

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS ÁCIDOS
PICOLÍNICO Y DIPICOLÍNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA (NaCl 1,0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Luis José Veliz Martínez,
para optar al título de Licenciado en
Química.

Caracas, Octubre de 2010

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

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS ÁCIDOS PICOLÍNICO Y DIPICOLÍNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA (NaCl 1,0 M, 25 °C)

Presentado por El Br. Luís José Véliz Martínez, C.I.- 15.428.639, 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 UCV)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor USB)

Dra. María Lupe Márquez
(Jurado)

Dr. José Daniel Martínez
(Jurado)

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

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS ÁCIDOS PICOLÍNICO Y DIPICOLÍNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA (NaCl 1,0 M, 25 °C)

Presentado por el Br. Luís José Véliz Martínez C.I.- 15.428.639, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución de ambas universidades, bajo nuestra dirección durante el año 2010 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2010

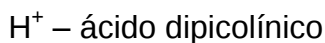
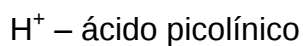
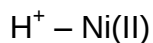
Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor UCV)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor USB)

RESUMEN

En el presente Trabajo Especial de Grado se estudió la formación de complejos de níquel (II) con los ácidos picolínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C) y la hidrólisis del Ni(II) en medio iónico de NaCl 1,0 M a 25 °C.

Los sistemas estudiados en el presente trabajo fueron los siguientes:



Empleando mediciones de fuerza electromotriz $fem(\text{H})$ a 25°C y en NaCl 1,0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos experimentales para cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP y LETAGROP/FONDO. Las siguientes tablas reúnen los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas antes mencionados.

Tabla I. Logaritmos de las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II), en el sistema $H^+ - Ni(II)$, obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	Log β_{pqr}
$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(OH)]^+ + H^+$	-9,4(1)
$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Ni(OH)_2] + 2H^+$	-16,94(4)
$4Ni^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Ni_4(OH)_4]^{4+} + 4H^+$	-27,73(3)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,0096

Tabla II. Valores de pK_a , para el sistema $H^+ -$ ácido picolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	1,77(4)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,24(5)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,033

Tabla III. Valores de pK_a , para el sistema $H^+ -$ ácido dipicolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	pK_a
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	2,29(2)
$HC^- \rightleftharpoons C^{2-} + H^+$	4,41(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,018

Tabla IV. Complejos obtenidos en el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico con sus logaritmos de las constantes de formación, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	Log β_{pqr}			
	Z_B	Z_C	$Z_{B \text{ fondo}}$	$Z_{C \text{ fondo}}$
$Ni^{2+} + HC \rightleftharpoons [NiC]^+ + H^+$	1,59(5)	1,30(7)	1,59(5)	1,26(7)
$Ni^{2+} + 2HC \rightleftharpoons [NiC_2] + 2H^+$	2,12(5)	1,91(5)	2,12(5)	1,97(5)
$Ni^{2+} + 3HC \rightleftharpoons [NiC_3]^- + 3H^+$	1,47(6)	1,3(1)	1,47(6)	1,3(1)
Dispersión (σ)	0,049	0,025	0,049	0,028

Tabla V. Complejos obtenidos en el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico con sus logaritmos de las constantes de formación, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	Log β_{pqr}			
	Z_B	Z_C	$Z_{B \text{ fondo}}$	$Z_{C \text{ fondo}}$
$Ni^{2+} + H_2C \rightleftharpoons [NiC] + 2H^+$	1,16(7)	1,31(5)	1,49(6)	1,32(6)
$Ni^{2+} + 2H_2C \rightleftharpoons [NiC_2]^{2-} + 4H^+$	1,4(1)	1,7(1)	2,1(1)	1,7(1)
Dispersión (σ)	0,047	0,034	0,057	0,037

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
SIMBOLOS	10
ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABLAS	15
1. INTRODUCCIÓN	18
1.1. Generalidades del Níquel	19
1.2. Química del níquel divalente, d^8	23
1.3. Química de los ligandos	25
1.3.1. Ácido picolínico	25
1.3.2. Ácido dipicolínico.....	28
1.4. Complejos de Níquel (II).....	30
1.4.1. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$	30
1.4.2. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$	31
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	33
2.1. Ley de acción de masas.....	34
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad.....	34

3. OBJETIVOS.....	36
3.1. Objetivo general	37
3.2. Objetivos específicos	37
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medición	39
4.1.1. Reactivos.....	39
4.1.2. Disoluciones	40
4.1.3. Instrumentos de medición	41
4.2. Procedimiento de medición	42
4.3. Medición de $fem(H)$	44
4.4. Tratamiento de los datos	45
4.5. Determinación de la concentración de las disoluciones de Ni(II)	48
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	49
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	50
5.2. Hidrólisis del Ni(II) en NaCl 1,0 M a 25 °C.....	53
5.3. Sistemas H^+ – ácido picolínico y H^+ – ácido dipicolínico	60
5.3.1. Sistema H^+ – ácido picolínico (HC)	60
5.3.2. Sistema H^+ – ácido dipicolínico (H_2C)	64
5.4. Sistemas H^+ – Ni(II) – ácido picolínico y H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico	69
5.4.1. Sistema H^+ – Ni(II) – ácido picolínico	69
5.4.2. Sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico.....	74

Pág.

6. CONCLUSIONES	80
7. BIBLIOGRAFÍA	82

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de protones H^+ , níquel (II), ácido picolínico o ácido dipicolínico en moles/L respectivamente
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de protones H^+ , níquel (II), ácido picolínico o ácido dipicolínico en moles/L respectivamente
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo (p, q, r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$fem(H)$	Mediciones de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila [5]
E_0	Potencial estándar (mV), pila [5]
EV	Electrodo de vidrio, pila [5]
$\{H\}$	Disolución madre de ácido fuerte (NaCl 1,0 M; HCl 0,1 M)
$\{OH\}$	Disolución madre de base fuerte (NaCl 1,0 M; NaOH 0,1 M)
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 [5]
S	Disolución problema en el reactor, pila [5]
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_B	n° medio de moles de H^+ disociados por mol de metal
Z_C	n° medio de moles de H^+ disociados por mol de ligando
Z_{Cf}	n° medio de moles de H^+ disociados por mol de ligando sustrayendo las contribuciones de las hidroxoespecies del metal y las reacciones ácido base del ligando
Z_{Bf}	n° medio de moles de H^+ disociados por mol de metal sustrayendo las contribuciones de las hidroxoespecies del metal y las reacciones ácido base del ligando

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. La Garnierita $(\text{Ni,Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, es una de las fuentes minerales más empleada en la extracción de este metal	20
Figura 2. Níquel metálico.....	21
Figura 3. Estructura molecular del ácido picolínico.	25
Figura 4. Estructura molecular del ácido dipicolínico.....	28
Figura 5. Estructura molecular del complejo $[\text{Ni}(\text{dipicH}_2)(\text{OH}_2)_3]$ (rayos X).....	31
Figura 6. Montaje experimental utilizado	42
Figura 7. Sistema de purificación del gas inerte (N_2).....	43
Figura 8. Gráfica de la función de Gran (Y) en función del volumen de base $\{\text{OH}\}$ añadido	52
Figura 9. Número medio de moles de H^+ disociados por mol de metal (Z_B) en función del pH para diferentes concentraciones del metal B , en NaCl 1,0 M a 25°C	54

Figura 10. a) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 2,0$ mM. b) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 20,0$ mM. c) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 40,0$ mM. d) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 80,0$ mM56

Figura 11. Datos de Z_C en función del pH para el sistema $H^+ - \text{ácido picolínico}$, en NaCl 1,0 M a 25° C62

Figura 12. Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - \text{ácido picolínico}$ en NaCl 1,0 M a 25° C.....63

Figura 13. Datos de Z_C en función del pH para el sistema $H^+ - \text{ácido dipicolínico}$ en NaCl 1,0 M a 25° C.....65

Figura 14. Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - \text{ácido dipicolínico}$ en NaCl 1,0 M a 25° C.....66

Figura 15. Estructuras moleculares de los ácidos picolínico y dipicolínico68

Figura 16. a) Datos de Z_C en función del pH; b) datos de $Z_{C \text{ fondo}}$ en función del pH; c) datos de Z_B en función del pH y d) datos de $Z_{B \text{ fondo}}$ en función del pH, para las diferentes relaciones ligando:metal R , empleadas para el estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ 70

Figura 17. a) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 1$. b) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 2$. c) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 4$ 73

Figura 18. a) Datos de Z_C en función del pH; b) datos de $Z_{C \text{ fondo}}$ en función del pH; c) datos de Z_B en función del pH y d) datos de $Z_{B \text{ fondo}}$ en función del pH, para las diferentes relaciones ligando:metal R , empleadas, para el estudio del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico75

Figura 19. a) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 1$. b) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 2$. c) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 4$ 77

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades del níquel	22
Tabla 2. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos mononucleares) a 25 °C	23
Tabla 3. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos polinucleares) a 25 °C.....	24
Tabla 4. Propiedades del ácido picolínico.....	26
Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido picolínico, en diferentes condiciones experimentales.....	27
Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido dipicolínico, en diferentes condiciones experimentales.....	29
Tabla 7. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – Ni(II) – ácido picolínico	30
Tabla 8. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico	31

Pág.

Tabla 9. Experimento tipo, para la determinación de E_0 preliminar, en el sistema H^+ – ácido picolínico (NaCl 1,0 M a 25°C). Valores de la función Y obtenidos para cada adición de base correspondiente.....	51
Tabla 10. Logaritmos de las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II), en el sistema H^+ – Ni(II), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C	54
Tabla 11. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} para los complejos mononucleares reportados en la bibliografía a 25 °C y los obtenidos en este trabajo utilizando $fem(H)$	57
Tabla 12. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} para los complejos polinucleares reportados en la bibliografía a 25 °C y los obtenidos en este trabajo utilizando $fem(H)$	58
Tabla 13. Valores de pK_a , para el sistema H^+ – ácido picolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C	60
Tabla 14. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido picolínico, en diferentes condiciones experimentales de temperatura y medios iónicos y los obtenidos en este trabajo.....	61
Tabla 15. Valores de pK_a , para el sistema H^+ – ácido dipicolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C	64
Tabla 16. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido dipicolínico, en diferentes condiciones experimentales y los obtenidos en este trabajo	67

Pág.

Tabla 17. Valores comparativos de pK_a , para los sistemas, H^+ – ácido picolínico y H^+ – ácido dipicolínico obtenidos en este trabajo, en NaCl 1,0 M a 25°C	68
Tabla 18. Complejos obtenidos en el sistema H^+ – Ni(II) – ácido picolínico con sus logaritmos de las constantes de formación, en NaCl 1,0 M a 25°C.....	71
Tabla 19. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportadas en la bibliografía del sistema H^+ – Ni(II) – ácido picolínico ⁷ y los obtenidos en este trabajo ..	72
Tabla 20. Complejos obtenidos en el sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico con sus logaritmos de las constantes de formación, en NaCl 1,0 M a 25°C.....	74
Tabla 21. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico ⁷ y los obtenidos en este trabajo	78
Tabla 22. Tabla comparativa, complejos obtenidos con sus logaritmos de las constantes de formación, para los sistemas H^+ – Ni(II) – ácido picolínico y H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico, obtenidos en este trabajo	79

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del Níquel

El níquel es el 28º elemento más común. Constituye el 0,008% en peso de la corteza terrestre. Se supone que el núcleo de la tierra contiene grandes cantidades de este elemento. El níquel no se encuentra en la naturaleza como mineral puro excepto en los meteoritos.

Los minerales de níquel más importantes son: la pirrotina o pirita magnética, la garnierita, la nicolita o niquelina, el níquel arsenical, y el níquel antimónico.⁴

Se obtiene mediante procesos muy diversos, según la naturaleza de la mena y usos futuros. En algunos casos, las aleaciones níquel – hierro que se obtienen como producto intermedio, se incorporan directamente a la fabricación de aceros. Cuando se parte de minerales sulfurosos, se los transforma primero en mata que luego se machaca y tritura; a partir de allí, mediante el proceso carbonílico, se obtiene primero el níquel tetracarbonilo y luego el níquel en polvo de alta pureza. Cuando se parte de óxidos, el metal se obtiene a través de procesos electrolíticos.⁴

El níquel es un metal empleado fundamentalmente en aleaciones duras, maleables y resistentes a la corrosión (81%), para niquelados y plateados (11%), para monedas, catalizadores, instrumental químico y equipos de laboratorio, en pilas termoeléctricas, acumuladores de níquel – cadmio y sustancias magnéticas.¹

El níquel se encuentra en la naturaleza formando silicatos, óxidos, sulfuros, sulfatos, etc. La Garnierita $(\text{Ni,Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, **figura 1**, es una de las fuentes minerales más empleada en la extracción de este metal. Se usa frecuentemente en la fabricación de aceros especiales como el "*stainless steel*" (acero inoxidable). Igual que

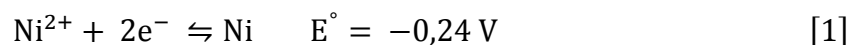
muchos otros minerales, el níquel puede ser explotado por ambos métodos: cielo abierto y subterráneo.²



Figura 1. La Garnierita $(\text{Ni,Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, es una de las fuentes minerales más empleada en la extracción de este metal.³

En los seres humanos y mamíferos el níquel es un elemento traza. El metal y sus compuestos inorgánicos se consideran comparativamente inocuos, si bien el contacto permanente con la piel puede desencadenar la "sarna del níquel". En cambio ciertos compuestos formados con ligandos orgánicos del níquel son extremadamente tóxicos (por ejemplo, el tetracarbonilo de níquel) y poseen un alto potencial alergénico y mutagénico. Es probable que el vapor y el polvo de níquel sean carcinógenos, lo mismo que algunos otros de sus compuestos. En las plantas, es un elemento traza importante para el crecimiento vegetal.

