

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y la Glicina
(KCl 3.0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la **Br. Jandry Velázquez**,
para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Mayo de 2010

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

Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)

presentado por la Br. Jandry Velásquez, C.I. 14.327.852, cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(Tutor)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

Drs. Mary Lorena Araujo Freschi y Felipe Brito Rodríguez, Profesores e Investigadores Titulares del Centro de Equilibrio en Solución (CES) de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y la Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)

que presenta el Br. Jandry Velásquez, C.I. 14.327.852, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del CES bajo nuestra dirección durante el año 2009-2010 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo 2010

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi (Tutor)

Dr. Felipe Brito Rodríguez (Tutor)

AGRADECIMIENTOS

Ante todo quiero expresar mi agradecimiento a la Universidad Central de Venezuela
Al laboratorio de Equilibrios en Solución.

A los profesores Lorena Araujo y Felipe Brito como directores de este trabajo.

Al profesor Daniel y Karla por estar atentos en los momentos que los necesite durante los experimentos realizados en el laboratorio y por toda su colaboración.

A los miembros del jurado los profesores Marisol Ortega y Vito Lubes.

A mis panas de siempre en la universidad Pérez Mildred, Peñas Dorysbell y en especial a Yusmery Del Valle a quien le debo parte y logro por ayudarme en el manuscrito de este trabajo y del seminario.

A Nicolás Ovalles por permitirme que estudiara en esta prestigiosa casa de estudios y por su ayuda incondicional en todo momento en las buenas y en las malas estuvo ahí presente.

A todos los miembros y compañeros de la selección de voleibol de la UCV.

A mi familia, mama, papa, abuela, tíos, hermanos, primos esto es para ustedes.

A todos los compañero que de alguna u otra forma me ayudaron con su apoyo, Mairhele, Arianni, Xavier, Clara, Douglas, Jesús. Gracias.

A mis tías especiales, Maribel, Susana y Rosaura por estar pendiente y confiaron mucho en mi en cuanto a mi carrera.

A mi abuela María del Rosario, que me dio su abrigo, cariño y amor hasta donde se podía sin importar nunca lo material sino mas bien la parte humanitaria que fue sin duda alguna lo más importante para mi persona. Muchas gracias.

A mi mama María Antonia, por darme su aliento para yo poder existir y ponerme frente a los ojos de Dios en lo espiritual que es lo que más vale en esta vida, porque lo material es perecedero, y era una de las personas que mas deseaba esto después de mi. Gracias mami bendición.

Y finalmente a Dios porque me dio la fortaleza de no desmallar y la paciencias necesaria para seguir a delante con las luchas y pruebas que hubo durante este largo camino que cuando se llega a la meta es lo mejor que se puede sentir.

INDICE

	pág.
SIMBOLOS	
RESUMEN	10
1.- INTRODUCCION	12
1.1. Química del vanadio (IV) y del vanadio (V)	13
1.2. Complejos de valencia mixta	19
1.3 Química de la Glicina	21
1.4 Complejos de V(IV)- Glicina	23
1.5 Complejos de V(V)- Glicina	25
1.6 Complejos de valencia mixta (IV ,V) – Glicina	26
2. FUNDAMENTOS TEORICOS	27
2.1 Ley de acción de masas y Escala de actividades	28
2.2 Medidas de emf(H)	29
3. OBJETIVOS	31
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1. Reactivos y disoluciones	34
4.2. Instrumentos de medida	35
4.3. Procedimiento de medida	36
4.4. Tratamientos de datos	37
5. RESULTADOS Y DISCUSION	39
5.1 Sistema H ⁺ - Glicina (HC)	40
5.2 Sistema H ⁺ - VO ₂ ⁺ - VO ²⁺ - glicina	42
6. CONCLUSIONES	53
7. BIBLIOGRAFIA	55

SIMBOLOS

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , V(IV, V), Glicina (HC)
<i>h, b, c, hc</i>	concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V (IV, V), C ⁻ , HC
β_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel HC
ϕ_{pqr}	cociente de coeficientes de actividad $\equiv f_{pqr} / (f_H^p \cdot f_{V_0}^q \cdot f_{HC}^r)$
<i>f</i>	coeficiente de actividad
β^*_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel C ⁻
(p, q, r)	designación abreviada de un complejo en el nivel HC
(P, q, r)	designación abreviada de un complejo en el nivel C ⁻
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H ⁺
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila [11]
<i>E_o</i>	potencial estándar (mV) de la pila [11]
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>pH</i>	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_C	n° medio de H ⁺ asociados por mol de vanadio
θ_{Cf}	n° medio de H ⁺ asociados por mol de aminoácido (C ⁻ ó HC) pero separando las contribuciones en H ⁺ de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), Σpc_{pqr0} y ácido-base del ligando, Σpc_{p001} y Σpc_{p001}
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar $\equiv \sqrt{\frac{U}{((ns * np) - nk)}}$
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento

RESUMEN.

En este trabajo se estudiaron las reacciones de formación de los complejos de vanadio valencia mixta (IV, V) y el aminoácido glicina, realizados mediante medidas de fuerzas electromotrices emf (H). Los datos fueron analizados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETRAGROP, tomando en consideración los productos de hidrólisis de los iones de vanadio (IV, V), las constantes de acidez del ligando empleado y las constante de formación de los complejos.

En el Sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+}$ - glicina el modelos que mejor ajusto los datos experimentales incluyo a las especies : $[HV_2O_3C]^{3+}$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 32.43(4)$), $[HV_2O_3C_2]^{2+}$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 41.63(7)$), $[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 42.9 < 43.6$), $[V_2O_3C]^{2+}$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 28.9(3)$), $[V_2O_3C_2]^+$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 36.8 < 37.7$). $[(OH)V_2O_3C]^+$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 26.54(5)$), $[(OH)_2V_2O_3C]$ ($\text{Log } \beta_{pqrs} = 22.70(3)$).

Y finalmente, los valores de pKa para el ligando protonado y neutro fueron: H_2C^+ pKa= 2.72 (2) y HC pKa= 10.09 (3)

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del vanadio (IV) y del vanadio (V)

El vanadio es un elemento químico, su símbolo es V y está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5B de la tabla periódica, su número atómico es 23, su peso atómico es 50,95. Posee la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ con sus capas internas completas y tiene 2 isótopos estables. Presenta una abundancia en la corteza terrestre de 0,02%. Sin embargo, está distribuido en una gran cantidad de minerales, encontrándose principalmente en los minerales vanadita $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, carnotita $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, patronita y roscoelita. En estado metálico tiene semejanza con el titanio y exhibe un color gris acero, siendo dúctil y en general difícil de obtener por ser muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono. El metal puro o casi puro se puede preparar por proceso de Boer Van Arkel.¹

Por otra parte, el vanadio está muy difundido en ciertos petróleos, especialmente en los de Venezuela y Canadá, pudiéndose separar de los mismos como metalo porfirinas y otros compuestos de vanadio (IV) de los cuales el V_2O_5 se recupera del polvo en los gases de combustión. A temperaturas elevadas se combina con la mayoría de los no metales. Comercialmente se emplea en la preparación de aleaciones de acero y en la fundición del hierro, al cual le confiere ductilidad y resistencia al choque. Algunos de sus compuestos son utilizados como catalizadores en muchas reacciones, por ejemplo, en la producción del nylon y en la producción de ácido oxálico a partir de azúcar.¹

En disolución acuosa, el vanadio presenta varios estados de oxidación que van desde el +2 hasta el +5, cada uno de los cuales exhibe características y propiedades diferentes, **tabla 1**.

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa.

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

La química del vanadio(IV) en disolución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 1**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ formando las especies $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$ y $VO(OH)_2$.^{2,3,4} A $pH > 4$ precipita el hidróxido gris pardo $VO(OH)_2$, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $V_{18}O_{42}^{12-}$ ⁵ y $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$.⁶

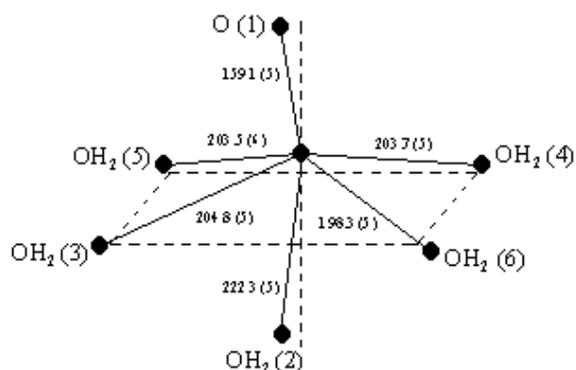


Figura 1. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El ion VO^{2+} es uno de los iones d^1 más estable conocido. En efecto, se ha demostrado que este ion forma complejos, cuya estabilidad es superior a la de los formados por otros iones de tamaño y simetría esférica similar, lo cual corresponde a su carga efectiva > 2 , proveniente de la alta electronegatividad del oxígeno *apical* ligado al vanadio.^{7,8} Estas especies en general presentan una geometría de pirámide o bipirámide de base cuadrada, donde el oxígeno apical y el átomo de vanadio se encuentran en un eje perpendicular al plano formado por los átomos donantes del ligando. Pero, también se ha encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal, **figura 2.**¹

