

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



**COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS
ÁCIDOS OXÁLICO, MALÓNICO, FTÁLICO Y SALICÍLICO ESTUDIADOS EN NaCl
1,0 M A 25°C.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Isaac Barrera Bordones, para
optar al título de Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2015

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

“COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS ÁCIDOS OXÁLICO, MALÓNICO, FTÁLICO Y SALICÍLICO ESTUDIADOS EN NaCl 1,0 M A 25°C.”

Presentado por el Br. Isaac Barrera Bordones, C.I 18.028.723, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor UCV)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor USB)

Dr. José Daniel Martínez
(Jurado)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Yo, Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV) y Dr. Vito R. Lubes Profesor e Investigador Asociado del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar (USB).

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS ÁCIDOS OXÁLICO, MALÓNICO, FTÁLICO Y SALICÍLICO ESTUDIADOS EN NaCl 1,0 M A 25°C.

Presentado por el Br. Isaac Barrera Bordones, C.I. 18.028.723; ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor)

RESUMEN

En este trabajo se estudio de la formación de los complejos ternarios entre el níquel divalente y el ácido dipicolínico, con los ligandos secundarios ácidos oxálico, malónico, ftálico y salicílico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:

- H^+ -ácido dipicolínico
- H^+ -ácido oxálico
- H^+ -ácido malónico
- H^+ -ácido ftálico
- H^+ -ácido salicílico
- H^+ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido oxálico
- H^+ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido malónico
- H^+ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido ftálico
- H^+ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido salicílico

por medio de medidas de sus fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25°C, empleando NaCl 1,0 M como medio iónico inerte.

Los datos experimentales de cada sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose así, los valores de las constantes de acidez de los diferentes ligandos y calculados los correspondientes valores de pK_a . De igual manera se obtuvieron las constantes de estabilidad β_{pqrs} de los complejos (p, q, r, s), de los sistemas ternarios H^+ -Ni(II)-ácido dipicolínico-ligando (ácido oxálico, ácido malónico, ácido ftálico y ácido salicílico).

En las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos para cada sistema.

Tabla a. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p0r}$ y pK_a obtenidos en este trabajo para los sistemas H^+ -ligando (ácido dipicolínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido ftálico y ácido salicílico) en NaCl 1,0 M a 25° C.

Ligando	$\log \beta_{p0r}$	$\log \beta_{p0r}$	pK_{a1}	pK_{a2}
Dipicolínico	-2,268(9)	-6,72(1)	2,268(9)	4,45(1)
Oxálico	-1,323(8)	-4,875(8)	1,323(8)	3,552(8)
Malónico	-2,548(9)	-7,56(1)	2,548(9)	5,01(1)
Ftálico	-2,68(1)	-7,27(1)	2,68(1)	4,59(1)
Salicílico	-2,79(1)	-14,57(5)	2,79(1)	11,78(5)

Tabla b. Complejos obtenidos con sus constantes de formación $\log \beta_{pqrs}$ de los sistemas ternarios estudiados H^+ -Ni(II)-ácido dipicolínico-ligando (ácido oxálico, ácido malónico, ácido ftálico y ácido salicílico) en NaCl 1,0 M y 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Ox \rightleftharpoons [NiDipicHOx]^- + 3H^+$	2,9(2)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Ox \rightleftharpoons [NiDipic(Ox)]^{2-} + 4H^+$	1,14(6)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Ox + H_2O \rightleftharpoons [NiDipic(Ox)(OH)]^{3-} + 5H^+$	-8,7 máx. -8,4
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Mal \rightleftharpoons [NiDipicHMal]^- + 3H^+$	2,4(4)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Mal \rightleftharpoons [NiDipic(Mal)]^{2-} + 4H^+$	0,26(7)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Mal + H_2O \rightleftharpoons [NiDipic(Mal)(OH)]^{3-} + 5H^+$	-5,09(9)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Fta \rightleftharpoons [NiDipicHFta]^- + 3H^+$	2,82(4)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Fta \rightleftharpoons [NiDipic(Fta)]^{2-} + 4H^+$	-1,25(4)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Fta + H_2O \rightleftharpoons [NiDipic(Fta)(OH)]^{3-} + 5H^+$	-10,8 máx. -10,5
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Sali \rightleftharpoons [NiDipicHSali]^- + 3H^+$	3,74(7)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + 2H_2Sali \rightleftharpoons [NiDipic(Sali)]^{2-} + 4H^+$	-7,0 máx. -6,3

ÍNDICE

SÍMBOLOS	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Generalidades del Níquel	2
1.2. Compuestos de coordinación	5
1.3. Química del níquel (II)	9
1.4. Química de los ligandos	11
1.4.1. Ácidos carboxílicos	11
1.4.1.1. Ácido dipicolínico	13
1.4.1.2. Ácido oxálico	15
1.4.1.3. Ácido malónico	17
1.4.1.4. Ácido ftálico	18
1.4.1.5. Ácido salicílico	20
1.5. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas binarios en estudio	22
1.5.1. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico	22
1.5.2. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido oxálico	23
1.5.3. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido malónico	24
1.5.4. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido ftálico	25
1.5.5. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido salicílico	26
1.6. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas ternarios en estudio	26
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	27
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y método del medio iónico	27
2.2. Constantes de formación de complejos	31
3. OBJETIVOS	34
3.1. Objetivo general	34
3.2. Objetivos específicos	34
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
4.1. Reactivos	35

4.2.	Disoluciones	35
4.3.	Instrumentos de medida	36
4.4.	Medidas de $emf(H)$	37
4.5.	Procedimiento de medida	38
4.6.	Análisis de datos	39
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
5.1.	Determinación de los parámetros E_0 y J	41
5.2.	Constantes de acidez de los ligandos	43
5.2.1.	Sistema H^+ - ácido dipicolínico	43
5.2.2.	Sistema H^+ - ácido oxálico	46
5.2.3.	Sistema H^+ - ácido malónico	49
5.2.4.	Sistema H^+ - ácido ftálico	52
5.2.5.	Sistema H^+ - ácido salicílico	55
5.3.	Estudio de los sistemas ternarios H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ligandos	58
5.3.1.	Sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico	58
5.3.2.	Sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido malónico	62
5.3.3.	Sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido ftálico	66
5.3.4.	Sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido salicílico	71
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	75
7.	BIBLIOGRAFIA	76

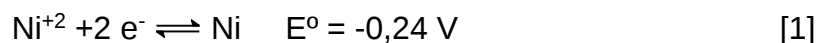
SÍMBOLOS

H B,C, L	Concentraciones totales (analíticas) de protones H^+ , metal, ligandos
h, b, c, l	Concentraciones en equilibrio de protones H^+ , metal, ligandos
β_{pqrs}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Ni)_q(H_2C)_r(H_nC)_s$, brevemente (p,q,r,s)
C_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r,s)
$emf(H)$	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E_o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 1.0 M
{mi}	Medio iónico NaCl 1.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte (NaCl 1,0 M; NaOH 0,1 M).
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
pH	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_B	N° medio de H^+ disociados por mol de metal Ni(II)
Z_C	N° medio de H^+ disociados por mol de ligando

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades del Níquel

El níquel, de símbolo químico Ni y número atómico 28, es un metal duro, de color blanco plata, con propiedades típicamente metálicas. Suele presentar una densa red cristalina cubica (β -níquel) o una configuración hexagonal menos estable (α -níquel). Su conductividad térmica y eléctrica es elevada.¹ Es ferromagnético; aunque no tanto como el hierro, y al encontrarse en su forma metálica finamente dividida reacciona con el aire, llegando a ser pirofórico bajo ciertas condiciones. Es moderadamente electropositivo [1], con un potencial estándar de reducción.²



Este metal pertenece al grupo 10, período 4 de la tabla periódica de los elementos y su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3\text{d}^8 4\text{s}^2$. Posee cinco isotopos naturales; ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni y adicionalmente se han identificado siete isotopos radioactivos; ^{56}Ni , ^{57}Ni , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{65}Ni , ^{66}Ni y ^{67}Ni .³ En cuanto a sus estados de oxidación la tendencia a la disminución de la estabilidad en los estados más elevados se mantiene en esta especie, de manera que solo el níquel (II) está presente en la química común del elemento. Sin embargo, hay un conjunto complejo de estereoquímicas asociadas con esta especie. Los números de oxidación 0, +1 se encuentran principalmente bajo condiciones donde dichos valores tienen poco significado físico y los estados de oxidación superiores (+3, +4) solo se presentan en algunos compuestos en los que, para la mayoría de ellos, no se sabe con certeza si es el átomo del metal o el ligando la especie que se oxida.² A continuación se presentan algunas de las propiedades más características del níquel, **tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades más características del níquel.³

Número atómico	28
Valencia	2,3
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,21
Radio iónico (Å)	0,78
Radio atómico (Å)	1,24
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	7,68
Masa atómica (g/mol)	58,71
Densidad (g/ml)	8,9
Punto de ebullición (°C)	2730
Punto de fusión (°C)	1453

Los orígenes del níquel se remontan hasta 1722, año en que fue descubierto en Suecia por Axel Frederik Cronstedt, quién se encontraba tratando de extraer cobre de la niquelina y en su lugar obtuvo un metal blanco brillante al que llamó níquel. Históricamente destaca el hecho de que fue encontrado por primera vez en una mina de cobalto.⁴ Es un elemento de relativa abundancia, constituyendo cerca del 0.008% de la corteza terrestre y alrededor del 0.01% de las rocas ígneas. Se piensa que existen grandes cantidades de este metal en el núcleo terrestre y aún así, no es posible encontrarlo en la naturaleza en forma metálica, salvo en ciertos tipos de meteoritos en los que, junto con el hierro, forma aleaciones conocidas como kamacita y taenita.³ En la superficie del planeta es posible encontrarlo en forma de minerales, siendo los más importantes la pirrotina o piritita magnética, la garnierita, la nicolita o niquelina, el níquel arsenical y el níquel antimónico²; minerales que, al igual que muchos otros, pueden ser explotados tanto en minas a cielo abierto como en minas subterráneas.⁵

En la actualidad es posible obtener el níquel en su forma metálica mediante procesos muy diversos, dependiendo de la naturaleza de la mena y los futuros usos que se

dispongan para el mismo. En algunos casos las aleaciones níquel-hierro que se obtienen como producto intermedio se incorporan directamente a la fabricación de aceros. Cuando se parte de óxidos, el metal purificado se obtiene mediante procesos electrolíticos.²

En cuanto a los usos que se le da a este metal destacan su empleo para la obtención de numerosas aleaciones y de aceros aleados (inoxidables), como metal de recubrimiento para otros metales (galvanizado) y como catalizador en numerosas reacciones químicas. El níquel sin alear se utiliza ampliamente en la fabricación de aparatos para la industria química, al igual que para la fabricación de monedas entre otros enseres de interés cotidiano.⁶

De todos los elementos de transición del periodo 4, la bioquímica del níquel es la que menos se comprende. Se sabe que el elemento está presente en algunos sistemas enzimáticos en forma de complejos, así como también que ciertos árboles tropicales concentran níquel hasta tal punto que llega a constituir cerca del 15% de su masa seca.⁷ De igual manera, se sabe que algunos alimentos contienen grandes cantidades de este metal; entre los que destacan las grasas y el chocolate, y que se encuentra presente en humanos, animales y plantas como un elemento traza.⁸

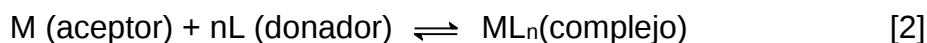
El níquel metálico y sus compuestos inorgánicos se consideran comparativamente inocuos, si bien el contacto permanente con la piel puede desencadenar la “sarna del níquel”. En cambio ciertos compuestos de níquel formados con ligandos orgánicos; como por ejemplo el tetracarbonilo de níquel, son extremadamente tóxicos y poseen un alto potencial alergénico y mutagénico. También se sospecha, gracias a algunas investigaciones realizadas en los últimos años, que el vapor y el polvo de níquel sean cancerígenos, por lo que el nivel máximo recomendado en sangre por la Organización Mundial de la Salud es de 0.05 mg/cm³.⁹

En lo que concierne a los efectos ambientales, el níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basura, posteriormente este se puede depositar en el suelo o caer luego de reaccionar con las gotas de lluvia. Usualmente lleva un largo periodo de tiempo para que el níquel sea eliminado del aire. De igual manera el níquel puede terminar en la superficie del agua cuando es parte de las aguas residuales y si se llega a acumular una gran cantidad de este metal puede disminuir el rango de crecimiento de las algas. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorben por los sedimentos o partículas del suelo y llegan a inmovilizarse, aunque en suelos ácidos se une para llegar a ser más móvil, por lo que a menudo llega a alcanzar aguas subterráneas.³

1.2. Compuestos de coordinación

Los compuestos llamados compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos, tratan de estructuras que contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas.¹⁰ Las moléculas o iones que rodean el ion metálico en un complejo se conocen como agentes acomplejantes o ligandos (de la palabra latina *ligare* que significa “unir”).¹¹ Estos grupos, están directamente enlazados al átomo central mediante un enlace covalente coordinado dativo y están situados en la esfera de coordinación del metal.¹²

En el enlace que se forma en el complejo, el ion metálico actúa como aceptor de pares de electrones, debido a que posee orbitales de valencia vacíos, lo anterior ocurre particularmente en los iones de metales de transición, ahora bien, el ligando actúa donando los pares de electrones no compartidos que posee, estableciendo así el enlace.¹²



El complejo tiende a mantener su identidad aún en solución, pero en este caso puede haber disociación parcial. La carga eléctrica del complejo depende de las cargas del átomo central y de los iones y moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, un anión o neutro.¹⁰

Frecuentemente, la formación de complejos metálicos está acompañada de llamativos cambios de color.¹⁰ El color es una propiedad distintiva de los compuestos de coordinación de los metales de transición. En disolución, el color se debe a la asociación de las moléculas del disolvente con el metal, como ligandos, y no al catión metálico propiamente dicho.¹³

La gran facilidad con la que los metales de transición forman complejos se debe a que éstos pueden alojar electrones en orbitales *s*, *p* y *d*. Además los metales de transición presentan gran variedad de estados de oxidación, los cuales pueden ser estabilizados por diversos tipos de ligandos, y la estabilización por parte de estos ligandos es dependiente de su naturaleza.⁷

La cantidad de ligandos aceptada por el ion central depende del número de coordinación y de la estructura electrónica.¹⁴

Los ligandos suelen ser clasificados en tres categorías: según su fuerza, según sus centros donadores y por su naturaleza (ligandos orgánicos e inorgánicos).¹⁴

Los ligandos según su fuerza se clasifican de forma general como ligandos de campo fuerte, los cuales modifican la estructura electrónica, y los de campo débil que no modifican la estructura electrónica.¹⁴

Los ligandos presentan otra clasificación de acuerdo con sus centros donadores, los cuales pueden ser: monodentados y polidentados.¹⁴ Existe una gran variedad de iones o moléculas que pueden actuar como ligandos, solo deben disponer de un orbital externo completo con una orientación adecuada para formar el enlace coordinado. Los ligandos simples como: H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^- , Br^- , etc; se denominan monodentados dado que cada uno puede formar solo un enlace. En la **tabla 2** se indican algunos ligandos monodentados.¹⁵

Tabla 2. Lista de algunos ligandos monodentados.¹⁵

Ligandos monodentados típicos			
F^-	Flúor	O_2^{2-}	Peroxo
Br^-	Bromo	HO^-	Hidroxio
I^-	Yodo	NH_2^-	Amido
NO_3^-	Nitrato	CN^-	Ciano
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato	SCN^-	Tiociano
CO	Carbonilo	NO_2^-	Nitro
Cl^-	Cloro	H_2O	Acuo
O^{2-}	Oxo	NH_3	Amino
NO	Nitrosilo	CH_3NH_2	Metilamina
O_2	Dioxígeno	N_2	Dinitrógeno

Existen, sin embargo ligandos capaces de coordinarse con el átomo o ión central por más de una posición. A este tipo de ligandos se les denomina bidentados, tridentados, etc., o en general, polidentados. También se conoce a este tipo de ligandos como ligandos quelantes. Los ligandos polidentados deben poseer en su molécula más de un grupo funcional distribuidos de forma que puedan ocupar simultáneamente posiciones en la esfera de coordinación del mismo ión metálico. En la **tabla 3** se mencionan algunos de los ligandos polidentados más comunes.¹⁵

Tabla 3. Lista de algunos ligandos polidentados.¹⁵

Ligandos polidentados	
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etilendiamina (en) (bidentado)
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}^-$	Acetilacetato (acac) (bidentado)
CO_3^{2-}	Carbonato (bidentado)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato (ox) (bidentado)
SO_4^{2-}	Sulfato (bidentado, si ocupa una sola posición puede actuar como monodentado)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Glicinato (gli) (bidentado)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Dietilentriammina (dien) (tridentado)
$[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$	Etilenodiaminatetracetato (EDTA) (tetradentado)

Los ligandos polidentados cuya estructura permite la combinación de dos o más donantes al mismo ión metálico en forma simultánea, cerrando así uno o más anillos, se denominan quelatos y constituyen sin duda la clase más importante entre éste tipo de ligandos.²

El efecto quelato se refiere al aumento de la estabilidad de un sistema complejo que contiene uno o más anillos quelatos, en comparación con la estabilidad de un sistema lo más parecido posible, pero conteniendo ligandos monodentados, el principal factor de estabilidad es el entrópico, ya que al aumentar el número de quelatos, existe un correspondiente aumento de los valores positivos de entropía de formación de complejos, esto se debe a que en las reacciones en las cuales se forman quelatos, una molécula de quelato desplaza a dos o más moléculas de agua, de tal manera que el número de moléculas libres, sufren aumento, lo cual incrementa el desorden del sistema o la entropía, algunos quelatos también pueden presentar otras fuentes de estabilidad.²

1.3. Química del níquel (II)

El níquel divalente, constituye la valencia predominante de este metal, y es la que poseen todas sus sales sencillas.

