

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



**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO DE FORMACION DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE V(IV,V) CON  
EL AMINOÁCIDO  $\beta$  -ALANINA**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por la Br. Mildred del C. Pérez U., 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 FORMACION DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE V(IV,V) CON EL AMINOÁCIDO  $\beta$  -ALANINA**

presentado por el Br. Mildred Pérez, C.I 13395120, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

---

Dr. José Daniel Martínez  
(Tutor)

---

Dra. Marisol Ortega  
(Jurado)

---

Dr. Vito Lubes  
(Jurado)

Mayo 2011

La Dra. Mary Lorena Araujo Profesora e Investigador Titular y el Dr. José Daniel Martínez Profesor Instructor del Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

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

**ESTUDIO DE FORMACION DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE V(IV,V) CON EL AMINOÁCIDO  $\beta$  -ALANINA**

que presenta la Br. **Mildred del Carmen Pérez Urbaneja** para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución (Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela) bajo nuestra dirección, durante el año 2010-2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2011

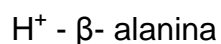
---

Dra. Mary Lorena Araujo

Dr. José Daniel Martínez

## RESUMEN

En el presente trabajo fueron estudiados los siguientes sistemas:



por medio de medidas de fuerza electromotriz  $fem(\text{H})$  a 25°C y en KCl 3,0 M como medio iónico inerte.

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

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

**Tabla a.** Constantes de estabilidad  $\beta_{por}$  y valores de  $pK_a$  del sistema  $\text{H}^+ - \beta\text{-alanina (HC)}$  (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo.

especies	reacción	$\log \beta_{por}$	reacción	$pK_a$
$\text{C}^-$	$\text{HC} \rightleftharpoons \text{C}^- + \text{H}^+$	$10^{-9.88(3)}$	$\text{H}_2\text{C}^+ \rightleftharpoons \text{HC} + \text{H}^+$	<b>4.05(3)</b>
$\text{H}_2\text{C}^+$	$\text{HC} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^+$	$10^{4.05(3)}$	$\text{HC} \rightleftharpoons \text{C}^- + \text{H}^+$	<b>9.88(3)</b>
$\nabla(\theta_c)$	<b>0.02610</b>			

**Tabla b.** Constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  del sistema  $H^+$ -V(IV,V)- $\alpha$ -alanina obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqrs}$			
	$[H_2V_2O_3C_2]^{3+}$	52.59(7)	52.70(7)	52.75(7)
$[HV_2O_3C]^{3+}$	39.64(8)	39.8(1)	39.8(1)	39.8(1)
$[V_2O_3C]^{2+}$	35.4<35.9	Máx 36.1	Máx 36.1	Máx 36.0
$[OHV_2O_3C]^+$	32.76(6)	32.77(9)	32.8(9)	32.84(8)
$(OH)_2 V_2O_3C$	28.30(5)	28.34(8)	28.38(8)	28.39(6)
$\nabla(\theta_L)$	0.03054			
$\nabla(\theta_B)$		0.14954		
$\nabla(\theta_C)$			0.14661	
$\nabla(\theta_{Lf})$				0.10143

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	
1.1 Generalidades del vanadio .....	8
1.1.2 Química del vanadio (IV).....	12
1.1.3. Química del vanadio (V).....	15
1.1.4 Complejos de valencia mixta V (IV,V) .....	19
1.2. Química del ligando ( $\beta$ – alanina) .....	21
1.3 Complejos de V(IV) con $\beta$ – alanina .....	30
1.4 Complejos de V(V) con $\beta$ – alanina.....	31
1.5 Complejos de valencia mixta V(IV,V) con $\beta$ – alanina.....	32
FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1. Ley de acción de masas .....	33
2.2. Escala de actividades .....	34
3. OBJETIVOS .....	36
4.1. Reactivos y disoluciones.....	37
4.2. Instrumentos de medida.....	38
4.3. Procedimiento de medida .....	39
4.4. Tratamiento de los datos.....	40
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
6.-.CONCLUSIONES .....	55
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	56
8.- APÉNDICE.....	60

## SIMBOLOS

<b>H, C, B, L</b>	concentraciones totales (analíticas) de H <sup>+</sup> , V(IV, V), β-alanina
<i>h, c, b, l</i>	concentraciones en equilibrio de H <sup>+</sup> , V (IV, V), β-alanina
$\beta_{pqrs}$	constante de equilibrio en el nivel HL ó H <sub>2</sub> L
$f_{pqrs}$	cociente de coeficientes de actividad $\equiv f_{pqr} / (f_{H^+}^p \cdot f_{VO}^q \cdot f_{HC}^r)$
<i>f</i>	coeficiente de actividad
$\beta_{pqrs}^*$	constante de equilibrio en el nivel L <sup>-</sup>
(p, q, r, s)	designación abreviada de un complejo en el nivel HL ó H <sub>2</sub> L
(P, q, r, s)	designación abreviada de un complejo en el nivel L <sup>-</sup>
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H <sup>+</sup>
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila: REF    S   EV
<i>E<sub>o</sub></i>	potencial estándar (mV) de la pila: REF    S   EV
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>pH</i>	$-\log h$
<b>S, T</b>	disoluciones del reactor y bureta
$\Theta_L$	n° medio de H <sup>+</sup> asociados por mol de aminoácido
$\Theta_{Lf}$	n° medio de H <sup>+</sup> asociados por mol de aminoácido (L <sup>-</sup> ó H <sub>2</sub> L) pero separando las contribuciones en H <sup>+</sup> de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), $\sum pc_{pqro}$ y ácido-base del ligando, $\sum pc_{p001}$ y $\sum pc_{p001}$ ,
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar $\equiv \sqrt{\frac{U}{ns + np + nk}}$
ns	n° de experimentos

np	n° de puntos en un experimento
----	--------------------------------

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Química del vanadio

#### 1.1.1. Generalidades

El **vanadio** es un elemento químico de símbolo **V**, número atómico 23, peso atómico 50.942 g/mol, está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5 de la tabla periódica. Posee la configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$  con sus capas internas completas. Es un metal que se utilizó inicialmente en aleaciones con hierro y acero. Varios de los compuestos de vanadio se emplean en la industria química, sobre todo en la fabricación de catalizadores de oxidación, y en la industria de cerámica como agentes colorantes. El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0.02%. Está ampliamente distribuido, pero existen algunos depósitos ricos. Son minerales importantes la patronita,  $\text{VS}_4$ , la vanadinita,  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  y la carnotita,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El vanadio está también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela y se puede separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV). El  $\text{V}_2\text{O}_5$  se recupera del polvo en los gases de combustión.<sup>1</sup>

Los estados de oxidación y estereoquímica del vanadio se resumen en la **tabla 1**.

El vanadio está presente como V(III) y V(IV) en algunos sistemas vivos, especialmente las ascidias y los tunicados. Ha sido aislado del hongo *Amanita muscaria*, un complejo de vanadilo de un ligante hidroximinopropionato.<sup>1</sup>

**Tabla 1.** Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio.<sup>1</sup>

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
V <sup>-1</sup> ,d <sup>6</sup>	6	Octaédrica	V(CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup>
V <sup>0</sup> ,d <sup>5</sup>	6	Octaédrica	V(CO) <sub>6</sub> , V(bipi) <sub>3</sub>
V <sup>1</sup> ,d <sup>4</sup>	6	Octaédrica Piramidal tetragonal	(V(bipi) <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> η <sup>5</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>4</sub>
V <sup>II</sup> ,d <sup>3</sup>	6	Octaédrica	(V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ) <sup>2+</sup>
V <sup>III</sup> ,d <sup>2</sup>	3	Plana	V[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
	4	Tetraédrica	[VCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	5	Bpt	VCl <sub>3</sub> (NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	6 <sup>b</sup>	Octaédrica	VF <sub>3</sub>
	7	Bipiramidal pentagonal	K <sub>4</sub> [V(CN) <sub>7</sub> ].2H <sub>2</sub> O
V <sup>IV</sup> ,d <sup>1</sup>	4	Tetraédrica	VCl <sub>4</sub>
	5	Piramidal tetragonal	VO(acac) <sub>2</sub>
		?	[VO(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
		Bpt	VOCl <sub>2</sub> <i>trans</i> - (NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	6 <sup>b</sup>	Octaédrica	VO <sub>2</sub> (rutilo)
	8	Dodecaédrica	VCl <sub>4</sub> (diars) <sub>2</sub>
V <sup>V</sup> ,d <sup>0</sup>	4	Tetraédrica (C <sub>3v</sub> )	VOCl <sub>3</sub>
	5	Bpt	VF <sub>5(g)</sub>
	6 <sup>b</sup>	Octaédrica	VF <sub>5(s)</sub>
	7	Bipiramidal pentagonal	VO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub> CN

Es muy raro obtener el vanadio en estado muy puro debido a que, como el titanio, es muy reactivo con respecto al oxígeno, nitrógeno y carbono, a las elevadas temperaturas que se usan en los procesos convencionales termo metalúrgicos. Como su principal uso comercial es en aleaciones de aceros y de hierro colado, a los que imparte ductilidad y resistencia al choque, la producción comercial se limita en su mayor parte a la obtención de una aleación de hierro, el *ferrovanadio*. El metal en estado muy puro se puede preparar por el proceso de Boer van Arkel. Se reporta que funde a ~ 1700°, pero la adición de carbono (intersticialmente), eleva el punto de fusión de una manera notable: el vanadio que contenga 10% de carbono funde a ~ 2700°. <sup>1</sup>

Fue descubierto en 1801 por el mineralogista español Andrés Manuel del Río en un mineral de plomo mexicano. Primero lo denominó *pan cromo* por el color de sus sales que eran parecidos a las del cromo y luego *eritronio* debido al color de éstas pues se volvían rojas al calentarse. Sin embargo, el químico francés H. Collet-Descotils cuestionó este descubrimiento diciendo que realmente se trataba de cromo impuro, lo que provocó que Andrés Manuel del Río se retractara de su descubrimiento. En 1830 el químico sueco N. Sefstrom lo redescubrió en un óxido que encontró mientras trabajaba en unas menas de hierro y le dio el nombre con el que hoy se conoce, en honor a la diosa de la mitología escandinava Vanadis. Pero en 1831, F. Wöhler concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés Manuel del Río. El metal no se preparó hasta el año de 1867 por H. Roscoe mediante la reducción de  $VCl_3$  con hidrógeno. <sup>2</sup>

El metal puro, o casi puro, tiene semejanza con el titanio, ya que es resistente a la corrosión, duro y de color gris acero. En el estado macizo no es atacado por el aire, agua, álcalis o ácidos no oxidantes con excepción del HF, a la temperatura ambiente. Se disuelve en ácido nítrico y agua regia. <sup>1</sup>

A temperaturas elevadas se combina con la mayoría de los no metales. Con el oxígeno, da  $V_2O_5$  contaminado con óxidos inferiores y con el nitrógeno el nitruro intersticial VN. También se obtienen por reacción directa de los elementos, arseniuros, siliciuros, carburos y otros compuestos semejantes, muchos de los cuales son definitivamente intersticiales y no estequiométricos. <sup>1</sup>

El vanadio en medio acuoso presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación, **tabla 2**, cada uno de los cuales exhiben características y propiedades diferentes.

**Tabla 2.** Características generales del vanadio en disolución acuosa.<sup>3</sup>

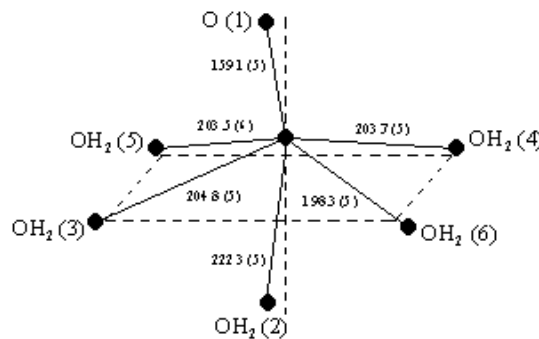
Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta		$V^{2+}$ , $VOH^+$
+3	Azul-verdoso Marrón	$pH < 2.5$	$V^{3+}$ , $VOH^{2+}$ , $V_2(OH)_2^{4+}$ , $V_2(OH)_3^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	$VO^{2+}$ , $VOOH^+$ , $VO_2(OH)_2^{2+}$ , $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$ , $V_8O_{42}^{12-}$
+5	<i>Amarillo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

La exposición a altos niveles de vanadio puede causar efectos perjudiciales para la salud, como afección en los pulmones, la garganta y los ojos. Algunos trabajadores que respiraron vanadio un largo tiempo sufrieron irritación de los pulmones, tos,

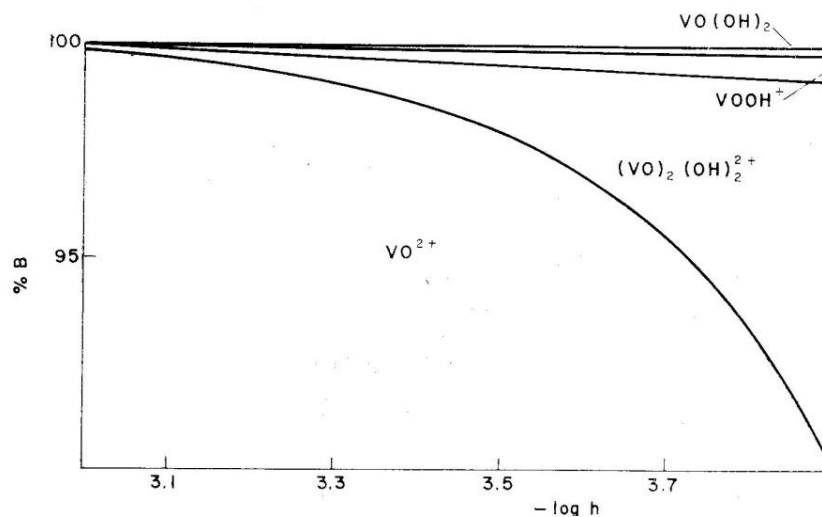
respiración con resuello, dolor del pecho, secreción nasal y dolor de garganta. Estos efectos cesaron poco tiempo después de terminar la exposición al aire contaminado. Efectos similares se han observado en animales.<sup>4</sup>

### 1.1.2. Química del vanadio (IV), d<sup>1</sup>

El vanadio (IV) sólo es estable en diluciones ácidas y se oxida rápidamente por el oxígeno a  $pH > 6$ . A  $pH < 3$ , existe como el ion vanadilo(IV),  $VO(H_2O)_5^{2+}$ , brevemente  $VO^{2+}$  **figura 1**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo  $2 \uparrow pH \uparrow 3$  formando las especies  $VOOH^+$ ,  $VO_2(OH)_2^{2+}$  y  $VO(OH)_2$ , **figura 2**.<sup>6-8</sup> A  $pH = 4$  precipita el hidróxido gris pardo  $VO(OH)_2$ , el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como  $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$ <sup>9</sup> y  $V_{18}O_{42}^{12-}$ .<sup>10</sup>



**Figura 1.** Estructura del ion  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  en la sal  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ .<sup>14</sup>



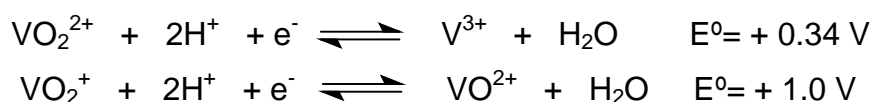
El hidrato  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , **figura 1**, tiene una estructura octaédrica, con una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en posición *trans* con él O a 2.22 Å, otras tres moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  *cis* a 2.04 Å, y el oxígeno del  $\text{OSO}_3^{2-}$  monodentado a 1.98 Å en la cuarta posición *cis*.

