

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



ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON
ACIDO DIPICOLINICO Y LOS AMINOÁCIDOS: ÁCIDO ASPARTICO, ÁCIDO
GLÚTAMICO, HISTIDINA Y CISTEÍNA MEDIANTE MEDIDAS DE *fem*(H) EN NaCl 1,0
M A 25 °C

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Br.Juseth A. Ortega L.,
para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Mayo 2011

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

“ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON ACIDO DIPICOLINICO Y LOS AMINOÁCIDOS: ÁCIDO ASPARTICO, ÁCIDO GLÚTAMICO, HISTIDINA Y CISTEÍNA MEDIANTE MEDIDAS DE $f_{em}(H)$ EN NaCl 1.0 M A 25 °C”

Presentado por el Br. Juseth A. Ortega L.; certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor UCV)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor USB)

Dr. Felipe Brito
(Jurado)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

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, 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 que presenta

“ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON ACIDO DIPICOLINICO Y LOS AMINOÁCIDOS: ÁCIDO ASPARTICO, ÁCIDO GLÚTAMICO, HISTIDINA Y CISTEÍNA MEDIANTE MEDIDAS DE $fem(H)$ EN NaCl 1.0 M A 25 °C”

el Br. Juseth A. Ortega L.; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Universidad Simón Bolívar (USB), bajo nuestra dirección durante el año 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2011

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi (Tutor)

Dr. Vito Lubes (Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo fueron estudiados los siguientes sistemas:

H^+ - ácido dipicolínico

H^+ – ácido aspártico

H^+ – ácido glutámico

H^+ – cisteína

H^+ – histidina

H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico – ácido aspártico

H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico - ácido glutámico

H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico - cisteína

H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico - histidina

por medio de medidas de fuerza electromotriz $fem(H)$ a 25°C y en NaCl 1,0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP y LETAGROP/FONDO.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

Tabla a. Valores de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ - ácido dipicolínico (H_2C), en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2,43(2)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6,98(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,024

Tabla b. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - ácido aspártico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	2,08(3)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-3,76(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,15(4)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,033

Tabla c. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - ácido glutámico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	2,27(3)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-4,15(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,51(4)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,029

Tabla d. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - cisteína, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	1,98(7)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-8,50(6)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-19,5(1)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,046

Tabla e. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - histidina, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	6,33(1)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	8,54(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,08(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,019

Tabla f. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2C$ – ácido aspártico, en NaCl 1,0 M a 25°C (donde H_2C = ácido dipicolínico).

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C fondo
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)H_2L + 2H^+$	6,04(4)	6,20(4)	6,06(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)HL^- + 3H^+$	2,44(4)	2,59(3)	2,67(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)L^{2-} + 4H^+$	-4,08(6)	-3,90(6)	-3,59(7)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)L(OH)^{3-} + 5H^+$	-14,67(8)	-14,58(9)	-13,87(9)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,060	0,051	0,087

Tabla g. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2C$ – ácido glutámico, en NaCl 1,0 M a 25°C (donde H_2C = ácido dipicolínico).

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)H_2L + 2H^+$	5,41(6)	5,49(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)HL^- + 3H^+$	1,20(5)	1,27(4)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)L^{2-} + 4H^+$	-5,74(6)	-5,68(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)L(OH)^{3-} + 5H^+$	-15,78(7)	-15,72(6)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,064	0,055

Tabla h. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2C$ – cisteína, en NaCl 1,0 M a 25°C (donde H_2C = ácido dipicolínico).

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)H_2L + 2H^+$	4,68(6)	4,50(6)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)HL^- + 3H^+$	-2,0 máx -1,5	-2,4 máx -1,7
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)L^{2-} + 4H^+$	-6,80(5)	-6,97(5)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,116	0,107

Tabla i. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2C - \text{histidina}$, en $NaCl$ $1,0$ M a $25^\circ C$ (donde $H_2C = \text{ácido dipicolínico}$).

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni(C)L^- + 3H^+$	-1,2 máx -0.9	-1,2 máx -0.9
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni(C)L(OH)^{2-} + 4H^+$	-10,8(2)	-10,8(2)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,100	0,101

INDICE	Pag.
SÍMBOLOS	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Generalidades del Níquel	3
1.2 Química del Níquel (II)	5
1.3 Química de los ligandos	7
1.3.1 Acido dipicolínico	7
1.3.2. Los aminoácidos	9
1.3.3. Clasificación de los aminoácidos	10
1.3.3.1. Ácido aspártico	11
1.3.3.2. Ácido glutámico	13
1.3.3.3. Cisteína	15
1.3.3.4. Histidina	16
1.4. Complejos de Ni(II)	18
1.4.1. Complejos de Ni(II) con ácido aspártico	18
1.4.2. Complejos de Ni(II) con ácido glutámico	19
1.4.3. Complejos de Ni(II) con cisteína	20
1.4.4. Complejos de Ni(II) con histidina	21
1.4.5. Complejos de Ni(II) con ácido dipicolínico	22
2. FUNDAMENTO TEORICO	23
2.1. Ley de acción de masas	23
2.2. Escala de actividades y constantes de formación	23
3. OBJETIVOS	27
3.1. Objetivo general	27
3.2. Objetivos específicos	27
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida	28

4.1.1. Reactivos	28
4.1.2. Disoluciones	28
4.1.3. Instrumentos de medida	29
4.2. Medidas de $fem(H)$	30
4.3. Procedimiento de medida	31
4.4. Procedimiento para la determinación de la concentración Ni(II)	32
4.5. Análisis de los datos	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	35
5.1. Determinación de los parámetros E0 y J	35
5.2. Sistemas H ⁺ - ligando	36
5.2.1. Sistema H ⁺ - ácido dipicolínico	37
5.2.2. Sistema H ⁺ - ácido aspártico	39
5.2.3. Sistema H ⁺ - ácido glutámico	42
5.2.4. Sistema H ⁺ - cisteína	44
5.2.5. Sistema H ⁺ - histidina	47
5.3. Sistema H ⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido aspártico	50
5.4. Sistema H ⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido glutámico	54
5.5. Sistema H ⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– cisteína	57
5.6. Sistema H ⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– histidina	61
6. CONCLUSIONES	66
7. BIBLIOGRAFIA	67
8. ANEXOS	75

SÍMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de protones H^+ , metal Ni^{+2} y ligandos H_2C y (H_iL) $i = 1,2$
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de protones H^+ , metal Ni^{+2} y ligandos H_2C y (H_iL) $i = 1,2$
H_2C	Forma abreviada del ácido dipicolínico
H_iL $i = 1,2$	Forma abreviada de los ligandos aspártico, glutámico, cisteína e histidina
β_{pqrs}	Constante de estabilidad de um complejo $H_p(Ni)_q(H_2C)_r(H_iC)_s^{p+q+r+s}$, brevemente (p, q, r, s)
C_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r, s)
$fem(H)$	Fuerzas electromotrices (electrodo de vidrio, EV)
E	Potencial (mV), pila [5]
E_o	Potencial estándar (mV)
EV	Electrodo de vidrio
$\{H\}$	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 0,1 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila [5]
$\{mi\}$	Medio iónico inerte NaCl 1,5 M
M, mM	mol/L, milimol/L
ns, np	nº de experimentos, nº de puntos en un experimento
nk	nº de complejos
pH	$-\log h$

{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte Na(Cl, OH) 0,1 M
Pila [5]	REF// S / EV
REF	Semipila de referencia, pila [5]
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
S	Disolución problema en la celda de reacción, pila [5]
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_c	Nº medio de moles de H^+ disociados por mol de ligando (H_2C)
Oth	Otro método
Cal	Calorimetría
RMN	Resonancia magnética nuclear
Vlt	Medida de voltaje

INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del Níquel

El níquel cuyo símbolo químico es Ni y su número atómico es 28, es un metal duro, el cual posee un color blanco plata y tiene propiedades típicamente metálicas. Su conductividad térmica y eléctrica es elevada, funde a 1452° C. Es ferromagnético aunque no tanto como el hierro y moderadamente electropositivo.¹ En forma compacta el níquel es muy estable al aire y al agua. Los ácidos diluidos lo disuelven, pero más lento que al hierro.² Fue descubierto en Suecia por Alex Frederik Cronstedt, en 1722 y fue encontrado en una mina de cobalto.³

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

Tabla 1. Propiedades más características del Níquel.⁴

Nombre	Níquel
Símbolo químico	Ni
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
Descubridor	Alex Cronstedt 1751

Además de los compuestos simples o sales, el níquel forma una variedad de compuestos de coordinación o complejos.

Es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. El níquel se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales. También, está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, el petróleo y en el carbón.⁴

El níquel no se encuentra como mineral puro en la naturaleza a menos que sea en meteoritos de hierro, y debe haber una considerable concentración del mismo en el núcleo de la corteza terrestre. Generalmente, se puede encontrar níquel en combinación con el azufre, arsénico y antimonio (millerita, NiS; Cu-Fe-Ni, NiAs).

La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También es importante en monedas como sustituto de la plata. Por otra parte, se puede decir que como metal es un poderoso catalizador; las sales son mucho menos eficaces.²

De todos los elementos de transición del periodo 4 la bioquímica del níquel es la que menos se comprende. Se sabe que el elemento está presente en algunos sistemas enzimáticos en forma de complejos. También, ciertos árboles tropicales concentran níquel hasta tal punto que llega a constituir cerca del 15% de su masa seca.⁵

La exposición al níquel metal y sus compuestos solubles no debe superar los 0,05 mg/cm³ medidos en niveles de níquel equivalente para una exposición laboral de 8 horas diarias y 40 semanales. Los vapores y el polvo de sulfuro de níquel se sospecha que sean cancerígenos.

El carbonilo de níquel (Ni(CO)₄), generado durante el proceso de obtención del metal, es un gas extremadamente tóxico.

Las personas más sensibles pueden manifestar alergias al níquel. La cantidad de níquel admisible en productos que puedan entrar en contacto con la piel está regulada en la Unión Europea.

1.2. Química del Níquel (II)

El níquel divalente, constituye la valencia predominante de este metal, y es la que posee todas las sales sencillas.

Al estado divalente, el níquel forma un gran número de compuestos. En solución acuosa, el estado de oxidación dos es el único estado importante del níquel y se exceptúan unos pocos complejos en los cuales el metal se halla en otros estados de oxidación, el Ni (II) es también el único estado de oxidación importante en la química de sus soluciones no acuosas.¹

En cuanto a la estereoquímica, los complejos de níquel (II) suelen ser octaédricos; sin embargo, unos cuantos son cuadrados planos, y otros aun menos abundantes, son tetraédricos. Son varios los factores que determinan la estereoquímica, pero uno en particular es la energía de estabilización del campo cristalino (EECC).⁵

Los únicos complejos comunes de níquel (II) que presentan una estructura tetraédrica son los iones tetrahalogenonicolato (II); ya que, se forman con ligantes grandes, con carga negativa y campo débil. Al ser grandes y tener carga negativa, estos complejos tienen una repulsión electrostática considerable entre ligantes vecinos, y es por ello que se prefieren cuatro ligantes en lugar de seis.

En la **tabla 2** se reúne toda la información sobre la formación de especies mononucleares de níquel (II).

Tabla 2. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos mononucleares) a 25 °C.⁶

$\log \beta_{\text{pq0}}$				
Medio	$[\text{NiOH}]^+$	$[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{ac})]$	$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	Ref.
NaCl 1,0 M	-	-17,02(2)	-	6
0,25 M – 1,0 M NaClO_4	-10,5			7
→0 20°C KNO_3	-9,86			8
3,00 M NaClO_4	<-10,3			9
3,00 M KCl	<-10,5			10
Dil		~ -19	-30	11
NaCl 1,0 M	-9,4(1)	-16,94(4)	–	12

Nota: Los errores de las *constantes* no fueron reportados

Se puede observar que existe cierta discrepancia en los valores de las especies mononucleares reportadas.

En la **tabla 3**, se reúne toda la información concerniente a las hidroxoespecies polinucleares del Ni^{2+} .⁶

Tabla 3. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos polinucleares) a 25 °C.⁶

$\log \beta_{\text{pq0}}$			
Medio	$[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	Ref.
3,00 M NaClO_4	<-9,5	-27,37	9
3,00 M NaCl	-9,3	-28,42	9
3,00 M NaCl	<-10,5	-28,55	10
1,50 M NaClO_4	-	-27,03	13
3,00 M LiClO_4	-	-27,32	14
3,00 M LiClO_4 / 0,1 mol fracción molar en dioxano	-	-27,11	14
3,00 M LiClO_4 / 0,2 mol fracción molar en dioxano	-	-27,04	14
NaCl 1,0 M	–	-27,73	12

Nota: Los errores de las *constantes* no fueron reportados

Se puede observar que los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes condiciones de medida son similares.

1.3. Química de los ligandos

1.3.1. Acido dipicolínico (H_2C)

El ácido dipicolínico (H_2dipic) es el nombre abreviado del ácido piridin– 2,6 – dicarboxílico, **figura 1**.

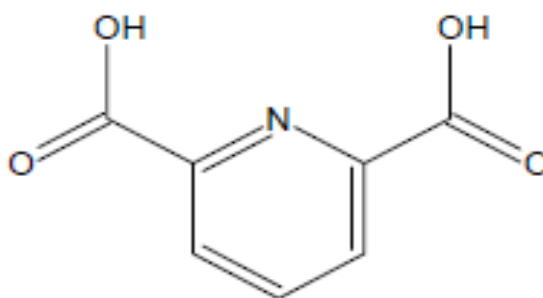


Figura 1. Estructura molecular del ácido dipicolínico.¹⁵

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 4** se presentan valores de pK_a del ácido dipicolínico, obtenidos empleando medidas de fuerzas electromotrices $fem(H)$.¹⁶

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido dipicolínico (H_2C), en diferentes condiciones experimentales.¹⁶

Medio iónico	Concentración (M)	Temperatura (°C)	pK_{a2}	pK_{a3}	Referencia
KCl	3,00	25	2,570	4,680	17
KCl	0,20	25	2,040	4,560	18
KCl	0,10	30	2,150	4,760	19
KCl	1,00	25	2,096	4,424	26
NaCl	0,10	30	1,650	4,560	28
NaClO ₄	0,50	25	2,088	4,532	22
NaClO ₄	0,50	25	3,450	4,870	31
NaClO ₄	1,00	25	2,180	4,620	32
NaClO ₄	0,50	25	2,150	4,320	33
NaClO ₄	0,20	25	2,042	4,352	29
NaClO ₄	0,50	25	2,000	4,500	24
NaClO ₄	1,00	25	2,050	4,470	25
NaClO ₄	0,20	25	1,867	4,532	27
NaNO ₃	0,10	20	2,100	4,680	20
NaNO ₃	0,50	25	2,000	4,470	21
NaNO ₃	0,10	20	2,100	4,680	23
NaNO ₃	0,50	25	2,270	4,560	30
NaNO ₃	0,10	25	2,269	4,701	34
KNO ₃	0,10	25	–	4,800	35
NaCl	1,00	25	2,29(2)	4,41(2)	12

Nota: Los errores de los pK_a no fueron reportados

Se observan diferencias significativas entre los valores de pK_a reportados por los diversos autores, quizás atribuidos al medio iónico empleado o al método de medida utilizado.

1.3.2. Los aminoácidos

Se define como aminoácido a cualquier molécula que contiene un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar a un α -aminoácido.¹⁶

Los α -aminoácidos tienen cadenas laterales sustituidas en el átomo de carbono α , las cuales son precisamente las que permiten que se diferencien entre ellos. En la **figura 2**, se puede observar la estructura general de un α -aminoácido, donde R representa la cadena lateral.

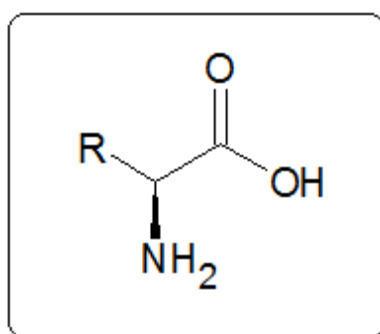


Figura 2. Estructura general de un α -aminoácido.¹⁶

Excepto la glicina (donde R es un átomo de hidrógeno), todos los α -aminoácidos son quirales; ya que, el átomo de carbono α es asimétrico y constituye un centro quiral.

Hay 20 aminoácidos estándar hallados en prácticamente todas las proteínas que difieren unos de los otros en la estructura de las cadenas laterales enlazadas a los átomos de carbono α . Todos los aminoácidos estándar son L-aminoácidos.³⁶

Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos; además, son mucho más solubles en agua que en disolventes menos polares y

tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado.³⁶

Por otro lado, poseen una carga positiva en soluciones ácidas y carga negativa en soluciones básicas. Hay un *pH* intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta cero, a este *pH* se le denomina punto isoeléctrico, **figura 3**.^{37,38}

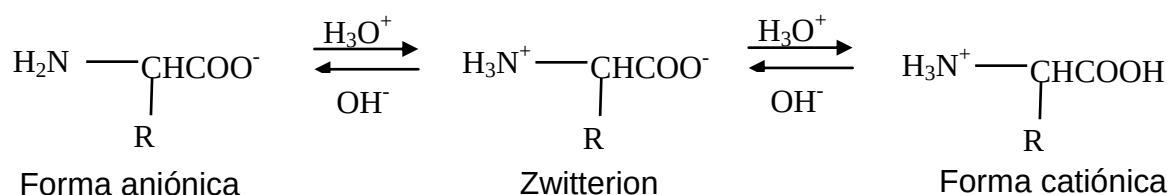


Figura 3. Equilibrio ácido-base de un aminoácido HC.

1.3.3. Clasificación de los aminoácidos

Los aminoácidos de forma muy general se clasifican de acuerdo al grupo R, en hidrofóbico (no polar) o hidrofílico (polar).

Los aminoácidos que poseen cadenas laterales no polares, son menos solubles en agua que los aminoácidos que tienen cadenas laterales polares.

Por otro lado, los aminoácidos con grupos R polares se dividen a su vez en tres grupos, como lo son; a) contienen grupos funcionales neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua; b) cargados positivamente los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta, poseen todos seis átomos de carbono; c) aminoácidos con grupos R cargados negativamente, los cuales poseen un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a un *pH* comprendido entre 6 y 7.³⁶

Debido a la importancia que tienen los aminoácidos en el desarrollo de proteínas, también se clasifican por su capacidad de producción en los organismos vivos, los seres humanos son capaces de sintetizar la mitad de ellos aproximadamente. Aquellos que solo se obtienen al ser ingeridos con los alimentos son llamados aminoácidos esenciales, el resto se conocen como no esenciales.

A continuación, se estudiarán las generalidades de cada uno de los aminoácidos de interés para esta investigación.

1.3.3.1. Ácido aspártico

El ácido aspártico también conocido como ácido aminoetano-1,2-dicarboxílico, presenta un grupo carboxilo (-COOH) en el extremo de la cadena lateral y tiene un peso molecular de 133 g/mol. Forma parte de los veinte aminoácidos con los que las células forman las proteínas. En la **figura 4**, se puede observar su estructura.

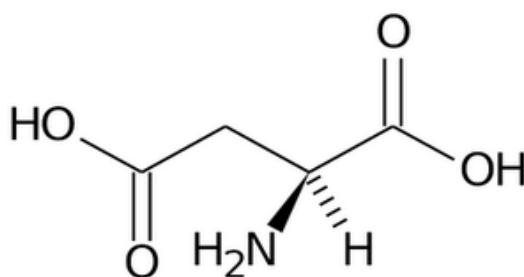


Figura 4. Estructura del ácido aspártico.³⁷

Se obtuvo por primera vez en el año 1827 por Plisson³⁹, al calentar asparagina con hidróxido de plomo, lo que arrojó un precipitado, el cual fue cristalizado para obtener así el aminoácido.

A pH fisiológico, tiene una carga negativa; es decir, es ácido. Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares cargadas. El aspartato no es esencial en mamíferos.

En la **tabla 5**, se presentan valores de pK_a obtenidos para el ácido aspártico por medio de medidas de $fem(H)$ y otros métodos, en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido aspártico.

Medio	Método	M	°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
NaCl	$fem(H)$	1,0	25	---	3,64	---	40
NaClO ₄	$fem(H)$	1,0	25	2,11	3,70	9,59	41
NaNO ₃	$fem(H)$	1,0	25	1,94	3,70	9,62	42
NaClO ₄	$fem(H)$	1,0	25	2,68	3,685	9,625	43
NaClO ₄	$fem(H)$	1,0	25	2,05	3,72	---	44
KNO ₃	Vlt	1,0	30	---	---	9,59	45
KCl	$fem(H)$	1,0	20	---	---	9,56	46
KNO ₃	$fem(H)$	1,0	25	---	3,70	9,61	47
KNO ₃	$fem(H)$	1,0	25	---	---	7,3	48
NaClO ₄	Oth	1,0	20	2,00	3,78	9,56	49
NaCl	$fem(H)$	1,0	25	1,76(3)	3,58(3)	9,47(5)	50

Nota: Los errores de los pK_a no fueron reportados

Se observa que los valores reportados por los diversos autores son similares entre sí.

1.3.3.2. Ácido glutámico

El ácido glutámico, también es conocido como ácido 2-aminopentanodioico, su fórmula condensada es $C_5H_9O_4N$, y es otro de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas. En la **figura 5**, se puede observar su estructura.

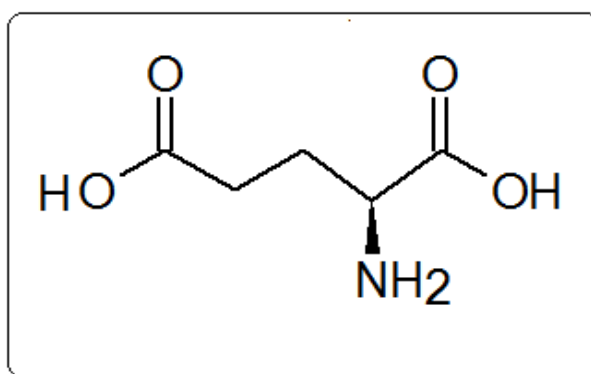


Figura 5. Estructura del ácido glutámico.³⁷

Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, o con carga negativa a *pH* fisiológico, ya que presenta un segundo grupo carboxilo (-COOH) en su cadena secundaria.

Fue sintetizado por primera vez en 1866 por Ritthausen,⁵¹ a partir de la hidrólisis con ácido sulfúrico de harina de gluten, la cual es conocida en la actualidad como gliadina.³⁹

El ácido glutámico, no es un nutriente esencial debido a que el hombre puede sintetizarlo a partir de otros compuestos. Además, se sabe que es uno de los aminoácidos con mayor presencia en el organismo y es el neurotransmisor excitatorio por excelencia de la corteza cerebral humana.

Adicionalmente, es un sustrato para la síntesis de proteínas y un precursor del metabolismo anabólico en el músculo mientras que regula el equilibrio ácido/base en el riñón y la producción de úrea en el hígado. También interviene en el proceso de transportar nitrógeno entre los órganos. Varios estudios científicos han demostrado que el estómago, intestino, páncreas y bazo consumen un 95% del ácido glutámico ingerido en la dieta, con lo que es importante tomar una dieta rica en proteínas, a manera de que el funcionamiento del resto del organismo no se vea alterado por una falta de este nutriente.

En la **tabla 6**, se presentan valores de pK_a obtenidos para el ácido glutámico por medio de medidas de $fem(H)$ y otros métodos, en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido glutámico.

Medio	Método	M	°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
NaClO ₄	$fem(H)$	1,0	25	---	3,67	8,86	52
NaNO ₃	$fem(H)$	1,0	25	2,19	4,28	9,95	53
NaCl	$fem(H)$	1,0	25	2,39	4,06	9,50	44
KNO ₃	Vlt	1,0	30	---	---	9,44	45
KCl	$fem(H)$	1,0	20	---	---	9,54	46
NaClO ₄	$fem(H)$	1,0	20	2,39	4,21	9,54	47
NaCl	$fem(H)$	1,0	25	2,32(4)	4,15(3)	9,37(4)	54

Nota: Los errores de los pK_a no fueron reportados

Se observa que los valores reportados por los diversos autores son similares entre sí.

1.3.3.3. Cisteína

Su nombre sistemático es ácido 2-amino-3-mercaptopropanoico y su fórmula condensada es $C_3H_7O_2NS$. También, forma parte del selecto grupo de veinte aminoácidos que utilizan las células para sintetizar proteínas. En la **figura 6**, se puede observar su estructura.

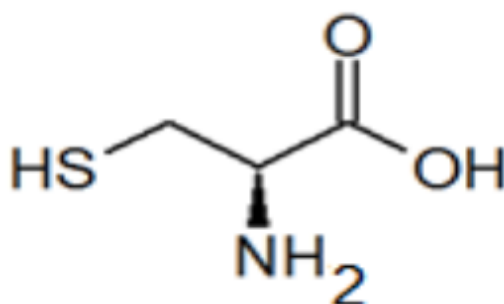


Figura 6. Estructura de la cisteína.³⁷

La cisteína, es un aminoácido no esencial, sulfurado, que puede oxidarse dando el dímero cistina. Se sintetiza a partir de la metionina, que es un aminoácido esencial, por medio de dos reacciones: transmetilación, en la que la metionina se transforma en homocisteína y transculturación, en la que la homocisteína pasa a ser cisteína.³⁹

Además, es un aminoácido polar no cargado a *pH* neutro, mientras que a *pH* ligeramente básico este grupo se oxida.

Pueden ser encontradas en muchas proteínas por todo el cuerpo. La cisteína está formada por azufre, que es necesario para la estructura proteínica, la actividad enzimática, y el metabolismo de la energía.

En la **tabla 7**, se presentan valores de pK_a obtenidos para la cisteína, por medio de medidas de *fem*(H) y otros métodos, en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 7. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la cisteína.

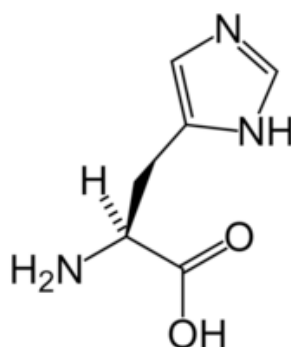
Medio	M	°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KNO ₃	1,0	25	1,98	8,23	10,37	55
NaClO ₄	1,0	25	2,05	8,25	10,19	56
KCl	3,0	25	2,21	8,51	10,50	57
NaCl	1,0	25	2,05(3)	8,11(3)	9,86(4)	50
NaCl	1,0	25	2,04	8,22	10,26	54

Nota: Los errores de los pK_a no fueron reportados

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados en las diferentes escalas de actividades reportadas.

