

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Estudio de la formación de complejos ternarios de V(III) con 8-hidroxiquinolina y los ácidos láctico, oxálico, cítrico y fosfórico, mediante medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C).

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Erika D. Roque B. para
optar por el título de Licenciado en
Química.

Caracas, mayo 2013.

Yo, Dr. Martínez José Daniel, Profesor Asistente e Investigador del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Vito R. Lubes Profesor Titular e Investigador del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

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

Estudio de la formación de complejos ternarios de V(III) con 8-hidroxiquinolina y los ácidos láctico, oxálico, cítrico y fosfórico, mediante medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C).

presentado por la Br. Erika Diosanela Roque Belandria, C.I. 18.043.384; cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Martínez José Daniel

(Tutor)

Dr. Vito R. Lubes

(Tutor)

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

Estudio de la formación de complejos ternarios de V(III) con 8-hidroxiquinolina y los ácidos láctico, oxálico, cítrico y fosfórico, mediante medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C).

Presentado por la Br. Erika Diosanela Roque Belandria, C.I. 18.043.384, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

Dr. Vito R. Lubes

(Tutor)

Dr. Mary Lorena Araujo

(Jurado)

Dr. Vincent Piscitelli Spinielo.

(Jurado)

Agradecimientos

A Dios, por darme la oportunidad de vivir, por darme salud y permitirme llegar hasta este punto, por estar conmigo en cada paso y permitirme aprender de mis errores, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante los matices de mi existencia.

Al centro de equilibrios en solución de la Universidad Simón Bolívar "USB", en conjunto con el profesor Vito Lubes por su inmensa colaboración y apoyo prestado para el desarrollo de este trabajo. Al profesor José Daniel Martínez, por su paciencia, comprensión y disposición ante el desarrollo de mi TEG.

A mi casa de estudios por brindarme las herramientas para vencer la sombra y a mis catedráticos que así lo hicieron posible especialmente al profesor Luis Gómez con cariño, respeto y admiración por su dedicación.

A mi abuela Heradia Contreras (QEPD) por acobijarme en el periodo más importante de mi vida, por su compañía y su cariño y por dejarme un norte.

A mi madre Elsa Belandria por obsequiarme la vida, brindarme bienestar, por sus sacrificios, enseñanzas y por estar allí de alguna manera desde el primer suspiro de mi vida. A mi padre Luis Roque por enseñarme a ser fuerte.

A mi tía Ofelia Belandria por todo el inmenso apoyo brindado, sin usted esta meta no se hubiese alcanzado.

A mi primo Omar Belandria por el apoyo, el cariño y las palabras de aliento.

A mi bendición, mi todo: Juan Pita que siempre estas allí, mi apoyo incondicional. Gracias por complementar mi existencia.

A María Cangalaya y Víctor Pita por ser apoyo, aliento y motivación.

A mis compañeros del ICT Franco Palmiotto, Ángel Rivas, Luis Vilchez y los profesores Ramón Montero y Fernando por permitirme ser parte de su familia, por las oportunidades brindadas y contribuir con mi desarrollo académico.

A mis compañeros de batalla Bernardo Contreras, Vanessa Reina, Irandy Leal, Alberth Berrios, Yadelsy Martínez, Ana Esteves, Yanny Carolina, Sandra Agatón, María Moreno, Williams Sanoja, Yerallin Oropeza, Luisanni Mata y Julio Nemer por ser oído, hombro, corazón y voz, por mostrarme una mira distinta cuando era necesario, por esos debates nutritivos, por los innumerables desvelos, por su valioso tiempo, por su gratificante amistad, por todo el apoyo y su importante compañía en aciertos y tropiezos durante el desarrollo de esta carrera.

Y finalmente y no menos importantes a mis fieles amigos Ruly (QEPD), Kuky y Princesa por todo su cariño y compañía incondicional.

A todos GRACIAS cada uno ha sido y es un contribuyente fundamental a este logro alcanzado.

Resumen

Se estudiaron los sistemas H^+ - 8-hidroxiquinolina, H^+ - ácido láctico, H^+ - ácido oxálico, H^+ - ácido cítrico y H^+ - ácido fosfórico, en KCl 3,0M a 25°C y se determinaron sus respectivas constantes de acidez mediante medidas emf (H), las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Constantes de acidez para los sistemas H^+ - HC (8-hidroxiquinolina), H^+ - H_3L (ácido cítrico, y fosfórico), H^+ - H_2L (ácido oxálico) y H^+ - HL (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

Ligando	Reacción	pK_{ai}	
8-Hidroxiquinolina (HC)	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	pK_{a1}	5,39(2)
	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	pK_{a2}	No Determinado
	Dispersión (σ)	0,021	
Acido cítrico (H_3L)	$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	pK_{a1}	3,014(7)
	$H_3L \rightleftharpoons HL^- + 2H^+$	pK_{a2}	4,30(1)
	$H_3L \rightleftharpoons L^{=} + 3H^+$	pK_{a3}	5,36(1)
	Dispersión (σ)	0,009	
Acido fosfórico (H_3L)	$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	pK_{a1}	1,67(3)
	$H_3L \rightleftharpoons HL^- + 2H^+$	pK_{a2}	6,41(4)
	$H_3L \rightleftharpoons L^{=} + 3H^+$	pK_{a3}	11,04(5)
	Dispersión (σ)	0,0305	
Ácido Oxálico (H_2L)	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	pK_{a1}	1,321(7)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{=} + 2H^+$	pK_{a2}	3,72(1)
	Dispersión (σ)	0,009	
Acido Láctico (HL)	$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	pK_{a1}	3,86(1)
	Dispersión (σ)	0,015	

De igual manera, se estudiaron por primera vez los sistemas H^+ - V^{III} - 8-hidroxiquinolina con cada uno de los ligandos ácido cítrico, fosfórico, oxálico y láctico mediante medidas emf (H) en KCl 3,0M a 25°C para determinar las constantes de formación de los complejos ternarios.

El análisis de los datos fue realizado empleando el programa computacional de mínimos

cuadrados generalizado LETAGROP, tomando en consideración los productos de hidrólisis del ión V^{III} , las constantes de acidez de los ligandos empleados y las constantes de formación de los complejos binarios.

Para el sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina} - \text{ácido oxálico}$ el modelo que mejor ajustó los datos experimentales incluía a las especies; $[V(C)(L)(OH)]^- \log \beta_{pqr} 11,9(2)$ y $[V(C)(L)(OH)_3]^{3-} \log \beta_{pqr} 5,6(1)$, mientras que para el sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina} - \text{ácido láctico}$ se encontró la especie $[V(C)(L)(OH)_2]^- \log \beta_{pqr} 4,8(3)$, en cuanto al sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina} - \text{ácido cítrico}$ $[V(C)(H_2L)]^+ \log \beta_{pqr} 12,63(7)$ y $[V(C)(L)]^- \log \beta_{pqr} 6,24(8)$ y por último el sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina} - \text{ácido fosfórico}$ con las especies $[V(C)(H_2L)]^+ \log \beta_{pqr} 17,0(1)$, $[V(C)(HL)] \log \beta_{pqr} 15,7(1)$ y $[V(C)(L)]^- \log \beta_{pqr} 13,40(8)$.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Compuestos de coordinación	5
1.2 Generalidades del vanadio	8
1.3 Química del Vanadio (III)	11
1.4 Química de los ligandos	13
1.4.1 8-Hidroxiquinolina.....	13
1.4.2 Ácidos carboxílicos.....	15
1.4.2.1 Ácido cítrico.....	16
1.4.2.2 Ácido fosfórico.....	18
1.4.2.3 Ácido láctico.....	19
1.4.2.4 Ácido oxálico.....	21
1.5 Características espectroscópicas del vanadio(III)	22
1.5.1 Bandas de transición d – d en compuestos heptacoordinados.....	24
1.5.2 Bandas de transferencia de carga relacionadas con el dímero V–O–V....	36
1.6 Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas binarios en estudio	26
1.6.1 Sistema H ⁺ - V(III) – 8-hidroxiquinolina.....	26
1.6.2 Sistema H ⁺ - V(III) – ácido cítrico.....	27
1.6.3 Sistema H ⁺ - V(III) – ácido fosfórico.....	27
1.6.4 Sistema H ⁺ - V(III) – ácido láctico.....	28
1.6.5 Sistema H ⁺ - V(III) – ácido oxálico.....	28
1.7 Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas ternarios en estudio	29
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	30
2.1 Ley de acción de masas.....	31
2.2 Escala de actividades y constantes de estabilidad.....	31
3. OBJETIVOS	34

3.1 Objetivo general	35
3.2 Objetivos específicos	35
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Reactivos.....	37
4.2 Disoluciones.....	37
4.3 Materiales utilizados.....	38
4.4 Instrumento de medida.....	39
4.5 Medidas de $emf(H)$	39
4.6 Procedimiento de medida.....	40
4.7 Análisis de datos.....	41
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	43
6. CONCLUSIONES.....	72
7. BIBLIOGRAFÍA.....	74

SÍMBOLOS

h, b, hc, hl	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V(III) , HC, HL
HC	8-hidroxiquinolína
H _n L	Acido cítrico, láctico, fosfórico y oxálico.
β _{pqrs}	Constante de equilibrio en el nivel HC
C _{pqrs}	Concentración en equilibrio de un <i>complejo</i> (p, q, r, s)
emf(H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E ₀	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 (K, H)Cl 3,0 M
(mi)	Medio iónico KCl 3,0 M
(OH)	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3,0 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	número medio de moles de H ⁺ disociados / mol de V(III)
Z _C	número medio de moles de H ⁺ disociados / mol de HC

1. INTRODUCCIÓN

El vanadio es un metal dúctil, suave, blando, de color gris y muy poco abundante, de símbolo V y de número atómico 23 situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos, cuyo nombre procede de la diosa de la belleza, la juventud y el brillo, Vanadis en la mitología escandinava.¹

Fue ampliamente utilizado a inicios del siglo pasado ya que algunos compuestos de este metal fueron presentados como una panacea para tratar toda clase de desórdenes y afecciones en el ser humano, entre las cuales se encuentra la sífilis, la tuberculosis, la reducción de los niveles de colesterol y hasta la prevención de caries dentales,² a su vez se encontraron algunas evidencias en torno a varias acciones poco específicas de los vanadatos, tales como efectos diuréticos y natriuréticos o algunas acciones sobre la contracción cardíaca y el aparato circulatorio.^{3,4}

Particularmente en la década del '70 se presentaron diversas evidencias en torno a la factible importancia del vanadio para organismos superiores,⁵ estudios subsiguientes revelaron con suficiente claridad que un gran número de los efectos antes observados indicaban una actividad biológica y/o farmacológica verdaderamente importante, respecto a ciertos compuestos de este elemento.⁶

Lo antes descrito junto a un interés creciente en torno a la bioquímica durante los últimos años se refleja en la aparición de un cuantioso número de publicaciones y artículos de revisión dedicados a las posibles aplicaciones farmacológicas y a la toxicología del vanadio.²⁻⁷

En 1989 se consigue agrupar un significativo e inestimable conjunto de nuevas informaciones que hasta nuestros días permite confirmar aspectos acerca de la esencialidad del vanadio para diferentes organismos, incluyendo el hombre; lo cual se logró por medio de estudios bastante detallados con animales de laboratorio.^{5,8}

Si bien se ha propuesto toda una gama de posibles funciones para el vanadio, entre las cuales destaca algún tipo de participación en el metabolismo de los azúcares y lípidos, así como en la estabilización de los tejidos duros; en la actualidad las pruebas más firmes respecto a su rol biológico derivan de bacterias (nitrogenasas que poseen vanadio), aisladas de especies de *Azotobacter* y del reino vegetal (haloperoxidasas

dependientes de vanadio), presentes en algunas algas y líquenes.⁷ Por otro lado, aunque la acumulación de cantidades relativamente importantes de vanadio en los tunicados y en el hongo venenoso conocido como *amanita muscaria* han sido claramente establecidas, aún permanece totalmente oscura la posible función de los sistemas conteniendo este elemento.⁹

Algunos estudios con animales de laboratorio demostraron que la privación de vanadio genera diversas anomalías en el funcionamiento de la tiroides.⁸ Estas especulaciones se ven reforzadas por el conocimiento de que en esta glándula suelen encontrarse niveles de vanadio relativamente elevados.¹⁰ Sin embargo, otros efectos reconocidos del vanadio podrían ser explicados presumiendo que tenga un rol similar o de potenciador antitumoral y de algunos factores de crecimiento recientemente descritos, así como de la insulina.^{5,8} Este último aspecto ha sido intensamente investigado en los últimos quince años, especialmente a partir del descubrimiento de que la administración oral de vanadatos a ratas diabéticas (hiperglicémicas) reduce sus niveles de glucosa en sangre a valores normales.¹¹ Estos vanadatos son capaces de imitar los efectos mostrados por la insulina tanto in vitro como in vivo y actualmente se ha demostrado acción antidiabética del vanadio en humanos, lo que lo convierte en una alternativa al tratamiento oral de la diabetes.¹²

En pro de lo antes mencionado, el presente trabajo exhibe el estudio de formación de diferentes complejos de V(III), a diferentes valores de pH a fin de conocer que especies se forman en solución. Ya que en la actualidad la química de coordinación de este metal en el estado de oxidación trivalente, ha adquirido un gran valor como resultado de los hallazgos de V(III) en distintos sistemas biológicos,^{13,14} por lo que se debe indagar en la determinación de propiedades químicas que permitan conocer la relación entre estructura y función de ciertos compuestos de vanadio mediante la preparación de modelos que emulen la estructura de los complejos metálicos presentes en el sistema biológico.¹⁵

Ahora bien, tomando en cuenta que mayormente la función biológica de los compuestos se encuentra asociada a la geometría y la estereoquímica de coordinación,¹³ surge la necesidad de estudiar la química de coordinación de tales

compuestos que pese a su importancia, no ha sido considerablemente desarrollada debido a su inestabilidad electrónica, puesto a que se oxida fácilmente a mayores estados de oxidación.^{13,14}

Por otra parte la 8-hidroxiquinolina es un compuesto orgánico que tiene la fórmula C_9H_7NO . Es un derivado del heterociclo quinolina, con un grupo-OH en el carbono número 8. Este compuesto incoloro es muy utilizado comercialmente. Sus complejos, así como el compuesto heterociclo exhiben características de desinfectante, antiséptico y ciertas propiedades de los plaguicidas.¹⁶ Su solución en el alcohol es utilizada como un vendaje líquido. Alguna vez fue de interés como un medicamento contra el cáncer.¹⁷ Debido a la propiedades interesantes mostradas por este ligando, se incluye en la presente investigación, como base principal de los complejos ternarios que serán estudiados.

Es importante resaltar que cualquier compuesto después de ser absorbido por el organismo puede experimentar transformaciones de intercambio de ligandos, entre las cuales puede ocurrir una reacción entre el ión metálico potencial y biomoléculas ligantes existentes en fluidos biológicos o tejidos.¹⁸ En el entorno biológico existe gran variedad de ligandos capaces de coordinarse al vanadio, entre los cuales se encuentran aminoácidos, proteínas, nucleótidos y componentes de bajo peso molecular del plasma sanguíneo^{18,19} de estos últimos destacan los ácidos láctico, oxálico, cítrico y fosfórico, que serán objeto de análisis en el presente estudio de la especiación química.

En el marco de todo lo antes descrito se plantea la realización del estudio de formación de los complejos ternarios de V(III) con los complejos binarios V(III)-8-hidroxiquinolina y la interacción con los ligandos ácidos láctico, oxálico, cítrico, y fosfórico.

Este proyecto representa la continuación de estudios realizados por el Prof. Dr. Vito Lubes (Proyecto CB-003-07 (S1-2010) (DID-USB)) 2010, en su trabajo titulado: **“Estudios de formación de complejos del ión V(III) con 1,10-fenantrolina, 2,2 bipyridina y 8-hidroxiquinolina en solución acuosa”**, en el cual se estudió la

formación de complejos binarios del ión V(III) con 8-hidroxiquinolina en solución acuosa.

Actualmente, no se conocen estudios referentes a la interacción del sistema vanadio (III)-8hidroxiquinolina con otros ligandos, por lo que este trabajo es el primer informe de su especiación.

Ahora bien, en virtud de favorecer el entendimiento de este trabajo resulta indispensable conocer referente a la química de coordinación del vanadio y de los ligandos que intervienen en cada sistema de estudio, así como también algunas reseñas útiles necesarias.

1.1 Compuestos de coordinación

Los compuestos llamados compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos, tratan de estructuras que contienen un átomo o ión central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas²⁰ que se denominan ligandos o grupos ligantes. Estos grupos, están directamente enlazados al átomo central mediante un enlace covalente coordinado dativo y están situados en la esfera de coordinación del metal.²¹

En el enlace que se forma en el complejo, el ión 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.²¹



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.²⁰

Como átomo central o aceptor de electrones actúan todos los cationes, aunque en diferente grado. Los mejores aceptores son aquellos que combinan la capacidad de atraer electrones hacia sí mismos con la disponibilidad de alojarlos en sus capas electrónicas.²¹

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.²²

Un ligando puede ser un átomo, ión o molécula capaz de actuar como donador en una o más uniones coordinadas con el metal,¹ para lo cual debe presentar en su estructura al menos un par de electrones no compartidos que donará al metal.²² Los ligandos pueden clasificarse respecto al número de sitios de coordinación que puedan ocupar, en:

- Uni o monodentados: Ligandos que emplean sólo un átomo por vez como átomo donador, por lo que sólo ocupan una posición en la esfera de coordinación de un metal dado, como el H₂O, el NH₃ y el Cl⁻.¹ **figura 1**.

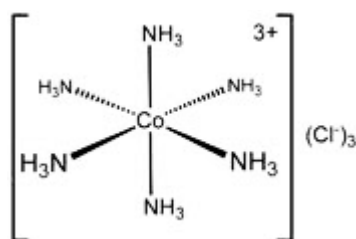


Figura 1. Cloruro de Hexammincobalto(III).¹

- Polidentados: Ligandos que poseen dos o más átomos que pueden servir simultáneamente como donadores. Los que poseen dos átomos donadores se denominan bidentados, si poseen tres, tridentados, cuatro, cinco o seis, tetra, penta, hexadentados, respectivamente.¹ **figura 2**.

