

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



Estudio de formación de complejos de vanadio (V) con el ácido dietilentriaminopentacético (DTPA)

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

Caracas, Mayo 2011

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

**Estudio de formación de complejos de vanadio (V) con el ácido
dietilentriaminopentacético (DTPA)**

presentado por el Br. Oswaldo Maza, C.I 17.476.892, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

Dr. Carlos Chinaa
(Jurado)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, y Dr. José Daniel Martínez Profesores investigadores Titular e Instructor del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

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

Estudio de formación de complejos de vanadio (V) con el ácido dietilentriaminopentacético (DTPA)

presentado por el Br. Oswaldo Maza, C.I 17.476.892, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Directora)

Dr. José Daniel Martínez
(Director)

	Pag
SIMBOLOS	3
1. INTRODUCCION	
1.1. El vanadio como elemento	5
1.2. Química del vanadio (V)	10
1.3. Química del ácido dietilentriaminopentacético, DTPA	16
1.4. Complejos del ácido dietilentriaminopentacético, DTPA	19
2. FUNDAMENTO TEORICO	22
2.1. Escala de actividades	23
2.2. Ley de acción de masas	24
2.3. Medidas de emf(H)	27
3. OBJETIVOS	30
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
4.1. Reactivos y disoluciones	32
4.2. Procedimiento de la medida	33
4.3. Tratamiento de los datos	35
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
5.1 Sistema H^+ -DTPA	38
5.2 Sistema H^+ - VO_2^+ -DTPA	44
6. CONCLUSIONES	58
7. REFERENCIAS	61
8. APENDICE	66

SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(V), DTPA (H_5C),
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H^+ , VO_2^+ , H_5C
β_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel H_5C
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E_o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (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
θ_B	número medio de H^+ asociados / mol de V(V)
θ_{Bf}	número medio de H^+ asociados / mol de V(V), sustrayendo las contribuciones de las reacciones de hidrólisis del metal y las protonaciones del ligando.
θ_C	número medio de H^+ asociados / mol de DTPA
θ_{Cf}	número medio de H^+ asociados / mol de DTPA, descontando las contribuciones de las reacciones acido-base del mismo con el medio

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El vanadio como elemento

El vanadio, de símbolo V, es un elemento metálico blanco plateado de número atómico 23, es el tercero de los elementos pertenecientes a la primera serie de transición y está situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos químicos junto con el niobio, el tántalo y el dubnio. Su masa atómica es 50.94, y la estructura electrónica es [Ar]: $3d^3 4s^2$.^{1, 2}

El vanadio fue descubierto en 1801 en un mineral marrón de una muestra de plomo de Méjico, por el mineralogista mejicano de origen español Andrés Manuel Del Rio. Encontró que sus sales presentaban una gran variedad de colores, y como resultado llamó al elemento panchromium como referencia por los cambios de colores mientras pasaba a diferentes estados de oxidación, y poco después, erythronium ya que la mayoría de sus sales al calentar tomaron una tonalidad rojiza.. Sin embargo, Del Rio retractó su afirmación del descubrimiento del nuevo elemento debido a que el mismo poseía propiedades muy parecidas a las del cromo. Posteriormente, en 1831 el vanadio fue redescubierto por el químico sueco Nils Gabriel Sefström en pruebas realizadas a un mineral de hierro extraído de la cantera de Taberg en Småland. Lo llamó vanadin en honor a la diosa escandinava Vanadis debido a los numerosos compuestos químicos de colores que produce.^{3, 4}

Su abundancia en la corteza terrestre es aproximadamente del 0.014% y es tan común como el zinc.⁵ Se encuentra ampliamente distribuido en más de sesenta minerales, pero existen pocos depósitos donde se encuentre concentrado. Los minerales más destacados son: la patronita, VS_4 (un sulfuro complejo), la vanadinita, $(Pb_5 (VO_4)_3 Cl)$ y la carnotita, $[K (UO_2) VO_4 \cdot 3/2 H_2O]$; este último es más importante como mineral para la obtención del uranio, pero también puede recuperarse el vanadio.²

El metal casi puro se parece al titanio por su resistencia a la corrosión, su dureza, y su color gris acero. En trozos grandes a temperatura ambiente no es atacado por el aire, el agua, bases, ni por ácidos oxidantes, exceptuando al HF. Se disuelve en ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado y en agua regia.²

El vanadio es ampliamente usado en procesos industriales que incluyen la producción de aceros especiales, aleaciones resistentes a altas temperaturas, en la industria del vidrio, en la manufactura de pigmentos y pinturas, síntesis de polímeros, producción de cerámica y como catalizador. El vanadio también es importante en lo que se refiere a aspectos ambientales, ya que ha sido emitido al medio ambiente principalmente desde fuentes industriales, especialmente refinerías de petróleo y plantas energéticas que utilizan combustible y carbón ricos en vanadio. Tales fuentes manipulan grandes cantidades de vanadio e incrementan sus niveles normales en la naturaleza.¹⁶

Este elemento tiene una química muy diversa en todos sus estados de oxidación, los cuáles comprenden en disolución acuosa desde +2 hasta +5, cada uno posee características y propiedades diferentes, **tabla 1**.

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa.⁵

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

La bioquímica del vanadio ha atraído un interés creciente, particularmente en los estudios relacionados con la acumulación de dicho metal en ciertos tunicados y en el hongo *Amanita muscaria*.⁶ La concentración del vanadio donde la vida ha evolucionado, es solo de 50 nM. Sin embargo algunos grupos de organismos marinos pueden acumular al vanadio. Entre ellos, muchos miembros de una orden de tunicados *Ascidacea* que tienen concentraciones de vanadio cercanas a los 0.15M en las células sanguíneas especializadas. Lo mismo se ha encontrado en el hongo venenoso *Amanita muscaria*, donde logro aislarse un compuesto de vanadio de bajo peso molecular (amavadin).⁷

Los iones metálicos, y así los iones de vanadio, pueden jugar un rol biológico importante como contra ión de proteínas, ADN, ARN, y varios organelos biológicos. El rol estructural se manifiesta a menudo por el mantenimiento de varias estructuras biológicas, mientras que un rol funcional es ser la llave que trae reactividad al centro de reacción en las proteínas.⁸

En la década de los años 70 se conocía al vanadio como un elemento esencial en la síntesis de la clorofila, y en el crecimiento de ratas y pollos. Luego se le reconoció su papel protagónico como un biometal cuando se descubrió en el año de 1977 que el vanadio es capaz de inhibir a la bomba sodio-potasio ATPasa. Después de este descubrimiento y muchos otros realizados y reportados para la misma época, fue cuando quedó claro que este elemento está presente en los centros activos de las enzimas.⁷

Una serie de estudios entre 1979 y 1980 demostraron la habilidad del *ortovanadato* Na_3VO_4 y del *metavanadato* NaVO_3 , así como del sulfato de vanadilo VOSO_4 , de tener efectos biológicos insulino-miméticos de la captación de la glucosa y el metabolismo en tejido adiposo *in vitro*. Estos resultados llevaron a un mayor interés en los compuestos de vanadio, el cual fue rápidamente acelerado cuando Heyliger y colaboradores (1985) reportaron por primera vez el exitoso tratamiento con vanadato oral a ratas diabéticas insulino-deficientes. La concentración de glucosa en la sangre fue disminuida sin cambios en la concentración de insulina, acreditándole al vanadato, la habilidad de imitar la actividad de la insulina *in vivo*.⁴⁵

Cerca de 1990 fueron sintetizados complejos de peroxovanadio (V) con heteroligandos policarboxílicos y aminopolicarboxílicos como modelos potenciales para la interacción del vanadio en varios ambientes biológicos. Mas recientemente, una serie de complejos de oxiperoxovanadato que contenían aminoácidos coordinados, del tipo general $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{AA}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde AA= 1-aspargina, 1-fenilglicina, d,l-homocistina,

fueron sintetizados, parcialmente caracterizados y propuestos (pero no probados) como agentes miméticos de la insulina. Todos resultaron ser solubles en agua, higroscópicos, sensibles a la luz y a la temperatura.¹⁶

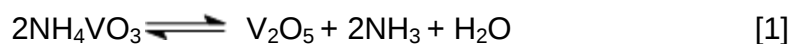
La mayor acumulación de vanadio en los seres humanos tiene lugar a través de las comidas, como es, trigo, semilla de soja, aceite de oliva, aceite de girasol, manzanas y huevos. Puede tener efectos severos sobre la salud humana, cuando su ingesta es elevada.⁹ El envenenamiento por vanadio depende altamente del modo de exposición al mismo, por ejemplo respirar polvo rico en vanadio causa síntomas muy similares a los de la influenza. El máximo valor de polvo de V_2O_5 , se alcanza en las vecindades de grandes hornos, es de $0.01 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Estándar alemán de la máxima concentración permitida en área laboral). Si el vanadio es administrado vía intravenosa, el nivel de tolerancia es muy bajo, sin embargo una dosis de $5.6 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ puede ser tolerada, pero si se aumenta a $11.2 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ puede causar serios daños a la salud. Su consumo oral es menos peligroso debido a que solo el 2% del vanadio es reabsorbido (los niveles de vanadio de $1 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ en alimentos son considerados aceptables). Los riñones, el hígado y los huesos, retienen vanadio con una vida media de 20 a 100 horas. La vía de excreción principalmente es por la orina, probablemente se excrete como un compuesto de V (IV) acomplejado, por ejemplo con transferrina.⁷

Los graves efectos del vanadio son irritación de los pulmones, garganta, ojos y cavidades nasales. Otros efectos sobre la salud cuando se toma vanadio en exceso son: daño cardíaco y vascular, inflamación del estómago e intestinos, daño en el sistema nervioso, sangrado del hígado y riñones, irritación de la piel, temblores severos y parálisis, sangrado de la nariz y dolor de cabeza, mareos, cambios de comportamiento.⁹

1.2. Química del vanadio (V)

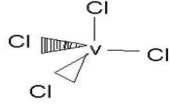
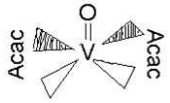
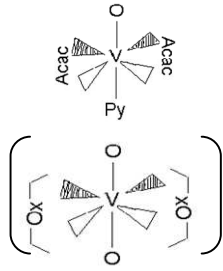
El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua.²

Su óxido más importante, V_2O_5 , se obtiene quemando el metal finamente dividido en exceso de oxígeno, pero se forma también cierta cantidad de óxidos inferiores. El método habitual de preparación consiste en calentar el metavanadato de amonio según la reacción [1].²

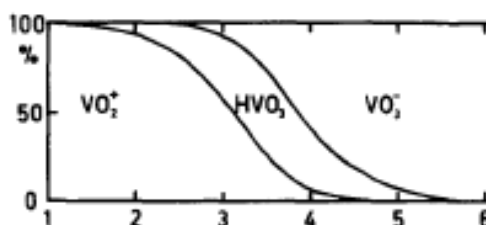


El vanadio (V) forma complejos con números de coordinación entre 4 y 8, los cuáles presentan principalmente estructuras geométricas tetraédrica, piramidal cuadrado y octaédrica, **tabla 2**.

Tabla 2. Estructuras geométricas del vanadio (V).¹⁰

Valencia	Estructura geométrica	Fórmula condensada	Ejemplo
V(V)	Tetraédrico	VCl_4	
	Piramidal cuadrada	$\text{VO}(\text{acac})_2$	
	Octaédrica	$\text{VO}(\text{acac})_2\text{py}$ $[\text{VO}_2\text{Ox}_2]^{3-}$	

En disoluciones de vanadio (V) muy diluidas de concentración total $\mathbf{B} \leq 10^{-5}$ M, en el medio iónico (H, Na)ClO₄ 0.5 M ligeramente ácido y a 25 °C, solamente se forman el catión vanadilo(V) $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$), la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 7.00$) y el ion *metavanadato* VO_3^- ($pK_a = 7.7$), **figura 1.** ^{11,12,13}

**Figura 1.** Diagrama de distribución de especies para una concentración total de vanadio (V) $\mathbf{B} \leq 10^{-5}$ M en (H, Na)ClO₄ 0.5 M y a 25 °C. ^{11,12,13}

La naturaleza de los vanadatos(V) en solución es un tema de investigación muy complejo debido a la gran cantidad de especies existentes **figura 2**, cuya constitución en muchos casos ha sido y todavía sigue siendo controversial, por las contradicciones de los resultados e interpretaciones obtenidas por diferentes métodos y autores.¹⁴

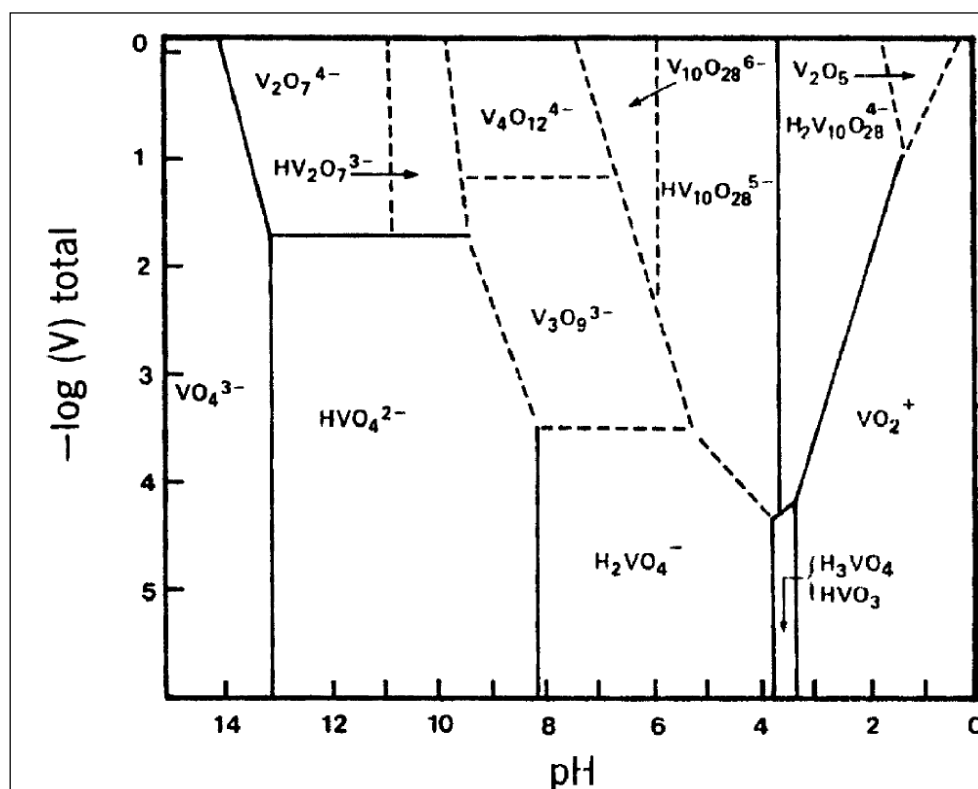


Figura 2. Dominio de los vanadatos (V) a 25 °C.¹⁴

Se ha demostrado la existencia de especies catiónicas mediante medidas de transporte en soluciones fuertemente ácidas. Algunos datos obtenidos como puntos de inflexión en curvas de titulación y en curvas de titulación potenciométricas, pesos moleculares determinados por medidas de conductividad, han sugerido la presencia de especies como $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$, $\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}^{4-}$, sin embargo, muchas de ellas fueron dudosamente validadas a pesar de que varios autores coincidían en su existencia.^{15,16}

Aún existe incertidumbre en cuanto a la naturaleza de las especies naranja-amarillas de vanadio (V) que aparecen en soluciones ácidas. La existencia del catión VO_2^+ está bien establecida pero, debido al surgimiento de dudas sobre si también existían cationes menos hidrolizados, se han realizado diversos estudios para responder a ellas.^{5,16}

Las discrepancias⁵ pudieran atribuirse a una sobreestimación de los datos conseguidos por métodos de huellas, al empleo incorrecto de puntos singulares obtenidos a partir de métodos modimensionales, al uso de condiciones experimentales no estrictamente comparables por motivo de la evolución lenta del sistema a ciertas zonas de pH , o por el uso de medios iónicos de diversa composición, y finalmente al demérito en que se han tenido métodos tridimensionales, como el análisis de datos de $\text{emf}(\text{H})$ por mínimos cuadrados, análisis de equilibrios,¹⁷⁻²⁰ especialmente, en combinación con medidas de RMN (^{51}V).^{20,21}

Pero, en disoluciones de vanadio(V) más concentradas, cuando se representa la carga por átomo de V(V), ζ , en función del pH para distintos valores de la concentración total de vanadio(V) **B** = 0.1 M, **figura 3a**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 \leq \zeta \leq 1.0$, que se denomina *región de inestabilidad*.^{22,23} En medio ácido se forman además del catión VO_2^+ , una serie de *decavanadatos* $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso y en medio alcalino, otros vanadatos incoloros de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y de concentración total de vanadio(V) **B**.^{5,22-25} En las **figuras 3b** y **3c** se representan los diagramas de distribución de especies respectivos.