1.3.3.4. Histidina

También se le dice ácido α -amino-4-imidazolpropionico. La histidina es uno de los aminoácidos naturales más comunes. Está considerada como un aminoácido esencial, pero sólo en niños. En la **figura 7**, se puede observar su estructura.

**Figura 7.** Estructura de la histidina.³⁷

La histidina, fue reportada por primera vez en 1896 en dos trabajos distintos,^{58,59} uno de ellos escrito por Kossel⁵⁸ donde el aminoácido fue sintetizado a

partir de la esturina (proteína básica en el esperma de esturión) y el otro publicado por Hedin⁵⁹ donde se basó en la hidrólisis de diferentes proteínas.

La histidina es un aminoácido básico débil. A pH neutro no está cargado sin embargo a pH ácido se convierte en una base con carga positiva capaz de establecer interacciones iónicas con aminoácidos cargados negativamente como lo son los ácidos aspártico y glutámico.

La cadena lateral (imidazol) de la histidina es a menudo un ligando coordinador en las metaloproteínas, y también un sitio catalítico en ciertas enzimas. Es un precursor de la biosíntesis de histamina.

En la **tabla 8**, se encuentran los valores de pK_a obtenidos para la histidina, por medio de medidas de $fem(H)$, empleando diferentes escala de actividades.

Tabla 8. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la histidina.

Medio (M)	°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
NaNO ₃ 1,0	25	1,82	6,08	9,20	44
NaClO ₄ 1,0	20	1,82	6,08	9,20	48
NaCl 1,0	25	2,50(5)	6,26(7)	9,06(7)	54

Nota: Los errores de los pK_a no fueron reportados

1.4. Complejos de Ni(II)

En el presente apartado se hace mención de los antecedentes en la química de coordinación del Ni(II) con los diferentes aminoácidos que fueron empleados en este trabajo.

1.4.1. Complejos de Ni(II) con ácido aspártico

En la **tabla 9**, se reúne los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía por diversos autores, obtenidos en diferentes condiciones experimentales, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2L$ (H_2L = ácido aspártico).

Tabla 9. Constantes de formación $\log \beta^*_{PQS}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, empleando medidas de $fem(H)$, para el sistema Ni(II)-ácido aspártico, en el nivel de reacciones C^{2-} .⁶⁰

Medio	M	°C	$\log \beta^*_{011}$	$\log \beta^*_{012}$	$\log \beta_{111}$	Ref.
NaClO ₄	0,10	30	7,12	12,39	-	61
NaClO ₄	0,20	30	7,12	12,44	-	62
NaNO ₃	1,0	25	6,81	11,99	-	44
NaCl	0,12	25	6,60	11,92	-	63
KCl	0,10	30	7,12	12,39	-	64
KNO ₃	0,10	25	7,41	-	-	65
KNO ₃	0,10	35	7,17	13,16	-	66
KNO ₃	0,10	25	7,14	12,34	-	67
¿?	0,01	20	-	12,7	-	68
KNO ₃	0,01	25	6,54	11,22	-	69
NaCl	1,0	25	8,22(5)	13,84(8)	12,82(4)	50

Nota: Los errores de los $\log \beta^*_{PQS}$ no fueron reportados

Se observan diferencias importantes en los valores de las constantes de formación reportadas, atribuido posiblemente, además de las diferentes escalas de

actividades empleadas, a las condiciones de medidas o errores experimentales de cada caso.

En cuanto al trabajo reportado por Lema,⁵⁰ se observa la formación de un nuevo complejo que no había sido reportado antes.

1.4.2. Complejos de Ni(II) con ácido glutámico

En la **tabla 10**, se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía por diversos autores, obtenidos en diferentes condiciones experimentales, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2L$ (H_2L = ácido glutámico).

Tabla 10. Constantes de formación $\log \beta^*_{pqr}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio, para el sistema Ni(II)-ácido glutámico, en el nivel de reacciones C^{2-} .

Medio	Método	M	°C	$\log \beta^*_{011}$	$\log \beta^*_{012}$	Ref.
NaNO ₃	<i>fem</i> (H)	1,0	25	6,29	11,13	44
NaCl	<i>fem</i> (H)	0,12	25	5,34	9,34	63
KNO ₃	<i>fem</i> (H)	0,10	25	5,58	9,70	67
KNO ₃	<i>fem</i> (H)	0,10	25	5,90	10,28	70
NaNO ₃	<i>fem</i> (H)	0,20	25	5,79	10,64	71
NaCl	<i>fem</i> (H)	0,15	37	5,533	9,764	72
KNO ₃	<i>electroforesis</i>	0,10	20	5,8	9,20	73
-	<i>fem</i> (H)	0,02	25	5,90	10,34	74
-	<i>fem</i> (H)	0,02	20	-	10,3	75
NaCl	<i>fem</i> (H)	1,0	25	5,15(6)	9,45(1)	50

Nota: Los errores de los $\log \beta^*_{pqs}$ no fueron reportados

Se observan diferencias en los valores de las constantes de formación reportadas, atribuido posiblemente, al uso de las diferentes escalas de actividades.

1.4.3. Complejos de Ni(II) con cisteína

En la **tabla 11**, se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía por diversos autores, obtenidos en diferentes condiciones experimentales, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2L$ (H_2L = cisteína).

Tabla 11. Constantes de formación $\log \beta^*_{PQS}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio, empleando medidas de $fem(H)$, para el sistema $H^+ - Ni(II) - H_2L$ (H_2L = cisteína) en el nivel de reacciones C^{2-} .

Medio	°C	$\log \beta^*_{011}$	$\log \beta^*_{012}$	$\log \beta^*_{013}$	$\log \beta^*_{111}$	$\log \beta^*_{112}$	$\log \beta^*_{023}$	$\log \beta^*_{034}$	Ref.
NaCl 0,15M	37	9,603	19,219	-	-	-	31,49	-	72
$\zeta? I = 0,01$	20	-	19,3	-	-	-	-	-	75
KClO ₄ 0,20 M	25	8,7	19,61	-	-	-	-	-	76
NaClO ₄ 0,15M	37	9,14	20,21	-	-	-	-	-	77
KCl 0,20M	25	8,7	19,61	-	14,87	24,02	30,3	44,51	78
KCl 0,10M	25	9,816	20,066	-	-	-	-	-	89
NaClO ₄ 0,1M	20	~9,0	20,156	-	15,426	-	33,006	45,719	90
KNO ₃ 0,1M	25	9,64	19,04	-	-	-	-	-	81
$\zeta? I = 0,15$	25	10,48	19,79	-	-	-	-	-	82
NaClO ₄ 0,1 M	20	9,83	20,21	23,08	-	-	-	-	83
KNO ₃ 0,2M	25	10,20	19,97	-	-	-	-	-	84
NaCl 1,0M	25	8,57(4)	-	-	14,17 max 14,67	24,04(1)	-	-	50

Nota: Los errores de los $\log \beta^*_{PQS}$ no fueron reportados

Se observa gran controversia entre los trabajos reportados; aquella especies coincidentes, sus constantes de formación son similares entre sí.

1.4.4. Complejos de Ni(II) con histidina

En la **tabla 12**, se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ -Ni(II)-HL (HL = histidina).

Tabla 12. Constantes de formación, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio, para el sistema Ni(II)-Histidina todas obtenidas empleando medidas de $fem(H)$ en el nivel de reacciones C⁻.

Medio	M	°C	$\log \beta^*_{011}$	$\log \beta^*_{012}$	$\log \beta^*_{211}$	$\log \beta^*_{212}$	$\log \beta^*_{111}$	$\log \beta^*_{112}$	Ref.
NaNO ₃	1,0	25	8,36	7,04	-	-	-	-	44
NaClO ₄	0,20	30	8,68	16,25	-	-	-	-	85
NaClO ₄	0,15	37	8,84	15,94	-	-	-	-	77
NaNO ₃	0,50	25	8,11	14,78	-	-	-	-	86
NaCl	0,20	25	-	15,57	-	-	-	-	87
NaCl	0,20	25	8,40	15,20	-	-	-	-	88
KCl	0,10	25	8,69	15,58	-	-	-	-	89
NaClO ₄	3,0	25	9,20	16,65	-	-	-	-	90
KCl	0,20	25	8,52	15,30	-	-	-	-	78
KCl	0,10	25	8,656	15,497	-	-	-	-	79
NaCl	0,12	25	8,48	15,24	-	-	-	-	62
NaCl	0,15	37	8,315	14,86	-	-	-	-	72
NaCl	1,0	25	8,75(4)	15,47(5)	17,91(6)	25,72(3)	13,16(2)	20,82(1)	50

Nota: Los errores de los $\log \beta^*_{pqs}$ no fueron reportados

Existen una gran cantidad de trabajos en la bibliografía, en diferentes condiciones experimentales, los valores de las constantes obtenidas son similares entre sí, sin embargo el reciente trabajo realizado por Lema, reporta una serie nueva de complejos que no habían sido reportados antes.

1.4.5. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico } (H_2C)$

En el 2006 T.K. Prasad y M.V. Rajasekharan,⁹¹ sintetizaron el complejo $[Ni(dipicH_2)(OH_2)_3]$ determinando su estructura por rayos X, **figura 8**.

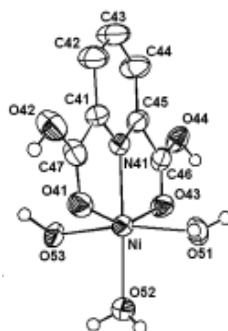


Figura 8. Estructura molecular del complejo $[Ni(dipicH_2)(OH_2)_3]$ (rayos X).⁹¹

En la **tabla 13** se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico}$ (brevemente H_2C).¹⁵

Tabla 13. Constantes de formación, $\log \beta^*_{Pqr}$ de los complejos reportados en la bibliografía del sistema $H^+ - Ni(II) - H_2C$, en el nivel de reacciones C^- .¹⁵

Condiciones	$\log \beta^*_{011}$	$\log \beta^*_{012}$	$\log \beta^*_{013}$	Referencia
KCl 0,1M / 30 °C	8,00	14,10	—	18
NaNO ₃ 0,10 M / 20 °C	6,95	13,50	—	22
KNO ₃ 0,10 M / 25 °C	5,60	—	—	91
NaClO ₄ 0,20 M / 25 °C	7,05	13,72	—	92
KNO ₃ 0,10 M / 20 °C	8,18	15,52	—	93
NaCl 1,0 M / 25 °C	6,83(5)	12,60(5)	17,19(6)	12

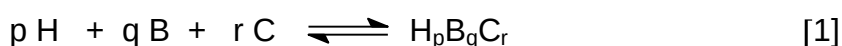
Nota: Los errores de los $\log \beta^*_{Pqr}$ no fueron reportados

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

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **C** para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [1], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [2], donde h , b , 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 equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [2]$$

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte ($NaClO_4$ 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*.⁸⁹ Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno,

conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [2], $\Phi_{pqr} = 1$.⁹⁰

La estabilidad de los iones complejos es un tema de gran interés, ya que explica la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y determina las especies que pueda haber en ellas.

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

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, de tal manera que cada una de ellas posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁹⁴

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada constante de estabilidad, β , o constante de formación, la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁹⁵

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [3]:

$$\Delta G_{\text{pqr}} = -R T \ln \beta_{\text{pqr}} \quad [3]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [4], la cual involucra los cambios de entalpía involucrados, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{pqr}} - \Delta G_{\text{pqr}}}{T} \quad [4]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes implica mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁹⁵

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.⁹⁵

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de

diferente signo se atraen, y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁹⁵

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Determinar mediante medidas de $fem(H)$, las constantes de formación de los complejos ternarios de Níquel(II) con ácido dipicolínico y distintos aminoácidos (ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina) en NaCl 1,0 M a 25 °C.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez del ácido dipicolínico y de los aminoácidos bajo estudio en el presente trabajo, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico - ácido aspártico, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico - ácido glutámico, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico – cisteína, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico - histidina, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

4.1.1. Reactivos

- ✓ HCl, NaOH ampollas FixanalRiedel de – Haën 100 mM
- ✓ NaClRiedel de – Haën
- ✓ Acido Dipicolinico Merck
- ✓ Ácido aspártico Merck
- ✓ Ácido glutámico Merck
- ✓ Cisteína Merck
- ✓ Histidina Merck
- ✓ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck
- ✓ N_2 libre de O_2 y CO_2
- ✓ Agua tridestilada
- ✓ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

4.1.2. Disoluciones

{mi} $\equiv$ disolución de medio iónico 1.0 M. Se preparó por pesada de NaCl seco, disolución y aforo en atmósfera de N_2 .

{H} $\equiv$ disolución de (Na, H)Cl 1.0 M, H_0 M en H^+ , igualmente por pesada de NaCl y luego agregando la ampolla de HCl, aforando en atmósfera de N_2 y normalizando vs. KHCO_3 recristalizado y seco.

{OH} $\equiv$ disolución de Na(OH,Cl) 1.0 M, A_0 M en OH^- , igualmente por pesada de NaCl y después agregando la ampolla de KOH, aforando en atmósfera de N_2 y normalizando vs. la disolución **{H}**.

{Ni²⁺} $\equiv$ disolución de Ni(II) se preparó por pesada de la sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los ligandos se emplearon por pesada directa del producto comercial seco.

4.1.3. Instrumentos de medida

- (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20.
- (b) *pH*-metro Orion modelo 520 A.
- (c) electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- (d) frascos lavadores de N₂.
- (e) material volumétrico calibrado.

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatzado a 25,00 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 9**.^{96,97,98}

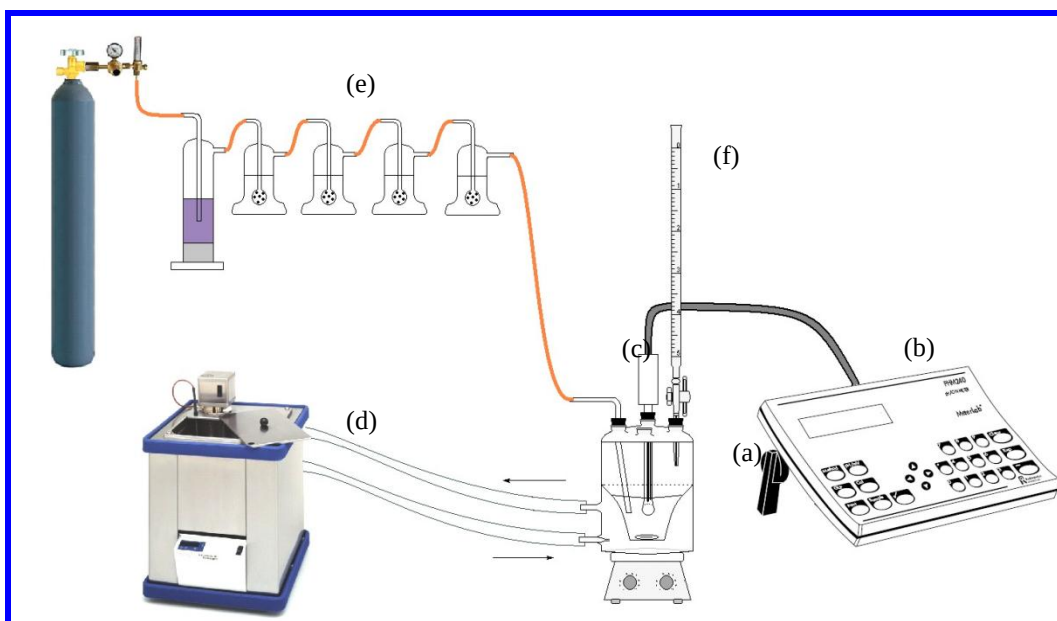


Figura 9. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) *pH*-metro, (c) pila [5], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.⁹⁶

4.2. Medidas de $fem(H)$

La medida 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 gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinará mediante la pila [5], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [5] viene dado por la ecuación [6], siendo E_O el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_O + J h + 59.16 \log h \quad [6]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [7].⁹⁹

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

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

$$E - 59.16 \log H = E_O + J H \quad [8]$$

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.¹⁰⁰

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas se realizaron valorando la disolución S contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de una solución T, añadidas desde una bureta.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de Ni(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M y NaCl 1,0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. Para el estudio del sistema H^+ - ligando, una vez finalizada la *etapa 1* se procede con la *etapa 2* añadiendo una cantidad pesada de ligando y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de las disoluciones **{H}** u **{OH}**, según sea el caso.

En el estudio del sistema H^+ - Ni(II)- H_2C -HL, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agrega un volumen determinado de la disolución de **{Ni²⁺}**, una cantidad pesada de ligando H_2C , seguidamente una cantidad pesada del ligando HL, y se valora desde una bureta porciones de la disolución **{H}** u **{OH}**.

Se utilizaron varias relaciones, **R** dipicolínico : metal : aminoácido = 1:1:1, 1:1:2 y 1:2:1.

4.4. Procedimiento para la determinación de la concentración Ni(II)

La determinación de Ni (II) se llevó a cabo mediante titulación directa de la solución de níquel frente a una solución de EDTA (0,01 M) usando rojo de bromopyrogallol como indicador y un buffer (1,0 M de cloruro de amonio - 1,0 M hidróxido de amonio). La solución de indicador fue preparada por disolución de 0,05 g de rojo de bromopyrogallol 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 solución 1,0 M de cloruro de amonio con 50 mL de disolución 1,0 M hidróxido de amonio. Para llevar a cabo la determinación se colocaron 5 mL de la disolución de Ni(II) en un matraz y se diluyó hasta 80 mL con agua desionizada; luego se añadieron 15 gotas de disolución indicadora y 10 mL de disolución tampón, después se valoró con una disolución de EDTA (0,01 M) hasta que cambio de color. Es importante destacar que la relación estequiométrica empleada entre la EDTA y el Ni(II) fue: 1 mol EDTA :1 mol Ni (II).

4.5. Análisis de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.¹⁰⁰

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

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

Los datos de la *a etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁷⁴ minimizando la función [10] donde, $Z_B (= (h-H) / B)$ y

$Z_C (= (h - H) / C)$ es el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

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

La función Z_C^* representa los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$ en cada caso.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [9] se puede considerar una función [11] de las constantes de estabilidad β_{pqrs} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [11]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_O 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 puede encontrar el modelo $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [9] o bien, para la desviación típica o estándar [12], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [12]$$

También fueron empleadas las funciones de formación [13] y [14].

$$U = \sum (Z_{Cf} - Z_{Cf}^*)^2 \quad [13]$$

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

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*.

$$Z_{cf} = \left[\frac{(h - H) - (\sum \sum \sum p c_{p_{or}} + \sum \sum \sum p c_{p_{os}} + \sum \sum \sum p c_{p_{qo}})}{(C - \sum \sum \sum c_{p_{or}} + \sum \sum \sum p c_{p_{os}})} \right] \quad [15]$$

$$Z_{Bf} = \left[\frac{(h - H) - (\sum \sum \sum p c_{p_{or}} + \sum \sum \sum p c_{p_{os}} + \sum \sum \sum p c_{p_{qo}})}{(B - \sum \sum \sum c_{p_{qo}})} \right] \quad [16]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J

Los parámetros E_0 y J se determinaron mediante una titulación potenciométrica ácido-base fuerte (procedimiento descrito en la **sección 4.3**).

En la **tabla 14**, se muestra un experimento tipo para la determinación de los parámetros E_0 y J de la pila [5]. Se valoraron v_0 mL de la disolución $\{H\}$ H_0 por adiciones sucesivas de volúmenes de v mL de la base $\{OH\}$ H_T mM.

Los datos fueron tratados utilizando la función de Gran Y , ecuación [17], suponiendo $J = 0$, frente al volumen de base añadido (v mL);

$$Y = [(v_0 + v) 10^{(E - J H)/59,16}] = 10^{E_0 / 59,16} (v_0 H_0 - H_T v) \quad [17]$$

de donde se deduce que Y viene dado por la ecuación [18].

$$Y = [(v_0 + v) 10^{(E/59,16)}] \quad [18]$$

Tabla 14. Experimento tipo, para la determinación de E_0 preliminar, en el sistema H^+ - cisteína (NaCl 1,0 M a 25°C). Valores de la función Y obtenidos para cada adición de base correspondiente.

$v \pm 0,1(\text{mL})$ KOH	$E \pm 0,1(\text{mV})$	Y
0,0	326,8	5012956,818
2,0	321,3	4586521,188
4,0	314,8	3980306,803
6,0	307,5	3311220,159
8,0	298,9	2594944,696
10,0	287,6	1816907,601
12,0	270,6	1012512,224
14,0	226,8	197728,5573
14,5	34,5	112,9760317

La **figura 10** muestra los resultados dados en la **tabla 14**, Y en función del volumen de base añadido.

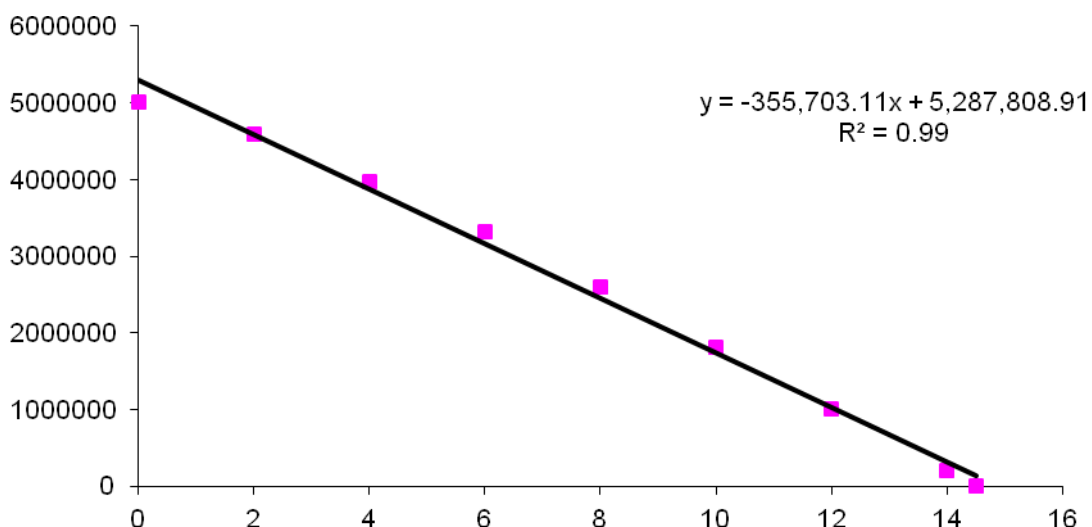


Figura 10. Gráfica de Gran Y en función del volumen de base {OH} añadido.

De la pendiente de la gráfica, se obtiene el valor $m = -355703.11$; a partir del cual se calculó el valor de E_0 preliminar, empleando la expresión [19].

$$Y = 10^{E_0 / 59,16} (v_0 H_0 - H_T v) \quad [19]$$

Empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP¹⁰⁰ y minimizando la función [9] fueron calculados los valores de E_0 y J definitivos.

5.2. Sistemas H^+ - ligando H_2C y H_iL ($i = 1, 2$)

Los datos experimentales $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.¹⁰⁰

Donde p indica el número de protones disociados, y H_iC representa la forma abreviada de los ligandos en estudio, siendo $i = 1$ y 2 para los ligandos.

5.2.1. Sistema H^+ - ácido dipicolínico (H_2C)

Mediante el análisis de los datos, se determinaron las constantes de acidez del ácido dipicolínico en términos del $\log \beta_{por}$, en NaCl 1,0 M, 25 °C, la **tabla 15** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 15. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido dipicolínico, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2,43(2)	2,43(2)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6,98(2)	4.55(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,024	

La **figura 11**, muestra los datos de $Z_C(pH)$, donde Z_C representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos presentan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 15**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

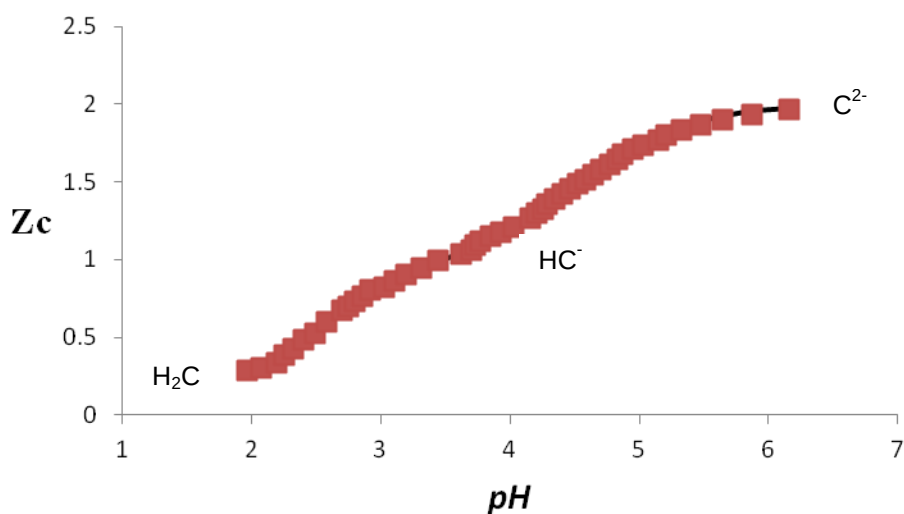


Figura 11. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ -ácido dipicolínico (NaCl (1,0 M, 25° C)

De la gráfica anterior se deduce, que en el intervalo $2 < pH < 3$, los valores de Z_c tienden a 1, debido a la pérdida de un protón por parte de la especie H_2C , para formar HC^- , la cual a $pH > 3$, pierde el segundo protón para formar la especie C^{2-} .

Empleando los valores de la **tabla 15**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figura 12**.

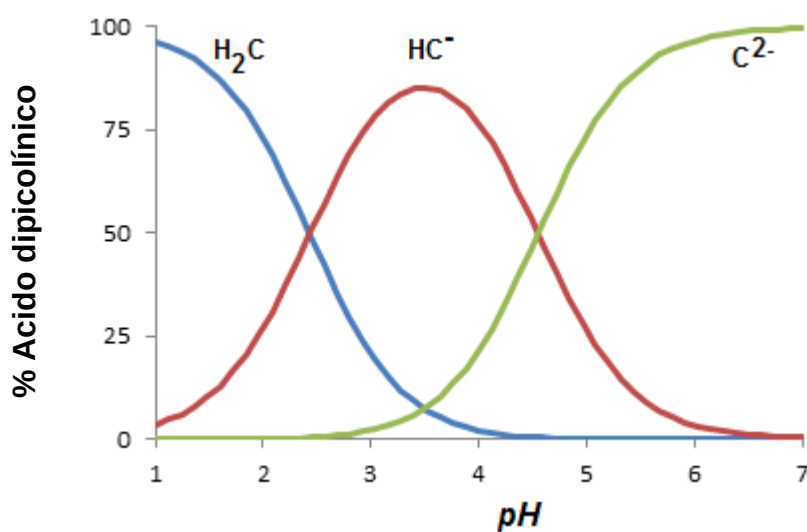


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido dipicolínico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H_2C , la cual pierde un protón para formar la especie HC^- en el intervalo $2,5 \leq pH \leq 4,5$. La especie C^{2-} predomina a $pH \geq 5$.