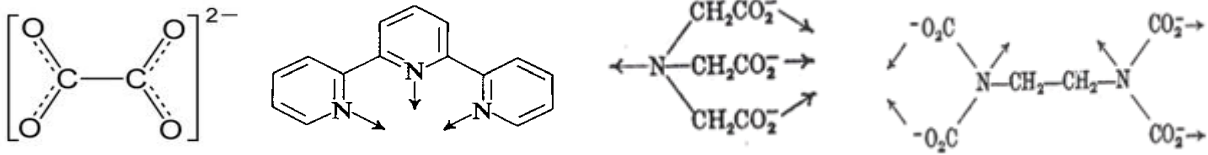


Figura 2. (a) Oxalato, *ligando bidentado* (b) terpiridina (terpy), *ligando tridentado* (c) Anión del ácido nitrilotriacético, *ligando tetradentado* y (d) Anión del ácido etilendiamintetracético (EDTA), *ligando hexadentado*.¹

Los ligantes 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.¹

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.¹

La formación de complejos no se encuentra restringida a la asociación entre dos iones de carga opuesta. Un catión de metal, u otras especies cargadas positivamente pueden reaccionar con un donador de electrones, si está cargado negativamente, eléctricamente neutro, o incluso cargado positivamente. A su vez un anión puede combinarse con un aceptor de electrones, independientemente de su carga.²³

1.2 Generalidades del vanadio

El Vanadio fue descubierto en México en 1801 por Andrés Manuel del Río, mineralogista español-mexicano nacido en Madrid en 1764, el descubrimiento lo realizó mediante el análisis de muestras minerales procedentes de Zimapán, llegando a la conclusión de que había encontrado un nuevo elemento metálico al que llamó *pancromo*, por la gran variedad de colores que presentaban sus óxidos, disoluciones y precipitados, nombre que posteriormente cambió por el de *eritronio*, ya que sus sales se coloreaban de rojo escarlata al calentarla con los ácidos y tal propiedad no la presentaba ninguna otra sal metálica.²⁴

Andrés Manuel del Río se retractó de su descubrimiento a causa de que el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotils lo cuestionara, indicando, que lo que había hallado se trataba de cromo impuro.²⁴

El elemento fue redescubierto en 1831 por Nils Gabriel Sefström, químico sueco, quien eligió un nombre que comenzase con V, ya que la letra no había sido asignada a ningún otro elemento. Lo llamó vanadio, nombre que oficialmente mantiene hasta la fecha, posteriormente Friedrich Wöhler, concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés Manuel del Río.²⁴

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02%. Está muy distribuido y rara vez se acumula en forma de yacimientos, sus minerales más importantes son la patronita (V_2S_5) sulfuro de vanadio, la vanadita [$Pb_5(VO_4)_2Cl$] clorovanadato de plomo y la carnotita [$K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2}H_2O$] uranovanadato potásico, que es un mineral radioactivo. Está también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente en los de Venezuela y Canadá y se pueden separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV).²³ En el petróleo crudo, han sido reportadas concentraciones de hasta 1200 ppm. Cuando se queman productos derivados del petróleo, las trazas de vanadio pueden iniciar la corrosión en los motores y calderas. Se estima que 110.000 toneladas de vanadio por año se liberan a la atmósfera por la quema de combustibles fósiles.²⁵

Gran parte de la producción de vanadio en el mundo proviene de la magnetita. El vanadio es extraído principalmente de Sudáfrica, el noroeste de China, y el este de Rusia. En 2007 estos tres países habían extraído más del 95% de las 58.600 toneladas de vanadio producido.²⁶

El vanadio también se ha detectado en la luz espectroscópica del Sol y otras estrellas.²⁷ El vanadio es uno de los elementos redox más activos, y puede formar tanto complejos aniónicos como catiónicos en el intervalo de *pH* fisiológico (2-8).²⁸ A nivel fisiológico, la concentración total puede variar entre 100 – 200 µg. El vanadio se encuentra presente en plantas y células animales en concentraciones tan bajas como 10 – 20 ng.^{1,29}

En el hombre el tema es controversial, pues es un elemento que se encuentra en trazas. Se ha demostrado que en el organismo humano, el vanadio actúa como catalizador en la reducción de nitrógeno.³⁰ Se estima que el consumo de unos 10 a 30 µg/día es obtenido a partir de carnes, leguminosas, cereales, hígado, pescado, espinacas, ostras, etc.³¹

El vanadio es un metal de transición que presenta una alta resistencia a las bases, al ácido sulfúrico (H₂SO₄) y al ácido clorhídrico (HCl). Se obtiene de distintos minerales, así como de petróleos. También se puede obtener de la recuperación del óxido de vanadio (V) en polvos procedentes de procesos de combustión. Es un elemento esencial en algunos seres vivos, aunque no se conoce con claridad cuál es su función hasta el momento.³²

Aproximadamente el 80% del vanadio producido se emplea como ferrovandio o como aditivo en aceros.³³

Se emplea en acero inoxidable usado en instrumentos quirúrgicos y herramientas, en aceros resistentes a la corrosión, y mezclado con aluminio en aleaciones de titanio empleadas en motores de reacción.³³

A su vez se utiliza en algunos componentes de reactores nucleares, forma parte de algunos imanes superconductores, algunos compuestos de vanadio se utilizan

como catalizadores en la producción de anhídrido maléico y ácido sulfúrico. Concretamente, es muy usado el pentóxido de vanadio, V_2O_5 , que también se emplea en cerámica.³³

El vanadio es un elemento que exhibe en disolución acuosa un amplio intervalo de estados de oxidación, siendo los principales, los siguientes: +5, +4, +3, +2.³³ Los estados de oxidación +5 (ión vanadato) y +4 (ión vanadilo) son los más estables al aire. El V(II), es tan inestable que reacciona con el agua.³⁴ Las soluciones acuosas de V(III) tienden a oxidarse y formar V(IV/V) a *pH* ácidos. Debido a la tendencia del V(III) a oxidarse, la investigación de los complejos de V(III) se ha limitado un poco; sin embargo, últimamente se han reportado la formación de complejos muy estables al aire.^{28,34}

En la siguiente tabla se tienen las especies que se forman en solución acuosa bajo condiciones específicas, así como la coloración de éstas, de acuerdo a los distintos estados de oxidación del vanadio.

Tabla 2. Características de las disoluciones de los diferentes estados de oxidación del vanadio en solución acuosa.³⁵

Estado de oxidación	Coloración	Condiciones	Especies
2+	Violeta		V^{2+}
3+	Verde	$pH < 3$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$
4+	Azul	$pH < 4$	VO^{2+} , VOH^+ , $V_2(OH)_2^{2+}$, $V(OH)_2$
		$pH > 4$	$VO(OH)_2(s)$, $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$, $V_{18}O_{42}^{12-}$
5+	Amarillo	$pH < 2$	VO_2^+
	Naranja	$3 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n=3-0$), VO_3^- , $V_4O_{12}^{4-}$, $V_2O_6^{2-}$, $V_5O_{15}^{5-}$
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$
		$11 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$, VO_4^{3-}

Las propiedades fisicoquímicas del vanadio se resumen en la tabla 2.

Tabla 3. Propiedades características del vanadio.³⁶

Símbolo químico	V
Número atómico	23
Valencia	2,3,4,5
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1,63
Radio covalente (Å) *	1,21
Radio iónico (Å)*	0,78
Radio atómico (Å)*	1,24
Configuración electrónica	[Ar]3d ³ 4s ²
1er potencial de ionización (Kj/mol)	650,7
Masa atómica (g/mol)	50,9415
Densidad (g/ml)	6,11
Punto de ebullición (°C)	3409
Punto de fusión (°C)	1902

1.3 Química del Vanadio (III)

La química de coordinación de este metal, específicamente en el estado de oxidación trivalente, como ya se indicó antes no se ha desarrollado ampliamente debido a su baja estabilidad electrónica, ya que se oxida fácilmente a estados de oxidación más altos y presentan alta tendencia a hidrolizarse. Sin embargo, recientemente ha tomado una gran importancia, ya que el V(III) se encontró en diferentes sistemas biológicos. Las especies de vanadio trivalentes se han descubierto en las células sanguíneas de organismos marinos llamados ascidias (*phallusia mammillata*), por el Dr. Henze, en 1911, estos organismos contienen una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar, Las ascidias absorben vanadio (V) del agua de mar y son capaces de acumularlo a través de un proceso de reducción, bajo la forma de vanadio (IV) y vanadio (III).¹⁵

Investigaciones realizadas conducen a la conclusión de que este ión podía ser estabilizado en condiciones fuertemente ácidas o utilizando un ligando de alta coordinación. En el entorno biológico hay una gran variedad de ligandos capaces de coordinarse al vanadio. Así, los complejos de vanadio pueden jugar un papel importante en diferentes aspectos de sistemas biológicos, mientras que el metal

vanadio presente como un ión acuoso no cumple funciones importantes en el cuerpo humano.¹⁵

El estudio de la hidrólisis del V(III) en solución acuosa establece un punto significativo para el análisis del metal con otros sistemas, se debe tener en cuenta las posibles reacciones que compiten a medida que se aumenta el *pH* de la solución.

Autores como Debbie Crans³⁷ reportan cuales son las especies resultantes de la hidrólisis del vanadio(III). La especie simple $[V(H_2O)_6]^{3+}$ existe sólo en solución fuertemente ácida $pH < 1,0$; mientras que la primera hidrólisis del complejo hexaacuo, $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, ocurre entre $pH 1,0 - 3,5$.

En disoluciones acuosas muy ácidas, el V(III) se encuentra como el ión hexaacuo $[V(H_2O)_6]^{3+}$, brevemente V^{3+} de color azul claro en $HClO_4$ y verde en HCl , posee simetría octaédrica y presenta dos bandas de absorción en 580 y 400 nm. A $pH > 1$ se hidroliza formando los complejos VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$ y $V_2(OH)_3^{3+}$, los cuales parecen conservar la misma simetría octaédrica que el ión hexaacuo.^{38,39}

A medida que se incrementa el *pH* de la solución a valores mayores de *pH* de 3,5, el V(III) dimeriza a la forma $[V_2(\mu^2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$, esta especie se puede observar espectroscópicamente en 420 nm con una constante de absorción molar aproximadamente de $3000 \pm 50 M^{-1} cm^{-1}$. Al seguir aumentando el *pH* aparece la formación del trímero y el tetrámero $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$ y $V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}$ respectivamente. La existencia de estas dos últimas especies aún se encuentra cuestionada por diferentes autores. En trabajos realizados por P. Buglyó y D. Crans^{35,40} señalan la hidrólisis del vanadio hasta el trímero, el cual difiere de los resultados obtenidos por R. Meier y Kanamori^{41,42} en donde proponen la existencia del tetrámero, lo cual se debe a que la especiación de la hidrólisis es sensitiva a la concentración del medio iónico que se utiliza.³⁴

Finalmente, con el sucesivo incremento del *pH* de la solución, aproximadamente $pH = 4,5$ comienza a formarse una turbidez de la misma, lo cual ocurre como consecuencia de la formación del hidróxido de vanadio, $V(OH)_3$ ($K_{ps} = 4 \times 10^{-35}$), insoluble en solución acuosa.³⁷

Cuando se mezclan soluciones de V^{2+} y VO^{2+} se forma el V^{3+} , aunque también se presenta el VOV^{4+} , el cual es una especie intermediaria de color café que presenta un puente oxo.¹

Las disoluciones de vanadio (III) son preparadas usualmente por reducción catalítica (Pt- H_2) de disoluciones de VO_2^+ o VO^{2+} .⁴³ El hidrógeno en estas condiciones es una excelente fuente de electrones para la preparación de iones con bajos estados de oxidación, especialmente en sistemas que tengan un potencial normal redox por lo menos 200 mV mayor que el sistema H^+/H_2 .³⁸ El potencial normal del sistema VO^{2+} / V^{3+} a 25 °C y en KCl 3,0 M de acuerdo a la reacción [2] es de 363 mV.



A temperaturas elevadas el V^{3+} se combina con la mayoría de los no metales, originando con el oxígeno el pentóxido de vanadio (V_2O_5) el cual se recupera del polvo en los gases de combustión y está contaminado con óxidos inferiores. También puede combinarse con el nitrógeno para dar el nitruro intersticial (VN).¹

1.4 Química de los ligandos

Es importante resaltar la química de coordinación de los ligandos, ya que la estructura, estequiometría y estabilidad de los complejos que se forman, depende de ésta. Ahora bien, las principales características de cada uno de los ligandos que intervienen en la formación de los complejos ternarios en este estudio, se presentan seguidamente.

1.4.1 8-hidroxiquinolina

La 8-hidroxiquinolina u oxina, es un compuesto orgánico que presenta la fórmula empírica de C_9H_7NO ,¹⁶ un Peso molecular de 145,158g/mol, una densidad de 1,03 g/cm³, un punto de fusión de 76°C, un punto de ebullición de 267 °C⁴⁴ y la siguiente estructura:

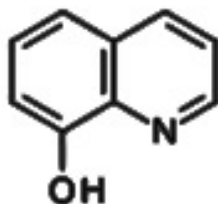


Figura 3. Molécula de 8-hidroxiquinolina.¹⁶

La 8-hidroxiquinolina es un policiclo derivado del heterociclo aromático quinolina, con un grupo OH en el carbono número 8.¹⁶ Es un recuperador de metales muy utilizado dado que forma complejos extraíbles con los metales.⁴⁵

La 8-hidroxiquinolina es soluble en acetona. Insoluble en agua fría y caliente, fácilmente soluble en alcohol, benceno, cloroformo y soluciones acuosas de ácidos minerales, también es soluble en ácidos acético, fórmico, ácido clorhídrico, y ácido sulfúrico. Aunque el reactivo es estable, debe ocultarse de la luz, ya que se oscurece cuando se expone a ésta.⁴⁵

La 8-hidroxiquinolina es un agente quelante, monoprótico bidentado. En solución neutra, el hidroxilo se encuentra en la forma protonada ($\text{pK}_a = 9,89$) y el nitrógeno está no protonado ($\text{pK}_a = 5,13$). Sin embargo, existe un estado excitado isómero de ion híbrido, zwitterión en el que un H^+ se transfiere desde el oxígeno (dando un anión de oxígeno) al nitrógeno (generando un catión nitrógeno protonado).⁴⁴

La reacción de 8-hidroxiquinolina con aluminio (III) resulta en tris(8-hidroxiquinolina) aluminio (III) (Alq_3), un componente común en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (LED) cuyas variaciones en los sustituyentes del anillo de quinolina modula la luminiscencia.⁴⁴

Las raíces de la planta invasora *Centaurea diffusa*, libera 8-hidroxiquinolina, la cual presenta un efecto negativo sobre las plantas que no se han desarrollado con éstas.⁴⁴

La 8-Hidroxiquinolina fue utilizada como un estabilizador de peróxido de hidrógeno en un oxidante de combustible para cohetes (T-Stoff) por el alemán Messerschmitt, en la Primera Guerra Mundial.⁴⁴

Las constantes de protonación utilizadas en este estudio se basan en los valores reportados en los estudios realizados por el Dr. Lubes V.⁴⁶ cuyos resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Constantes de acidez de 8-hidroxiquinolina determinadas en KCl 3.0 M a 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{pr} (3s)$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	-
$HL + H^+ \rightleftharpoons HL_2^+$	-5,48(2)
Dispersión	0,016
pK_{a1}	5,48 ⁴⁶ 5,20 ⁴⁷
pK_{a2}	9,62 ⁴⁸

Los valores entre paréntesis son tres veces las desviaciones estándar [3σ ($\log_{10} \beta$)] en la última cifra significativa.

1.4.2 Ácidos carboxílicos

Un ácido carboxílico es un compuesto orgánico que contiene el grupo carboxilo, (-CO₂H). El grupo carboxilo se encuentra conformado por un grupo carbonilo y un grupo oxhidrilo; las interacciones de estos dos grupos conllevan a una reactividad química que los hace únicos. Una de las propiedades químicas más notable de los ácidos carboxílicos es su acidez (valores de pK_a alrededor de 5). Debido a que el grupo carboxilo es polar y no se encuentra impedido, sus reacciones no son afectadas en gran medida por el resto de los componentes de la molécula.⁴⁹

Los ácidos carboxílicos ebulen a temperaturas más altas que los alcoholes, cetonas o aldehídos de pesos moleculares semejantes. Los puntos de ebullición de los ácidos carboxílicos son el resultado de la formación de un dímero estable con puentes de hidrógeno. Los ácidos carboxílicos que contienen más de ocho átomos de carbono, por lo general son sólidos, a menos que contengan dobles enlaces. La presencia de dobles enlaces (especialmente dobles enlaces *cis*) en una cadena larga impide la formación de una red cristalina estable, lo que ocasiona un punto de fusión más bajo.⁵⁰

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.⁵⁰

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. Además, los alcoholes no son tan polares como el agua, de modo que los ácidos de cadena larga son más solubles en ellos que en agua. 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.⁵⁰

Los ácidos dicarboxílicos y los ácidos carboxílicos que contiene otros grupos funcionales muestran con frecuencia propiedades químicas únicas.⁴⁹

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.⁴⁹

1.4.2.1. Ácido cítrico

El ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico es un polvo cristalino blanco, corresponde a un ácido tricarboxílico **figura 4** a lo cual se le atribuye su acidez ($pK_{a1}=3,15$; $pK_{a2}=4,77$; $pK_{a3}=6,40$), se encuentra presente en la mayoría de las frutas, especialmente en los cítricos como el limón y la naranja. Puede existir en una forma anhidra, o como monohidrato que contenga una molécula de agua por cada molécula

de ácido cítrico. La forma anhidra se cristaliza en el agua caliente, mientras que la forma monohidrato se cristaliza en agua fría. El monohidrato se puede convertir a la forma anhidra calentándolo sobre 74 °C.⁵¹

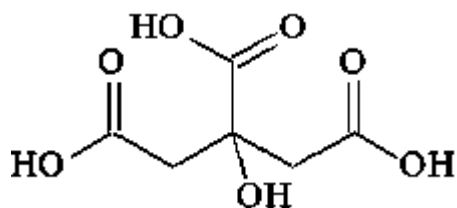


Figura 4. Estructura del ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico.⁵¹

Es un buen conservante y antioxidante natural que se emplea industrialmente como aditivo en el envasado de muchos alimentos.⁵¹

La siguiente tabla reúne los valores de las constantes de acidez para el ácido cítrico reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Tabla 5. Constantes de acidez en términos del $-\log \beta_{pr}(3s)$ del sistema H^+ -ácido cítrico (H_3L) en distintas condiciones.

Medio iónico	$-\log \beta_{-11}$	$-\log \beta_{-21}$	$-\log \beta_{-31}$	Referencia
KCl 3,0 M / 25 °C	3,05(1)	7,41(2)	12,92(2)	35
KCl 0,2 M / 25 °C*	2,87	5,57	9,84	52
KCl 0,15 M / 37 °C*	-	5,51	9,74	53
KCl 0,10 M / 25 °C*	2,89	5,83	10,17	54
KCl 0,10 M / 25 °C*	2,94	5,72	10,09	55
KCl 0,10 M / 25 °C*	2,91	5,70	10,05	56
KCl 0,10 M / 15 °C*	2,96	5,67	10,06	57
KCl 3,0 M / 25 °C	3,04(1)	7,40(2)	12,85(2)	58
KCl 3,0 M / 25 °C	2,97(1)	7,20(2)	12,48(2)	59

* los valores que no tienen () significa que los errores no fueron reportados.

1.4.2.2. Acido fosfórico

El ácido fosfórico, ácido orto fosfórico o ácido de fósforo blanco **figura 5**, es un ácido triprótico, en su forma cristalina es un sólido puro, inodoro y de color blanco, mientras que en su forma líquida es viscoso y de incoloro a ligeramente amarillento.⁵¹

El anión asociado al ácido fosfórico se conoce como ion fosfato **figura 5** y es muy importante en la biología, principalmente en los compuestos derivados de los azúcares fosforilados, como el ADN, el ARN y la adenosina trifosfato (ATP).⁵¹

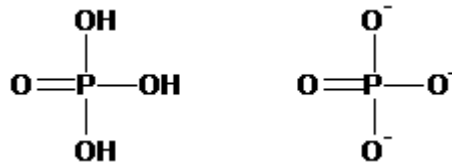


Figura 5. Estructura del ácido fosfórico y el ión fosfato.⁵⁰

El ácido fosfórico tiene tres protones dissociables según el siguiente esquema de reacciones, **figura 6**.

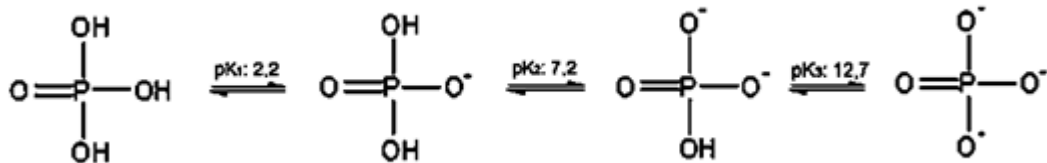


Figura 6. Equilibrios ácido-base del ácido fosfórico.⁵⁰

El ácido es muy útil en el laboratorio debido a su resistencia a la oxidación, a la reducción y a la evaporación. Entre otras aplicaciones, el ácido fosfórico se emplea como ingrediente de bebidas no alcohólicas (la gaseosa), como pegamento de prótesis dentales, como catalizador en metales inoxidables y para fosfatos que se utilizan como

ablandadores de agua, fertilizantes y detergentes. Muy utilizado en laboratorios químicos en la preparación de disoluciones tampón o reguladoras del pH .⁵¹

En la **tabla 6** se muestra las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 6. Constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ - ácido fosfórico (H_3L), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.⁴⁸

Condiciones experimentales	$pK_{a1}(3s)$	$pK_{a2}(3s)$	$pK_{a3}(3s)$	Referencia
KCl 3,00 M/25 °C	1,25(1)	6,46(2)	11,55(2)	35
KCl 3,00 M/25 °C	1,67(3)	6,41(3)	11,04(4)	59
KCl 3,00 M/25 °C	1,44(1)	6,32(1)	11,02(2)	60
KCl 0,2 M/25 °C*		6,63	11,48	61
KCl 0,1 M/¿? *	1,93	6,79	11,69	62
KCl 0,16 M/25 °C*	1,90	6,689	11,56	63
KCl 3,00 M/25 °C*	-	6,77	-	64
KCl 3,00 M/25 °C*	-	-	11,28	65
KCl 3,00 M/25 °C*	-	6,279	-	66
KCl 1,00 M/25 °C*	-	7,393	12,062	67
KCl 1,00 M/25 °C*	-	6,70	-	68
KCl 0,15 M/37 °C*	-	6,84	-	69
KCl 0,20 M/25 °C*	1,68	6,40	11,18	70

* Los valores que no tienen () significa que los errores no fueron reportados, ¿? No se reporta la temperatura.

Se observa diferencias entre los valores de los pK_a reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades distintas.