En estado divalente, el níquel forma un gran número de compuestos. En solución acuosa, el estado de oxidación +2 es el único estado importante y se exceptúan unos pocos complejos en los cuales el metal se halla en otros estados de oxidación. El Ni (II) es también el único estado de oxidación importante en la química de disoluciones no acuosas.²

En cuanto a la estereoquímica, los complejos de níquel (II) suelen ser octaédricos; sin embargo, unos cuantos son cuadrados planos, y otros aún menos abundantes, son tetraédricos. Son varios los factores que determinan la estereoquímica, pero uno en particular es la energía de estabilización del campo cristalino (EECC).⁷ Esta explica en parte, la relativa rareza de los complejos tetraédricos del níquel (II). Los únicos complejos comunes de níquel (II) que presentan una estructura tetraédrica son los iones tetrahalogenonicolato (II); ya que, se forman con ligantes grandes, con carga negativa y campo débil. Al ser grandes y tener carga negativa, estos complejos tienen una repulsión electrostática considerable entre ligantes vecinos, y es por ello que se prefieren cuatro ligantes en lugar de seis.

El níquel se hidroliza para formar algunos hidroxocomplejos, en las **tablas 4 y 5**, se reúne información acerca de la formación de especies mononucleares y polinucleares de níquel (II) respectivamente.

Tabla 4. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos mononucleares) reportados en la bibliografía.

$\log \beta_{\text{pqr}}$				
Condiciones	$[\text{NiOH}]^+$	Ni(OH)_2	$[\text{Ni(OH)}_3]^-$	Referencia
0,25 M – 1,0 M NaClO_4 / 25 °C	-9,76*	-	-	16
1,5 M KNO_3 / 20°C	-10,18*	-	-	17
3,00 M NaClO_4 / 25 °C	<-10,3*	-	-	18
3,00 M KCl / 25 °C	<-10,5*	-	-	19
$I = 0$ / 25 °C (medidas de solubilidad)	-	-17,19*	-4,22*	20
1,0 M NaCl / 25°C	-9,4(1)	-16,94(4)	-	21

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observa gran discrepancia en los valores reportados para especies mononucleares; quizás se deba al método utilizado o al empleo de diferentes escalas de actividades.

Tabla 5. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos polinucleares) reportados en la bibliografía en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ del sistema $\text{H}^+ \text{-Ni(II)}$ a 25 °C.

$\log \beta_{\text{pqr}}$			
Condiciones	$[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	Referencia
3,00 M NaClO_4	<-9,5*	-27,37*	18
3,00 M NaCl	-9,3*	-28,42*	18
3,00 M NaCl	<-10,5*	-28,55*	19
1,0 M NaCl	-	-27,73(3)	21
1,5 M NaClO_4	-	-27,03*	22
3,00 M LiClO_4	-	-27,32*	23
3,00 M LiClO_4 / 0,1 mol fracción molar en dioxano	-	-27,11*	23
3,00 M LiClO_4 / 0,2 mol fracción molar en dioxano	-	-27,04*	23

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observa cierta concordancia entre los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes condiciones de medida.

1.4. Química de los ligandos

1.4.1. Ácidos carboxílicos

Un ácido carboxílico es un compuesto orgánico que contiene un grupo funcional llamado carboxilo ($-\text{COOH}$). El grupo carboxilo se encuentra conformado por un grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y un grupo oxhidrilo ($-\text{OH}$); las interacciones de estos dos grupos conllevan a una reactividad química que los hace únicos.²⁴

La clasificación de los ácidos carboxílicos depende del sustituyente enlazado al grupo carboxilo. De esta manera, si tiene un grupo alquilo enlazado al grupo carboxilo se dice que es un *ácido alifático*, y de acuerdo al número de carbonos que contenga el ácido alifático, se distinguen como ácidos de cadena corta, media y larga. Un *ácido aromático* tiene un grupo arilo enlazado al carboxilo y un *ácido graso* es un ácido alifático de cadena larga, que se obtiene por la hidrólisis de las grasas y los aceites.²⁵

Los ácidos carboxílicos son líquidos o sólidos con puntos de ebullición considerablemente mayores que los de los hidrocarburos de peso molecular comparable. Forman dímeros, **figura 1** enlazados por puentes de hidrógeno fuertes en fase líquida, lo que ocasiona puntos de ebullición altos, ya que el dímero tiene un peso molecular efectivo mayor que el del ácido y necesita temperatura para que se presente la ebullición.²⁶

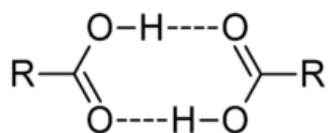


Figura 1. Dímero. Enlace de hidrogeno intermolecular entre dos moléculas de ácido carboxílico.

Los puntos de fusión de los ácidos dicarboxílicos son muy altos, puesto que al poseer dos grupos carboxilos, los puentes de hidrógeno son mucho más fuertes y se necesitaría una alta temperatura para romper la red de puentes de hidrógeno en el cristal y fundir el diácido.²⁵

Los ácidos carboxílicos forman puentes de hidrógeno con el agua, y los de peso molecular más pequeño (de hasta cuatro átomos de carbono) son miscibles en agua. A medida que aumenta la longitud de la cadena de carbono disminuye la solubilidad en agua; los ácidos con más de diez átomos de carbono son esencialmente insolubles. También son muy solubles en los alcoholes, porque forman enlaces de hidrógeno con ellos. La mayor parte de los ácidos carboxílicos son bastante solubles en solventes no polares como el cloroformo porque el ácido continua existiendo en forma dimérica en el solvente no polar. Así, los puentes de hidrógeno de dímero cíclico no se rompen cuando se disuelve el ácido en un solvente polar.²⁵

Un ácido diprótico es el que reacciona con dos equivalentes de base. En general los ácidos carboxílicos dipróticos tienen una química análoga a la de los ácidos monocarboxílicos. En cualquier ácido diprótico (inorgánico u orgánico), el primer protón se elimina más cómodamente que el segundo. Por lo que la diferencia entre el pK_{a1} y el pK_{a2} disminuye al aumentar la distancia entre los grupos carboxilos.²⁴

1.4.1.1. Ácido dipicolínico (H₂Dipic)

El ácido dipicolínico (H₂Dipic) es el nombre abreviado del ácido piridin-2,6-dicarboxílico, **figura 2**.

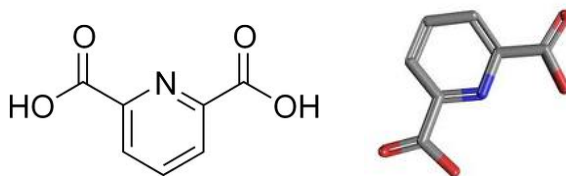


Figura 2. Estructura molecular del ácido dipicolínico.²⁵

Recientemente este ácido ha llamado la atención de los investigadores por su baja toxicidad para ser utilizado como ligando. Posee dos grupos carboxílicos en posición orto respecto al nitrógeno piridínico, y se comporta como un ligando potencialmente tridentado.

El ácido dipicolínico es un versátil donador *N – O* capaz de formar complejos quelatos estables. Varios iones metálicos exhiben diversos modos de coordinación con este ligando, tales como, bidentado o tridentado, estabilizando estados de oxidación poco estables. Puede estabilizar estados inusuales de oxidación y ha demostrado ser útil en química analítica, en la inhibición de la corrosión, en la descontaminación de reactores nucleares y otros intereses biológicos.²⁷

En la **tabla 6** se resumen algunas propiedades del ácido dipicolínico.

Tabla 6. Propiedades del ácido dipicolínico.²⁸

Fórmula molecular	C ₇ H ₅ NO ₄
Masa molecular	167,1189 g/mol
Punto de fusión	(248-250) °C
Densidad	1,551 g/cm ³
Solubilidad	Solubilidad en H ₂ O 5g/L a 20°C
Polvo blanco cristalino.	
Causa irritación gastrointestinal con náuseas, vómitos y diarrea. Las propiedades toxicológicas de esta sustancia no han sido investigadas.	

La **tabla 7** presenta algunas constantes de acidez reportadas en la bibliografía para el ácido dipicolínico en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 7. Valores de pK_a reportados en la literatura para el sistema H⁺ - ácido dipicolínico.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
NaCl 0,10 M / 30 °C	1,65*	4,56*	29
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,29(2)	4,41(2)	21
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,395(3)	4,51(2)	30

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observan diferencias significativas entre los valores de pK_a reportados por los diversos autores; quizás esto se deba al medio iónico empleado o al método de medida utilizado.

1.4.1.2. Ácido oxálico (H₂L)

El ácido oxálico, también conocido como ácido etanodióico, es un ácido carboxílico de fórmula molecular H₂C₂O₄; **figura 3**. De apariencia es un sólido blanco cristalino y es 3000 veces más ácido que el ácido acético ($pK_{a1}= 1,46$ y $pK_{a2}=4,40$). Posee una masa molecular de 90,03 g/mol, un punto de fusión de 189,5 °C (101,5 °C si esta hidratado) y un punto de ebullición de 157 °C (sublimación). Forma complejos solubles en solución acuosa con K⁺ y Na⁺, y otros menos solubles con metales alcalinotérreos.³¹

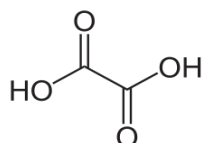


Figura 3. Estructura del ácido oxálico.²⁵

Su nombre deriva del género de plantas *Oxalis* por su presencia natural en ellas, donde fue descubierto por Wiegleb en 1776. Se encuentra en una amplia gama de vegetales incluidos el ruibarbo y las espinacas.²⁵

El ácido oxálico es moderadamente tóxico, ya que precipita el calcio en forma de oxalato de calcio, el cual puede obstruir los capilares renales, lo que evita la asimilación de este preciado mineral en el cuerpo. Por esto se desaconseja a las mujeres lactantes y a los niños en crecimiento la ingestión de grandes cantidades de alimentos ricos en oxalatos.³²

El ion oxalato se comporta como un ligando bidentado, en el cual los átomos de carbono se encuentran unidos entre sí por un enlace simple. La molécula es capaz de soportar una carga negativa debido a que los átomos de oxígeno son atractores de carga, **figura 4**.³³

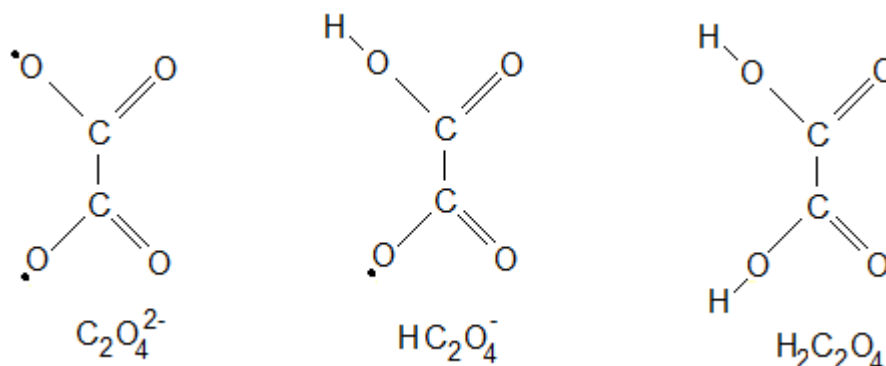


Figura 4. Especies del sistema H^+ - oxalato.³⁴

Las propiedades ácido-base del ácido oxálico fueron estudiadas por primera vez en 1936 por Britton y Janet.³² Posteriormente, muchos investigadores se han ocupado del estudio de este sistema, tanto por medidas de fuerzas electromotrices, como por calorimetría, llegando a la conclusión de que en solución el ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ puede tomar uno o dos protones para formar el ion HC_2O_4^- y el ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.³⁵

La **tabla 8** presenta algunas constantes de acidez reportadas en la bibliografía para el ácido oxálico en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 8. Valores de pK_a reportados en la literatura para el sistema H^+ - ácido oxálico.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15 M / 25 °C	1,16*	3,60*	36
NaCl 0,15 M / 37 °C	1,41*	3,755*	36
NaCl 0,15 M / 25 °C	-	3,76*	37
NaCl 1,0 M / 25 °C	1,098(5)	3,543(5)	38

*Errores no reportados en bibliografía.

Se pueden apreciar pequeñas diferencias entre los valores del pK_{a1} y el pK_{a2} .

1.4.1.3. Ácido malónico (H₂L)

El ácido malónico (nombre IUPAC ácido propanodióico) es un ácido de estructura CH₂(COOH)₂, **figura 5**. A la forma ionizada del ácido malónico, así como a sus esteres y sales se les conoce como malonatos.³³

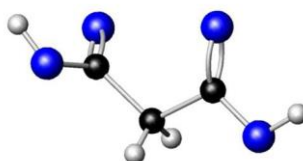


Figura 5. Estructura representativa del ácido malónico.³³

Su nombre deriva del latín malum, que significa manzana. Su fórmula condensada es C₃H₄O₄ y su masa molecular es de 104, 06 g/mol. Tiene importancia a causa de su amplio uso en las síntesis orgánicas, puesto que tiene propiedades análogas a las del acetato de etilo. Cuando el ácido malónico se calienta por encima de su punto de fusión (135-136 °C), pierde uno de sus grupos carboxílicos a través de una descomposición con desprendimiento de CO₂, proceso que se conoce como descarboxilación.³³

Tabla 9. Constantes de acidez del ácido malónico determinadas en NaCl 1,0M a 25 °C

Equilibrio	log β _{por}	pK _a	Referencia
H ₂ L $\rightleftharpoons$ HL ⁻ + H ⁺	-2,576(3)	2,576(3)	38
H ₂ L $\rightleftharpoons$ L ²⁻ + 2H ⁺	-7,544(5)	4,968(5)	38

1.4.1.4. Ácido ftálico (H_2L)

El ácido ftálico ($C_6H_4(CO_2H)_2$) o ácido 1,2-bencendicarboxílico, es una sustancia incolora, soluble en agua y en alcohol. Está conformado por un anillo bencénico con dos grupos carboxílicos en posición 1 y 2, **figura 6**. Su nombre deriva del naftaleno, a partir del cual se sintetizaba antiguamente por oxidación. Hoy en día la síntesis se basa en la oxidación del o-xileno. Su estructura permite que pueda actuar como un ligando bidentado con coordinación COO^- , COO^- .³⁹

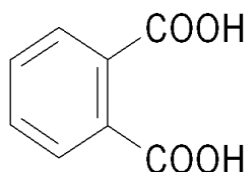


Figura 6. Estructura del ácido ftálico.³⁹

En la **figura 7**, se muestran los equilibrios ácido - base del ácido ftálico.

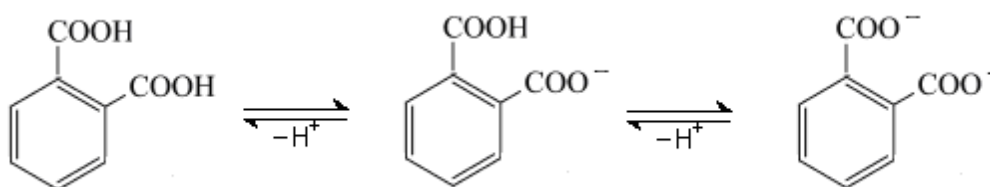


Figura 7. Equilibrios ácido - base del ácido ftálico.³⁹

En la **tabla 10** se resumen algunas propiedades del ácido ftálico.

Tabla 10. Propiedades del ácido ftálico.²⁸

Fórmula molecular	C ₈ H ₆ O ₄
Masa molecular	166,1307 g/mol
Punto de fusión	191 °C (se descompone)
Densidad	1,6 g/cm ³
Solubilidad	Solubilidad en H ₂ O 0,625g/100mL a 25°C
Polvo blanco cristalino	
Causa irritación en los ojos, piel y tracto respiratorio	

La **tabla 11** reúne las constantes de acidez reportadas en la bibliografía para el ácido ftálico.

Tabla 11. Constantes de acidez de ácido ftálico determinadas en KCl 3,0 M a 25 °C.