Es también ferromagnético pero no tanto como el hierro (Fe). El metal finamente dividido reacciona con el aire y puede ser pirofórico bajo ciertas condiciones. El metal es moderadamente electro positivo [1].⁴



La tendencia a la disminución de la estabilidad en los estados de oxidación más altos continúa con el níquel, de manera que solo el níquel (II) está presente en la química común del elemento. Sin embargo, hay un conjunto de complejos de estereoquímicas asociadas con esta especie. Los números de oxidación 0, +1 se encuentran principalmente bajo condiciones donde dichos valores tienen poco significado físico. Los estados de oxidación superiores, níquel (3 y 4) solo se presentan en algunos compuestos y en muchos de ellos no se sabe con certeza si es en realidad el átomo del metal o más bien que el ligando el que se oxida. El níquel posee una inmensa e importante química organometálica.⁴

El níquel de símbolo químico Ni, número atómico 28, es un metal pesado, de un brillante color blanco plateado, dúctil y maleable, **figura 2**, con una densa red cristalina cúbica (beta – níquel) o con una configuración hexagonal menos estable (alfa – níquel). El níquel es levemente ferromagnético. La masa atómica del níquel es 58,71. Fue descubierto en Suecia por Alex Frederik Cronstedt, en 1722.⁵ La historia de este metal es parecida a la del cobalto. El níquel fue encontrado en una mina de cobalto.

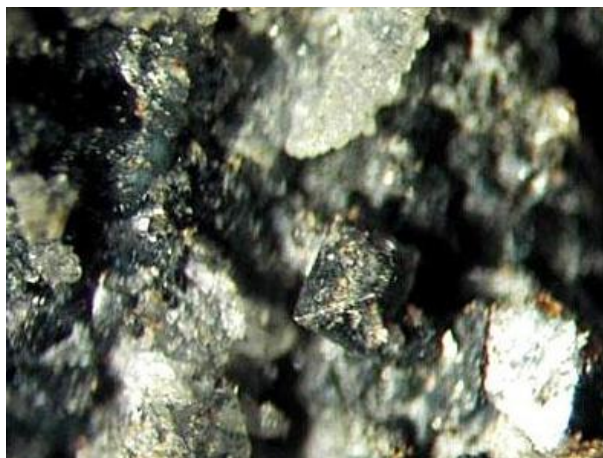


Figura 2. Níquel metálico.⁶

El níquel, pertenece al grupo 10, período 4 de la tabla periódica, con una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^84s^2$, sus estados de oxidación más comunes son +3, +2 y 0. Posee cinco isótopos naturales con masas atómicas de 58, 60, 61, 62, 64. También se han identificado siete isótopos radiactivos, con números de masa de 56, 57, 59, 63, 65, 66 y 67. La **tabla 1** reúne algunas propiedades del níquel.

Tabla 1. Propiedades del níquel.⁴

Nombre	Níquel
Número atómico	28
Valencia	2,3
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,21
Radio iónico (Å)	0,78
Radio atómico (Å)	1,24
Configuración electrónica	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
Primer potencial de ionización (eV)	7,68
Masa atómica (g/mol)	58,71
Densidad (g/ml)	8,9
Punto de ebullición (°C)	2730
Punto de fusión (°C)	1453

1.2. Química del Níquel divalente, d^8

El estado de oxidación +2 del Ni (d^8), es uno de los más importantes sobre todo en lo que se trata de su química en disolución acuosa.

El Ni^{2+} forma un gran número de complejos los cuales incluyen los números de coordinación 4, 5 y 6 y todos los tipos estructurales más importantes; tales como, octaédricos, bipirámidales trigonales, piramidales cuadrados, tetraédricos y cuadrados.⁴

En medio acuoso se hidroliza formando especies mononucleares y polinucleares. La **tabla 2**, muestra los productos de hidrólisis de las especies mononucleares de Ni^{2+} , reportadas en la bibliografía, en distintas condiciones experimentales.

Tabla 2. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos mononucleares) a 25 °C.⁷

Medio	$\text{Log } \beta_{pq0}$			Referencia
	$[NiOH]^+$	$[Ni(OH)_2]_{(ac)}$	$[Ni(OH)_3]^-$	
NaCl 1,00 M	–	-17,02(2)	–	8
KCl 3,00 M	<-10,50	–	–	12
NaClO ₄ (0,25 – 1,00) M	-10,50(¿?)	–	–	9
NaClO ₄ 3,00 M	<-10,30	–	–	11
→ fuerza iónica=0 20°C KNO ₃	-9,86(3)	–	–	10
Diluido	–	~ -19,00	-30,00(¿?)	13

¿? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

Se observa una gran discrepancia en el modelo de especies mononucleares reportadas, quizás debido al método utilizado o condiciones de medición empleadas, en cada caso.

En la **tabla 3**, se reúne toda la información concerniente a las hidroxoespecies polinucleares del Ni^{2+} .⁷

Tabla 3. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos polinucleares) a 25 °C.⁷

Medio	<i>Log β_{pq0}</i>		Referencia
	$[Ni_2OH]^{3+}$	$[Ni_4(OH)_4]^{4+}$	
NaCl 3,00 M	-9,30(¿?)	-28,42(¿?)	11
NaCl 3,00 M	<-10,50	-28,55(1)	12
NaClO ₄ 3,00 M	<-9,50	-27,37(¿?)	11
NaClO ₄ 1,50 M	—	-27,05(4)	14
LiClO ₄ 3,00 M	—	-27,32(8)	15
LiClO ₄ 3,00 M / 0,1 mol fracción molar en dioxano	—	-27,11(8)	15
LiClO ₄ 3,00 M / 0,2 mol fracción molar en dioxano	—	-27,04(4)	15

¿? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

A diferencia de la **tabla 2**, en esta se puede observar que los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes condiciones de medición concuerdan bastante bien, para el tetrámero y el dímero.

1.3. Química de los ligandos

1.3.1. Ácido picolínico

Los ácidos piridincarboxílicos como el ácido picolínico (Hpic), **figura 3**, se encuentran presentes en muchos productos naturales, y son de gran interés porque juegan un papel importante a nivel fisiológico, por ejemplo, este ácido se encuentra en humanos como un metabolito del aminoácido triptófano.¹⁶

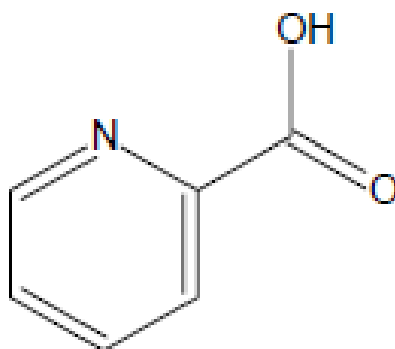


Figura 3. Estructura molecular del ácido picolínico.¹⁶

El ácido 2 – piridincarboxílico, por brevedad ácido picolínico, contiene un grupo carboxílico en posición orto al nitrógeno del anillo piridínico, actuando como un ligando monoácido y bidentado con coordinación (N, COO^-) estéricamente favorecida.

En la **tabla 4**, se resumen algunas propiedades del ácido picolínico.

Tabla 4. Propiedades del ácido picolínico.

Fórmula molecular	$C_5H_4NCO_2H$
Masa molecular	123,105 g/mol
pK_a	5,2 y 1,0 (en medio iónico KCl 0,1M)
Punto de fusión	(136 – 137)°C
Solubilidad	Muy soluble en ácido acético glacial
	Insoluble en éter, cloroformo y disulfuro de carbono
Es isómero geométrico del ácido nicotínico	
Sublima	

En la **tabla 5** se presentan los valores de pK_a del ácido picolínico, obtenidos empleando mediciones de fuerzas electromotrices $fem(H)$.⁷

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido picolínico, en diferentes condiciones experimentales.

Medio iónico	Concentración (M)	Temperatura (°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl	0,20	25	~1,000	5,190	17
KCl	3,00	25	0,100	5,530	28
KCl	3,00	25	1,260	5,620	29
NaCl	0,15	37	1,210	5,124	18
NaClO ₄	0,10	25	1,030	5,220	19
NaClO ₄	0,10	25	1,600	5,440	20
NaClO ₄	0,50	25	0,860	5,170	21
NaClO ₄	0,50	25	1,040	5,270	22
NaClO ₄	3,00	25	1,990	5,930	23
KNO ₃	0,10	30	–	5,280	24
KNO ₃	0,15	25	0,880	5,184	25
NaNO ₃	0,50	25	0,870	5,180	26
NaNO ₃	1,00	20	1,690	5,340	27

Nota: Los trabajos mostrados en la tabla anterior no reportan los errores en los valores de los pK_a .

Se observan diferencias importantes entre los valores de pK_a reportados, atribuidos quizás al medio iónico utilizado o a las condiciones de medición empleadas.

1.3.2. Ácido dipicolínico

El ácido dipicolínico (H_2dipic) es el nombre abreviado del ácido piridin – 2,6 – dicarboxílico, **figura 4**.

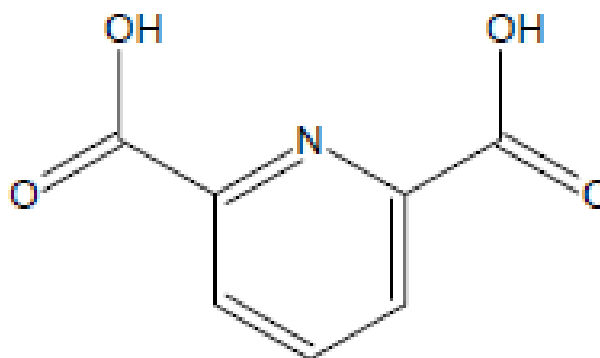


Figura 4. Estructura molecular del ácido dipicolínico.¹⁶

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

El ácido dipicolínico es un versátil donador $N - O$ capaz de formar complejos quelatos estables. Varios iones metálicos exhiben diversos modos de coordinación con este ligando, tales como, bidentado o tridentado, estabilizando estados de oxidación poco estables.

En la **tabla 6** se presentan valores de pK_a del ácido dipicolínico, obtenidos empleando mediciones de fuerzas electromotrices $fem(H)$.⁷

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido dipicolínico, en diferentes condiciones experimentales.⁷

Medio iónico	Concentración (M)	Temperatura (°C)	pK_{a2}	pK_{a3}	Referencia
KCl	3,00	25	2,570	4,680	29
KCl	0,20	25	2,040	4,560	30
KCl	0,10	30	2,150	4,760	31
KCl	1,00	25	2,096	4,424	38
NaCl	0,10	30	1,650	4,560	40
NaClO ₄	0,50	25	2,088	4,532	34
NaClO ₄	0,50	25	4,870	3,450	43
NaClO ₄	1,00	25	4,620	2,180	44
NaClO ₄	0,50	25	4,320	2,150	45
NaClO ₄	0,20	25	2,042	4,352	41
NaClO ₄	0,50	25	2,000	4,500	36
NaClO ₄	1,00	25	2,050	4,470	37
NaClO ₄	0,20	25	1,867	4,532	39
NaNO ₃	0,10	20	4,680	2,100	32
NaNO ₃	0,50	25	4,470	2,000	33
NaNO ₃	0,10	20	4,680	2,100	35
NaNO ₃	0,50	25	2,270	4,560	42
NaNO ₃	0,10	25	2,269	4,701	46
KNO ₃	0,10	25	–	4,800	47

Nota: Los trabajos mostrados en la tabla anterior no reportan los errores en los valores de los pK_a .

En este caso al igual que el del ácido picolínico se presentan diferencias significativas entre los valores de pK_a reportados por los diversos autores, quizás atribuidos al medio iónico empleado o al método de medición utilizado.

