

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



**ESTUDIOS DE LA HIDRÓLISIS Y LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL (II)  
CON LOS ÁCIDOS OXÁLICO Y MALÓNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA (NaCl 1,0 M,  
25 °C)**

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

Caracas, Octubre 2009

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

**“ESTUDIOS DE LA HIDRÓLISIS Y LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS ÁCIDOS OXÁLICO Y MALÓNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA (NaCl 1,0 M, 25 °C)”**

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

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor UCV)

---

Dr. Vito R. Lubes  
(Tutor USB)

---

Dr. Manuel Caetano  
(Jurado)

---

Dr. Lorenzo Echevarria  
(Jurado)

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

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

**“ESTUDIOS DE LA HIDRÓLISIS Y LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS ÁCIDOS OXÁLICO Y MALÓNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA (NaCl 1,0 M, 25 °C)”**

el Br. Jorge L. Peñuela M.; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Universidad Simón Bolívar (USB), bajo nuestra dirección durante el año 2009 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2009

---

Dra. Mary Lorena Araújo Freschi (Tutor)

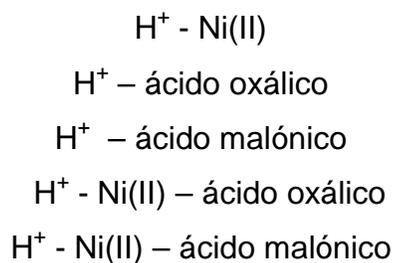
---

Dr. Vito Lubes (Tutor)

## RESUMEN

La investigación llevada en este Trabajo Especial de Grado versó, sobre el estudio de la formación de los complejos formados entre el níquel divalente y los ligandos ácido oxálico y ácido malónico, además el estudio de la hidrólisis del Ni(II) en NaCl 1,0 M a 25 °C, no reportada en la bibliografía .

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



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 y LETAGROP/FONDO, obteniéndose la constante de estabilidad  $\beta_{pqr}$  del complejo  $\text{Ni(OH)}_2$  , además los valores de  $pK_a$  para los ligandos y sus constantes de estabilidad  $\beta_{Pqr}$  . También se obtuvieron las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de los complejos (p, q, r), de los sistemas  $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido oxálico}$  y  $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido malónico}$

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

**Tabla a.** Constante de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$ , para el sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II), obtenida en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-17,02(2)
Dispersión ( $\sigma(\text{Z}_\text{B})$ )	0,067

**Tabla b.** Complejos obtenidos con sus constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para los sistemas:  $\text{H}^+$  - Ni(II),  $\text{H}^+$  - ácido oxálico y  $\text{H}^+$  - ácido malónico,  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido oxálico y  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido malónico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacciones	Ni(II) – ácido oxálico		Ni(II) – ácido malónico	
	$\log \beta_{\text{Z}_\text{B}}$	$\log \beta_{\text{Z}_\text{Bfondo}}$	$\log \beta_{\text{Z}_\text{B}}$	$\log \beta_{\text{Z}_\text{Bfondo}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiHC}]^+ + \text{H}^+$	3,41(2)	3,41(2)	3,64(5)	3,64(5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiC}] + 2\text{H}^+$	0,96(2)	0,96(3)	1,19(3)	1,19(3)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiCOH}] + 3\text{H}^+$	-8,49(6)	-8,48(6)	-3,12(4)	-3,12(4)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiC}_2]^{2-} + 4\text{H}^+$	-0,78(1)	-0,77(3)	-	-
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{OH})_2\text{C}]^{2-} + 4\text{H}^+$	-	-	-12,0(1)	-12,0(1)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{B}) / \sigma(\text{Z}_\text{Bfondo})$	0,033	0,035	0,075	0,075
Reacciones	$\log \beta$	$pK_a$	$\log \beta$	$pK_a$
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{HC}^- + \text{H}^+$	3,543(5)	1,098	4,968(3)	2,576
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{C}^{2-} + 2\text{H}^+$	4,641(5)	4,641	7,544(5)	7,544
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{C})$	0,007	-	0,006	-

## ÍNDICE

SÍMBOLOS .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1. Generalidades del Níquel.....	3
1.2. Química del níquel divalente, $d^8$ .....	7
1.3. Química de los ligandos ácido oxálico y ácido malónico.....	9
1.3.1. Acido oxálico .....	11
1.3.2. Acido malónico.....	14
1.4. Complejos de Ni(II) con el ácido oxálico y con el ácido malónico .....	16
1.4.1. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico .....	16
1.4.2. Sistema $H^+$ -Ni(II)-ácido malónico .....	17
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	18
2.1. Ley de acción de masas.....	19
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad .....	19
3. OBJETIVOS .....	20
3.1. Objetivo general .....	21
3.2. Objetivos específicos .....	21
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida.....	23
4.1.1. Reactivos .....	23
4.1.2. Disoluciones.....	23
4.1.3. Instrumentos de medida.....	24
4.2. Medidas de $emf(H)$ .....	25
4.3. Procedimiento de medida.....	26
4.4. Tratamiento de los datos.....	27
4.5. Procedimiento para la determinación de Ni (II) .....	29
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	30
5.1. Determinación de los parámetros $E_0$ y $J$ .....	31
5.2. Hidrólisis del Ni(II) en NaCl 1,0 M a 25 °C ..	33
5.3. Sistemas $H^+$ – ácido oxálico y $H^+$ – ácido malónico .....	36
5.3.1. Sistema $H^+$ – ácido oxálico ( $H_2C$ ).....	36
5.3.2. Sistema $H^+$ – ácido malónico ( $H_2C$ ).....	39
5.4. Sistemas $H^+$ – Ni(II) – ácido oxálico y $H^+$ – Ni(II) – ácido malónico.....	42
5.4.1. Sistema $H^+$ – Ni(II) – ácido oxálico .....	42
5.4.2. Sistema $H^+$ – Ni(II) – ácido malónico.....	47
6. CONCLUSIONES.....	53
7. RECOMENDACIONES .....	55
8. BIBLIOGRAFÍA .....	57
9. ANEXOS .....	61

## SÍMBOLOS

<b>H, B, C</b>	Concentraciones totales (analíticas) de $H^+$ , $Ni^{2+}$ , ligando ( $H_2C$ )
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de $H^+$ , metal, ligando
$\beta_{pqr}$	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Ni)_q(H_2C)_r^{p+q+r}$ , brevemente (p, q, r)
$c_{pqr}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila [4]
$E_0$	Potencial estándar (mV)
EV	Electrodo de vidrio, pila [4]
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (NaCl 1,0 M; HCl 0,1 M)
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila [4]
{mi}	Medio iónico inerte NaCl 1,0 M
M	mol/L
mM	milimol/L
ns, np	nº de experimentos, nº de puntos en un experimento
nk	nº de complejos
pH	$-\log h$
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte (NaCl 1,0 M; KOH 0,1 M)
Pila [4]	REF// <b>S</b> / EV
REF	Semipila de referencia, pila [4]
$\sigma$	Dispersión = $\sqrt{U/(ns \cdot np - nk)}$
<b>S</b>	Disolución problema en la celda de reacción, pila [4]
<b>T</b>	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
$Z_C$	Nº medio de $H^+$ disociados por mol de ligando ( $H_2C$ )
$Z_B$	Nº medio de $H^+$ disociados por mol de metal ( $Ni^{2+}$ )

## 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 (alfa-níquel). El níquel es levemente ferromagnético. La masa atómica del níquel presente en la naturaleza es 58,71. 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.



**Figura 1.** Ni metálico.<sup>1</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.

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	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
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 Ni es empleado fundamentalmente en aleaciones duras, maleables y resistentes a la corrosión (81%), para niquelados y plateados (11%), para monedas, catalizadores, instrumental químico y equipos de laboratorio, en pilas termoeléctricas, acumuladores de níquel-cadmio y sustancias magnéticas.<sup>3</sup>

El níquel se encuentra en la naturaleza formando silicatos, óxidos, sulfuros, sulfatos, etc. La Garnierita (Ni,Mg)<sub>6</sub>[(OH)<sub>8</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>], **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>4</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>4</sup>

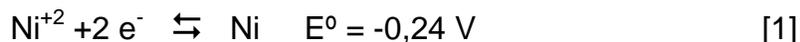
El níquel es el 28º elemento más común. Constituye el 0.008%P de la corteza terrestre. Se supone que el núcleo de la Tierra contiene grandes cantidades de este elemento. El níquel no se encuentra en la naturaleza como mineral puro excepto en los meteoritos.

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

Se obtiene mediante procesos muy diversos, según la naturaleza de la mena y los futuros usos. 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>

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 (p. ej., 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.

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.

La formación de especies mononucleares de  $Ni^{2+}$  se encuentra reportada en la **tabla 2**.

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

Condiciones	Log $\beta_{pqr}$			Referencia
	$NiOH^+$	$Ni(OH)_2(ac)$	$Ni(OH)_3^-$	
0,25 M – 1,0 M $NaClO_4$ / ?	-9,76	-	-	5
1,5 M $KNO_3$ / 20°C	-10.18	-	-	6
3,00 M $NaClO_4$ / 25 °C	-10?	-	-	7
3,00 M $KCl$ / 25 °C	<-10.5	-	-	8
$I = 0$ / 25 °C (medidas de solubilidad)	-	-17,19	-4.22	9

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

Además de las especies mononucleares el níquel presenta especies polinucleares, las cuales se presentan en la **tabla 3**, la cual reúne toda la información concerniente a las hidroxoespecies polinucleares del  $Ni^{2+}$ .

