

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



**Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(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. Aracelis J. Pamphile A.
para optar al título de Licenciada en
Química

Caracas, Mayo, 2010

Yo, Profesora Mary Lorena Araujo, Investigadora del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Felipe Brito, Investigador del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)

Que presenta la Br. Aracelis J. Pamphile A., para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, ____ de 200_

Dr. Felipe Brito

Dra. Mary Lorena Araujo

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)”**. Presentado por la Br. Aracelis J. Pamphile A, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Felipe Brito
(Director)

Dra. Mary Lorena Araujo
(Directora)

Dr. Carlos Chinaa
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

*A mis padres y mi familia, ustedes
han sido mi inspiración, mis guías.....*

A mi negrito, mi complemento....

AGRADECIMIENTOS

A Dios, la energía más grande que existe, la que mueve al universo y lo hace tan perfecto. Gracias por estar siempre acompañándome, en cada momento de mi vida y darme la vida tan maravillosa que tengo al lado de los seres que amo. Gracias por darme la salud, la inteligencia y la paciencia para alcanzar todas y cada una de las metas que me he trazado.

A mis padres, Bismark y Ramón, no tengo cómo agradecerles ni me alcanzará la vida para pagarles todo lo que han hecho por mí, son el regalo más grande que Dios me ha dado.

Gracias mamita por ser siempre tan detallista, por cada desayuno, cada almuerzo y cada cena, por cada torta de cumpleaños y por siempre apoyarme a pesar de nuestras pequeñas diferencias, creo que peleamos mucho porque somos igual de tercas! Te amo muchísimo mami y sé que siempre vas a estar ahí para mí.

Gracias papito por ser mi inspiración, el ejemplo de superación y de lucha más grande que tengo. Sé que es la mejor herencia que me puedes dejar, tus ganas eternas de salir adelante y de ser cada día mejor (aunque también quiero la vans, jeje!). Gracias por estar siempre ahí, en todo momento y en cualquier circunstancia, siempre apoyándome. Te amo papi, éste es el mejor ejemplo de que aprendí tu lección, el valor de la educación, del estudio y lo más importante, el valor de alcanzar las metas que uno se propone.

A mis hermanos Cesar, Patricia y Daniela, por todos los momentos en los que me demostraron para qué son los hermanos, (además de pelear). Sé que siempre voy a contar con ustedes aunque nuestro mejor pasatiempo sea pelear; ustedes han sido mis compañeros y sé que lo seguirán siendo. Siempre los llevo y los llevaré conmigo.

A Eu y Carlitos, por ser mis segundos hermanos y darme esos ángeles tan bellos que me alegran cada día: Rafa, Natalia y Luis; a mi padrino, a tooodos mis tios y mis primos (si los nombro a todos no termino nunca), gracias por su apoyo incondicional y por haber sido parte de una u otra forma de este largo camino que apenas comienza.

A mi negrito bello, mi amado Pedro Pablo, gracias por llegar a mi vida para quedarte, acompañarme, esperarme, ayudarme y apoyarme en todo. Gracias por haberme guiado, por todo lo que me has entregado, por lo que me has enseñado y por ser una parte taaaaan importante en mi vida y en toda mi carrera..... es inexplicable..... Te amo.....

A mi familia adoptiva, Rosmirita, Rosmary, Simoncito, Fabiana, Jorge Alberto, Fabiola, Jorge, Darwin, Pedro Felipe gracias por hacerme parte de ustedes, por ayudarme y acompañarme incondicionalmente, gracias por ser mi segunda familia. Gracias Rosmirita por todo su apoyo y por ser como otra madre para mí en tantos momentos difíciles. Muchas bendiciones para ustedes!

A mi amiga de tooda la carrera y espero que de la vida, Debbie, la primera persona con la que hablé el primer día de clases en el aula 15, en clase de mate I. Gracias por todos los días y noches de estudio y no estudio juntas! Por haberme acompañado en esto a pesar de la distancia que la misma carrera nos ha impuesto.

A la Prof. Mary Lorena, por ser más que una tutora, una amiga, y casi una superheroína, por hacer mil cosas a la vez y todavía tener tiempo para hablar, ayudarnos con cualquier problema que tengamos, hacernos tortas, en fin, gracias por estar en cada lugar que se le necesita y enseñarme que con un poquito de calma y paciencia todo se logra.

A mi tutor, Prof. Felipe Brito, por su gran interés y gran apoyo, y por enseñarme a fijarme en los pequeños detalles para ser excelente.

A mis compañeros de laboratorio: Karla, Jose Daniel, Maraid, Nayarik, Xavier, Victor, Mary Carmen, por su ayuda y por esos ratos de distracción que tanto hacían falta de vez en cuando!
Karla y Jose Daniel: GRACIAS POR TODO!!!!

A los profesores que permanecieron más allá de las materias dictadas, siempre dispuestos a ayudar: Prof. Josefina, Prof. Marisol, Prof. Cabrera, Prof. Osuna, Prof. Carmelo, Prof. Mireya, Prof. Juan A., Prof. Eglé.

A mis jurados, Prof. Carlos China y Prof. Vito Lubes, muchísimas gracias por su gran apoyo, por sus preguntas, sus respuestas a mis preguntas y sus recomendaciones.

A mi casa, la casa que vence las sombras, la Ilustre Universidad Central de Venezuela, que me abrió sus grandes puertas y me hizo parte de ella. Gracias por brindarme la oportunidad de vivir tantas cosas inolvidables bajo tus techos, en tus jardines, en tus aulas, en la gran Biblioteca Central, en el Aula Magna donde tanto me entretuve, en la mejor facultad, la Facultad de Ciencias, donde encontré tantos momentos de paz, de estrés, de alegría, de diversión.....en fin, eres la casa a la que siempre querré volver para intentar devolverte aunque sea un poco de todo lo que me entregaste.

ÍNDICE

I. Introducción.....	1
I.1. Generalidades.....	2
I.2. Química del vanadio(V).....	6
I.3. Química de coordinación del vanadio(V).....	11
I.4. Ligandos aminopolicarboxílicos.....	14
I.4.1. Ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético.....	15
I.5. Complejos V(V)-CDTA.....	17
II. Objetivos.....	18
III. Fundamento Teórico.....	20
III.1. Ley de acción de masas, escala de actividades.....	21
IV. Parte Experimental.....	23
IV.1. Reactivos y disoluciones.....	24
IV.1.1. Reactivos empleados.....	24
IV.1.2. Disoluciones.....	24
IV.2. Medidas de fuerzas electromotrices.....	25
IV.2.1. Sistema H ⁺ -CDTA.....	26
IV.2.2. Sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -CDTA.....	28
IV.3. Tratamiento de datos.....	30
V. Resultados y Discusiones.....	33
V.1. Sistema H ⁺ - H ₄ C (H ₄ C = CDTA).....	34
V.2. Sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -CDTA.....	37
VI. Conclusiones.....	52
VII. Bibliografía.....	54
Apéndice 1.....	59
Apéndice 2.....	65

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

El vanadio es un metal gris plateado, **figura 1**, que por oxidación forma los estados II, III, IV y V, siendo este último el más estable. Su nombre fue dado en 1830 por el químico sueco Sefström, quien lo encontró en un mineral de hierro de Taberg (Suecia) y lo bautizó honor de **vanadis**, diosa de la belleza en la mitología escandinava, debido a que sus sales presentaban hermosos colores.¹⁻³



Figura 1. Estado nativo del vanadio.²

Sin embargo, fue el mineralogista español-mexicano Andrés Manuel del Río en 1801, el primero en proveer la idea de este nuevo elemento en un mineral de plomo de Zimapán (México), considerando que era similar al cromo y al uranio en cuanto a sus propiedades químicas. Debido a que al extraerlo formaba una variedad de colores en medio ácido, curiosamente por análoga razón por la que Sefström posteriormente lo redescubrió y bautizó, del Río dio al nuevo elemento el nombre de **eritronio**. Sin embargo, años después, por influencia de varios químicos europeos, del Río se retractó y aceptó que el mineral de Zimapán tan sólo era un cromato básico de plomo.

Su número y peso atómico son 23 y 50.942. Es el 22º elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en 68 minerales diferentes y se extrae principalmente en Sudáfrica, Rusia y China, donde se encuentran las mayores reservas.¹ Los minerales más importantes son un sulfuro complejo llamado patronita, VS_4 , la vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) y la carnotita ($K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2H_2O$), **figura 2a, b y c**, respectivamente; este último debe su importancia al uranio, pero el vanadio también se recupera.⁴

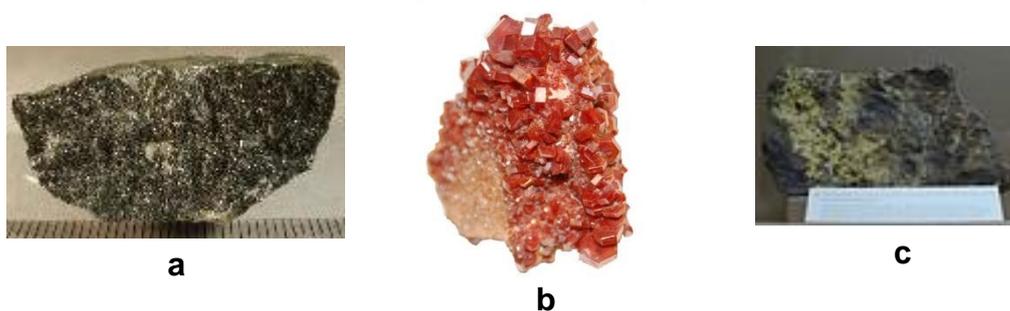


Figura 2. Principales minerales de los cuales se extrae el vanadio. (a) Patronita;⁵ (b) Vanadinita;⁶ (c) Carnotita.⁷

El vanadio es ampliamente usado en procesos industriales que incluyen la producción de aceros especiales, aleaciones resistentes a altas temperaturas, en la industria del vidrio, en la manufactura de pigmentos y pinturas, síntesis de polímeros, producción de cerámicas y como catalizador.⁸ El vanadio también es importante en lo que se refiere a aspectos ambientales, ya que ha sido emitido al ambiente principalmente desde fuentes industriales, especialmente refinerías de petróleo y plantas energéticas que utilizan combustible y carbón ricos en vanadio. Tales fuentes pueden movilizar cantidades apreciables de vanadio e incrementar sus niveles naturales en el ambiente. Es altamente útil examinar la recuperación y supresión del vanadio desde el punto de vista de la explotación de recursos no desarrollados y control ambiental.⁸

El vanadio es un elemento ultratraza en los mamíferos y no ha sido probado que sea esencial para los seres humanos, pero sí para otras especies tales como pollos y ratas en las cuales su deficiencia causa, por ejemplo, alteraciones del

metabolismo lipídico. En otros animales como las cabras, su déficit provoca abortos y disminución de producción de leche, anormalidades físicas y esqueléticas en los miembros y aumento de los niveles de glucosa sanguínea. En ratas los compuestos de vanadio regulan los niveles de hormona tiroidea en sangre y afectan el metabolismo de la glucosa y los lípidos, además tienen un efecto diurético y natriurético e inhiben la actividad de la $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{ATPasa}$ en riñón, cerebro y corazón. ¹

Los humanos y otras especies pueden ser expuestos al vanadio a través de la atmósfera, contaminada por los productos de combustión de los combustibles que contienen vanadio, humo y polvo generado por refinerías metalúrgicas y por la comida, la cual contiene bajas concentraciones de vanadio (cerca de 1 ng/g), pero el consumo diario estimado de la población de EEUU va desde 10 hasta 60 μg . El vanadio entra en el organismo por inhalación, por el tracto gastrointestinal y la piel, y es específicamente almacenado en el hígado, riñón y huesos. ⁹

Durante las últimas décadas se ha comprobado su baja toxicidad; es un elemento traza esencial con propiedades anticancerígenas y antidiabéticas (por su papel como agente mimético de la insulina).

El primer reporte sobre el uso de las sales de vanadio con características metaloterapéuticas apareció en 1899. ¹⁰

Una serie de estudios entre 1979 y 1980 demostraron la habilidad del ortovanadato Na_3VO_4 y del metavanadato NaVO_3 , así como del sulfato de vanadilo VOSO_4 , de tener efectos biológicos insulino-miméticos de la captación de la glucosa y el metabolismo en el tejido adiposo *in vitro*. Estos resultados llevaron a un mayor interés en los compuestos de vanadio, el cual fue rápidamente acelerado cuando Heyliger y colaboradores (1985) reportaron por primera vez el exitoso tratamiento con vanadato oral a ratas diabéticas insulino-deficientes. La concentración de glucosa en la sangre fue disminuida sin cambios en la concentración de insulina, acreditando la habilidad del vanadato de imitar la actividad de la insulina *in vivo*. ¹¹

Los compuestos de peroxovanadio son una clase muy poderosa de agentes insulino-miméticos que fueron descubiertos al combinar vanadato y peróxido de hidrógeno; dicha combinación dio como resultado una actividad sinérgica para producir efectos insulino-miméticos y activar el receptor de insulina tirosina quinasa.¹¹

Cerca de 1990 fueron sintetizados complejos de peroxovanadio(V) con heteroligandos policarboxílicos y aminopolicarboxílicos como modelos potenciales para la interacción del vanadio en varios ambientes biológicos. Más recientemente, una serie de complejos de oxiperoxovanadato que contenían aminoácidos coordinados, del tipo general $K_n[VO(O_2)_2AA] \cdot 2H_2O$, donde AA = 1-aspargina, 1-fenilglicina, *d,l*-homocistina, fueron sintetizados, parcialmente caracterizados, y propuestos (pero no probados) como agentes miméticos de la insulina. Todos resultaron ser solubles en agua, higroscópicos, y sensibles a la luz y a la temperatura, previniendo muchos intereses en la terapia de la diabetes.¹⁰

Las interacciones de los vanadatos con aminoácidos, péptidos y proteínas permanecen poco definidas debido a que muchos de estos complejos sólo han sido caracterizados por espectroscopia de RMN. Sin embargo, los principales complejos formados por dipéptidos y vanadatos tienen el grupo amino, el nitrógeno amido, y el grupo carboxilato quelatado. Cuando el dipéptido contenía un aminoácido con un grupo funcional en la cadena lateral, tal como la serina, se encontraron complejos adicionales que involucraban la cadena hidroxílica.¹²

Algunos compuestos de vanadio(V) relacionados fueron caracterizados en el estado sólido por cristalografía de rayos X. Entre éstos se encuentran los complejos de vanadio(V) y los ácidos etilendiamintetraacético (EDTA) y *N*-[1-(2-pyridyl)etil]iminodiacético, y recientemente, con trietanolamina (TEA) y tri-2-propanolamina (TPA). En los primeros dos complejos se encontró que el átomo de vanadio contenía una unidad cis-dioxo con el vanadio en una geometría octaédrica, es decir, con los ligandos quelatando en una forma tetradentada. En el caso del

complejo V(V)-EDTA, los estudios en disolución reflejaron lo observado en el estado sólido. Durante este estudio, se encontró que en disolución acuosa, los vanadatos y los ligandos multidentados forman complejos muy fácilmente.¹⁰

1.2. Química del vanadio(V)

El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Su óxido más importante, V_2O_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 [1].⁴



Se obtiene como un polvillo de color naranja que al fundirse da cristales en forma de agujas rómbicas.