A modo comparativo, la **tabla 16**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo.

Tabla 16. Comparación de valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido dipicolínico y los obtenidos en este trabajo en NaCl 1,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
2,29(2)	4,41(2)	12
2,43(2)	4.55(2)	Este trabajo

Al comparar los pK_a obtenidos, con los reportados en la bibliografía presentan pequeñas diferencias, atribuidas a errores experimentales.

5.2.2. Sistema H^+ - ácido aspártico (H_2L)

Mediante el análisis de los datos, se calcularon los valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y los pK_a calculados, para el sistema H^+ – ácido aspártico, obtenidos en NaCl 1,0 M, 25 °C, la **tabla 17** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 17. Valores de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ - ácido aspártico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	2,08(3)	2,08(3)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-3,76(2)	3,76(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,15(4)	9.39(4)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,033	

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 17**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

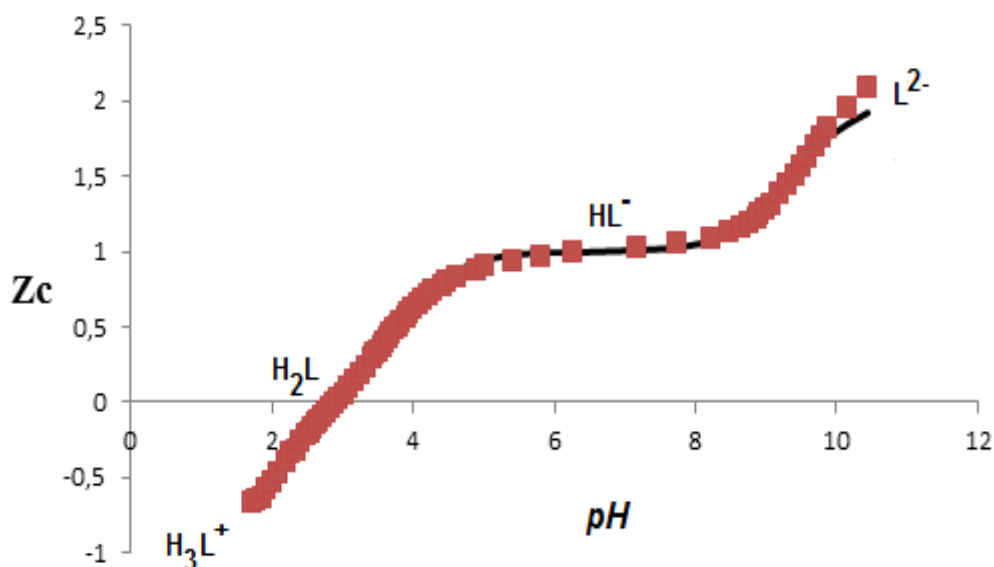


Figura 13. Datos de Z_c en función del pH del sistema H^+ -ácido aspártico (NaCl (1,0 M, 25° C)).

De la gráfica anterior se observa que a $pH < 3$ y $Z_c < 0$ la especie H_2L se protona para formar, H_3L^+ . Al aumentar el pH la especie H_2L pierde un protón para formar el HL^- , que en el intervalo $5 < pH < 8$ y $Z_c = 1$ finalmente pierde el protón para formar el ion L^{2-} .

A partir de las constantes dadas en la **tabla 17**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies, **figura 14**.

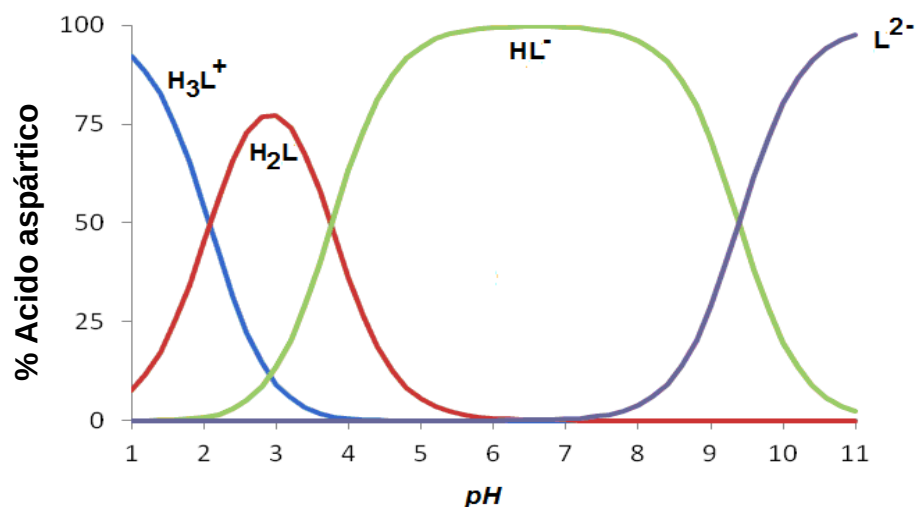


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido aspártico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

Se observa que en la zona más ácida la especie H_3L^+ se encuentra en gran proporción, en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4,5$ predomina el zwitterion H_2L y la especie HL^- , es muy abundante en un amplio intervalo de pH ($3,5 \leq pH \leq 10$). A $pH \geq 9.5$, la especie L^{2-} es predominante en la zona alcalina.

A modo comparativo, la **tabla 18**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en la misma escala de actividades.

Tabla 18. Comparación de Valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el sistema H^+ – ácido aspártico, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
25	---	3,64*	---	40
25	1,76(3)	3,58(3)	9,47(5)	50
25	2,08(3)	3,76(2)	9.39(4)	Este trabajo

Nota: *El error no fue reportado

Los pK_a , obtenidos en este trabajo presentan algunas diferencias con los reportados en la bibliografía, esto puede ser atribuido a errores experimentales.

5.2.3. Sistema H⁺ - ácido glutámico (H₂L)

Mediante el análisis de los datos, se determinaron las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{\text{por}}$ y pK_a para el sistema H⁺ – ácido glutámico, obtenidos en NaCl 1,0 M, 25 °C, la **tabla 19** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 19. Valores de $\log \beta_{\text{por}}$ y pK_a para el sistema H⁺ - ácido glutámico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{\text{por}}$	pK_a
$\text{H}_2\text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^+$	2,27(3)	2,27(3)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^- + \text{H}^+$	-4,15(2)	4.15(2)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	-13,51(4)	9.36(4)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,029	

La **figura 15**, se muestran los datos de $Z_c(\text{pH})$, los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 19**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

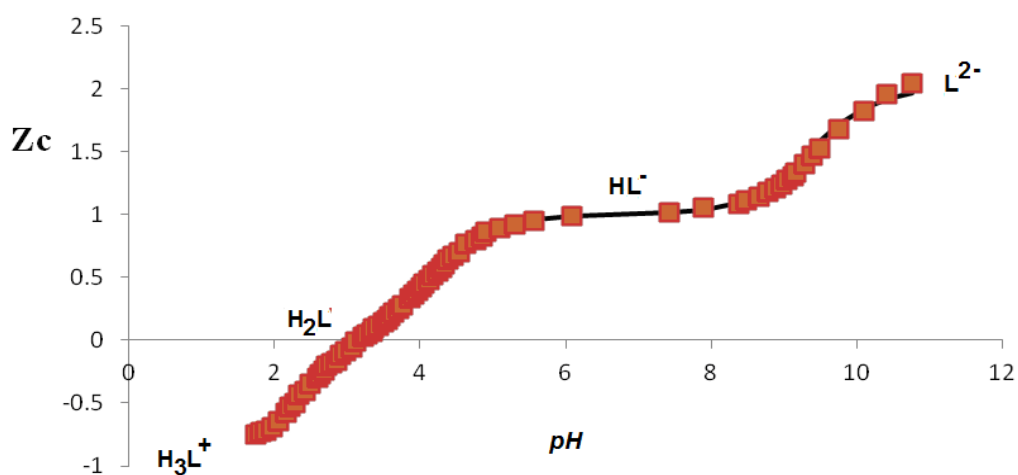


Figura 15. Datos de Z_c en función del pH del sistema H⁺-ácido glutámico (NaCl (1,0 M, 25° C).

De la gráfica anterior se observa que a $pH < 3$ y $Z_c \leq 0$ el ácido glutámico se protona y forma la especie H_3L^+ . A medida que aumenta el pH (intervalo $4,5 < pH < 8$ y $Z_c = 1$) el H_2L pierde un protón para formar el ion HL^- el cual a pH más alcalinos, pierde de nuevo el protón para formar el anión L^{2-} .

Empleando los valores de las constantes de la **tabla 19**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies de este sistema, **figura 16**.

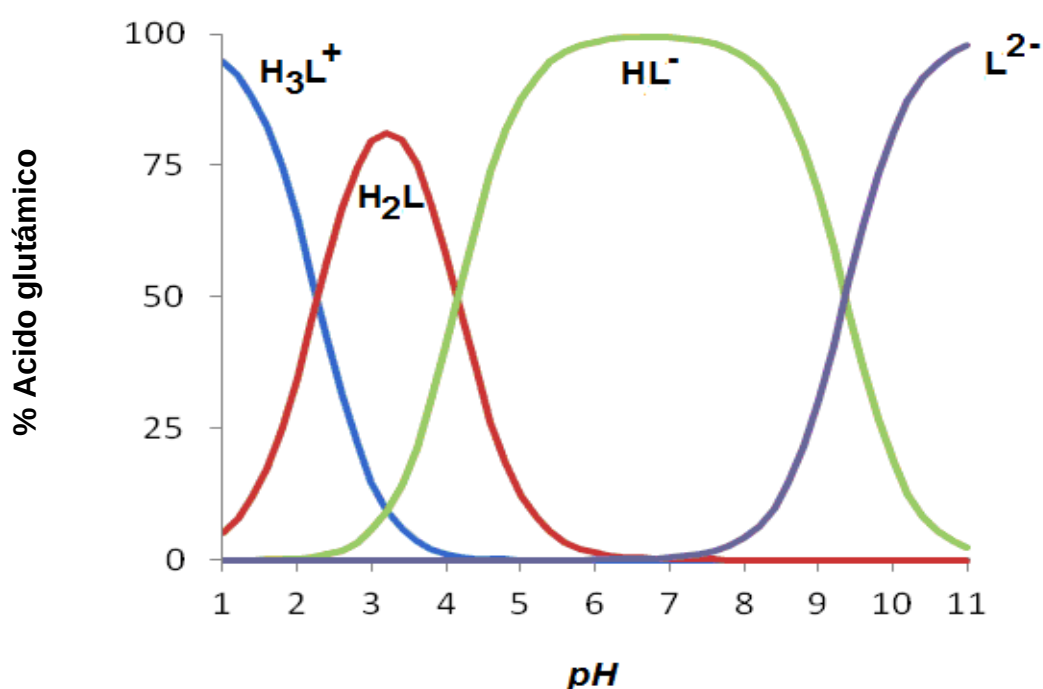


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido glutámico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

De la figura anterior se observa, la abundancia de todas las especies a lo largo de toda la escala de pH . El comportamiento de este sistema (H^+ -ácido glutámico) es similar al H^+ -ácido aspártico, en la zona más acida predomina el H_3L^+ la especie H_2L abunda en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4,5$, el ion HL^- es el más abundante $3,5 \leq pH \leq 10$. Por encima de $pH \geq 9,5$, la especie L^{2-} es la más abundante en la zona alcalina.

A modo comparativo, la **tabla 20**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en la misma escala de actividades.

Tabla 20. Comparación de Valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el sistema H^+ – ácido glutámico, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
25	2,39*	4,06*	9,50*	44
25	2,32(4)	4,15(3)	9,37(4)	50
25	2,27(3)	4.15(2)	9.36(4)	Este trabajo

Nota: *Los errores no fueron reportados

Los pK_a , obtenidos en este trabajo son prácticamente iguales a los obtenidos por Lema⁵⁰ y solo presenta diferencias con los reportados en la referencia 44, esto puede ser atribuido a errores experimentales.

5.2.4. Sistema H^+ - cisteína (H_2L)

Similarmente a los casos anteriores, el análisis de los datos obtenidos en NaCl 1,0 M, 25 °C, del sistema H^+ - cisteína, permitió determinar las correspondientes constantes de acidez, en términos del $\log \beta_{por}$ y pK_a , la **tabla 21** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 21. Valores de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ - cisteína, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	1,98(7)	1,98(7)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-8,50(6)	8.50(6)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-19,5(1)	11.0(1)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,046	

La **figura 17**, muestra los datos de $Z_C(pH)$ se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto.

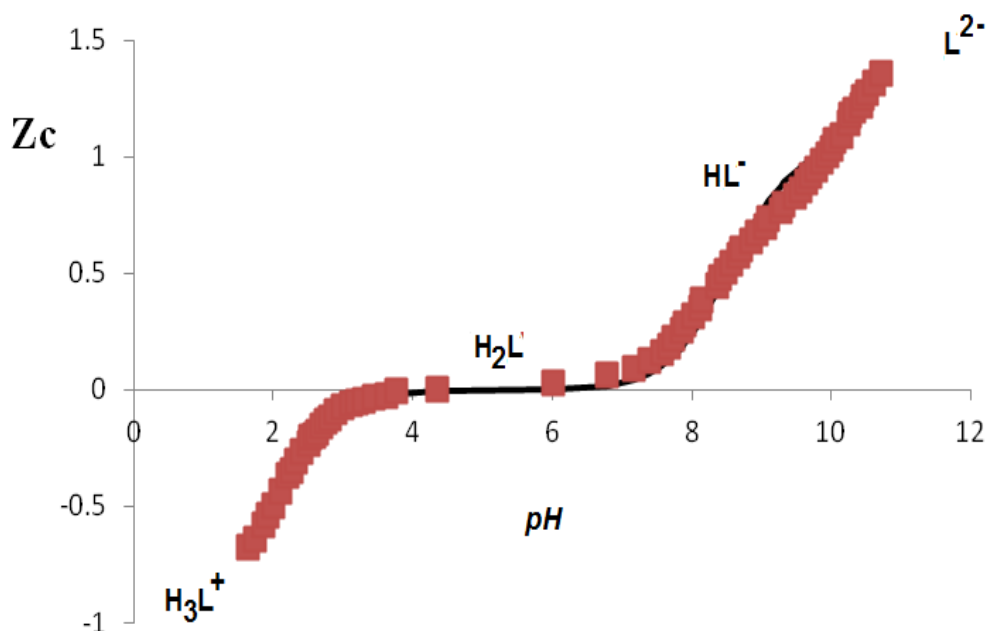


Figura 17. Datos de Z_C en función del pH , sistema H^+ -cisteína (NaCl (1,0 M, 25° C).

De la gráfica anterior se observa que a $pH \leq 4$ se forma la especie H_3L^+ por la protonación del grupo amino de la cisteína en la forma H_2L , la cual es predominante el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ y $Z_C = 0$. A valores de $Z = 1$ el zwitterion pierde un protón para formar HL^- , en este caso, la pérdida del siguiente protón para formar el anión L^{2-} , no muestra en la gráfica cambios apreciables de pendiente, esto es debido a la pequeña diferencia en los valores de pK_a , 8.50(6) y 11.0(1) de los equilibrios involucrados.

Empleando los valores de la **tabla 21**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies, **figura 18**.

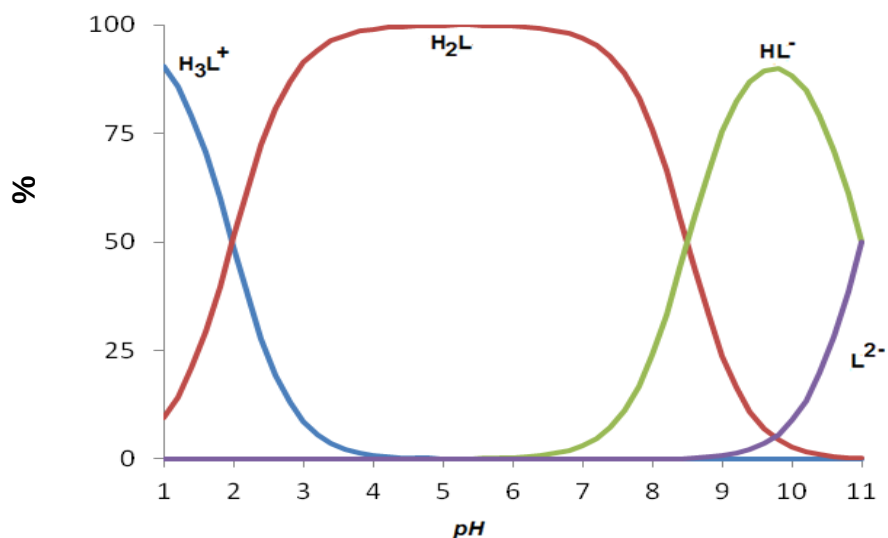


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - cisteína (NaCl 1,0 M a 25 °C).

De la figura anterior se observa que en la zona más ácida predomina el H_3L^+ el zwitterion H_2L abunda en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 8,5$, el ion HL^- es el más abundante $8,5 \leq \text{pH} \leq 10$. A $\text{pH} \geq 10$, la especie L^{2-} es la más abundante en la zona alcalina.

A modo comparativo, la **tabla 22**, reúne los valores de $\text{p}K_a$ reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en la misma escala de actividades.

Tabla 22. Comparación de valores de $\text{p}K_a$ reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el sistema H^+ – cisteína, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$	ref.
2,05(3)	8,11(3)	9,86(4)	50
2,04	8,22*	10,26*	54
1,98(7)	8.50(6)	11.0(1)	Este trabajo

Nota: *Los errores no fueron reportados

Los $\text{p}K_a$, obtenidos en este trabajo presentan diferencias respecto a los reportados en la bibliografía, atribuido quizás a errores experimentales.

5.2.5. Sistema H^+ - histidina (HL)

Los datos para el sistema H^+ – histidina, fueron analizados de manera similar a los casos anteriores. Se determinaron las constantes de acidez en términos del **log β_{por}** y **pK_a** , obtenidos en NaCl 1,0 M, 25 °C, la **tabla 23** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 23. Valores de **log β_{por}** y **pK_a** para el sistema H^+ - histidina, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Especies	log β_{por}	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	6,33(1)	2.21(2)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	8,54(2)	6.33(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,08(2)	9.08(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,019	

La **figura 19**, muestra los datos de $Z_C(pH)$, al igual que en los casos anteriores, los puntos presentan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 23**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

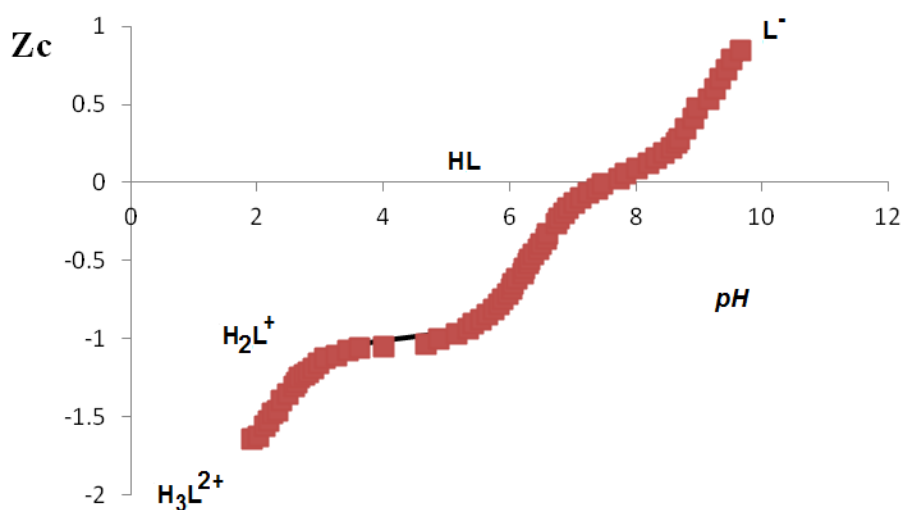


Figura 19. Datos de Z_C en función del pH del sistema H^+ -ácido histidina (NaCl (1,0 M, 25° C)

De la gráfica anterior se observa la protonación sucesiva de la especie HL a pH muy ácidos y Z_C de 1 y 2 correspondientes a la formación del H_2L^+ y H_3L^{2+} . A partir de $pH \geq 8$ comienza a formarse el ion L^- , por la pérdida del protón de la especie HL.

Empleando los valores de la **tabla 23**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies de este sistema, **figura 20**.

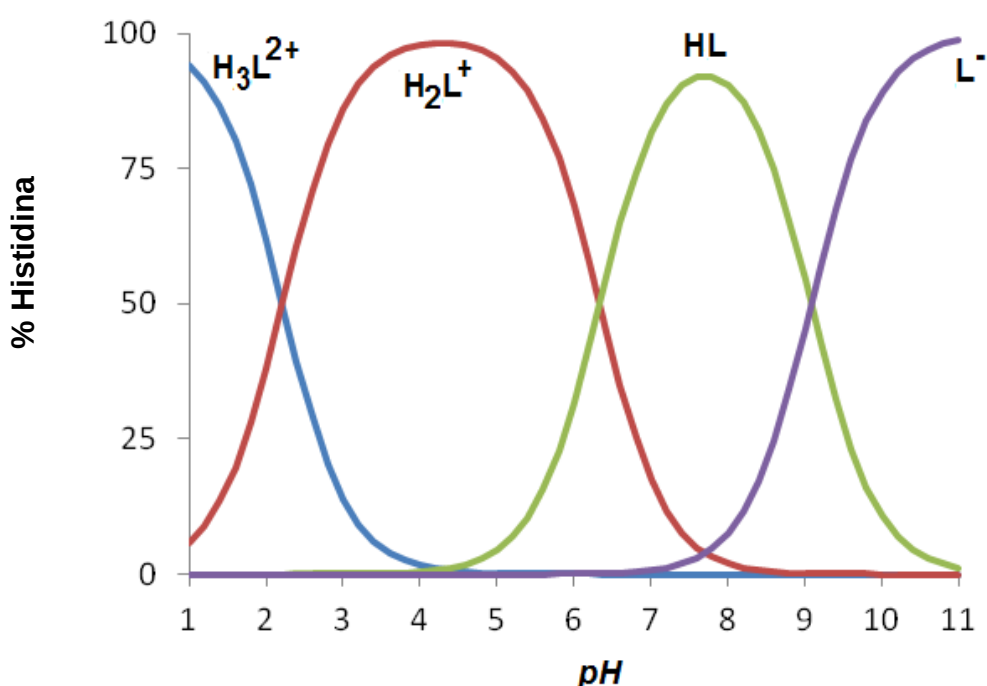


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - histidina (NaCl 1,0 M a 25 °C).

La intersección de las curvas observada en la gráfica anterior y de manera similar a los sistemas anteriores, representan los valores de pK_a del sistema H^+ -histidina. La primera intersección $pK_a = 2,21$ corresponde a la pérdida del protón del grupo carboxílico, la segunda intersección ($pK_a = 6,33$) corresponde a la pérdida del protón del grupo amino adjunto al grupo carboxílico y finalmente la tercera intersección ($pK_a = 9,08$) corresponde a la desprotonación de uno de los grupos amino del imidazol. La especie H_3L^{2+} predomina en zona más ácida a $pH < 2$, el H_2L^+

es la especie más abundante en un amplio intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 7$. El zwitterion HL es muy abundante en el intervalo $6 \leq \text{pH} \leq 10$. Por ultimo a pH muy alcalino predomina la especie L^- .

A modo comparativo, la **tabla 24**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en la misma escala de actividades.

Tabla 24. Comparación de valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el sistema H^+ – histidina, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2,50(5)	6,26(7)	9,06(7)	50
2.21(2)	6.33(1)	9.08(2)	Este trabajo

Se observa gran similitud entre los valores reportados en este trabajo y los de la bibliografía.

5.3. Sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico (H_2C)– ácido aspártico (H_2L)

Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO.¹⁰⁰ minimizando las funciones Z_B , Z_C y Z_{Cf} . En la **tabla 25** se muestra el modelo de especies y los valores de las constantes de formación β_{pqr} obtenidos para el H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido aspártico.

Tabla 25. Constantes de formación, $\log \beta_{pqr}$ para el sistema ternario H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico (H_2C) – ácido aspártico (H_2L), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C, minimizando las funciones Z_B , Z_C y Z_{Cf} .

Reacción	$\log \beta_{pqr}$ Z_B	$\log \beta_{pqr}$ Z_C	$\log \beta_{pqr}$ Z_C fondo
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)H_2L + 2H^+$	6,04(4)	6,20(4)	6,06(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)HL]^- + 3H^+$	2,44(4)	2,59(3)	2,67(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)L]^{2-} + 4H^+$	-4,08(6)	-3,90(6)	-3,59(7)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)L(OH)]^{3-} + 5H^+$	-14,67(8)	-14,58(9)	-13,87(9)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,060	0,051	0,087

Las **figuras 21, 22 y 23** muestran los datos de Z_B , Z_C y Z_{Cf} para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando **R**.

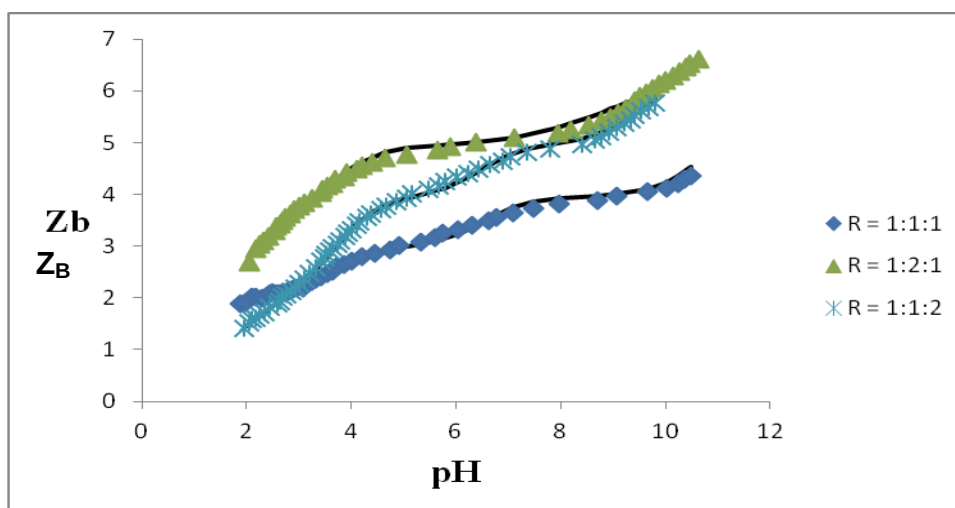


Figura 21. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando **R**, para el sistema H^+ – Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido aspártico.

