

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



**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE CROMO(III) CON EL ÁCIDO
SALICÍLICO**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela por el
Br. Alberto Feijóo Rodríguez , para optar al
título de Licenciado en Química

Caracas, Julio 2011

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución (UCV) y Dr. Vito Lubes, Profesor e Investigador Asociado de la Universidad Simón Bolívar (USB). CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE CROMO(III) CON EL ÁCIDO SALICÍLICO

que presenta el Br. **Alberto Feijóo Rodríguez** , para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Equilibrios en Solución del Edificio de Química y Procesos de la Universidad Simón Bolívar bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Julio de 2011

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. Vito Lubes (USB) (Tutor)

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

ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE CROMO(III) CON EL ÁCIDO SALICÍLICO

presentado por el Br. Alberto Feijóo, C.I.14033795, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Vito Lubes
(Tutor)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Dr. Gilberto Jorge
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y la disciplina para lograr cada uno de mis objetivos con paciencia y mucha firmeza sin dudar nunca sobre mis decisiones.

A mi papá y a mi mamá por todo su gran apoyo, por toda su confianza, por trabajar tanto y permitir que me dedicara a mis estudios con total plenitud y amplias comodidades, por siempre sentir en sus corazones y hacerme sentir a mí, que podía lograr la meta anhelada.

A mi amadísima y queridísima esposa Krisán Rodríguez por estar siempre a mi lado apoyándome, animándome e impulsándome para que alcanzara este logro tan hermoso para nuestras vidas.

A mi hermano Daniel por ser mi compañero y amigo toda la vida.

A mi tutora la Dra. Mary Lorena Araujo por siempre estar pendiente de mi y ayudarme en todo momento para culminar este trabajo además de brindarme su confianza y apoyo constantemente.

Al Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar y a mi tutor Dr. Vito Lubes por permitirme realizar este trabajo en dicho laboratorio y prestarme su atención y conocimientos para la culminación del mismo...por su amistad y por su gran ayuda gracias!

A mi super-amigo Alberto González Leger por ser mi verdadero compañero por ser siempre mi apoyo y poder contar con el cada momento que necesite

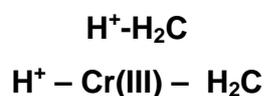
A la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, por darme la oportunidad de sumar conocimientos, multiplicar experiencias y dividir mis preocupaciones, para finalmente permitir que las metas propuestas fueran trazadas exponencialmente...

INDICE GENERAL

RESUMEN	I
SIMBOLOS	III
1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades del cromo.....	2
1.2 . Química del cromo (III) en solución acuosa	4
.....	8
1.3. Química del ácido salicílico.....	9
1.4. Complejos de Cr(III) y ácido salicílico	11
2. FUNDAMENTO TEORICO	13
2.1. Ley de acción de masas	14
2.2. Escala de actividades	14
3. OBJETIVOS	16
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
4.1. Reactivos, disoluciones y análisis.....	19
4.2. Procedimientos de medida	20
4.2.1. Sistema H^+ - ácido salicílico (H_2C).....	21
4.2.2. Sistema H^+ -Cr(III)-ácido salicílico	21
4.3. Tratamiento de los datos	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5.1. Sistema H^+ - H_2C ($H_2C =$ ácido salicílico)	24
5.2. Sistema $H^+ - Cr(III) - H_2C$ ($H_2C =$ ácido salicílico)	27
6. CONCLUSIONES	33
7. BIBLIOGRAFÍA	35
8. APENDICE	38
8.1 Sistema $H^+ - H_2C$ ($H_2C =$ ácido salicílico)	39
8.2 Sistema $H^+ - Cr(III) - H_2C$ ($H_2C =$ ácido salicílico)	40

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas



donde H_2C representa al ligando Acido Salicílico que por medio de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) a 25 °C en KCl 1,5 M como medio iónico para soluciones envejecidas.

El análisis de los datos se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP obteniéndose los siguientes resultados

1.- Sistema $\text{H}^+ - \text{H}_2\text{C}$

Equilibrio	$\log \beta_{-101}$	pK_a
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{HC}^- + \text{H}^+$	-2.54(8)	2.54(8)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0.020	

2.- Sistema $\text{H}^+ - \text{Cr(III)} - \text{H}_2\text{C}$

Reacción	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{CrC}]^+ + 2\text{H}^+$	1.2(2)
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{OH})\text{CrC}]^+ + 3\text{H}^+$	-1.9(2)
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{OH})_2\text{CrC}]^- + 4\text{H}^+$	-5.9(3)
$\sigma(Z_C)$	0.06

SÍMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , Cr^{+3} , ligando (H_2C)
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de H^+ , metal, ligando
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Cr)_q(H_2C)_r^{p+q+r}$, brevemente (p, q, r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
SA	Acido salicílico
$emf(H)$	Fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila [5]
E_0	Potencial estándar (mV)
EV	Electrodo de vidrio, pila [5]
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (KCl 1,5 M; HCl 0,1 M)
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila [5]
{mi}	Medio iónico inerte KCl 1,5 M
M	mol/L
mM	milimol/L
ns, np	nº de experimentos, nº de puntos en un experimento
nk	nº de complejos
pH	$-\log h$
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte (KCl 1,5 M; KOH 0,1 M)
Pila [5]	REF// S / EV
REF	Semipila de referencia, pila [5]
S	Disolución problema en la celda de reacción, pila [5]
T	Disolución <i>titulante</i>
{Cr ₃₊ }	Disolución de Cr(III)
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_C	Nº medio de H^+ disociados por mol de ligando (H_2C)
Z_B	Nº medio de H^+ disociados por mol de metal (Cr^{+3})

1.-INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del cromo

El cromo (Cr), es el elemento químico de número atómico 24, situado en el grupo 6 de la tabla periódica. Su masa atómica es 51,9961 y su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^54s^1$, con 6 electrones en su capa de valencia.¹

Es un metal de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y aleaciones resistentes al calor. El cromo en estado elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita (FeCr_2O_4)¹ que es una espinela con Cr(III) en los lugares octaédricos y Fe(II) en los tetraédricos.²

Existen tres isótopos naturales del cromo, ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr , los cuales son inestables y han sido preparados a partir de reacciones radioquímicas. El más abundante es el cromo-52 (83,789%). Se han caracterizado 19 radioisótopos, siendo el más estable el cromo-50 con una vida media de más de $1,8 \times 10^{17}$ años, seguido del cromo-51 con una vida media de 27,7025 días.

