

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



**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NIQUEL (II) CON  
ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE  
BAJO PESO MOLECULAR (CITRATO, LACTATO, OXALATO Y FOSFATO)**

Trabajo Especial de Grado presentado ante  
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,  
por la Br. Dayana V. Ramirez V., para optar  
al título de Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2013

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

**“ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NIQUEL (II) CON ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUINEO DE BAJO PESO MOLECULAR (CITRATO, LACTATO, OXALATO Y FOSFATO)”**

Presentado por la Br. Dayana V. Ramirez V., C.I 18.810.844, 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)

---

Dra. Marisol Ortega  
(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 Titular del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar (USB).

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

**“ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NIQUEL (II) CON ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUINEO DE BAJO PESO MOLECULAR (CITRATO, LACTATO, OXALATO Y FOSFATO)”**

que presenta la Br. Dayana V. Ramírez V., C.I 18.810.844, Ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi  
(Tutor)

---

Dr. Vito Lubes  
(Tutor)

## RESUMEN

La investigación llevada a cabo en este Trabajo Especial de Grado versó, sobre el estudio de la formación de los complejos ternarios entre el níquel divalente y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular (citrato, lactato, oxalato y fosfato) en NaCl 1,0 M a 25 °C, no reportada en la bibliografía.

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:

H<sup>+</sup>-ácido dipicolínico

H<sup>+</sup>-ácido fosfórico

H<sup>+</sup>-ácido oxálico

H<sup>+</sup>-ácido cítrico

H<sup>+</sup>-ácido láctico

H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido fosfórico

H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido oxálico

H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido cítrico

H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido láctico

por medio de medidas de fuerza electromotriz  $emf(H)$  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, obteniéndose los valores de  $pK_a$  para los ligandos y sus constantes de estabilidad  $\beta_{pr}$ . También se obtuvieron las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  de los complejos (p, q, r, s), de los sistemas H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido dipicolínico-ligando (ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico).

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

**Tabla a.** Constantes de protonación en términos de  $\log \beta_{pr}$  y  $pK_a$  obtenidos en este trabajo para los sistemas  $H^+$ -ligando (ácido dipicolínico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico) en NaCl 1,0 M a 25° C.

EQUILIBRIO	Log $\beta_{pr}$				
	H <sub>2</sub> Dipic	H <sub>3</sub> Fos	H <sub>2</sub> Ox	H <sub>3</sub> Cit	HLac
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$					3,554 (7)
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [HC]^-$	4,266(7)		3,450(7)		
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	6,269(9)		4,06(8)		
$C^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [HC]^{2-}$		10,79(7)		5,027(7)	
$C^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [H_2C]^-$		17,20(6)		9,012(7)	
$C^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C$		19,5(1)		11,743(8)	
Dispersión $\sigma$	0,0092	0,080	0,0084	0,00994	0,00923
$pK_i$					
$pK_{a1}$	2,003(9)	2,3(1)	1,98(8)	2,731(7)	3,554(7)
$pK_{a2}$	4,266(7)	6,41(6)	3,45(7)	3,985(8)	
$pK_{a3}$		8,71(7)		5,027(7)	

**Tabla b.** Complejos obtenidos con sus constantes de formación  $\log \beta_{pqrs}$  de los sistemas ternarios estudiados  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico-ligando (ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico) en NaCl 1,0 M y 25°C.

Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Fos^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(H_2Fos)]^-$	(2,1,1,1)	29,02(3)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Fos^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(HFos)]^{2-}$	(1,1,1,1)	22,75 (6)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Fos^{3-} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Fos)(OH)]^{4-} + H^+$	(-1,1,1,1)	1,7 (2)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [NiDiPicHOx]^-$	(1,1,1,1)	16,1 (Max = 16,4)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Ox)]^{2-}$	(0,1,1,1)	13,3 (1)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Ox)(OH)]^{3-} + H^+$	(-1,1,1,1)	3,8 (1)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Ox)(OH)_2]^{4-} + 2H^+$	(-2,1,1,1)	-6,9 (2)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Cit^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(CitH_2)]^-$	(2,1,1,1)	23,7(3)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Cit^{3-} \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Cit)]^{3-}$	(0,1,1,1)	12,4 (2)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Cit^{3-} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Cit)(OH)]^{4-} + H^+$	(-1,1,1,1)	2,56 (9)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- + 2H^+ \rightleftharpoons [Ni(H_2DiPic)(Lac)]^+$	(2,1,1,1)	26,4(2)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- + H^+ \rightleftharpoons (NiHDiPicLac)$	(1,1,1,1)	23,21 (5)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Lac)]^-$	(0,1,1,1)	13,1 (Max = 13,7)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Lac)(OH)]^{2-} + H^+$	(-1,1,1,1)	5,64 (7)

## INDICE

<b>SÍMBOLOS</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>10</b>
1.1. Generalidades del Níquel	11
1.2. Química del níquel divalente, $d^8$	15
1.3. Química de los ligandos	17
1.3.1. Ácido dipicolínico	17
1.3.2. Ácido fosfórico	19
1.3.3. Ácido oxálico	22
1.3.4. Ácido cítrico	24
1.3.5. Ácido láctico	27
1.4. Complejos de Ni(II)	29
1.4.1. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico	29
1.4.2. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido fosfórico	30
1.4.3. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico	30
1.4.4. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido cítrico	31
1.4.5. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido láctico	32
1.5. Complejos de níquel (II)-ácido dipicolínico con los ligandos, ácidos fosfórico, oxálico, cítrico y láctico	33
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>34</b>
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades	35
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>39</b>
3.1. Objetivo general	40
3.2. Objetivos específicos	40
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>41</b>
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida	42
4.1.1 Reactivos	42
4.1.2 Disoluciones	42

4.1.3 Instrumentos de medida	43
4.2. Medidas de emf(H)	44
4.3. Procedimiento de la medida	45
4.4. Tratamiento de los datos	46
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>48</b>
5.1. Determinación de los parámetros $E_0$ y J	49
5.2. Constante de acidez de los ligandos	51
5.2.1. Sistema $H^+$ -ácido dipicolínico	52
5.2.2. Sistema $H^+$ -ácido fosfórico	54
5.2.3. Sistema $H^+$ -ácido oxálico	57
5.2.4. Sistema $H^+$ -ácido cítrico	60
5.2.5. Sistema $H^+$ -ácido láctico	63
5.3. Estudio de los sistemas ternarios $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico con los ligandos (ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico)	67
5.3.1. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico -ácido fosfórico	67
5.3.2. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido oxálico	71
5.3.3. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido cítrico	75
5.3.4. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido láctico	78
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>83</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>85</b>



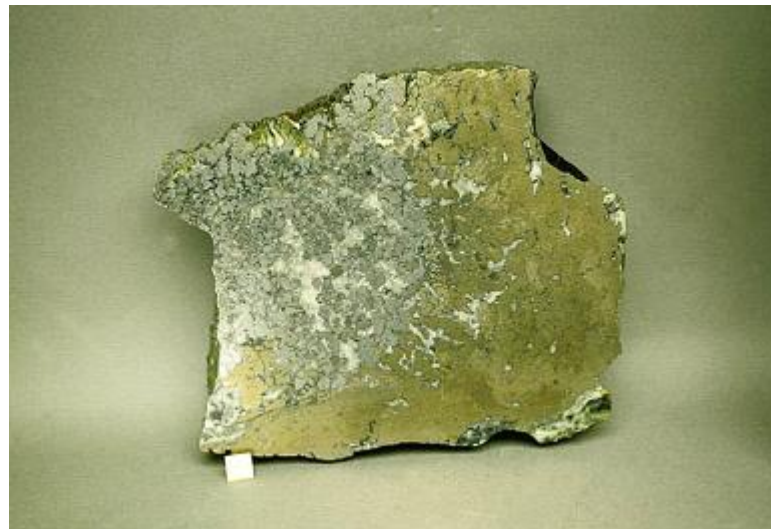
## SÍMBOLOS

H B,C	Concentraciones totales (analíticas) de protones H <sup>+</sup> , metal, ligando
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de protones H <sup>+</sup> , metal, ligando
$\beta_{pqrs}$	Constante de estabilidad de un complejo H <sub>p</sub> (Ni) <sub>q</sub> (H <sub>2</sub> C) <sub>r</sub> (H <sub>n</sub> C) <sub>s</sub> , brevemente (p,q,r,s)
$c_{pqrs}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r,s)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // <b>S</b> / EV
E <sub>o</sub>	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // <b>S</b> / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 1.0 M
{mi}	Medio iónico NaCl 1.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte (NaCl 1,0 M; KOH 0,1 M).
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // <b>S</b> / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
<i>pH</i>	-log <i>h</i>
REF	Semipila de referencia, pila REF // <b>S</b> / EV
<b>S</b>	Disolución problema en el reactor, pila REF // <b>S</b> / EV
<b>T</b>	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
$\theta_B$	N° medio de H <sup>+</sup> asociados por mol de metal Ni(II)
$\theta_C$	N° medio de H <sup>+</sup> asociados por mol de ligando.

## **1. INTRODUCCIÓN**

### 1.1. Generalidades del níquel

El níquel, de símbolo químico Ni, número atómico 28, es un metal pesado, de un brillante color blanco plateado, dúctil y maleable, **figura 1**, con una densa red cristalina cúbica ( $\beta$ -níquel) o con una configuración hexagonal menos estable ( $\alpha$ -Ni). El níquel es levemente ferromagnético. La masa atómica del níquel presente en la naturaleza es 58,71.<sup>1</sup>



**Figura 1.** Níquel metálico.<sup>1</sup>

Fue descubierto en Suecia por Alex Frederik Cronstedt, en 1722.<sup>1</sup> La historia de este metal es parecida a la del cobalto. El níquel fue encontrado en una mina de cobalto.

El níquel es el 28º elemento más común. Constituye el 0,008% en peso de la corteza terrestre. Se supone que el núcleo de la tierra contiene grandes cantidades de

este elemento. El níquel no se encuentra en la naturaleza como mineral puro excepto en los meteoritos.

Los minerales de níquel más importantes son: la pirrotina o piritita magnética, la garnierita, la nicolita o niquelina, el níquel arsenical, y el níquel antimónico.<sup>2</sup>

El níquel, pertenece al grupo 10, período 4 de la tabla periódica, con una configuración electrónica de  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ , sus estados de oxidación más comunes son +3, +2 y 0. Posee cinco isótopos naturales con masas atómicas de 58, 60, 61, 62, 64.<sup>2</sup>

También se han identificado siete isótopos radiactivos, con números de masa de 56, 57, 59, 63, 65, 66 y 67. La **tabla 1** reúne algunas propiedades del Ni.

**Tabla 1.** Propiedades características del Níquel.<sup>2</sup>

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

El níquel se obtiene mediante procesos muy diversos, según la naturaleza de la mena y usos futuros. En algunos casos, las aleaciones níquel – hierro que se obtienen como producto intermedio, se incorporan directamente a la fabricación de aceros. Cuando se parte de minerales sulfurosos, se los transforma primero en mata que luego se machaca y tritura; a partir de allí, mediante el proceso carbonílico, se obtiene primero el níquel tetracarbonilo y luego el níquel en polvo de alta pureza. Cuando se parte de óxidos, el metal se obtiene a través de procesos electrolíticos.<sup>2</sup>

Se encuentra en la naturaleza formando silicatos, óxidos, sulfuros, sulfatos, etc. La Garnierita  $(\text{Ni,Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , **figura 2**, es uno de los minerales más empleados en la extracción de este metal. Se usa frecuentemente en la fabricación de aceros especiales como el "*stainless steel*" (acero inoxidable). Igual que muchos otros minerales, el níquel puede ser explotado por ambos métodos: cielo abierto y subterráneo.<sup>3</sup>

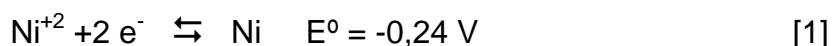


**Figura 2.** La garnierita  $(\text{Ni,Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , es uno de los minerales más empleados en la extracción de este metal.<sup>3</sup>

En los seres humanos y mamíferos el níquel es un elemento traza. El metal y sus compuestos inorgánicos se consideran comparativamente inocuos, si bien el contacto permanente con la piel puede desencadenar la "sarna del níquel". En cambio, ciertos compuestos orgánicos del níquel son extremadamente tóxicos (por ejemplo el

tetracarbonilo de níquel) y poseen un alto potencial alergénico y mutágeno. Es probable que el vapor y el polvo de níquel sean carcinógenos, lo mismo que algunos otros de sus compuestos. En las plantas, es un elemento traza importante para el crecimiento vegetal.<sup>3</sup>

Es también ferromagnético pero no tanto como el hierro (Fe). El metal finamente dividido reacciona con el aire y puede ser pirofórico bajo ciertas condiciones. El metal es moderadamente electro positivo [1].<sup>2</sup>



La tendencia a la disminución de la estabilidad en los estados de oxidación más altos continúa con el níquel, de manera que solo el níquel (II) está presente en la química común del elemento. Sin embargo, hay un conjunto complejo de estereoquímicas asociadas con esta especie. Los números de oxidación 0, +1 se encuentran principalmente bajo condiciones donde dichos valores tienen poco significado físico. Los estados de oxidación superiores, níquel (3 y 4) solo se presentan en algunos compuestos y en muchos de ellos no se sabe con certeza si es en realidad el átomo del metal más bien que el ligante el que se oxida. El níquel posee una inmensa e importante química organometálica.<sup>2</sup>

## 1.2. Química del níquel divalente, $d^8$

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

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

**Tabla 2.** Productos de hidrólisis del  $Ni^{2+}$  (complejos mononucleares) reportados en la bibliografía a 25 °C.

Condiciones	log $\beta_{pqr}$			Referencia
	$[NiOH]^+$	$Ni(OH)_2$	$[Ni(OH)_3]^-$	
0,25 M – 1,0 M $NaClO_4$ / ?	-9,76	-	-	4*
1,5 M $KNO_3$ / 20°C	-10,18	-	-	5*
3,00 M $NaClO_4$ / 25 °C	-10?	-	-	6*
3,00 M $KCl$ / 25 °C	<-10,5	-	-	7*
$I = 0$ / 25 °C (medidas de solubilidad)	-	-17,19	-4,22	8*
1,0 M $NaCl$ / 25°C	-	-17,02(2)	-	9
1,0 M $NaCl$ / 25°C	-9,4(1)	-16,94(4)	-	10

\*La bibliografía no reporta los errores

Se observa una gran discrepancia en el modelo de especies mononucleares reportadas, quizás debido a las condiciones de medidas empleadas, diferentes en cada caso.

La **tabla 3**, muestra las constantes de formación de las especies polinucleares, del sistema  $H^+Ni(II)$ , reportadas en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

**Tabla 3.** Constantes de formación de las especies polinucleares, en términos de  $\log \beta_{pq}$ , del sistema  $H^+Ni(II)$ , a 25 °C.

Condiciones	$\log \beta_{pq}$		Referencia
	$[Ni_2OH]^{3+}$	$[Ni_4(OH)_4]_4^+$	
3,00 M $NaClO_4$	<-9,5	-27,37	6*
3,00 M $NaCl$	-9,3	-28,42	6*
3,00 M $NaCl$	<-10,5	-28,55	7*
1,0 M $NaCl$	-	-27,73(3)	10
1,5 M $NaClO_4$	-	-27,03	11*
3,00 M $LiClO_4$	-	-27,32	12*
3,00 M $LiClO_4/$ 0,1 mol fracción molar en dioxano	-	-27,11	12*
3,00 M $LiClO_4/$ 0,2 mol fracción molar en dioxano	-	-27,04	12*

\*La bibliografía no reporta los errores

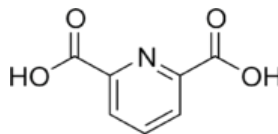
En esta tabla se puede observar que los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes escalas de actividades, están en buen acuerdo entre sí.