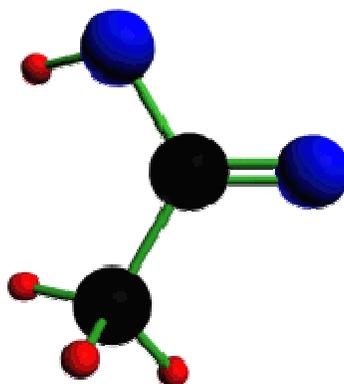
**Tabla 3.** Productos de hidrólisis del  $\text{Ni}^{2+}$  (complejos polinucleares) reportados en la bibliografía a 25 °C.

<b>Log <math>\beta_{pq}</math></b>			
<b>Medio</b>	<b><math>\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}</math></b>	<b><math>\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}</math></b>	<b>referencia</b>
3,00 M $\text{NaClO}_4$	<-9,5	-27,37	7
3,00 M $\text{NaCl}$	-9,3	-28,42	7
3,00 M $\text{NaCl}$	<-10,5	-28,55	8
1,5 M $\text{NaClO}_4$	-	-27,03	10
3,00 M $\text{LiClO}_4$	-	-27,32	11
3,00 M $\text{LiClO}_4$ / 0,1 mol fracción molar en dioxano	-	-27,11	11
3,00 M $\text{LiClO}_4$ / 0,2 mol fracción molar en dioxano	-	-27,04	11

Se observa buena concordancia en los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes condiciones de medida.

### 1.3. Química de los ligandos ácido oxálico y ácido malónico

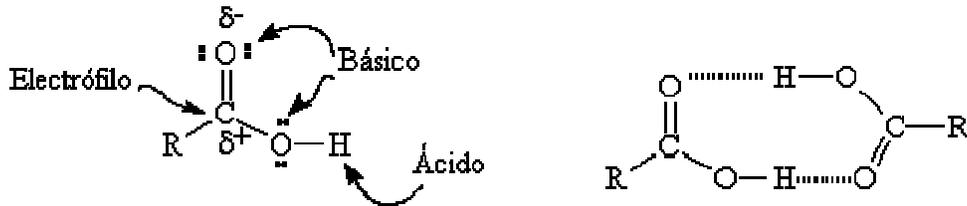
Los **ácidos carboxílicos** constituyen un grupo de compuestos que se caracterizan porque poseen un grupo funcional llamado **grupo carboxilo** o **grupo carboxi** ( $-\text{COOH}$ ); se produce coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ). Se puede representar como  $\text{COOH}$  ó  $\text{CO}_2\text{H}$ , **figura 3**.<sup>12</sup>



**Figura 3.** Estructura representativa de un ácido carboxílico.<sup>12</sup>

Dado que el grupo funcional ácido carboxílico está relacionado estructuralmente con las cetonas y con los alcoholes, podría esperarse ver algunas propiedades familiares a ellos. En efecto, los ácidos carboxílicos son similares a las cetonas y a los alcoholes en algunos aspectos, aunque también tienen grandes diferencias. Como en las cetonas, el carbono carboxílico tiene hibridación  $sp^2$ , con ángulos de enlace de  $120^\circ$  aproximadamente. Al igual que los alcoholes, los ácidos carboxílicos están fuertemente asociados por puentes de hidrógeno entre las moléculas. Este hecho hace que los ácidos carboxílicos tengan un punto de ebullición bastante alto con respecto a los alcoholes de peso molecular comparable.<sup>13</sup>

En la **figura 4**, se muestra en forma esquemática las propiedades ácido base de los ácidos carboxílicos.



**Figura 4.** Representación esquemática de las propiedades ácido base de los ácidos carboxílicos.<sup>12</sup>

Estos compuestos se pueden disociar en agua para dar lugar a un protón y a un ión carboxilato. En los ácidos carboxílicos más simples, los valores de  $pK_a$  están alrededor de cinco. La acidez se debe a la deslocalización de la carga que permite que el ión carboxilato sea estable.<sup>13</sup>

Además de los ácidos carboxílicos monopróticos, existen también aquellos que poseen dos grupos carboxílicos; estas especies se denominan ácidos dicarboxílicos o diácidos.<sup>22</sup>

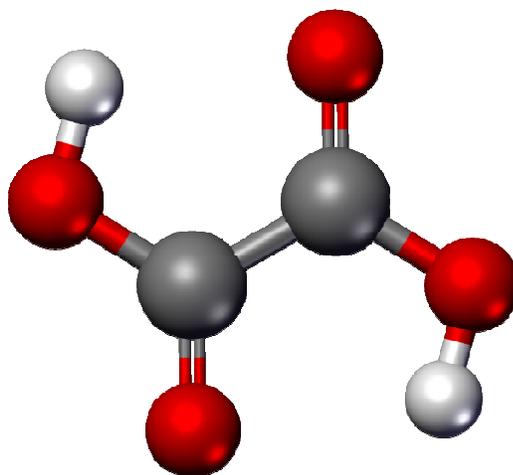
Los diácidos poseen dos constantes de disociación:  $pK_1$  para la primera disociación y  $pK_2$  para la segunda, que da lugar a un dianión. El segundo grupo carboxílico siempre tiene menos carácter ácido que el primero, ya que se necesita una energía adicional para obtener una segunda carga negativa próxima a la primera.<sup>22</sup>

Los sustituyentes adicionales, provocan que el ácido carboxílico tienda a mostrar propiedades químicas únicas. Un sustituyente atractor de electrones estabiliza la base

conjugada del ácido, con lo cual su valor de  $K_a$  aumenta con respecto al ácido carente del grupo funcional.<sup>22</sup>

### 1.3.1. Acido oxálico

El ácido oxálico o también conocido como ácido etanodióico, es el diácido orgánico más simple que existe; de masa molecular: 90,03, punto de fusión: 189,5 °C; 101,5 (hidratado), punto de ebullición: 157 °C (sublimación). Es un ácido fuerte en su primer etapa de disociación debido a la proximidad del segundo grupo carboxílico. En la **figura 5**, se muestra la estructura de éste ácido.



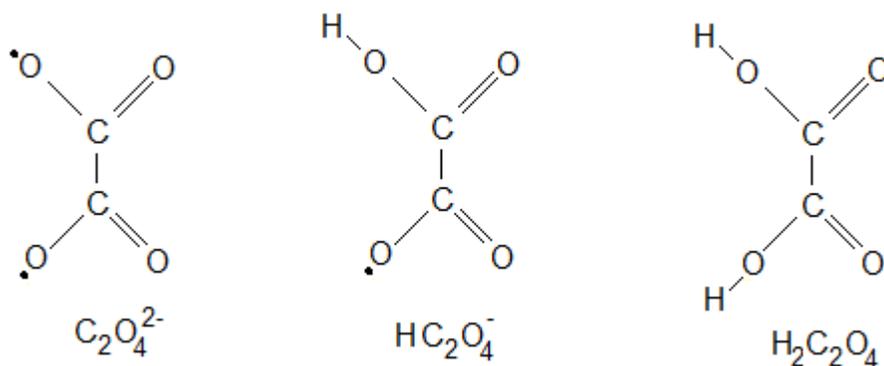
**Figura 5.** Estructura representativa del ácido oxálico.<sup>12</sup>

Como ya se dijo es un ácido orgánico relativamente fuerte, (10000 veces más fuerte que el ácido acético). El di-anión, conocido como oxalato, es también un buen agente reductor así como un excelente ligando en la química de coordinación. Muchos iones metálicos forman precipitados insolubles con oxalato, un ejemplo prominente que puede ser observado es el oxalato calcio, que es el componente primario de la clase más común de piedra de riñones.

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.

El ácido oxálico es moderadamente tóxico ( $LD_{50}$  rata = 375 mg/kg) 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.<sup>14</sup>

El ión oxalato se comporta como un ligando bidentado. Los átomos de carbono se encuentran unidos entre si 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 6.**<sup>15</sup>



**Figura 6.** Especies del sistema  $H^+$  - oxalato.<sup>15</sup>

Las propiedades ácido-base del ácido oxálico fueron estudiadas por primera vez en 1936 por Britton y Janet.<sup>16</sup> Posteriormente, muchos investigadores se han ocupado

del estudio de este sistema, tanto por medidas de fuerzas electromotrices, como por calorimetría,<sup>17</sup> llegando a la conclusión de que en solución el ión  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  puede tomar uno o dos protones para formar el ión  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  y el ácido oxálico  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

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

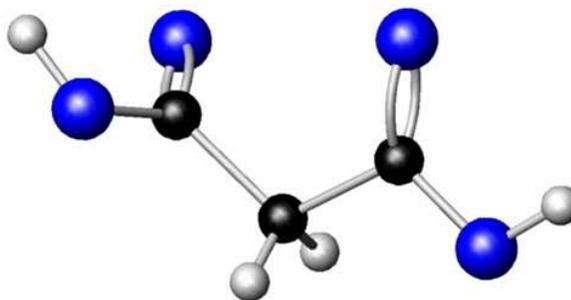
La **tabla 4**, reúne las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

**Tabla 4.** Constantes de acidez del sistema  $\text{H}^+$ -ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.

Condiciones	$\log \beta_{\text{p0r}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\log \beta_{\text{p0r}} \text{HC}_2\text{O}_4^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Referencia
NaCl 0,15M / 25°C	3,76	-	<b>18</b>
NaCl ? / 25°C	4,275	5,55	<b>19</b>
NaCl 0,50M / 25°C	3,60	4,76	<b>20</b>
NaCl 1,0M / 25°C	3,52	4,41	<b>21</b>
NaCl 0,15M 37°C	3,755	5,16	<b>22</b>
NaCl 0,50M /25°C	4,05	6,01	<b>20</b>
NaCl 0,68M/ 25°C	3,58	-	<b>23</b>

### 1.3.2. Acido malónico

El **ácido malónico** (nombre IUPAC: **ácido propanodióico**) es un ácido con estructura  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , **figura 7**. A la forma ionizada del ácido malónico así como a sus ésteres y sales se les conoce como **malonatos**.<sup>15</sup>



**Figura 7.** Estructura representativa del ácido malónico.<sup>15</sup>

Su nombre deriva de la palabra latina malum que significa manzana. La sal cálcica del ácido malónico se encuentra en la raíz de remolacha.