Equilibrio	log β _{por}	pK _a	Referencia
H ₂ L $\rightleftharpoons$ HL ⁻ + H ⁺	-2,67(2)	2,67(2)	39
H ₂ L $\rightleftharpoons$ L ²⁻ + 2H ⁺	-7,81(2)	5,14(2)	39

1.4.1.5. Ácido salicílico (H₂L)

El ácido salicílico, también conocido como ácido o-hidroxibenzóico, es un ácido orgánico débil, con dos grupos funcionales de carácter ácido, el grupo carboxílico y el grupo fenilo en posición 2 a este, **figura 8**. Se trata de un sólido incoloro que suele cristalizar en forma de agujas y que tiene una buena solubilidad en etanol y éter.³³

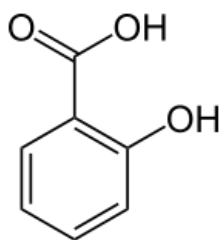


Figura 8. Estructura del ácido salicílico.³³

El nombre salicílico deriva de salix, termino latino empleado para denominar al sauce, pues fue de la corteza de este árbol que se logro aislar la sustancia por primera vez. Ya desde la antigüedad sus propiedades farmacológicas eran conocidas, administrándose para el alivio de fiebres y dolores a través del polvo blanco y amargo obtenido de la corteza del sauce. En la actualidad el uso del ácido como antipirético y analgésico ha sido desplazado por la aspirina (ácido acetil-salicílico), ya que esta última presenta mayor tolerancia gástrica, siendo usada buena parte del ácido salicílico producido anualmente para la síntesis de su homologo acetilado. A pesar de esto el ácido salicílico sigue teniendo usos médicos y cosmetológicos importantes, siendo el aditivo clave en muchos productos de la piel, y un agente activo en medicamentos diseñados para el tratamiento del acné, psoriasis, callosidades, verrugas, entre otros.³³

Industrialmente se obtiene por medio de la síntesis de Kolbe-Schmitt en la cual los fenoles o sus sales sódicas son vertidos en solución concentrada de NaOH en presencia de dióxido de carbono a alta temperatura y presión, sufriendo de una

reacción de orto carboxilación altamente regio-selectiva. Luego la reacción es llevada a medio ácido para así obtener el ácido salicílico.³³

El ácido salicílico es la representación más simple de un ligando fenólico que posee dos posiciones potenciales de coordinación, proporcionándole al grupo carboxílico una mayor estabilidad. Por lo tanto el ácido salicílico puede comportarse como un ligando mono o bidentado dependiendo del *pH* de la solución y la relación carga/radio del metal.⁴⁰

En la **tabla 12** se resumen algunas propiedades del ácido salicílico.

Tabla 12. Propiedades del ácido salicílico.²⁸

Fórmula molecular	C ₇ H ₆ O ₃
Masa molecular	138,1206 g/mol
Punto de fusión	(158-161) °C
Densidad	1,4 g/cm ³
Solubilidad	Solubilidad en H ₂ O 1,8g/100mL a 20°C
Polvo cristalino incoloro o cristales en forma de agujas.	
Causa irritación en los ojos, piel y tracto respiratorio. El ión salicilato puede tener efectos sobre el sistema nervioso central.	

La **tabla 13** presenta algunas constantes de acidez reportadas en la bibliografía para el ácido salicílico en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 13. Valores de pK_a reportados en la literatura para el sistema H^+ - ácido salicílico.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0,1 M / 20 °C	-	13,61*	41
KCl 0,1 M / 25 °C	-	13,44*	42
KCl 0,1 M / 30 °C	2,88*	-	43
KCl 0,2 M / 25 °C	-	13,3*	44

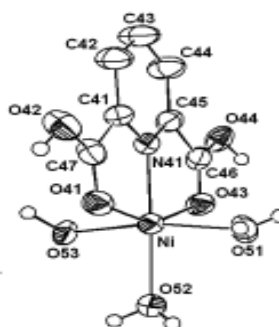
*Errores no reportados en bibliografía.

1.5. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas binarios en estudio

En el siguiente apartado se hará mención de los antecedentes en la química de coordinación del Ni (II) con los distintos ligandos que serán empleados en este estudio.

1.5.1. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico

En el 2006 T.K. Prasad y M.V. Rajasekharan,⁴⁵ sintetizaron el complejo $[Ni(DipicH_2)(OH_2)_3]$ determinando su estructura por rayos X, **figura 9**.

**Figura 9.** Estructura molecular del complejo $[Ni(DipicH_2)(OH_2)_3]$ (rayos X).⁴⁵

En la **tabla 14** se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema H^+ - Ni(II) - H_2Dipic .²¹

Tabla 14. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{H}_2\text{Dipic}$, obtenidas empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$.

Condiciones experimentales	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	Referencia
NaCl 1,0 M / 25°C	7,86(7)	14,8(1)	21
KCl 0,1M / 30 °C	8,00*	14,10*	46
NaNO ₃ 0,10 M / 20 °C	6,95*	13,50*	47
KNO ₃ 0,10 M / 25 °C	5,60*	-	48
NaClO ₄ 0,20 M / 25 °C	7,05*	13,72*	49
KNO ₃ 0,10 M / 20 °C	8,18*	15,52*	50

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observan diferencias en los valores de las constantes para las especies formadas.

1.5.2. Sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido oxálico}$

En la **tabla 15** se reúne toda la información correspondiente a las constantes de formación de los complejos formados en el sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{H}_2\text{Ox}$.

Tabla 15. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2Ox$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$.

Condiciones experimentales	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	$\log \beta_{-111}$	Ref.
NaCl 1,00M / 25°C	3,41(2)	0,96(2)	-0,78(1)	-8,49(6)	38
NaClO ₄ 1,00M / 25°C	-	3,7*	-	-	51
KNO ₃ 0,1 M / 25°C	-	4,432*	-	-	52
NaCl 0,5 M / 25°C	-	4,05*	-	-	53
NaClO ₄ 0,10M / 20°C	-	3,83*	-	-	54
NaClO ₄ 0,1 M / 22°C	-	3,9*	-	-	55
NaClO ₄ 0,5 M / 22°C	-	4,4*	-	-	55

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observa que hay controversia en el modelo y las constantes de formación reportadas en la bibliografía. Solo un trabajo logra reportar cuatro complejos. Se observa particularmente que para el caso de la especie (011) la constante obtenida es muy diferente a la reportada en los otros trabajos, lo cual causa incertidumbre dado que no parece haber explicación lógica para este resultado.

1.5.3. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido malónico}$

En la **tabla 16** se reúne toda la información correspondiente a las constantes de formación de los complejos formados en el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2Mal$.

Tabla 16. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2Mal$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$.

Condiciones experimentales	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{-111}$	$\log \beta_{-211}$	Ref.
NaCl 1,00M / 25°C	3,64(5)	1,19(3)	-3,12(4)	-12,0(1)	38
KNO ₃ 0,1M / 25°C	4,583*	-	-	-	52
NaClO ₄ 0,1 M / 25°C	3,28*	-	-	-	56
NaClO ₄ 0,1 M / 25°C	3,29*	-	-	-	57
Dioxano/Agua 25°C	5,70*	-	-	-	58
NaCl 0,5 M / 25°C	2,74*	-	-	-	53
KNO ₃ 0,1 M / 25°C	3,27*	-	-	-	59

*Errores no reportados en bibliografía.

1.5.4. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido ftálico}$

En la **tabla 17** se reúne toda la información correspondiente a las constantes de formación de los complejos formados en el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2Fta$.

Tabla 17. Constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema $H^+ - Ni(II) - H_2Fta$.

Medio iónico / °C	$\log \beta_{pqr}$	Ref
NaClO ₄ 0,50 M/ 25	1.719*	60
Desconocido / 25	2.1*	61
Desconocido / 25	2.952*	62
KNO ₃ 0,10 M/ 25	2.14*	63

*Errores no reportados en bibliografía.

1.5.5. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido salicílico

En la **tabla 18** se reúne toda la información correspondiente a las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ - Ni(II) - H_2Sali .

Tabla 18. Constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema H^+ - Ni(II) - H_2Sali .

Medio iónico / °C	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	Ref.
$NaClO_4$ 0,1 M / 25	6.961*	11.78*	64
$NaClO_4$ 0,1 M / 30	8.92*	-	65
$NaNO_3$ 0,10 M / 35	6.80*	-	66
KNO_3 0,50 M / 30	6.73*	13.73*	67
KCl 0,10 M / 20	6.95*	11.75*	41

*Errores no reportados en bibliografía.

1.6. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas ternarios en estudio

No existe bibliografía sobre la formación de complejos ternarios de H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico y los ácidos orgánicos que serán empleados en este estudio; de allí surge la motivación para llevar a cabo este trabajo.

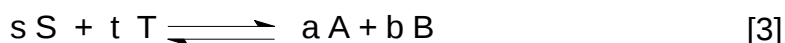
2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y método del medio iónico

Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage en 1864 presentan los primeros trabajos concernientes a la ley de acción de masas, en estos se planteaba que la “afinidad química” o la “fuerza de reacción” entre 2 reactantes no solo dependía de la naturaleza química de los reactivos sino también en la cantidad de reactivo que esté presente en la mezcla. Así, la Ley de Acción de Masas se estableció por primera vez de la siguiente manera: “Cuando dos reactantes, A y B, reaccionan juntos a una temperatura dada en una reacción de sustitución, la afinidad o fuerza química entre ellos es proporcional a las masas activas, [A] y [B], cada una elevada a una potencia particular”. Se plantean reacciones de sustitución pues los estudios realizados fueron en ese tipo de sistemas simples.⁶⁸

Posteriormente se modeló la ley con un planteamiento cinético respecto a la teoría de colisiones, justificándose con esta la proporcionalidad de la “afinidad química” con la concentración de los reactivos. En este se planteaba que el equilibrio se obtenía cuando la tasa de reacción en el sentido de los productos se igualaba a la tasa de reacción (que llamaremos v_d = tasa reacción directa y v_i = tasa reacción inversa) en sentido de los reactantes, y que las potencias estaban representadas por las constantes estequiométricas de la reacción, obteniéndose una nueva expresión matemática de la ley de acción de masas.

Supongamos una reacción del tipo:



$$v_d = K_+ [A]^a [B]^b \dots \quad [4]$$

$$v_i = K_- [S]^s [T]^t \dots \quad [5]$$

Si [4] = [5] se cumple [6]:

$$K_{eq} = \frac{K_+}{K_-} = \frac{[A]^a[B]^b}{[S]^s[T]^t} \quad [6]$$

Actualmente la perspectiva cinética no es considerada válida, ya que las ecuaciones [4] y [5] solo resultan correctas para reacciones elementales, sin embargo con el avance en el área de fisicoquímica y el enfoque termodinámico de la ley se llegó a un nuevo planteamiento, el cual establece que a una temperatura dada el sistema llega a equilibrio dinámico cuando los potenciales químicos de la reacción directa e inversa se igualan. El resultado de este análisis llega a una expresión matemática prácticamente idéntica a la ecuación [6], sin embargo no es correcto plantear la ley de acción de masas en función de concentraciones, sino en función de actividades químicas.⁶⁹

La actividad química es una medida de la concentración efectiva de un componente en un sistema. El potencial químico en un sistema real es dependiente de la actividad de la misma manera que en un sistema ideal depende de la concentración. Al existir en sistemas reales desviaciones importantes del comportamiento ideal, resulta necesario el uso de variables corregidas que se ajusten al comportamiento experimentalmente obtenido, para ello se utilizan artilugios matemáticos y químicos para modelar el comportamiento de la actividad en función de la concentración. Se conoce que la actividad y la concentración de un compuesto se hacen equivalentes a dilución infinita, y los valores se van alejando a medida que la concentración aumenta, siendo una buena aproximación trabajar con concentraciones en lugar de actividades solo en sistemas muy diluidos.⁶⁹

Las desviaciones del comportamiento ideal se deben a las distintas interacciones que existen entre las especies químicas que están presentes en un sistema, particularmente en soluciones acuosas estas interacciones son atribuidas a las atracciones y

repulsiones electroestáticas entre los iones que se encuentran en solución. La actividad como se había planteado anteriormente es una concentración corregida, por tanto al multiplicar la concentración por un factor de corrección específico se obtiene el valor de actividad, este factor de corrección es llamada coeficiente de actividad.⁶⁹

$$a = \gamma \cdot [] \quad [7]$$

Donde a es la actividad, γ es el coeficiente de actividad y $[]$ la concentración de la especie en el sistema.

La determinación del coeficiente de actividad es un factor problemático, que dificulta el uso de actividades para el trabajo experimental, este coeficiente ha sido modelado para equilibrios en solución acuosa por varios investigadores bajo ciertos criterios teóricos y aproximaciones experimentales, y se ha logrado obtener ecuaciones que se apegan al comportamiento experimental siempre que las concentraciones se encuentren en un rango establecido, el estudio de mayor relevancia en el desarrollo de estos modelos fue hecho por Peter Debye y Erich Hückel en 1923.⁷⁰

Se plantea que para un sistema de electrolitos en solución cada ion estará solvatado formando una esfera de solvatación con moléculas de agua, y este a su vez estará rodeado de una atmosfera iónica conformada por esferas de solvatación de iones de carga opuesta. En este sistema la energía de interacción y por tanto el coeficiente de actividad tendrá una dependencia inversamente proporcional al radio que existe entre el ion y el contra-ion presente en su atmosfera iónica. Una técnica usualmente utilizada en equilibrios en solución es el método del medio iónico.⁷⁰

El método consiste en utilizar soluciones de un electrolito fuerte, inerte y de alta solubilidad como medio de la nueva escala de actividad, que sustituye la escala

tradicional del agua. Bajo esta escala de actividad, las sustancias de interés en el estudio del equilibrio estarán rodeadas por atmósferas iónicas del electrolito del medio iónico, que tienen cargas opuestas a estas sustancias. A su vez estas atmósferas estarán rodeadas con atmósferas del contra-ion del electrolito del medio, y así sucesivamente hasta toparse con otra especie relevante en el estudio del equilibrio.⁷⁰

Esto en general causa una gran separación entre las especies relevantes para el estudio del equilibrio, haciendo que la interacción electrostática entre ellas sea despreciable y por tanto igualando bajo una muy buena aproximación los valores de concentración y actividad, lo que permite utilizar las concentración en lugar de actividad para las distintas ecuaciones de equilibrio.

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte (por ejemplo NaClO_4 3.0 M, KCl 3.0 M, etc.) 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.⁷¹ Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del medio iónico inerte se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional 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, denominadas escalas 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.⁷¹

2.2. Constantes de formación de complejos

Las constantes de formación no son más que el cociente de las actividades en equilibrio de los productos, entre las actividades en equilibrio de los reactivos, cada especie elevada a su coeficiente estequiométrico en la reacción, dada una temperatura particular. Esta constante está relacionada con la estabilidad termodinámica de los productos y el cambio de energía libre en la reacción. Para los estudios en equilibrios de soluciones se suelen trabajar con sistemas de formación de complejos metálicos, generalizados en la reacción [8].



Para este equilibrio se cumple la ley de acción de masas, según [9], donde a , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B y C, c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [9]$$

La formación de estos complejos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . A mayor valor de la constante K_i mayor será la estabilidad termodinámica del complejo formado como producto de la reacción, por tanto será mayor la concentración de dicho complejo al alcanzar el estado de equilibrio. Al existir equilibrios sucesivos se suele usar más frecuentemente 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 $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$.⁷²

Las constantes de equilibrio son además una medida de la energía libre Gibbs (ΔG) asociada a una reacción en particular, por tanto se engloba la entalpía de la reacción, como la entropía de la misma. Cuanto mayor es el calor liberado, y mayor sea el desorden del sistema en relación con los reactivos, más negativo será el valor de energía libre, y por tanto mayor será el valor de la constante. La relación que existe entre la energía libre y el valor de la constante está determinado por la ecuación [10], donde R es la constante de los gases ideales y T la temperatura del sistema expresada en Kelvin.⁷³

$$\Delta G = -R T \ln \beta \quad [10]$$

La entalpia de la reacción involucra 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. Por otro lado la influencia en la entropía está dada por el grado de orden del sistema, si en un proceso hay un aumento en el número de partículas independientes, este proceso estará asociado a un cambio de entropía favorable. Bajo este parámetro, la formación de un complejo con un ligando bidentado liberará dos moléculas de agua, aumentando el número de partículas libres y por tanto la entropía, el mismo argumento es válido para ligandos polidentados en general, los cuales liberan múltiples moléculas de agua dependiendo del ligando, aumentando la entropía del sistema. Es por esto que un ligando quelatante formará complejos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁷⁴

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.⁷⁵

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen, y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos cargas 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 o el radio por sí solos, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁷⁵

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar la formación de complejos ternarios en el sistema Ni (II) - ácido dipicolínico y los ácidos, oxálico, malónico, ftálico, y salicílico en NaCl 1,0 M a 25 °C, empleando medidas de $emf(H)$.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez del ácido dipicolínico y de los ácidos oxálico, malónico, ftálico y salicílico bajo estudio en el presente trabajo, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - Ni (II) - ácido dipicolínico - ácido oxálico, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - Ni (II) - ácido dipicolínico - ácido malónico, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - Ni (II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - Ni (II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- Ampollas de HCl y NaOH 0,1000 M Titrisol (Merck p.a.)
- Cloruro de sodio, NaCl.
- Ácido dipicolínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido ftálico y ácido salicílico Merck p.a.
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck.
- N_2 libre de O_2 y CO_2 .
- Agua tridestilada.
- Biftálato de potasio.
- Oxalato de sodio, BDH AnalaR. p.a.
- Fenolftaleína.
- Murexida
- EDTA.

4.2. Disoluciones

{H} $\equiv$ disolución de (H, Cl) 1,0 M; fue preparada por pesada de NaCl, posteriormente se agregó la ampolla de HCl y se aforó en atmósfera de N_2 para finalmente normalizarla frente a la disolución **{OH}** empleando 3 gotas de fenolftaleína como indicador ácido-base.

