Posteriormente se estandarizó con ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ).
- **{mi}** = disolución de medio iónico 3,0 M se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1,0 L.
- **V(IV)** = se utilizó por pesada directa de la sal  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- $\{V(V)\}$  (KCl 3,0 M) se preparó por pesada de  $V_2O_5$ , el cual se disolvió en una alícuota de la disolución madre de  $\{OH\}$ , calentando a 40 °C en atmósfera de  $N_2$ , posteriormente se pesó y añadió KCl seco y se aforó a 250 mL en condiciones de atmósfera de  $N_2$
- El ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA) se utilizó por pesada directa del producto comercial seco.

#### 4.2. Instrumentos de medida

Las medidas de fuerzas electromotrices para la determinación de las constantes de acidez del ligando CDTA y las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  de los complejos formados en el sistema de valencia mixta  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  se realizaron empleando el equipo mostrado en la **figura 9**.<sup>49</sup>



**Figura 9.** Esquema del equipo empleado en las medidas de  $emf(H)$  de los sistema  $H^+ - CDTA$  y  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$ .<sup>49</sup>

El equipo estaba conformado por un reactor de vidrio de aproximadamente 100 mL de capacidad de paredes dobles (R), el reactor estaba provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en donde se colocó el electrodo de vidrio, la bureta de 10,00 mL (B) y la entrada del gas  $N_2$ . La disolución contenida en el reactor se mantuvo en agitación magnética y bajo una atmósfera de  $N_2$  purificado empleando cuatro trampas de gas: una disolución de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y KCl 3,0 M con el fin de mantener el gas libre de impurezas oxidantes, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico respectivamente. La temperatura en los experimentos se mantuvo a 25,0 °C por la circulación de una corriente de agua proveniente del baño térmico (T) en la pared externa del reactor.

#### 4.3. Medidas de fuerzas electromotrices

La medida de fuerzas electromotrices,  $emf(H)$ , es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite determinar al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud.<sup>33</sup>

La concentración de iones  $H^+$  en equilibrio,  $h$ , se determinó mediante la celda [15].



donde:

REF = semicelda de referencia = KCl 3,0 M/KCl 3,0 M, AgCl /Ag<sup>0</sup>

S = disolución problema en equilibrio

EV = electrodo de vidrio

El valor de  $h$  está relacionado directamente con la ecuación Nernst [16],<sup>58</sup> la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_o + 59,16 \log h + j h \quad [16]$$

Donde  $E$  es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*),  $E_o$  y  $j$ , el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida, ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente y dependen del posible error analítico en la concentración total de protones  $H$ .<sup>56</sup> En la actualidad este error se predetermina durante la *primera etapa* del experimento, es decir en la titulación ácido – base que se realiza en todos y cada uno de los experimentos, para determinar los valores corregidos de los parámetros  $E_o$  y  $j$ , empleando el programa LETAGROP,<sup>58</sup> minimizando la función [17].<sup>57</sup>

$$E - 59,16 \log H = E_o + jH \quad [17]$$

$$Y = E - 59,16 \log H \quad [18]$$

La ecuación [17] no es más que un arreglo matemático de la ecuación [16], donde al graficar la función  $Y$  [18] frente a  $H$ , del punto de corte y la pendiente se obtienen los valores preliminares de  $E_o$  y  $j$ , los cuales son posteriormente corregidos empleando el programa LETAGROP, minimizando la función [19].<sup>57</sup>

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [19]$$

Esta función [19], se deduce de la consideración matemática o también llamado *método de mínimos cuadrados*. Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc.), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.<sup>56</sup> El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.<sup>57</sup>

#### 4.4. Procedimiento de medidas para el sistema H<sup>+</sup> - CDTA

La determinación de las constantes de acidez del ligando se realizó en dos etapas, En la etapa 1 de cada experimento se valoró una alícuota de 5,0 mL de la disolución {H} contenida en el reactor, **figura 9**, con la disolución {OH} utilizando una bureta de 10,0 mL calibrada hasta alcanzar la neutralidad, con el fin de determinar los parámetros  $E_0$  y  $J_H$  de la ecuación [16].

Una vez concluida la etapa 1, para la segunda etapa, se agregó una cantidad pesada de CDTA para obtener una concentración de ligando comprendida entre 5 y 10 mM, más un volumen medido de la disolución {OH} para lograr la disolución completa del ligando. Una vez disuelto este, se valoró la disolución resultante con la disolución {H} hasta alcanzar un  $pH \approx 2,5$ .

#### 4.5. Procedimiento de medidas para el sistema $H^+$ - V (IV,V) - CDTA

La determinación de las constantes de estabilidad para los complejos en este sistema se llevó a cabo igualmente en 2 etapas, la etapa 1 de cada experimento se realizó valorando una alícuota de 5,0 mL de la disolución {H} contenida en el reactor con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad para determinar los parámetros  $E_0$  y  $J_H$  de la ecuación [16].

Una vez culminada la primera etapa, se agregó una alícuota de 4 mL de la disolución {V(V)}, una cantidad pesada de  $VOSO_4 \cdot H_2O$  y una cantidad pesada del ligando, dependiendo de la relación ligando: metal a estudiar. Para la disolución completa del ligando se añadió un volumen medido de la disolución de {OH} y una vez disuelto el mismo y establecidos los parámetros deseados, se valoró con la disolución {H} contenida en una bureta de 10,0 mL. Se emplearon relaciones ligando metal  $R= 1$  y 2 manteniendo constante las concentraciones de vanadio(IV) y vanadio(V) para todos los experimentos y variando sólo la concentración de ligando. También se realizaron experimentos empleando una relación con mayor cantidad de metal que de ligando,  $R = 0,5$ .

#### 4.6. Tratamiento de los datos

Los datos se analizaron por medio del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>59</sup>

En la *etapa 1* se minimizó la función [19] descrita más arriba, a fin de obtener los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [15].

Los datos de la etapa 2 para el sistema  $H^+$ - CDTA fueron analizados minimizando la función [20] donde  $\theta_L = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{L}$  es el n<sup>o</sup> medio de moles de protones asociados por mol de ligando.

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [20]$$

Para el sistema  $H^+$  - V (V,IV) - CDTA los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando las sumas de mínimos cuadrados [20], [21] y [22] donde  $\theta_B = ((\mathbf{H} - h) / \mathbf{B})$  y  $\theta_C = ((\mathbf{H} - h) / \mathbf{C})$  son el n<sup>o</sup> medio de moles de protones asociados por mol de vanadio(V) y vanadio(IV), respectivamente.