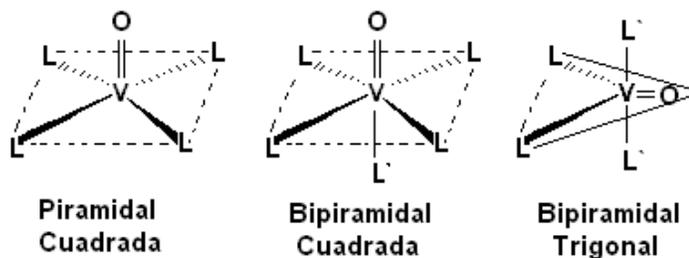


Figura 2. Geometrías del ion vanadilo.¹

En base a la estabilidad de sus complejos con acetilacetona, benzilacetona, salicilaldehído, ácido oxálico y EDTA, el ion VO^{2+} ha sido situado en la serie Irving y Williams de iones metálicos divalentes de la primera serie de transición: $\text{VO}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.^{7,8} Como ocurre con todos los sistemas metal - ligando, cuando éste es polidentado, el ion VO^{2+} forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados debido al *efecto quelato*.⁹

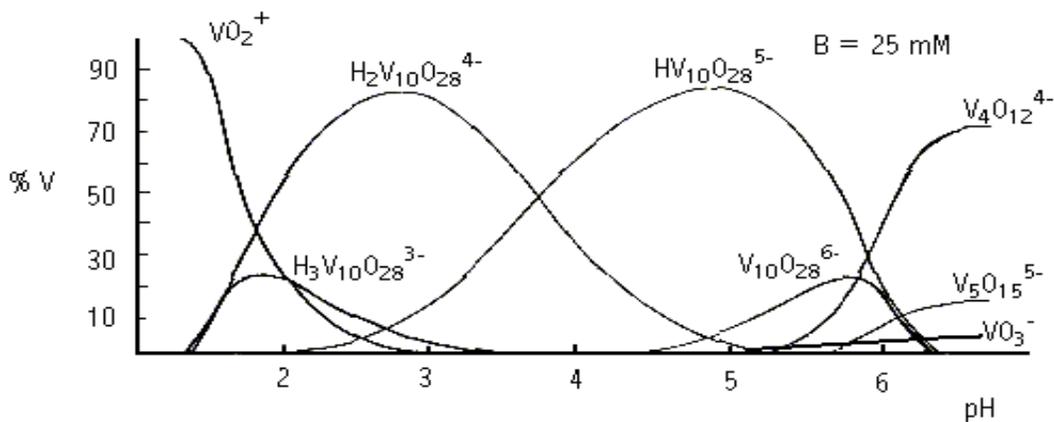
Las disoluciones de VO^{2+} ($\text{pH} < 2$) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio(V) con SO_2 , SH_2 y HCl concentrado, así como por reducción a potencial controlado (680 mV vs. Pt(H_2)). Pero, el método más conveniente consiste en saturar de iones VO^{2+} una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $\text{VOSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, cuidadoso lavado con agua y extracción del V(IV) de la misma por *elusión* con una disolución del medio iónico deseado.³

El ión VO^{2+} forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf*(H); espectrofotometría UV-Vis; calorimetría, cal; *resonancia paramagnética*, EPR; dicroísmo circular, CD; espectrometría infrarroja, IR; amperometría, etc. Los complejos del ion VO^{2+} suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como F, O y N.¹⁰ En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipirámida, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal.¹ Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ion VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como EPR típicos, acoplamiento hiperfino del ^{51}V y bandas de IR en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace V=O, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia V=O muy corta (1.55 – 1.68) Å.⁷

En cuanto a la química del vanadio (V) en disolución acuosa se refiere, ésta es muy compleja en toda la región de pH

El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua. ¹

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadilo(V) $VO_2(H_5O)_4^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$, $NaClO_4$ 0.50 M), ¹¹ la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 3.70$, $NaClO_4$ 0.50 M) ¹¹ y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, $NaCl$ 0.5 M). ¹² Pero, en disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figura 3a**, ^{13,14} así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 3b**, ^{15,16} dependiendo del pH y la concentración total de vanadio(V), **B**. ¹⁷



a)

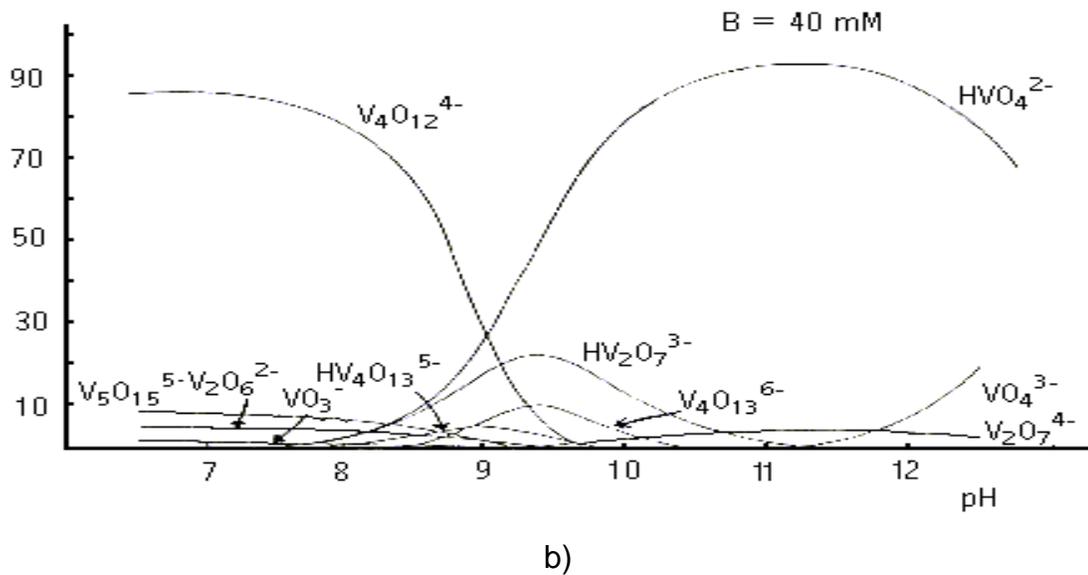


Figura 3. Diagramas de distribución del V(V) en medio ácido (a) y en medio alcalino (b) en función del pH .¹⁷

En la **figura 4** se muestra el panorama de especies del vanadio(V), en términos de la carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH para diferentes concentraciones totales de metal **B**. En el sistema existen tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 \leq \zeta \leq 1.0$, la cual se denomina *región de inestabilidad*.^{12,15}

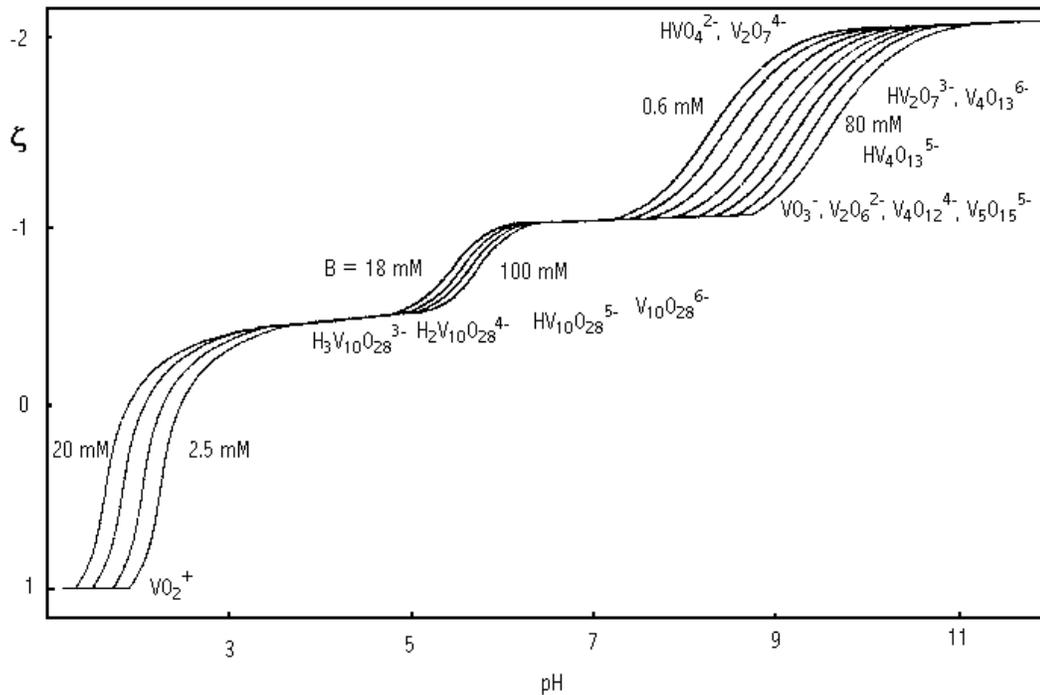


Figura 4. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de $V(V)$, **B**.