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.⁴

La naturaleza de los vanadatos(V) en disolución es un tema de investigación muy complejo debido a la gran cantidad de especies existentes, **figura 3**, 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.¹³

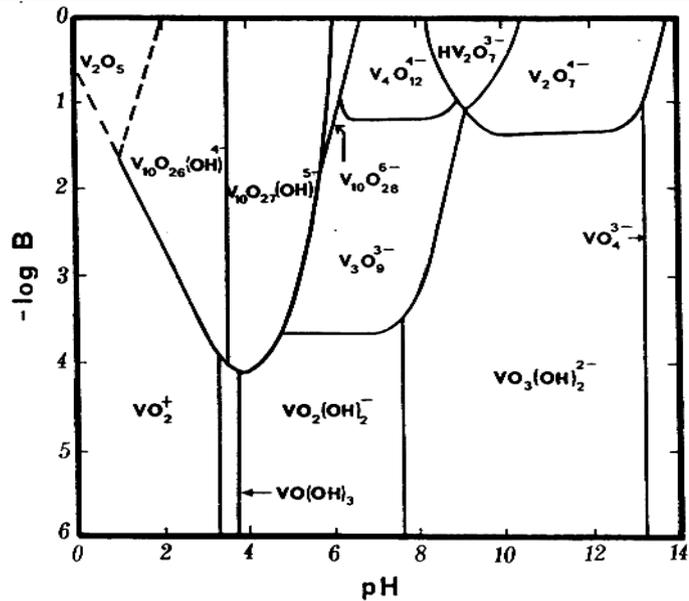


Figura 3. Dominio de los vanadatos(V) a 25 °C.¹³

Se ha demostrado la existencia de especies catiónicas mediante medidas de transporte en soluciones fuertemente ácidas. Algunos datos obtenidos como puntos de inflexión en curvas de titulación y en curvas de titulación potenciométricas, pesos moleculares determinados por medidas de conductividad, han sugerido la presencia de especies como $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$, $\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}^{4-}$, sin embargo, muchas de ellas fueron dudosamente validadas a pesar de que varios autores coincidían en su existencia.¹⁴

Aún existe incertidumbre en cuanto a la naturaleza de las especies naranja-amarillas de vanadio(V) que aparecen en disoluciones ácidas. La existencia del catión VO_2^+ está bien establecida, pero debido al surgimiento de dudas sobre si también existían cationes menos hidrolizados, se han realizado diversos estudios para responder a ellas.

Las discrepancias pudieran atribuirse a una sobreestimación de los datos conseguidos por métodos de huellas,¹⁵ al empleo incorrecto de puntos singulares obtenidos a partir de métodos modimensionales, al uso de condiciones experimentales no estrictamente comparables por motivo de la evolución lenta del sistema a ciertas zonas de *pH*, o por el uso de medios iónicos de diversa composición, y finalmente al demérito en que se han tenido métodos tridimensionales, como el análisis de datos de *emf(H)* por mínimos cuadrados, análisis de equilibrios,¹⁶⁻¹⁹ especialmente, en combinación con medidas de RMN (⁵¹V).^{18,20}

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan, el catión vanadio(V) $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$ NaClO_4 0.50 M),²¹ la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 7.00$, NaClO_4 0.50 M)¹⁷ y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, NaCl 0.5 M).²²

En medio ácido a neutro, se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figuras 4a** y **4b**, así como otros vanadatos, de diferente nuclearidad dependiendo del *pH* y de la concentración total de vanadio(V) en disolución.¹⁵

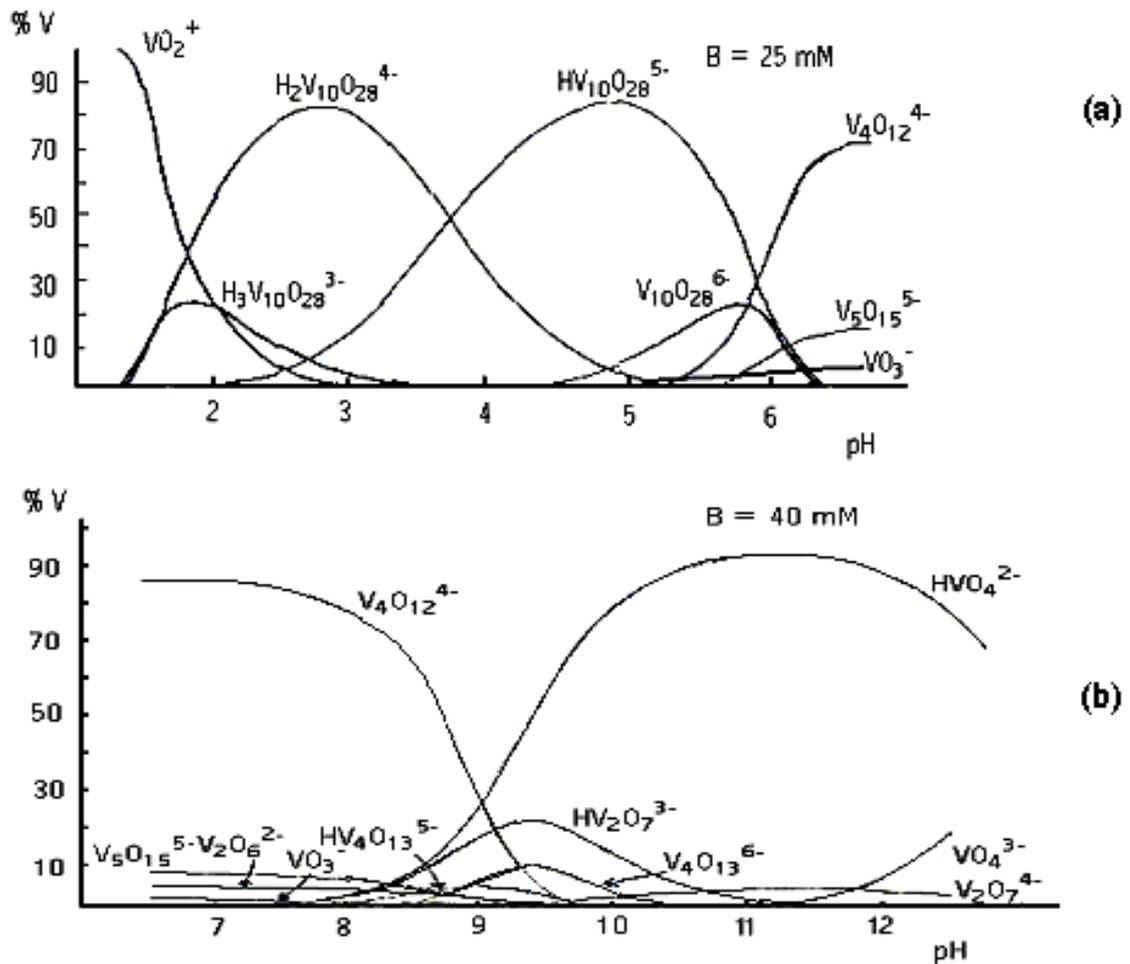


Figura 4. Diagrama de distribución de especies del V(V) en medio ácido (a) y en medio alcalino (b).¹⁵

En la **figura 5** se representa la carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH para distintas concentraciones totales de metal B , se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0,6 < \zeta < 1,0$, que se denomina región de inestabilidad.^{14,26} Se forman una serie de decavanadatos $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso, **figura 6** y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y B .^{15,18}

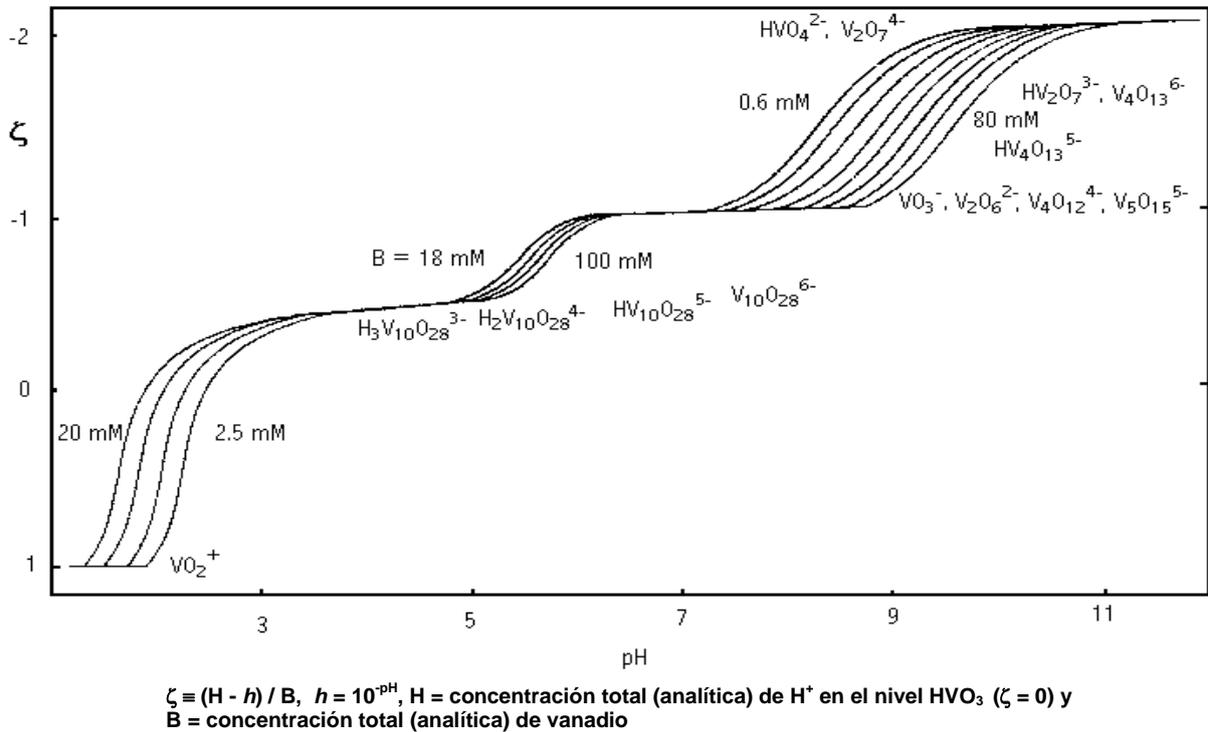


Figura 5. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de vanadio(V), B .

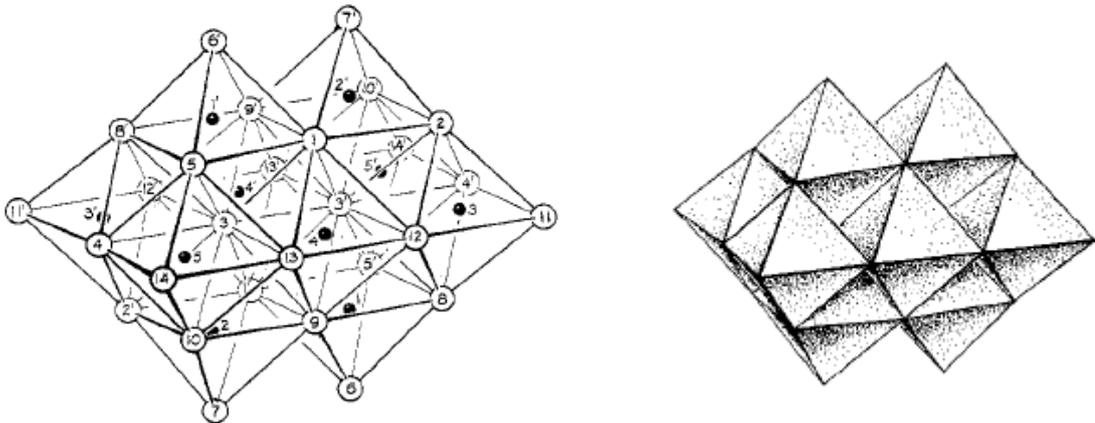


Figura 6. Estructura del ion decavanadato ($V_{10}O_{28}^{6-}$).²⁴

1.3. Química de coordinación del vanadio(V)

Un complejo es un compuesto de coordinación que surge de la unión de un átomo o ion central que generalmente es un metal, B, con un grupo de iones o moléculas denominados ligandos, C, L', S'', etc., para formar una especie química del tipo $BC_nL'_nS''_n\dots$; el complejo tiende a mantener su identidad aún en disolución, pero también puede existir una disociación parcial. Su carga eléctrica depende de las cargas del átomo central y de los iones o moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, un anión o una molécula no iónica.^{4,25}

Desde el punto de vista de la química de coordinación, el vanadio es notablemente flexible. El vanadio(V) tiene requerimientos estereoquímicos no rígidos y puede formar complejos de coordinación con geometrías desde tetraédricas y octaédricas a bipirámide trigonal y pentagonal.²⁵ Sin embargo, debido a la disposición del ion VO_2^+ , los complejos más estables poseen geometrías como las mostradas en la **figura 7** con ligandos tridentados y tetradentados, respectivamente. Esta disposición del ion VO_2^+ , con los oxígenos en posición *cis*, formando un ángulo $O - V - O \approx 104^\circ$ y enlaces $V - O$ de $\approx 1.64 \text{ \AA}$, es típica de sistemas d^0 , ya que permite enlaces más estables que, por ejemplo, una estructura lineal.

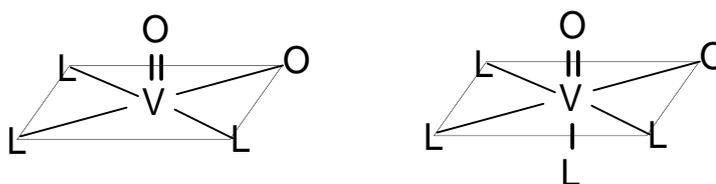


Figura 7. Geometrías típicas de los complejos de vanadio(V).⁴

Por otra parte, la estabilidad de los iones complejos es un tema de gran interés, ya que explica la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y determina las especies que pueda haber en ellas.

Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean.

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

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.²⁵

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 [2].

$$\Delta G = -R T \ln \beta \quad [2]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [3], 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.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [3]$$

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. Los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.²⁵

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.²⁵

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos serán los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los

iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.

1.4. Ligandos aminopolicarboxílicos

Hace varios años, Schwartzenbach *et al.* ²⁶ sintetizaron 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. Estos ligandos, en su mayoría son ácidos aminopolicarboxílicos como el ácido entilendiaminotetracético (EDTA H₄C) de fórmula: (HOOCCH₂)₂N – CH₂ – CH₂ – N(CH₂COOH)₂, el cual es un ligando excepcional, capaz de formar complejos multidentados muy estables del tipo BC con la mayoría de los cationes metálicos B, así como complejos ácidos del tipo HBC. ²⁷ Este ácido posee cuatro grupos carboxílicos y dos nitrógenos básicos capaces de asociar otro protón cada uno y generar la especie ácida H₆C²⁺.

Los ligandos aminopolicarboxílicos han sido ampliamente empleados como agentes acomplejantes en diversas técnicas de separación de metales como Co(III), Bi(III), Fe(III), Cr(III), V(IV), Pb(II), Hg(II), Co(II), Cu(II) y Ni(II) ²⁸ y determinación simultánea de iones metálicos con diferentes estados de oxidación tales como V(IV)/V(V), Cr(III)/Cr(VI) y Fe(II)/Fe(III) ²⁸⁻³¹, entre otras utilidades. Su estructura, en general, consta de uno o más grupos amino, -N(R)₃, y dos o más grupos –COOH, lo cual los hace excelentes agentes quelatantes.

Los ligandos aminopolicarboxílicos empleados más frecuentemente con este fin son los ácidos etilendiaminotetraacético (EDTA), nitrilotriacético (NTA), dietilentriaminopentaacético (DTPA) y *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético (CDTA) entre otros.

La principal propiedad química de los ácidos aminopolicarboxílicos es su habilidad para formar complejos estables y solubles en agua con muchos iones metálicos. Éstos forman un tipo especial de complejos metálicos porque coordinan al ion metálico formando uno o más anillos heteroatómicos, lo cual le brinda una mayor estabilidad a los complejos en comparación a los complejos metal-ligando en los cuales no hay presentes tales anillos; este fenómeno es el denominado *efecto quelato*.³²

1.4.1. Acido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, 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**.

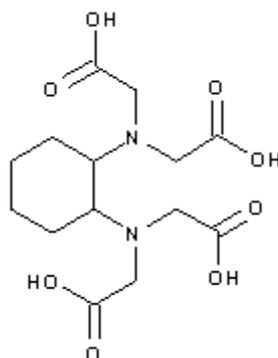


Figura 8. Estructura del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético (CDTA, H_4C).³⁴

El CDTA es un sólido blanco con un punto de fusión de 213-216 °C, insoluble en agua, soluble en disoluciones alcalinas y ácidas, en dimetilformamida y dimetilsulfóxido, y posee además una densidad de 1,080 g/mL.³⁴

Este ligando ha sido empleado como agente acomplejante para los estudios antes descritos, estudios catalíticos con metales como Fe(III), Cu(II), Mn(II) y Cr(III),³⁵ procesos de hidrodesulfuración con Fe(III) como catalizador,^{31,35} terapia para disminución de las altas concentraciones de Zn²⁺ que se encuentran en tejidos que han sido expuestos a este metal entre otros.³⁶

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, **figura 9**. Este hecho se ve reflejado en las constantes de estabilidad reportadas para sus complejos con otros metales.³⁷

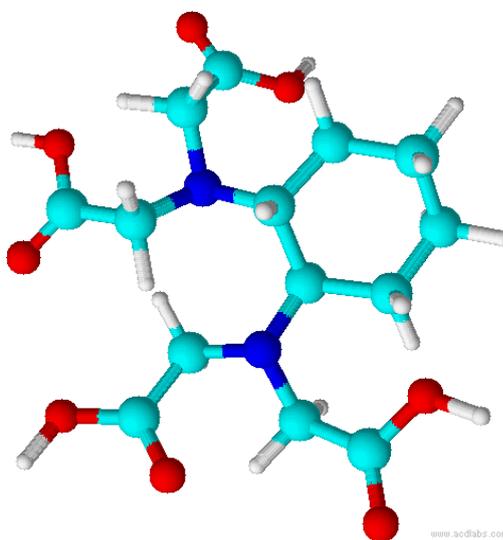


Figura 9. Estructura tridimensional del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA, H₄C), generada por ACD/ChemSketch.