### 1.3. Química de los ligandos

#### 1.3.1. Ácido dipicolínico (H<sub>2</sub>Dipic)

El ácido dipicolínico es el nombre abreviado del ácido piridin – 2,6 – dicarboxílico, **figura 3**, es un compuesto químico que forma parte entre el 5 % al 15 % del peso seco de esporas bacteriales.



**Figura 3.** Estructura molecular del ácido dipicolínico.<sup>13</sup>

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. Puede estabilizar estados inusuales de oxidación y ha demostrado ser útil en química analítica, en la inhibición de la corrosión, en la descontaminación de reactores nucleares y otros intereses biológicos dentro de los cuales cabe mencionar su capacidad para inhibir la enzima GA 2β-hidroxilasa e inhibe el mecanismo relacionado con la enzima 4-hidroxilasa.<sup>14</sup>

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

**Tabla 4.** Propiedades del ácido dipicolínico.<sup>15</sup>

Fórmula molecular	$C_7H_5NO_4$
Masa molecular	167,1189 g/mol
$pK_a$	5,2 y 1,0 (en medio iónico KCl 0,1M)
Punto de fusión	(248-250) °C
Densidad	1,551 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad	Solubilidad en H <sub>2</sub> O 5g/L a 20°C
Polvo blanco cristalino	
Causa irritación gastrointestinal con náuseas, vómitos y diarrea. Las propiedades toxicológicas de esta sustancia no han sido investigadas.	

En la **tabla 5** se presentan valores de  $pK_a$  del ácido dipicolínico, obtenidos por medio de medidas de  $emf(H)$  en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.<sup>16</sup>

**Tabla 5.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup>-ácido dipicolínico.<sup>16</sup>

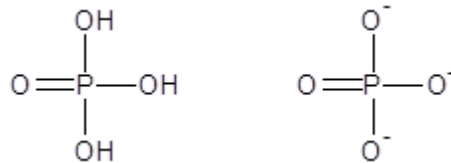
Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,29(2)	4,41(2)	<b>10</b>
NaCl 0,10 M / 30°C	1,65	4,56	<b>17*</b>
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,395(3)	4,51(2)	<b>18</b>

\*La bibliografía no reporta los errores

En este caso se presentan diferencias significativas entre los valores de  $pK_a$  reportados por los diversos autores, que pudieran atribuirse al medio iónico empleado o al método de medida utilizado.

### 1.3.2 Ácido fosfórico ( $H_3Fos$ )

El ácido fosfórico o ácido ortofosfórico, **figura 4**, es un compuesto químico de fórmula  $H_3PO_4$ . Tiene un aspecto líquido transparente, ligeramente amarillento, una masa molecular es 98,00 g/mol, su punto de fusión  $42^\circ C$  y ebullición es  $158^\circ C$ . Es un ácido triprótico, de manera que puede disociarse en agua hasta tres veces, liberando cada vez un protón al agua.<sup>19</sup> En la siguiente figura podemos apreciar la estructura del ácido fosfórico y la del ión fosfato.



**Figura 4.** Estructura del ácido fosfórico y el ion fosfato.<sup>19</sup>

El ácido fosfórico, en su forma cristalina, es un sólido puro, inodoro, de color blanco. En su forma líquida el ácido fosfórico es transparente, incoloro y viscoso. La presión de vapor depende de la temperatura y la concentración.<sup>19</sup>

Existen muchas formas condensadas del ácido fosfórico [ej:  $H_4P_2O_7$ ,  $H_5P_3O_{10}$  y  $(HPO_3)_n$ ] aumentando la posibilidad de una concentración en exceso de 100% de

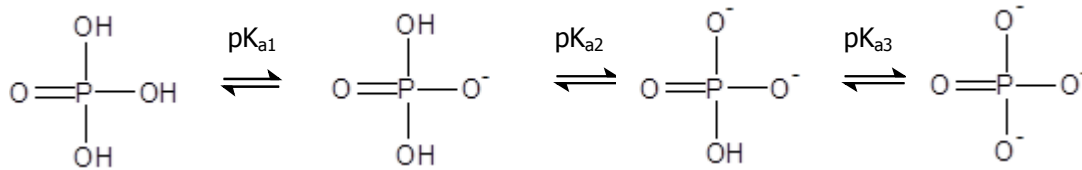
$\text{H}_3\text{PO}_4$ . En adelante, la concentración de ácido fosfórico se expresará en términos de su contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .<sup>19</sup>

El ácido fosfórico, es un ácido que constituye la fuente de compuestos de importancia industrial llamados fosfatos. El ácido es muy útil en el laboratorio debido a su resistencia a la oxidación, a la reducción y a la evaporación. Entre otras aplicaciones, el ácido fosfórico se emplea como ingrediente de bebidas no alcohólicas, como pegamento de prótesis dentales, como catalizador, en metales inoxidables y para fosfatos que se utilizan, como ablandadores de agua, fertilizantes y detergentes. Una de las principales aplicaciones del ácido fosfórico es como acidificante en las bebidas refrescantes, y particularmente en las de cola. Alrededor del 75% del ácido fosfórico manufacturado se utiliza como fertilizante. Entre las aplicaciones del ácido fosfórico líquido se encuentran la utilización para tratamiento de metales, catálisis, comidas y bebidas.<sup>19</sup>

Se obtiene mediante el tratamiento de rocas de fosfato de calcio con ácido sulfúrico, filtrando posteriormente el líquido resultante para extraer el sulfato de calcio. Otro modo de obtención consiste en quemar vapores de fósforo y tratar el óxido resultante con vapor de agua.<sup>19</sup>

El ácido fosfórico, además de formar parte de numerosos compuestos orgánicos como los ácidos nucleicos, fosfolípidos, azúcares entre otros, también se encuentra en forma libre, aunque en pequeña proporción. La concentración de iones fosfato en el plasma sanguíneo es de unos 2 mEq/litro.<sup>20</sup>

El ácido fosfórico tiene tres protones dissociables según el siguiente esquema de reacciones, **figura 5**.<sup>20</sup>



**Figura 5.** Equilibrios ácido-base del ácido fosfórico.<sup>20</sup>

En la **tabla 6** se muestra las diferentes constantes de acidez para el ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

**Tabla 6.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía, para diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.<sup>23,4</sup>

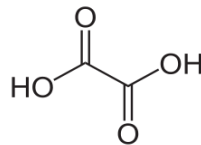
Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Ref.
NaCl 0,15 M / 37°C	-	6,68	11,54	21
NaCl 0,5 M / 25°C	-	6,48	11,24	22
NaCl 0,15 M / 25°C	-	6,51	11,8	22
NaCl 0,25 M / 25°C	-	6,70	11,71	23
NaCl 0,1 M / 25°C	-	6,638	11,545	23

Algunas referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observa diferencias entre los valores de los  $pK_a$  reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

### 1.3.3. Ácido oxálico (H<sub>2</sub>Ox)

El ácido oxálico o también conocido como ácido etanodióico, (HOOC – COOH), es un sólido blanco cristalino, y entre todos los ácidos orgánicos diácidos, éste es el de estructura más sencilla. Es un ácido fuerte en su primer etapa de disociación debido a la proximidad del segundo grupo carboxílico. De masa molecular 90,03 g/mol, punto de fusión 189,5 °C; 101,5 (hidratado), punto de ebullición 157 °C (sublimación). En la **figura 6**, se muestra la estructura de éste ácido.<sup>13,24</sup>

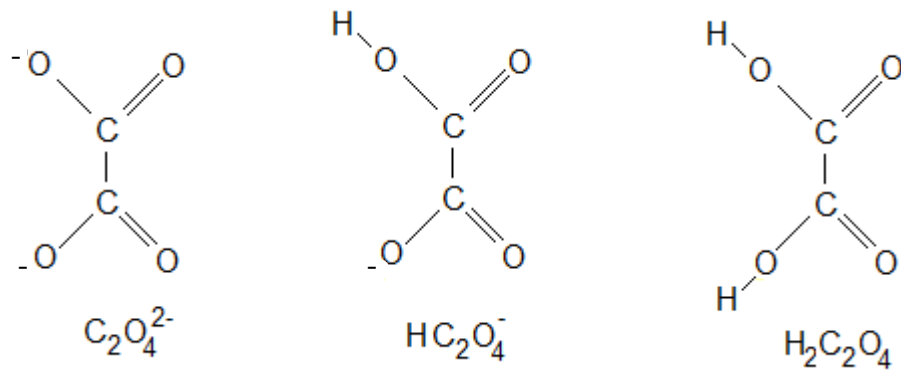


**Figura 6.** Estructura molecular del ácido oxálico.<sup>13</sup>

Su nombre es derivado del género de plantas *Oxalis* por su presencia natural en ellas, donde fue descubierto por Wiegleb en 1776. Se encuentra en una amplia gama de vegetales incluido algunas alimenticias como el ruibarbo o las espinacas.<sup>13</sup>

El ácido oxálico es moderadamente tóxico, ya que precipita el calcio en forma de oxalato de calcio que puede obstruir los capilares renales, etc. y evita su asimilación por parte del cuerpo. Por esto se desaconseja a las mujeres lactantes y a los niños en crecimiento la ingestión de grandes cantidades de alimentos ricos en oxalatos. Los cálculos en los riñones suelen contener una parte importante de oxalato cálcico.

El ión oxalato se comporta como un ligando bidentado. Los átomos de carbono se encuentran unidos entre sí por un enlace simple. La molécula es capaz de soportar una carga negativa, debido a que los átomos de oxígeno son atractores de carga, **figura 7.**<sup>25</sup>



**Figura 7.** Especies del sistema  $H^+$  - oxalato.<sup>25</sup>

Las propiedades ácido-base del ácido oxálico fueron estudiadas por primera vez en 1936 por Britton y Janet. Posteriormente, muchos investigadores se han ocupado del estudio de este sistema, tanto por medidas de fuerzas electromotrices, como por calorimetría, llegando a la conclusión de que en solución el ión  $C_2O_4^{2-}$  puede tomar uno o dos protones para formar el ión  $HC_2O_4^-$  y el ácido oxálico  $H_2C_2O_4$ .<sup>25</sup>

El ácido oxálico se encuentra en muchas sustancias tales como los azúcares y la celulosa, oxidándolos con ácido nítrico.<sup>25</sup>

En la **tabla 7** reúne las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades.

**Tabla 7.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>16</sup>

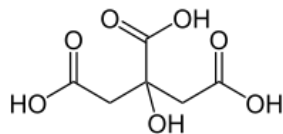
Condiciones experimentales	$pK_1$	$pK_2$	Ref.
NaCl 0,15 M / 25 °C	1,16	3,60	22*
NaCl 0,15 M / 37 °C	1,41	3,755	22*
NaCl 0,15 M / 25 °C	-	3,76	26*
NaCl 1,0 M / 25 °C	1,098(5)	3,543(5)	27

\*Algunas referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observan algunas pequeñas diferencias entre los valores del  $pK_1$ , no así para el  $pK_2$ .

#### 1.3.4. Ácido cítrico ( $H_3Cit$ )

El ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico, **figura 8**, es un ácido orgánico tricarboxílico que está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja. Su fórmula química es  $C_6H_8O_7$ .<sup>25</sup>



**Figura 8.** Estructura molecular del ácido cítrico.



Es un buen conservante y antioxidante natural que se añade industrialmente como aditivo en el envasado de muchos alimentos como las conservas de vegetales enlatadas.<sup>25</sup>

El ácido cítrico posee un peso molecular 192,13 g/mol y punto de fusión 175°C. El ácido cítrico es un polvo cristalino blanco, puede existir en una forma anhidra (sin agua), o como monohidrato que contenga una molécula de agua por cada molécula de ácido cítrico. La forma anhidra se cristaliza en el agua caliente, mientras que la forma monohidrato cristaliza en agua fría. El monohidrato se puede convertir a la forma anhidra calentándolo sobre 74 °C. Químicamente, comparte las características de otros ácidos carboxílicos, cuando se calienta a más de 175 °C, se descompone produciendo dióxido de carbono y agua.

Es un sólido translucido o blanco, de forma granular; inodoro, sabor ácido fuerte, fluorescente al aire seco; cristaliza a partir de soluciones acuosas concentradas calientes en forma de grandes prismas rómbicos, con una molécula de agua, la cual pierde cuando se calienta a 100°C, fundiéndose al mismo tiempo.<sup>28</sup>

El ácido cítrico tiene un fuerte sabor ácido no desagradable. Este ácido se obtiene por un proceso de fermentación. El ácido cítrico se obtenía originalmente por extracción física del ácido del zumo de limón. Hoy en día la producción comercial de ácido cítrico se realiza sobre todo por procesos de fermentación que utilizan dextrosa o melaza de caña de azúcar como materia prima y *Aspergillus niger* como organismo de fermentación. La fermentación puede llevarse a cabo en tanques profundos (fermentación sumergida, que es el método más común) o en tanques no profundos (fermentación de superficie). La fermentación produce ácido cítrico líquido que luego se purifica, concentra y cristaliza.<sup>28</sup>

La acidez del ácido cítrico es debida a los tres grupos carboxilos -COOH que pueden perder un protón en las soluciones. Si sucede esto, se produce un ion citrato. Los citratos son unos buenos controladores del *pH* de soluciones ácidas.<sup>28</sup>

Los iones citrato forman sales llamadas citratos con muchos iones metálicos. El citrato de calcio o sal amarga es un importante citrato que se utiliza comúnmente en la preservación y condimentación de los alimentos. Además, los citratos pueden quelar iones metálicos, y utilizarse como conservantes y suavizadores de agua.<sup>28</sup>

En la **tabla 8** se muestra las constantes de acidez,  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

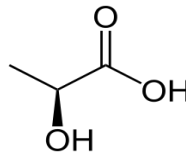
**Tabla 8.** Constantes de acidez, en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>16</sup>

<b>Condiciones experimentales</b>	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	<b>Ref.</b>
NaCl 35% / 25 °C	3,82	4,18	-	29
NaCl 0,15 M / 25 °C	2,98	4,42	5,75	26
NaCl 0,15 M / 25 °C	2,867	4,24	-	30
NaCl 0,10 M / 25 °C	2,910	4,323	5,650	22
NaCl 0,60 M / 25 °C	2,769	4,081	5,217	22

Las referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

### 1.3.5. Ácido láctico (HLac)

El ácido láctico, o su forma ionizada, el lactato (del lat. *lac, lactis*, leche), también conocido por su nomenclatura oficial ácido 2-hidroxi-propanóico o ácido  $\alpha$ -hidroxipropanóico, es un compuesto químico que juega importantes roles en diversos procesos bioquímicos, como la fermentación láctica. Es un ácido carboxílico, con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo, **figura 9**, lo que lo convierte en un ácido  $\alpha$ -hidroxílico (AHA) de fórmula  $\text{H}_3\text{C-CH(OH)-COOH}$  ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ). Posee un peso molecular de 90,08 g/mol y punto de ebullición es igual a 98°C. En solución puede perder el hidrógeno unido al grupo carboxilo y convertirse en el anión lactato<sup>25</sup>.



**Figura 9.** Estructura molecular del ácido láctico.<sup>13</sup>

El ácido láctico es un quirómero, por lo que posee dos isómeros ópticos. Uno es el dextrógiro ácido D-(-)-láctico o *d*-ácido láctico (en este caso, el ácido (R)-láctico); el otro es el levógiro ácido L-(+)-láctico o *l*-ácido láctico (en este caso, ácido (S)-láctico), que es el que tiene importancia biológica. La mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) se llama *d,l*-ácido láctico.<sup>25</sup>

El ácido láctico es una molécula monocarboxílica orgánica que se produce en el curso del metabolismo anaeróbico láctico (glucólisis anaeróbica). Teniendo en cuenta el  $pH$  de los tejidos y de la sangre, el ácido láctico se encuentra prácticamente en su totalidad en forma disociada (lactato).

