

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**Estudio de formación de complejos de vanadio (IV) con el ácido
trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)**

Trabajo especial de grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Dubrazka
Miranda para optar por el título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2012

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 (IV) con el ácido ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)

Presentado por la Br. Dubrazka Miranda, C.I. 16.659.651, 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. José Daniel Martínez
(Tutor)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular y Dr. José Daniel Martínez Profesor e Investigador Asistente 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 (IV) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)

Presentado por la Br Dubrazka Miranda C.I. 16.659.651; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV bajo nuestra dirección durante el año 2011-2012 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

El presente trabajo de investigación lo dedico a Dios, por la fortaleza concedida, la tolerancia, por todas esas ocasiones que se presentaron permitiéndome cultivar la paciencia e incrementar mis esperanzas. De igual forma, por la infinita energía positiva que ha dispuesto en mí, para alcanzar los conocimientos, la experiencia y competencias necesarias en el logro de las metas que me he impuesto, en beneficio del crecimiento personal y profesional.

Así mismo, dedico el presente trabajo especial de grado a mis Padres, quienes con voluntad, dedicación, esfuerzo e infinito amor, han permitido a través de la formación de hogar y cada uno de los niveles de estudios que he cursado, lograr desarrollar y alcanzar los objetivos que me he propuesto, resaltando la inagotable energía disponible en cada segundo de mi vida, representado mi guía, mi horizonte, mi límite ante los excesos, mis amigos y mis mejores consejeros. De igual forma, dedico el presente trabajo a mi Hermana, Abuelos, Tías, Primos y Amigos, quienes formaron una base sólida de apoyo ilimitado, que permitió sostener y fortalecer todo mi ser, garantizándome el logro de alcanzar la meta que una vez soñé.

Finalmente unas palabras especiales para mis tutores del trabajo especial de grado y la prestigiosa Universidad que representan, a su Directiva, al gran equipo de profesionales de la docencia, personal Administrativo y trabajadores de las diferentes áreas, por su incansable labor en pro de la formación de profesionales dignos, para el engrandecimiento de nuestro país.

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar la presente etapa de mi vida, considero de importancia expresar mi profundo agradecimiento a quienes con su apoyo, comprensión incondicional y permanente, me alentaron a lograr esta grandiosa realidad. Agradezco especialmente a Dios y mis padres, quienes merecen un eterno reconocimiento, por regalarme la vida, brindarme sus cuidados, ofrecerme su protección, entregarme su amor, concederme dedicación sin escatimar esfuerzo alguno y por el apoyo que siempre me han ofrecido para lograr culminar mi carrera profesional, representando la mejor de las herencias.

Infinitas gracias a mi familia por concederme su maravilloso y fortalecedor amor, por el inagotable apoyo y paciencia, manifestadas en cada momento de mi vida por mi padre Sr. Juan Miranda Delgado, mi madre Sra. María T. Quero de Miranda, mi esplendida hermana Alexandra Miranda, mis abuelos, Héctor Quero, Rosa Sánchez de Quero, mis tías Katy, Nelly, Carolina, Susana, Carlos Enrique, Lesbia, Francisco, Wilfredo y un agradecimiento especial a mis abuelitas María de Lourdes Sánchez, Lina Delgado, Elisea Pimentel y tía Marisol Delgado, quienes lograron en vida grabar en nuestros corazones el espíritu de lucha, trabajo, esfuerzo y la formación de valores que hoy nos acompañan.

Así mismo, es vital mencionar a las siguientes personas, que brindaron apoyo incondicional, dedicaron tiempo y aportaron su valiosa experiencia: A mis Tutores de Trabajo Especial de Grado, Dr. José Daniel Martínez y Dra. Mary Lorena Araujo, por la dedicación puesta de manifiesto en mi trabajo de investigación; al Jurado: Dr. Manuel Caetano y Dr. Vito Lubes por evaluar y aprobar el presente estudio; a la Prof. Eglee Pietri y demás profesorado, que ofrecieron sus conocimientos para el logro de una importante meta.

Mi agradecimiento especial a todas aquellas personas que no he mencionado y que formaron parte del motor que me impulsó a alcanzar un sueño, que hoy se concreta en una realidad. Dios les Bendiga a todos.

Gracias al estudio realizado en el presente trabajo, se lograron determinar las constantes de acidez para los sistemas H^+ -CDTA y H^+ -V(IV)-CDTA, a través de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 mol/L a 25°C.

Las constantes de acidez en términos de pK_a para el CDTA calculadas mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP se muestran en la **tabla I**.

Tabla I. Constantes de acidez en términos de pK_a para el CDTA obtenidas en KCl 3.0 mol/L a 25°C.

Reacciones	pK_{ai}
$H_6C^{2+} \rightleftharpoons H^+ + H_5C^+$	1.2(1)
$H_5C^+ \rightleftharpoons H^+ + H_4C$	1.4(1)
$H_4C \rightleftharpoons H^+ + H_3C^-$	2.50(8)
$H_3C^- \rightleftharpoons H^+ + H_2C^{2-}$	3.42(6)
$H_2C^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HC^{3-}$	6.27(5)
$HC^{3-} \rightleftharpoons H^+ + C^{4-}$	11.84(6)
$\sigma(\theta_c)$	0.027

El análisis de las funciones θ_c , θ_B , θ_{Bf} , y θ_{Cf} para el sistema H^+ -V(IV)-CDTA arrojó los siguientes valores de β_{pqr} , **tabla II**.

Tabla II. Constantes de formación para los complejos formados en el sistema H^+ -V(IV)-CDTA en términos de $\log \beta_{pqr}$ obtenidas en KCl 3.0 M, 25 °C.

Complejos	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$				p, q, r
$[H_5VOC]^{3+}$	41.4(<41.7)	41.5(<41.9)	41.6(<42)	41.7(<42.1)	5,1,1
$[H_4VOC]^{2+}$	39.7(<40.1)	39.6(<40.2)	39.7(<40.3)	39.9(<40.4)	4,1,1
H_2VOC	37.19(3)	37.31(3)	37.36(3)	37.44(3)	2,1,1
$[H_4(VO)_2C]^{4+}$	57.00(5)	57.12(8)	57.17(7)	57.26(8)	4,2,1
$[H_2(VO)_2C]^{2+}$	53.0(3)	53.1(4)	53.2(4)	53.3(<53.6)	2,2,1
$H(VO)_2C$	49.68(6)	46.69(7)	49.7(6)	49.72(7)	0,2,1
$\sigma(\theta_c)$	0.031				
$\sigma(\theta_B)$		0.051			
$\sigma(\theta_{Bf})$			0.047		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.075	

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(IV), CDTA (H_4C)
h, b, hc	concentraciones en equilibrio de H^+ , VO^{2+} , H_4C
β_{pqr} y β^*_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel H_4C y en el nivel C^{4-}
β_{pr}	constante de acidez del CDTA
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(IV)
θ_C	número medio de H^+ asociados / mol de CDTA
θ_{Bf}	número medio de H^+ asociados / mol de V(IV) sin tomar en cuenta las constantes de hidrólisis del metal y de acidez del ligando
θ_{Cf}	número medio de H^+ asociados / mol de CDTA sin tomar en cuenta las constantes de hidrólisis del metal y de acidez del ligando

1. Introducción	1
1.1. Generalidades.....	2
1.2. Química del V (IV).....	7
1.3. Ligandos aminopolicarboxílicos	11
1.3.1. Acido <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano- <i>N,N,N',N'</i> -tetraacético, CDTA.....	12
1.3.2. Complejos V(IV)-CDTA	14
2. Fundamento teórico	15
2.1. Ley de acción de masas	16
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad	16
3. Objetivos	19
4. Metodología experimental	21
4.1. Reactivos y disoluciones empleados.....	22
4.2. Medidas de fuerzas electromotrices	23
4.3. Equipo de medida	24
4.3.1. Sistema H ⁺ -CDTA.....	25
4.3.2. Sistema H ⁺ - V(IV)-CDTA.....	26
4.4. Tratamiento de datos.....	26
5. Resultados y discusiones	29
5.1 Sistema H ⁺ -H ₄ C (H ₄ C).....	30
5.2. Sistema H ⁺ - VO-CDTA	33
6. Conclusiones	41
7. Bibliografía	43
8. Apéndice	47

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

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

Tabla 1. Propiedades generales del vanadio.²

Isótopo natural	50,51
Densidad, g/cm^3	5,98
Punto de fusión, $^\circ\text{C}$	1715
Punto de ebullición, $^\circ\text{C}$	AP. 3500
Radio iónico en los cristales, V^{5+} , Å	0,59
Radio covalente, Å	1,224
Potenciales de ionización, voltios:	
Primer electrón	6,74
Segundo electrón	14,65
Tercer electrón	29,7
Cuarto electrón	48
Quinto electrón	65,2
Potenciales electroquímicos, E^0 en voltios para:	
$\text{V} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	0,253
$\text{V} \rightarrow \text{V}^{2+} + 2\text{e}^-$	Ap. 1,2