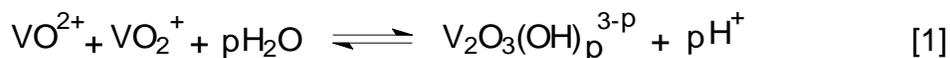
1.2. Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V)

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

propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aun más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.¹⁸

Desde comienzos del siglo XVIII ha sido conocida la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.¹⁹

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio(IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el formado por las especies $V_2O_3^{3+}$, $V_2O_3(OH)_2^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $V_2O_3(OH)_4^-$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{011} = 10^{1.51(3)}$, $\beta_{-211} = 10^{2.82(3)}$, $\beta_{-311} = 10^{-7.5(1)}$ y $\beta_{-411} = 10^{-10.5(1)}$, según la reacción general [1].²⁰



El ion $V_2O_3^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.²¹

La asociación de los iones VO^{2+} y VO_2^+ para formar el dímero $V_2O_3^{3+}$ tiene una constante de asociación ≈ 32 , la cual se puede comparar con el valor 133 que

caracteriza la bien conocida asociación de dos iones HCrO_4^- para formar el dímero $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en KCl 3.0 M a 25 °C.²²

1.3. Química de la Glicina

La glicina es el aminoácido más pequeño y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en la célula. Su fórmula química es $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ y su masa es 75,07. Es el más simple de los aminoácidos no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo, se utiliza para sintetizar gran número de sustancias; por ejemplo, el grupo C_2N de todas las purinas se consigue gracias a ella. También es usado como bloque edificante de proteínas, ADN, fosfolípidos, colágeno y creatina para el cuerpo, que el organismo utiliza como fuente de energía.²⁶

La glicina es el neurotransmisor más importante en la médula espinal y en el tallo cerebral de los vertebrados. Estudios entre atletas han demostrado que incrementa el nivel de creatina en los músculos y también de las somatotrofinas; de esta manera es posible beneficiarse con un incremento en la fuerza y masa muscular. Es también utilizada por el hígado para eliminar fenoles que son tóxicos y para formar sales biliares. Es un neurotransmisor inhibitorio en el cerebro al que protege en convulsiones como epilepsia, útil en la ansiedad y el insomnio, ayuda en la cicatrización de heridas, acidez excesiva del estómago y en la capacidad cognitiva y la memoria.²⁷

La glicina se encuentra en muchos alimentos con alto contenido de proteínas, como el pescado, la carne, el pollo, los frijoles y los productos lácteos. Existe información científica confiable que demuestra que la glicina reduce ciertos síntomas de esquizofrenia y mejora la evaluación psiquiátrica.²⁸ La glicina (HC) posee la estructura de la **figura 6**.

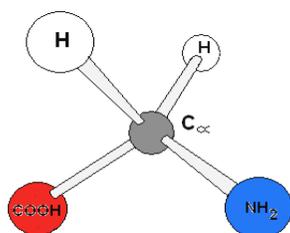


Figura 6. Estructura de la glicina.²⁰

En la **tabla 2** se presentan los valores de pK_a reportados en la bibliografía, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en distintas concentraciones de KCl y a diferentes temperaturas.²⁹

Tabla 2. Constantes de acidez (pK_a) del sistema H^+ - glicina, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones experimentales.²⁴

medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref
KCl 0.1M / 25 °C	-	9.68	25
KCl 0.2M / 25° C	-	9.57	26
I = 0, KCl / 25 °C	2.36	9.818	27
KCl 0.1 / 25 °C	-	9.58	28
KCl 0.5M / 25 °C	2.6	9.70	29
KCl 1.0M / 25 °C	-	9.684	30
KCl 0.65M / 25 °C	-	9.70	31
KCl 0.1M / 30 °C	-	9.53	32
KCl 0.09M / 0° C	-	10.25	33
KCl 0.1M / 20 °C	-	9.85	34
KCl 0.1M / 25 °C	-	9.60	35
KCl 0.2M / 40°C	-	9.34	36
KCl 3.0M / 25 °C	2.750(6)	10.100(6)	37
KCl 3.0M / 25 °C	2.81(1)	9.45(2)	38

Para escala de actividades más diluidas, los valores de pK_{a1} y pK_{a2} son muy similares entre si. Para el caso del KCl 3.0 M, los valores difieren ligeramente.

1.4. Complejos vanadio (IV) y glicina

Después de una exhaustiva revisión bibliográfica, se encontraron las siguientes referencias sobre el sistema V(IV)-glicina.²⁴

En 1970, Chidambaran et al.,³⁹ empleando medidas de $emf(H)$ en $NaClO_4$ 1.0 M a 25°C, reportaron los complejos $[H_2VOC_2]^{2+}$ y $[HVOC_2]^+$.

Años más tarde, Fabián y col.,⁴⁰ trabajando en $NaClO_4$ 1.0 M a 25°C, encontraron las especies $[HVOC]^{2+}$, $[VOC]^+$, $[OHVOC]$, $[HVOC_2]^+$ y $[VOC_2]$.³³

Nizamutdinov et al.,⁴¹ en KCl 1,0 M a 25°C solo detectaron los complejos $[VOHC]^{2+}$ y $[VOHC_2]^+$.

En 1995, F. Gharib y col., solo reporta el complejo VOHC.⁴²

En 1998, P. LaGrange et al.,⁴³ reportó los complejos $[HVOC]^{2+}$ y $[H_2VOC]^{3+}$.

Finalmente J. Quevedo,³⁷ haciendo estudios del sistema H⁺-V(IV)-glicina, por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C, reporta una serie de complejos: $[H_3VOC_2^{3+}]$, $[H_2VOC_2^{2+}]$, $[HVOC_2]^+$, $[VOC_2]$, $[H_2VOC^{3+}]$, $[HVOC]^{2+}$, $[VOC]^+$, $[OHVOC]$.

La **tabla 3**, resume a modo comparativo los valores de las constantes del sistema H⁺-V(IV)-HC (HC = glicina) reportadas en la bibliografía.

Tabla 3. Resumen comparativo de los valores de las constantes estabilidad β_{pqr} obtenidos para el sistema H^+VO^{2+} -glicina con los reportados en la bibliografía.

Especie	(p,q,r)	log β_{pqr}			
$[H_2VOC]^{3+}$	1,1,1	-	-	10.49(7)	14.31(4)
$[HVOC]^{2+}$	0,1,1	8.24(5)	10.81(3)	6.5(2)	11.70(5)
$[VOC]^+$	-1,1,1	-	6.51(3)	-	7.20(2)
OHVOC	-2,1,1	-	1.3(3)	-	1.4(>-7.7)
$[H_3VOC_2]^{3+}$	1,1,2	-	-	-	26.0(1)
$[H_2VOC_2]^{2+}$	0,1,2	7.42(4)	-	-	23.73(3)
$[HVOC_2]^+$	-1,1,2	-	16.63(4)	-	19.0(1)
VOC_2	-2,1,2	-	11,82(5)	-	14.0(2)
$[OHVOC_2]^-$	-3,1,2	-	4.10(6)	-	-
$[(OH)_2VOC]^-$	-3,1,1	-	-6.3(3)	-	-
$OH_2(VO)_2C_2$	-4,2,2	-	5.1(4)	-	-
Medio Iónico		NaClO ₄ 1.0 M, 25 °C	NaClO ₄ 1.0 M, 25 °C	NaClO ₄ 1.0 M 25 °C	KCl 3.0 M 25 °C
Autor		Chidambaran <i>et al.</i>	Fabian <i>et al.</i>	Lagrange <i>et al.</i>	Quevedo
Año		1970	1982	1998	2006

Se observa una marcada controversia con el modelo de especies reportado por los diferentes autores, al igual con los valores de las constantes reportadas para los complejos comunes.

1.5. Complejos vanadio (V) y Glicina

Existe poca bibliografía reportada del estudio de equilibrios sobre el sistema H^+ - V(V) – glicina.

En 1994, Lagrange *et.al.*, estudiaron la reacción del V(V) con glicina determinando las constantes de estabilidad de los diferentes complejos formados y su estequiometría usando espectrofotometría UV-Vis, y medida de concentración de protones por potenciometría y espectrofotometría infrarrojo en $NaClO_4$ 1.0 M como medio a 25°C, reportando la formación de los complejos VO_2C ($\beta_1 = 10^{11.55}$) y $VO_2C_2^-$ ($\beta_2 = 10^{19.71}$); siendo el primero más abundante a $pH < 2.5$. El espectro IR del complejo VO_2C indica que la coordinación de la glicina al centro metálico es por el grupo amino y el carboxilato.⁴⁴

En 1995, Gharib y Zare estudiaron la reacción del V(V) con glicina por medio de medidas de $emf(H)$ y UV-Vis en el intervalo $1.3 \leq pH \leq 2.3$, en $NaClO_4$ 1.0 M, a 25 °C y grandes relaciones $R = \text{ligando: metal}$, reportando la formación de la única especie VO_2C ($\beta_{011} = 10^{11.24}$).⁴²

En 1996, Khorrami *et. al.*, estudiaron la reacción del V(V) con glicina y determinaron la constante de estabilidad del complejo VO_2C ($\beta_{011} = 10^{10.48}$) por medio de medidas de $emf(H)$ y UV-Vis en el intervalo pH 1.3 - 2.5, en $NaCl$ 0.2 – 0.8 M, a 25 °C y utilizando altas relaciones $R = \text{ligando: metal}$. La **tabla 4** reúne los valores de las constantes de estabilidad reportadas.⁴⁵

Tabla 4. Constantes de estabilidad de los complejos del sistema H – VO²⁺ - Glicinato (H₃C₂NO₂⁻, brevemente C⁻) reportada en la bibliografía.⁴⁷

NaCl I / M	0.2	0.4	0.6	0.8
Log β₀₁₁	10.48	11.06	10.90	10.48

Aquí se observa cambios en las constantes de manera irregular a medida que se fue cambiando la concentración del medio iónico, de modo que, no se encuentra el significado físico-químico de dichos cambios.