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [21]$$

$$U_4 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [22]$$

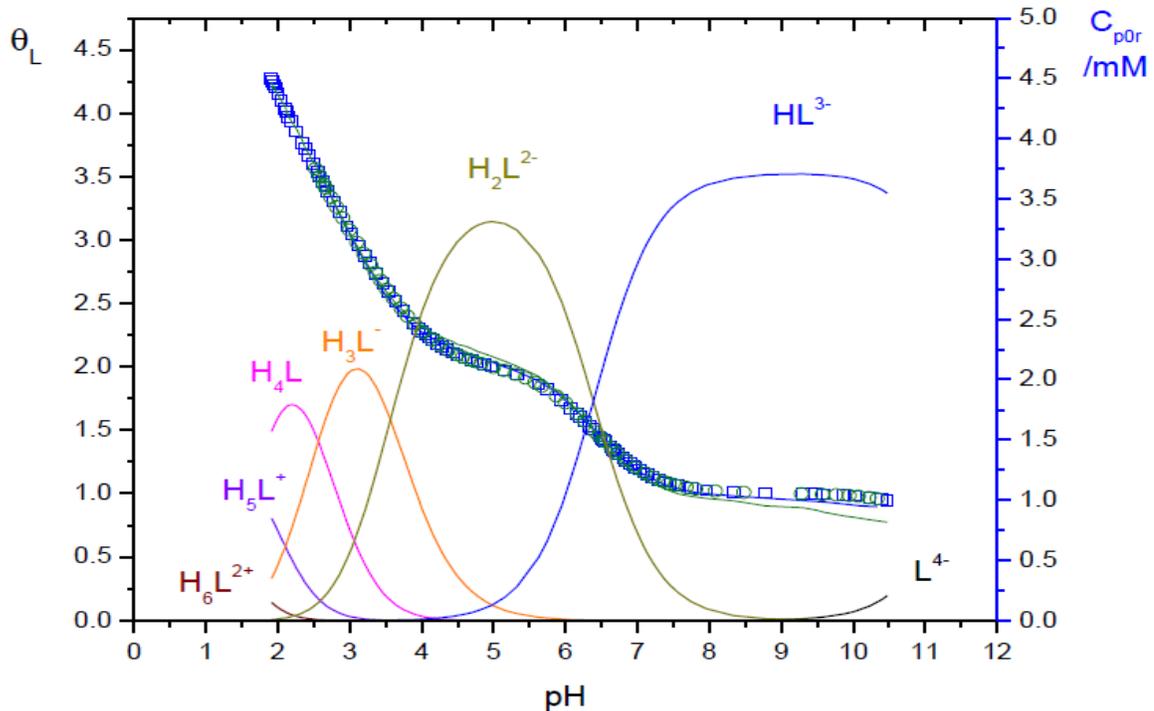
Las funciones  $\theta_L^*$ ,  $\theta_B^*$  y  $\theta_C^*$  representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies  $(p,q,r,s, \beta_{pqrs})_{nk}$  en el caso del sistema de cuatro componentes ( $H^+$  - V (IV,V) – CDTA).

Ahora bien, como las sumas de mínimos cuadrados [20 a 22] pueden considerarse una función de las nk constantes de equilibrio involucradas en cada caso y de los nks errores sistemáticos en  $E_o$ , J y en las concentraciones totales H, B, C y L, se pudo buscar aquel modelo que incluyó todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 5.1. Sistema H<sup>+</sup>-CDTA

Los datos obtenidos a partir de las medidas de  $emf(H)$  para el sistema H<sup>+</sup>-CDTA fueron procesados con el programa LETAGROP,<sup>58</sup> minimizando la función  $\theta_L(pH)$ , donde  $\theta_L$  = número medio de moles de protones asociados por mol de ligando, en el nivel de reacción  $L^{4-}$  [23]. La **figura 10**, muestra la función  $\theta_L(pH)$  y además el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema (eje derecho).



**Figura 10.** Datos  $\theta_L(pH)$  y diagrama de distribución de especies (eje derecho) del sistema H<sup>+</sup>-CDTA (H<sub>4</sub>L) (KCl 3,0 M, 25 °C).

Como se observa de la figura anterior de la función  $\theta_L(pH)$ , los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de acidez dadas en la **tabla 8**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo. Esta curva muestra una inflexión bien acentuada para  $\theta_L = 1$ , la especie  $L^{4-}$  toma un protón para formar  $HL^{3-}$  y luego ésta toma sucesivamente protones hasta formar  $H_6L^{2+}$  en la zona de  $pH$  muy ácida, estos pasos sucesivos para la formación de  $H_4L$ ,  $H_5L^+$  y  $H_6L^{2+}$ , no son observados debido a la proximidad de los valores de  $pK_a$  en cada asociación de protones.

La **tabla 8**, reúne las constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{p00s}$  y  $pK_a$  obtenidos para el sistema  $H^+$ - CDTA en KCl 3,0 M , 25°C.

**Tabla 8.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{p00s}$  y  $pK_a$  obtenidos para el sistema  $H^+$ - CDTA en KCl 3,0 M, 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00r} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$6H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_6L^{2+}$	27,0(4)	1,1(5)
$5H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_5L^+$	25,9(1)	1,7(1)
$4H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_4L$	24,23(6)	2,6(1)
$3H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_3L^-$	21,67(5)	3,57(9)
$2H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons H_2L^{2-}$	18,10(4)	6,39(9)
$H^+ + L^{4-} \rightleftharpoons HL^{3-}$	11,71(5)	11,71(5)
Dispersión $\sigma(\theta_L)$	0,054	

El diagrama de distribución de especies mostrado en la **figura 9**(eje derecho) fue construido a partir de las constantes de acidez dadas en la tabla anterior. Se observa que las especies predominantes son  $HL^{3-}$  y  $H_2L^{2-}$  en los intervalos  $7 < pH < 11$  y  $3 < pH < 7$ ; respectivamente. La concentración de las restantes especies va disminuyendo conforme lo hace el  $pH$ . Para  $pH < 2$  están presentes las especies protonadas  $H_5L^+$  y  $H_6L^{2+}$ . Los puntos de intercepción de las curvas corresponden a los diferentes valores de  $pK_a$  dados en la **tabla 8**, donde los primeros cuatro valores de  $pK_a$  corresponden a los grupos ácidos carboxílicos y los dos últimos  $pK_a$  a los grupos amino presentes en la estructura del CDTA.

A modo comparativo, la **tabla 9** muestra los valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

**Tabla 9.** Valores de  $pK_a$  del CDTA reportados en la bibliografía y obtenidos en este trabajo, mediante medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M , 25°C.

$pK_a$						
$pK_{a1}$				1,2(4)	1,2(1)	1,1(5)
$pK_{a2}$				1,50(7)	1,4(1)	1,7(1)
$pK_{a3}$	2,4	2,40	2,40	2,52(3)	2,50(8)	2,6(1)
$pK_{a4}$	3,5	3,55	3,30	3,25(3)	3,42(6)	3,57(9)
$pK_{a5}$	6,12	6,14	7,56	6,25(3)	6,27(5)	6,39(9)
$pK_{a6}$	11,70	11,70	10,80	11,91(2)	11,84(6)	11,71(5)
<b>Medio iónico</b>	KCl (0,1M)	KNO <sub>3</sub> (0,1M)	-	KCl (3,0M)	KCl (3,0 M)	KCl (3,0 M)
<b>(°C)</b>	20	20	-	25	25	25
<b>Referencia</b>	46,47	48	49	50	44	Este trabajo