1.4. Complejos de Níquel (II)

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

Existe muy poca bibliografía reportada, sobre el estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$, en la **tabla 7** se reúne algunos trabajos obtenidos en diferentes condiciones experimentales, empleando mediciones de fuerzas electromotrices $fem(H)$.⁷

Tabla 7. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$.⁷

Condiciones	Log β_{011}	Log β_{012}	Referencia
NaNO ₃ 0,1M / 20 °C	6,95(ϵ ?)	12,70(ϵ ?)	35
KNO ₃ 0,10 M / 25 °C	6,40(ϵ ?)	11,90(ϵ ?)	49
KNO ₃ 0,10 M / 25 °C	–	11,90(ϵ ?)	50
ϵ ? I = 0,0 M / 25 °C	7,63(ϵ ?)	12,45(ϵ ?)	51
ϵ ? I = 0,01 M / 25 °C	6,68(ϵ ?)	12,66(ϵ ?)	52
ϵ ? I = 0,02 M / 25 °C	5,90(ϵ ?)	11,30(ϵ ?)	53

ϵ ? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

En la tabla anterior ninguno de los trabajos reportan los errores en los valores de las constantes.

Para los dos complejos formados en este sistema los valores de β_{pqr} son del mismo orden de magnitud a pesar que se emplean diferentes medios iónicos y temperaturas.

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

En el 2006 T.K. Prasad y M.V. Rajasekharan,⁴⁸ sintetizaron el complejo $[Ni(dipicH_2)(OH_2)_3]$ determinando su estructura por rayos X, **figura 5**.

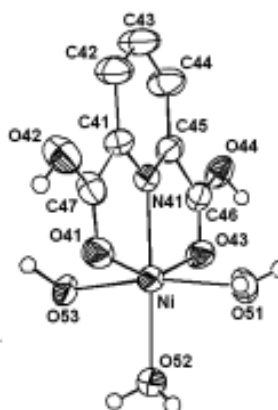


Figura 5. Estructura molecular del complejo $[Ni(dipicH_2)(OH_2)_3]$ (rayos X).⁴⁸

En la **tabla 8** se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$.⁷

Tabla 8. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$.⁷

Condiciones	Log β_{011}	Log β_{012}	Referencia
KCl 0,1M / 30 °C	8,00	14,10	31
NaNO ₃ 0,10 M / 20 °C	6,95	13,50	35
KNO ₃ 0,10 M / 25 °C	5,60	—	54
NaClO ₄ 0,20 M / 25 °C	7,05	13,72	55
KNO ₃ 0,10 M / 20 °C	8,18	15,52	56

¿? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

En la tabla anterior ninguno de los trabajos reportan los errores en los valores de las constantes.

Se observan marcadas diferencias entre los valores de las constantes para las diferentes especies formadas; esto pudiera atribuirse al método de medición utilizado o al medio iónico empleado.

Se observa además que no hay ningún trabajo reportado en NaCl 1,0 M.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes (H, B, C) para formar uno o varios complejos de forma $H_p B_q C_r$ brevemente (p, q, r) , según la reacción de equilibrio [2], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (*LAM*) [3], donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactantes H, B, C y C_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r) , respectivamente.



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

La constante de equilibrio β_{pqr} para la formación de un complejo (p, q, r) [2] a una temperatura dada, se puede expresar como actividades [3], que es independiente del medio iónico y se llama constante de estabilidad termodinámica o como concentraciones y se denomina constante de estabilidad estequiométrica, la cual es válida en soluciones de una composición particular.⁵⁷

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Biederman y Sillén⁵⁸ demostraron que en presencia de un electrolito inerte a concentración elevada, se puede considerar que los coeficientes de actividad son independientes de las concentraciones de las especies reaccionantes, dependiendo solamente de la naturaleza del medio iónico usado.

Las constantes de estabilidad estequiométricas que se obtengan en estas condiciones (en presencia de un gran exceso de iones inertes), 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).

Así como en la escala de actividades del agua como disolvente se considera que $\Phi = 1$ en la ecuación [3] conforme nos acercamos a dilución infinita, análogamente, la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen igual a uno, según, la composición de la disolución en este caso, se acerca a la del medio iónico. De tal manera que la ecuación [3] se reduce a [4].

$$C_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

Esta expresión, es tan termodinámica como la anterior [3]; la única diferencia reside en que se está utilizando una escala de actividades diferente.⁵⁹ Esto ha hecho que se puedan usar concentraciones en equilibrio en lugar de actividades, en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico en lugar de la escala de actividades tradicional en el agua.⁵⁸

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte (por ejemplo NaClO_4 3,0 M, KCl 3,0 M) 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.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Determinar mediante mediciones de $fem(H)$, los logaritmos de las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II) y de los complejos de los sistemas $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ y $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$ empleando NaCl 1,0 M a 25 °C.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar los logaritmos de las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II)$ empleando mediciones de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido picolínico y ácido dipicolínico empleando mediciones de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar los logaritmos de las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$, empleando mediciones de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar los logaritmos de las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$, empleando mediciones de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medición

4.1.1. Reactivos

- ❖ HCl ampolla Fixanal Riedel de – Haën 100 mM
- ❖ NaOH ampolla Fixanal Riedel de – Haën 100 mM
- ❖ NaCl Riedel de – Haën
- ❖ Ácido picolínico Merck
- ❖ Ácido dipicolínico Merck
- ❖ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck
- ❖ N_2 libre de O_2 y CO_2
- ❖ Agua tridestilada
- ❖ EDTA Riedel de – Haën
- ❖ Rojo de bromopyrogallol
- ❖ NH_4Cl Riedel de – Haën
- ❖ NH_4OH Merck

4.1.2. Disoluciones

{OH} $\equiv$ disolución de (NaCl 1,0 M), (NaOH 100,67 mM), se preparó por pesada de NaCl y después agregando la ampolla de NaOH, aforando a 1,0 L en atmósfera de N_2 y normalizando con ftalato ácido de potasio.

{H} $\equiv$ disolución de (NaCl 1,0 M), (HCl 98,2 mM), se preparó igualmente por pesada de NaCl y luego agregando la ampolla de HCl, aforando a 1,0 L en atmósfera de N_2 y normalizando frente a la disolución **{OH}**.

{Ni²⁺} $\equiv$ disoluciones de Ni(II) 25,3 mM y 249,0 mM se prepararon por pesada directa de la sal $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Seguidamente se añadió una cantidad pesada de NaCl de tal manera que la concentración de esta fuese 1,0 M, luego se le añadió una alícuota de 5,0 mL de HCl para obtener una concentración 1,0 M. Las disoluciones se estandarizaron frente a EDTA empleando rojo de bromopyrogallol como indicador.

{HC} $\equiv$ disolución de ácido picolínico 62,48 mM, se preparó a partir del producto comercial recristalizado y seco más la cantidad de medio iónico NaCl para obtener una concentración 1,0 M.

{H₂C} $\equiv$ disolución de ácido dipicolínico 62,49 mM en NaCl (1,0 M) se preparó de manera similar al caso anterior.

4.1.3. Instrumentos de medición

- (a) Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876 – 20
- (b) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- (c) Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401 – 8
- (d) Espectrofotómetro Thechcomp 8500
- (e) Bomba peristáltica Pharmacia Fine Chemicals Pump P – 3
- (f) Termostato CES – 227
- (g) Frascos lavadores de N₂
- (h) Material volumétrico calibrado

En la **figura 6**, se muestra un esquema del equipo empleado.

4.2. Procedimiento de medición

Las mediciones de $fem(H)$ se realizaron valorando la disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de la disolución **{OH}** añadidas desde una bureta. El reactor de vidrio fue termostatzado a 25,0(1) °C, haciendo bombear agua desde un baño termostato a 25,0(1) °C. El reactor estaba provisto de una tapa de cinco bocas en las cuales se colocaron los electrodos de vidrio y de referencia, la bureta, la entrada y la salida de gases, **figura 6**.



Figura 6. Montaje experimental utilizado.⁶⁰

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo una atmósfera de nitrógeno libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de un conjunto de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de una amalgama de Zn(Hg) , HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, NaCl 1,0 M, a fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente (**figura 7**). Tanto el equipo, como el ambiente de trabajo se mantuvo termostatzado a $25,0(1)^\circ\text{C}$.



Figura 7. Sistema de purificación del gas inerte (N_2).⁶⁰

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendieron dos etapas. La *etapa 1* consistió en una titulación ácido – base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [5]. Para lo cual, una alícuota de la disolución {H} fue valorada por adiciones sucesivas de la disolución {OH}. A continuación, sin sacar la pila [5] del reactor, a fin de evitar cambios en los parámetros E_0 y J se realizó la *etapa 2*, donde se determinaron las constantes de acidez y de formación para cada especie de los sistemas $H^+ - Ni(II)$, $H^+ - \text{ácido picolínico}$ o bien $H^+ - \text{ácido dipicolínico}$, como también $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ y $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$, respectivamente donde se emplearon diferentes relaciones R ligando:metal.

REF // S / EV [5]

$S = \text{disolución problema en equilibrio}$

$EV = \text{electrodo de vidrio}$

4.3. Medición de $fem(H)$

La medición de $fem(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [5], donde $REF = NaCl\ 1,0\ M / NaCl\ 1,0\ M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt$.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [5] viene dado por la ecuación [6].

$$E = E_0 + Jh + 59,16 \log h \quad [6]$$

Siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.⁵⁹

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan un ácido o una base fuerte, se cumple el balance de H^+ [7].

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [7]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [6] se transforma en la ecuación [8].

$$E - 59,16 \log H = E_0 + JH \quad [8]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [5], valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁶²

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$, fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁶¹

$np = n^\circ$ de puntos en cada experimento.

$ns = n^\circ$ de experimentos.

Para la *etapa 1* se minimizó la función [9] para obtener así los valores definitivos de E_0 y J de la pila [5].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [9]$$

Los datos de la *a etapa 2* se analizaron mediante el programa LETAGROP, minimizando las funciones [10] u [11], según fuese el caso. Donde, $Z_B = \frac{h-H}{B}$ y $Z_C = \frac{h-H}{C}$ son el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [10]$$

$$U_2 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [11]$$

Las variables Z_C^* y Z_B^* representan los correspondientes valores calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ y $(p, q, \beta_{pq})_{nk}$ en cada caso.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [10] u [11] se puede considerar una función [12] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [6] 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 podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [12] o bien, para la desviación típica o estándar [13], siendo n el número de puntos experimentales.

$$U = U \left[(\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks} \right] \quad [12]$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [13]$$

También fueron empleadas las funciones de formación [14] y [15].

$$U = \sum (Z_{cf} - Z_{cf}^*)^2 \quad [14]$$

$$U = \sum (Z_{bf} - Z_{bf}^*)^2 \quad [15]$$

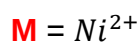
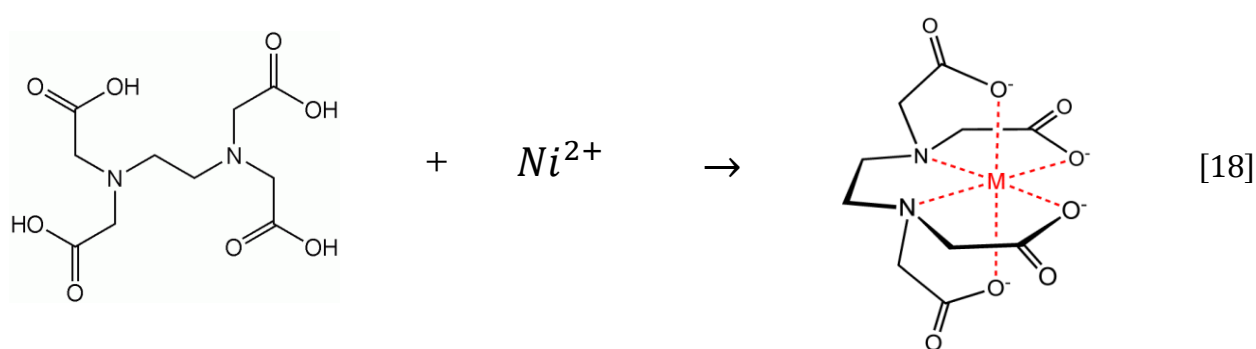
Este análisis de datos se denomina FONDO, donde son sustraídas aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, como son las reacciones ácido – base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera minimizar las funciones de formación *reducida*.

$$Z_{cf} = \left[(h - H) - (\sum \sum \sum p C_{p01} + \sum \sum \sum p C_{pq0}) / (C - \sum \sum \sum C_{p01}) \right] \quad [16]$$

$$Z_{bf} = \left[(h - H) - (\sum \sum \sum p C_{pq0} + \sum \sum \sum p C_{p01}) / (B - \sum \sum \sum C_{pq0}) \right] \quad [17]$$

4.5. Determinación de la concentración de las disoluciones de Ni(II)

La determinación de Ni(II) se llevó a cabo mediante titulación directa de las disoluciones de níquel frente a una disolución de EDTA (25,2 mM) usando rojo de bromopirrogallol como indicador y un buffer (1,0 M de cloruro de amonio – 1,0 M hidróxido de amonio). La disolución de indicador fue preparada por disolución de 0,05 g de rojo de bromopirrogallol en 100 mL de etanol/agua al 50% v/v; el viraje de dicho indicador es del color azul a rojo pálido. El buffer fue preparado mezclando 50 mL de disolución 1,0 M de cloruro de amonio con 50,0 mL de disolución 1,0 M hidróxido de amonio. Para llevar a cabo la determinación se colocó 1,0 mL de la disolución de Ni(II) en un matraz y se diluyó con 150,0 mL de agua desionizada; luego se añadieron 30 gotas de disolución indicadora y 10,0 mL de disolución buffer, después se valoró con una disolución de EDTA (25,2 mM) hasta que cambio de color. Es importante destacar que la relación estequiométrica empleada entre las disoluciones de EDTA y Ni(II) fue 1 mol EDTA : 1 mol Ni(II),⁶³ tal como se muestra a continuación.