El ion  $\text{VO}^{2+}$  es un  $d^1$ , muy estable.<sup>1,11</sup> En efecto, se ha demostrado que forma complejos, cuya estabilidad es superior a la de los formados por otros iones de tamaño y simetría esférica similar, lo cual corresponde a su carga efectiva  $> 2$ , proveniente de la alta electronegatividad del oxígeno *apical* ligado al vanadio.<sup>6,12,13</sup> El enlace  $\text{V}=\text{O}$  pueden considerarse como un enlace múltiple, cuyo componente  $\Delta$  proviene del flujo de densidad electrónica del O ( $p\Delta$ ) - V ( $d\Delta$ ). La frecuencia de estiramiento  $\text{V}=\text{O}$  es muy sensible a la naturaleza del ligante *trans*, los dadores que aumentan la densidad electrónica sobre el metal reducen al mismo tiempo sus propiedades aceptoras frente al oxígeno y causan, en consecuencia, una disminución en el carácter de doble ligadura del enlace  $\text{V}=\text{O}$  y en la frecuencia de estiramiento. Por la misma razón, los espectros EPR y electrónicos del ion  $\text{VO}^{2+}$  son sensibles a la naturaleza del disolvente. Debido a la intensidad de los enlaces  $\Delta$  del VO en los compuestos de vanadio (IV), la interpretación de los espectros electrónicos no es tan simple como lo sería en un complejo octaédrico corriente. Todos estos complejos se hidrolizan fácilmente y son oxidados por el aire.<sup>1</sup>

El ion  $\text{VO}^{2+}$  forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf(H)*; espectrofotometría *UV-Vis*; calorimetría, *cal*; resonancia paramagnética, *EPR*; dicroísmo circular, *CD*; espectrometría infrarroja, *IR*; amperometría, etc. Los complejos del ion  $\text{VO}^{2+}$  suelen ser

especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como F, O y N. En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bpirámidal, aunque se han encontrado complejos con geometría de bpirámide trigonal.<sup>1</sup>

El ion VO<sup>2+</sup> se obtiene por reducción suave del ion VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, o por oxidación por aire de V<sup>3+</sup>.



El ion VO<sup>2+</sup> forma algunos compuestos con aniones oxo en los que se conserva la unidad VO, pero está coordinada por átomos de oxígeno de los aniones. Como ejemplos se tiene: α y β-VO(SO)<sub>4</sub>, VO(MoO<sub>4</sub>), VO(Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y VO(SiP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). En todos estos compuestos, la distancia corta V-O está en el intervalo 1.59 – 1,68 Å. Las unidades VO están ordenadas en cadenas lineales, V=O...V=O...V=O..., con las distancias largas O...V de aproximadamente 2.5 Å, y cuatro enlaces ecuatoriales V-O (2.0 Å) que completan el octaedro distorsionado.

Existe una variedad extremadamente amplia de complejos que, dependiendo de la naturaleza de los ligantes, son catiónicos, neutros o aniónicos, y pentacoordinados, donde la estereoquímica es la de la pirámide cuadrada, o si no hexacoordinados, que contienen un octaedro distorsionado. Son ejemplos: [VObip<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, VOacac<sub>2</sub>, [VO(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y VO(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

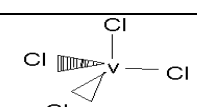
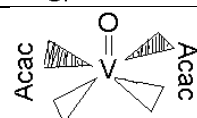
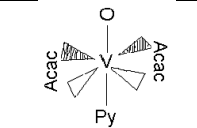
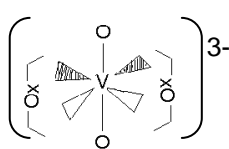
Debido a los fuertes enlaces π del VO en los compuestos de oxovanadio (IV), la interpretación de los espectros electrónicos no es tan simple como lo sería para un complejo octaédrico corriente. Otro resultado de este enlace π es el fuerte efecto trans que labiliza los grupos trans con el oxígeno, por ejemplo, en el [VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>.

### 1.1.3. Química del vanadio (V)

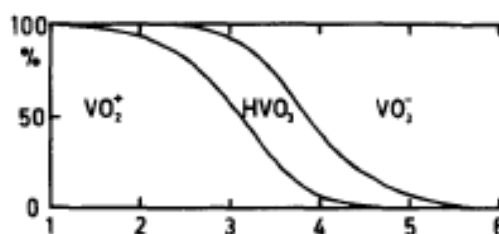
El vanadio(V) tiene la configuración electrónica del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido  $V_2O_5$  en medio ácido ó alcalino, ya que este es poco soluble en agua. <sup>1</sup>

El vanadio(V) forma complejos con números de coordinación entre 4 y 6, los cuáles presentan principalmente estructuras geométricas tetraédrica, piramidal cuadrado y octaédrica, **tabla 3**.<sup>10</sup>

**Tabla 3.** Estructuras geométricas del vanadio (V).<sup>10</sup>

VALENCIA	ESTRUCTURA GEOMÉTRICA	FÓRMULA CONDENSADA	EJEMPLO
V(V)	Tetraédrico	$VCl_4^-$	
	Piramidal cuadrado	$VO(acac)_2$	
	Octaédrico	$VO(acac)_2py$	
		$[VO_2Ox_2]^{3-}$	

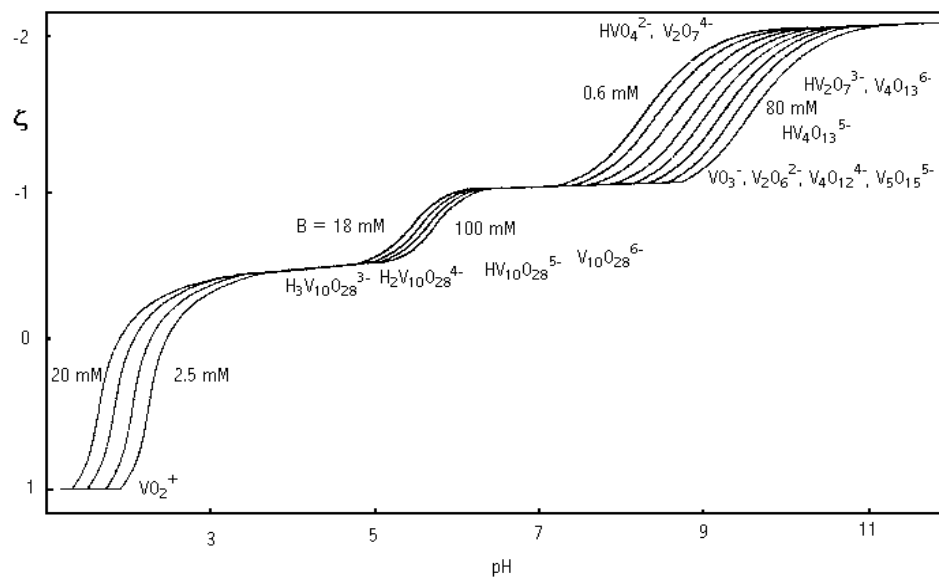
En disoluciones de vanadio(V) muy diluídas de concentración total  $B \uparrow 10^{-5}$  M, en el medio iónico (H, Na)ClO<sub>4</sub> 0.5 M ligeramente ácido y a 25 →C, solamente se forman el catión vanadilo(V) VO<sub>2</sub>(H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup>, brevemente VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (pK<sub>a</sub> = 3.30), la molécula neutra HVO<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub> = 7.00) y el ion *metavanadato* VO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pK<sub>a</sub> = 7.7), **figura 3.** <sup>16,17</sup>



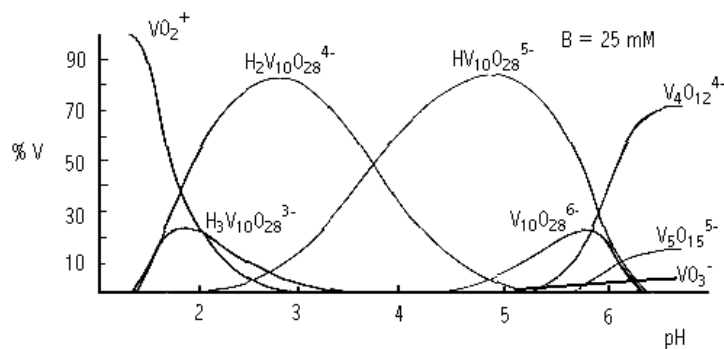
**Figura 3.** Diagrama de distribución de especies para una concentración total de vanadio(V)  $B \uparrow 10^{-5}$  M en (H, Na)ClO<sub>4</sub> 0.5 M y a 25 →C. <sup>16,17</sup>

Pero, en disoluciones de vanadio(V) más concentradas, cuando se representa la carga por átomo de V(V),  $\blacktriangledown$ , en función del *pH* para distintos valores de la concentración total de vanadio(V)  $B = 0.1$  M, **figura 4a**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre  $0.6 \uparrow \blacktriangledown \uparrow 1.0$ , que se denomina *región de inestabilidad.* <sup>18,19</sup> En medio ácido se forman además del catión VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, una serie de *decavanadatos* H<sub>n</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>n-6</sup> (n = 0 – 3) de color anaranjado intenso y en medio alcalino, otros vanadatos incoloros de diferente nuclearidad, dependiendo del *pH* y de concentración total de vanadio(V)  $B$ . <sup>3,18-22</sup> En las **figuras 4b** y **4c** se representan los diagramas de distribución de especies respectivos.

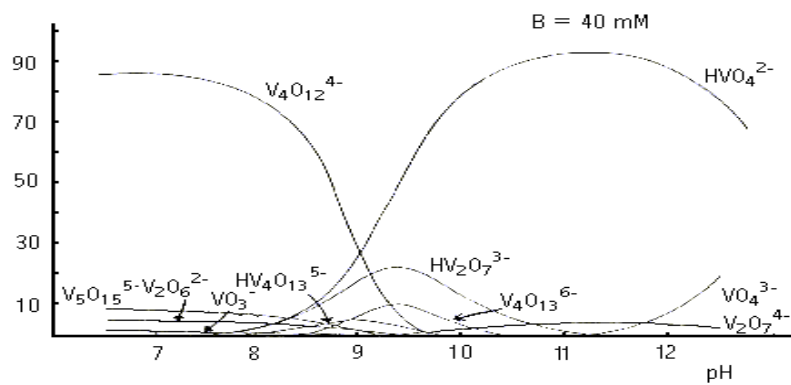
(a)



(b)



(c)



**Figura 4.** (a) Carga por átomo de vanadio,  $\nabla$ , en función del  $pH$  y de la concentración total de vanadio(V) **B** y diagramas de distribución de especies en medio ácido (b) y alcalino (c). <sup>3,18-22</sup>

Actualmente se aceptan, en los intervalos de  $pH$ ,  $\nabla$  y a 25 °C, las especies indicadas en la **tabla 4**.

**Tabla 4.** Hidroxoespecies de vanadio (V) formadas en disolución acuosa.<sup>3</sup>

$pH$	$\nabla$	Complejos
1 - 4	-1 - 0.5	$VO_2^+$ , $H_nV_{10}O_{28}$ (n = 3 - 0)
5 - 7	0.6 - 1	$V_{10}O_{28}^{6-}$ , $VO_3^-$ , $V_2O_6^{2-}$ , $V_4O_{12}^{4-}$ , $V_5O_{15}^{5-}$
8 - 10	1 - 2	$VO_3^-$ , $V_2O_6^{2-}$ , $HV_4O_{13}^{5-}$ , $HV_2O_7^{3-}$ , $V_4O_{13}^{6-}$ , $HVO_4^{2-}$ , $V_2O_7^{4-}$
10 - 14	2 - 3	$HVO_4^{2-}$ , $V_2O_7^{4-}$ , $VO_4^{3-}$

El vanadio(V) también puede formar en disolución acuosa heteropolianiones como el ion  $Mn^{IV}_{13}V^{V}_{30}{}^{9-}$ ; polivanadatos de valencia mixta como el ion  $V^V_3V^{IV}_{7}{}^{13-}$ ; peroxivanadatos como el catión  $V(O_2)_3bipy^+$  y complejos con diferentes tipos de ligandos como  $VO_2Cl_4^{3-}$ ,  $VO_2(ox)_2^{3-}$ ,  $VO_2(NTA)^{2-}$ ,  $VO_2(EDTA)^{3-}$ , etc. <sup>1</sup>

El vanadio tiene una posición excepcional entre los biometales, debido a que sus formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos. Respecto a sus formas aniónicas como vanadatos (V) y en sus formas catiónicas, principalmente como  $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$  y algunas veces como  $V^{3+}$ , el vanadio se comporta como un típico metal de transición, al competir con otros cationes metálicos, cuando se trata de coordinarse con los ligandos presentes en el medio en el que se encuentre. Este hecho en conjunto con la facilidad que posee el vanadio de cambiar sus ambientes de coordinación así como sus estados de oxidación, pudieran ser los responsables de su comportamiento como

biometal, características sumamente importantes que sugieren el estudio del comportamiento de los complejos de vanadio con los diferentes ligandos que forman parte de los sistemas biológicos.<sup>23,24</sup>

