

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



**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE VANADIO (IV, V) CON
ACETILACETONATO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)**

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

Caracas, Mayo 2011

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Asociado del Centro de Equilibrio en Solución y Dr. Felipe Brito, Investigador Titular del Centro de Equilibrio en Solución, de la Universidad Central de Venezuela.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE VANADIO (IV, V) CON
ACETILACETONATO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)**

que presenta el Br. Alberto González Léger, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2011

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. Felipe Brito (Tutor)

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

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE VANADIO (IV, V) CON
ACETILACETONATO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)**

presentado por el Br. Alberto González Léger, C.I 15.328.808, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(Tutor)

Dr. Gilberto Jorge
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

RESUMEN

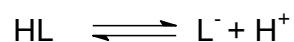
En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:

- H^+ - Hacac (HL)
- H^+ - VO^{2+} - VO_2^+ - acac

por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(\text{H})$ a 25 °C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, obteniéndose así los siguientes resultados según las siguientes reacciones generales:

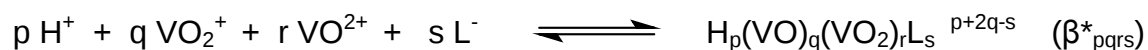
- Sistema H^+ - Hacac



Especie	pK_a
HL	9.33(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.018

- **Sistema H^+ - VO^{2+} - VO_2^+ - acac**

Este sistema se estudio de acuerdo a la reacción general:



En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

COMPLEJOS	$\log \beta_{pqrs}$		
	θ_L	θ_B	θ_C
$[V_2O_3L]^{2+}$	27.27 (2)	27.26 (2)	27.26 (2)
$[(OH)V_2O_3L]^+$	24.38 (6)	24.36 (7)	24.39 (7)
$(OH)_2V_2O_3L$	21.84 (3)	21.83 (4)	21.83 (4)
$[(OH)_3V_2O_3L]^-$	17.0 < 17.2	17.2 < 17.4	17.2 (3)
$(OH)V_2O_3L_2$	33.7	-----	-----
$[(OH)_2V_2O_3L_2]^-$	32.88 (8)	32.91 (7)	32.92 (7)
$\sigma(\theta_L)$	0.0172		
$\sigma(\theta_B)$		0.070	
$\sigma(\theta_C)$			0.0679

SIMBOLOS

H, B, C, L	concentraciones totales (analíticas) de H^+ , V(IV, V, acetilacetona (HL)
h, b, c, l	concentraciones en equilibrio de H^+ , V (IV, V), acetilacetona (HL)
β_{pqrs}	constante de equilibrio en el nivel HL
Φ_{pqrs}	cociente de coeficientes de actividad $\equiv f_{pqr} / (f_H^p \cdot f_{VO}^q \cdot f_{HC}^r)$
f	coeficiente de actividad
β_{pqrs}^*	constante de equilibrio en el nivel L^-
(p, q, r, s)	designación abreviada de un complejo en el nivel HL
(P, q, r, s)	designación abreviada de un complejo en el nivel L^-
$emf(H)$	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H^+
E	potencial (mV) de la pila [10]
E_o	potencial estándar (mV) de la pila [10]
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
pH	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_B	n° medio de H^+ asociados por mol de vanadio (V)
θ_C	n° medio de H^+ asociados por mol de vanadio (IV)
θ_L	n° medio de H^+ asociados por mol de ligando
θ_{Lf}	n° medio de H^+ asociados por mol de acetilacetona (L^- ó HL) pero separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), Σpc_{pqro} y ácido-base del ligando, Σpc_{p001} y Σpc_{p001} ,
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar $\equiv \sqrt{\frac{U}{((ns * np) - nk)}}$
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento

INDICE

RESUMEN	4
SIMBOLOS	6
1. INTRODUCCION.	9
1.1. Generalidades.	9
1.2. Química del V(IV).	12
1.3. Química del V(V).	15
1.4. Complejos del ion de valencia mixta de V(IV,V).	17
1.5. Química de la acetilacetona (acac).	19
1.6. Complejos de V(IV) – acac.	21
1.7. Complejos de V(V) – acac.	23
2. FUNDAMENTO TEORICO.	26
2.1. Balance de masas.	26
2.2. Escala de actividades.	27
3. OBJETIVOS.	28

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	29
4.1. Reactivos y disoluciones.	29
4.2. Medidas de fuerza electromotriz <i>emf</i> (H).	31
4.3. Instrumentos de medida.	32
4.4. Procedimiento de medida.	33
4.5. Tratamiento de los datos.	34
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	36
5.1. Determinación de los parámetros E_o y J .	36
5.2. Sistema H^+ - Hacac.	38
5.3. Sistema H^+ - V(IV, V) – acac.	40
6. CONCLUSIONES.	51
7. BIBLIOGRAFÍA.	52

1. INTRODUCCION.

1.1. Generalidades.

El vanadio es el elemento químico de la primera serie de transición situado en el grupo 5B de la tabla periódica, cuyo símbolo es V, número atómico 23, peso atómico 50.94 y configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$.¹ Este elemento fue descubierto en 1801 por el químico español Andrés Manuel del Río en la ciudad de México en un mineral de plomo; primero lo denominó *pancromo*, debido a los colores de algunos de sus compuestos que eran semejantes a los del cromo y luego *eritronio* por el color de sus sales que se ponían rojas al calentarlas.² En 1803, Humboldt comunicó este hallazgo a la Academia de Ciencias de Francia, pero en 1804 después de un nuevo examen del mineral, el químico francés Collet-Descontils y el mismo del Río concluyeron que sólo se trataba de cromato de plomo. En 1830, el químico sueco Sefström lo redescubrió en un óxido que encontró mientras trabajaba en una menas de hierro de Taberg y le dio el nombre con el que hoy se conoce en honor a Vanadis, sobrenombre de la diosa escandinava de la belleza y la juventud Freia. En 1831, el químico alemán Wöhler concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por del Río y que el mineral de plomo de Zimapán analizado por este investigador en 1801 era la *vanadinita*, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.^{1,2}

El vanadio no se encuentra en estado nativo y está presente en una proporción aproximada del 0.02% en la corteza terrestre; sin embargo, está ampliamente distribuido en una gran cantidad de minerales (se calcula que en más de 60), entre los que destacan la *patronita*, VS_4 , la mencionada *vanadita* y la *carnotita*, $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$; este último es más importante como mineral de uranio, pero por lo general se recupera también el vanadio. También se halla en ciertos petróleos pesados formando

especies complejas, en su mayoría metaloporfirinas de vanadio(IV), de los cuales el V_2O_5 se recupera del polvo en los gases de combustión. El vanadio natural es una mezcla de nueve isótopos, de los cuales los $^{51}_{23}V$ (99.76%) y $^{50}_{23}V$ (0.24%) son los más abundantes y los siete restantes con números másicos entre 46 y 54, son muy inestables. ¹⁻³

El vanadio puro es un metal de color gris acero, dúctil y maleable; puede ser trabajado en frío y en caliente y su resistencia mecánica es muy elevada, pero variable según su grado de pureza; no es atacado por el aire ni el agua; presenta una alta resistencia a la corrosión por las bases y los ácidos no oxidantes, a excepción del fluorhídrico a temperatura ambiente. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, nítrico y agua regia. El metal se oxida con facilidad a más de 600 °C en contacto con el oxígeno, produciéndose V_2O_5 y óxidos inferiores; a temperaturas elevadas reacciona con la mayoría de los no metales como azufre, nitrógeno, carbono, halógenos, entre otros, dando compuestos binarios, algunos de ellos no estequiométricos. El metal puro se obtiene calentando en cilindro de acero cerrado la mezcla de óxido de vanadio, calcio metálico y yodo; se forma CaO y CaI_2 , quedando libre el vanadio en las escorias. Se utiliza principalmente para la preparación de aleaciones. La aleación de hierro-vanadio se obtiene reduciendo la mezcla de óxido de vanadio, hierro pulverizado y aluminio ó silicio, en un horno eléctrico de arco. Adicionado al acero en la proporción de 1 -2 % le comunica una gran resistencia al choque. En el estado macizo no es atacado por el aire, agua, álcalis ó ácidos no oxidantes con excepción del HF a la temperatura ambiente. Se disuelve en ácido nítrico y agua regia. ¹⁻⁴

El vanadio en los últimos años ha adquirido cierta importancia a nivel farmacológico. En efecto, ciertos complejos inorgánicos se utilizan en terapias contra la obesidad y la diabetes. También es utilizado como agente anticancerígeno por sus propiedades moduladoras de la expresión de diferentes genes.

El vanadio está presente en todos los estados de oxidación desde +2 hasta +5, que en disolución acuosa presentan diversas características, **tabla 1**.

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa. ⁴

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

1.2. Química del V(IV).

El ión VO^{2+} es uno de los iones del sistema d^1 más estable conocido, además es probablemente la especie más relevante presente en los sistemas biológicos.⁵ En efecto, se ha demostrado que este ión forma complejos, cuya estabilidad es superior a la de los formados por otros iones de tamaño y simetría esférica similar, lo cual corresponde a su carga efectiva > 2 , proveniente de la alta electronegatividad del oxígeno *apical* ligado al vanadio.^{6,7} Estas especies en general presentan una geometría de pirámide o bipirámide de base cuadrada, donde el oxígeno apical y el átomo de vanadio se encuentran en un eje perpendicular al plano formado por los átomos donantes del ligando. Pero, también se ha encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal, **figura 1.**¹

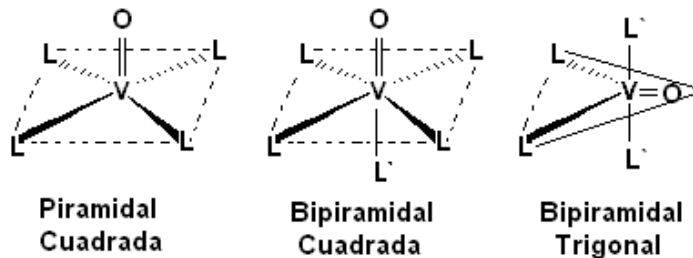


Figura 1. Geometrías del ion vanadilo.¹

Con base a la estabilidad de sus complejos con acetilacetato, benzoilacetato, salicilaldehído, ácido oxálico y EDTA, el ión VO^{2+} se ha situado en la serie Irving y Williams de iones metálicos divalentes de la primera serie de transición: $\text{VO}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.^{5,6} Como ocurre con todos los sistemas metal - ligando, cuando éste es polidentado, el ión VO^{2+} forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados debido al *efecto quelato*.⁸