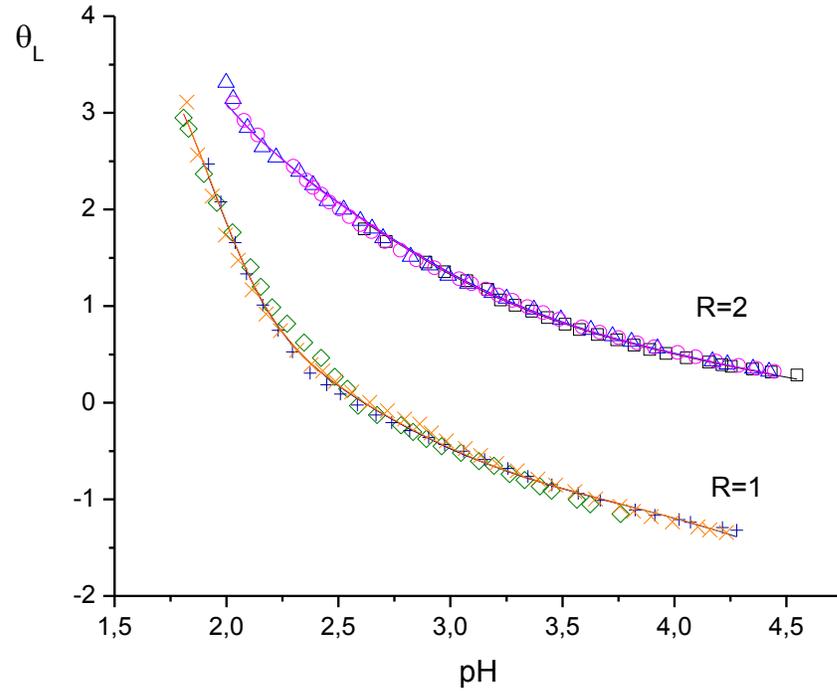
El valor de  $pK_{a1}$  obtenido en este trabajo es semejante a los reportados en la bibliografía por otros autores en las mismas condiciones de medio iónico y temperatura, sin embargo, el resto de los valores de  $pK_a$ , son del mismo orden de magnitud pero presentan pequeñas diferencias atribuidas a errores aleatorios.

## 5.2. Sistema $H^+$ - V (IV,V) – CDTA

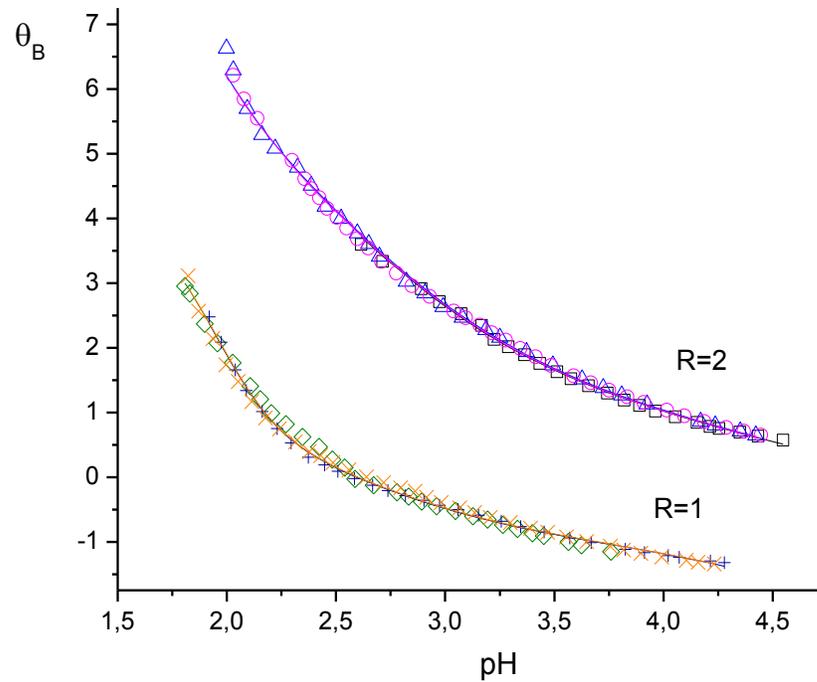
Los datos obtenidos en el estudio del sistema  $H^+$  - V (IV,V) - CDTA fueron analizados empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP,<sup>58</sup> minimizando las funciones  $\theta_L, \theta_B, \theta_C$ , definidas por las ecuaciones [20] - [22]. Según el nivel de reacción [24]. Empleando tres relaciones **R** ligando:metal:metal, **R** = 1:1:1, 2:1:1 y 0,5:1:1.



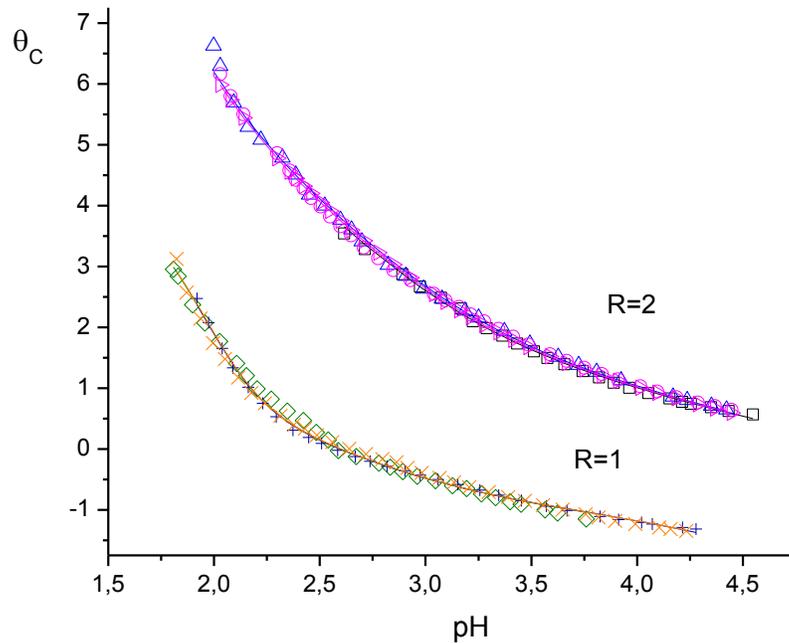
Las **figuras 11, 12 y 13** muestran los gráficos  $\theta_L, \theta_B$  y  $\theta_C$  en función del  $pH$ , respectivamente para las relaciones **R**= 1 y 2.



**Figura 11.** Datos  $\theta_L(pH)$  para el sistema  $H^+ - V (IV,V) - CDTA$  para las relaciones  $R= 1, 2$ , obtenidas en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.



**Figura 12.** Datos  $\theta_B(pH)$  para el sistema  $H^+ - V (IV,V) - CDTA$  para las relaciones  $R= 1, 2$ , obtenidas en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.



**Figura 13.** Datos  $\theta_c(pH)$  para el sistema  $H^+ - V (IV,V) - CDTA$  para las relaciones  $R=1, 2$ , obtenidas en  $KCl\ 3,0\ M$  a  $25\ ^\circ C$ .

Como ya se dijo, los puntos son los valores experimentales y las líneas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies:  $[H_5V_2O_3L]^{4+}$ ,  $[H_4V_2O_3L]^{3+}$ ,  $[H_3V_2O_3L]^{2+}$ ,  $HV_2O_3L$ ,  $[V_2O_3L]$ ,  $[OHV_2O_3L]^{2-}$  y  $[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$  mostradas en la **tabla 10**. Se puede observar un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

También fueron realizados experimentos empleando la relación  $R = 0,5$  sin embargo, al emplear estos datos en el análisis de datos, no se encontró un buen ajuste, probablemente debido a la influencia de las reacciones de hidrólisis del  $V(V)$  y  $V(IV)$  y también  $V(IV,V)$ .

La **tabla 10** muestra los valores de las constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  obtenidas en este trabajo, para el sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$ , en KCl 3,0 M a 25 °C.