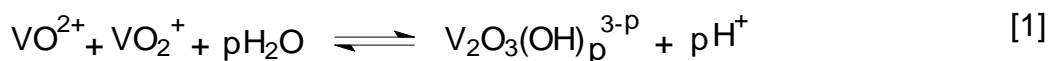
#### **1.1.4. Complejos de valencia mixta de V(V, IV)**

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferente, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplaza estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos. En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aun más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.<sup>24, 25</sup>

Desde comienzos del siglo XVIII ha sido conocida la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.<sup>24</sup>

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de

vanadio (IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el formado por las especies  $V_2O_3^{3+}$ ,  $V_2O_3(OH)_2^+$ ,  $V_2O_3(OH)_3$  y  $V_2O_3(OH)_4^-$  con las siguientes constantes de estabilidad:  $\alpha_{011} = 10^{1.51(3)}$ ,  $\alpha_{-211} = 10^{2.82(3)}$ ,  $\alpha_{-311} = 10^{-7.5(1)}$  y  $\alpha_{-411} = 10^{-10.5(1)}$ , según la reacción general [1].<sup>26</sup>



El ion  $V_2O_3^{3+}$  también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.<sup>27</sup>

La asociación de los iones  $VO^{2+}$  y  $VO_2^+$  para formar el dímero  $V_2O_3^{3+}$  tiene una constante de asociación  $\uparrow 32$ , la cual se puede comparar con el valor 133 que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones  $HCrO_4^-$  para formar el dímero  $Cr_2O_7^{2-}$  en KCl 3.0 M a 25  $\rightarrow$ C.<sup>26</sup>

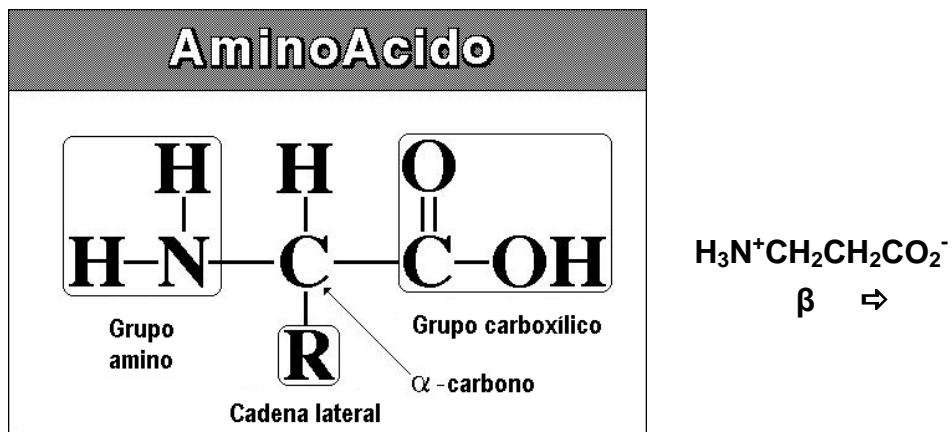
En el estudio de la hidrólisis del ion  $V_2O_3^{3+}$  por medio de medidas simultáneas de  $emf(H)$  y espectrofotometría *UV-Vis* en KCl 3.0 M a 25  $\rightarrow$ C en la región 650  $\uparrow \ll \uparrow$  1100 nm, alcalinizando disoluciones equimoleculares de  $VO^{2+}$  y  $VO_2^+$ , se observó que en esta región no absorben, ni el ion  $VO_2^+$ , ni los decavanadatos, pero si lo hace el ion  $VO^{2+}$ , el cual tiene un espectro característico con un máximo ( $\epsilon_{VO} = 16.6 (2) \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) para  $\ll = 775 \text{ nm}$ .<sup>25</sup>

Ahora bien, cuando el  $pH \ll 2$  el color de la disolución cambia del azul típico del ion  $VO^{2+}$  a un verde característico cada vez más intenso, aumentando considerablemente la absorbancia en un espectro que presenta tres máximos en 555  $\uparrow$  1025  $\uparrow$  900 nm.

## 1.2. Química de la $\alpha$ -alanina

La  $\alpha$ -alanina es un aminoácido, un aminoácido es una molécula orgánica que contiene un grupo ácido débil (-COOH) y un grupo básico débil (-NH<sub>2</sub>),<sup>28</sup>

Los aminoácidos se clasifican en  $\alpha$  y  $\beta$ , según la posición del grupo amino en la cadena de carbonos que contiene la función ácido carboxílico, **figura 5**.



**Figura 6.** Posición del grupo amino de los  $\alpha$ - y  $\beta$ -aminoácidos.

Los aminoácidos constituyen el alfabeto de la estructura proteica, y determinan muchas de las propiedades importantes de las proteínas. Además de los 20 aminoácidos hallados como sillares de las proteínas, otros muchos aminoácidos presentes biológicamente desempeñan otras funciones en las células.<sup>29</sup>

Se han propuesto varios métodos para clasificar los aminoácidos sobre la base

de sus grupos **R**. El más significativo se funda en la polaridad de los grupos R. Existen cuatro clases principales:

- ✦ Grupos **R** no polares o hidrófobos
- ✦ Polares, pero sin carga
- ✦ Grupos **R** con carga positiva
- ✦ Grupos **R** cargados negativamente (a *pH* 6,0-7,0, que es la zona del *pH* intracelular)

Los aminoácidos se suelen designar mediante símbolos de tres letras, **tabla 5**. Recientemente se ha adoptado también un conjunto de símbolos de una letra para facilitar la comparación de las secuencias aminoácidos de las proteínas homólogas.

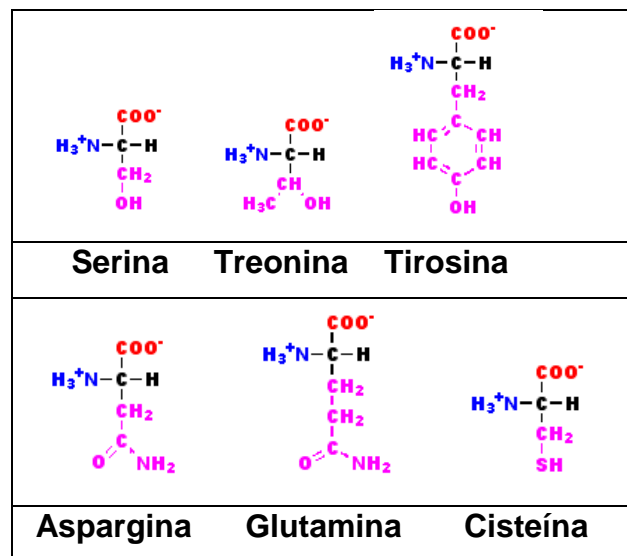
**Tabla 5.** Símbolos de los aminoácidos.

Aminoácidos	Símbolo de una letra	Símbolo de tres letras
Glicina	(G)	Gly
Alanina	(A)	Ala
Valina	(V)	Val
Leucina	(L)	Leu
Isoleucina	(I)	Ile
Metionina	(M)	Met
Prolina	(P)	Pro
Fenilalanina	(F)	Phe
Triptofano	(W)	Trp
Asparagina	(N)	Asn
Glutamina	(Q)	Gln
Serina	(S)	Ser
Treonina	(T)	Thr
Acido Aspártico	(D)	Asp
Acido Glutámico	(E)	Glu
Tirosina	(Y)	Tyr
Cisteína	(C)	Cys
Lisina	(K)	Lys
Arginina	(R)	Arg
Histidina	(H)	His



Estos aminoácidos son relativamente más solubles en agua que los aminoácidos con grupos **R** no polares. Sus grupos **R** contienen grupos funcionales polares, neutros que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la *serina*, la *treonina* y la *tirosina* se debe a sus grupos hidroxilo; la de la *aspargina* y la *glutamina* a sus grupos ácidos, y la de la *cisteína* a la presencia del grupo sulfhídrido (-SH), **tabla 7**. La glicocola, término fronterizo de este grupo, se clasifica, a veces, como un aminoácido no polar, pero su grupo R, que es un átomo de hidrógeno, es demasiado pequeño para que pueda influir en la elevada polaridad de los grupos  $\alpha$  – amino y  $\alpha$  – carboxilo.<sup>29</sup> El pequeño tamaño de su cadena lateral confiere a la glicocola una funcionalidad única en la estructura de muchas proteínas, ya que se acoplará en huecos en los cuales no se podría acomodar ningún otro aminoácido.<sup>14</sup>

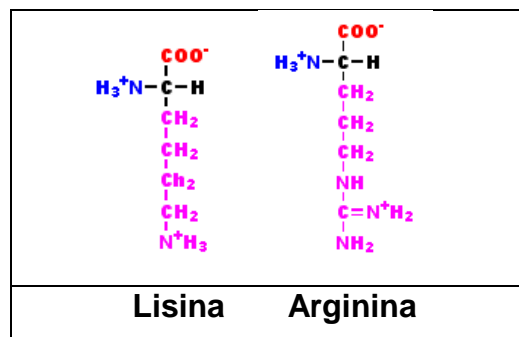
**Tabla 7.** Aminoácidos cuyo grupo R son polares sin carga.<sup>29</sup>



✓ **Aminoácidos con grupos R cargados positivamente (básicos)**

Los aminoácidos básicos, en los que los grupos **R** poseen carga positiva neta a *pH* 7, poseen todos seis átomos de carbono. Están constituidos por la *lisina*, que contiene un segundo grupo amino en la posición  $\epsilon$  de la cadena alifática; la *arginina*, que tiene un grupo guanidinio cargado positivamente y la *histidina*, que contiene la función imidazolio, débilmente básica, **tabla 8**. La histidina posee propiedades límites. A *pH* 6 más del 50% de las moléculas de histidina poseen un grupo **R** cargado positivamente, pero a *pH* 7 menos del 10% de las moléculas poseen carga positiva. Es el único aminoácido cuyo grupo **R** posee un  $pK'$  próximo a 7.0. <sup>29</sup>

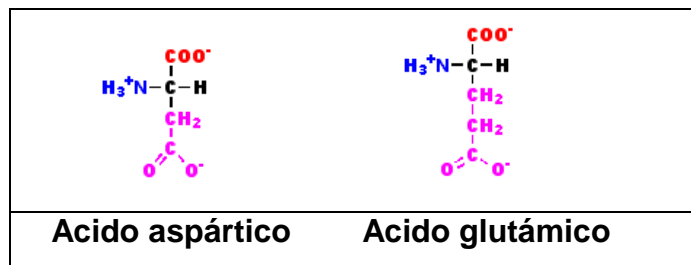
**Tabla 8.** Aminoácidos cargados positivamente. <sup>29</sup>



✓ **Aminoácidos con grupos R cargados negativamente (ácidos)**

Los dos miembros de esta clase son los *ácidos aspártico* y *glutámico*, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxilo que se halla completamente ionizado y, por tanto, cargado negativamente. <sup>29</sup> Para remarcar este aspecto, se suelen preferir los términos *aspartato* y *glutamato*, **tabla 9**. <sup>30</sup>

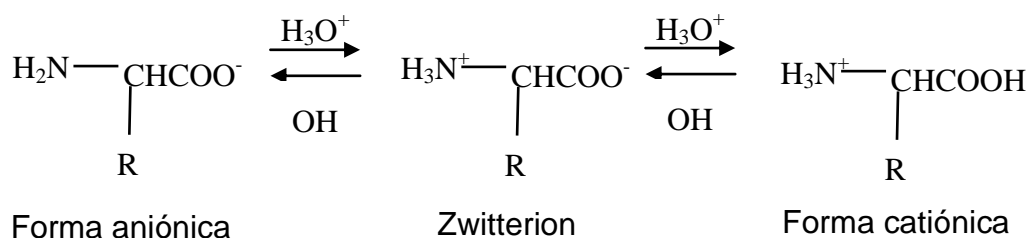
**Tabla 9.** Aminoácidos cargados negativamente.<sup>29</sup>



Además de los veinte aminoácidos corrientes y de varios otros poco frecuentes de las proteínas, se conocen unos 150 aminoácidos más que se encuentran en diferentes células y tejidos en forma libre o combinada, pero nunca en las proteínas, (aminoácidos no proteicos). La mayor parte de ellos son derivados de los  $\alpha$  – aminoácidos hallados en las proteínas, pero también se conocen  $\beta$ ~,  $\gamma$ ~ y  $\delta$  – aminoácidos.