El cromo metálico se disuelve en los ácidos clorhídrico y sulfúrico, pero resiste el ácido nítrico. El cromo reemplaza parte del aluminio o del hierro en muchos minerales, dándoles sus colores característicos. Muchas piedras preciosas deben su color a la presencia de compuestos de cromo. En la cromita y en las sales crómicas, el cromo tiene valencia +3. La mayoría de estos compuestos son verdes, aunque algunos son rojos o azules. El óxido crómico (Cr_2O_3) es un sólido verde; el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) es un sólido rojo, soluble en agua. Los cromatos son generalmente amarillos, siendo el más conocido el cromato de plomo (PbCrO_4), un sólido insoluble ampliamente usado como pigmento.¹

El cromo también forma óxidos, sólo son importantes el Cr_2O_3 , CrO_2 y CrO_3 . El óxido $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ de color verde tiene la estructura del corindón. El óxido de cromo (IV) (CrO_2) se sintetiza por reducción hidrotérmica del CrO_3 . Tiene una estructura de rutilo no distorsionada; es ferromagnético y posee conductancia metálica. El óxido de cromo (VI) (CrO_3) se puede obtener como un precipitado rojo anaranjado al añadir H_2SO_4 a soluciones de dicromato de potasio o sodio. Es fácilmente soluble en agua y es muy venenoso. ²

La forma biológica más importante del cromo es el Cr^{3+} . Sus complejos son inertes a la sustitución haciendo el papel de la catálisis de iones más improbable y sugiriendo posibles roles en el mantenimiento estructural de las conformaciones.

En 1995 Mertz y Schwarz descubrieron un factor dietético que podría invertir el trastorno del hígado, pero no la intolerancia a la glucosa, resultando en la identificación de un nuevo requisito dietético llamado *factor de tolerancia a la glucosa* o *GTF* (por sus siglas en inglés). ³

Los síntomas de la intolerancia a la glucosa están caracterizados por altos niveles de glucosa e insulina, los cuales son considerados como un signo de la deficiencia de cromo. Los suplementos de cromo juegan un importante papel nutricional y pueden prevenir o reducir los síntomas clínicos. ⁴

El cromo participa en el metabolismo normal de los carbohidratos, potenciando la acción de la insulina, lo que aumenta la sensibilidad de esta en la diabetes del tipo II y la obesidad. Se ha demostrado que dietas deficientes en cromo aumentan el riesgo de desarrollar diabetes. ⁵

1.2 . Química del cromo (III) en solución acuosa

Para el elemento en general y en particular para sus disoluciones acuosas, este es el estado de oxidación más estable y más importante. La característica más notable de este estado consiste en la formación de un gran número de complejos que, desde el punto de vista cinético, son relativamente inertes. Las reacciones de desplazamiento de ligantes de los complejos del Cr^{III} son sólo alrededor de 10 veces más rápidas que las del Co^{III} , las vidas medias son del orden de varias horas. Es fundamentalmente debido a esta inercia cinética que se han podido aislar como sólidos tantas especies complejas, y que estas persisten en solución durante periodos de tiempo relativamente prolongados, aun en condiciones en que son sumamente inestables desde el punto de vista termodinámico.²

En solución acuosa el cromo existe en los estados de oxidación +2, +3 y +6. El estado divalente es inestable, el estado trivalente tiene una amplia estabilidad y el cromo hexavalente se da bajo condiciones oxidantes fuertes. La hidrólisis del Cr^{3+} se caracteriza por la lentitud de sus reacciones de polimerización. Esto es un reflejo de la estabilización general del campo de ligandos del ión d^3 afectando las velocidades de las reacciones de desplazamiento, ver **figura 1**.⁶

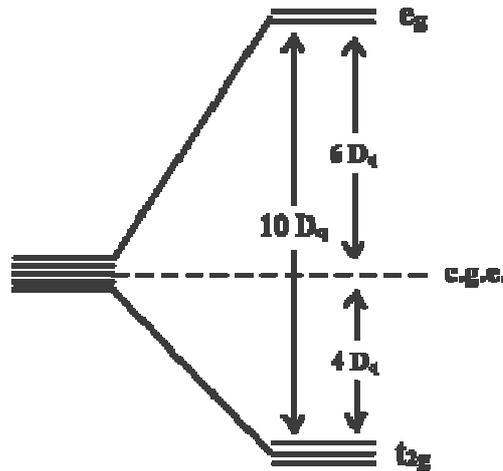


Figura 1. Diagrama de niveles de energía para un ión d^3 en un campo octaédrico.⁶

El ion hexaacuo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, es octaédrico regular, se presenta en solución acuosa y en numerosas sales, como un hidrato de color violeta $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, y una extensa serie de alumbres $M^I\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. El ion acuoso es ácido ($pK = 4$), y el ion hidroxilo se condensa para dar una especie dimérica.⁷

Una de las características más resaltantes del Cr(III) es su tendencia a hidrolizarse y formar complejos polinucleares que contienen puentes OH. Se piensa que esto ocurre por la pérdida de un protón del agua coordinada al centro metálico, seguido por la coordinación del ión OH formado a un segundo catión de Cr(III).⁷

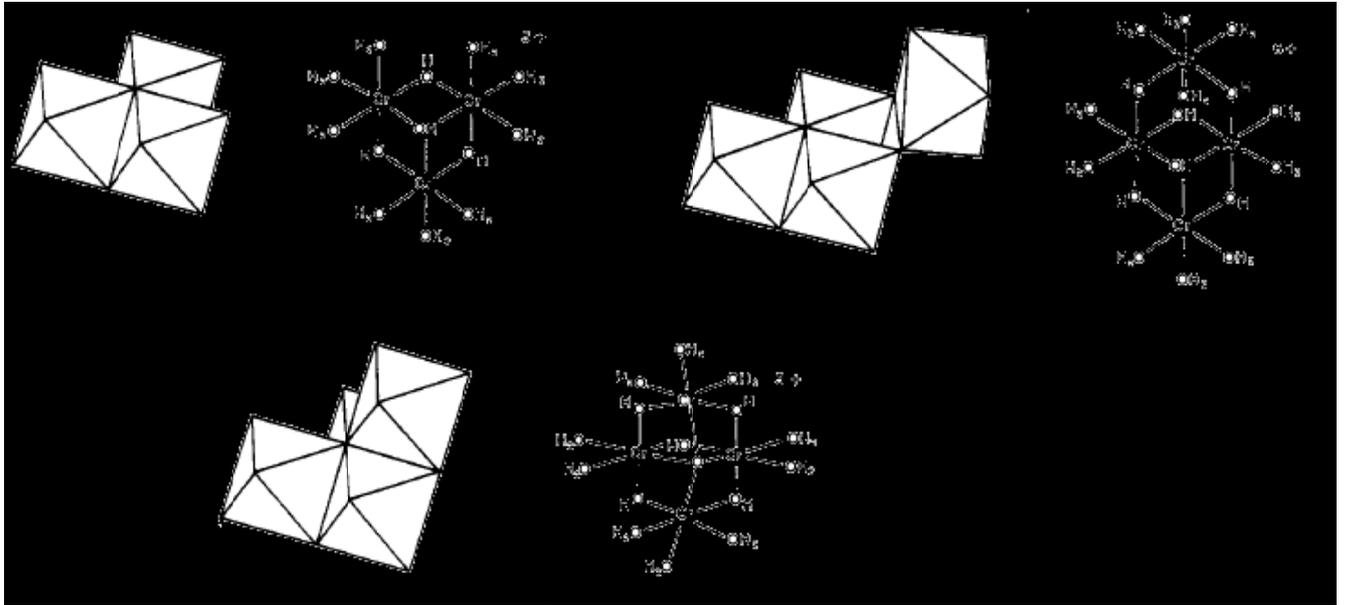
La hidrólisis del cromo ha sido ampliamente estudiada en diferentes condiciones de medio iónico, temperatura y técnicas experimentales. Baes y Mesmer en 1976 reportan los hidroxocomplejos formados por el Cr(III) empleando una fuerza iónica $I = 1.0 \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.⁶