La metalurgia del vanadio no es sencilla, pero puede obtenerse vanadio de gran pureza (99,99 por ciento). Sin embargo, para una gran mayoría de aplicaciones, el V se obtiene en forma de una aleación vanadio-hierro, el

ferrovanadio, que contiene del 35 al 90 por ciento de V. Alrededor del 80 por ciento del vanadio obtenido se utiliza en la producción de acero. Los aceros con vanadio se emplean en aplicaciones que requieren resistencia y fortaleza, como en muelles y máquinas herramientas de gran velocidad. ³

El compuesto más importante del vanadio es el pentóxido, V_2O_5 , utilizado principalmente como catalizador, como en la conversión del $SO_2(g)$ en el método de contacto para la obtención de ácido sulfúrico. La actividad del V_2O_5 como catalizador de oxidación puede estar relacionada con su pérdida reversible de oxígeno, que tiene lugar a 700 a 1100°C. ³

El vanadio presenta en sus compuestos gran variedad de estados de oxidación, formando en cada uno de ellos un óxido ion. Las disoluciones acuosas de los iones presentan colores característicos. Las propiedades ácido-base de los óxidos de vanadio están de acuerdo con los factores ya comentados: si el átomo metálico central está en un estado de oxidación bajo, el óxido actúa como una base; en los estados de oxidación más altos del átomo central las propiedades ácidas adquieren importancia. Los óxidos de vanadio con el V en los estados de oxidación +4 y +5 son anfóteros. ³

La mayor parte de los compuestos del vanadio en su estado de oxidación más alto (+5) son buenos agentes oxidantes. En el estado de oxidación +2, el vanadio (como V^{2+}) es un buen agente reductor. Las relaciones de oxidación-reducción del vanadio se muestran en la **tabla 2**. ³

Tabla 2. Estados de oxidación del vanadio en medio ácido. ³

Cambio del estado oxidación	Semirreacción de reducción	E^0 (V)
+5/+4	$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,000
+4/+3	$VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + H_2O$	0,337
+3/+2	$V^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{2+}(aq)$	-0,255
+2/0	$V^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1,13

El vanadio es difícil de obtener puro a consecuencia de su gran reactividad a elevadas temperaturas, es frecuente que el elemento se obtenga en forma de aleación con hierro por reducción del pentóxido y del óxido de hierro (III) con coque en hornos de arco. Aun cuando no es afectado por los no metales a temperaturas ordinarias, reacciona con la mayoría de éstos cuando se calienta. Algunas de estas reacciones se encuentran en la **tabla 3.** ²

Tabla 3. Reacciones del vanadio con los no metales. ²

No metales	Productos
Oxígeno	V_2O_5 y VO_2
Halógenos	VF_5 con F_2 ; VCl_4 con Cl_2 , VBr_3 y VI_3
Nitrógeno	VN ; compuestos intersticiales
Carbono	VC ; V_2C ; compuestos intersticiales
Hidrógeno	La cantidad de hidrógeno absorbida varía con la temperatura y la presión; se forman sustancias intersticiales.

El vanadio es un metal resistente a la acción de los álcalis y de todos los ácidos no oxidantes (p. ej., ácido clorhídrico, ácido sulfúrico diluido, etc.), con la excepción del ácido fluorhídrico. Es soluble en ácido nítrico, en ácido sulfúrico concentrado y en agua regia, conteniendo las disoluciones resultantes al vanadio pentavalente en forma de VO_3^{3+} o $V(OH)_4^+$. ²

El vanadio fue descubierto en un mineral de plomo mexicano por el mineralogista Andrés Manuel del Río en 1801. Debido a que el color de sus sales eran parecidas a las del cromo, lo denominó pan cromo y luego lo cambió a eritronio ya que estas se tornaban de un color rojizo al calentarse. Unos años más tarde se cuestionó el descubrimiento del español, por el químico francés H. Collet- Descotils quien declaró erróneamente que se trataba de cromo impuro en vez de vanadio. Sin embargo el elemento fue redescubierto por el químico sueco N. Sefstrom que en 1830 trabajando en unas minas de hierro lo encontró en un óxido que allí se encontraba y lo bautizó con el nombre Vanadio en honor a la diosa escandinava

Vanadis y en 1831 F. Wohler determinó que se trataba del mismo elemento descubierto por del Río.⁴

El vanadio es un metal bando y dúctil que puede ser trabajado tanto en frío como en caliente siendo tratado en este último caso bajo una atmósfera inerte o al vacío para evitar su oxidación a temperaturas mayores al punto de fusión de su óxido. Presenta una notable resistencia ante los ácidos clorhídrico y sulfúrico a excepción del ácido nítrico. Además a diferencia de la mayoría de los aceros inoxidableso soporta mejor al ataque de agua salada.⁴

Entre las aplicaciones más importantes podemos mencionar las siguientes:

- Se emplea en acero inoxidable usado en instrumentos quirúrgicos y herramientas, en aceros resistentes a la corrosión, y mezclado con aluminio en aleaciones de titanio empleadas en motores de reacción. También, en aceros empleados en ejes de ruedas y cigüeñales, engranajes, y otros componentes críticos.
- Es un importante estabilizador de carburos en la fabricación de aceros.
- Se emplea en algunos componentes de reactores nucleares.
- Forma parte de algunos imanes superconductores.
- Algunos compuestos de vanadio se utilizan como catalizadores en la producción de anhídrido maléico y ácido sulfúrico. Concretamente, es muy usado el pentóxido de vanadio, V_2O_5 , que también se emplea en cerámica.
- El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos. En los seres humanos no está demostrada su esencialidad, aunque existen compuestos de vanadio que imitan y potencian la actividad de la insulina.⁵

Se encuentra en algunas enzimas de distintos seres vivos, por ejemplo, en las haloperoxidasas (generalmente bromoperoxidasas) de algunas algas que reducen los peróxidos y a la vez halogenan sustratos orgánicos. Las ascidias (unos organismos marinos de la familia de los tunicados) almacenan altas concentraciones

de vanadio, alrededor de un millón de veces más grandes que el agua que les rodea, encontrándose en una molécula llamada *hemovanadina*. En estos organismos el vanadio se almacena en unas células llamadas *vanadocitos*. También acumula altas concentraciones de vanadio el hongo *amanita muscaria*. Se forma un complejo con un ligando ionóforo llamado *amavadina*.⁶

En la naturaleza no se usa ampliamente el vanadio, pero al parecer es vital para uno de los grupos de organismos marinos más simples, los tunicados o monos marinos. Estos organismos están situados entre los vertebrados y los invertebrados. Una familia de tunicados utiliza niveles muy altos de vanadio en su plasma sanguíneo para transportar oxígeno. Todavía no está muy claro por qué los tunicados escogieron un elemento tan singular para un camino bioquímico. También parece ser que otro organismo muy distinto usa el elemento: el hongo venenoso *Amanita muscaria*. Tampoco se ha comprendido bien por qué se encuentra aquí este elemento.⁷

La esencialidad, biodistribución y toxicología del vanadio, así como su actividad biológica y farmacológica, son áreas de creciente investigación. Aunque se han sugerido numerosas funciones fisiológicas y bioquímicas el vanadio, aún no tiene un papel claramente definido en los organismos superiores. El vanadio asume una posición excepcional entre los biometales debido a que sus formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos, característica que apenas comienzan a conocerse; de allí la importancia de investigar el comportamiento de los complejos que el vanadio forma con los diferentes ligandos que son parte de los sistemas biológicos.⁵

A pesar de que estamos expuestos diariamente a cantidades muy pequeñas de vanadio en los alimentos (10 a 20 μg), el agua y el aire, los compuestos de vanadio deberían de ser considerados como altamente tóxicos. Su inhalación puede causar irritación de los pulmones, dolor de garganta, ojos rojos e irritados y hasta cáncer de pulmón. La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha

establecido un límite de exposición para el polvo de pentóxido de vanadio de 0.05 mg/m^3 y de 0.1 mg/m^3 para el gas en el aire del lugar de trabajo para una jornada de 8 horas, 40 horas a la semana. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) considera peligroso para la vida y la salud un nivel de 35 mg/m^3 de vanadio, nivel que puede causar problemas permanentes. Si se está expuesto 8 horas diarias a concentraciones de pentóxido de vanadio de 0.1 mg/m^3 , éste se transforma en un toxico sanguíneo, hepático y renal que inhibe las enzimas y no permite la síntesis del ácido ascórbico y de los ácidos grasos además de afectar el ADN. Una exposición constante al pentóxido de vanadio a esta concentración al cabo de 10 años genera cambios en las mucosas nasales, bronquitis crónica, neumonía, anemia, lesiones hepáticas, lesiones renales y decoloración de la lengua. Existen algunas pruebas para demostrar si se ha estado expuesto a cantidades de vanadio mayores que las normales. Este puede ser medido en la orina ó en la sangre. Ninguna de estas pruebas puede decir si uno enfermara a causa del vanadio solo nos dice si hemos estados expuestos. Trabajadores expuestos a cantidades grandes de vanadio han presentado una coloración verde en la lengua. ^{5,8}

1.2. Química del V(IV)

Este estado de oxidación del vanadio es bien conocido y se forma por reducción suave del estado +5. El dióxido de vanadio (VO_2), que puede considerarse como el compuesto del que derivan los compuestos de V(IV), se puede obtener a partir del pentóxido por una serie de métodos, siendo el más común la fusión con ácido oxálico; es una sustancia de color azul oscuro, soluble en ácidos y en álcalis. La reacción con disoluciones acuosas de ácidos da origen a disoluciones que contienen VO^{2+} . A partir de las disoluciones alcalinas pueden aislarse compuestos de tipo vanadato (IV). Se pueden obtener también otro tipo de vanadatos derivados del estado +4 que se forman por reacción entre el dióxido y los óxidos alcalinotérreos a temperaturas elevadas en el vacío. ²

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo (VO^{2+}) de configuración electrónica externa d^1 . Su química en disolución acuosa está basada exclusivamente en la del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 1**.