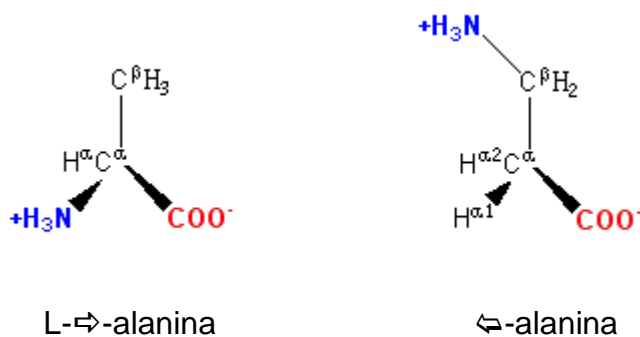
Algunos aminoácidos no proteicos actúan como precursores importantes o intermediarios en el metabolismo; así, la  $\beta$  – alanina es el precursor de la vitamina de ácido pantoténico,<sup>29</sup> puede desempeñar un papel fisiológico: las bacterias la emplean para la síntesis del pantotenato, que posteriormente es empleado en la síntesis de la coenzima A.<sup>30</sup>

Los aminoácidos presentan una carga positiva en soluciones ácidas (*pH* bajo) y carga negativa en soluciones básicas (*pH* alto). Hay un *pH* intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como un zwitterión (ion dipolar) con una carga neta de cero. A este *pH* se le denomina punto isoeléctrico, **figura 7.**<sup>29</sup>



**Figura 7.** Equilibrio ácido-base de un aminoácido HC.

La  $\leftarrow$ -alanina es un sólido de sabor dulce soluble en agua. Se diferencia de su homólogo la  $\Rightarrow$ -alanina, por la posición del grupo amino en la cadena carbonada, **figura 8.**



**Figura 8.** Estructuras comparativas entre la  $\Rightarrow$  y la  $\Leftarrow$ -alanina.

La  $\Leftarrow$ -alanina, se encuentra frecuentemente en la carne, el pollo, el pescado, los huevos y los productos lácteos; también algunos vegetales ricos en proteínas. También está presente en altas concentraciones en el tejido muscular; es uno de los aminoácidos más usados en la construcción de proteínas; en promedio, en la composición de éstas le corresponde cerca del 9 % (en moles). El exceso puede ser degradado en glucosa y usado como fuente de energía para los músculos, el cerebro y el sistema nervioso central. Este aminoácido está involucrado en el metabolismo del *triptófano* y de la vitamina *piridoxina*; ayuda a metabolizar los azúcares y ácidos orgánicos. Puede inhibir o reducir la neuro -transmisión en el cerebro. Ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos y puede ayudar a estabilizar el nivel de glucosa en sangre, en personas con hipoglucemia. Se halla presente también en el fluido prostático y puede jugar un papel importante en la salud de la próstata. En los humanos tiene poca importancia terapéutica, pero ha demostrado tener capacidad de reducir el nivel de colesterol en ratas.<sup>29</sup>

La  $\beta$ -alanina (o *beta-alanina*) pertenece al grupo de aminoácidos beta, que son los aminoácidos en los que el grupo amino se encuentra en la posición  $\beta$  del grupo carboxilato (es decir, dos átomos de distancia, **figura 8**). El nombre IUPAC para  $\beta$ -alanina es ácido 3-aminopropanoico. A diferencia de su contraparte normal, (la  $\Rightarrow$ -alanina), la  $\beta$ -alanina no tiene un centro quiral.<sup>30</sup>

Es un componente de la carnosina natural, péptidos y la pata de ganso y también de ácido pantoténico (vitamina B<sub>5</sub>), que en sí es un componente de la coenzima. Los niveles de carnosina están limitados por la cantidad de  $\beta$ -alanina disponibles. Se ha demostrado que la suplementación con  $\beta$ -alanina aumenta la concentración de carnosina en los músculos, disminuye la fatiga en los atletas y aumenta el trabajo

muscular total realizado.<sup>31</sup> La tabla 10 muestra las propiedades generales de la  $\alpha$ -alanina.

**Tabla 10.** Propiedades de la beta alanina.

Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Masa molar	89.09 g mol <sup>-1</sup>
Apariencia	Cristales bipiramidales
Densidad	1.437 g / cm <sup>3</sup> (19 ° C)
Punto de fusión	207 ° C descomp.
Solubilidad en el agua	solubles

En la **tabla 11** se presentan los valores de  $pK_a$  obtenidos por medio de medidas de  $emf(H)$  en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.<sup>32-41</sup>

**Tabla 11.** Valores de  $pK_a$  de la  $\alpha$ -alanina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos y temperaturas.

Medio iónico / °C	$pK_{a1}$ H <sub>2</sub> C <sup>+</sup> - HC	$pK_{a2}$ HC - C <sup>-</sup>	método de medida	Ref.
KCl 0,10 M / 20	-	10.26	$Emf(H)$	32
KCl 0,10 M / 30	-	10.55	"	33
/15	3.68	10.44	"	34
KCl 0,20 M /25	3.66	10.16		
/40	-	9.80		
KCl 0,50 M / 25	-	10.1	"	35
KCl 0,10 M / 20	-	10.26	"	36
KCl 0,10 M / 25	-	10.33	"	37
KCl 0,5 M / 25	-	10.21	"	38
KCl 0,1 M / 25	-	10.14	"	39
KCl 0,20 M / 25	-	10.16	"	40
KCl 3.0 M / 25	3.93	10.41	"	41

### 1.3. Complejos de V(IV) con la $\beta$ -alanina

Hasta la fecha, se han realizado muy pocos estudios del sistema  $\text{VO}^{2+}$ - $\beta$ -alanina.<sup>42</sup>

En 1970, M. Chidambaran *et al.* estudiaron este sistema en  $\text{NaClO}_4$  diluido y a 25 °C, reportando el complejo  $\text{VOC}^+$ . Emplearon medidas de  $emf(H)$  y obtuvieron la constante de estabilidad  $\beta_{011} = 10^{8.34}$ .<sup>43</sup>

Por esa misma época, O. Farooq *et al.* reportaron el mismo complejo, pero con una constante de estabilidad  $\beta_{011} = 10^{9.80}$ .<sup>44</sup>

En 2006, J. Correa. estudió este sistema en  $\text{KCl}$  3,0 M y a 25 °C, reportando el complejo  $\text{VOC}^+$ . Empleó medidas de  $emf(H)$  y obtuvo los complejos mostrados en la **tabla 12**, con sus respectivas constantes de estabilidad.<sup>45</sup>

**Tabla 12.** Constantes de estabilidad del sistema  $\text{H}^+$  -  $\text{VO}^{2+}$  -  $\beta$ -alanina ( $\text{KCl}$  3.0 M, 25 °C)

especies	(p, q, r)	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta^*_{Pqr}$
$\text{H}_2\text{VOC}^{3+}$	1, 1, 1	6.55(8)	17.0(1)
$\text{HVOC}^{2+}$	0, 1, 1	3.3(1)	13.7(1)
$(\text{OH})\text{VOC}$	-2, 1, 1	-5.9(1)	4.5(1)
$\text{H}_2\text{VOC}_2$	0, 1, 2	5.1(3)	25.9(3)
$\text{HVOC}_2^+$	-1, 1, 2	1.2(1)	22.0(1)
$\nabla(\theta_c)$		0.031 <sub>5</sub>	

Se observa discrepancia entre los modelos reportados en la bibliografía.

$\log \beta^*_{Pqr}$ : valor de la constante determinada en el nivel L

#### 1.4. Complejos de V(V) con la $\beta$ -alanina

Existe muy poca bibliografía sobre estudios de este sistema  $H^+$ -V(V)- $\beta$ -alanina. En el 2010, Roca A.,<sup>46</sup> reportó los complejos formados entre el V(V) y la  $\beta$ -alanina, empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3.0 M a 25 °C, **tabla 13**.

**Tabla 13.** Constantes de formación  $\beta_{pqr}$  (nivel  $H^+$  -  $VO_2^+$  -  $C^-$ ) del sistema  $H^+$ -V(V)- $\beta$ -alanina obtenidas en KCl 3.0 M, 25 °C.<sup>45</sup>

Especies	p,q,r	Log $\beta_{pqr}$
$VO_2C$	0,1,1	13.7 (2)
$[HVO_2C]^+$	2,1,1	12.45 (9)
$[OHVO_2C]^-$	-1,1,1	10.3 (1)
$[VO_2C_2]^-$	0,1,2	23.42 (7)
$[OH VO_2C_2]^{2-}$	0,1,2	18.2 (2)
$\nabla(\theta_c)$		0.032 <sub>8</sub>

### **1.5. Complejos de valencia mixta V(IV,V) con la $\beta$ -alanina**

Después de una revisión bibliográfica exhaustiva, no se halló información sobre los posibles complejos de valencia mixta de vanadio (IV,V) y la  $\beta$ -alanina, lo que motiva la realización de este Trabajo Especial de Grado.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. Ley de acción de masas

En general en disolución acuosa la interacción de varios reactivos A, B, C, L para formar uno o varios complejos  $A_pB_qC_rL_s$ , brevemente (p,q,r,s), según el esquema general de reacciones [2], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [3],



$$C_{pqrs} = \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [3]$$

donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\ell$  son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B, C, L y  $C_{pqrs}$ ,  $\Phi_{pqrs}$  y  $\beta_{pqrs}$  representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r,s), respectivamente.<sup>47</sup>

El balance de masas correspondiente para la reacción [2], establece que el número de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C, L) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.

Para este caso se tienen los balances de masas [4], [5], [6] y [7]

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [4]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [5]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [6]$$

$$L = \ell + \sum \sum \sum s \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [7]$$

### 2.2. Escala de actividades

Biederman y Sillén <sup>48</sup> demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ( $\Phi_{pqr} = 1$ ), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas, la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte.

En otras palabras, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como  $\Phi_{pqr} = 1$  en la ecuación [8] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto la Ley de acción de masas [3] se reduce a la ecuación [8].<sup>32</sup>

$$C_{pqr} = \beta_{pqr} a^p b^q c^r f^s \quad [8]$$

### 2.3. Medidas de fuerza electromotriz *emf* (H)

La medida de *emf*(H) es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H<sup>+</sup> en equilibrio *h* se determinará mediante la pila [8], donde REF = KCl 3.0 M /KCl 3.0 M, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hg, Pt;



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [9] viene dado por la ecuación [10], siendo  $E_0$  el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.<sup>49</sup>

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de  $H^+$  [11].<sup>49</sup>

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [11]$$

A  $pH < 7$  se tiene que  $h = H$  y la ecuación [10] se transforma en la [12].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [12]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [8], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.<sup>46</sup>

### 3. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo es realizar el estudio del sistema  $H^+$  vanadio valencia mixta (IV, V) –  $\beta$ -alanina usando como medio iónico KCl 3.0 M a una temperatura de 25 °C por medio de medidas de  $emf(H)$ .

Para llevar a cabo este trabajo se estudiarán los sistemas:

- Determinar las constantes de acidez del sistema  $H^+$ -  $\beta$ -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ - V(IV,V) -  $\beta$ -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Reactivos y disoluciones

- a. Se calibró el material volumétrico.
- b. Se utilizaron los siguientes reactivos.
  - HCl 0.100M.
  - KOH 0.100M.
  - KCl
  - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - β-alanina Merck p.a.
  - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> KTH p.a.
  - VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O Merck p.a.
  - N<sub>2</sub> libre de CO<sub>2</sub>
  - Agua tridestilada

a partir de los cuales fueron preparadas las disoluciones mostradas en la **tabla 14**.

**Tabla 14.** Disoluciones a ser empleadas en este trabajo.<sup>47</sup>

<b>Disoluciones</b>	<b>Preparación y estandarización</b>
<b>{mi}</b>	El medio iónico 3.0 M. empleado KCl seco a 110 °C por pesada, disolución y aforo en atmósfera de N <sub>2</sub> .
<b>{H}</b>	Se pesó una cantidad de (K, H) Cl 3.0 M, previa adición de HCl; se aforó. La disolución resultante se normalizó frente a la solución básica <b>{OH}</b> .
<b>{OH}</b>	Se pesó una cantidad de (K, H) Cl 3.0 M, previa adición de KOH; se aforó en atmósfera de N <sub>2</sub> y se normaliza frente a ftalato ácido de potasio (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).
<b>{V(V)}</b>	Esta disolución se preparó a partir del V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> el cual se disolvió en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N <sub>2</sub> . La disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, la cual a su vez se valoró vs. KMnO <sub>4</sub> .
<b>V(IV)</b>	El V(IV) se empleó por pesada directa de la sal VOSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O.
<b>β-alanina</b>	La β-alanina se empleó por pesada directa del producto comercial recristalizado y seco.

## 4.2. Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes equipos, **figura 9**<sup>50</sup> y materiales:

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



**Figura 9.** Imagen del equipo a empleado.<sup>50</sup>

### 4.3. Procedimiento de medida

Las medidas potenciométricas se realizaron valorando la solución **S** contenida en un reactor, con alícuotas sucesivas de una solución **T** añadidas desde una bureta apropiada, previamente calibrada. El reactor fue un vaso cónico de vidrio Pyrex de unos 100ml de capacidad y de paredes dobles, el cual fue termostado a 25 °C haciendo bombear agua desde un termostato de precisión, el reactor se encontraba provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y salida del N<sub>2</sub>.

La disolución del reactor se mantuvo agitada bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, libre de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O<sub>2</sub>, 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 termostático a 25.0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [9]. En el estudio del sistema  $H^+ - V(IV,V) \beta\text{-alanina}$  -, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, seguidamente una alícuota de disolución de **{V(V)}** y finalmente una cantidad pesada de ligando, al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución **{H}** o bien de **{OH}** con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de las especies formadas.

Se utilizaron varias relaciones ligando: metal: metal **R**. (2,4 y 8)

#### 4.4. Tratamiento de los datos

Los datos se trataron por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>51</sup>

En la *etapa 1* se minimizó la función [13], a fin de obtener los parámetros  $E_0$  y  $J$

$$U = \sum (h - H)^2 \quad [13]$$

de la pila [9].

Los datos de la *etapa 2*, para sistema  $H^+$ - $\beta$ -alanina se analizaron minimizando la función [14], donde  $\nabla_L$  representa el nº medio de iones  $H^+$  asociados por mol de  $\beta$ -alanina y se calculò empleando la ecuación [15].

$$U_2 = \sum (\nabla_L - \nabla_L^*)^2 \quad [14]$$

$$\nabla_L = (H-h) / L \quad [15]$$

Para el caso de la *etapa 2*, pero para sistema  $H^+$ - $VO_2^+$ - $VO^{2+}$ - $C^{2-}$  se analizaron minimizando las funciones [16] donde ahora  $\nabla_{Lf}$  representò el número medio de mol asociado de protón por mol de  $\beta$ -alanina pero descontando las contribuciones en  $H^+$

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

de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), y de la reacción ácido base

del ligando. Para el análisis de éstos datos de  $\nabla_{L_f}$  se empleo el programa LETAGROP/FONDO.<sup>52</sup> Este programa se comenzó a desarrollar hace años en este laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa.

Ahora bien, como la suma de mínimos cuadrados [14 y 16] pueden considerarse una función [17] de las  $nk$  constantes  $\kappa_{pqrs}$  y los  $nks$  errores sistemáticos en  $E_o$  y en las concentraciones **H**, **B**, **C** y **L**, se pudo buscar aquel modelo, que incluya

$$U = U ((\kappa_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [17]$$

todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados  $U$  o bien, de las respectivas dispersiones [19], donde  $ns$  es el n° de experimentos y  $n = ns \cdot np$ , el n° de datos en cada uno de ellos.<sup>52</sup>

$$\nabla(\theta) = \sqrt{\frac{U}{ns \cdot np \cdot nk}} \quad [18]$$

## 5.- RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1. Sistema H<sup>+</sup> - α-alanina (HL)

Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>51</sup> minimizando la función  $\theta_L(\text{pH})$ , donde  $\theta_L$  representa el número de moles de protones por mol de ligando, empleando el nivel de reacciones [19]. La **tabla 15** contiene las constantes de acidez en términos de  $\beta_{p0r}$  y los valores de  $pK_a$  calculados para este sistema.