{OH} $\equiv$ disolución de Na (OH, Cl) 1,0 M; se preparó igualmente por pesada de NaCl para luego agregar la ampolla de NaOH, aforando en atmósfera de N_2 y normalizando con biftálato de potasio, empleando 3 gotas de fenolftaleína como indicador ácido-base.

$\{\text{Ni}^{2+}\} \equiv$ disolución de Ni(II) 24,0 mM; fue preparada por pesada de la sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio iónico de NaCl 1,0 M y estandarizada con EDTA empleando murexida como indicador.

Para el caso de los ligandos (ácido dipicolínico 62,53 mM, ácido oxálico 63,04 mM, ácido malónico 63,12 mM, ácido ftálico 63,31 mM y ácido salicílico 63,52 mM), se prepararon disoluciones madres de cada uno de ellos empleando NaCl 1,0 M como medio iónico con el fin de mantener la fuerza iónica constante para poder trabajar así con concentraciones en lugar de actividades.

Con el fin de mantener las soluciones libres de O_2 y CO_2 disuelto se empleó agua tridestilada previamente hervida.

4.3. Instrumentos de medida

- Termostato RMG Lauda Brinkman.
- *pH*-metro Thermo Orion modelo 520 A.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- Material de vidrio clase A.
- Material volumétrico calibrado.
- Reactor Metrohm con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable.
- Balanza AdventurerOhaus de apreciación 0,0001grs.
- Agitador magnético, Velp.

El vaso de reacción utilizado era de paredes dobles de vidrio pyrex de unos 100 mL y fue termostatizado a 25 °C. Se encontraba provisto de una tapa con varias bocas, una para el electrodo de vidrio, otra para la bureta, y otra para la entrada del gas inerte.

Adicionalmente se agregaba un agitador magnético dentro del reactor para proveer así de agitación constante y estable, todo según se muestra en el esquema de la **figura 10**.

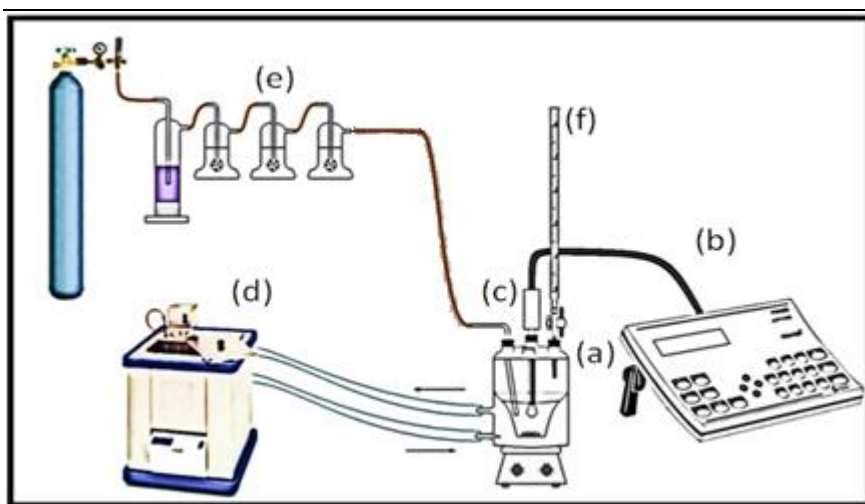


Figura 10. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (a) vaso de reacción (100mL) Metrohm EA 876-20, (b) pH -metro, (c) pila [11], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.⁷⁶

4.4. Medidas de $emf(H)$

Los datos que se requirieron para determinar la especiación y consecuentemente las constantes de formación de las especies en equilibrio, fueron obtenidos empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$. 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. Generalmente la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determina mediante la pila [11], donde REF = NaCl 1,0 M / NaCl 1,0 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 [11] viene dado por la ecuación [12], siendo E° el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida.

$$E = E^\circ + J h + 59.16 \log h \quad [12]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [13].⁷⁷

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [13]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [12] se transforma en la ecuación [14]

$$E - 59.16 \log H = E^\circ + J H \quad [14]$$

En consecuencia, se pudo comprobar el funcionamiento correcto de la pila [11], valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁷⁸

4.5. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$ se realizaron valorando la solución contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de la solución **{OH}**, las cuales se añadieron desde una bureta.

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 cuatro vasos lavadores, el primero

contenía una amalgama de Zn y Hg la cual se encargaba de reducir las impurezas, el segundo poseía una disolución ácida que neutralizaba las impurezas básicas, el tercero contenía una disolución básica que se encargaba de neutralizar las impurezas ácidas y el cuarto vaso contenía una disolución de NaCl para saturar el gas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió de dos etapas. La *etapa 1*, fue una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E° y J (potencial estándar y potencial de unión líquida respectivamente) de la ecuación de Nernst para la pila [11]. Finalizada la *etapa 1*, se colocó en el vaso de reacción una alícuota de la disolución $\{\text{Ni}^{2+}\}$, una alícuota de la disolución de ácido dipicolínico y una alícuota del ligando en estudio para cada experimento. Posteriormente se continuó con la *etapa 2*, valorando con la disolución $\{\text{OH}^-\}$, para determinar así las constantes de acidez y de formación de las especies presentes en los sistemas a estudiar, para lo cual se emplearon distintas relaciones ligando: metal, R (1 y 2).

4.6. Análisis de datos

Los datos experimentales $[H, B, C, L, E^\circ, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁷⁹

Para la *etapa 1* se minimizó la función [15] para obtener así los valores definitivos de E° y J de la pila [11].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [15]$$

Los datos de la *etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁷⁹ minimizando la función [16] donde, $Z_c (= (h - H) / C)$ es el n° medio de protones disociados por mol de ligando.

$$U_2 = \sum (Z_c - Z_c^*)^2 \quad [16]$$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [16] se puede considerar una función [17] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [17]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E° y J de la ecuación [12] o bien, en las concentraciones totales **H**, **B**, **C** y **L** de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluía todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [16] o bien, para la desviación típica o estándar [18], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [18]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Determinación de los parámetros E° y J

Los valores de los parámetros E° y J podían variar ligeramente entre un experimento y otro, por lo que fue necesario calibrar el instrumento antes de cada medición. La calibración consistió en una titulación ácido fuerte – base fuerte; en este caso HCl frente a una disolución de NaOH, para la cual se registró el valor del potencial a diferentes volúmenes de base agregados. Los datos obtenidos fueron tratados inicialmente empleando el método de Gran,⁸⁰ para obtener los valores preliminares de E° y J de la ecuación de Nernst [12]. Durante la valoración se cumple el siguiente balance [19].

$$H_T = \frac{(H_0 V_0 - A_0 V)}{(V_0 + V)} \quad [19]$$

Donde:

H_T = concentración total de protones

H_0 = Concentración de ácido fuerte

V_0 = volumen inicial de ácido

A_0 = Concentración de la base

V = volumen de base.

El método de Gran, supone el término $J h = 0$ en la ecuación de Nernst [12] y considera el balance de protones [19]

$$E = E^\circ + J h + 59.16 \log h \quad [12]$$

de manera que la ecuación [12] puede ser descrita según ecuación [20].

$$h = 10^{(E - E^\circ) / 59.16} \quad [20]$$

A $pH < 5$ la concentración total de protones es igual a la concentración de protones en equilibrio, se tiene que:

$$H_T = h \quad [21]$$

combinando las ecuaciones [19] y [20] se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{(H_0.V_0 - A_0.V)}{(V_0 + V)} = 10^{(E-E^\circ)/59,16} \quad [22]$$

de donde se deduce que:

$$10^{E^\circ/59,16} \cdot \frac{(H_0.V_0 - A_0.V)}{(V_0 + V)} = 10^{E/59,16} \quad [23]$$

Si se grafica $(V_0 + V) \cdot 10^{E/59,16}$ en función del volumen de la base V se obtiene un valor preliminar para el potencial estándar a partir de la pendiente (m) de la curva, quedando que:

$$E^\circ = 59,16 \cdot \log(-m / A_0) \quad [24]$$

Una vez obtenido los valores preliminares de E° y J , los datos fueron tratados con el programa computacional LETAGROP,⁷⁹ obteniéndose los valores definitivos de E° y J al minimizar la función $U_1 = \sum (h - H)^2$.

5.2. Constantes de acidez de los ligandos

Las constantes de acidez de los diferentes ligandos empleados en este estudio, se determinaron empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP⁷⁹ según el nivel de reacciones [25].



Donde p indica el número de protones disociados, y H_iL representa la forma abreviada de los ligandos en estudio, siendo $i = 2$ en todos los casos.

Los datos se expresaron en términos de la función de formación $Z_c(pH)$ para cada uno de los ligandos, donde Z_c representa el número medio de moles de protones disociados por mol de ligando.

5.2.1. Sistema H^+ - ácido dipicolínico (H_2L)

Mediante el análisis de la data experimental, se determinaron las constantes de acidez del ácido dipicolínico en términos del $\log \beta_{pqr}$ y a partir de las cuales fue calculado los correspondientes valores de pK_a , la **tabla 19** reúne los datos obtenidos.

Tabla 19. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{pqr}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{pqr}$	pK_a
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2,268 (9)	2,268(9)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6,72 (1)	4,45(2)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,012	

La **figura 11** muestra el gráfico $Z_c(pH)$, en donde los puntos representan los datos experimentales, y la curva de trazo continuo fue calculada con el modelo de especies y sus correspondientes constantes de acidez dadas en **tabla 19**. Se puede apreciar un excelente ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, todo acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

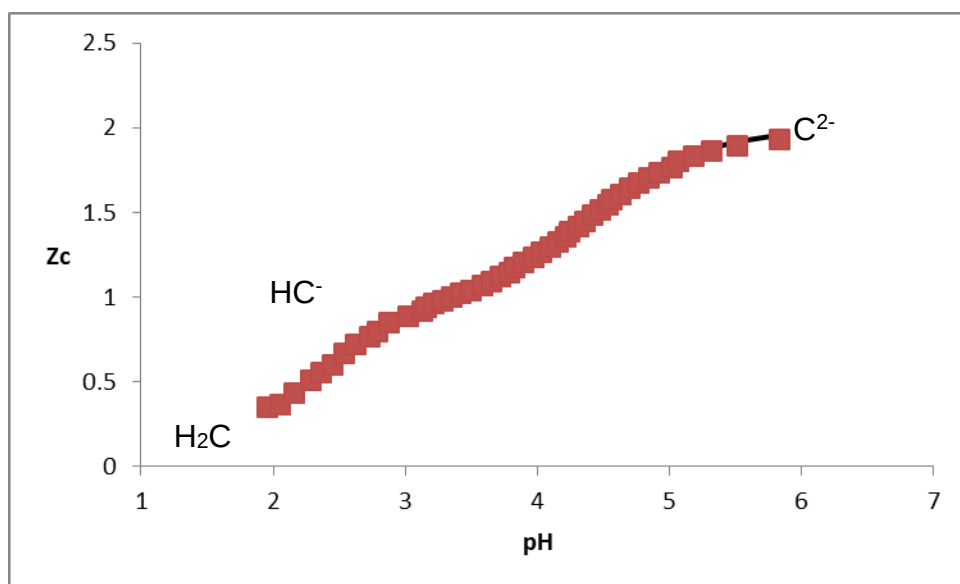


Figura 11. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ - ácido dipicolínico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se deduce que en el intervalo $3 < pH < 3,5$; Z_c tiende a 1 debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2L , para formar HL^- . Mientras que para $pH > 5$ Z_c tiende a 2, lo que corresponde a la pérdida de dos protones para formar la especie L^{2-} .

Empleando los valores de las constantes dadas en la **tabla 19** se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 12**.

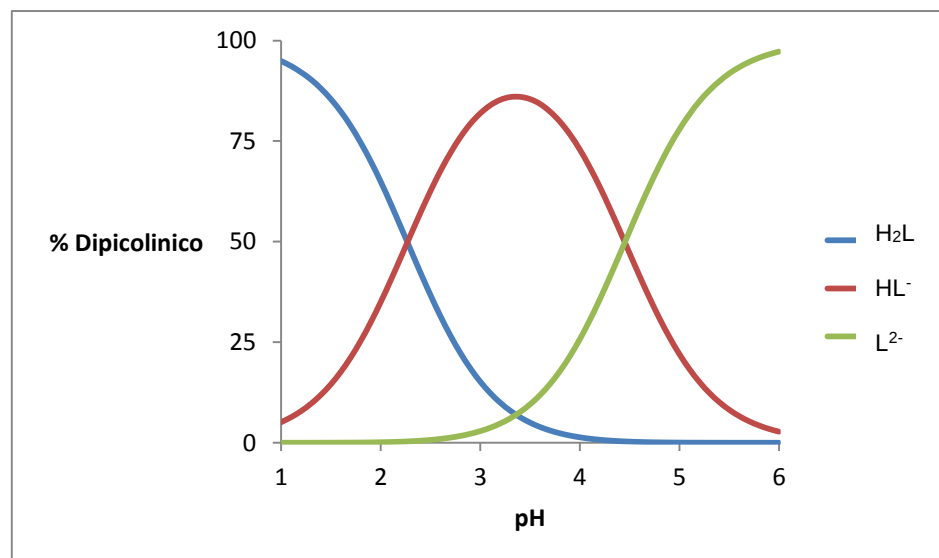


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

En la figura anterior se puede apreciar que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L , mientras que la especie HL^- , es la más abundante entre pH 2,2 y 4,4. A valores de $pH \geq 4,4$ predomina la especie L^{2-} . Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a reportados en la **tabla 19**.

A modo comparativo la **tabla 20**, reúne los valores de pK_a reportados en la bibliografía para este sistema y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 20. Comparación de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ácido dipicolínico junto con los obtenidos en esta investigación.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
NaCl 0,10 M / 30 °C	1,65*	4,56*	29
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,29(2)	4,41(2)	21
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,395(3)	4,51(2)	30
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,268(9)	4,45(1)	Este trabajo

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_a reportados por los diversos autores y los obtenidos en este trabajo; lo cual puede ser atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes. Para el caso de la misma escala de actividad, los valores son muy semejantes entre sí.

5.2.2. Sistema H^+ - ácido oxálico (H_2L)

Para el caso del sistema H^+ - ácido oxálico, los datos fueron tratados con el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP⁷⁹ empleando el nivel de reacciones [25]. La **tabla 21** reúne los resultados obtenidos para las constantes de acidez del ácido oxálico.

Tabla 21. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido oxálico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-1,323 (8)	1,323(8)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-4,875 (8)	3,55(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,010	

La **figura 13** muestra los datos de $Z_c(pH)$, en donde los puntos representan los datos experimentales, y la curva de trazo continuo fue calculada según el modelo de especies y sus constantes dadas en la **tabla 21**. Se puede apreciar un excelente ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, todo acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

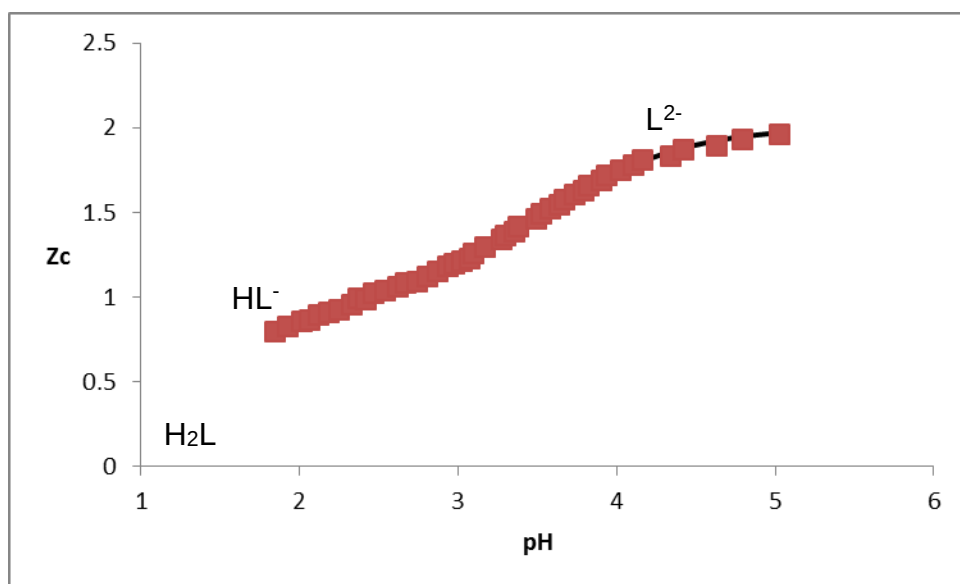


Figura 13. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ - ácido oxálico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se deduce que en el intervalo $2 < pH < 2,5$; Z_c tiende a 1 debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2L , para formar HL^- . Mientras que para $pH > 4$ Z_c tiende a 2, lo que corresponde a la pérdida de dos protones para formar la especie L^{2-} .

Empleando los valores de las constantes dadas en la **tabla 21** se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 14**.