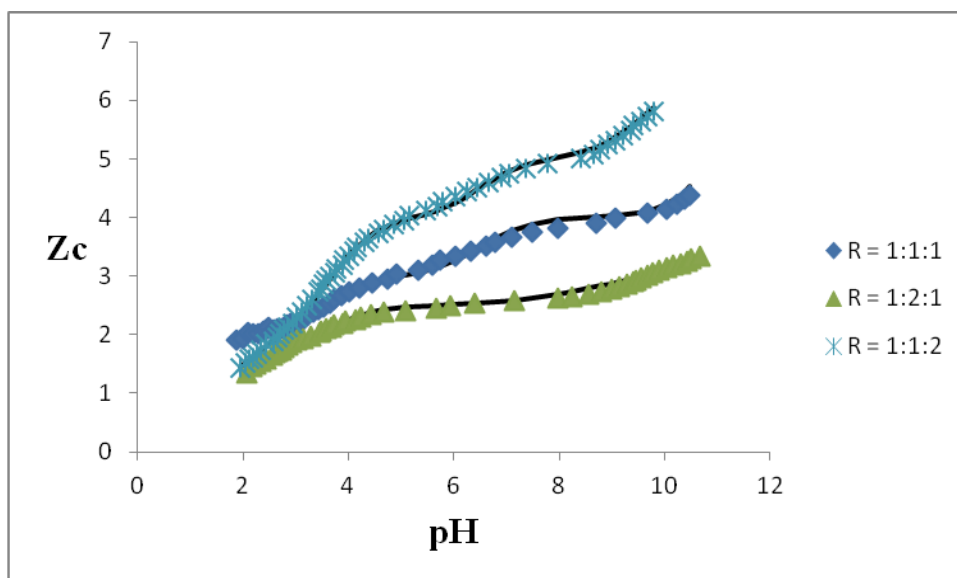


Figura 22. Datos de Z_c en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido aspártico.

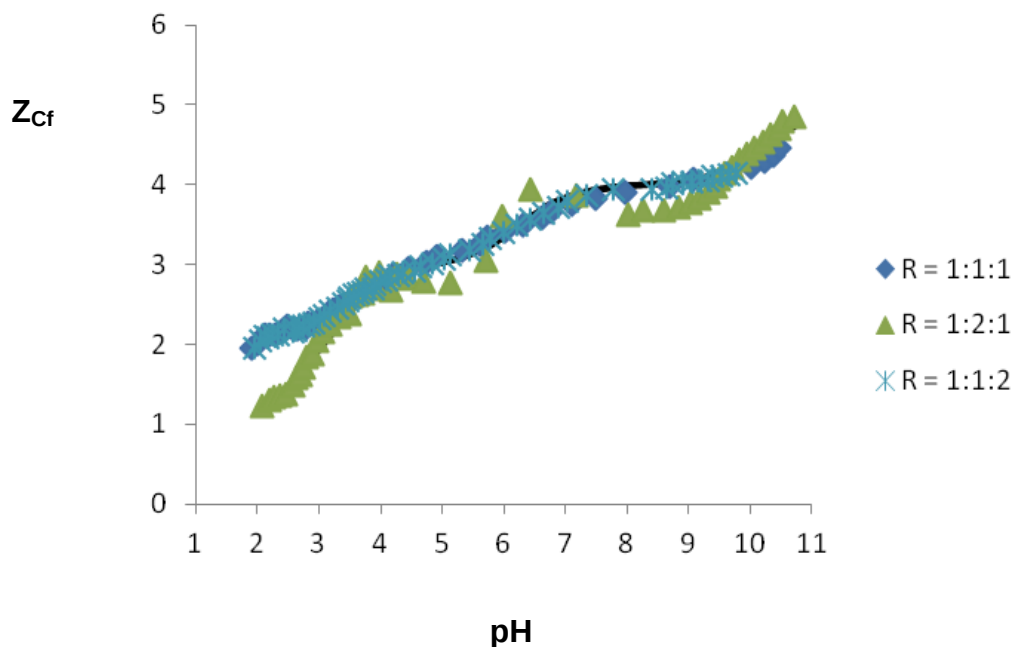


Figura 23. Datos de Z_{cf} en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema H^+ - Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido aspártico.

La curva de trazo continuo mostrada en las tres figuras anteriores, fueron calculadas empleando el modelo dado en la **tabla 25**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto, en las tres funciones. La separación de las curvas para las diferentes relaciones **R** observadas en la **figuras 19 y 20** es un indicativo de la formación de complejos en cuyas reacciones está presente una gran cantidad de protones disociados.

Con los valores obtenidos en la **tabla 25**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema para cada relación empleada, **figuras 24, 25 y 26**.

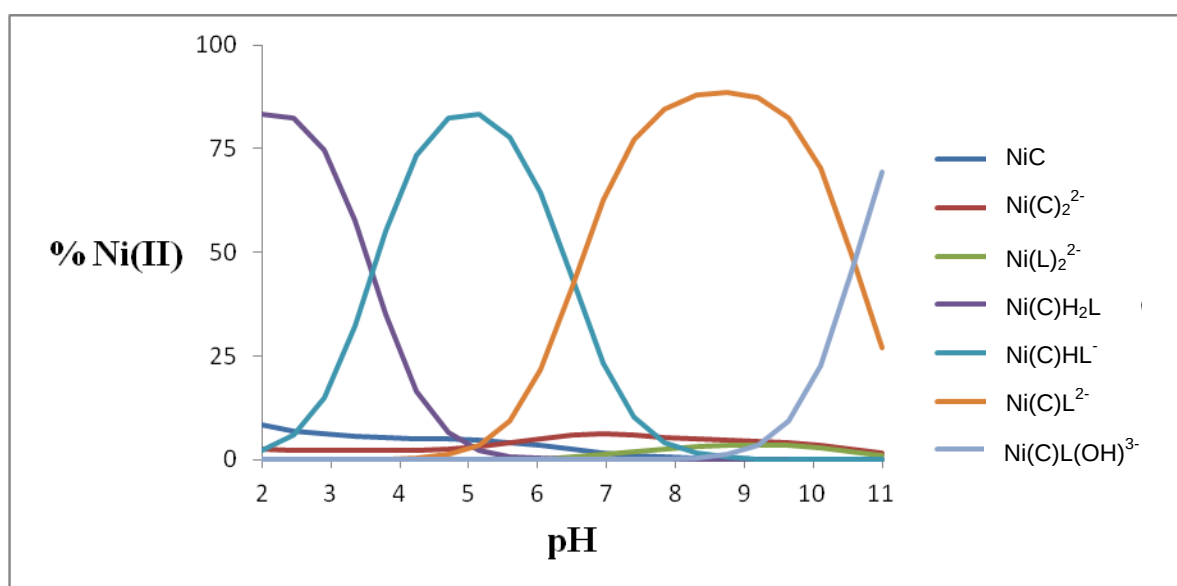


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico- ácido aspártico}$ (NaCl 1,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:1.

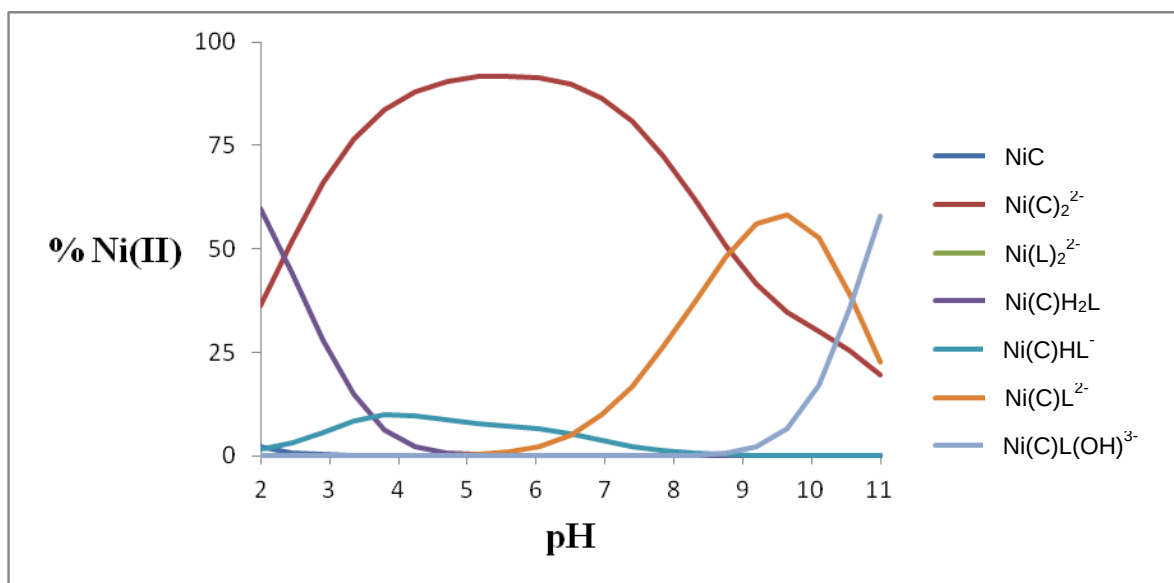


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido aspártico}$ (NaCl 1,0 M, 25 °C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:2:1$

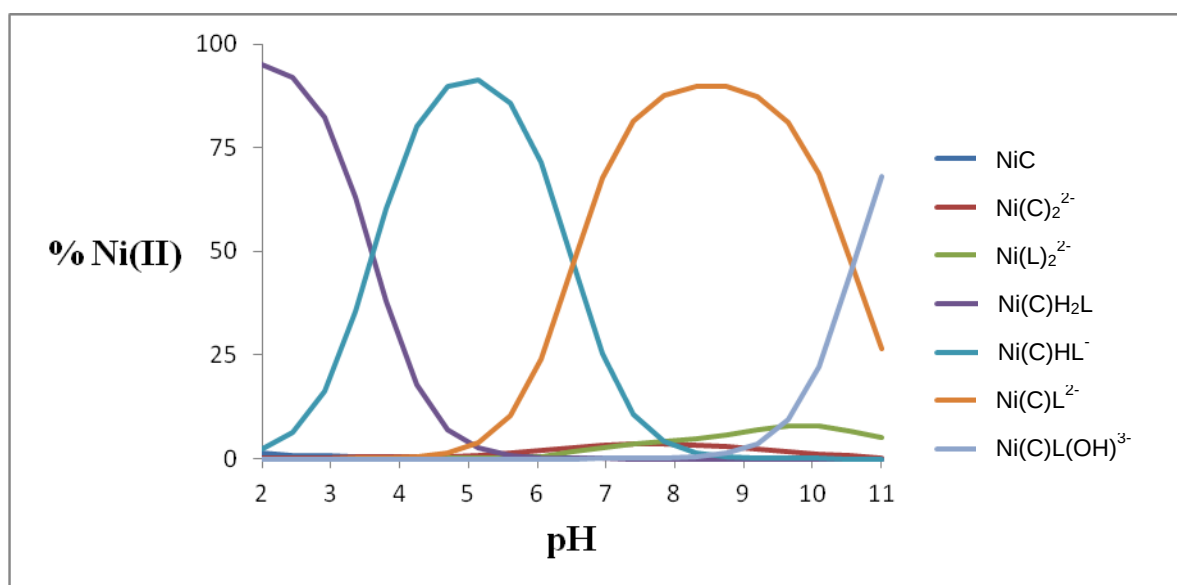


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido aspártico}$ (NaCl 1,0 M, 25 °C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:1:2$

En las figuras anteriores se puede observar que a medida que aumenta la relación, R la formación de los complejos cambia significativamente. Para el caso

de $R = 1:1:1$ se observa que aún hay pequeñas cantidades de los complejos NiC , $[Ni(C)_2]^{2-}$, $[Ni(L)_2]^{2-}$, que al aumentar el valor de R su proporción es casi cero. Los complejos más abundantes son $Ni(C)H_2L$, $[Ni(C)HL]^-$, $[Ni(C)L]^{2-}$ y $[Ni(C)L(OH)]^{3-}$ en toda la región de pH y para todas las relaciones R .

5.4. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico } (H_2C) - \text{ácido glutámico } (H_2L)$

Similarmente al caso anterior, los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,¹⁰⁰ minimizando en este caso las funciones Z_B y Z_C . En la **tabla 26** se muestran los resultados obtenidos para este sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido aspártico}$.

Tabla 26. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico } (H_2C) - \text{ácido glutámico } (H_2L)$, obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C, minimizando las funciones Z_B y Z_C .

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)H_2L + 2H^+$	5,41(6)	5,49(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)HL]^- + 3H^+$	1,20(5)	1,27(4)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)L]^{2-} + 4H^+$	-5,74(6)	-5,68(5)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)L(OH)]^{3-} + 5H^+$	-15,78(7)	-15,72(6)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,064	0,055

Las **figuras 27 y 28** muestran los resultados de cada análisis de datos, dados en la tabla anterior, para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R .

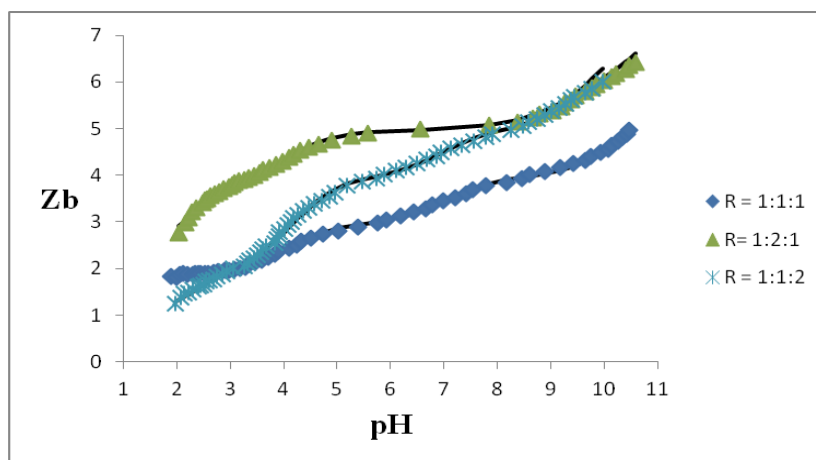


Figura 27. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– ácido glutámico.

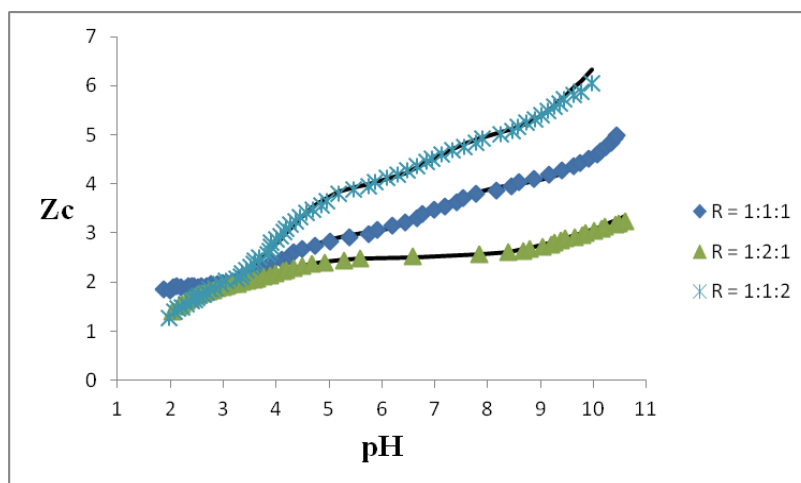


Figura 28. Datos de Z_C en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– ácido glutámico.

La curva de trazo continuo mostrada en las **figuras 27 y 28**, fueron calculadas empleando el modelo dado en la **tabla 26**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. El comportamiento de este sistema es similar al sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– ácido aspártico.

Con los valores obtenidos en la **tabla 26**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema, **figuras 29, 30 y 31**.

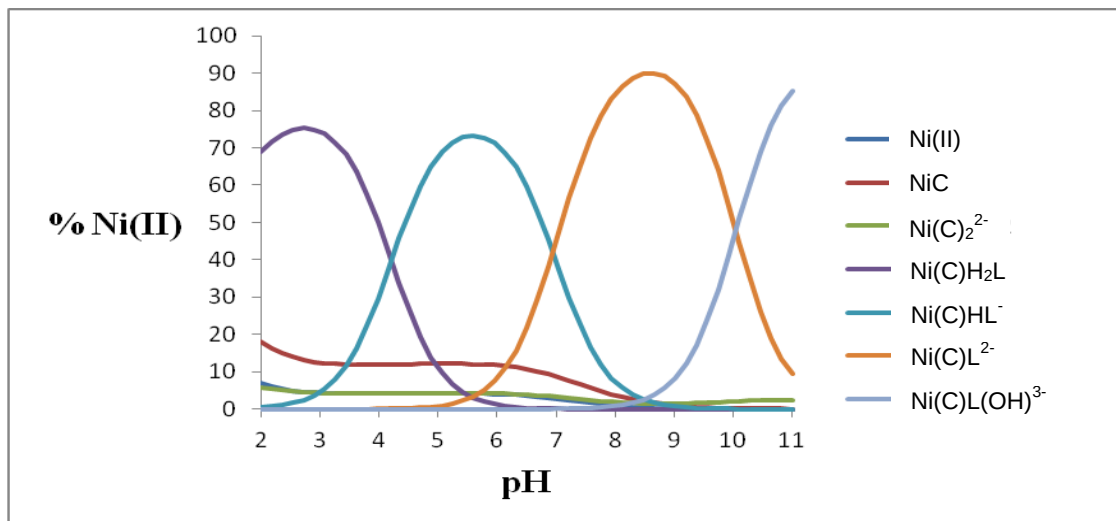


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico- ácido glutámico}$ ($NaCl\ 1,0\ M$, $25\ ^\circ C$) $B = 2\ mM$, $R = 1:1:1$.

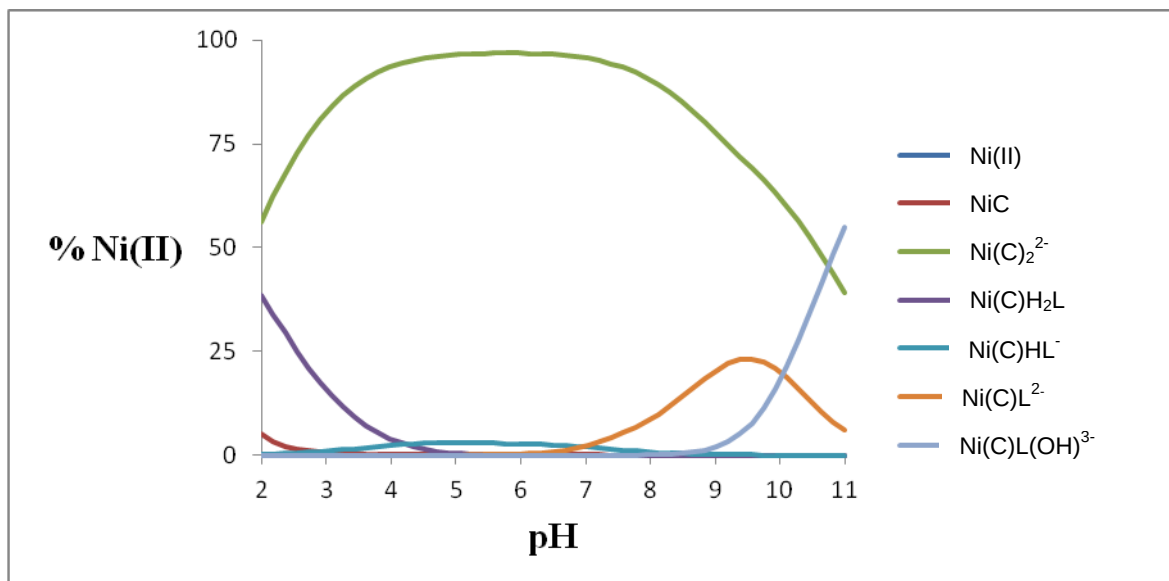


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico- ácido glutámico}$ ($NaCl\ 1,0\ M$, $25\ ^\circ C$) $B = 2\ mM$, $R = 1:2:1$.

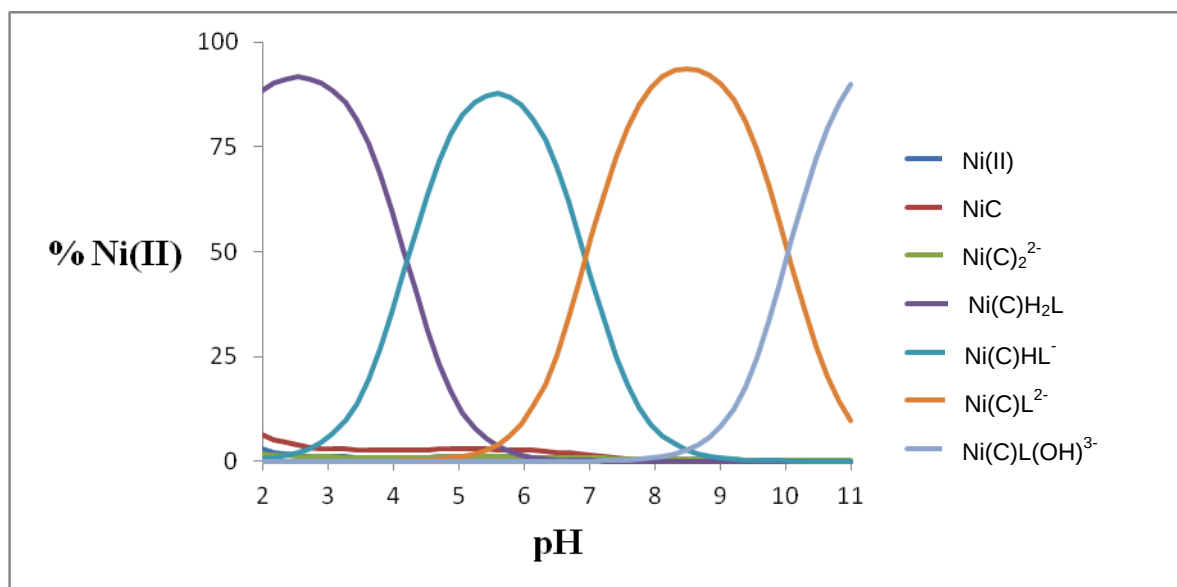


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico- ácido glutámico}$ (NaCl 1,0 M, 25 °C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:1:2$.

En la **figura 29**, se observa que los complejos más abundantes son $Ni(C)H_2L$, $[Ni(C)HL]^-$, $[Ni(C)L]^{2-}$ y $[Ni(C)L(OH)]^{3-}$ y muy pequeñas cantidades de $Ni(II)$ libre, los complejos NiC y $[Ni(C)_2]^{2-}$, están presentes en muy pequeñas cantidades. Al pasar a la relación $R = 1:2:1$ (**figura 30**) el diagrama cambia completamente, los complejos anteriores disminuyen marcadamente su proporción, haciéndose el más abundante, el complejo entre el níquel-ácido dipicolínico $[Ni(C)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{012} = 12,60(5)$). Finalmente al aumentar al pasar a $R = 1:2:1$ (**figura 31**), se ve de nuevo modificado el diagrama, observándose un comportamiento similar al dado en la **figura 29**.

5.5. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico (H}_2\text{C)} - \text{cisteína (H}_2\text{L)}$

Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,¹⁰⁰ minimizando las funciones Z_B y Z_C . En la **tabla 27** se reúnen los resultados obtenidos para el $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico- ácido cisteína}$.

Tabla 27. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico (H_2C) – cisteína (H_2L), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C, minimizando las funciones Z_B y Z_C .

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons Ni(C)H_2L + 2H^+$	4,68(6)	4,50(6)
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)HL]^- + 3H^+$	-2,0 máx -1,5	-2,4 máx - 1,7
$Ni^{2+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [Ni(C)L]^{2-} + 4H^+$	-6,80(5)	-6,97(5)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,116	0,107

En las **figuras 32 y 33** se muestran los resultados de Z_C y Z_B , para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R .

La curva de trazo continuo mostrada en las **figuras 32 y 33**, fueron calculadas empleando el modelo dado en la **tabla 27**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. El comportamiento de este sistema es similar al sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– cisteína.

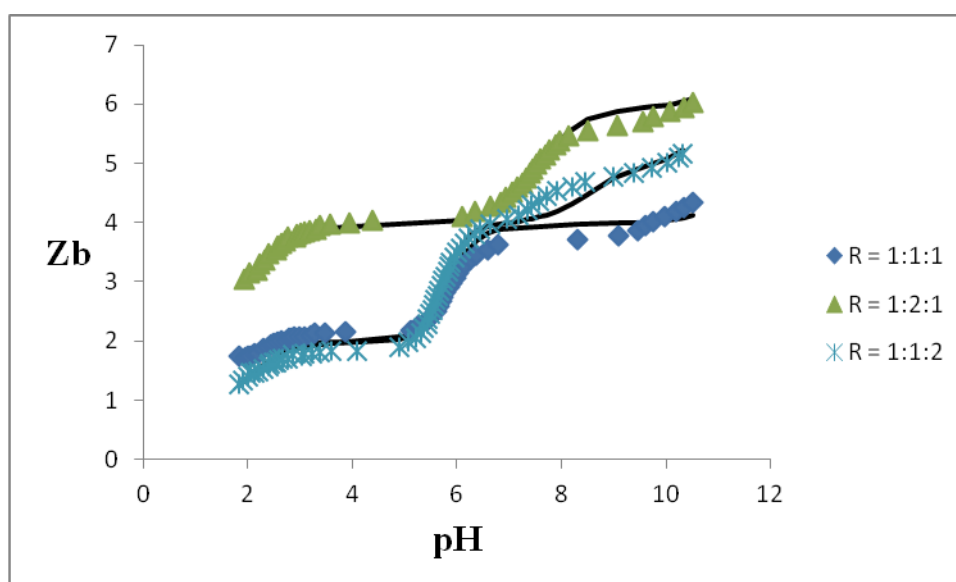


Figura 32. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– cisteína.