**Tabla 15.** Constantes de estabilidad  $\beta_{p0rs}$  y valores de  $pK_a$  del sistema H<sup>+</sup>- α-alanina (HL) (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo.

especies	reacción	$\log \beta_{p0rs}$	reacción	$pK_a$
L <sup>-</sup>	$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	$10^{-9.88(3)}$	$\text{H}_2\text{L}^+ \rightleftharpoons \text{HL} + \text{H}^+$	<b>4.05(3)</b>
H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	$\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	$10^{4.05(3)}$	$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	<b>9.88(3)</b>
$\nabla(\theta_L)$	<b>0.02610</b>			

En la **figura 10** se muestran datos experimentales (este trabajo)  $\nabla_L(\log h)$  del sistema H<sup>+</sup> - α-alanina (HL), como es usual, los puntos de la figura representan los datos y la curva de trazo continua fue construida según el modelo propuesto.



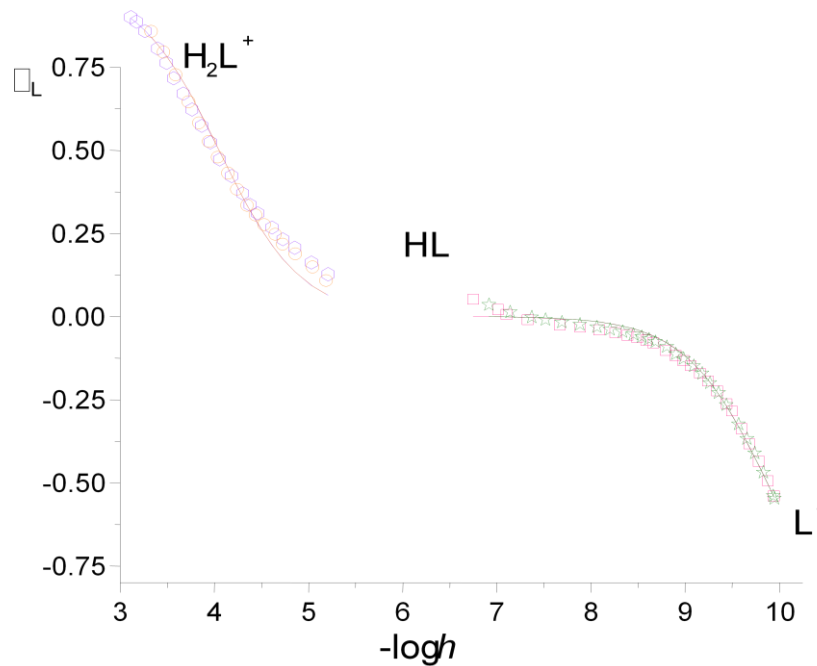
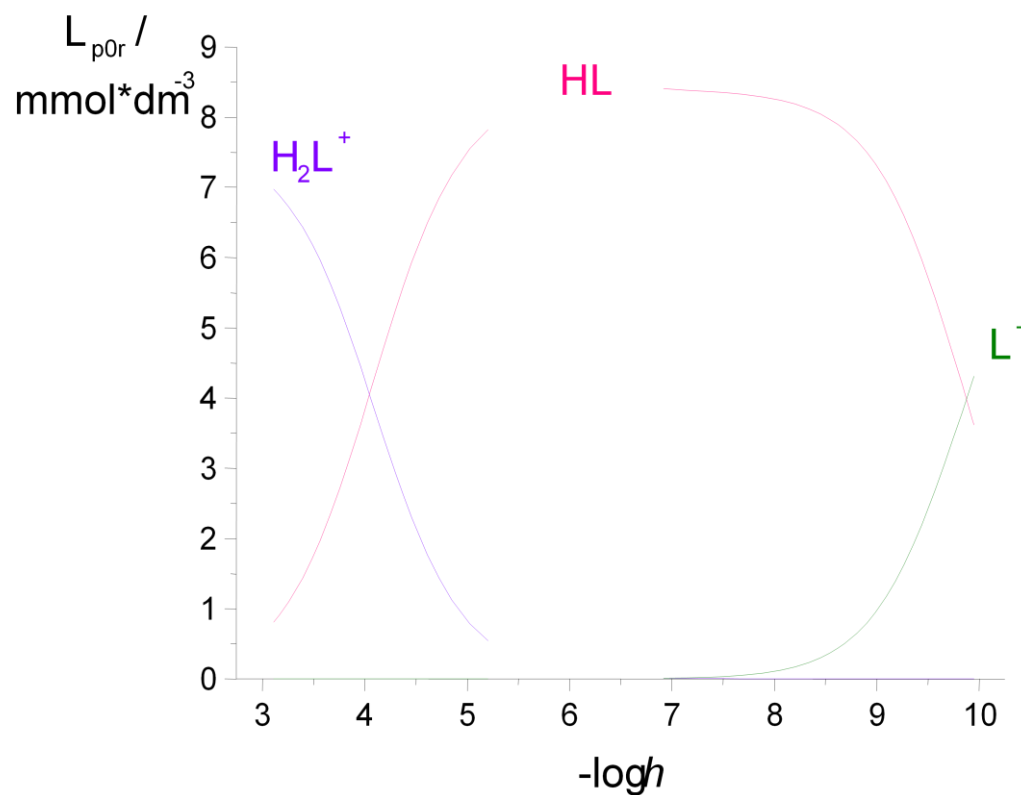


Figura 10. Datos  $\alpha_L(\log h)$  del sistema  $H^+$  -  $\beta$ -alanina (HL) (KCl 3.0 M, 25 °C) para  $L = 7.5$  mM

De la figura anterior se observa que la  $\beta$ -alanina se protona a pH ácido en el intervalo  $3 \leq \text{pH} \leq 5$  para formar la especie  $H_2L^+$ . A  $\text{pH} \geq 7$  comienza a desprotonarse para formar el ion  $L^-$ . En el intervalo  $5 \leq \text{pH} \leq 7$  el agua pierde la capacidad Buffer lo que ocasiona que esta sea una zona de mucho error.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 15**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 11**.



**Figura 11.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$  - alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) para  $L = 7.5$  mM

Se puede observar como la especie HL es la mayoritaria y predomina en el intervalo  $4 \uparrow \text{pH} \uparrow 10$ , mientras que en las zonas ácida y alcalina lo hacen las especies  $\text{H}_2\text{L}^+$  y  $\text{L}^-$ , respectivamente.

En la **tabla 16**, se muestra a modo comparativo las constantes de este sistema obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

**Tabla 16.** Valores de  $pK_a$  de la  $\alpha$ -alanina reportados en la bibliografía en las mismas condiciones empleadas en este trabajo, KCl 3.0 M y 25 °C.

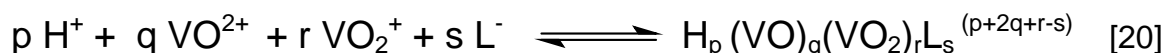
$pK_{a1}$ $H_2L^+ - HL$	$pK_{a2}$ $HL - L^-$	Ref.
3.93(2)	10.41(2)	41a
3.79(4)	10.53(4)	41b
4.23(6)	10.42(5)	45
<b>4.05(3)</b>	<b>9.88(3)</b>	<b>Este trabajo</b>

Se observa que los valores reportados muestran diferencias atribuidas probablemente a errores experimentales, también se atribuye estas diferencias a la posición  $\beta$  del grupo amino ya que los valores entre sí muestran una gran dispersión (sobre todo en los  $pK_{a1}$ ).

### 5.3. Sistema $H^+ - V(IV,V) - \leftarrow$ -alanina (HL)

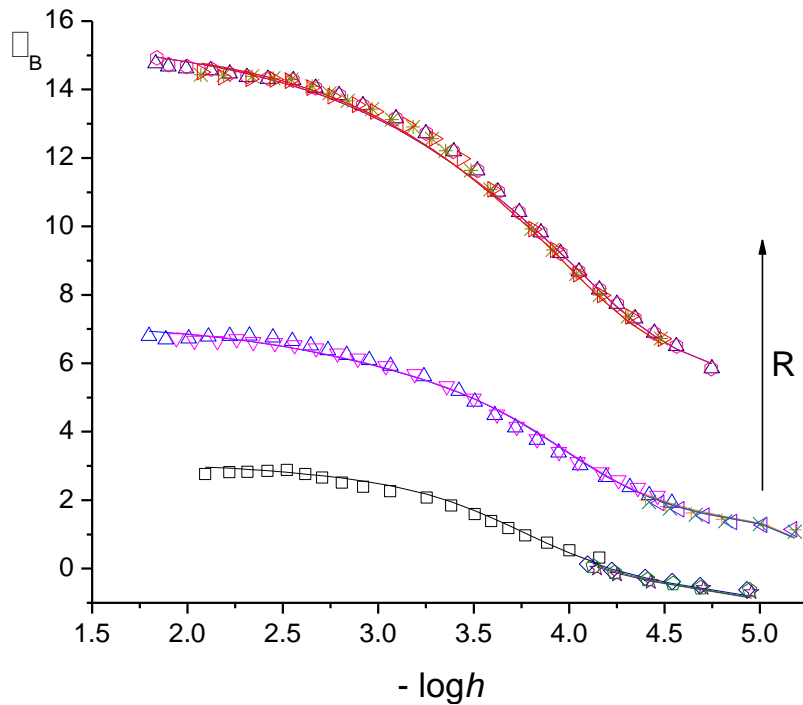
Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa LETAGROP<sup>51</sup> Y LETAGROP/FONDO<sup>52</sup>, minimizando las funciones  $\theta_B(pH)$ ,  $\theta_C(pH)$ ,  $\theta_L(pH)$  y  $\theta_{Lf}(pH)$ , donde estas funciones representan el número medio de protones asociados por mol de  $VO_2^+$ , por mol de  $VO^{2+}$ , de ligando  $\leftarrow$ -alanina y de ligando  $\leftarrow$ -alanina pero descontando las contribuciones de las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis de  $V(IV)$ ,  $V(V)$  y  $V_2O_3^{3+}$  empleando el nivel de reacciones [20].

La **tabla 17** contiene los valores de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - \leftarrow$ -alanina (HL). Las **figuras 12-15** muestran las funciones de formación  $\theta_B(pH)$ ,  $\theta_C(pH)$ ,  $\theta_L(pH)$  y  $\theta_{Lf}(pH)$  para cada una de las relaciones **R** empleadas; como es habitual, los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas suponiendo dichas constantes de estabilidad.

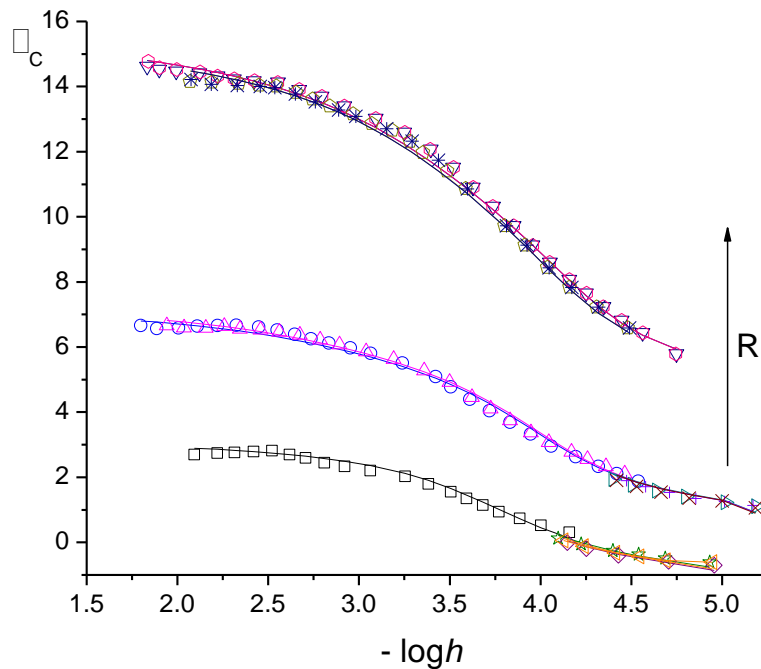


**Tabla 17.** Constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  del sistema  $H^+ - V(IV,V) - \leftarrow$ -alanina obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C.