El ácido malónico inhibe a la succinato deshidrogenasa en el ciclo del ácido cítrico. Su fórmula condensada es,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ , su masa molecular 104,06 g/mol. Tiene importancia a causa de su amplio uso en las síntesis orgánicas, puesto que tiene propiedades análogas a las del acetonato de etilo. Cuando el ácido malónico se calienta por encima de su punto de fusión, pierde uno de sus grupos carboxílicos, que se descompone con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , este proceso se llama descarboxilación.

La **tabla 5**, reúne las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

**Tabla 5.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$ -ácido malónico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.

<b>Condiciones</b>	<b><math>\log \beta_{p0r}</math> <math>C_3H_4O_4 - C_3H_3O_4^-</math></b>	<b><math>\log \beta_{p0r}</math> <math>C_3H_3O_4^- - C_3H_2O_4^{2-}</math></b>	<b>Referencia</b>
NaCl 0,50M / 25°C	4,80	7,18	<b>24</b>
NaCl 0,50M / 25°C	5,06	7,63	<b>20</b>
NaCl 1,00M / 25°C	4,97	7,68	<b>25</b>
NaCl 0,15M / 37°C	5,238	7,882	<b>22</b>

## 1.4. Complejos de Ni(II) con el ácido oxálico y con el ácido malónico

### 1.4.1. Sistema H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido oxálico

La **tabla 6**, reúne las constantes de formación, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema H<sup>+</sup>-Ni<sup>2+</sup>-C<sup>2-</sup>.

**Tabla 6.** Constantes de formación, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema H<sup>+</sup>-Ni<sup>2+</sup>-ácido oxálico.

Condiciones	log $\beta_{0qr}$ [BC]	Referencia
NaClO <sub>4</sub> 1,00M, 25°C	3,7	<b>26</b>
KNO <sub>3</sub> 0,1 M, 25 °C	4,432	<b>27</b>
NaCl 0,5 M, 25°C	4,05	<b>20</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 20°C	3,83	<b>28</b>

Más recientemente Baeyens y col.,<sup>29</sup> reportaron las constantes de formación de complejos Ni-ox, empleando medidas de intercambio iónico en NaClO<sub>4</sub> 0,1M, a 22 °C. Solo reporta la formación de una única especie el complejo BC, con una constante de formación de 3,9(1).

Toda la bibliografía reportada hasta ahora, refiere a la formación de un solo complejo, independiente del medio iónico y no hay reporte de este sistema en medio iónico de NaCl 1,0 M.

### 1.4.2. Sistema H<sup>+</sup>-Ni(II)-ácido malónico

La **tabla 7**, reúne las constantes de formación, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema H<sup>+</sup>- Ni<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>C.

**Tabla 7.** Constantes de formación, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, para el sistema H<sup>+</sup> - Ni<sup>2+</sup>- ácido malónico.

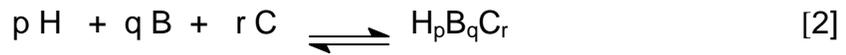
Condiciones	log β <sub>pqr</sub> [HBC <sup>+</sup> ]	Referencia
KNO <sub>3</sub> 0,1 M, 25 °C	4,583	<b>30</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 25°C	3,28	<b>31</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 25°C	3,29	<b>32</b>
Dioxano/agua, 25 °C	5,70	<b>33</b>
NaCl 0,50 M, 25°C	2,74	<b>20</b>
KNO <sub>3</sub> 0,1 M, 25 °C	3,27	<b>34</b>

Toda la bibliografía reportada hasta ahora, refiere a la formación de un solo complejo, independiente del medio iónico y no hay nada reportado de este sistema en medio iónico de NaCl 1,0 M.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

## 2.1. Ley de acción de masas

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



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

## 2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte ( $\text{NaClO}_4$  3,0 M,  $\text{KCl}$  3,0 M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio *iónico*.<sup>35</sup> Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [4],  $\Phi_{pqr} = 1$ .<sup>35</sup>

### 3. OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo general

Determinar mediante medidas de  $emf(H)$ , las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II) y la de los complejos ternarios de los sistemas  $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico y  $H^+$ -Ni(II)-ácido malónico empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.

### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de formación del sistema  $H^+$ -Ni(II) empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido oxálico y ácido malónico empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico, empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido malónico, 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
- ✓ Oxálato de sodio Merck
- ✓ Ácido malónico Merck
- ✓  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Merck
- ✓  $\text{N}_2$  libre de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$
- ✓ Agua tridestilada
- ✓ EDTA Riedel de – Haën
- ✓ Rojo de bromopyrogallol
- ✓  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Riedel de – Haën
- ✓  $\text{NH}_4\text{OH}$  Merck
- ✓  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

### 4.1.2. Disoluciones

**{H}** ≡ disolución de (NaCl, 1,0 M), (HCl, 99,4 mM), por pesada de NaCl y luego agregando la ampolla de HCl, aforando a 1 L en atmósfera de  $\text{N}_2$  y normalizando frente a la disolución **{OH}**.

**{OH}** ≡ disolución de (NaCl, 1,0 M), (KOH, 100,3 mM), igualmente por pesada de NaCl y después agregando la ampolla de KOH, aforando a 1 L en atmósfera de  $\text{N}_2$  y normalizando con ftalato ácido de potasio.

**{Ni<sup>2+</sup>}** ≡ disolución de Ni(II) 23,27 mM se preparó por pesada de la sal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; igualmente por pesada de NaCl (1,0 M) y luego se agregó una alícuota de 5 mL de HCl 1,0 M, se aforo la solución a 500 mL y luego se estandarizó frente a EDTA con rojo de bromopyrogallol como indicador.

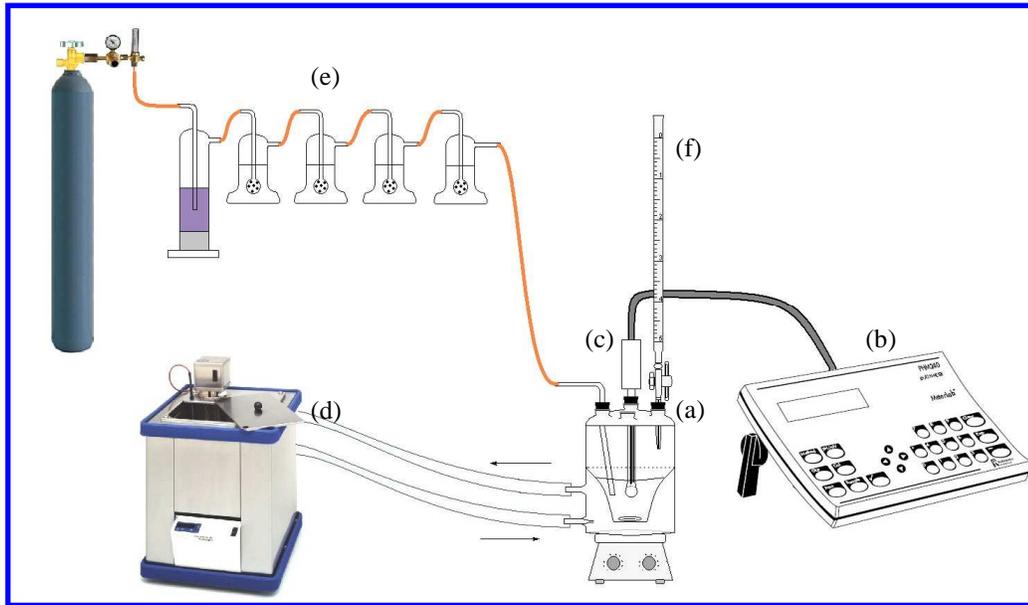
**{H<sub>2</sub>C}** Disolución de ácido malónico (62,5 mM), y NaCl (1,0 M) se preparó a partir del producto comercial recristalizado y seco.

**{C<sup>2-</sup>}** Disolución de oxalato de sodio (62,0 mM), y NaCl (1,0 M) se preparó a partir del producto comercial recristalizado y seco.

#### 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) bomba peristáltica Pharmacia Fine Chemicals Pump P-3
- (e) termostato CES-227
- (f) frascos lavadores de N<sub>2</sub>
- (g) material de volumétrico calibrado

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 8.** <sup>36,37,38</sup>



**Figura 8.** Esquema del sistema de medidas de  $emf(H)$ . (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b)  $pH$ -metro, (c) pila [4], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas  $N_2$ , (f) bureta.<sup>38</sup>

#### 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 determinará mediante la pila [4], donde  $REF = NaCl\ 1,0\ M / NaCl\ 1,0\ M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt$ ;



[4]

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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [4] viene dado por la ecuación [5], siendo  $E_0$  el potencial normal y  $J$ , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [5]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de  $H^+$  [6].<sup>39</sup>

$$h = H + K_W h^{-1} \quad [6]$$

A  $pH < 7$  se tiene que  $h = H$  y la ecuación [5] se transforma en la [7].