El CDTA ha sido muy poco estudiado, y en la **tabla 1** se muestran los valores de los pK_i de este ligando.

Tabla 1. Valores de pK_{ai} para el CDTA reportados en la bibliografía.

<i>Disociación</i>	<i>pK_{ai}</i>		
H ₄ C-H ₃ C ⁻	2.4	2.40	2.40
H ₃ C ⁻ -H ₂ C ²⁻	3.5	3.55	3.30
H ₂ C ²⁻ -HC ³⁻	6.12	6.14	7.56
HC ³⁻ -C ⁴⁻	11.70	11.70	10.80
Medio iónico	KCl 0.1 M	KNO ₃ 0.1 M	-
°C	20	20	-
Ref.	38, 39	40	41

Se observan gran similitud entre los valores de pK_i reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades. No se encontró información en el medio iónico KCl 3.0 M.

1.5. Complejos V(V)-CDTA

El sistema V(V)-CDTA ha sido muy poco estudiado. Itoh *et al.* realizaron un estudio empleando medidas de UV-Vis del sistema H⁺-VO₂⁺ - CDTA, reportando una única especie, el complejo VO₂HC²⁻ y su constante de formación global 10^{8.91} en KCl 0.1 M y a 20 °C.³⁹

II. OBJETIVOS

Estudiar por medio de medidas de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, en KCl 3.0 M y a 25 °C, los sistemas:

1. H^+ - CDTA a fin de determinar las constantes ácidas de este ligando.
2. H^+ - VO_2^+ - CDTA con el objetivo de determinar la estequiometría de las especies formadas y sus constantes de estabilidad.

III. FUNDAMENTO TEÓRICO

III.1. Ley de acción de masas, escala de actividades

En disolución acuosa la interacción de dos o varios reactivos H, B, C para formar uno o varios complejos $H_pB_qC_r$, según el esquema general de reacción [4], nos permite formular la ley de acción de masas de acuerdo a la ecuación [5], donde h , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de estabilidad y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.



*las cargas se omiten por brevedad

$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [5]$$

En presencia de un electrolito inerte de concentración elevada, es decir, un medio iónico, se puede considerar que los coeficientes de actividad son independientes de la concentración de las especies reaccionantes por lo tanto permanecen constantes, dependiendo solamente de la naturaleza del medio iónico empleado, es decir que $\phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [5]. De tal manera, que las constantes de estabilidad estequiométricas β_{pqr} que se obtengan en estas condiciones, son también cantidades termodinámicas, referidas a un estado normal en el cual los coeficientes de actividad son unitarios a una concentración nula de especies reaccionantes (dilución infinita), de forma análoga a la tradicional escala de actividades del agua.

Se ha determinado experimentalmente que los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. Ello hace posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la Ley de acción de masas y la ecuación de Nernst. Lo cual en los

últimos años ha dado lugar a que en el estudio de equilibrios complicados se haya empleado el uso del medio iónico.

Es muy importante conocer las constantes de equilibrio de las especies existentes en un sistema en solución, ya que a partir de estos parámetros es posible calcular sus concentraciones en equilibrio, las condiciones bajo las cuales predomina una especie determinada y además, los cambios de energía libre ΔG_{pqr} mediante la ecuación [6].

$$\Delta G_{pqr} = -2.303 RT \log \beta_{pqr} \quad [6].$$

De esta ecuación puede deducirse que un valor positivo de ΔG involucra una constante de equilibrio muy pequeña, es decir, que es suficiente la formación de pequeñas cantidades de producto para que el sistema alcance el equilibrio, concluyéndose que los reactivos son termodinámicamente estables con relación a la formación de los productos. Puede hacerse un razonamiento similar para el caso donde ΔG es un número negativo grande.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV. 1. Reactivos y disoluciones

IV.1.1. Reactivos empleados

- ★ HCl ampolla 0.100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- ★ KOH ampolla 0.100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- ★ KCl, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ y V_2O_5 . Merck p.a.
- ★ Ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético Fluka p.a.

IV.1.2. Disoluciones

- ★ **{H}** = disolución HCl preparada por pesada y disolución de ≈ 216 g. de KCl seco en agua tridestilada, adición de una ampolla de HCl y finalmente, aforo a 1.0 L. Esta disolución fue normalizada vs. KHCO_3 Merck recristalizado y seco.
- ★ **{OH}** = disolución KOH preparada por pesada y disolución de ≈ 224 g de KCl seco en agua tridestilada, posteriormente se adición de una ampolla de KOH y finalmente, aforo a 1.0 L. Esta disolución fue normalizada vs. $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- ★ **{mi}** = disolución de medio iónico 3.0 M preparada por pesada y disolución de ≈ 224 g de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1.0 L.
- ★ **{VO₃}** = disolución de NaVO_3 preparada por pesada y disolución de 0.3634 g de V_2O_5 en 10.0 mL de una disolución **{OH}**, posterior adición de 22.365 g de KCl seco y finalmente, aforo a 100 mL bajo atmósfera de N_2 . Esta disolución fue normalizada vs. una disolución de Sal de Mohr, normalizada vs KMnO_4 0.1 N, a su vez normalizado contra $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- ★ **{H₄C}** = el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético fue empleado por pesada del compuesto seco.

IV.2. 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.⁴²

En este trabajo la concentración de iones H^+ en equilibrio, h , se determinó mediante la celda [7].



donde:

REF = semicelda de referencia = KCl 3.0 M/KCl 3.0 M, AgCl /Ag⁰

S = disolución problema en equilibrio

EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila viene dado por la ecuación [8],

$$E = E_0 + j_H h + 59,16 \log h \quad [8]$$

siendo E_0 el potencial normal y j_H , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.

En disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte se cumple el balance de H^+ de la ecuación [9]. A $pH < 6$ se tiene que $h = H$ y esta ecuación se transforma en [10].

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [9]$$

$$E - 59,16 \log H = E_0 + j_H H \quad [10]$$

Así, valorando una alícuota de la disolución {H} con la disolución {OH} para determinar los parámetros E_0 y j_H de la ecuación [7], se pudo comprobar el funcionamiento correcto de la celda [7].

Se realizaron varias series de experimentos. Cada uno de ellos consistió en dos etapas. Durante la primera etapa se determinaron los parámetros E_0 y j_H de la ecuación [8] y luego una segunda etapa donde se continúa con el estudio de los sistemas H^+ -CDTA y H^+ -VO₂⁺-CDTA para la determinación de las constantes de acidez del ligando CDTA y las constantes de estabilidad de los complejos formados, respectivamente.

IV.2.1. Sistema H⁺-CDTA

Las medidas de fuerzas electromotrices para la determinación de las constantes de acidez del ligando CDTA se realizaron empleando el equipo mostrado en la **figura 10**.

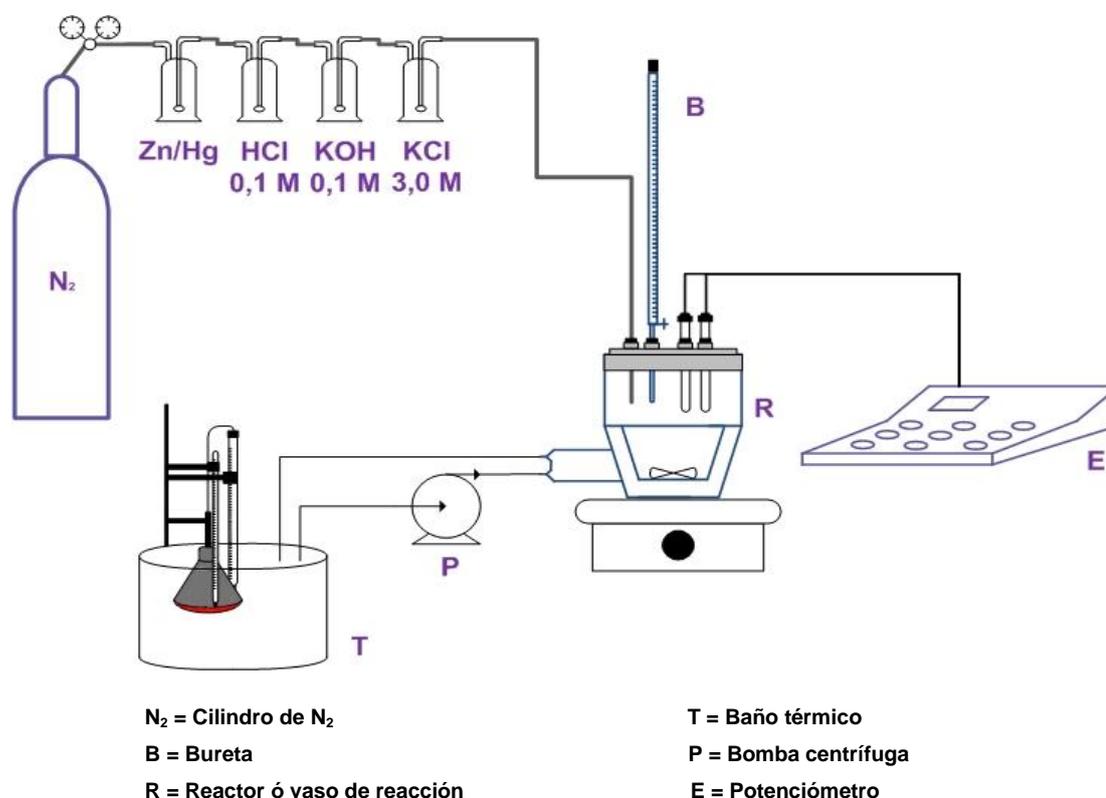


Figura 10. Esquema del equipo empleado para realizar las medidas de $emf(H)$ del sistema H^+ -CDTA.

El equipo está conformado por un reactor cónico de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles (R), el cual posee en su parte superior cinco entradas disponibles para colocar una bureta de 10.0 mL (B), el suministro de N₂, controlado por medio de un manómetro y el electrodo de vidrio conectado a un pHmetro RADIOMETER pHM 240 (E). La disolución contenida en el reactor se mantuvo en agitación magnética y bajo una atmósfera de N₂ purificado empleando cuatro trampas de gas: una disolución de V(II) en medio ácido, HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M para mantener el gas libre de O₂, CO₂ y la presión de vapor, respectivamente. La temperatura del sistema se mantuvo en 25.0(1) °C haciendo circular por la parte externa del reactor una corriente de agua proveniente de un baño termostato (T).

En la *etapa 1* de cada experimento se valoró una alícuota de 5.0 mL de la disolución {H} contenida en el reactor, **figura 10**, con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad, con el fin de determinar los parámetros E_0 y I_H de la ecuación [8].

Una vez concluida esta *etapa*, se agregó una cantidad pesada de CDTA para obtener una concentración de ligando de 10 mM, más 20 mL de la disolución {OH} para lograr la disolución completa del ligando. Una vez disuelto éste, se valoró la disolución resultante valorando con la disolución {H} hasta llegar a $pH \approx 2$.

IV.2.2. Sistema H^+ - VO_2^+ -CDTA

También en este caso, 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 con el fin, como ya se dijo, de determinar los parámetros E_0 y I_H de la ecuación [8].

Pero, a continuación, la *etapa 2* se llevó a cabo empleando el equipo de Control Automático de Datos Potenciométricos esquematizado en la **figura 11**.⁴³ Ahora el pHmetro RADIOMETER pHM 240 (E) y la salida de una bureta automática CRISON microBU2031 (B) se encuentran acoplados a una tarjeta de interfase (I) que maneja ambos instrumentos del Control Automático de Datos Potenciométricos (*loc. cit.*), cuyo *software* permite establecer ciertos parámetros que definen las condiciones de cada experimento y controla la adición de titulante desde la bureta automática.

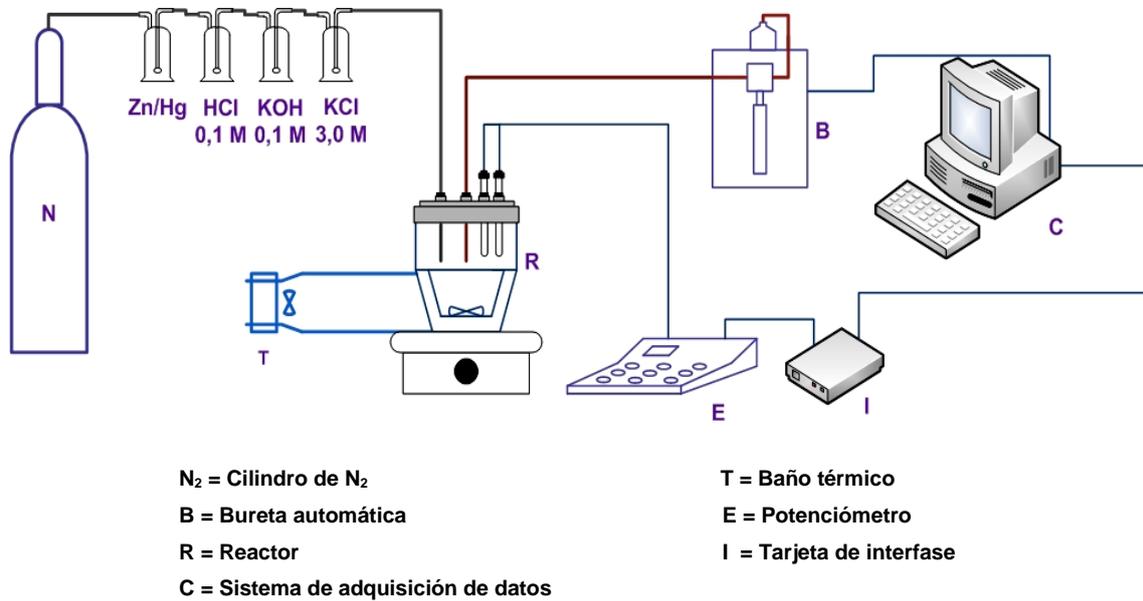


Figura 11. Diagrama del equipo empleado para realizar la segunda *etapa* de las medidas de $emf(H)$ para el sistema $H^+ - VO_2^+ - CDTA$.⁴³

Dos de los parámetros definidos fueron el volumen mínimo y el volumen máximo de titulante a ser añadido para cada medida de potencial, los cuales dependen de la variación de potencial registrada por el pHmetro, es decir, para grandes variaciones de potencial es añadido el mínimo volumen de titulante, y para pequeñas variaciones de potencial es añadido el máximo. Así, la máxima variación de potencial ideal también fue establecida para cada experimento, por lo tanto, una variación de potencial mayor a la deseada generaría la adición del volumen mínimo; de esta manera se aseguró el registro de la mayor cantidad de datos para la correcta determinación de los complejos presentes y sus respectivas constantes de estabilidad. Para ello, una vez culminada la primera etapa, se agregó una alícuota de 3 mL de la disolución $\{VO_3\}$ y una cantidad pesada del ligando, dependiendo de la relación metal:ligando a estudiar, y una vez disuelto el mismo y establecidos los parámetros deseados, se dio inicio a la valoración con la disolución $\{H\}$ a través del

software del Control Automático de Datos Potenciométricos. Se emplearon las siguientes relaciones metal:ligando $R = 1, 2$ y 4 , manteniendo constante la concentración de metal para todos los experimentos y variando sólo la concentración de ligando. También fueron realizados experimentos empleando relaciones con mayor cantidad de metal que de ligando, $R = 0.83$ y 0.5 .