5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J

Mediante una titulación potenciométrica ácido fuerte – base fuerte, se determinaron los parámetros E_0 y J de la ecuación [6].

En la **tabla 9**, se muestran los valores de un experimento tipo, usado para la determinación de estos parámetros. Se valoraron v_0 (mL) de la disolución **{H}**, H_0 (mM), por adiciones sucesivas de volúmenes de v mL de la base **{OH}**, H_T (mM).

Los valores obtenidos fueron tratados utilizando la función de Gran (Y), ecuación [19], suponiendo un valor de $J = 0$, frente al volumen de base añadido (v mL);

$$Y = [(v_0 + v)10^{(E-JH)/59,16}] = 10^{E_0/59,16}(v_0H_0 - H_Tv) \quad [19]$$

De la ecuación [19], se deduce que Y viene dado por la ecuación [20].

$$Y = [(v_0 + v)10^{E/59,16}] \quad [20]$$

Tabla 9. Experimento tipo, para la determinación de E_0 preliminar, en el sistema H^+ – ácido picolínico (NaCl 1,0 M a 25°C). Valores de la función Y obtenidos para cada adición de base correspondiente.

Volumen de NaOH $v(1) \text{ mL}$	Potencial $E(1) \text{ mV}$	Ecuación de Gran (Y)
0,0	356,1	15680540,8
2,0	349,8	13906819,8
4,0	342,8	11836118,8
6,0	335,7	9923422,6
8,0	326,9	7716509,1
10,0	316,0	5487656,7
12,0	301,9	3423528,7
14,0	277,0	1395133,3
14,5	262,6	810274,2

La **figura 8** muestra los resultados dados en la **tabla 9**, Y en función del volumen de base añadido.

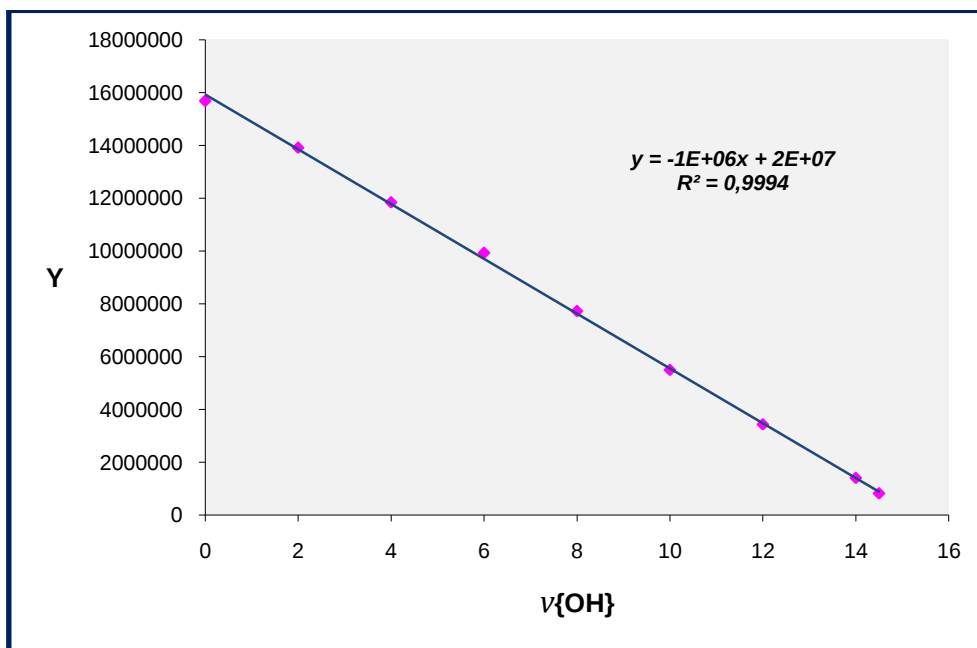


Figura 8. Gráfica de la función de Gran (Y) en función del volumen de base $\{OH\}$ añadido.

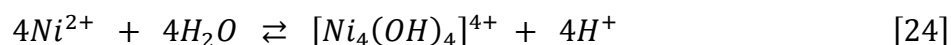
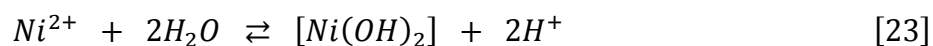
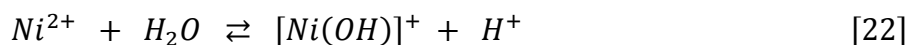
De la pendiente de la curva, se obtiene el valor $m = -1037031,59$; a partir del cual se calculó el valor de E_0 preliminar, empleando la expresión [21].

$$Y = 10^{E_0/59,16}(v_0H_0 - H_Tv) \quad [21]$$

Con este valor preliminar de E_0 fueron analizados los datos $E(v \text{ mL})$, empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁴⁰ minimizando la función [9] calculando así los valores de E_0 y J definitivos.

5.2. Hidrólisis del Ni(II) en NaCl 1,0 M a 25 °C

Para el estudio de la hidrólisis del níquel se emplearon los siguientes niveles de reacciones [22] a la [24].



Los datos obtenidos $Z_B(\text{pH})$ para el sistema $H^+ - Ni(II)$, fueron analizados empleando el programa LETAGROP⁶¹, minimizando la función [11].

La **figura 9** muestra los resultados obtenidos, en términos de $Z_B(\text{pH})$, donde Z_B representa el número medio de moles de protones disociados por mol de ligando, empleando diversas concentraciones de metal **B**.

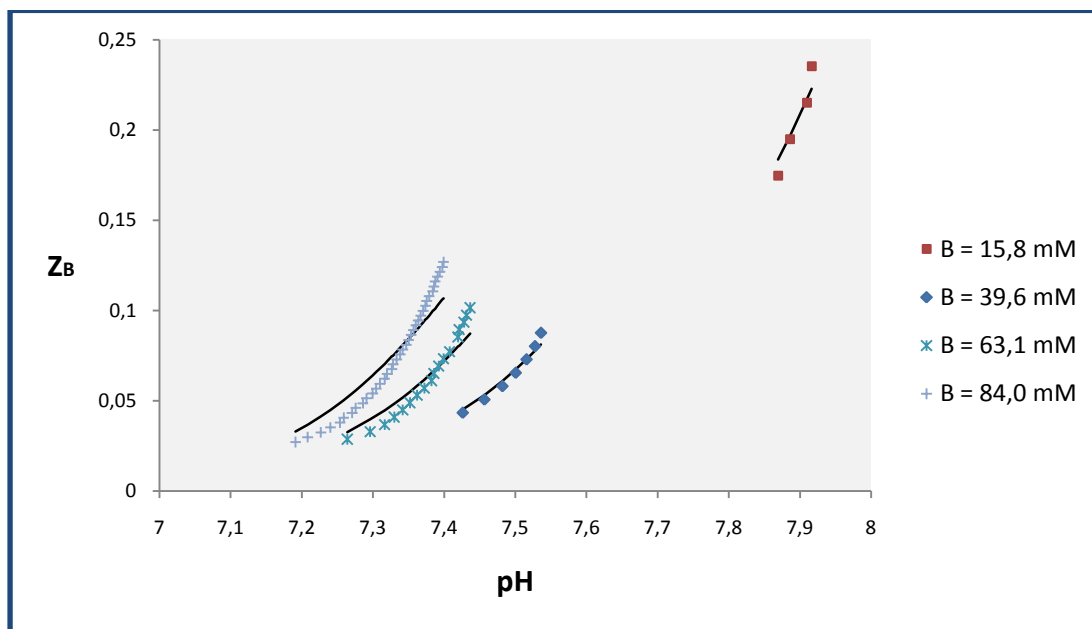


Figura 9. Número medio de moles de H^+ disociados por mol de metal (Z_B) en función del pH para diferentes concentraciones de metal **B**, en NaCl 1,0 M a 25°C.

El modelo final obtenido consiste en las especies $[Ni(OH)]^+$, $[Ni(OH)_2]$ y $[Ni_4(OH)_4]^{4+}$, el buen ajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales se aprecian en la **figura 9**, el modelo teórico fue construido considerando los valores de los logaritmos de las constantes de equilibrio dados en la **tabla 10**.

Tabla 10. Logaritmos de las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II), en el sistema $H^+ - Ni(II)$, obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	Log β_{pqr}
$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(OH)]^+ + H^+$	-9,4(1)
$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Ni(OH)_2] + 2H^+$	-16,94(4)
$4Ni^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Ni_4(OH)_4]^{4+} + 4H^+$	-27,73(3)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,0096

A partir de los valores mostrados en la tabla anterior, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies en términos del porcentaje de Ni(II) en función del pH, **figura 10**, para concentraciones de metal, 2,0 mM, 20,0 mM, 40,0 mM y 80,0 mM.

De las mismas se deduce que a $\text{pH} \leq 7,9$, el ion Ni^{2+} es la especie más abundante. Para una concentración de metal **B** = 2,0 mM se forman las especies $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$, en el intervalo $7,5 \leq \text{pH} \leq 7,9$, **figura 10 a)**. A medida que aumenta la concentración de metal **B** van desapareciendo las especies $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ para dar paso a la formación del tetrámero $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$.

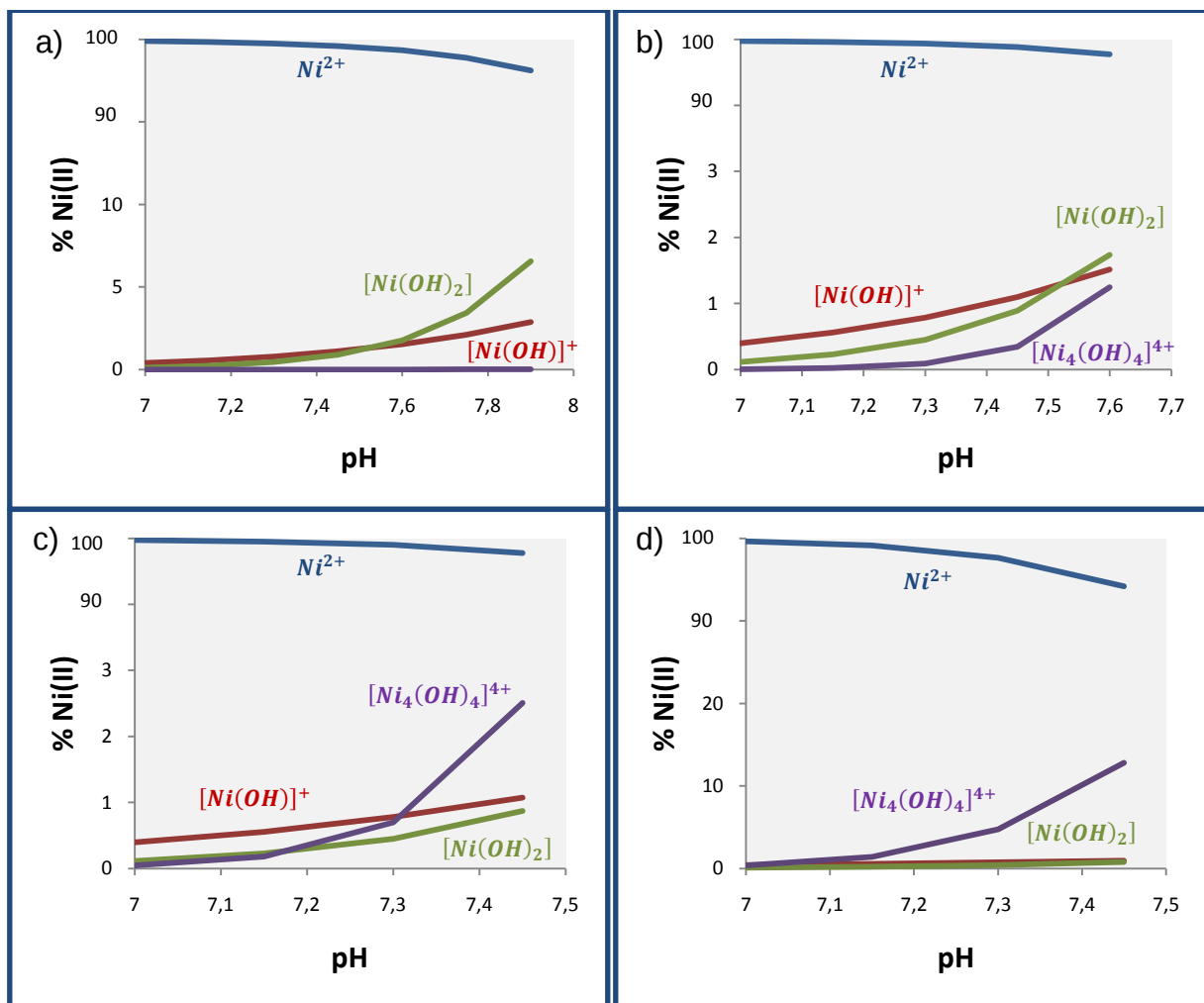


Figura 10. a) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 2,0$ mM. b) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 20,0$ mM. c) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 40,0$ mM. d) Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+ - Ni(II)$ para una concentración $B = 80,0$ mM.