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

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [4], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.<sup>40</sup>

### 4.3. Procedimiento de medida

Las medidas se realizan 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  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de Ni(II) en medio ácido, HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y NaCl 1,0 M, con el fin de eliminar  $O_2$ , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la

presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el ambiente de trabajo se mantuvo en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendieron dos etapas. La *etapa 1* consistió en una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [4]. 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*, donde se determinaron las constantes de acidez y de formación para cada especie de los sistemas  $H^+ - Ni(II)$ ,  $H^+ - \text{ácido oxálico}$  ó bien  $H^+ - \text{ácido malónico}$ , como también  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido oxálico}$  y  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido malónico}$ , respectivamente donde 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) serán tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>40</sup>

Para la *etapa 1* se minimizará la función [8] para obtener así los valores definitivos de  $E_0$  y  $J$  de la pila [4].

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

Los datos de la *a etapa 2* serán analizados mediante el programa LETAGROP<sup>40</sup>, minimizando la función [9] donde,  $Z_B (= (H - h) / B)$  y  $Z_C (= (H - h) / C)$

representan el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [9]$$

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2$$

Las variables  $Z_B^*$  y  $Z_C^*$  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

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

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la ecuación [5] 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.

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

#### 4.5. Procedimiento para la determinación de Ni (II)

La determinación de Ni (II) se llevo a cabo mediante titulación directa de la solución de níquel frente a una solución de EDTA (0,01 M) usando rojo de bromopyrogallol como indicador y un buffer (1,0 M de cloruro de amonio - 1,0 M hidróxido de amonio). La solución de indicador fue preparada por disolución de 0,05 g de rojo de bromopyrogallol en 100 mL de etanol/agua al 50% v/v; el viraje de dicho indicador es del color azul a rojo pálido. El buffer fue preparado mezclando 50 mL de solución 1,0 M de cloruro de amonio con 50 mL de disolución 1,0 M hidróxido de amonio. Para llevar a cabo la determinación se colocaron 5 mL de la disolución de Ni(II) en un matraz y se diluyó hasta 80 mL con agua desionizada; luego se añadieron 15 gotas de disolución indicadora y 10 mL de disolución tampón, después se valoró con una disolución de EDTA (0,01 M) hasta que cambio de color. Es importante destacar que la relación estequiométrica empleada entre la EDTA y el Ni(II) fue: 1 mol EDTA :1 mol Ni (II).<sup>41</sup>

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1. Determinación de los parámetros $E_0$ y $J$

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

En la **tabla 8**, se muestra un experimento tipo para la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [4]. Se valoraron  $v_0$  mL de la disolución  $\{H\}$   $H_0$  por adiciones sucesivas de volúmenes de  $v$  mL de la base  $\{OH\}$   $H_T$  mM.

Los datos fueron tratados utilizando la función de Gran  $Y$ , ecuación [12], suponiendo  $J = 0$ , frente al volumen de base añadido ( $v$  mL);

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

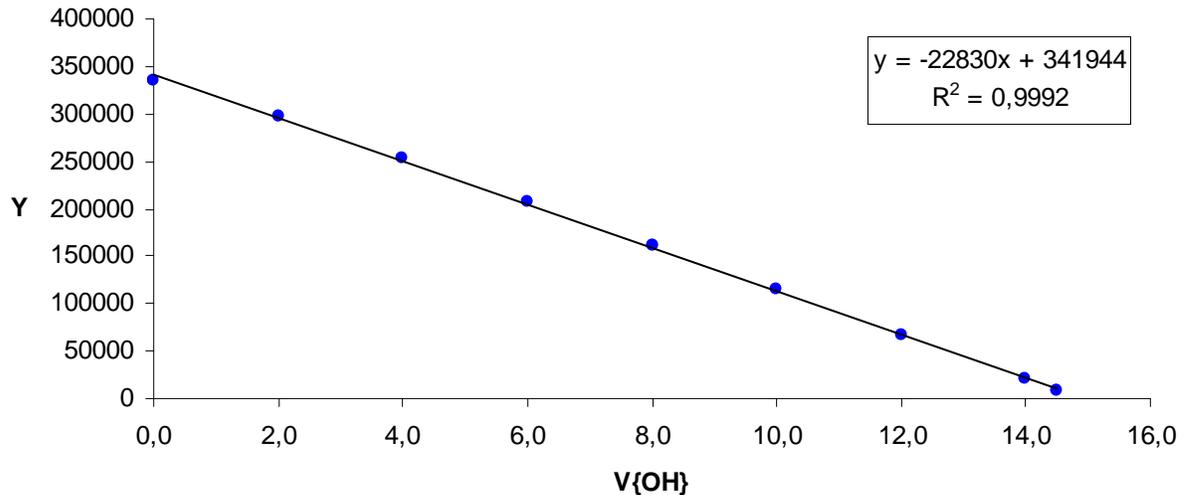
de donde se deduce que  $Y$  viene dado por la ecuación [13].

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

**Tabla 8.** Experimento tipo, para la determinación de  $E_0$  preliminar, en el sistema  $H^+$  - ácido malónico (NaCl 1,0 M a 25°C). Valores de la función  $Y$  obtenidos para cada adición de base correspondiente.

$v \pm 0,1(\text{mL})$ KOH	$E \pm 0,1(\text{mV})$	$Y$
0,0	257,3	335207,484
2,0	251,0	297290,134
4,0	244,1	254010,878
6,0	236,4	208047,499
8,0	227,6	161778,903
10,0	216,8	115499,014
12,0	201,2	67968,9169
14,0	168,0	20051,8566
14,5	144,3	8109,05207

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



**Figura 9.** Gráfica de Gran Y en función del volumen de base {OH} añadido.

De la pendiente de la gráfica, se obtiene el valor  $m = -22830,2059$ ; a partir del cual se calculó el valor de  $E_0$  preliminar, empleando la expresión [14].

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

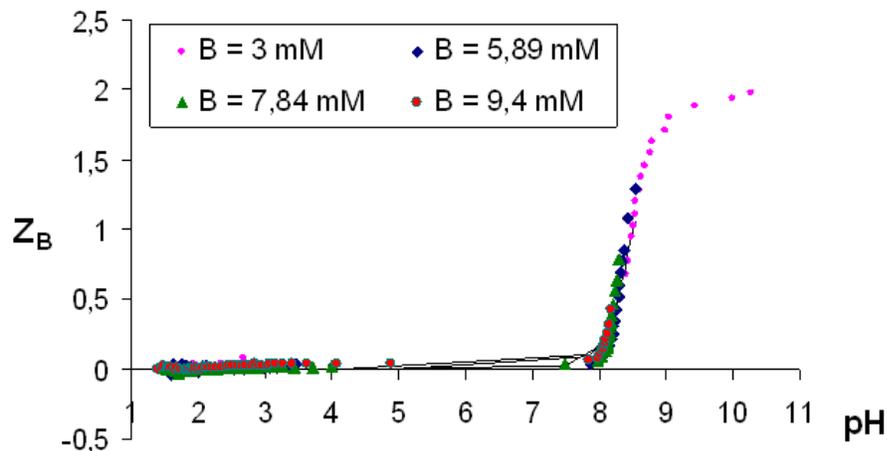
A partir de este valor de  $E_0$  preliminar fueron analizados los datos  $E(v \text{ mL})$ , empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,<sup>40</sup> minimizando la función [8] calculando así los valores de  $E_0$  y J definitivos.

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

Los datos obtenidos del sistema  $H^+$  - Ni(II), fueron analizados empleando el programa LETAGROP<sup>40</sup> con el nivel de reacciones [15], minimizando la función [9].



La **figura 10** muestra los resultados obtenidos, en términos de  $Z_B(pH)$ , donde  $Z_B$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando, empleando diversas concentraciones de metal **B**.



**Figura 10.** Número medio de  $H^+$  disociados por mol de metal ( $Z_B$ ) en función del  $pH$  para diferentes concentraciones del metal **B**, en NaCl (1,0 M) a 25°C.

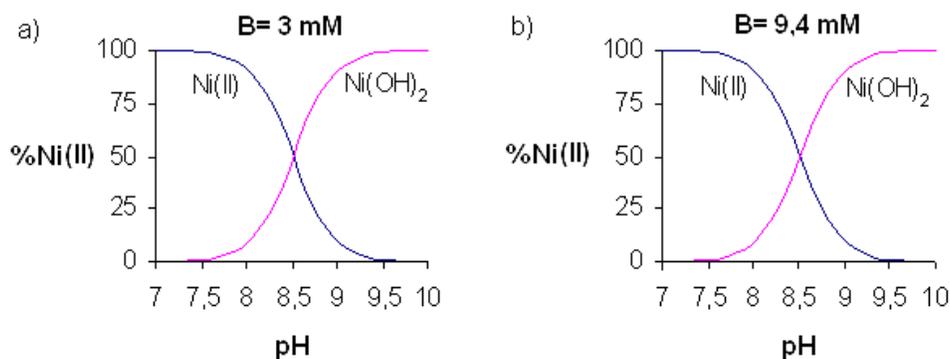
Como es usual, los puntos representan los datos experimentales de las diferentes concentraciones de metal empleadas y la línea trazo continuo fue calculada empleando el valor de  $\beta_{pqr}$  mostrado en la **tabla 9**. Se observa un excelente ajuste de los datos, con el modelo propuesto.