IV.3. Tratamiento de datos

Un valor preliminar de E_0 fue calculado empleando el método de Gran,^{ref} trazando la función $Y = V_{Total} 10^{(E/59.16)}$ frente al volumen de base $\{\text{OH}\}$ añadido, de acuerdo a la ecuación [11].

$$V_{Total} 10^{(E/59.16)} = [(10)]^{(E_0/59.16)} V_0 H_0 - [(10)]^{(E_0/59.16)} A_0 V \quad [11]$$

A partir de la pendiente de la recta obtenida, se calculó el valor de E_0 , el cual fue posteriormente corregido por medio del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP^{42,44} minimizando la función [12], obteniendo así los valores definitivos de E_0 y I_H .

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [12]$$

Los datos obtenidos en la *etapa 2* del sistema H^+ -CDTA se analizaron minimizando la función [13], donde θ_c representa el número medio de iones

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [13]$$

H^+ asociados por mol. de ligando [14], siendo θ_c^* es el valor calculado de acuerdo al modelo $(p,0,r)_{nk}$ de nk las especies involucradas.

$$\theta_c = \frac{(H - h)}{\square} C \quad [14]$$

Los datos de la *etapa 2* de los experimentos del sistema $H^+ - VO_2^+ - CDTA$, fueron analizados empleando las funciones de formación [15] - [17].

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [15]$$

donde: $\theta_B = \frac{(H - h)}{\square} B$

$$U_4 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [16]$$

donde: $\theta_{Bf} = \frac{H - h - (\sum \sum p c_{pq1} + \sum \sum p c_{pq0})}{B - \sum \sum c_{pq1}}$

$$U_5 = \sum (\theta_{cf} - \theta_{cf}^*)^2 \quad [17]$$

: $\theta_{cf} = \frac{H - h - (\sum \sum p c_{pq1} + \sum \sum p c_{pq0})}{C - \sum \sum c_{pq1}}$

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

Para el análisis de las funciones [16] y [17] se empleó el programa LETAGROP/FONDO,⁴⁵ el cual separa aquellas contribuciones de reacciones que consumen o liberan protones, como es el caso de las reacciones ácido – base del ligando y las reacciones de hidrólisis del ion metálico, considerando así solamente la parte que interesa, que son las reacciones de formación de los complejos bajo estudio.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [15] - [16] se pueden considerar una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} [18] y de los

$$U = U\left((\beta_{pqr})_{nk}, (kS)_{nks}\right) \quad [18]$$

posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y I de la ecuación [8] o bien, en las concentraciones totales H , B y C de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [17] o bien para la desviación estándar [19], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [19]$$

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1. Sistema H^+ -CDTA (H_4C)

Los resultados de las medidas de $emf(H)$ para el sistema H^+ -CDTA fueron procesados con el programa LETAGROP (*loc. cit*), mediante el cual se minimizó la función [15] en el nivel de reacción [20]. La **figura 12** muestran los datos $\theta_C(\log h)$.

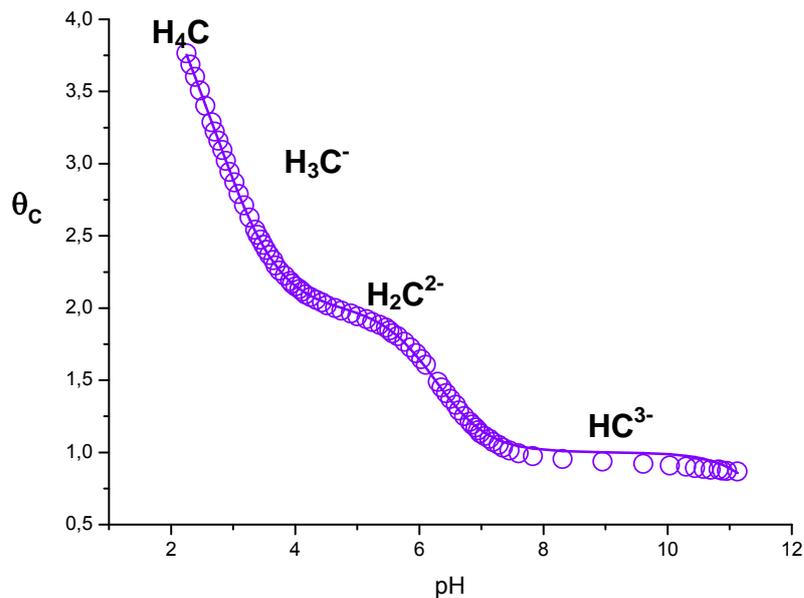
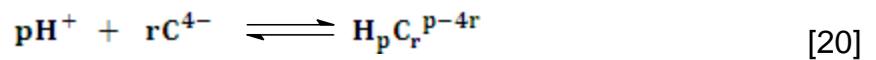


Figura 12. Datos de θ_C para el sistema H^+ -CDTA (KCl 3.0 M, 25 °C).

Como es usual, los puntos representan los valores experimentales y la línea continua el modelo formado por las especies $H_pC^{(4-p)}$ ($p = 1 - 6$). La **tabla 2** contiene los valores de las constantes de formación β_{p0r} y los pK_a .

Tabla 2. Constantes de acidez β_{por} y pK_{ai} del sistema H^+ -CDTA (KCl 3.0 M, 25°C).

(p, q, r)	$\log \beta_{por}$
(6, 0, 1)	26.6(4)
(5, 0, 1)	25.43(5)
(4, 0, 1)	23.93(2)
(3, 0, 1)	21.41(1)
(2, 0, 1)	18.16(1)
(1, 0, 1)	11.91(2)
$\sigma(\theta_C)$	0.024 ₂
pK_{a1}	1.2(4)
pK_{a2}	1.50(7)
pK_{a3}	2.52(3)
pK_{a4}	3.25(2)
pK_{a5}	6.25(3)
pK_{a6}	11.91(2)

En la **figura 12** se observa una inflexión bien acentuada para $\theta_C = 1$, donde predomina la especie HC^{3-} y para $\theta_C = 2$ y otra inflexión menos acentuada, donde domina la especie H_2C^- . Este ácido policarboxílico análogamente a la EDTA ⁴⁶, es capaz de protonarse sucesivamente hasta formar las especies H_4C , H_5C^+ y H_6C^{2+} , a $pH < 2$, como se observa en el diagrama de distribución de especies de la **figura 13**

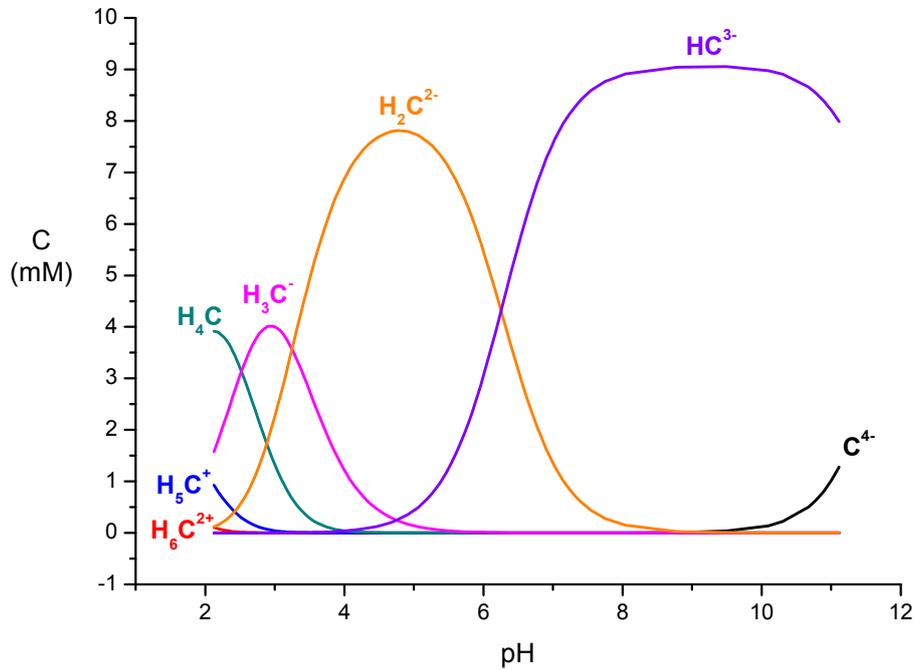


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del CDTA (H_4C) (KCl 3.0 M, 25 °C).

Se observa que en concordancia con las inflexiones de la **figura 12**, las especies predominantes son HC^{3-} y H_2C^{2-} en los intervalos $6 < pH < 11$ y $4 < pH < 6$, respectivamente. La concentración de las restantes especies va disminuyendo conforme lo hace el pH . Como es sabido, los valores de pH en los puntos de intercepción de las curvas corresponden al valor del pK_a de la especie ácida de la pareja.

A modo comparativo, la **tabla 3** muestra los valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo (*col. 5*).

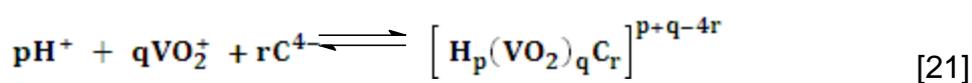
Tabla 3. Valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando *trans*-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA).

	pK_{ai}			
pK_{a1}	-	-	-	1.2(4)
pK_{a2}	-	-	-	1.50(7)
pK_{a3}	2.4	2.40	2.40	2.52(3)
pK_{a4}	3.5	3.55	3.30	3.25(2)
pK_{a5}	6.12	6.14	7.56	6.25(3)
pK_{a6}	11.70	11.70	10.80	11.91(2)
Medio iónico	KCl 0.1 M	KNO ₃ 0.1 M	-	KCl 3.0 M
°C	20	20	-	25
Ref.	37, 38	39	40	este trabajo

Se observa que los valores de los pK_{a3} , pK_{a4} , pK_{a5} y pK_{a6} son muy similares con pequeñas diferencias atribuibles a las distintas escalas de actividad empleadas. Se ve además que en este trabajo se logró determinar los valores de los pK_{a2} y pK_{a1} , que no habían sido reportados hasta el momento para este ligando.

V.2. Sistema $H^+VO_2^+-CDTA$

En la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos del sistema $H^+VO_2^+-CDTA$ se empleó el nivel de reacción [21].



Las **figuras 14 - 17** muestran los datos experimentales en términos de $E(v)$, $\theta_c(pH)$ y $\theta_B(pH)$, respectivamente, para las relaciones ligando:metal $R = 1, 2$ y 4 .

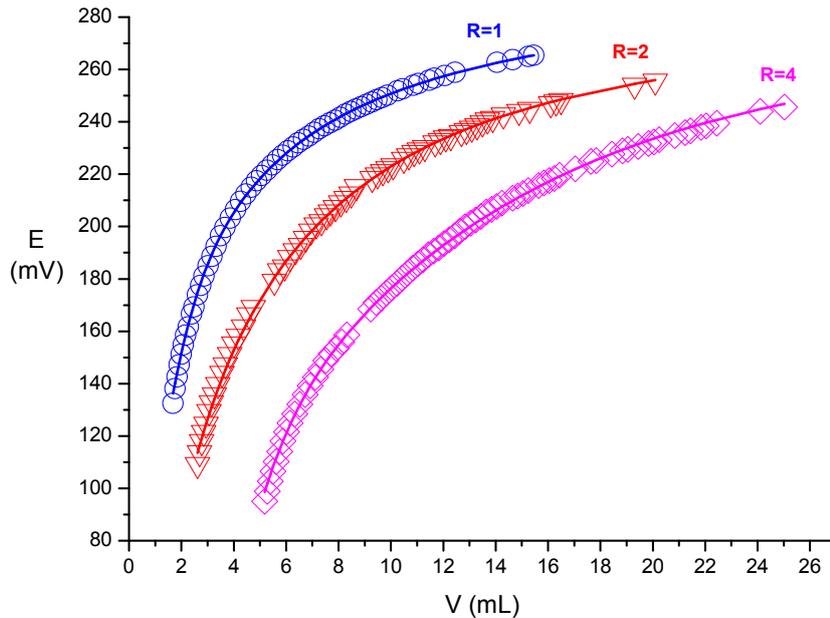


Figura 14. Datos $E(v)$ del sistema $H^+VO_2^+CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 1, 2$ y 4 .

Como ya se dijo, los puntos son los valores experimentales y las líneas de trazo continuo, los valores calculados con el promedio de las constantes de estabilidad β_{pqr} de la **tabla 4**.

Tabla 4. Constantes de estabilidad β_{pqr} para los complejos (p, q, r) del sistema H^+ - $VO_2^+-C^{4-}$ (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	(p, q, r)	Log β_{pqr}			
$[HVO_2C]^{2-}$	(1, 1, 1)	19.2(1)	19.29(9)	19.30(9)	19.31(4)
$[H_2VO_2C]^-$	(2, 1, 1)	23.5(1)	23.67(8)	23.72(7)	23.73(4)
H_3VO_2C	(3, 1, 1)	27.20(3)	27.24(3)	27.27(3)	27.27(3)
$[H_4VO_2C]^+$	(4, 1, 1)	29.71(4)	29.60(7)	29.64(7)	29.78(6)
$[H_5VO_2C]^{2+}$	(5, 1, 1)	31.97(2)	31.98(3)	32.01(3)	32.00(6)
$H_2(VO_2)_2C$	(2, 2, 1)	28.9(1)	28.8(2)	28.7(2)	28.6(2)
$\sigma(\theta_C)$		0.046			
$\sigma(\theta_B)$			0.087		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.091	
$\sigma(\theta_E) / mV$					1.5

Se observa que los valores de estas constantes de estabilidad son bastante elevados, lo cual indica que se trata de complejos muy estables, probablemente debido a su estructura en forma de quelato.

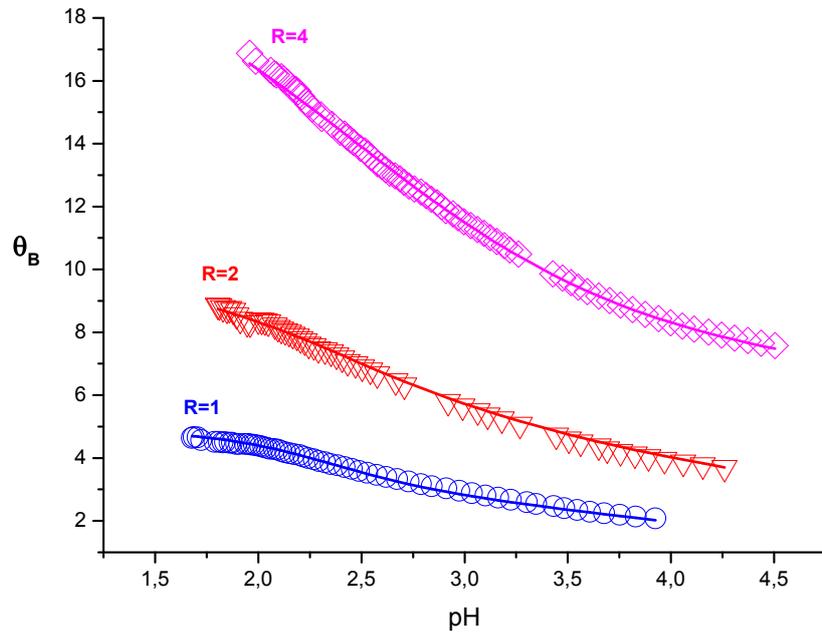


Figura 15. Datos de $\theta_B(\log h)$ del sistema $H^+VO_2^+CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 1, 2$ y 4.