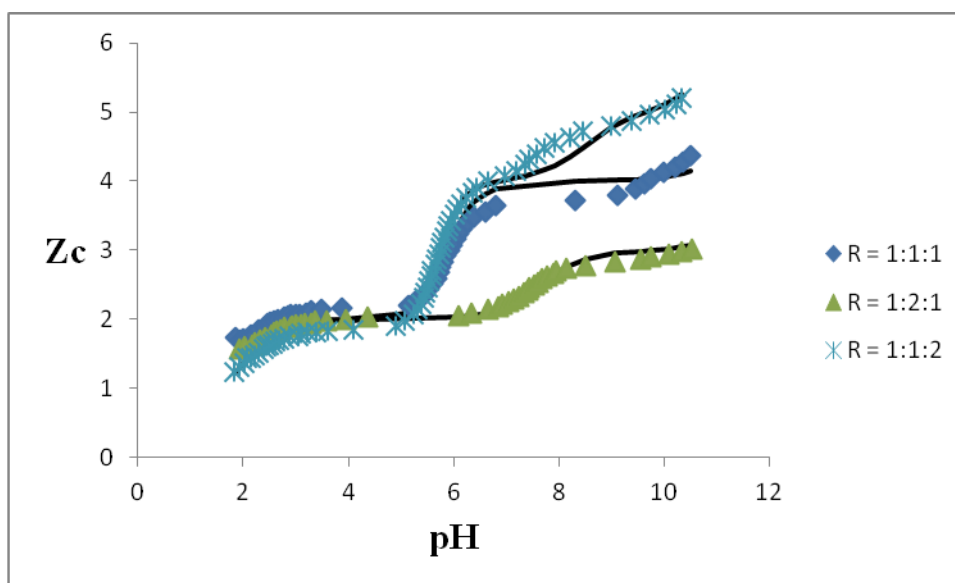


Figura 33. Datos de Z_c en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{cisteína}$.

Con los valores obtenidos en la **tabla 27**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema para cada relación bajo estudio, **figuras 34,35 y 36**.

Se observa que en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 4$ las curvas se hacen independientes tanto de la concentración de ligando, **figura 31**. A $\text{pH} \geq 6$ hay un cambio de pendiente en estas condiciones esta favorecida la formación de los complejos $Ni(C)H_2L$ y $[Ni(C)L]^{2-}$ tal y como se observa en las **figuras 34 y 36**. Cuando la relación es 1:2:1, las cantidades de ambas especies formadas a ese pH son bajas. Al aumentar el pH, las curvas de las diferentes relaciones se separan, esto es debido al gran número de protones (2, 4 y 6) involucrados en la formación del resto de los complejos.

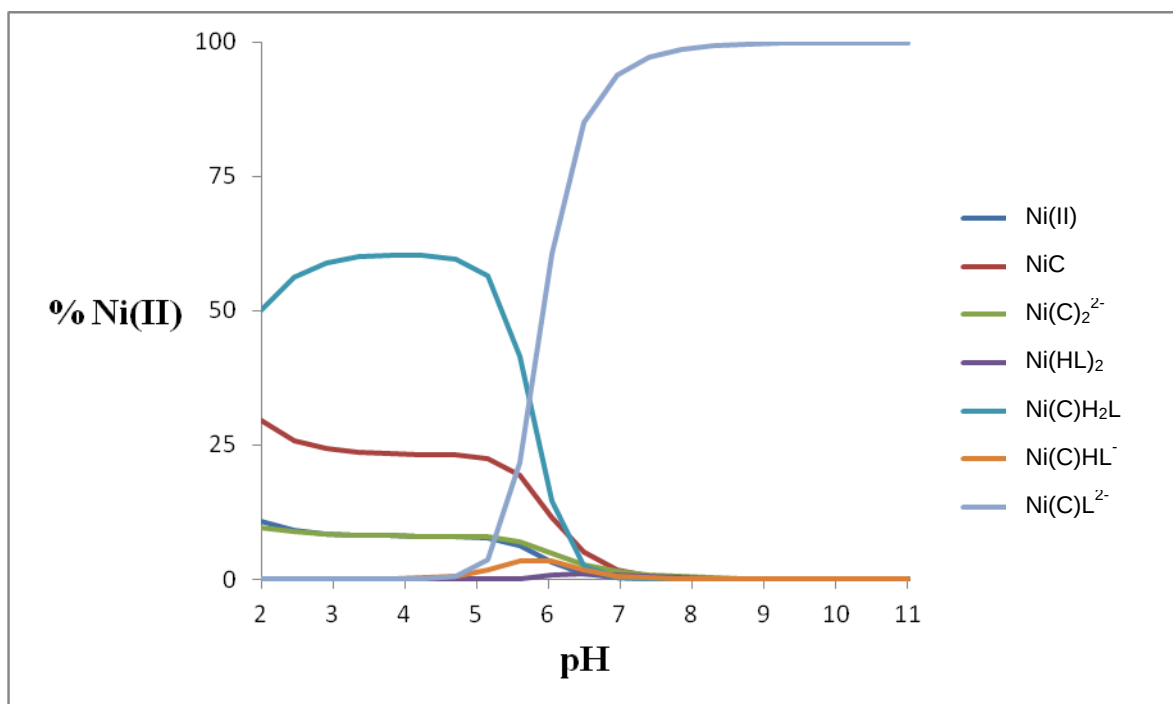


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico-cisteína}$ ($\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$, 25°C) $\text{B} = 2 \text{ mM}$, $\text{R} = 1:1:1$.

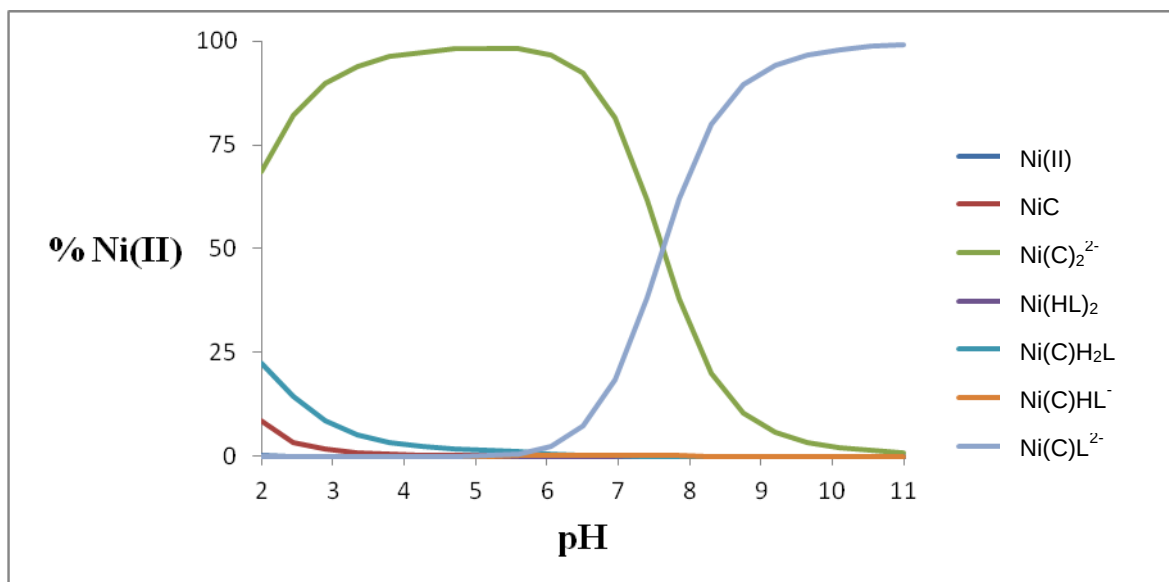


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico-cisteína}$ ($\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$, 25°C) $\text{B} = 2 \text{ mM}$, $\text{R} = 1:2:1$.

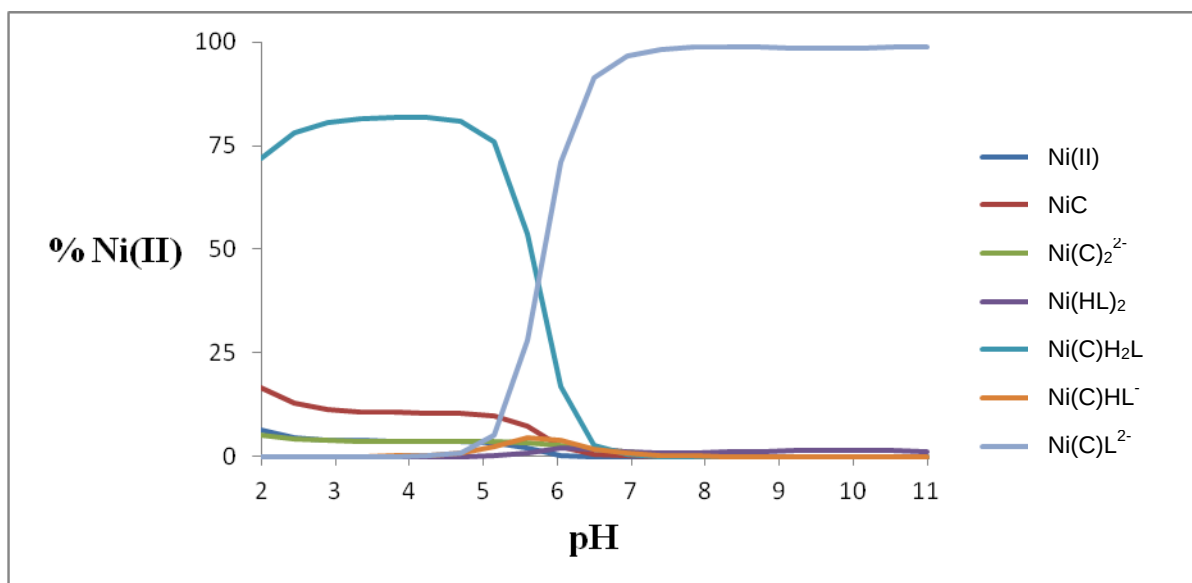


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico- cisteína}$ (NaCl 1,0 M, 25 °C) $B = 2$ mM, $R = 1:1:2$.

Se observa que para la relación 1:1:1 y en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ están favorecidas la formación de los complejos $Ni(C)H_2L$, $Ni(C)HL^-$ y $[Ni(C)L]^{2-}$ y parte de los complejos de Ni-ácido dipicolínico. Para la relación $R = 1:2:1$, el comportamiento del sistema hace favorecer la formación de los complejos $[Ni(C)L]^{2-}$ y $[Ni(C)_2]^{2-}$ que son muy abundantes a lo largo de la escala de pH. Finalmente para la relación $R = 1:1:2$, el comportamiento es similar al obtenido en la relación 1:1:1.

5.6. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico (H}_2C) - \text{histidina (HL)}$

Similarmente a los casos antes descritos los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa LETAGROP.⁹⁹

En la **tabla 28** se muestra el modelo de especies y los valores de las constantes de formación β_{pqrs} obtenidos para el Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico- histidina}$.

Tabla 28. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico (H_2C) – histidina (HL), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C, minimizando las funciones Z_B y Z_C .

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ Z_B	$\log \beta_{pqrs}$ Z_C
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni(C)L^- + 3H^+$	-1,2 máx -0.9	-1,2 máx -0.9
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni(C)L(OH)^{2-} + 4H^+$	-10,8(2)	-10,8(2)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,100	0,101

Las **figuras 37 y 38** muestran los resultados en términos de las funciones $Z_C(pH)$ y $Z_B(pH)$, para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando **R**.

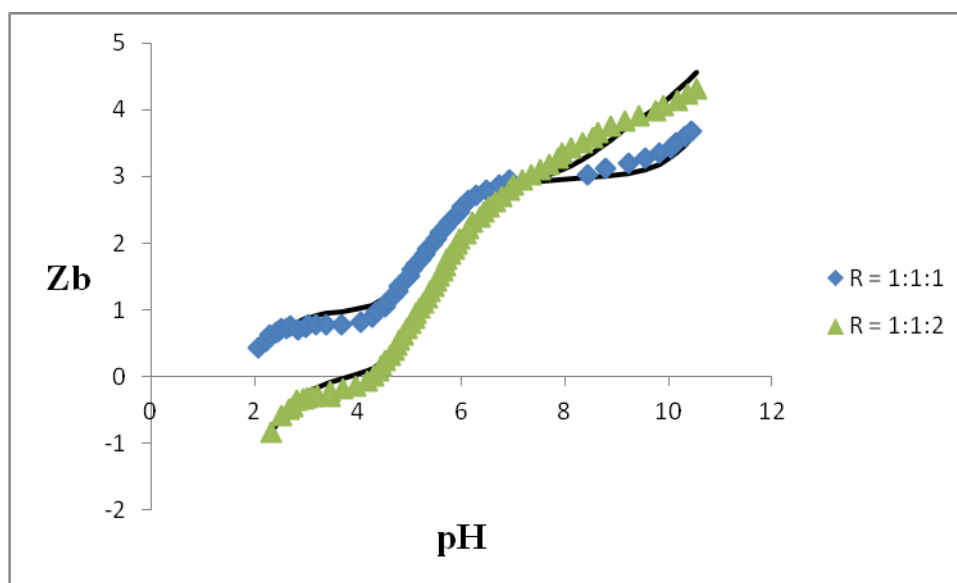


Figura 37. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando **R**, para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– histidina.

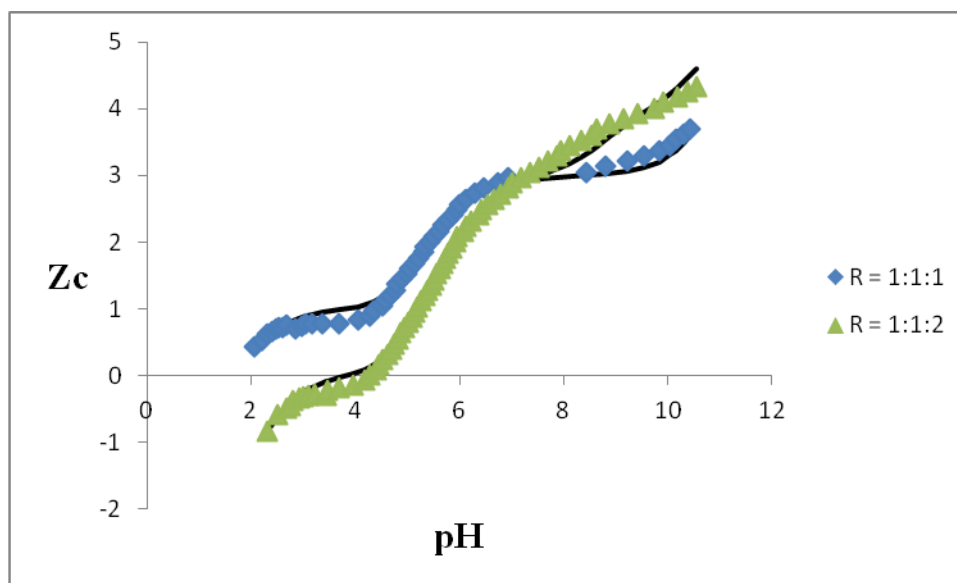


Figura 38. Datos de Z_c en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando R , para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{histidina}$.

Se observa un muy buen ajuste de los datos con el modelo de especies propuesto. Para ambas funciones el comportamiento de las curvas es igual, hay una tendencia a valores altos de Z , debido a la cantidad de protones involucrados en la formación de las dos únicas especies.

Solo fueron empleadas dos relaciones R , debido a problemas de solubilidad.

A partir de los valores de las constantes de estabilidad obtenidos, dados en la **tabla 28**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de éste sistema, **figuras 39, 40 y 41**.

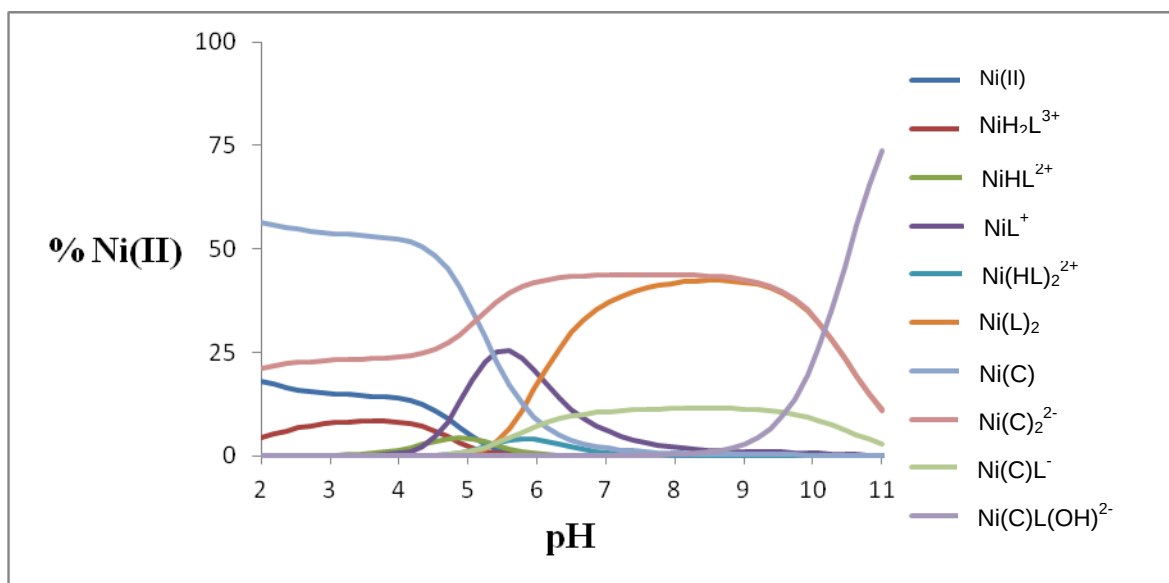


Figura 39. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico-histidina}$ ($\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$, 25°C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:1:1$.

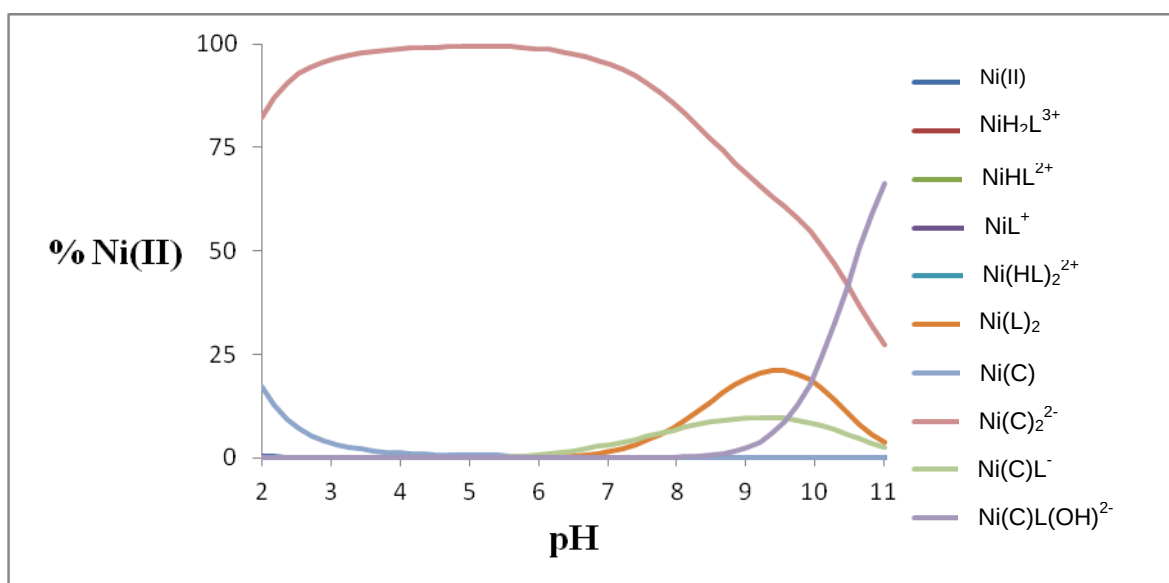


Figura 40. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico-histidina}$ ($\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$, 25°C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:2:1$.

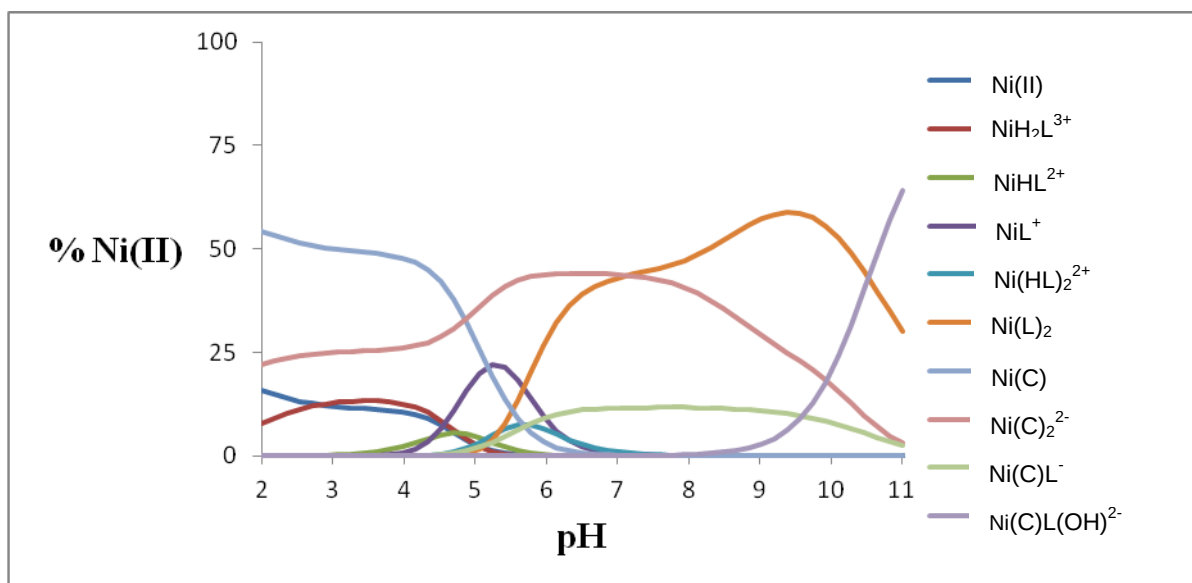


Figura 41. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido dipicolínico-histidina}$ ($\text{NaCl } 1.0\text{ M}$, 25°C) $B = 2\text{ mM}$, $R = 1:1:2$.

Se observa que para la relación 1:1:1, **figura 39**, hay una gran competencia entre los complejos formados de Ni-ácido dipicolínico, los del Ni-histidina y finalmente las dos únicas especies del sistema ternario Ni-dipicolínico-histidina. La correspondiente hidroxoespecie es la más abundante entre pH 9 y 11, mientras que el complejo $[\text{Ni(C)H}_2\text{L}]^{2-}$ no está presente en gran proporción.

Para el caso de $R = 1:2:1$, **figura 40**, el complejo que predomina mayoritariamente es $[\text{Ni(C)}_2]^{2-}$, los dos complejos ternarios no se ve modificada su proporción. Finalmente para la relación $R = 1:1:2$, el comportamiento es similar al obtenido en la relación 1:1:1.

6. CONCLUSIONES

- ✓ Se lograron determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido dipicolínico, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina siendo los valores obtenidos muy similares a los reportados por la literatura: H_2L / HL^- $pK_{a1} = 2,43(2)$, H_2L / L^{2-} $pK_{a2} = 4,55(2)$ para el **ácido dipicolínico**; H_2L / H_3L^+ $pK_{a1} = -2,08(3)$, H_2L / HL^- $pK_{a2} = 3,76(2)$, H_2L / L^{2-} $pK_{a3} = 9,39(4)$ para el **ácido aspártico**; H_2L / H_3L^+ $pK_{a1} = -2,27(3)$, H_2L / HL^- $pK_{a2} = 4,15(2)$, H_2L / L^{2-} $pK_{a3} = 9,36(4)$ para el **ácido glutámico**; H_2L / H_3L^+ $pK_{a1} = -1,98(7)$, H_2L / HL^- $pK_{a2} = 8,50(6)$, H_2L / L^{2-} $pK_{a3} = 11,0(1)$ para la **cisteína**; HL / H_3L^{2+} $pK_{a1} = -2,21(2)$, HL / H_2L^+ $pK_{a2} = -6,33(1)$, HL / L^- $pK_{a3} = 9,08(2)$ para la **histidina**.
- ✓ Mediante las medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, se lograron obtener las constantes de formación complejos ternarios de los sistemas $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– ácido aspártico, $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– ácido glutámico, $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– cisteína, $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico– histidina en solución acuosa de NaCl 1,0 M a 25 °C.
 - Para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico (H_2C)– ácido aspártico (H_2L), empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C obteniendo los siguientes complejos $[Ni(C)H_2L]$ ($\log \beta_{pqr} = 6,04(4)$), $[Ni(C)HL]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 2,44(4)$), $[Ni(C)L]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -4,08(6)$), $[Ni(C)L(OH)]^{3-}$ ($\log \beta_{pqr} = -14,67(8)$).
 - Para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico (H_2C)– ácido glutámico (H_2L), empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C obteniendo los siguientes complejos $[Ni(C)H_2L]$ ($\log \beta_{pqr} = 5,41(6)$), $[Ni(C)HL]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 1,20(5)$), $[Ni(C)L]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -5,74(6)$), $[Ni(C)L(OH)]^{3-}$ ($\log \beta_{pqr} = -15,78(7)$).
 - Para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico (H_2C)– cisteína (H_2L), empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C obteniendo los siguientes complejos $[Ni(C)H_2L]$ ($\log \beta_{pqr} = 4,68(6)$), $[Ni(C)HL]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -2,0$ máx $-1,5$), $[Ni(C)L]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -6,80(5)$).
 - Para el sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido dipicolínico (H_2C)– histidina (HL), empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C obteniendo los siguientes complejos $[Ni(C)L]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -1,2$ máx $-0,9$), $[Ni(C)L(OH)]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -10,8(2)$).

7. BIBLIOGRAFIA

1. F. Cotton y G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa S.A. de C.V., México (2005).
2. N. V. Sidgwick. Los Elementos Químicos y sus Compuestos, Editorial Aguilar, S. A., Madrid (1956).
3. E. Mary Weeks. Historia de los Elementos Químicos, Imprenta Clarasó, Villarroel, 17, Barcelona (1949).
4. J. Emsley, Nature's Building Blocks.
<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ni.htm>. (Nov. 2008).
5. G. Rayner-Canham. Química Inorgánica Descriptiva. Segunda Edición, Editorial Pearson Educación, México (2000).
6. 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).
7. J. A. Bolzan, *An. Asoc. Quím. Argent.* 52, 183 (1964)
8. D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3644 (1964).
9. K. A. Burkov, *Acta Chem. Scand*, 19, 14 (1965).
10. H. Ohtaki, G. Biederman, *Bull. Chem.Soc.Japan*, 44, 1822,(1971).
11. Gayer y Garret, *J. Am., Chem. Soc*, 71, 2973 (1949).