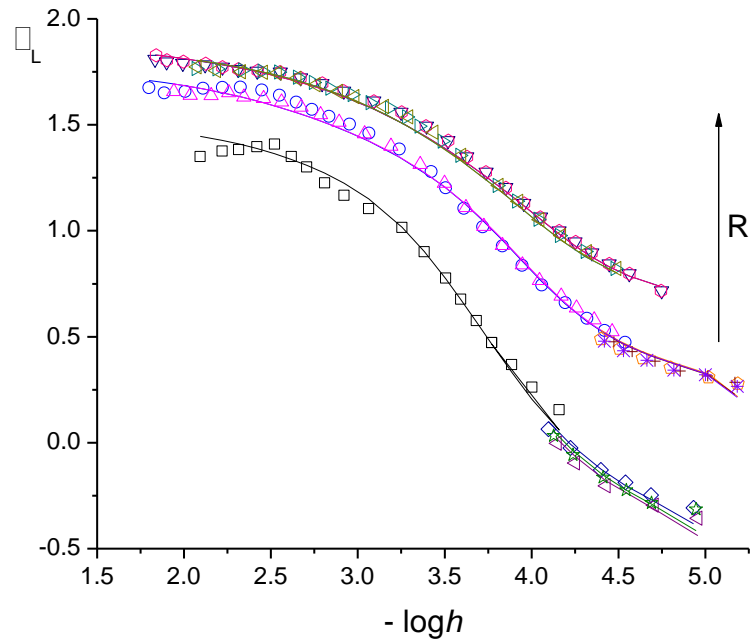
Especies	$\log \beta_{pqrs}$			
	$[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$	52.59(7)	52.70(7)	52.75(7)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	39.64(8)	39.8(1)	39.8(1)	39.8(1)
$[V_2O_3L]^{2+}$	35.4<35.9	Máx 36.1	Máx 36.1	Máx 36.0
$[OHV_2O_3L]^+$	32.76(6)	32.77(9)	32.8(9)	32.84(8)
$(OH)_2 V_2O_3L$	28.30(5)	28.34(8)	28.38(8)	28.39(6)
$\nabla(\theta_L)$	0.03054			
$\nabla(\theta_B)$		0.14954		
$\nabla(\theta_C)$			0.14661	
$\nabla(\theta_{Lf})$				0.10143



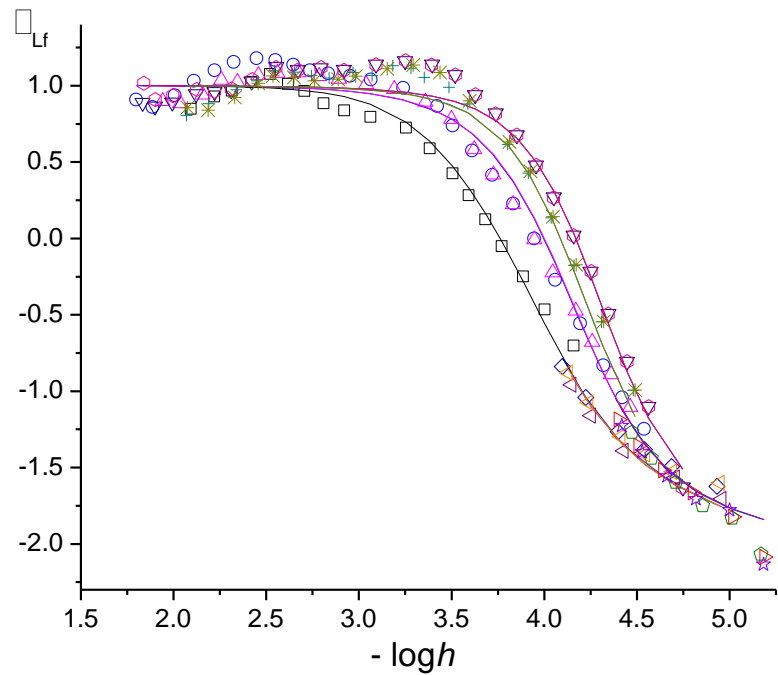
**Figura 12.** Datos  $\theta_B$  del sistema  $H^+$ - V(V) - V(IV) –  $\beta$ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) para la relación ligando:V(V):V(IV)  $R = 2:1:1, 4:1:1, 8:1:1$



**Figura 13.** Datos  $\theta_C$  del sistema  $H^+$ - V(V) - V(IV) –  $\beta$ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) para la relación ligando:V(V):V(IV)  $R = 2:1:1, 4:1:1, 8:1:1$ .



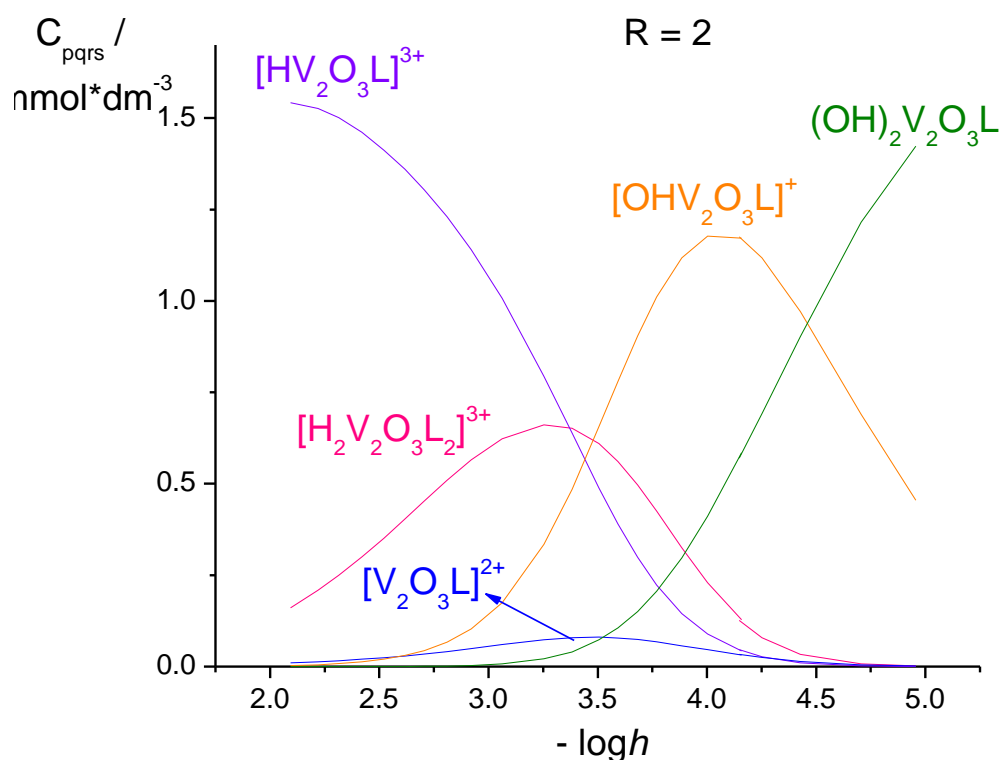
**Figura 14.** Datos  $\theta_L$  del sistema  $H^+$ - V(V) - V(IV) –  $\beta$ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) para la relación ligando:V(V):V(IV)  $R = 2:1:1, 4:1:1, 8:1:1$



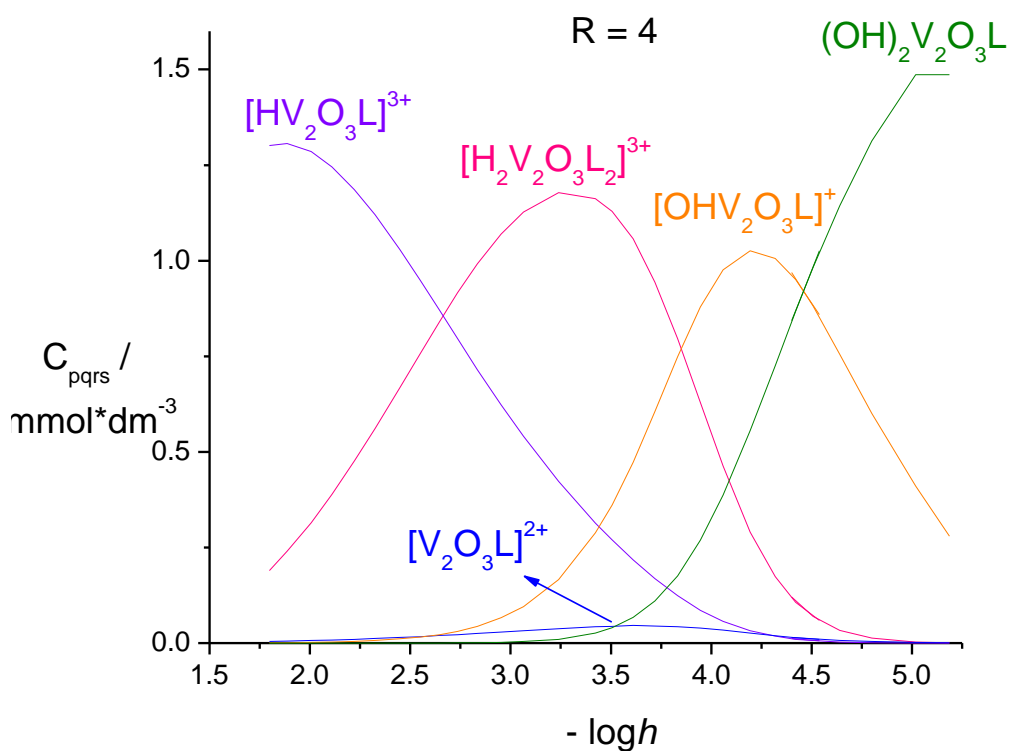
**Figura 15.** Datos  $\theta_{Lf}$  del sistema  $H^+$ - V(V) - V(IV) –  $\beta$ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) para la relación ligando:V(V):V(IV)  $R = 2:1:1, 4:1:1, 8:1:1$ .

De todas las funciones minimizadas se observa un excelente ajuste. La separación de las curvas indica la formación de complejos fuertes, **figuras 12-14**. El intervalo de pH empleado fue corto debido a problemas de precipitación del medio. El modelo que mejor ajustó a los datos fue el formado por las especies  $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$ ,  $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$ ,  $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$ ,  $[\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}]^+$  y  $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$ .

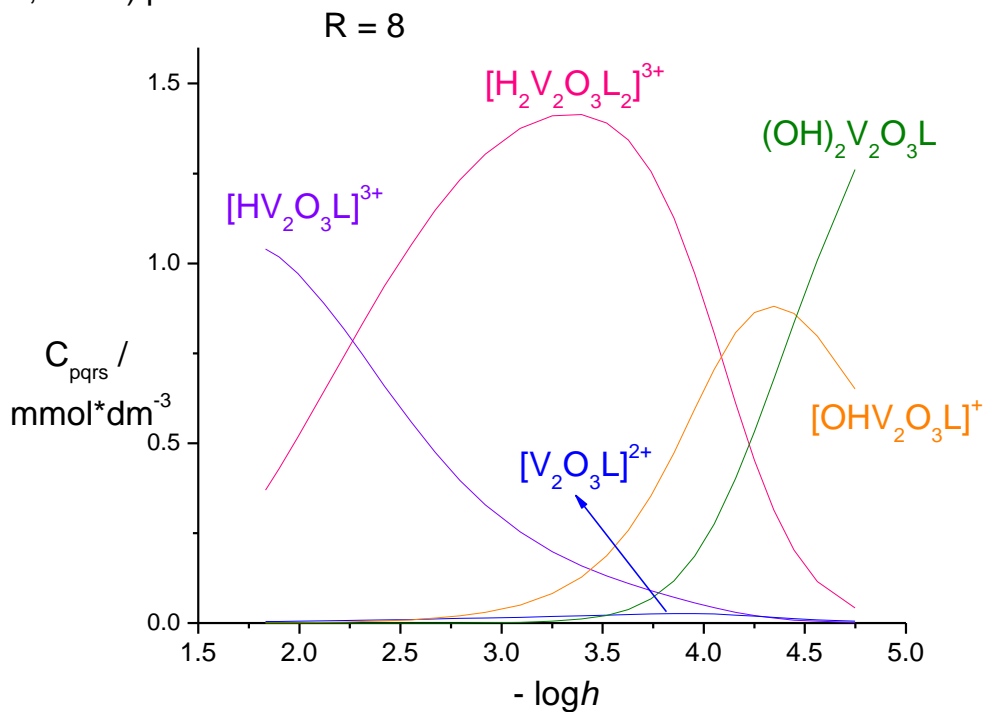
A partir de las constantes dadas en la **tabla 17**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema para las relaciones  $R = 2:1:1$ ,  $4:1:1$  y  $8:1:1$ , respectivamente.



**Figura 16.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-V(IV, V) - } \beta\text{-alanina}$  (KCl 3.0 M, 25 °C) para  $R = 2:1:1$ .



**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(IV, V) - \beta\text{-alanina}$  (KCl 3.0 M, 25 °C) para  $R = 4:1:1$ .



**Figura 18.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(IV, V) - \beta\text{-alanina}$  (KCl 3.0 M, 25 °C) para  $R = 8:1:1$ .

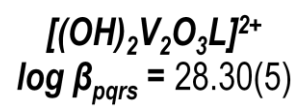
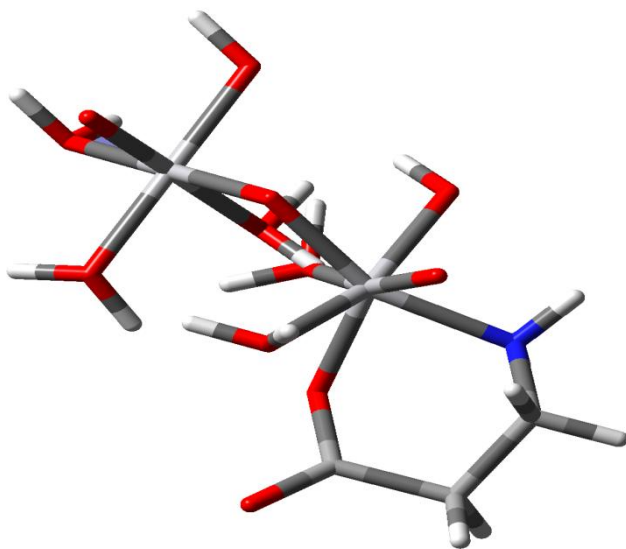
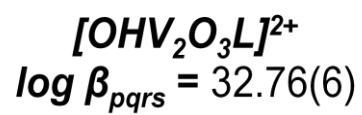
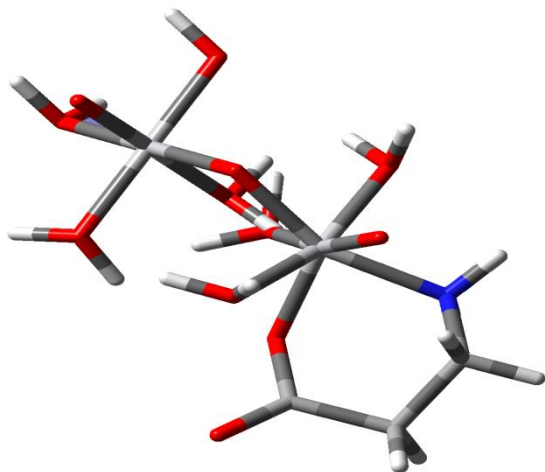
En la **figura 16**, se observa que en el intervalo  $2 \leq \text{pH} \leq 3.5$  el complejo  $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$  es la especie más abundante, también está presente en esta zona las especies  $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$  y en menor proporción el complejo  $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$ . Las hidroxoespecies  $[\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}]^+$ ,  $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$  predominan en el intervalo  $3.5 \leq \text{pH} \leq 5$ . Al pasar a  $R = 4:1:1$ , **figura 17**, se observa un aumento significativo de la concentración de todos los complejos, excepto para la especie  $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$ . Finalmente para la relación más alta  $R = 8:1:1$ , **figura 17**, la especie  $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$  es el predominante y el resto de los complejos se encuentran en menor concentración.