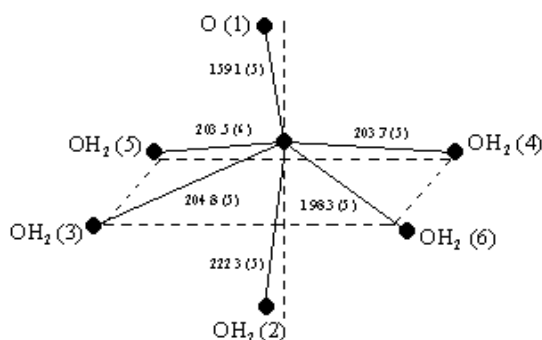


Figura 1. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.¹⁰

El ion VO^{2+} 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 vanadio⁹, esto lo ha ubicado en la serie de Irving – Williams: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{VO}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, basándose en la estabilidad de los complejos formados con acetil acetona, salicilaldehído, oxalato, EDTA, etc.¹ Estas especies presentan geometría piramidal cuadrada o bipiramidal, donde el oxígeno apical y el átomo de vanadio se encuentran en un eje perpendicular al plano formado por los átomos donantes del ligando, **figura 1**. Absorbe en la región 600-700 nm.⁹

El ión VO^{2+} forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de fuerzas electromotrices, $emf(\text{H})$; espectrofotometría UV-Vis; calorimetría, cal; *resonancia paramagnética*, EPR; dicroísmo circular, CD; espectrometría infrarroja, IR; amperometría, etc. Los complejos del ion VO^{2+} suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como F, O y N. En general, tienen una geometría de

pirámide cuadrada o bipirámida, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal. ¹ Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ion VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como *EPR* típicos, acoplamiento hiperfino del ^{51}V y bandas de *IR* en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $V=O$, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia $V=O$ muy corta ($1.55 - 1.68$) Å. ⁹

Los compuestos de $V(IV)$ pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, lo que depende en parte de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones de reacción. El enlace del grupo VO puede considerarse como un enlace múltiple, en el que el enlace π se produce por una donación electrónica $O-V$ del tipo $p\pi-d\pi$. El carácter aceptor de electrones del vanadio frente al oxígeno del grupo VO se ve afectado frente a ligandos dadores, que aumentan la densidad electrónica sobre el metal y disminuyen sus propiedades aceptoras frente al oxígeno. Este hecho produce una disminución en el carácter de doble enlace $V=O$, que puede ser detectado por espectroscopia infrarroja, por el desplazamiento de la banda $V=O$, que deberá ser de diferente magnitud según el carácter dador del ligando utilizado. ¹¹

Los compuestos de $V(IV)$ son paramagnéticos, presentando, a temperatura ambiente, valores de $\mu = 1.7-1.8$ M.B., como corresponde a un electrón desapareado (d^1). ¹¹

El enlace $V=O$ es un enlace múltiple que consta de un enlace σ - superpuesto a otro de donación $p\pi-d\pi$ de oxígeno a vanadio. El grado de donación depende de la tendencia que presente el átomo de oxígeno a ceder electrones y el átomo de vanadio a aceptarlos. El oxígeno cede electrones a consecuencia de su elevada densidad electrónica por tener la capa de valencia llena y ser un átomo de escaso volumen. Esta tendencia a ceder electrones del oxígeno no se modifica por los ligandos coordinados al grupo VO^{2+} mientras que las propiedades aceptoras del átomo de vanadio sí resultan afectadas por los ligandos, ya que al coordinarse estos por intermedio de enlaces σ , aumenta la densidad electrónica en el átomo de

vanadio, por lo que presentará menor tendencia a aceptar electrones, resultando menor la donación $p\pi-d\pi$. Con ello se produce una disminución en la fuerza del enlace, desplazándose a menores frecuencias la vibración de tensión $V = O$. Por lo tanto, cuanto mayor es la capacidad dadora σ de los ligandos menor será el orden de enlace VO.¹¹

El V(IV) es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ formando las especies $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$ y $VO(OH)_2$. A $pH = 4$ precipita el hidróxido gris pardo $VO(OH)_2$, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$ ²⁵ $V_{18}O_{42}^{12-}$. ⁹

En la **tabla 4** 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 4. 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 ($emf(H)$).¹²

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

^a constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$.¹

1.3. Ligandos aminopolicarboxílicos

Hace varios años, Schwartzenbach ¹⁴ 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 H₄L) de fórmula: (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. ¹⁵ Este ácido posee cuatro grupos carboxílicos y dos nitrógenos básicos capaces de asociar otro protón cada uno, y generar la especie ácida H₆L²⁺.

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) y Ni(II) ¹⁶ y determinación simultánea de iones metálicos con diferentes estados de oxidación tales como V(IV)/V(V), Cr(III)/Cr(VI) y Fe(II)/Fe(III) ^{16,26}, entre otras utilidades. Su estructura, en general, consta de uno o más grupos amino, -N(R)₃, y dos o más grupos –COOH, lo cual los hace excelentes agentes quelatantes.

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.

1.3.1. Acido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético, CDTA

El ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético, CDTA, de fórmula condensada $C_{14}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$ y peso molecular 364.36 g/mol, posee la estructura mostrada en la **figura 2**.

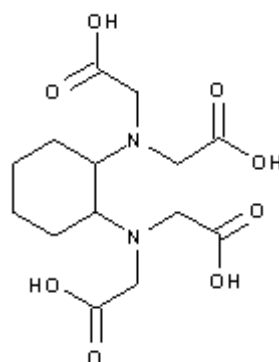


Figura 2. Estructura del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético (CDTA, H_4C).¹⁸

El CDTA es un sólido blanco con un punto de fusión de 213-216 °C, insoluble en agua, soluble en soluciones alcalinas, ácidas, en dimetilformamida y dimetilsulfóxido, posee además una densidad de 1,080 g/mL.¹⁹

Este ligando ha sido empleado como agente acomplejante para los estudios antes descritos, estudios catalíticos con metales como Fe(III), Cu(II), Mn(II) y Cr(III)²⁷, procesos de hidrodesulfuración con Fe(III) como catalizador,^{18,20} terapia para disminución de las altas concentraciones Zn que se encuentran en tejidos que han sido expuestos a este metal,²¹ entre otros.

La gran estabilidad termodinámica alcanzada por los complejos formados entre este ligando y diversos metales que ya han sido estudiados, se debe a la posición *trans* en la que se encuentran los átomos de nitrógeno, **figura 3**. Este hecho se ve reflejado en las constantes de estabilidad ya reportadas para sus complejos con otros metales.²²

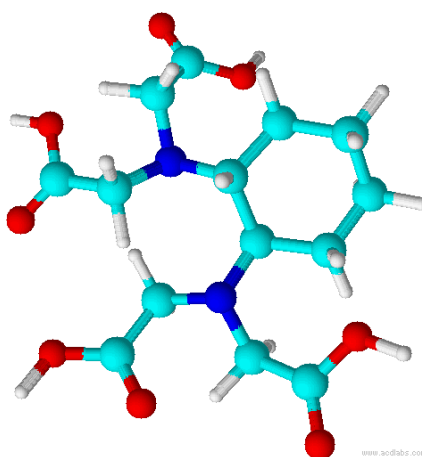


Figura 3. Estructura tridimensional del ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA, H₄C), generada por ACD/ChemSketch.

El CDTA ha sido muy poco estudiado, en la **tabla 5**, se muestran los valores de los pK_i de este ligando.

Tabla 5. Valores de pK_i para el CDTA reportados en la bibliografía.

Disociación	pK_i			
H ₆ C ²⁺ -H ₅ C ⁺	-	-	-	1.2(4)
H ₅ C ⁺ -H ₄ C	-	-	-	1.50(7)
H ₄ C-H ₃ C ⁻	2.4	2.40	2.40	2.52(3)
H ₃ C ⁻ -H ₂ C ²⁻	3.5	3.55	3.30	3.25(3)
H ₂ C ²⁻ -HC ³⁻	6.12	6.14	7.56	6.25(3)
HC ³⁻ -C ⁴⁻	11.70	11.70	10.80	11.91(2)
Medio iónico	KCl (0.1M)	KNO ₃ (0.1M)	-	KCl (3.0M)
Temperatura (°C)	20	20	-	25
Referencia	20,21	22	23	24

*errores no reportados

Se observan gran similitud entre los valores de pK_i reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

1.3.2. Complejos V(IV)-CDTA

Una vez realizada una revisión exhaustiva en la literatura sobre el estudio del sistema H^+ -V(IV)-CDTA, solo fueron encontrados dos trabajos pero en diferentes escalas de actividades a las que serán empleadas en este trabajo.