**Tabla. 9.** Constante de formación,  $\log \beta_{pq0}$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II)$ , obtenida en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pq0}$
$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2H^+$	-17,02(2)
Dispersión ( $\sigma(Z_B)$ )	0,067

En la **figura 10**, podemos observar que la curva tiende a valores de  $Z_B = 2$ , correspondiente a la pérdida de dos protones del complejo por cada mol de metal a  $pH$  por encima de 8. Se observa además la superposición de las curvas experimentales para las diferentes concentraciones de metal empleadas, lo que sugiere solo la formación de especies mononucleares, en este caso solo el complejo  $[Ni(OH)_2]$ .

A partir del valor de la constante del complejo  $[Ni(OH)_2]$ , fueron construidos los diagramas de distribución de especies, dados en la **figura 11**, para las concentraciones de metal **B** = 3 y 9,4 mM.



**Figura. 11.** Diagramas de distribución de especies para el sistema  $H^+ - Ni(II)$  para las concentraciones a) **B** = 3mM y b) **B** = 9,4 mM.

De la figura anterior se puede observar, que el complejo  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$  predomina a  $\text{pH} > 8$ , mientras que el  $\text{Ni}^{2+}$  libre, es abundante a  $\text{pH} < 8$ .

La **tabla 10** muestra a modo comparativo los complejos reportados en la bibliografía y el único encontrado en este trabajo.

**Tabla 10.** Productos de hidrólisis del  $\text{Ni}^{2+}$  (complejos mononucleares) reportados en la bibliografía a 25 °C y el obtenido en este trabajo.

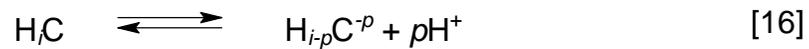
Condiciones	Log $\beta_{pq}$			Referencia
	$\text{NiOH}^+$	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{ac})$	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	
0,25 M – 1,0 M $\text{NaClO}_4$ / ?	-9,76			5
1,5 M $\text{KNO}_3$ / 20°C	-10,18			6
3,00 M $\text{NaClO}_4$ / 25 °C	-10?			7
3,00 M $\text{KCl}$ / 25 °C	<-10,5			8
$I = 0$ / 25 °C (medidas de solubilidad)		-17,19	-4,22	9
<b>NaCl 1,0 M a 25 °C</b>		<b>-17,02(2)</b>		<b>Este trabajo</b>

En este caso se observa que en las condiciones de trabajo empleadas ( $\text{NaCl}$  1,0 M a 25 °C), solo se obtuvo la especie 2:1 y el valor de la constante es similar al reportado por K. Gayer y A. Garret.<sup>9</sup> Se observa una gran controversia en el modelo de especies mononucleares reportadas.

Para el caso de las especies polinucleares, **tabla 3**, reportadas en la bibliografía, éstas no pudieron ser determinadas, debido a las bajas concentraciones empleadas. Estas especies se forman a concentraciones mayores de 100 mM.

### 5.3. Sistemas $H^+$ – ácido oxálico y $H^+$ – ácido malónico

Las constantes de acidez para los sistemas  $H^+$  - ácido oxálico y  $H^+$  - ácido malónico se determinaron mediante la siguiente reacción [16], utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>40</sup>



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

#### 5.3.1. Sistema $H^+$ – ácido oxálico ( $H_2C$ )

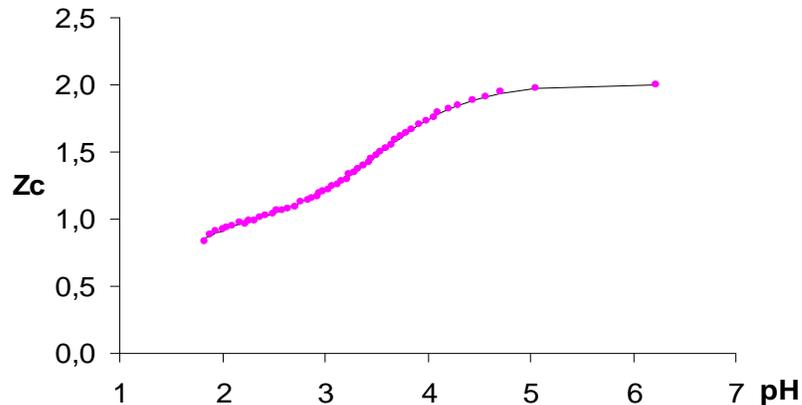
Mediante el análisis de los datos, se calcularon los valores de  $pK_a$  para el sistema  $H^+$  – ácido oxálico, obtenidos en NaCl 1,0 M, 25 °C, la **tabla 11** reúne los resultados obtenidos.

**Tabla 11.** Valores de  $pK_a$ , para el sistema  $H^+$  - ácido oxálico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción		$pK_a$
$H_2C$	$\rightleftharpoons HC^- + H^+$	1,098(5)
$H_2C$	$\rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	4,641(5)
Dispersión $\sigma(Z_C)$		0,007

La **figura 12**, muestra los datos de  $Z_C(pH)$ , donde  $Z_C$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos presentan los datos

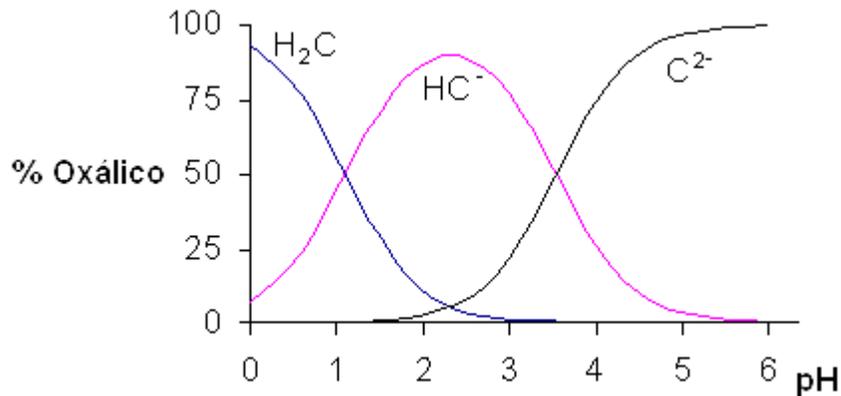
experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 11**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de  $\sigma(Z_C)$  obtenido.



**Figura 12.** Datos de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$ -ácido oxálico (NaCl (1,0 M, 25° C)

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

Empleando los valores de la **tabla 11**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies, **figura 13**.



**Figura 13.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-ácido oxálico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H<sub>2</sub>C, mientras que la especie HC<sup>-</sup>, es la más abundante entre *pH* 0,5 a 5. Por encima de *pH* 3, la especie C<sup>2-</sup> predomina ampliamente. Las intersecciones de las curvas representan los valores de *pK<sub>a</sub>* reportados en la **tabla 11**.

A modo comparativo, la **tabla 12**, reúne los valores del log β<sub>p0r</sub> reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo.

**Tabla 12.** Comparación de las constantes de acidez del sistema  $H^+$ -ácido oxálico, reportadas en la bibliografía en diferentes condiciones, con las obtenidas en este trabajo.

Condiciones	$\log \beta_{por}$ $H_2C - HC^-$	$\log \beta_{por}$ $HC^- - C^{2-}$	Referencia
NaCl 0,15M / 25°C	3,76	-	<b>18</b>
NaCl ? / 25°C	4,275	5,55	<b>19</b>
NaCl 0,50M / 25°C	3,60	4,76	<b>20</b>
NaCl 1,0M / 25°C	3,52	4,41	<b>21</b>
NaCl 0,15M / 37°C	3,755	5,16	<b>22</b>
NaCl 0,50M / 25°C	4,05	6,01	<b>20</b>
NaCl 0,68M / 25°C	3,58	-	<b>23</b>
<b>NaCl 1,0M / 25°C</b>	<b>3,543</b>	<b>4,641</b>	<b>Este trabajo</b>

Al comparar las constantes de formación obtenidas, con las reportadas en la bibliografía, se observan algunas diferencias, atribuido a la escala de actividad y metodología empleada, en cada caso.

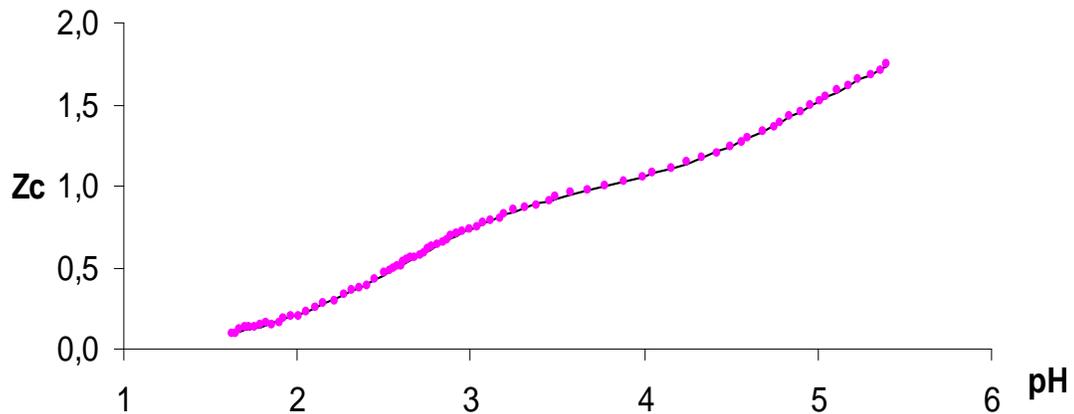
### 5.3.2. Sistema $H^+$ – ácido malónico ( $H_2C$ )

El análisis y de los datos, se realizó similarmente al caso anterior, empleando el programa LETAGROP,<sup>40</sup> la **tabla 13**, muestran los resultados obtenidos para el sistema  $H^+$  - ácido malónico.