1.4.2.3. Ácido láctico

El ácido láctico **figura 7** es también conocido como ácido 2-hidroxi-propanóico o ácido α -hidroxi-propanóico ($pK_a=3,5$), es un líquido con aspecto pegajoso y amarillento, tiende a absorber agua.⁷¹ En solución puede perder el protón del hidroxilo y convertirse en el ión lactato, en comparación con el ácido acético, su pK_a es una unidad más pequeña, es decir, el ácido láctico se desprotona diez veces tan fácilmente

como lo hace el ácido acético. Esta acidez más alta es la consecuencia del puente de hidrógeno intramolecular entre el α -hidroxilo y el grupo carboxilato, lo que genera que este último sea menos capaz de atraer fuertemente su protón.⁷² El ácido láctico en estado natural se encuentra en la leche ácida, en la mantequilla, en el jugo gástrico, en el cerebro.⁶⁹ Se obtiene como producto intermedio del metabolismo, principalmente del ciclo de los carbohidratos y deriva de las células musculares y la fermentación láctea, pero también se puede obtener por vía sintética.⁷²

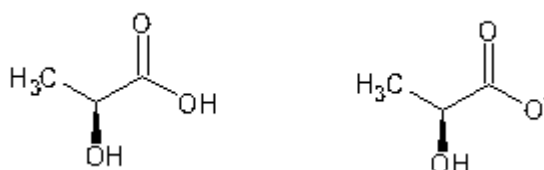


Figura 7. Estructuras del ácido láctico y el ion lactato.⁵⁰

El ácido láctico posee dos isómeros ópticos; uno es el dextrógiro ácido D-(-)-láctico o d-ácido láctico, el otro es el levógiro ácido L-(+)-láctico o *l*-ácido láctico, que es el que tiene importancia biológica. La mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) se llama d,*l*-ácido láctico.⁷²

El ácido láctico se utiliza en la industria alimenticia para hacer más ácidos los zumos de fruta, la cerveza, las conservas, también se emplea en la industria de resinas sintéticas en pro de sintetizar resinas de poliéster y también se utiliza en la industria farmacéutica para preparar ésteres y sales.⁷²

En la **tabla 7** se muestra las constantes de acidez en términos de pK_a , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 7. Constantes de acidez, en términos de pK_a del sistema H^+ - ácido láctico (HL), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.⁴⁸

Condiciones experimentales	pK_a (3s)	Referencia
KCl 3,0 M/25 °C	3,94(2)	35
KCl 3,0 M/25 °C	3,94(2)	58
KCl 3,0 M/25 °C	3,75(2)	59
KCl 3,0 M/25 °C	3,927(5)	60
KCl 0,2 M/20 °C*	3,76	73
KCl 0,20 M/25 °C*	3,58	74
KCl 0,10 M/25 °C*	3,81	75
KCl 0,20 M/20 °C*	3,739	76

* Los valores que no tienen () significa que los errores no fueron reportados

1.4.2.4 Ácido oxálico

El ácido oxálico o ácido etanodióico es un sólido blanco cristalino, soluble en alcohol y agua, posee la estructura más sencilla entre todos los ácidos orgánicos diácidos, **figura 8**. Es un ácido fuerte ($pK_{a1} = 1,46$; $pK_{a2} = 4,40$), que forma compuestos solubles en solución acuosa con las sales de K^+ y Na^+ y otros menos solubles con metales alcalinotérreos,⁷⁷ se encuentra presente en algunas vegetales, legumbres, frutas, cereales, cerveza de raíz, chocolates, leche de soya, etc.⁷⁸



Figura 8. Estructuras del ácido oxálico y el ion oxalato.⁵⁰

La **tabla 8** reúne las constantes de acidez del ácido oxálico a diferentes condiciones.

Tabla 8. Constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ - ácido oxálico (H_2L), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.^{79,80}

Condiciones experimentales	pK_{a1} (3s)	pK_{a2} (3s)	Referencia
KCl 3,0 M/25°C	1,20	3,77	35
KCl 3,0 M/25°C	1,31(2)	3,78(4)	58
KCl 3,0 M/25°C	1,47(2)	3,63(2)	59
KCl 3,0 M/25°C	1,277(8)	3,790(8)	60
KCl 0,15 M/ 37 °C	-	3,99	69
KCl 0,20 M / 25 °C	1,20	3,82	73
KCl 0,20 M / 25°C	1,14	3,85	76
KCl 3,0 M/25°C	1,27(1)	3,93(4)	79
KCl 3,0 M/25°C	1,24(2)	3,73(1)	81
KCl 3,0 M/25°C	1,22(4)	3,76(2)	82
KCl 0,1 M/ 25 °C	-	3,86	83
KCl 0,1 M/ 25 °C	-	3,79(6)	84

Nota: la bibliografía no reporta los errores de los pK_a de la tabla

Se observa gran similitud entre los valores de los pK_a reportados, a pesar emplear escalas de actividades diferentes.

1.5 Características espectroscópicas del vanadio(III)

Los diversos arreglos entre los átomos de una molécula son responsables del comportamiento químico y físico de un compuesto. En el caso de las transiciones electrónicas de complejos metálicos, la formación de cromóforos está determinada por la estructura electrónica del estado fundamental de la molécula y de la ubicación de los estados excitados.⁵⁸

La espectroscopia UV – visible resulta una herramienta de gran utilidad para la caracterización de complejos que no se han aislado. El cambio en las bandas de absorción, tales como, ensanchamiento, corrimiento a valores de mayor o menor longitud de onda (λ), aumento ó disminución de la intensidad de la absorbancia, son resultados de que, en el átomo metálico central está ocurriendo un cambio químico y que posiblemente se encuentre asociado a la coordinación de uno o más ligandos al centro metálico. En algunos casos, los cambios en el espectro también pueden originarse debido a cambios en el estado de oxidación. Por otra parte, resulta muy

común observar la aparición de bandas generalmente de alta intensidad, las cuales corresponden a transferencias de carga entre orbitales del ligando y orbitales del metal.⁵⁸

Es importante conocer que la intensidad de las bandas en un espectro electrónico puede ser explicadas a través de las reglas de selección, la cuales permiten predecir que: a) no pueden ocurrir transiciones con cambios en la multiplicidad de spin (prohibidas por el spin) y b) en todas las moléculas con centro de simetría están prohibidas las transiciones por la paridad, (g→g) o (u→u), (prohibidas por Laporte). Transiciones prohibidas por el spin y por Laporte son de baja intensidad, por el contrario las permitidas por ambas leyes poseen coeficientes de absorción molar elevados.⁵⁸

La configuración electrónica del vanadio cero valente es $[\text{Ar}]3d^34s^2$, por lo tanto, para el V(III) la configuración electrónica de la última capa de valencia corresponde a un d^2 (t_{2g}^2, e_g^0), en geometría octaédrica. El término espectroscópico fundamental para esta configuración es ${}^3F(T_{2g})$ la cual se desdobra en tres estados excitados que son ${}^3T_{2g}$ y ${}^3A_{2g}$ del término F y ${}^3T_{1g}$ del término espectral P. Este efecto se muestra en el siguiente diagrama de Orgel, las líneas punteadas corresponden al estado fundamental del ión libre, y las líneas continuas señalan el desdoblamiento en los niveles de energías del estado fundamental al estado excitado.⁵⁸

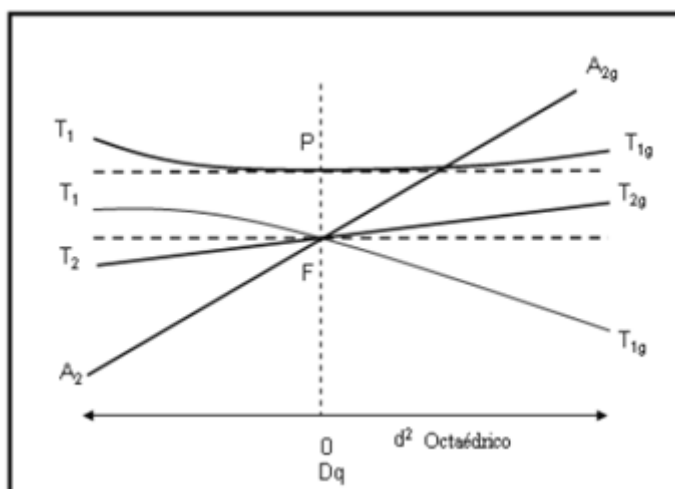


Figura 9. Diagrama de Orgel para un ion d^2 de configuración octaédrica.⁵⁸

En el diagrama de Orgel se observa que hay tres transiciones posibles, la de menor energía, que aparece a mayor longitud de onda, corresponde a la transición de ${}^3T_{1g}(F)$ a ${}^3T_{2g}(F)$ ($\lambda = 595 \text{ nm}$)¹⁴ y posee un coeficiente de extinción molar $\epsilon = 6,0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; la segunda ocurre como consecuencia de la transferencia electrónica del ${}^3T_{1g}(F)$ a ${}^3T_{1g}(P)$,¹¹ aparece en 400 nm con $\epsilon = 9,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, y la tercera banda, la más energética, la cual envuelve dos electrones en e_g^2 , no se observa en el intervalo de 300 – 800 nm, y emerge como una banda muy intensa en la región ultravioleta.⁸⁵

Aparte de los bandas de transición d – d ya señaladas, también pueden aparecer otras como consecuencia de la coordinación de los ligandos, por ejemplo bandas de transferencia de carga ligando – metal y otras que aparecen como consecuencia del número de coordinación.⁸⁵

1.5.1 Bandas de transición d – d en compuestos heptacoordinados

A lo largo de los años muchos investigadores se han encontrado con sistemas de vanadio(III) que forman complejos con números altos de coordinación, como por ejemplo complejos heptacoordinados. Ahora bien, en pro de diferenciar entre compuestos de NC 6 y NC 7 se ha hecho común el uso de técnicas espectroscópicas, como absorción UV – visible, ya que diferentes autores han observado que exclusivamente en complejos heptacoordinados aparece una banda característica entre 700 y 800 nm. Por lo que este criterio ha sido aplicado para asignar números de coordinación a complejos que aún no han sido aislados.⁸⁶

Kanamori estudió diferentes ligandos aminopolicarboxílicos y encontró diferencias entre los ligandos estudiados,⁸⁷ entre ellos se tiene los espectros de absorción para el complejo hexacoordinado con (tmdta), $[V(tmdta)]^-$ y el complejo heptacoordinado con (edta), $[V(edta)(H_2O)]^-$, los cuales se muestran en la **figura 10**.

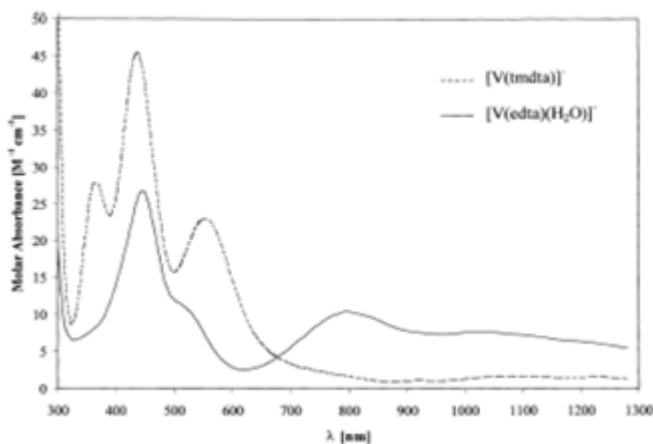


Figura 10. Espectro de absorción UV – visible para los complejos $[V(tmdta)]^-$ y $[V(edta)(H_2O)]^-$ ⁸⁷

En la **figura 10** se puede observar la banda que se forma en ~ 800 nm como consecuencia de la heptacoordinación del complejo con edta, mientras que el complejo hexacoordinado mantiene las bandas en 595 nm y 400 nm descritas anteriormente como transiciones d – d.⁵⁸

Este efecto se puede explicar por el tipo de desdoblamiento que sufren los orbitales cuando la molécula toma alguna conformación mayor a la octaédrica, lo cual se puede observar en la **figura 11**.⁵⁸

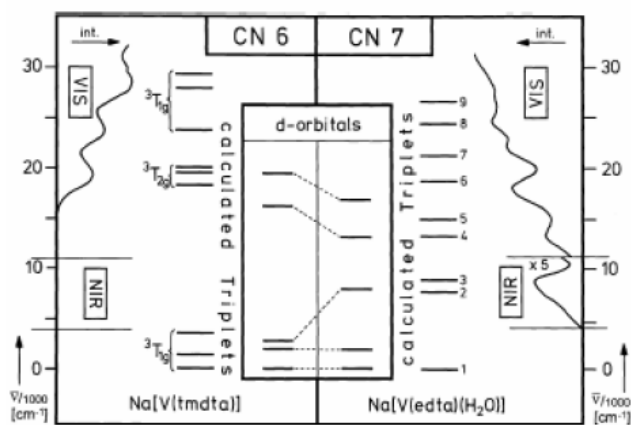


Figura 11. Espectro de absorción de microcristales de Na[V(tmdta)] (izquierda), y Na[V(edta)(H₂O)] (derecha).⁸⁷

En la **figura 11** se observa cómo ocurre un rompimiento de la degeneración del estado triplete ${}^3T_{1g}(F)$ cuando se pasa de un configuración octaédrica a un estado de mayor geometría. Esto origina una nueva transición que es la responsable de la banda entre 700 – 800 nm.⁵⁸

1.5.2 Bandas de transferencia de carga relacionadas con el dímero V-O-V

Los oxo - complejos de vanadio(III) han sido un tema de considerable importancia en los últimos años, motivado por el interés de su estructura, propiedades magnéticas y espectroscópicas. El espectro electrónico de todos los complejos oxo- enlazados exhiben una intensa banda de absorción máxima ($\epsilon > 3000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) en la región visible.⁸⁸ La formación del dímero, que da color marrón oscuro a la solución, viene acompañado con la aparición de dos bandas una alrededor de 500 - 530 nm (mayor intensidad) y otra cerca de 620 nm.⁵⁸

1.6 Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas en estudio.

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

1.6.1 Complejos de V(III) con 8-hidroxiquinolina

En la siguiente tabla se reúnen los valores de las constantes reportadas en la bibliografía para el sistema $\text{H}^+ - \text{V(III)} - 8\text{-hidroxiquinolina}$.⁴⁶

Tabla 9. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ (3s) del sistema $\text{H}^+ - \text{V(III)} - 8\text{-hidroxiquinolina}$ reportadas en la bibliografía (KCl 3,0 M a 25 °C).⁴⁶

Equilibrium	$\log \beta_{pqr}$ (3s)
$\text{V}^{3+} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{V(OH)L}]^+ + 2\text{H}^+$	8,7 (1)
$\text{V}^{3+} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{V(OH)}_2\text{L}] + 3\text{H}^+$	5,85 (8)
$\text{V}^{3+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons [\text{VL}_2]^+ + 2\text{H}^+$	17,9 (3)
$\text{V}^{3+} + 3\text{HL} \rightleftharpoons [\text{VL}_3] + 3\text{H}^+$	25,8 (máx. 26,1)
Dispersion (σ)	0,043

1.6.2 Complejos de V(III) con el ácido cítrico (H_3L)⁵⁸

En el año 2006, F.L. Da Costa realizó el estudio de la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido cítrico utilizando medidas de $emf(H)$, reportando la formación de los complejos:

Tabla 10. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ (3s) del sistema $H^+ - V(III) - \text{ácido cítrico}$ reportadas en la bibliografía (KCl 3,0 M a 25 °C).⁵⁸

Complejos	$\log \beta_{pqr}$
$[V(HL)]^+$	-1,27
VL	-4,62
$[V(HL)_2]^-$	-5,8
$[V(HL)(L)]^{2-}$	-8,44
$[VL_2]^{3-}$	-13,09
$[V(OH)L_2]^{4-}$	-19,02

1.6.3 Complejos de V(III) con el ácido fosfórico (H_3L)⁸⁰

R. Haushalter y col.,⁸⁹ sintetizaron complejos de V(III) empleando fosfato como ligando, y obtuvieron polímeros con unidades hexa- y heptacoordinados, como el monómero $Cs[V^{III}_2(HPO_4)_2(PO_4)(H_2O)]$, el cual corresponde a un octaedro distorsionado de seis oxígenos donadores, con cinco $\{PO_4\}$ y una molécula de agua enlazada **figura 12**.

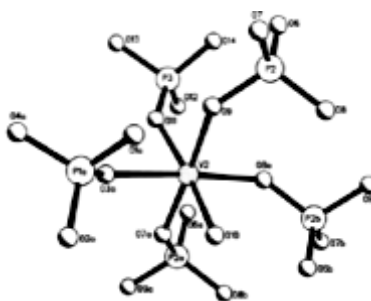


Figura 12. Estructura del complejo $Cs[V^{III}_2(HPO_4)_2(PO_4)(H_2O)]$.⁸⁵

En el año 2006, F.L. Da Costa⁵⁸ realizó estudios referentes a la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido fosfórico utilizando medidas de $emf(H)$ y medidas de UV-Vis, reportando la formación de los complejos:

Tabla 11. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ (3s) del sistema H^+ -V(III)– ácido fosfórico reportadas en la bibliografía (KCl 3,0 M a 25 °C).⁵⁸

Complejos	$\log \beta_{pqr}$
$[V(H_2L)]^{2+}$	1,01
$[V(L)(H_2L)]^-$	-0,4
$[V(HL)]^+$	-1,21
$[V(HL)_2]^-$	-2,44

1.6.4 Complejos de V(III) con el ácido láctico (HL)

F.L. Da Costa⁵⁸ en el 2006, realizó estudios sobre la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido láctico, empleando medidas de $emf(H)$ reportando la formación de las especies:

Tabla 12. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ (3s) del sistema H^+ -V(III)– ácido láctico reportadas en la bibliografía (KCl 3,0 M a 25 °C).⁵⁸

Complejos	$\log \beta_{pqr}$
$[VL]^{2+}$	0,06
$[VL(OH)]^+$	-2,28
$[V(H_2L)]^{2+}$	-7,77

1.6.5 Complejos de V(III) con el ácido oxálico (H_2L)⁸⁰

Bricual y col.⁸⁰ en el año 2004, estudiaron el sistema H^+ -V(III)–ácido oxálico, empleando medidas de $emf(H)$ reportando la formación de las especies:

Tabla 13. Constantes de formación $\log \beta_{\text{pqr}}$ (3s) del sistema $\text{H}^+ \text{-V(III)- ácido oxálico}$ reportadas en la bibliografía (KCl 3,0 M a 25 °C).⁵⁸

Complejos	$\log \beta_{\text{pqr}}$
V(OH)L	0,967
$[\text{V(OH)L}_3]^{-4}$	1,15
$[\text{V(OH)L}_2]^{-2}$	1,6
$[\text{VL}]^+$	5,16
$[\text{VL}_2]^-$	6,37
$[\text{VHL}]^{2+}$	6,84
$[\text{VL}_3]^{-3}$	7,23
$[\text{V(OH)}_2\text{L}]^-$	-4,76

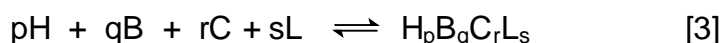
1.7 Antecedentes bibliográficos de estudios de complejos ternarios de Vanadio (III)- 8-hidroxiquinolina con los ácidos: cítrico, fosfórico, láctico y oxálico.

No existe bibliografía sobre la formación de complejos ternarios de V(III)- 8-hidroxiquinolina con los ácidos: cítrico, fosfórico, láctico y oxálico; de allí la motivación para la realización de este trabajo.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes como un ácido, un metal y dos ligandos cuyas concentraciones son H, B, C y L respectivamente, para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_rL_s$ (brevemente (p, q, r, s)) según la reacción de equilibrio [3] en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) según la ecuación [4].



$$C_{pqrs} = \Phi_{pqrs}^{-1} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r l^s \quad [4]$$

Siendo h, b, l, s las concentraciones en el equilibrio del ácido, metal y ligando; p, q, r y s los coeficientes estequiométricos del ácido, metal y ligandos, C_{pqrs} la concentración en el equilibrio de un complejo (p,q,r,s), β_{pqrs} la constante de formación del complejo $H_pB_qC_rL_s$ y Φ_{pqrs} el producto de los coeficientes de actividad media.⁸⁰

La ley de acción de masas permite realizar cálculos y predicciones sobre el equilibrio químico de una reacción; ya que establece que para una reacción reversible en equilibrio en condiciones de presión y temperatura determinadas, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos adquieren un valor constante, es decir, predomina una especie determinada. De lo anterior deriva la importancia de conocer las concentraciones en equilibrio de las especies existentes en un sistema en solución.⁸⁰

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Desde los años cincuenta se ha desarrollado el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución. En lugar de agua como disolvente, se utiliza una disolución concentrada de una sal inerte, como KCl 3,0 M, manteniendo la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , V^{3+} , HC, H_nL y

productos (p, q, r, s) mucho más baja que los iones del medio, es decir K^+ y Cl^- , con lo que resulta posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nerst, etc.⁹⁰

Experimentalmente se ha demostrado que en presencia de un electrolito inerte de concentración elevada, es decir, un medio iónico, los coeficientes de actividad permanecen constantes y por definición iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, de tal manera que las constantes de estabilidad que se obtengan en la escala de actividades de un medio iónico determinado, resultan ser cantidades termodinámicas referidas a un estado normal en el cual los coeficientes de actividad son unitarios a una concentración nula de especies reaccionantes (dilución infinita), de forma análoga a la tradicional escala de actividades de agua.⁹¹

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, y cada una posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad porque cuanto mayor sea su valor, mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.²⁰

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor sea la cantidad de calor que se libera, mayor será la estabilidad de los productos de reacción. Mientras mayor sea el desorden de los productos en relación con los reactivos, mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción así como también la estabilidad de los productos.²⁰ La constante de estabilidad relaciona estos cambios de energía, mediante la ecuación [5].

$$\Delta G_{pqrs} = -RT \ln \beta_{pqrs} \quad [5]$$

Los cambios de entropía involucrados en la formación de complejos, pueden calcularse a través de la ecuación [6]. Tales cambios derivan de la energía de solvatación, así como también de los cambios energéticos producidos por la ruptura de

enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.^{20,92}

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{pqrs} - \Delta G_{pqrs}}{T} \quad [6]$$

Por otra parte, la estabilidad de muchos complejos también se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. Finalmente el coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal; este coeficiente depende del radio y la carga del ión, la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito.^{20,92}

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Determinar por medio de medidas de $emf(H)$ (KCl 3,0M, 25°C), las constantes de formación de los complejos ternarios de V(III) y 8-hidroxiquinolina en componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III) – HC - H_3L , HC = 8-hidroxiquinolina; H_3L = ácido cítrico, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III) – HC - H_3L , HC = 8-hidroxiquinolina; H_3L = ácido fosfórico, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III) – HC - HL, HC = 8-hidroxiquinolina; HL = ácido láctico, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III) – HC - H_2L , HC = 8-hidroxiquinolina; H_2L = ácido oxálico, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.