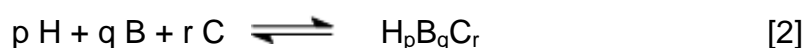
En 1954 G. Schwarzenbach y col.,²⁸ estudiaron la formación del complejo (0,1,1) $[VOC]^{2+}$ del sistema H^+ -V(IV)-CDTA, empleando medidas de voltametría en KNO_3 0.1 M a 20 °C. La constante de formación obtenida fue de $\log \beta_{pqr} = 19.40$.

Felcman y col.,²⁹ en 1983 estudio el sistema H^+ -V(IV)-CDTA empleando medidas de $emf(H)$, a 25 °C con un medio iónico de KNO_3 0.1M, reportando la formación de una única especie $[VOC]^{2+}$ con su constante de formación en términos de $\log \beta_{pqr} = 20.1$.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Ley de acción de masas

En disolución acuosa la interacción de varios reactivos H, B, C para formar uno o varios complejos $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según el esquema general de reacciones (donde se omiten las cargas por brevedad) [2], permite formular la ley de acción de masas de acuerdo a la ecuación [3], donde h , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de estabilidad y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.



$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha demostrado que en presencia de un electrolito inerte de concentración elevada, denominado medio iónico, los coeficientes de actividad se pueden considerar que permanecen constante y por definición se suponen igual a la unidad, es decir, que $\phi_{pqr} = 1$, de forma análoga a la tradicional escala de actividades del agua.³⁰ En el presente trabajo se utilizará el KCl como medio iónico debido a que la movilidad de los iones K^+ y Cl^- son similares, es un electrólito fuerte, inerte, con una alta solubilidad y no presenta reacciones redox ni de ácido base con las reacciones que se estudian.

Se ha determinado experimentalmente que los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. La ventaja que presenta el uso del medio iónico es que hace posible emplear concentraciones en lugar de las actividades en expresiones termodinámicas como la

Ley de Acción de Masas y la Ecuación de Nerst, lo cual en los últimos años ha dado lugar a que en el estudio de equilibrios complicados se haya empleado el uso del medio iónico.¹³

De forma análoga a la elección del estado de referencia, para el establecimiento en disoluciones acuosas de la escala de actividad del agua tradicional, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a 1 conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se ha definido una nueva escala conocida como escala de actividad del medio iónico, donde se considera que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, así la ley de acción de masas que da descrita como la ecuación [3].

Aunque pueda parecer errada la aproximación se ha demostrado que es termodinámicamente tan correcta como la tradicional. La única diferencia radica en que se utiliza una escala de referencia diferente. En efecto en la disolución la actividad {X} se define como el potencial químico μ_x , como se describe en la ecuación [4].

$$\mu_x = \mu_x^\circ + RT \ln\{X\} = \mu_x^\circ + RT \ln \gamma_x^* \{X\} \quad [4]$$

Al cambiar de una a otra escala de actividades mX° se desplaza en una cantidad constante, lo que determina que todas las actividades se multipliquen por un mismo factor, de este modo, la constante de equilibrio para la reacción [2] se define como el valor límite [5].

$$\log \beta_{pqr} = (\log \phi + \log \beta_{pqr}) = \lim \log \beta_{pqr} \quad [5]$$

Cuando se emplea el agua como solvente, β_{pqr} conocida como constante estequiométrica, realmente no lo es ya que γ varía considerablemente con la fuerza iónica, por lo tanto su valor se calcula extrapolando a fuerza iónica = 0. En el caso en que se utilice un medio iónico inerte de concentración elevada, si se conservan

las concentraciones de los reactivos y complejos mucho más bajas que la de los iones del medio, puesto que ϕ se mantiene constante y por definición igual a 1, se obtiene la ecuación [6].

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta_{pqr}^{\circ} \quad [6]$$

En contraste al caso clásico de la escala de actividades del agua β_{pqr} puede considerarse como la constante termodinámica β_{pqr}° en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose [4], de aquí la gran ventaja de esta escala de actividades sobre la escala tradicional del agua.^{31,32}

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar las constantes de formación de los complejos formados para el sistema H^+ -V(IV)-CDTA por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3.0 M.

Objetivos específicos

- 1.- Determinación de las constantes ácidas del ligando CDTA por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3.0 M.
- 2.- Determinación de las constantes de formación de los complejos formados para el sistema H^+ -V(IV)-CDTA por medios de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3.0 M.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones empleados

4.1.1. Reactivos

- HCl
- KOH
- KCl recristalizado y seco
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)

4.1.2. Disoluciones

- **{H}** = disolución HCl/KCl, la cual se preparó pesando aproximadamente 223.8 g de KCl seco y disolviendo con agua tridestilada, a continuación se agregaron 100mL de una solución madre HCl 1.2 M y se aforo a 1000mL. La estandarización de la disolución se realizó mediante potenciometría frente a la disolución de **{OH}**.
- **{OH}** = disolución KOH/KCl, la cual se preparó pesando aproximadamente 223.7 g de KCl seco y disolviendo con agua tridestilada y descarbonatada, bajo atmósfera de N_2 , a continuación se agregó 100mL de una solución madre KOH 1.0 M y finalmente se aforo a 1000mL. La disolución resultante se normalizó frente a $(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$.
- **{mi}** = disolución de medio iónico 3.0 M la cual se preparó pesando aproximadamente 223.6 g de KCl seco y disolviendo en agua tridestilada, posteriormente se aforó a 1000mL.
- **{H₄C}** = disolución de CDTA la cual se preparó pesando aproximadamente 55.79 g de KCl seco en agua tridestilada y descarbonatada, bajo atmósfera de

N₂, a continuación se agregaron alrededor de 3.64 g del ácido (CDTA) y 35mL de una solución madre KOH 1.0 M, finalmente aforada a 250mL.

- El vanadio (IV) se empleó por pesada directa de la sal VOSO₄·5H₂O.

4.2. Medidas de fuerzas electromotrices

La medida de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite establecer 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 iones H⁺ en equilibrio, h , se determinó mediante la pila [7].



donde REF = KCl 3.0 M/KCl 3.0 M, AgCl /Ag⁰ semipila de referencia; **S** representa la disolución problema en equilibrio y **EV** es el electrodo de vidrio. A 25°C el potencial (mV) de la pila viene dado por la ecuación [8], siendo E₀ el potencial normal y j una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.

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

En disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte se cumple el balance de H⁺ de la ecuación [9].

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

A pH < 6 se tiene que $h = H$ y la ecuación [9] se transforma en la ecuación [10].

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

En consecuencia, se pudo comprobar el funcionamiento correcto de la pila [7], valorando una alícuota de una disolución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta alcanzar el punto de equivalencia, logrando así determinar los parámetros E_0 y j de la ecuación [8].

Cada uno de los experimentos del presente trabajo se llevó a cabo en dos etapas. Una *primera etapa* que consistió en determinar los parámetros E_0 y j de la ecuación [8] y posteriormente una *segunda etapa* donde se siguió el progreso de los sistemas en estudio (H^+ -CDTA y H^+ -V(IV)-CDTA), esto con la finalidad de hallar las constantes de acidez del ligando y las constantes de formación para cada uno de los complejos formados.

4.3. Equipo de medida

La determinación de las constantes de acidez del sistema H^+ -CDTA y las constantes de estabilidad de los complejos formados bajo el sistema H^+ -V(IV)-CDTA, se realizó a través de la medida de fuerzas electromotrices y utilizando el equipo de la **figura 4**, el cual está conformado por un reactor cónico, de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles (R), el cual posee en su parte superior cinco entradas adecuadas para colocar una bureta Pyrex de 10.0 mL o de 25.0 mL (B), dependiendo del experimento, el suministro de N_2 , controlado a través de un manómetro y el electrodo de vidrio conectado a un *pH*metro RADIOMETER pHM 240 (E).

La disolución contenida en el reactor se mantuvo en agitación magnética y bajo una atmósfera de N_2 purificado empleando cuatro trampas de gas: una disolución de V(II) en medio ácido (en presencia de una amalgama reductora de Zn/Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M para mantener el gas libre de O_2 , CO_2 y la presión de vapor, respectivamente. La temperatura del sistema se mantuvo en 25.0(1) °C haciendo circular por la parte externa del reactor una corriente de agua proveniente de un baño termostato (T).