12. L. Veliz. *Estudio de la formación de complejos de Niquel (II) con los ácidos polínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV (2010).
13. G. B. Kolski, N.K. Kildahl, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211 (1969).
14. T. Kawai, Otsuka H., Ohtaki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753 (1973).
15. L. G. Wade, JR. *Química Orgánica*, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).
16. L. Petit, K. Owell, Stability constants database, *IUPAC and Academic Software*, Londres, (1999).
17. V. Lubes, *J. of Solution Chem.*, 34, 8, 899 (2005).
18. 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).
19. R. Tichane, W Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1293 (1957).
20. C. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, 79, 1229 (1964).
21. R. Scharff, M. Paris, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 3184 (1968).
22. A. Napoli, *Talanta*, 15, 189 (1968).
23. G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 43, 414 (1960).
24. I. Grenthe, E. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 23, 611 (1969).

25. K. Bridger, R. Patel, E. Matijevic, *Polyhedron*, 1, 269 (1982).
26. B. Szpoganicz, A. Martel, *Inorg. Chem.*, 23, 4442 (1984).
27. du Preez, H. Rohwer, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 975 (1984).
28. E. Rizkalla, M. Antonius, S. Anis, *Inorg. Chim. Acta*, 96, 171 (1985).
29. duPreez, B. Van Brecht., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 253 (1989).
30. C. Petitfaux, R. Fauraise, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 914 (1972).
31. L. Campanella, G. D'Angelis, A. Napoli, *Bull. Soc. Chim. Belges.*, 81, 489 (1972).
32. S. Funahashi, K. Haraguchi, M. Tanaka, *Inorg. Chem*, 16, 1349 (1977).
33. E. Chiacchierini, G. D'Ascenzo et al., *Ann. Chim. (Rome)*, 67, 195 (1977).
34. S. Aizawa, T. Natsume, K. Hatano et al., *Inorg. Chim. Acta*, 248, 215 (1996).
35. I. Ahmed, O. El-Roudi, A. Boraei, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 386 (1996).
36. A. L. Lehninger. Bioquímica, Segunda Edición, Ediciones Omega, S.A., Barcelona.
37. S. Pine. Química Orgánica, Cuarta Edición, Editorial McGraw-Hill, México (1988).
38. T.W.G. Solomons, Química Orgánica, Editorial Limusa S.A., México (1987).

39. Plisson, A. *Non-essential amino acid for human development. First identify as the hydrolysis product of asparagines*. J. Pharm, (1827).
40. J. Cruywagen, J. Heyns, E. Rohwer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1713 (1993).
41. E. Bottari, M. Festa, R. Jasionowska, *Polyhedron*, 8, 1019 (1989).
42. A. Bismondo, L. Rizzo, *Polyhedron*, 8, 2233 (1989).
43. Khayat, M. Cromer-Morin, J. Scharff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1496 (1979).
44. J. Blackburn, M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1605 (1973).
45. G. Rao, R. Subrahmanya, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 60, 165, 185 (1964).
46. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 290 (1959).
47. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3120; 3125 (1958).
48. A. Martell, S. Chaberek, R. Courtney et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3036 (1957).
49. N. Li, E. Doody, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1891 (1950).
50. J. Lema, *Estudio de la formación de los complejos de níquel(II) con los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C*. TEG, Fac. Ciencias, UCV (2011).

51. Ritthausen, H. Chemische Notice: *I. Ueber die Zusammensetzung des Pflansenleins; II. Reactionen des Pflansenleins; III. Zur Darstellung des Pflansenleins.* J. Prakt. Chem, (1866).
52. F. Gharib, H. Aghi, S. Ketabi, *Zhur. Neorg. Khim.*, 42, 54 (1997).
53. K. Burger, P. Sipos, M. Veber, I. Horvath et al, *Inorg. Chim. Acta*, 152, 233 (1988).
54. E. Bottari, M. Festa, *Talanta*, 44, 1705 (1997).
55. A. Arnold, A. Canty; *Can. J. Chem.*, 61, 1428 (1983).
56. Y. Bizri, M. Cromer-Morin, J. Scharff, *J. Chem. Res.(S)*, 7, 192 (1982).
57. K. Carbonell: *Complejos de V(IV) y V(V) con cisterna y cistina por medio de medidas de emf(H) a 25C y en KCl 3.0M como medio iónico*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
58. A. Z. Kossel. *Ueber die basischen Stoffe den Zellkerns.* *Physiol. Chem.* 1896, 22, 176.
59. S. Hedin, *Ueberein neues Spaltungs product des Hornsubstanzen.* *Z. Physiol. Chem.* 1896 22, 176.
60. P. Jadhav, D. Shelke, R. Bhobe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 572 (1978).
61. J. Joshi, P. Bhattacharya, *Indian J. Chem.*, 13, 88 (1975).

62. D. Ismailov, A. Borisova, I. Savich et al, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 207, 3, 651 (1972).
63. S. Chaberek, A. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 6021 (1952).
64. I. Ahmed, El-Roudi O., Boraie A., *J. Chem. Eng. Data*, 41, 386 (1996).
65. A. Rao, P. Venkataiah, Mohan M et al, *J. Coord. Chem.*, 20, 69 (1989).
66. J. Ritsma, Wiegers G., Jellinek F., *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1577 (1965).
67. A. Albert, *Biochem.J.*, 50, 690 (1952).
68. N. Esina, Molodkin A., Tapakanova E., *Zhur. Neorg.Khim.*, 41, 1874 (1996).
69. H. Girdhar, Parveen S., Puri M., *Indian J. Chem.*, 14A, 1021 (1976).
70. Y. Fridman, O. Svanidze et al, *Zhur. Neorg. Khim.*, 19, 3304 (1809) (1974).
71. A. Cole, C. Furnival, Z-X. Huang, D. Jones, P.M. May, G.L. Smith, J. Whittaker, D.R. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, 108, 165 (1985).
72. V. Jokl, *J. Chromatography*, 14, 71 (1964).
73. R. Rebertus, *Diss. Univ. Illinois* (1954).
74. A. Albert, *Biochem. J.*, 50, 690 (1952).
75. G. Berthon, *Pure & Applied Chem.*, 67, 1117 (1995).
76. M. Nair, P. Arasu, M. Pillai et al, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 917 (1993).

77. I. Sovago, A. Gergely, B. Harman, T. Kiss, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1629 (1979).
78. Ritsma, F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, 91, 923 (1972).
79. D. Perrin, L. Sayce, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 53 (1968).
80. G. Lenz, A. Martell, *Biochemistry*, 3, 745, 750 (1964).
81. J. White, R. Manning, N. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2367 (1956).
82. D. A. Wrathall, R. M. Izatt, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4779 (1964).
83. S. K. Srivastava, E. V. Raju, H. B. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 253 (1973).
84. V. Manjula, P. Bhattacharya, *Indian J. Chem.*, 29A, 400 (1990).
85. J. Wang, E. Collange, D. Aymes et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 131, 30 (1994).
86. M. Tabata, N. Sarkar, *J. Inorg., Biochem.*, 45, 93 (1992).
87. V. Vasilev, G. Zaitseva, N. Provorova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 49, 2608 (1979).
88. P. Morris, R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2891 (1970).
89. D. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, 1550 (1970).
90. G. Biedermann y L. G. Sillén, *ArkivKemi*, 5, 425 (1953).

91. T.K. Prasad, M.V. Rajasekharan, *Polyhedron*, 26, 1364 (2007).
92. du Preez, B. Rohwer et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 975 (1984).
93. G. Anderegg, E. Bottari, *Helv. Chim. Acta*, 48, 8887 (1965).
94. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).
95. A. Pamphile, *Seminario de Investigación*, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2009).
96. A. Serio, *Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
97. F. Rossotti y H. Rossoti, *The Determination of Stability Constants*, Mac Graw Hill, Londres (1961).
98. Y. Hernández, *Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas emf(H) y UV-VIS / EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
99. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
100. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

8. ANEXOS

8.1. Tablas de datos para el sistema H^+ - ácido dipicolínico en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 29.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E_0 y j determinación 1

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	327,3	10,0	288
2,0	321,7	12,0	272,7
4,0	314,5	14,0	237,7
6,0	307,2	14,5	212,1
8,0	298,7		

Tabla 30 .- Datos experimentales para el sistema H^+ - ácido dipicolínico determinación 1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z_c	Z_c^*
0	275,1	1,9648	0,2845	0,2575
1	270,3	2,0695	0,303	0,3066
2	264,2	2,1941	0,3363	0,3715
2,5	261,2	2,2532	0,3854	0,4043
3	257,5	2,3242	0,4274	0,445
3,5	253,6	2,3976	0,4829	0,488
4	248,3	2,4955	0,525	0,546
4,5	243,4	2,5843	0,5987	0,5982
5	237,1	2,6967	0,6699	0,6624
5,2	234	2,7516	0,6977	0,6924
5,4	231,4	2,7973	0,735	0,7167
5,6	227,7	2,8621	0,7651	0,7498
5,8	224,5	2,9179	0,8038	0,777
6	218,2	3,0271	0,8256	0,8269
6,2	213,5	3,1083	0,8646	0,8612
6,4	208,7	3,1908	0,9077	0,8937
6,6	201,5	3,314	0,9465	0,939
6,8	194,2	3,4386	0,9914	0,9821
7	183,7	3,6174	1,0358	1,043
7,1	179,1	3,6955	1,0616	1,0706
7,2	176,8	3,7346	1,091	1,0848
7,3	174,6	3,7719	1,1208	1,0987

Continuacion tabla 30.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
7,4	170	3,85	1,1485	1,129
7,5	165,6	3,9246	1,177	1,1597
7,6	159,8	4,0229	1,2053	1,2032
7,8	151,9	4,1567	1,2656	1,2684
7,9	149,1	4,2041	1,2966	1,2931
8	146	4,2566	1,3277	1,3214
8,1	144,2	4,287	1,3593	1,3382
8,2	140,6	4,348	1,3904	1,3726
8,3	137	4,4089	1,4217	1,4078
8,4	133,6	4,4664	1,4531	1,4416
8,5	130,1	4,5256	1,4846	1,4767
8,6	126,7	4,5831	1,5163	1,5108
8,7	123,1	4,644	1,5479	1,5466
8,8	119,4	4,7066	1,5796	1,5827
8,9	115,6	4,7709	1,6114	1,6187
9	112,1	4,8302	1,6433	1,6508
9,1	109,8	4,8691	1,6753	1,6711
9,2	105,2	4,9468	1,7072	1,7097
9,3	100,2	5,0314	1,7391	1,7484
9,4	93,2	5,1497	1,7709	1,7964
9,5	89,8	5,2072	1,803	1,8171
9,6	82,9	5,3238	1,835	1,854
9,7	74,2	5,4709	1,867	1,8915
9,8	64,1	5,6416	1,899	1,9241
9,9	50,2	5,8766	1,9311	1,9544
10	33,5	6,1589	1,9632	1,9757

Tabla 31.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	325,7	10,0	286,6
2,0	319,8	12,0	270,1
4,0	313,2	14,0	233,2
6,0	306,1	14,5	196,1
8,0	297		

Tabla 32.- Datos experimentales para el sistema H^+ - ácido dipicolínico
determinación 2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	274,4	1,9823	0,2782	0,2654
1	269,9	2,0884	0,3052	0,3161
2	263,5	2,2261	0,3237	0,3891
2,5	260,1	2,2951	0,363	0,4282
3,5	256,3	2,3701	0,5781	0,4718
4	252,3	2,4469	0,6388	0,5172
4,5	241,5	2,6471	0,5987	0,6344
5	234,2	2,7782	0,6704	0,7066
5,2	232,1	2,8155	0,7141	0,7262
5,4	229	2,8703	0,7506	0,7539
5,6	224,8	2,9441	0,7821	0,7895
5,8	220,6	3,0175	0,8189	0,8227
6	215,9	3,0991	0,8573	0,8574
6,2	209,3	3,2133	0,8925	0,9022
6,4	203,6	3,3112	0,9372	0,938
6,6	195,7	3,4465	0,9806	0,9848
6,8	186,8	3,5983	1,028	1,0364
7	177	3,765	1,0793	1,0961
7,1	174,6	3,8058	1,1091	1,1116
7,2	170,3	3,8788	1,1374	1,1406
7,4	162,7	4,0077	1,1963	1,1963
7,5	159,1	4,0687	1,2264	1,2248
7,6	155	4,1382	1,2566	1,259
7,7	152,1	4,1874	1,2875	1,2843
7,8	148,8	4,2432	1,3185	1,3141
7,9	143,4	4,3347	1,3489	1,365
8	140,8	4,3787	1,3804	1,3903
8,1	139,1	4,4075	1,4122	1,407
8,2	135,9	4,4616	1,4437	1,4388
8,3	132,7	4,5158	1,4752	1,4709
8,4	129,2	4,575	1,5068	1,506
8,5	126,1	4,6274	1,5386	1,5369
8,6	122,8	4,6832	1,5703	1,5693
8,7	118,9	4,7492	1,6021	1,6067
8,8	115,2	4,8118	1,6339	1,641
8,9	111,4	4,8761	1,6658	1,6747
9	107	4,9506	1,6976	1,7115
9,1	104,9	4,9861	1,7297	1,7281
9,2	100,1	5,0673	1,7617	1,7637

Continuacion tabla 32.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
9,3	94,8	5,1569	1,7936	1,7991
9,5	84,5	5,331	1,8577	1,8561
9,6	77,4	5,451	1,8898	1,887
9,7	68,6	5,5998	1,9218	1,9171
9,8	58,7	5,7671	1,9539	1,9421
9,9	47,4	5,9581	1,986	1,9619
10	34,6	6,1745	2,0182	1,9765

8.2. Tablas de datos para el sistema H⁺ - acido aspartico en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 33.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 1

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	321,1	10,0	287,3
2,0	315,7	12,0	272,7
4,0	311,3	14,0	239,8
6,0	304,8	14,5	218,5
8,0	297		

Tabla 34.- Datos experimentales para el sistema H⁺ - acido aspartico determinación 1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	288,1	1,7298	-0,6741	-0,6845
1	284,6	1,793	-0,6593	-0,6513
2	280,8	1,8609	-0,6326	-0,6137
3	276,9	1,9301	-0,5744	-0,5736
4	272,2	2,0128	-0,5307	-0,5238
5	267	2,1036	-0,4676	-0,4676
6	260,9	2,2094	-0,3955	-0,4013
6,5	257,7	2,2649	-0,3452	-0,3667
7	253,2	2,3423	-0,3217	-0,3189
7,5	249	2,4144	-0,269	-0,2754
8	243,7	2,5051	-0,2236	-0,2223
8,2	241,4	2,5444	-0,2028	-0,1998
8,4	239	2,5854	-0,18	-0,1768
8,6	236,9	2,6212	-0,1488	-0,157
8,8	234	2,6707	-0,1267	-0,1301
9	230,6	2,7286	-0,1065	-0,0993

Continuacion tabla 34.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
9,2	227,8	2,7762	-0,0742	-0,0743
9,4	224,3	2,8357	-0,0457	-0,0434
9,6	220,6	2,8986	-0,0143	-0,0111
9,8	217,1	2,958	0,0229	0,0193
10	212,5	3,036	0,0564	0,0595
10,2	209,1	3,0937	0,1015	0,0896
10,4	204,5	3,1717	0,1432	0,1311
10,6	199,8	3,2513	0,1882	0,1747
10,8	193,8	3,3529	0,2323	0,2323
11	188,7	3,4393	0,2828	0,2832
11,1	187,2	3,4646	0,3115	0,2985
11,2	184,2	3,5154	0,3371	0,3294
11,3	181,2	3,5662	0,3634	0,3608
11,4	178,6	3,6102	0,3911	0,3882
11,5	175,1	3,6694	0,4178	0,4252
11,6	173,5	3,6965	0,4478	0,4422
11,7	170,8	3,7421	0,4764	0,4708
11,8	167,6	3,7963	0,5049	0,5044
11,9	165,9	3,825	0,5354	0,5221
12	160,6	3,9147	0,5626	0,576
12,1	158,8	3,9451	0,5934	0,5939
12,2	154,9	4,0112	0,6227	0,6314
12,3	151	4,0771	0,6525	0,6671
12,4	146,5	4,1532	0,6823	0,7057
12,5	141,5	4,2377	0,7123	0,7452
12,6	138,9	4,2817	0,7435	0,7643
12,7	130,8	4,4186	0,7732	0,817
12,8	127,1	4,4812	0,8045	0,8377
12,9	119	4,6181	0,8351	0,8764
13	102,6	4,8953	0,8653	0,9309
13,1	94,4	5,034	0,8969	0,9489
13,2	71,7	5,4177	0,9281	0,9783
13,3	47,5	5,8268	0,9599	0,9917
13,4	20,5	6,2832	0,992	0,9978
13,5	-32,9	7,1859	1,0241	1,0059
13,6	-65,5	7,737	1,0562	1,0217
13,7	-94,5	8,2273	1,0882	1,0645
13,8	-109,7	8,4842	1,1201	1,1108
13,9	-119,1	8,6431	1,1521	1,1523
14	-126,5	8,7682	1,184	1,1934
14,1	-132,5	8,8696	1,2159	1,2324
14,2	-135,1	8,9136	1,2479	1,251

Continuacion tabla 34.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
14,3	-140,2	8,9998	1,2797	1,2901
14,4	-144,7	9,0759	1,3115	1,3274
14,6	-152,2	9,2027	1,3751	1,3946
14,8	-158,7	9,3125	1,4385	1,4564
15	-165,4	9,4258	1,5015	1,5215
15,2	-169,8	9,5002	1,5649	1,5639
15,4	-175,7	9,5999	1,6274	1,6194
15,6	-181,8	9,703	1,6894	1,6735
15,8	-187	9,791	1,7512	1,7164
16	-191,8	9,8721	1,8127	1,7528
16,5	-208,4	10,1527	1,9579	1,8532
17	-225	10,4333	2,0883	1,9173

Tabla 35.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	327,6	10,0	288
2,0	321,5	12,0	272,2
4,0	314,9	14,0	233,6
6,0	307,6	14,5	204,1
8,0	298,9		

Tabla 36.- Datos experimentales para el sistema H⁺ - acido aspartico determinación 2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	286,3	1,7383	-0,673	-0,6801
1	282,8	1,8012	-0,6508	-0,6469
2	279	1,8689	-0,6174	-0,6091
3	275	1,9396	-0,5607	-0,5679
4	270,2	2,0238	-0,5161	-0,517
5	264,7	2,1197	-0,4604	-0,4575
5,5	261,9	2,1682	-0,4156	-0,4271
6	258,1	2,2339	-0,3976	-0,386
6,5	254,6	2,2944	-0,3509	-0,3484
7	250,4	2,3665	-0,3097	-0,3042
7,5	245,7	2,447	-0,2628	-0,2561
8	240,1	2,5428	-0,2147	-0,2008
8,2	238,3	2,5735	-0,1814	-0,1835

Continuacion tabla 36.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
8,4	235,5	2,6212	-0,1623	-0,157
8,6	233	2,6638	-0,1343	-0,1338
8,8	229,7	2,72	-0,1133	-0,1038
9	226,3	2,7778	-0,0883	-0,0734
9,2	223,7	2,822	-0,0505	-0,0505
9,4	219,8	2,8883	-0,0219	-0,0164
9,6	216,7	2,9409	0,0179	0,0106
9,8	212,5	3,0122	0,0529	0,0472
10	207,9	3,0902	0,0901	0,0878
10,2	203,7	3,1614	0,1336	0,1255
10,4	199,1	3,2393	0,1786	0,168
10,6	195,3	3,3037	0,2295	0,2041
10,8	190	3,3934	0,2778	0,256
11	183,1	3,5102	0,3256	0,3262
11,1	181,8	3,5322	0,3552	0,3397
11,2	180,2	3,5593	0,3844	0,3565
11,3	177,4	3,6066	0,4116	0,3859
11,4	174,5	3,6557	0,4392	0,4167
11,5	171,4	3,7081	0,467	0,4495
11,6	168,3	3,7606	0,4953	0,4823
11,7	166,7	3,7876	0,5257	0,4991
11,8	162,1	3,8655	0,5532	0,5467
11,9	160,2	3,8976	0,5837	0,5659
12	154,8	3,9891	0,6116	0,619
12,1	152,8	4,0229	0,6425	0,6378
12,2	148,6	4,0939	0,6722	0,6758
12,3	144,2	4,1683	0,7021	0,713
12,4	139	4,2562	0,7321	0,7533
12,5	136,2	4,3035	0,7633	0,7733
12,6	130	4,4083	0,7936	0,8133
12,7	122,3	4,5385	0,824	0,855
12,8	112,7	4,7008	0,8546	0,8957
12,9	106,5	4,8056	0,8861	0,9163
13	77,6	5,2941	0,9164	0,9713
13,1	48	5,7945	0,948	0,991
13,2	30,5	6,0903	0,9801	0,9958
13,3	-26,7	7,0573	1,0121	1,0041
13,4	-82,2	7,9955	1,0442	1,0388
13,5	-94,5	8,2034	1,0763	1,0613
13,6	-113,4	8,5229	1,1081	1,1199
13,7	-122,9	8,6835	1,14	1,1647
13,8	-126,6	8,7461	1,1721	1,1855

Continuacion tabla 36.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
13,9	-135,8	8,9016	1,2038	1,2458
14	-140,6	8,9827	1,2356	1,282
14,1	-143	9,0233	1,2677	1,3013
14,2	-147,2	9,0943	1,2995	1,3368
14,3	-149,2	9,1281	1,3315	1,3544
14,4	-153	9,1923	1,3632	1,389
14,6	-160,9	9,3259	1,4264	1,464
14,8	-167	9,429	1,4896	1,5233
15	-173	9,5304	1,5524	1,581
15,2	-177,8	9,6116	1,6152	1,6257
15,4	-182,7	9,6944	1,6777	1,6692
15,6	-187,8	9,7806	1,7396	1,7115
15,8	-194,7	9,8973	1,7998	1,7634
16	-200,4	9,9936	1,8596	1,8011
16,5	-214,7	10,2354	2,0034	1,8754
17	-233,7	10,5566	2,1198	1,9364

8.3. Tablas de datos para el sistema H⁺ - acido glutamico en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 37.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 1

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	322,9	10,0	287,6
2,0	317,2	12,0	273
4,0	311,6	14,0	240,7
6,0	305,3	14,5	220,6
8,0	297,5		

Tabla 38.- Datos experimentales para el sistema H⁺-acido glutamico determinación 1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	286,9	1,7474	-0,7537	-0,7683
1	283,5	1,8113	-0,7309	-0,7407
2	279,5	1,8854	-0,7193	-0,7062
3	275,1	1,9657	-0,6895	-0,6658
4	270,2	2,0537	-0,6408	-0,6182
5	264,6	2,1532	-0,5767	-0,5612

Continuacion tabla 38.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
5,5	261,8	2,2025	-0,5251	-0,532
6	257,8	2,2726	-0,505	-0,4898
6,5	254,7	2,3266	-0,4373	-0,457
7	249,8	2,4117	-0,4068	-0,4055
7,5	245,3	2,4896	-0,3453	-0,3589
8	238,8	2,6014	-0,3025	-0,2943
8,2	236,9	2,6339	-0,267	-0,276
8,4	234,2	2,6802	-0,2407	-0,2507
8,6	232	2,7178	-0,2044	-0,2305
8,8	228,2	2,7828	-0,1841	-0,1968
9	223,9	2,8561	-0,1624	-0,1603
9,2	221,3	2,9004	-0,1203	-0,139
9,4	217	2,9736	-0,0887	-0,105
9,6	212	3,0586	-0,0562	-0,0669
9,8	208,2	3,1232	-0,0122	-0,0387
10	202,2	3,225	0,0253	0,0051
10,1	199,1	3,2776	0,0459	0,0277
10,2	195,8	3,3336	0,0671	0,0519
10,3	194,1	3,3624	0,0943	0,0646
10,4	190,7	3,42	0,1171	0,0902
10,5	186,1	3,4979	0,1385	0,1259
10,6	182,8	3,5538	0,1641	0,1524
10,7	181,1	3,5826	0,1932	0,1664
10,8	177,7	3,6402	0,2198	0,1951
10,9	174,1	3,7011	0,2468	0,2267
11	170,7	3,7587	0,2747	0,2575
11,2	164,7	3,8602	0,3328	0,3143
11,3	161,4	3,916	0,3621	0,3467
11,4	158,3	3,9685	0,3919	0,3778
11,5	155,5	4,0158	0,4222	0,4062
11,6	153,8	4,0446	0,4534	0,4236
11,7	149	4,1258	0,4829	0,4729
11,8	145,9	4,1782	0,5136	0,5046
11,9	142,5	4,2358	0,5444	0,5392
12	138,9	4,2967	0,5752	0,5749
12,1	136,4	4,3389	0,6066	0,5992
12,2	133,3	4,3914	0,6379	0,6286
12,3	129,4	4,4573	0,6692	0,664
12,4	125	4,5317	0,7004	0,7017
12,6	118,9	4,6348	0,7638	0,7495
12,7	111,4	4,7616	0,7949	0,8007
12,8	105,9	4,8545	0,8265	0,8329

Continuacion tabla 38.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
12,9	102,5	4,912	0,8585	0,8507
13	91,1	5,1047	0,8899	0,899
13,1	79,7	5,2974	0,9216	0,9329
13,2	63,9	5,5645	0,9534	0,9627
13,3	33,4	6,0801	0,9853	0,9888
13,4	-46,4	7,4291	1,0173	1,0112
13,5	-73,5	7,8873	1,0495	1,0328
13,6	-102,3	8,3741	1,0813	1,0946
13,7	-109,2	8,4908	1,1134	1,1202
13,8	-118,9	8,6547	1,1453	1,1663
13,9	-126,3	8,7798	1,1772	1,2101
14	-132,3	8,8813	1,2091	1,2515
14,1	-137,3	8,9658	1,241	1,2899
14,2	-141,7	9,0402	1,2728	1,3264
14,3	-146,6	9,123	1,3045	1,3696
14,4	-148,6	9,1568	1,3365	1,3879
14,6	-156,5	9,2903	1,3998	1,4629
14,8	-162,4	9,3901	1,4631	1,5203
15	-168,5	9,4932	1,526	1,579
15,5	-184,4	9,762	1,681	1,7186
16	-204	10,0933	1,8267	1,8456
16,5	-223,5	10,423	1,9546	1,9212
17	-243,8	10,7661	2,04	1,9627

Tabla 39.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	327,2	10,0	287,3
2,0	321,1	12,0	272,3
4,0	314,6	14,0	235,1
6,0	307,5	14,5	206,8
8,0	298,6		

Tabla 40.- Datos experimentales para el sistema H⁺-acido glutamico determinación 2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	285,4	1,7543	-0,7811	-0,7654
1	281,7	1,8167	-0,7455	-0,7384