4.1 Reactivos

- HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 0,1 M.
- KCl Riedel de – Haën.
- 8-hidroxiquinolina Merck.
- Citrato de sodio . 2H₂O Scharlau p.a.
- Lactato de sodio, solución al 50% extra puro. (Riedel-De Haen).
- Fosfato de sodio (Riedel De Haen).
- Oxalato de sodio, (analar. p.a.).
- VCl₃ Mrck.
- N₂ libre de O₂ y CO₂.
- Agua tridestilada.

4.2 Disoluciones

{mi} ≡ disolución de medio iónico KCl 3,0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, una disolución y su aforó en atmósfera de N₂.

{H} ≡ disolución de (K, H)Cl 3,0 M, H₀ M en H⁺, igualmente por pesada de KCl y luego se agregó la ampolla de HCl, se realizó el aforo en atmósfera de N₂ y se normalizó vs. KHCO₃ recristalizado y seco.

{OH} ≡ disolución de K(OH,Cl) 3,0 M, A₀ M en OH⁻, igualmente por pesada de KCl y después se agregó la ampolla de KOH, luego se aforó en atmósfera de N₂ y se normalizó en medio ácido frente a ftalato ácido de potasio.

{V³⁺} ≡ disolución de V(III) se preparó por pesada de la sal VCl₃ y posteriormente se normalizó.

Para el caso de los ligandos, se prepararon disoluciones madres de cada uno de ellos en KCl 3,0 M.

Los ligandos se emplearon por pesada directa del producto comercial.

4.3 Materiales utilizados

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20.
- *pH*-metro Orion modelo 520 A.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- Frascos lavadores de N₂.
- Material volumétrico calibrado.
- Reactor Metrohm con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable.
- Balanza AdventurerOhaus de apreciación 0,0001g.
- Pipetas Corning de 2; 4; 5; 10; 15; 50 y 100 mL.
- Bureta Kimax de 25 mL.
- Agitador magnético de 1”.
- Controlador de temperatura Cole-Parmer. Polystat.

4.4 Instrumento de medida

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de 100mL y es termostatzado a 25 °C. El sistema de medidas de $emf(H)$ utilizado es el siguiente:⁹³

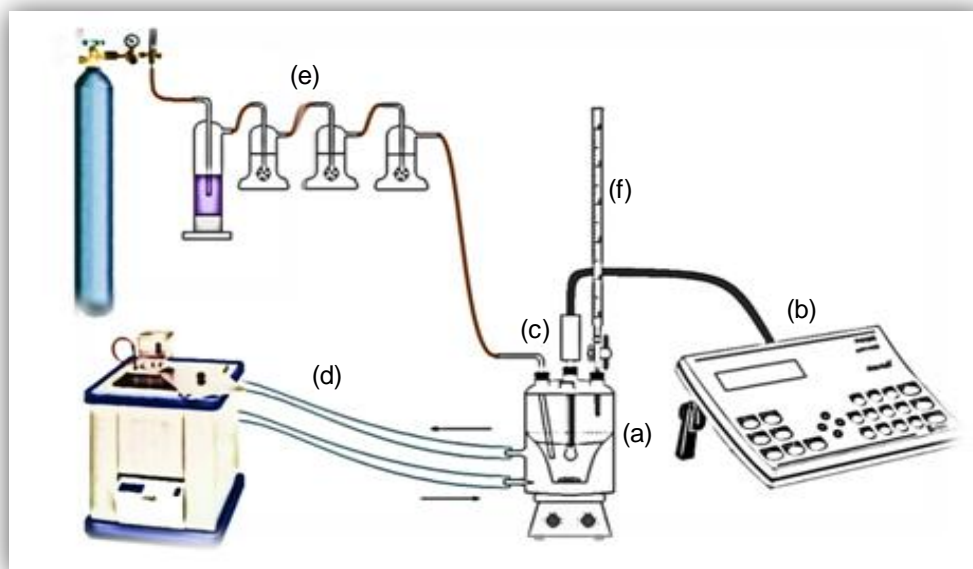


Figura 13. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$.

- (a) vaso de reacción de 100 mL Metrohm EA 876-20,
 (b) pH-metro, (c) pila [7], (d) termostato de agua,
 (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.

4.5 Medidas de $emf(H)$

La medida de $emf(H)$ es un método muy eficiente para determinar constantes de estabilidad, y resulta muy conveniente puesto que también permite medir, al menos una concentración en equilibrio de las especies iónicas presentes en disolución con mayor exactitud. Para este trabajo en particular, la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinará mediante la pila [7], donde $REF = KCl\ 3,0M/KCl\ 3,0M, AgCl/Ag$:^{76,79}



[7]

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

A la temperatura de trabajo (25 °C) se puede determinar el potencial (mV) de la pila [8] por medio de la siguiente ecuación:

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

donde:

E_0 = potencial normal de la pila.

J = constante relacionada con el potencial de unión líquida.

En disoluciones que sólo contengan ácido o una base fuerte, se cumple el balance de protones por medio de la ecuación [9].⁹⁴

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

Y si el $pH < 7$, se igualan las concentraciones ($h = H$) y la ecuación [9] se transforma en lo siguiente [10].

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

De esta manera, al valorar una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución de {OH} se puede comprobar el correcto funcionamiento de la pila [6] cuando se alcanza el punto de equivalencia.⁷⁶

4.6 Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$ se realizaron valorando la solución contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de otra solución que se añadió 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 una serie de frascos lavadores, con lo que se mantuvo la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

Los experimentos realizados constaron de dos etapas:

Etapa 1: consistió en una titulación ácido – base que permitió la determinación de los parámetros de la ecuación [10], es decir, E_o y J . Para lo cual se valoró una alícuota de solución $\{H\}$ por adición sucesiva de la disolución $\{OH\}$ hasta que se alcanzó el punto de equivalencia.

En cuanto a la etapa 2, se tiene que fue dependiente del sistema en estudio.

Etapa 2 (sistema H^+ -ligando): se añadió una alícuota de ligando y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución de $\{OH\}$ a partir de lo cual se obtuvieron valores de $\log \beta$ que posteriormente dieron lugar a los valores de constantes de acidez.

Etapa 2 (sistema H^+ - V^{III} -8-hidroxiquinolina-ligando): se añadió en el reactor una alícuota de 5 mL de V^{III} , una alícuota del 8-hidroxiquinolina y una alícuota del ligando H_nL respectivamente, valorando posteriormente la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$. A partir de esto se determinaron constantes de formación de los complejos ternarios en términos de $\log \beta$, teniendo en cuenta las distintas relaciones empleadas V^{III} :8-hidroxiquinolina:ligando $R = 1:1:1, 1:1:2$ y $1:2:1$.

4.7 Análisis de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, L, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ donde $ns = n^\circ$ de experimentos, y $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento, se trataron utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁹⁵

Para la etapa 1, los valores de E_o y J de la pila [10] se obtuvieron por minimización de la siguiente función:

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [11]$$

Para la etapa 2, los datos de forma similar al caso anterior, se analizaron mediante el programa LETAGROP,⁹⁵ minimizando la función [12] donde, $Z_C (= (h - H) / C)$ ó $Z_B (= (h - H) / B)$ será el número medio de protones disociados por mol ligando y de metal respectivamente.

$$U_2 = \Sigma (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [12]$$

Z_C^* y Z_B^* representaron los valores calculados según el modelo de nk especies (p, q, r, s, β_{pqrs}) $_{nk}$ en cada caso.

La suma de mínimos [12], se pudo considerar como una función [13] de las constantes de estabilidad β_{pqrs} y de los posibles errores sistemáticos que se han podido cometer en la determinación de los parámetros de E_o y J , o bien en las concentraciones totales H, B, L y C de cada uno de los reactivos involucrados:

$$U = U [(\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}] \quad [13]$$

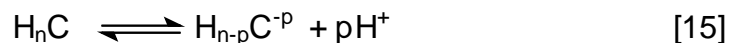
Variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo (p, q, r, s, β_{pqrs}) $_{nk}$ que en el último término pudo incluir todas las especies posibles, hasta que se alcanzó un mínimo para [13] o bien para la desviación típica o estándar [14], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [14]$$

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 Constantes de acidez de los ligandos

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron empleando el siguiente nivel de reacción.



Donde:

p: número de protones disociados

H_nC: forma abreviada del ligando y nivel de referencia

n: es un valor que dependerá de la cantidad de protones que pueden disociarse. En este caso, $n = 1$ para 8-hidroxiquinolina y ácido láctico, $n=2$ para el ácido oxálico y $n=3$ para el ácido cítrico y el ácido fosfórico.

5.1.1 Sistema H⁺ - 8-hidroxiquinolina- (HC)

Los datos del sistema H⁺-8-hidroxiquinolina (HC) fueron analizados empleando el programa computacional LETAGROP minimizando la función Z_C [11]. En la **figura 14** se observan los resultados obtenidos en términos de la función Z_C vs pH , utilizando el nivel de reacción [15] con $n=1$. Esta curva de trazo continuo fue construida a partir de los valores de las constantes de formación dadas en la **tabla 14** y los puntos son los valores experimentales.

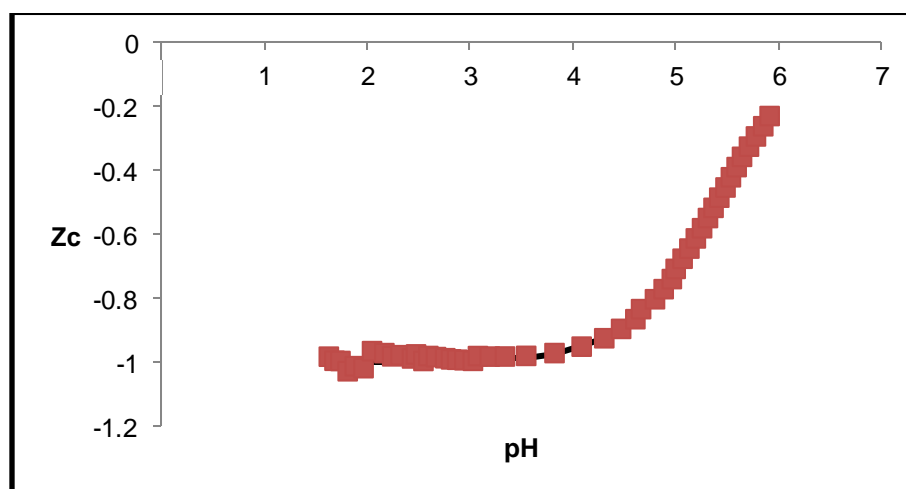


Figura 14. Gráfico de $Z_C(pH)$ del sistema H⁺- HC(8-hidroxiquinolina) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

De la gráfica anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, donde la especie protonada H_2C^+ puede perder dos protones sucesivos para convertirse en la especie neutra HC y el ion C^- respectivamente.

Tabla 14. Constantes de acidez del sistema H^+ - (HC) 8-hidroxiquinolina en términos de $\log \beta_{pr}$ y pK_a en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Reacción	$\log \beta_{pr}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	- 5,39(2)	5,39(2)
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	No determinado	No determinado
Dispersión (σ)	0,021	

El primer valor de pK_a obtenido **tabla 14** corresponde a la desprotonación de la piridina protonada perteneciente a la especie H_2C^+ ; el segundo valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo hidroxilo para formar el ion C^- , en la **tabla 14** se puede observar que este último valor no pudo ser determinado debido a que en este intervalo de pH existen muchos errores experimentales.

A partir del valor de la constante expuesto en la **tabla 14** se construyó el diagrama de distribución de especies de este sistema **figura 15**, donde la intersección de las curvas corresponde al valor del pK_a obtenido.

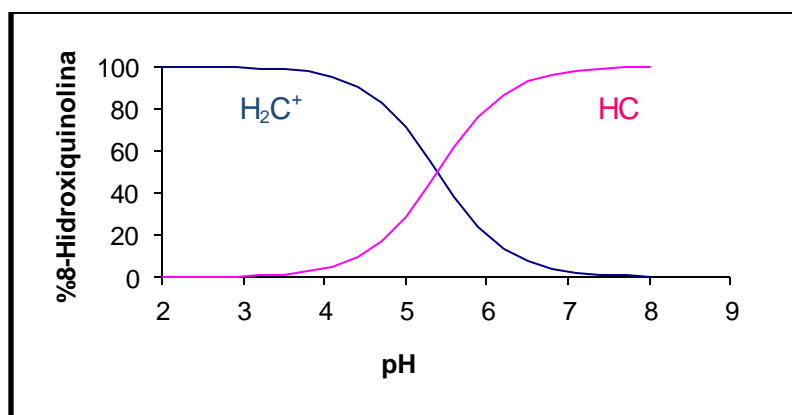


Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - (HC) 8-hidroxiquinolina en KCl 3,0M a 25°C.

De la **figura 15** se tiene que la especie totalmente protonada H_2C^+ es predominante en el intervalo $2 \leq pH \leq 5,5$ y la especie neutra HC a $pH \geq 5,5$.

En la **tabla 15**, se muestran a modo comparativo el valor de pK_a obtenido en este trabajo y el reportado en la bibliografía por Vito L.⁴⁶ observando correspondencia entre los mismos.

Tabla 15. Tabla comparativa de valores de pK_a reportados en la bibliografía para 8-hidroxiquinolina (HC) en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	5,48(2)	5,39(2)
$H_2C^+ \rightleftharpoons C^- + 2H^+$	No determinado	No determinado
Dispersión	0,016	0,021
Referencia	46	Este trabajo

5.1.2 Sistema H^+ - ácido oxálico (H_2L)

Al igual que en el caso anterior en la **figura 16** se puede observar los resultados obtenidos en términos de $Z_L (pH)$ empleando el nivel de reacción [16] con $n=2$. Esta curva de trazo continuo se construyó a partir de los datos de la **tabla 16**.

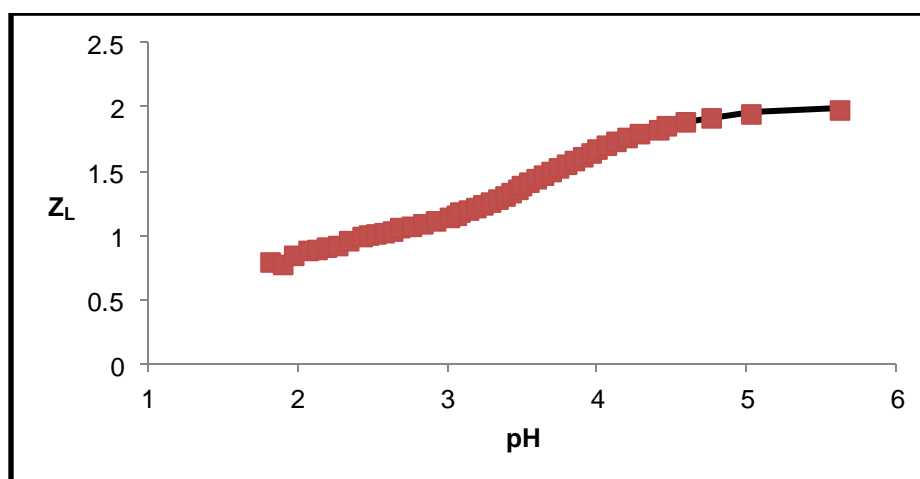
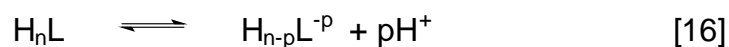


Figura 16. Gráfico de $Z_L (pH)$ del sistema H^+ - H_2L (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se observa un buen ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto.

Tabla 16. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{ps}$ y pK_a , del sistema $H^+ - H_2L$ (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Reacción	$\log \beta_{ps}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-1,321(7)	1,321(7)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-5,038(7)	3,72(1)
Dispersión (σ)	0,009	

El valor obtenido de $\sigma(Z_L)$ muestra el buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 16**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

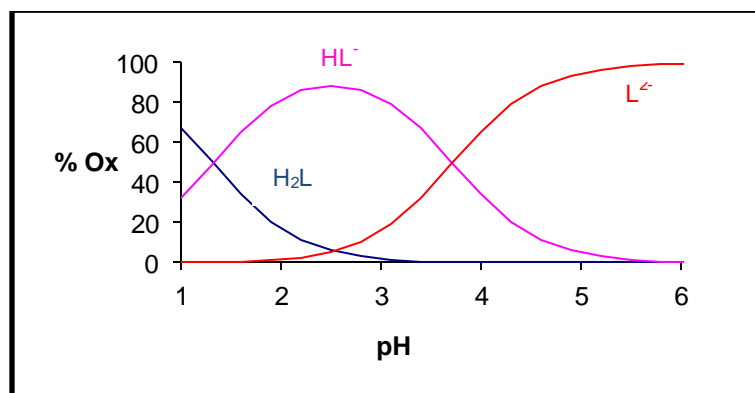


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema del $H^+ - H_2L$ (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

De la figura anterior se observa que la especie H_2L predomina a valores de pH muy ácidos. El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del primer grupo carboxílico para convertirse en la especie HL^- en el intervalo $0 \leq pH \leq 1,3$ (intersección de las curvas de las especies HL^- y H_2L). El segundo valor de pK_a puede observarse en la intersección de las curvas de HL^- y L^{2-} que corresponde a la desprotonación de la

especie HL^- (intervalo $1,3 \leq pH \leq 3,7$) para convertirse en la especie L^{2-} respectivamente.

A modo comparativo la **tabla 17** muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema reportados en la bibliografía con los obtenidos en este trabajo en KCl 3,0M a 25 °C.

Tabla 17. Tabla comparativa de los valores de pK_a , reportados en la bibliografía para el ácido oxálico (H_2L) en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	1,31(2)	1,321(7)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	3,78(2)	3,72(1)
Dispersión	0,016	0,009
Referencia	58	Este trabajo

Los valores obtenidos son bastante similares a los valores reportados en la bibliografía, las diferencias observadas para el segundo valor de pK_a pueden ser atribuidas a errores experimentales.

5.1.3 Sistema H^+ - ácido láctico (HL).

Similar a los sistemas anteriores los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP utilizando el nivel de reacción [16] con $n=1$.

En la **tabla 18**, se muestran las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{ps}$ y pK_a , para este sistema.

La **figura 18** muestra los valores de la función $Z_L(pH)$. La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dado en la **tabla 18** y los puntos

representan los datos experimentales, se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

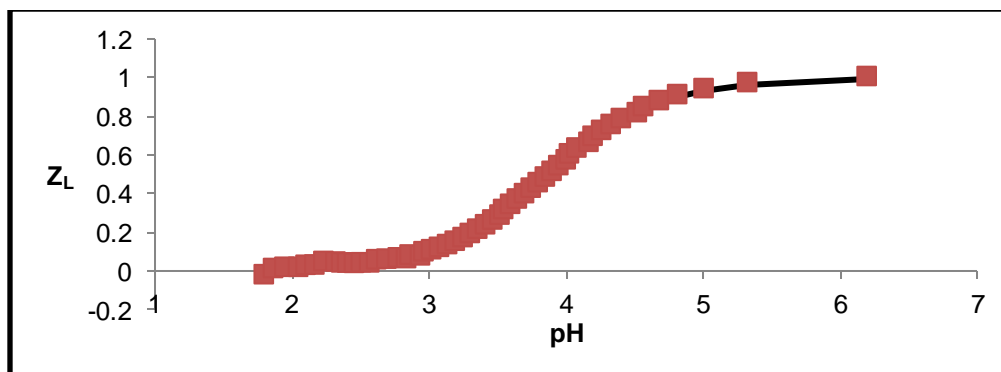


Figura 18. Gráfico de $Z_L(pH)$ del sistema $H^+ - HL$ (ácido láctico) KCl 3,0 M a 25 °C.