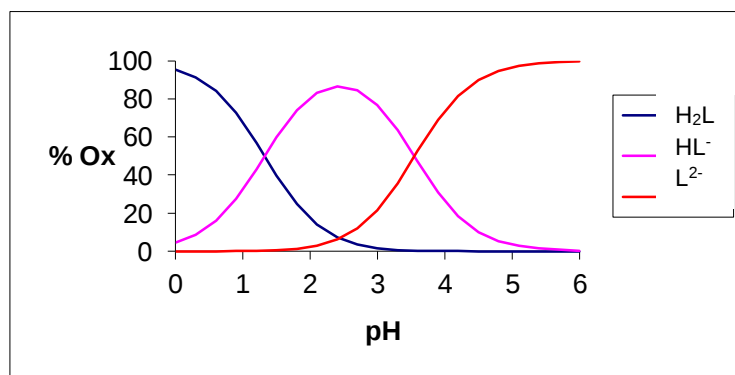


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido oxálico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

En la figura anterior se puede apreciar que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L , mientras que la especie HL^- , es la más abundante entre pH 1,3 y 3,5. En valores de pH superiores a 3,5 la especie L^{2-} predomina ampliamente.

A modo comparativo la **tabla 22**, reúne los valores de pK_a reportados en la bibliografía para este sistema y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 22. Comparación de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ácido oxálico junto con los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15 M / 25 °C	1,16*	3,60*	36
NaCl 0,15 M / 37 °C	1,41*	3,755*	36
NaCl 0,15 M / 25 °C	-	3,76*	37
NaCl 1,0 M / 25 °C	1,098(5)	3,543(5)	38
NaCl 1,0 M / 25 °C	1,323(8)	3,552(8)	Este trabajo

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_a reportados por los diversos autores y los obtenidos en este trabajo; lo cual puede ser atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes. Para el caso de la misma escala de actividad, los valores del pK_{a1} presentan ciertas diferencias, atribuido a errores experimentales.

5.2.3. Sistema H^+ - ácido malónico (H_2L)

Para el caso del sistema H^+ - ácido malónico, los datos fueron tratados con el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP⁷⁹ empleando el nivel de reacciones [25]. La **tabla 23** reúne los resultados obtenidos para las constantes de acidez del ácido malónico.

Tabla 23. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p0r}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido malónico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta$	pK_a
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,548 (9)	2,548(9)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-7,56 (1)	5,01(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,013	

La **figura 15** muestra el gráfico $Z_C(pH)$, similarmente al caso anterior los puntos representan los datos experimentales, y la curva de trazo continuo fue calculada según el modelo de especies y sus constantes dadas en la **tabla 23**. Se puede apreciar un excelente ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, todo acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

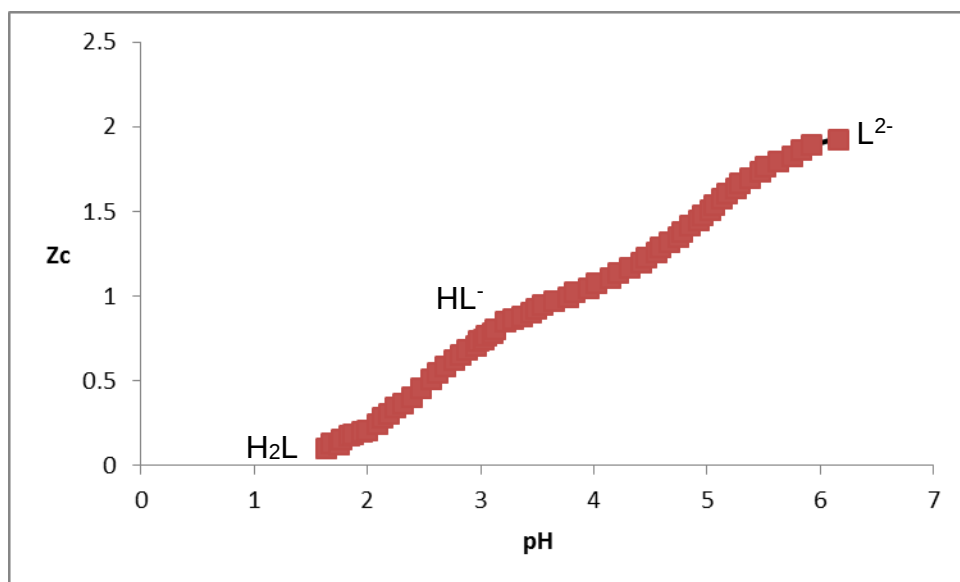


Figura 15. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ - ácido malónico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se deduce que en el intervalo $3 < pH < 4$; Z_c tiende a 1 debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2L , para formar HL^- . Mientras que para $pH > 5,5$ Z_c tiende a 2, lo que corresponde a la pérdida de dos protones para formar la especie L^{2-} .

Empleando los valores de las constantes dadas en la **tabla 23** se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 16**.

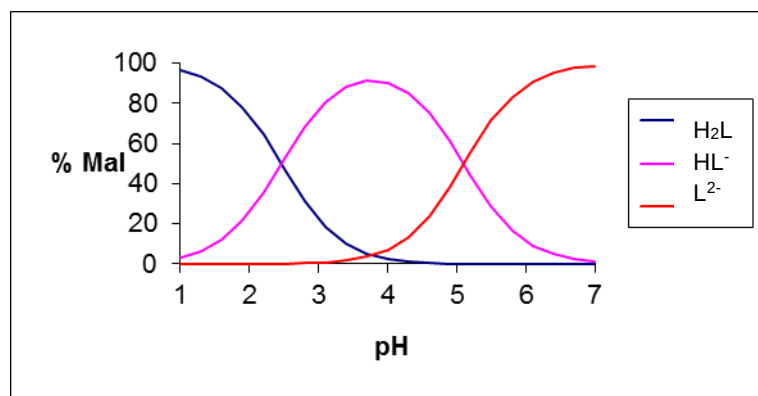


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido malónico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

En la figura anterior se puede apreciar que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L , mientras que la especie HL^- , es la más abundante entre pH 2,5 y 5. En valores de pH superiores a 5 la especie L^{2-} predomina ampliamente.

A modo comparativo la **tabla 24**, reúne los valores de pK_a reportados en la bibliografía para este sistema y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 24. Comparación de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ácido malónico junto con los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,576(3)	4,968(5)	38
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,548(9)	5,01(1)	Este trabajo

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo; lo cual puede ser atribuido a errores experimentales.

5.2.4. Sistema H^+ - ácido ftálico (H_2L)

Los datos del sistema H^+ - ácido ftálico fueron tratados de manera similar a los casos anteriores. La **tabla 25** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido ftálico en términos del $\log \beta_{por}$ y del pK_a .

Tabla 25. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido ftálico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,68 (1)	2,68(1)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-7,27 (1)	4,59(2)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,017	

La **figura 17** muestra el gráfico de los datos de $Z_c(pH)$, los puntos representan los datos experimentales, y la curva de trazo continuo fue construida según el modelo de especies y sus constantes dadas en la **tabla 25**. Se puede apreciar un excelente ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, todo acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

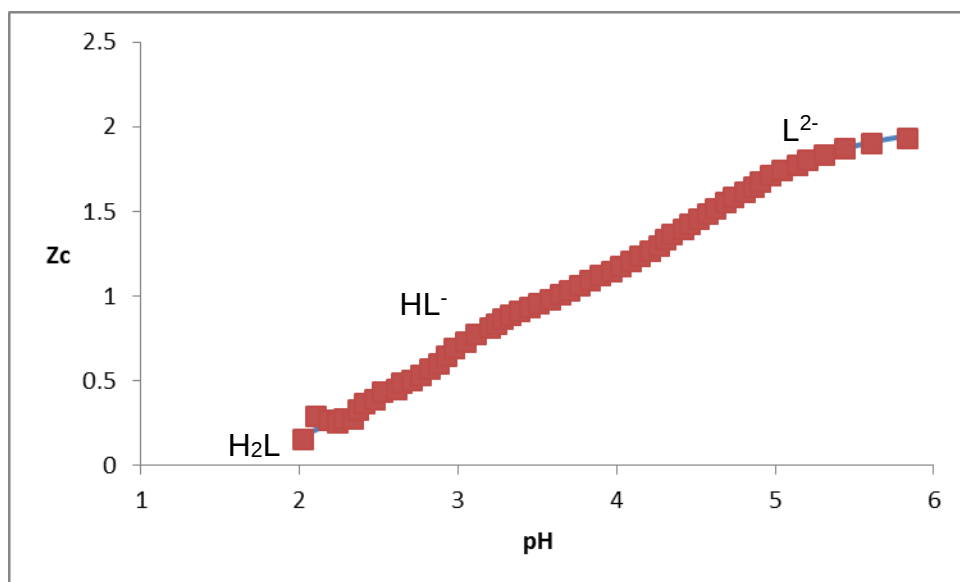


Figura 17. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ - ácido ftálico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se deduce que en el intervalo $3 < pH < 3,5$; Z_c tiende a 1 debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2L , para formar HL^- . Mientras que para $pH > 5$ Z_c tiende a 2, lo que corresponde a la pérdida de dos protones para formar la especie L^{2-} .

Empleando los valores de las constantes dadas en la **tabla 25** se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 18**.

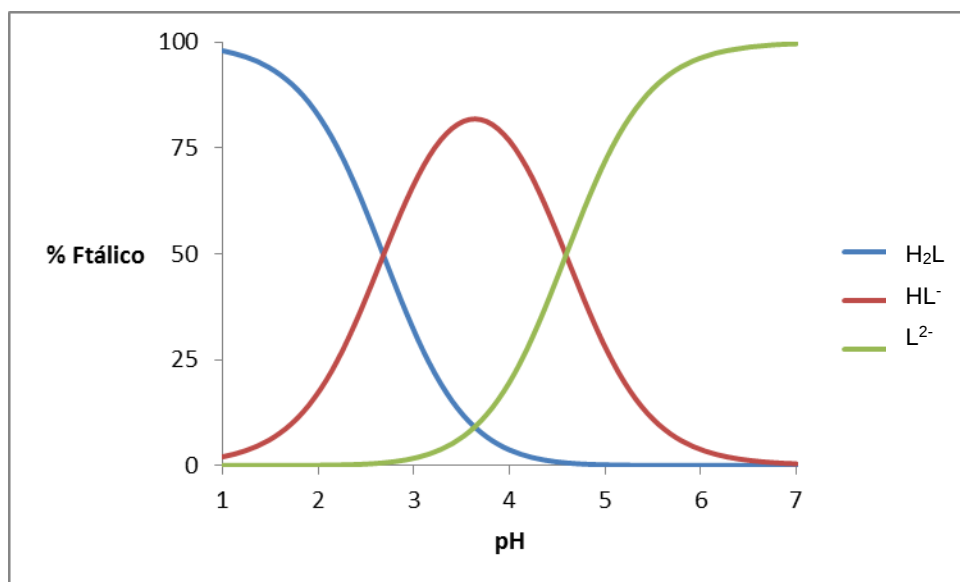


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido ftálico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

En la figura anterior se puede apreciar que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L , mientras que la especie HL^- , es la más abundante entre pH 2,6 y 4,5. En valores de pH superiores a 4,5 la especie L^{2-} es la más abundante.

A modo comparativo la **tabla 26**, reúne los valores de pK_a reportados en la bibliografía para este sistema y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 26. Comparación de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ácido ftálico junto con los obtenidos en esta investigación.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 3,0 M / 25 °C	2,67(2)	5,14(2)	39
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,68(1)	4,59(1)	Este trabajo

Se observan pequeñas variaciones entre los valores de los pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo a pesar de estar en escalas de actividades diferentes.

5.2.5. Sistema H^+ - ácido salicílico (H_2L)

Finalmente los datos del sistema H^+ - ácido salicílico, fueron tratados de manera similar a los casos anteriores. La **tabla 27** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido salicílico en términos del $\log \beta_{p0r}$ y del pK_a .

Tabla 27. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p0r}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido salicílico en NaCl 1,0 M a 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$	pK_a
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,79 (1)	2,79(1)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-14,57 (5)	11,78(6)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,017	

Los datos de la función $Z_c(pH)$, son mostrados en la **figura 19** donde los puntos representan los datos experimentales, mientras que la curva de trazo continuo fue construida con el modelo de especies y sus constantes dadas en la **tabla 27**. Se puede apreciar un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

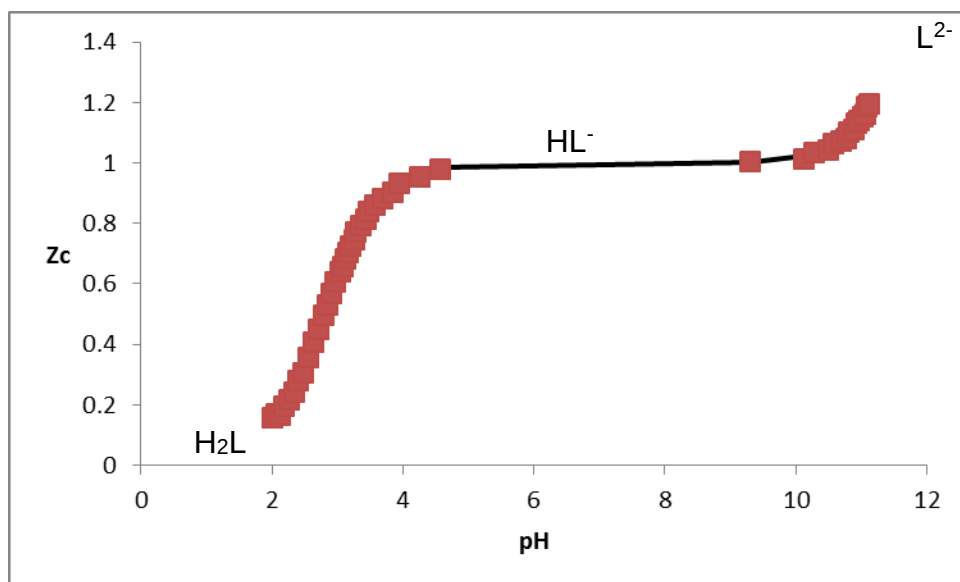


Figura 19. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ - ácido salicílico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se deduce que en el intervalo $4 < pH < 10$; Z_c tiende a 1 debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2L , para formar HL^- . Mientras que para $pH > 10$ Z_c empieza a superar la unidad, lo que correspondería a la pérdida de dos protones para dar paso a la formación de la especie L^{2-} .

Empleando los valores de las constantes dadas en la **tabla 27** se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 20**.

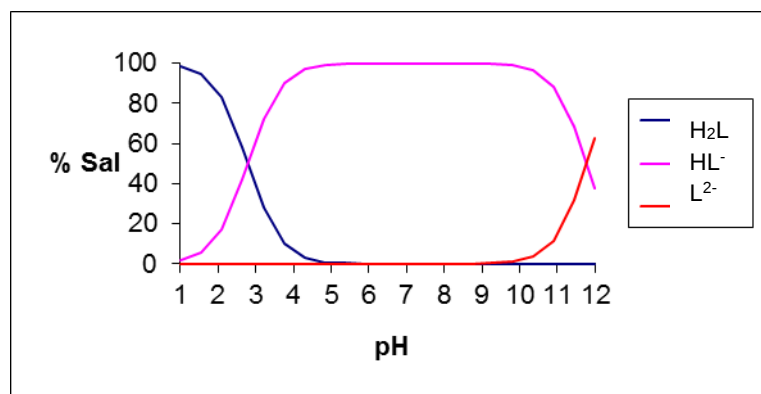


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido salicílico en $NaCl$ 1,0 M a $25\text{ }^{\circ}C$.

En la figura anterior se puede apreciar que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L , mientras que la especie HL^- , es la más abundante entre pH 2,7 y 11,7. A valores de pH superiores de 11,7 la especie L^{2-} comienza a predominar.

A modo comparativo la **tabla 28**, reúne los valores de pK_a reportados en la bibliografía para este sistema y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 28. Comparación de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ácido salicílico junto con los obtenidos en esta investigación.

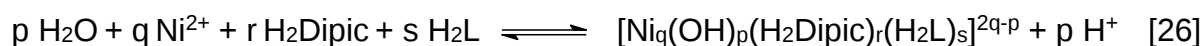
Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0,1 M / $20\text{ }^{\circ}C$	-	13,61*	41
KCl 0,1 M / $25\text{ }^{\circ}C$	-	13,44*	42
KCl 0,1 M / $30\text{ }^{\circ}C$	2,88*	-	43
KCl 0,2 M / $25\text{ }^{\circ}C$	-	13,3*	44
NaCl 1,0 M / $25\text{ }^{\circ}C$	2,79(1)	11,78(5)	Este trabajo

*Errores no reportados en bibliografía.

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_{a1} reportados por uno de los autores y el obtenido en este trabajo. Para el caso del pK_{a2} hay una diferencia significativa.

5.3. Estudio de los sistemas ternarios H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ligandos

Las constantes de formación de los diferentes sistemas, fueron obtenidas a través del análisis de los datos, empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP⁷⁹ según el esquema general de reacciones [26].



Donde H_2Dipic representa al ácido dipicolínico, H_2L los ligandos (ácido oxálico, ácido malónico, ácido ftálico y ácido salicílico) y $[Ni_q(OH)_p(H_2Dipic)_r(H_2L)_s]$ el complejo (p , q , r , s).