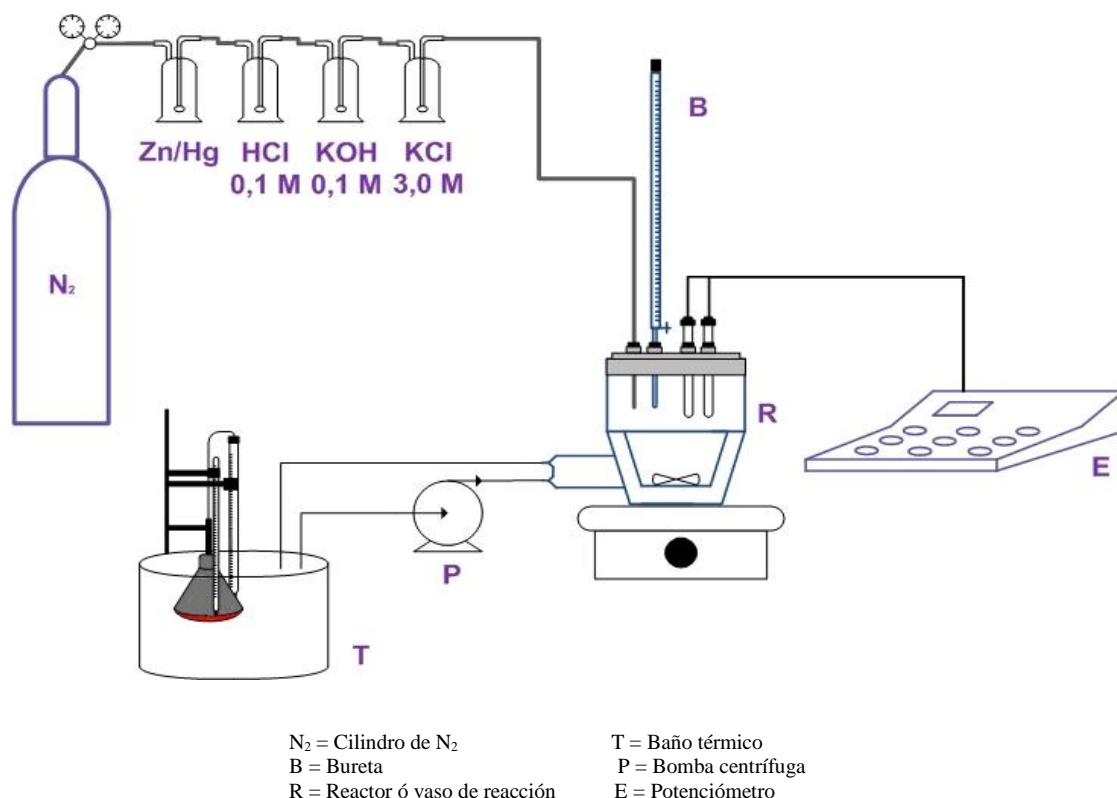


Figura 4. Esquema del equipo empleado para realizar las medidas de $emf(\text{H})$.²⁷

4.3.1. Sistema H^+ -CDTA

Para el estudio y la determinación de las constantes de acidez del CDTA, se realizaron una serie de experimentos, dispuestos en dos etapas. La *primera etapa* consistió en añadir alícuotas sucesivas de la disolución $\{\text{OH}\}$ a 10mL de disolución $\{\text{mi}\}$ y 5mL de disolución $\{\text{H}\}$ contenidos en el reactor, hasta alcanzar la neutralidad. De esta manera se obtuvieron los parámetros E_0 y j de la ecuación [8]. La *etapa 2*, se agregó al reactor la cantidad necesaria de CDTA para tener una concentración de 7mM, una vez disuelto, se procedió a titular con las disoluciones de base fuerte $\{\text{OH}\}$ o ácido fuerte $\{\text{H}\}$ dependiendo del caso.

4.3.2. Sistema H⁺-V(IV)-CDTA

La determinación de las constantes de estabilidad para los complejos formados bajo el sistema H⁺-V(IV)-CDTA se realizó en dos etapas similarmente al caso anterior. En la *primera etapa* se añadieron alícuotas sucesivas de {OH} al reactor, el cual contenía 10mL de disolución {mi} y 5mL de disolución {H}. Una vez alcanzada la neutralidad, se determinaron los parámetros E₀ y j de la ecuación [8]. La *etapa 2* de la experiencia, se añadió al reactor una alícuota de disolución {H₄C} y una cantidad pesada de VOSO₄.5H₂O, dependiendo de la relación metal:ligando en estudio (**R** = 1:1, 2:1 ó 10:1), seguidamente se procedió a titular, empleando {OH}, {H} ó {H₄C} según fuese el caso.

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos fueron tratados por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.³⁵

En la etapa 1 se minimizo la función [11], a fin de obtener los parámetros E₀ y J de la ecuación [8].

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

Los datos de la *etapa 2*, para sistema H⁺ - CDTA se analizaron minimizando la función [12], donde θ_C representa el n^o medio de iones H⁺ asociados por mol de CDTA, calculado empleando la ecuación [13] y donde θ_C^* es el valor calculado de acuerdo al modelo (p, q, r)_{nk} donde nk son las especies más probables.

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [12]$$

$$\theta_C = (H - h) / C \quad [13]$$

Por otro lado los datos de la *etapa 2*, para el sistema H^+ -V(IV)-CDTA se analizaron minimizando las funciones [12] y [14] donde θ_B representa el n° medio de iones H^+ asociados por mol de V(IV), calculado empleando la ecuación [15] y θ_B^* es el valor calculado de acuerdo al modelo $(p, q, r)_{nk}$ donde nk son las especies más probables.

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [14]$$

$$\theta_B = (H - h) / B \quad [15]$$

Además se utilizaron las ecuaciones [16] y [17], donde ahora θ_{Cf} y θ_{Bf} representan las mismas funciones [13] y [15] respectivamente, pero separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis del V(IV), $\sum pC_{pq0}$ y ácido-base del ligando $\sum pC_{p01}$, de tal manera que en esta función [16] solamente está involucrado la contribución de los complejos (p, q, r) de nuestro interés, $\sum C_{pqr}$.

$$U_3 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [16]$$

$$\theta_{Cf} = \left(\frac{(H-h) - (\sum pC_{p01} + \sum pC_{pq0})}{(C - \sum C_{p01})} \right) \quad [17]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [18]$$

Los valores de θ_C^* y θ_{Cf}^* los correspondientes valores calculados, según el modelo (p, q, r, β_{pqr}) de especies más probable. Para el análisis de los datos de θ_{Cf} se utilizó el programa LETAGROP/FONDO. Este programa se comenzó a desarrollar hace años en el laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa.

Como la suma de mínimos cuadrados [12], [14], [16] y [18] 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** y **C**, se puede buscar aquel modelo, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando

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

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 $n = ns \cdot np$, el n° de datos en cada uno de ellos.

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

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H^+ - H_4C ($H_4C = CDTA$)

Utilizando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, ³⁵ se analizaron los resultados de las medidas de fuerza electromotriz obtenidas para el sistema H^+ -CDTA, considerando la reacción general [21]. Minimizando la función [12], que corresponde a θ_C para determinar así las respectivas constantes de acidez del ligando.



En la **figura 5**, se observa que los valores experimentales de la función $\theta_C(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo dado en la **tabla 6**. Se observa un excelente ajuste.

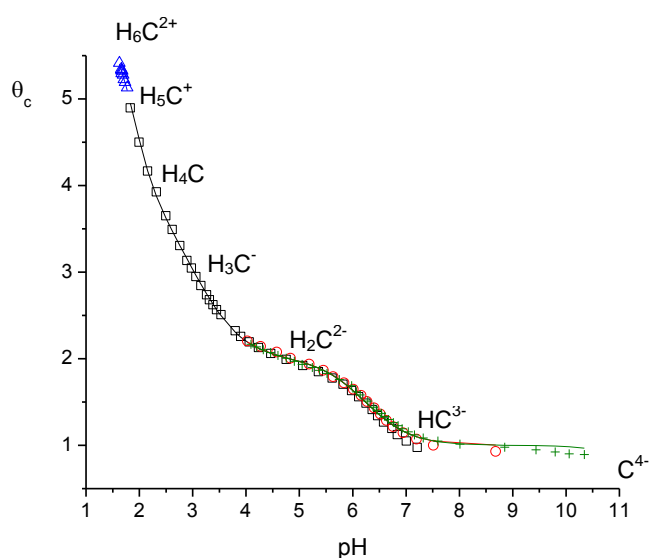


Figura 5. Diagrama $\theta_C(pH)$ para el sistema H^+ -CDTA.

De la figura anterior se observan dos inflexiones, una en $\theta_C = 1$ en el intervalo $7 \leq pH \leq 11$, correspondiente a la protonación de la especie C^{4-} para formar HC^{3-} , la cual toma un protón y forma H_2C^{2-} en el intervalo $4 \leq pH \leq 7$ y $\theta_C = 2$, formando la segunda inflexión mostrada en la figura. Esta especie se protona sucesivamente a

pH más ácidos y forma, H_3C^+ , H_4C , H_5C^+ y finalmente H_6C^{2+} . No se observan sucesivas inflexiones debido a los valores de pK_a , de cada paso de protonación, **tabla 6**.

En la **tabla 6**, se muestran las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{pr}$ y pK_{ai} obtenidas para cada una de las especies en el sistema H^+ -CDTA.

Tabla 6. Constantes de acidez del sistema H^+ -CDTA en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_{ai} obtenidas en KCl 3.0 M, 25 °C.

Reacción	(p , r)	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	pK_{ai}
$6H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_6C^{2+}$	(6 , 1)	26.72(7)	1.2(1)
$5H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_5C^+$	(5 , 1)	25.48(6)	1.4(1)
$4H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_4C$	(4 , 1)	24.03(4)	2.50(8)
$3H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_3C^-$	(3 , 1)	21.53(4)	3.42(6)
$2H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons H_2C^{2-}$	(2 , 1)	18.11(2)	6.27(5)
$H^+ + C^{4-} \rightleftharpoons HC^{3-}$	(1 , 1)	11.84(3)	11.84(6)
$\sigma(\theta_c)$	0.027		

Empleando los valores de las constantes de acidez de la tabla anterior fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figura 6**.