Las **tablas 11 y 12** muestran a modo comparativo los complejos mono y polinucleares reportados en la bibliografía y los encontrados en este trabajo.

Tabla 11. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} para los complejos mononucleares reportados en la bibliografía a 25 °C y los obtenidos en este trabajo utilizando *fem*(H).

Medio	$\text{Log } \beta_{pq0}$			Referencia
	$[\text{NiOH}]^+$	$[\text{Ni}(\text{OH})_2]_{(ac)}$	$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	
KCl 3,00 M	<-10,50	–	–	12
NaClO_4 (0,25 – 1,00) M	-10,50(¿?)	–	–	9
NaClO_4 3,00 M	<-10,30	–	–	11
→ fuerza iónica=0 20°C KNO_3	-9,86(3)	–	–	10
Diluido	–	~ -19,00	-30,00(¿?)	13
NaCl 1,0 M	–	-17,02(2)	–	8
NaCl 1,0 M	-9,4(1)	-16,94(4)	–	Este trabajo

¿? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

Tabla 12. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} para los complejos polinucleares reportados en la bibliografía a 25 °C y los obtenidos en este trabajo utilizando *fem*(H).

Medio	$\text{Log } \beta_{pq0}$		Referencia
	$[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	
NaClO_4 3,00 M	<-9,50	-27,37(¿?)	11
NaClO_4 1,50 M	–	-27,05(4)	14
LiClO_4 3,00 M	–	-27,32(8)	15
LiClO_4 3,00 M / 0,1 mol fracción molar en dioxano	–	-27,11(8)	15
LiClO_4 3,00 M / 0,2 mol fracción molar en dioxano	–	-27,04(4)	15
NaCl 3,00 M	-9,30(¿?)	-28,42(¿?)	11
NaCl 3,00 M	<-10,50	-28,55(1)	12
NaCl 1,0 M	–	-27,73(3)	Este trabajo

¿? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

De la **tabla 11** podemos deducir que existe una marcada controversia en cuanto a los valores de los logaritmos de las constantes de formación de los complejos mononucleares reportados para este sistema, en particular la especie $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$, la cual tampoco fue encontrada en este trabajo. Para el caso del complejo neutro $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, el valor del logaritmo de la constante de formación es similar al reportado por Peñuela,⁸ en condiciones similares. Y para el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$, el logaritmo de la constante de formación obtenido en este trabajo es del mismo orden que los reportados por los otros autores y en particular es muy similar al obtenido por Perrin¹⁰ a pesar de haber trabajado en condiciones diferentes.

Para el caso de los complejos polinucleares, que se reúnen en la **tabla 12**, en este trabajo solo fue encontrado el tetrámero $[Ni_4(OH)_4]^{4+}$, y el logaritmo de la constante de formación obtenido es del mismo orden de magnitud que los reportados por los otros autores, a pesar de haber trabajado en condiciones diferentes.

5.3. Sistemas H^+ – ácido picolínico y H^+ – ácido dipicolínico

Las constantes de acidez para los sistemas H^+ – ácido picolínico y H^+ – ácido dipicolínico se determinaron mediante la siguiente reacción [25], utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁶¹



Donde $H_i C$ representa a los ligandos en estudio, siendo i el número de protones ácidos, $i = 1$ para el ácido picolínico e $i = 2$ para el ácido dipicolínico.

5.3.1. Sistema H^+ – ácido picolínico (HC)

Mediante el análisis de los datos, se calcularon los valores de pK_a para el sistema H^+ – ácido picolínico, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C, la **tabla 13** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 13. Valores de pK_a , para el sistema H^+ – ácido picolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	1,77(4)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,24(5)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,033

El primer valor de pK_a del ácido picolínico es 1,77, el cual corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico mientras que el segundo pK_a es 5,24 que corresponde a la desprotonación del grupo piridínico.

En la **tabla 14** se muestra a modo comparativo Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido picolínico, en diferentes condiciones experimentales de temperatura y medios iónicos y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 14. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido picolínico, en diferentes condiciones experimentales de temperatura y medios iónicos y los obtenidos en este trabajo.

Medio iónico	Concentración (M)	Temperatura (°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl	0,20	25	~1,000	5,190	17
KCl	3,00	25	0,100	5,530	28
KCl	3,00	25	1,260	5,620	29
NaNO ₃	1,00	20	1,690	5,340	27
NaNO ₃	0,50	25	0,870	5,180	26
NaClO ₄	0,10	25	1,030	5,220	19
NaClO ₄	0,10	25	1,600	5,440	20
NaClO ₄	0,50	25	0,860	5,170	21
NaClO ₄	0,50	25	1,040	5,270	22
NaClO ₄	3,00	25	1,990	5,930	23
KNO ₃	0,10	30	–	5,280	24
KNO ₃	0,15	25	0,880	5,184	25
NaCl	0,15	37	1,210	5,124	18
NaCl	1,00	25	1,77(4)	5,24(5)	Este trabajo

Nota: Los trabajos mostrados en la tabla anterior no reportan los errores en los valores de los pK_a .

Si observamos la **tabla 14** vemos que los valores de pK_a obtenidos en este trabajo tienen correspondencia con los valores reportados en bibliografía, considerando que las condiciones de trabajo empleadas en este trabajo de investigación fueron diferentes.

En la **figura 11**, se muestran los datos de $Z_C(pH)$, donde como ya se dijo antes Z_C representa el número medio de moles de protones disociados por mol de ligando. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 13**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

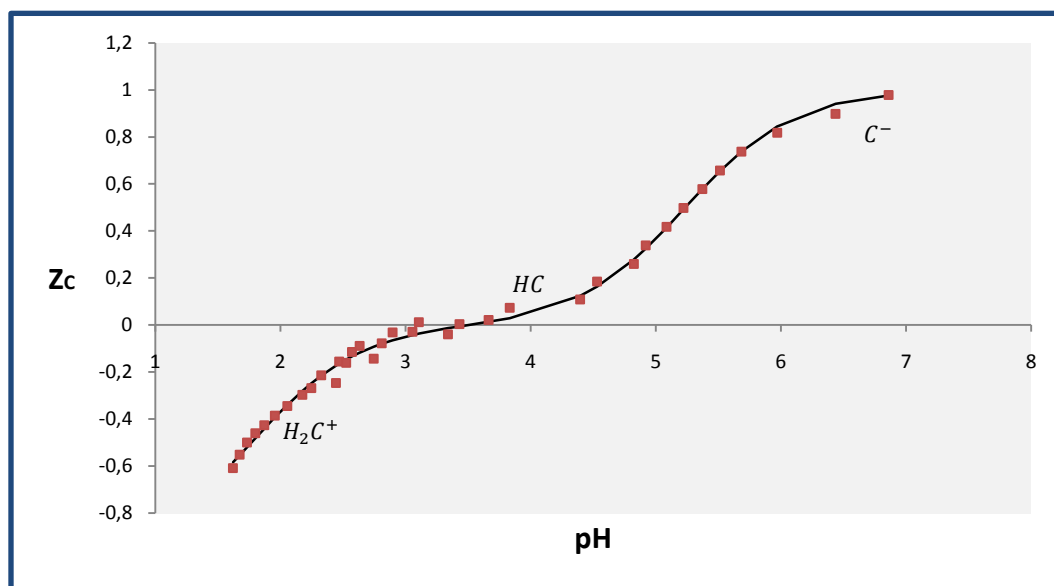


Figura 11. Datos de Z_C en función del pH para el sistema H^+ – ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25° C.

De la figura anterior se observa que el ácido picolínico pierde un protón a $pH > 2$ para convertirse en la especie HC , que a pH más básico pierde este segundo protón para transformarse en el ión C^- .

Empleando los valores de la **tabla 13**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para este sistema, **figura 12**.

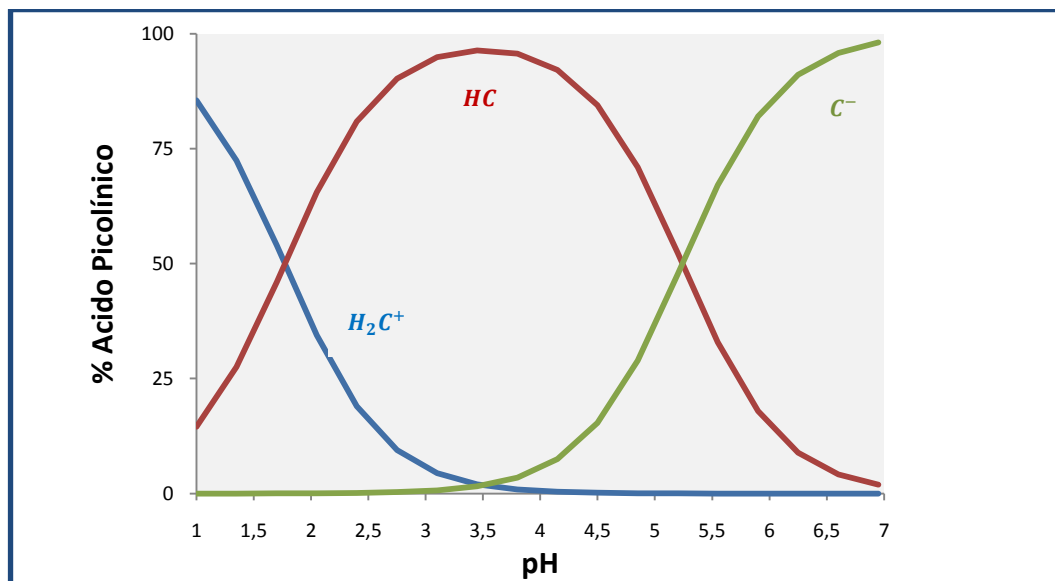


Figura 12. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ – ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25° C.

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H_2C^+ , mientras que la especie HC , es la más abundante entre pH 0,5 y 3,5. Por encima de valores de pH 4,5, la especie C^- predomina ampliamente. Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a reportados en la **tabla 13**, donde $pH = pK_a$.

5.3.2. Sistema H^+ – ácido dipicolínico (H_2C)

El análisis y de los datos $Z(pH)$, **figura 13**, se realizó similarmente al caso anterior, empleando el programa LETAGROP,⁶¹ utilizando el nivel de reacciones [25]. La **tabla 15**, muestran los resultados obtenidos en términos de pK_a , para el sistema H^+ – ácido dipicolínico.

Tabla 15. Valores de pK_a , para el sistema H^+ – ácido dipicolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	pK_a
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	2,29(2)
$HC^- \rightleftharpoons C^{2-} + H^+$	4,41(2)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,018

De la **tabla 15** se puede deducir que el $pK_a = 2,29(2)$ corresponde a la pérdida del protón de uno de grupos carboxílicos y el $pK_a = 4,41(2)$ corresponde a la deprotonación del grupo piridínico.

La **figura 13**, muestra los datos de $Z_c(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 15**. Al igual que en el caso anterior, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

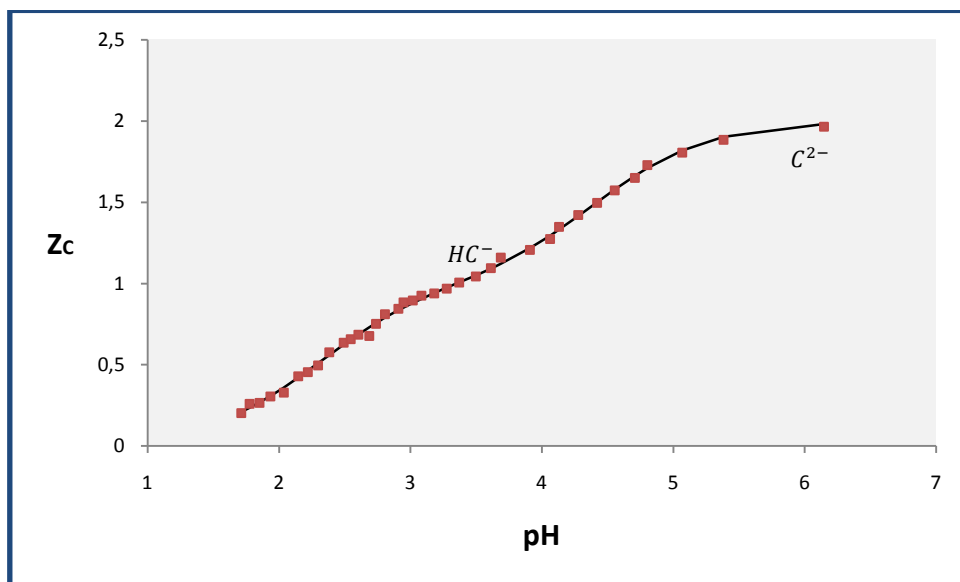


Figura 13. Datos de Z_c en función del pH para el sistema H^+ – ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25° C.