Las disoluciones de VO^{2+} ($\text{pH} < 2$) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio(V) con SO_2 , SH_2 y HCl concentrado, así como por reducción a potencial controlado (680 mV vs. $\text{Pt}(\text{H}_2)$). Pero, el método más conveniente consiste en *saturar* de iones VO^{2+} una resina catiónica *fuerte* (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$, cuidadoso lavado con agua y extracción del V(IV) de la misma por *elusión* con una disolución del medio iónico deseado.^{9,6}

El ión VO^{2+} forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de fuerzas electromotrices, $\text{emf}(\text{H})$; espectrofotometría *UV-Visible*; calorimetría, *cal*; *resonancia paramagnética*, *EPR*; *dicroísmo circular*, *CD*; espectrometría infraroja, *IR*; *amperometría*, etc. Los complejos del ion VO^{2+} suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como F, O y N.¹⁰ En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipirámidal, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal.¹⁰ Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ion VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como *EPR* típicos, acoplamiento hiperfino del ^{51}V y bandas de *IR* en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $\text{V}=\text{O}$, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia $\text{V}=\text{O}$ muy corta (1.55–1.68) Å.^{8,10}

La química del vanadio(IV) en disolución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 2**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies VOOH^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$, **tabla 2**.^{11,12,13,14} A $\text{pH} > 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{8-9}$ y $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$.^{14,15}

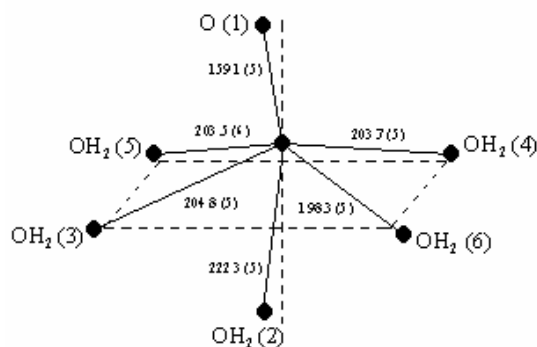


Figura 2. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.¹⁰

En la **tabla 2** se resume las constantes de formación de las especies formadas en la hidrólisis del VO^{2+} en KCl 3.0 mol/L, según el nivel de reacciones [1].

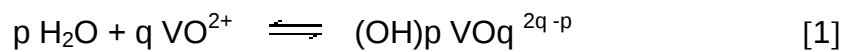


Tabla 2. Constantes de formación reportada en la bibliografía para las especies formadas en la hidrólisis del VO^{2+} en KCl 3,0 mol/L a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotrices ($\text{emf}(\text{H})$).¹²

Especie	$-\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$
$[\text{VO}(\text{OH})]^+$	6.4(>5.6) ^a
$[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	7.45(4)
$\text{VO}(\text{OH})_2$	10.0(>9.7) ^a
$\sigma(\theta_{\text{B}})$	0.002

^a constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{\text{pqr}}) > 20\%$.¹⁶

1.3. Química del V(V).

El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua.^{1,7}

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadilo(V) $VO_2(H_5O)_4^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$, $NaClO_4$ 0.50 mol/L),¹⁷ la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 3.70$, $NaClO_4$ 0.50 mol/L)¹⁸ y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, $NaCl$ 0.5 mol/L).⁴ En disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figura 3a**,^{19,20} así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 3b**,^{21,22} dependiendo del pH y la concentración total de vanadio(V), B.⁴

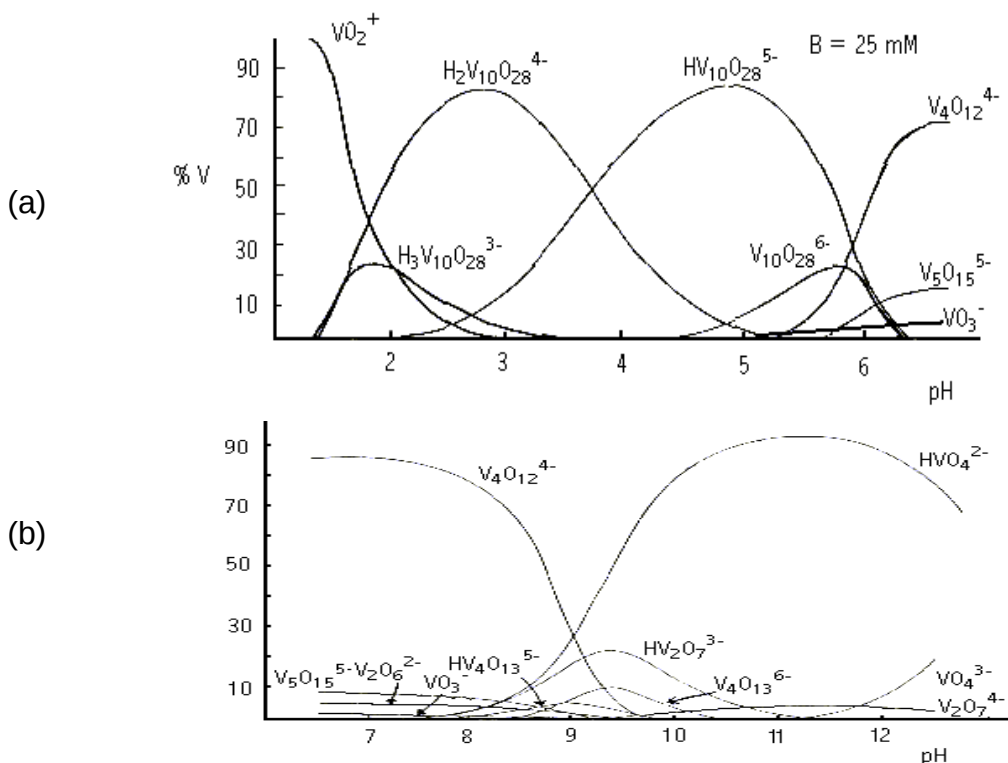


Figura 3. Diagrama de distribución de especies de los vanadatos(V) en medios ácido (a) y alcalino (b).⁴

En la **figura 4**⁴ se muestra el panorama de especies del vanadio(V), en términos de la carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH para diferentes concentraciones totales de metal B. En el sistema existen tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 \leq \zeta \leq 1.0$, la cual se denomina *región de inestabilidad*.^{17,20}

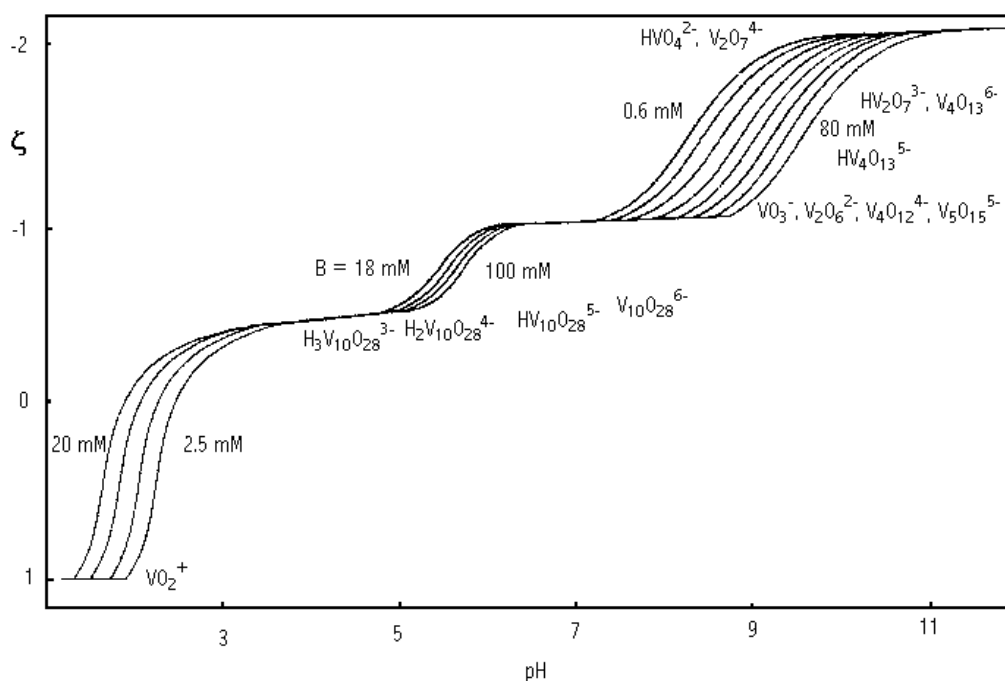


Figura 4. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de V(V), **B**.⁴

1.4. Complejos del ion de valencia mixta de V(IV,V).

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferente, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplaza estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos. En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón se desplaza tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aun más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.²³

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio(IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El ion $V_2O_3^{3+}$ **Figura 5**, también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.²⁴

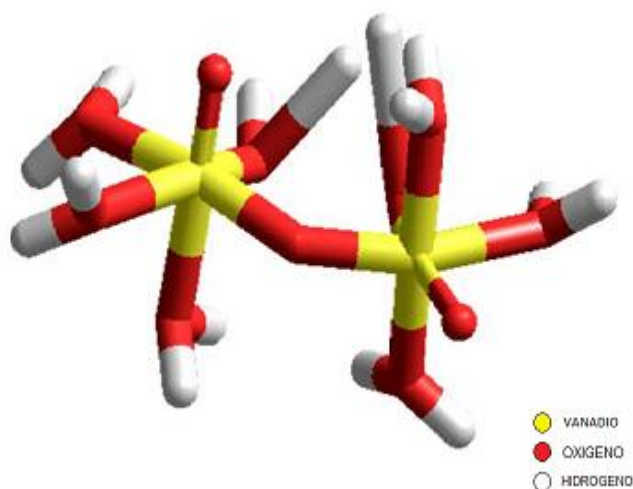


Figura 5. Estructura del ion valencia mixta $V_2O_3^{3+}$.