**Tabla 13.** Valores de  $pK_a$ , para el sistema  $H^+$  - ácido malónico, en NaCl 1,0 M a 25°C.

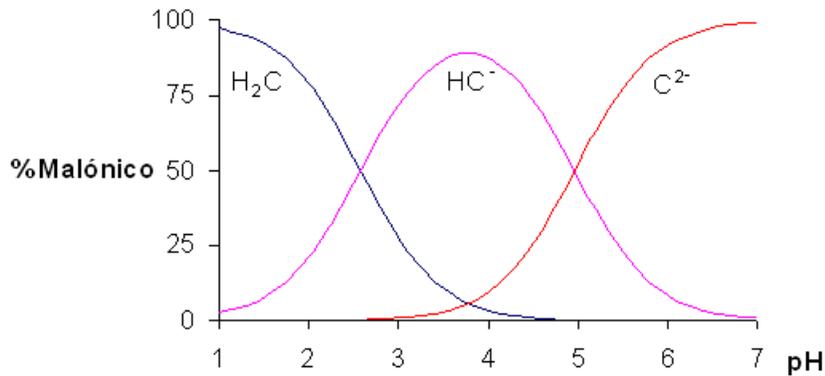
REACCIÓN		$pK_a$
$H_2C$	$\rightleftharpoons HC^- + H^+$	2,576(3)
$H_2C$	$\rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	7,544(5)
Dispersión $\sigma(Z_C)$		0,006

La **figura 14**, muestra los datos de  $Z_C(pH)$ , para este sistema. Similarmente al caso anterior los puntos son los datos experimentales y la curva de trazo continuo representa el modelo dado en la **tabla 13**, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, lo cual se ve reflejado en el valor de  $\sigma(Z_C)$  obtenido.

**Figura 14.** Datos de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$ -ácido malónico (NaCl (1,0 M, 25° C)

De la gráfica anterior se deduce, que en el intervalo  $2 < pH < 3$ , los valores de  $Z_C$  tienden a 1, debido a la pérdida de un protón por parte de la especie  $H_2C$ , para formar  $HC^-$ . A  $pH > 4,0$ ,  $Z_C$  tiende a 2, lo que corresponde a la pérdida de dos protones para formar la especie  $C^{2-}$ . El comportamiento de éste ligando es muy similar al del ácido oxálico.

La **figura 15** muestra el diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -ácido malónico. Este diagrama de distribución es muy similar al del sistema  $H^+$ -ácido oxálico.



**Figura 15.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -ácido malónico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

Al igual que en el caso anterior, en la **tabla 14**, se comparan las constantes de formación obtenidas en este trabajo, con las reportadas en la bibliografía, se observan algunas pequeñas diferencias entre los valores, lo cual podría ser atribuido a la escala de actividad y metodología empleada, en cada caso.

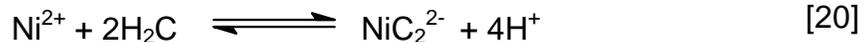
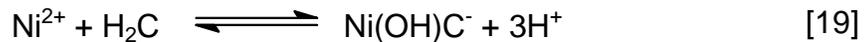
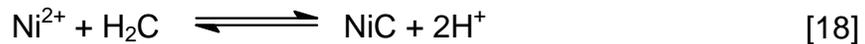
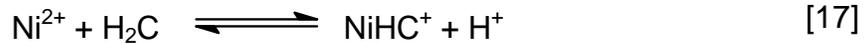
**Tabla 14.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$ -ácido malónico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.

Condiciones	$\log \beta_{pq0}$ $C_3H_4O_4^- - C_3H_3O_4^-$	$\log \beta_{pq0}$ $C_3H_3O_4^- - C_3H_2O_4^{2-}$	Referencia
NaCl 0,50M / 25°C	4,80	7,18	<b>24</b>
NaCl 0,50M / 25°C	5,06	7,63	<b>20</b>
NaCl 1,00M / 25°C	4,97	7,68	<b>25</b>
NaCl 0,15M / 37°C	5,238	7,882	<b>22</b>
<b>NaCl 1,00M / 25°C</b>	<b>4,968(5)</b>	<b>7,544(5)</b>	<b>Este trabajo</b>

## 5.4. Sistemas $H^+ - Ni(II)$ – ácido oxálico y $H^+ - Ni(II)$ – ácido malónico

### 5.4.1. Sistema $H^+ - Ni(II)$ – ácido oxálico

Para el estudio del sistema  $H^+ - Ni(II)$  - ácido oxálico se emplearon los siguientes niveles de reacciones.



Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO.<sup>42</sup>

El programa LETAGROP/FONDO<sup>42</sup> se comenzó a desarrollar hace años en el CES/UCV, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa. Este análisis consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, como es el caso de las reacciones ácido – base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, considerando así solo la parte que interesa, que son las reacciones de formación, de complejo bajo estudio.  $Z_{Bfondo}$ , se calcula y minimiza empleando las ecuaciones [21] y [22].

$$Z_{Bfondo} = (h - H - (\sum \sum p c_{p01} + \sum \sum p c_{por})) / (B - \sum \sum c_{pq0}) \quad [21]$$

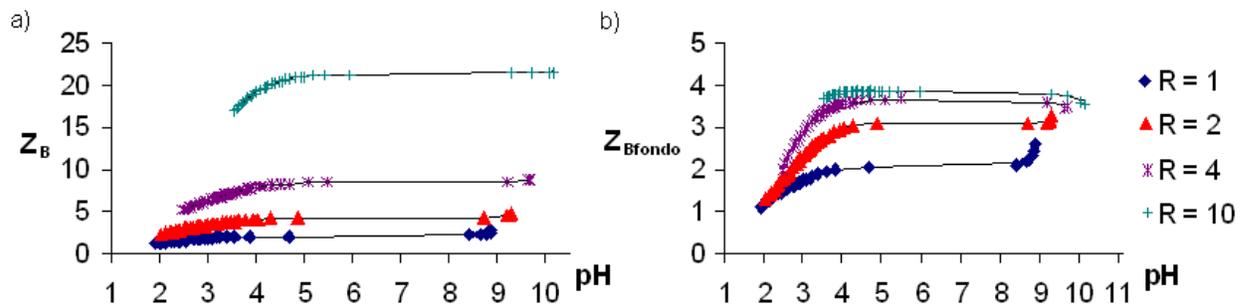
$$U = \sum (Z_{Bfondo} - Z_{Bfondo}^*)^2 \quad [22]$$

En la **tabla 15** se muestra el modelo de especies y los valores de las constantes de formación  $\beta_{pqr}$  obtenidos para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido oxálico.

**Tabla 15.** Constantes de formación,  $\log \beta_{pqr}$  para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido oxálico, en NaCl 1,0 M a 25°C, utilizando las funciones  $Z_B$  y  $Z_{Bfondo}$ .

Reacción	$\text{Log } \beta_{pqr}$ $Z_B$	$\text{Log } \beta_{pqr}$ $Z_B$ fondo
$Ni^{2+} + H_2C \rightleftharpoons NiHC^+ + H^+$	3,41(2)	3,41(2)
$Ni^{2+} + H_2C \rightleftharpoons NiC + 2H^+$	0,96(2)	0,96(3)
$Ni^{2+} + H_2C \rightleftharpoons Ni(OH)C^- + 3H^+$	-8,49(6)	-8,48(6)
$Ni^{2+} + 2H_2C \rightleftharpoons NiC_2^{2-} + 4H^+$	-0,78(1)	-0,77(3)
Dispersión $\sigma(Z_B)$ y $\sigma(Z_{Bfondo})$	0,033	0,035

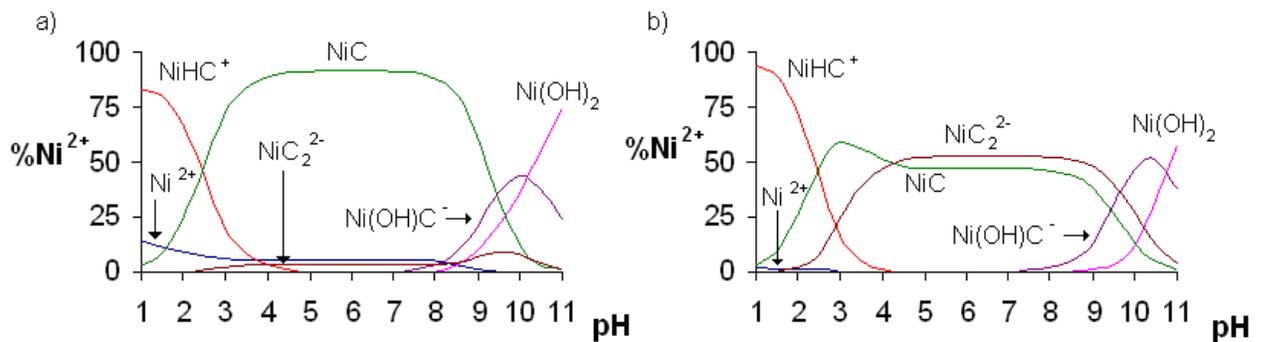
La **figura 16**, muestra los resultados de cada análisis de datos, dados en la tabla anterior, para las diferentes relaciones ligando:metal **R**.



**Figura 16.** a) Datos de  $Z_B$  en función del  $pH$ . b) Datos de  $Z_{Bfondo}$  en función del  $pH$ , para las diferentes relaciones ligando:metal **R**, para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido oxálico

Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, en ambas funciones. La tendencia de las curvas correspondientes a las diferentes relaciones **R** empleadas, es similar en ambos casos, **figuras 16a y 16 b**; lo que sugiere la formación de complejos débiles, tal y como se observa en los valores de las constantes obtenidas para los complejos formados.