El ácido láctico se produce principalmente en las células musculares y en los glóbulos rojos, dicho ácido se forma cuando el cuerpo descompone carbohidratos para utilizarlos como energía durante momentos de niveles bajos de oxígeno. El nivel de oxígeno en el cuerpo podría bajar durante el ejercicio intenso o si la persona tiene una infección o una enfermedad.

En la **tabla 9** se muestran las constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades.

**Tabla 9.** Constantes de acidez, en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido láctico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>16</sup>

Condiciones experimentales	$pK_a$	Ref.
NaCl 0,1 M / 25 °C	3,80	35
NaCl 1,0 M / 25 °C	3,577	26
NaCl 0,15 M / 37 °C	3,666	22

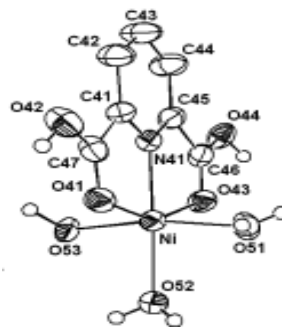
Las referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observa diferencias entre los valores de los  $pK_a$  reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

## 1.4. Complejos de níquel (II)

### 1.4.1. Sistema $H^+$ - Ni(II) - $H_2Dipic$

En el 2006 T.K. Prasad y M.V. Rajasekharan,<sup>32,10</sup> sintetizaron el complejo  $[Ni(dipicH_2)(OH_2)_3]$  determinando su estructura por rayos X, **figura 10**.



**Figura 10.** Estructura molecular del complejo  $[Ni(dipicH_2)(OH_2)_3]$  (rayos X).<sup>32</sup>

En la **tabla 10** se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema  $H^+ - Ni(II) - H_2Dipic$ .<sup>10</sup>

**Tabla 10.** Constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema  $H^+ - Ni(II) - H_2Dipic$ .<sup>32,10</sup>

Condiciones experimentales	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	Referencia
NaCl 1,0 M / 25°C	7,86(7)	14,8(1)	10
KCl 0,1M / 30 °C	8,00	14,10	33
NaNO <sub>3</sub> 0,10 M / 20 °C	6,95	13,50	34
KNO <sub>3</sub> 0,10 M / 25 °C	5,60	—	35
NaClO <sub>4</sub> 0,20 M / 25 °C	7,05	13,72	36
KNO <sub>3</sub> 0,10 M / 20 °C	8,18	15,52	37

Algunas referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observan algunas diferencias entre los valores de las constantes para las dos únicas especies formadas.

#### 1.4.2. Sistema $H^+$ - Ni(II) - $H_3Fos$

En la **tabla 11** se reúne toda la información correspondiente a las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_3Fos$ .

**Tabla 11.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema  $H^+$ -Ni<sup>2+</sup>-  $H_3Fos$ , obtenidas empleando medidas de *emf*(H).

Condiciones experimentales	$\log \beta_{211}$	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{011}$	Ref.
NaNO <sub>3</sub> 0,10 M / 25 °C	2,08	-	-	23
NaClO <sub>4</sub> 0,20 M / 25 °C	-	3,26	-	30
NaClO <sub>4</sub> 0,10 M / 25 °C	2,11	-	-	38
KNO <sub>3</sub> 0,10 M / 15 °C	2,00	-	-	39
NaClO <sub>4</sub> 0,10 M / 25 °C	2,08	-	-	40
NaCl 1,0 M / 25°C	2,1(1)	-3,21(7)	-11,34(9)	41

Algunas referencias no reportan los errores () de las constantes

#### 1.4.3. Sistema $H^+$ - Ni(II) - $H_2Ox$

En la **tabla 12** se reúne toda la información correspondiente a las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_2Ox$ .

**Tabla 12.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema  $H^+ - Ni^{2+} - H_2Ox$ , obtenidas empleando medidas de  $emf(H)$ .

Condiciones experimentales	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	$\log \beta_{-111}$	Ref.
NaCl 1,00M / 25°C	3,41(2)	0,96(3)	-0,78(1)	-8,49(6)	27
NaClO <sub>4</sub> 1,00M / 25°C	-	3,7	-	-	42
KNO <sub>3</sub> 0,1 M / 25°C	-	4,432	-	-	43
NaCl 0,5 M / 25°C	-	4,05	-	-	44
NaClO <sub>4</sub> 0,10M / 20°C	-	3,83	-	-	45
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M / 22°C	-	3,9	-	-	46
NaClO <sub>4</sub> 0,5 M / 22°C	-	4,4	-	-	46

Algunas referencias no reportan los errores () de las constantes

Se observa que hay controversia en el modelo y las constantes de formación reportadas en la bibliografía. Solo un trabajo logra reportar cuatro complejos. Se observa particularmente que para el caso de la especie (011) la constante obtenida es muy diferente a la reportada en los otros trabajos, esto causa incertidumbre y no hay explicación lógica este resultado.

#### 1.4.4. Sistema $H^+ - Ni(II) - H_3Cit$

La **tabla 13** muestra los trabajos sobre el estudio del sistema  $H^+ - Ni(II) - H_3Cit$  encontrados en la bibliografía.

**Tabla 13.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema  $H^+ - Ni^{2+} - H_3Cit$  obtenidas a través de medidas de  $emf(H)$ .

Condiciones experimentales	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{211}$	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{-222}$	Ref.
KCl 0,1 M / 25°C	3,36	1,54	-	-	-	-	23
NaCl 1,0 M / 25 °C	-	-	5,9(1)	4,22(6)	13,06(6)	-	41
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 20°C	-	-	5,40	-	-	-	47
KNO <sub>3</sub> 2,0 M / 25 °C	-	-	4,99	-	-	-	48
KNO <sub>3</sub> 0,1 M / 25 °C	8,84	-	5,30	-	-	4,71	49

Algunas referencias no reportan los errores () de las constantes

Ebbe R S y col.,<sup>50</sup> estudiaron la formación de especies polinucleares en el sistema  $H^+ - Ni(II) - H_3Cit$  en  $KNO_3$  0.1 M a 25 °C, mediante medidas de espectrofotometría UV-Vis, reportando la formación de los complejos (-4,4,3) con una constante de formación de -28,3(1).

Se observa bastante controversia entre los modelos reportados en la bibliografía.

#### 1.4.5. Sistema $H^+ - Ni(II) - HLac$

Al hacer una revisión bibliográfica de los trabajos reportados en la bibliografía de los complejos formados en el sistema  $H^+ - Ni(II) - HLac$ , la **tabla 14**, reúne toda la información.



**Tabla 14.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema  $H^+ - Ni^{2+} - HLac$  obtenidas a través de medidas de  $emf(H)$ .

Condiciones experimentales	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{-211}$	Ref.
NaCl 1,0 M / 25 °C	5,31(5)	-11,68(5)	41
NaClO <sub>4</sub> 2, 0 M / 25°C	5,01	-	51

Algunas referencias no reportan los errores () de las constantes

Se observa que existe muy poca bibliografía en el estudio de este sistema, las constantes del complejo (011) son bastante similares entre sí.

### 1.5. Complejos de níquel (II)-ácido dipicolínico con los ligandos, ácido fosfórico, oxálico, cítrico y láctico

No se encontraron referencias acerca de constantes de formación de complejos formados en los sistemas ternarios:

Ni(II)- H<sub>2</sub>Dipic- H<sub>3</sub>Fos

Ni(II)- H<sub>2</sub>Dipic- H<sub>2</sub>Ox

Ni(II)- H<sub>2</sub>Dipic- H<sub>3</sub>Cit

Ni(II)- H<sub>2</sub>Dipic- HLac.

## **2. FUNDAMENTO TEÓRICO**

## 2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades

La Ley de acción de masas permite hacer cálculos y predicciones sobre el equilibrio químico de una reacción; es decir, establece que para una reacción reversible en equilibrio, en condiciones de presión y temperatura determinadas, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante. Así, el efecto de la concentración puede explicarse como sigue: si en un sistema en equilibrio se aumenta la concentración de un reactivo A por ejemplo, la reacción deberá desplazarse hacia la derecha en el sentido de formación de los productos para que el cociente representado por K se mantenga constante.<sup>20</sup>

Esta ley fue propuesta por Cato Guldberg y Peter Waage, químicos noruegos, que basándose en el principio de Le Chatelier, ofrecieron una descripción cuantitativa del equilibrio de una reacción y la expresaron en forma de ley; por esto la ley de acción de masas es conocida también como Ley de Gulberg y Waage, y dado que en su enunciado original los autores hicieron alusión a conceptos como *fuerzas de acción y masas activas* fue que se le asignó el nombre de Ley de acción de masas (LAM). Aunque el descubrimiento de esta ley fue el resultado de análisis de datos experimentales, algunos años más tarde pudo ser explicada teóricamente a partir de las leyes de la termodinámica.<sup>52</sup>

Cuando interactúan varias especies como un ácido, un metal y un ligando, cuyas concentraciones son H, B y C respectivamente, para formar uno o varios complejos de forma  $H_pB_qC_r$ , (brevemente (p, q, r)), según la reacción de equilibrio [2], en disolución acuosa se cumple la ley de acción de masas [3].



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

donde:

$h, b, c$  son las concentraciones en el equilibrio del ácido, metal y ligando

$p, q, r$  los coeficientes estequiométricos del ácido, metal y ligando

$c_{pqr}$  la concentración en el equilibrio de un complejo  $(p,q,r)$

$\beta_{pqr}$  la constante de formación del complejo  $H_pB_qC_r$ .

$\phi_{pqr}$  producto de los coeficientes de actividad

De esta manera, podemos cuantificar la interacción entre todos los reactantes involucrados en una reacción en equilibrio. <sup>53</sup>

Experimentalmente se ha determinado que cuando se trabajan con disoluciones concentradas de una sal inerte como el KCl, NaCl, NaClO<sub>4</sub> entre otras, los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos de estas sales permanecerán siempre constantes, si sus concentraciones se mantienen en un nivel inferior al 20 % de la concentración de sus respectivos iones en el medio iónico. Por esta razón, el uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas, es más favorable puesto que las ecuaciones son más sencillas y permiten describir el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, usando el método del *medio iónico*.

De esta manera, se pueden definir nuevas escalas denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, de forma muy similar a la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se suponen que los coeficientes de actividad se aproximan o se igualan a la unidad. Así, conforme a la composición de la disolución podemos decir que el producto de los coeficientes de actividad serán iguales a la unidad, es decir que la ley de acción de masas quedaría:  $\Phi_{pqrs} = 1$ .<sup>25</sup>

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, y cada una posee una constante de equilibrio  $K_i$ . Las constantes de equilibrio sucesivas  $K_i$  son denominadas constantes de estabilidad,  $\beta_{pqr}$ , es decir, que entre más alto sea su valor, mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio.<sup>54</sup>

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 sea la cantidad de calor que se libera, mayor será la estabilidad de los productos de reacción. Mientras mayor sea el desorden de los productos en relación con los reactivos, mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción así como la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [4].

$$\Delta G_{pqr} = -R T \ln \beta_{pqr} \quad [4]$$

Si ahora se toma en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactivos y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes, es posible calcular los cambios de entropía, [5].

$$\Delta S = \frac{(\Delta H_{pqr} - \Delta G_{pqr})}{T} \quad [5]$$

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, este irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes implica mayor desorden en el sistema. Dado que ligandos tri, tetra y poli dentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más

moléculas de agua respectivamente, para formar complejos aún más estables, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.<sup>54,55.</sup>

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.

La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. La actividad,  $a$ , está relacionada con la concentración,  $C$ , mediante el coeficiente de actividad,  $a = \gamma C$  donde  $\gamma$  es el coeficiente de actividad.<sup>53</sup>

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal; este coeficiente depende del radio y la carga del ión, la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito.

El coeficiente de actividad aunque varíe con la concentración, siempre tiende a 1 cuando la concentración tiende a cero que es cuando la disolución está infinitamente diluida. En este caso la concentración y la actividad se hacen idénticas y los coeficientes de actividad varían de la unidad debida principalmente a las diferentes fuerzas intermoleculares que experimentan en la disolución con respecto al estado de referencia, por lo tanto cuando en la reacción intervienen especies cargadas, la discrepancia será mayor.<sup>55</sup>

### **3. OBJETIVOS**

### 3.1. Objetivo general

Determinar mediante medidas de  $emf(H)$ , las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema Ni(II)-ácido dipicolínico con los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular (fosfato, oxalato, citrato y lactato) en NaCl 1,0 M a 25 °C.

### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido dipicolínico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico, empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico con los ligandos componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular (fosfato, oxalato, citrato y lactato) , empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.



## **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

## 4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

### 4.1.1. Reactivos

- ✓ HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 100 mM
- ✓ NaCl Riedel de – Haën
- ✓ Ácido dipicolínico Merck
- ✓ Lactato de sodio, solución AL 50% Scharau, extrapuro (Riedel –De Haen)
- ✓ Oxalato de sodio, BDH AnalaR. p.a
- ✓ Citrato de sodio·2H<sub>2</sub>O Scharlau. p.a
- ✓ Fosfato de sodio monobásico (Riedel De Haen)
- ✓ NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O Merck
- ✓ N<sub>2</sub> libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>
- ✓ Agua tridestilada
- ✓ EDTA (Riedel de – Haën)
- ✓ Indicador Murexida
- ✓ NH<sub>4</sub>Cl (Riedel de – Haën)
- ✓ NH<sub>4</sub>OH Merck
- ✓ KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

### 4.1.2. Disoluciones

{H} ≡ disolución de (NaCl, 1,0 M), (HCl, 99,4 mM), por pesada de NaCl y luego se tomó una alícuota de 100,00 mL de una solución 1,0 M, se aforó a 1 L en atmósfera de N<sub>2</sub> y se normalizó frente a la disolución {OH}.

{OH} ≡ disolución de (NaCl, 1,0 M), (NaOH, 99,2 mM), igualmente por pesada de NaCl y tomando una alícuota de 100,00 mL de una solución 1,0 M, se aforó a 1 L en atmósfera de N<sub>2</sub> y se normalizó con ftalato ácido de potasio.

{Ni<sup>2+</sup>} ≡ disolución de Ni(II) 23,99 mM se preparó por pesada de la sal NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; igualmente por pesada de NaCl (1,0 M), se aforo la solución a 500 mL y se estandarizó frente a EDTA con murexida como indicador.

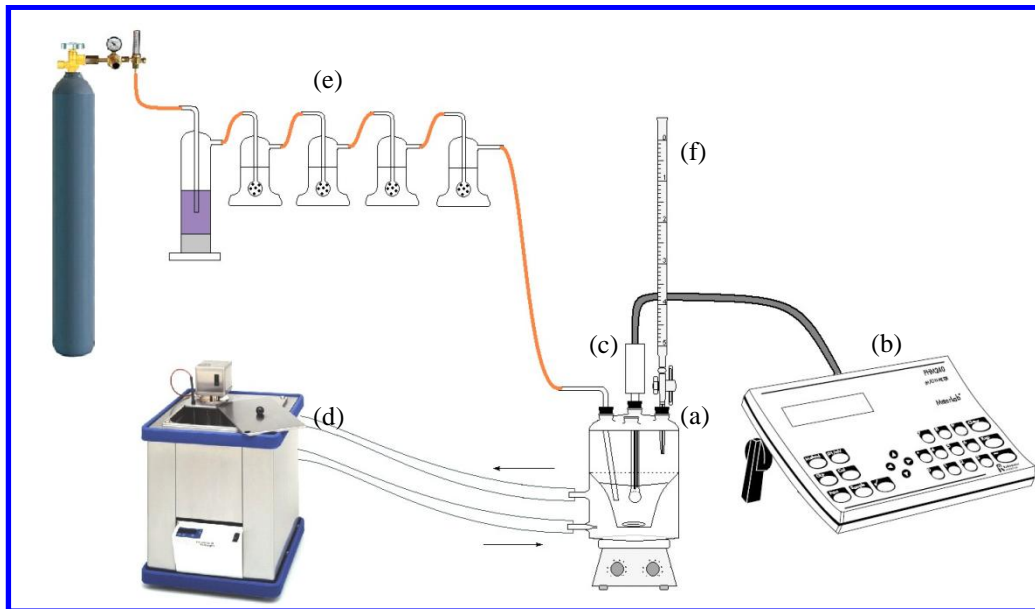
{H<sub>2</sub>C} ≡ disolución de ácido dipicolínico 62,61 mM, se preparó a partir del producto comercial recristalizado y seco más la cantidad de medio iónico NaCl para obtener una concentración 1,0 M.