En el análisis de los datos, fue solo analizada la función de formación, Z_B (pH) para cada uno de los sistemas, donde Z_B representa el número medio de moles de protones disociados por mol de Ni(II). Fueron empleadas tres relaciones R , metal: ácido dipicolínico: ligando; la relación 1:1:1, la 1:2:1 y la 1:1:2.

5.3.1. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido oxálico

El estudio de la formación de los complejos ternarios del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido oxálico, fue realizado en el siguiente intervalo $1 < pH \leq 10$. En la **tabla 29** se muestra el modelo de especies y los valores de las constantes de formación; en términos del $\log \beta_{pqrs}$, obtenidas para este sistema.

Tabla 29. Constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqrs}$, de los complejos formados para el sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico (H_2Dipic) - ácido oxálico (H_2Ox) en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Ox \rightleftharpoons [NiDipicHOx]^- + 3H^+$	2,9(2)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Ox \rightleftharpoons [NiDipic(Ox)]^{2-} + 4H^+$	1,14(6)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Ox + H_2O \rightleftharpoons [NiDipic(Ox)(OH)]^{3-} + 5H^+$	-8,7 máx. -8,4
Dispersión (σ)	0,058

La **figura 21** muestra el gráfico $Z_B(pH)$ para las diferentes relaciones R empleadas en el sistema ternario H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico. Los puntos representan los datos experimentales, y las líneas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 29**. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos obtenidos.

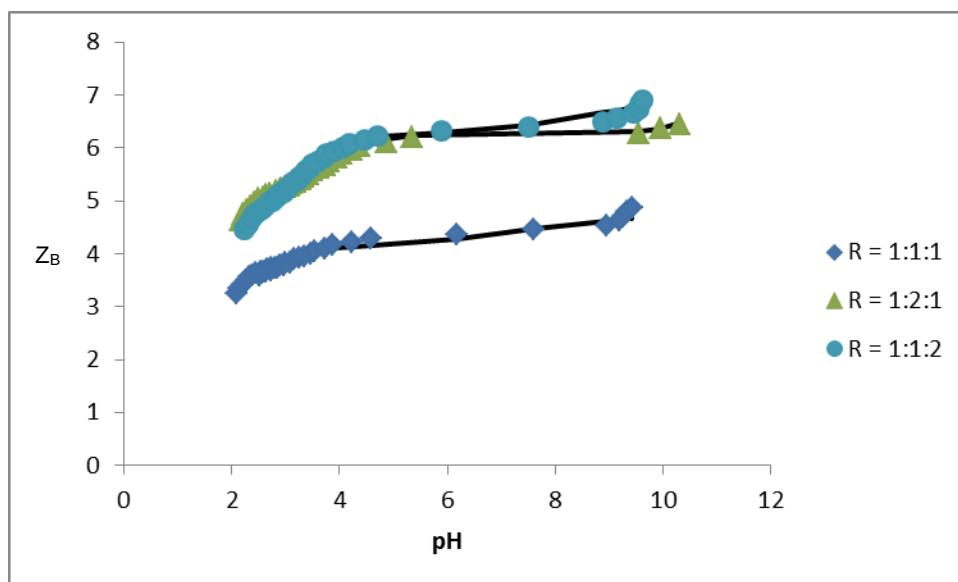


Figura 21. Datos de Z_B en función del pH del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C para las diferentes relaciones R .

En la gráfica anterior se observa un comportamiento peculiar. Las curvas tienden a superponerse para las relaciones $R = 1:1:2$ y $1:2:1$ y se separan para $R = 1:1:1$. Para $R = 1:1:2$; donde está presente mayor cantidad de ácido oxálico, el sistema se comporta de forma similar a cuando se encuentra presente la mayor cantidad de ácido dipicolínico en la relación, lo que puede sugerir que la formación de los complejos ternarios no se ve afectada por el cambio de la proporción presente. La formación de los complejos ternarios envuelve la formación de 3, 4 y 5 H^+ , esto también es un factor que influye en la separación de las curvas para las diferentes relaciones.

A partir del modelo y las constantes dadas en la **tabla 29** se construyeron los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R empleadas en el estudio de este sistema, **figuras 22 - 24**.

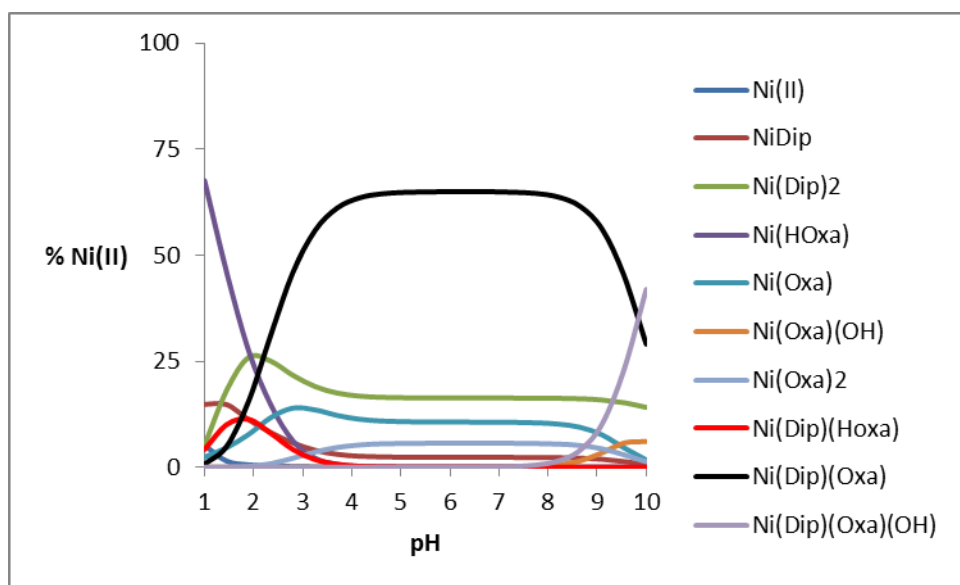


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico en $NaCl$ 1,0 M a $25\text{ }^{\circ}C$; para $B = 3mM$ y $R = 1:1:1$.

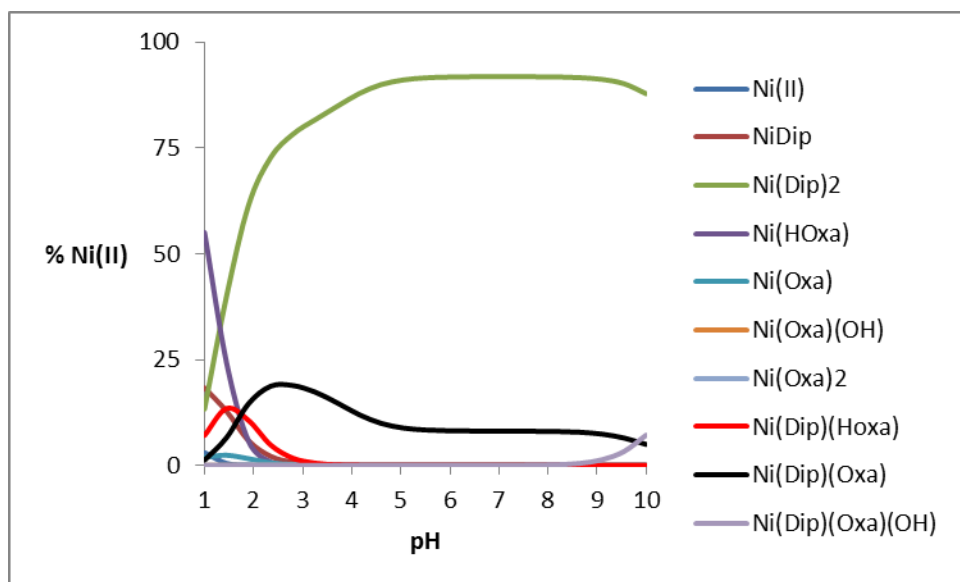


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:2:1$.

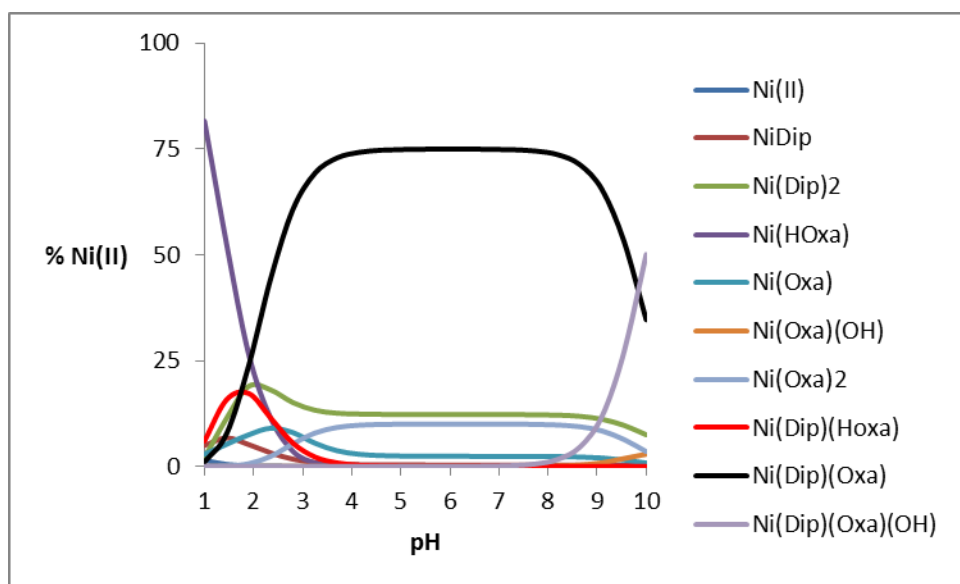


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:1:2$.

En la **figura 22**, se observa que el complejo mayoritario es el complejo ternario $[\text{NiDipic}(\text{Ox})]^{2-}$, que abunda a lo largo de todo el intervalo de pH empleado. La especie $[\text{NiDipicHOx}]^-$, es poco abundante y está presente a pH muy ácidos. La hidroxoespecie $\text{NiDipic}(\text{Ox})(\text{OH})^{3-}$ se forma a pH más alcalinos. Para esta relación están presentes los complejos binarios de Ni-dipicolínico, como Ni-oxálico, los cuales compiten con la formación de los complejos ternarios.

Al pasar a la relación $R = 1:2:1$, **figura 23**, el diagrama cambia completamente, los complejos ternarios $[\text{NiDipic}(\text{Ox})]^{2-}$, $[\text{NiDipicHOx}]^-$ y la hidroxoespecie $\text{NiDipic}(\text{Ox})(\text{OH})^{3-}$ disminuyen marcadamente su proporción. Para esta relación se observa que la especie más abundante es el complejo binario $[\text{Ni}(\text{Dipic})_2]^{2-}$, el resto de las especies binarias son casi despreciables.

Finalmente la **figura 24**, muestra como la formación de los complejos tiene un comportamiento similar al encontrado $R = 1:1:1$; el complejo mayoritario es el complejo ternario $[\text{NiDipic}(\text{Ox})]^{2-}$, que abunda a lo largo de todo el intervalo de pH empleado y el resto de los complejos ternarios compiten con los complejos binarios de Ni-dipicolínico, y Ni-oxálico.

Hay una gran cantidad de Ni(II) libre a pH muy ácidos, presente en todas las relaciones empleadas.

5.3.2. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido malónico

El estudio de la formación de los complejos ternarios del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido malónico, fue realizado en el siguiente intervalo $1 < pH \leq 10$. En la **tabla 30** se muestra el modelo de especies y los valores de las constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqrs}$, obtenidas para este sistema.

Tabla 30. Constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqrs}$ de los complejos del sistema H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico (H_2Dipic) - ácido malónico (H_2Mal) en NaCl 1,0 M a 25 °C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Mal \rightleftharpoons [NiDipicHMal]^- + 3H^+$	2,4(4)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Mal \rightleftharpoons [NiDipic(Mal)]^{2-} + 4H^+$	0,26(7)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Mal + H_2O \rightleftharpoons [NiDipic(Mal)(OH)]^{3-} + 5H^+$	-5,09(9)
Dispersión (σ)	0,095

La **figura 25** muestra los datos de la función $Z_B(pH)$ para las diferentes relaciones R empleadas en el sistema ternario H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido malónico. Los puntos representan los datos experimentales, y las líneas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 30**. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

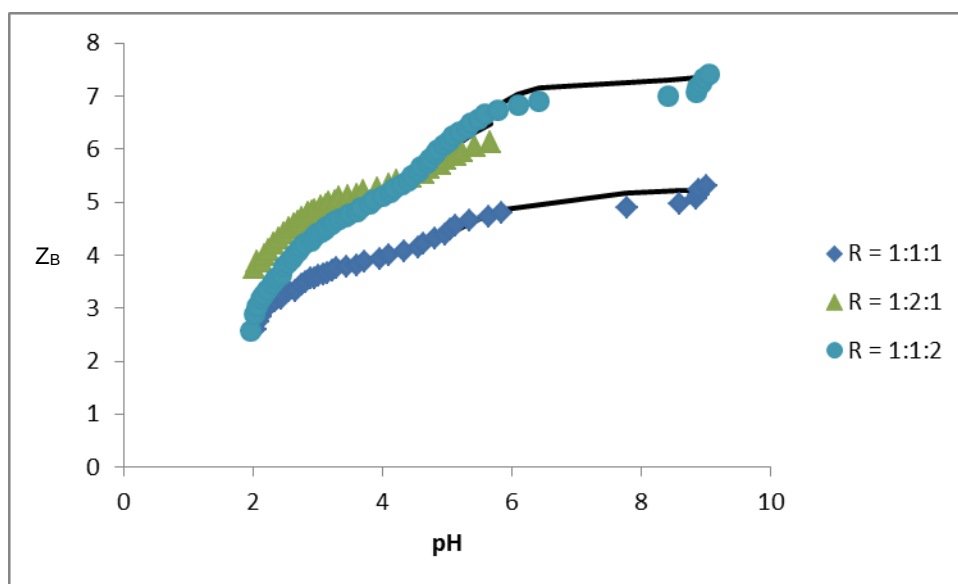


Figura 25. Datos de Z_B en función del pH del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido malónico en NaCl 1,0 M a 25 °C para las diferentes relaciones R .

En la gráfica anterior se observa un comportamiento similar al mostrado en el sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido oxálico. Las curvas tienden a superponerse para las relaciones $R = 1:1:2$ y $1:2:1$ y se separan para $R = 1:1:1$. Para $R = 1:1:2$ la formación de los complejos ternarios no se ve afectada por el cambio de la proporción presente.

A partir del modelo y las constantes dadas en la **tabla 30** se construyeron los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R empleadas en el estudio de este sistema, **figuras 26 - 28**.

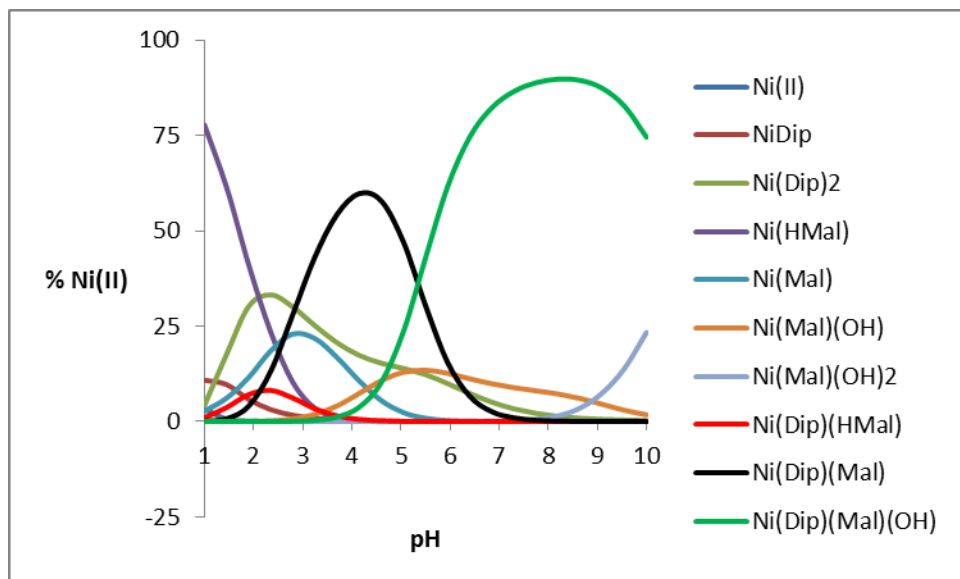


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido malónico en NaCl 1,0 M a 25°C ; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:1:1$.