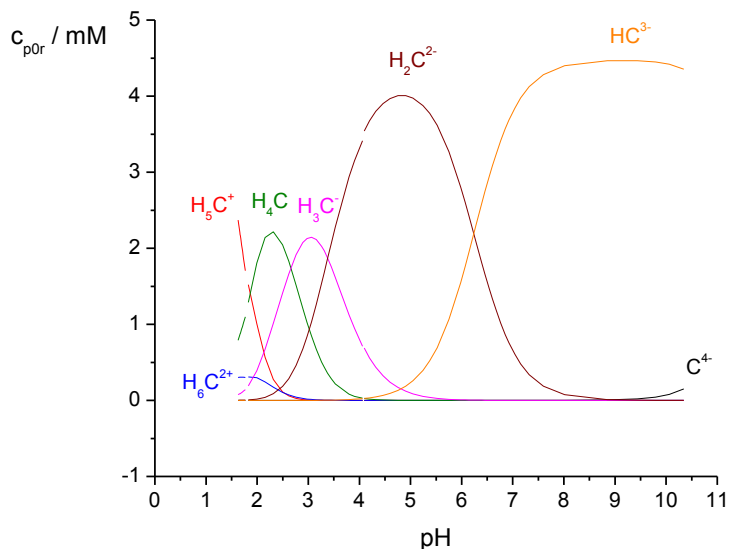


Figura 6. Diagrama de distribución de especies para el sistema H⁺-CDTA.

En la figura anterior y en concordancia con las inflexiones mostradas en la **figura 5**, se observa que en la zona ácida ($1 \leq pH \leq 4$) las especies predominantes son H₅C⁺, H₄C y H₃C⁻, la especie H₆C²⁺ se encuentra en menor proporción. En el intervalo $3 \leq pH \leq 7$ la especie más abundante es H₂C²⁻; a pH más alcalino es muy abundante HC³⁻ mientras que el ión C⁴⁻, está en cantidades muy bajas.

Como es sabido, los valores de pH en los puntos de intercepción de las curvas corresponden al valor del pK_a de la especie ácida de la pareja.

A modo comparativo la **tabla 7** se muestra los valores de las constantes de acidez para el sistema H⁺-CDTA obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

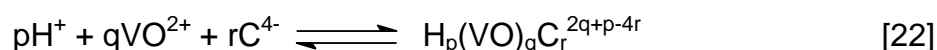
Tabla 7. Constantes de acidez en términos de pK_{ai} del sistema H^+ -CDTA reportadas en la bibliografía con las obtenidas en este trabajo.

Reacción	pK_{ai}				
	pK_{a1}	-	-	-	1.2(4)
pK_{a2}	-	-	-	1.50(7)	1,4(1)
pK_{a3}	2.4	2.40	2.40	2.52(3)	2,50(8)
pK_{a4}	3.5	3.55	3.30	3.25(2)	3,42(6)
pK_{a5}	6.12	6.14	7.56	6.25(3)	6,27(5)
pK_{a6}	11.70	11.70	10.80	11.91(2)	11,84(6)
Medio iónico	KCl (0.1 M)	KNO ₃ (0.1 M)	-	KCl (3.0 M)	KCl (3.0 M)
Temperatura (°C)	20	20	-	25	25
Referencia	20, 21	22	23	24	este trabajo

De manera general se puede observar que los valores de pK_{a3} , pK_{a4} , pK_{a5} y pK_{a6} reportados en la bibliografía, son similares a los obtenidos en el presente trabajo al igual que los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados por Pamphile,²⁴ donde las pequeñas diferencias son atribuidas a errores aleatorios.

5.2. Sistema H^+ -VO-CDTA

Los datos del sistema H^+ -V(IV)-CDTA, fueron analizados minimizando las funciones θ_C , θ_B , θ_{Bf} , θ_{Cf} , empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,³⁵ según el esquema de reacción [22]. Fueron empleadas varias relaciones ligando/metal R .



El modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el de las especies $[H_5VOC]^{3+}$, $[H_4VOC]^{2+}$, H_2VOC , $[H_4(VO)_2C]^{4+}$, $[H_2(VO)_2C]^{2+}$ y el complejo $H(VO_2)_2C$.

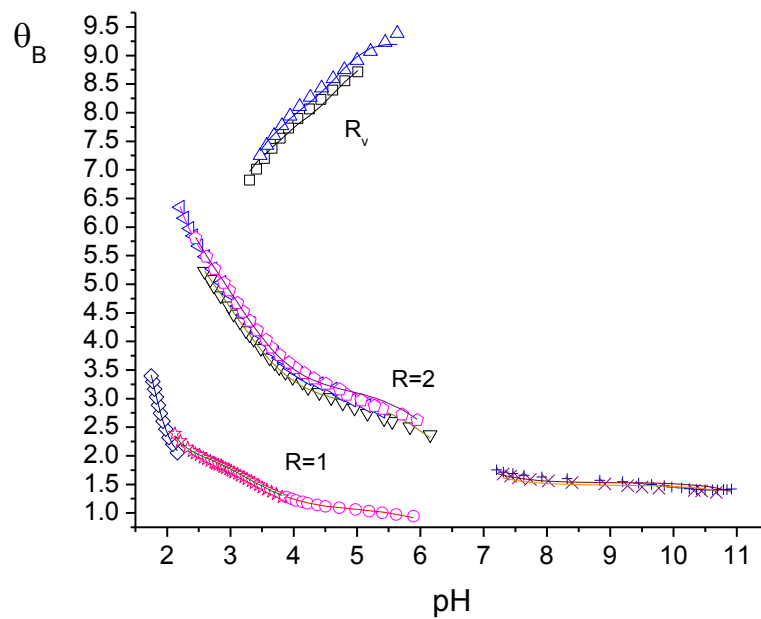


Figura 8. Grafica de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema $H^+ - V(IV) - CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C y las relaciones $R = 1:1$, $2:1$ y R variable).

En esta **figura 8**, solo fueron graficadas las relaciones $R = 1:1$, $2:1$ y R variable, las curvas de las dos primeras relaciones son parecidas a las obtenidas con la función $\theta_C(pH)$. El caso de la relación $R = 10$, los datos presentaron mucho error al minimizar la función $\theta_B(pH)$.

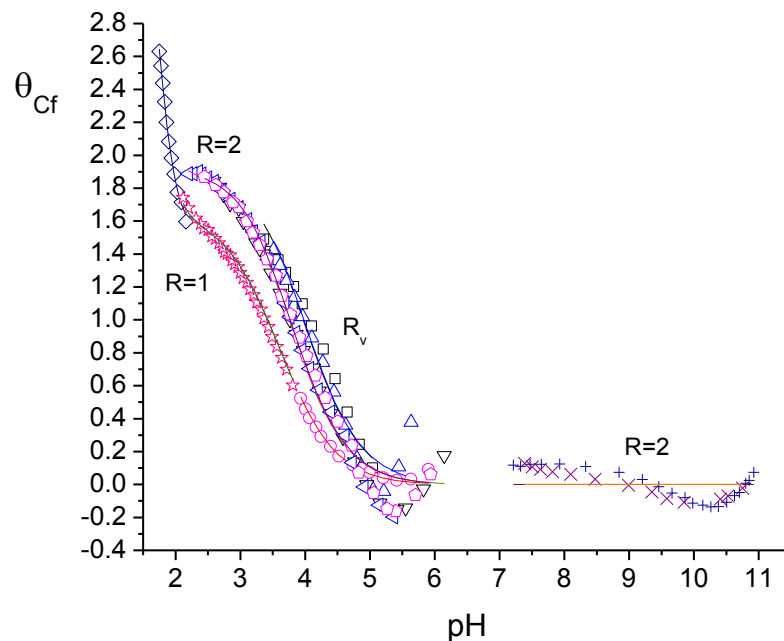


Figura 9. Grafica de la función $\theta_{Cf}(pH)$ para el sistema $H^+ - V(IV) - CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C y las relaciones $R = 1:1$, $2:1$, $10:1$ y R variable).

En el caso de la figura anterior se muestran los datos de la función $\theta_{Ci}(pH)$, en este caso todas las curvas se tienden a agrupar en la zona ácida, lo que infiere la formación de complejos muy estables. La interrupción de las curvas, no solo en este caso sino en los antes mencionados, en el intervalo $7 \leq pH \leq 8$ sugiere una zona con baja capacidad buffer, así que los datos en la misma no fueron considerados en los cálculos.

La **figura 10** muestra la curva $\theta_{Bf}(pH)$ para las relaciones **R**: 1, 2 y la titulación con ligando, es decir relación **R_v** variable.