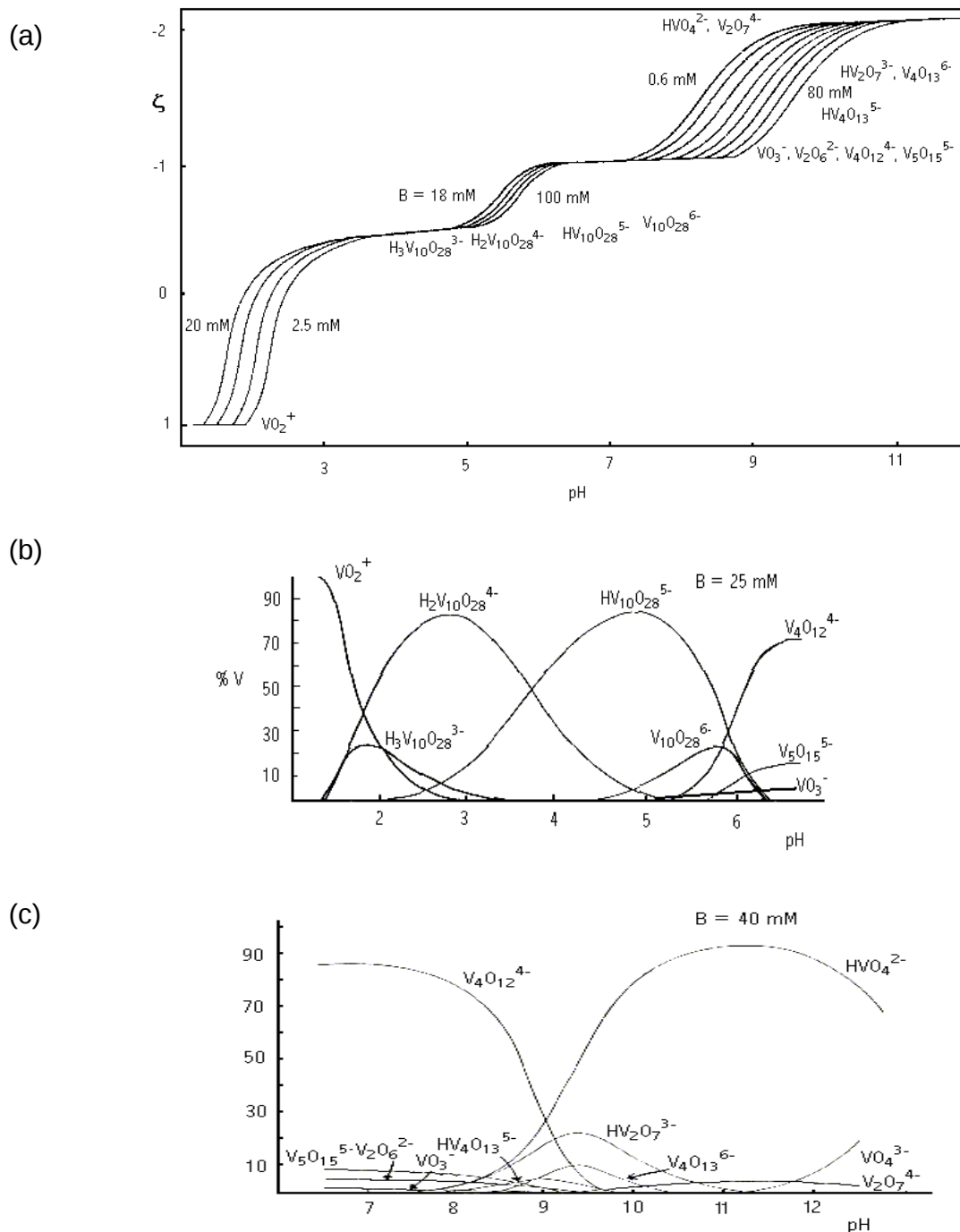


Figura 3. (a) Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y de la concentración total de vanadio(V) B y diagramas de distribución de especies en medio ácido (b) y alcalino (c). ^{5,22-25}

El vanadio(V) tiene requerimientos estereoquímicos no rígidos y puede formar complejos de coordinación en geometrías desde tetraédricas y octaédricas a bipirámide trigonal y pentagonal, ²⁶ sin embargo, debido a la disposición del ion VO_2^+ , los complejos más estables poseen geometrías como las mostradas en la **figura 4** con ligandos tridentados y tetradentados, respectivamente. Esta disposición del ion VO_2^+ , con los oxígenos en posición *cis*, formando un ángulo $\text{O} - \text{V} - \text{O} \approx 104^\circ$ y enlaces $\text{V} - \text{O}$ de $\approx 1.64 \text{ \AA}$, es típica de sistemas d^0 , ya que permite enlaces más estables que, por ejemplo, una estructura lineal.

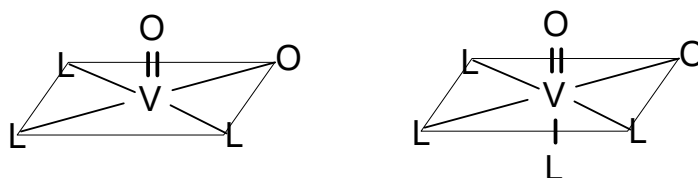


Figura 4. Geometrías típicas de los complejos de vanadio (V).²

El vanadio(V) también puede formar en disolución acuosa heteropolianiones como el ion $\text{Mn}^{\text{IV}}_{13}\text{V}^{\text{V}}_{30}{}^{9-}$; polivanadatos de valencia mixta como el ion $\text{V}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}_{28}{}^{13-}$; peroxivanadatos como el catión $\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}^+$ y complejos con diferentes tipos de ligandos como $\text{VO}_2\text{Cl}_4^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{ox})_2^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{NTA})^{2-}$, $\text{VO}_2(\text{EDTA})^{3-}$, etc. ²

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

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i , cuanto mayor sea su valor, mayor será la

concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.²⁶

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio sucesivos respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$.²⁶

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, más estable son los productos de reacción; y a medida que aumenta el desorden de los productos en relación con los reactivos, mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y a su vez la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [2].

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

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [3], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

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

1.3. Química del ácido dietilentriaminopentacético, DTPA

Hace varios años, Schwartzenbach ²⁷ sintetizó un importante grupo de ligandos polidentados que forman complejos quelatos muy fuertes con una gran variedad de especies metálicas, los cuales se conocen con el nombre de complexonas. Estos ligandos, en su mayoría son ácidos aminopolicarboxílicos como el ácido etilendiaminotetracético (EDTA H₄C) de formula: (HOOCCH₂)₂N – CH₂ – CH₂ – N(CH₂COOH)₂, el cual es un ligando excepcional, capaz de formar complejos multidentados muy estables del tipo BL con la mayoría de los cationes metálicos, así como complejos ácidos del tipo HBL. ²⁸ Este ácido posee cuatro grupos carboxílicos y dos nitrógenos básicos capaces de asociar otro protón cada uno, y generar la especie ácida H₆C²⁺.¹⁶

Los ligandos aminopolicarboxílicos han sido ampliamente empleados como agentes acomplejantes en diversas técnicas de separación de metales como Co(III), Bi(III), Fe(III), Cr(III), V(IV), Pb(II), Hg(II), Co(II), Cu(II) i Ni(II) y para la determinación simultanea de iones metálicos con diferentes estados de oxidación tales como V(IV)/V(V), Cr(III)/Cr(VI) y Fe(II)/Fe(III), entre otras utilidades.^{16, 29}

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

La principal propiedad química de los ácidos aminopolicarboxílicos es su habilidad para formar complejos estables y solubles en agua con muchos iones metálicos. Éstos forman un tipo especial de complejos metálicos porque coordinan al ion metálico formando uno o más anillos heteroatómicos, lo cual le brinda una mayor

estabilidad a los complejos en comparación a los complejos metal-ligando en los cuales no hay presentes tales anillos; este fenómeno es el denominado “*efecto quelato*”.³⁰

El ácido dietilentriaminopentacético, DTPA, es un derivado del EDTA, cuya estructura se muestra en la **figura 5**. Posee 5 grupos carboxílicos y tres átomos de nitrógeno donadores de electrones, lo que lo convierte en un excelente ligando, capaz de formar compuestos muy estables.

En disolución el DTPA, brevemente H_5C , es capaz de perder sus protones sucesivamente para formar las especies: H_4C^- , H_3C^{2-} , H_2C^{3-} , HC^{4-} y C^{5-} , al igual puede tomar un protón y formar el ion H_6C^+ , en soluciones muy ácidas.³¹

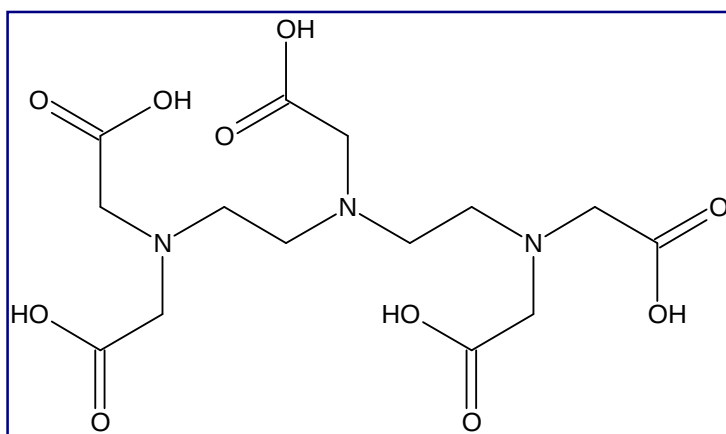


Figura 5. Estructura del ligando DTPA.³¹

El ácido dietilentriaminopentacético, DTPA ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, $M = 393.35$ g/mol) ligando del tipo H_5C es un polvo cristalino blanco, cuya solubilidad en agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 5 g/l , punto de fusión de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Generalmente es empleado en el laboratorio para análisis, investigación y química fina.³¹

Este ligando en particular ha sido estudiado por muchos investigadores que se interesaron en la capacidad de acomplejar y la estructura de la misma, la **tabla 3** reúne los pK_i para este ligando reportadas en la bibliografía. Observamos la pequeña diferencia entre sus valores los cuales se les adjudican al medio iónico, a la temperatura y la metodología experimental utilizada.

Tabla 3. Valores de pK_i para el sistema H^+ - DTPA reportados en la bibliografía.²⁸

pK_i					
$H_5C^- - H_4C^-$	1.85	2.03	1.79	1.5	1.8
$H_4C^- - H_3C^{2-}$	2.49	2.76	2.56	2.64	2.55
$H_3C^{2-} - H_2C^{3-}$	4.03	4.62	4.42	4.27	4.33
$H_2C^{3-} - HC^{4-}$	8.09	8.56	8.76	8.60	8.60
$HC^{4-} - C^{5-}$	9.32	10.03	10.42	10.58	10.58
Temp °C	25	25	25	20	20
Medio iónico	NaCl 1.0 M	KCl 3.0 M	KNO ₃ 0.1 M	KCl 0.1 M	KNO ₃ 0.1 M
Ref.	31	32	33	28	34

Se observa que los trabajos son muy similares entre sí.

El DTPA se emplea como una sal de calcio (Ca-DTPA) o zinc (Zn-DTPA) en imágenes médicas del cerebro, los riñones y los pulmones. Puede utilizarse para retirar ciertos materiales radioactivos del cuerpo y acelerar la liberación de estos materiales en la orina, reduciendo así la contaminación interna.

1.4. Complejos del ácido Dietilentriaminopentacético, DTPA

Moeller ³⁴ estudio las los complejos formados entre el Hg y Al y los ligandos EDTA y DTPA, reportando que el mejor agente quelatante es el DTPA. La **tabla 4**, reporta las constantes de estabilidad de los complejos 1:1 entre estos metales y los ligandos mencionados.

Tabla 4. Valores de $\log \beta_{\text{pqr}}$ para los complejos formados entre el Hg y Al y los ligandos EDTA y DTPA.

Metal	$\log \beta_{\text{pqr}}$	
	DTPA	EDTA
Hg	26.27(7)	21.55(3)
Al	18.51(2)	16.78(3)

Chaberek et al. ³⁵ estudiaron la formación de complejos con varios elementos de la primera serie de transición y el DTPA, proponiendo varias estructuras para los mismos. El complejo más estable resultó ser el formado con el Cu, el cual presenta una geometría planar cuadrada.

Por otro lado Vandegaer et al. ³⁶ estudio la interacción del DTPA y algunos metales de la primera serie de transición, empleando diferentes estados de oxidación de los mismos. Ellos reportan que por ejemplo para el caso del hierro, es el Fe (III) el que forma la especie más estable.

En 1979, M. S. Stuklova et al., ³⁹ reportaron la formación del complejo $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}^-$ con una constante de equilibrio de $1.3 (5) \times 10^6$.

R. P. Tishchenko y col.,³⁷ estudiaron la formación de complejos entre el VO_2^+ y el DTPA, EDTA y NTA, empleando medidas de UV-Vis empleando NaClO_4 1.0 M, reportando la formación del complejo $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}^-$, no reportan la constante de formación del mismo. En la **figura 6** (curva 2) se muestra el espectro de absorción de este complejo, en términos de la densidad óptica D en función del pH .

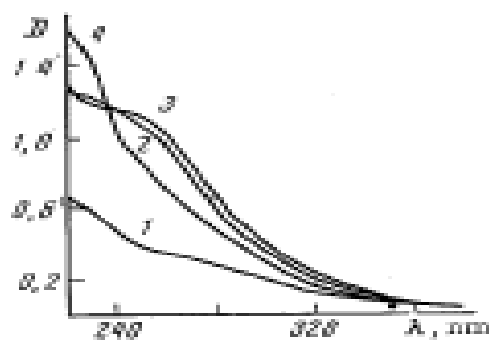


Figura 6. Espectro de absorción UV-Vis de: curva 1, disolución de metavanadato de sodio, curva 2 corresponde al sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-DTPA}$, curva 3 a $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-EDTA}$ y curva 4 al sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-NTA}$.³⁷

Man-Ho Lee y Tae-Sub O, en 1983,³⁸ caracterizaron empleando medidas de RMN de ^{13}C y RMN de ^{51}V , el complejo $\text{HVO}_2\text{DTPA}^{3-}$, donde el centro metálico se encuentra coordinado a dos grupos carboxílicos y dos átomos de nitrógeno formando tres anillos quelatos. Esta especie se forma a $pH = 6$.

Finalmente en la bibliografía no se encuentra reporte alguno sobre estudios entre el V (V) y el DTPA, de allí el importantísimo aporte de este trabajo.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Escala de actividades

Biederman y Sillén ⁴⁰ demostraron que en presencia de un electrolito inerte de concentración elevada, se puede considerar que los coeficientes de actividad son independientes de las concentraciones de las especies reaccionantes, por lo tanto permanecen constantes, dependiendo solo de la naturaleza del medio iónico empleado, entonces las constantes de estabilidad estequiométricas que se obtengan en estas condiciones, son también cantidades termodinámicas, referidas a un estado normal en el cual los coeficientes de actividad son unitarios a una concentración nula de especies reaccionantes (dilución infinita), de forma análoga a la tradicional escala de actividades del agua.

Se ha demostrado experimentalmente que los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes siempre y cuando las concentraciones de dichas especies se mantengan un 20% menor que la concentración total del medio iónico. Esto hace que los coeficientes de actividad (y por tanto el producto de los coeficientes de actividad) ϕ_{pqr} sean constantes e igual a uno por definición y permite emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas y la ecuación de Nernts ^{38,39}.

La escala de actividades utilizada fue la del medio iónico KCl 3.0 M

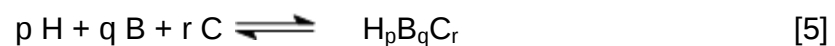
Conocer las constantes de equilibrio de las especies existentes de un sistema en solución es muy importante, ya que a partir de estos parámetros es posible calcular sus concentraciones en equilibrio, la distribución de las diferentes especies y finalmente los cambios de energía libre ΔG_{pqr} mediante la ecuación [4].

$$\Delta G_{pqr} = -2,303 RT \log \beta_{pqr} \quad [4]$$

Con esta ecuación podemos deducir que un valor positivo de ΔG involucra una constante de equilibrio muy pequeña, es decir, que es suficiente la formación de pequeñas cantidades de un producto para que el sistema alcance el equilibrio, concluyéndose que los reactivos son termodinámicamente estables con relación a la formación de los productos. Puede hacerse un razonamiento similar para el caso donde ΔG es un valor negativo grande¹⁶.