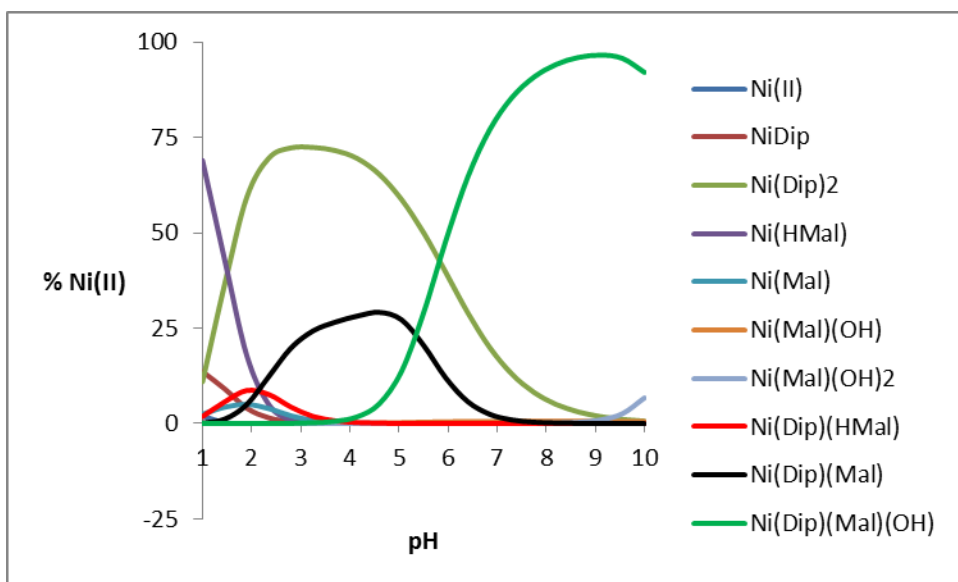


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido malónico}$ en $NaCl$ 1,0 M a $25^\circ C$; para $B = 3mM$ y $R = 1:2:1$.

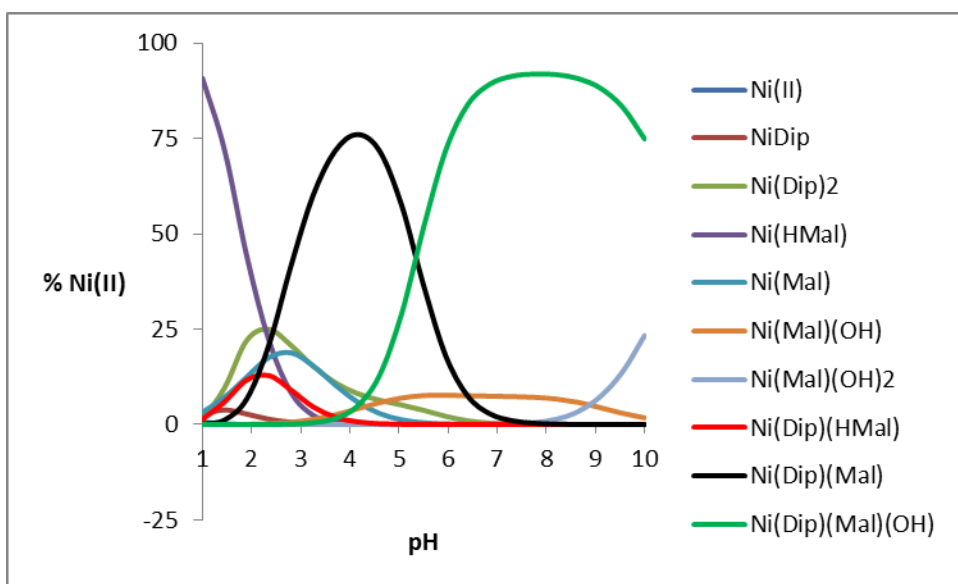


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido malónico}$ en $NaCl$ 1,0 M a $25^\circ C$; para $B = 3mM$ y $R = 1:1:2$.

En la **figura 26**, se observa que los complejos mayoritarios son los complejos ternarios $NiDipic(Mal)(OH)]^{3-}$ y $[NiDipic(Mal)]^{2-}$, que abundan a lo largo de todo el intervalo de pH

empleado. La especie $[\text{NiDipicHMal}]^-$, es poco abundante y está presente a pH muy ácidos. Para esta relación están presentes los complejos binarios de Ni-dipicolínico, como Ni-malónico, los cuales compiten con la formación de los complejos ternarios.

En la **figura 27**, para la relación $R = 1:2:1$, se observa que la proporción del complejo $[\text{NiDipic}(\text{Mal})]^{2-}$ disminuyó. La especie más abundante sigue siendo el hidroxocomplejo $\text{NiDipic}(\text{Mal})(\text{OH})^3$. De las especies binarias, el complejo Ni-dipicolínico aumentó en gran proporción, para esta relación, el resto de las especies binarias son casi despreciables a excepción del Ni(II) libre.

Finalmente la **figura 28**, muestra como la formación de los complejos tiene un comportamiento similar al encontrado $R = 1:1:1$; el complejo mayoritario es el complejo ternario $[\text{NiDipic}(\text{OxMal})]^{2-}$, que abunda a lo largo de todo el intervalo de pH empleado y el resto de los complejos ternarios compiten con los complejos binarios de Ni-dipicolínico, y Ni-malónico.

5.3.3. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico

El estudio de la formación de los complejos ternarios del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico, fue realizado el intervalo $1 < pH \leq 9$ para las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$. A $pH > 9$ se observó la presencia de precipitado local que creo inestabilidad de los potenciales medidos para $R = 1:2:1$.

En la **tabla 31**, se resume, el modelo de especies que mejor ajusto a los datos experimentales y las constantes de formación obtenidas para cada complejo.

Tabla 31. Constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqrs}$ de los complejos formados en el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico (H}_2\text{Dipic)} - \text{ácido ftálico (H}_2\text{Fta)}$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Fta \rightleftharpoons [NiDipicHFta]^- + 3H^+$	2,82(4)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Fta \rightleftharpoons [NiDipic(Fta)]^{2-} + 4H^+$	-1,25(4)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Fta + H_2O \rightleftharpoons [NiDipic(Fta)(OH)]^{3-} + 5H^+$	-10,8 máx. -10,5
Dispersión (σ)	0,050

Se observa en la tabla anterior, que la constante de la hidróxoespecie $[NiDipic(Fta)(OH)]^{3-}$ se obtuvo en un intervalo, lo que sugiere que no hay suficientes datos en la región de pH donde ella se forma, para obtener un mejor valor.

La **figura 29** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ para diferentes relaciones **R** del sistema ternario $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido ftálico}$. Al igual que en los casos anteriores los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 31**. Se observa un buen ajuste entre el modelo teórico propuesto y los datos experimentales.

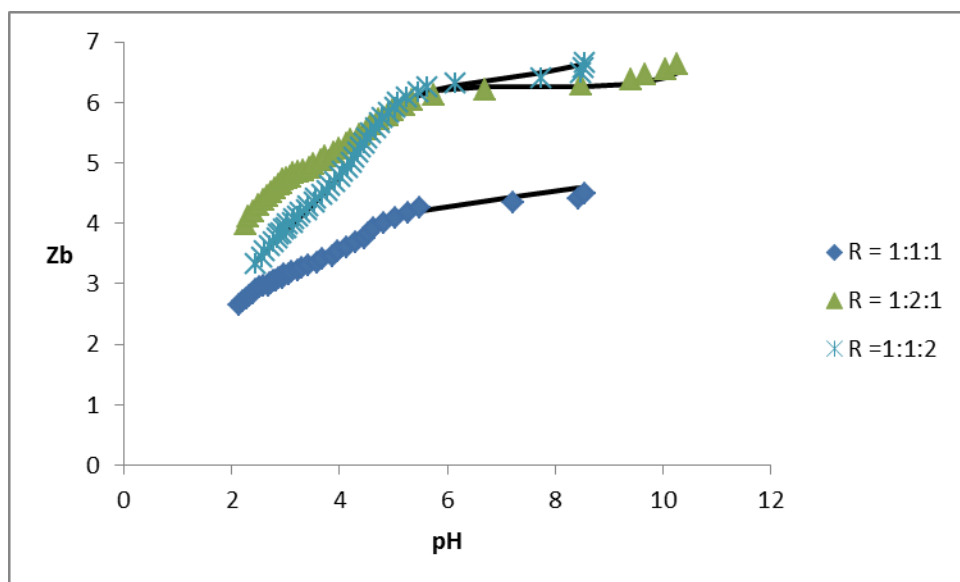


Figura 29. Datos de Z_B (pH) del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido ftálico en $NaCl$ 1,0 M a $25\text{ }^{\circ}C$ para las diferentes relaciones R .

En la gráfica anterior se observa un comportamiento similar al mostrado en los sistemas ternarios anteriores H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido oxálico y H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido malónico. Las curvas tienden a superponerse para las relaciones $R = 1:1:2$ y $1:2:1$ y se separan para $R = 1:1:1$. Para $R = 1:1:2$ la formación de los complejos ternarios no se ve afectada por el cambio de la proporción presente.

A partir del modelo y las constantes dadas en la **tabla 31** se construyeron los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R empleadas en el estudio de este sistema, **figuras 30 - 32**.

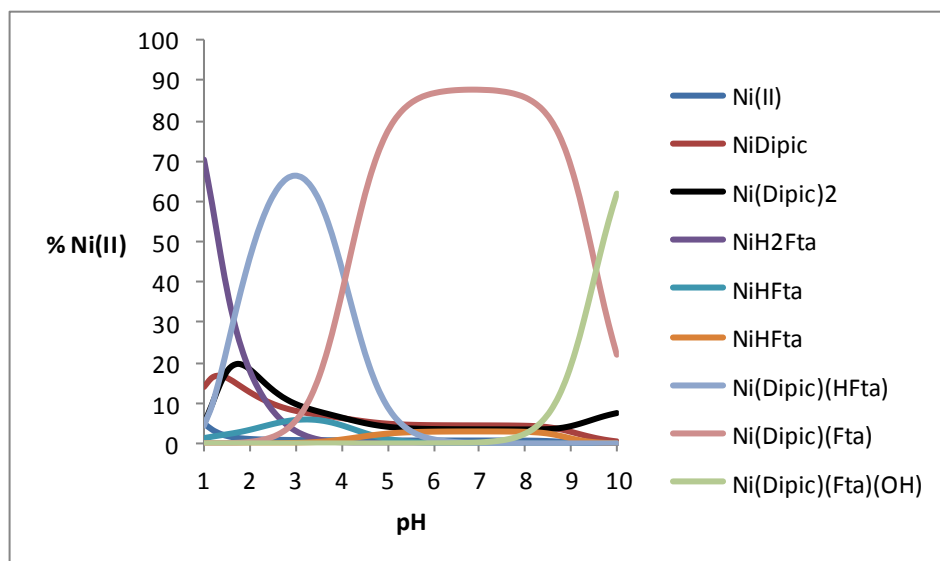


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:1:1$.

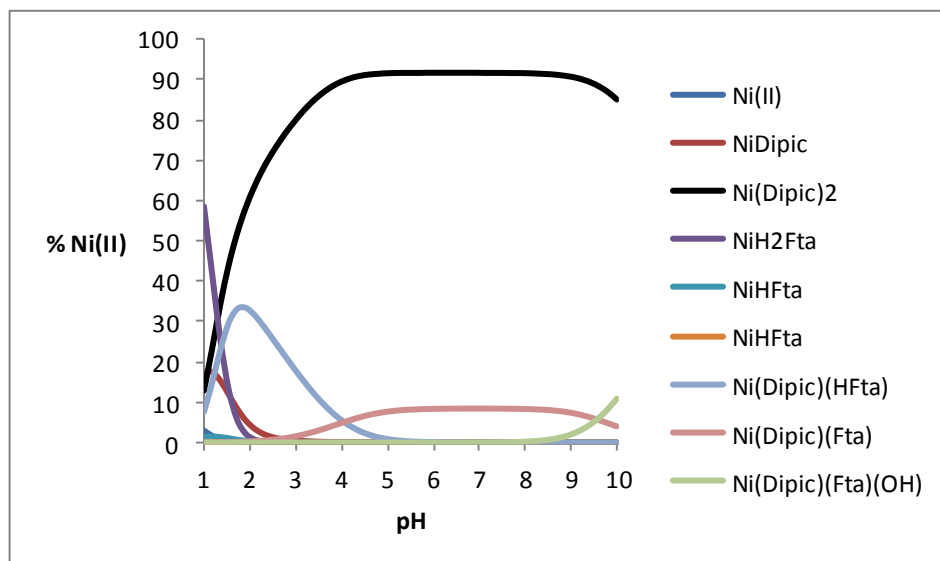


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:2:1$.

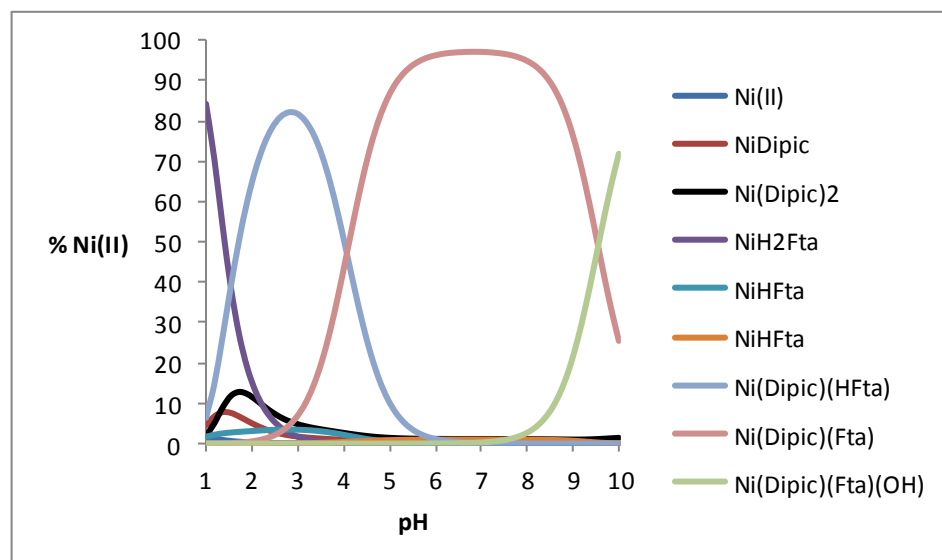


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para **B** = 3mM y **R** = 1:1:2.

En la **figura 30**, se observa que los complejos mayoritarios son los complejos ternarios [NiDipicHFta]⁻, [NiDipic(Fta)]²⁻ y [NiDipic(Fta)(OH)]³⁻, que abundan a lo largo de todo el intervalo de *pH* empleado. Para esta relación están presentes los complejos binarios en muy baja proporción. Al pasar a la relación **R** = 1:2:1, **figura 31**, hubo una drástica disminución de los complejos ternarios, mientras que la especie binaria [Ni(Dipic)₂]²⁻ es la más abundante; el resto de las especies binarias, son despreciables.

Finalmente para la relación **R** = 1:1:2, **figura 32**, se observa que el diagrama de distribución de especies, presenta un comportamiento similar al mostrado en la **figura 30**, donde los complejos mayoritarios son los complejos ternarios [NiDipicHFta]⁻, [NiDipic(Fta)]²⁻ y [NiDipic(Fta)(OH)]³⁻, que abundan a lo largo de todo el intervalo de *pH* empleado.

Para todas las relaciones empleadas hay gran cantidad de Ni(II) libre.

5.3.4. Sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico

El estudio de la formación de los complejos ternarios del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico, fue realizado en el intervalo $1 < pH \leq 9$ para las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$, similar a los casos anteriores a $pH > 9$ se observó la presencia de precipitado e inestabilidad de los potenciales medidos para la relación $R = 1:2:1$.

La **tabla 32**, reúne el modelo de especies y los valores de las constantes de formación; en términos del $\log \beta_{pqrs}$, obtenidas para este sistema. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue el de los complejos $[NiDipicHSali]^-$ y $[NiDipic(Sali)]^{2-}$.

Tabla 32. Constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqrs}$ de los complejos formados para el sistema H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico (H_2Dipic) - ácido salicílico (H_2Sali) en NaCl 1,0 M a 25 °C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H_2Dipic + H_2Sali \rightleftharpoons [NiDipicHSali]^- + 3H^+$	3,74(7)
$Ni^{2+} + H_2Dipic + 2H_2Sali \rightleftharpoons [NiDipic(Sali)]^{2-} + 4H^+$	-7,0 max -6,3
Dispersión (σ)	0,038

La **figura 33** muestra los datos de la función $Z_B(pH)$ para diferentes relaciones R empleadas en el sistema ternario H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico. Similarmente a los casos anteriores, los puntos representan los datos experimentales y las líneas de trazos continuos fueron construidas empleando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 32**. Se observó un buen ajuste entre el modelo teórico propuesto y los datos experimentales.

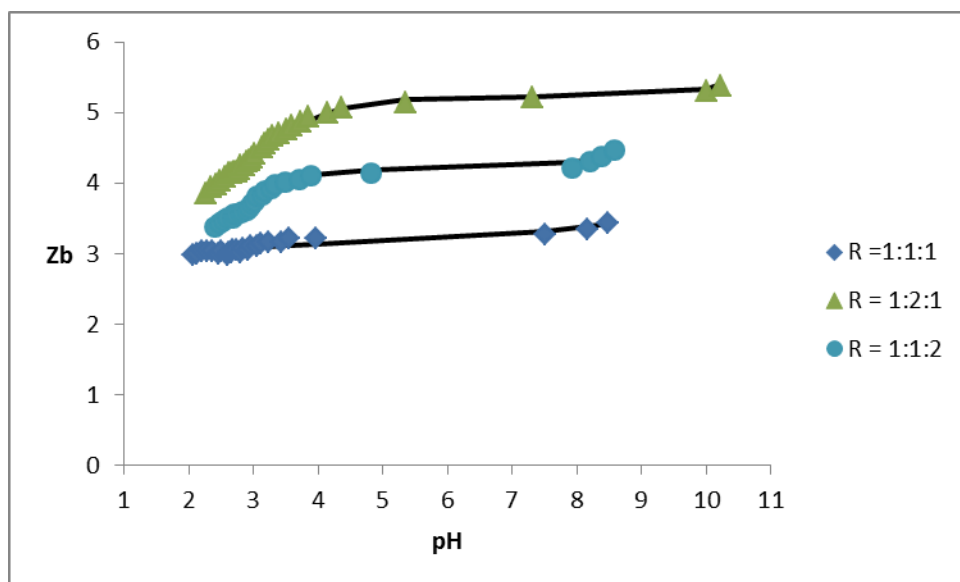


Figura 33. Datos de Z_B en función del pH del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido salicílico en $NaCl$ 1,0 M a 25 °C para las diferentes relaciones R .