Tabla 1. Constantes de hidrólisis para Cr(III).⁶

Complejos	$\log \beta_{0qr} I = 1.0M$
$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$	9.49
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	17.2
$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$	24.0
$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$	37.0
$\text{Cr}_4(\text{OH})_4^{8+}$	50.7 ^a
$\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$	80.2

^a $\mu = 2,0 \text{ M}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$

H. Stunzi y col.,⁸ realizaron un estudio de la hidrólisis del Cr(III) en NaClO_4 1.0 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en el intervalo de pH entre 2.3 y 4.1, empleando medidas de UV-Vis, reportando la presencia de especies del tipo: dímero, trímero y tetrámero, proponiendo las siguientes estructuras, **figura 2**.



c)

Figura 2. Estructuras sugeridas para los complejos: a) $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, b) $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ y c) $\text{Cr}_4(\text{OH})_4^{8+}$.

Más recientemente M. T. Armas y col.,⁹ en 2004, estudiaron los sistemas H^+ -Cr(III) y H^+ -Cr(III) – glutatona empleando medidas potenciométricas en KCl 0.15 mol dm^{-3} como medio iónico a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $B = 2,6; 10$ y 20 mM , y varias relaciones ligando : metal $R = C/B$ respectivamente. La reacción [1] describe la formación de las hidroxoespecies de cromo formadas a saber: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (especies $(-1,1)$, $(-2,1)$ y $(-2,2)$) respectivamente.



La **tabla 2**, muestra los valores de las constantes de los complejos reportados en este trabajo.⁹

Tabla 2. Constantes de equilibrio para la hidrólisis de Cr(III), 25°C; en KCl 0.15M. ⁹

Especies	(p,q,r)	Log β_{pqr}
$[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$	-1,1,0	-4,37 (3)
$[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$	-2,1,0	-9,49 (6)
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	-2,2,0	-6,63 (5)

Se observa discrepancia en los modelos y constantes de los complejos reportados en la bibliografía.

1.3. Química del ácido salicílico

El ácido salicílico (o ácido 2-hidroxibenzóico, $C_7H_6O_3$) recibe su nombre de *Salix*, la denominación latina del *sauce* de cuya corteza fue aislado por primera vez. Se trata de un sólido incoloro que suele cristalizar en forma de agujas. Tiene una buena solubilidad en etanol y éter.¹⁰

Se trata de un ácido orgánico débil que tiene al mismo tiempo una función de ácido carboxílico y de fenol. Tiene características antiinflamatorias pero debido a que provoca irritaciones estomacales no se aplica como tal sino en forma de sus derivados, siendo los más conocidos el ácido acetilsalicílico ("Aspirina") y el salicilato de metilo.

Industrialmente se obtiene por medio de la síntesis de Kolbe-Schmitt en la cual los fenoles o sus sales sódicas en solución concentrada de NaOH en presencia de dióxido de carbono a alta temperatura y presión sufren orto-carboxilación altamente regio-selectiva. Luego la reacción es llevada a medio ácido para obtener el ácido salicílico¹⁰.

El ácido salicílico es la representación más simple de un ligando fenólico que posee dos potenciales posiciones de coordinación, proporcionándole al grupo carboxílico una mayor estabilidad. Por lo tanto el ácido salicílico puede comportarse como un ligando mono o bidentado dependiendo del *pH* de la solución y la relación carga/radio del metal.¹¹

La **figura 3** se muestra la fórmula estructural del ácido salicílico donde se observa el grupo alcohol en posición orto con respecto al grupo carboxilo.¹⁰

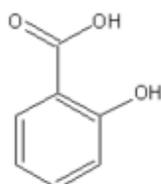


Figura 3. Formula estructural del ácido salicílico.¹⁰

Existe una amplia bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez del ácido salicílico, empleando los diversos métodos, medios iónicos y temperaturas.

En la **tabla 3** se dan los valores de pK_a obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en condiciones similares a las planteadas para la realización del presente trabajo.

Tabla 3. Valores de pK_a del ácido salicílico reportados en la bibliografía en diferentes concentración de KCl y diferentes temperaturas °C.

Medio iónico M / ° C	pK_a H ₂ C/HC ⁻	pK_a HC ⁻ /C ⁻²	ref.
KCl 0.20/ 25° C	2.75	13.4	12
KCl 0.10/ 25° C	2.78	13.44	13
KCl 0.10/ 30° C	2.88	-	14
KCl 0.10/ 20° C	2.98	13.61	15
I = 0.1, 20 °C	2.81	13.4	16
KNO ₃ 0.10/ 25° C	2.77		17

1.4. Complejos de Cr(III) y ácido salicílico

Después de una revisión bibliográfica exhaustiva de los complejos formados por el Cr(III) y el ácido salicílico, sólo se encontraron dos referencias relacionadas con el tema.

En 2004 , Aksoy, M. S. y Özer, U,¹⁷ mediante el empleo de medidas de *emf*(H) y UV-Vis, reportaron la formación de los complejos CrC^+ ($\log \beta_{\text{pqr}}=13.27$), $\text{CrC}(\text{OH})$ ($\log \beta_{\text{pqr}}=5.39$), $\text{CrC}(\text{HC})$ ($\log \beta_{\text{pqr}}=28.63$) y $\text{CrC}(\text{HC})(\text{OH})^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}}= 21.15$) en KNO_3 0.1 M a 25 °C.