De la gráfica anterior se deduce, que en el intervalo $3 < pH < 3,5$, Z_c tiende a 1, debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2C , para formar HC^- . Mientras que a $pH > 3,5$, Z_c tiende a 2, lo que corresponde a la pérdida de dos protones para formar la especie C^{2-} .

A partir de los resultados de la **tabla 15** fue construido el diagrama de distribución de especies de este sistema, la **figura 14**.

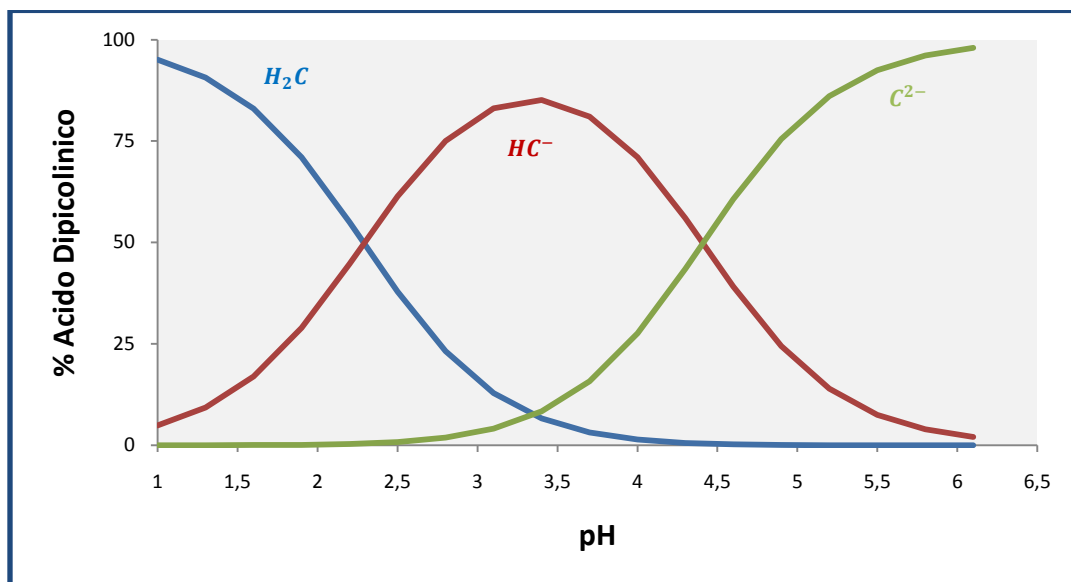


Figura 14. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ – ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25° C.

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H_2C , mientras que la especie HC^- , es la más abundante entre pH 1,5 y 3,5. Por encima de valores de pH 4, la especie C^{2-} predomina ampliamente. Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a reportados en la **tabla 15**.

En la **tabla 16**, se comparan los valores de pK_a obtenidos en este trabajo, con los reportados en la bibliografía.

Tabla 16. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido dipicolínico, en diferentes condiciones experimentales y los obtenidos en este trabajo.

Medio iónico	Concentración (M)	Temperatura (°C)	pK_{a2}	pK_{a3}	Referencia
KCl	3,00	25	2,570	4,680	29
KCl	0,20	25	2,040	4,560	30
KCl	0,10	30	2,150	4,760	31
KCl	1,00	25	2,096	4,424	38
KNO ₃	0,10	25	–	4,800	47
NaNO ₃	0,10	20	4,680	2,100	32
NaNO ₃	0,50	25	4,470	2,000	33
NaNO ₃	0,10	20	4,680	2,100	35
NaNO ₃	0,50	25	2,270	4,560	42
NaNO ₃	0,10	25	2,269	4,701	46
NaClO ₄	0,50	25	2,000	4,500	36
NaClO ₄	1,00	25	2,050	4,470	37
NaClO ₄	0,20	25	1,867	4,532	39
NaClO ₄	0,50	25	2,088	4,532	34
NaClO ₄	0,50	25	4,870	3,450	43
NaClO ₄	1,00	25	4,620	2,180	44
NaClO ₄	0,50	25	4,320	2,150	45
NaClO ₄	0,20	25	2,042	4,352	41
NaCl	0,10	30	1,650	4,560	40
NaCl	1,00	25	2,29(2)	4,41(2)	Este trabajo

Nota: Los trabajos mostrados en la tabla anterior no reportan los errores en los valores de los pK_a .

En la **tabla 16** vemos que los valores de pK_a obtenidos en este trabajo tienen correspondencia con los valores reportados en bibliografía, a pesar de haber empleado condiciones de trabajo diferentes.

En la **tabla 17** se muestra a modo comparativo los valores de pK_a de los ácidos picolínico y dipicolínico.

Tabla 17. Valores comparativos de pK_a , para los sistemas, H^+ – ácido picolínico y H^+ – ácido dipicolínico obtenidos en este trabajo, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Sistema	Reacción	pK_a	Dispersión $\sigma(Z_c)$
H^+ – ácido picolínico	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	1,77(4)	0,033
	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,24(5)	
H^+ – ácido dipicolínico	$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	2,29(2)	0,018
	$HC^- \rightleftharpoons C^{2-} + H^+$	4,41(2)	

Se observan diferencias entre ambos ligandos, lógicamente atribuido a las estructuras de ambos ácidos, **figura 15**. La presencia de un segundo grupo carboxílico en el ácido dipicolínico, hace que este tenga características más ácidas que el ácido picolínico. El primer pK_a del ácido dipicolínico no pudo ser determinado debido a la gran influencia de los potenciales de unión líquida que se presentan en esa región de pH, tan ácida.

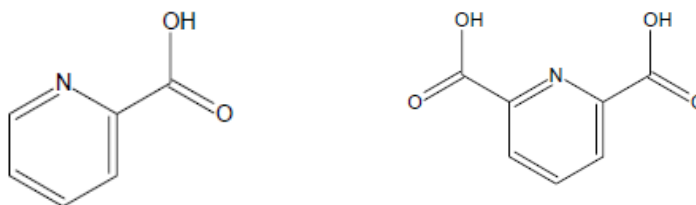
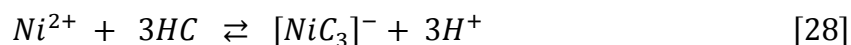
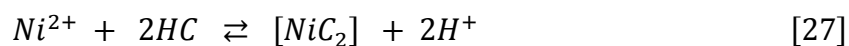
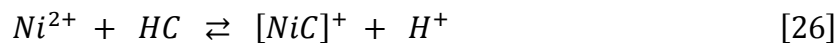


Figura 15. Estructuras moleculares de los ácidos picolínico y dipicolínico.

5.4. Sistemas $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ y $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$

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

Para el estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ se emplearon los siguientes niveles de reacciones [26] – [28].



Los datos fueron analizados utilizando las funciones de formación, $Z_C(pH)$, $Z_B(pH)$, $Z_{Cf}(pH)$ y $Z_{Bf}(pH)$, **figura 16**, empleando el programa LETAGROP⁶¹ y LETAGROP/FONDO.⁶⁵

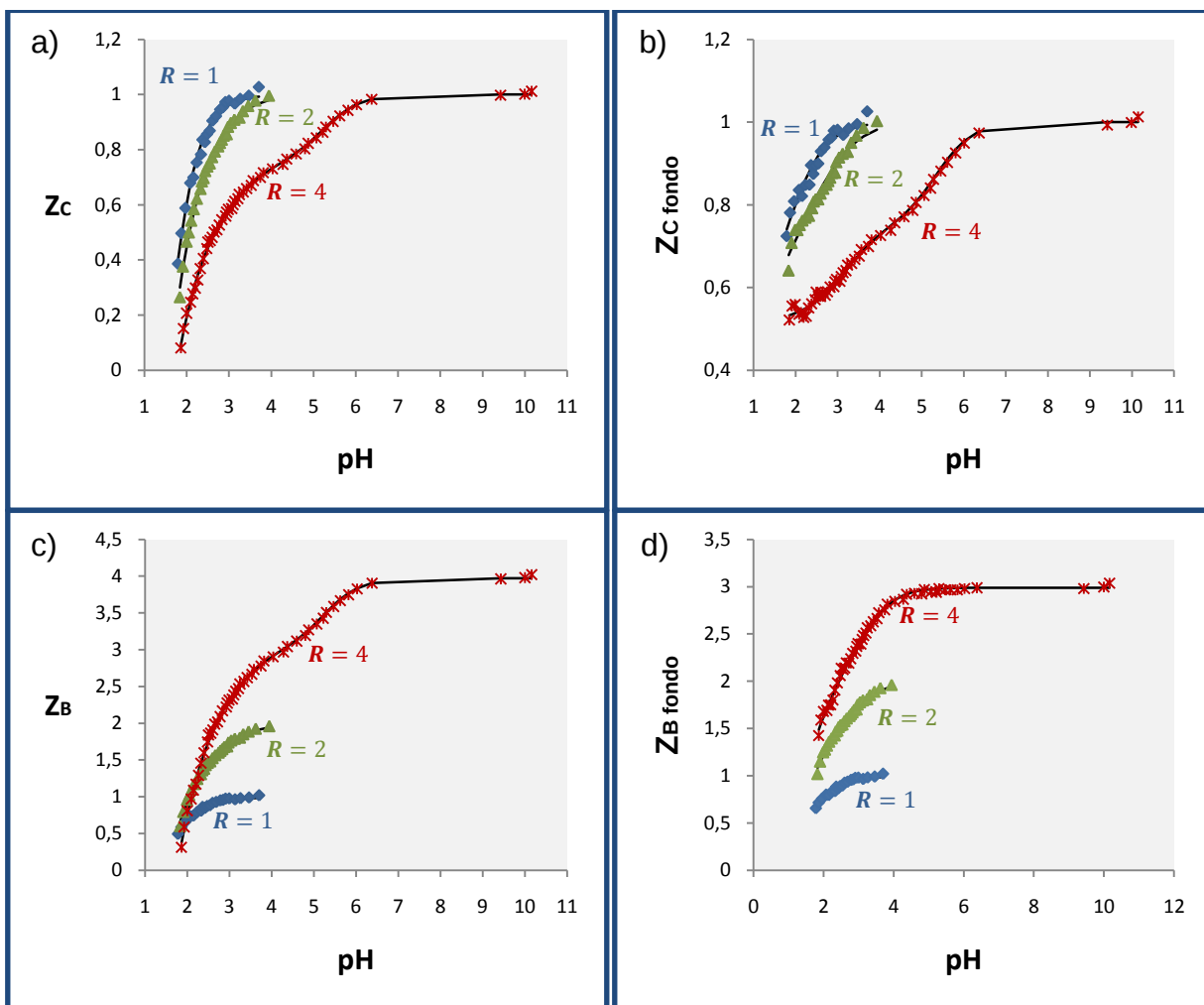


Figura 16. a) Datos de Z_C en función del pH; b) datos de $Z_{C \text{ fondo}}$ en función del pH; c) datos de Z_B en función del pH y d) datos de $Z_{B \text{ fondo}}$ en función del pH, para las diferentes relaciones ligando:metal R , empleadas para el estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$.

En la figura anterior se muestran los resultados para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$, para las diferentes relaciones ligando:metal R empleadas minimizando las funciones $Z_C(pH)$, $Z_{Cr}(pH)$, $Z_B(pH)$ y $Z_{Br}(pH)$. Como es usual los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida considerando la

formación de los complejos $[NiC]^+$, $[NiC_2]$ y $[NiC_3]^-$. Se observa una excelente correspondencia de los datos con el modelo de especies considerado.

En la **tabla 18** se muestra el modelo de especies y los valores de los logaritmos de las constantes de formación β_{pqr} obtenidos para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico.

Tabla 18. Complejos obtenidos en el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico con sus logaritmos de las constantes de formación, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	Log β_{pqr}			
	Z_B	Z_C	$Z_{B \text{ fondo}}$	$Z_{C \text{ fondo}}$
$Ni^{2+} + HC \rightleftharpoons [NiC]^+ + H^+$	1,59(5)	1,30(7)	1,59(5)	1,26(7)
$Ni^{2+} + 2HC \rightleftharpoons [NiC_2] + 2H^+$	2,12(5)	1,91(5)	2,12(5)	1,97(5)
$Ni^{2+} + 3HC \rightleftharpoons [NiC_3]^- + 3H^+$	1,47(6)	1,3(1)	1,47(6)	1,3(1)
Dispersión (σ)	0,049	0,025	0,049	0,028

Durante el análisis se consideraron distintas especies protonadas y los productos de hidrólisis del metal, como también las reacciones ácido – base del ligando, pero el modelo que mejor ajustaron los datos experimentales fue de suponer solo la presencia de los complejos $[NiC]^+$, $[NiC_2]$ y $[NiC_3]^-$, modelo similar al reportado en la bibliografía.