Tabla 18. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{ps}$ y pK_a , del sistema $H^+ - HL$ (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Reacción	$\log \beta_{ps}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-3,86(1)	3,86(1)
Dispersión (σ)	0,015	

El pequeño valor de $\sigma(Z_L)$ muestra el buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

A partir del valor de la constante de acidez dada en la **tabla 18** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

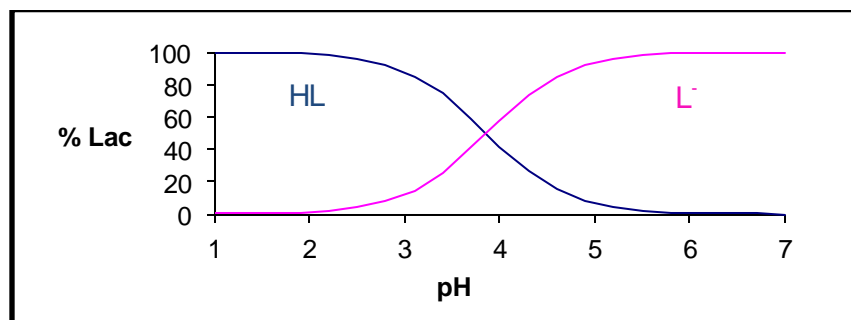


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - HL$ (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

De la figura anterior se observa que la especie HL predomina a valores de pH muy ácidos. El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico para convertirse en la especie L^- en el intervalo $0 \leq pH \leq 3,9$ (intersección de las curvas de las especies HL y L^-).

A modo comparativo en la **tabla 19** se observan el valor de pK_a del ácido láctico reportado en la bibliografía y el valor obtenido en este trabajo.

Tabla 19. Tabla comparativa del valor de pK_a reportado en la bibliografía para el ácido láctico (HL), en KCl 3,0 M a 25°C y el obtenido en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	3,94 (2)	3,86 (1)
Dispersión	0,016	0,015
Referencia	58	Este trabajo

Se observa que la diferencia entre el valor reportado en la bibliografía y el obtenido en este trabajo es pequeña y a su vez puede ser atribuida a errores experimentales.

5.1.4 Sistema H^+ - ácido cítrico (H_3L).

El análisis de los datos de este sistema se realizó de manera similar a los anteriores, empleando el nivel de reacción [16] con $n=3$. Los resultados se muestran en la **figura 20** y la **tabla 20**.

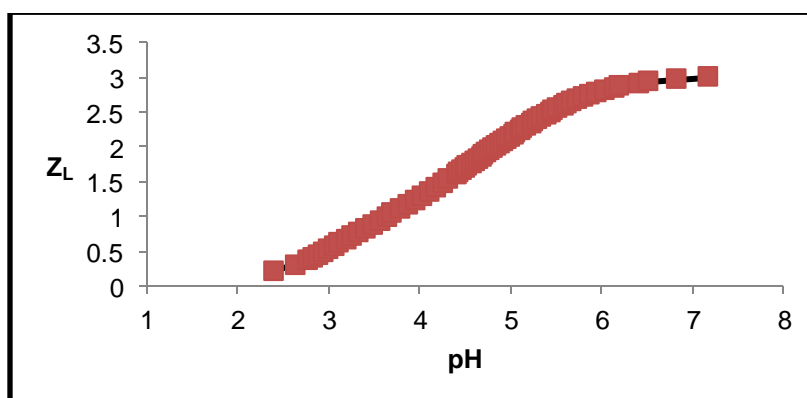


Figura 20. Gráfico de $Z_L (pH)$ del sistema H^+ - H_3L (ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

A partir de la **figura 20** se observa un buen ajuste del modelo propuesto **tabla 20**, con los datos (puntos sobre la curva). La especie más protonada se encuentra a valores de pH más ácidos.

Tabla 20. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{ps}$ y pK_a , del sistema $H^+ - H_3L$ (ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Reacción	$\log \beta_{ps}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	-3,014 (7)	3,014 (7)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	-7,313 (7)	4,30 (1)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	-12,678 (7)	5,36 (1)
Dispersión (σ)	0,009	

De la tabla anterior se observa un buen ajuste expresado en términos de una baja dispersión, $\sigma(Z_L)$.

A partir de los valores de las constantes obtenidos, fue construido el diagrama de distribución de especies, **figura 21**.

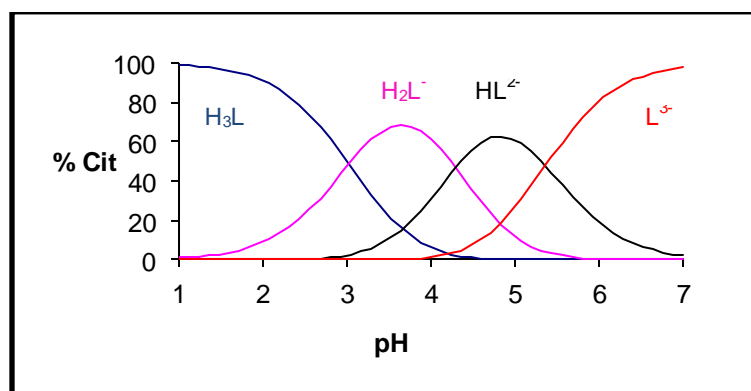


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - H_3L$ (ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

En este diagrama se tiene que la especie H_3L predomina en el intervalo $1 \leq pH \leq 3$, la especie H_2L^- prevalece en el intervalo $3 \leq pH \leq 4,3$ mientras que la especie HL^{2-} se encuentra en mayor proporción en el intervalo de pH $4,3 \leq pH \leq 5,4$ y finalmente la especie L^{3-} es muy abundante a valores de pH mayores a 5,4. La intersección de las curvas representa los valores de pK_a mostrados en la **tabla 20**.

A modo comparativo en la **tabla 21** se exponen los valores de las constantes de acidez de este sistema y los obtenidos en este trabajo en KCl 3,0 M a 25 °C.

Tabla 21. Constantes de acidez en términos del pK_a del sistema H^+ - (H_3L) ácido cítrico obtenidas en este trabajo y reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M a 25 °C.

Equilibrio	pK_a	pK_a
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	3,04 (1)	3,014 (7)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	4,36 (3)	4,30 (1)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	5,45 (4)	5,36 (1)
Dispersión	0,016	0,009
Referencia	58	Este trabajo

Se observa poca diferencia en los valores de pK_a , atribuido probablemente a errores experimentales.

5.1.5 Sistema H^+ - ácido fosfórico (H_3L).

Los resultados del análisis de los datos de este sistema se muestran en la **figura 22** y la **tabla 22**.

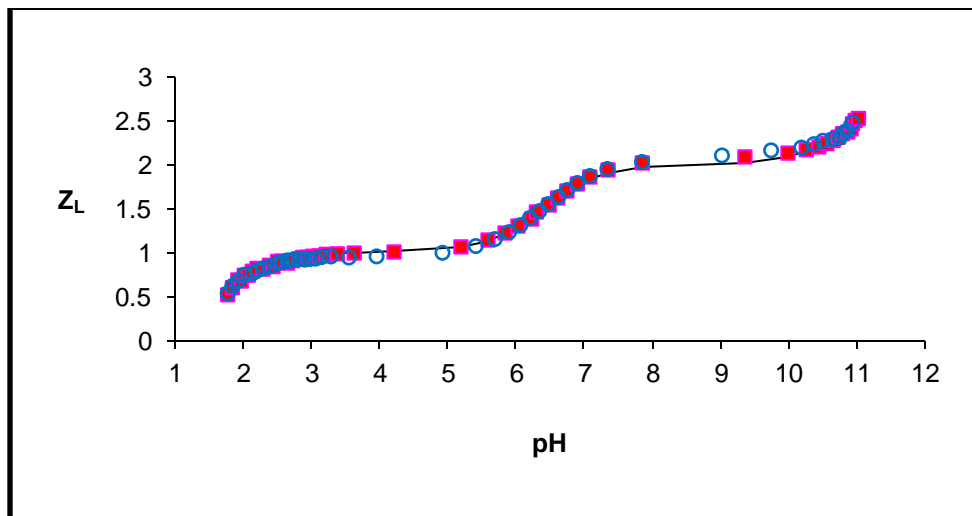


Figura 22. Gráfico de Z_L (pH) del sistema $H^+ - H_3L$ (ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

Del gráfico anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto **tabla 22**, con los datos (puntos sobre la curva). La especie más protonada se encuentra a valores de pH más ácidos.

Tabla 22. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{ps}$ y pK_a , del sistema $H^+ - H_3L$ (ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Reacción	$\log \beta_{ps}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	-1,67(3)	1,67(3)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	-8,08(3)	6,41(4)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	-19,12(4)	11,04(5)
Dispersión (σ)	0,030	

El valor obtenido de $\sigma(Z_L)$ indica un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

A partir de los valores de las constantes dados en la tabla anterior, fue construido el diagrama de distribución de especies, **figura 23**.

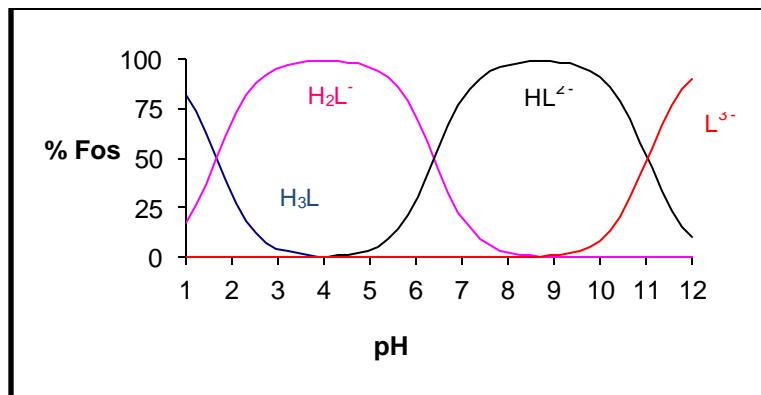


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - H_3L$ (ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

En este diagrama se puede observar como la especie H_3L predomina en el intervalo $1 \leq pH \leq 1,7$, la especie H_2L^- prevalece en el intervalo $1,7 \leq pH \leq 6,4$ mientras que la especie HL^{2-} se encuentra en mayor proporción en el intervalo de pH $6,4 \leq pH \leq 11$ y finalmente la especie L^{3-} es muy abundante a valores de pH mayores a 11. La intersección de las curvas representa los valores de pK_a , dados en la **tabla 22**.

A modo comparativo la **tabla 23** muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 23. Constantes de acidez en términos del pK_a del sistema $H^+ - (H_3L)$ ácido fosfórico obtenidas en este trabajo y reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Equilibrio	pK_a	pK_a
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	1,44 (1)	1,67(3)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	6,32 (1)	6,41(4)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	11,02 (2)	11,04(5)
Dispersión	0,017	0,030
Referencia	60	Este trabajo

Se observa poca diferencia en los valores de pK_a , atribuido probablemente a errores experimentales.

5.2 Constantes de formación de los complejos ternarios

Para el estudio de las constantes de formación de los complejos ternarios de V^{III} con 8-hidroxiquinolina y los distintos ligandos, se emplearon diversas relaciones V^{III} -8-hidroxiquinolina-ligando; las cuales fueron $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$. Para cada una de estas relaciones se minimizó la función $Z_B(pH)$ empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.

5.2.1 Sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina (HC)} - \text{ácido oxálico (H}_2\text{L)}$

Para el caso del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$ (ácido oxálico), los experimentos se realizaron en el intervalo $1 \leq pH \leq 3,3$ debido a la inestabilidad de los potenciales a $pH > 3,3$. En la **figura 24** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde Z_B representa el número de moles de protones disociados por mol de V^{III} . Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 24**, para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto.

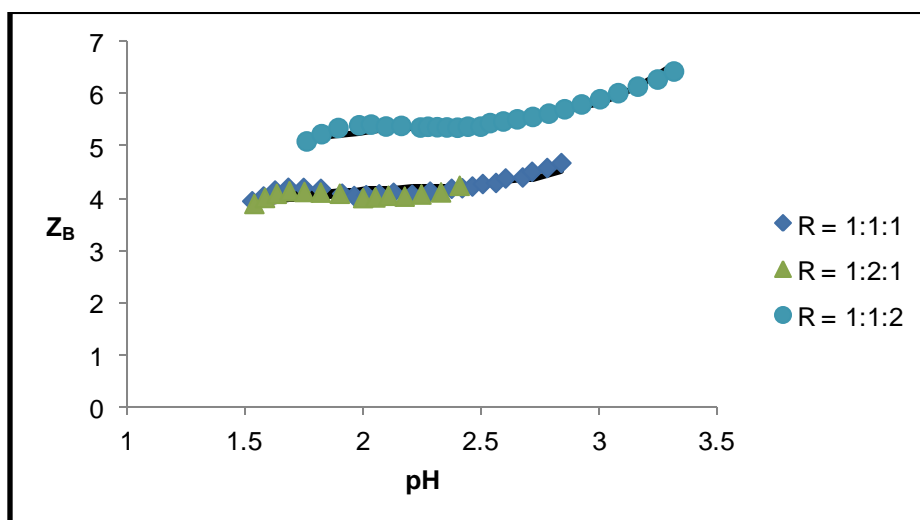


Figura 24. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$ ($HC = 8\text{-hidroxiquinolina}$ y $H_2L = \text{ácido oxálico}$) en $KCl\ 3,0\ M$ a $25\ ^\circ C$.

Tabla 24. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_2L =$ ácido oxálico) en KCl $3,0$ M a 25 °C.

Equilibrio	Especies	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$
$V^{3+} + HC + H_2L \rightleftharpoons [V(C)(L)(OH)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	11,9(2)
$V^{3+} + HC + H_2L \rightleftharpoons [V(C)(L)(OH)_3]^{3-} + 6H^+$	(-6,1,1,1)	5,6(1)
Dispersión (σ)		0,090

En la tabla **24** se puede observar las respectivas constantes de formación de los complejos ternarios y a partir de estas han sido construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las tres relaciones R empleadas:

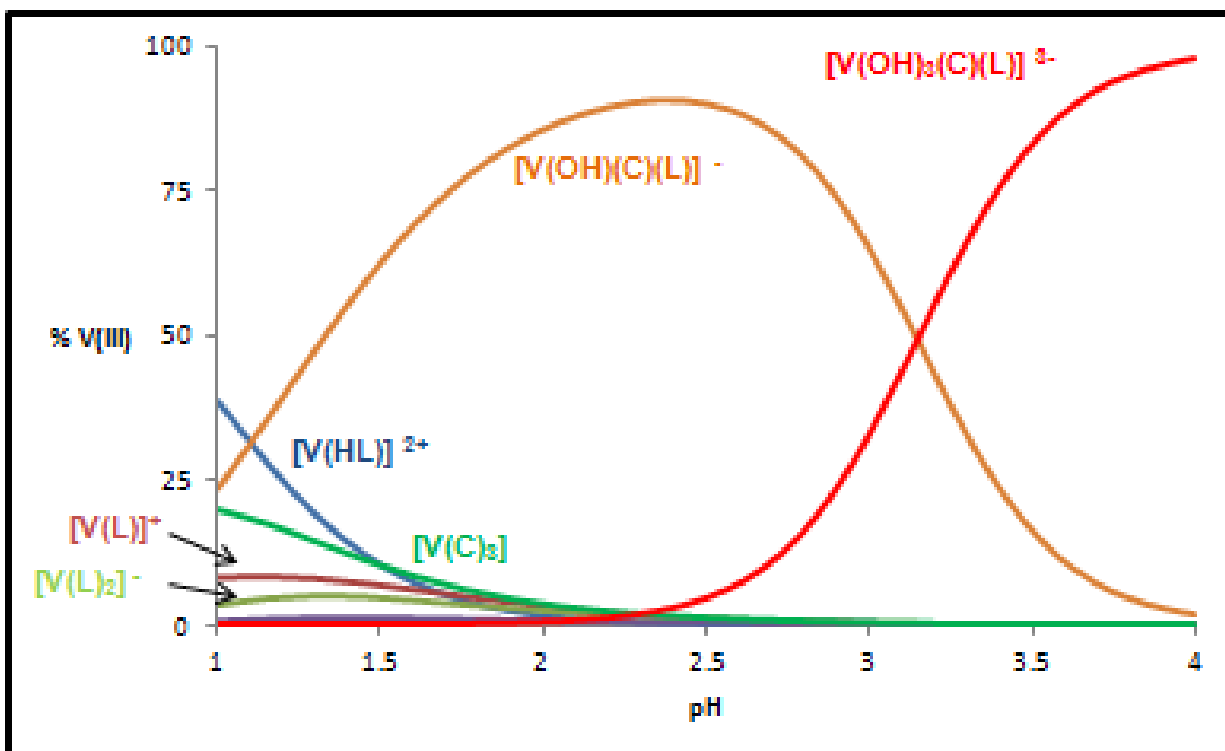


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_2L =$ ácido oxálico) en KCl $3,0$ M a 25 °C, para $R = 1:1:1$.

A partir del gráfico anterior para la relación $R = 1:1:1$, se observa que el complejo ternario más abundante es el hidroxocomplejo $[V(OH)(C)(L)]^-$ el cual predomina en un intervalo de $(1,2 \leq pH \leq 3,2)$, mientras que el hidroxocomplejo $[V(OH)_3(C)(L)]^{3-}$ se encuentra en menor proporción en dicho intervalo y aumenta significativamente a valores de $pH \geq 3,2$. A su vez se observa la existencia de especies como $[V(HL)]^{2+}$, $[V(C)_3]$, $[V(L)_2]^-$ y $[V(L)]^+$ en un intervalo de $(1 \leq pH \leq 2)$ donde las últimas tres especies se encuentran en un porcentaje menor al 20% y la especie $[V(HL)]^{2+}$ presenta mayor proporción (alrededor de 40%) en el intervalo $1 \leq pH \leq 1,2$.

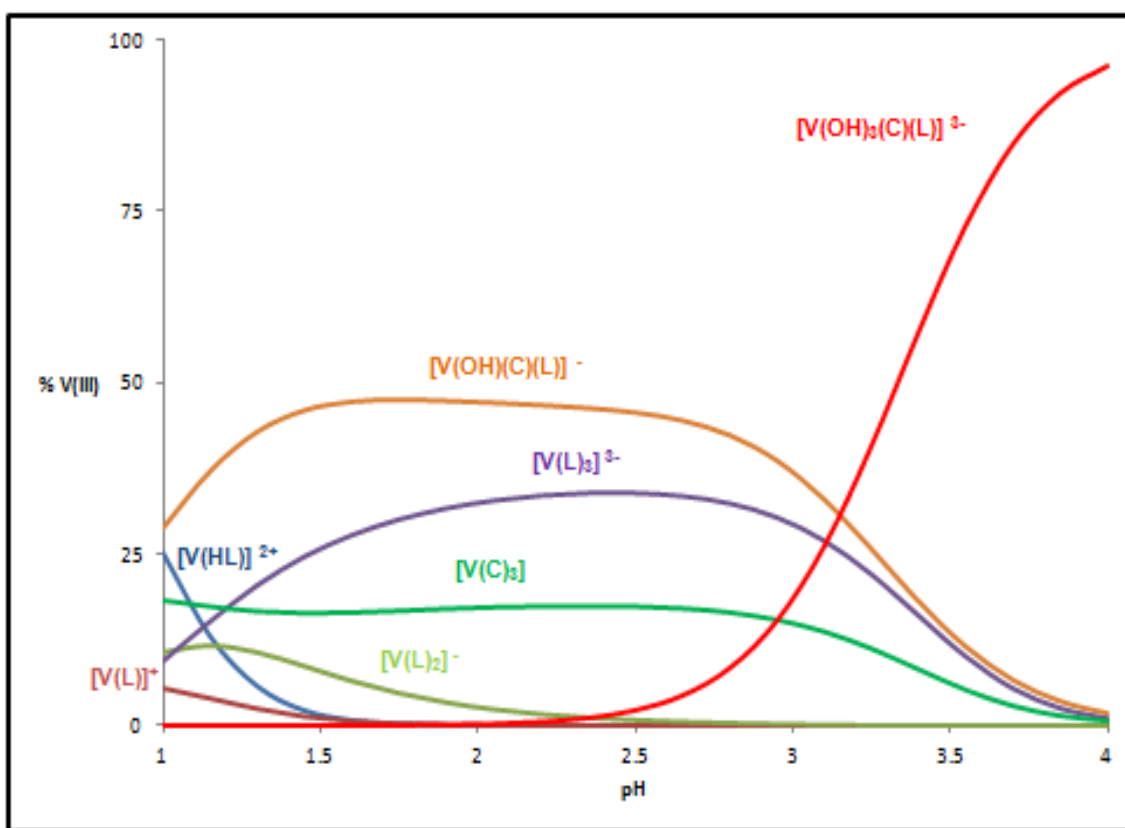


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_2L =$ ácido oxálico) en KCl $3,0$ M a 25 °C, para $R = 1:1:2$.