La hidrólisis del ión valencia mixta V(V,IV) en KCl 3.0 mol/L, se calculo mediante la reacción [2], las especies obtenidas y los valores de constantes reportadas se resumen en la **tabla 3**.²³



Tabla 3. Constantes de formación de las especies formadas del sistema H^+ -V(V,IV) en KCl 3,0 mol/L a 25°C por medio de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*(H)).²³

Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V_2O_3^{3+}$	-1.48(3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1.6
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2.86(3)
$V_2O_3(OH)_3$	7.1(2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10.6(1)
$\sigma(\theta_B)$	0.028

1.5. Química de la acetilacetona (acac).

La acetilacetona, denominada 2,4-pentenodiona (brevemente HC ó C⁻), es un compuesto orgánico de fórmula $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, que también se presenta en disolución (~80 %) como la forma *enólica* $\text{CH}_3\text{-CO-CH=COH-CH}_3$, la cual pierde el H^+ del agrupamiento $=\text{COH}$ para formar su base conjugada C⁻, que es un ligando de comportamiento *bidentado*.²⁵

La **figura 6** muestra esquemáticamente la estructura de los tautómeros del acetilacetonato.²⁵ La vinculación del hidrógeno en el *enol* reduce la repulsión estérica entre los grupos carbonilos.²⁶

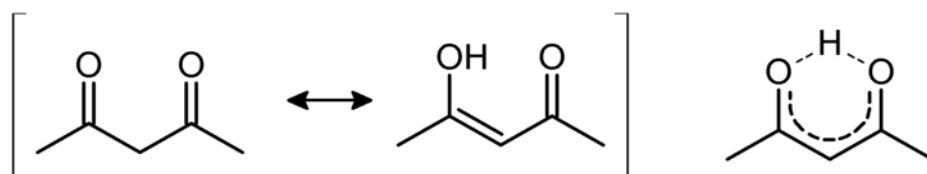


Figura 6. Estructura de los tautómeros del acetilacetonato.²⁷

El acetilacetonato forma complejos con muchos iones de metales de transición, en donde ambos átomos de oxígeno se ligan al metal para formar un anillo de 6 miembros. Además, por ejemplo, cualquier complejo BC_3 es *quiral*, es decir, tiene una imagen no *superponible*, **figura 7**.

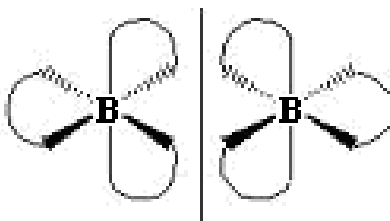


Figura 7. Quiralidad de un complejo BC_3 .⁶

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

En la **tabla 4** se dan los valores de pK_a reportados por medio de medidas de $emf(H)$, en similares condiciones a las que se emplearán en este trabajo.

Tabla 4. Valores de pK_a del acetilacetionato reportados en la bibliografía en diferentes escala de actividades.

Medio iónico / ° C	pK_a	Referencias
KCl 0.1 M / 25° C	8.96*	28
KCl 1.0 M / 25° C	8.878*	29
KCl 3.0 M / 25° C	9.36*	6
KCl 3.0 M / 25° C	9.33(1)	30,31
KCl 3.0 M / 25° C	9.31(1)	27

*los errores no fueron reportados

Se observa que en la escala de actividades de KCl 3.0 M a 25 °C, los valores son muy similares.

1.6. Complejos de V(IV) – acac.

El producto de la reacción entre el ion VO^{2+} y la acetilacetona (brevemente HC ó C') (2,4-pentanodiona) es un complejo cristalino fácilmente sintetizable ³² que fue primeramente preparado por Guyard ³³ y más tarde formulado por Morgan y Moss ³⁴ como VOC_2 . Este complejo de coordinación, azul – verde, consta del ion vanadilo VO^{+2} , unido a dos aniones de acetilacetonato. Como otros acetilacetatonatos de carga neutra, este complejo es soluble en solventes orgánicos. ⁶

Luego Rosenheim y Mong ³⁵ lo formularon añadiendo una molécula de agua de coordinación y suponiendo que cuando el complejo reacciona con otro ligando (L) como la piridina o el amoníaco, la molécula de agua es reemplazada por el ligando L, que ocuparía la posición trans al oxígeno del ion VO^{2+} . Posteriormente, Jones ³⁶ estudio el complejo y sus compuestos de coordinación en disolventes básicos, como piperidina, isoquinoleína, γ -picolina y metilamina, estableciendo que la formulación original era la correcta y de esta manera la reacción del complejo en disolventes básicos:



dependía tanto de la naturaleza de la base L como de efectos estéricos de coordinación. ⁶

En 1957 Jones ³⁷ estableció que la estructura de este complejo debería ser una pirámide tetragonal, basado en las propiedades fisicoquímicas conocidas hasta el momento. Años más tarde, ³⁸ una investigación de la estructura cristalina de rayos X demostró la hipótesis de Jones, ³⁷ al encontrar que la estructura del complejo VOC_2 correspondía aproximadamente a una pirámide de base cuadrada con el V(IV) ligeramente por encima del plano de los oxígenos basales y a una distancia de $1.97(\pm 0.01)$ Å de los mismos y 1.56 Å del oxígeno axial, **figura 8**. ⁶

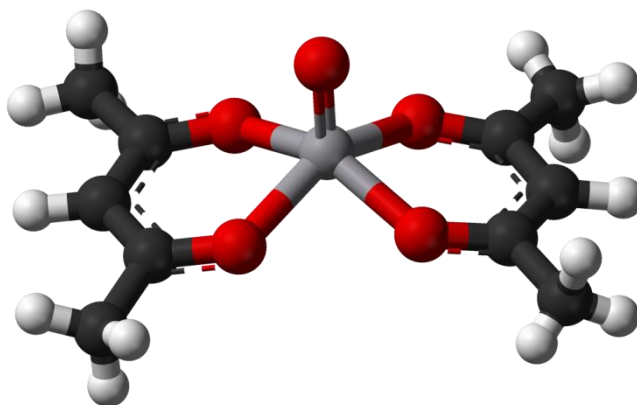


Figura 8. Complejo VOC_2 .³⁸

El primer intento de obtener datos termodinámicos para el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}^{2+} - \text{C}$ fue realizado por Trujillo y Brito⁷ quienes a partir de medidas de $\text{emf}(\text{H})$ a 25 °C y 40 °C en disoluciones diluidas, empleando el método de Bjerrum,³⁹ encontraron los complejos $[\text{VOC}]^+$ y VOC_2 con sus respectivas constantes de formación para el primero de ellos $\log \beta_{011} = 8.70$ a 25 °C y $\log \beta_{011} = 8.61$ a 40 °C y para el segundo $\log \beta_{012} = 15.83$ a 25 °C y $\log \beta_{012} = 15.48$ a 40 °C.

H Imura y col.,⁴⁰ más recientemente estudiaron el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}^{2+} - \text{C}$ a 25 °C en NaClO_4 0.1M, reportando las constantes de formación de los complejos $[\text{VOC}]^+$ y VOC_2 , $\log \beta_{011} = 8.59$ y $\log \beta_{012} = 16.1$ respectivamente.

1.7. Complejos de V(V) – acac.

En 2003, Xing *et al.*²⁶ prepararon el compuesto $\text{VO}_2(\text{acac})(1,10\text{-fenantrolina})$ **figura 9 (c)**, mediante la reacción entre el complejo $\text{VO}(\text{acac})_2$ **(a)** y la 1,10-fenantrolina **(b)**, el cual fue caracterizado IR, análisis elemental y difracción de rayos X.

Es un complejo monomérico neutro que contiene acetilacetona y 1,10-fenentrolina como ligandos, y posee una geometría octaédrica distorsionada en torno al vanadio(V).

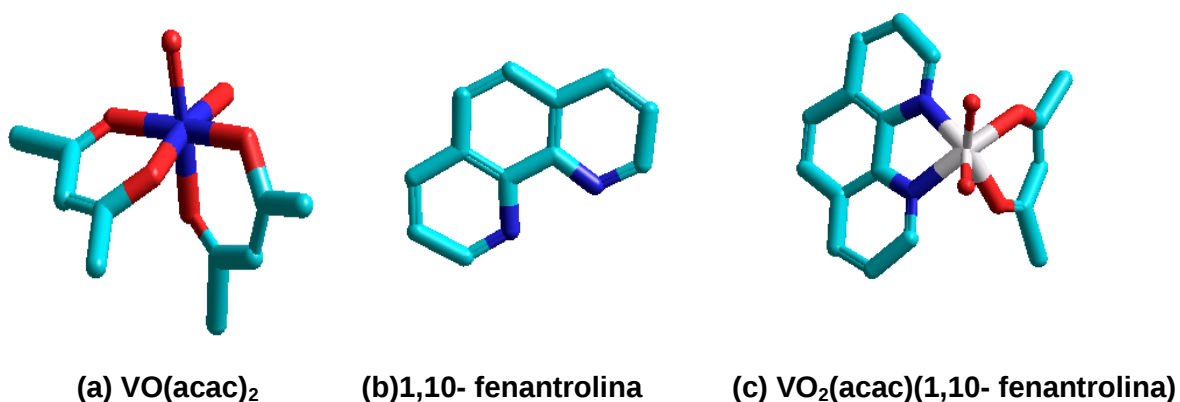


Figura 9. (a) Complejo $\text{VO}(\text{acac})_2$, (b) 1,10- fenantrolina y (c) compuesto $\text{VO}_2(\text{acac})(1,10\text{-fenantrolina})$ estudiado por Xing y col.²⁶

Más recientemente Medina, en 2008,²⁷ realizó estudios de complejos de V(V). Sistema VO^{+2} – acetilacetonato en KCl 3.0 M a 25 °C, empleando varias relaciones ligando:metal **R**. Reportando los complejos mostrados en la **tabla 5** obtenidos en estas condiciones empleando medidas de *emf*(H).

Tabla 5. Constante de equilibrio β_{pqr} (nivel H^+ - VO_2^+ - C^-) (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	(pqr)	$\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$
VO_2C	011	8.8(1)
$\sigma(\theta_c)$		0.059

Medina observó, una vez terminados los experimentos, que las disoluciones eran de color azul/verde. Los espectros UV-Vis de las mismas se muestran en la **figura 10**. Medina comparo estos espectros con los de disoluciones de VO_2^+ , VO^{2+} y una mezcla de ambas a pH menores a 2.