En 2006, B.Liu et al.,¹⁸ prepararon el complejo $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante la reacción de cloruro de Cr(III) el ácido salicílico (SA) en presencia de etilendiamina. La estructura cristalina, determinada por rayos X, pertenece al sistema monoclinico, con el grupo espacial del tipo P2(1) con $R_1 = 0,0358$. En este complejo, átomo de Cr(III) es hexacoordinado, donde los oxígenos de los grupos fenólicos, del grupo carboxílico del ácido salicílico y los cuatro átomos de nitrógeno de las dos moléculas de etilendiamina, se coordinan bajo una geometría octaédrica, **figura 4**.

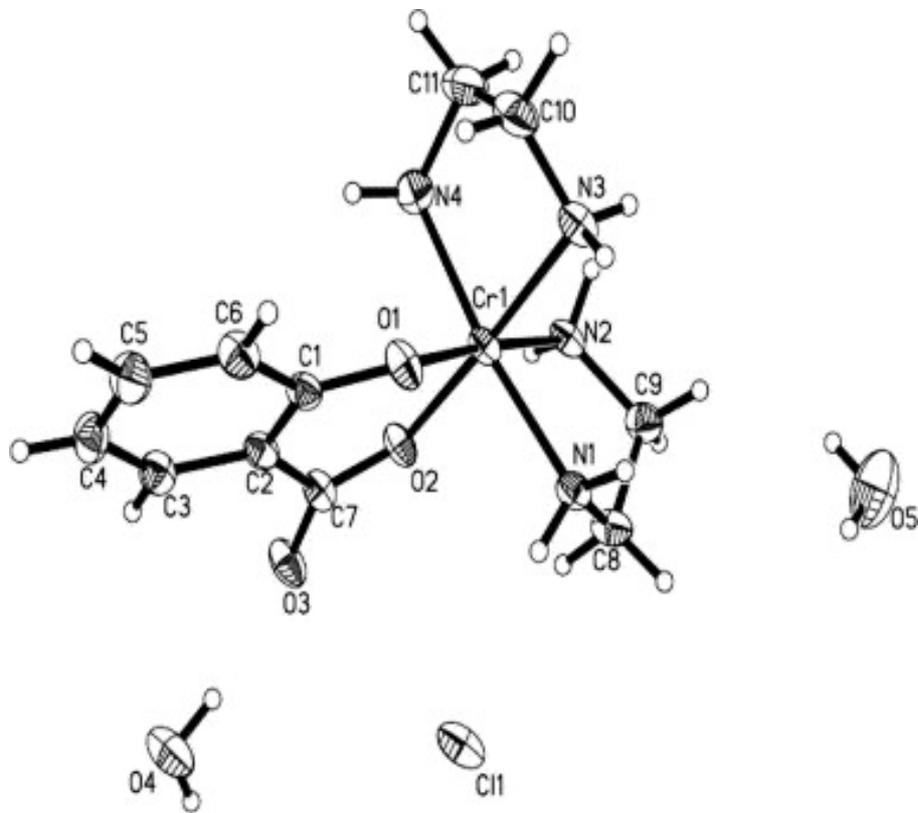


Figura 4. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, determinada por rayos X, los átomos de hidrógeno son omitidos.¹⁸

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Ley de acción de masas¹⁹

En una disolución acuosa, la interacción de varios reactivos, H, B y C para la formación de complejos $H_pB_qC_r$ (p,q,r) sigue el esquema general de reacciones [2], y se cuantifica el equilibrio para cada especie involucrada por la ley de acción de masas [3], donde h,b,c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos y c_{pqr} es la concentración, β_{pqr} la constante de equilibrio y ϕ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad para el complejo (p,q,r).¹⁹



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr}\beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

2.2. Escala de actividades¹⁹

Biederman y Sillén²⁰ 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 ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los 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.¹⁹

En otras palabras, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [3] 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 [3] se reduce a la ecuación [4].²¹

$$C_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

3. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo fue estudiar la formación de complejos del sistema H^+ - Cr(III)-ácido salicílico, usando como medio iónico KCl 1.5 M a una temperatura de 25 °C en soluciones envejecidas empleando medidas de $emf(H)$.

Para llevar a cabo estos objetivos se determinaron:

- Las constantes de acidez del sistema H^+ - ácido salicílico en KCl 1.5 M a 25 °C empleando medidas de $emf(H)$.
- Las constantes de formación del sistema H^+ - Cr(III) - ácido salicílico en KCl 1.5 M a 25 °C empleando medidas de $emf(H)$ de soluciones envejecidas.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones y análisis

Se utilizaron los siguientes reactivos: Cloruro de Cromo (III) hexahidratado (Riedel Häen, 96%), ácido salicílico (Merck, 98%).

- {CrCl₃} = se preparó una solución estándar de CrCl₃ a una concentración de 10 mM. Para prevenir la hidrólisis del cromo, se añadió un volumen de una disolución de ácido fuerte HCl 100 mM.
- Las soluciones de HCl y KOH fueron preparadas a partir de ampollas tritisol Fixanal Merck p.a. Todas las disoluciones fueron preparadas usando agua tridestilada y todas contenían KCl (Merck p.a.) 1,5 M (M = mol, dm⁻³) como medio iónico. La disolución de KOH fue normalizada con biftalato de potasio (Merck p.a.) recristalizado y la disolución de HCl fue estandarizada con la disolución de KOH de concentración conocida.
- {mi} = disolución de KCl 1,5 M. Se preparó por pesada de KCl seco a 110 °C.
- {H} = se preparó empleando una ampolla de 100,0 mM de HCl Fixanal Merck p.a, añadiéndole KCl seco, para luego ser normalizada con la disolución de base {OH}.
- {OH} = se preparó empleando una ampolla de 100,0 mM de KOH Fixanal Merck p.a, añadiendo KCl seco, luego se normalizó frente a biftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄).
- {SA} ≡ se preparó a partir del producto comercial purificado a una concentración de 25 mM.

4.2. Procedimientos de medida

El método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad es por medio de medida de $emf(H)$, debido a que permite medir la concentración de h con gran exactitud y sin suposiciones.¹⁹

En este trabajo h se determinó por medio de la pila [5],



donde REF = KCl 1,5 M / KCl 1,5 M, AgCl / Ag; \mathbf{S} = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio. A 25 °C el potencial (mV) de la pila [5] viene dado por la ecuación [6], siendo E_0 el potencial normal y \mathbf{J} , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + \mathbf{J} h + 59.16 \log h \quad [6]$$

Cuando se tienen disoluciones de ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [7] y a $pH < 7$ se tiene que $h = \mathbf{H}$ y la ecuación [7] se transforma en la ecuación [8],

$$h = \mathbf{H} + K_w h^{-1} \quad [7]$$

$$E - 59.16 \log \mathbf{H} = E_0 + \mathbf{J} \mathbf{H} \quad [8]$$

esta ecuación fue empleada para determinar los parámetros preliminares de E_0 y \mathbf{J} .²¹

4.2.1. Sistema H^+ - ácido salicílico (H_2C)

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas.