Al aumentar la concentración de ácido oxálico, es decir al pasar a la relación $R = 1:1:2$, se puede observar que disminuyen las proporciones de los hidroxocomplejos $[V(OH)(C)(L)]^-$ y $[V(OH)_3(C)(L)]^{3-}$, los cuales siguen predominando en los intervalos de pH antes mencionados. A su vez se observa la disminución de la proporción de las

especies $[V(HL)]^{2+}$, $[V(L)]^+$ y $[V(L)_2]^-$ donde las dos primeras aparecen en el intervalo de ($1 \leq \text{pH} \leq 1,5$) y la tercera sigue apareciendo en el intervalo de ($1 \leq \text{pH} \leq 2$), en cuanto a la especie $[V(C)_3]$ se tiene que aumenta el intervalo de aparición ($1 \leq \text{pH} \leq 3$) con una proporción constante de 20% que disminuye dramáticamente alrededor de $\text{pH} = 2,8$. Por último para esta relación $R = 1:1:2$ se tiene que aparece una nueva especie $[V(L)_3]^{3-}$ que en el intervalo ($1,2 \leq \text{pH} \leq 3,2$) presenta un 26% de proporción, mientras que en la $R = 1:1:1$ la existencia de esta especie es prácticamente nula.

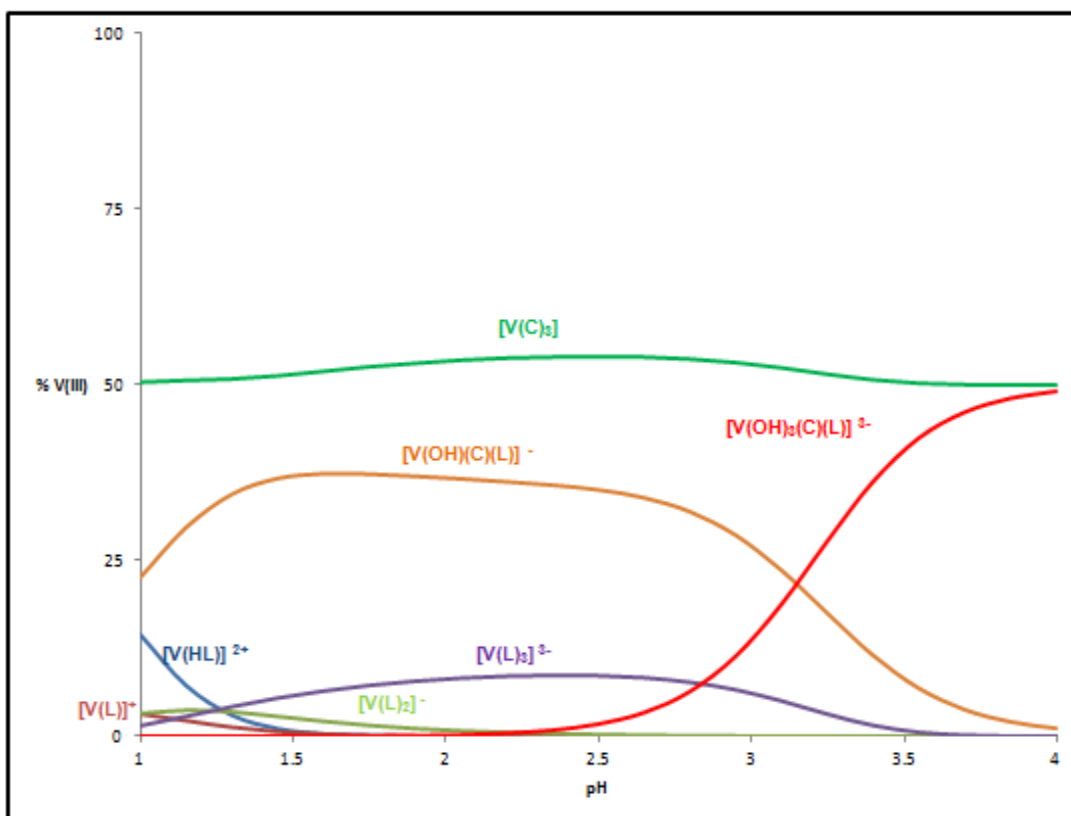


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_2L =$ ácido oxálico) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$, para $R = 1:2:1$.

Finalmente, cuando se duplica la cantidad de HC (8-hidroxiquinolina), es decir, cuando se mantiene la relación $R = 1:2:1$, las proporciones de los hidroxocomplejos $[V(OH)(C)(L)]^-$ y $[V(OH)_3(C)(L)]^{3-}$ disminuyen aún más respecto a las dos relaciones antes estudiadas y solo predomina una especie $[V(C)_3]$ en todo el intervalo de estudio ($1 \leq \text{pH} \leq 4$), en cuanto a la proporción de las especies $[V(HL)]^{2+}$, $[V(L)]^+$, $[V(L)_2]^-$ y

$[V(L)_3]^{3-}$ se observa que disminuyen considerablemente con referencia en la relación anterior $R = 1:1:2$.

5.2.2 Sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina (HC)} - \text{ácido láctico (HL)}$

Los datos del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - HL$ ($HC = 8\text{-hidroxiquinolina}$ y $HL = \text{ácido láctico}$) se analizaron empleando el programa LETAGROP. Los experimentos se realizaron en el intervalo ($1 \leq pH \leq 3$), debido a la formación de un precipitado insoluble a $pH \geq 3$. El modelo de especies que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de la especie $[V(OH)_2(C)(L)]^-$. En la **figura 28** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde Z_B representa el número de moles de protones disociados por mol de V^{III} . Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 25**.

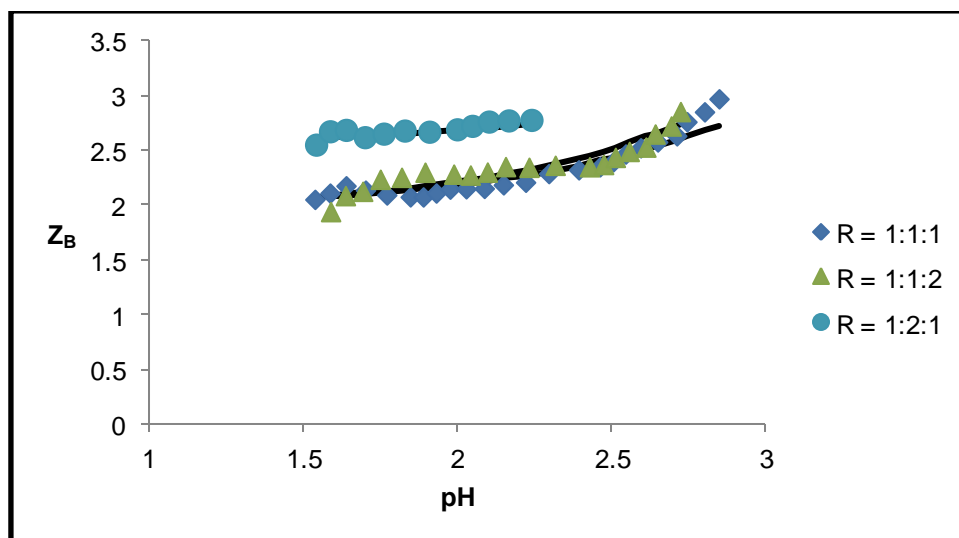


Figura 28. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - HL$ ($HC = 8\text{-hidroxiquinolina}$ y $HL = \text{ácido láctico}$) en $KCl\ 3,0\ M$ a $25\ ^\circ C$.

Tabla 25. Constante de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - HL$ ($HC = 8\text{-hidroxiquinolina}$ y $HL = \text{ácido láctico}$) en $KCl\ 3,0\ M$ a $25\ ^\circ C$.

Equilibrio	Especies	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$
$V^{3+} + HC + HL \rightleftharpoons [V(OH)_2(C)(L)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	4,8(3)
Dispersión (σ)		0,077

A partir de la constante de la tabla anterior se ha construido los distintos diagramas de distribución de especies correspondientes a este sistema para las tres relaciones R empleadas.

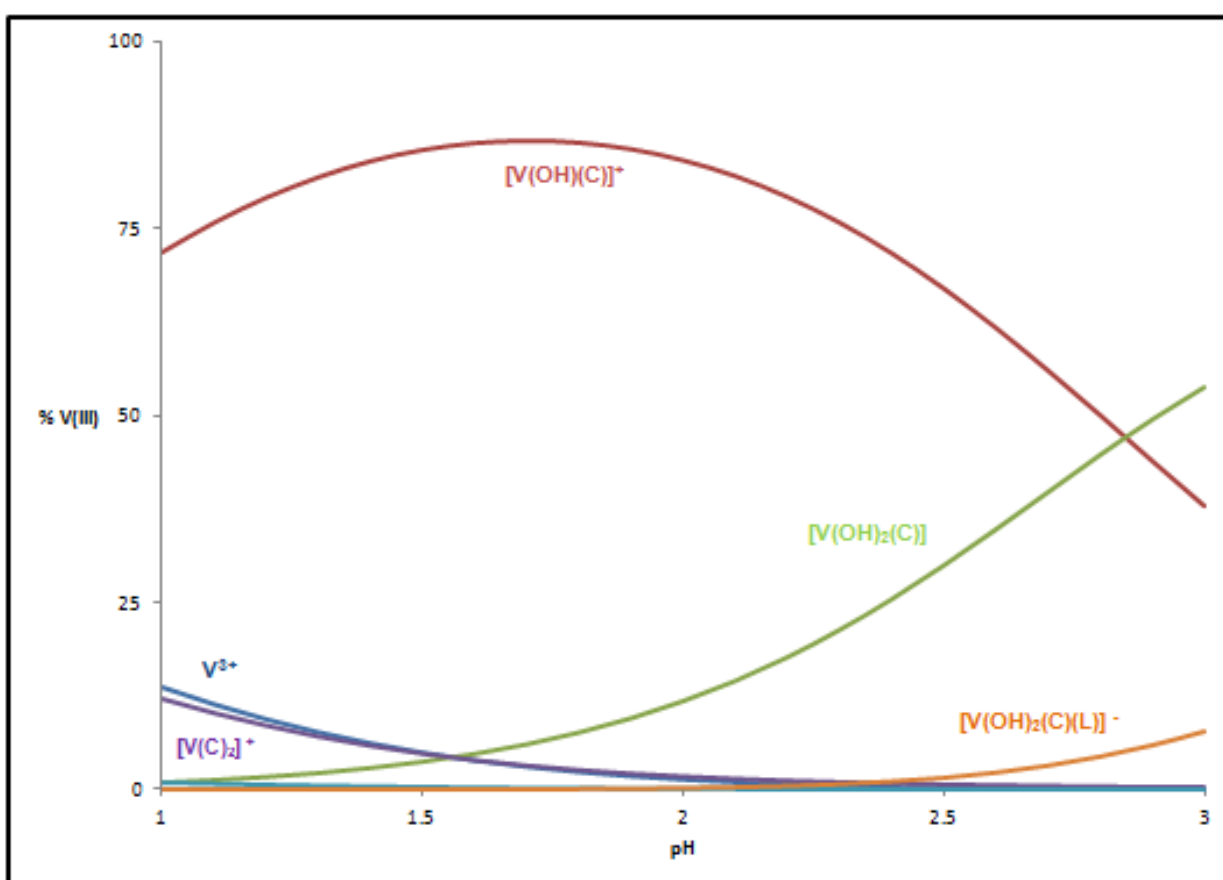


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - V^{III} - HC - HL$ (HC= 8-hidroxiquinolina y HL= ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:1:1$.

En la **figura 29** se observa que el hidroxocomplejo $[V(OH)(C)]^+$ es la especie que predomina prácticamente en todo el intervalo de pH empleado ($1 \leq pH \leq 2,8$) en el

estudio de este sistema ternario, superado solamente por el hidroxocomplejo $[V(OH)_2(C)]$ a $pH \geq 2,8$.

La especie hexaacuo $V(III)$ y las especies $[V(C)_2]^+$ y $[V(OH)_2(C)(L)]^-$ se encuentran en una pequeña proporción ($\leq 12\%$), donde las dos primeras se encuentran en un intervalo de ($1 \leq pH \leq 1,5$) y la última en un intervalo de ($2,5 \leq pH \leq 3$) con una proporción no mayor a 7% aproximadamente.

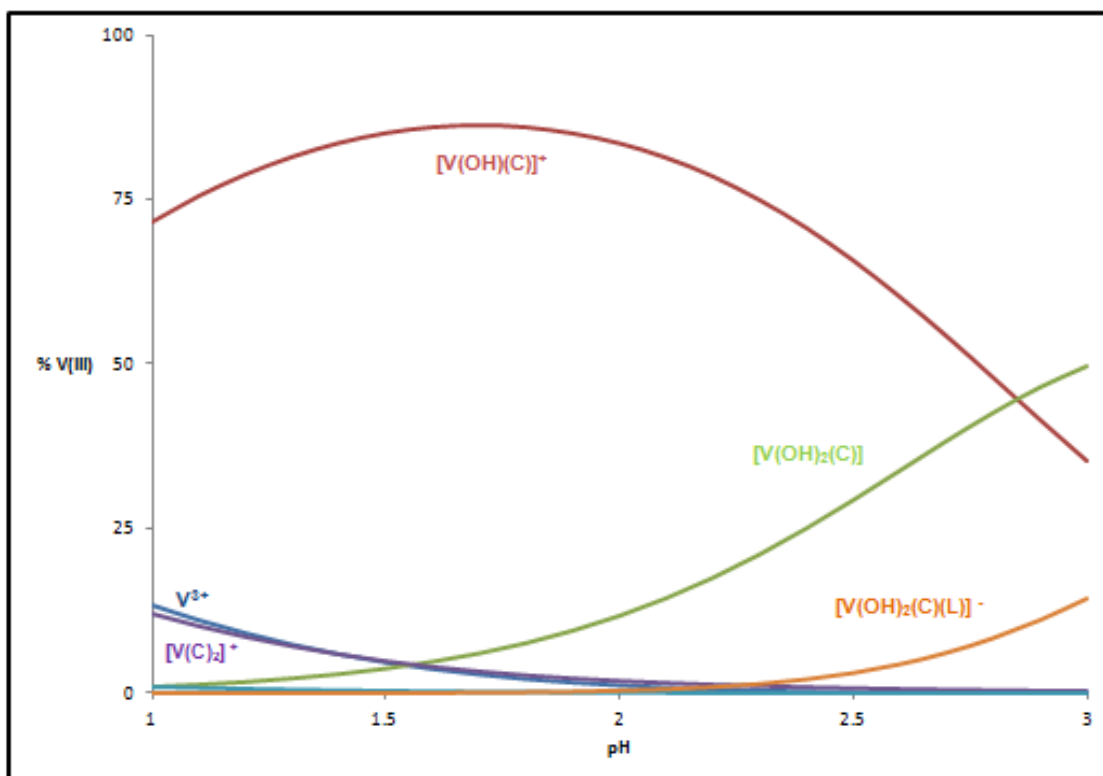


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - V^{III} - HC - HL$ (HC= 8-hidroxiquinolina y HL= ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:1:2$.

Al aumentar la relación $R = 1:1:2$, es decir, la cantidad de ácido láctico en el sistema se observa que las especies $[V(OH)(C)]^+$, $[V(OH)_2(C)]$, $[V(C)_2]^+$ y hexaacuo $V(III)$ existen en la misma proporción en el mismo intervalo de pH que para la relación 1:1:1, mientras que la especie $[V(OH)_2(C)(L)]^-$ aumenta ligeramente su proporción a 15%.

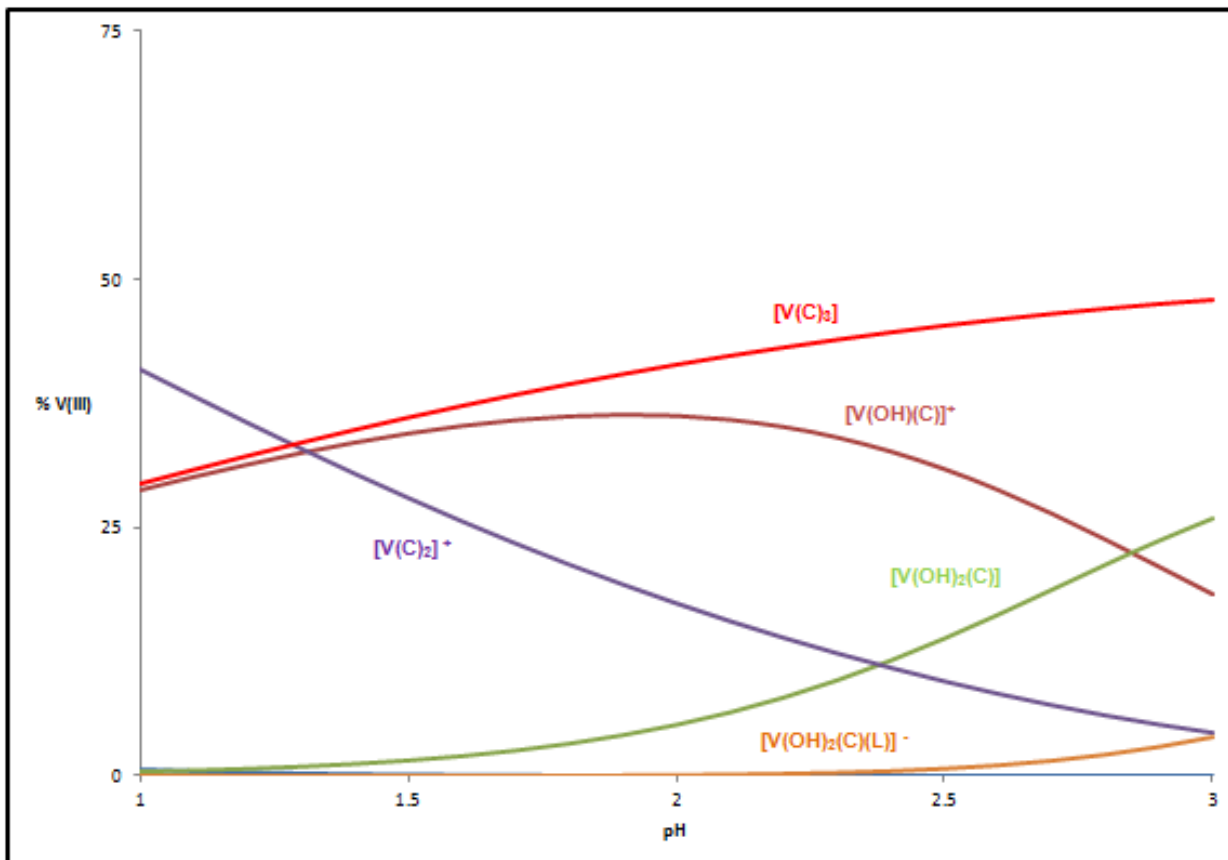


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema $H^+ - V^{III} - HC - HL$ (HC= 8-hidroxiquinolina y HL= ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:2:1$

Finalmente el diagrama de distribución de especies de la relación $R = 1:2:1$, muestra un incremento bastante significativo en las proporciones de las especies $[V(C)_2]^+$ y $[V(C)_3]$ en el intervalo ($1 \leq pH \leq 3$) debido al incremento de 8-hidroxiquinolina en el medio de reacción, la especie $[V(C)_3]$ es la predominante prácticamente en todo el intervalo de pH en estudio, solo superada por $[V(C)_2]^+$ a $pH \leq 1,3$. En cuanto a los complejos $[V(OH)(C)]^+$, $[V(OH)_2(C)]$ y $[V(OH)_2(C)(L)]^-$ se tiene que la proporción ha disminuido respecto a las relaciones anteriormente estudiadas.

5.2.3 Sistema $H^+ - V^{III} - 8\text{-hidroxiquinolina (HC)} - \text{ácido cítrico (H}_3\text{L)}$

Los datos del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - H_3L$ (HC= 8-hidroxiquinolina y H_3L = ácido cítrico) han sido analizados empleando el programa computacional LETAGROP. En el estudio de este sistema se utilizó el intervalo $1 \leq pH \leq 4$.