En el año 2007, Sayago³⁸ estudio del sistema H⁺-V(V)-glicina, por medio de medidas de *emf*(H) en KCl 3.0 M a 25 °C, reportando solo dos especies, [HVO₂C]⁺ y VO₂C, la **tabla 5**, muestra a modo comparativo las constantes de estas especies y la de los otros autores, donde se observa que los modelos de especies planteados no son coincidentes.

Tabla 5. Tabla de resultados de las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H⁺ - VO₂⁺ - C⁻; a 25°C, reportados en la bibliografía.

Especies	Log β _{pqr}				
	HVO ₂ C ⁺				11.5(2)
VO ₂ C	11.2(3)	11.55	10.5(2)	9.6(1)	13.07(8)
VO ₂ C ₂ ²⁻		19.71			
σ(D)				0.0260	0.002
Medio / 25°C	NaClO ₄ 1.0 M	NaClO ₄ 1.0 M	NaCl 0.8M	KCl 3.0 M	NaClO ₄ 1.0 M
referencia	30	33	34	35	36

1.6. Complejos de vanadio de valencia mixta (V, IV) y glicina

No existen referencias bibliográficas sobre estudios de complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V) y glicina, lo que motivo a la realización de este trabajo.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Ley de acción de masas y escala de actividades

En general en disolución acuosa la interacción de varios reactivos A, B, C, para formar uno o varios complejos $A_pB_qC_rL_s$, brevemente (p, q, r, s), según el esquema general de reacciones [2], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [3],



$$C_{pqrs} = \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [3]$$

donde a , b , c y ℓ son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B, C, L y C_{pqrs} , β_{pqrs} y Φ_{pqrs} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r, s), respectivamente.¹⁸

El balance de masas de las reacciones [2] se da en las ecuaciones [4] - [7].

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [4]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [5]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [6]$$

$$L = \ell + \sum \sum \sum s \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [7]$$

Hace tiempo, se determinó experimentalmente que en disoluciones concentradas de una sal inerte 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, la Ecuación de Nernst, etc., lo cual en los últimos años ha dado lugar a que en el estudio de equilibrios complicados se haya utilizado el método del medio iónico inerte.⁴⁶

De forma análoga a la elección del estado de referencia para el establecimiento de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, conocidas como *escala de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [3], $\Phi_{pqrs} = 1$.⁴⁶

En otras palabras, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqrs} = 1$ 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 [8].⁴⁶

$$C_{pqrs} = \beta_{pqrs} a^p b^q c^r d^s \quad [8]$$

Lógicamente, las constantes de equilibrio solamente son válidas en la escala de actividades elegida,⁴⁶ ya que, por ejemplo, en las escalas de actividades de los medios iónicos KCl 3.0 M y NaClO₄ 3.0 M, las especies H_pB_qC_rL_s(H₂O)_xK_yCl_z y H_pB_qC_rL_s(H₂O)_xNa_y(ClO₄)_z son similares, mas no la misma.

2.2. Medidas de *emf*(H)

La medida de *emf*(H) es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las

concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinará mediante la pila [9], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg , Pt;



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [9] viene dado por la ecuación [10], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.⁴⁶

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [11].⁴⁷

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [11]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [11] se transforma en la [12].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [12]$$

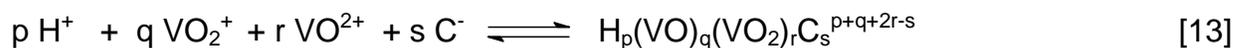
En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [9], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.¹⁸

3. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo fue realizar el estudio del sistema H⁺ vanadio (V,IV) – HC (HC = glicina), empleando medidas de *emf*(H), en KCl 3.0 M, a 25 °C.

Para llevar a cabo este trabajo se estudiaron los sistemas:

- ✓ H⁺- HC empleando medidas de *emf*(H), en KCl 3.0 M, a 25 °C.
- ✓ H⁺- V(V,IV) - C⁻, según el esquema de reacciones [13]



empleando medidas de *emf*(H), en KCl 3.0 M, a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- HCl ampolla Fixanal Riedel - Haën 0.100 M.
- KOH ampolla Fixanal Riedel - Haën 0.100 M.
- KCl Merck p.a.
- V₂O₅ KTH p.a.
- Glicina Merck p.a.
- VOSO₄·5H₂O Merck p.a.
- N₂ libre de CO₂
- Agua tridestilada

A partir de los cuales fueron preparadas las disoluciones mostradas en la **tabla 6**.

Tabla 6. Disoluciones empleadas en este trabajo.

Disoluciones	Preparación y estandarización
{mi}	El medio iónico 3.0 M. fue empleado utilizando KCl seco a 110 °C por pesada, disolución y aforo en atmósfera de N ₂ .
{H}	Se pesó una cantidad de KCl 3.0 M, previa adición de la ampolla de HCl, se aforo la disolución resultante y fue normalizada frente a la solución básica {OH}.
{OH}	Se pesó una cantidad de KCl 3.0 M, previa adición de la ampolla de HCl, se aforo en atmósfera de N ₂ y fue normalizada frente a ftalato ácido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄).
{V(V)}	Esta disolución se preparó a partir del V ₂ O ₅ que se disolvió en KOH, (KCl 3.0 M), en atmósfera de N ₂ . La disolución resultante se normalizo con una disolución de Fe(II) en H ₂ SO ₄ 1 M, la cual se valoro vs. KMnO ₄ .
V(IV)	El V(IV) fue empleado por pesada directa de la sal VOSO ₄ ·5H ₂ O.
Glicina H ₅ C ₂ NO ₂	La glicina fue empleada por pesada directa del producto comercial recristalizado y seco.

4.2. Instrumentos de medida

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

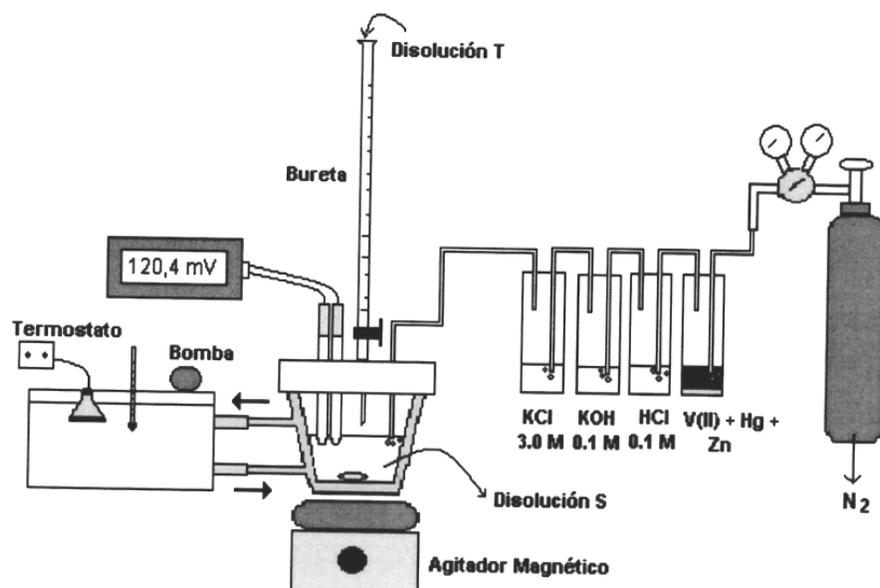


Figura 7. Esquema del equipo utilizado.

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución T añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1) °C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases, **figura 8**.