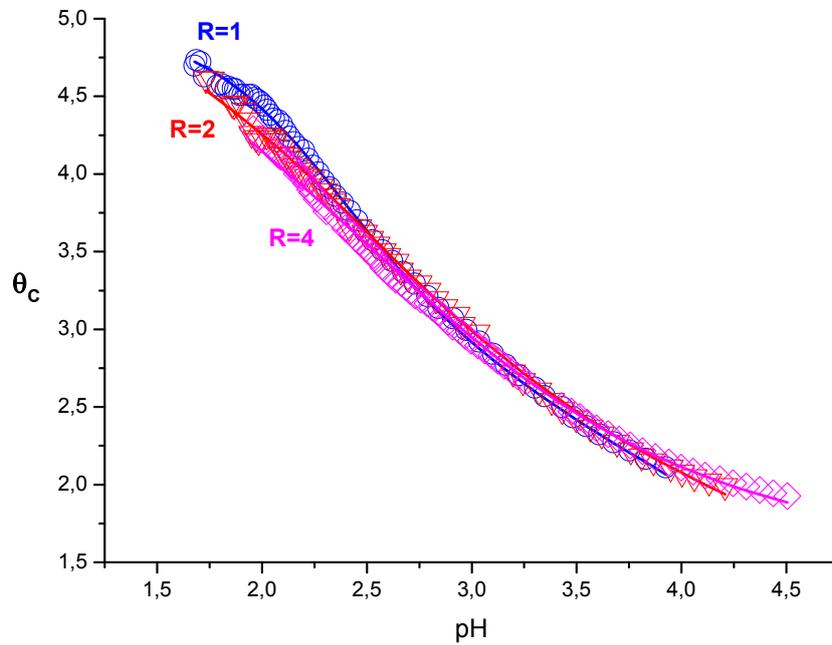


Figura 16. Datos $\theta_C(\log h)$ del sistema $H^+VO_2^+CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 1, 2$ y 4 .

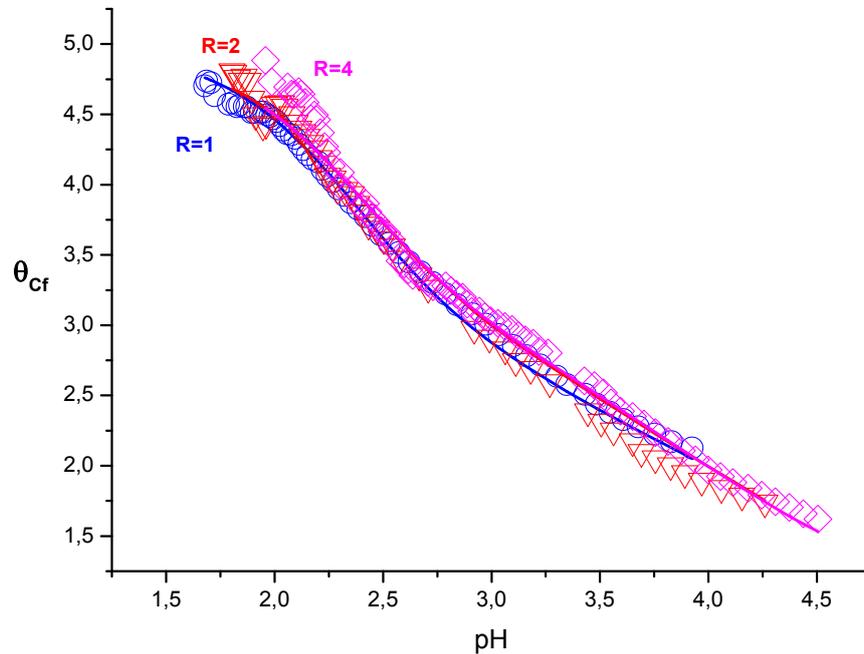


Figura 17. Datos de $\theta_{Bf}(\log h)$ del sistema $H^+VO_2^+-CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 1, 2$ y 4.

En la **figura 15** la separación de las curvas, que no aparece en la **figura 16**, se debe a la diferente magnitud de Θ_B , según su definición [22], a medida que aumenta R , en contraste con la definición de Θ_C , de acuerdo a su definición [23], debido a la magnitud del término $(\sum c_{p01})$ que figura en el denominador de esta última ecuación.

$$\Theta_B = (\sum \sum p c_{p01} + \sum \sum \sum p c_{pqr}) / (b + \sum \sum q c_{pq0} + \sum \sum \sum q c_{pqr}) \quad [22]$$

$$\Theta_C = (\sum p c_{p01} + \sum \sum \sum p c_{pqr}) / (\sum c_{p01} + \sum \sum \sum r c_{pqr}) \quad [23]$$

En el caso de las **figura 17**, las tres curvas se superponen, como se desprende de la definición de la función de formación Θ_{Cf} (ec. [17]), y al ser complejos muy estables.

Las **figuras 18-20** representan los diagramas de distribución de especies para las relaciones ligando:metal $R = 1, 2$ y 4 , respectivamente.

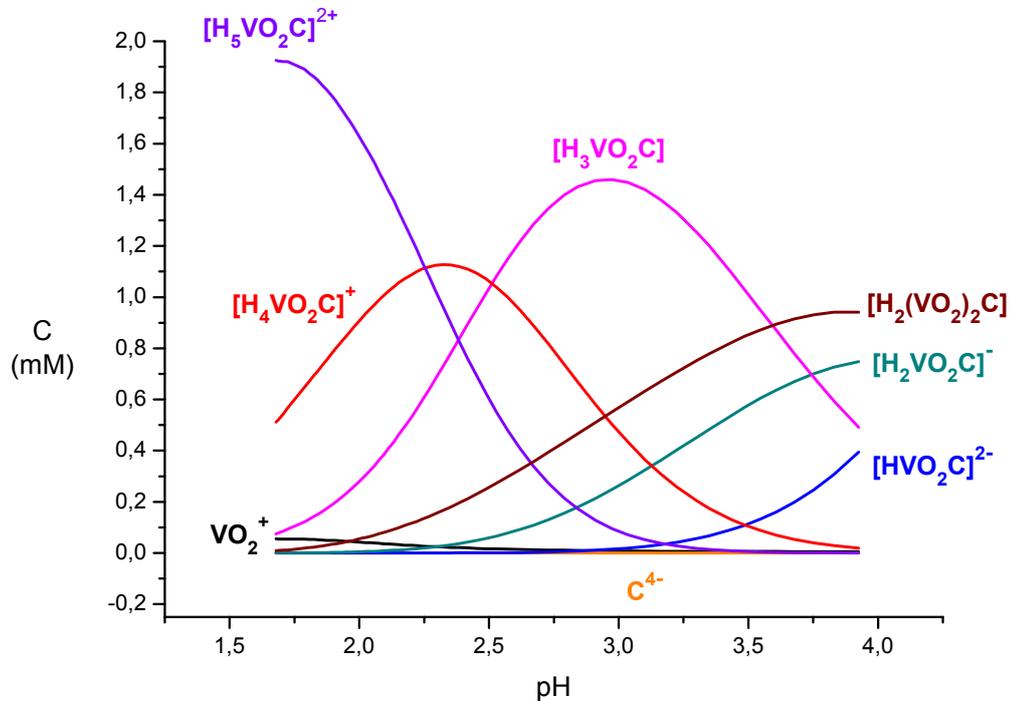


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA^-$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 1$.

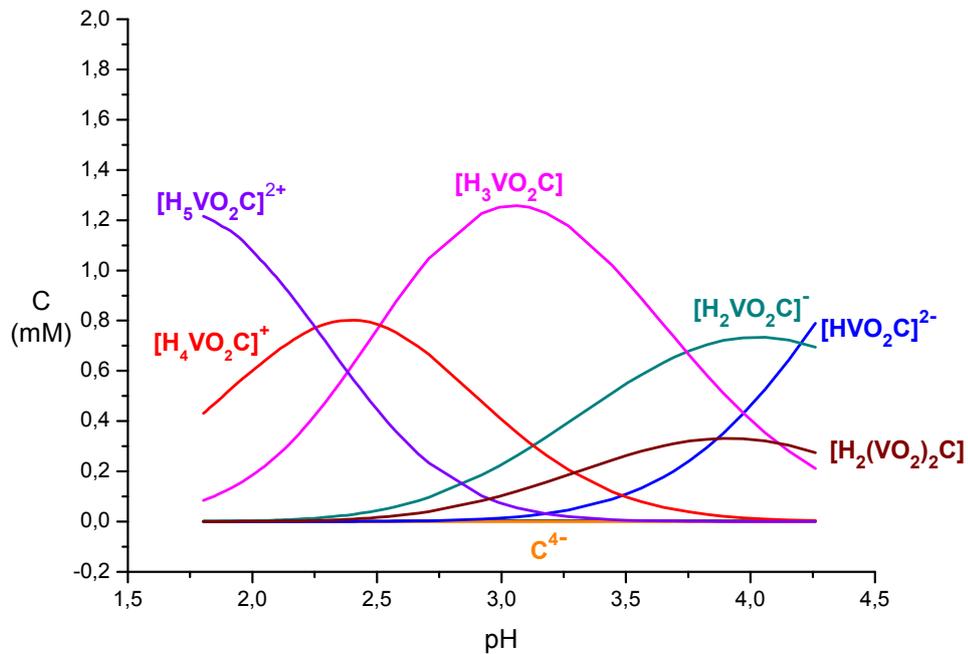


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA^-$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 2$.

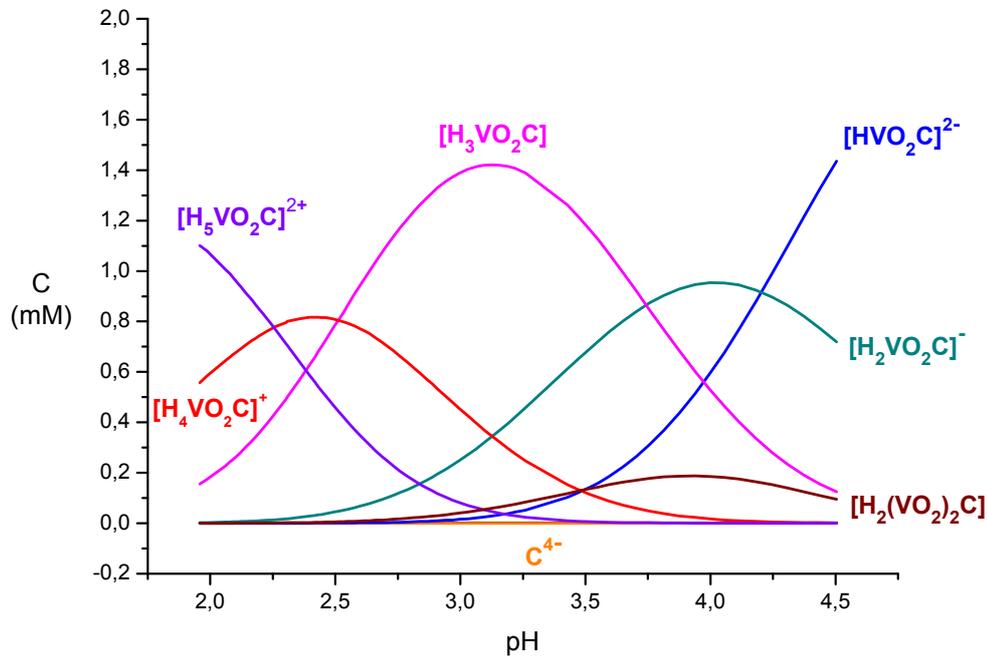


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-CDTA}$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 4$.

De estos diagramas se deduce que los complejos *mononucleares* $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]^+$ y $[\text{H}_5\text{VO}_2\text{C}]^{2+}$ son las especies predominantes en concentraciones bastante grandes para $R = 1$ en el intervalo $1.5 \leq \text{pH} \leq 4.5$. La concentración de estas especies disminuye a medida que aumenta R . Sin embargo, la proporción del complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$ crece a medida que aumenta R , a pesar de no ser la especie predominante.

En cuanto al dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ se observa que su concentración disminuye a medida que aumenta la relación ligando:metal R . Esto es atribuible a la gran cantidad de ligando libre presente conforme crece R , lo que disminuye la posibilidad de asociación de dos centros metálicos con una sola molécula de ligando, prevaleciendo la especie $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$ de forma más significativa a medida que crece dicha relación.

La **figura 21** presenta la posible estructura del dímero $H_2(VO_2)_2C$ construida con el programa HyperChem 8.0.⁴⁷ Su energía total E_T determinada por cálculos *ab initio* (STO-3G) en el vacío (*col. 3*) y en el agua como disolvente (MM+, *periodic box*, 216 H_2O) (*col. 4*), se muestra en el **apéndice 3**. Se observa que la coordinación del CDTA a cada uno de los dos grupos VO_2^+ es a través de un nitrógeno del grupo amino y un oxígeno del grupo carboxilato, formando así un anillo de cinco miembros por cada centro metálico, proporcionándole al complejo una gran estabilidad, lo que se traduce en el valor de su constante β_{pqr} .

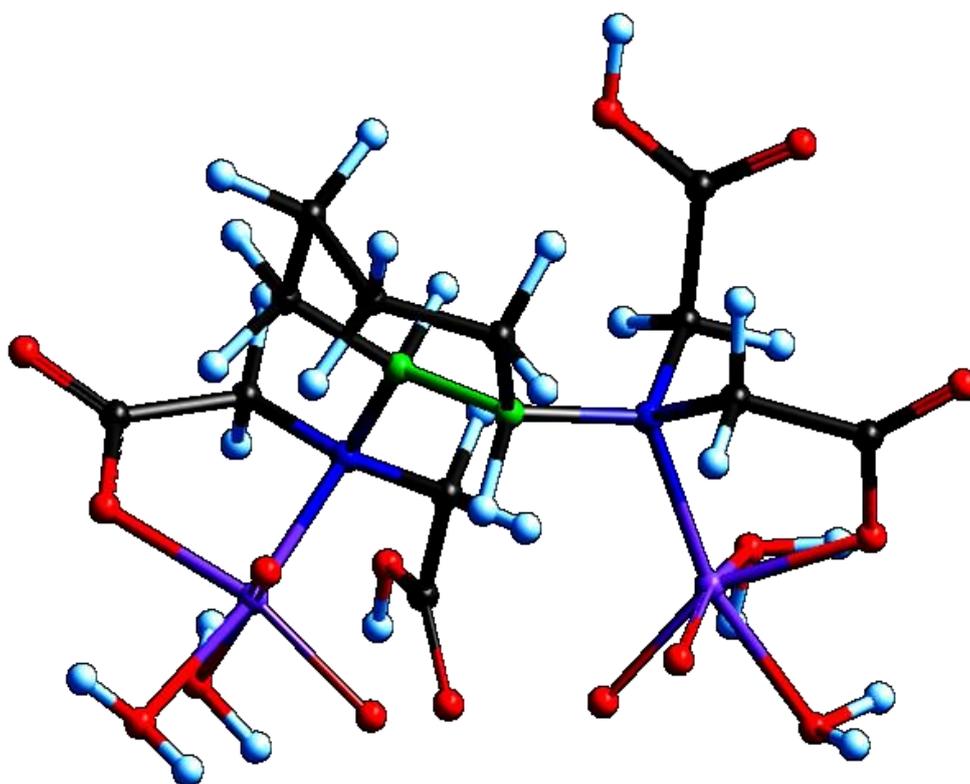


Figura 21. Estructura del complejo $H_2(VO_2)_2C$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V y puente N – R – N.

Por otro lado, gracias a la aparición de este dímero con el ligando CDTA, se recalcularon los datos del sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-EDTA}$,⁴⁶ incluyendo la formación de posibles dímeros. Se encontró que en lugar del complejo $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ encontrado con el CDTA, con la EDTA se formaba la especie $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$, la cual existe casi en la misma región de pH aunque en menor proporción. La posible estructura de este complejo $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$ formado por la EDTA se muestra en la **figura 22**, donde en este caso cada átomo de vanadio forma dos anillos *quelatos* cinco miembros por cada centro metálico, a través de ambos átomos de nitrógeno y los grupos *carboxilatos* correspondientes.