Para el caso de los ligandos, se preparó una disolución de cada uno de ellos en medio iónico NaCl 1,0 M.

#### 4.1.3. Instrumentos de medida

- (a) Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20
- (b) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- (c) Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- (d) Termostato CES-227
- (e) Frascos lavadores de N<sub>2</sub>
- (f) Bureta

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatizado a 25,0 °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 11**.



**Figura 11.** Esquema del sistema de medidas de  $emf(H)$ . (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b)  $pH$ -metro, (c) pila [6], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas  $N_2$ , (f) bureta.

#### 4.2. Medidas de $emf(H)$

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  $H^+$  en equilibrio  $h$  se

determinó mediante la pila [6], donde REF = NaCl 1,0 M / NaCl 1,0 M, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hg, Pt;



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [6] viene dado por la ecuación [7], siendo E<sub>0</sub> el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [7]$$

Se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [6], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.

### 4.3. Procedimiento de medida

Las medidas se realizaron valorando la disolución S contenida en el vaso de reacción, con volúmenes sucesivos de la solución {OH}, añadidos desde la bureta.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente 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 Ni(II) en medio ácido, HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y NaCl 1,0 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 ambiente de trabajo se mantuvo en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

Todos los experimentos se realizaron en dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [6]. Para lo cual una alícuota de la disolución **{H}** fue valorada por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}** hasta poco antes de la neutralidad. Y la *etapa 2*, permitió determinar las constantes de acidez y de formación para cada uno de los sistemas,  $H^+$  – ácido dipiconílico,  $H^+$  – ácido fosfórico,  $H^+$  – ácido oxálico,  $H^+$  – ácido cítrico,  $H^+$  – ácido láctico,  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ligando (ligandos = ácidos fosfórico, oxálico, cítrico, láctico) se emplearon diferentes relaciones **R** ligando:metal.

#### 4.4. Tratamiento de los datos

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.<sup>59</sup>

Para la *etapa 1* se minimizó la función [8] para obtener así los valores definitivos de  $E_0$  y  $J$  de la pila [6].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [8]$$

Los datos de la *etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función [9] donde,  $Z_B (= (H - h) / B)$  y  $Z_C (= (H - h) / C)$  representan el  $n^\circ$  medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$\begin{aligned}
 U_2 &= \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \\
 U_2 &= \sum (Z_C - Z_C^*)^2
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Tanto  $Z_B^*$  como  $Z_C^*$  son los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de  $nk$  especies  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$  y  $(p, 0, r, \beta_{por})_{nk}$  en cada caso.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [9] se puede considerar una función [10] de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  y de los posibles errores

$$U_3 = U ( (\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks} ) \tag{10}$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la ecuación [7] o bien, en las concentraciones totales  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{C}$  de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de  $nk$  especies y  $nks$  errores, se podría encontrar el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$  que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [9] o bien, para la desviación típica o estándar [11], siendo  $n$  el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \tag{11}$$

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



### 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 15**, se muestra un experimento tipo para la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [6]. 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 preliminares fueron tratados utilizando el método de Gran <sup>59</sup> (función  $Y$ ) según la ecuación [12], suponiendo  $J = 0$ , frente al volumen de base añadido ( $v$  mL);

$$Y = [(v_0 + v) 10^{(E - J)/59,16}] = 10^{E_0/59,16} (v_0 H_0 - H_T v) \quad [12]$$

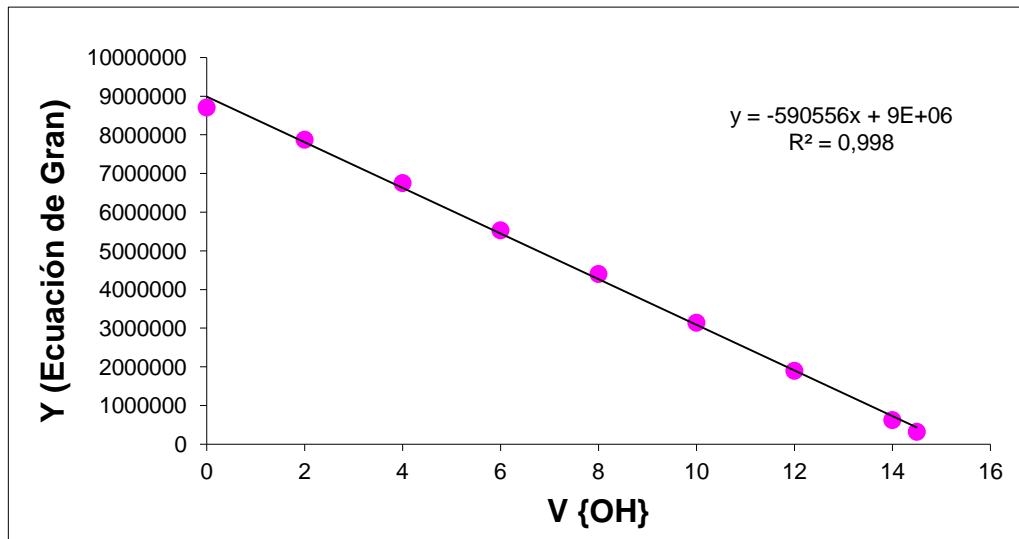
donde  $Y$  viene dado por la ecuación [13]

$$Y = [(v_0 + v) 10^{(E/59,16)}] \quad [13]$$

**Tabla 15.** Datos de un experimento tipo, para la determinación de  $E_0$  preliminar, en el sistema  $H^+ - H_2Dipic$  ( $NaCl$  1,0 M a 25°C). Valores de la función  $Y$  obtenidos para cada adición de base correspondiente.

Volumen de NaOH ( $v \pm 0,1$ ) mL	Potencial ( $E \pm 0,1$ ) mV	Ecuación de Gran Y
0,0	341,0	8712063,032
2,0	335,2	7878425,916
4,0	328,4	6757741,989
6,0	320,7	5534925,628
8,0	312,5	4405682,174
10,0	301,7	3145354,178
12,0	286,8	1902102,633
14,0	256,5	628199,8018
14,5	239,1	324641,597

La **figura 12** muestra los resultados dados en la **tabla 15**, Y en función del volumen de base añadido.



**Figura 12.** Gráfica de Gran,<sup>59</sup> Y en función del volumen de base {OH} añadido.

De la pendiente de la gráfica, se obtiene el valor  $m = -590556$ ; a partir del cual se calculó el valor de  $E_0$  preliminar, empleando la expresión [14].

$$Y = 10^{E_0 / 59,16} (v_0 H_0 - H_T v) \quad [14]$$

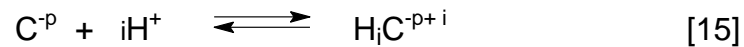
Este valor de  $E_0$  preliminar, fue empleado en el programa LETAGROP<sup>59</sup> para determinar finalmente los valores de  $E_0$  y  $J$  definitivos.

**Tabla 16.** Valores de  $E_0$  y  $J$

VALORES	$E_0$	$J_H$
Iniciales	400,79	-15,415
Definitivos	403,0	-25,3

## 5.2. Constante de acidez de los ligandos

Las constantes de acidez para los ligandos se determinaron empleando el programa LETAGROP,<sup>59</sup> el nivel de reacción [15]:



donde:

i: número de protones asociados

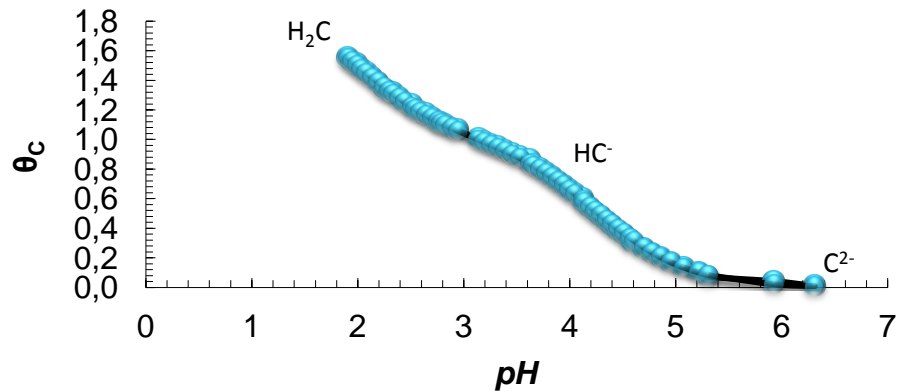
C<sup>p</sup>: Forma abreviada del ligando y nivel de referencia.

El valor de “p” dependerá de la cantidad de protones que pueden asociarse. En este caso, p=1 para el lactato, p=2 para el dipicolínato y oxalato, y p=3 para el citrato y fosfato.

Los datos de los sistemas, fueron analizados empleando el programa computacional LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta_C(pH)$ . En las **figuras 13, 14, 15, 16 y 17**, se muestran los resultados obtenidos, para los ligandos: ácido dipicolínico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico. Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies.

### 5.2.1. Sistema H<sup>+</sup>-ácido dipicolínico

Los datos del sistema H<sup>+</sup>- ácido dipicolínico fueron analizados con el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta(pH)$ , **figura 13**. Los puntos representan los datos experimentales mientras que la curva de trazo continuo fue calculada empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 17**.



**Figura 13.** Gráfico de  $\theta_c(pH)$  del sistema H<sup>+</sup>- ácido dipicolínico (NaCl 1,0 M a 25°C).

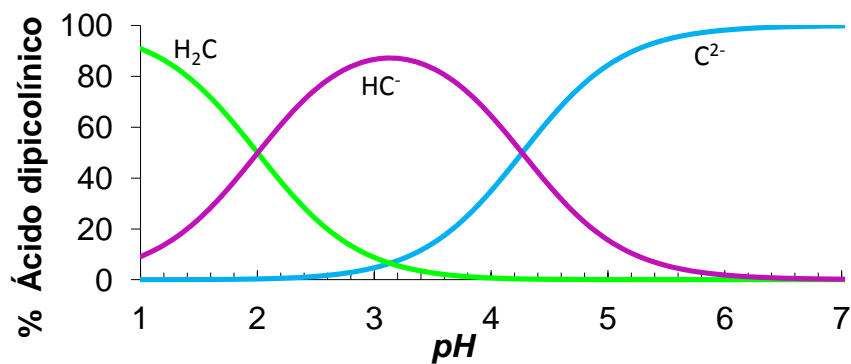
La **tabla 17** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido dipicolínico en términos de  $\log \beta_{p0r}$  y  $pK_a$ , obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

**Tabla 17.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , obtenidas para el sistema  $H^+$ -ácido dipicolínico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	4,266 (7)	2,003(2)
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	6,269 (9)	4,266(7)
Dispersion $\sigma(\theta_C)$	0,009	

Se obtuvo una muy baja dispersión de los datos, lo que puede interpretarse como un muy buen ajuste de datos.

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



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

De la figura anterior se observa que, la intersección de las curvas representa los valores de  $pK_a$  del ácido dipicolínico. Se deduce que la primera intersección observada

a  $pH < 2$  corresponde a la pérdida de un protón de la especie  $H_2C$  para formar la especie  $HC^-$  que es muy abundante en esta zona ( $1 \leq pH \leq 5,6$ ), y es capaz de perder el último protón para formar el ión dipicolinato ( $C^{2-}$ ).

A modo comparativo la **tabla 18**, reúne los valores de  $pK_a$  de este sistema reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

**Tabla 18.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema  $H^+$ -ácido dipicolínico con los obtenidos en este trabajo.

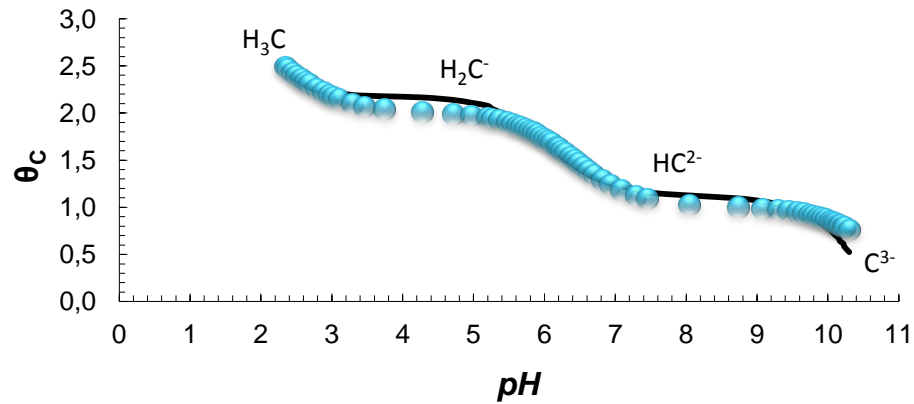
Medio iónico / °C	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,29(2)	4,41(2)	<b>10</b>
NaCl 0,10 M / 30°C	1,65	4,56	<b>17*</b>
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,395(3)	4,51(2)	<b>18</b>
NaCl 1,00 M / 25 °C	2,003(2)	4,266(7)	<b>Este trabajo</b>

\*La bibliografía no reporta los errores

Se observa que los valores son muy parecidos entre sí, a pesar de que se encuentran en escalas de actividades diferentes.

### 5.2.2. Sistema $H^+$ -ácido fosfórico

Los datos del sistema  $H^+$ -ácido fosfórico fueron analizados con el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta(pH)$ , **figura 15**. Los puntos igualmente representan los datos experimentales mientras que la curva de trazo continuo fue calculada empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 19**.



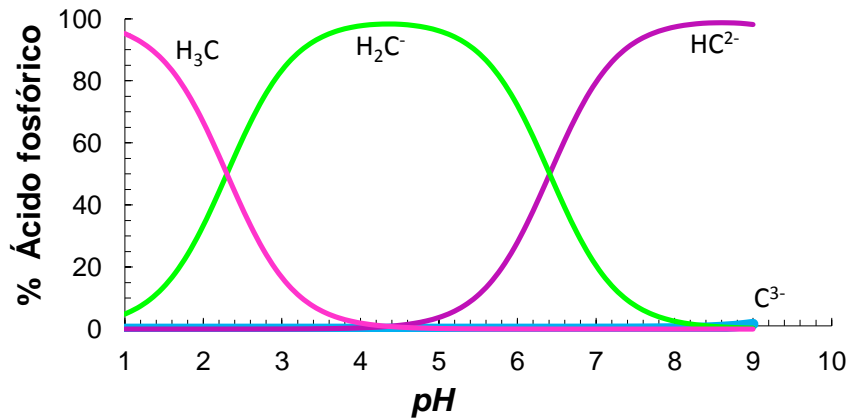
**Figura 5.** Gráfico de  $\theta_C(pH)$  del sistema  $H^+$ - ácido fosfórico (NaCl 1,0 M a 25°C)

La **tabla 19** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido fosfórico en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

**Tabla 19.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , obtenidas para el sistema  $H^+$ -ácido fosfórico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$C^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HC^{2-}$	10,79(7)	10,79(7)
$C^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^-$	17,20(6)	6,41(1)
$C^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C$	19,50(1)	2,30(5)
Dispersión $\sigma(\theta_C)$	0,08	

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 16**.



**Figura 16.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-ácido fosfórico (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se deduce que a  $pH \leq 2$  predomina H<sub>3</sub>C. La especie más abundante en un amplio intervalo de  $pH$  es la H<sub>2</sub>C<sup>-</sup> mientras que el ion HC<sup>2-</sup> abunda a  $pH \geq 7$ .