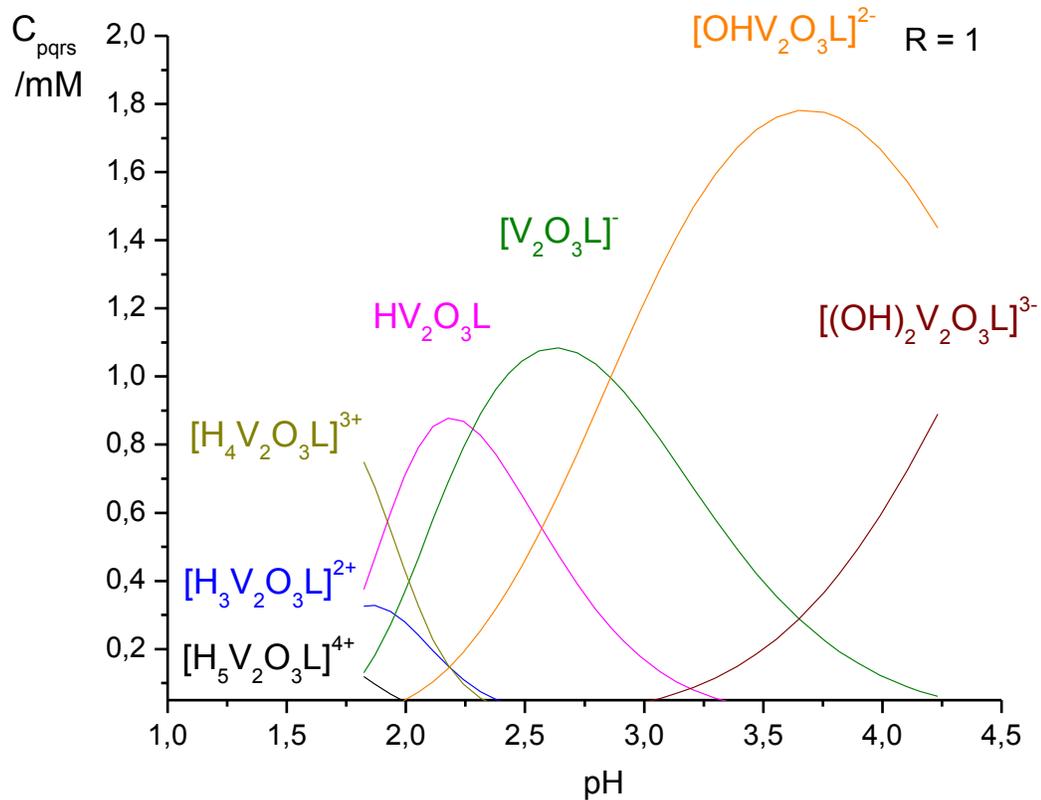
**Tabla 10.** Constantes de estabilidad en términos de los valores de  $\log \beta_{pqrs}$  obtenidas en este trabajo para el sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$ , en KCl 3,0 M a 25 °C.

Especies	(p,q,r,s)	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$		
$[H_5V_2O_3L]^{4+}$	(5,1,1,1)	47,9(>48,2) <sup>a</sup>	47,9(>48,2) <sup>a</sup>	48,0(2)
$[H_4V_2O_3L]^{3+}$	(4,1,1,1)	46,99(5)	47,00(5)	46,98(4)
$[H_3V_2O_3L]^{2+}$	(3,1,1,1)	44,9(1)	44,9(1)	44,8(1)
$HV_2O_3L$	(1,1,1,1)	41,17(5)	41,18(6)	41,21(4)
$[V_2O_3L]^-$	(0,1,1,1)	38,96(4)	38,97(4)	38,93(4)
$[OHV_2O_3L]^{2-}$	(-1,1,1,1)	36,09(4)	36,10(4)	36,07(4)
$[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$	(-2,1,1,1)	31,62(7)	31,63(7)	31,63(7)
$\sigma(\theta_B)$		0,073		
$\sigma(\theta_C)$			0,073	
$\sigma(\theta_L)$				0,055

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

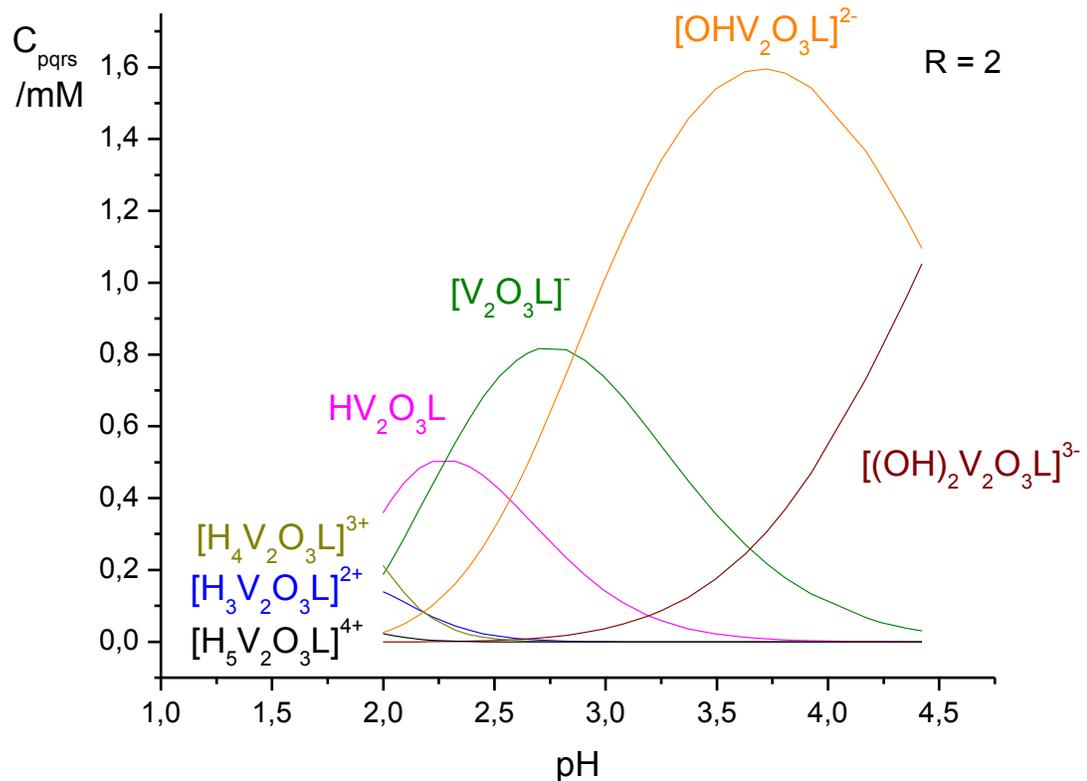
Se observan que de las tres funciones de formación  $\theta_L$ ,  $\theta_B$  y  $\theta_C$  analizadas, el valor menor de dispersión se obtuvo al minimizar la función  $\theta_L$ . Las constantes de formación son muy similares entre sí.

A partir de los valores de las constantes de la **tabla 10**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies del sistema  $H^+$ - V(IV,V) - CDTA para cada relación **R** empleada.



**Figura 14.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - V(IV,V) – CDTA. (KCl 3,0 M a 25 °C), **R** = 1.

En la **figura 14** se observa que para **R** = 1, a  $pH < 2$  las especies presentes en la zona de  $pH$  más ácida, son  $[H_5V_2O_3L]^{4+}$ ,  $[H_4V_2O_3L]^{3+}$  y  $[H_3V_2O_3L]^{2+}$  aunque en bajas concentraciones. A  $pH$  entre 2 y 3 predominan las especies  $HV_2O_3L$  y  $[V_2O_3L]^-$ . Finalmente en el intervalo  $3 < pH < 4.5$  la especie predominante es la hidroxoespecie  $[OHV_2O_3L]^{2-}$  encontrándose también en menor proporción el complejo  $[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$ .