2.2. Ley de acción de masas

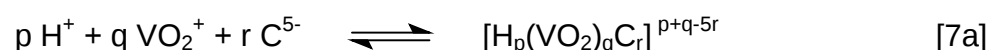
En disolución acuosa la interacción de dos o más reactivos H, B, C para formar uno o varios complejos $H_pB_qC_r$, según el esquema general de reacción [5], permite formular la ley de acción de masas de acuerdo con la ecuación [6], donde h , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos y H , B y C representan las concentraciones analíticas; c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} describen la concentración, la constante de estabilidad y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p , q , r), respectivamente



*las cargas se omiten por brevedad

$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [6]$$

Para un sistema como el mostrado en [7a], donde C^{5-} y VO_2^+ representan al DTPA y al vanadio (V) en solución respectivamente.

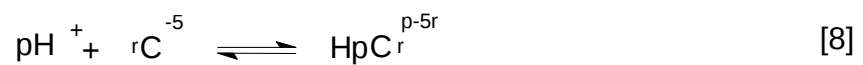


al formular la *Ley de Acción de Masas*, se tiene la ecuación [7b] en la escala de actividades del medio iónico KCl 3.0 M.

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p \text{VO}_2^{+q} c^{-5r} \quad [7b]$$

donde c_{pqr} y β_{pqr} son la concentración en el equilibrio y la constante de estabilidad del complejo $\text{H}_p(\text{VO}_2)_q\text{C}_r$, brevemente (p, q, r).

Para una disolución de DTPA en equilibrio, estudiada en el nivel de reacción C^{5-} según el esquema de reacciones [8], se presentan los balances de masas [9] y [10]



$$\text{C}\theta_c = (h - \text{H} - K_W h^{-1}) = \sum \sum p \beta_{pqr} h^p c^r \quad [9]$$

$$\text{C} = c + \sum \sum \sum \beta_{pqr} h^p c^r \quad [10]$$

donde **H** y **C** representan las concentraciones totales (analíticas) y h y c las concentraciones en equilibrio de protones y del ácido aminopolicarboxílico DTPA, respectivamente; θ_c representa el número medio de moles de protones disociados por mol de ligando y K_W es el producto iónico del agua.

Si conocemos las concentraciones totales **H** y **C** por análisis y medimos h por medio de medidas de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, los datos experimentales se pueden dar de la forma [11], donde θ_C se puede calcular mediante la expresión [12].

$$\theta_C \text{ vs } (-\log h) \quad [11]$$

$$\theta_C = (H - h) / C \quad [12]$$

En el caso del sistema $H^+ - VO_2^+ - DTPA$ los balances de masas, de acuerdo a la reacción [7a], vienen dados por las ecuaciones [13], [14] y [15], donde **B** y b son la concentración de VO_2^+ y en equilibrio, respectivamente.

$$H - h = \sum \sum \sum p \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [13]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [14]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [15]$$

De forma análoga, midiendo h mediante $emf(H)$ y conociendo **H**, **B** y **C** por análisis, se puede disponer los datos experimentales como la función [16].

$$\theta_C \text{ vs } (-\log h) \quad [16]$$

Adicionalmente, los datos también se pueden analizar mediante la *función de formación reducida* [17], lo que significa sustraer del número total de H^+ asociados por

$$\theta_{cf.} \text{ vs } (-\log h) \quad [17]$$

mol de ligando las contribuciones de las reacciones ácido-base del DTPA y los productos de la hidrólisis del VO_2^+ , tal como se expresa en la ecuación [18].

$$\theta_{cf} = \frac{(H-h+K_w h^{-1}) - \sum p\beta_{p0r} (hc)_{p0r} - \sum p (hc)_{p0r}}{C - \sum p\beta_{p0r} (hc)_{p0r}} \quad [18]$$

2.3. Medidas de fuerzas electromotrices

Una forma de determinar las constantes de estabilidad de las especies formadas en un sistema como [7a], con una buena exactitud y sin necesidad de realizar suposiciones previas, es la medición de la concentración en equilibrio de los iones H^+ , h , por medio de la pila [19],



donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, AgCl, Ag/Pt, **S** representa a la disolución problema en equilibrio y EV es electrodo de vidrio.⁴⁰

En ella, el potencial $E(\text{mV})$ de dicha pila a 25°C viene dado por la ecuación [20]; en la que E_0 es el potencial normal de la pila y J una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //. ⁴⁰

$$E = E_0 + j h + 59.16 \log h \quad [20]$$

Por otra parte, al emplear disoluciones que contengan ácidos o bases fuertes se cumple el balance de H^+ de la ecuación [21] donde si se toma en cuenta el hecho de que se trabaja a un $pH < 7$, se tiene entonces que $h = H$,

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [21]$$

y la ecuación [21] es transformada en la [22], la cual se emplea para determinar los valores de los parámetros E_o y J , trazándola apropiadamente.⁴¹

$$E = E_o + jH + 59.16 \log H \quad [22]$$

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar las constantes de formación de los complejos formados entre el vanadio (V) y ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) en KCl 3.0 M a 25 °C, empleando medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H).

Objetivos específicos

- Medir las constantes de acidez del ligando DTPA en KCl 3.0 M a 25 °C.
- Calcular las constantes de formación de los complejos formados en el sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$ en KCl 3.0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y disoluciones

Los reactivos y disoluciones que fueron empleados en este trabajo son:

- **{H}**: se utilizaron ampollas Fixanal® (Riedel- de Haën) de HCl 0.1 N a las cuales se le añadió una cantidad pesada de KCl p.a Merck, para obtener una concentración final 3000 mM. en KCl y 100 mM en HCl. La disolución final fue estandarizada por los métodos tradicionales reportados en la bibliografía.⁴³
- **{OH}**: se emplearon igualmente ampollas Fixanal® (Riedel- de Haën) de KOH 0.1 N, a las cuales se le añadió una cantidad pesada de KCl p.a Merck, para obtener una concentración final 3000 mM en KCl y 100 mM en KOH. La disolución final fue estandarizada con ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (Merck p.a, recristalizado y seco) empleando los métodos tradicionales dados en la bibliografía.⁴³
- **{V(V)}**: disolución de *metavanadato*, se preparo a partir de la descomposición térmica del metavanadato de amonio NH_4VO_3 . El polvillo color naranja obtenido, V_2O_5 se disolvió en una alícuota de disolución básica (KOH aproximadamente 100mM) y luego se agrego una cantidad pesada de KCl p.a Merck, para obtener una concentración final 3000 mM. en KCl y 40 mM en V (V).^{23,24} su contenido en vanadio se determino vs. una disolución de Fe (II) en H_2SO_4 1 M, a su vez normalizada frente a KMnO_4 0.1 N.
- **{H₅C}**: DTPA, se utilizo por pesada directa del ácido (**ALDRICH** al 97% pureza ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_3$)).
- **{mi}**: se empleó KCl p.a Merck, añadido éste directamente por pesada en cada una de las disoluciones.
- Todas las disoluciones fueron preparadas con agua tridestilada y a temperatura ambiente.

4.2. Procedimiento de la medida

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta **figura 7**. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1) °C. El reactor estuvo provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocarán el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V (II) en medio ácido y en presencia de Zn (Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

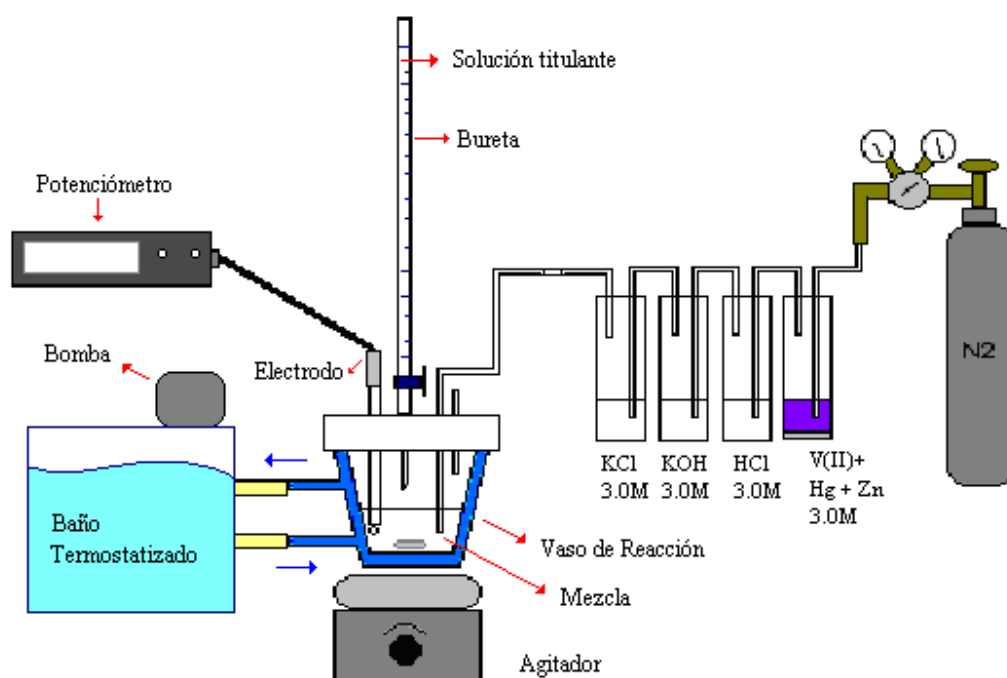


Figura 7. Montaje del equipo de medida.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendían dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que consistía en agregar una alícuota de 5 mL de la disolución **{H}** al reactor, **figura 7**, y este fue valorado con la disolución **{OH}** (bureta) hasta alcanzar la neutralidad lo que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila [19]. Después de culminar la *etapa 1* se continua con el estudio de los sistemas H^+ -DTPA y H^+ - V(V)- DTPA, *etapa 2*. El estudio del sistema H^+ -DTPA consistió en agregar una cantidad pesada del ligando al reactor y se tituló con soluciones **{H}** y **{OH}** para la determinación de las constantes de acidez del ligando en un rango de pH comprendido entre 1-11 aproximadamente.

En cuanto al sistema H^+ - V(V)- DTPA se agregó una alícuota de V(V) al reactor y luego se añadió una cantidad pesada del ligando y al disolverse éste completamente se agrego entonces desde una bureta porciones de disolución **{H}** y **{OH}**, con la finalidad de determinar la estequiometria (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en el rango de pH comprendido entre 1,5-5 aproximadamente.

Se utilizaron varias relaciones ligando: metal **R**: 1/2; 1 y 2 manteniendo constante la concentración de metal para todos los experimentos y variando solo la concentración del ligando.

4.3. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, j, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.^{42,43}

Para la *etapa 1* se minimizó la función [23] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [19].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [23]$$

Los datos de la *etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,^{43,44} minimizando la función [24] donde, $\theta_B = (H - h) / B$ y $\theta_C = (H - h) / C$ es el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [24]$$

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

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [23] y [24] se pueden considerar una función [25] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [25]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [22] o bien, en las concentraciones totales H, B y C de los reactivos involucrados,

variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluyo todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [25] o bien, para la desviación típica o estándar [26], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [26]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Sistema H^+ -DTPA (H_5C)

Los resultados de las medidas de fuerza electromotriz $\text{emf}(H)$ para el sistema H^+ -DTPA fueron analizados con el programa LETAGROP (loc. cit), con el cual se minimizo la función [16] en el nivel de reacción [8]. La **figura 8** muestra los valores de θ_c vs $(-\log h)$.

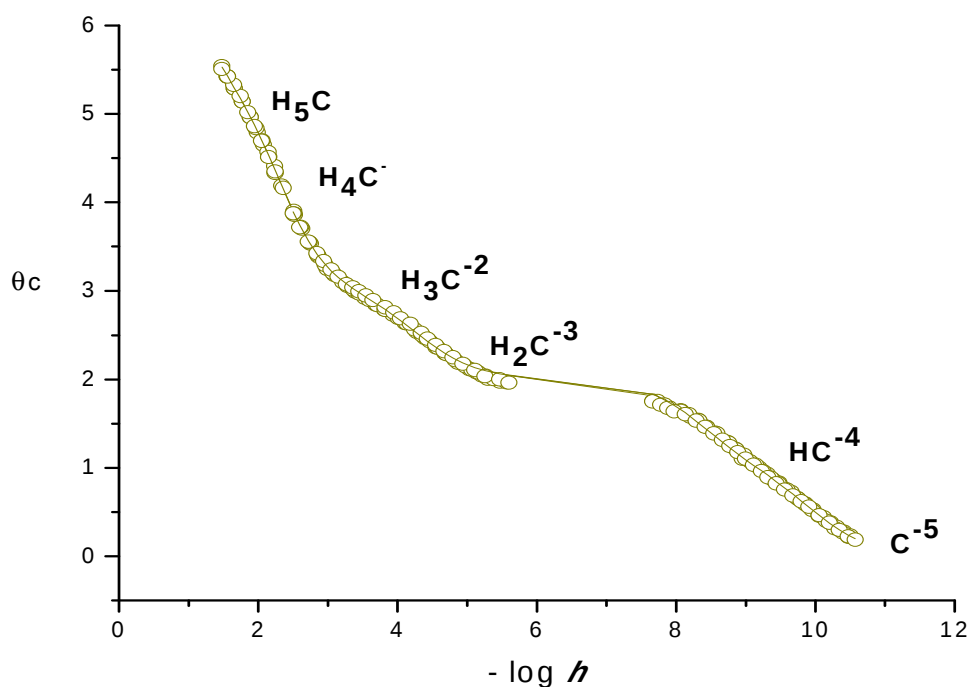


Figura 8. Valores de θ_c para el sistema H^+ -DTPA (KCl 3.0 M, 25°C)

Donde los puntos representan los valores experimentales y la línea de trazo continuo el modelo formado por las especies $\text{H}_p\text{C}^{(p-4)}$ ($p=1-7$). En la figura se observa solo un plateau importante en el intervalo $6 \leq -\log h \leq 8$, donde está presente la especie H_2C^{3-} . Esta especie se protona sucesivamente para formar las especies H_3C^{2-} , H_4C^- y finalmente H_5C . Se observa que los cambios de pendiente en cada paso de protonación

son muy pequeños, debido a los valores de pK_a de cada paso, **tabla 5**. A valores de pH ≥ 8 , la especie H_2C^{3-} pierde dos protones para formar HC^{4-} y C^{5-} respectivamente.

En la **tabla 5** se muestra las constantes de acidez del sistema H^+ -DTPA en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

Tabla 5. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a del sistema H^+ -DTPA

(p,q,r)	$\log \beta_{por}$
(7,0,1)	29.6(1)
(6,0,1)	28.93(3)
(5,0,1)	27.42(3)
(4,0,1)	25.08(4)
(3,0,1)	22.62(2)
(2,0,1)	18.33(2)
(1,0,1)	9.96(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.0299
pK_{a1}	0.7(2)
pK_{a2}	1.51(6)
pK_{a3}	2.34(7)
pK_{a4}	2.46(6)
pK_{a5}	4.26(4)
pK_{a6}	8.37(4)
pK_{a7}	9.96(2)

Como puede verse en la tabla anterior, se obtuvieron 7 valores de pK_a . El DTPA es capaz de protonarse hasta obtener el ion H_8C^{+3} , especie que correspondería al pK_{a0} , como lo proponen Imber y col.,⁴⁸ sin embargo esta especie no fue determinada debido al rango de pH empleado

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 5**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies en la **figura 9**.