En la **tabla 19**, se muestra a modo comparativo los logaritmos de las constantes obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

Tabla 19. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportadas en la bibliografía del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ ⁷ y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones	Log β_{011} $[NiC]^+$	Log β_{012} $[NiC_2]$	Log β_{013} $[NiC_3]^-$	Referencia
NaNO ₃ 0,10 M a 20 °C	6,95(ϵ ?)	12,70(ϵ ?)	–	35
KNO ₃ 0,10 M a 25 °C	6,40(ϵ ?)	11,90(ϵ ?)	–	49
KNO ₃ 0,10 M a 25 °C	–	11,90(ϵ ?)	–	50
ϵ ? I = 0,00 M a 25 °C	7,63(ϵ ?)	12,45(ϵ ?)	–	51
ϵ ? I = 0,01 M a 25 °C	6,68(ϵ ?)	12,66(ϵ ?)	–	52
ϵ ? I = 0,02 M a 25 °C	5,90(ϵ ?)	11,30(ϵ ?)	–	53
NaCl 1,0 M a 25°C	6,83(5)	12,60(5)	17,19(6)	Este trabajo

ϵ ? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

Al comparar los logaritmos de las constantes de formación obtenidos en este trabajo, con los reportados en la bibliografía por diferentes autores, a pesar que las condiciones de trabajo no fueron las mismas, vemos que los valores obtenidos para las especies $[NiC]^+$ y $[NiC_2]$, tienen correspondencia con los reportados en la bibliografía. Se obtuvo la especie 3:1, la cual es un modelo diferente a los reportados en la bibliografía.

A partir de los valores de los logaritmos de las constantes de formación dados en la **tabla 18**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para este sistema, **figura 17**, tomando en cuenta diferentes concentraciones de metal **B** y distintas relaciones ligando:metal **R**.

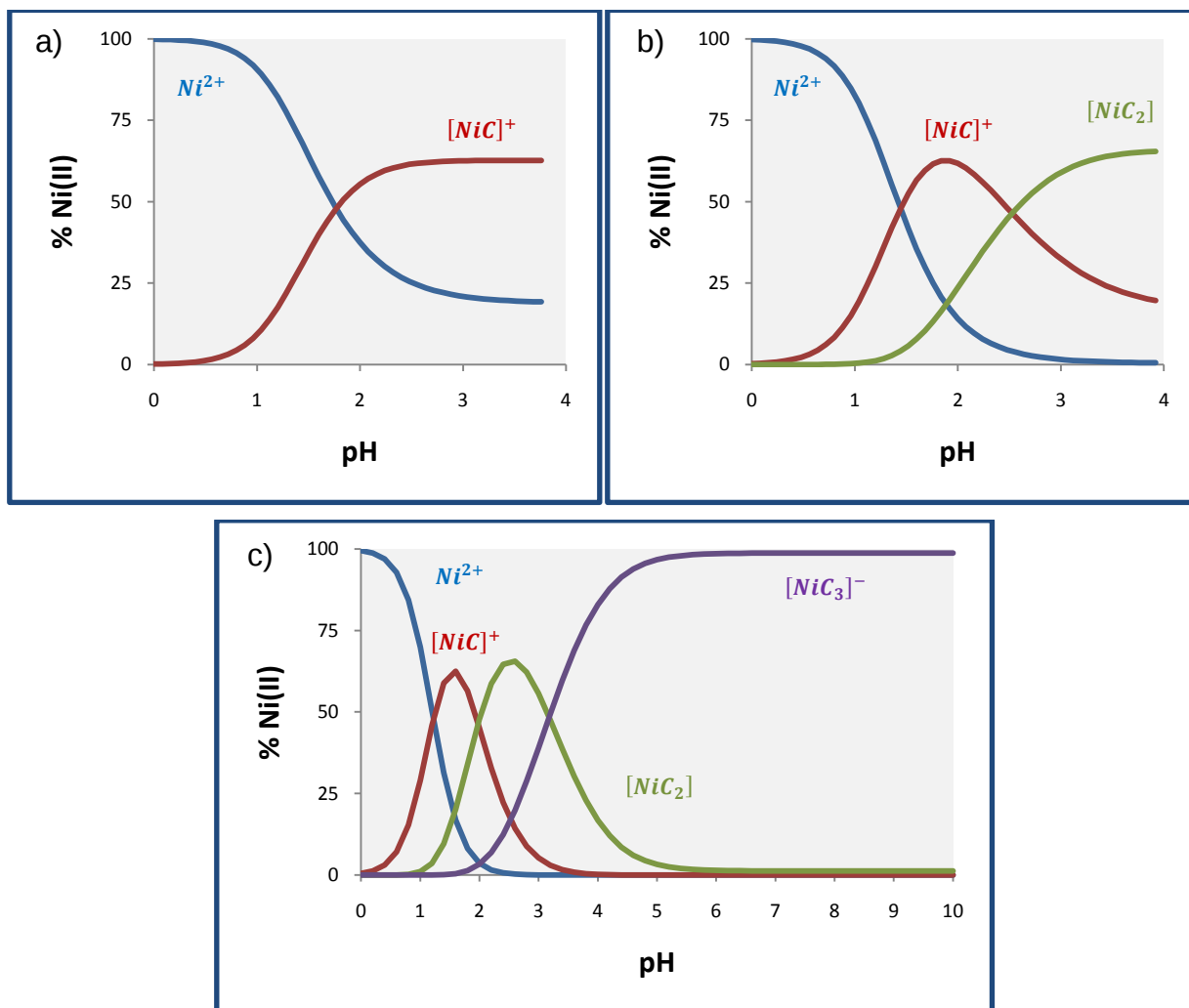
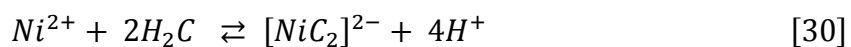
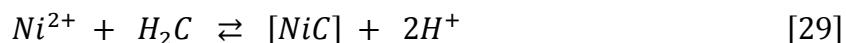


Figura 17. a) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 1$. b) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 2$. c) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 4$.

Se puede observar que el ion Ni^{2+} predomina en la zona más ácida, el complejo $[NiC]^+$ predomina en $1 \leq pH \leq 3,8$, **figura 17 a)**, las especies $[NiC_2]$ y $[NiC_3]^-$ son las más predominantes a medida que aumenta la relación ligando:metal.

5.4.2. Sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico

En el caso del sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico el análisis fue similar al caso anterior, los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP⁶¹ y LETAGROP/FONDO⁶⁵ empleado el siguiente esquema de reacciones [29] y [30].



Los datos fueron analizados utilizando las funciones de formación, $Z_B(pH)$, $Z_{Bf}(pH)$, $Z_C(pH)$ y $Z_{Cf}(pH)$ y **figura 18**. El modelo de especies y los valores de los logaritmos de las constantes de formación obtenidos de los complejos se encuentran resumidos en la **tabla 20**.

Tabla 20. Complejos obtenidos en el sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico con sus logaritmos de las constantes de formación, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	Log β_{pqr}			
	Z_B	Z_C	$Z_{B \text{ fondo}}$	$Z_{C \text{ fondo}}$
$Ni^{2+} + H_2C \rightleftharpoons [NiC] + 2H^+$	1,16(7)	1,31(5)	1,49(6)	1,32(6)
$Ni^{2+} + 2H_2C \rightleftharpoons [NiC_2]^{2-} + 4H^+$	1,4(1)	1,7(1)	2,1(1)	1,7(1)
Dispersión (σ)	0,047	0,034	0,057	0,037

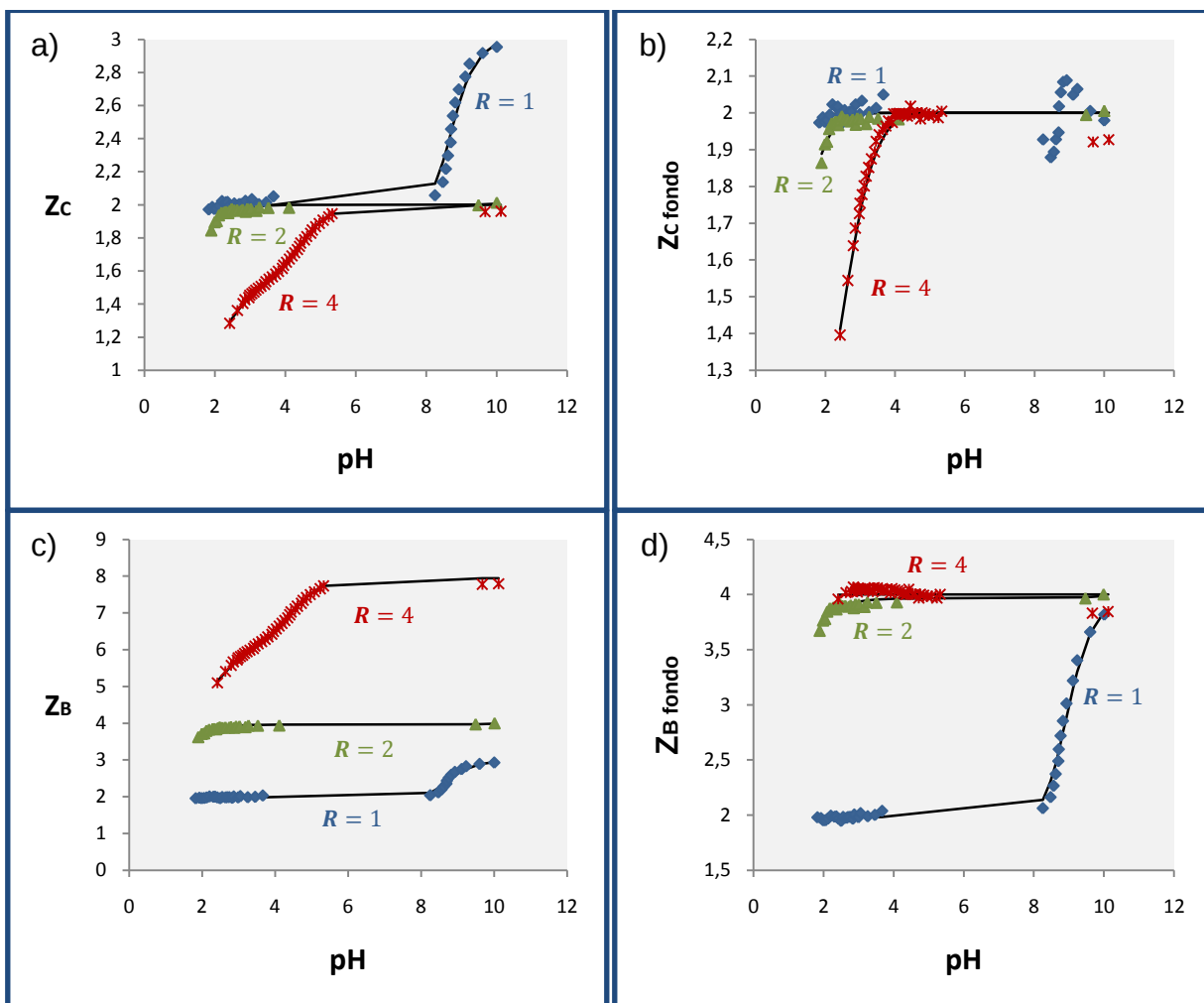


Figura 18. a) Datos de Z_C en función del pH; b) datos de Z_C fondo en función del pH; c) datos de Z_B en función del pH y d) datos de Z_B fondo en función del pH, para las diferentes relaciones ligando:metal R , empleadas, para el estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$.

En la figura anterior se muestran los resultados para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$, para las diferentes relaciones ligando:metal R empleadas minimizando las funciones $Z_B(pH)$, $Z_{Bf}(pH)$, $Z_C(pH)$ y $Z_{Cf}(pH)$. Al igual que el caso anterior los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida

considerando la formación de los complejos $[NiC]$ y $[NiC_2]^{2-}$, se observa una excelente correspondencia de los datos con el modelo de especies considerado.

A partir de los valores de los logaritmos de las constantes de formación dados en la **tabla 20**, fueron construidos los correspondiente diagramas de distribución de especies, **figura 19** para diferentes concentraciones de metal **B** y distintas relaciones ligando:metal **R**.