La primera etapa consistió en una titulación ácido-base fuerte para determinar los valores de los parámetros E_0 y J de la pila [5], en la que una alícuota de la disolución {H} es valorada por adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta la neutralidad.

En la segunda etapa, se añadió una alícuota de disolución de ligando y una alícuota de la disolución de HCl, con el fin de protonar totalmente al ligando y posteriormente, se valoró con la solución de KOH de concentración conocida.²²

4.2.2. Sistema H^+ -Cr(III)-ácido salicílico

Para estudiar la formación de los complejos se prepararon soluciones en viales tomando una alícuota de disolución de tricloruro de cromo ($B = 10\text{mM}$), una alícuota de ligando ($H_2C = \text{ácido salicílico}$) tal que la relación ligando/metal R fuese 2, 4 y 10 y un volumen variable de base para realizar un barrido de pH de 0 a 10. Se dejaron reposar las soluciones por 45 días a temperatura ambiente y se les midió el potencial luego de alcanzar el equilibrio.²²

4.3. Tratamiento de los datos

Los datos fueron tratados por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.²⁴

En la *etapa 1* se minimizó la función [9] a fin de obtener los parámetros E_0 y J de la pila [5].

$$U_0 = \sum (h - \mathbf{H})^2 \quad [9]$$

Los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando las funciones [10] y [11],

$$U_1 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [10]$$

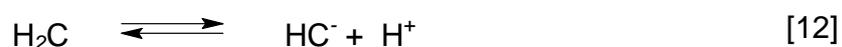
$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [11]$$

donde $Z_B = \frac{h\mathbf{H}}{B}$ y $Z_C = \frac{h\mathbf{H}}{C}$ representan el n° medio de iones H^+ disociados por mol de metal y ligando, respectivamente y Z_B^* , Z_C^* los correspondientes valores calculados, de acuerdo al modelo $(p, q, r)_{nk}$ de nk especies más probable.²¹

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H^+-H_2C (H_2C = ácido salicílico)

La constante de acidez del ácido salicílico fue determinada empleando el nivel de reacción [12], utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.²⁰



En la **figura 5** se presentan los datos experimentales en términos de $Z_c(pH)$, donde Z_c representa el número de protones disociados por mol de ácido salicílico. Los puntos de la figura representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo el valor de pK_a dado en la **tabla 4**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo formado por las especies H_2C y HC^- .

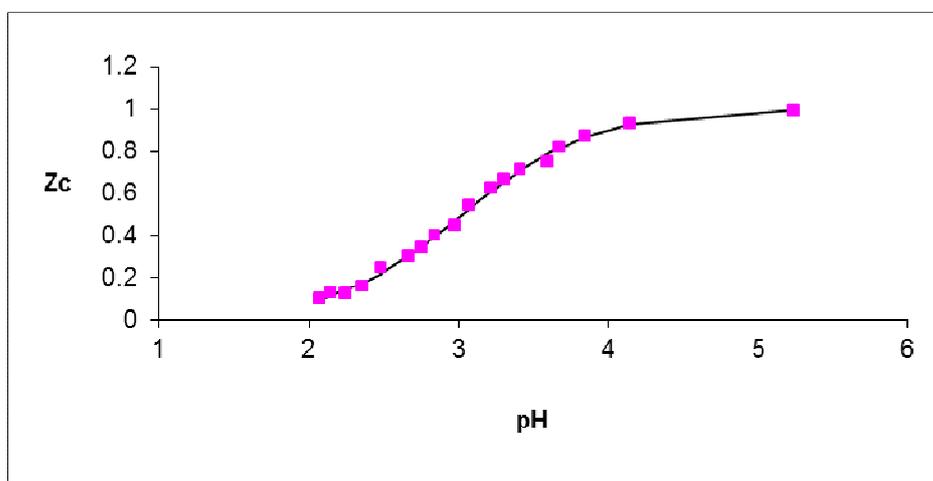


Figura 5. Datos $Z_c(pH)$ para el sistema H^+-H_2C (H_2C = ácido salicílico) obtenidas en KCl 1.5 M a 25 °C.

En la figura anterior se observa que a pH entre 2 y 4, ocurre la pérdida de un protón de la especie H_2C , formándose la especie HC^- .

Tabla 4. Constante ácida en términos del pK_a del ácido salicílico obtenido en KCl 1.5 M a 25°C.

Equilibrio	$\log \beta_{-101}$	pK_a
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2.54(8)	2.54(8)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0.020	

Este valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico. El otro valor de pK_a , es el que corresponde a la desprotonación del grupo fenólico, este valor no se pudo medir, por problemas experimentales.

A partir de la constante dada en la **tabla 4**, fue construido el diagrama de distribución de especies, mostrado en la **figura 6**.

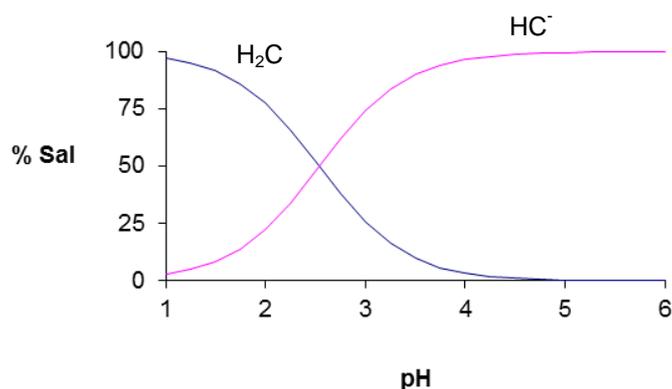


Figura 6. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - H_2C$ (H_2C = ácido salicílico) obtenidas en KCl 1.5 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se observa, que la especie predominante en la zona más ácida es H_2C , mientras que la especie más abundante entre pH 2.5 a 6 es HC^- . La intersección de las curvas representa el valor de pK_a reportado en la **tabla 4**.

A modo comparativo, en la **tabla 5** se reúnen los valores de pK_a del ácido salicílico reportados en la bibliografía y el obtenido en este trabajo.

Tabla 5. Valores de pK_a del ácido salicílico reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos y diferentes temperaturas $^{\circ}C$.