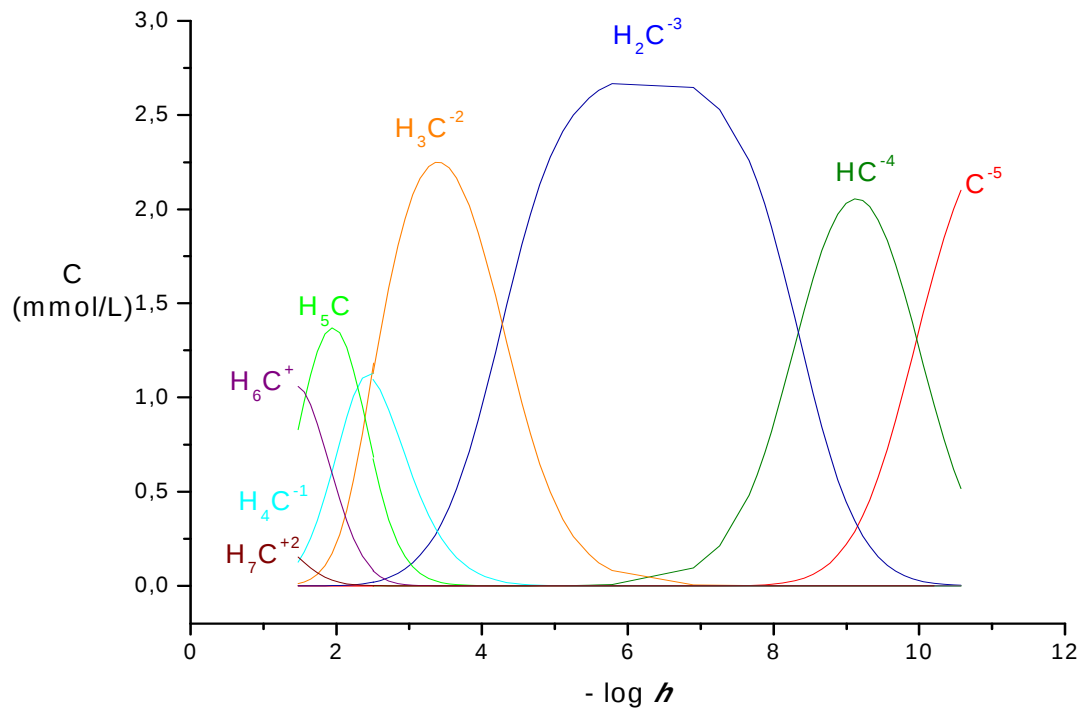


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del DTPA (H_5C) (KCl 3.0 M, 25°C)

Se observa en la **figura 9**, que las especies predominantes son H_3C^{-2} , H_2C^{-3} y HC^{-4} . El ion H_3C^{-2} predomina en el intervalo de $2.5 < pH < 5.0$ y la especie más abundante es H_2C^{-3} en el intervalo de $4 < pH < 9$. Finalmente a pH más alcalino predominan la especie HC^{-4} y el ion C^{5-} . Los puntos de intersección de las curvas corresponden a los valores de pK_a mostrados en la **tabla 5**.

Puede verse además en la misma figura, que a pH ácidos se obtuvieron especies protonadas, similares a las encontradas en los sistemas análogos como H^+ -EDTA y el H^+ -CDTA. Los valores encontrados de los pK_{a6} y pK_{a7} , son en orden de magnitud similares a los reportados para las aminas.

Al realizar una revisión bibliográfica en relación a las aminas protonadas con grupos atractores cercanos, que influyen la fuerza de ese enlace nitrógeno-hidrógeno, se encontraron los siguientes valores reportados para el 1,2,3-triaminopropano, **tabla 6**, donde se describe al ligando 1,2,3-triaminopropano (H_3C^{+3}) el cual es capaz de perder tres protones y convertirse en una especie neutra C. En la **tabla 6** observamos un bajo valor inusual del pK_a , lo que indica que, el efecto inductivo causado por los grupos aminos terminales de la molécula, hacen que la amina ubicada en el carbono dos (amina central) se comporte como un ácido de características similares a un ácido carboxílico, de allí el orden del pK_a obtenido.

Tabla 6. Valores de pK_a del 1,2,3-triaminopropano.

	pK_a	
$\text{H}_3\text{C}^{3+} - \text{H}_2\text{C}^{2+}$	3.715(2)	3.72*
$\text{H}_2\text{C}^{2+} - \text{HC}^+$	7.981(1)	7.95*
HC^-C	9.642(2)	9.59*
Temp (°C)	25	-
Medio iónico	NaCl 0.15 M	-
Ref.	46	47

*errores no reportados

Estos valores de pK_a reportados para el 1,2,3-triaminopropano permiten entonces establecer una analogía con las magnitudes encontradas en algunos valores de pK_a del DTPA de este trabajo, como lo son los pK_{a5} , pK_{a6} y pK_{a7} , **tabla 5**, estos atribuidos entonces a las desprotonaciones de grupos aminos, mientras que los pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} y pK_{a4} corresponderán a la de los grupos carboxílicos de la molécula. En la **figura 10** se muestra un esquema de reacción propuesto, que permitiría explicar los valores de pK_a reportados en la **tabla 5**.

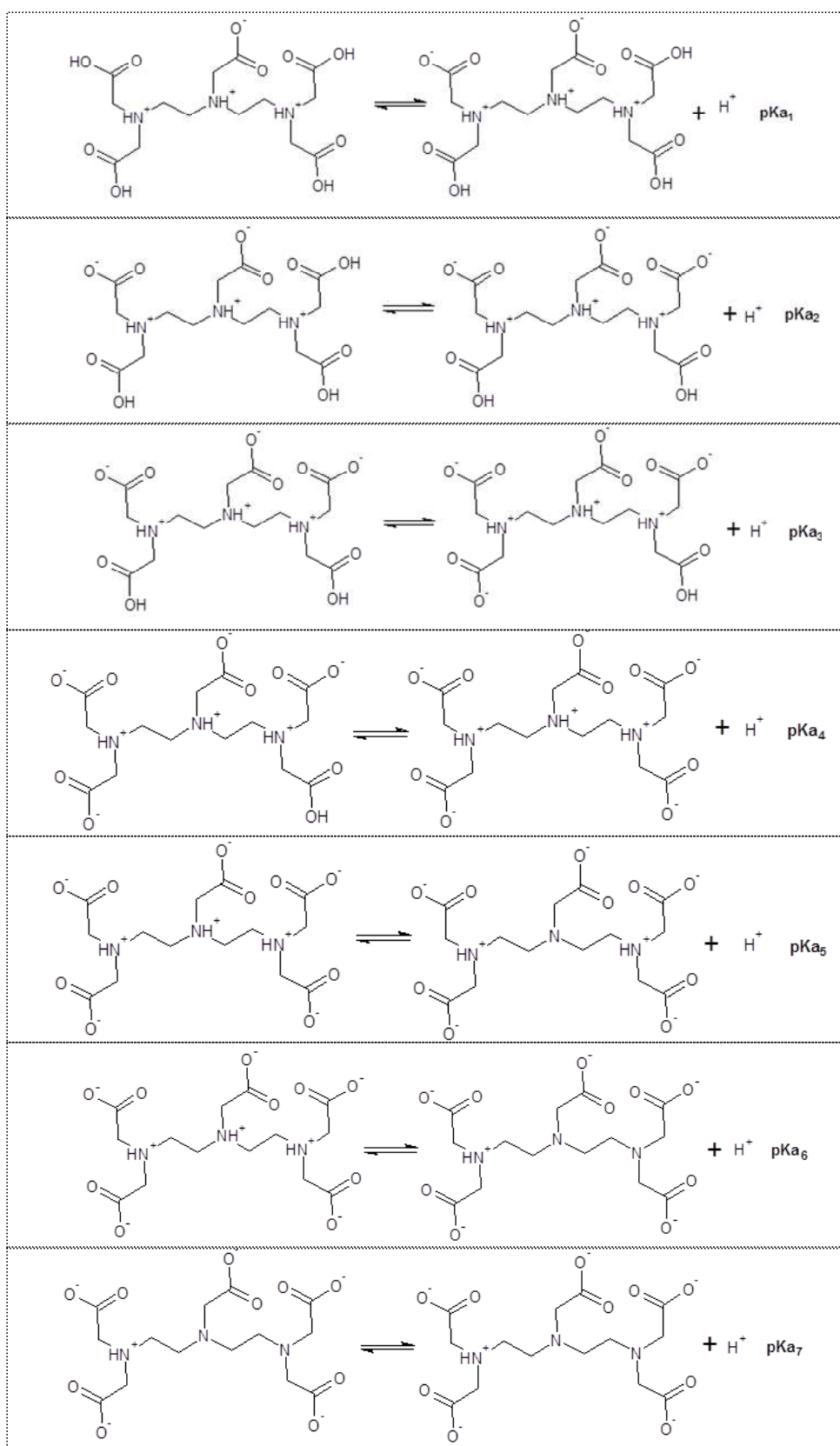


Figura 10. Esquema de reacciones de desprotonación del DTPA.

A modo comparativo, la **tabla 6** muestra los valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el DTPA.

pK_{ai}							
pK_{a1}	-	-	-	-	-	1.45	0.7(2)
pK_{a2}	-	-	-	-	-	1.75	1.51(6)
pK_{a3}	1.85	2.03	1.79	1.5	1.8	2.06	2.34(7)
pK_{a4}	2.49	2.76	2.56	2.64	2.55	2.73	2.46(6)
pK_{a5}	4.03	4.62	4.42	4.27	4.33	4.28	4.26(4)
pK_{a6}	8.09	8.56	8.76	8.60	8.60	8.65	8.37(4)
pK_{a7}	9.32	10.03	10.42	10.58	10.58	10.59	9.96(2)
Temp (°C)	25	25	25	20	20	25	25
Medio iónico	KCl 1.0 M	KCl 3.0 M	KNO ₃ 0.1 M	KCl 0.1 M	KNO ₃ 0.1 M	KNO ₃ 0.1 M	KCl 3.0 M
Ref.	31	32	33	28	34	48	este trabajo

La bibliografía no reporta los errores

Se observa que los valores de los pK_{a4} , pK_{a5} , pK_{a6} y pK_{a7} obtenidos son muy similares a los de la bibliografía, las pequeñas diferencias pudieran ser atribuidas a las distintas escalas de actividad empleadas. En este trabajo se logró determinar los valores de los pK_{a1} y pK_{a2} que han sido muy poco estudiados.

Imber y col., ⁴⁸ también estudiaron los valores de pK_a del DTPA, encontrando la misma cantidad de reacciones de desprotonación propuestas en este trabajo y asignando el valor del pK_{a0} (que corresponde a la especie H_8C^{+3}). Esta zona de pH donde aparece esta especie tiene serias dificultades de medición experimental, por problemas asociados a la acidez libre y al valor de j_h .

5.2. Sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$

En la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos formados del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$, fue empleado el nivel de reacción [7a]. Las **figuras 11 – 15** muestran los datos experimentales en términos de $\theta_B(\text{pH})$, $\theta_{Bf}(\text{pH})$, $\theta_c(\text{pH})$, $\theta_{cf}(\text{pH})$ y $E(v)$, respectivamente, para las relaciones ligando: metal $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.

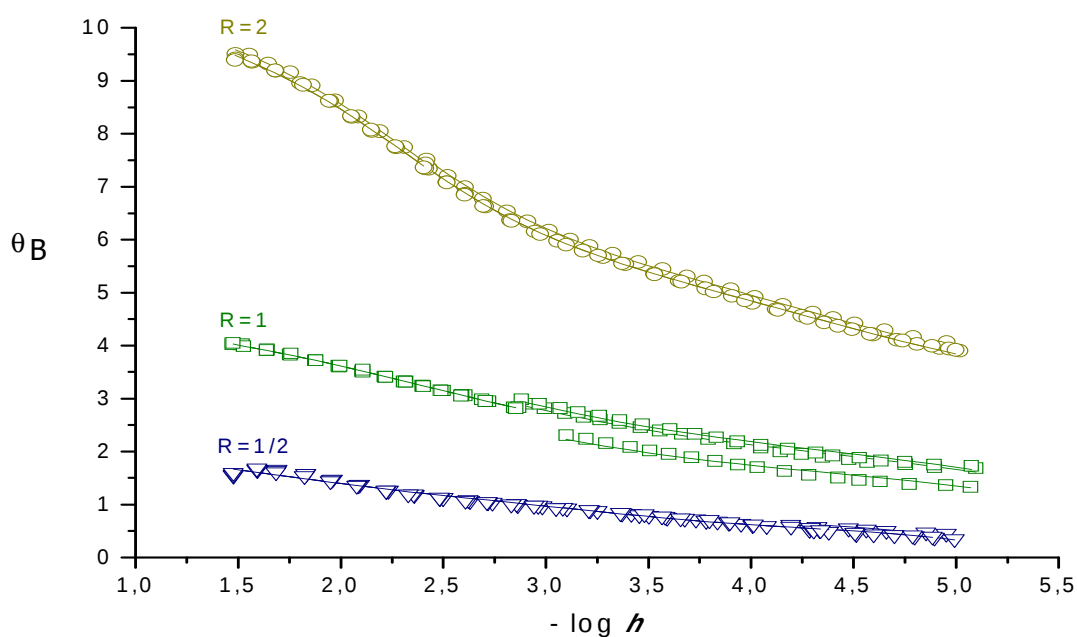
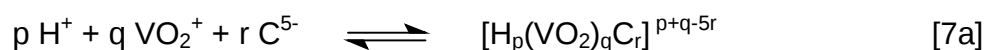


Figura 11. Función θ_B vs $(-\log h)$ del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.

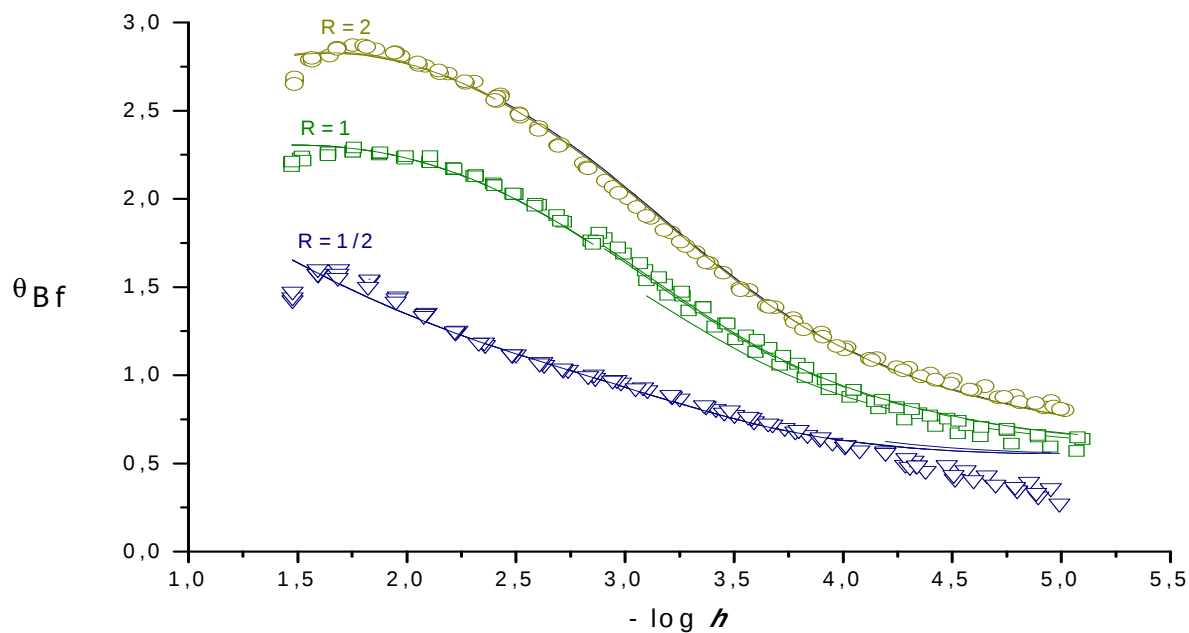


Figura 12. Función θ_{Bf} vs $(-\log h)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R= \frac{1}{2}$, 1 y 2.

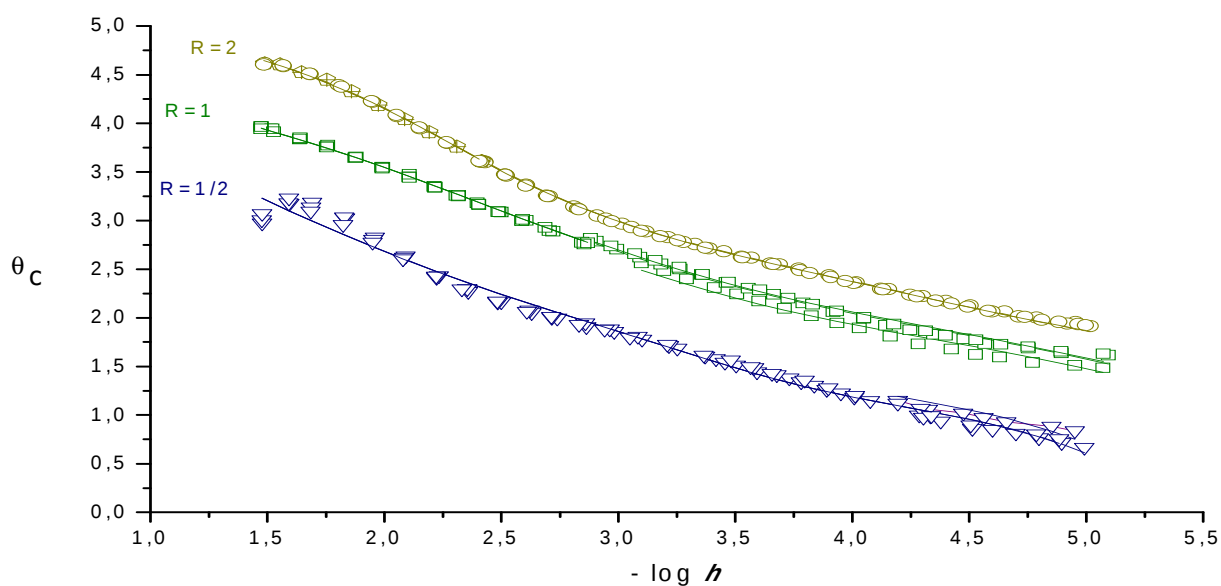


Figura 13. Función θ_c vs $(-\log h)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R= \frac{1}{2}$, 1 y 2.