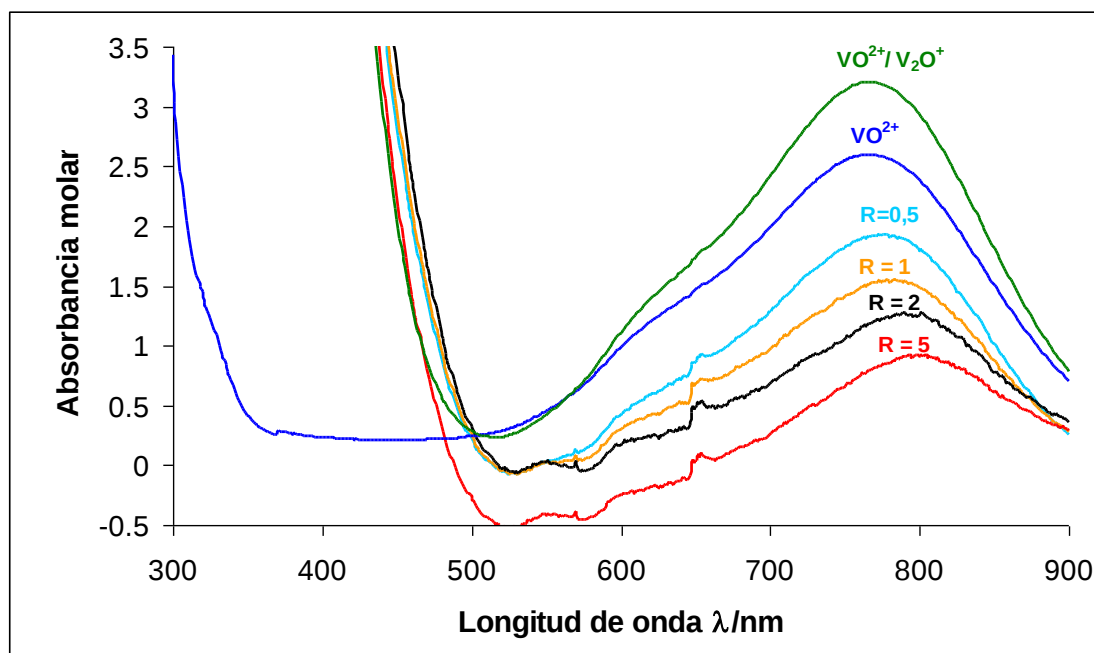
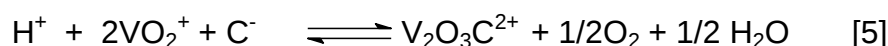
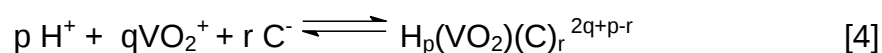


Figura 10. Absorbancia molar en función de la longitud de onda y el pH , $R = 0.5, 1, 2, 5$.

Se observa que los espectros para las diferentes relaciones corresponden bien con el espectro de la mezcla de $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, lo que sugiere la reducción de VO_2^+ a VO^{2+} en presencia del acetilacetona. Con esta evidencia Medina recalculó el sistema considerando las reacciones [4] y [5].



En los espectros se observa como a medida que disminuye **R**, la señal correspondiente a VO^{2+} aumenta, mostrando la tendencia del acac a reducir el V(V) a V(IV) a bajas relaciones.

En resumen, a medida que aumenta **R** disminuye la concentración de las especies valencia mixta y aumenta la especie VO_2C . Esto debido que a la tendencia del acac a reducir al VO_2^+ a VO^{2+} a bajas relaciones.

En la **tabla 6** se resumen los valores de las constantes obtenidas para el modelo de especies empleado en este sistema.

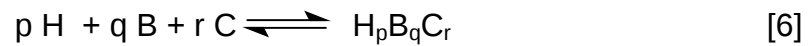
Tabla 6. Constantes de equilibrio β_{Pqr} (nivel $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{C}^-$) (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	(pqr)	$\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$
VO_2C	011	13.34 (4)
$\text{V}_2\text{O}_3\text{C}^{2+}$	221	23.91 (3)
$\text{OHV}_2\text{O}_3\text{C}^+$	121	21.85 (7)
$(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{C}^-$	-121	17.65 (4)
$(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{C}^{2-}$	-221	14.54 (7)
$\sigma(\theta_c)$		0.021

2. FUNDAMENTO TEORICO.

2.1. Balance de masas.

Un balance de masas establece que el número de átomos de un reactivo dado debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias. Supongamos la formación de una serie de complejos de tres componentes $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r) a través de la reacción [6].



Para cada componente se tienen los balances de masas [7], [8] y [9]:

$$\mathbf{H} = h + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [7]$$

$$\mathbf{B} = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [8]$$

$$\mathbf{C} = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [9]$$

donde $\mathbf{H}$ (h), $\mathbf{B}$ (b) y $\mathbf{C}$ (c) representan las concentraciones **totales** (*equilibrio*) de H^+ , metal y ligando, respectivamente. En las sumatorias β_{pqr} es la constante de equilibrio del complejo (p, q, r) y Φ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad de éste y de los reactivos H, B y C.

2.2. Escala de actividades.

En el estudio de equilibrios iónicos complicados como el [6], se ha impuesto en los últimos años el uso del método del medio iónico.⁴¹ Es decir, en lugar de agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, v.gr., KCl 3.0 M y mantener las especies reaccionantes, H,B y C y productos, $H_pB_qC_r$, mucho más bajas que los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- .

Entonces es posible usar concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas, como la Ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc. Aunque esto parezca incorrecto, es tan termodinámico como lo tradicional, la única diferencia reside en que se está utilizando una escala de actividades diferente.⁴²

En la escala de actividades del medio iónico inerte, Φ_{pqr} se aproxima a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico puro. Se ha demostrado que cuando las concentraciones de los reactivos y productos se mantienen un 20% menor que la concentración total del medio iónico, Φ_{pqr} es constante e igual a uno por definición. Lógicamente, las constantes de equilibrio obtenidas son solamente válidas en la escala de actividades elegida.

3. OBJETIVOS.

El objetivo fundamental de este trabajo fue realizar el estudio del sistema H^+ -V(IV)-V(V)-acac usando como medio iónico KCl 3.0 M a una temperatura de 25 °C por medio de medidas de $emf(H)$ empleando varias relaciones R acac:V(IV,V), como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en este Centro, sobre los complejos de V(III), V(IV) y V(V) con diferentes ligandos.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

4.1. Reactivos y disoluciones.

a. Calibración del material volumétrico.

b. Se utilizaron los siguientes reactivos.

- HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M.
- KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M.
- KCl Merck p.a.
- V_2O_5
- Acetilacetona Merk p.a recién destilada
- V_2O_5 KTH p.a.
- $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ Merck p.a.
- N_2 libre de CO_2
- Agua tridestilada

A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

- **{mi}** $\equiv$ Disolución de medio iónico 3.0M. Se preparo por pesada de KCl seco a 110 °C, dilución y aforo en atmósfera de N_2 .
- **{H}** $\equiv$ Disolución de HCl 0.1 M en KCl 3.0 M, igualmente se preparara por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl, aforando en atmósfera de N_2 y normalizando con $KHCO_3$ recristalizado en el laboratorio.

- **{OH}** $\equiv$ Disolución de KOH 0.1 M en KCl 3.0 M, igualmente por pesada y dilución del KCl, previa adición de la alícuota de KOH, aforando en atmósfera de N_2 y se normalizo con. HCl ya estandarizado.
- **{V(IV)}** $\equiv$ Disolución preparada por pesada directa de la sal $VOSO_4 \cdot 5H_2O$.
- **{V(V)}** $\equiv$ Disolución preparada a partir de V_2O_5 , y las disoluciones **{OH}** y **{mi}**, en atmósfera de N_2 . se valoro con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1 M, a su vez se normalizara con $KMnO_4$.¹⁸
- **{acac}** $\equiv$ Se preparó a partir del producto comercial destilado en atmósfera inerte.

4.2. Medidas de fuerza electromotriz *emf* (H).

La medida de *emf*(H) es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinará mediante la pila [10], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt; S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.



A 25 °C el potencial (mV) de la pila [10] viene dado por la ecuación [11], siendo E_O el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_O + J h + 59.16 \log h \quad [11]$$

Para disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [12].

$$h = H + K_W h^{-1} \quad [12]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [10] se transforma en la [13].

$$E - 59.16 \log H = E_O + J H \quad [13]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [5], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.²⁷

4.3. Instrumentos de medida.

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

4.4. Procedimiento de medida.

Los experimentos potenciométricos se realizaron valorando la solución **S** contenida en un reactor, con alícuotas sucesivas de una solución **T** añadidas desde una bureta apropiada, previamente calibrada. El reactor es un vaso cónico de vidrio Pyrex de 100ml de capacidad y de paredes dobles, el cual es termostatizado a 25 °C haciendo bombear agua desde un termostato de precisión, el reactor se encontró provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y salida del N₂.²⁷

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatizado a 25.0 (1) °C.²⁷

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La **etapa 1**, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [10]. En el estudio del sistema $H^+ - V(IV,V) - acac.$, en la **etapa 2** se agregaron una cantidad pesada de VOSO₄·5H₂O, seguidamente una alícuota de disolución de **{V(V)}** y finalmente una alícuota de ligando, al disolverse éste completamente, se agregaron desde una bureta porciones de la disolución **{H}** o bien de **{OH}** con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.²⁷

Se utilizaron varias relaciones ligando: metal **R**.

4.5. Tratamiento de los datos.

Los datos fueron tratados por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁴²

En la **etapa 1** se minimizó la función [14], a fin de obtener los parámetros E_o y J de la pila [10].

$$U = \sum (h - H)^2 \quad [14]$$

Los datos de la **etapa 2**, para sistema H^+ - acac se analizaron minimizando la función [15], donde θ_c representa el n° medio de iones H^+ asociados por mol de acac y se calculó empleando la ecuación [16].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [15]$$

$$\theta_c \left(= \frac{(H-h)}{C} \right) \quad [16]$$

Para el caso de la **etapa 2**, para el sistema H^+ -V(IV)-V(V)-acac se analizaron minimizando las funciones [17] y [18], donde ahora θ_{cf} representa la misma función [15] pero separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), $\sum p c_{pqrs}$ y ácido-base del ligando, $\sum p c_{p001}$ y $\sum p c_{p001}$, de tal manera que en esta función [17] solamente está involucrado la contribución de los complejos (p, q, r, s) de nuestro interés, $\sum p c_{pqrs}$, $\sum q c_{pqrs}$, $\sum r c_{pqrs}$ y $\sum s c_{pqrs}$, según el caso.

$$U_3 = \sum (\theta_{cf} - \theta_{cf}^*)^2 \quad [17]$$

$$\theta_{C_f} = \left(\frac{(H-h) - (\sum pC_{p001} + \sum pC_{pqr0})}{(C - \sum C_{p001})} \right) \quad [18]$$

Los valores de θ^*_c y θ^*_{Cf} los correspondientes valores calculados, según el modelo $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})$ de especies más probable. Para el análisis de éstos datos de θ_{Cf} se empleo el programa LETAGROP/FONDO. Este programa se comenzó a desarrollar hace años en este laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa.