Con los valores obtenidos en la **tabla 15**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema, **figuras 17a y 17b**.

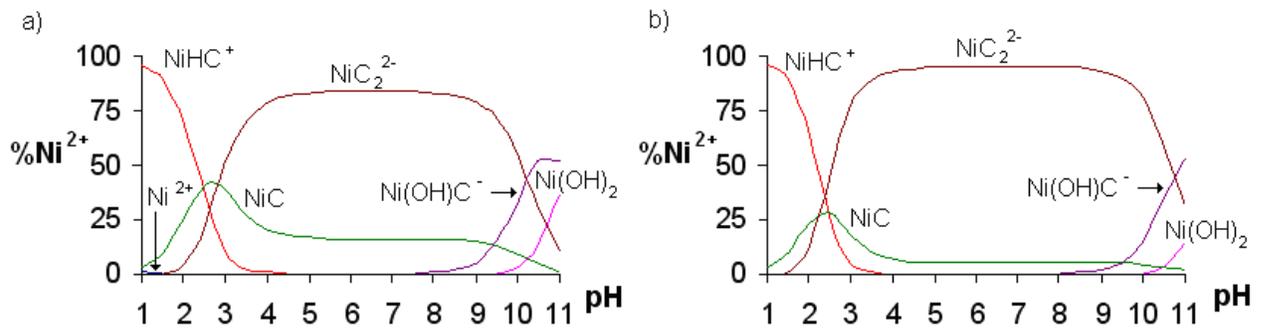


**Figura 17.** Diagramas de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido oxálico (NaCl 1,0 M, 25 °C) a) **B** = 3 mM, **R** = 1, b) **B** = 3 mM, **R** = 2, para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido oxálico.

En las figuras anteriores se puede observar que a medida que se incrementa la relación, **R** se favorece la formación del complejo  $[NiC_2]^{2-}$ , mientras disminuye la proporción del complejo  $[NiC]$ , el cual predomina en el intervalo  $2 < pH < 10$ . La especie ácida  $[NiHC]^+$ , es muy abundante independientemente del incremento del valor de **R**. En el caso de la hidroxoespecie  $[Ni(OH)C]^-$  que predomina a *pH* muy alcalinos, aumenta ligeramente su proporción al aumentar la relación ligando:metal **R**. Finalmente

al aumentar el valor de **R**, disminuye marcadamente la proporción de metal libre, como era de esperarse.

La **figura 18**, muestra ahora el correspondiente diagrama de distribución de especies para las más altas relaciones **R**, 4 y 10.



**Figura 18.** Diagramas de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido oxálico}$  (NaCl 1,0 M, 25 °C) a) **B** = 3 mM, **R** = 4, b) **B** = 3 mM, **R** = 10.

En este caso se observa la gran predominancia del complejo  $[NiC_2]^{2-}$  independientemente de la relación empleada. La especie ácida  $[NiHC]^+$ , es muy abundante independientemente del incremento del valor de **R**. El complejo  $[NiC]$  disminuye ligeramente su proporción favoreciendo la formación de los otros complejos menos ácidos y la hidroxoespecie  $[Ni(OH)C]^-$  mantiene su proporción en detrimento de la hidroxoespecie de Ni(II). A valores de **R** = 10 prácticamente no hay metal libre.

La **tabla 16**, muestra a modo comparativo los modelos y constantes de formación reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

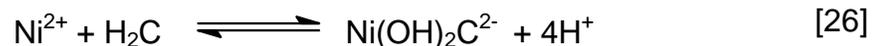
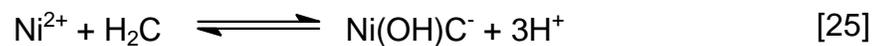
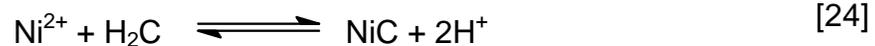
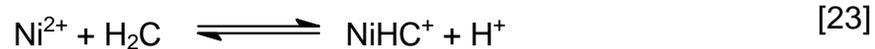
**Tabla 16.** Modelo y constantes de formación,  $\log \beta_{pqr}$  para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido oxálico reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo.

Condiciones	$\log \beta_{pqr}$ [NiHC] <sup>+</sup>	$\log \beta_{pqr}$ [NiC]	$\log \beta_{pqr}$ [NiC <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	$\log \beta_{pqr}$ [Ni(OH)C] <sup>-</sup>	Ref.
NaClO <sub>4</sub> 1,00M, 25°C	-	3,7	-	-	<b>26</b>
KNO <sub>3</sub> 0,1 M, 25°C	-	4,432	-	-	<b>27</b>
NaCl 0,5 M, 25°C	-	4,05	-	-	<b>20</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 20°C	-	3,83	-	-	<b>28</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M, 22°C	-	3,9	-	-	<b>29</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,5 M, 22°C	-	4,4	-	-	<b>29</b>
<b>NaCl 1,00M / 25°C</b>	<b>3,41</b>	<b>0,96</b>	<b>-0,78</b>	<b>-8,49</b>	<b>Este trabajo</b>

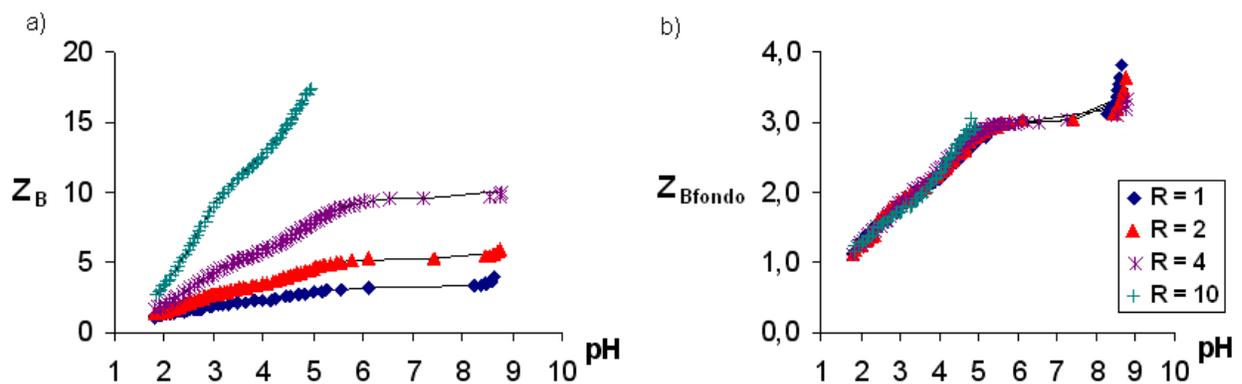
Se observa que en este trabajo se obtuvo un modelo de especies muy diferente al reportado en la bibliografía, excepto para el complejo 1:1 [NiC], sin embargo la constante obtenida es muy diferente a la reportada en los otros trabajos, esto causa incertidumbre y no hay explicación lógica, se sugiere continuar investigando sobre el tema, modificando la metodología experimental para mejorar los datos que permitan determinar un mejor ajuste en el valor de la constante de formación para esta especie.

### 5.4.2. Sistema $H^+$ - Ni(II) - ácido malónico

En el caso del sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido malónico fue empleado el siguiente esquema de reacciones [23-26]. El análisis de los datos similarmente al caso anterior



fueron analizados empleando el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO.<sup>42</sup> minimizando las funciones [9] y [22]. Las gráficas **19a** y **19b**, muestran los datos de  $Z_B$  y  $Z_{Bfondo}$ , para este sistema. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo de especies propuesto y sus respectivas constantes de formación, dadas en la **tabla 17**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo, para ambas minimizaciones.



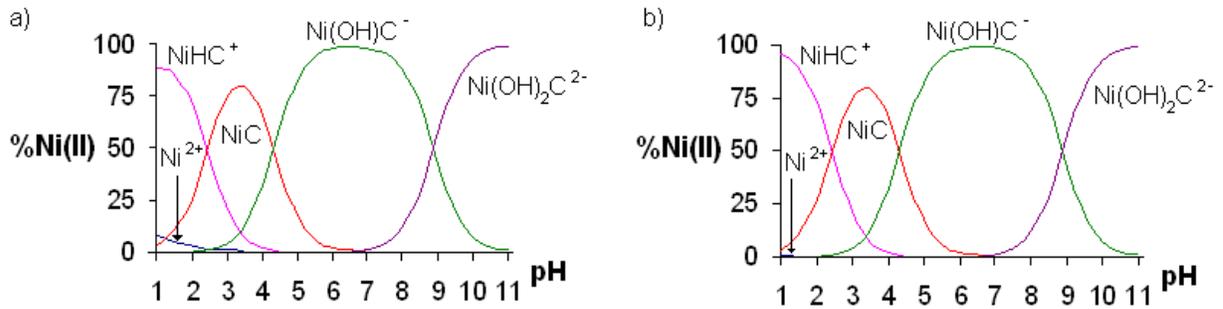
**Figura 19.** a) Datos de  $Z_B$  en función del  $pH$ . b) Datos de  $Z_{Bfondo}$  en función del  $pH$ , para las diferentes relaciones ligando:metal  $R$ , para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido malónico.

**Tabla 17.** Constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para el sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido malónico, en NaCl 1,0 M a 25°C, utilizando las funciones  $Z_{\text{B}}$  y  $Z_{\text{Bfondo}}$ .