Medio iónico M / $^{\circ}C$	pK_a H_2C/HC^-	pK_a HC/C^-	ref.
KCl 0.20/ 25 $^{\circ}C$	2.75	13.4	12
KCl 0.10/ 25 $^{\circ}C$	2.78	13.44	13
KCl 0.10/ 30 $^{\circ}C$	2.88	-	14
KCl 0.10/ 20 $^{\circ}C$	2.98	13.61	15
I = 0.1, 20 $^{\circ}C$	2.81	13.4	16
KNO ₃ 0.10/ 25 $^{\circ}C$	2.77		17
KCl 1.5 / 25 $^{\circ}C$	2.54		este trabajo

En la tabla 5 se observan diferencias entre los valores obtenidos en otras escalas de actividades y el obtenido en este trabajo, esto puede ser atribuido al empleo de KCl 1.5M.

5.2. Sistema $H^+ - Cr(III) - H_2C$ ($H_2C = \text{ácido salicílico}$)

Las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de Cr(III) y ácido salicílico, fueron determinadas de acuerdo al esquema de reacción [13].



En la **figura 7** se presentan los datos experimentales en términos de $Z_c(pH)$ y la **tabla 6** contiene los resultados de su tratamiento por LETAGROP.²⁴ Los puntos de la figura representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas suponiendo la formación de los complejos dados en la **tabla 6**. Fueron empleadas diversas relaciones ligando:metal $R = 2, 4$ y 10 .

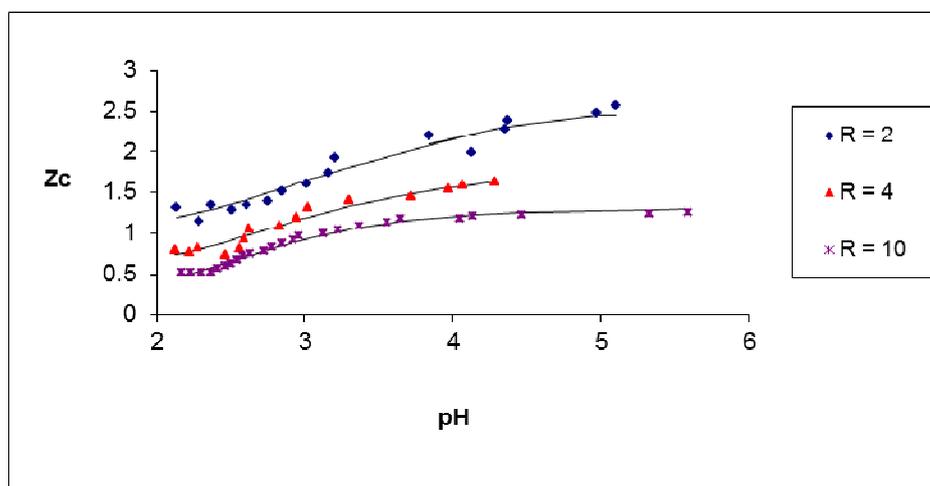


Figura 7. Datos $Z_c(pH)$ del sistema $H^+ - Cr(III) - H^+ - H_2C$ ($H_2C = \text{ácido salicílico}$) empleando las relaciones, $R = 2, 4$ y 10 , (KCl 1.5 M a 25 °C).

Tabla 6. Valores de las constantes de formación de los complejos de Cr(III) con el ácido salicílico (KCl 1.5 M a 25 °C).

Reacción	$\log \beta_{\text{pgr}}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{CrC}]^+ + 2\text{H}^+$	1.2(2)
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{OH})\text{CrC}]^+ + 3\text{H}^+$	-1.9(2)
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{OH})_2\text{CrC}]^- + 4\text{H}^+$	-5.9(3)
$\sigma(\text{Z}_\text{C})$	0.06

De la **figura 7** se observa una tendencia a disminuir los valores de Z_C , a medida que aumenta la relación **R**, lo que puede ser atribuido a formación de hidroxoespecies a *pH* mayores de 2.5, lo que origina menor cantidad de protones disociados por mol de ligando.

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones **R** empleadas.

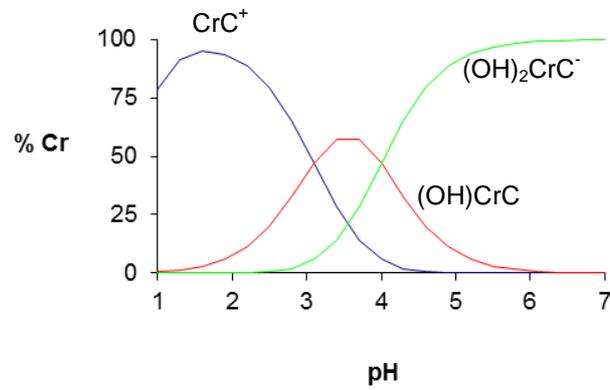


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cr^{3+} - H_2C (H_2C = ácido salicílico) $B = 10 \text{ mM}$, $R = 2$ (KCl 1.5 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

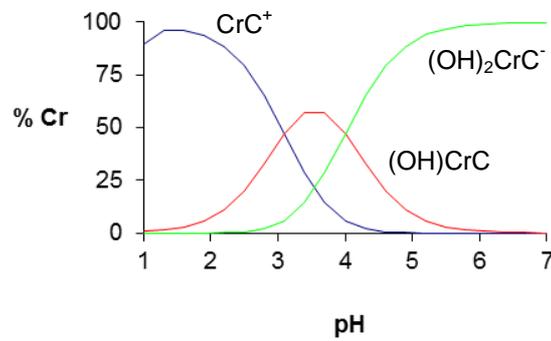


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cr^{3+} - H_2C (H_2C = ácido salicílico) $B = 10 \text{ mM}$, $R = 4$ (KCl 1.5 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

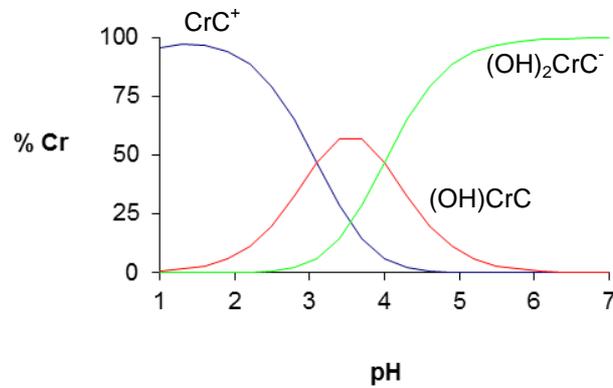


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Cr^{3+} - H_2C$ (H_2C = ácido salicílico) $B = 10$ mM, $R = 10$ (KCl 1.5 M a 25 °C).