Como la suma de mínimos cuadrados [15 y 17] pueden considerarse una función [19] de las nk constantes β_{pqrs} y los nks errores sistemáticos en E_o y en las concentraciones **H, B, C** y **L**, se puede buscar aquel modelo, que incluya todas

$$U = U((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [19]$$

las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U , o bien, de las respectivas dispersiones [20], donde ns es el n° de experimentos y $n = ns.np$, el n° de datos en cada uno de ellos.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns - np) - nk)}} \quad [20]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.1. Determinación de los parámetros E_o y J .

El valor aproximado de E_o fue determinado a través de la función de Gran, considerando $J = 0$ por medio de la siguiente reacción [21].

$$Y = [(v_o + v)10^{(E - J)/59.16}] = 10^{E_o/59.16} (v_o H_o - H_T v) \quad [21]$$

Para ello fueron utilizados los datos de la primera etapa, en la **figura 11** se muestra un experimento tipo.

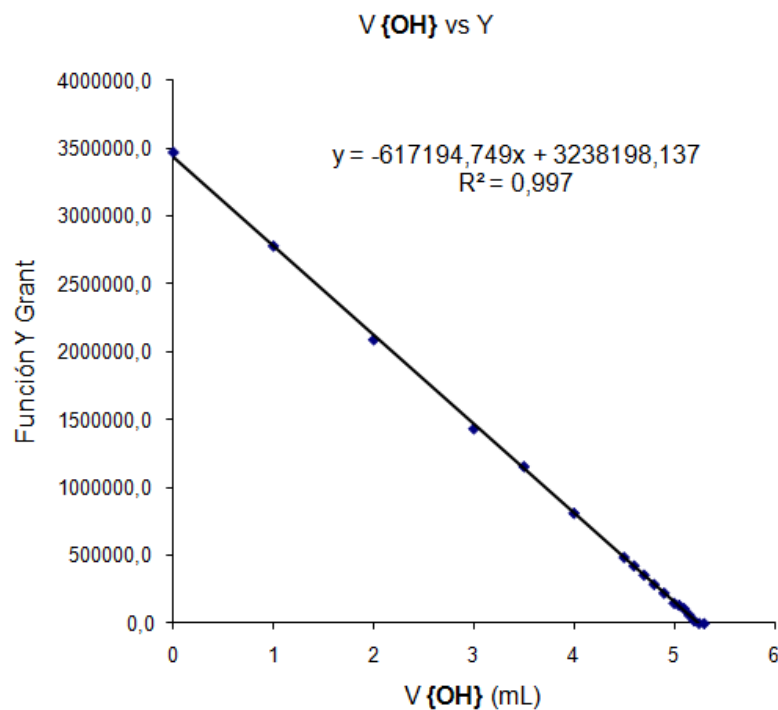


Figura 11. Volumen de base añadido vs. la función de Gran (Y).

De la **figura 11**, se deduce los siguientes valores.

Tabla 7. Parámetros obtenidos por el método de Gran.

Pendiente =	617194,749
$E_o =$	401,72138 mV
Pto.Corte =	3238198,14
$v_{eq} =$	5,25 mL
$[HCl] =$	0,0100 mM

A partir del valor preliminar de E_o , mostrado en la **tabla 7**, y utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, ⁴² fueron obtenidos los valores de E_o y J corregidos.

En la siguiente tabla reúne los datos de un experimento tipo.

Tabla 8. Datos obtenidos de un experimento tipo de la etapa 1.

V KOH (ml)	Voltaje (mV)
0	304,2
1	297,5
2	289,2
3	278,6
3,5	272,6
4	263,1
4,5	249,5
4,6	245,9
4,7	241,4
4,8	235,8
4,9	229,2
5	218,8
5,05	215,9
5,1	210,7
5,15	196,7
5,2	167,5
5,25	102,8
5,3	22,6
5,35	-96,2

5.2. Sistema H^+ - Hacac.

En la **figura 12**, se presentan los datos experimentales para el sistema H^+ - Hacac (12 experimentos) en función de θ_L vs $-\log h$ y de la concentración C_{por} , donde θ_L representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando acac (HL). La **tabla 9** contiene el valor de pK_a obtenido, mediante el análisis de los datos empleando con el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁴²

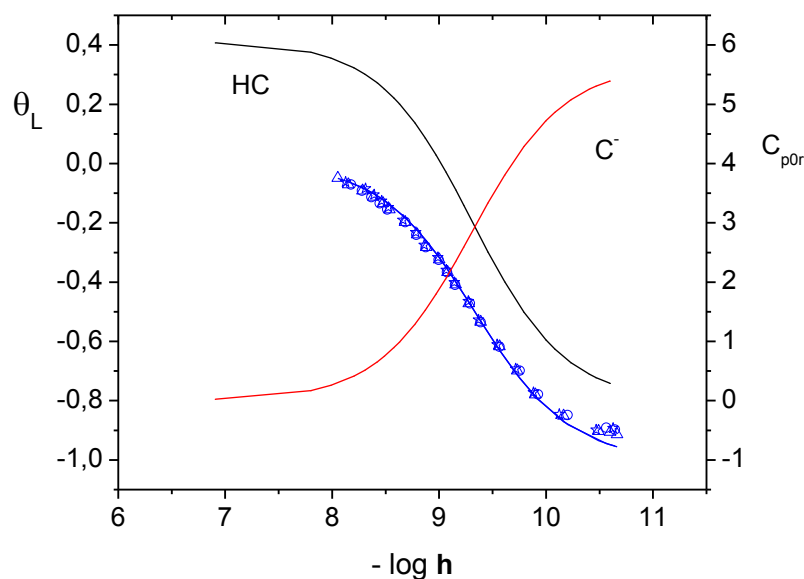


Figura 12. Datos experimentales θ_L vs $-\log h$ del sistema H^+ - Hacac (KCl 3.0M 25 °C).

Tabla 9. Constante de acidez (pK_a) del sistema H^+ - Hacac (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenida en este trabajo.

Especie	pK_a
HL	9.33(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.018

Los puntos sobre la curva de la **figura 12**, representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando la constante dada en la **tabla 9** anterior, se observa un buen ajuste entre los datos con el modelo propuesto. En la misma gráfica se representa el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, donde la especie HC predomina en la zona ácida mientras que el anión C^- predomina en la zona muy alcalina. La intersección de las curvas representa el pK_a de la acetilacetona.

A modo comparativo, en la **tabla 10** se reúnen los valores de pK_a reportados en la bibliografía y el obtenido en este trabajo.

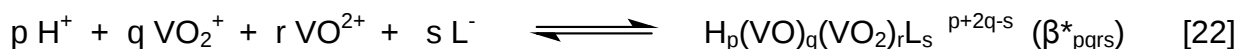
Tabla 10. Valores de pK_a de la acetilacetona reportados en la bibliografía en las mismas condiciones empleadas en este trabajo.

Medio iónico / ° C	pK_a	Referencias
KCl 3.0 M / 25° C	9.36*	6
KCl 3.0 M / 25° C	9.33(1)	30,31
KCl 3.0 M / 25° C	9.31(1)	27
KCl 3.0 M / 25° C	9.33(1)	Este trabajo

*no fue reportado el error

5.3. Sistema H^+ - V(IV, V) – acac.

Los datos experimentales del sistema de valencia mixta, fueron obtenidos empleando diferentes relaciones V(IV):V(V):ligando, R , se trataron con el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP,⁴² minimizando las funciones de formación θ_B , θ_C , θ_L y θ_{Lf} (**figuras 13-16**), donde estas funciones representan el número medio de protones asociados por mol de VO_2^+ , por mol de VO^{2+} y de ligando acac pero descontando las contribuciones de las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis de V(IV) y V(V), empleando el nivel de reacciones [22], relaciones ligando:V(IV):V(V) ($R = 3, 6$) además de una relación variable R .



Las **figuras 13, 14, 15 y 16** muestran los datos experimentales en términos de las distintas funciones de formación del sistema H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - acac.

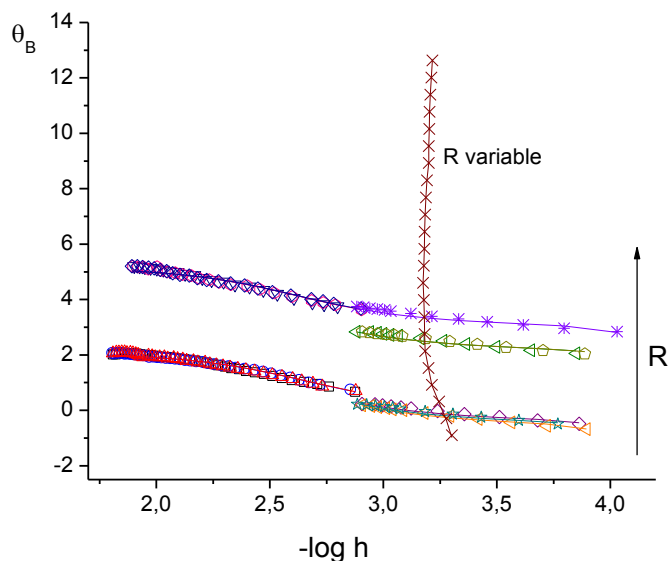


Figura 13. Datos θ_B (pH) del sistema H^+ - V(IV,V) - acac en KCl 3,0 M y 25 °C, $R = 3, 6$ y una relación variable.

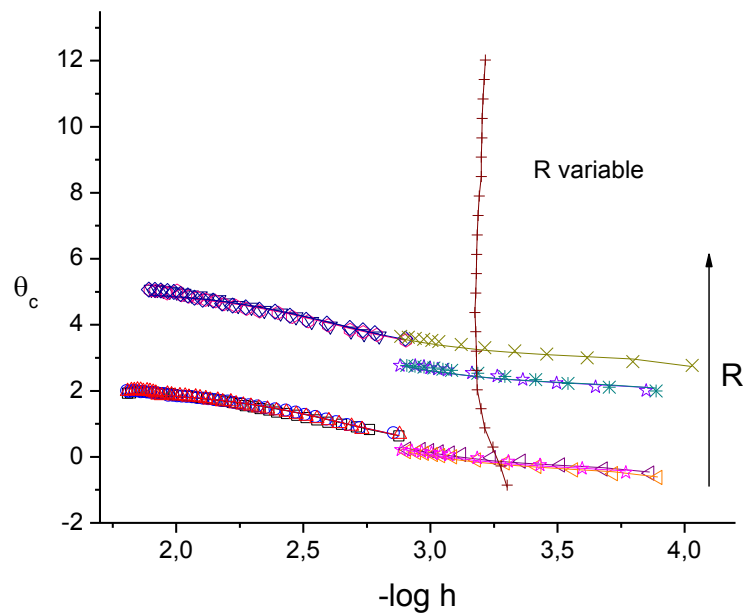


Figura 14. Datos θ_c (pH) del sistema H^+ - V(IV,V) - acac en KCl 3,0 M y 25 °C, $R = 3, 6$ y una relación variable.