En la gráfica anterior se puede observar que todas las curvas se separan, a diferencia de lo mostrado en los sistemas anteriores. En este caso la separación es atribuida a los protones involucrados en la formación de los complejos ternarios, dados en la **tabla 32**.

A partir de los datos presentados en la **tabla 32** fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R empleadas, **figuras 34-36**.

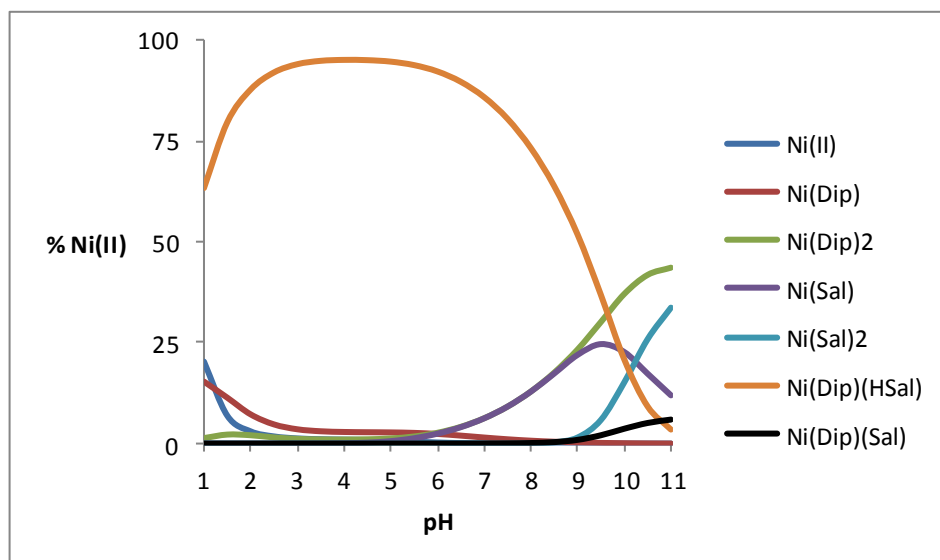


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido salicílico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:1:1$.

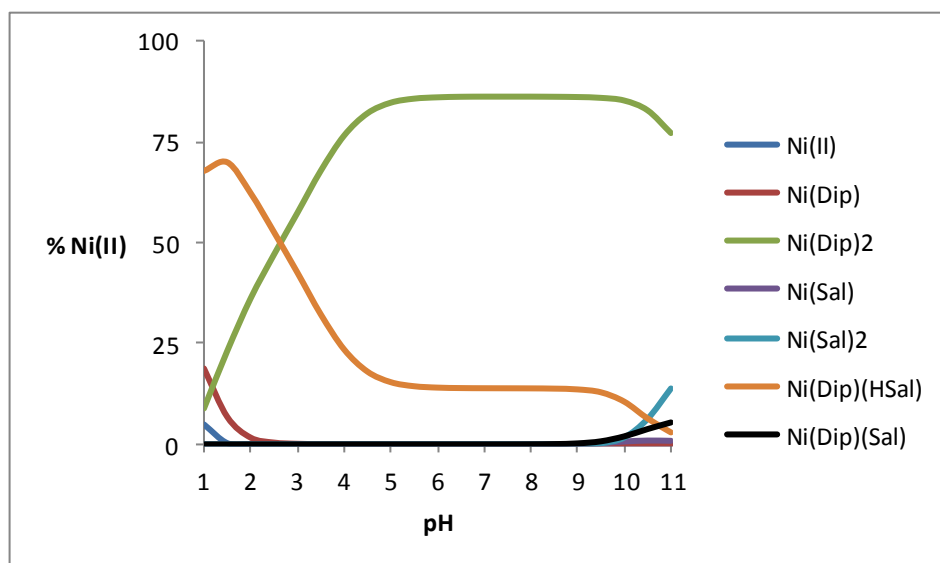


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - $Ni(II)$ - ácido dipicolínico - ácido salicílico en NaCl 1,0 M a 25 °C; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:2:1$.

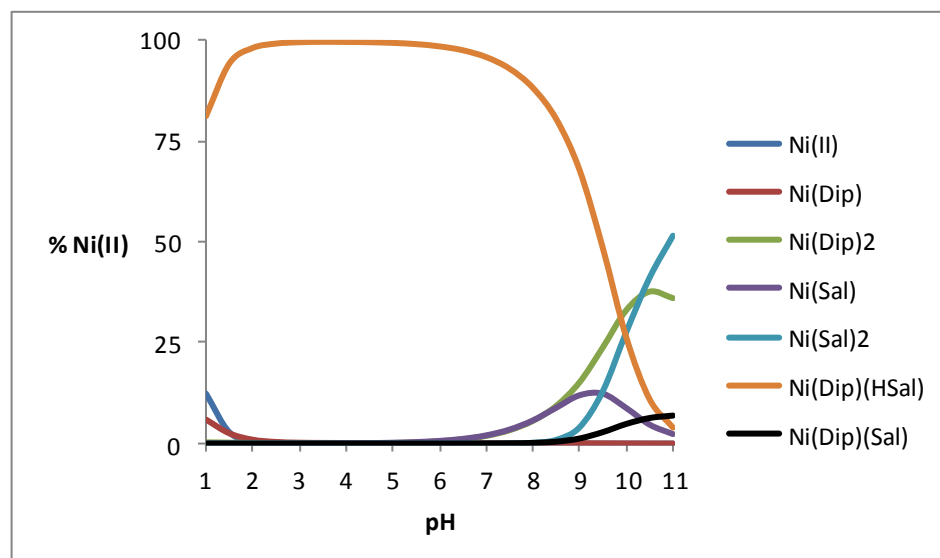


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico en NaCl 1,0 M a 25°C ; para $B = 3\text{mM}$ y $R = 1:1:2$.

En la **figura 34**, para $R = 1:1:1$, solo hay una especie mayoritaria, el complejo ternario $[\text{NiDipicHSali}]^-$, el complejo $[\text{NiDipic(Sali)}]^{2-}$, se encuentra en baja proporción. El resto de las especies binarias, se encuentran en mucha menor cantidad, si comparamos con los sistemas antes mencionados. Al pasar a $R = 1:2:1$, **figura 35**, se disminuye la cantidad del complejo $[\text{NiDipicHSali}]^-$, y aumenta marcadamente la proporción de la especie binaria $[\text{Ni(Dipic)}_2]^{2-}$. El resto de las especies están en cantidades despreciables.

En la **figura 36**, para la relación $R = 1:1:2$, se observa que el diagrama de distribución de especies, presenta un comportamiento similar al mostrado en la **figura 34**, donde la especie mayoritaria es el complejo ternario $[\text{NiDipicHSali}]^-$.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se determinaron las constantes de acidez del ácido dipicolínico y de los ácidos orgánicos; oxálico, malónico, ftálico y salicílico, gracias a mediciones de fuerza electromotriz $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C; obteniéndose valores muy similares a los reportados en la literatura.
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos ternarios presentes en cada uno de los sistemas H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ligando, gracias a mediciones de fuerza electromotriz $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C; empleando las relaciones **R** 1:1:1, 1:2:1 y 1:1:2.
- Para los sistemas ternarios H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido oxálico, H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido malónico y H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido ftálico; se determinó la presencia de complejos del tipo $[NiDipicHL]^-$, $[NiDipic(L)]^{2-}$ y $[NiDipic(L)(OH)]^{3-}$.
- Para el sistema H^+ - Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico se determinó la presencia de complejos del tipo $[NiDipicHL]^-$ y $[NiDipic(L)]^{2-}$.
- Como recomendación se propone sintetizar algún complejo ternario para el estudio de la estructura de la molécula y detectar el modo de coordinación de los ligandos mediante cristalografía de rayos X.

7. BIBLIOGRAFIA

1. N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. School of Chemistry University of Leeds. U. K., pág. 1144-1175 (2004).
2. F. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa S.A., México, pág. 945-954 (2005).
3. *Lenntech Water Treatment Solutions*.
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm#ixzz14vGqHbfJ>, página web consultada en Mayo (2014).
4. E. Mary Weeks. *Historia de los Elementos Químicos*. Imprenta Clarosó, Villarroel, 17, Barcelona (1949).
5. C. Klein, C. Hurlbut. *Manual de Mineralogía, Volumen II*. Editorial Reverté. Barcelona, España pág. 365 (2003).
6. F. Sánchez, J. Lardé. *Minería y Competitividad Internacional en América Latina*. Editorial Cepal. Chile pág. 100 (2006).
7. G. Rayner-Canham. *Química Inorgánica Descriptiva*. Segunda Edición. Editorial Pearson Educación. México pág. 485-488 (2000).
8. A. Mottana, R. Crespi, G. Liborio. *Minerales y Rocas, Guías de la Naturaleza*. Editorial Grijalbo. Barcelona, España pág. 608 (1999).
9. D. Beyersmann, H. Andrea. *Carcinogenic Metal Compounds: Recent Insight Into Molecular and Cellular Mechanisms*. Arch. Toxicol, vol. 82, pág. 493-512 (2008).

10. F. Basolo, R. Johnson. *Química de los Complejos de Coordinación*. Editorial Reverté S.A. España (1980).
11. *Química de los Compuestos de Coordinación*. Doc. PDF. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/complejosysunomenclatura_21023.pdf f página web consultada en Mayo (2014).
12. P. F. Miller. *Coordination Complex*. VDM Publishing House Ltd. (2009).
13. R. Dickerson, H. B. Gray. *Principios de Química*. Tercera Edición. Editorial Reverté S.A. España (1992).
14. V. Bolaños. *Química Analítica Cualitativa (Reacciones en Solución)*. Tercera Edición. Editorial Toluca. México (2003).
15. H. Odelti, E. Bottani. *Introducción a la Química Inorgánica*. Ediciones UNL. Argentina (2006).
16. J. A. Bolzan. *An. Asoc. Quim. Argent.* 52, 183 (1964).
17. D. D. Perrin. *J. Chem. Soc.* 3644 (1964).
18. K. A. Burkov. *Acta Chem. Scand.* 19, 14 (1965).
19. H. Ohtaki, G. Biederman. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 44, 1822 (1971).
20. K. Gayer, A. Garret. *J. Am., Chem Soc.* 71, 2973 (1949).

21. L. Veliz. *Estudio de la formación de complejos de Ni (II) con los ácidos picolínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias, UCV (2010).
22. G. B. Kolski, N. K. Kildahl, D. W. Margerum. *Inorg. Chem.* 8, 1211 (1969).
23. T. Kawai, H. Otsuka, H. Ohtaki. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 46, 3753 (1973).
24. D. Skoog, J. Holler, T. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta Edición. Madrid (2001).
25. L. G. Wade. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Editorial Pearson, Prentice Hall. España (2004).
26. M. Albores, Y. Caballero, Y. González, R. Pozas. *Grupos Funcionales. Nomenclatura y Reacciones Principales*. Primera Edición. México (2006).
27. M. Chatterjee. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3641-3645 (1998).
28. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9940.html> (Jun. 2014).
29. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk. *Trans. Faraday Soc.* 65, 1897 (1969).
30. R. Hernández, R. Rodríguez, J.D. Martínez, M. L. Araujo, F. Brito, G. Lubes, M. Rodríguez, L. Hernández, V. Lubes. *J. Solution Chem.* 41:1103-1111 (2012).
31. H. Beyer, W. Wolfgang. *Manual de Química Orgánica*. Editorial Reverté. España pág. 348 (1997).

32. M. M. Cox, D. L. Nelson. *Lehninger. Principios de Bioquímica*. Séptima Edición. Ediciones Omega S. A. Barcelona, España (1983).
33. M. Fox. *Química Orgánica*. Editorial Prentice Hall. México (1989).
34. T.J. Rodríguez, *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2009).
35. F. Rojas. *Estudio de los complejos ternarios de vanadio (III) con 2,2- bipyridina y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010)
36. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk. *Trans. Faraday Soc.* 68, 1890 (1989).
37. L. Armijo, V. Arancibia. *Anal. Chem. Acta.* 298, 91 (1994).
38. J. Peñuela, J. D. Martinez, M. L. Araujo, F. Brito, G. Lubes, M. Rodriguez, V. Lubes. *Journal of Coordination Chemistry*. Vol. 64, No 15, 10, 2698-2705. (2011).
39. M. Goncalves. *Estudio de los complejos de vanadio (III) con los ácidos 6-metilpiconílico, salicílico y ftálico por medio de medidas emf(H) y espectroscopia UV-vis, en KCl 3,0 M a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
40. M. Suat, U. Ozer. *J. Chem. Turk.* 27, 667. (2007).
41. D. Perrin. *Nature*. 182, 741. (1958).

42. L. Lajunen, R. Portanova, J. Piispanen. *Pure & Applied Chem.* 69, 329. (1997).
43. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano, P. Gentile. *Inorg. Chem.* 1, 290. (1962).
44. M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozlowski. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2903. (1990).
45. T. K. Prasad, M. V. Rajasekharan. *Polyhedron.* 26, 1364. (2007).
46. R. Tichane, W. Bennett. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1293. (1957).
47. G. Anderegg. *Helv. Chim. Acta.* 43, 414. (1960).
48. F. Holmes, W. Crimmin. *J. Chem. Soc.* 1175; 3467. (1955).
49. du Preez, B. Rohwer et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 975. (1984).
50. G. Anderegg, E. Bottari. *Helv. Chim. Acta.* 48, 8887. (1965).
51. R. Murai, K. Kurakane, T. Sekine. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 49, 335. (1976).
52. H. Azab, A. Hassan. *Monatsh. Chem.* 124, 267. (1993).
53. J. Fuentes, R. Reboso, A. Rodríguez. *Polyhedron*, 8. 1365, 2693. (1989).
54. G. Manku, A. Bhat, B. Jain. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2533. (1969).
55. B. Baeyens, M. H. Bradbury, W. Hummel. *J. of Sol. Chem.* vol. 32. No. 4. (2003).

56. J. Urbanska. *Anal Chim. Acta.* 259, 311. (1992).
57. G. Ostacoli, A. Vanni, E. Roletto. *Gazetta.* 100, 350. (1970).
58. E. Roletto, V. Zelano. *Ann. Chim. (Rome).* 68, 631. (1978).
59. J. Powell, D. Johnson. *J. Chromatography.* 44, 212. (1969).
60. P. Lumme, E. Kari. *Acta Chem. Scand.* A29, 125. (1975).
61. M. Yasada, K. Yamasaki, H. Ohtaki. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 33, 1067. (1960).
62. I. Desai, V. Nair. *J. Chem. Soc.* 2360. (1962).
63. M. Yasuda, K. Suzuki, K. Yamasaki. *J. Phys. Chem.* 60, 1649. (1956).
64. S. Abbasi, B. Bhat, R. Sigh. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12, 391. (1976).
65. D. Jahagirdar, D. Khanolkar. *Indian J. Chem.* 13, 168. (1975).
66. C. Krishnamoorthy, S. Sunil, K. Ramalingam. *Polyhedron.* 4, 1451. (1985).
67. M. El-Ezaby, T. El-Khalafawy. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 831. (1981).
68. C. M. Guldberg, P. Waage, *Studies Concerning Affinity, C. M. Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet I. Christiana* 35 (1864).

69. *Law of Mass Action*. http://en.wikipedia.org/wiki/Law_of_mass_action, página web consultada Junio 2014.
70. P. Debye, E. Hückel, *The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena*, (1923).
71. G. Biedermann, L.G. Sillén. *Arkiv Kemi*. 5, 425. (1953).
72. B. León. *Estudio de la Formación de Complejos de Vanadio (V) con Ácido Malónico por Medio de las Medidas de Fuerza Electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2012).
73. M. L. Araujo. *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Ácidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*. Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado. Facultad de Ciencias. UCV. (2002).
74. N. Ingrid, W. Kokołowicz, L.G. Sillén, B. Warnqvist. *Talanta*. Vol. 14. Pp. 1261-1286. (1967).
75. J. Lema. *Estudio de la formación de complejos de níquel (II) con los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2011).
76. D. V. Ramírez. *Estudio de formación de complejos ternarios de Ni (II) con ácido dipicolínico y los componentes de plasma sanguíneo de bajo peso molecular (citrato, lactato, oxalato y fosfato)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2013).

77. A. Pamphile, *Estudio de los complejos metálicos de Vanadio (V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010).
78. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series*. 65 (3), 45. (1967).
79. L.G. Sillén, O. Warquist. *Arkiv. Kemi*. 31, 315 (1962).
80. G. Gran. *Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Acta Chemica Scandinavica*. 4, 559-577 (1950).