Continuacion tabla 40.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
2	277,8	1,8824	-0,6935	-0,7076
3	273,3	1,9584	-0,6489	-0,6696
4	268	2,0478	-0,6094	-0,6215
5	261,7	2,1542	-0,5667	-0,5606
5,5	258,6	2,2065	-0,5217	-0,5296
6	254,6	2,2741	-0,4954	-0,4889
6,5	250,9	2,3366	-0,4421	-0,451
7	246,1	2,4177	-0,4029	-0,4019
7,5	240,9	2,5056	-0,3521	-0,3495
8	234,3	2,6169	-0,3046	-0,2855
8,5	227,7	2,7285	-0,2324	-0,2249
9	217,3	2,9043	-0,1748	-0,1372
9,2	214,1	2,9584	-0,1346	-0,112
9,5	206	3,0953	-0,0883	-0,0508
9,7	201,5	3,1714	-0,0457	-0,0179
9,9	195,3	3,2762	-0,006	0,0271
10	192,1	3,3303	0,0156	0,0505
10,1	190,4	3,359	0,0428	0,0631
10,2	187,1	3,4148	0,0659	0,0879
10,3	184	3,4672	0,0906	0,1117
10,4	180,8	3,5213	0,1159	0,1369
10,5	177,5	3,5771	0,1419	0,1637
10,6	173,3	3,6481	0,1672	0,1992
10,7	170,5	3,6954	0,1954	0,2237
10,8	168,8	3,7242	0,2254	0,2389
11	170,5	3,6954	0,2923	0,2237
11,1	162,1	3,8374	0,3145	0,3013
11,2	158,9	3,8915	0,3438	0,3324
11,3	157,3	3,9186	0,3747	0,3482
11,4	152,9	3,993	0,4036	0,3924
11,5	150,1	4,0403	0,4339	0,421
11,6	147,1	4,091	0,4644	0,4518
11,7	141,6	4,184	0,4939	0,5081
11,8	138,2	4,2415	0,5247	0,5425
11,9	134,5	4,304	0,5555	0,5792
12	130,9	4,3649	0,5866	0,6139
12,1	129,2	4,3936	0,6183	0,6298
12,2	125	4,4646	0,6495	0,6678
12,3	120,5	4,5407	0,6807	0,7061
12,4	116,3	4,6117	0,7122	0,7393
12,5	111,2	4,6979	0,7436	0,7761
12,6	108,3	4,7469	0,7755	0,7953

Continuacion tabla 40.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
12,7	99,3	4,8991	0,8067	0,8468
12,8	95,3	4,9667	0,8387	0,866
12,9	82,7	5,1797	0,8701	0,9136
13	72	5,3606	0,9019	0,9414
13,1	55	5,6479	0,9338	0,9691
13,2	33	6,0198	0,9658	0,987
13,3	18,1	6,2717	0,9979	0,9932
13,4	-31	7,1017	1,0301	1,0044
13,5	-78,3	7,9013	1,0621	1,0338
13,6	-96,7	8,2124	1,0942	1,0671
13,7	-109,6	8,4305	1,1262	1,1063
13,8	-114	8,5048	1,1583	1,1237
13,9	-121,3	8,6282	1,1903	1,158
14	-129,7	8,7702	1,2222	1,2065
14,1	-132,1	8,8108	1,2543	1,2222
14,2	-137,2	8,897	1,2862	1,2584
14,3	-141,1	8,963	1,3181	1,2885
14,4	-144,3	9,017	1,3501	1,3148
14,6	-151,9	9,1455	1,4137	1,3818
14,8	-156,8	9,2284	1,4775	1,4277
15	-163	9,3332	1,5409	1,4875
15,5	-174,9	9,5343	1,6991	1,6019
16	-193	9,8403	1,8521	1,7536

8.4. Tablas de datos para el sistema H⁺ - cisteina en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 41.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	325	10,0	288,9
2,0	319,3	12,0	273,6
4,0	313,5	14,0	241,8
6,0	306,8	14,5	219,8
8,0	298,8		

Tabla 42.- Datos experimentales para el sistema H^+ - cisteína determinación 2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	294,7	1,6317	-0,6752	-0,6906
2	288,9	1,7392	-0,6432	-0,6354
4	282,1	1,8626	-0,5816	-0,5674
5	278,2	1,9323	-0,5375	-0,5277
6	273,6	2,0137	-0,5008	-0,4809
7	268,7	2,0998	-0,4345	-0,4318
8	262,8	2,2026	-0,3684	-0,3749
8,5	259	2,2685	-0,3469	-0,34
9	255,2	2,3343	-0,3069	-0,3069
9,5	250,8	2,41	-0,2663	-0,2711
10	245,4	2,5026	-0,2293	-0,2311
10,2	243,4	2,5368	-0,2046	-0,2174
10,4	240,4	2,5881	-0,1951	-0,1979
10,6	237,3	2,6411	-0,1812	-0,1793
10,8	234,7	2,6854	-0,1546	-0,1648
11	231,1	2,7468	-0,1371	-0,1462
11,2	226,6	2,8234	-0,1231	-0,1256
11,4	222,8	2,888	-0,0948	-0,1101
11,6	217	2,9865	-0,0767	-0,0898
11,8	209,6	3,1121	-0,0582	-0,0688
11,9	204,4	3,2003	-0,0514	-0,0569
12	198,3	3,3036	-0,0431	-0,0454
12,1	190,3	3,4391	-0,0348	-0,0336
12,2	179,1	3,6287	-0,0258	-0,022
12,3	170,6	3,7725	-0,0056	-0,0159
12,4	136,5	4,3493	0,0041	-0,0042
12,5	38	6,0144	0,0284	0,0031
12,6	-7,9	6,7903	0,0604	0,019
12,7	-30,4	7,1707	0,0926	0,0444
12,8	-43,3	7,3888	0,1248	0,0713
12,9	-53,9	7,5679	0,157	0,104
13	-60,7	7,6829	0,1893	0,1314
13,1	-63,7	7,7336	0,2215	0,1453
13,2	-70,8	7,8536	0,2537	0,1832
13,3	-73,6	7,901	0,2859	0,2001
13,4	-81	8,0261	0,3181	0,2503
13,5	-86,3	8,1157	0,3502	0,2911
13,6	-88,2	8,1478	0,3825	0,3066
13,8	-100,7	8,3591	0,4467	0,4191
13,9	-102,8	8,3946	0,4789	0,4393
14	-107,8	8,4791	0,511	0,4882

Continuacion tabla 42.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
14,1	-113	8,567	0,5431	0,5394
14,2	-118,8	8,6651	0,5751	0,5959
14,3	-121,4	8,709	0,6073	0,6206
14,4	-129,5	8,8459	0,6391	0,694
14,5	-134,7	8,9338	0,6709	0,7374
14,6	-141,7	9,0522	0,7026	0,7906
14,7	-144,2	9,0944	0,7345	0,8081
14,8	-154,4	9,2669	0,7654	0,8714
14,9	-157,6	9,321	0,7971	0,8889
15	-167,1	9,4816	0,8271	0,9353
15,1	-171	9,5475	0,8582	0,9525
15,2	-176,9	9,6472	0,8884	0,9772
15,3	-179,6	9,6929	0,9194	0,9882
15,4	-185,1	9,7858	0,949	1,0103
15,5	-189,8	9,8653	0,9783	1,0295
15,6	-194,3	9,9414	1,0073	1,0485
15,7	-197,9	10,0022	1,0365	1,0644
15,8	-200,1	10,0394	1,0666	1,0745
15,9	-205,8	10,1358	1,0925	1,1024
16,1	-212,2	10,244	1,1478	1,1372
16,2	-214	10,2744	1,177	1,1478
16,3	-217,5	10,3336	1,2028	1,1695
16,4	-222,9	10,4248	1,2231	1,206
16,5	-224,2	10,4468	1,252	1,2153
16,6	-227,4	10,5009	1,2755	1,2392
16,8	-234,2	10,6159	1,3171	1,2942
17	-240	10,7139	1,3565	1,3453

8.5. Tablas de datos para el sistema H⁺ - histidina en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 43.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 1

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	325,6	10,0	288,2
2,0	321,3	12,0	272,8
4,0	314,7	14,0	237,9
6,0	307	14,5	212,6
8,0	299,1		

Tabla 44.- Datos experimentales para el sistema H^+ - histidina determinación 1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	277,5	1,9271	-1,6419	-1,6604
1	272,5	2,0246	-1,6279	-1,6084
2	267,3	2,123	-1,5604	-1,5533
2,5	264,1	2,1823	-1,532	-1,5193
3	261,1	2,2375	-1,4794	-1,4876
3,5	256,6	2,3189	-1,461	-1,4409
4	252,9	2,3852	-1,3976	-1,4037
4,5	247,5	2,4809	-1,3576	-1,3519
5	241,5	2,5862	-1,3039	-1,2987
5,2	238,8	2,6333	-1,2802	-1,2765
5,4	236,4	2,675	-1,2483	-1,2577
5,6	232,3	2,7461	-1,2336	-1,2276
5,8	227,9	2,8222	-1,2144	-1,1982
6	223,3	2,9013	-1,1895	-1,1707
6,2	218,4	2,9853	-1,1601	-1,1449
6,4	212,8	3,0811	-1,1283	-1,1195
6,6	202,1	3,2635	-1,1098	-1,0814
6,8	191,1	3,4505	-1,0763	-1,0537
6,9	180,6	3,6286	-1,0636	-1,0352
7	158,7	3,9996	-1,0536	-1,0115
7,1	118,9	4,6729	-1,0343	-0,9817
7,2	106,1	4,8893	-1,0035	-0,9668
7,3	90	5,1615	-0,9722	-0,937
7,4	79,2	5,3441	-0,9404	-0,9062
7,5	74,8	5,4184	-0,9083	-0,8903
7,6	67,1	5,5486	-0,8762	-0,8571
7,7	60,8	5,6551	-0,844	-0,8242
7,8	55,6	5,743	-0,8119	-0,7928
7,9	50,8	5,8241	-0,7797	-0,7603
8	46,5	5,8968	-0,7475	-0,7284
8,1	42,4	5,9661	-0,7153	-0,6955
8,2	38,8	6,027	-0,6831	-0,665
8,3	37,1	6,0557	-0,6509	-0,65
8,4	33,1	6,1234	-0,6186	-0,6137
8,5	28,1	6,2079	-0,5864	-0,5664
8,6	26,3	6,2383	-0,5542	-0,549
8,7	23	6,2941	-0,522	-0,5169
8,8	21,3	6,3228	-0,4898	-0,5002
8,9	17,9	6,3803	-0,4575	-0,4669
9	13	6,4631	-0,4253	-0,4194
9,1	11,4	6,4902	-0,3931	-0,4042

Continuacion tabla 44.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
9,2	6,1	6,5798	-0,3609	-0,3549
9,3	4,5	6,6068	-0,3286	-0,3405
9,5	-3,8	6,7471	-0,2642	-0,2704
9,6	-5,7	6,7793	-0,2319	-0,2555
9,7	-10,4	6,8587	-0,1997	-0,2209
9,8	-14,7	6,9314	-0,1675	-0,1918
9,9	-20,1	7,0227	-0,1353	-0,1587
10	-26,4	7,1292	-0,103	-0,1249
10,1	-33,8	7,2543	-0,0708	-0,0908
10,2	-41,7	7,3878	-0,0386	-0,0599
10,3	-46,5	7,469	-0,0064	-0,0432
10,4	-62,1	7,7327	0,0257	0,0054
10,5	-68	7,8324	0,0579	0,0235
10,6	-79,6	8,0285	0,09	0,0624
10,7	-89,8	8,201	0,1221	0,1039
10,8	-96,5	8,3142	0,1541	0,1367
10,9	-103,7	8,4359	0,1861	0,1778
11	-110,8	8,556	0,218	0,2251
11,1	-115,7	8,6388	0,25	0,2617
11,2	-118,1	8,6794	0,2821	0,2808
11,4	-124,4	8,7859	0,3461	0,3342
11,6	-132	8,9143	0,4098	0,4041
11,8	-134,8	8,9617	0,4739	0,4309
12	-146	9,151	0,5365	0,5402
12,2	-151,8	9,249	0,5996	0,5958
12,4	-156,4	9,3268	0,6628	0,6382
12,6	-163,1	9,4401	0,7248	0,6962
12,8	-167,8	9,5195	0,7872	0,7335
13	-175,6	9,6514	0,8472	0,7886

Tabla 45.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j determinación 2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	328,1	10,0	288,4
2,0	321,9	12,0	273,1
4,0	315,4	14,0	239,9
6,0	307,6	14,5	215,2
8,0	299,1		

Tabla 46.- Datos experimentales para el sistema H^+ - acido histidina determinación 2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
0	277,7	1,9384	-1,6444	-1,6545
1	273	2,032	-1,6103	-1,6043
2	267,2	2,1431	-1,5704	-1,5418
2,5	264,5	2,1937	-1,5167	-1,5128
3	261,1	2,2565	-1,4765	-1,4766
3,5	257,2	2,3278	-1,4353	-1,4359
4	252,8	2,4071	-1,3884	-1,3916
4,5	248,1	2,4908	-1,3286	-1,3467
5	242	2,5984	-1,2745	-1,2929
5,2	239,2	2,6474	-1,2513	-1,2701
5,4	236,3	2,6979	-1,2249	-1,2477
5,6	232,4	2,7657	-1,2056	-1,2197
5,8	228,4	2,8349	-1,1807	-1,1936
6	224	2,9109	-1,1532	-1,1676
6,2	218,8	3,0002	-1,125	-1,1407
6,4	212,2	3,1131	-1,0972	-1,1119
6,5	207,9	3,1866	-1,0843	-1,0959
6,6	202,8	3,2735	-1,0712	-1,0797
6,7	196,5	3,3807	-1,0579	-1,0629
6,8	192,5	3,4487	-1,0354	-1,054
6,9	182,1	3,6253	-1,0226	-1,0355
7	157,4	4,0437	-1,0145	-1,0095
7,1	123,9	4,6106	-0,9931	-0,9851
7,2	108,7	4,8675	-0,9627	-0,9685
7,3	89,6	5,1904	-0,9316	-0,9328
7,4	78,2	5,3831	-0,8997	-0,8981
7,5	69,4	5,5319	-0,8677	-0,8618
7,6	65,6	5,5961	-0,8355	-0,8431
7,7	59	5,7077	-0,8034	-0,8059
7,8	54	5,7922	-0,7712	-0,7735
7,9	49	5,8768	-0,739	-0,7374
8	45,1	5,9427	-0,7068	-0,7069
8,1	41,1	6,0103	-0,6746	-0,6735
8,2	37,1	6,0779	-0,6424	-0,6383
8,3	33,3	6,1422	-0,6102	-0,6033
8,4	29,8	6,2013	-0,578	-0,5701
8,5	26,5	6,2571	-0,5458	-0,5382
8,6	24,6	6,2892	-0,5135	-0,5197
8,7	21	6,3501	-0,4813	-0,4844
8,8	17,5	6,4093	-0,4491	-0,4502
8,9	14,1	6,4667	-0,4169	-0,4174

Continuacion tabla 46.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _c	Z _c *
9	10,4	6,5293	-0,3846	-0,3824
9,1	6,6	6,5935	-0,3524	-0,3476
9,2	3,1	6,6527	-0,3202	-0,3167
9,3	-0,5	6,7135	-0,2879	-0,2864
9,4	-2,7	6,7507	-0,2557	-0,2687
9,5	-7	6,8234	-0,2235	-0,2359
9,6	-9,4	6,864	-0,1913	-0,2187
9,7	-16,9	6,9908	-0,159	-0,1699
9,8	-22,4	7,0838	-0,1268	-0,1387
9,9	-31,9	7,2444	-0,0946	-0,0933
10,1	-45,8	7,4793	-0,0302	-0,0411
10,2	-59,9	7,7177	0,002	0,0027
10,3	-66,6	7,8309	0,0342	0,0232
10,4	-78,4	8,0304	0,0662	0,0628
10,5	-89,1	8,2113	0,0983	0,1067
10,6	-93,6	8,2874	0,1304	0,1284
10,7	-101,4	8,4192	0,1624	0,1718
10,8	-107,9	8,5291	0,1943	0,2139
10,9	-113,1	8,617	0,2263	0,2518
11	-119,1	8,7184	0,2581	0,2998
11,2	-125,8	8,8317	0,322	0,3586
11,4	-132,5	8,945	0,3858	0,4214
11,6	-138,5	9,0464	0,4494	0,4797
11,8	-145	9,1563	0,5127	0,5432
12	-151,6	9,2679	0,5756	0,6062
12,5	-167,1	9,5299	0,731	0,7381
13	-186	9,8494	0,8782	0,8548

8.6. Tablas de datos para el Sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido aspartico en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 47.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	328,7	10,0	287,9
2,0	322,1	12,0	272,4
4,0	315,3	14,0	235,6
6,0	307,8	14,5	208,7
8,0	299		

Tabla 48.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico–ácido aspártico. Relación 1:1:1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	273,9	1,893	1,912	1,8869
1	267,3	1,995	1,9405	1,9194
2	259,9	2,111	2,0306	2,0125
2,5	254,9	2,191	2,0265	2,0102
3	248,9	2,287	2,0159	2,0012
3,5	242,4	2,393	2,0586	2,0449
3,7	239,6	2,439	2,0874	2,074
3,9	236,6	2,488	2,1201	2,1069
4,1	231,5	2,572	2,0891	2,0767
4,2	229,1	2,612	2,0911	2,0789
4,3	226,6	2,653	2,0966	2,0846
4,4	224,1	2,695	2,1088	2,0969
4,5	221	2,746	2,1125	2,1008
4,6	218	2,796	2,1267	2,1151
4,7	216,1	2,828	2,1694	2,1576
4,8	212,4	2,89	2,1823	2,1707
4,9	208,4	2,957	2,1996	2,188
5	201,8	3,067	2,1941	2,1828
5,2	196,7	3,153	2,3027	2,2908
5,3	191,5	3,24	2,3387	2,3267
5,4	185,9	3,334	2,3801	2,3679
5,5	180,3	3,429	2,4291	2,4167
5,6	173,8	3,538	2,4807	2,4679
5,7	167,2	3,65	2,5382	2,5252
5,8	162,8	3,723	2,6063	2,593
5,9	154,8	3,858	2,669	2,6553
6	145,5	4,016	2,7346	2,7205
6,1	133,8	4,213	2,8025	2,7881
6,2	119,4	4,457	2,8737	2,8588
6,3	101,9	4,753	2,948	2,9327
6,4	92,4	4,913	3,0265	3,0108
6,5	68,5	5,317	3,1044	3,0881
6,6	51,6	5,603	3,184	3,1673
6,7	43,3	5,743	3,2642	3,247
6,8	26,5	6,027	3,3444	3,3267
6,9	9,7	6,311	3,4247	3,4065
7	-8,4	6,617	3,5051	3,4864
7,1	-17,7	6,774	3,5856	3,5664
7,2	-36,7	7,096	3,666	3,6463

Continuacion tabla 48.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
7,3	-59,6	7,483	3,7465	3,7263
7,4	-88,8	7,976	3,827	3,8063
7,5	-131,8	8,703	3,9074	3,8863
7,6	-153,4	9,068	3,9879	3,9663
7,7	-188,4	9,66	4,0684	4,0463
7,8	-210,2	10,029	4,1489	4,1262
7,9	-222,4	10,235	4,2293	4,2062
8	-230,2	10,367	4,3098	4,2862
8,1	-236,8	10,478	4,3903	4,3662

Tabla 49.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	327,6	10,0	287,3
2,0	321,5	12,0	270,9
4,0	314,9	14,0	234,1
6,0	307,4	14,5	195,6
8,0	298,7		

Tabla 50.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico–ácido aspártico. Relacion 1:2:1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	267,9	2,065	1,3507	2,6919
1	263	2,177	1,462	2,9423
1,5	259,6	2,249	1,5053	3,0333
2	255,3	2,337	1,5427	3,1045
2,5	250	2,442	1,5837	3,1848
3	243,9	2,557	1,6457	3,2996
3,2	241,7	2,598	1,685	3,3747
3,4	238,4	2,659	1,7099	3,4197
3,6	235,2	2,717	1,7437	3,4829
3,8	232,2	2,771	1,7861	3,5633
4	227,4	2,857	1,814	3,6128
4,2	223,6	2,924	1,8597	3,7009
4,4	218,1	3,021	1,8987	3,7737
4,6	211,2	3,141	1,9386	3,8481
4,8	203,3	3,277	1,9844	3,9349
5	193,1	3,452	2,0335	4,0285

Continuacion tabla 50.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
5,1	191,4	3,481	2,0698	4,0999
5,2	185,9	3,575	2,0985	4,1553
5,3	180	3,675	2,1288	4,2142
5,4	177,1	3,725	2,165	4,2856
5,5	167,9	3,881	2,1949	4,3435
5,6	164,3	3,942	2,2321	4,4168
5,7	152,7	4,139	2,2647	4,4806
5,8	147,7	4,224	2,3027	4,5556
5,9	136,4	4,416	2,339	4,6272
6	121,6	4,666	2,3762	4,7006
6,1	97,2	5,078	2,414	4,7753
6,2	62,7	5,661	2,4532	4,8528
6,3	47,3	5,922	2,4933	4,9324
6,4	19	6,4	2,5335	5,012
6,5	-24,5	7,136	2,5737	5,0919
6,6	-74	7,972	2,614	5,1718
6,7	-89,2	8,229	2,6543	5,2517
6,8	-108,9	8,562	2,6946	5,3317
6,9	-123	8,801	2,7349	5,4116
7	-133,8	8,983	2,7752	5,4916
7,1	-142,7	9,134	2,8155	5,5715
7,2	-151	9,274	2,8558	5,6515
7,3	-158,1	9,394	2,8961	5,7314
7,4	-161,5	9,451	2,9364	5,8114
7,5	-167,3	9,55	2,9767	5,8913
7,6	-174,3	9,668	3,017	5,9713
7,7	-180,7	9,776	3,0573	6,0512
7,8	-187,9	9,898	3,0976	6,1312
7,9	-195,7	10,03	3,1379	6,2111
8	-203,5	10,161	3,1782	6,2911
8,1	-211,2	10,292	3,2185	6,371
8,2	-219,2	10,427	3,2588	6,451
8,3	-222,9	10,489	3,2991	6,5309
8,4	-233,3	10,665	3,3394	6,6109

Tabla 51.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	328,1	10,0	288,4
2,0	322,2	12,0	272,3
4,0	315,5	14,0	236,9

Continuacion tabla 51.			
V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
6,0	308,2	14,5	208,7
8,0	299,4		

Tabla 52.- Datos experimentales para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{ácido aspártico}$. Relacion 1:1:2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	269,7	1,945	1,432	1,4194
1	263,4	2,049	1,526	1,5151
1,5	259,9	2,107	1,5891	1,5786
2	255,5	2,18	1,6111	1,6012
2,5	251	2,255	1,6797	1,6698
3	245,4	2,348	1,7295	1,7197
3,5	239,8	2,442	1,8435	1,8332
4	231,2	2,586	1,8969	1,8863
4,2	227,7	2,645	1,9447	1,9338
4,4	224,9	2,692	2,0257	2,0143
4,6	220,5	2,766	2,0751	2,0634
4,8	215,6	2,849	2,1315	2,1193
5	210,2	2,94	2,1973	2,1847
5,2	205,8	3,014	2,2942	2,2809
5,4	200,3	3,106	2,3889	2,3745
5,6	194,5	3,204	2,4927	2,4782
5,8	187,7	3,319	2,6009	2,5856
6	181,5	3,424	2,7244	2,7082
6,1	177,7	3,488	2,7858	2,7693
6,2	175,8	3,52	2,8579	2,8409
6,3	172	3,584	2,9231	2,9056
6,4	168,2	3,649	2,9903	2,9724
6,5	162,9	3,738	3,0553	3,0369
6,6	160,6	3,777	3,13	3,1112
6,7	154,2	3,885	3,1967	3,1774
6,8	151,8	3,926	3,2729	3,2531
6,9	146,9	4,009	3,3456	3,3254
7	141,5	4,1	3,4191	3,3984
7,1	138,3	4,154	3,4961	3,4749
7,2	129,8	4,298	3,5691	3,5474
7,3	125,5	4,37	3,6466	3,6245
7,4	113,1	4,58	3,7209	3,6982
7,5	107,8	4,67	3,7995	3,7763
7,6	96,8	4,856	3,8771	3,8535

Continuacion tabla 52.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
7,7	84,9	5,057	3,9556	3,9314
7,8	79,2	5,153	4,0354	4,0107
7,9	60,5	5,469	4,1145	4,0893
8	48	5,681	4,1944	4,1687
8,1	41,3	5,794	4,2747	4,2485
8,2	28,1	6,017	4,3549	4,3282
8,3	15,1	6,237	4,4353	4,408
8,4	3,3	6,436	4,5156	4,4879
8,5	-9,5	6,653	4,596	4,5678
8,6	-24	6,898	4,6765	4,6477
8,7	-32,8	7,046	4,7569	4,7276
8,8	-51,3	7,359	4,8374	4,8075
8,9	-76,6	7,787	4,9178	4,8875
9	-113,8	8,416	4,9983	4,9674
9,1	-128	8,656	5,0788	5,0474
9,2	-134,5	8,766	5,1592	5,1273
9,3	-143,8	8,923	5,2397	5,2073
9,4	-152,6	9,072	5,3202	5,2872
9,5	-160,9	9,212	5,4006	5,3672
9,6	-168,8	9,345	5,4811	5,4471
9,7	-172,5	9,408	5,5616	5,5271
9,8	-180,5	9,543	5,642	5,607
9,9	-188	9,67	5,7225	5,687
10	-196	9,805	5,803	5,7669

8.7. Tablas de datos para el Sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– ácido glutámico en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 53.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	319	10,0	284
2,0	314,7	12,0	272,5
4,0	309,3	14,0	233,9
6,0	303,6	14,5	205
8,0	296,4		