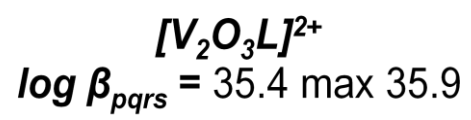
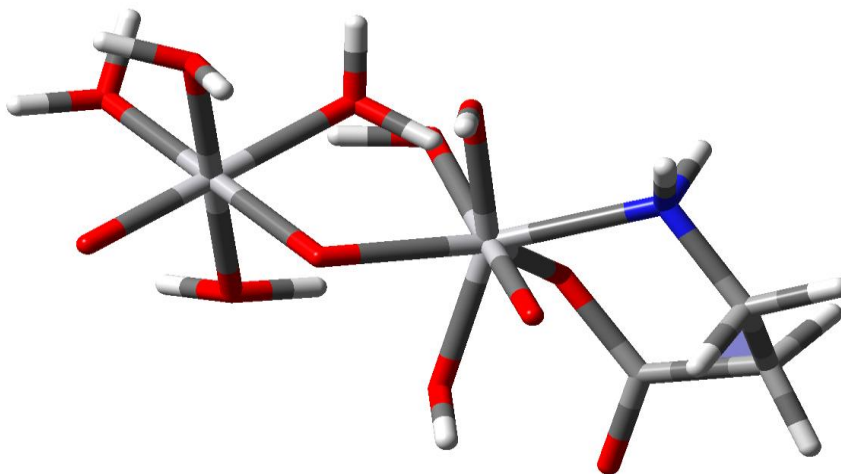
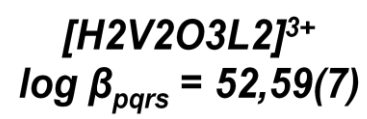
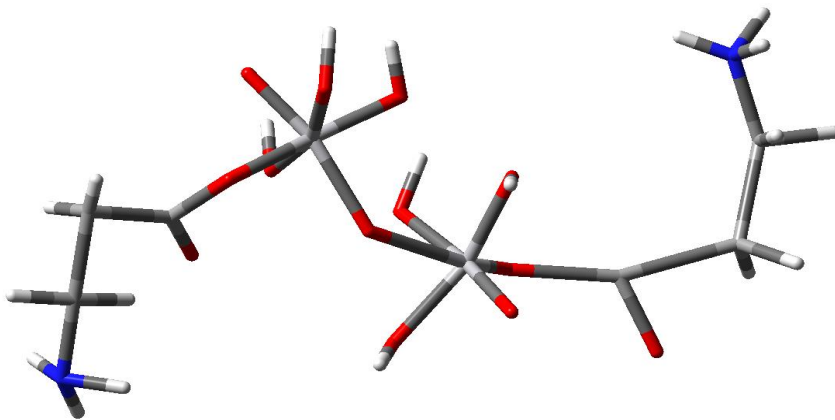
La **tabla 18** muestra a modo comparativo los valores de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  para los complejos de los sistemas  $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV},\text{V}) - \rightleftharpoons\text{-alanina}$  <sup>53</sup> y  $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV},\text{V}) - \leftleftharpoons\text{-alanina}$  (este trabajo). Se observa que de acuerdo a los valores de las constantes de estabilidad obtenidas, los complejos del sistema  $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV},\text{V}) - \leftleftharpoons\text{-alanina}$  son mucho más fuertes que los del sistema  $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV},\text{V}) - \rightleftharpoons\text{-alanina}$ .

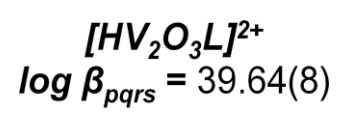
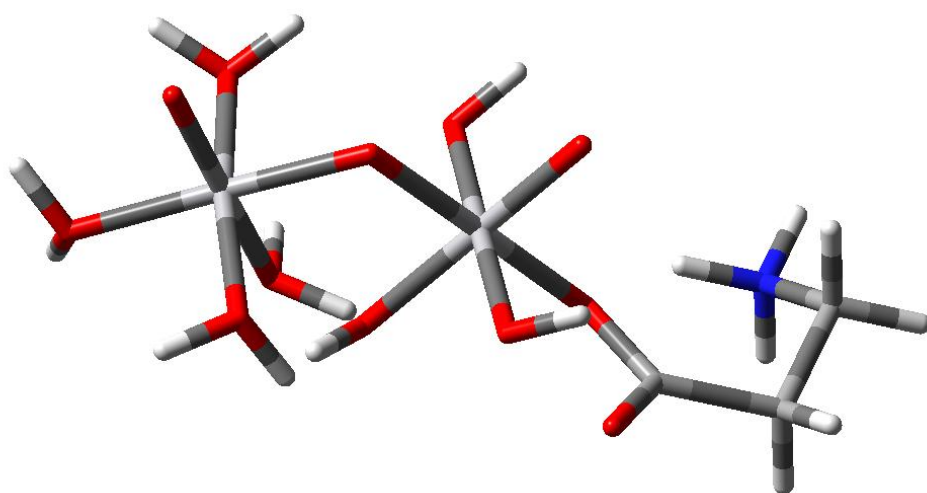
**Tabla 18.** Constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  de los complejos de los sistemas  $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV},\text{V}) - \rightleftharpoons\text{-alanina}$  y  $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV},\text{V}) - \leftleftharpoons\text{-alanina}$ .

Especies	$\log \beta_{pqrs}$	
	$\rightleftharpoons\text{-alanina}$	$\leftleftharpoons\text{-alanina}$
$[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$	34.63 (3)	52.75(7)
$[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$	32.0 (1)	39.8(1)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$	29.72 (4)	Máx 36.1
$[\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}]^+$	26.2 (1)	32.8(9)
$(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$	22.65 (7)	28.38(8)
$\nabla(\theta_L)$	0.022	0.14661
$\text{pH}$	2.0 – 4.5	1.5 – 5.0
$\rightarrow C$	25	25
Medio iónico	KCl 3.0 M	KCl 3.0 M
Referencias	53	este trabajo

POSIBLES ESTRUCTURAS DE LOS COMPLEJOS FORMADOS







## 6.- CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de la  $\beta$ -alanina en KCl 3.0 M y a 25 °C, encontrándose los valores de:  $pK_1 = 4.05(3)$  y  $pK_2 = 9.88(3)$ .
2. Se realizó el estudio del sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, hallándose las especies  $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ ,  $[HV_2O_3L]^{3+}$ ,  $[V_2O_3L]^{2+}$ ,  $[(OH)V_2O_3L]^+$ , y  $(OH)_2V_2O_3L$ , obteniendo las siguientes constantes de formación.

Especies	$\log \beta_{pgrs}$			
	$[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$	52.59(7)	52.70(7)	52.75(7)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	39.64(8)	39.8(1)	39.8(1)	39.8(1)
$[V_2O_3L]^{2+}$	35.4-35.9	Máx 36.1	Máx 36.1	Máx 36.0
$[OHV_2O_3L]^+$	32.76(6)	32.77(9)	32.8(9)	32.84(8)
$(OH)_2V_2O_3L$	28.30(5)	28.34(8)	28.38(8)	28.39(6)
$\nabla(\theta_L)$	0.03054			
$\nabla(\theta_B)$		0.14954		
$\nabla(\theta_C)$			0.14661	
$\nabla(\theta_f)$				0.10143

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup>. Edition, 212-215 Interscience Pub. (1988).
2. L. V. Boas, J. C. Pessoa, *Vanadium*, en G. Wilkinson (Ed.), 23-27 *Comprehensive Coordination Chemistry*, 3, 487 (1987).
3. ML. Araujo: *Termodinámica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
4. *Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR)*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., Servicio de Salud Pública , 16 (1992).
5. R. DeKoch, D. West, J. Cannon y N. Chasteen, *Biochemistry* 13, 4347 (1974).
6. Ch. Baes y R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p. 199. (1976)
7. P. Pourbaix, *Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Sol.* Perg. Press. 5<sup>a</sup> ed, 240 (1966).
8. F. Brito, J. Ascanio y M. Franceschetto, *An. Fis. Quim.*, 70, 465 (1974).
9. C. Martell y M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, Nueva York p. 134. (1952),
10. C. Miralles, *Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
11. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
12. R. Trujillo y F. Brito, *An. Fis. Quim.*, 53B, 441 (1957).
13. M. Calvin y J. Mellor, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 , 3270 (1948).

14. D. Richens, C. Chem, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
15. S. Mateo y F. Brito, *An. Fis. Quím.*, 68, 37 (1972).
16. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
17. D. Dyrssen y T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 981 (1964).
18. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
19. F. Brito y N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1960).
20. F. Rossotti y H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
21. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
22. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson y N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254, (1983).
23. L. Martínez, *Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO<sub>2</sub><sup>+</sup>- Acido Glutámico* (KCl 3.0 M, 25°C), TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
24. E. Pimentel y R. Ortiz, *Tópicos de Genética*, Editorial UAEM, Mexico 1<sup>a</sup> ed., p. 237 (2006).
25. M.L Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3+</sup> con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, Trabajo de Ascenso a la categoría de profesor agregado., Facultad de Ciencias, UCV (2002).
26. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández, M. T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).
27. M. Mahrood - Tahir et al., *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
28. Francis A. Carey, *Química Orgánica*, 3ra Edición en español, Edit. Concepción Fernández Madrid, Mc Gaw- Hill/ interamericana de España, 376, 413 (1999).

29. Lehninger. Bioquímica Las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular, 47, 49, 51 Ed. Omega Casanova, Barcelona (1973).
30. J. David Rawn, *Bioquímica*. Mc Graw Hill interamericana de España. Madrid, 23, 25 (1989).
31. Revista Especializada en Nutrición y Suplementación Deportiva, *Nutricion y Ciencia*, 25, 11, 4 (2007).
32. H. Irving, H. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 2910; 3494 (1954).
33. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano, P. Gentile, *Inorg. Chem.*, 1, 290 (1962).
34. V. Sharma, H. Mathur, .P. Kilkarni, *Indian J. Chem.*, 3, 146, 475 (1965).
35. D. Leussing, R. Hanna, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 693 (1966).
36. R. Sundaresan, S. Saraiya, A. Sundaram, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 66A, 120; 184; 246 (1967).
37. R. Munze, A. Guthert, H. Matthes, *Zhur. Phys. Chem.*, 241, 240 (1969).
38. B. Leach, D. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3377 (1971).
39. Sovago, T. Kiss, A. Gergely, *Pure & Appl.Chem.*, 65, 1029 (1993).
40. E. Farkas, K. Megyeri, L. Somsak, L. Kovacs, *J. Inorg. Biochem.*, 70, 41 (1998).
41. a) Zambrano N, *Complejos de V(III) con los aminoácidos ⇌-alanina, ⇐-alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004). b) Roca A., *Complejos de vanadio(V). Sistema VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-β-alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)*. c)
- .
42. L. Petit y K. Owell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, 119 (1999).
43. M. Chidambaran, P. Bhattacharya, *J. Indian Chem. Soc.*, 47, 881 (1970).
44. O. Farooq, A. Malik, N. Ahmad, S. Rahman, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 464 (1970).

45. J. Correa. *Estudio de los complejos de vanadio(IV) y  $\beta$ - alanina por medio de medidas de EMF(H) (KCl 3.0 m, 25°C)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2006).
46. Roca A, *Complejos de vanadio(V). Sistema  $\text{VO}_2^+$ -  $\beta$ - alanina (KCl 3.0 M, 25°C)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).
47. T. Rodríguez. *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2009)
48. G. Biederman y L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
49. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
50. M. Kembaz. *Estudio de los complejos de vanadio(IV) y el ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 m, 25°C)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2006).
51. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
52. Ph. Brauner, L.G. Sillén, R. Whiteker, *Arkiv Kemi*, 31, 365 (1969), versión en Fortran.
53. Lugo J, *Complejos de valencia mixta de V (IV,V). SISTEMA  $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ - $\Phi$ -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 →C)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).

## 8. APÉNDICE

### 8.1. Tablas de datos para el sistema $H^+$ - $\beta$ - alanina – V(IV,V) en KCl 3.0 M a 25°C

**Tabla 19.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	288.0	5.075	179.2
0.995	282.0	5.174	127.9
1.989	274.3	5.274	83.3
2.985	263.9	5.473	55.2
3.979	247.5	5.572	42.0
4.478	232.6	5.672	29.4
4.975	199.6	5.821	10.8

**Tabla 20.-** Datos para el Sistema  $H^+$  - V (IV,V)-  $\beta$ - alanina en KCl 3.0 M a 25°C.

Relación 2:1:1. Determinación 1.

V (HCl) (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_L^*$
0.00	163.4	4.159	0.3179	0.0597
0.30	172.6	4.003	0.5359	0.2050
0.60	179.6	3.885	0.7524	0.3325
0.90	186.4	3.770	0.9651	0.4657
1.19	191.6	3.682	1.1776	0.5701
1.49	196.9	3.592	1.3857	0.6756
1.79	202.0	3.506	1.5884	0.7733

2.19	209.4	3.382	1.8437	0.9026
2.59	217.0	3.254	2.0776	1.0173
3.03	228.4	3.062	2.2599	1.1512
3.43	236.8	2.921	2.3889	1.2249
3.83	243.4	2.810	2.5074	1.2719
4.33	249.6	2.706	2.6624	1.3093
4.78	254.9	2.618	2.7606	1.3370
5.37	260.7	2.521	2.8833	1.3636
5.92	266.8	2.420	2.8569	1.3877
6.67	273.2	2.314	2.8281	1.4095
7.56	279.0	2.219	2.8157	1.4265
9.10	286.7	2.093	2.7631	1.4455

**Tabla 21.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	289.3	5.075	140.9
0.995	282.6	5.224	88.1
2.040	274.2	5.373	57.2
2.985	264.0	5.473	42.9
3.979	246.1	5.572	30.0
4.478	229.0	5.672	16.9
4.975	186.7	5.771	9.9
5.821	2.3	5.871	-6.7

**Tabla 22.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V (IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a 25°C. Relación 4:1:1. Determinación 1.