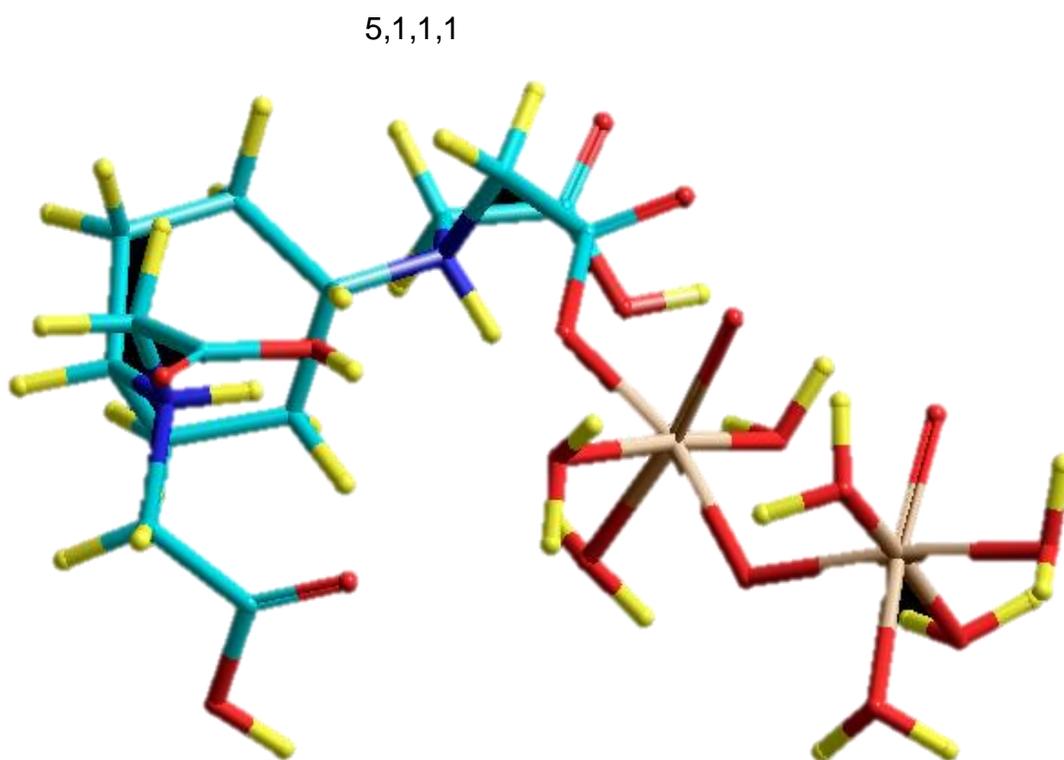


**Figura 15.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$ . (KCl 3,0 M a 25 °C),  $R = 2$ .

En la **figura 15** para la relación  $R=2$ , a  $pH < 2$  se observa igualmente la presencia de las siguientes especies en baja concentraciones  $[H_5V_2O_3L]^{4+}$ ,  $[H_4V_2O_3L]^{3+}$  y  $[H_3V_2O_3L]^{2+}$ . A  $pH$  entre 2 y 2,75 predominan las especies  $HV_2O_3L$  y  $[V_2O_3L]^-$ . Finalmente en el intervalo  $2,80 < pH < 4,5$  la especie predominante es la hidroxoespecie  $[OHV_2O_3L]^{2-}$  con presencia del complejo  $[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$  en menor concentración.

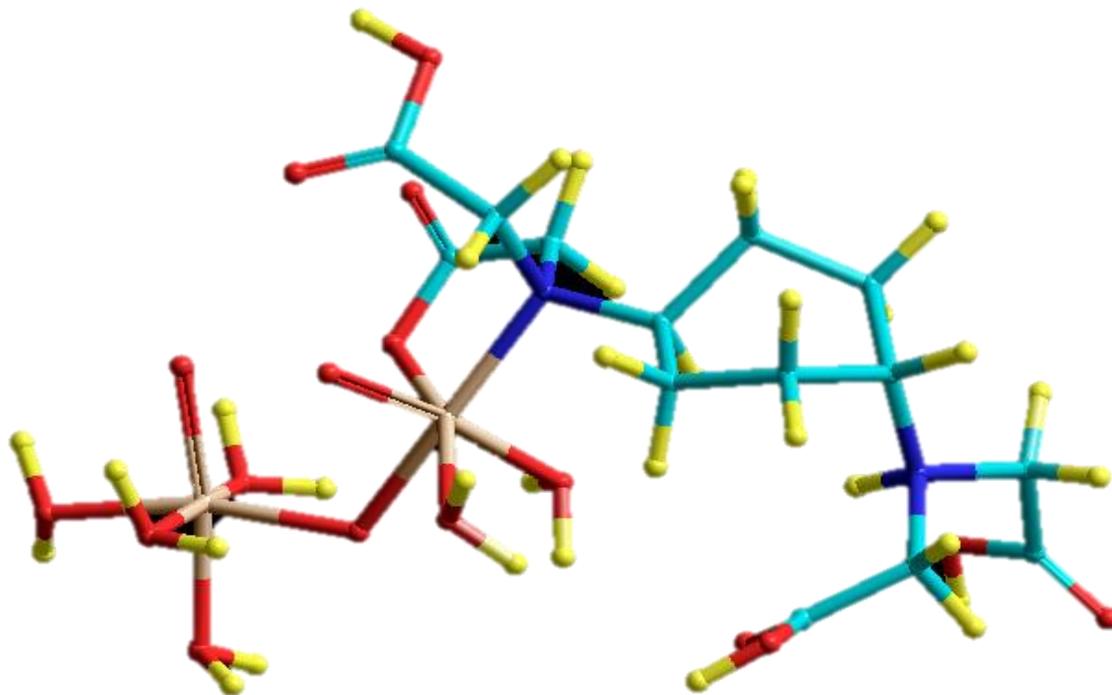
La concentración de todas las especies disminuye a medida que aumenta  $R$ . Sin embargo, la proporción del complejo  $[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$  crece a medida que aumenta  $R$ , a pesar de no ser la especie predominante.

Las **figuras 16 - 22** muestran las estructuras propuestas para los diferentes complejos encontrados para el sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$ , construidas con el programa HyperChem 8.0.