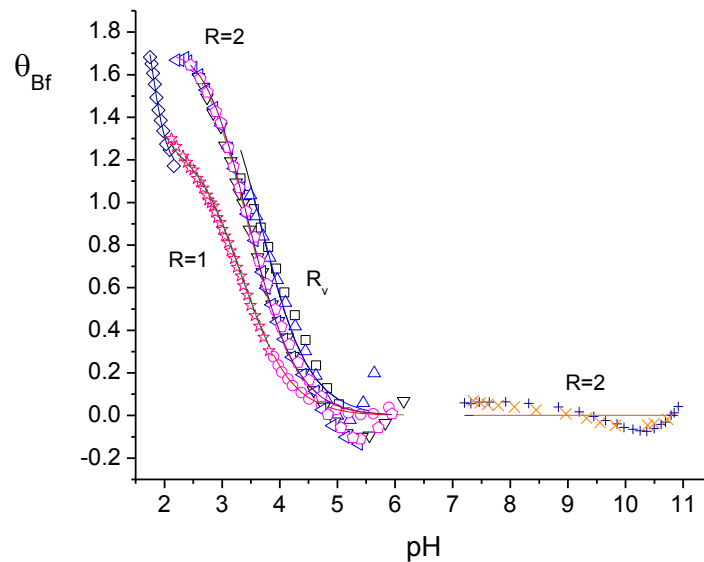


Figura 10. Grafica de la función $\theta_{Bf}(pH)$ para el sistema $H^+ - V(IV) - CDTA$ (KCl 3.0 M, 25 °C y las relaciones **R** = 1:1, 2:1 y **R** variable).

En este caso el comportamiento de esta función $\theta_{Bf}(pH)$ es muy similar al mostrado en la **figura 9**.

Es necesario resaltar que a $pH > 11$, para todas las relaciones empleadas, se observó un cambio en la coloración de la solución, de azul a vino tinto, este cambio ocurría lentamente y los datos de esta región no se utilizaron para los cálculos pues presentaban mucho error por la zona de trabajo, los espectros asociados a estos cambios se muestran en el apéndice.

La **tabla 8**, reúne las constantes de formación de los complejos formados en este sistema, obtenidas para las diferentes funciones θ_C , θ_B , θ_{Cf} y θ_{Bf} , la mejor dispersión fue obtenida para la función que depende de la concentración de ligando θ_C .

Tabla 8. Constantes de formación para los complejos formados en el sistema H^+ -V(IV)-CDTA en términos de $\log \beta_{pqr}$ obtenidas en KCl 3.0 M, 25 °C.

Complejos	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$				p, q, r
$[H_5VOC]^{3+}$	41.4(<41.7)	41.5(<41.9)	41.6(<42)	41.7(<42.1)	5,1,1
$[H_4VOC]^{2+}$	39.7(<40.1)	39.6(<40.2)	39.7(<40.3)	39.9(<40.4)	4,1,1
H_2VOC	37.19(3)	37.31(3)	37.36(3)	37.44(3)	2,1,1
$[H_4(VO)_2C]^{4+}$	57.00(5)	57.12(8)	57.17(7)	57.26(8)	4,2,1
$[H_2(VO)_2C]^{2+}$	53.0(3)	53.1(4)	53.2(4)	53.3(<53.6)	2,2,1
$H(VO)_2C$	49.68(6)	46.69(7)	49.7(6)	49.72(7)	0,2,1
$\sigma(\theta_C)$	0.031				
$\sigma(\theta_B)$		0.051			
$\sigma(\theta_{Bf})$			0.047		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.075	

Las constantes de formación de los complejos correspondientes a este sistema presentan valores elevados, lo cual se debe posiblemente, a la gran facilidad con que este tipo de ligando aminopolicarboxílico, forme especies quelatadas muy estables con el V(IV), **figura 14**. Es de señalar además que tanto

Schwarzenbach, ²⁸ como Felcman, ²⁹ habían propuesto el complejo $[\text{VOC}]^{2+}$ como única especie formada en este sistema, sin embargo la misma no fue hallada en este trabajo.

Utilizando los valores reportados en la **tabla 8**, fueron construidos los respectivos diagramas de distribución de especies, para las relaciones empleadas $R = 1, 2$ y 10 , **figuras 11-13**.

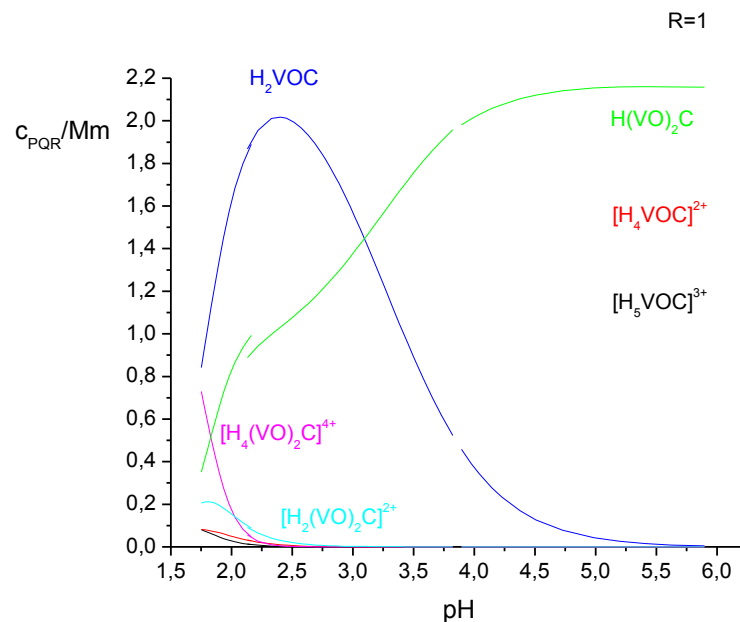


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-V(IV)-CDTA}$ obtenido para $R = 1$.

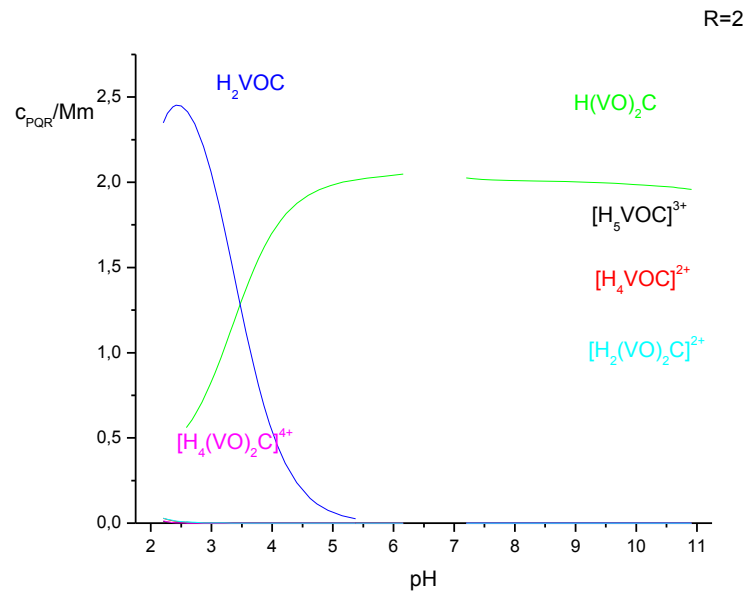


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(IV)-CDTA obtenido para **R** = 2.

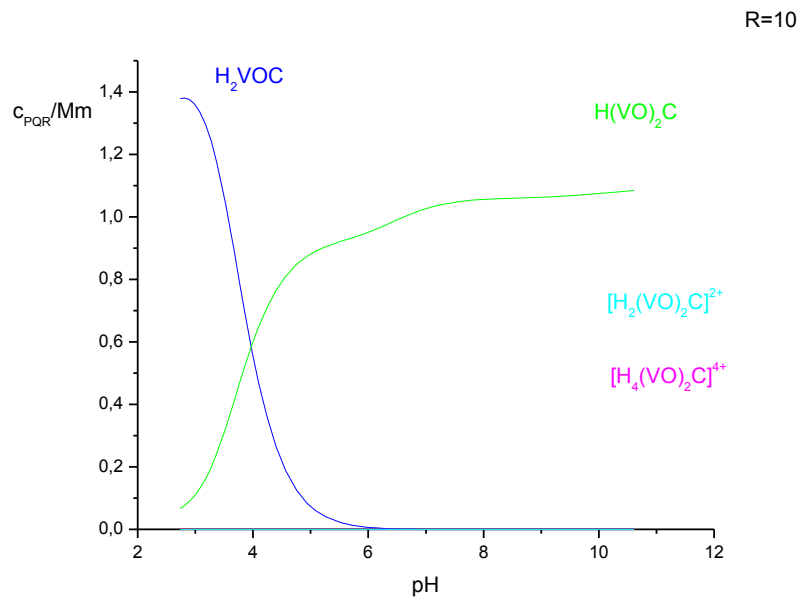


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(IV)-CDTA obtenido para **R** = 10.

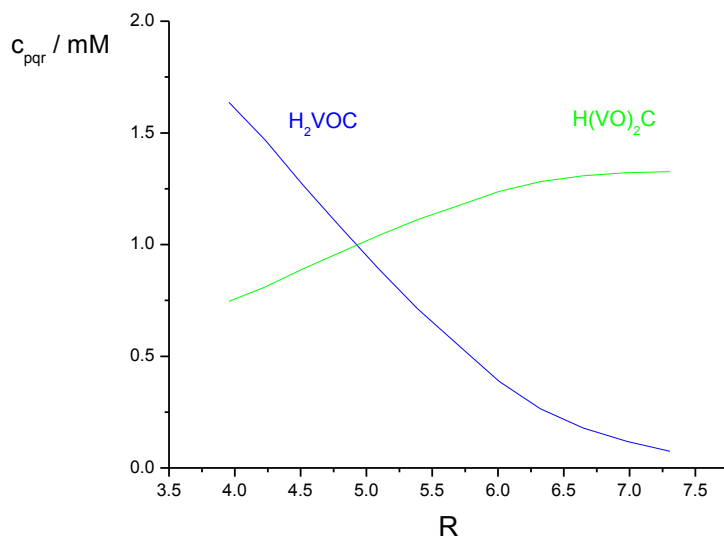


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(IV)-CDTA obtenido para R_V (relación ligando:metal variable, es decir titulación de V(IV) con disolución ligando).