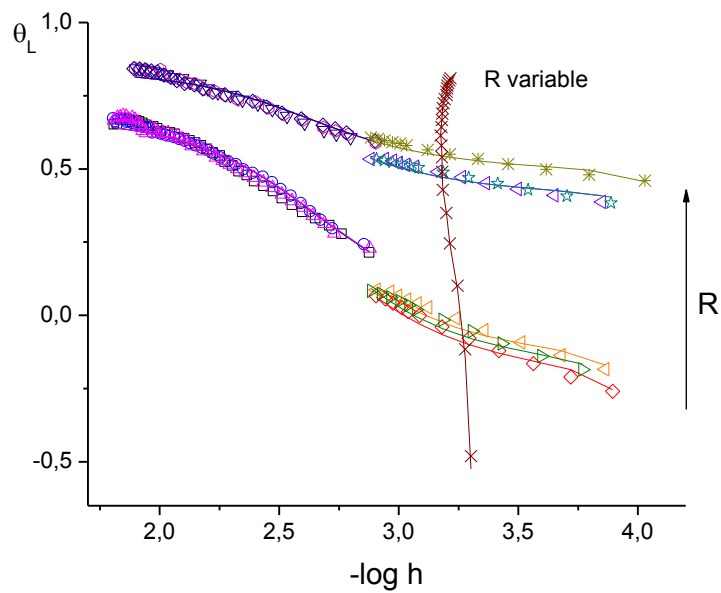


Figura 15. Datos θ_L (pH) del sistema H^+ - V(IV,V) - acac en KCl 3,0 M y 25 °C, $R = 3, 6$ y una relación variable.

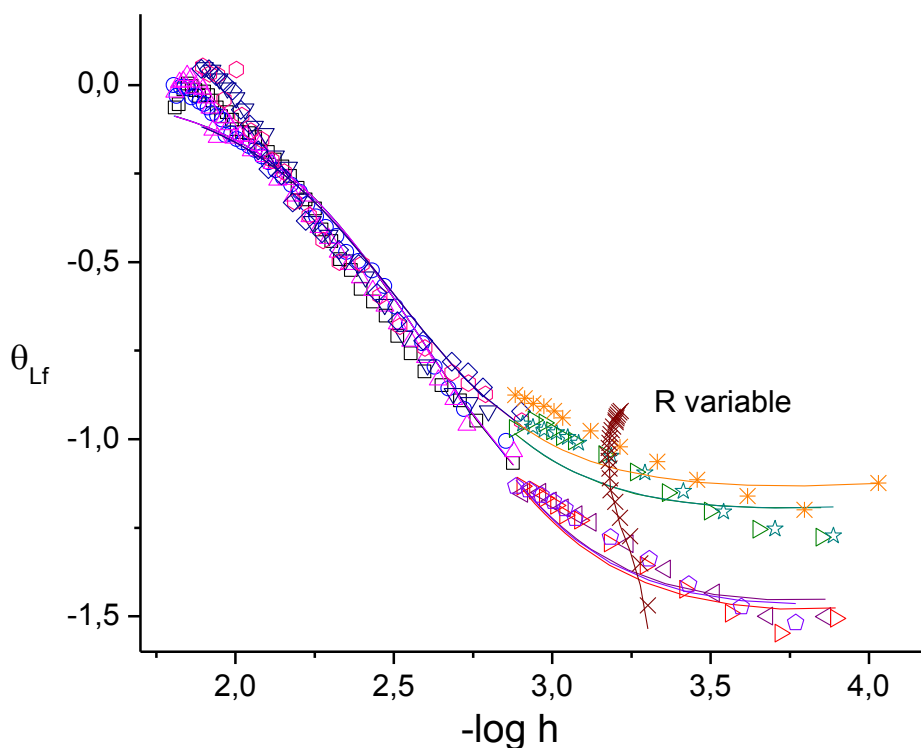


Figura 16. Datos $\theta_{Lf}(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV,V) - acac$ en KCl 3,0 M y 25 °C, $R = 3, 6$ y una relación variable.

Como es usual los puntos representan los valores experimentales y la línea de trazo continuo corresponde al modelo propuesto, considerando constantes de estabilidad β_{pqrs} , se observa un buen ajuste entre el modelo propuesto y los datos.

Se observa que prácticamente las gráficas representadas en las **figuras 13 y 14**, son idénticas, como era de esperarse, ya que la minimización es en función de la concentración de $V(IV)$ en un caso y $V(V)$ en el otro y las cantidades presentes de éstos en la mezcla de valencia mixta y ligando son muy pequeñas, lo que no afecta o modifican en general la variación de protones involucrados en la formación de los complejos. La curva de R variable se obtuvo valorando la mezcla de $V(IV)$ y $V(V)$ con el ligando $acac$, los datos se ajustan perfectamente al modelo de especies propuesto.

Para el caso de la función θ_L , **figura 15**, se observa una separación de las curvas, lo que indica formación de complejos que se ve influenciada por la cantidad de ligando añadida en el sistema. En el caso de θ_{Lf} , **figura 16**, se observa un buen ajuste del sistema, las curvas se solapan a $\text{pH} < 3$ y de allí en adelante se separan las curvas favoreciéndose la formación de una serie de hidroxoespecies muy estables, **tabla 11**.

Tabla 11. Constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqrs}$ de los complejos del sistema $\text{H}^+ - \text{V(IV,V)} - \text{acac}$ en $\text{KCl } 3,0 \text{ M}$ y 25°C , $R = 3$ y 6 .

COMPLEJOS	Log β_{pqrs}			
	θ_L	θ_B	θ_C	θ_{Lf}
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$	27.27 (2)	27.26 (2)	27.26 (2)	27.43(2)
$[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$	24.38 (6)	24.36 (7)	24.39 (7)	24.42(8)
$(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$	21.84 (3)	21.83 (4)	21.83 (4)	21.99(4)
$[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$	17.0 < 17.2	17.2 < 17.4	17.2 (3)	-
$(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2$	33.7	-----	-----	32.96(6)
$(\text{OH})_4\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$				
$[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$	32.88 (8)	32.91 (7)	32.92 (7)	28.6 < 28.8
$\sigma(\theta_L)$	0.017			
$\sigma(\theta_B)$		0.070		
$\sigma(\theta_C)$			0.067	
$\sigma(\theta_{Lf})$				0.066

A partir de las constantes de estabilidad $\log \beta_{pqrs}$ dadas en la **tabla 11**, se construyeron los correspondientes diagramas de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - acac$, **figuras 17 y 18**.

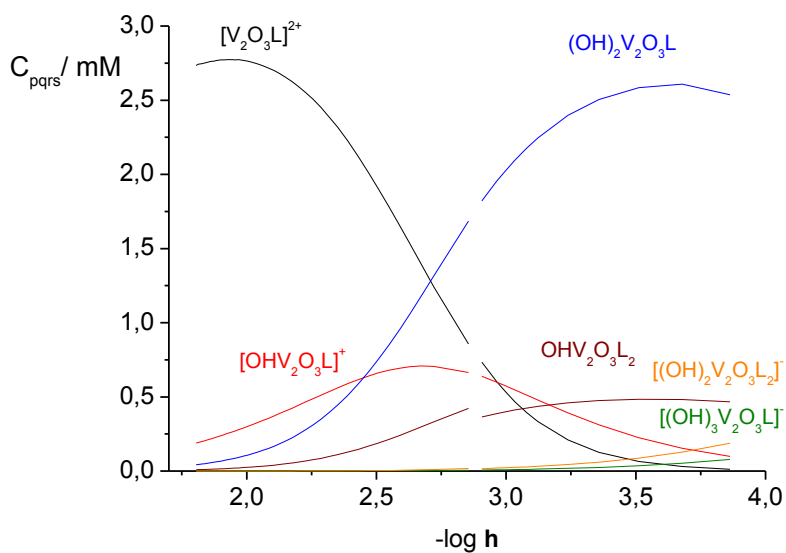


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - acac$ en KCl 3,0 M y 25 °C, $R = 3$.

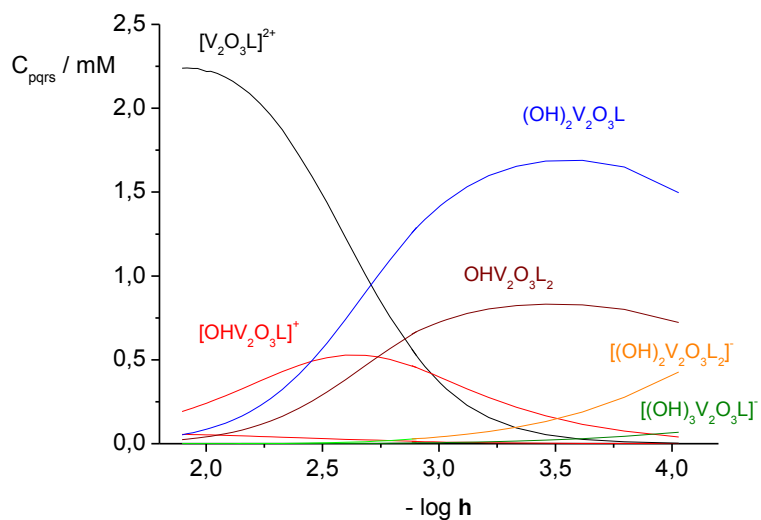


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - acac$ en KCl 3,0 M y 25 °C, $R = 6$.

Se observa que en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ el complejo más abundante es $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$, la hidroxoespecie $[\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}]^+$ es menos abundante en esta zona. A $\text{pH} \geq 2.5$ predomina la especie $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$ y los hidroxocomplejos $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}_2$, $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$ y $[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$ están en baja proporción.

Al aumentar la relación R , se ven solo favorecidos los complejos $[\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}_2]$ y $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$.

En la **figura 19** se muestra el diagrama de distribución para el caso de la relación variable R .