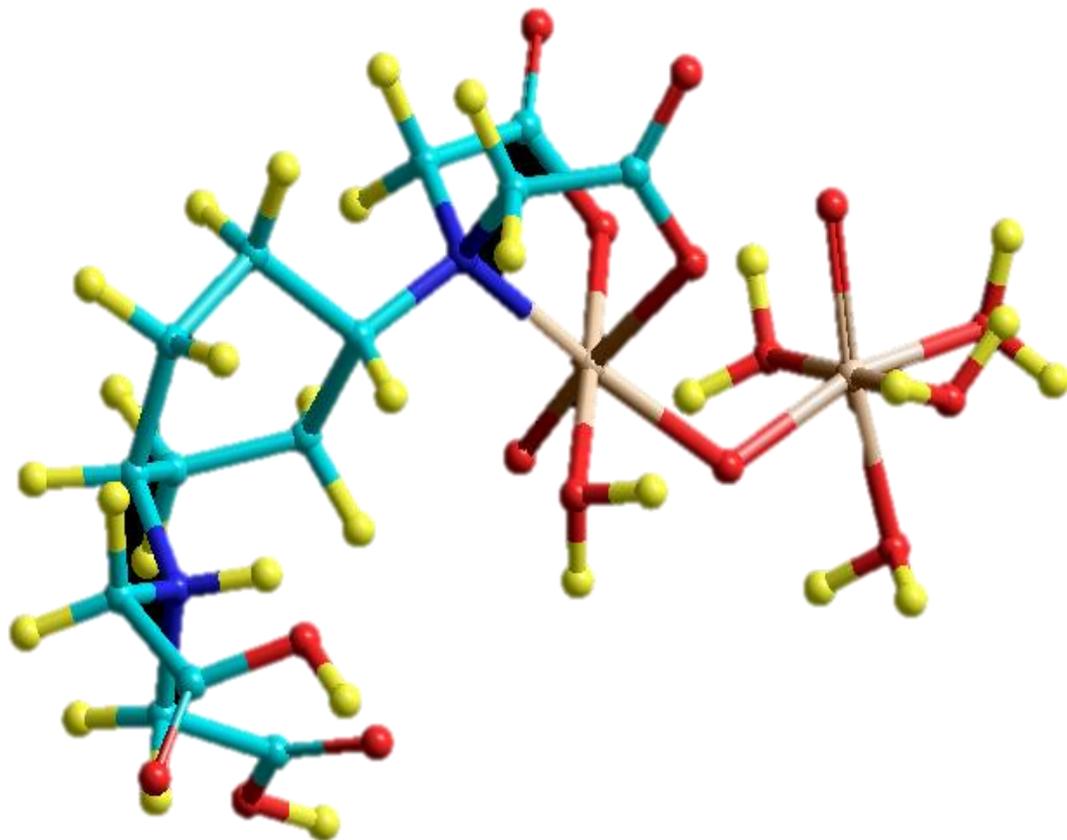
**Figura 16.** Estructura del complejo  $[H_5V_2O_3L]^{4+}$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

4,1,1,1



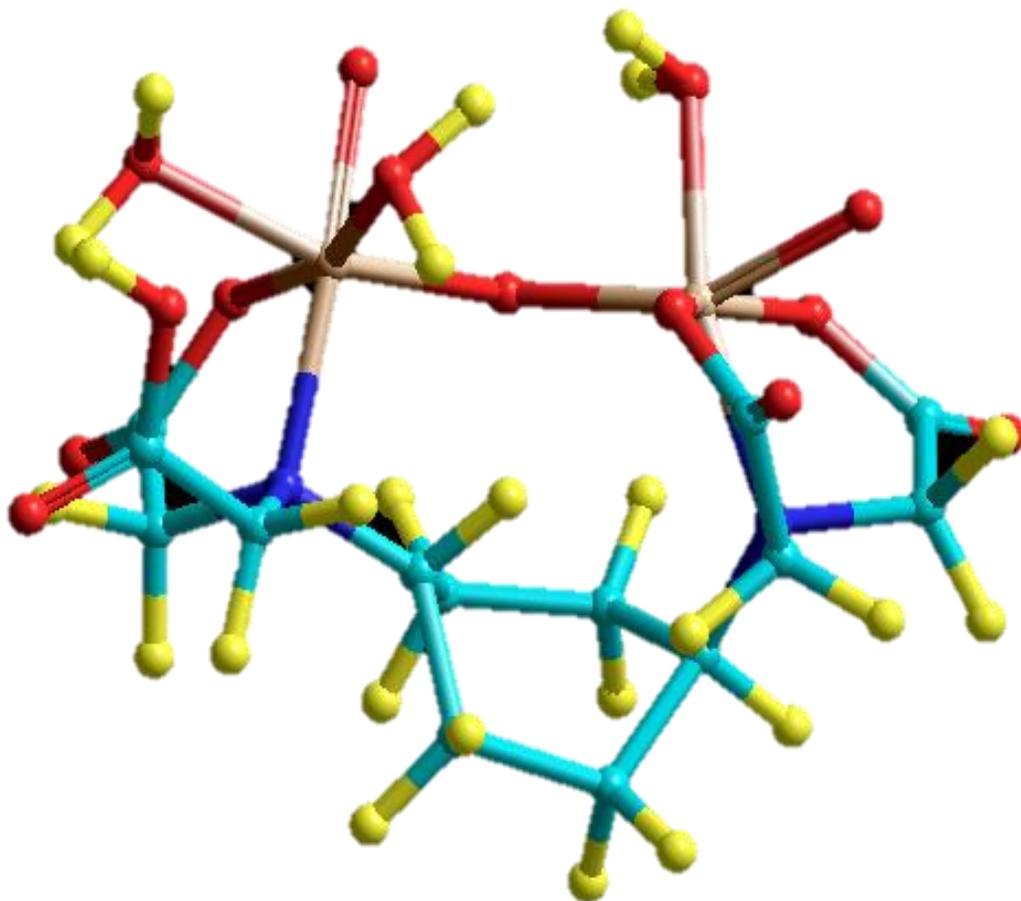
**Figura 17.** Estructura del complejo  $[H_4V_2O_3L]^{3+}$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

3,1,1,1



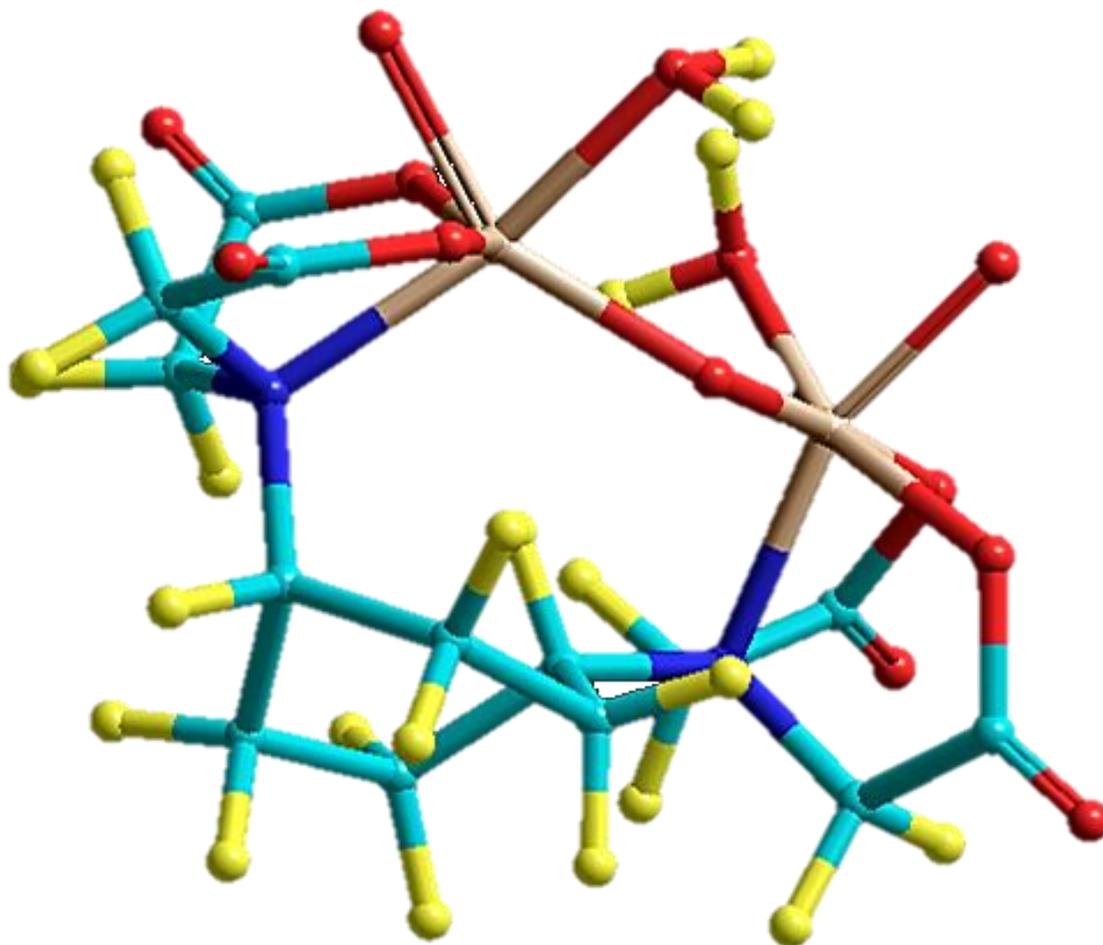
**Figura 18.** Estructura del complejo  $[H_3V_2O_3L]^{2+}$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