Figura 8. Vista real del equipo empleado.⁴⁹

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el

equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C, **figura 9.**

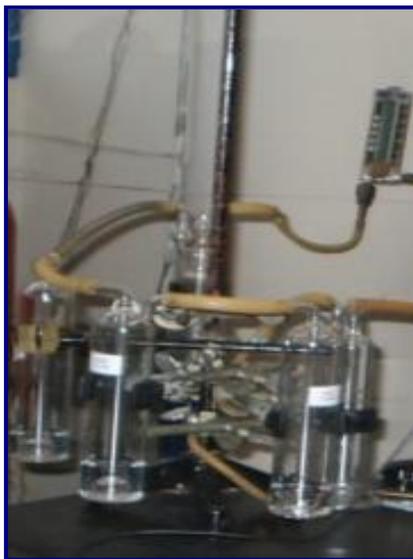


Figura 9. Conjunto de frascos purificadores del gas inerte (N₂).⁴⁹

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [9]. En el estudio del sistema $H^+ - V(IV,V) - C^-$, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, seguidamente una alícuota de 3 ml de disolución de $\{V(V)\}$ y finalmente una cantidad pesada de ligando, al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución $\{H\}$ o bien de $\{OH\}$ con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

Se utilizaron varias relaciones ligando: metal $R = 4, 7$ y 9

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos fueron tratados por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁵⁰

En la *etapa 1* se minimizo la función [14], a fin de obtener los valores corregidos de los parámetros E_o y J , de la ecuación [10].

$$U_1 = \sum (h - \mathbf{H})^2 \quad [14]$$

Los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando la función

$$U_1 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [15]$$

donde, θ_c representa el n° medio de iones H^+ asociados por mol de $V(IV,V)$ y glicina, respectivamente y θ_c^* los correspondientes valores calculados, según el modelo (p, q, r, s, β_{pqrs}) de especies más probable.

Ahora bien, como la suma de mínimos cuadrados [15] pueden considerarse una función [16] de las nk constantes β_{pqrs} y los nks errores sistemáticos en E_o y en

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nks}, (ks)_{nks}) \quad [16]$$

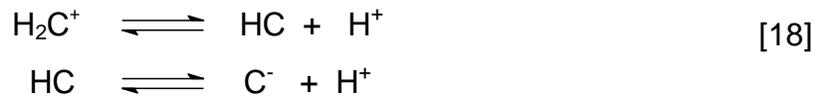
las concentraciones \mathbf{H} , \mathbf{B} , \mathbf{C} y \mathbf{L} , se puede buscar aquel modelo, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [18], donde ns es el n° de experimentos y $n = ns.np$, el n° de datos en cada uno de ellos. ¹⁸

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns - np) - nk)}} \quad [17]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H⁺- glicina (HC)

Las constantes de acidez (pK_{ai}) del sistema H⁺ - HC, fueron determinadas de acuerdo a las reacciones [18]. Los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁵⁰⁻⁵²



En la **figura 10** se presentan los datos experimentales en términos de la función $\theta_c(pH)$, la cual representa el número medio de protones asociados por mol de ligando. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo las constantes de acidez de la **tabla 7**.

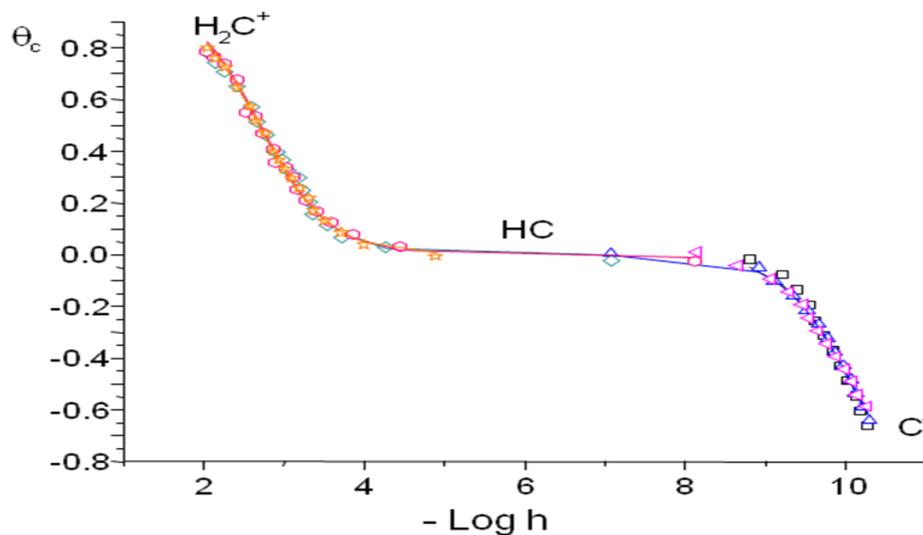


Figura 10. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H⁺ - glicina obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

Tabla 7. Valores de pK_a de la glicina obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

Reacción	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	2.72(2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	10.09(3)

De la **figura 11**, se observa que los valores de θ_c tienden a 1, producto de la ganancia de un protón adicional de la especie HC para obtener la especie H_2C^+ . A $pH \geq 7$ la especie HC pierde el protón para formarse el ion C^- .

A partir de las constantes de acidez dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies.

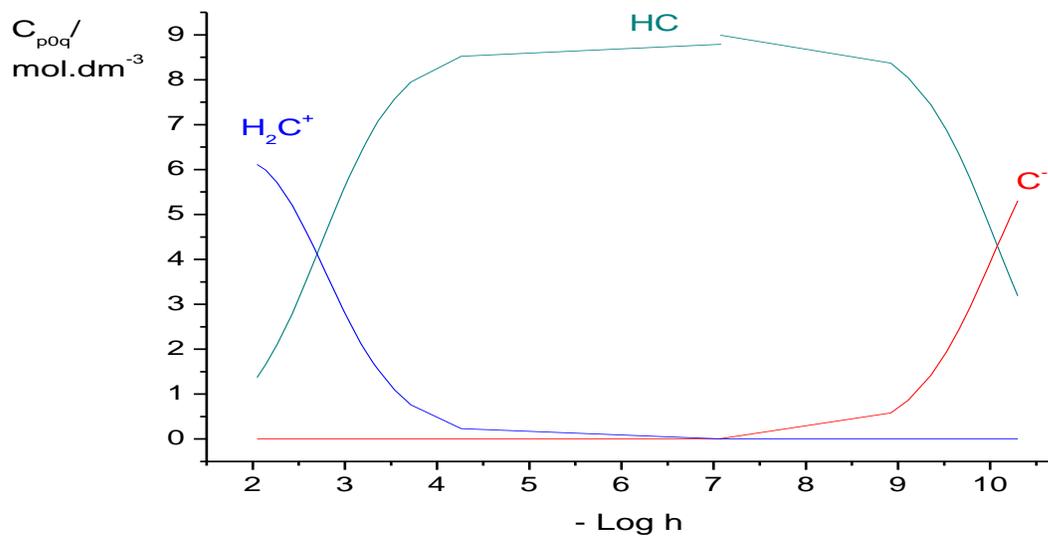


Figura 11. Diagrama de distribución de las especies del sistema $H^+ - HC$ (KCl 3.0 M, 25 °C).

Se observa que la especie predominante en la zona $4 \leq pH \leq 10$ es HC^- . La especie H_2C^+ abunda a pH muy ácidos mientras que en la zona alcalina el más abundante es el ion C^- .

A modo comparativo en la **tabla 8**, se muestran los valores de pK_a de la glicina, reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, en la misma escala de actividades KCl 3.0 M, 25 °C.

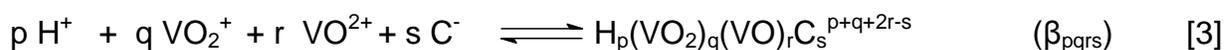
Tabla 8. Constantes de acidez del sistema H^+ - glicina, reportadas en la bibliografía en KCl (0.1, 1.0, 0.65 y 3.0) M y a 25 °C.

medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	ref
KCl 3.0M /25 °C	2.750(6)	10.100(6)	37
KCl 3.0M /25 °C	2.81(1)	9.45(2)	38
KCl 3.0M /25 °C	2.72(2)	10.09(3)	Este trabajo

De la tabla anterior se deduce, que los valores de pK_a obtenidos en KCl muestran pequeñas diferencias, atribuidas posiblemente a errores experimentales

5.2. Sistema H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - glicina

Las constantes de equilibrio del sistema H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - C^- fueron determinadas de acuerdo al esquema de reacción [3]. Fueron empleadas cuatros relaciones ligando: metal, $R = 4, 7$ y 9 .



Los datos fueron analizados empleando los programas LETAGROP⁵⁰⁻⁵², minimizando las funciones de formación θ_c y además el potencial E medido en función del volumen añadido. La **figura 12** muestra los datos $E(v)$ para las tres relaciones R (4, 7 y 9).