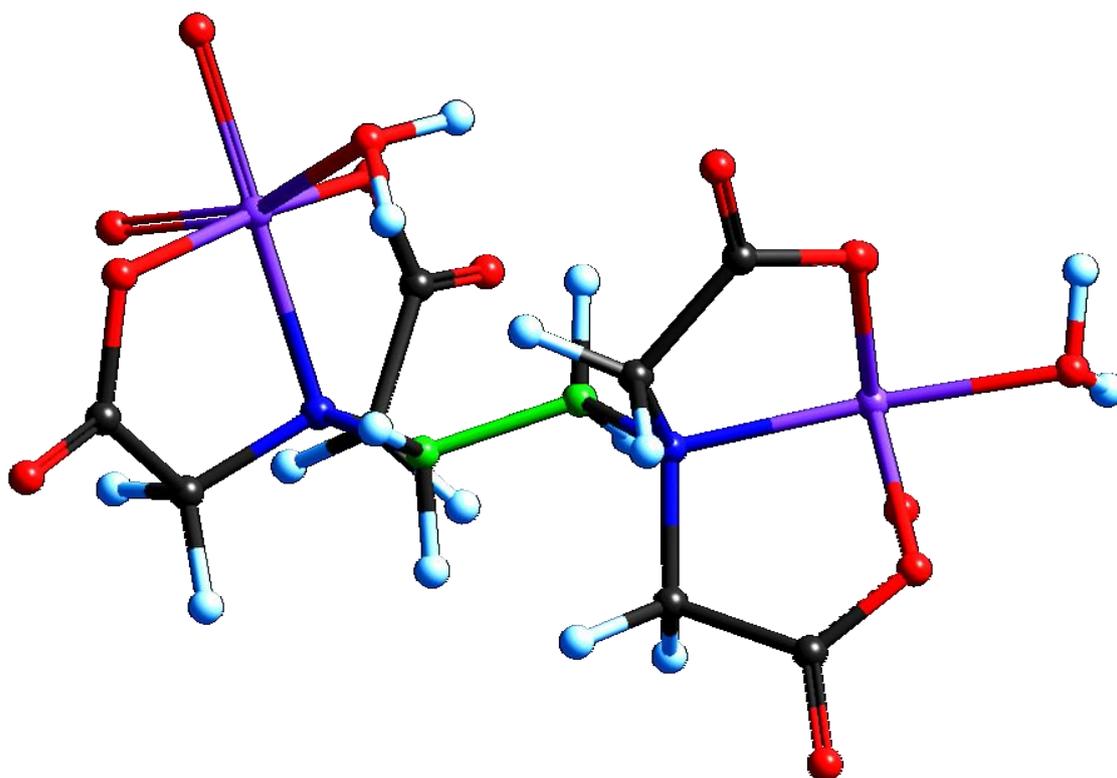


Figura 22. Estructura del complejo $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$ del sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-EDTA}$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V y puente N – R – N.

A modo comparativo, la **tabla 5** muestra los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los sistemas $H^+VO_2^+C^{4-}$ para el CDTA (*este trabajo*) y para la EDTA.⁴⁶

Tabla 5. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas $H^+VO_2^+CDTA$ y $H^+VO_2^+EDTA$.

Especies	(p , q, r)	log β_{pqr}	
		CDTA	EDTA
$[HVO_2C]^{2-}$	(1, 1, 1)	19.2(1)	20.75(6)
$[H_2VO_2C]^-$	(2, 1, 1)	23.5(1)	23.9(1)
$[H_3VO_2C]$	(3, 1, 1)	27.20(3)	
$[H_4VO_2C]^+$	(4, 1, 1)	29.71(4)	
$[H_5VO_2C]^{2+}$	(5, 1, 1)	31.97(2)	
$[VO_2C]^{3-}$	(0, 1, 1)		16.87(9)
$[(VO_2)_2C]^{2-}$	(0, 2, 1)		22.36(3)
$H_2(VO_2)_2C$	2, 2, 1	28.9(1)	
$\sigma(\theta_c)$		0.046	0.004
Medio iónico		KCl 3.0 M	NaCl 0.5 M
°C		25	25
Ref.		Este trabajo	46

Se ve que los complejos $[HVO_2C]^{2-}$ y $[H_2VO_2C]^-$ se forman en ambos sistemas y sus constantes son bastante similares. Sin embargo, la especie $[VO_2C]^{3-}$ no se forma en el caso del CDTA y los complejos muy ácidos no lo hacen en el caso de la

EDTA, pudiendo esto ser atribuido en principio al tamaño y configuración del *punte* que une los átomos de nitrógenos de ambos ligandos.

Respecto al complejo $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$, que según la referencia ⁴⁶ y los cálculos de este trabajo solamente se forma con la EDTA, en la bibliografía han sido reportadas la estructura por difracción de rayos X de las especies $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$ ⁴⁸ y $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]$, ⁴⁹ **figura 23**. En ambas se observa la formación de sendos anillos *quelato*, amén de dos brazos $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ libres, que en la segunda están protonados.

Si suponemos que la especie $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$ es la precursora de la formación del dímero $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$ con el EDTA, la adición de un nuevo centro metálico se ve favorecida gracias al cambio de una situación de dos anillos, **figura 23 (a)**, a una situación de cuatro anillos *quelato*, **figura 22**. Para el caso del CDTA la especie $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$ no se forma, por lo que el posible precursor para la formación del *dímero* debe ser la especie $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$ con CDTA y podemos pensar que posee una estructura similar a la especie con EDTA que se muestra en la **figura 23 (b)**. En este caso no hay cambio en el número de anillos *quelato*, **figura 21**. Este razonamiento podrían justificar por qué no se observa el dímero $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con el EDTA

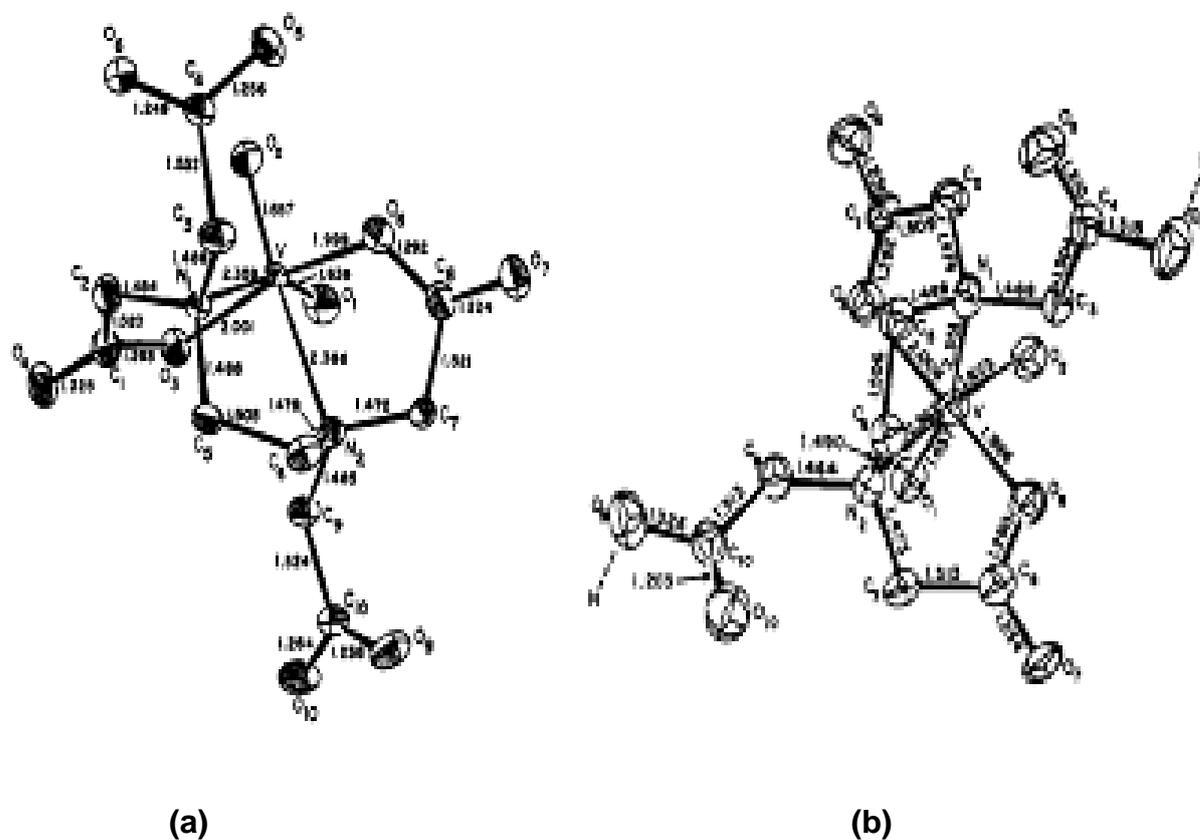


Figura 23. Estructura por difracción de rayos X de los complejos: (a) $\text{Na}_3[\text{VO}_2(\text{EDTA})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y (b) $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{EDTAH}_2)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.^{47,48}

También fueron realizados experimentos empleando relaciones con mayor cantidad de metal que de ligando: En las **figuras 24 - 26** se muestran los correspondientes diagramas de distribución de especies para $R = 1.0$, 0.83 y 0.5 , respectivamente.

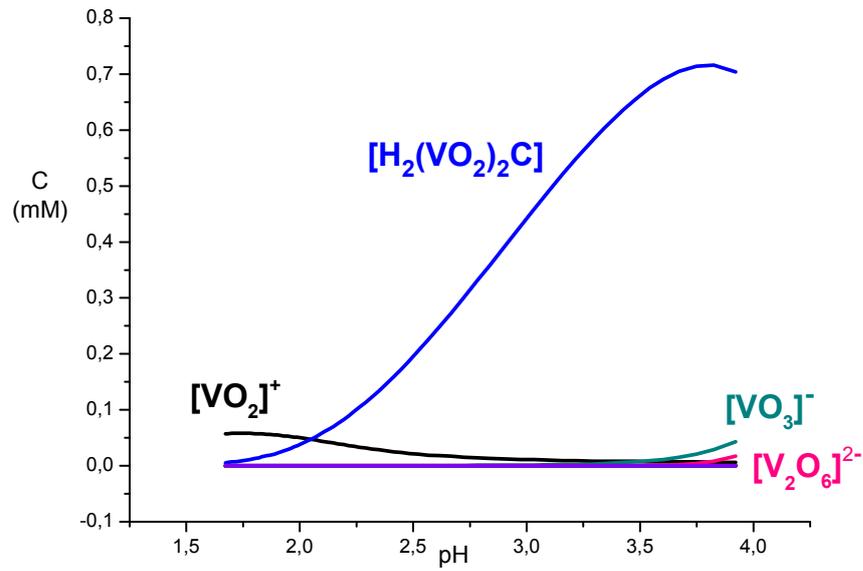


Figura 24. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-CDTA}$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1$.

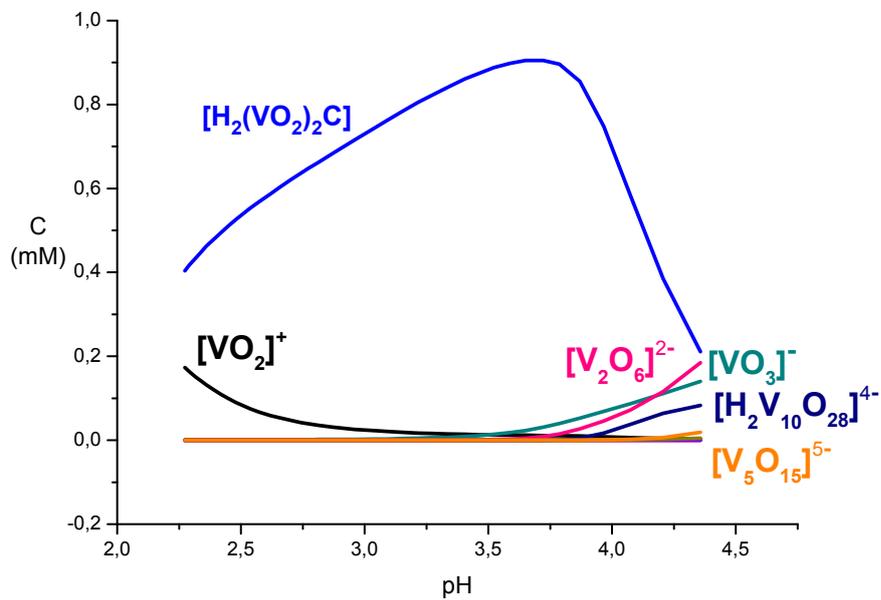


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-CDTA}$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 0.83$.

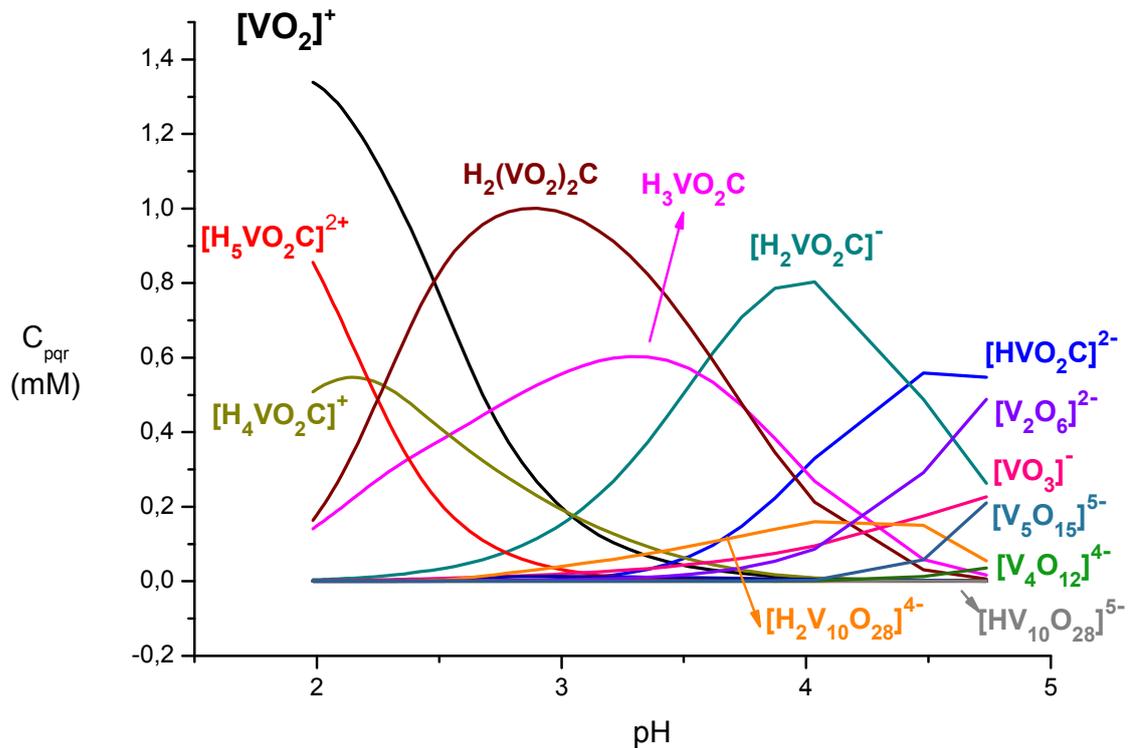


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - VO_2^+ -CDTA (KCl 3 M, 25 °C), $R = 0.5$.

Se observa que en estas relaciones con exceso de vanadio, para $pH < 4.5$ que es el valor máximo alcanzado en este trabajo y en la *referencia* ⁴⁶, aunque hay algo de *metavanadatos* $(VO_3)_q^{q-}$, la cantidad de *decavanadasos* $H_nV_{10}O_{28}^{(n-6)-}$ es aún más baja, excepto para la especie $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Es decir, que la formación de los *metavanadatos* y *decavanadatos* se ve inhibida por la de los complejos con CDTA. Estos complejos son tan fuertes que aún en presencia de un exceso de metal, los productos de la hidrólisis del vanadio(V) se presentan en una proporción muy baja.

En la **figura 27** se muestra un diagrama de distribución de especies simplificado, considerando sólo el dímero $H_2(VO_2)_2C$, los *decavanadatos* y los *metavanadatos*.