1,1,1,1



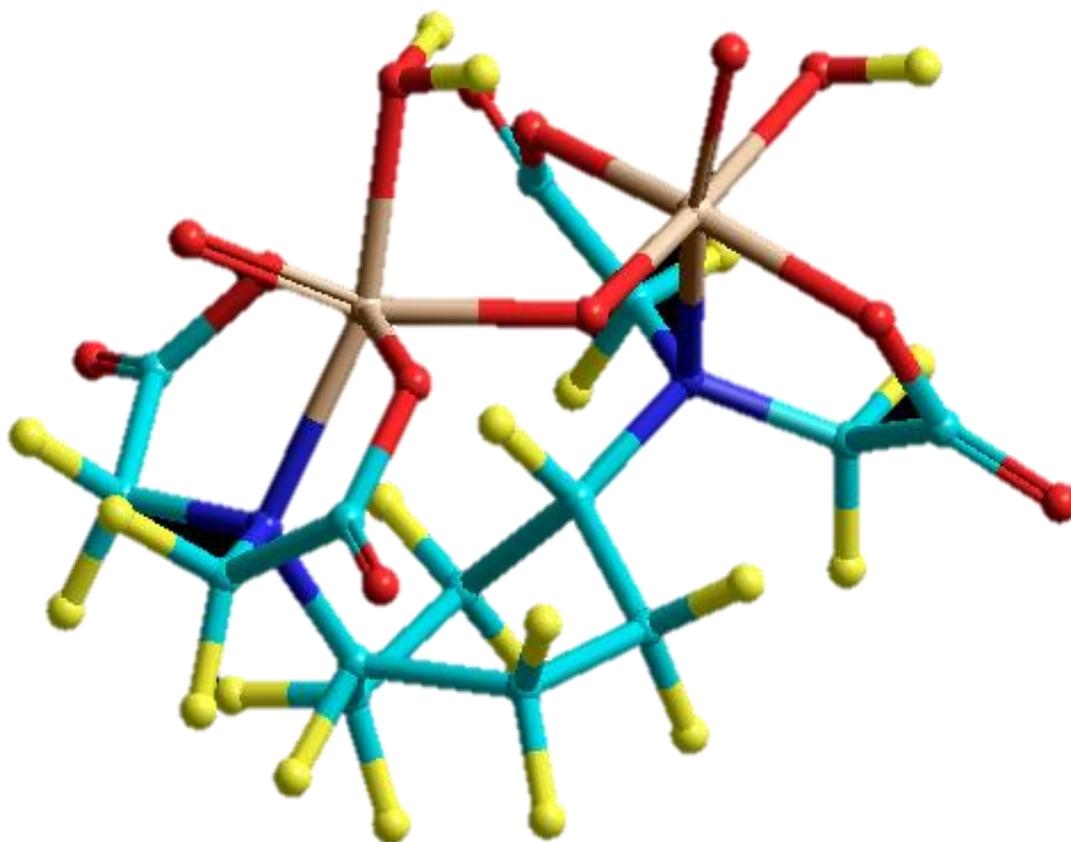
**Figura 19.** Estructura del complejo  $HV_2O_3L$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

0,1,1,1



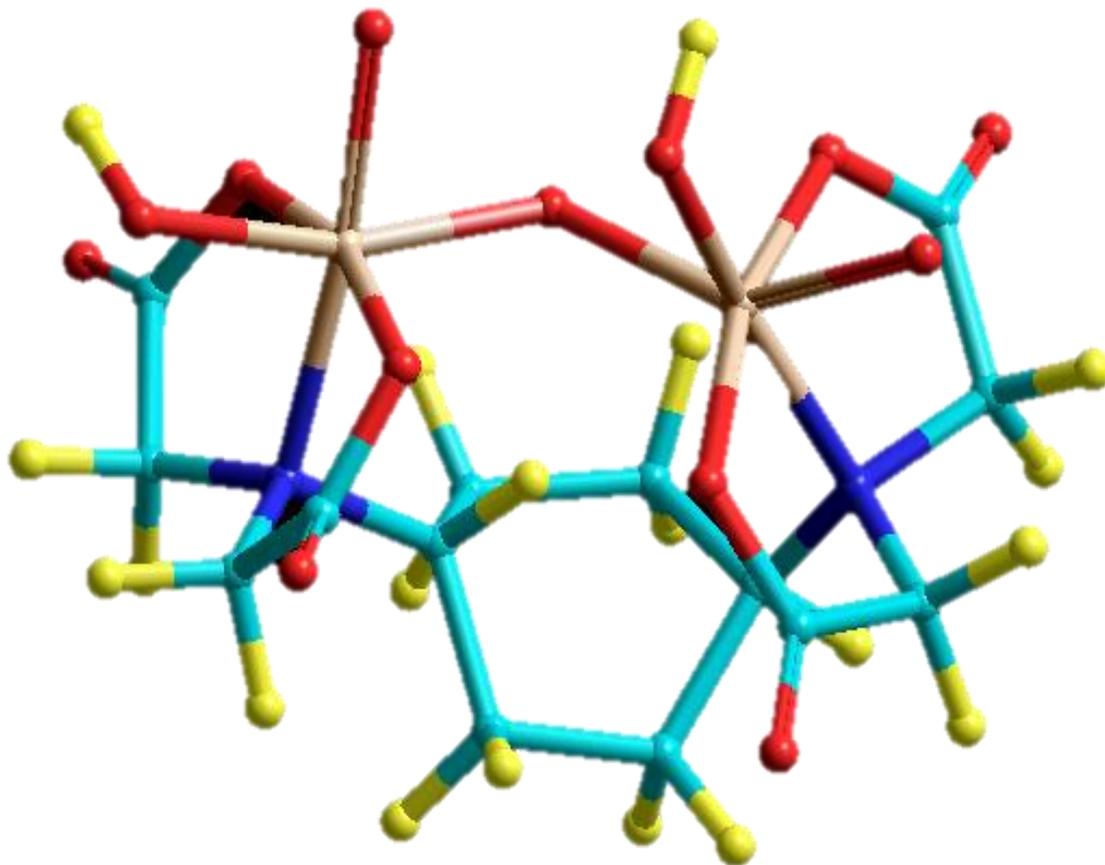
**Figura 20.** Estructura del complejo  $[V_2O_3L]$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

-1,1,1,1



**Figura 21.** Estructura del complejo  $[\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}]^{2-}$  del sistema  $\text{H}^+$ - V(IV,V) - CDTA construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

-2,1,1,1



**Figura 22.** Estructura del complejo  $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{3-}$  del sistema  $\text{H}^+$ - V(IV,V) - CDTA construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.