A modo comparativo la **tabla 20**, reúne los valores de  $pK_a$  de este sistema reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.



**Tabla 20.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía para diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, y las obtenidas en este trabajo.<sup>23,4</sup>

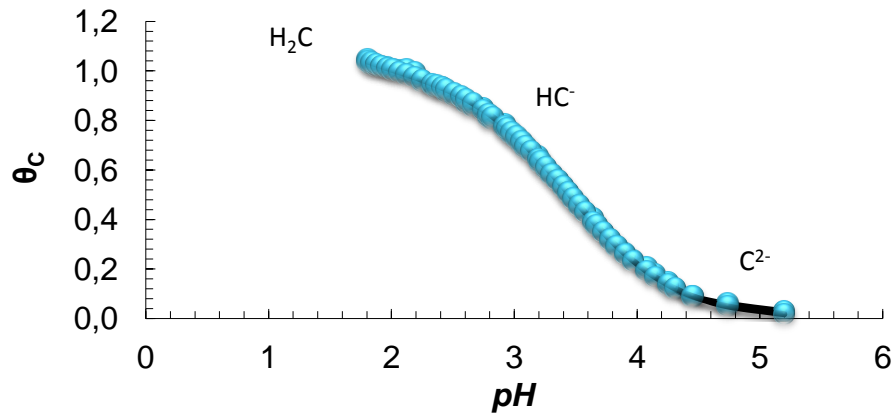
Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Ref.
NaCl 0,15 M / 37°C	-	6,68	11,54	<b>21</b>
NaCl 0,5 M / 25°C	-	6,48	11,24	<b>22</b>
NaCl 0,15 M / 25°C	-	6,51	11,8	<b>22</b>
NaCl 0,25 M / 25°C	-	6,70	11,71	<b>23</b>
NaCl 0,1 M / 25°C	-	6,638	11,545	<b>23</b>
NaCl 1,0 M / 25°C	2,30(5)	6,41(1)	10,79(7)	<b>Este trabajo</b>

Algunas referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observa diferencias entre los valores de los  $pK_a$  reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

### 5.2.3. Sistema $H^+$ -ácido oxálico

Los datos del sistema  $H^+$ -ácido oxálico fueron analizados con el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta(pH)$ , **figura 17**. Similarmente a los casos anteriores los puntos representan los datos experimentales mientras que la curva de trazo continuo fue calculada empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 21**.



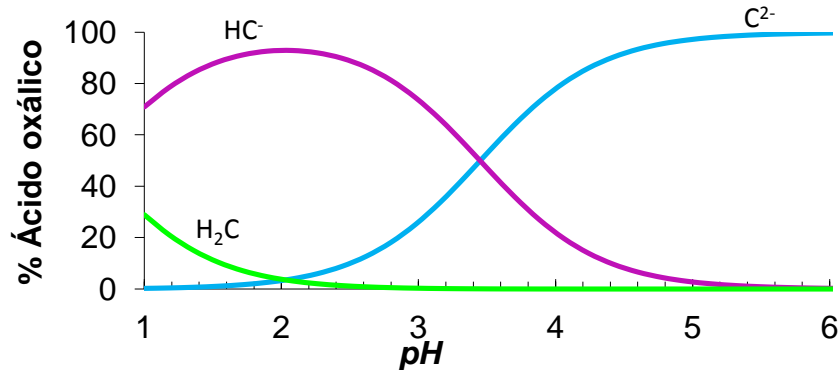
**Figura 17.** Gráfico de  $\theta_C(pH)$  del sistema  $H^+$ - ácido oxálico (NaCl 1,0 M a 25°C)

La **tabla 21** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido oxálico en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

**Tabla 21.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , obtenidas para el sistema  $H^+$ -ácido oxálico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	3,45(7)	3,45(7)
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	4,06 (8)	0,61(1)
Dispersión $\sigma(\theta_C)$	0,01	

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 18**.



**Figura 18.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-ácido oxálico (NaCl 1,0 M a 25°C)

En este diagrama se puede ver como la especie neutra H<sub>2</sub>C presente en el intervalo  $1 \leq pH \leq 2$ , no se encuentra en gran proporción; la especie HC<sup>-</sup> es muy abundante entre intervalo  $1 \leq pH \leq 5$  y finalmente el ión C<sup>2-</sup> es la especie más abundante a  $pH \geq 1,8$ .

La **tabla 22** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido oxálico en términos de  $pK_a$ , obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

**Tabla 22.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema H<sup>+</sup> - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones y las obtenidas en este trabajo.<sup>16</sup>

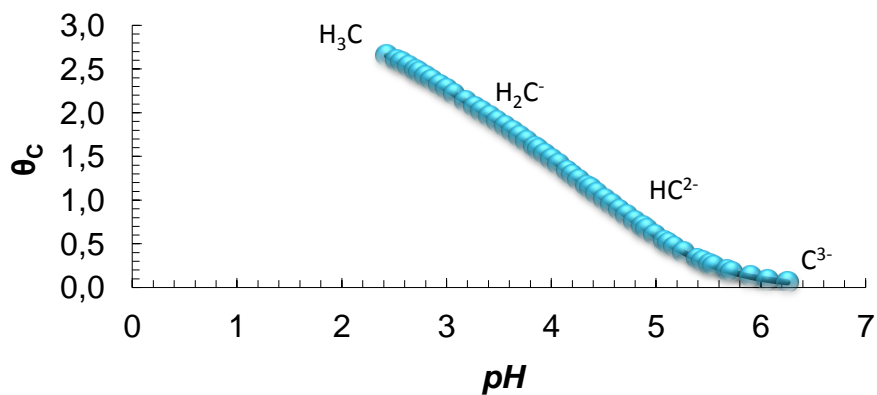
Condiciones experimentales	$pK_1$	$pK_2$	Ref.
NaCl 0,15 M/ 25 °C	1,16	3,60	<b>22*</b>
NaCl 0,15 M/ 37 °C	1,41	3,755	<b>22*</b>
NaCl 0,15 M/ 25 °C	-	3,76	<b>26*</b>
NaCl 1,0 M/ 25 °C	1,098(5)	3,543(5)	<b>27</b>
NaCl 1,0 M/ 25 °C	0,61(1)	3,45(7)	<b>Este trabajo</b>

\*Algunas referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observan algunas pequeñas diferencias entre los valores del  $pK$  reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

#### 5.2.4. Sistema $H^+$ -ácido cítrico

Los datos del sistema  $H^+$ -ácido cítrico fueron analizados con el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta(pH)$ , **figura 19**. Los puntos representan los datos experimentales mientras que la curva de trazo continuo fue calculada empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 23**.



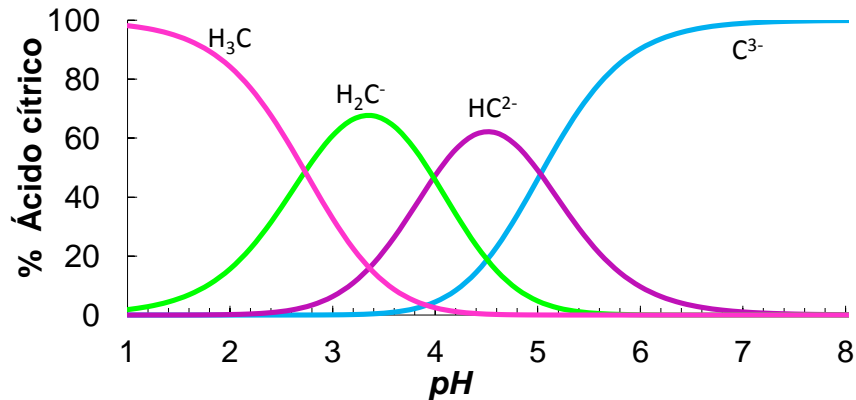
**Figura 19.** Gráfico de  $\theta_c(pH)$  del sistema  $H^+$ -ácido cítrico (NaCl 1,0 M a 25°C).

La **tabla 23** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido cítrico en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

**Tabla 23.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{por}}$  y  $pK_a$ , obtenidas para el sistema  $\text{H}^+$ -ácido cítrico, en  $\text{NaCl}$  1,0 M a  $25^\circ\text{C}$ .

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{por}}$	$pK_a$
$\text{C}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}^{2-}$	5,027 (7)	5,027(7)
$\text{C}^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}$	9,012 (7)	3,985(7)
$\text{C}^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}$	11,743 (8)	2,731(1)
Dispersión $\sigma(\theta_c)$	0,009	

Se obtuvo una muy buena dispersión. A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 20**.



**Figura 20.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -ácido cítrico ( $\text{NaCl}$  1,0 M a  $25^\circ\text{C}$ )

De manera similar a los casos anteriores en la **figura 20** se observa, que la especie  $H_3C$  es muy abundante en el intervalo ( $1 \leq pH \leq 4$ ), ésta pierde un protón para formar la especie  $H_2C^-$  que predomina en el intervalo ( $2 \leq pH \leq 5$ ). La especie  $HC^{2-}$  está presente en el intervalo ( $3 \leq pH \leq 6$ ) y esta especie es capaz de perder el último protón para formar el ion citrato  $C^{3-}$ .

A modo comparativo en la **tabla 24** se muestra las constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico y las obtenidas en este trabajo.

**Tabla 24.** Comparación de las constantes de acidez, en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>16</sup>

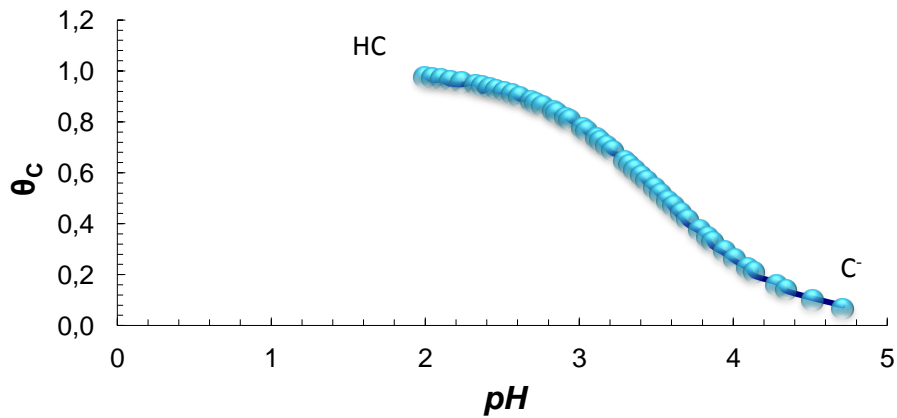
Condiciones experimentales	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	Ref.
NaCl 35% / 25 °C	3,82	4,18	-	<b>29</b>
NaCl 0,15 M / 25 °C	2,98	4,42	5,75	<b>26</b>
NaCl 0,15 M / 25 °C	2,867	4,24	-	<b>30</b>
NaCl 0,10 M / 25 °C	2,910	4,323	5,650	<b>22</b>
NaCl 0,60 M / 25 °C	2,769	4,081	5,217	<b>22</b>
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,731(1)	3,985(7)	5,027(7)	<b>Este trabajo</b>

Las referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observan algunas pequeñas diferencias entre los valores del  $pK$  reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

### 5.2.5. Sistema H<sup>+</sup>-ácido láctico

Los datos del sistema H<sup>+</sup>-ácido láctico fueron analizados con el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta(pH)$ , **figura 21**. Los puntos representan los datos experimentales mientras que la curva de trazo continuo fue calculada empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 25**.



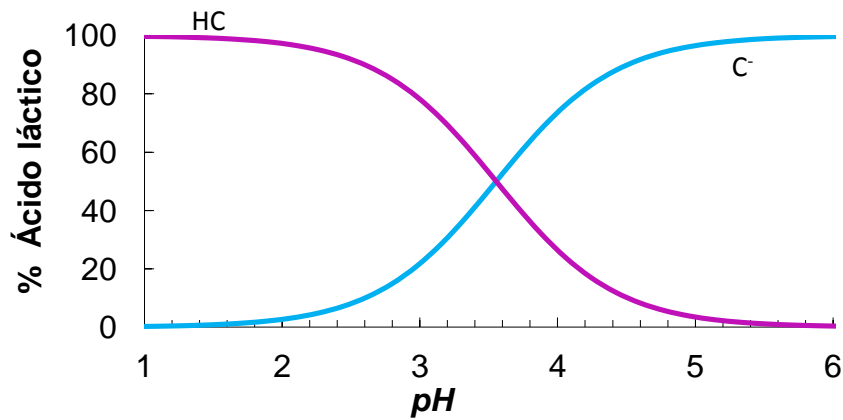
**Figura 21.** Gráfico de  $\theta_C(pH)$  del sistema H<sup>+</sup>-ácido láctico (NaCl 1,0 M a 25°C)

La **tabla 25** reúne los resultados de las constantes de acidez del ácido láctico en términos de  $\log \beta_{p0r}$  y  $pK_a$ , obtenidos en NaCl 1,0 M a 25°C.

**Tabla 25.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{p0r}$  y  $pK_a$ , obtenidas para el sistema H<sup>+</sup>-ácido oxálico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$	$pK_a$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	3,64 (2)	3,64 (2)
Dispersión $\sigma(\theta_C)$	0,01	

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 22**.



**Figura 22.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -ácido láctico (NaCl 1,0 M a  $25^{\circ}C$ ).

De la figura anterior se observa que la especie HC predomina en el intervalo zona ( $1 \leq pH \leq 5$ ), ésta pierde un protón para formar la especie  $C^-$  que es muy abundante en el intervalo ( $2 \leq pH \leq 6$ ).

En la **tabla 26** se muestran las constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades y la obtenida en este trabajo.



**Tabla 26.** Comparación de las constantes de acidez, en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido láctico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>16</sup>

<b>Condiciones experimentales</b>	<b><math>pK_a</math></b>	<b>Ref.</b>
NaCl 0,1 M / 25 °C	3,80	<b>35</b>
NaCl 0,15 M / 37 °C	3,666	<b>22</b>
NaCl 1,0 M / 25 °C	3,577	<b>26</b>
NaCl 1,0 M / 25 °C	3,64 (2)	<b>Este trabajo</b>

Las referencias no reportan los errores de los  $pK_a$

Se observa que los valores reportados en la bibliografía son muy similares al obtenido en este trabajo.

Finalmente la **tabla 27** resume las constantes ácidas de todos los sistemas  $H^+$ -ligando empleados en este trabajo.

**Tabla 27.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pOr}$  y  $pK_a$ , obtenidos en este trabajo para los sistemas  $H^+$ -ligando (ácido dipicolínico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico) en NaCl 1,0 M a 25° C.