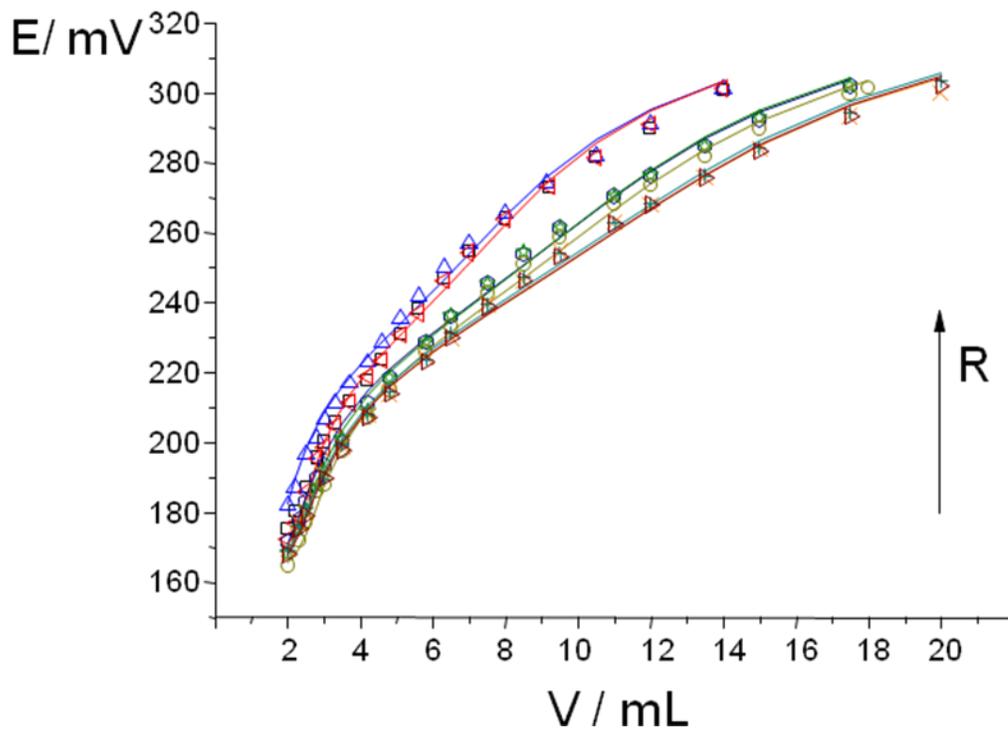


Figura 12. Datos de potencial en función del volumen añadido para, $R=4,7$ y 9

La **figura 13** muestra los resultados en términos de $\theta_c(pH)$ para, $R= 4,7$ y 9

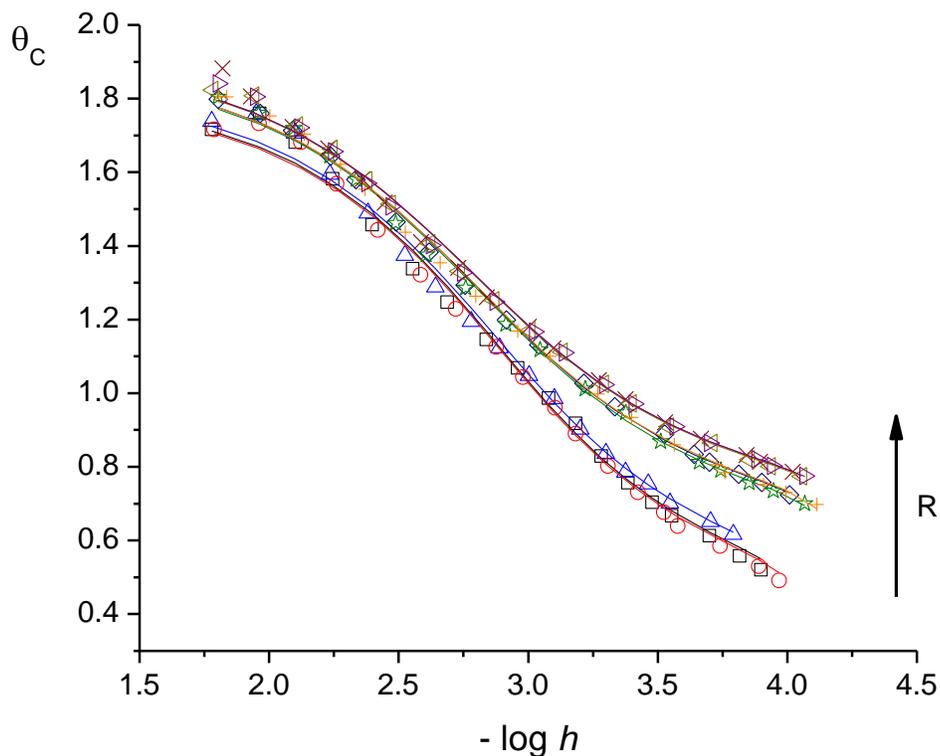
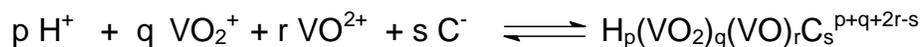


Figura 13. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+}$ - glicina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Como es usual, los puntos de la figura representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas con los valores de las constantes de equilibrio β_{pqrs} de los complejos $[HV_2O_3C]^{3+}$, $[(OH)V_2O_3C]^+$, $[(OH)_2V_2O_3C]$ **tabla 9**.

Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. A medida que se incrementa el valor de R , las curvas se separan a medida que se aumenta R con 2 y 3 ligandos asociados al ion $V_2O_3^{3+}$.

Tabla 9. Constantes de equilibrio β_{pqrs} de los complejos (p, q, r, s) del $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+}$ - Glicinato (C^-) obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C, según las siguientes reacciones:



Log β_{pqrs}		
$[HV_2O_3C]^{3+}$	32.6(1)	32.43(4)
$[V_2O_3C]^{2+}$	29.2(3)	28.9(3)
$[(OH)V_2O_3C]^+$	26.7(1)	26.54(5)
$[(OH)_2V_2O_3C]$	22.6(2)	22.70(3)
$[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$	0	42.9 < 43.6
$[HV_2O_3C_2]^{2+}$	41.08(2)	41.63(7)
$[V_2O_3C_2]^+$	0	36.8 < 37.7
$\sigma(\theta_C)$	0.025 ₆	
E/ mV		0.989

A partir de los valores de las constantes que se mostraron en la tabla 9, donde las especies $[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$ y $[V_2O_3C_2]^+$ no presentan ningún valor cuando se calculo $\sigma(\theta_C)$ pero, para E/ mV arroja los intervalos 42.9 < 43.6 y 36.8 < 37.7, lo que indica que son especies que no presentan una constante de formación lo suficientemente altas para que estas estén presentes en abundancia en un intervalo de 2.0 < pH < 4.0, sin embargo fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada relación **R** empleada.

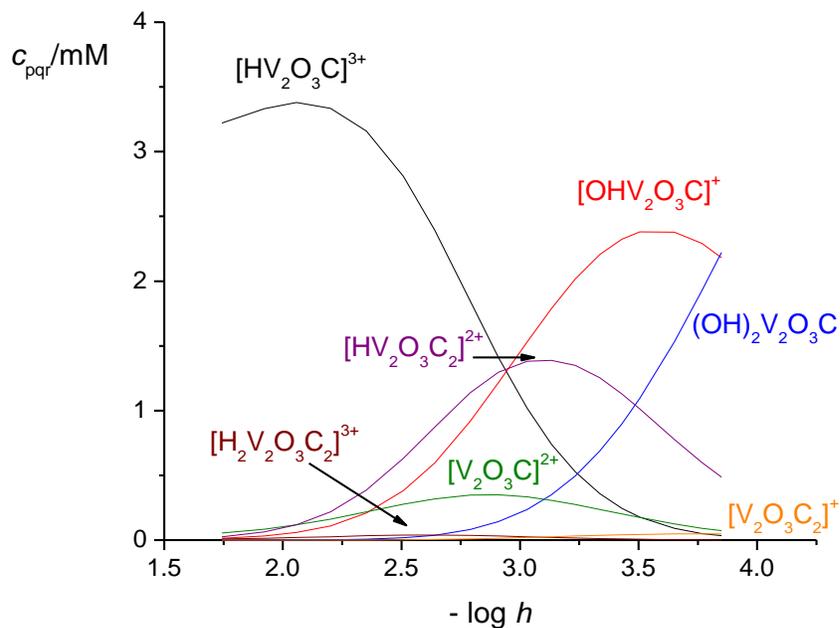


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - \text{glicina}$ (C^-) (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 4$.

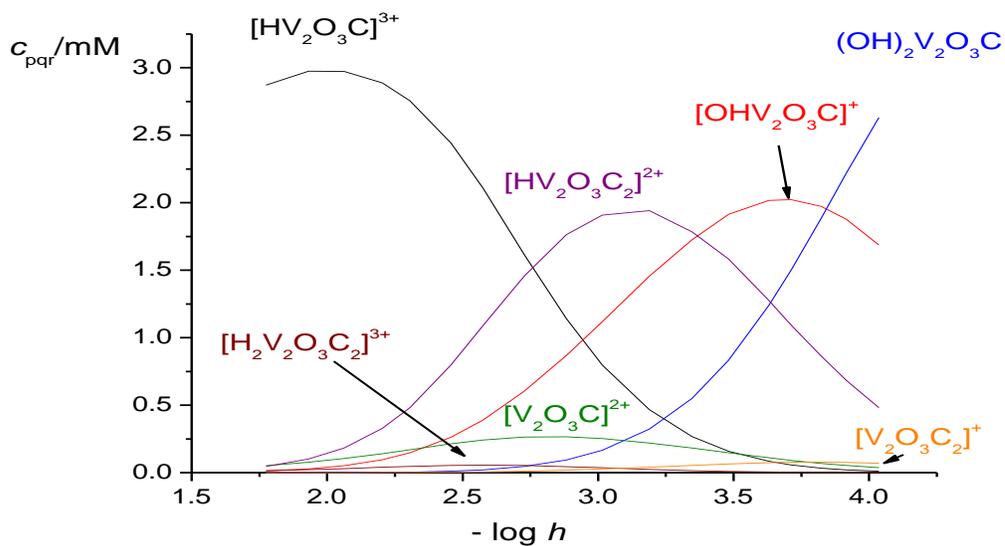


Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - \text{Glicinato}$ (C^-) (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 7$