**6. CONCLUSIONES**

- Se determinaron las constantes de acidez del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA), mediante medidas de  $emf(H)$ , utilizando como medio iónico KCl 3,0 M a 25°C. El análisis de los datos  $emf(H)$  por medio del programa LETAGROP arrojó los siguientes valores de  $pK_a$ :  $pK_{a1} = 1,1(5)$ ;  $pK_{a2} = 1,7(1)$ ;  $pK_{a3} = 2,6(1)$ ;  $pK_{a4} = 3,57(9)$ ;  $pK_{a5} = 6,39(9)$  y  $pK_{a6} = 11,71(5)$ , valores semejantes a los encontrados en la bibliografía.
- Se estudió el sistema  $H^+ - V(IV,V) - CDTA$  en la misma escala de actividades y en relaciones ligando:metal  $R = 1$  y  $2$ . El análisis de los datos experimentales mediante LETAGROP indicó que el modelo de especies que mejor se ajustó fue:  $[H_5V_2O_3L]^{4+}$ ,  $[H_4V_2O_3L]^{3+}$ ,  $[H_3V_2O_3L]^{2+}$ ,  $HV_2O_3L$ ,  $[V_2O_3L]^-$ ,  $[OHV_2O_3L]^{2-}$  y  $[(OH)_2V_2O_3L]^{3-}$  con las siguientes constantes de estabilidad:  $\beta_{5111} = 10^{47,9(>48,2)}$ ,  $\beta_{4111} = 10^{46,99(5)}$ ,  $\beta_{3111} = 10^{44,9(1)}$ ,  $\beta_{1111} = 10^{41,17(5)}$ ,  $\beta_{0111} = 10^{38,96(4)}$ ,  $\beta_{-1111} = 10^{36,09(4)}$  y  $\beta_{-2111} = 10^{31,62(7)}$ . Valores reportados por primera vez en este trabajo.

## **7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. G. Hoppe, J. Siemroth, F. Damaschun, *Chem. Erde*, 50, 81, (1990).
2. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup>. Edition, Interscience Pub. (1988).
3. G. García, *Acta Toxicol. Arg.*, 14(2), 32 (2006).
4. El Rincón del coleccionista; [Disponible en línea: <http://www.proyectos-minerales.com/venta/Vanadinitas/vanadinita-van-11>; consultado el 20 de marzo de 2012].
5. Patrónite; [Disponible en línea: <http://www.mindat.org/min-3131.html>. Consultado el 20 de marzo de 2012].
6. Flickr; Disponible en <http://www.flickr.com/photos/blmurch/3542636135> Consultado el 20 de marzo de 2012].
7. Vanadium; [Disponible en línea: <http://cornellchem.wikispaces.com/Vanadium>. Consultado el 20 de marzo de 2012].
8. Krystyna Pyrzynska, Tomasz Wierzbicki. *Talanta* 64 ,823–829, (2004)
9. H.R. Christen. *Fundamentos de la química general e inorgánica*. Editorial Reverte. España.(1986).
10. J. Molina, *Estudio de los complejos de V(IV) con la fenilalanina mediante medidas de fuerzas electromotrices ( KCl 3.0 M a 25 °C)*, TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
11. J. Pacheco, P. Salas, *Actividad Insulino-mimética del Vanadio*, *Revista de Quimica*.3-10 (2006).
12. E. Baran, *Acta Farm. Bonaerense* 16 (1), 43-52 (1997).
13. J. Rodríguez, M. Agustín, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 22 (4) 173-189, (2006).
14. J. Kleinberg, W.J. Argersinger Jr., E. Griswold. *Química Inorgánica*. Editorial Reverté, México. (1963).
15. R. Wilkins, *The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*. Boston (1974).
16. E.J. Baran, *J. of Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).

17. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.* 1, 111 (1962).
18. S. Mateo, F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
19. Ch. Bae, M. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, New York, pp. 197-201 (1976).
20. F. Brito, J. Ascanio, M. Franceschetto, *Ibidem*, 70, 465 (1974).
21. Miralles, *Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
22. D. Richens, C. Chem, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey and Sons, Toronto, pp. 235 (1976).
23. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
24. J.M. Goncalves., *Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, LES, Facultad de Ciencias, UCV (1973).
25. Trujillo, F. Brito, *An. Fis. Quim. (Madrid)*, 53B, 441 (1957).
26. María Luisa Cuenca Canas, *Complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Fac. de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid (1994).
27. A. Aksarailian, J. Lecuna, F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 64, 343 (1968).
28. M.L. Araujo, *Termoquímica del Vanadio(V) en disolución*, Tesis Doctoral, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1991)
29. A. Zambrano, *Equilibrios de V(V) en Disolución. 5. Isopolivanadatos (0.4 < z < 0.6, NaCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, LES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1977).
30. L. Patterson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
31. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
32. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).

33. M.L. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta,  $V_2O_3^{3+}$  con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacético propiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, Trabajo de Ascenso., Facultad de Ciencias, UCV (2002).
34. S. Furma, C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1793 (1950)
35. M. Mahrood - Tahir et al., *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
36. G. Schwarzenbach, E. Kampitsch, R. Stener, *Helv. Chim. Acta*, 28, 828 (1945).
37. A. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Nueva York (1952).
38. M. Aguilar. *Introducción a los equilibrios iónicos*. Editorial Reverte, S.a. Barcelona –España (1999).
39. A. Padaruskas, G. Schwedt, *J. Chromatog. A*, 773(1-2), 351 (1997).
40. P. Berton, E. Martins, L. Martinez, R. Wuilloud, *Anal. Chimica Acta*, 640, 40 (2009).
41. H. Filik, K. Berker, N. Balkis, R. Apak, *Anal. Chim. Acta*, 518, 173 (2004).
42. S. Pozdniakova y A. Padauskas, *Analyst*, 123, 1497 (1998).
43. Hach Company, MSDS N° M00480, (2007).
44. D. Miranda, *Estudio de formación de complejos de vanadio (IV) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA) TEG*, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2012).
45. A. Martell, R. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, Plenum Press, New York (1989).
46. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1682 (1949).
47. Itoh, T. Yotsuyanagi, K. Aomura, *Anal. Chim. Acta*, 76, 471 (1975)
48. T. Moeller, C. N. Reilly, *Anal. Chem.*, 32, 249 (1960).
49. V.C. Yashunskii, M. N. Schukina, *Khim. Nauka. i Prom.*, 2, 662 (1957).

50. A. Pamphile. *Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*, TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2010)
51. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv.Chim.Acta*, 37, 937 (1954).
52. J. Felcman, J. Da Silva, *Talanta*, 30, 565 (1983).
53. J. Itoh, T. Yotsuyanagi, K. Aomura, *Anal. Chim. Acta*, 76, 471 (1975).
54. Abdulbaset A. Zaid, Mazahar Farooqui, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, vol.2. no.1, 67-81 (2012)
55. G. Biederman y L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
56. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
57. 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).
58. L. Sillén, O Warsquist, *Arkiv. Kemi.*, 31, 315 (1962).