Tabla 54.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico–ácido glutámico. Relación 1:1:1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	274,7	1,885	1,8078	1,783
1	267,7	1,994	1,8397	1,8165
1,5	264,1	2,051	1,8547	1,8323
2	259,9	2,118	1,8713	1,8498
2,5	254,4	2,206	1,8917	1,8714
3	248,2	2,307	1,913	1,8939
3,2	245,9	2,345	1,9203	1,9017
3,4	242,8	2,395	1,93	1,9119
3,6	239,4	2,451	1,9402	1,9227
3,8	235	2,524	1,9529	1,9361
4	230,8	2,593	1,9646	1,9485
4,2	225,4	2,683	1,9794	1,964
4,4	220,3	2,768	1,9931	1,9783
4,6	212,4	2,9	2,0149	2,001
4,7	207,4	2,984	2,0295	2,0161
4,8	202,2	3,071	2,0457	2,0329
4,9	196,1	3,174	2,0667	2,0545
5	189,5	3,285	2,0926	2,081
5,1	185,9	3,345	2,1085	2,0971
5,2	178,8	3,465	2,1438	2,133
5,3	171,2	3,592	2,1882	2,178
5,4	163,6	3,721	2,2407	2,231
5,5	156,8	3,836	2,2943	2,2849
5,6	152,8	3,903	2,3286	2,3193
5,7	140,9	4,104	2,4395	2,4302
5,8	132,8	4,241	2,519	2,5094
5,9	128	4,323	2,566	2,556
6	117,4	4,502	2,6648	2,6538
6,1	104,1	4,727	2,7718	2,7591
6,2	86,8	5,019	2,8756	2,861
6,3	65	5,388	2,9606	2,9444
6,4	43,7	5,748	3,0225	3,0059
6,5	34	5,912	3,0525	3,036
6,6	17,5	6,191	3,1175	3,1015
6,7	3,2	6,432	3,1964	3,1809
6,8	-10,3	6,66	3,2941	3,2788
6,9	-16,6	6,767	3,3468	3,3313
7	-29,1	6,978	3,4598	3,4435
7,1	-41,9	7,195	3,5774	3,5597

Continuacion tabla 54.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
7,2	-54,8	7,413	3,686	3,6663
7,3	-62	7,534	3,739	3,7183
7,4	-76,4	7,778	3,8268	3,8043
7,5	-99	8,16	3,9229	3,8986
7,6	-116	8,447	3,9764	3,9515
7,7	-125	8,599	4,0033	3,9782
7,8	-141,8	8,883	4,0585	4,0333
7,9	-157,9	9,156	4,1282	4,1026
8	-172,7	9,406	4,2184	4,1925
8,1	-186,2	9,634	4,3307	4,3042
8,2	-192,5	9,741	4,3938	4,367
8,3	-203	9,918	4,5131	4,4857
8,4	-211,7	10,065	4,6237	4,5957
8,5	-215,5	10,129	4,675	4,6468
8,6	-222,1	10,241	4,7679	4,7393
8,7	-227,2	10,327	4,8433	4,8144
8,8	-231,7	10,403	4,9131	4,8839
8,9	-234,2	10,445	4,9535	4,9242

Tabla 55.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	327,6	10,0	284,9
2,0	315,8	12,0	269,3
4,0	309,9	14,0	228,2
6,0	303,1	14,5	178,6
8,0	295,1		

Tabla 56.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico–ácido glutámico. Relacion 1:2:1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	268,9	2,043	1,4548	2,9081
1	262,3	2,156	1,5084	3,0109
1,5	258,5	2,221	1,5394	3,0706
2	254,2	2,295	1,5743	3,138
2,5	249	2,383	1,616	3,2187
3	242,8	2,488	1,6644	3,3126
3,2	240,2	2,533	1,6841	3,3509

Continuacion tabla 56.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
3,4	236,8	2,59	1,7092	3,3999
3,6	233,2	2,651	1,735	3,4501
3,8	229,1	2,721	1,7631	3,5051
4	224,1	2,806	1,7958	3,569
4,2	219,7	2,88	1,8229	3,6221
4,4	212,8	2,998	1,8631	3,7003
4,5	209,2	3,059	1,8828	3,7389
4,6	207	3,096	1,8945	3,7618
4,7	202,3	3,175	1,9188	3,809
4,8	196,2	3,278	1,9495	3,869
4,9	191,4	3,36	1,9732	3,9154
5	185,5	3,459	2,0025	3,9724
5,1	178,8	3,573	2,0362	4,0382
5,2	175,2	3,633	2,0548	4,0744
5,3	168	3,755	2,093	4,149
5,4	160,9	3,875	2,1323	4,2256
5,5	153,9	3,993	2,172	4,3035
5,6	146,3	4,122	2,2155	4,389
5,7	142,2	4,191	2,2387	4,4348
5,8	133,9	4,332	2,2839	4,5244
5,9	124,6	4,489	2,3301	4,6165
6	113,6	4,675	2,3765	4,7096
6,1	98,9	4,923	2,4233	4,8039
6,2	77,1	5,292	2,4652	4,8887
6,3	59	5,598	2,4833	4,9255
6,4	1,2	6,575	2,5065	4,9717
6,5	-74	7,846	2,5577	5,0679
6,6	-105,9	8,385	2,6176	5,1819
6,7	-123,3	8,679	2,6712	5,2851
6,8	-130,3	8,798	2,6979	5,3369
6,9	-144,7	9,041	2,7619	5,462
7	-153,7	9,193	2,8073	5,5511
7,1	-157,8	9,263	2,829	5,594
7,2	-165,4	9,391	2,8706	5,676
7,3	-169,4	9,459	2,893	5,7202
7,4	-180,8	9,652	2,9582	5,8489
7,5	-188,6	9,783	3,0039	5,9389
7,6	-192,5	9,849	3,0272	5,9847
7,7	-201,5	10,001	3,0825	6,0931
7,8	-209,9	10,143	3,1372	6,1999
7,9	-214,1	10,214	3,1662	6,2564
8	-225,9	10,414	3,2558	6,4309

Continuacion tabla 56.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
8,1	-229,7	10,478	3,2884	6,4941
8,2	-236,3	10,59	3,3505	6,6147

Tabla 57.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	325,4	10,0	286,7
2,0	319,6	12,0	270,5
4,0	313,4	14,0	229,7
6,0	306,2	14,5	205
8,0	297,7		

Tabla 58.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico–ácido glutámico. Relacion 1:1:2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	265,5	1,976	1,2605	1,2801
1	258,5	2,08	1,4011	1,3515
1,5	254,5	2,142	1,4684	1,3941
2	249,4	2,221	1,4901	1,4496
2,5	244,1	2,305	1,5549	1,5079
3	237,7	2,407	1,6157	1,5786
3,2	234,7	2,455	1,6388	1,6115
3,4	231,6	2,506	1,6692	1,6457
3,6	228,8	2,552	1,7261	1,6757
3,8	224,7	2,619	1,7499	1,719
4	220,1	2,694	1,7783	1,7667
4,2	216,2	2,758	1,8431	1,8062
4,4	210,4	2,854	1,8827	1,8639
4,6	204,9	2,946	1,9502	1,9176
4,8	198,1	3,059	2,0187	1,9841
5	186,2	3,258	2,0642	2,1057
5,1	181,9	3,33	2,1143	2,1532
5,2	179,9	3,364	2,1825	2,1762
5,3	175,5	3,438	2,2385	2,2292
5,4	171,3	3,509	2,2992	2,2832
5,5	167,3	3,576	2,3635	2,3381
5,6	165,3	3,61	2,4369	2,3669
5,7	161,1	3,681	2,5039	2,4304

Continuacion tabla 58.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
5,8	151,5	3,842	2,5606	2,5896
5,9	149,4	3,877	2,637	2,6273
6	147,4	3,911	2,7139	2,664
6,1	147,3	3,913	2,7943	2,6659
6,2	141,4	4,012	2,8655	2,7778
6,3	137,2	4,083	2,9405	2,86
6,4	133,2	4,151	3,0166	2,9391
6,5	130,9	4,19	3,0949	2,9848
6,6	126	4,273	3,1712	3,0812
6,7	120,7	4,362	3,2479	3,1831
6,8	114,9	4,46	3,3251	3,2893
6,9	108,3	4,572	3,4026	3,4013
7	100,4	4,705	3,4804	3,5203
7,1	91,2	4,861	3,5586	3,6368
7,2	85,5	4,957	3,6381	3,6973
7,4	71,7	5,191	3,7973	3,8122
7,5	55,1	5,471	3,8766	3,9076
7,6	39	5,743	3,9564	3,9783
7,7	31,1	5,877	4,0367	4,0119
7,8	17,9	6,1	4,117	4,0744
7,9	6,3	6,296	4,1973	4,1419
8	-4,9	6,486	4,2777	4,2226
8,1	-15,7	6,668	4,3582	4,3152
8,2	-26,5	6,851	4,4386	4,4192
8,3	-32	6,944	4,519	4,4743
8,4	-43,1	7,131	4,5995	4,5846
8,5	-55,1	7,334	4,68	4,6944
8,6	-67,7	7,547	4,7604	4,7923
8,7	-81,5	7,78	4,8409	4,8785
8,8	-88,9	7,906	4,9213	4,9177
8,9	-109,5	8,254	5,0018	5,0179
9	-122,5	8,474	5,0823	5,089
9,1	-128,1	8,568	5,1627	5,1249
9,2	-138	8,736	5,2432	5,2
9,3	-146,9	8,886	5,3237	5,2827
9,4	-154,3	9,011	5,4041	5,3641
9,5	-161,9	9,14	5,4846	5,46
9,6	-169,1	9,261	5,5651	5,562
9,7	-175,6	9,371	5,6455	5,6624
9,8	-179,4	9,435	5,726	5,7243
9,9	-190,8	9,628	5,8065	5,9212
10	-198,6	9,76	5,8869	6,0628

8.8. Tablas de datos para el Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{cisteína}$ en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 59.- Volúmenes de $\{OH\}$ y Valores de E utilizados para calcular E_0 y j

V $\{OH\}$ (mL)	E (mV)	V $\{OH\}$ (mL)	E (mV)
0,0	324,7	10,0	287,1
2,0	319,3	12,0	271
4,0	313,1	14,0	235,3
6,0	306,2	14,5	201,2
8,0	297,8		

Tabla 60.- Datos experimentales para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{cisteína}$. Relacion 1:1:1

Vol $\{OH\}$ (mL)	E (mV)	pH	Z_C	Z_B
0	277,2	1,848	1,7294	1,7469
1	271,7	1,952	1,6919	1,7149
1,5	268,8	2,006	1,7223	1,746
2	265,2	2,072	1,7135	1,737
2,5	261,7	2,136	1,7722	1,7942
3	257	2,22	1,7754	1,7953
3,5	252,4	2,302	1,8521	1,8695
4	246	2,415	1,8889	1,9025
4,2	243,6	2,456	1,9354	1,9474
4,4	240,2	2,516	1,9495	1,9596
4,6	236,6	2,578	1,9748	1,9831
4,8	232,3	2,652	1,9963	2,0027
5	226	2,76	1,9899	1,9939
5,1	224,5	2,786	2,037	2,0402
5,2	221,1	2,844	2,047	2,0492
5,3	217,4	2,908	2,0608	2,0619
5,4	212,7	2,988	2,069	2,069
5,5	207,1	3,083	2,079	2,0778
5,6	200	3,204	2,0895	2,0872
5,7	195,5	3,281	2,1349	2,1317
5,8	183,2	3,489	2,145	2,1406
5,9	160,1	3,881	2,1573	2,1518
6	85,9	5,135	2,1938	2,1872
6,1	77,2	5,282	2,2735	2,2665

Continuacion tabla 60.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
6,2	67,7	5,443	2,3534	2,3459
6,3	62,7	5,528	2,4336	2,4256
6,4	58,1	5,605	2,514	2,5054
6,5	54,5	5,666	2,5943	2,5853
6,6	51,4	5,719	2,6747	2,6652
6,7	49,7	5,747	2,7552	2,7452
6,8	46,6	5,8	2,8356	2,8251
6,9	43,4	5,854	2,916	2,905
7	40	5,911	2,9964	2,9849
7,1	36,4	5,972	3,0768	3,0648
7,2	32,1	6,045	3,1572	3,1448
7,3	29,9	6,082	3,2377	3,2247
7,4	25	6,165	3,3181	3,3047
7,5	19	6,266	3,3985	3,3846
7,6	11,9	6,386	3,479	3,4645
7,7	-0,2	6,591	3,5594	3,5445
7,8	-12,5	6,799	3,6398	3,6244
7,9	-102	8,312	3,7203	3,7044
8	-148,9	9,105	3,8007	3,7843
8,1	-169,6	9,454	3,8812	3,8643
8,2	-179,1	9,615	3,9617	3,9443
8,3	-187,1	9,75	2,3534	2,3459
8,4	-200,5	9,977	2,4336	2,4256
8,5	-214,3	10,21	2,514	2,5054
8,6	-222,8	10,354	2,5943	2,5853
8,7	-231,8	10,506	2,6747	2,6652
6,7	49,7	5,747	2,7552	2,7452
6,8	46,6	5,8	2,8356	2,8251
6,9	43,4	5,854	2,916	2,905
7	40	5,911	2,9964	2,9849
7,1	36,4	5,972	3,0768	3,0648
7,2	32,1	6,045	3,1572	3,1448
7,3	29,9	6,082	3,2377	3,2247
7,4	25	6,165	3,3181	3,3047
7,5	19	6,266	3,3985	3,3846
7,6	11,9	6,386	3,479	3,4645
7,7	-0,2	6,591	3,5594	3,5445
7,8	-12,5	6,799	3,6398	3,6244
7,9	-102	8,312	3,7203	3,7044
8	-148,9	9,105	3,8007	3,7843
8,1	-169,6	9,454	3,8812	3,8643
8,2	-179,1	9,615	3,9617	3,9443

Continuacion tabla 60.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
8,3	-187,1	9,75	4,0422	4,0243
8,4	-200,5	9,977	4,1227	4,1043
8,5	-214,3	10,21	4,2031	4,1843
8,6	-222,8	10,354	4,2836	4,2643
8,7	-231,8	10,506	4,3641	4,3442

Tabla 61.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	322,5	10,0	283,7
2,0	316,6	12,0	266,7
4,0	310,1	14,0	230,8
6,0	303	14,5	190,8
8,0	294,5		

Tabla 62.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– cisteína. Relacion 1:2:1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	270,7	1,925	1,5635	3,0515
1	265,7	2,025	1,6082	3,1545
2	258,7	2,16	1,621	3,2048
2,5	255,1	2,227	1,666	3,3008
3	250,4	2,313	1,6936	3,3626
3,5	245,4	2,404	1,7442	3,4685
4	238,2	2,533	1,773	3,532
4,2	235,9	2,573	1,8093	3,6055
4,4	232,5	2,633	1,8305	3,6496
4,6	228,2	2,707	1,8463	3,683
4,8	224,5	2,772	1,8797	3,7506
5	216,9	2,903	1,8813	3,7563
5,1	215,1	2,934	1,9064	3,8066
5,2	211	3,004	1,9153	3,8252
5,3	206,3	3,085	1,9253	3,8459
5,4	200,8	3,179	1,9365	3,869
5,5	193,7	3,3	1,9474	3,8914
5,6	189,5	3,371	1,9738	3,9443
5,7	177,6	3,573	1,985	3,9674
5,8	155,5	3,949	1,9968	3,9916

Continuacion tabla 62.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
5,9	130,8	4,366	2,0243	4,0463
6	28,5	6,096	2,0567	4,111
6,1	14,6	6,331	2,0969	4,1908
6,2	-3,6	6,638	2,1372	4,2707
6,3	-15,3	6,836	2,1775	4,3506
6,4	-20,1	6,917	2,2178	4,4305
6,5	-27,5	7,042	2,2581	4,5104
6,6	-33,7	7,147	2,2984	4,5904
6,7	-39,2	7,24	2,3387	4,6703
6,8	-44,1	7,323	2,379	4,7503
6,9	-48,8	7,402	2,4193	4,8302
7	-50,9	7,438	2,4596	4,9102
7,1	-55,4	7,514	2,4999	4,9901
7,2	-60,2	7,595	2,5401	5,0701
7,3	-65,1	7,678	2,5804	5,15
7,4	-70,5	7,769	2,6207	5,23
7,5	-77,1	7,881	2,661	5,3099
7,6	-81,2	7,95	2,7013	5,3899
7,7	-91,7	8,128	2,7416	5,4698
7,8	-113,1	8,489	2,7819	5,5498
7,9	-147,4	9,069	2,8222	5,6297
8	-175,3	9,541	2,8625	5,7097
8,1	-187,1	9,74	2,9028	5,7896
8,2	-206,9	10,075	2,9431	5,8696
8,3	-221,9	10,329	2,9834	5,9495
8,4	-232,9	10,515	3,0237	6,0294

Tabla 63.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	321	10,0	284,2
2,0	315,5	12,0	268
4,0	309,5	14,0	230,1
6,0	302,4	14,5	185,9
8,0	294,3		

Tabla 64.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– cisteína. Relación 1:1:2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	275,4	1,835	1,2437	1,2757
1	270,6	1,918	1,3168	1,3421
2	264,8	2,019	1,3721	1,391
2,5	261,8	2,07	1,4431	1,4589
3	257,8	2,139	1,4464	1,459
3,5	253,5	2,213	1,4791	1,4885
4	248,5	2,299	1,5165	1,5228
4,5	242,6	2,399	1,5646	1,5678
4,7	240,4	2,437	1,6127	1,6148
4,9	237,4	2,488	1,6322	1,633
5,1	233,7	2,551	1,6384	1,638
5,3	230,5	2,605	1,6826	1,681
5,5	226	2,682	1,7003	1,6974
5,7	220,2	2,78	1,7087	1,7046
5,9	215,2	2,865	1,7632	1,7579
6,1	204,5	3,046	1,7528	1,7464
6,2	201,4	3,1	1,7953	1,7883
6,3	194,1	3,223	1,8029	1,7952
6,4	184,3	3,389	1,8127	1,8045
6,5	172,1	3,595	1,8355	1,8267
6,6	142,1	4,102	1,8502	1,8408
6,7	94,8	4,902	1,9057	1,8957
6,8	84,7	5,072	1,9846	1,9742
6,9	75,5	5,228	2,0641	2,0531
7	70,3	5,316	2,1442	2,1327
7,1	66,6	5,378	2,2244	2,2124
7,2	63,6	5,429	2,3047	2,2922
7,3	62,2	5,453	2,3851	2,372
7,4	59,7	5,495	2,4654	2,4519
7,5	57,3	5,536	2,5458	2,5317
7,6	55,2	5,571	2,6262	2,6116
7,7	54,9	5,576	2,7066	2,6915
7,8	50,8	5,645	2,787	2,7713
7,9	49,6	5,666	2,8674	2,8512
8	46,3	5,722	2,9478	2,9311
8,1	45,1	5,742	3,0282	3,011
8,2	42,7	5,782	3,1086	3,0909
8,3	40,2	5,825	3,189	3,1708
8,4	37,7	5,867	3,2694	3,2507

Continuacion tabla 64.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
8,5	36,4	5,889	3,3499	3,3306
8,6	33	5,946	3,4303	3,4105
8,7	29,5	6,006	3,5107	3,4904
8,8	25,6	6,071	3,5911	3,5703
8,9	21	6,149	3,6715	3,6502
9	15,9	6,235	3,7519	3,7301
9,1	8,8	6,355	3,8323	3,81
9,2	4	6,437	3,9128	3,8899
9,3	-8,5	6,648	3,9932	3,9698
9,4	-27,1	6,962	4,0736	4,0497
9,5	-40,5	7,189	4,154	4,1296
9,6	-50,4	7,356	4,2345	4,2095
9,7	-54,9	7,432	4,315	4,2895
9,8	-63,3	7,574	4,3954	4,3694
9,9	-72,3	7,726	4,4759	4,4494
10	-83,1	7,909	4,5564	4,5293
10,1	-100,6	8,205	4,6368	4,6093
10,2	-114,7	8,443	4,7173	4,6892
10,3	-146,6	8,982	4,7978	4,7692
10,4	-170	9,378	4,8782	4,8491
10,5	-190,4	9,723	4,9587	4,9291
10,6	-207,6	10,014	5,0391	5,009
10,7	-220,7	10,235	5,1196	5,089
10,8	-226,2	10,328	5,2001	5,1689

8.9. Tablas de datos para el Sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– histidina en NaCl 1,0 M a 25°C

Tabla 65.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	324	10,0	284,6
2,0	318,1	12,0	268,2
4,0	311,7	14,0	223,4
6,0	304,1	14,5	208,7
8,0	295,6		

Tabla 66.- Datos experimentales para el sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \text{histidina}$. Relación 1:1:1

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	262,7	2,071	0,4359	0,4332
1	253,2	2,219	0,5348	0,5315
1,5	248,1	2,299	0,6333	0,6294
2	240,7	2,418	0,6671	0,6631
2,2	237,6	2,469	0,6966	0,6923
2,4	234,2	2,524	0,7307	0,7262
2,6	229,2	2,606	0,7282	0,7237
2,8	224,7	2,68	0,7651	0,7604
3	214,6	2,847	0,708	0,7037
3,2	206,6	2,98	0,746	0,7414
3,3	203,1	3,038	0,7832	0,7784
3,4	194,8	3,177	0,7804	0,7757
3,5	182,9	3,377	0,7791	0,7744
3,6	164,3	3,69	0,7874	0,7826
3,7	143,1	4,047	0,8294	0,8244
3,8	130	4,269	0,8978	0,8924
3,9	125,3	4,348	0,9753	0,9694
4	114,6	4,529	1,0506	1,0442
4,1	111,5	4,582	1,13	1,1231
4,2	105,9	4,676	1,2088	1,2014
4,3	100,9	4,761	1,288	1,2801
4,4	98,3	4,805	1,3679	1,3596
4,5	93,4	4,888	1,4475	1,4386
4,6	86,9	4,998	1,5269	1,5176
4,7	84,2	5,043	1,6071	1,5973
4,8	79,1	5,129	1,687	1,6767
4,9	74	5,216	1,767	1,7563
5	68,9	5,302	1,8471	1,8359
5,1	66,4	5,344	1,9275	1,9157
5,2	61,5	5,427	2,0077	1,9954
5,3	56,6	5,51	2,0879	2,0752
5,4	51,6	5,594	2,1682	2,155
5,5	46,6	5,679	2,2485	2,2348
5,6	41,4	5,767	2,3289	2,3147
5,7	35,5	5,866	2,4092	2,3945
5,8	30,2	5,956	2,4896	2,4744
5,9	27	6,01	2,5701	2,5544
6	19,7	6,134	2,6505	2,6343
6,1	10,8	6,284	2,7309	2,7142

Continuacion tabla 66.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
6,2	-0,3	6,472	2,8113	2,7941
6,3	-15,6	6,73	2,8917	2,874
6,4	-27,4	6,93	2,9722	2,954
6,5	-116,1	8,429	3,0526	3,034
6,6	-137,7	8,794	3,1331	3,1139
6,7	-163,2	9,225	3,2136	3,1939
6,8	-181,9	9,542	3,294	3,2739
6,9	-198,8	9,827	3,3745	3,3539
7	-211,7	10,045	3,455	3,4339
7,1	-217,7	10,147	3,5355	3,5139
7,2	-227,4	10,311	3,616	3,5939
7,3	-235,1	10,441	3,6964	3,6738

Tabla 67.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E₀ y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	322,8	10,0	287,1
2,0	317,5	12,0	271,8
4,0	311,8	14,0	236,5
6,0	305,1	14,5	210,1
8,0	297,1		

Tabla 68.- Datos experimentales para el sistema H⁺ – Ni(II) – ácido dipicolínico– histidina. Relacion 1:1:2

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
0	252,3	2,307	-0,8278	-0,8225
1	240,2	2,506	-0,5862	-0,5824
1,5	230,6	2,666	-0,4931	-0,4899
1,7	225,8	2,746	-0,4513	-0,4484
1,9	222,4	2,803	-0,3622	-0,3598
2,1	214,8	2,931	-0,3349	-0,3327
2,2	210,2	3,008	-0,3187	-0,3167
2,3	204,7	3,1	-0,3019	-0,2999
2,4	198,1	3,211	-0,2822	-0,2804
2,5	184	3,449	-0,2903	-0,2884
2,6	183,7	3,454	-0,2109	-0,2096
2,7	169,3	3,697	-0,1821	-0,1809
2,8	153,5	3,964	-0,1334	-0,1326

Continuacion tabla 68.

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
2,9	141,2	4,172	-0,0672	-0,0668
3	134,4	4,287	0,0078	0,0078
3,1	128	4,395	0,0844	0,0838
3,2	125	4,445	0,1633	0,1623
3,3	119,8	4,533	0,2415	0,24
3,4	114,9	4,616	0,3202	0,3182
3,5	110,3	4,694	0,3993	0,3968
3,6	108	4,733	0,4792	0,4761
3,7	103,7	4,806	0,5587	0,5551
3,8	99,9	4,87	0,6384	0,6343
3,9	95,5	4,944	0,7181	0,7135
4	91,2	5,017	0,798	0,7928
4,1	86,8	5,091	0,8779	0,8723
4,2	84,6	5,128	0,9581	0,952
4,3	80,4	5,199	1,0382	1,0315
4,4	76,6	5,264	1,1184	1,1112
4,5	72,7	5,33	1,1986	1,1909
4,6	69	5,392	1,2788	1,2706
4,7	65,4	5,453	1,3591	1,3503
4,8	62,5	5,502	1,4394	1,4302
4,9	58,8	5,565	1,5197	1,51
5	55,2	5,625	1,6001	1,5898
5,1	51,5	5,688	1,6804	1,6696
5,2	49,5	5,722	1,7608	1,7495
5,3	45,7	5,786	1,8412	1,8294
5,4	41,9	5,85	1,9216	1,9092
5,5	37,7	5,921	2,002	1,9891
5,6	35,5	5,958	2,0824	2,069
5,7	28,4	6,078	2,1628	2,1489
5,8	25,9	6,121	2,2432	2,2288
5,9	20,3	6,215	2,3236	2,3087
6	11,4	6,366	2,404	2,3886
6,1	8,2	6,42	2,4845	2,4685
6,2	1,2	6,538	2,5649	2,5484
6,3	-5,8	6,657	2,6454	2,6283
6,4	-13,2	6,782	2,7258	2,7083
6,5	-21,8	6,927	2,8062	2,7882
6,6	-26,7	7,01	2,8867	2,8681
6,7	-36,3	7,172	2,9672	2,9481
6,8	-46,5	7,345	3,0476	3,028
6,9	-57,2	7,526	3,1281	3,108
7	-67,1	7,693	3,2085	3,1879

Continuacion tabla 68.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z _C	Z _B
7,1	-77,1	7,862	3,289	3,2679
7,2	-82,2	7,948	3,3695	3,3478
7,3	-92,5	8,122	3,4499	3,4278
7,4	-105,5	8,342	3,5304	3,5077
7,5	-117,2	8,54	3,6109	3,5877
7,6	-123,4	8,645	3,6913	3,6676
7,7	-137,6	8,885	3,7718	3,7476
7,8	-153,5	9,153	3,8523	3,8275
7,9	-169,7	9,427	3,9327	3,9075
8	-188,4	9,743	4,0132	3,9874
8,1	-197,8	9,902	4,0937	4,0673
8,2	-214,4	10,183	4,1741	4,1473
8,3	-226,1	10,381	4,2546	4,2272
8,4	-235,8	10,545	4,3351	4,3072