En la **figura 32** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 26**, para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

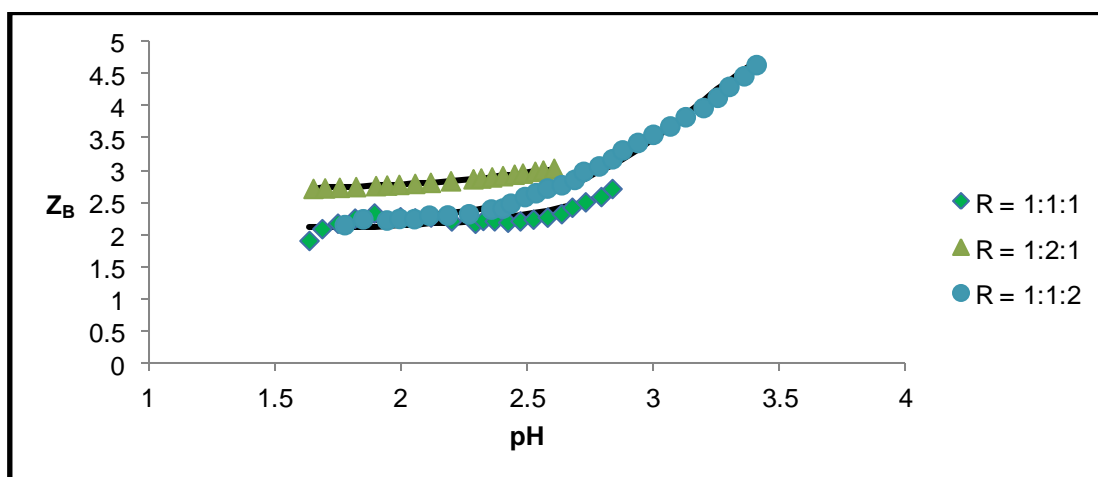


Figura 32. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario $H^+-V^{III}-HC-H_3L$ ($HC= 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L=$ ácido cítrico) en KCl $3,0$ M a 25 $^{\circ}C$.

Tabla 26. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario $H^+-V^{III}-HC-H_3L$ ($HC= 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L=$ ácido cítrico) en KCl $3,0$ M a 25 $^{\circ}C$.

Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(C)(H_2L)]^+ + 2H^+$	$(-2,1,1,1)$	12,63(7)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(C)(L)]^- + 4H^+$	$(-4,1,1,1)$	6,24(8)
Dispersión (σ)		0,091

A partir de las constantes de la tabla anterior han sido construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema para las tres relaciones R empleadas.

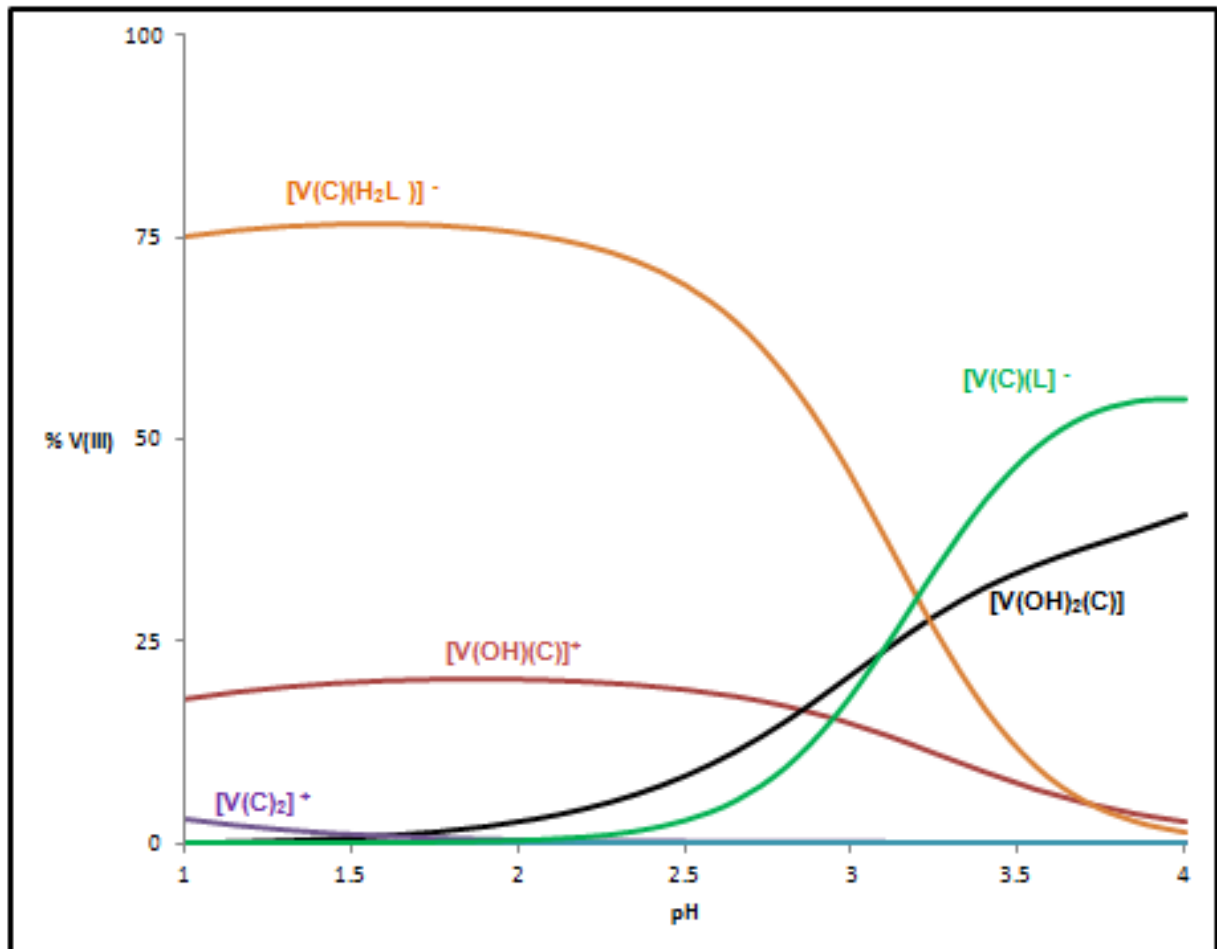


Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:1:1$.

A partir de la figura anterior se observa que el complejo ternario $[V(C)(H_2L)]^+$ presenta la mayor proporción en el intervalo ($1 \leq pH \leq 3,2$) con 75% desde $pH \geq 1$ hasta

pH \leq 2,7 donde comienza a disminuir dramáticamente y luego se ve superado por el complejo ternario $[V(C)(L)]^-$ a partir de pH \geq 3,2. A su vez se observa la presencia de especies como $[V(OH)(C)]^+$ ($1 \leq pH \leq 4$) y $[V(OH)_2(C)]$ (pH \geq 2) que se encuentran en menor proporción.

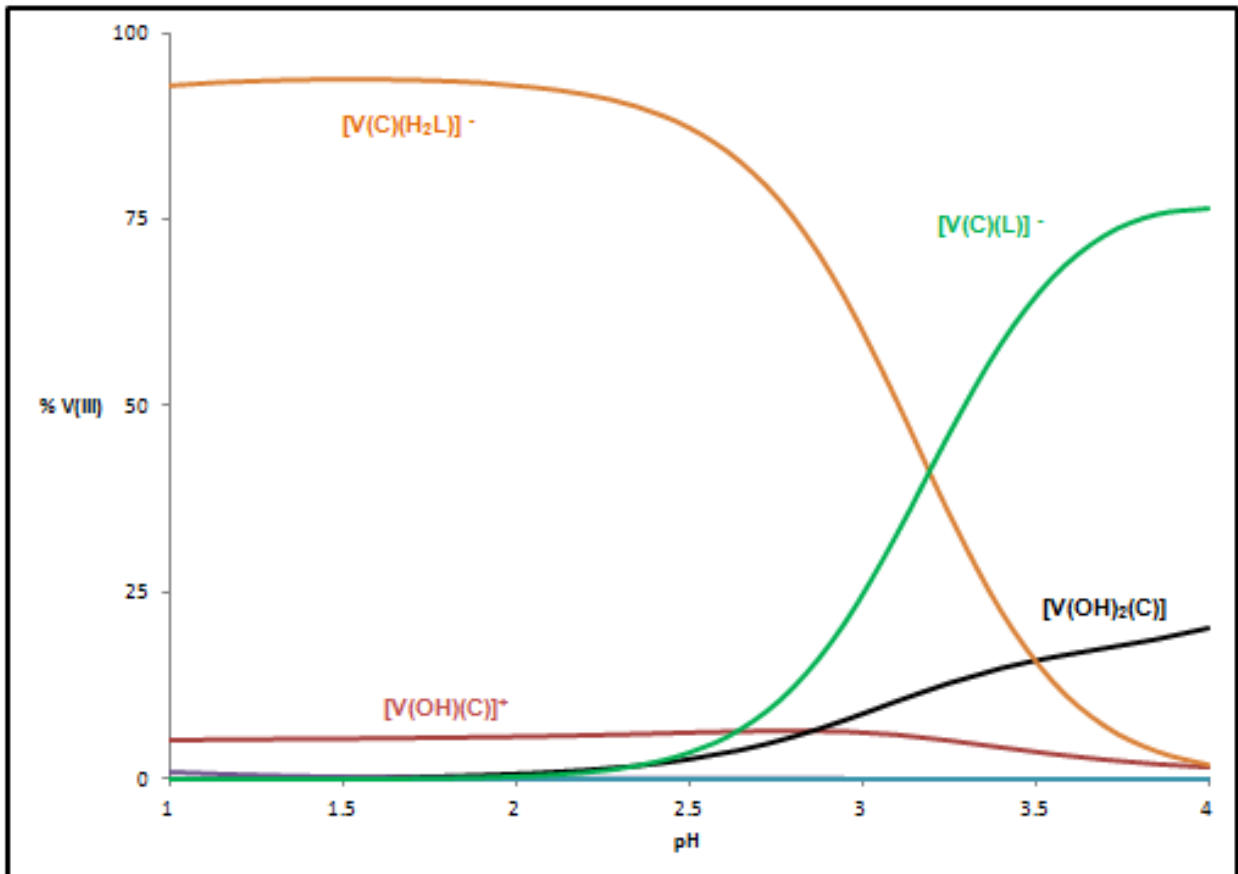


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido cítrico) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$, para $R = 1:1:2$.

Al aumentar la concentración de ácido cítrico se evidencia un incremento en las proporciones de los complejos ternarios $[V(C)(H_2L)]^+$ y $[V(C)(L)]^-$ y una disminución de las proporciones de las especies $[V(OH)(C)]^+$ y $[V(OH)_2(C)]$, en comparación a la relación $R = 1:1:1$.

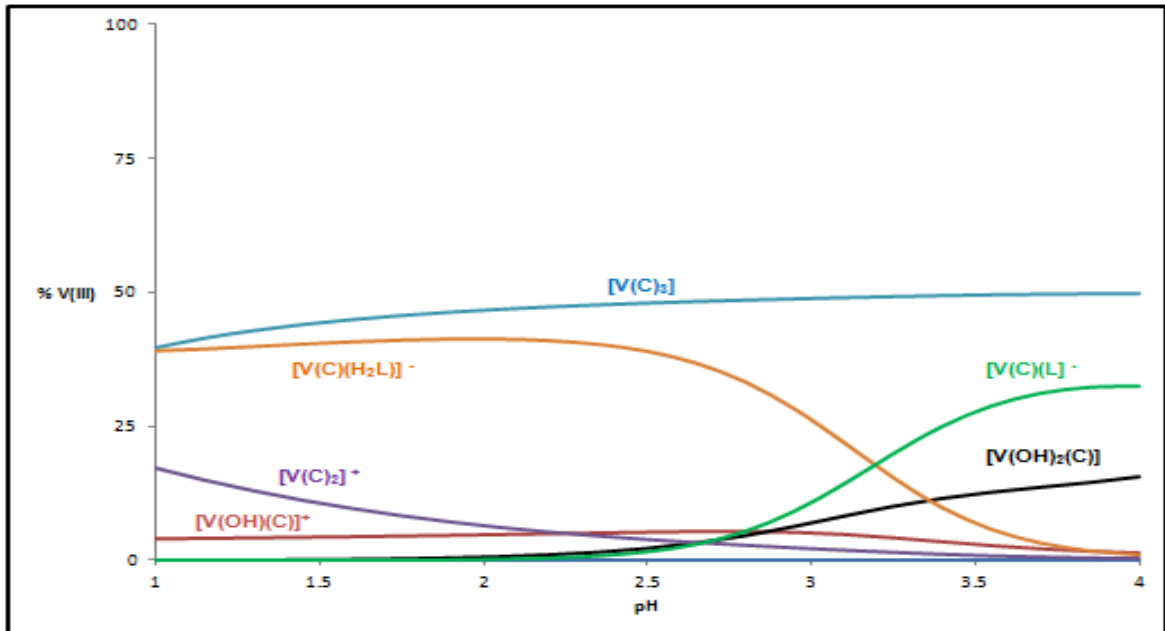


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido cítrico) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$, para $R = 1:2:1$.

Finalmente, cuando se cambia la relación $R = 1:2:1$, aumentando la cantidad de HC (8-hidroxiquinolina) la distribución de las especies muestra como disminuye la proporción de los complejos ternarios y aparece como especie predominante el complejo binario $[V(C)_3]$ en todo el intervalo de estudio ($1 \leq pH \leq 4$), también se observa un ligero incremento en la proporción de la especie $[V(C)_2]^+$.

5.2.4 Sistema $H^+ - V^{III} - 8$ -hidroxiquinolina (HC) – ácido fosfórico (H_3L)

Los datos del sistema ternario $H^+ - V^{III} - HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido fosfórico) han sido analizados empleando el programa computacional LETAGROP. En el estudio de este sistema se utilizó el intervalo $1 \leq pH \leq 3$.

En la **figura 36** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 27**, para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

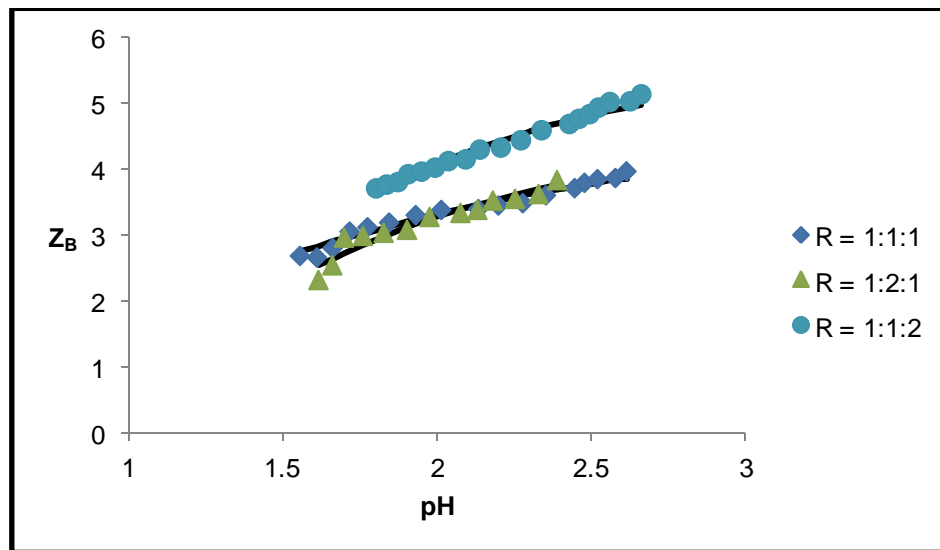


Figura 36. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario $H^+-V^{III}HC-H_3L$ ($HC= 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L=$ ácido fosfórico) en KCl $3,0$ M a 25 °C.

Tabla 27. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario $H^+-V^{III}HC-H_3L$ ($HC= 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L=$ ácido fosfórico) en KCl $3,0$ M a 25 °C.

Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(C)(H_2L)]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	17,0(1)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons V(C)(HL) + 3H^+$	(-3,1,1,1)	15,7(1)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(C)(L)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	13,40(8)
Dispersión (σ)		0,112

A partir de las constantes de la tabla anterior se construyeron los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema para las tres relaciones R empleadas.

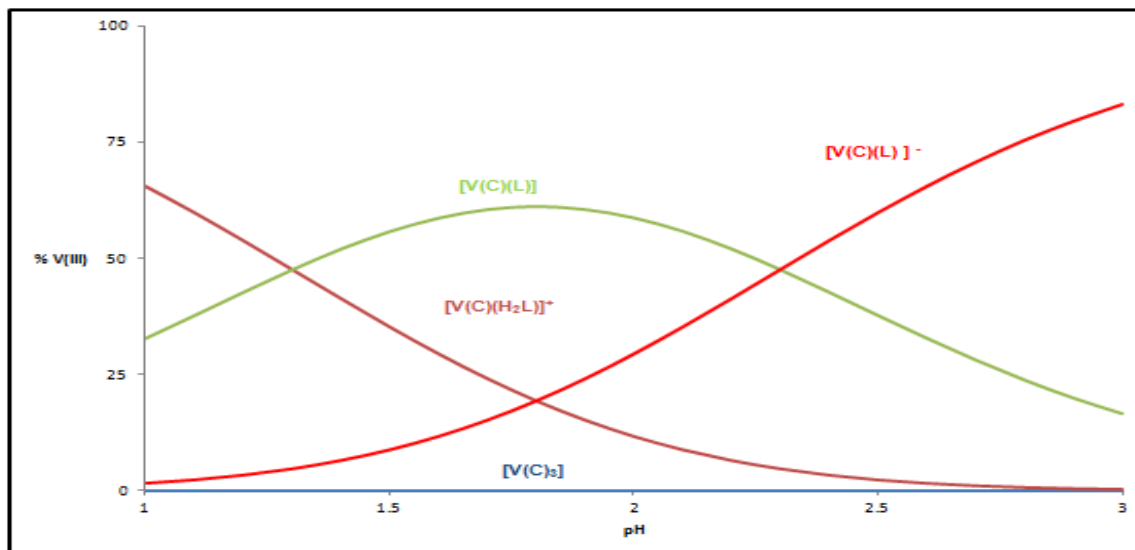


Figura 37. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{III}HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido fosfórico) en KCl $3,0$ M a 25 °C, para $R = 1:1:1$.

De la figura anterior se observa que el complejo ternario $[V(C)(H_2L)]^+$ se encuentra en mayor proporción en el intervalo ($1 \leq pH \leq 1,25$), la especie $[V(C)(HL)]$ predomina en el intervalo ($1,25 \leq pH \leq 2,3$) y la especie $[V(C)(L)]^-$ aumenta significativamente predominando a valores de $pH \geq 2,3$.

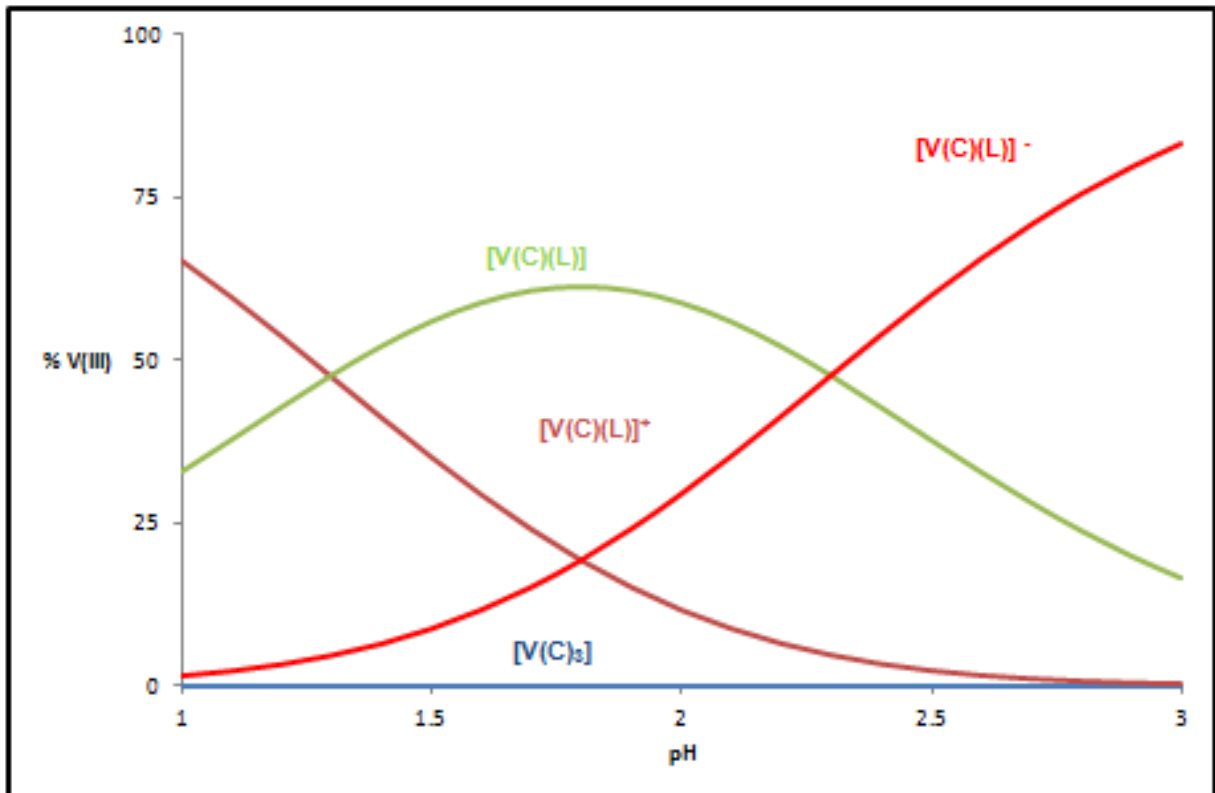


Figura 38. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{III}HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:1:2$.