V(HCl) (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>L</sub> *
0.00	142.0	4.538	1.9213	0.4629
0.30	148.9	4.421	2.1503	0.5154
0.60	155.0	4.318	2.3778	0.5723
0.99	162.3	4.194	2.6805	0.6545
1.44	170.3	4.059	3.0182	0.7607
1.94	177.0	3.946	3.3926	0.8574
2.44	183.7	3.833	3.7634	0.9552
2.94	190.4	3.719	4.1279	1.0486
3.43	196.9	3.610	4.4868	1.1314
3.98	203.1	3.505	4.8768	1.2022
4.43	208.0	3.423	5.1904	1.2520
5.12	218.9	3.239	5.6225	1.3480
5.72	229.3	3.064	5.9270	1.4230
6.12	235.9	2.953	6.0948	1.4640
6.57	242.9	2.835	6.2460	1.5030
7.01	248.8	2.736	6.3794	1.5327
7.51	254.2	2.646	6.5187	1.5577
8.11	260.0	2.549	6.6505	1.5824
8.81	266.1	2.448	6.7488	1.6061
9.80	273.6	2.324	6.8050	1.6321

10.80	279.8	2.222	6.7978	1.6511
12.24	286.7	2.110	6.7809	1.6696
13.98	293.1	2.006	6.7239	1.6847
16.82	300.6	1.886	6.6968	1.6996
19.85	306.2	1.798	6.7957	1.7091

**Tabla 23.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	288.0	5.075	179.2
0.995	282.0	5.174	127.9
2.040	274.3	5.274	83.3
2.985	263.9	5.373	55.2
3.979	247.5	5.473	42.0
4.478	232.6	5.572	29.4
4.975	199.6	5.672	10.8
5.771	7.9	5.821	-0.1

**Tabla 24.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V$  (IV,V)-  $\beta$ - alanina en KCl 3,0 M a 25°C. Relación 4:1:1. Determinación 2.

VHCl (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_L^*$
0.00	147.1	4.464	2.1281	0.4981
0.30	153.2	4.361	2.3571	0.5507
0.60	159.3	4.258	2.5841	0.6139
0.90	164.5	4.170	2.8114	0.6763
1.29	171.9	4.045	3.1107	0.7764

1.69	177.7	3.947	3.4097	0.8604
2.19	184.5	3.832	3.7799	0.9594
2.69	190.8	3.725	4.1470	1.0470
3.18	196.9	3.622	4.5080	1.1251
3.83	204.2	3.499	4.9703	1.2084
4.38	212.5	3.360	5.3314	1.2893
4.97	222.5	3.191	5.6823	1.3713
5.47	231.5	3.040	5.9203	1.4333
6.02	240.2	2.893	6.1401	1.4849
6.47	246.6	2.786	6.2846	1.5186
7.01	253.3	2.674	6.4324	1.5505
7.61	260.1	2.561	6.5283	1.5798
8.26	266.3	2.458	6.5960	1.6040
9.10	273.2	2.344	6.6232	1.6282
9.99	278.4	2.258	6.7065	1.6446
11.09	284.6	2.157	6.6515	1.6621
12.99	292.0	2.037	6.6580	1.6805
15.07	297.9	1.942	6.7304	1.6931

**Tabla 25.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	290.6	5.075	169.6
0.995	284.7	5.174	108.1
1.989	276.7	5.373	60.5
2.985	265.7	5.473	46.9
3.979	249.1	5.572	34.0
4.478	233.1	5.672	27.7
4.975	196.5	5.771	14.7

**Tabla 26.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ .  
Relación 8:1:1. Determinación 1.

V(HCl) (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>L</sub> *
0.00	131.5	4.748	5.8484	0.7350
0.85	142.5	4.562	6.5045	0.7861
1.34	149.3	4.447	6.8885	0.8295
1.89	155.2	4.347	7.3117	0.8759
2.44	160.9	4.251	7.7331	0.9283
2.99	166.4	4.158	8.1532	0.9848
3.68	172.7	4.052	8.6870	1.0539
4.38	178.4	3.955	9.2184	1.1175
5.17	184.5	3.852	9.8234	1.1844
5.97	191.2	3.739	10.4212	1.2548
6.77	197.8	3.627	11.0120	1.3202
7.61	204.2	3.519	11.6334	1.3797
8.41	211.6	3.395	12.1957	1.4431
9.20	220.2	3.250	12.7221	1.5103
9.95	229.6	3.092	13.1559	1.5745
10.75	239.8	2.920	13.5392	1.6331
11.44	247.3	2.794	13.8344	1.6694
12.14	254.7	2.671	14.0479	1.7004
12.96	261.7	2.554	14.2755	1.7258
13.83	269.7	2.421	14.3133	1.7511
14.83	276.4	2.311	14.3704	1.7697
15.92	281.9	2.221	14.4644	1.7834
17.41	288.0	2.121	14.5582	1.7971
19.90	295.9	1.993	14.6152	1.8129
22.39	301.8	1.899	14.6692	1.8232
24.68	306.0	1.833	14.7614	1.8298

**Tabla 27.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	290.7	5.075	169.5
0.995	284.6	5.174	108.1
1.989	276.7	5.373	60.6
2.985	265.8	5.473	46.8
3.979	249.0	5.572	34.0
4.478	233.1	5.672	27.8
4.975	196.6	5.771	14.6

**Tabla 28.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V$  (IV,V)-  $\beta$ - alanina en KCl 3,0 M a 25°C. Relación 8:1:1. Determinación 2.

V(HCl) (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_L^*$
0.00	131.6	4.748	5.8470	0.7350
0.85	142.4	4.562	6.5031	0.7861
1.34	149.3	4.447	6.8870	0.8295
1.89	155.3	4.347	7.3102	0.8759
2.44	160.8	4.251	7.7318	0.9283
2.99	166.4	4.158	8.1517	0.9848
3.68	172.8	4.052	8.6854	1.0539
4.38	178.3	3.955	9.2172	1.1175
5.17	184.5	3.852	9.8220	1.1844
5.97	191.3	3.739	10.4194	1.2548
6.77	197.7	3.627	11.0110	1.3202
7.61	204.2	3.519	11.6322	1.3797
8.41	211.7	3.395	12.1934	1.4431
9.20	220.1	3.250	12.7220	1.5103

9.95	229.6	3.092	13.1546	1.5745
10.75	239.9	2.920	13.5355	1.6331
11.44	247.2	2.794	13.8377	1.6694
12.14	254.7	2.671	14.0485	1.7004
12.96	261.8	2.554	14.2713	1.7258
13.83	269.6	2.421	14.3283	1.7511
14.83	276.4	2.311	14.3823	1.7697
15.92	282.0	2.221	14.4697	1.7834
17.41	287.9	2.121	14.5971	1.7971
19.90	295.9	1.993	14.6719	1.8129
22.39	301.9	1.899	14.7278	1.8232
24.68	305.9	1.833	14.9215	1.8298

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

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	287.3	5.075	141.4
0.995	281.4	5.224	89.5
1.989	273.5	5.373	58.3
2.985	262.7	5.473	43.6
3.979	246.2	5.572	37.5
4.478	230.2	5.672	25.4
4.975	185.4	5.771	13.1

**Tabla 30.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ .  
Relación 2:1:1. Determinación 1.

VKOH (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_L^*$
0.00	166.3	4.098	0.1284	0.0992
0.30	158.7	4.223	-0.0499	0.0066
0.65	148.2	4.398	-0.2591	0.1249
0.85	139.6	4.541	-0.3787	0.2023
1.05	130.9	4.687	-0.4998	0.2679
1.24	116.3	4.932	-0.6206	0.3821

**Tabla 31.-** Volúmenes de  $\{OH\}$  y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	288.9	5.075	158.0
0.995	282.8	5.174	99.6
1.989	275.5	5.274	83.2
2.985	265.2	5.373	62.7
3.979	248.8	5.522	42.1
4.478	232.4	5.622	35.7
4.975	192.4	5.721	23.5
5.821	10.0	5.871	2.7

**Tabla 32.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V$  (IV,V)-  $\beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ .  
Relación 2:1:1. Determinación 2.

VKOH (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_L^*$
0.00	164.3	4.147	-0.0063	0.0179
0.30	157.8	4.252	-0.1868	0.0664
0.65	147.1	4.428	-0.3964	0.1803
0.94	130.4	4.706	-0.5749	0.3130
1.14	115.5	4.956	-0.6958	0.4386

**Tabla 33.-** Volúmenes de  $\{OH\}$  y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	288.1	5.075	149.7
0.995	282.1	5.174	99.6
1.989	274.5	5.274	83.2
2.985	264.0	5.373	60.5
3.979	247.5	5.473	43.6
4.478	231.3	5.572	37.5
4.975	188.9	5.672	25.4
		5.771	13.1

**Tabla 34.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ .  
Relación 2:1:1. Determinación 3.

V KOH (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_L^*$
0.00	165.3	4.127	0.0639	0.0540
0.30	158.3	4.239	-0.1159	0.0383
0.65	147.7	4.412	-0.3255	0.1535
0.85	139.6	4.545	-0.4456	0.2247
1.05	130.9	4.690	-0.5669	0.2899
1.14	115.5	4.947	-0.6245	0.4154

**Tabla 35.-** Volúmenes de  $\{OH\}$  y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	288.0	5,075	160.1
0.995	282.1	5,174	98.8
1.989	274.2	5,274	82.8
2.985	263.8	5,423	54.9
3.979	247.3	5,473	48.1
4.478	230.5	5,572	34.8
4.975	191.1	5,672	28.6
5.821	11.2	5,871	-4.6

**Tabla 36.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en KCl 3,0 M a 25°C. Relación 4:1:1. Determinación 1.

V KOH (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>L</sub> *
0.00	144.1	4.400	1.9962	0.5298
0.30	137.7	4.507	1.8122	0.4791
0.60	129.7	4.641	1.6286	0.4287
0.90	120.2	4.800	1.4438	0.3823
1.19	107.2	5.019	1.2593	0.3242
1.39	97.3	5.186	1.1355	0.2167

**Tabla 37.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	289.3	5.075	140.9
0.995	282.6	5.224	88.1
2.040	274.2	5.373	57.2
2.985	264.0	5.473	42.9
3.979	246.1	5.572	30.0
4.478	229.0	5.672	16.9
4.975	186.7	5.771	9.9
5.821	2.3	5.871	-6.7

**Tabla 38.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a 25°C. Relación 4:1:1. Determinación 2.

V KOH (mL)	E (mV)	pH	$Z_L$	$Z_L^*$
0.00	143.2	4.473	0.4756	0.4890
0.30	136.5	4.578	0.4298	0.4456
0.60	128.2	4.710	0.3841	0.4019
0.90	119.3	4.855	0.3381	0.3633
1.05	109.6	5.013	0.3153	0.3207
1.24	100.1	5.170	0.2846	0.2276

**Tabla 39.-** Volúmenes de  $\{OH\}$  y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	288.7	5.075	150.5
0.995	282.4	5.174	99.5
1.989	274.9	5.274	83.5
2.985	263.9	5.374	56.6
3.979	246.7	5.473	45.7
4.478	229.8	5.572	32.4
4.975	188.9	5.672	22.8
5.821	6.8	5.871	-2.2

**Tabla 40.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ .  
Relación 4:1:1. Determinación 3.

V KOH (mL)	E (mV)	pH	$Z_L$	$Z_L^*$
0.00	143.7	4.418	0.4790	0.5171
0.30	137.1	4.528	0.4336	0.4667
0.60	129.0	4.664	0.3883	0.4176
0.90	119.8	4.818	0.3427	0.3740
1.05	109.0	5.000	0.3202	0.3264
1.39	98.1	5.184	0.2666	0.2140

**Tabla 41.-** Volúmenes de  $\{OH\}$  y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	291.4	5.373	62.8
0.995	285.3	5.473	48.2
2.040	276.4	5.572	35.4
2.985	266.5	5.672	22.7
3.979	249.0	5.771	16.0
5.025	181.9	5.871	0.5
5.174	99.5	5.920	-8.2
5.274	72.2		

**Tabla 42.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en  $KCl$  3,0 M a 25°C.  
Relación 8:1:1. Determinación 1.

V KOH (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>L</sub>	Z <sub>L</sub> *
0.00	293.3	2.069	1.7656	1.8048
2.04	285.6	2.189	1.7637	1.7903
4.03	276.2	2.338	1.7590	1.7687
5.22	269.3	2.450	1.7522	1.7498
6.02	263.5	2.545	1.7486	1.7318
7.01	256.9	2.653	1.7245	1.7085
7.81	251.3	2.745	1.6992	1.6861
8.56	245.6	2.840	1.6718	1.6604
9.35	237.9	2.968	1.6425	1.6205
10.10	231.7	3.071	1.6046	1.5837
10.65	225.1	3.182	1.5793	1.5396
11.34	219.2	3.281	1.5371	1.4958
11.99	214.9	3.353	1.4939	1.4613
13.04	207.0	3.486	1.4231	1.3922
13.98	201.0	3.587	1.3556	1.3348
15.92	188.2	3.802	1.2138	1.1997
16.92	181.6	3.914	1.1396	1.1242
18.06	174.3	4.037	1.0532	1.0401
19.05	167.0	4.161	0.9778	0.9607
20.05	158.2	4.309	0.9022	0.8783
21.09	148.1	4.480	0.8223	0.8057

**Tabla 43.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j.

VKOH (mL)	E (mV)	VKOH (mL)	E (mV)
0.000	291.2	5.025	186.9
0.995	285.0	5.473	49.6
2.040	276.8	5.572	36.3
2.985	266.6	5.672	23.9
3.979	249.9	5.771	17.2
4.478	234.7	5.871	1.7

**Tabla 44.-** Datos para el Sistema  $H^+ - V(IV,V) - \beta$ - alanina en KCl 3,0 M a 25°C. Relación 8:1:1. Determinación 2.

V KOH (mL)	E (mV)	pH	$Z_L$	$Z_L^*$
0.00	292.5	2.074	1.7738	1.8042
2.09	285.3	2.187	1.7562	1.7905
4.03	276.3	2.330	1.7506	1.7700
5.32	268.5	2.457	1.7479	1.7486
6.02	263.6	2.537	1.7430	1.7334
7.07	256.7	2.650	1.7182	1.7092
8.01	250.0	2.760	1.6881	1.6821
8.90	242.4	2.887	1.6567	1.6464
9.50	236.7	2.982	1.6329	1.6158
10.50	226.5	3.152	1.5858	1.5519
11.34	218.2	3.292	1.5374	1.4908
12.44	209.5	3.438	1.4653	1.4180
13.98	200.0	3.598	1.3553	1.3284
15.92	187.2	3.813	1.2132	1.1924
16.92	180.6	3.925	1.1389	1.1167
18.06	173.3	4.048	1.0525	1.0328
19.05	166.0	4.172	0.9770	0.9541

20.05	157.2	4.320	0.9014	0.8729
21.09	147.1	4.491	0.8214	0.8018