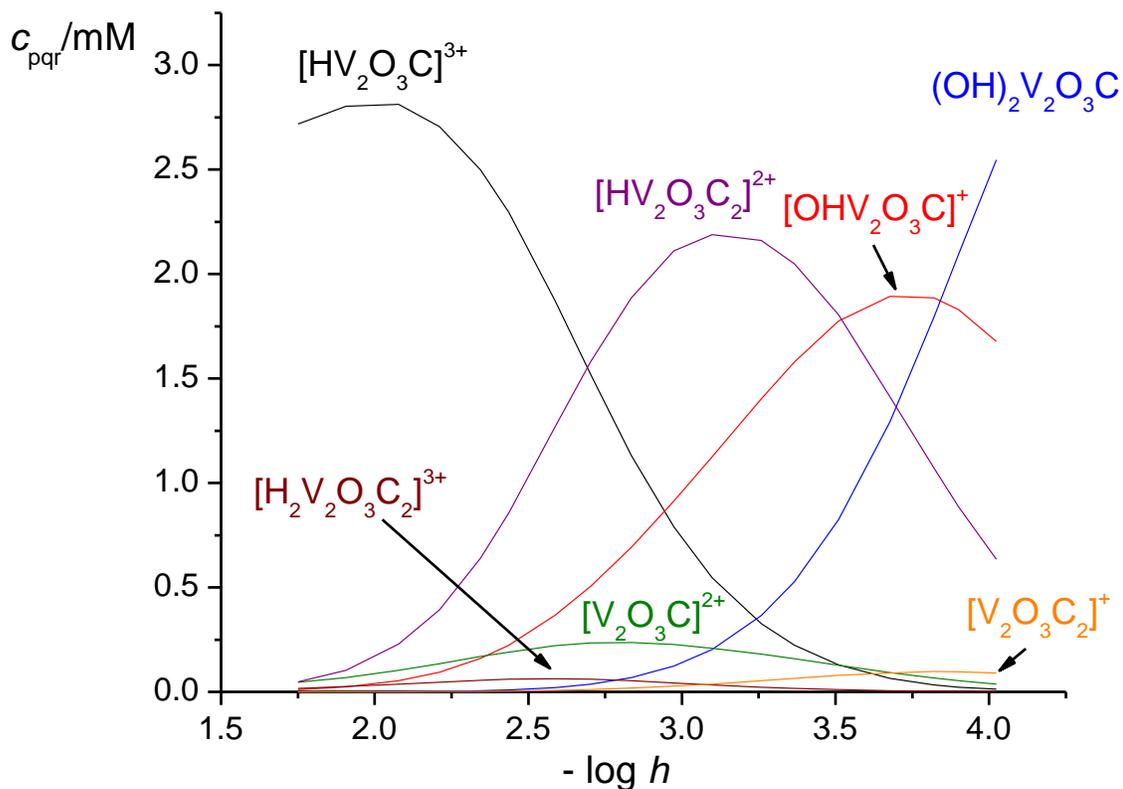


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - VO_2^{2+} - \text{glicina} (C^-)$ (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 9$.

Se observa que a medida que aumenta la relación R la concentración de los complejos presentes se ve muy poco influenciada, predominando en la zona a pH menores a 2.5 el complejo $[HV_2O_3C]^{3+}$ y entre pH 3 y 4 los hidroxocomplejos $[(OH)V_2O_3C]^+$ y $[(OH)_2V_2O_3C]$; la especie $[HV_2O_3C_2]^{2+}$ se ve favorecida a medida que aumenta R , para $R=9$ es mayoritaria entre pH 2.5 y 3.5.

En la **tabla 10**, se muestra a modo comparativo las constantes de formación β_{pqrs} de los sistemas $H^+ - VO_2^{2+} - \text{glicina}$, $H^+ - VO_2^+ - \text{glicina}$ y $H^+ - VO_2^+ - VO_2^{2+} - \text{glicina}$, obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C que han sido reportadas en la literatura y las obtenidas en este trabajo.

Tabla 10. Tabla comparativa de las constantes de formación β_{pqrs} de los sistemas H^+ - VO^{2+} -glicina, H^+ - VO_2^+ -glicina y H^+ - VO^{2+} - VO_2^+ -glicina, que han sido reportadas en la literatura y las obtenidas en este trabajo en KCl 3.0 M y a 25 °C.

Complejo	H^+ - VO^{2+} - glicina Log β_{pqrs}	Complejo	H^+ - VO_2^+ - glicina Log β_{pqrs}	Complejo	H^+ - VO^{2+} - VO_2^+ - glicina Log β_{pqrs}
$[H_3VOC_2^{3+}]$	5,8(1)			$[HV_2O_3C]^{3+}$	32.43(4)
$[H_2VOC_2^{2+}]$	3,53(3)			$[V_2O_3C]^{2+}$	28.9(3)
$[HVOC_2^+]$	-1,2(1)	$[HVO_2C^+]$	11.5(2)	$[(OH)V_2O_3C]^+$	26.54(5)
$[VOC_2]$	-6,3(2)	$[VO_2C]$	9.6(1)	$[(OH)_2V_2O_3C]$	22.70(3)
$[H_3VOC^{4+}]$	-			$[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$	42.9 < 43.6
$[H_2VOC^{3+}]$	4,21(4)			$[HV_2O_3C_2]^{2+}$	41.63(7)
$[HVOC^{2+}]$	1,60(5)			$[V_2O_3C_2]^+$	36.8 < 37.7
$[VOC^+]$	-2,9(2)				
$[OHVOC]$	-8,7(>-7,7)				
E(mV)					0.989

De la tabla anterior se puede deducir que la especiación del sistema VO^{2+} -glicina, en comparación con los resultados de H^+ - VO_2^+ -glicina y a su vez con los complejos formados por el sistema de valencia mixta, H^+ - VO^{2+} - VO_2^+ -glicina, no tienen una correlación importante.

Finalmente en las siguientes figuras se muestran las posibles estructuras de los complejos formados de valencia mixta con la glicina.

Figura.17 Estructura del complejo $[HV_2O_3C]^{3+}$

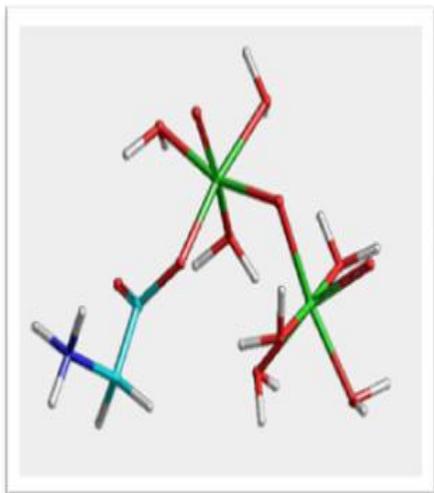
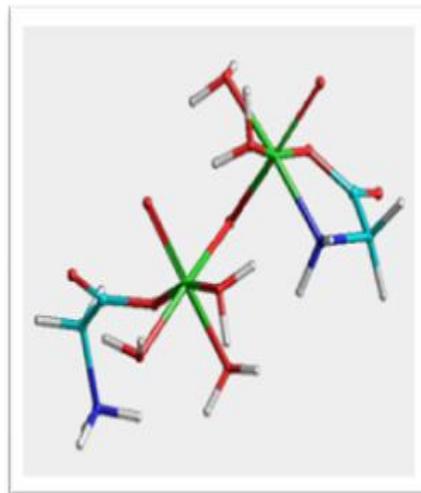


Figura.18 Estructura del complejo $[HV_2O_3C_2]^{2+}$



- Vanadio
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Carbono
- Hidrogeno

Figura.19 Estructura del complejo $[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$