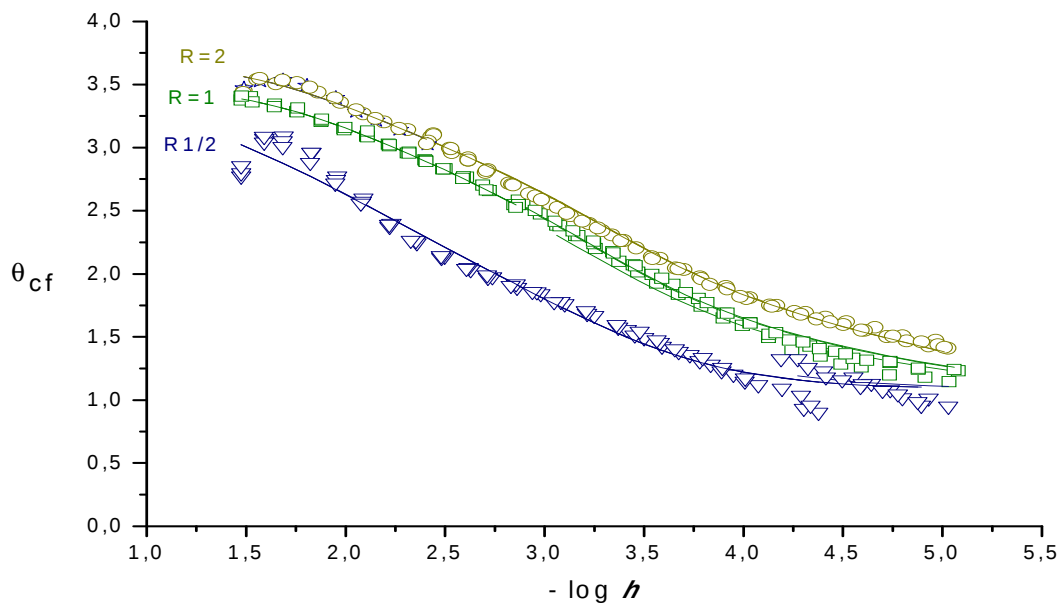


Figura 14. Función θ_{cf} vs $(-\log h)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.

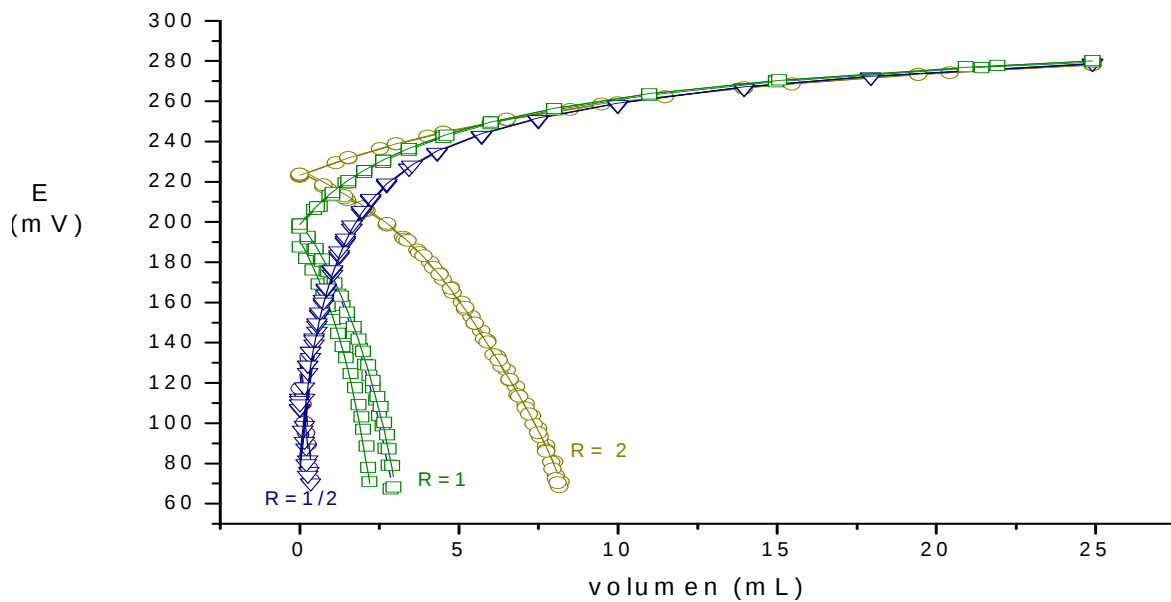


Figura 15. Función potencial vs volumen del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.

Como ya fue mencionado, los puntos representan los valores experimentales obtenidos y las líneas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo propuesto en la **tabla 7**, para todas las funciones se observa un excelente ajuste.

Tabla 7. Constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema $H^+ - VO_2^+ - DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C).

Especies	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$				
$[HVO_2C]^{-3}$	(1,1,1)	20.39(8)	20.35(6)	19.6(3)	19.4<19.8	19.7(2)
$[H_2VO_2C]^{-2}$	(2,1,1)	25.49(5)	25.53(3)	25.06(7)	24.8(1)	25.0(1)
$[H_3VO_2C]^{-}$	(3,1,1)	28.72(5)	28.72(3)	28.50(4)	28.38(5)	28.4(2)
$[H_4VO_2C]$	(4,1,1)	30.78(5)	30.76(3)	30.44(6)	30.28(8)	30.4<30.7
$[H(VO_2)_2C]^{-2}$	(1,2,1)	27.33(5)	27.35(7)	27.63(5)	27.65(6)	27.58(7)
$[H_2(VO_2)_2C]^{-}$	(2,2,1)	30.67(4)	30.70(6)	30.84(5)	30.91(8)	31.04(6)
$[H_3(VO_2)_2C]$	(3,2,1)	32.56(8)	32.63(1)	32.87(8)	32.7(1)	32.7<33.2
$\sigma\theta_C$		0.048	-	-	-	-
$\sigma\theta_B$		-	0.036	-	-	-
$\sigma\theta_{cf}$		-	-	0.064	-	-
$\sigma\theta_{Bf}$		-	-	-	0.062	-
$\sigma E/mV$		-	-	-	-	5.46

De la tabla anterior se observa que el mejor ajuste se obtuvo con la función θ_b . Las constantes de estabilidad obtenidas son bastante elevadas, confiriéndoles a éstos complejos una alta estabilidad.

A partir de los valores dados en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 16 – 18**.

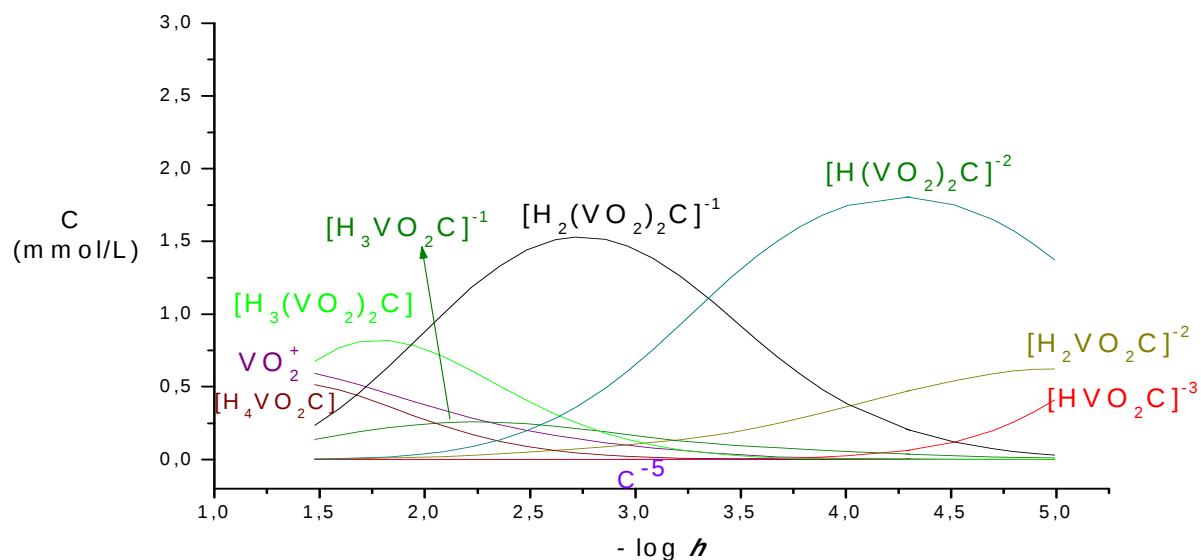


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ (KCl 3.0 M, 25°C) $R = \frac{1}{2}$.

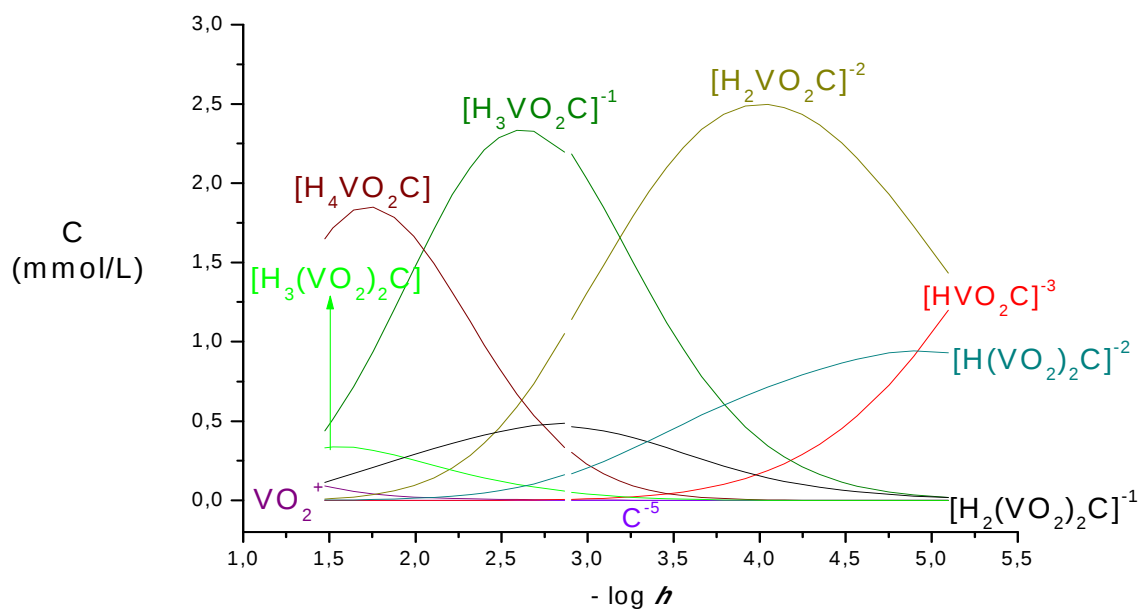


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ (KCl 3.0 M, 25°C) $R = 1$.

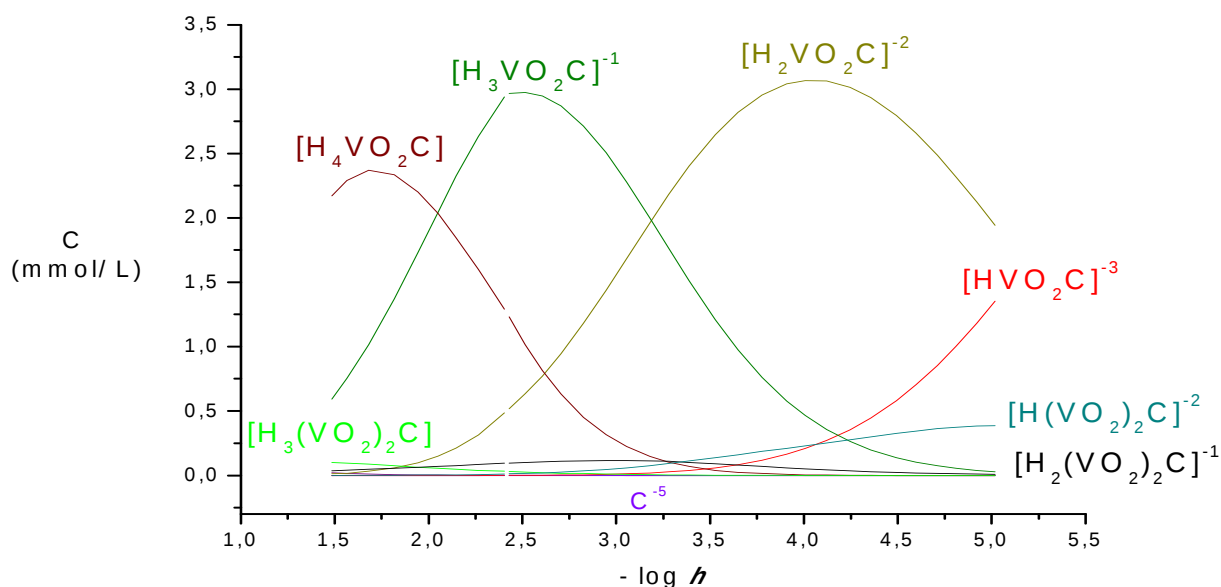


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$ (KCl 3.0 M, 25°C) $R= 2$.

De las figuras anteriores se observa, que se empleó un rango corto de pH, debido a problemas de precipitación propios del sistema. Para la relación $R= \frac{1}{2}$ (1mol ligando : 2 moles metal) **figura 16**, se observa que los complejos predominantes son $[\text{H}(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{-2}$, $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{-}$ en el intervalo $1.5 \leq \text{pH} \leq 5.0$, una menor proporción del dímero $[\text{H}_3(\text{VO}_2)\text{C}]^{-}$ y una pequeña cantidad de V(V) libre a pH muy ácidos.

Al pasar a $R= 1$, **figura 17**, se observa un incremento considerable de la proporción de la mayor parte de los complejos, en detrimento de la concentración del ion VO_2^+ libre. Las especies $[\text{H}_4(\text{VO}_2)\text{C}]$, $[\text{H}(\text{VO}_2)\text{C}]^{-3}$ y el dímero $[\text{H}(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{-2}$, han aumentado su proporción. Finalmente para la relación $R= 2$, se ven favorecidos solo los complejos $[\text{H}_4(\text{VO}_2)\text{C}]$, $[\text{H}_3(\text{VO}_2)\text{C}]^{-}$, $[\text{H}_2(\text{VO}_2)\text{C}]^{-2}$ y en menor grado la especie $[\text{H}(\text{VO}_2)\text{C}]^{-3}$.

A modo comparativo la **tabla 8** muestra los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los sistemas $H^+-VO_2^+-C$, para el EDTA, CDTA y DTPA (este trabajo)

Tabla 8. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas $H^+-VO_2^+-CDTA$, $H^+-VO_2^+-EDTA$ y $H^+-VO_2^+-DTPA$.

(p,q,r)	log β_{pqr}		
	CDTA	EDTA	DTPA
(0,1,1)	-	16.87(9)	-
(1,1,1)	19.2(1)	20.75(6)	20.39(8)
(2,1,1)	23.5(1)	23,9(1)	25.49(5)
(3,1,1)	27.20(3)	-	28.72(5)
(4,1,1)	29.71(4)	-	30.78(5)
(5,1,1)	31.97(2)	-	-
(0,2,1)	-	22.36(3)	-
(1,2,1)	-	-	27.33(5)
(2,2,1)	28.9(1)	-	30.67(4)
(3,2,1)	-	-	32.56(8)
$\sigma\theta_c$	0.046	0.004	0.048
Medio iónico	KCl 3.0 M	NaCl 0.5 M	KCl 3.0 M
Temp (°C)	25	25	25
Ref	16	16	este trabajo

De los valores mostrados en la **tabla 8** puede deducirse que la estabilidad de los complejos aumenta en el siguiente orden $DTPA > CDTA > EDTA$, atribuido a las diferencias estructurales, **figura 19**.