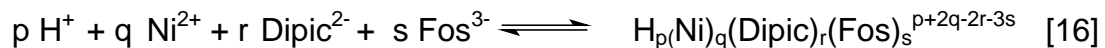
EQUILIBRIO	$\log \beta_{pOr}$				
	H <sub>2</sub> Dipic	H <sub>3</sub> Fos	H <sub>2</sub> Ox	H <sub>3</sub> Cit	HLac
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$					3,554 (7)
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	4,266(7)		3,450(7)		
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	6,269(9)		4,06(8)		
$C^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HC^{2-}$		10,79(7)		5,027(7)	
$C^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^-$		17,20(6)		9,012(7)	
$C^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C$		19,5(1)		11,743(8)	
Dispersión $\sigma$	0,009	0,080	0,008	0,009	0,009
<b><math>pK_i</math></b>					
$pK_{a1}$	2,003(9)	2,3(1)	0,61(1)	2,731(7)	3,554(7)
$pK_{a2}$	4,266(7)	6,41(6)	3,45(7)	3,985(8)	
$pK_{a3}$		8,71(7)		5,027(7)	

### 5.3. Estudio de los sistemas ternarios $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico con los ligandos (ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico)

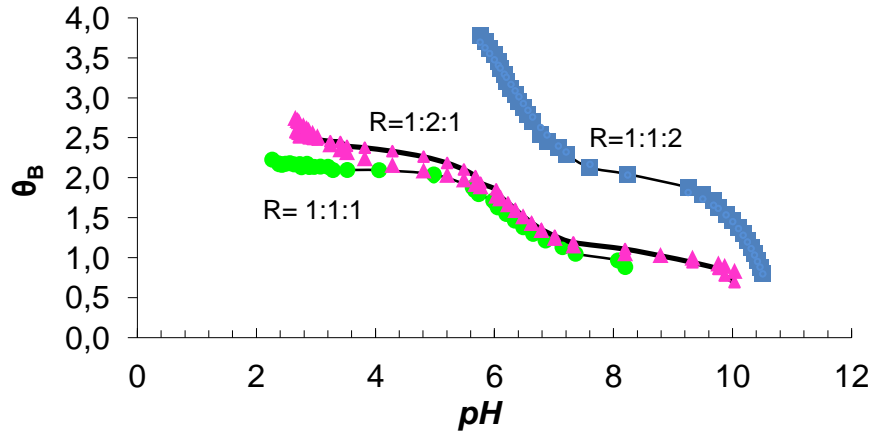
A continuación, se muestran los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas ternarios  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic-ligandos mediante medidas potenciométricas, a  $25^\circ C$  y en medio iónico de NaCl 1,0 M. En todos los sistemas estudiados, los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>59</sup> minimizando la función  $\theta_B(pH)$ . Las relaciones  $R$ , empleadas en cada caso fueron 1:1:1; 1:2:1 y la 1:1:2.

#### 5.3.1 Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido fosfórico

En el estudio de formación de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_3$ Fos, fue empleado el intervalo  $1 < pH < 11$ , ya que a valores de  $pH > 11$  se observó la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos. En el análisis de los datos fue empleado el nivel de reacciones [16] para el análisis de los datos.



En la **figura 23** se muestra la función  $\theta_B(pH)$  a diferentes relaciones metal-ácido dipicolínico-ligando del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic-  $H_3$ Fos. El modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el que incluye las especies:  $[Ni(Dipic)(H_2Fos)]^-$ ,  $[Ni(Dipic)(HFos)]^{2-}$  y  $[Ni(DiPic)(Fos)(OH)]^{4-}$ . La **tabla 28**, reúne las constantes de formación de éstos complejos.



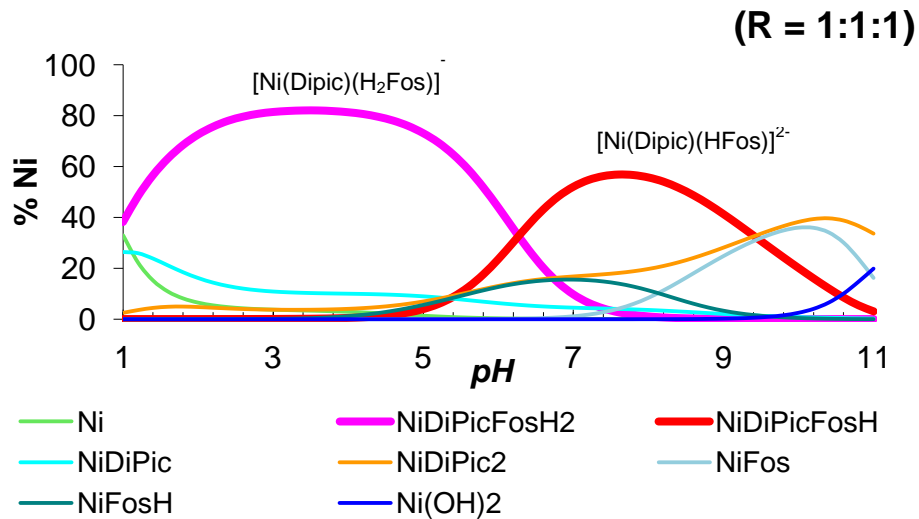
**Figura 23.** Función  $\theta_B(\text{pH})$  del sistema ternario  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_3\text{Fos}$ , ( $\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$  a  $25^\circ\text{C}$ )

En la figura anterior, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida considerando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 28**. Se observa que hay muy buen ajuste de los datos con el modelo para todas las relaciones  $R = 1:1:1$ ;  $1:2:1$  y  $1:1:2$ .

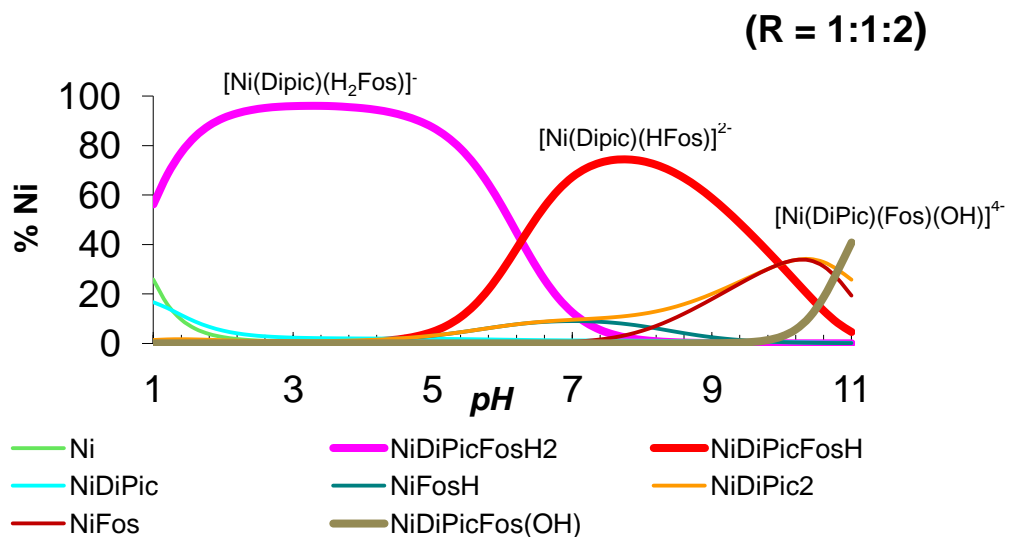
**Tabla 28.** Constantes de formación del sistema ternario  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_3\text{Fos}$ , ( $\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ ).

Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{DiPic}^{2-} + \text{Fos}^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{H}_2\text{Fos})]^-$	(2,1,1,1)	29,02(3)
$\text{Ni}^{2+} + \text{DiPic}^{2-} + \text{Fos}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{HFos})]^{2-}$	(1,1,1,1)	22,75 (6)
$\text{Ni}^{2+} + \text{DiPic}^{2-} + \text{Fos}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Fos})(\text{OH})]^{4-} + \text{H}^+$	(-1,1,1,1)	1,70 (2)
Dispersión $\sigma(\theta_B)$		0,06

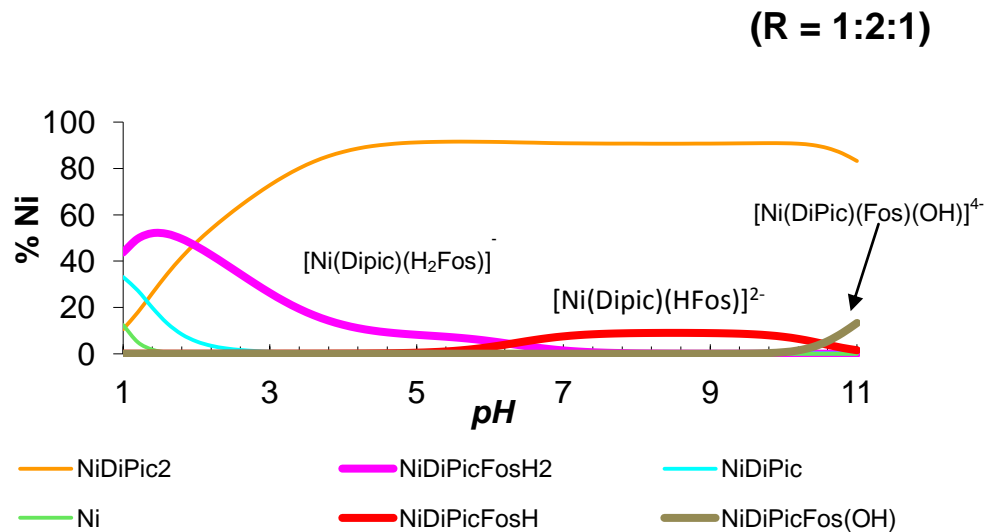
A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 24, 25 y 26**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal **B = 2 mM**.



**Figura 24.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_3\text{Fos}$ , para **B = 2mM** y **R = (1:1:1)**.



**Figura 25.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_3\text{Fos}$ , para **B = 2mM** y **R = (1:1:2)**.



**Figura 26.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_3\text{Fos}$ , para  $\text{B} = 2\text{mM}$  y  $\text{R} = (1:2:1)$ .

De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los tres complejos ternarios del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_3\text{Fos}$ . El complejo  $[\text{Ni(Dipic)(H}_2\text{Fos)}]^-$  se encuentra en mayor proporción en el intervalo  $1 < \text{pH} < 6$ , mientras que el complejo  $[\text{Ni(Dipic)(HFos)}]^{2-}$  abunda entre  $6 < \text{pH} < 10$ . A  $\text{pH} > 10$  y para las relaciones  $\text{R} = 1:2:1$  y  $1:1:2$  se forma en poca proporción el complejo  $[\text{Ni(Dipic)(Fos)(OH)}]^{4+}$ . Es importante destacar que para la relación  $\text{R} = 1:2:1$ , el complejo binario  $[\text{Ni(Dipic)}_2]^{2-}$  compite con la formación de los complejos ternarios y es el más abundante entre  $1 < \text{pH} < 11$ .

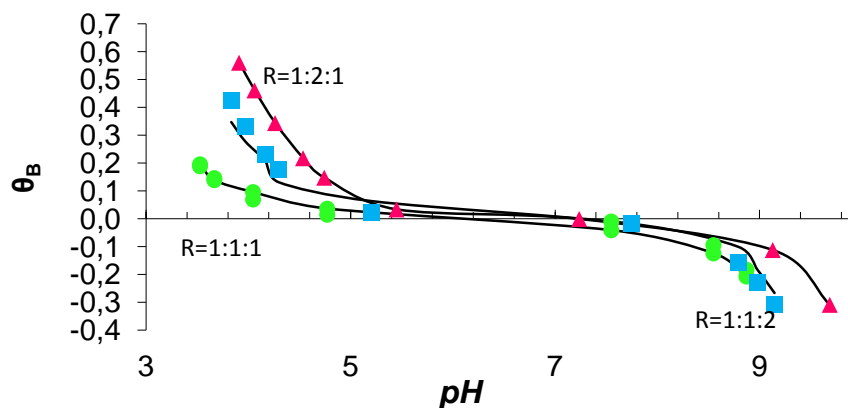
Al comparar el diagrama de distribución de especies para  $\text{R} = 1:1:1$  con el  $1:2:1$ , se observa que en este último desaparece la presencia de algunas de las especies de los sistemas binarios.

### 5.3.2 Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido oxálico

De forma similar al caso anterior, los datos experimentales de este sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_2$ Ox, fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función  $\theta_B(pH)$  y el nivel de reacciones [16]. Solo se utilizó el intervalo  $3 < pH < 11$ , ya que a partir de  $pH > 11$  se observó la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos.

El modelo que mejor ajusto fue:  $[Ni(Dipic)(HOx)]^-$ ,  $[Ni(Dipic)(Ox)]^{2-}$ ,  $[Ni(DiPic)(Ox)(OH)]^{3-}$  y  $[Ni(DiPic)(Ox)(OH)_2]^{4-}$ . La **tabla 29** presenta las constantes de formación de este sistema.

En la **figura 27** se muestra función  $\theta_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_2$ Ox (NaCl 1,0 M a 25 °C).



**Figura 27.** Función  $\theta_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic-  $H_2$ Ox (NaCl 1,0 M a 25 °C)

Los puntos representan los valores experimentales y las líneas de trazo continuo representan el valor teórico considerando los valores de las constantes de equilibrio resumidas en la **tabla 29**.

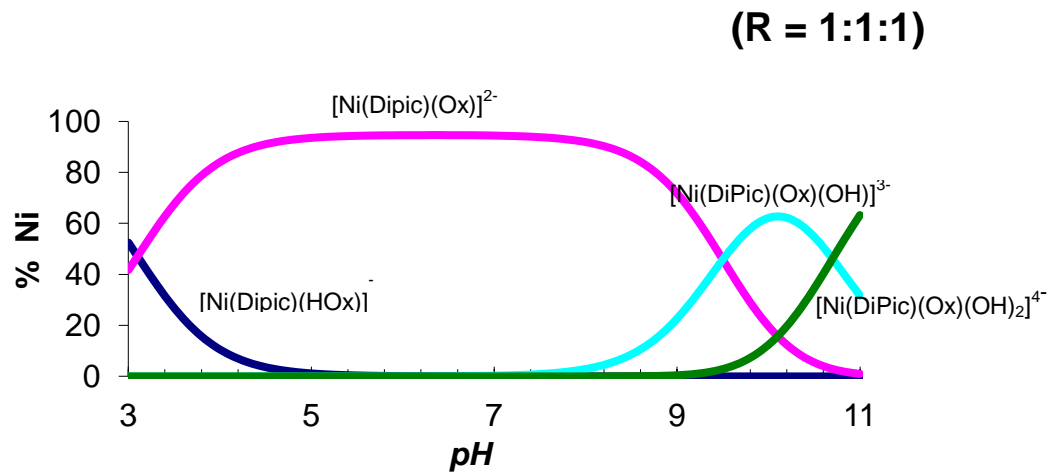
Se observa que hay muy buen ajuste de los datos con el modelo para todas las relaciones  $R = 1:1:1$ ;  $1:2:1$  y  $1:1:2$ .

**Tabla 29.** Constantes de equilibrio del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_2$ Ox (NaCl 1,0 M y 25°C).

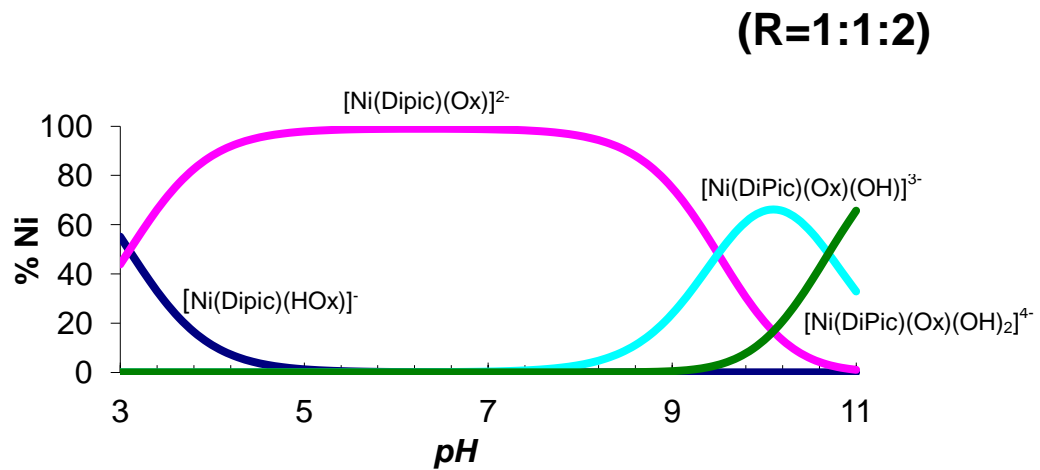
Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [NiDiPicHOx]^-$	(1,1,1,1)	16,1 (Max = 16,4)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Ox)]^{2-}$	(0,1,1,1)	13,3 (1)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Ox)(OH)]^{3-} + H^+$	(-1,1,1,1)	3,8 (1)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Ox^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons Ni(DiPic)(Ox)(OH)_2^{4-} + 2H^+$	(-2,1,1,1)	-6,9 (2)
Dispersión $\sigma(\theta_B)$		0,8

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 28, 29 y 30**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal  $B = 2$  mM y las relaciones  $R$  empleadas.