En las **figuras 11-13**, se observa que a partir de $pH > 1$ las especies predominantes son el ácido H_2VOC y el dímero $H(VO)_2C$, cuyas concentraciones se mantienen iguales en $R = 1$ y 2 pero disminuyen al aumentar a $R = 10$. En el intervalo $1 \leq pH \leq 2$, se observa la presencia de los complejos $[H_4(VO)_2C]^{4+}$, $[H_2(VO)_2C]^{2+}$, $[H_4VOC]^{2+}$ y $[H_5VOC]^{3+}$, cuya concentración disminuye a medida que aumenta la cantidad de ligando.

En la **figura 14** se observa el diagrama de distribución de especies, construido para el estudio del sistema H^+ -V(IV)-CDTA al realizar la titulación con ligando, donde se observan únicamente las especies H_2VOC y $H(VO)_2C$. La presencia de estos complejos, en especial la del dímero, es debido a la gran capacidad del V(IV) y el CDTA de formar complejos quelatos con constantes de estabilidad elevadas.

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez para el ligando CDTA utilizando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP a través de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 mol/L a 25°C, donde C^{4-}/H_6C^{2+} ($pK_{ai} = 1.2(1)$ y $\log \beta_{pr} = 26.72(7)$); C^{4-}/H_5C^+ ($pK_{ai} = 1.4(1)$ y $\log \beta_{pr} = 25.48(6)$); C^{4-}/H_4C ($pK_{ai} = 2.50(8)$ y $\log \beta_{pr} = 24.03(4)$); C^{4-}/H_3C^- ($pK_{ai} = 3.42(6)$ y $\log \beta_{pr} = 21.53(4)$); C^{4-}/H_2C^{2-} ($pK_{ai} = 6.27(5)$ y $\log \beta_{pr} = 18.11(2)$); C^{4-}/HC^{3-} ($pK_{ai} = 11.84(6)$ y $\log \beta_{pr} = 11.84(3)$).
- En el estudio del sistema H^+ -V(IV)-CDTA se emplearon medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 mol/L a 25°C, logrando establecer las siguientes constantes de estabilidad para los respectivos complejos: $[H_5VOC]^{3+}$ $\beta_{(5,1,1)} = 41.4(<41.7)$, $[H_4VOC]^{2+}$ $\beta_{(4,1,1)} = 39.7(<40.1)$, H_2VOC $\beta_{(2,1,1)} = 37.19(3)$, $[H_4(VO)_2C]^+$ $\beta_{(4,2,1)} = 57.00(5)$, $[H_2(VO)_2C]^{2+}$ $\beta_{(2,2,1)} = 53.0(3)$, y $H(VO_2)C^+$ $\beta_{(0,2,1)} = 49.68(6)$.
- Las constantes de formación de los complejos correspondientes a este sistema presentan valores elevados, lo cual se debe posiblemente, a la gran facilidad con que este tipo de ligando aminopolicarboxílico, forme especies quelatadas muy estables con el V(IV).
- Al llegar a $pH > 11$, para todas las relaciones empleadas, se observó un cambio lento en la coloración de la solución, de azul a vino tinto, no se tiene explicación de este hecho, al menos en el alcance de las medidas de fuerza electromotriz, lo que sugiere estudiar este sistema empleando medidas de UV-Vis.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Cotton y G Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Ed Limusa, México. (1984).
2. J. Kleinberg, W.J. Argersinger Jr., E. Griswold. Química Inorgánica. Ed Reverté, México. (1963).
3. Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring. Química General. Ed. Prentice Hall, Madrid (2003).
4. L. V. Boas, J. C. Pessoa, Vanadium, en G. Wilkinson (Ed.), Comprehensive Coordination Chemistry, vol. 3, p. 487 (1987).
5. J. Matos, Complejos de Vanadio(IV) y aminoácidos. Sistema VO^{2+} - valina (KCl 3.0 M, 25 °C) TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2008).
6. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
7. Geof Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva. Ed. Prentice Hall, México (2000).
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, Atlanta (1992).
9. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
10. R. Amano, S. Enomoto, M. Nobuta, Bone uptake of vanadium in mice: Simultaneous tracing of V, Se, Sr, Y, Zr, Ru and Rh using a radioactive multitracer, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 10,145 – 148 (1996).
11. María Luisa Cuenca Canas, *Complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Fac. de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid (1994).

12. S. Mateo y F. Brito, *An. Quim.* (Madrid), 68, 37 (1972).
13. L.G.Sillen, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *Arkiv Kemi.*, 31, 315, 341, 353, 365, 377 (1968).
14. G. Schwarzenbach, E. Kampitsch y R. Stener: *Helv. Chim. Acta*, 28, 828 (1945).
15. A. Martell y M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Nueva York (1952).
16. A. Padarauskas y G. Schwedt, *Journal of Chromatography A*, 773(1-2), 351 (1997).
17. A. Martell y M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Nueva York (1952).
18. Piché y F. Larachi, *Journal of Chemical Engineering*, 50, 863 (2005).
19. Hach Company, MSDS N° M00480, (2007).
20. M. Iuta, F. Larachi, *Journal of Chemical Engineering*, 49, 1691 (2009).
21. J. Llobet, M.Colomina, J.Domingo y J.Corbella, *Vet. Hum. Toxicol.*, 31(1), 25 (1989).
22. A.Martell y R. Hancock, Metal Complexes in Aqueous Solution, Plenum Press, New York (1989), p. 87.
23. G. Schwarzenbach y H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1682 (1949)

24. J. Aracelis J. Pamphile *Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*, TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
25. J.P., Fawcett, S.J. Farquhar, R.J. Walke, The effect of oral vanadyl sulfate on body composition and performance in weight-training athletes. *Int. J. Sport Nutr.*, 6, 382 – 390 (1996).
26. S. Pozdniakova y A. Padauskas, *Analyst*, 123, 1497 (1998).
27. H. Evans: *Inorg. Chem.*, 5, 967 (1963).
28. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv.Chim.Acta*, 37, 937 (1954)
29. J. Felcman, J. da Silva, *Talanta*, 30, 565 (1983).
30. J. Richens, *W. Chem. The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, New York (1976)
31. Margarita González, *Contribución al estudio de los complejos metálicos de vanadio(v) con algunos ácidos aminopolicarboxílicos*, Proyecto de Trabajo de Maestría, Postgrado en Química, Esc. Química, UCV (2008).
32. N. Ingri and F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1971-1996 (1959)

En la siguiente tabla se muestran de los complejos con sus respectivas constantes de formación obtenidas por Pereira, quien trabajó con el sistema H^+ -VO-EDTA empleando medidas de fuerza electromotriz $fem(H)$ y utilizando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

Tabla 9. Constantes de formación de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -VO-EDTA en KCl 3M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{pqr}^* (3\sigma)$	p, q, r
$[HVOC]^-$	21.60(6)	1, 1, 1
$[VOC]^{2-}$	18.42(2)	0, 1, 1
$[OHVOC]^{3-}$	7.47(6)	-1, 1, 1

En el siguiente gráfico se observa el espectro UV de los posibles complejos hallados a pH básico.

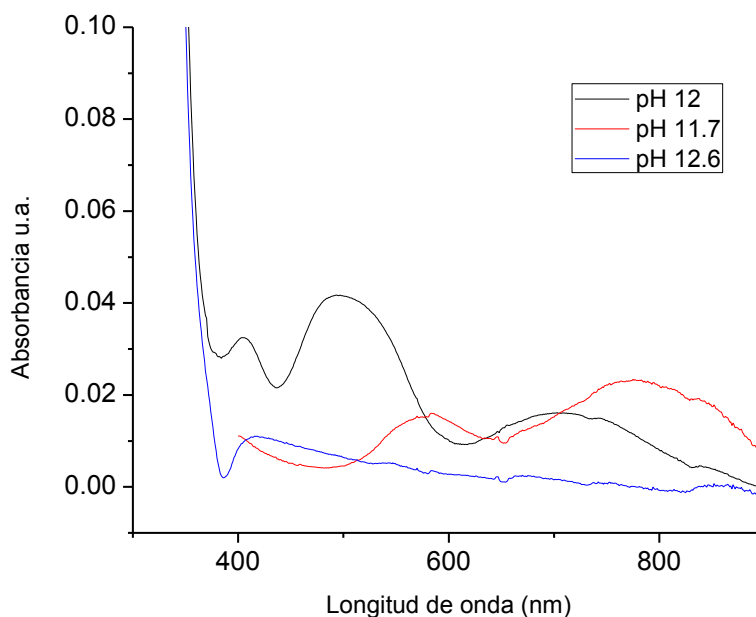


Figura 15. Diagrama absorbancia & longitud de onda para el sistema H^+ -VO-CDTA a pH básico.