Para todas las relaciones R empleadas el comportamiento del sistema es el mismo, se observa como en el intervalo de $1 \leq pH \leq 3$ predomina la especie $[CrC]^+$, en el intervalo de $3 \leq pH \leq 4.5$ se forma la especie $CrC(OH)$ y para $pH > 4.5$ se forma el hidroxocomplejo $[CrC(OH)_2]^-$.

En la **tabla 6** se muestran a modo comparativo las constantes de formación reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo en el nivel de reacciones [14].



Tabla 6. Valores de las constantes de formación de los complejos de Cr(III) con el ácido salicílico (KCl 1.5 M a 25 °C), empleando el nivel de reacciones [14]

Complejo	$\log \beta_{\text{pqr}}^*$ Nivel C ²⁻	$\log \beta_{\text{pqr}}^*$ Nivel C ²⁻
[CrC] ⁺	17.14(2)	13.27
[(OH)CrC]	15.04(2)	19.17
[(OH) ₂ CrC] ⁻	11.04(3)	-
[HCrC ₂]	-	28.50
[CrC ₂] ⁻	-	34.80
Ref.	Este trabajo (KCl 1.5M, 25°C)	(KNO ₃ 0.1M, 25°C) ¹⁷

Al comparar los resultados obtenidos con los reportados por Aksoy, M.S . et al.,¹⁷ parece como si fueran dos sistemas distintos. Después de varios días, desaparecen los complejos HCrC₂ y [CrC₂]⁻, formándose además la especie [(OH)₂CrC]⁻. Debido a la inercia cinética del Cr(III), la formación de complejos se logra con bastante lentitud.

Aksoy, M.S . et al.,¹⁷ realizaron sus experimentos empleando valoraciones potenciométricas, dejando las soluciones en equilibrio durante 24 h, después de cada adición de NaOH en la mezcla Cr (III)-ligando.

El método utilizado para la realización de este trabajo fue de disoluciones envejecidas que consiste en la preparación de disoluciones de Cr(III) y de ácido salicílico a 25 °C, dejándolas en reposo durante 45 días para alcanzar el equilibrio; posteriormente se realizaron las valoraciones potenciométricas añadiendo base. Las especies formadas en solución cambian con el tiempo y por lo tanto la cantidad de

complejos formados debe ser diferente, y es lógico entonces encontrar también diferencias en las constantes de estabilidad observadas con estos dos métodos.

Claro, que para estar seguros de esto, habría que repetir las medidas de Aksoy, M.S . et al.,¹⁷ en KCl 1.5 M, 25 °C y en sus mismas condiciones de trabajo, es decir, *at least one overnight period* (24 h).

Las diferencias de estos resultados, no puede explicarse en forma tan simple, por ello se sugiere realizar cálculos teóricos que pudieran explicar la estabilidad de estas especies considerando las hidroxoespecies que permanecen después de formados los complejos ó tal vez medidas cinéticas que permitan dar una explicación más clara a estos resultados.

6. CONCLUSIONES

- Se determinó la constante de acidez del ligando ácido salicílico ($pK_a = 2.54(8)$) mediante medidas de $emf(H)$ a 25 °C y en medio iónico de KCl 1,5 M, hallándose valores comparables a los reportados en la bibliografía.
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos de Cr(III) con el ligando ácido salicílico, mediante medidas de $emf(H)$, $[CrC]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 1.2(2)$), $CrC(OH)$ ($\log \beta_{pqr} = -1.9(2)$), y $[CrC(OH)_2]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -5.9(3)$).
- El trabajo realizado, permite afirmar que el método de disoluciones envejecidas puede ser empleado para el estudio y análisis de reacciones lentas.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. J.C. Bailar, Comprehensive Inorganic Chemistry, 1ra edition, Editorial Board, p. 624-637 (1973).
2. F. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. 5° Ed., Limusa, México (2001).
3. J. B. Vincent, *Polyhedron*, 68, 20, 1-26 (2001).
4. M. Lugo, V. Lubes, *J. Chem. Eng. Data*, 52,1217,(2007).
5. X. Yang, K Palanichamy et al, *Federation of European Biochemical Societies Letters* 579, 1458-1464 (2005).
6. C. F. Baes, Jr y R. E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, New York, 212-215 (1976).
7. N. N. Greenwood y A. Earnshaw, Chemistry of The Elements, Butterworth – Heinemann, 2nd edition, Great Britain (1997).
8. H. Stunzi, W. Marty, *Inorg. Chem.*, 22, 2145-2150 (1983).
9. M. T Armas, M. L. Araujo, A. Otero y G. Castellanos, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 45- 52 (2004).
10. M. Fox, Química Orgánica, Ed. Prentice Hall, México (2000).
11. M.Suat, U.Ozer, *J.Chem. Turk*, 27, 667,(2007).
12. M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozlowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2903 (1990).
13. L. Lajunen, R. Portanova, J. Piispanen, *Pure & Applied Chem.*, 69, 329 (1997).
14. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano, P. Gen, *Inorg. Chem.*, 1, 290 (1962).
15. D. Perrin, *Nature*, 182, 741 (1958).

16. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, R.M. Smith, *Polyedron*, **9**, 171 (1990).
17. S. Aksoy , U. Özer, *Chem. Pharm. Bull.* **52**(11) 1280—1284 (2004).
18. B. Liu, Y-Q. Li, B-S. Yang, S-P. Huang. *Journal of Inorganic Biochemistry.* **100**, 1462-1469 , (2006).
19. C. Palma, *Estudio de los complejos de Vanadio (III) con aminoácidos. Sistema H⁺-V³⁺-ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Quím. Fac. Ciencias, UCV (2010).
20. G. Biedermann, L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, **5**, 425 (1952).
21. M. L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Titular, Esc. Quím. Fac. Ciencias, UCV (2007).
22. M. Lugo, F. Da Costa, *Estudio de formación de complejos de cromo (III) con los ácidos picolínico y dipicolínico en solución acuosa.*, TEG, Departamento de Química, USB (2007).
23. M. Goncalves, *Estudio de los complejos de vanadio (III) con los ácidos 6-metilpicolínico, salicílico y ftálico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf (H) y espectroscopía UV-Vis, en KCl 3.0 M a 25 °C*, TEG, Esc. Quím. Fac. Ciencias, UCV (2007).
24. L.G. Sillén y O. Warnquist, *Arkiv. Kemi*, **31**,15 (1962).