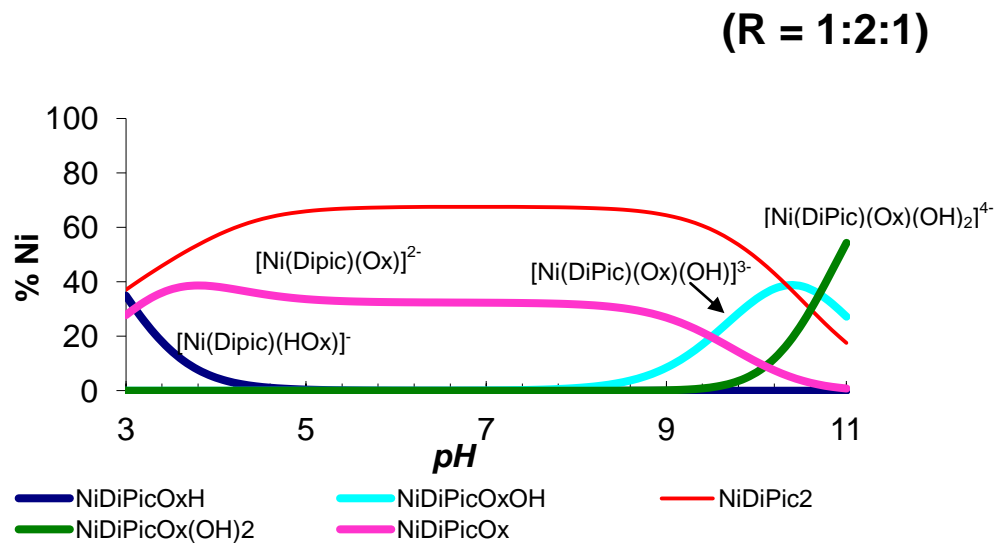




**Figura 28.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_2\text{Ox}$  para  $\text{B} = 2\text{mM}$  y  $\text{R} = (1:1:1)$ .



**Figura 29.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_2\text{Ox}$  para  $\text{B} = 2\text{mM}$  y  $\text{R} = (1:1:2)$ .



**Figura 30.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic- H}_2\text{Ox}$  para  $B = 2\text{mM}$  y  $R = (1:2:1)$ .

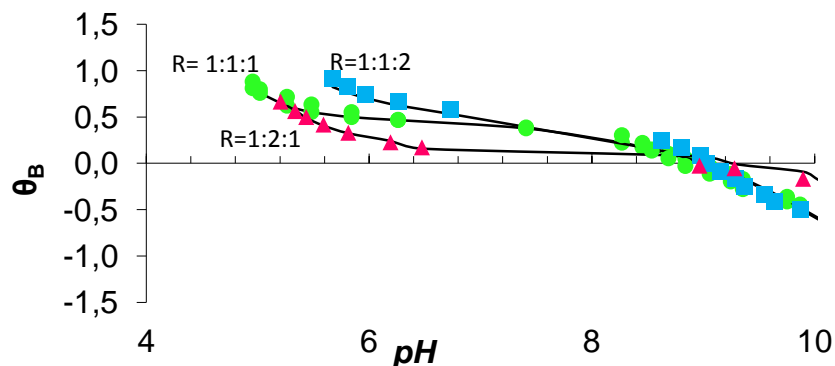
De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los complejos ternarios encontrados. El complejo  $[\text{Ni}(\text{Dipic})(\text{Ox})]^{2-}$ , es el más abundante en el intervalo  $3 < \text{pH} < 11$  para las relaciones  $R = 1:1:1$  y  $1:2:2$  y es el segundo más abundante en el mismo intervalo para la relación  $R = 1:2:1$ . El complejo más importante para la relación  $R = 1:2:1$ , es el complejo binario  $[\text{Ni}(\text{Dipic})_2]^{2-}$ . En menor proporción se encuentra el complejo  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Ox})(\text{OH})]^{3-}$  en el rango  $8 < \text{pH} < 11$ , mientras que en el intervalo  $3 < \text{pH} < 5$  se presenta el complejo  $[\text{Ni}(\text{Dipic})(\text{HOx})]^-$  y a  $\text{pH} \geq 10$  se encuentra la especie  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Ox})(\text{OH})_2]^{4-}$ , para todas las relaciones.

### 5.3.3 Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido cítrico

Los datos experimentales de este sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_3$ Cit, fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función  $\theta_B(pH)$ . Solo se utilizó el intervalo  $1 < pH < 10$ , ya que a partir de  $pH > 10$  se observó la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos.

El modelo que mejor ajustó fue el que incluye las especies,  $[Ni(DiPic)(CitH_2)]^-$ ,  $[Ni(DiPic)(Cit)]^{3-}$  y  $[Ni(DiPic)(Cit)(OH)]^{4-}$ . La **tabla 30** presenta las constantes de formación de este sistema.

En la **figura 31** se muestra función  $\theta_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_3$ Cit, (NaCl 1,0 M a 25 °C). Los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo el modelo de especies dado en la **tabla 30**, para las relaciones **R** empleadas.

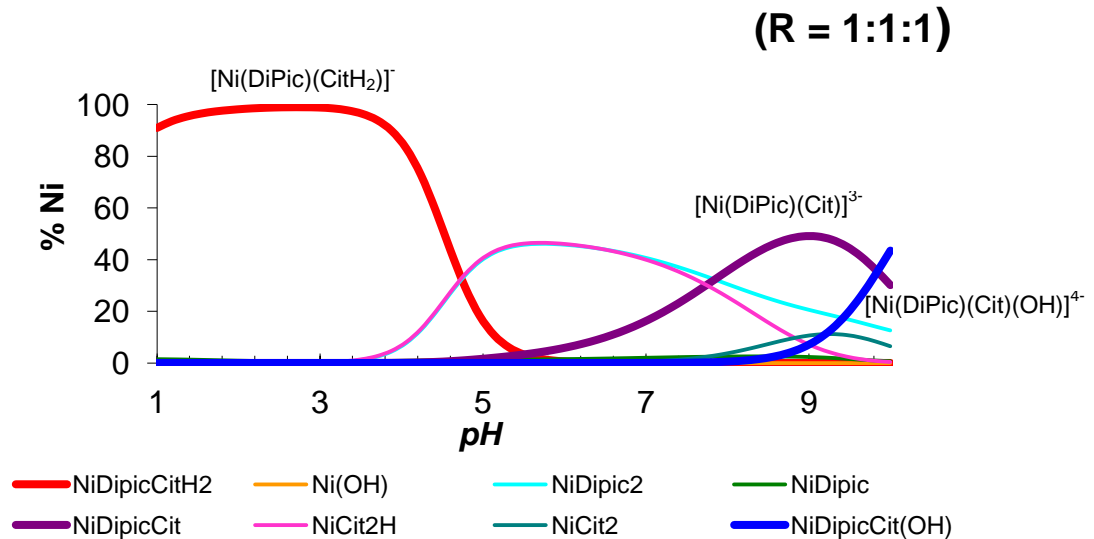


**Figura 31.** Función  $\theta_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_3$ Cit, para las relaciones **R** empleadas (NaCl 1,0 M a 25 °C).

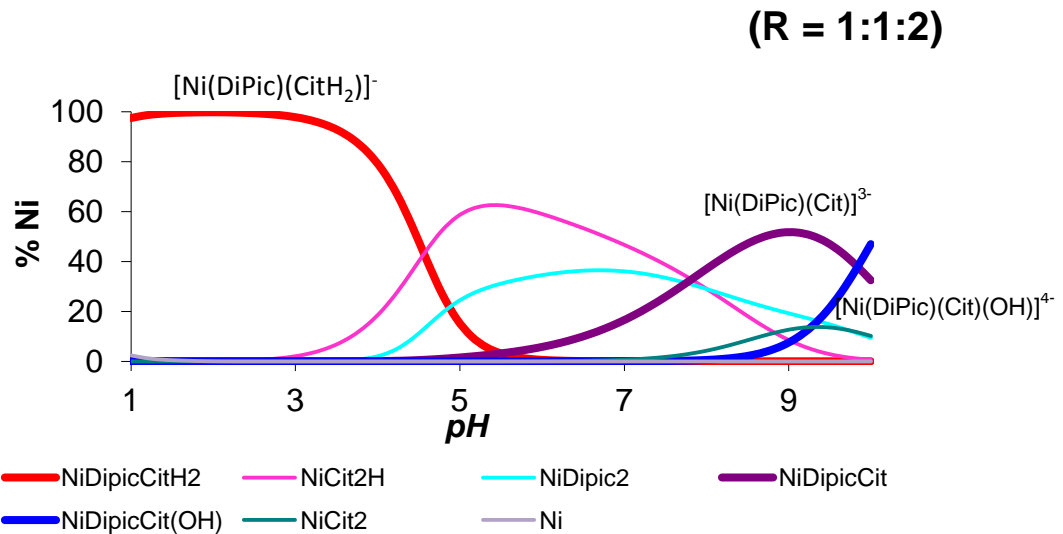
**Tabla 30.** Constantes de equilibrio del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_3$ Cit, (NaCl 1,0 M y 25°C).

Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Cit^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(CitH_2)]^-$	(2,1,1,1)	23,70(3)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Cit^{3-} \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Cit)]^{3-}$	(0,1,1,1)	12,40 (2)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Cit^{3-} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Cit)(OH)]^{4-} + H^+$	(-1,1,1,1)	2,56 (9)
Dispersión $\sigma(\theta_B)$		0,07

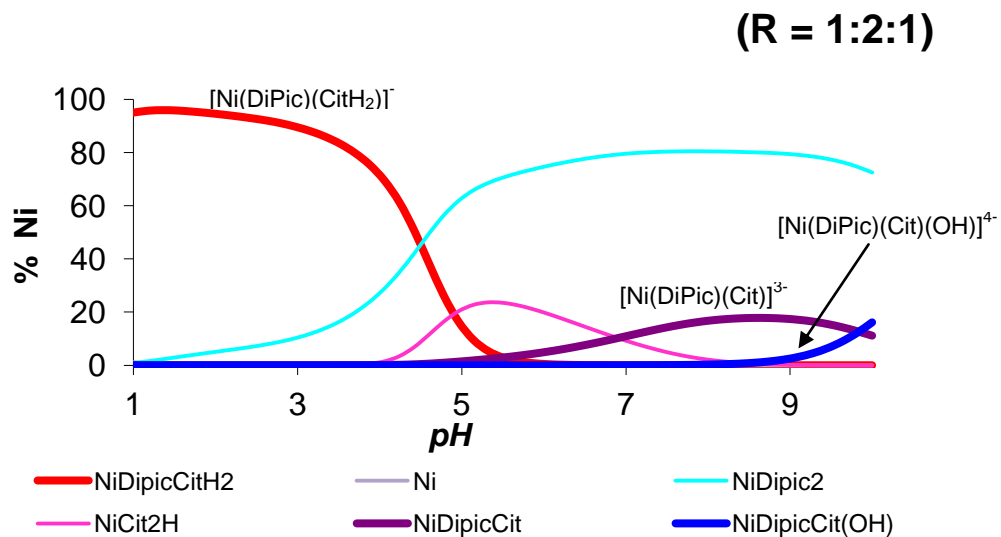
A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 32, 33 y 34**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal  $B = 2$  mM y las relaciones  $R$  empleadas.



**Figura 32.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic- $H_3$ Cit para  $B = 2$  mM y  $R = (1:1:1)$ .



**Figura 33.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -Ni(II)- (II)- $\text{H}_2\text{Dipic}$ - $\text{H}_3\text{Cit}$  para  $\text{B} = 2\text{mM}$  y  $\text{R} = (1:1:2)$ .



**Figura 34.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -Ni(II)- $\text{H}_2\text{Dipic}$ - $\text{H}_3\text{Cit}$  para  $\text{B} = 2\text{mM}$  y  $\text{R} = (1:2:1)$ .

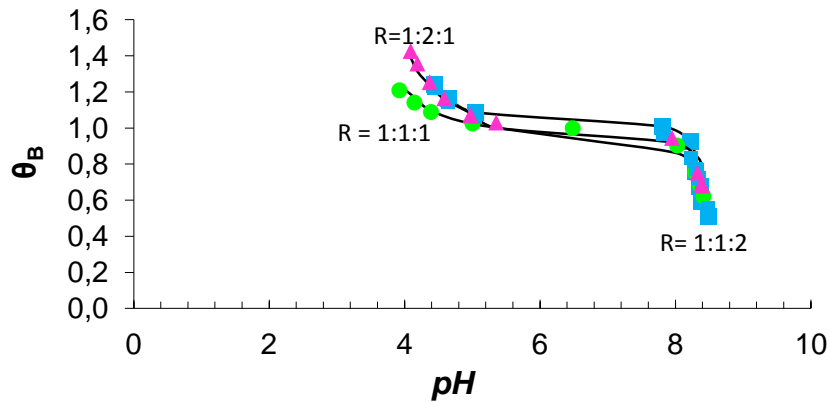
De las figuras anteriores se puede observar que el complejo  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{CitH}_2)]^-$  es el más importante en las relaciones  $R=1:1:1$  y  $1:2:2$  dentro del intervalo  $1 < pH < 6$ , al igual que en los casos anteriores en la relación  $R=1:2:1$  la especie más abundante es  $[\text{Ni}(\text{Dipic})_2]^{2-}$ , por otro lado los complejos  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Cit})]^{3-}$  y  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Cit})(\text{OH})]^{4-}$  se encuentra en el intervalo  $6 < pH < 10$  y  $8 < pH < 10$  respectivamente en todas las relaciones. La presencia de especies de los sistemas binarios, compiten considerablemente en la formación de los complejos en el sistema ternario.

#### 5.3.4 Sistema $\text{H}^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico - ácido láctico

Los datos experimentales de este sistema  $\text{H}^+$ -Ni(II)- $\text{H}_2\text{Dipic}$ -HLac, fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función  $\theta_B(pH)$ . Solo se utilizó el intervalo  $3 < pH < 9$  debido a la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos.

El modelo que mejor ajustó los datos fue el que incluye los complejos  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{DiPic})(\text{Lac})]^+$ ,  $(\text{NiHDiPicLac})$ ,  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Lac})]^-$  y  $[\text{Ni}(\text{DiPic})(\text{Lac})(\text{OH})]^{2-}$ . La **tabla 31** presenta las constantes de formación de este sistema.

En la **figura 35** se muestra función  $\theta_B(pH)$  del sistema ternario  $\text{H}^+$ -Ni(II)- $\text{H}_2\text{Dipic}$ -HLac (NaCl 1,0 M a 25 °C). Los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo el modelo de especies dado en la **tabla 31**, para las relaciones  $R$  empleadas.