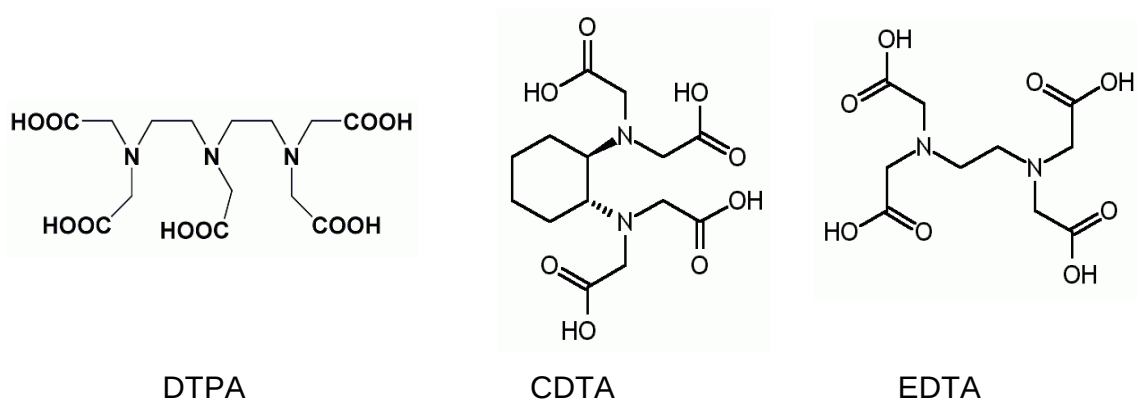


Figura 19. Estructuras de los ligandos DTPA, CDTA y EDTA.

El DTPA forma más especies que el CDTA y el EDTA, quizás por el menor efecto estérico de este ligando, que lo favorece.

A continuación se muestran las posibles estructuras de los complejos propuestos obtenidos en este trabajo.

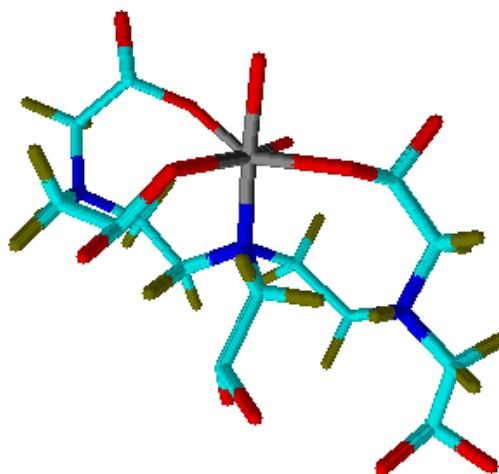


Figura 20. Estructura posible del complejo $[H_2VO_2C]^{-2}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

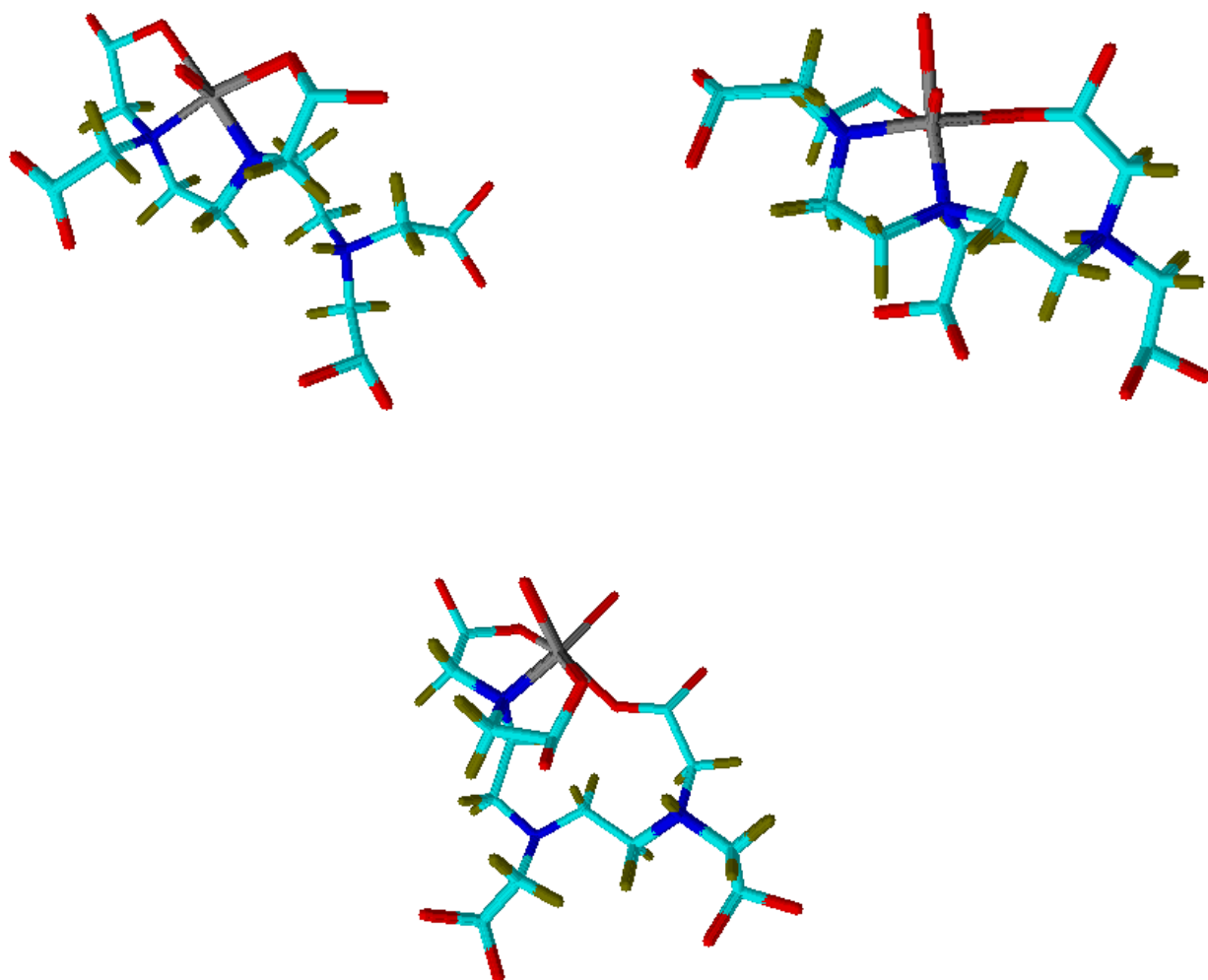


Figura 21. Estructuras posibles del complejo $[HVO_2C]^{3-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

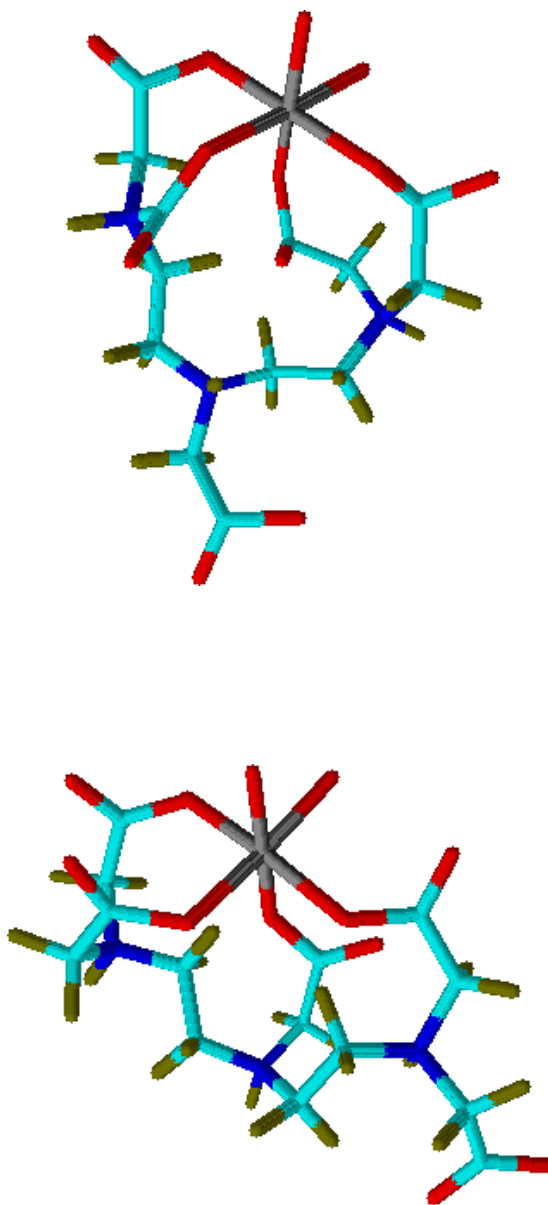


Figura 22. Estructuras posibles del complejo $[H_3VO_2C]^{-1}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

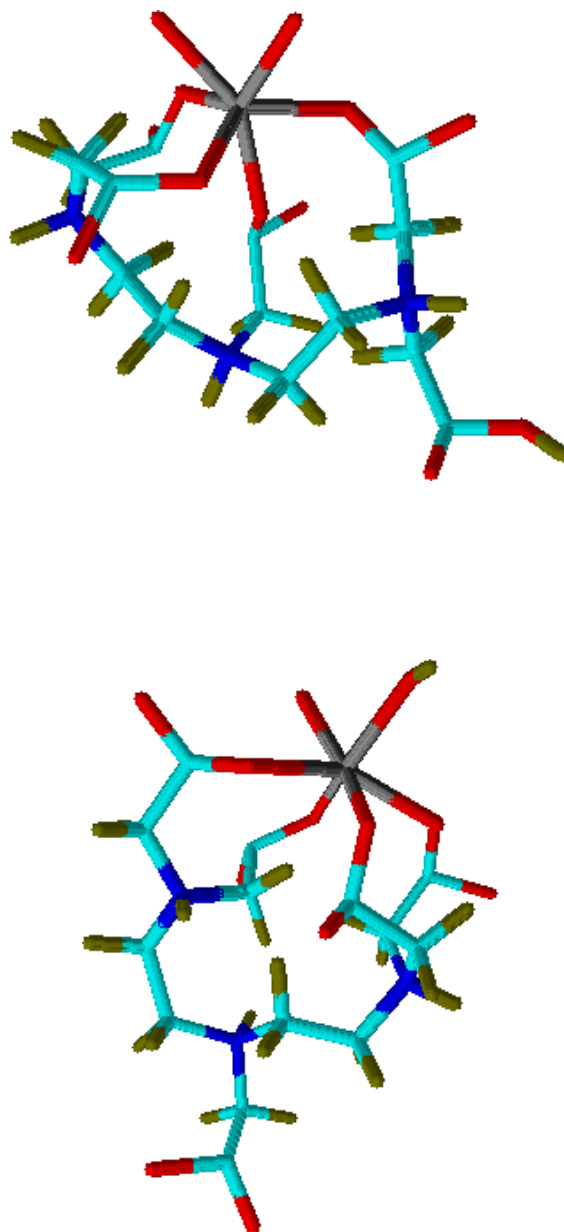


Figura 23. Estructuras posibles del complejo $[H_4VO_2C]$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

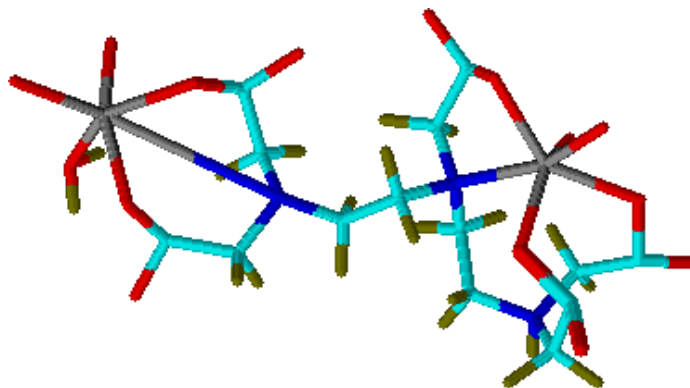


Figura 24. Estructura posible del complejo $[H(VO_2)_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

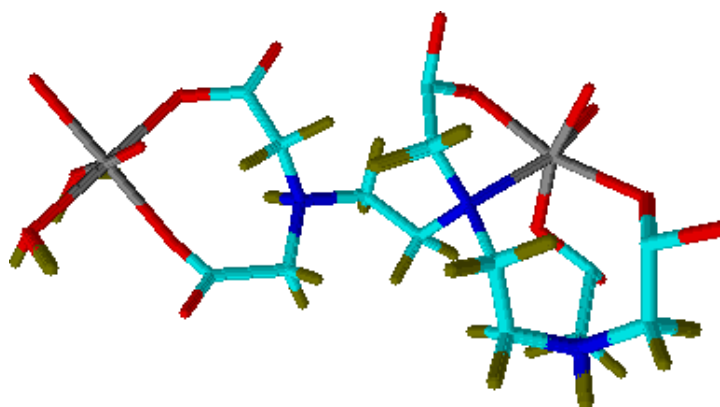


Figura 25. Estructura posible del complejo $[H_2(VO_2)_2C]^{-1}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

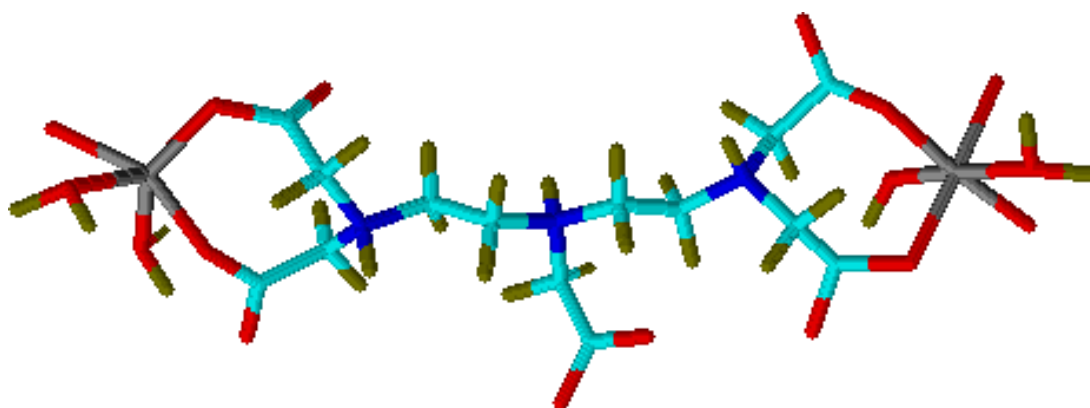


Figura 26. Estructura posible del complejo $[H_3(VO_2)_2C]$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez del ácido dietilentriaminopentacético, DTPA, por medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 M como medio iónico inerte a 25°C. Los datos obtenidos fueron procesados con el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, y se obtuvieron los siguientes valores: $pK_{a_{H_7C+2}} = 0.7(2)$, $pK_{a_{H_6C+}} = 1.51(6)$, $pK_{a_{H_5C}} = 2.34(7)$, $pK_{a_{H_4C-}} = 2.46(6)$, $pK_{a_{H_3C-2}} = 4.26(4)$, $pK_{a_{H_2C-3}} = 8.37(4)$, $pK_{a_{HC-4}} = 9.96(2)$. Los valores de $pK_{a_{H_4C-}}$ y $pK_{a_{HC-4}}$ obtenidos son muy similares a los reportados en la bibliografía, mientras que los valores de los $pK_{a_{H_7C+2}}$ y $pK_{a_{H_6C+}}$ obtenidos en este trabajo han sido muy poco estudiados y presentan una ligera discrepancia con los valores reportados por Imbert y col.
- Se logró asignar al valor de $pK_{a_{H_3C-2}}$ como desprotonación del grupo amino central en el DTPA, gracias a la evidencia experimental encontrada para los valores pK_a del 1,2,3-triaminopropano en la cual, la primera reacción de desprotonación posee un valor de pK_a muy bajo para un grupo amino y esto se debe a que el enlace entre el grupo amino central y un protón se ve debilitado por el efecto inductivo que ejercen los grupos aminos protonados, y por ello deficiente de electrones, a ambos lados de la amina central. Este mismo fenómeno es el que ocurre para el caso del DTPA y es por ello que el $pK_{a_{H_3C-2}}$ pertenece a la amina en el centro de la molécula.
- Gracias a la asignación del $pK_{a_{H_3C-2}}$ como desprotonación del grupo amino central en el DTPA, se demostró la propuesta de Imber y col., en la cual la primera desprotonación de grupo carboxílico ocurre a un valor de pH tan bajo que no pudo ser determinada en el rango de pH estudiado por Imbert y por este trabajo.