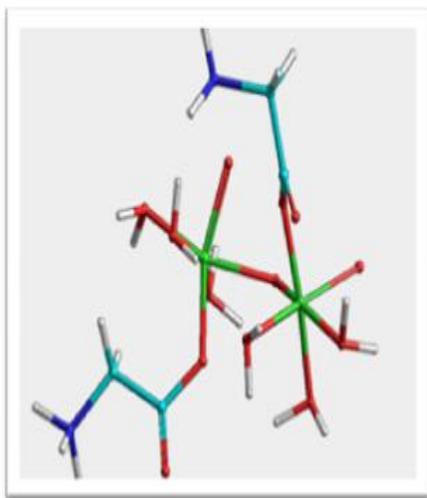


Figura.20 Estructura del complejo $[V_2O_3C]^{2+}$

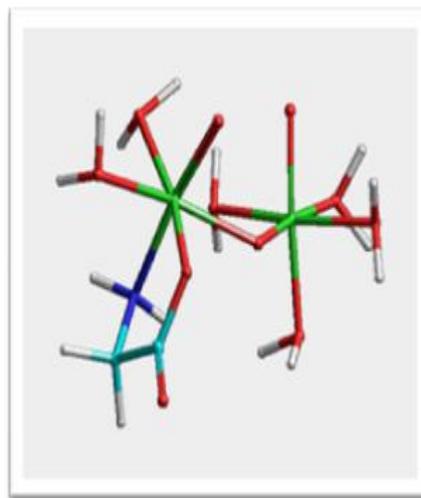


Figura. 21 Estructura del complejo $[V_2O_3C_2]^+$

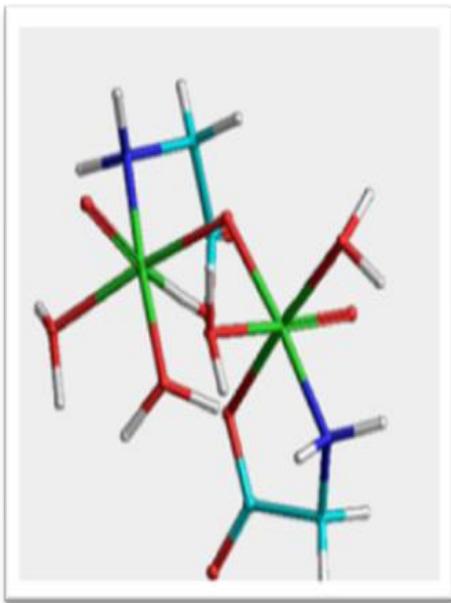


Figura. 22 Estructura del complejo $[(OH)V_2O_3C]^+$

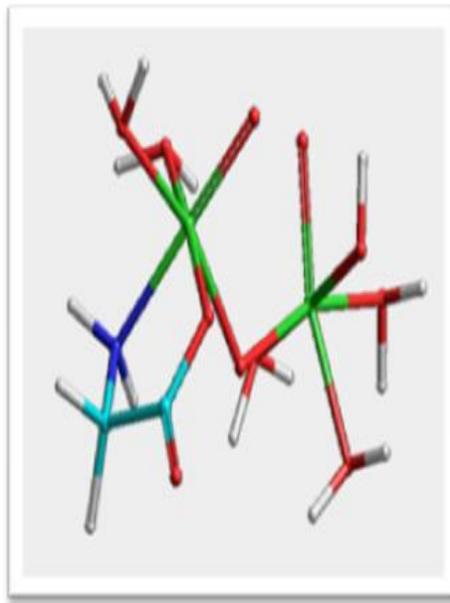
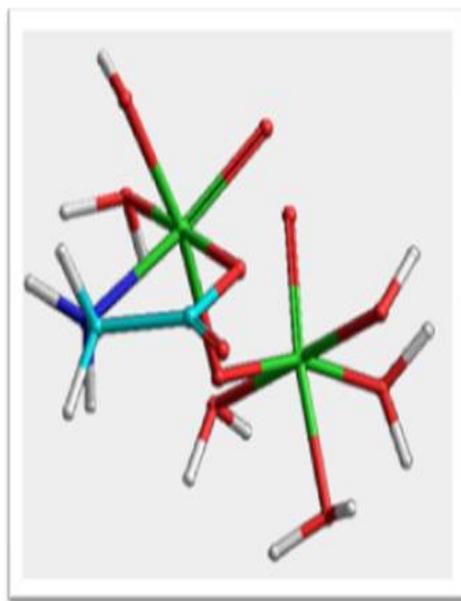


Figura. 23 Estructura del complejo $[(OH)_2V_2O_3C]$



-  Vanadio
-  Oxígeno
-  Nitrógeno
-  Carbono
-  Hidrogeno

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de la Glicina, mediante medidas de $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C. El análisis de los datos $emf(H)$ por medio de LETAGROP dió los siguientes valores de pK_a : $pK_{a1} = 2.72(2)$ y $pK_{a2} = 10.09(3)$, valores semejantes a los encontrados en la bibliografía.
2. Se estudió el sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - C^-$ también en KCl 3.0 M y a 25 °C por medio de medidas $emf(H)$. El análisis de los datos por LETAGROP y LETAGROP/FONDO indican la presencia de las especies: $[HV_2O_3C]^{3+}$ (Log $\beta_{pqrs} = 32.43(4)$), $[HV_2O_3C_2]^{2+}$ (Log $\beta_{pqrs} = 41.63(7)$), $[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$ (Log $\beta_{pqrs} = 42.9 < 43.6$), $[V_2O_3C]^{2+}$ (Log $\beta_{pqrs} = 28.9(3)$), $[V_2O_3C_2]^+$ (Log $\beta_{pqrs} = 36.8 < 37.7$). $[(OH)V_2O_3C]^+$ (Log $\beta_{pqrs} = 26.54(5)$), $[(OH)_2V_2O_3C]$ (Log $\beta_{pqrs} = 22.70(3)$)

5. BIBLIOGRAFIA

1. A. Cotton y G Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Ed Limusa, México. (1984).
2. Ch. Baes y R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p. 199 (1976).
3. S. Mateo y F. Brito, *An. Quím.* (Madrid), 68, 37 (1972).
4. F. Brito, J. Ascanio y M. Franceschetto, *Ibidem*, 70, 465 (1974).
5. D. Richens y C. Chem., *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
6. M. Miralles, *Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino*, LES, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
7. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona* (KCl 3.0 M, 25 °C), TEG., LES, Facultad de Ciencias, UCV (1973).
8. R. Trujillo y F. Brito. *An. Fís. Quím.* (Madrid), 53B, 441 (1957).
9. A. Martell y M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, Nueva York, p. 134 (1952).
10. J. Selbin, *The Chemistry of Oxovanadium (IV)*, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
11. D. Dyrssen, T. Sekine: *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
12. F. Brito, N. Ingri: *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
13. F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
14. F. Brito: *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
15. N. Ingri, F. Brito: *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
16. L. Patterson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri: *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
17. M.L. Araujo, *Termoquímica del Vanadio (V) en Solución*, TD, Facultad de Ciencias, UCV (1991).

18. M.L Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, T.A., Facultad de Ciencias, UCV (2002).
19. S. Furman y C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1793 (1950).
20. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández, M. T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, **58**, 501, (2005).
21. M. Mahrood - Tahir et al: *Inorg. Chem.*, **36**, 59 (1997).
22. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, **16**, **21**, 3855-3846 (1997).
23. H.T.S. Britton, Maurice E. D. Jarrett, *J. Chem. Soc.*, 1489 (1936).
24. L.G. Sillén, A. Martell, *Stability Constants*, Londres (1964).
25. J. Bunting y D. Stefanidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 779 (1990).
26. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967 (1997).
26. P. Alonso, J. Barriada y M. Sastre de Vicente *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 876 (1998).
28. R. Motekaitis y A. Martell, *Inorg. Chem.*, **31**, 5534 (1992).
29. W. Felty, C.G. Ekstrom y D.L. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3006 (1970).
30. Pocsy y I. Fabian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2231 (1988).
31. D. Leussing y D. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4846 (1964).

32. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano y P. Gentile, *Inorg. Chem.*, **1**, 290 (1962).
33. C. Murphy y A. Martell, *J. Biol. Chem.*, **226**, 37 (1957).
34. H. Irving y H. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 2910 (1954).
35. H. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 2034 (1952).
36. V. Sharma, H. Mathur y P. Kilkarni, *Indian J. Chem.*, **3**, 475 (1965).
37. J. Quevedo, *Estudio de los complejos de vanadio(IV) y la glicina en KCl 3.0 M A 25 °C*, TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias UCV (2006).
38. J. Sayago, *Complejos de vanadio(V). Sistema VO₂⁺- Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias UCV (2006).
39. Chidambaram M. V. y Bhattacharva P. K., *J. Ind Chem. Soc.*, **47**, 881, (1970).
40. Fabian I. y Nagypal I., *Inorg. Chim. Acta*, **62**, 193, (1982).
41. G. Nizamutdinov, V. Shtyrlin, *Zhur. Neorg. Khim.*, **39**, 1510 (1994).
42. F. Gharib, K. Zare, S. Khorrami, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 186 (1995).
43. P. Lagrange, M. Schneider, J. Lagrange, *J. Chem. Phys*, **95**, 2280 (1998)
44. P. Lagrange, M. Schneider, K. Zare y J. Lagrange. *Polyhedron*, **13**, 861 (1994).
45. S. Khorrami, H. Bayat, S. Sharifi y M. Shafai. *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 1322

(1996).

46. G. Biederman y L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).

47. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).

48. R. Figuera, *Trabajo Especial de Grado*, Facultad de Ciencias UCV (1998).

49. J. Lander, *Complejos de vanadio(V). Sistema VO_2^+ - treonina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Qim., Fac. Ciencias, UCV (2007).

50. F. Brito, ML. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Domínguez, E. Chinaea, R. Hernández, MT. Armas, E. Baran: *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).

51. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1969).

52. Ph. Brauner, L.G. Sillén, R. Whiteker, *Arkiv Kemi*, 31, 365 (1969), versión en Fortran