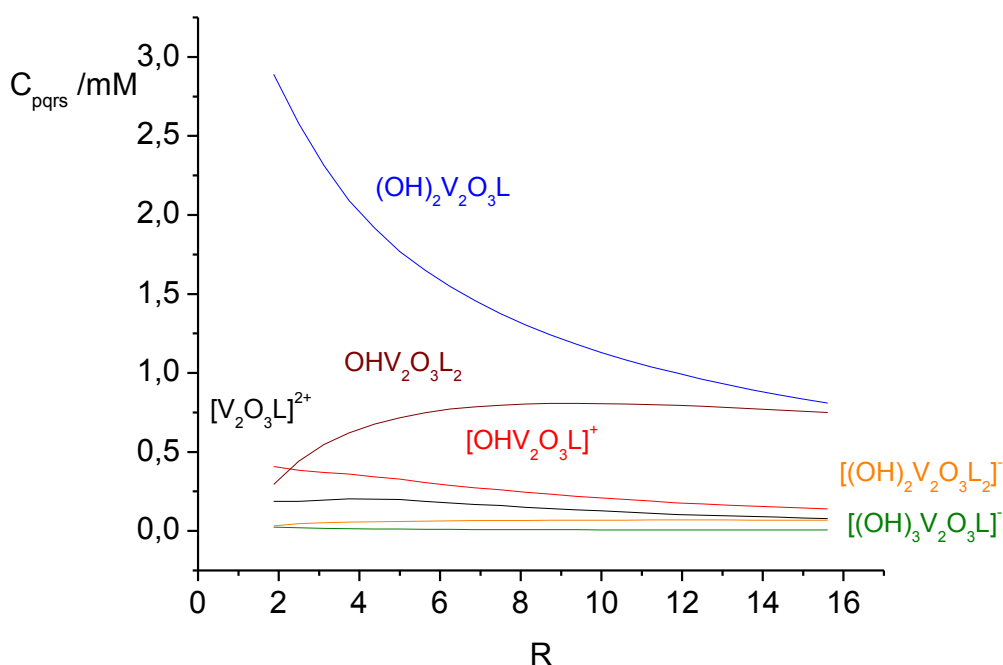


Figura 19. Diagrama de distribución de las especies en función de la relación variable metal ligando.

Como era de esperarse, en la figura anterior se observa cómo se ven favorecidas las especies $(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2$, $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$ a medida que aumenta la relación R , mientras que las especies: $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$, $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$, $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$ y $[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$ disminuyen su concentración.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados por Medina ²⁷, podemos observar en los diagramas de la **figura 20**, la formación mayoritaria de la especie VO_2L para Medina, presumimos que dicha especie es precursora de la formación de los sistemas de valencia mixta, columna 1 **tabla 12**, de igual forma que la especies diméricas que se muestran en dicha tabla, éstas deben sufrir en el medio la reducción de uno de los centros metálicos con la oxidación bien del agua ó del acac, para generar el ión valencia mixta y oxígeno o un producto oxidado de acac. Con esto podemos justificar las diferencias encontradas en las constantes de formación para las especies coincidentes en ambos modelos, columnas 2 y 3 **tabla 12**, asumiendo que esta diferencia está asociada a las reacciones redox involucradas.

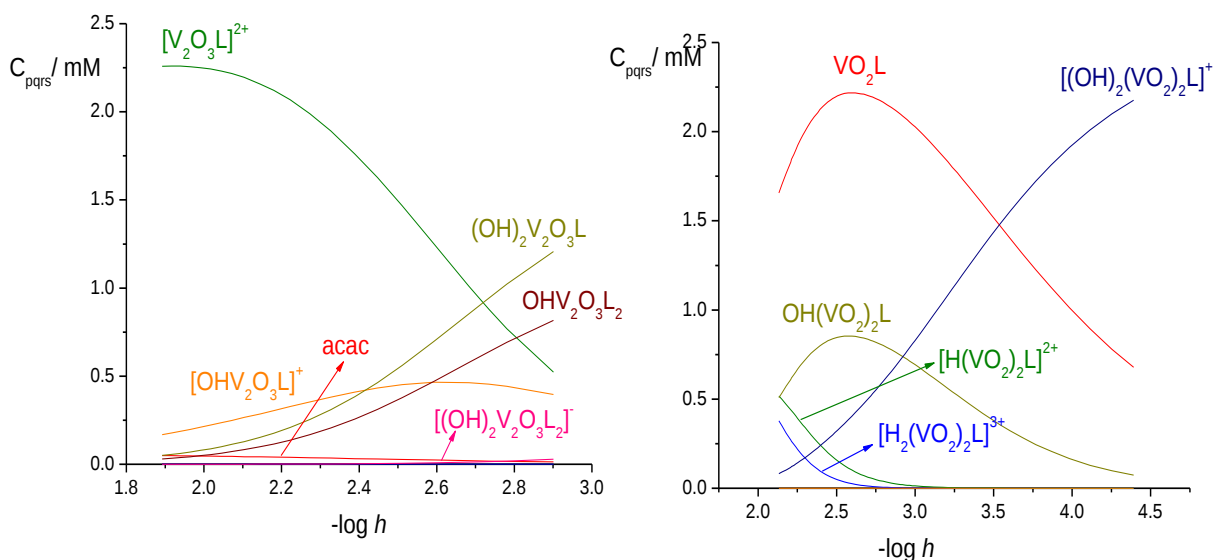


Figura 20: izquierda, diagrama de distribución de especies sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{VO} - \text{acac}$. Derecha, diagrama de distribución de especies sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{acac}$. Medina ²⁷.

Tabla 12. Comparación de modelos. Medina (2008) sistema $H^+ - VO_2^+ - acac$ y el propuesto en este trabajo, sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - acac$.

$pH^+ + 2VO_2^+ + C^- \rightleftharpoons H_p V_2O_3^{p+1} + \frac{p}{4} O_2 + \frac{p}{2} H_2O$ Especie /log β_{pqr}	$pH^+ + 2VO_2^+ + L^- \rightleftharpoons H_p (VO_2)_2^{p+1}$ Especie /log β_{pqr}	reducción	$pH^+ + VO_2^+ + VO^{2+} + rL^- \rightleftharpoons H_p V_2O_3 L_r^{p+3+r}$ Especie /log β_{pqrs}
$VO_2C / 13.04$	$VO_2L / 13.04$		VO_2L / NO
$[V_2O_3C]^{2+} / 23.86$	$[H_2(VO_2)_2L]^{3+} / 23.86$		$[V_2O_3L]^{2+} / 27.27$
$[(OH)V_2O_3C]^+ / 21.90$	$[H(VO_2)_2L]^{2+} / 21.90$		$[(OH)V_2O_3L]^+ / 24.38$
$(OH)_2V_2O_3C / NO$	$[(VO_2)_2L]^+ / NO$	+e	$(OH)_2V_2O_3L / 21.84$
$[(OH)_3V_2O_3C]^- / 17.74$	$(OH)(VO_2)_2L / 17.74$		$[(OH)_3V_2O_3L]^- / 17.0$
$[(OH)_4V_2O_3C]^{-2} / 14.69$	$[(OH)_2(VO_2)_2L]^- / 14.69$		$[(OH)_4V_2O_3L]^{-2} / NO$
V. Medina (2008)	Sistemas de medina recalculado 2011		Este trabajo

En las **figuras 21** a la **26** se muestran las posibles estructuras de los complejos encontrados en este trabajo.

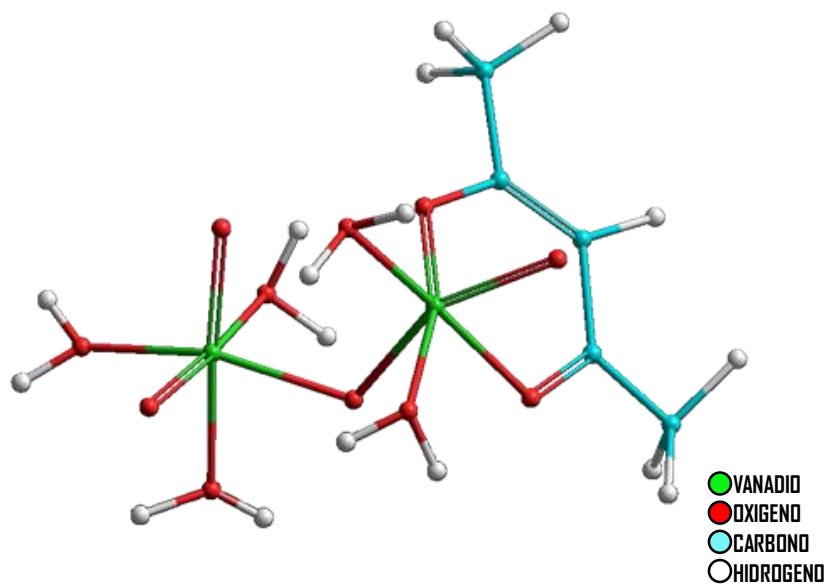


Figura 21. Complejo $[V_2O_3L]^{2+}$.

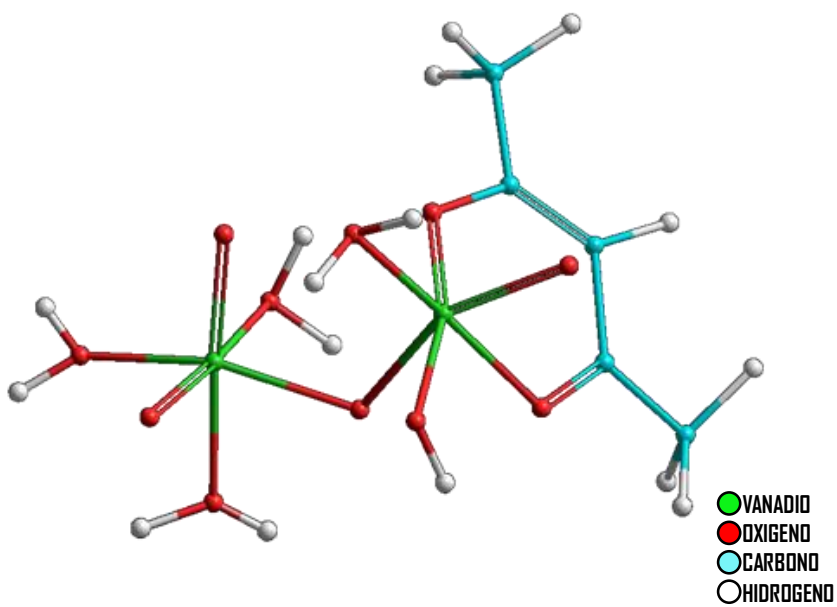


Figura 22. Complejo $[(OH)V_2O_3L]^+$.