- Se estudió el sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$ empleando varias relaciones ligando: metal $R = \frac{1}{2}, 1$ y 2 . El análisis de los datos experimentales mediante el LETAGROP indicaron la presencia de las especies $[\text{HVO}_2\text{C}]^{-3}$, $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^{-2}$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^{-1}$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]$ y los dímeros $[\text{H}(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{-2}$, $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{-1}$, $[\text{H}_3(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{111} = 10^{20.35(6)}$, $\beta_{211} = 10^{25.53(3)}$, $\beta_{311} = 10^{28.72(3)}$, $\beta_{411} = 10^{30.76(3)}$, $\beta_{121} = 10^{27.35(7)}$, $\beta_{221} = 10^{30.70(6)}$, $\beta_{321} = 10^{32.63(1)}$.

7. REFERENCIAS

1. «[Vanadium Data Sheet](#)». Allegheny Technologies – Wah Chang. Consultado el 15/4/2010
2. F. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa-Wiley, México, p.841 - 849, (1971).
3. D. Rehder. *Coordination Chemistry Reviews*, 182, 297–322 (1999).
4. P. Cintas, *The Road to Chemical Names and Eponyms: Discovery, Priority, and Credit*, *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 43, 5888 (2004).
5. M. L. Araujo. *Termoquímica del Vanadio (V) en Solución.*, TD, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
6. J. Costa Pessoa, L. F. Vilas Boas, *Polyhedron*, 7, 14, 1245 (1988)
7. D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 148 (1991).
8. D.C. Crans *et al.*, *Chem. Rev.*, 849-902 (2004).
9. *Enciclopedia Barsa*, tomo 1, EE.UU. (1957).
10. R. Espinoza, *Complejos de vanadio (V) y aminoácidos. Sistema VO_2^+ - ácido glutámico*, Esc. Quim., Facultad de Ciencias, UCV (2007).
11. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
12. D. Dyrssen y T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 981 (1964).
13. R. Arianny, *Complejos de vanadio (V). Sistema VO_2^+ - β - alanina (KCl 3.0 M, 25°C)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).
14. A. Aksarailian, J. Lecuna, F. Brito, *Anales de Química*, 64, 343 (1968).
15. F. Rossotti, H. Rossotti, *Acta Chemical Scandinavica*, 10, 957 (1956).

16. A. Pamphile, *Estudio de los complejos metálicos de vanadio (V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).
17. A. Zambrano, *Equilibrios de V (V) en solución. 5. Isopolivanadatos ($0.4 < z < 0.6$, NaCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV (1977).
18. L.G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
19. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemical Scripta*, 22, 1254 (1983).
20. M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Berlin (1983), p. 5.
21. K. Tytko, J. Mehmke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 503, 67 (1983).
22. F. Rossotti y H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
23. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
24. F. Brito y N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1960).
25. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
26. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).
27. G. Schwarzenbach, E. Kampitsch y R. Stener: *Helv. Chim. Acta*, 28, 828 (1945).
28. A. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Nueva York (1952).
29. A. Padarauskas y G. Schwedt, *Journal of Chromatography A*, 773(1-2), 351 (1997).
30. M. Bucheli-Witschel y T. Egli, *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 69-106, (2001).

31. J. Aliendres, *Estudio de los complejos de Molibdeno (VI) y el Acido dietilentriaminopentacético (DTPA) por medio de medidas de fuerzas electromotrices (NaCl 1.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
32. J., Moreno V., Lubes; *Complejos de vanadio (III) en solución acuosa con los ácidos aminopolicarboxílicos EDTA y DTPA*. Scientific Journal from the experimental faculty of sciences at LUZ. Vol 13. P 63 (2005)
33. A.E. Frost., *Nature*, 11, 178, p 322, (1956).
34. T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 153 a 159, (1966).
35. S. Chaberek, A.E. Frost, *J Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 184 a 196, (1959).
36. J. Vandegaer, A.E. Frost, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 210 a 221, (1959).
37. R. P. Tishchenko, N. I. Pechurova, L. I. Martynenko, Vikt I. Spitsyn, *Russian Chem. Bul.*, 22, 6 (1973).
38. Man-Ho Lee, Tae-Sub O, *J. of Korea Chem. Soc.*, 27, 2 (1983).
39. M. S. Stuklova, N. I. Pechurova, V. I. Spitsyn, *Russian Chem. Bul.*, Volume 28, 9 (1979)
40. G. Biederman y L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
41. L. G. Sillén, *Adv. Chem. Ser.*, 67, 45 (1967).
42. S. Mateo y F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
43. G. Charlot; "*Methodos d'Analyse Quantitative Mineral*", Masson Paris (1949).
44. L. Sillén y O. Warnquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 15 (1962).

- 45.E. Tsiani, I.G Fantus, *Vanadium Compounds, biological actions as pharmacological agents*, TEM vol 8 (2) (1997)
- 46.R. Cini, G. Giorgi, *Synthesis and crystal structure of propane-1,2,3-triamine trihydrochloride monohydrate. Reactions of propane-1,2,3-triamine with hydrogen ion. Thermodynamic functions and molecular mechanics calculations*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 765-77 (1991)
- 47.Bjerrum, J. et al. *Stability Constants*. Chemical Society, London, (1958).
- 48.Imbert, D. et al *Lanthanide Chelates Based on Diethylenetriamine Fitted with O-Benzoic Acid Pendant Arms*. Eur. J. Inorg. Chem., 1332-1339 (2003)

Preparación de soluciones

- Medio iónico {mi} a agregar a 1 litro de {OH} y {H}

$$\text{masa KCl} = 3 \frac{\text{mol KCl}}{\text{L solución}} * 1\text{L solución} * 74.56 \frac{\text{gramos KCl}}{\text{mol KCl}} = 223.68 \text{ gramos KCl}$$

Sistema H⁺-DTPA.

$$H_s = \frac{\left(0.0997 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{HCl} * 0.0049758 \text{ L HCl}\right) - \left(0.102 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{KOH} * 0.0050012 \text{ L KOH}\right)}{0.0469653 \text{ L solución}}$$

$$= 0.0152 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{DTPA}]_{\text{madre}} = \frac{0.2015 \text{ g DTPA} * 1000 \text{ mM} * 1 \text{ M} * 1 \text{ mol} * 1000 \text{ mL} * 1 \text{ L}}{1 \text{ M} * 1 \text{ mol} * 393.35 \text{ g DTPA} * 25 \text{ mL} * 1 \text{ L}} = 20.4906 \text{ mM}$$

$$C_s = \frac{20.4906 \text{ mM} * 0.0069925 \text{ L} * 1 \text{ M}}{0.0469653 \text{ L solución} * 1000 \text{ mM}} = 0.0031 \text{ M}$$

Sistema $H^+ - VO_2^+ - DTPA$.

$$H_s = \frac{\left(0.095 \frac{\text{mol}}{L} HCl * 0.0049758 L HCl\right) - \left(0.102 \frac{\text{mol}}{L} KOH * 0.0048010 L KOH\right)}{0.0397256 L \text{ solución}}$$

$$= -0.00042796 M$$

$$C_s = \frac{0.071 g DTPA * 1 \text{ mol DTPA}}{393.35 g DTPA * 0.0397256 L} = 0.0045 M$$

$$B_s = 0.0049758 L VO_3^- * 0.0403 \frac{\text{mol } VO_3^-}{L} * \frac{1}{0.0397256 L \text{ solución}} = 0.0050 M$$

$$H_{total} = H_s + 5C_s - 2B_s$$

$$H_{total} = -0.00042796 M + 5(0.0045 M) - 2(0.0050 M) = 0.0121 M$$

Constantes de acidez del DTPA

Las constantes de acidez fueron determinadas mediante el uso del programa LETAGROP y vienen dadas partiendo del nivel C^{5-} , de acuerdo a las siguientes reacciones:

Reacción	β_i	$\log \beta_i$
$H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons HC^{4-}$	$\beta_1 = \frac{[HC^{4-}]}{[C^{5-}] h}$	9.96(2)
$2H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons H_2C^{3-}$	$\beta_2 = \frac{[H_2C^{3-}]}{[C^{5-}] h^2}$	18.33(2)
$3H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons H_3C^{2-}$	$\beta_3 = \frac{[H_3C^{2-}]}{[C^{5-}] h^3}$	22.62(2)
$4H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons H_4C^{1-}$	$\beta_4 = \frac{[H_4C^{1-}]}{[C^{5-}] h^4}$	25.08(4)
$5H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons H_5C$	$\beta_5 = \frac{[H_5C]}{[C^{5-}] h^5}$	27.42(3)
$6H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons H_6C^+$	$\beta_6 = \frac{[H_6C^+]}{[C^{5-}] h^6}$	28.93(3)
$7H^+ + C^{5-} \rightleftharpoons H_7C^{2+}$	$\beta_7 = \frac{[H_7C^{2+}]}{[C^{5-}] h^7}$	29.6(1)

Para obtener el valor de las constantes de acidez, fue necesario reescribir las reacciones en función de la constante de equilibrio como se muestra en el siguiente esquema de reacciones:

Reacción	K_i
$\text{H}_7\text{C}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_6\text{C}^+ + \text{H}^+$	$Ka_1 = \frac{[\text{H}_6\text{C}^+] h}{[\text{H}_7\text{C}^{2+}]}$
$\text{H}_6\text{C}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{C} + \text{H}^+$	$Ka_2 = \frac{[\text{H}_5\text{C}] h}{[\text{H}_6\text{C}^+]}$
$\text{H}_5\text{C} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{C}^- + \text{H}^+$	$Ka_3 = \frac{[\text{H}_4\text{C}^-] h}{[\text{H}_5\text{C}]}$
$\text{H}_4\text{C}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}^{2-} + \text{H}^+$	$Ka_4 = \frac{[\text{H}_3\text{C}^{2-}] h}{[\text{H}_4\text{C}^-]}$
$\text{H}_3\text{C}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^{3-} + \text{H}^+$	$Ka_5 = \frac{[\text{H}_2\text{C}^{3-}] h}{[\text{H}_3\text{C}^{2-}]}$
$\text{H}_2\text{C}^{3-} \rightleftharpoons \text{HC}^{4-} + \text{H}^+$	$Ka_6 = \frac{[\text{HC}^{4-}] h}{[\text{H}_2\text{C}^{3-}]}$
$\text{HC}^{4-} \rightleftharpoons \text{C}^{5-} + \text{H}^+$	$Ka_7 = \frac{[\text{C}^{5-}] h}{[\text{HC}^{4-}]}$

De esta manera fue posible determinar los valores de pK_a combinando las ecuaciones de protonación con las ecuaciones de equilibrio como se muestra a continuación:

$$pK_{a_1} = -(\log \beta_6 - \log \beta_7)$$

$$pK_{a_2} = -(\log \beta_5 - \log \beta_6)$$

$$pK_{a_3} = -(\log \beta_4 - \log \beta_5)$$

$$pK_{a_4} = -(\log \beta_3 - \log \beta_4)$$

$$pK_{a_5} = -(\log \beta_2 - \log \beta_3)$$

$$pK_{a_6} = -(\log \beta_1 - \log \beta_2)$$

$$pK_{a_7} = \log \beta_1$$

Datos Sistema H^+ -DTPA

Experimento 1				Hs = 0,0152 M
	Volumen ácido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	
	0	0,000	217,2	
	1,2	1,241	227,7	Ht= 0,0997 M
	2	2,036	233,3	
	3	3,030	238,7	Cs= 0,0031 M
	4	4,024	243,4	
	5,2	5,217	248,1	Vi= 46,9653 mL
	7,2	7,205	254,4	
	10,1	10,087	261,2	Eo= 366,22
	14,1	14,063	267,9	
	19	18,934	273,6	j=2,5
	25	24,898	278,5	

Experimento 2				Hs= 0,0152 M
	Volumen ácido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	
	0	0,0000	217,2	
	1	1,0420	226,4	Ht= 0,0997 M
	2	2,0360	233,4	
	3	3,0300	239	Cs = 0,0031 M
	4,1	4,1234	244,2	
	5,5	5,5150	249,6	Vi= 46,9653 mL
	7	7,0060	254,2	
	10	9,9880	261,3	Eo= 365,36
	14	13,9640	268	
	19,5	19,4310	274,3	j=2,5
	25	24,8980	278,8	

Experimento 3	Volumen ácido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0152 M
	0	0,0000	217,6	
	1	1,0420	226,8	Ht= 0,0997 M
	2	2,0360	233,8	
	3	3,0300	239,4	Cs= 0,0031 M
	4,3	4,3222	245,2	
	6	6,0120	251,4	Vi= 46,9653 mL
	8	8,0000	257	
	11	10,9820	263,3	Eo= 366,37
	14,5	14,4610	268,8	
	19	18,9340	274	j=2,5
	25	24,8980	279	

Experimento 4	Volumen base (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0143 M
	0	0,0000	218,4	
	0,5	0,4963	212,1	Ht= -0,102 M
	1	0,9968	204,7	
	1,4	1,3972	197,4	Cs= 0,003 M
	1,75	1,7476	190	
	1,95	1,9478	183,6	Vi= 47,1655 mL
	2,25	2,2482	172,9	
	2,4	2,3983	166	Eo= 368,44
	2,55	2,5485	157,8	
	2,7	2,6987	148,4	j=2,5
	2,8	2,7988	141,3	
	2,9	2,8989	133,9	
	3,05	3,0491	123,7	
	3,2	3,1992	113,5	
	3,3	3,2993	106,4	
	3,45	3,4495	97,1	
	3,55	3,5496	89,6	
	3,7	3,6998	78,5	
	3,8	3,7999	69	
	3,85	3,8499	63	
	3,9	3,9000	58,3	
	3,95	3,9500	53,5	
	4	4,0001	42,9	
	4,05	4,0502	35,1	

4,1	4,1002	25,5
4,15	4,1503	9,7
4,2	4,2003	-39,9
4,25	4,2504	-63,9
4,3	4,3004	-87,1
4,35	4,3505	-94,8
4,4	4,4005	-100,7
4,45	4,4506	-110,5
4,55	4,5507	-118,5
4,6	4,6008	-125,6
4,7	4,7009	-131,8
4,8	4,8010	-140
4,95	4,9511	-150,4
5,05	5,0513	-157
5,15	5,1514	-164,1
5,25	5,2515	-169,2
5,35	5,3516	-176,8
5,45	5,4517	-184
5,55	5,5518	-189,1
5,6	5,6019	-194,2
5,7	5,7020	-199,4
5,75	5,7520	-204,4
5,85	5,8521	-209,4
5,95	5,9522	-216,4
6,05	6,0524	-222,6
6,2	6,2025	-231,6
6,3	6,3026	-237,7
6,4	6,4027	-243,2
6,5	6,5029	-248,9
6,6	6,6030	-254,3
6,75	6,7531	-262,6
6,9	6,9033	-270,9
7	7,0034	-276,1
7,15	7,1536	-283,2
7,3	7,3037	-289,8
7,45	7,4539	-295,3
7,6	7,6041	-300,2
7,85	7,8543	-306,3

Experimento 5	Volumen base (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0146 M
	0	0,0000	217,6	
	0,5	0,4963	211,4	Ht= -0,102 M
	1	0,9968	204,2	
	1,4	1,3972	197	Cs= 0,003 M
	1,7	1,6976	190,4	
	1,95	1,9478	183,4	Vi= 47,0154 mL
	2,2	2,1981	175,1	
	2,4	2,3983	166,2	Eo= 366,15
	2,5	2,4985	160,9	
	2,65	2,6486	152,2	j=2,5
	2,75	2,7487	145,7	
	2,85	2,8488	138,9	
	3	2,9990	128	
	3,1	3,0991	120,8	
	3,2	3,1992	114,1	
	3,3	3,2993	107,5	
	3,4	3,3994	100,9	
	3,5	3,4996	94,2	
	3,6	3,5997	87,2	
	3,7	3,6998	79,3	
	3,8	3,7999	70,6	
	3,85	3,8499	65,6	
	3,9	3,9000	59,9	
	3,95	3,9500	53,5	
	4	4,0001	46,9	
	4,05	4,0502	35,7	
	4,1	4,1002	27	
	4,15	4,1503	3,4	
	4,2	4,2003	-20	
	4,25	4,2504	-63,7	
	4,3	4,3004	-77,7	
	4,35	4,3505	-92,4	
	4,4	4,4005	-98,3	
	4,5	4,5007	-112,3	
	4,55	4,5507	-118,9	
	4,65	4,6508	-127,4	
	4,75	4,7509	-134,3	
	4,85	4,8510	-142,9	