**Figura 35.** Función  $\theta_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic-HLac (NaCl 1,0 M a 25 °C)

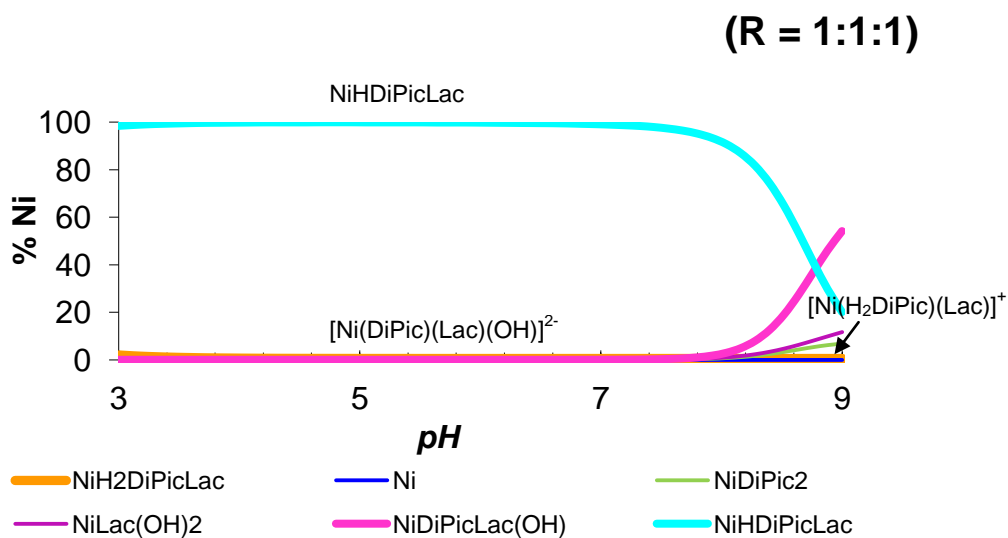
De forma similar a los casos anteriores los puntos representan los valores experimentales y las líneas de trazo continuo representan el valor teórico considerando los valores de las constantes de equilibrio resumidas en la **tabla 31**.

**Tabla 31.** Constantes de equilibrio del sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic-HLac, (NaCl 1,0 M y 25°C).

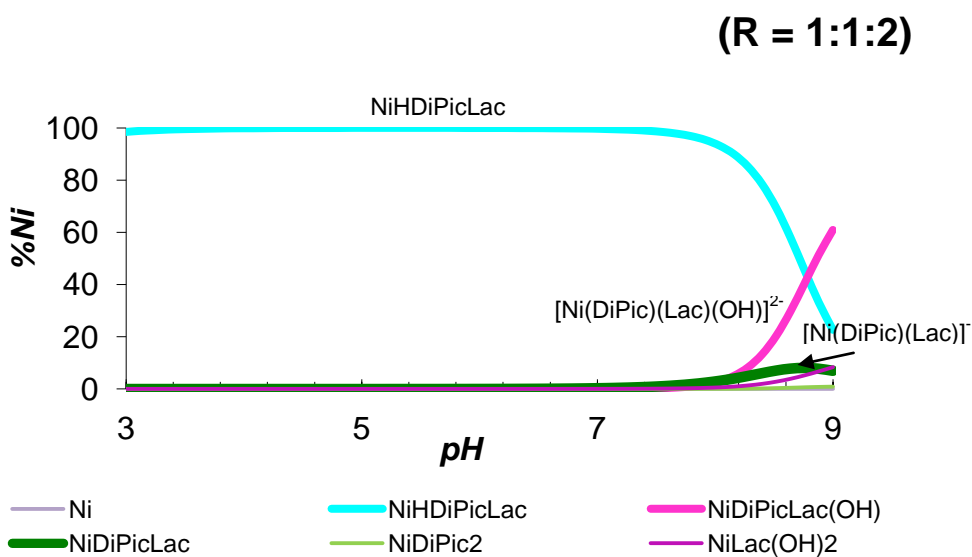
Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- + 2H^+ \rightleftharpoons [Ni(H_2DiPic)(Lac)]^+$	(2,1,1,1)	26,40(2)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- + H^+ \rightleftharpoons (NiHDiPicLac)$	(1,1,1,1)	23,21 (5)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Lac)]^-$	(0,1,1,1)	13,10 (Max = 13,70)
$Ni^{2+} + DiPic^{2-} + Lac^- + H_2O \rightleftharpoons [Ni(DiPic)(Lac)(OH)]^{2-} + H^+$	(-1,1,1,1)	5,64 (7)
Dispersión $\sigma(\theta_B)$		0,04

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 36, 37**

y 38, los cuales fueron construidos con una concentración de metal  $B = 2 \text{ mM}$  y las relaciones  $R$  empleadas, (1:1:1), (1:2:1) y (1:1:2).

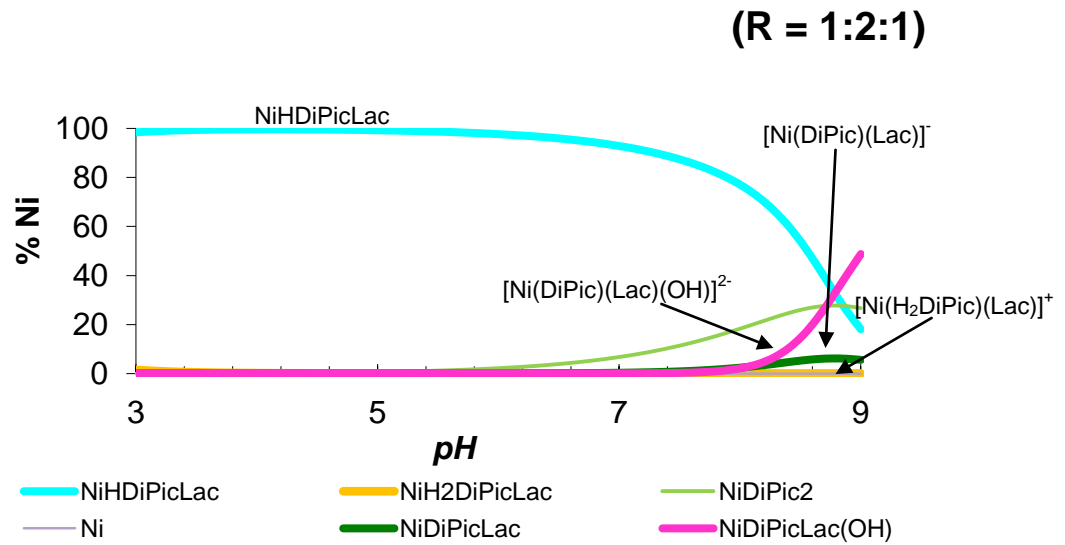


**Figura 36.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic-HLac}$  para  $B = 2\text{mM}$  y  $R = (1:1:1)$ .



**Figura 37.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Ni(II)-H}_2\text{Dipic-HLac}$  para  $B = 2\text{mM}$  y  $R = (1:1:2)$ .





**Figura 38.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Ni(II)- $H_2$ Dipic-HLac para  $B = 2\text{mM}$  y  $R = (1:2:1)$ .

De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los complejos ternarios encontrados donde se encuentra que el complejo más abundante es NiHDiPicLac en el intervalo  $3 < pH < 9$ ; en menor proporción se encuentra el complejo  $[Ni(DiPic)(Lac)(OH)]^{2-}$  en el rango  $8 < pH < 9$ , para las relaciones  $R=1:1:2$  y  $R=1:2:1$  se presenta el complejo  $[Ni(DiPic)(Lac)]^-$  y en una cantidad muy mínima se aprecia la especie  $[Ni(H_2DiPic)(Lac)]^+$  en las relaciones  $R=1:1:1$  y  $R=1:2:1$ .

A continuación la **tabla 32**, resume las constantes ácidas de todos los sistemas  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico-ligando empleados en este trabajo.

**Tabla 32.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{pgrs}}$  y  $pK_a$ , obtenidos en este trabajo para los sistemas  $\text{H}^+$ -Ni(II)- $\text{H}_2\text{Dipic}$ -ligando (ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico) en NaCl 1,0 M a 25° C.

Especie	Log $\beta_{\text{pgrs}}$			
	H <sub>3</sub> Fos	H <sub>2</sub> Ox	H <sub>3</sub> Cit	HLac
(2,1,1,1)	29,02(3)	-----	23,70(3)	26,40(2)
(1,1,1,1)	22,75 (6)	16,1 (Max = 6,4)	-----	23,21 (5)
(0,1,1,1)	-----	13,3 (1)	12,40 (2)	13,10 (Max = 13,70)
(-1,1,1,1)	1,70 (2)	3,8 (1)	2,56 (9)	5,64 (7)
(-2,1,1,1)	-----	-6,9 (2)	-----	-----
Dispersión $\sigma(\theta_B)$	0,06	0,8	0,07	0,04

## **6. CONCLUSIONES**

- Se determinaron las constantes de acidez de los ligandos ácido dipicolínico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico y ácido láctico, siendo los valores obtenidos muy similares a los reportados por la literatura.
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico-ácido fosfórico, empleando medidas de  $emf(H)$  obteniendo los siguientes complejos  $[Ni(DiPic)(H_2Fos)]^-$  ( $\log \beta_{pqrs} = 29,02(3)$ ),  $[Ni(DiPic)(HFos)]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 22,75 (6)$ ) y  $[Ni(DiPic)(Fos)(OH)]^{4-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 1,7 (2)$ ).
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido oxálico, empleando medidas de  $emf(H)$  obteniendo los siguientes complejos  $[NiDiPicHOx]^-$  ( $\log \beta_{pqrs} = 16,1$  (Max = 16,4)),  $[Ni(DiPic)(Ox)]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 13,3 (1)$ ),  $[Ni(DiPic)(Ox)(OH)]^{3-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 3,8 (1)$ ),  $[Ni(DiPic)(Ox)(OH)_2]^{4-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = -6,9(2)$ ).
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido cítrico, empleando medidas de  $emf(H)$  obteniendo los siguientes complejos  $[Ni(DiPic)(CitH_2)]^-$  ( $\log \beta_{pqrs} = 23,7(3)$ ),  $[Ni(DiPic)(Cit)]^{3-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 12,4 (2)$ ) y  $[Ni(DiPic)(Cit)(OH)]^{4-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 2,56 (9)$ ).
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- ácido láctico, empleando medidas de  $emf(H)$  obteniendo los siguientes complejos  $[Ni(H_2DiPic)(Lac)]^+$  ( $\log \beta_{pqrs} = 26,4(2)$ ),  $(NiHDiPicLac)$  ( $\log \beta_{pqrs} = 23,21 (5)$ ),  $[Ni(DiPic)(Lac)]^-$  ( $\log \beta_{pqrs} = 13,1$  (Max = 13,7)) y  $[Ni(DiPic)(Lac)(OH)]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 5,64 (7)$ ).

## **7. BIBLIOGRAFIA**

1. M.E. Weeks, *Historia de los Elementos Químicos*, Imprenta Clarasó, Villarroel, 17, Barcelona (1949).
2. F. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 5° Ed., Limusa, México (1988).
3. A. Mottana, R. Crespi, G. Liborio, *Minerales y Rocas, guías de la naturaleza*. Barcelona, Editorial GRIJALBO, 608 p. (1999).
4. J.A. Bolzan, *An. Asoc. Quim. Argent.* 52, 183 (1964).
5. D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3644 (1964).
6. K.A. Burkov, *Acta Chem. Scand*, 19, 14 (1965).
7. H. Ohtaki, G. Biederman, *Bull. Chem.Soc.Japan*, 44,1822, (1971).
8. K. Gayer, A. Garret, *J. Am., Chem. Soc*, 71, 2973 (1949).
9. J. Peñuela M, *Estudio 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, Esc. Quím. Fac. Ciencias. UCV, (2009).
- 10.L. Veliz M., *Estudio de formación de complejos de Níquel con los ácidos picolínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0 M, 25°C)*. TEG, Esc. Quím. Fac. Ciencias. UCV, (2010).
- 11.G.B. Kolski , N.K. Kildahl, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211 (1969).

12. T. Kawai, H. Otsuka, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753 (1973).
13. L.G. Wade, *Química Orgánica*, Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
14. M. Chatterjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 3641-3645 (1998).
15. Página web: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9940.html>, consultada 08/1/2013.
16. L. Petit, K. Owell, *Stability constants database, IUPAC and Academic Software*, Londres (1999).
17. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1969).
18. R. Hernández, R. Rodríguez, J.D. Martínez, M.L. Araujo, F. Brito, G. Lubes, M. Rodríguez, L. Hernández, V. Lubes, *J. Solution Chem.*, 41:1103–1111 (2012).
19. Página web: [http://www.bedri.es/Libreta\\_de\\_apuntes/A/AC/Acido\\_fosforico.htm](http://www.bedri.es/Libreta_de_apuntes/A/AC/Acido_fosforico.htm), consultada 08/1/2013.
20. J.M. Machado, *Estudio de formación de complejos ternarios de v(III) con ácido 6 metilpícolínico en componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*, TEG, Esc. Quím. Fac. Ciencias. UCV, (2012).
21. J. Duffield, K. Edwards, D. Evans, *J. Coord. Chem.*, 23, 277 (1991).
22. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1989).

23. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1897 (1981).
24. T.J. Rodríguez, *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2009).
25. F. Rojas, *Estudio de los complejos ternarios de vanadio(III) con 2,2'-bipiridina y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*, TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2010).
26. L. Armijo, V. Arancibia, *Anal. Chim. Acta*, 298, 91 (1994).
27. J. Peñuela, J.D. Martínez, M.L. Araujo, F. Brito, G. Lubes, M. Rodríguez, V. Lubes *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 64, No. 15, 10, 2698–2705 (2011).
28. Página web: [http://www.bedri.es/Libreta\\_de\\_apuntes/A/AC/Acido\\_citrico.htm](http://www.bedri.es/Libreta_de_apuntes/A/AC/Acido_citrico.htm), consultada 09/1/2013.
29. C de Stefano, A. Gianguzza, D. Piazzese, *Anal. Chim. Acta*, 398, 103 (1999).
30. P. Amico, R. Bonomo, R. Cali, *Inorg. Chem.*, 28, 355 (1991).
31. M. Hlaibi, S. Chapelle, M. Benaissa, *Inorg. Chem.*, 34, 4434 (1995).
32. T.K. Prasad, M.V. Rajasekharan, *Polyhedron*, 26, 1364 (2007).
33. R. Tichane, W Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1293 (1957).
34. G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 43, 414 (1960).



35. F. Holmes, W. Crimmin, *J. Chem. Soc.*, 1175; 3467 (1955).
36. du Preez, B. Rohwer et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 975 (1984).
37. G. Anderegg, E. Bottari, *Helv. Chim. Acta*, 48, 8887 (1965).
38. R. Taylor, H. Diebler, *Bioinorg., Chem.*, 6, 247 (1976).
39. C. Frey, J. Stuehr, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8898 (1972).
40. Y. Atoks, Y. Bankovskii, *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Khim.*, 1, 122 (1968).
41. A.F Pérez , *Estudio de formación de complejos ternarios de níquel(II)- ácido picolínico con algunos bioligandos*, Trabajo de Grado, Universidad Simón Bolívar, Nov.(2012).
42. R. Murai, K. Kurakane, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 335 (1976).
43. H. Azab, A. Hassan A, *Monatsh. Chem.*, 124, 267 (1993).
44. J. Fuentes, R. Rebozo, A. Rodriguez; *Polyhedron*, 8, 1365, 2693 (1989).
45. G. Manku, A. Bhat, B. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2533 (1969).
46. B. Baeyens, M.H. Bradbury, W. Hummel, *Journal of Solution Chemistry*, vol. 32, No. 4 (2003).

47. J. van Aartsen, dissertation, *Technische Hogeschool, Delft* (1962).
48. A. Agren, *Sv. Kem. Tidskr.*, 68, 181;185;189 (1956).
49. P. Amico, P.G. Daniele, G. Ostacoli, G. Arena, E. Rizzarelli, S. Sammartano, *Transition Met. Chem.* 10, 11-14 (1985).
50. E.R Still, P. Wilberg, *Inorg. Chimica Acta*, 46, 153 (1980).
51. J. Joshi, P. Bhattacharya, *Indian J. Chem.*, 13, 88 (1975).
52. J. Bricual, V. Lubes, Araujo M.L, Brito F., *J. Chil. Chem. Soc.* 49, 4, 285-288 (2004).
53. J. Lema, *Estudio de formación de los complejos de níquel (II) con los aminoácidos: ácido aspartico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1.0 M a 25 °C*, Seminario de investigación, Escuela de química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
54. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).
55. A. Pamphile, *Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*, TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
56. F. Rossotti y H. Rossoti, *The Determination of Stability Constants*, Mac Graw Hill, Londres (1961).

57. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

58. G. Gran, *Analyst*, 77, P.661.(1952).