8. APENDICE

8.1 Sistema $H^+ - H_2C$ ($H_2C = \text{ácido salicílico}$)

Hs	Bs	A(base)	VT	Eo	J
0,020	0,00143	0,01429	24	330,9	13,6
V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0	188,2	2,163	-0,521	-0,4784	0,0426
0,3	184,9	2,223	-0,5232	-0,5063	0,0169
0,6	180,5	2,301	-0,5163	-0,5453	-0,029
0,9	176,5	2,372	-0,5249	-0,5828	-0,0579
1,2	174,5	2,407	-0,5635	-0,6017	-0,0382
1,5	171,6	2,458	-0,5943	-0,6296	-0,0352
1,8	169,3	2,498	-0,6338	-0,652	-0,0182
2,1	167	2,538	-0,6749	-0,6745	0,0004
2,4	164,4	2,583	-0,7152	-0,7	0,0152
2,7	161,4	2,635	-0,7545	-0,7293	0,0252
3	156,3	2,723	-0,7836	-0,7787	0,0049
3,3	153,3	2,774	-0,8284	-0,807	0,0214
3,6	149,3	2,843	-0,8704	-0,8438	0,0266
3,9	144,9	2,918	-0,9134	-0,8826	0,0308
4,2	142,5	2,959	-0,9655	-0,9029	0,0627
4,5	133,1	3,119	-0,9993	-0,9758	0,0235
4,8	126,7	3,228	-1,0463	-1,0193	0,027
5,1	118,2	3,373	-1,0932	-1,0693	0,0239
5,4	107,4	3,556	-1,1416	-1,1214	0,0202
5,6	101,9	3,649	-1,1773	-1,1437	0,0336
5,7	78,6	4,044	-1,1864	-1,2142	-0,0278
5,8	73,3	4,133	-1,205	-1,226	-0,021
5,9	53,6	4,466	-1,2218	-1,2593	-0,0375
6	2,6	5,329	-1,2394	-1,2935	-0,0541
6,1	-13	5,592	-1,2592	-1,2965	-0,0373

8.2 Sistema $H^+ - Cr(III) - H_2C$ ($H_2C = \text{ácido salicílico}$)

R=2

Hs	Bs	A(base)	VT	Eo	J
0,02105	0,00263	0,00526	17	330,9	13,6

V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_{c^*}	fel
3,3	189,4	2,131	-1,323	-1,1952	0,1279
3,6	179	2,281	-1,1557	-1,2539	-0,0983
4	172,9	2,372	-1,349	-1,2942	0,0549
4,2	164,1	2,508	-1,2922	-1,3606	-0,0685
4,4	157,9	2,605	-1,3517	-1,4124	-0,0607
4,6	148,8	2,751	-1,3896	-1,4944	-0,1048
4,8	143,1	2,844	-1,5116	-1,5488	-0,0373
5	132,8	3,013	-1,6039	-1,6491	-0,0452
5,2	124,1	3,157	-1,7395	-1,7344	0,0051
5,4	121,7	3,196	-1,9259	-1,7577	0,1681
5,6	66,5	4,123	-1,989	-2,2246	-0,2356
5,8	83,7	3,833	-2,2068	-2,0971	0,1098
5,9	52,9	4,352	-2,2814	-2,3076	-0,0262
6	52,1	4,366	-2,3811	-2,312	0,0691
6,1	16,1	4,974	-2,4729	-2,4416	0,0313
6,2	9	5,094	-2,5722	-2,4548	0,1175

R=4

Hs	Bs	A(base)	VT	Eo	J
0,01304	0,00217	0,00870	19	330,9	13,6

V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_{c^*}	fel
2,4	192,2	2,12	-0,7982	-0,7328	0,0654
2,7	185,1	2,217	-0,7626	-0,7745	-0,0119
3	181,3	2,272	-0,8286	-0,7995	0,0291

3,3	168,5	2,459	-0,7404	-0,894	-0,1536
3,6	162,5	2,551	-0,8072	-0,9439	-0,1367
3,9	160,1	2,588	-0,9301	-0,9646	-0,0344
4,2	157,7	2,626	-1,0548	-0,9855	0,0693
4,5	145,3	2,823	-1,0895	-1,0958	-0,0063
4,8	137,9	2,943	-1,1909	-1,1613	0,0297
5,1	133,1	3,022	-1,3161	-1,2021	0,114
5,4	116,1	3,302	-1,4031	-1,3344	0,0686
5,6	91,5	3,713	-1,4598	-1,4866	-0,0269
5,8	76,3	3,969	-1,5474	-1,5604	-0,013
5,9	70,5	4,067	-1,5943	-1,5849	0,0094
6	57,5	4,285	-1,6393	-1,6323	0,007

R=10

Hs	Bs	A(base)	VT	Eo	J
0,01304	0,00217	0,00870	19	330,9	13,6

V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_{c^*}	fel
2,4	192,2	2,12	-0,7982	-0,7328	0,0654
2,7	185,1	2,217	-0,7626	-0,7745	-0,0119
3	181,3	2,272	-0,8286	-0,7995	0,0291
3,3	168,5	2,459	-0,7404	-0,894	-0,1536
3,6	162,5	2,551	-0,8072	-0,9439	-0,1367
3,9	160,1	2,588	-0,9301	-0,9646	-0,0344
4,2	157,7	2,626	-1,0548	-0,9855	0,0693
4,5	145,3	2,823	-1,0895	-1,0958	-0,0063
4,8	137,9	2,943	-1,1909	-1,1613	0,0297
5,1	133,1	3,022	-1,3161	-1,2021	0,114
5,4	116,1	3,302	-1,4031	-1,3344	0,0686
5,6	91,5	3,713	-1,4598	-1,4866	-0,0269
5,8	76,3	3,969	-1,5474	-1,5604	-0,013
5,9	70,5	4,067	-1,5943	-1,5849	0,0094
6	57,5	4,285	-1,6393	-1,6323	0,007

INDICE GENERAL

RESUMEN	I
SIMBOLOS	III
1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades del cromo.....	2
1.2 . Química del cromo (III) en solución acuosa	4
.....	8
1.3. Química del ácido salicílico.....	9
1.4. Complejos de Cr(III) y ácido salicílico	11
2. FUNDAMENTO TEORICO	13
2.1. Ley de acción de masas	14
2.2. Escala de actividades	14
3. OBJETIVOS	16
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
4.1. Reactivos, disoluciones y análisis.....	19
4.2. Procedimientos de medida	20
4.2.1. Sistema H^+ - ácido salicílico (H_2C).....	21
4.2.2. Sistema H^+ -Cr(III)-ácido salicílico	21
4.3. Tratamiento de los datos	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5.1. Sistema H^+ - H_2C (H_2C = ácido salicílico)	24
5.2. Sistema H^+ – Cr(III) – H_2C (H_2C = ácido salicílico)	27
6. CONCLUSIONES	33
7. BIBLIOGRAFÍA	35
8. APENDICE	38
8.1 Sistema H^+ – H_2C (H_2C = ácido salicílico)	39
8.2 Sistema H^+ – Cr(III) – H_2C (H_2C = ácido salicílico)	40