5	5,0012	-152,7
5,1	5,1013	-159
5,25	5,2515	-164,6
5,35	5,3516	-175,9
5,45	5,4517	-181,9
5,55	5,5518	-188,4
5,65	5,6519	-195,1
5,75	5,7520	-202,3
5,9	5,9022	-211,6
6	6,0023	-217,8
6,1	6,1024	-223,5
6,2	6,2025	-229,6
6,3	6,3026	-235,5
6,45	6,4528	-242,9
6,55	6,5529	-249,4
6,65	6,6530	-254,7
6,8	6,8032	-263,1
6,95	6,9533	-270,6
7,1	7,1035	-277,7
7,2	7,2036	-283,4
7,35	7,3538	-289,7
7,55	7,5540	-297,1
7,75	7,7542	-303,3
8	8,0045	-309,6

Experimento 6	Volumen base (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0147 M
	0	0,0000	216,3	
	0,5	0,4963	210,6	Ht= -0,102 M
	1	0,9968	203,4	
	1,4	1,3972	196	Cs= 0,003 M
	1,65	1,6475	190,4	
	1,9	1,8978	184	Vi= 46,9653 mL
	2,1	2,0980	178	
	2,3	2,2982	170,9	Eo= 365,68
	2,4	2,3983	165,6	
	2,5	2,4985	160,4	j=2,5
	2,6	2,5986	154,2	
	2,7	2,6987	148,2	
	2,85	2,8488	138	
	2,95	2,9489	130,6	
	3,05	3,0491	125,1	
	3,15	3,1492	116,9	
	3,3	3,2993	107,5	
	3,4	3,3994	102,2	
	3,5	3,4996	95,3	
	3,6	3,5997	88,3	
	3,7	3,6998	80,6	
	3,8	3,7999	72,2	
	3,9	3,9000	62	
	4	4,0001	53,3	
	4,05	4,0502	41	
	4,1	4,1002	32,9	
	4,15	4,1503	22,2	
	4,2	4,2003	7,1	
	4,25	4,2504	-13	
	4,3	4,3004	-43,9	
	4,35	4,3505	-65,4	
	4,4	4,4005	-89,3	
	4,45	4,4506	-95,8	
	4,5	4,5007	-101,9	
	4,55	4,5507	-107,4	
	4,6	4,6008	-116,6	
	4,7	4,7009	-126,2	
	4,8	4,8010	-133,8	

4,9	4,9011	-141,1
5	5,0012	-148,2
5,1	5,1013	-154,8
5,2	5,2014	-161,3
5,3	5,3015	-168
5,4	5,4016	-174,7
5,5	5,5018	-181,5
5,6	5,6019	-187
5,7	5,7020	-194
5,8	5,8021	-201,4
5,9	5,9022	-208,2
6	6,0023	-215,2
6,1	6,1024	-221,8
6,25	6,2526	-230,6
6,4	6,4027	-239,3
6,55	6,5529	-247,4
6,7	6,7031	-255,3
6,8	6,8032	-261,2
6,9	6,9033	-267
7,05	7,0535	-273,2
7,15	7,1536	-279
7,25	7,2537	-284
7,35	7,3538	-289,2
7,5	7,5040	-295,1
7,65	7,6541	-300,2
7,9	7,9044	-306,7

Datos Sistema H^+ - VO_2^+ -DTPA

Experimento 1	Volumen base (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	
	0	0	169	Hs= 0,0221 M
	0	0	187,6	Ht= -0,102 M
	0,2	0,1959	181,9	
	0,4	0,3961	176,1	Cs= 0,0045 M
	0,6	0,5964	169,1	
	0,75	0,7465	163,5	Bs= 0,0050 M
	0,9	0,8967	157,9	
	1,05	1,0469	151,4	Vi= 39,7256 mL
	1,2	1,1970	144,6	
	1,35	1,3472	138,1	Eo= 364,50
	1,45	1,4473	132,4	j= 2
	1,6	1,5975	124,6	
	1,75	1,7476	117,6	
	1,85	1,8477	109,2	
	1,95	1,9478	103,1	
	2	1,9979	97	
	2,1	2,0980	88,6	
	2,15	2,1481	78	
	2,2	2,1981	70,9	

Experimento 2	Volumen base corr (mL)	Potencial (mV)	
	0	-168,6	Hs = 0,0256 M
	0	196,8	Ht= -0,102 M
	0,2503	191,6	
	0,5006	185,8	Cs= 0,0052 M
	0,7008	180,4	
	0,8509	175,6	Bs= 0,0050 M
	1,0011	170,1	
	1,2013	164,0	Vi= 39,7256 mL
	1,3515	158,4	
	1,5017	152,0	Eo= 364,87
	1,7019	144,5	j= 2

1,9021	136,9
2,0523	129,2
2,2024	123,6
2,3025	117,5
2,4026	111,5
2,5028	103,8
2,6029	98,5
2,7030	87,6
2,8031	79,1
2,8531	67,2

Experimento 3	Volumen base corr (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0261 M
	0	-168,8	
	0	197,9	Ht= -0,102 M
	0,2503	192,8	
	0,5006	186,8	Vi= 39,7256 mL
	0,7008	181,6	
	0,9010	175,5	Cs= 0,0053 M
	1,1012	169,6	
	1,3014	163	Bs= 0,0050 M
	1,5017	155,1	
	1,7019	148	Eo= 364,44
	1,8520	141,7	j= 2
	2,0022	135,7	
	2,1524	128,8	
	2,3025	121,2	
	2,4527	113,1	
	2,5528	108,2	
	2,6529	100,5	
	2,7530	94,2	
	2,8031	87,3	
	2,9032	78,9	
	2,9532	68,2	

Experimento 4	Volumen base (mL)	Volumen corr (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0516 M
	0	0	-166,7	
	0	0	222,6	Ht= -0,102 M
	0,9	0,8967	216,2	
	1,5	1,4974	211	
	2,1	2,0980	205,7	Vi= 39,7444 mL
	2,75	2,7487	198,6	
	3,25	3,2493	192,5	Cs= 0,0104 M
	3,7	3,6998	186,1	
	4,1	4,1002	180	Bs= 0,0050 M
	4,4	4,4005	174,3	
	4,75	4,7509	167,5	Eo= 365,62
	5,1	5,1013	160,2	
	5,4	5,4016	153,1	j= 2
	5,7	5,7020	146	
	5,9	5,9022	141,1	
	6,2	6,2025	133,4	
	6,5	6,5029	126,4	
	6,8	6,8032	118,3	
	7,1	7,1035	109,7	
	7,3	7,3037	103,8	
	7,5	7,5040	97,6	
	7,75	7,7542	89	
	8	8,0045	80,8	
	8,2	8,2047	71	

Experimento 5

Volumen base (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	
0	0	-167,2	Hs= 0,0506 M
0	0	222,8	Ht= -0,102 M
0,75	0,7465	217,6	
1,4	1,3972	212	Vi= 39,7444 mL
2,05	2,0480	205,9	
2,75	2,7487	198,6	Cs= 0,0102 M
3,3	3,2993	191,4	
3,75	3,7498	184,8	Bs= 0,0050 M
4,2	4,2003	177,4	
4,5	4,5007	171,5	Eo= 366,32
4,8	4,8010	165	
5,2	5,2014	156,7	j= 2
5,5	5,5018	149,5	
5,8	5,8021	141,9	
6,1	6,1024	134,1	
6,35	6,3527	128,3	
6,6	6,6030	121,4	
6,85	6,8532	114,1	
7,1	7,1035	107,5	
7,35	7,3538	99,5	
7,55	7,5540	93,3	
7,75	7,7542	86,6	
7,9	7,9044	80,7	
8,05	8,0546	74,2	
8,15	8,1547	68,4	

Experimento 6				Hs= 0,0506 M
	Volumen base (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	
	0	0	-166,6	
	0	0	223,8	Ht= -0,102 M
	0,75	0,7465	218,4	
	1,4	1,3972	213,1	Vi= 39,7444 mL
	2	1,9979	207,5	
	2,75	2,7487	199,3	Cs= 0,0102 M
	3,4	3,3994	190,8	
	3,9	3,9000	183,2	Bs= 0,0050 M
	4,4	4,4005	173,9	
	4,75	4,7509	166,9	Eo= 367,10
	5,2	5,2014	157,5	
	5,5	5,5018	149,7	j= 2
	5,9	5,9022	140,3	
	6,25	6,2526	131,3	
	6,6	6,6030	121,8	
	6,9	6,9033	113,3	
	7,2	7,2036	104,5	
	7,5	7,5040	95,2	
	7,75	7,7542	85,9	
	7,95	7,9544	77,3	
	8,05	8,0546	72,4	
	8,1	8,1046	70,5	

Experimento 7	Volumen base corr (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0131 M
	0	-166,7	
	0	117,2	Ht= -0,102 M
	0,1001	109,4	
	0,1501	100,4	Vi= 39,7584 mL
	0,2002	95,1	
	0,2502	89,4	Cs= 0,0027 M
	0,3003	77,9	
	0,3503	72,3	Bs= 0,0050 M
	0,4004	67,2	
			Eo= 366,94
			j= 2

Experimento 8	Volumen base corr (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0126 M
	0	-165,6	
	0	112,4	Ht= -0,102 M
	0,1502	98,8	
	0,2002	87,7	Vi= 39,7584 mL
	0,2503	81,8	
	0,3003	76	Cs= 0,0026 M
	0,3504	70,3	
	0,4004	59	Bs= 0,0050 M
			Eo= 367,70
			j= 2

Experimento 9	Volumen base corr (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0126 M
	0,0000	-167,1	
	0,0000	106,8	Ht= -0,102 M
	0,1001	96,5	
	0,1502	91	Vi= 39,7584 mL
	0,2002	79,8	
	0,2503	74	Cs= 0,0026 M
	0,3003	68,3	
			Bs= 0,005 M
			Eo= 366,21
			j= 2

Experimento 10	Volumen acido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0511 M
	0	0	-167,9	
	0	0	223,1	
	1,1	1,1414	229,4	Ht= 0,095M
	2,5	2,5330	236,4	
	4	4,0240	242,6	Cs= 0,0103 M
	6	6,0120	249,3	
	8,5	8,4970	256	Bs= 0,0050 M
	11,5	11,4790	262,2	
	15,5	15,4550	268,6	Vi= 39,7626 mL
	20,5	20,4250	274,2	
	25	24,8980	278,1	Eo= 366,55
				j= 2

Experimento 11	Volumen acido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0506 M
	0	0	-168,3	
	0	0	223,3	
	1,5	1,5390	231,7	Ht= 0,095 M
	3	3,0300	238,7	
	4,5	4,5210	244,5	Cs= 0,0102 M
	6,5	6,5090	250,7	
	10	9,9880	259,3	Bs= 0,0050 M
	14	13,9640	266,4	
	19,5	19,4310	273,3	Vi= 39,7627 mL
	25	24,8980	278,1	
				Eo= 366,62
				j= 2

Experimento 12	Volumen acido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0508 M
	0	0	-165,1	
	0	0	223,7	Ht= 0,095 M
	1,5	1,5390	232	
	3	3,0300	238,9	Cs= 0,0102 M
	4,5	4,5210	244,7	
	6,5	6,5090	251	Bs= 0,0050 M
	9,5	9,4910	258,5	
	14	13,9640	266,6	Vi= 39,6626 mL
	19,5	19,4310	273,4	
	25	24,8980	278,3	Eo= 366,72
				j= 2

Experimento 13	Volumen acido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0126 M
	0	0	-167,4	
	0	0	107,3	Ht= 0,095 M
	0,1	0,1474	112,4	
	0,2	0,2468	125,2	Cs= 0,0026 M
	0,3	0,3462	132,6	
	0,4	0,4456	139,3	Bs= 0,0050 M
	0,5	0,5450	145,6	
	0,6	0,6444	153,8	Vi= 39,7627 mL
	0,7	0,7438	159,1	
	0,8	0,8432	164,2	EO= 366,50
	1	1,0420	174	
	1,2	1,2408	182,8	j= 2
	1,4	1,4396	189,9	
	1,6	1,6384	196,9	
	1,9	1,9366	204,3	
	2,2	2,2348	210,8	
	2,7	2,7318	218,4	
	3,4	3,4276	226,8	
	4,3	4,3222	234,2	
	5,7	5,7138	242,6	
	7,5	7,5030	250,4	
	10	9,9880	258	
	14	13,9640	266,3	
	18	17,9400	272,1	
	25	24,8980	279	

Experimento 14

Volumen acido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0127 M
0	0	-166,2	
0	0	111,3	Ht= 0,095 M
0,2	0,2468	128,8	
0,3	0,3462	135,8	Cs= 0,0026 M
0,4	0,4456	142,3	
0,5	0,5450	148,5	Bs= 0,0050 M
0,6	0,6444	154,1	
0,7	0,7438	161,6	Vi= 39,7126 mL
0,8	0,8432	166,5	
1	1,0420	175,7	Eo= 366,09
1,2	1,2408	183,6	
1,4	1,4396	190,7	j= 2
1,6	1,6384	196,9	
1,9	1,9366	205,3	
2,2	2,2348	210,9	
2,7	2,7318	219	
3,4	3,4276	226,7	
4,3	4,3222	234,5	
5,7	5,7138	242,7	
7,5	7,5030	250,4	
10	9,9880	257,8	
14	13,9640	266,2	
18	17,9400	271,9	
25	24,8980	278,7	

Experimento 15	Volumen acido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0127 M
	0	0	-165,6	
	0	0	109,5	Ht= 0,095 M
	0,1	0,1474	118	
	0,2	0,2468	128,8	Cs= 0,0026 M
	0,3	0,3462	135,6	
	0,4	0,4456	141,5	Bs= 0,0050 M
	0,5	0,5450	149,8	
	0,6	0,6444	155,2	Vi= 39,7083 mL
	0,7	0,7438	160,2	
	0,8	0,8432	167,1	Eo= 366,53
	1	1,0420	176,2	
	1,2	1,2408	185,7	j= 2
	1,4	1,4396	192,1	
	1,6	1,6384	198,6	
	1,9	1,9366	205,6	
	2,2	2,2348	211,8	
	2,7	2,7318	219,3	
	3,5	3,5270	228,3	
	4,3	4,3222	234,7	
	5,7	5,7138	243,1	
	7,5	7,5030	250,8	
	10	9,9880	258,3	
	14	13,9640	266,5	
	18	17,9400	272	
	25	24,8980	278,8	

Experimento 16	Volumen ácido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0254 M
	0	0	-164,5	
	0	0	199	Ht= 0,095 M
	0,4	0,4456	206,3	
	0,9	0,9426	213,1	Cs= 0,0051 M
	1,4	1,4396	219,4	
	2	2,0360	225,5	Bs= 0,0050 M
	2,6	2,6324	230,7	
	3,4	3,4276	236,4	Vi= 39,9085 mL
	4,5	4,5210	242,8	
	6	6,0120	249,6	Eo= 366,31
	8	8,0000	256,4	
	11	10,9820	263,6	j= 2
	15	14,9580	270,3	
	22	21,9160	277,8	
	25	24,8980	280,1	

Experimento 17	Volumen ácido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0254 M
	0	0	-166,6	
	0	0	197	Ht= 0,095 M
	0,6	0,6444	207,7	
	1	1,0420	213,4	Cs= 0,0051 M
	1,5	1,5390	219,6	
	2	2,0360	224,6	Bs= 0,0050 M
	2,6	2,6324	229,6	
	3,4	3,4276	235,6	Vi= 39,9085 mL
	4,5	4,5210	242	
	6	6,0120	248,9	Eo= 366,12
	8	8,0000	255,6	
	11	10,9820	262,9	j= 2
	15	14,9580	269,6	
	21,5	21,4190	276,7	
	25	24,8980	279,5	

Experimento 18	Volumen ácido (mL)	Volumen corregido (mL)	Potencial (mV)	Hs= 0,0253 M
	0	0	-165,4	
	0	0	198,8	Ht= 0,095 M
	0,5	0,5450	207,6	
	1	1,0420	214,6	Cs= 0,0051 M
	1,5	1,5390	220,4	
	2	2,0360	225,5	Bs= 0,0050 M
	2,6	2,6324	230,6	
	3,4	3,4276	236,4	Vi= 39,9586 mL
	4,6	4,6204	243	
	6	6,0120	249,6	Eo= 367,38
	8	8,0000	256,4	
	11	10,9820	263,6	j= 2
	15,1	15,0574	270,6	
	21	20,9220	277,1	
	25	24,8980	280,2	