Al aumentar la concentración de ácido fosfórico cuya relación es $R = 1:1:2$, se puede observar que las proporciones de las especies presentes en la relación $R = 1:1:1$ se mantienen iguales prácticamente iguales.

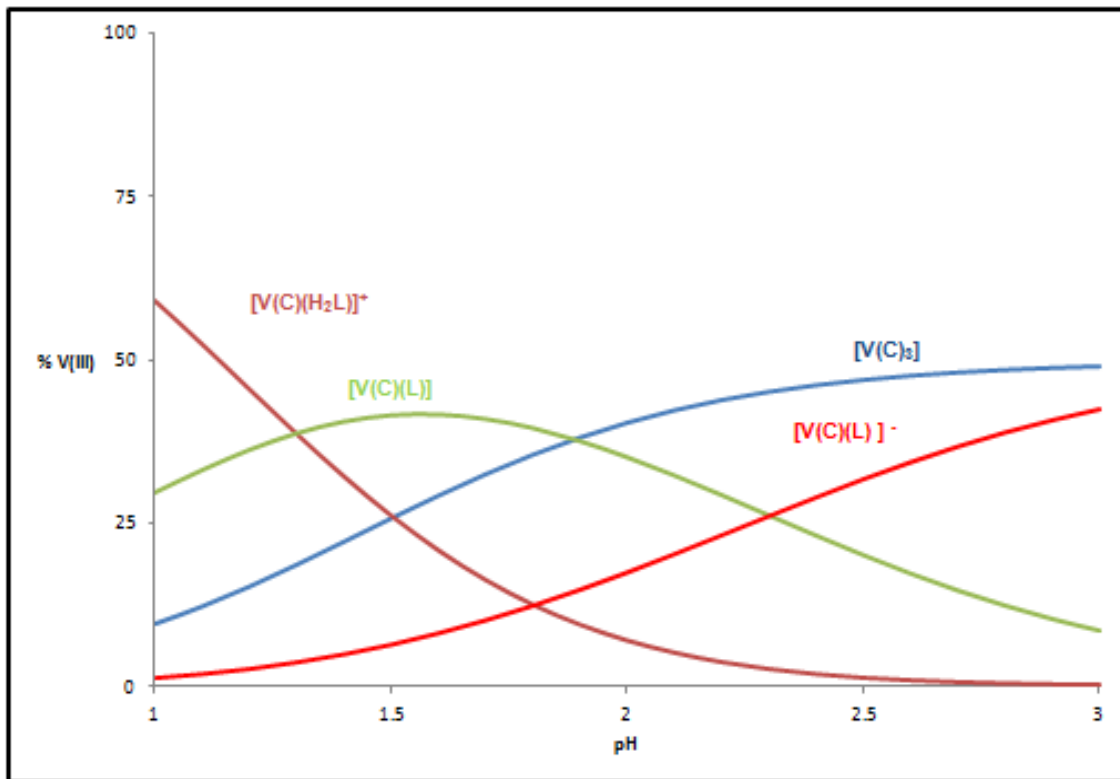


Figura 39. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{III} - HC - H_3L$ ($HC = 8$ -hidroxiquinolina y $H_3L =$ ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:2:1$.

Finalmente, cuando se cambia la relación $R = 1:2:1$ aumentando la cantidad de HC (8-hidroxiquinolina) el diagrama de distribución de especies muestra como disminuye la proporción de los complejos ternarios y aumenta la proporción del complejo binario $[V(C)_3]$ la cual es predominante a $pH \geq 1,9$. En el intervalo ($1 \leq pH \leq 1,25$) sigue predominando la especie $[V(C)(H_2L)]^+$ y la especie $[V(C)(HL)]$ en el intervalo ($1,25 \leq pH \leq 1,9$); la especie $[V(C)(L)]^-$ permanece en menor proporción en todo el intervalo de pH estudiado ($1 \leq pH \leq 3$).

A modo comparativo la **tabla 28** muestra las constantes de formación de los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas $H^+ - V^{III} - HC - H_nL$ antes planteados y para cada relación $R = 1:1:1, 1:1:2, 1:2:1$, en KCl 3,0 M a 25 °C.

Tabla 28. Tabla comparativa de las constantes de formación para los complejos ternarios formados en cada uno de los sistemas $H^+ - V^{III} - HC - H_nL$, en KCl 3,0 M a 25 °C.

Especie	$\log \beta_{pqrs}$			
	$H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$ (fosfórico)	$H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$ (cítrico)	$H^+ - V^{3+} - HC - HL$ (láctico)	$H^+ - V^{3+} - HC - H_2L$ (oxálico)
$[V(OH)(C)(L)]^-$			---	11,9(2)
$[V(OH)_3(C)(L)]^{3-}$		---	---	5,6(1)
$[V(OH)_2(C)(L)]^-$		---	4,8(3)	---
$[V(C)(H_2L)]^+$	17,0(1)	12,63(7)	---	---
$[V(C)(HL)]$	15,7(1)	---	---	---
$[V(C)(L)]^-$	13,40(8)	6,24(8)	---	---

De la tabla anterior, se observa que al comparar los sistemas estudiados, no hay correlación con los modelos propuestos para los sistemas $H^+ - V^{3+} - HC - H_nL$ siendo H_nL ácido láctico y ácido oxálico quizás debido a la naturaleza química de cada ligando frente al complejo binario $V^{3+} - 8$ -hidroxiquinolina.

Respecto a los modelos propuestos para los sistemas $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$ siendo H_3L ácido cítrico y ácido fosfórico se tiene que el ácido fosfórico muestra un valor de constante de formación mayor de los complejos ternarios $[V(C)(H_2L)]^+$ y $[V(C)(L)]^-$ que el ácido cítrico.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de todos los ligandos de estudio: 8-hidroxiquinolina (HC), ácido oxálico (H₂L), ácido láctico (HL), ácido cítrico (H₃L) y ácido fosfórico (H₃L) en KCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas de *emf*(H). Los valores obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la literatura.

2. Se determinaron las constantes de formación de complejos ternarios ($\log \beta_{pqrs}$) para cada uno de los sistemas de H⁺-V^{III}-HC-H_nL, empleando las relaciones **R** = (1:1:1), (1:2:1) y (1:1:2). Los modelos de especies que mejor ajustaron a los datos experimentales son los siguientes:
 - Para el sistema de H⁺-V^{III}-HC-H₂L (ácido oxálico); [V(OH)(C)(L)]⁻ (-4 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 11,9(2) y [V(OH)₃(C)(L)]³⁻ (-6 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 5,6(1).
 - Para el sistema de H⁺-V^{III}-C-HL (ácido láctico); [V(OH)₂(C)(L)]⁻ (-4 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 4,8(3).
 - Para el sistema de H⁺-V^{III}-C-H₃L (ácido cítrico); [V(C)(H₂L)]⁺ (-2 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 12,63(7) y [V(C)(L)]⁻ (-4 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 6,24(8).
 - Para el sistema de H⁺-V^{III}-HC-H₃L (ácido fosfórico); [V(C)(H₂L)]⁺ (-2 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 17,0(1), [V(C)(HL)]⁻ (-3 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 15,7(1) y [V(C)(L)]⁻ (-4 1 1 1) $\log \beta_{pqrs}$ 13,40(8).

7. BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Cotton and Wilkinson., **Química Inorgánica Avanzada**, Ed. Limusa – Wiley. México (1988). Págs. 139-172.
- ² Sigel H. & A. Sigel (Eds.) (1995) ***Metal Ions in Biological Systems***, Vol. 31: ***Vanadium and its role in life***, M. Dekker, New York, pp. 543-673.
- ³ Chasteen N.D. (1983) ***Struct. Bonding* 53**: 105-138.
- ⁴ Rehder D. (1991) ***Angew. Chem. internat. edit. engl.* 30**: 148-167
- ⁵ Chasteen N.D. (Ed.) (1990) ***Vanadium in Biological Systems***, Kluwer Sci. Publishers, Dordrecht, pp. 51-62.
- ⁶ Baran E. (1997) ***La nueva farmacoterapia inorgánica. XVII. Compuestos de vanadio*** Acta Farm. Bonaerense 16 (1): 43-52.
- ⁷ Wever R. & K. Kustin (1990) ***Adv. Inorg. Chem.* 35**: 81-115.
- ⁸ Nielsen F.H. (1991) ***FASEB J.* 5**: 2661-2667.
- ⁹ Baran E.J. (1995) **Química Bioinorgánica**, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid. Págs. 245-246.
- ¹⁰ Schroeder H.A. & J.J.Balassa (1962) ***J. Nutr.* 92**: 245-250.
- ¹¹ Shechter Y., Meyerovitch J., Farfel Z., Sack J., Bruck R., Bar-Meir S., Amir S., Degani H. & S.J.D. Karlish (1990) *citado por Chasteen*,⁵ pp. 129-142.

-
- ¹² Pacheco J., Salas P., Galli C. (2006) **Actividad Insulino-mimética del Vanadio**, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú.
<http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/index> (Septiembre 2012).
- ¹³ Chatterjee M. y Ghosh S., **Polyhedron**, 16 (7), 2917 – 2923, (1997).
- ¹⁴ Bukietyńska K., **Polyhedron**, 20, 2353 – 2361 (2001).
- ¹⁵ Kanamori K., **Coordination Chemistry Reviews** 237, 147–161 (2003).
- ¹⁶ Phillips J.P. **Las reacciones de 8-hidroxiquinolina**. Chem. Rev. **56**, 271-297 (1956).
- ¹⁷ Shen A.Y., Wu S.N., Chiu C.T. **Síntesis y evaluación de la citotoxicidad de algunos derivados de 8-hidroxiquinolina**. J. Pharm. Pharmacol. **51**(5), 543–548 (1999).
- ¹⁸ Lubes V., **Journal of Solution Chemistry**, 43 (8), 899 – 915 (2005).
- ¹⁹ Królicka O., **J. Inorg. Biochem.**, 2087 – 2098 (2004).
- ²⁰ Basolo F. y Johnson R. **Química de los complejos de coordinación**. Editorial Reverté, s.a., España (1980), págS. 7-28.
- ²¹ Miller, P. F. **Coordination Complex**. VDM publishing House Ltd., (2009).
- ²² Rayner-Canham, G. **Química Inorgánica Descriptiva**. Segunda Edición, Editorial Pearson Educación., México (2000). Págs. 52-86.

-
- ²³ Rossotti F. y Rossoti H. ***The Determination of Stability Constants***. Mac Graw Hill., Londres (1961).
- ²⁴ Grupo Heurema Educación secundaria; Enseñanza de la química y física.
<http://www.heurema.com/Origenes33.htm> (Octubre 2012).
- ²⁵ Pearson C. D.; Green J. B. (1993). ***Vanadium and nickel complexes in petroleum resid acid, base, and neutral fractions***. *Energy Fuels* **7**: p. 338.
- ²⁶ Magyar, Michael J. ***Mineral commodity summaries 2008: Vanadium***. United States Geological Survey. *Doc. PDF Disponible en línea*: (Octubre 2012).
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/mcs-2008-vanad.pdf>
- ²⁷ Cowley C. R.; Elste G. H.; Urbanski J. L. (1978). ***Vanadium abundances in early A stars***. *Astronomical Society of the Pacific* **90**: p. 536.
- ²⁸ Thompson K., Orvig C., *Coord. Chem. Rev.* 219 – 221, 1033 – 1053 (2001).
- ²⁹ Shechter Y. y Goldwasser I., *Coord. Chem. Rev.* 3 – 11, 237 (2003).
- ³⁰ Elsi H., *Química biorgánica*, secretaria general de organización general de Estados Americanos, Washington (1994). Págs. 7-21.
- ³¹ Myron D. R., *Am. J. Clin. Nutr.* 31, 527 - 531 (1976).
- ³² Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils; (1985). “*Vanadium*”.
Química inorgánica (91–100 edición). Walter de Gruyter. pp. 1071–1075.

-
- ³³ Moskalyk R. R. (2003). ***Processing of vanadium: a review***. *Minerals Engineering* **16**: p. 793.
- ³⁴ Buglyó P. ***Pure Appl. Chem.***, 77 (9), 1583 – 1594 (2005).
- ³⁵ Rosas G. Héctor J. ***Estudios de formación de complejos ternarios en el sistema H⁺ - V(III) – Cisteína con componentes de bajo peso molecular del plasma sanguíneo (KCl 3,0 M, 25 °C)***. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
- ³⁶ Emsley J. Nature's Building Blocks.
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm> (Septiembre 2012).
- ³⁷ Crans D., Smee J., ***Chem. Rev.***, 104, 849 – 902 (2004).
- ³⁸ Mateo S. y Brito F., ***An. Quim.*** (Madrid), **68**, 37 (1972).
- ³⁹ Brito F. y Goncalves J., ***An. Quim.*** (Madrid), **78**, 104 (1982).
- ⁴⁰ Kleinberg J., Argersinger W.J. Jr. y Griswold E. ***Química Inorgánica***. Ed Reverté, México. (1963).
- ⁴¹ Meier R. y Boddin M., ***Met. Ions Biol. Syst.***, 31, 45 – 88 (1995).
- ⁴² Kanamori K. e Ino K. "Inorg. Chem." 33 (24), 5547 – 5554 (1994).
- ⁴³ Huheey, J. ***Química Inorgánica***. Ed. Harla, México (1978). Págs. 267-303.

-
- ⁴⁴ *8-Hydroxyquinoline*. <http://en.wikipedia.org/wiki/8-Hydroxyquinoline> (Septiembre 2012).
- ⁴⁵ *8-Hydroxyquinoline MSDS*. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927194> (Octubre 2012).
- ⁴⁶ Sarmiento L. E.; Rodríguez M.; Echevarria L. y Lubes, V. ***Speciation of the Vanadium(III) Complexes with 1,10-Phenantroline, 2,2'-Bipyridine and 8-Hydroxyquinoline***. *J. Solution Chem* (2010) 39: 1484-1491.
- ⁴⁷ Martell A.E., Smith M., Motekaitis R.J. ***NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database***. US Department of Commerce, Gaithersburg (1993).
- ⁴⁸ Powell K.J., Pettit L.D. ***IUPAC Stability Constants Database***. Academic Software, Otley (1997).
- ⁴⁹ Skoog Douglas, Holler James, Nieman Thimoty. *Principios de Análisis Instrumental*. 5^{ta} Ed. (Madrid), (2001). Págs. 416-434.
- ⁵⁰ Wade L.G. Jr. **Química Orgánica**. 5^o Ed, Editorial Prentice Hall, Madrid – España (2004). Págs. 416-490.
- ⁵¹ La página de Bedri, libreta de apuntes; Oviedo Principado de Asturias (2003). http://www.bedri.es/Libreta_de_apuntes.htm (Septiembre 2012).
- ⁵² Kiss T., Buglyo P., Sanna D., Micera G., ***Inorg.Chim. Acta***, 239,145 (1995).
- ⁵³ Christie C., Cummins D., Williams D., ***J. Inorg. Biochem.***, 42, 273 (1991).

-
- ⁵⁴ Pearce K., Creamer L., *Australian J. Chem.*, 28, 2409 (1975).
- ⁵⁵ Hedwig G., Liddle J. Reeves R., *Australian J. Chem.*, 33,1685 (1980).
- ⁵⁶ Gregor J., Powell H., *Australian J. Chem.* 39,1851 (1986).
- ⁵⁷ Okac A., Kolarik Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 21,1 (1959).
- ⁵⁸ Da Costa F.L. ***Estudio de complejos ternarios entre vanadio(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico y algunos bioligandos.*** Trabajo Especial de Grado, USB (2006).
- ⁵⁹ Machado. J. ***Estudio de formación de complejos ternarios de V(III) con ácido 6-metilpicolínico en componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular.*** Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
- ⁶⁰ Rojas. F. ***Estudio de los complejos ternarios de vanadio(III) con 2,2'-bipiridina y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular.*** Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
- ⁶¹ Arkari K., Kiss T., Bertani R., Martin R., *Inorg. Chem.*, 35, 7089 (1996).
- ⁶² Turner O., Dos Santos M. et al., *Anal. Chim. Acta.* 258, 259 (1992).
- ⁶³ Daniele P., Robertis A., De Stefano C., *J. Solution Chem.*, 20, 495 (1991).
- ⁶⁴ Ferroni G., Antonetti G., Romanetti R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3269 (1973).

-
- ⁶⁵ Ferroni G., Antonetti G., Romanetti R., **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 2695; 2698 (1974).
- ⁶⁶ Havel J., Hogfeldt E., **Chimica Scripta**, 5, 164 (1974).
- ⁶⁷ Mesmer R., Basey C., **J. Solution Chem.**, 3, 307 (1974).
- ⁶⁸ Gresser M., Tracey A., et al., **J. Am. Chem. Soc.**, 108, 6229 (1986).
- ⁶⁹ Daniele P., Sonogo S., Ronzani M., et al., **Ann. Chim. (Rome)**, 75, 245 (1985).
- ⁷⁰ Linder P., Little J., **Talanta**. 32, 83 (1985).
- ⁷¹ **Todini and Co s.p.a.** Distribución de productos químicos: sales y óxidos de metales no ferrosos. <http://www.todiniandco.es/productos/otros/acido-lactico.html> (Octubre 2012).
- ⁷² **Ácido láctico.** http://en.wikipedia.org/wiki/Lactic_acid (Octubre 2012).
- ⁷³ Fang Yie, You Daheng, **Huaxue Tongbao (Chem. China)**, 4, 54 (1990).
- ⁷⁴ Micera G., Sanna D., Dessi A., Kiss T., Buglyo P., **Gazz. Chim. Ital.**, 123, 573 (1993).
- ⁷⁵ Bonniol A., Vieles P., **J. Chim. Phys.**, 65, 414 (1968).
- ⁷⁶ Cannon R., Kibrick A., **J. Am. Chem. Soc.**, 60, 2314 (1938).
- ⁷⁷ Kiss. E., **J. Inorg. Biochem.** 78, 97 – 108 (2000).

⁷⁸ *Alimentos ricos en oxalate. Nutricion.pro.*

<http://www.nutricion.pro/alimentos/alimentos-ricos-en-oxalato/> (Septiembre 2012).

⁷⁹ Rodríguez T., *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2009).

⁸⁰ Bricual J., Lubes V., Araujo M.L, Brito F., *J. Chil. Chem. Soc.* 49, 4, 285-288 (2004).

⁸¹ Brizuela J., *Trabajo Especial de Grado*, Esc. Química, Fac. de Ciencias UCV (1978).

⁸² Figuera R., *Trabajo Especial de Grado*, Esc. Química, Fac. de Ciencias UCV (1998).

⁸³ Lu Q., Motekaitis R.J., Reibenspies J.J., Martell A.E., *Inorg. Chem.*, 34, 4958 (1995).

⁸⁴ Esteves. A. *Estudio de formación de complejos ternarios de V(III) con ácido picolínico en componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2012).

⁸⁵ Schönherr, T., *Spectrochimica Acta Part A* , 54, 1659 – 1669 (1998).

⁸⁶ Meier, R., *J. Inorg. Biochem.*, 69, 249 – 252 (1998).

⁸⁷ Kanamori, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 74 (11), 2113 – 2118 (2001).

⁸⁸ Kumagai, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2390 – 2396 (2002).

⁸⁹ Haushalter R.C., *Inorg. Chem.*, 32 (17) 3700 – 3704 (1993).

-
- ⁹⁰ Richens D. ***The Chemistry of Aqua Ions***. Wiley, New York (1997).
- ⁹¹ Araujo L. ***Termodinámica del Vanadio (V) en solución***. Tesis doctoral. Facultad de ciencias, UCV. (1992).
- ⁹² A. Pamphile, ***Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)***, TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
- ⁹³ C. Palma, ***Estudio de los complejos de vanadio (iii) con aminoácidos, sistema h^+ - v^{3+} - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)*** TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
- ⁹⁴ L.G. Sillén. ***Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series***, 65 (3), 45 (1967).
- ⁹⁵ L.G. Sillén, O. Warquist, ***Arkiv. Kemi***, 31, 315 (1962).