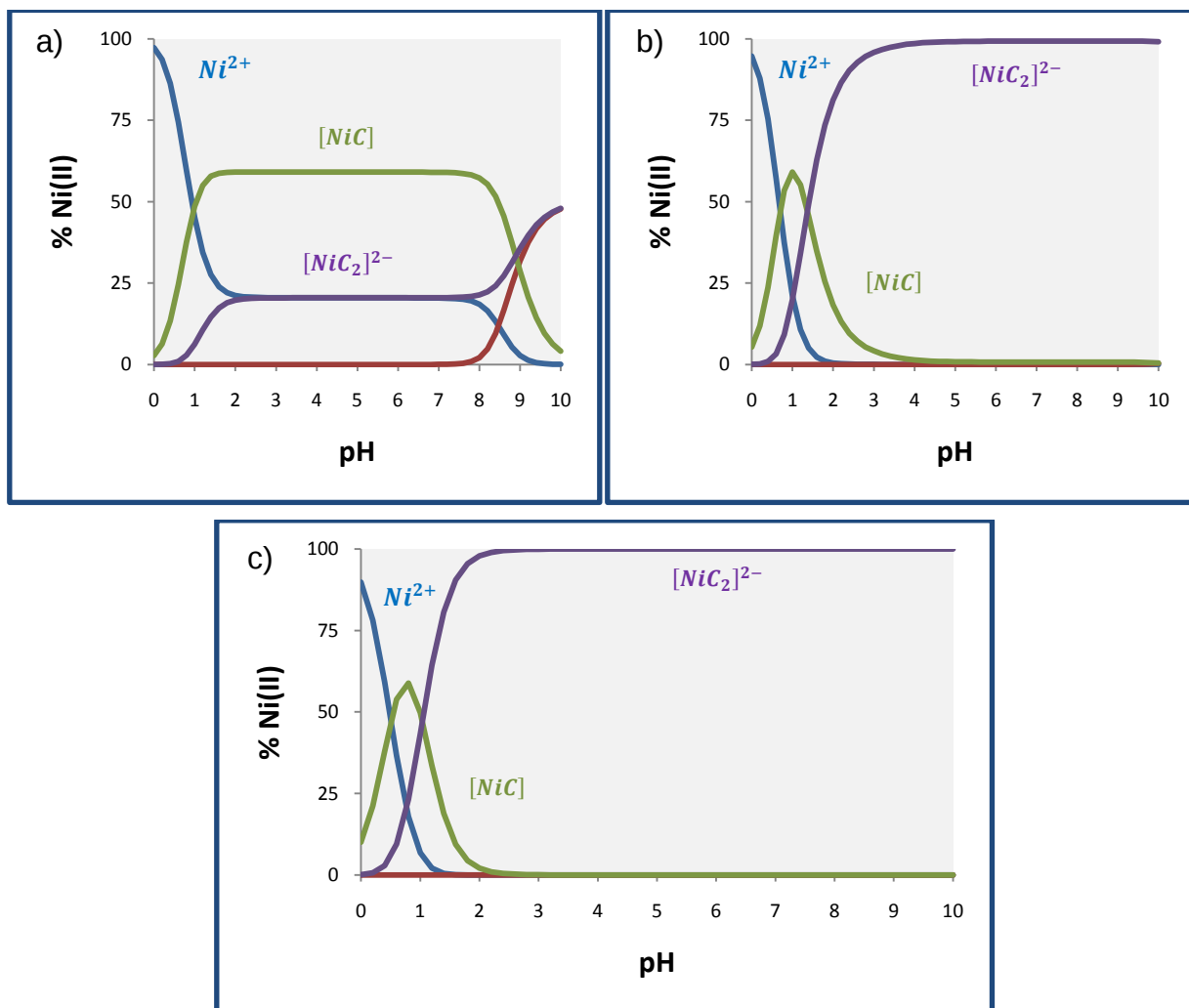


Figura 19. a) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 1$. b) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 2$. c) Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25 °C, para una concentración $B = 2$ mM, $R = 4$.

Aquí vemos que el ion Ni^{2+} predomina en la zona más ácida y entre $0,5 \leq pH \leq 9$ predomina el complejo $[NiC]$, **figura 19 a**). A medida que aumenta la relación ligando:metal el complejo $[NiC_2]^{2-}$ se convierte en la especie más abundante.

A modo comparativo en la **tabla 21** se muestran los logaritmos de las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico.

Tabla 21. Logaritmos de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico ⁷ y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones	Log β_{011}	Log β_{012}	Referencia
KCl 0,1M / 30 °C	8,00(¿?)	14,10(¿?)	31
KNO ₃ 0,10 M / 20 °C	8,18(¿?)	15,52(¿?)	56
KNO ₃ 0,10 M / 25 °C	5,60(¿?)	—	54
NaNO ₃ 0,10 M / 20 °C	6,95(¿?)	13,50(¿?)	35
NaClO ₄ 0,20 M / 25 °C	7,05(¿?)	13,72(¿?)	55
NaCl 1,0 M a 25°C	7,86(7)	14,8(1)	Este trabajo

¿? Los errores de los logaritmos de las constantes de formación no fueron reportados.

Los logaritmos de las constantes de formación obtenidos son similares a los reportados en la bibliografía, a pesar de haber empleado condiciones diferentes de trabajo.

A modo de establecer una comparación interesante entre los complejos formados por el Ni(II) y los ligandos ácido picolínico y ácido dipicolínico, en la **tabla 22**, se reúnen los resultados obtenidos en este trabajo, para ambos sistemas.

Tabla 22. Tabla comparativa, complejos obtenidos con sus logaritmos de las constantes de formación, para los sistemas $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ y $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$, obtenidos en este trabajo.

Sistema	Complejo	Log β_{pqr}
$H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$	$[NiC]^+$	6,83(5)
	$[NiC_2]$	12,60(5)
	$[NiC_3]^-$	17,19(6)
$H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$	$[NiC]$	7,86(7)
	$[NiC_2]^{2-}$	14,8(1)

Se observa que el ácido picolínico actúa como ligando más quelatante que el ácido dipicolínico. El ácido picolínico es capaz de formar tres especies con los logaritmos de las constantes de formación más elevados que los de las especies similares formadas con el ácido dipicolínico, esto puede atribuirse a la diferencia estructural entre ambos ligandos, **figura 15**.

6. CONCLUSIONES

- Se lograron determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido picolínico y ácido dipicolínico, siendo estos $pK_{a1} = 1,77(4)$ y $pK_{a2} = 5,24(5)$ para el ácido picolínico; y $pK_{a2} = 2,29(2)$ y $pK_{a3} = 4,41(2)$ para el ácido dipicolínico.
- Se logró determinar los logaritmos de las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II) empleando mediciones de $fem(H)$ obteniendo las siguientes especies $[Ni(OH)]^+$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = -9,4(1)$), $[Ni(OH)_2]$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = -16,94(4)$) y $[Ni_4(OH)_4]^{4+}$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = -27,73(3)$).
- Mediante mediciones de fuerzas electromotrices $fem(H)$, se lograron obtener los logaritmos de las constantes de formación de los complejos de los sistemas $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ y $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$ en disolución acuosa de NaCl 1,0 M a 25 °C, utilizando como herramienta los programas LETAGROP y LETAGROP/FONDO. Para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico}$ las especies encontradas fueron $[NiC]^+$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = 6,83(5)$), $[NiC_2]$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = 12,60(5)$) y $[NiC_3]^-$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = 17,19(6)$), en el caso del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$ las especies encontradas fueron $[NiC]$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = 7,86(7)$) y $[NiC_2]^{2-}$ ($\text{Log } \beta_{pqr} = 14,8(1)$).

7. BIBLIOGRAFÍA

1. John Emsley, Nature's Building Blocks. <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Ni.htm>. (Nov. 2008).
2. A. Mottana, R. Crespi, G. Liborio, *Minerales y Rocas, guías de la naturaleza*. Barcelona, Editorial GRIJALBO, 608 p. (1999).
3. <http://www.pdvsa.com/lexico/museo/minerales/image/niquel.gif>, PDVSA – INTEVEP (1997).
4. F. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 5° Ed., Limusa, México (1988).
5. M.E. Weeks, *Historia de los Elementos Químicos*, Imprenta Clarasó, Villarroel, 17, Barcelona (1949).
6. http://eleconomista.com.mx/files/imagecache/nota_completa/Niquel.jpg, (Marzo 2010).
7. L. Petit, K. Owell, Stability constants database, *IUPAC and Academis Software*, Londres, (1999).
8. J. Peñuela. *Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los ácidos oxálico y malónico en solución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2009).
9. J.A. Bolzan, *An. Asoc. Quim. Argent.* 52, 183 (1964)
10. D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3644 (1964).

11. K.A. Burkov, *Acta Chem. Scand*, 19, 14 (1965).
12. H. Ohtaki, G. Biederman, *Bull. Chem.Soc.Japan*, 44, 1822,(1971).
13. Gayer y Garret, *J. Am., Chem. Soc*, 71, 2973 (1949).
14. G.B. Kolski, N.K. Kildahl, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211 (1969).
15. Kawai T., Otsuka H., Ohtaki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753 (1973).
16. Wade, L.G. Química Orgánica. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
17. E. Kiss, K. Petrohan, D. Sanna, E. Garriba, *Polyhedron*, 19, 55 (2000).
18. J. Findlow, J. Duffield, D. Williams, *Chem. Speciation Bioavail.*, 2, 3 (1990).
19. S. Eberle, W. Robel, *Inorg. & nucl. Chem.* (1970), 32, 109.
20. S. Takata, E. Kyuno, R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc, Jpn*, (1968), 41, 2416.
21. T. Gritman, M. Goedven, G. Choppin, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 39. 2021 (1977).
22. F. Bertín, G. Thomas, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1255 (1968).
23. H. Matsui, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 55, 461 (1982).
24. S. Singh, J. Tandon, *Indian J. Chem.*, 13, 1221(1975).

25. K. Jarring, B. Holmberg, *Inorg. Chem.*, 27, 1363, 2531 (1988).
26. R. Sharff, M. Paris, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3184 (1968).
27. Y. Couturier, C. Pitetfaux, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1, 72 (1986).
28. G. Torres. *Estudios de los complejos de vanadio (IV) ácido picolínico por medio de medidas de fuerzas electromotrices* (KCl 3,0 M, 25 °C). TEG. Esc. Quim., Fac. de Ciencias, UCV. (2006).
29. V. Lubes, *J. of Solution Chem.*, 34, 8, 899 (2005).
30. P. Buglyó, D.C. Crans, E.M. Nagy, R.L. Lindo, L. Yang, J.J. Smee, W. Jin, Lai-Har Chi, M.E. Godzala III, G.R. Willsky, *Inorg. Chem.* (1988), 44, 5416, (2005).
31. R. Tichane, W. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1293 (1957).
32. C. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, 79, 1229 (1964).
33. R. Scharff, M. Paris, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3184 (1968).
34. A. Napoli, *Talanta*, 15, 189 (1968).
35. G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 43, 414 (1960).
36. I. Grenthe, E. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 23, 611 (1969).
37. K. Bridger, R. Patel, E. Matijevic, *Polyhedron*, 1, 269 (1982).

38. B. Szpoganicz, A. Martel, *Inorg. Chem.*, 23, 4442 (1984).
39. du Preez, H. Rohwer, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 975 (1984).
40. E. Rizkalla, M. Antonius, S. Anis, *Inorg. Chim. Acta*, 96, 171 (1985).
41. du Preez, B. Van Brecht., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 253 (1989).
42. C. Petitfaux, R. Fauraise, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 914 (1972).
43. L. Campanella, G. D'Angelis, A. Napoli, *Bull. Soc. Chim. Belges.*, 81, 489 (1972).
44. S. Funahashi, K. Haraguchi, M. Tanaka, *Inorg. Chem*, 16, 1349 (1977).
45. E. Chiacchierini, G. D'Ascenzo et al., *Ann. Chim. (Rome)*, 67, 195 (1977).
46. S. Aizawa, T. Natsume, K. Hatano et al., *Inorg. Chim. Acta*, 248, 215 (1996).
47. I. Ahmed, O. El-Roudi, A. Boraie, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 386 (1996).
48. T.K. Prasad, M.V. Rajasekharan, *Polyhedron*, 26, 1364 (2007).
49. K. Suzuki, M. Yasada, K. Yamasaki, *J. Phys. Chem.*, 61, 229 (1957).
50. K. Zukim, O. Asuda, K. Amasaki, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 61, 231 (1957).
51. P. Lumme, *Suomen Kem.*, B30, 176; 182; 194 (1957).

52. R. Green, H. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4896; 79, 5608 (1956).
53. F. Holmes, W. Crimmin, *J. Chem. Soc.*, 1175; 3467 (1955).
54. I. Ahmed, O. El-Roudi, A. Boraie, *J. Chem. Eng. Data.*, 41, 386 (1996).
55. du Preez, B. Rohwer et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 975 (1984).
56. G. Anderegg, E. Bottari, *Helv. Chim. Acta*, 48, 8887 (1965).
57. F. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*. 1^{era} Edición (1961).
58. G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
59. L.G. Sillén: Master Variables and Activity Scales, *Advances in Chemistry Series.*, 65(3), 45, (1967).
60. A. Lander, *Complejos de vanadio(V). Sistema VO₂⁺-treonina (KCl 3,0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Quim., Facultad de Ciencias, UCV (2007).
61. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
62. R. Hernández, *Estudio de formación de complejos de Ni(II) con los aminoácidos: prolina, glicina, α -alanina y β -alanina, mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M, 25 °C*. Sem. Investigación-TEG, Esc. Quim., Facultad de Ciencias, UCV (2010).

63. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Quinta edición. Longman Scientific & Technical. Reino Unido (1989).
64. Martell, A. E.; Smith, M.; Motekaitis, R. J.; NIST Critical stability constants of metal complexes database, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 1993.
65. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. Chinae, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).