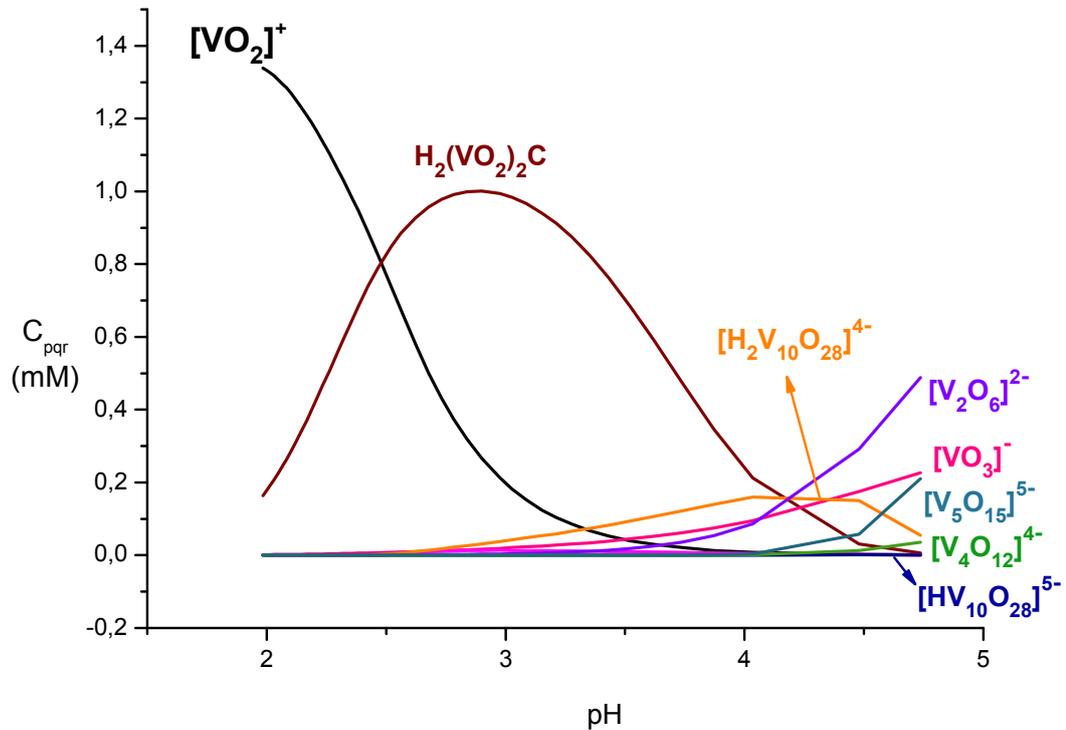


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-CDTA}$ (KCl 3.0 M, 25 °C), para $R = 0.5$, considerando sólo el dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$, los decavanadatos y los metavanadatos.

Al comparar este diagrama con los las **figuras 24 – 26**, se ve que a medida que aumenta R , la formación de los *metavanadatos* y los *decavanadatos* se dan cada vez en menor proporción.

En el **apéndice 1** se muestran la posible estructura de los complejos, calculada por HyperChem 8.0 (*loc cit.*).

VI. CONCLUSIONES

✓ Se determinaron las constantes de acidez del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético, CDTA, por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M como medio iónico inerte y a 25 °C. Al procesar los datos experimentales por medio del programa de mínimos cuadrados LETAGROP, se obtuvieron los siguientes valores de pK_a : $pK_{H6C} = 1.2(4)$, $pK_{H5C} = 1.50(7)$, $pK_{H4C} = 2.52(3)$, $pK_{H3C} = 3.25(2)$, $pK_{H2C} = 6.25(3)$, $pK_{HC} = 11.91(2)$. Los valores de $pK_{H4C} - pK_{HC}$ obtenidos son muy cercanos a los reportados en la bibliografía, mientras que los valores de pK_{H6C} y pK_{H5C} no habían sido reportados antes.

✓ Se estudió el sistema $H^+VO_2^+CDTA$ en la misma escala de actividades y en relaciones ligando:metal $R = 0,5, 0.83, 1.0, 2.0$ y 4.0 . El análisis de los datos experimentales mediante LETAGROP indican 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 $\beta_{221} = 10^{28.9(1)}$. Es de destacar la formación del dímero $H_2(VO_2)_2C$.

✓ A raíz del descubrimiento de este dímero con la CDTA, se volvieron a analizar los datos experimentales del estudio del sistema $H^+VO_2^+EDTA$ realizado hace varios años en este laboratorio, suponiendo la formación de posibles dímeros, además de las especies *mononucleares* halladas antes. Se encontró que en lugar del complejo $H_2(VO_2)_2C$ descubierto con la CDTA, con la EDTA se forma la especie $[(VO_2)_2C]^{2-}$, la cual existe casi en la misma región de pH que aquélla aunque en menor proporción.

✓ En fin, a partir de los diagramas de distribución de especies de las relaciones R con exceso de metal de ambos sistemas, deduce que la gran estabilidad de los complejos formados inhibe la formación de la mayoría de los productos de la hidrólisis del vanadio(V).

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. G. García, *Acta Toxicol. Arg.*, 14(2), 32 (2006).
2. Lenntech BV. Rotterdamseweg 402M 2629 HH Delft Holanda;
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm>.
3. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm y A.F. Trotman-Dickenson,
Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 3, Pergamon Press (1973).
4. F. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa (1969).
5. The Mineral and Locality Database; <http://www.mindat.org/min-3131.html>, 2009
6. FMF- Foro de Minerales; [www.foro -minerales. com/.../ vanadinita 6 172.jpg](http://www.foro-minerales.com/.../vanadinita_6_172.jpg) (2009).
7. Flickr; <http://www.flickr.com/photos/blmurch/3542636135/>, 2009
8. Y. Miyasaki, S. Matsuoka, Y. Miura, H. Sakashita y K. Yosimura, *Polyhedron*, 24, 985 (2005).
9. A. Evangelou, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 249 (2002)
10. K. Thompson, C. Orvig, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(12), 1925 (2006).
11. E. Tsiani, I.G. Fantus, Vanadium Compounds, Biological Actions and Potencial as Pharmacological Agents, TEM Vol. 8 (2) (1997)
12. D. Crans y P. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1305 (1994).

-
-
- 13.A. Aksarailian, J. Lecuna y F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 64, 343 (1968).
 14. F. Rossotti y. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
 15. M.L. Araujo, *Termodinámica del Vanadio(V) en Disolución*, Tesis Doctoral, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1991)
 16. 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).
 17. L.G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
 18. L. Patterson, B. Hedman, I. Andersson y N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
 19. M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
 20. K. Tytko y J. Mehmke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 503, 67 (1983).
 21. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
 22. F. Brito y N. Ingri, *An. Fis. Quim. (Madrid)*, 56B, 165 (1959).
 23. F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, 123 (1966)
 24. H. Evans, *Inorg. Chem.*, 5, 967 (1963).
 25. F. Basolo y R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).

-
-
26. G. Schwarzenbach, E. Kampitsch y R. Stener: *Helv. Chim. Acta*, 28, 828 (1945).
 27. A. Martell y M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Nueva York (1952).
 28. A. Padarauskas y G. Schwedt, *J.Chromatog.A*, 773(1-2), 351 (1997).
 29. P. Berton, E. Martins, L. Martinez y R. Wuilloud, *Anal.ca Chimca Acta*, 640, 40 (2009).
 30. H. Filik, K. Berker, N. Balkis y R. Apak, *Anal. Chim. Acta*, 518, 173 (2004).
 31. S. Pozdniakova y A. Padauskas, *Analyst*, 123, 1497 (1998).
 32. M. Bucheli-Witschel y T. Egli, *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 69 (2001).
 33. S. Piché y F. Larachi, *Journal of Chemical Engineering*, 50, 863 (2005).
 34. Hach Company, MSDS N° M00480, (2007).
 35. M. Iluta y F. Larachi, *Journal of Chemical Engineering*, 49, 1691 (2004)
 36. J. Llobet, M. Colomina, J. Domingo y J. Corbella, *Vet. Hum. Toxico.*, 31(1), 25 (1989).
 37. A. Martell y R. Hancock, Metal Complexes in Aqueous Solution, Plenum Press, New York (1989).
 38. G. Schwarzenbach y H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1682 (1949).

-
-
39. J. Itoh, T. Yotsuyanagi y K. Aomura, *Anal. Chim. Acta*, 76, 471 (1975).
 40. T. Moeller y C. N. Reilly, *Anal. Chem.*, 32, 249 (1960).
 41. V.C. Yashunskii y M. N. Schukina, *Khim. Nauka. i Prom.*, 2, 662 (1957).
 42. F. Brito, Hidrólisis de Iones Metálicos, Facultad de Ciencias, UCV (1971).
 43. Y. Goncalves, V. Oliveri, J. Perez, F. Brito, E. Dunia y M.L. Araujo. Sistema de adquisicion de medidas de fuerzas electromotrices, *Tesis de Maestría*, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2007)
 44. L.G. Sillén, Master Variables and Activity Scales, en *Advances in Inorg. Chem. Series*, 65(3), 45 (1967).
 45. L. Sillén y O Warsquist, *Arkiv. Kemi.*, 31, 315 (1962).
 46. E. Rodrigues, Equilibrios de Vanadio (V). Sistema VO_2^+ -EDTA (NaCl 0.5 M, 25 °C), Trabajo Especial de Grado, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (1993).
 47. HyperChem, Release 8.0 for Windows, HyperCube Inc., Nueva York (2009).
 48. W.R. Scheidt, R. Countryman y J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3878 (1971).
 49. W.R. Scheidt, D. M. Collins y J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3873 (1971).

APÉNDICE 1

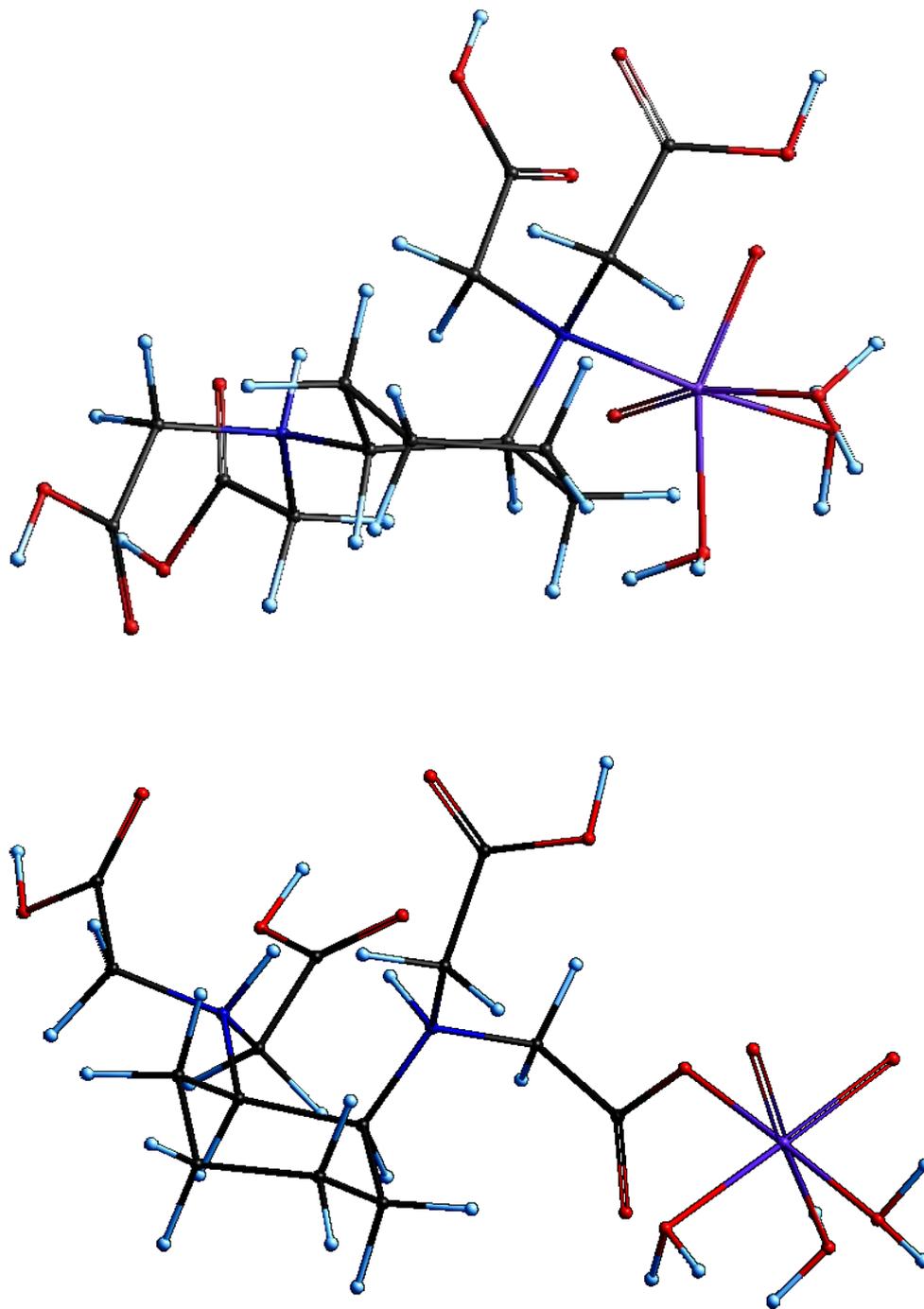


Figura 28. Estructuras posibles del complejo $[H_5VO_2C]^{2+}$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: **C**, **N**, **O**, **H**, **V**

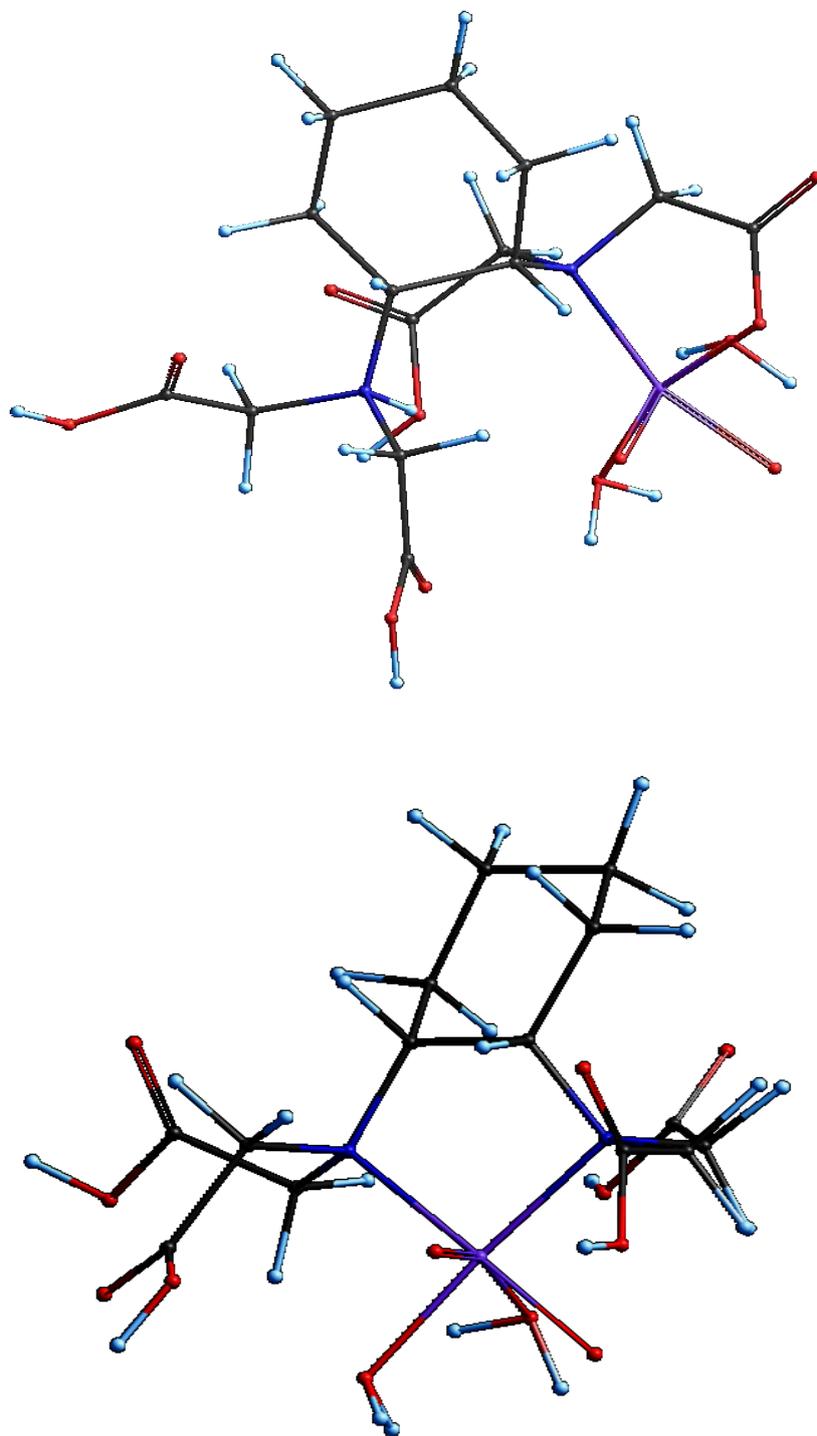


Figura 29. Estructuras posibles del complejo $[H_4VO_2C]^+$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: **C**, **N**, **O**, **H**, **V**