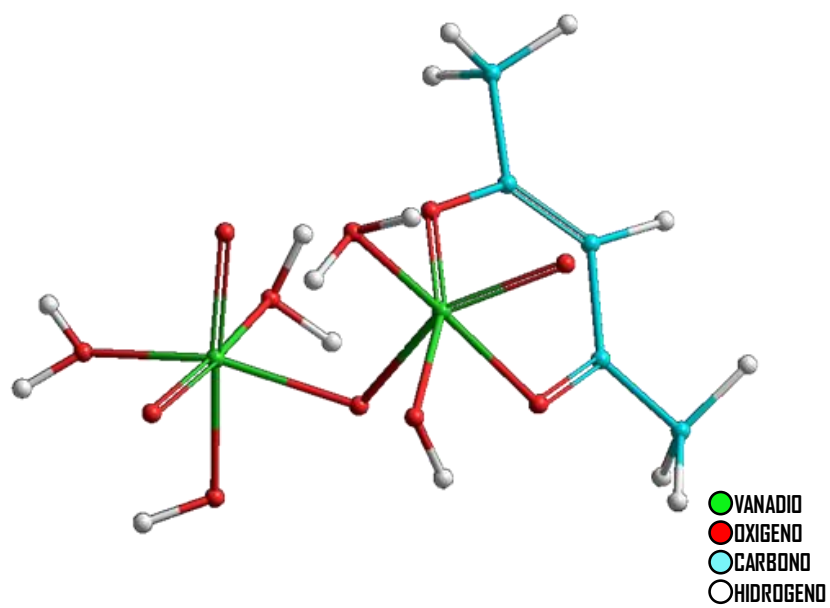


Figura 23. Complejo $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$.

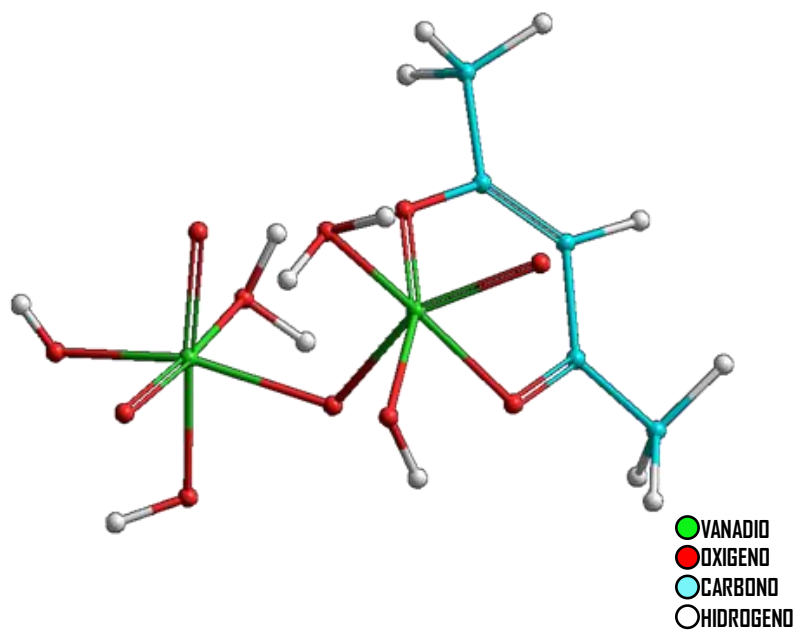


Figura 24. Complejo $[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$.

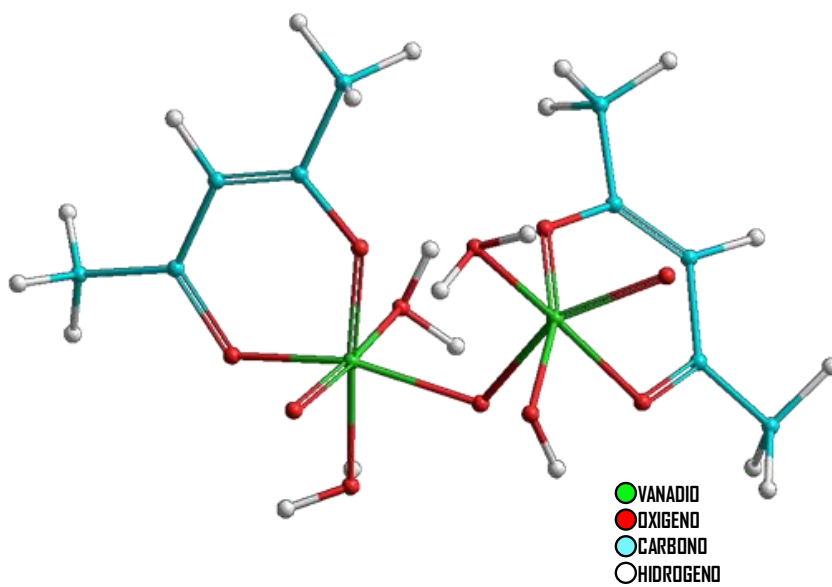


Figura 25. Complejo $(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2$.

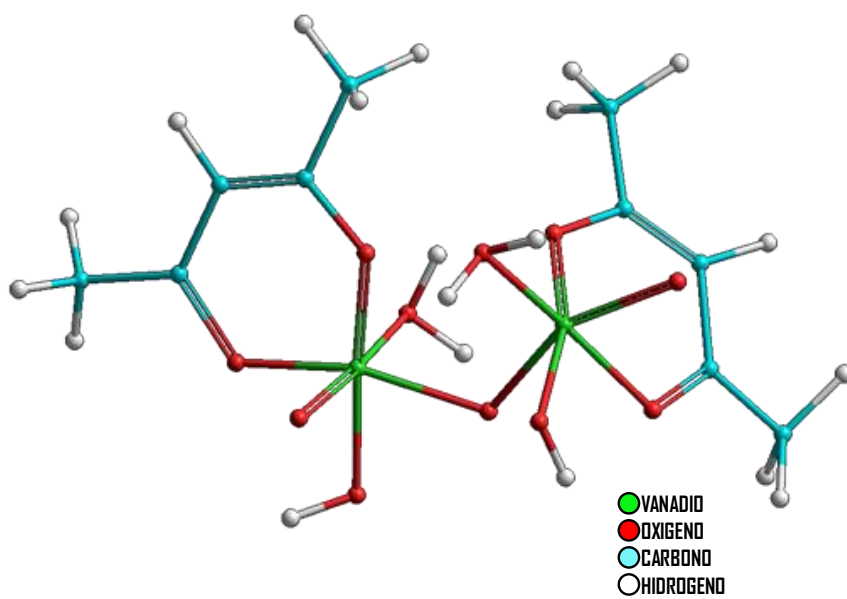


Figura 26. Complejo $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$.

6. CONCLUSIONES.

- Se determinó la constante de acidez de la acetilacetona por medio de medidas de $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C, un de $pK_a = 9.33$ (1) el cual es muy similar a los encontrados en la bibliografía.
- Se estudió el sistema H^+ - vanadio(IV,V) – acac utilizando KCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C por medio de medidas $emf(H)$. El análisis de los datos por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP y LETAGROP/FONDO indican la presencia de las especies: $[V_2O_3L]^{2+}$, $[(OH)V_2O_3C]^+$, $(OH)_2V_2O_3C$, $[(OH)_3V_2O_3C]^-$ y $(OH)V_2O_3C_2$.

7. BIBLIOGRAFÍA.

1. F.A. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, Mexico, (1975).
2. Diccionario Enciclopédico Salvat Universal, Salvat Ed., 15^a Edición, Barcelona, España, tomo 20, (1981).
3. L. Postigo, Química general aplicada, Editorial Ramón Sopena, Barcelona, España, (1980).
4. M. L Araujo, Termoquímica del Vanadio(V) en Solución, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
5. E. J. Baran, *J. of Inorg. Biochem.* , 80, 1 (2000).
6. J.M. Goncalves, Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C). Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencia, UCV, (1973).
7. R. Trujillo y F. Brito. *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 53B, 441 (1957).
8. Martell, M. Calvin, Chemistry of Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, Nueva York (1952), p. 134.
9. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
10. Selbin, The Chemistry of Oxovanadium (IV), *Chem. Rev.*, 65, 154. (1965).
11. Ch. Baes, R. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, John Willey & Sons, Nueva York (1976), p. 199.

12. S. Mateo y F. Brito, *An. Quim.* (Madrid), 68, 37 (1972).
13. F. Brito, J. Ascanio y M. Franceschetto, *Ibidem*, 70, 465 (1974).
14. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,50, 512 (2005).
15. Miralles, Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
16. L.G. Sillen, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *Arkiv Kemi.*, 31, 315, 341, 353, 365, 377 (1968).
17. D. Dyrssen, T. Sekine: *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
18. F. Brito, N. Ingri. *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1961).
19. F. Rossotti, H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
20. F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, 123 (1966).
21. N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
22. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1959).
23. M.L. Araujo, Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrlodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C, Trabajo de Ascenso (Agregado), Facultad de Ciencias, UCV (2002).

24. M. Mahrood - Tahir, *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
25. M. Fox, Química Orgánica, Ed. Prentice Hall, México (2000).
26. Y. Xing, K. Aoki y F. Kay, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **33**, 1801 (2003).
27. M. V Medina, Complejos de vanadio (V) Sistema VO^{+2} – Acetilacetona (KCl 3,0 M, 25°C), Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV, (2008).
28. V. Panushkin, N. Akhrimenko, *Koord. Khim.*, 21, 747 (1995).
29. W. Shaefer, *Inorg. Chem*, 4 , 642 (1965).
30. Y. Hernández, Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas $emf(H)$ y UV-vis / $emf(H)$ en KCl 3.0 M y a 25 °C. TEG., Facultad de Ciencias, UCV (2007).
31. A. Moh, Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas $emf(H)$ en KCl 3.0 M y a 25 °C. TEG., Facultad de Ciencias, UCV (2007).
32. B. Bryant, W. Fernelius, *Inorg. Synt.*, 5, 115 (1957) y R. Rowe, M. Jones, *ibidem*, 5, 113 (1957).
33. A. Guyard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 25, 350 (1876).
34. G. Morgan, H. Moss, *J. Chem. Soc.*, 103, 78 (1914).
35. A. Rosenheim, H. Mong, *Z. Anorg. Chem.*, 148, 25 (1925).

36. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5995 (1954).
37. M. Jones, *Z. Naturforsch*, 12B, 595 (1957).
38. R. Dodge, D. Templeton, A. Zaladin, *J. Chem. Phys.*, 35, 55 (1961) y P-K. Hon, R. Belford, C. Pfluger, *J. Chem. Phys.*, 43, 3111 (1965) .
39. J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Haase and Sons, Copenhagen (1941).
40. H. Imura, N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 2779 (1986).
41. G. Biederman y L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
42. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
43. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).