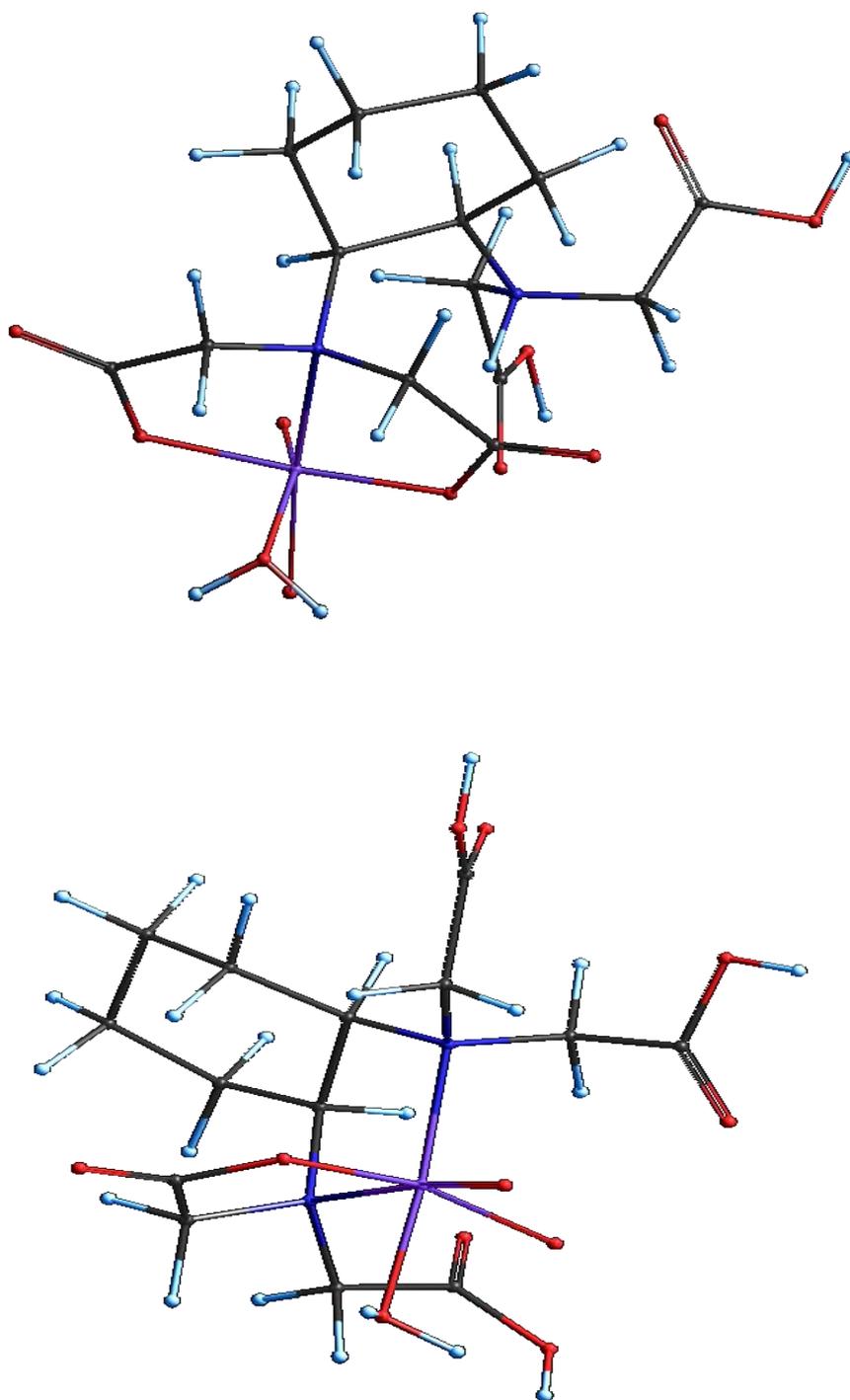


Figura 30. Estructuras posibles del complejo $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}$ del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-CDTA}$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: **C**, **N**, **O**, **H**, **V**

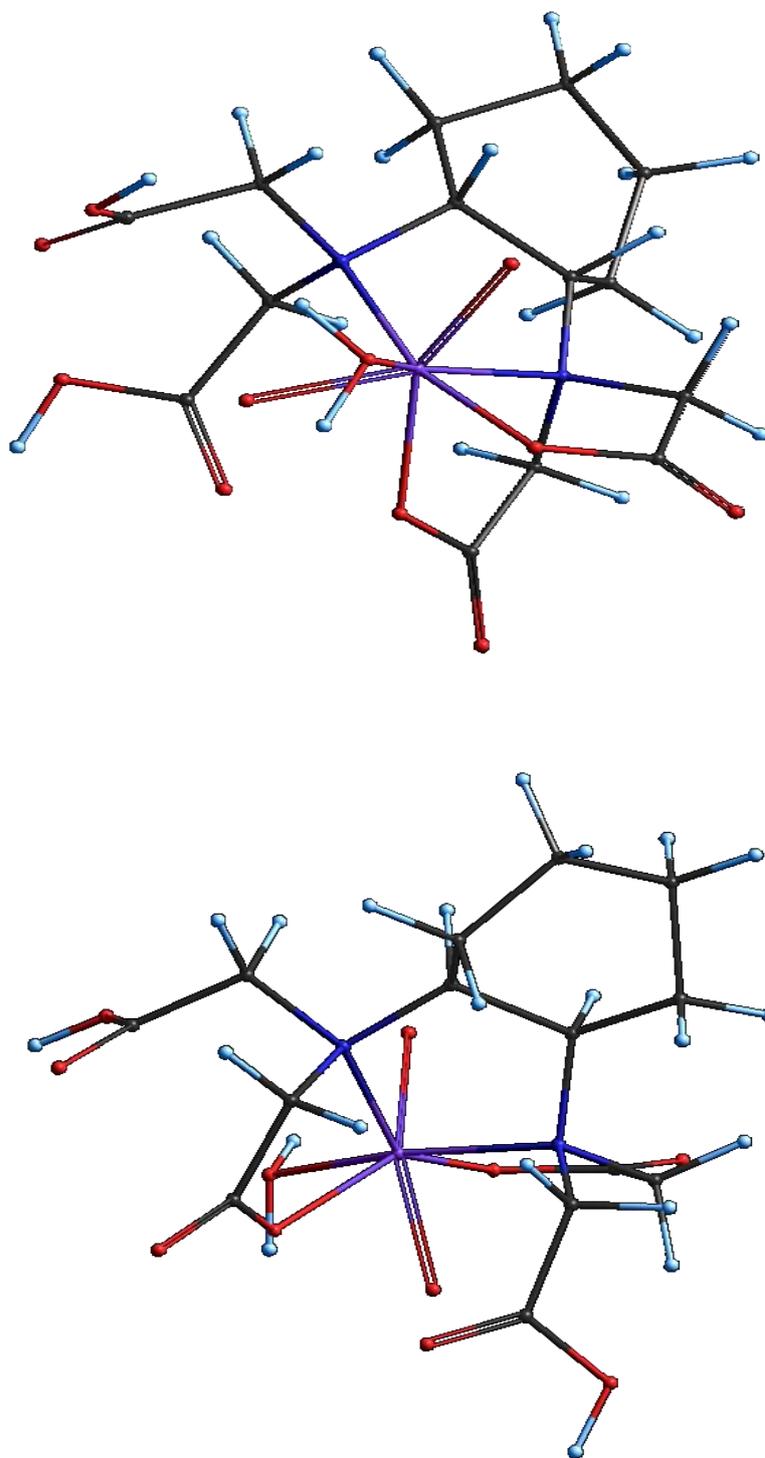


Figura 31. Estructuras posibles del complejo $[H_2VO_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: **C**, **N**, **O**, **H**, **V**

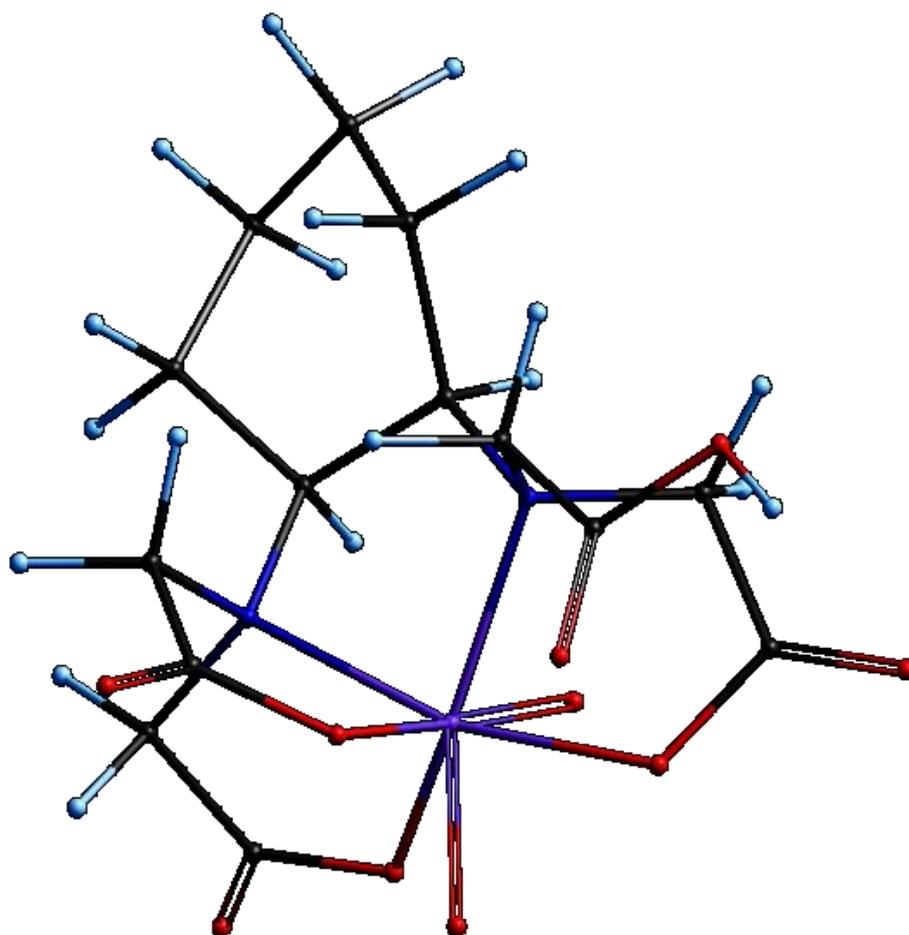


Figura 32. Estructuras posibles del complejo $[HVO_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: **C**, **N**, **O**, **H**, **V**

APÉNDICE 2

2.1. Preparación de las soluciones

2.1.1. Medio iónico {mi} y Base {OH⁻}:

$$\text{masa KCl} = 3 \frac{\text{molKCl}}{\text{Lsolución}} \times 1\text{Lsolución} \times 74,5513 \frac{\text{gKCl}}{\text{molKCl}} = 223,6539 \text{ gKCl}$$

2.1.2. Ácido {H⁺}

$$\text{masa KCl} = 2,9 \frac{\text{molKCl}}{\text{Lsolución}} \times 1\text{Lsolución} \times 74,5513 \frac{\text{gKCl}}{\text{molKCl}} = 216,1988 \text{ gKCl}$$

2.2. Medidas de fuerzas electromotrices

2.2.1. Sistema H⁺-CDTA

$$H_s = \frac{(0,00497\text{LHCl} \times 0,0994 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\text{HCl}) - (0,02488\text{LKOH} \times 0,1000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\text{KOH})}{0,04994\text{Lsolución}}$$

$$= -0,04015 \text{ M}$$

$$C_s = 0,1834\text{gCDTA} \times \frac{1\text{molCDTA}}{364,36\text{gCDTA}} \times \frac{1}{0,0499\text{Lsolución}} = 0,01008 \text{ M}$$

2.2.2. Sistema H⁺-VO₂⁺-CDTA

$$H_s = \frac{(0,00497\text{LHCl} \times 0,0994 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\text{HCl}) - (0,00645\text{LKOH} \times 0,1000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\text{KOH})}{0,0344\text{Lsolución}}$$

$$= -0,00442 \text{ M}$$

$$C_s = 0,0464gCDTA \times \frac{1molCDTA}{364,36gCDTA} \times \frac{1}{0,0344Lsolución} = 0,00370 M$$

$$B_s = 0,003LsoluciónVO_3^- \times \frac{0,0431molVO_3^-}{LsoluciónVO_3^-} \times \frac{1}{0,0344Lsolución} = 0,00375 M$$

$$H_{total} = H_s + 4C_s - 2B_s$$

$$H_{total} = -0,00442 M + (4 \times 0,00370 M) - (2 \times 0,00375 M) = 0,002898 M$$

2.3. Cálculo teórico de E_0 y J_H

2.3.1. Método de Gran

Reordenando la ecuación [7] y simplificando:

$$V_{Total} \times 10^E = (10^{E_0} \times H_0 \times V_0) - (10^{E_0} \times A_0 \times V_{OH})$$

donde V_{Total} = Volumen total de solución en el reactor

H_0 = Concentración inicial de {H}

V_0 = Volumen inicial de {H}

A_0 = Concentración inicial de {OH}

V_{OH} = Volumen añadido de {OH}

Al graficar $Y = V_{Total} \times 10^E$ vs. V_{OH} , se obtiene una recta de cuya ecuación se obtiene el valor de E_0 , a partir de la pendiente de la recta o de su punto de corte.

2.4. Cálculo de las constantes de acidez del CDTA

Las constantes determinadas mediante LETAGROP vienen dadas partiendo del nivel C^{4-} , de acuerdo a las siguientes reacciones:

Reacción	β_i	$\log \beta_i$
$6H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_6C^{2+}$	$\beta_1 = \frac{[H_6C^{2+}]}{[C^{4-}]h^6}$	26,6(4)
$5H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_5C^+$	$\beta_2 = \frac{[H_5C^+]}{[C^{4-}]h^5}$	25,43(5)
$4H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_4C$	$\beta_3 = \frac{[H_4C]}{[C^{4-}]h^4}$	23,93(2)
$3H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_3C^-$	$\beta_4 = \frac{[H_3C^-]}{[C^{4-}]h^3}$	21,41(1)
$2H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_2C^{2-}$	$\beta_5 = \frac{[H_2C^{2-}]}{[C^{4-}]h^2}$	18,16(1)
$H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons HC^{3-}$	$\beta_6 = \frac{[HC^{3-}]}{[C^{4-}]h}$	11,91(2)

Para la obtención de las constantes de acidez reportadas, fue necesaria la transformación de las mencionadas anteriormente mediante las ecuaciones de equilibrio de cada reacción:

Reacción	K_i
$H_6C^{2+} \rightleftharpoons H_5C^+ + H^+$	$K_1 = \frac{[H_5C^+]h}{[H_6C^{2+}]}$
$H_5C^+ \rightleftharpoons H_4C + H^+$	$K_2 = \frac{[H_4C]h}{[H_5C^+]}$
$H_4C \rightleftharpoons H_3C^- + H^+$	$K_3 = \frac{[H_3C^-]h}{[H_4C]}$
$H_3C^- \rightleftharpoons H_2C^{2-} + H^+$	$K_4 = \frac{[H_2C^{2-}]h}{[H_3C^-]}$
$H_2C^{2-} \rightleftharpoons HC^{3-} + H^+$	$K_5 = \frac{[HC^{3-}]h}{[H_2C^{2-}]}$
$HC^{3-} \rightleftharpoons C^{4-} + H^+$	$K_6 = \frac{[C^{4-}]h}{[HC^{3-}]}$

Así, fue posible la determinación de las constantes K_i mediante la combinación de las constantes β_i como se muestra a continuación:

$$K_1 = \frac{\beta_2}{\beta_1} \longrightarrow \log K_1 = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

$$K_2 = \frac{1}{\beta_2} \longrightarrow \log K_2 = -\log \beta_2$$

$$K_3 = \beta_3 \longrightarrow \log K_3 = \log \beta_3$$

$$K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_3} \longrightarrow \log K_4 = \log \beta_4 - \log \beta_3$$

$$K_5 = \frac{\beta_5}{\beta_4} \longrightarrow \log K_5 = \log \beta_5 - \log \beta_4$$

$$K_6 = \frac{\beta_6}{\beta_5} \longrightarrow \log K_6 = \log \beta_6 - \log \beta_5$$