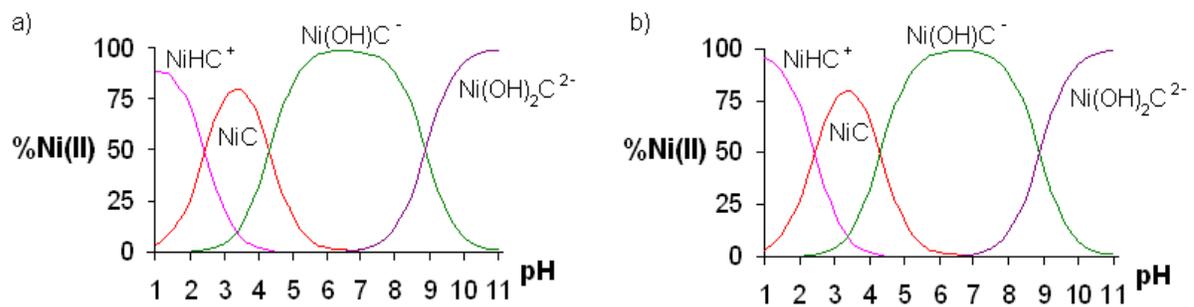
Reacción	$\text{Log } \beta_{\text{pqr}} \text{ } Z_{\text{B}}$	$\text{Log } \beta_{\text{pqr}} \text{ } Z_{\text{B fondo}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{NiHC}^+ + \text{H}^+$	3,64(5)	3,64(5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{NiC} + 2\text{H}^+$	1,19(3)	1,19(3)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)C}^- + 3\text{H}^+$	-3,12(4)	-3,12(4)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2\text{C}^{2-} + 4\text{H}^+$	-12,0(1)	-12,0(1)
Dispersión $\sigma(Z_{\text{B}})$ y $\sigma(Z_{\text{Bfondo}})$	0,075	0,075

En las **figuras 19b**, se observa una superposición de las curvas de las diferentes relaciones **R** empleadas, lo que sugiere que la formación de complejos se hace independiente de la relación ligando:metal empleada.

Similarmente al caso anterior fueron construidos los diagramas de distribución de especies, empleando el modelo y las constantes dadas en la **tabla 17**, para todas las relaciones **R** empleadas, **figuras 20 y 21**.



**Figura 20.** Diagramas de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido malónico (NaCl 1,0 M, 25 °C) a)  $\text{B} = 3 \text{ mM}$ ,  $\text{R} = 1$ , b)  $\text{B} = 3 \text{ mM}$ ,  $\text{R} = 2$ .



**Figura 21.** Diagramas de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido malónico (NaCl 1,0 M, 25 °C) a)  $\text{B} = 3 \text{ mM}$ ,  $\text{R} = 4$ , b)  $\text{B} = 3 \text{ mM}$ ,  $\text{R} = 10$ .

En las figuras anteriores se puede observar la gran predominancia de las hidroespecies  $[\text{Ni}(\text{OH})\text{C}]^-$  y  $[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{C}]^{2-}$ , en el intervalo  $3 < \text{pH} < 11$  al igual que los complejos ácidos  $[\text{NiHC}]^+$  y  $[\text{NiC}]$  abundantes en el intervalo  $1 < \text{pH} < 6$ , todos ellos se hacen independientes del valor de  $\text{R}$ . Finalmente al aumentar el valor de  $\text{R}$ , prácticamente no hay metal libre.

Finalmente la **tabla 18**, muestra a modo comparativo los modelos y constantes de formación reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

**Tabla 18.** Modelo de especies y constantes de formación,  $\log \beta_{pqr}$  del sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido malónico reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo.

Condiciones	$\log \beta_{pqr}$ [NiHC] <sup>+</sup>	$\log \beta_{pqr}$ [NiC]	$\log \beta_{pqr}$ [Ni(OH)C] <sup>-</sup>	$\log \beta_{pqr}$ [Ni(OH) <sub>2</sub> C] <sup>2-</sup>	Ref.
KNO <sub>3</sub> 0,1 M, 25 °C	4,583	-	-	-	<b>30</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 25°C	3,28	-	-	-	<b>31</b>
NaClO <sub>4</sub> 0,10M, 25°C	3,29	-	-	-	<b>32</b>
Dioxano/agua, 25 °C	5,70	-	-	-	<b>33</b>
NaCl 0,50 M, 25°C	2,74	-	-	-	<b>20</b>
<b>NaCl 1,00M / 25°C</b>	3,64	1,19	-3,12	-12,0	<b>Este trabajo</b>

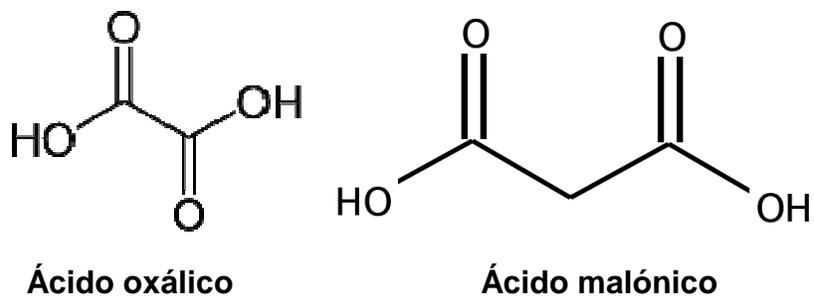
Se observa que en este trabajo se obtuvo un modelo de especies muy diferente al reportado en la bibliografía, similar al caso anterior, excepto para el complejo -1:1:1 [NiHC]<sup>+</sup>. La constante obtenida para este complejo es similar a la reportada en NaClO<sub>4</sub> 0,1 M <sup>31,32</sup>, sin embargo hay controversia en los valores reportados en otras condiciones.

A modo de establecer una comparación interesante entre los complejos formados por el Ni(II) y los ligandos ácido oxálico y ácido malónico, en la **tabla 19**, se reúnen los resultados obtenidos en este trabajo, para ambos sistemas.

**Tabla 19.** Tabla comparativa, complejos obtenidos con sus constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para los sistemas  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido oxálico y  $\text{H}^+$  - Ni(II) - ácido malónico y constantes de acidez de los ligandos ácido oxálico y malónico, obtenidas en este trabajo.

Reacciones	Ni(II) – ácido oxálico		Ni(II) – ácido malónico	
	Log $\beta_{\text{Z}_B}$	Log $\beta_{\text{Z}_{\text{Bfondo}}}$	Log $\beta_{\text{Z}_B}$	Log $\beta_{\text{Z}_{\text{Bfondo}}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiHC}]^+ + \text{H}^+$	3,41(2)	3,41(2)	3,64(5)	3,64(5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiC}] + 2\text{H}^+$	0,96(2)	0,96(3)	1,19(3)	1,19(3)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiCOH}]^- + 3\text{H}^+$	-8,49(6)	-8,48(6)	-3,12(4)	-3,12(4)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{NiC}_2]^{2-} + 4\text{H}^+$	-0,78(1)	-0,77(3)	-	-
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{OH})_2\text{C}]^{2-} + 4\text{H}^+$	-	-	-12,0(1)	-12,0(1)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B) / \sigma(\text{Z}_{\text{Bfondo}})$	0,033	0,035	0,075	0,075
Reacciones	Log $\beta$	pK <sub>a</sub>	Log $\beta$	pK <sub>a</sub>
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{HC}^- + \text{H}^+$	3,543(5)	1,098	4,968(3)	2,576
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{C}^{2-} + 2\text{H}^+$	4,641(5)	4,641	7,544(5)	7,544
Dispersión $\sigma(\text{Z}_C)$	0,007	-	0,006	-

Al comparar los complejos obtenidos entre el Ni(II) con ambos ligandos, **tabla 19**, se observa similitud entre ellos, en particular con las especies  $[\text{NiHC}]^+$ ,  $[\text{NiC}]$  y  $[\text{Ni}(\text{OH})\text{C}]^-$ , también se observan diferencias para con las especies  $[\text{NiC}_2]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{C}]^{2-}$ . Esta similitud y diferencia puede ser atribuida a la longitud de la cadena carbonada del ácido malónico en comparación con el ácido oxálico, **figura 22**, favoreciendo la capacidad coordinante del malónico sobre el oxálico, de allí la formación del hidroxocomplejo  $[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{C}]^{2-}$ .



**Figura 22.** Estructuras esquemáticas del ácido oxálico y ácido malónico.

Los valores de las constantes obtenidas son del mismo orden de magnitud en cada caso.

## 6. CONCLUSIONES

- Mediante las medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ , se lograron obtener las constantes de formación de los hidroxocomplejos de Ni(II) y la de los complejos de los sistemas  $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico y  $H^+$ -Ni(II)-ácido malónico en solución acuosa de NaCl 1,0 M a 25 °C, utilizando como herramienta los programas LETAGROP y LETAGROP/FONDO.
- Se logró determinar la constante de formación de la única especie encontrada del sistema  $H^+$ -Ni(II) empleando medidas de  $emf(H)$ ;  $[Ni(OH)_2]$   $\text{Log } \beta_{pq} = -17,02(2)$ .
- Se lograron determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido oxálico y ácido malónico, siendo los valores obtenidos muy similares a los reportados por la literatura, siendo estos  $H_2C / HC^-$   $pK_{a1} = 1,098(5)$ ;  $H_2C / C^{2-}$   $pK_{a2} = 4,641(5)$  para el ácido oxálico; y  $H_2C / HC^-$   $pK_{a1} = 2,576(5)$ ;  $H_2C / C^{2-}$   $pK_{a2} = 7,544(5)$  para el ácido malónico.
- Se lograron determinar las constantes de formación de complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico, empleando medidas de  $emf(H)$  obteniendo los siguientes complejos  $[NiHC]^+$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = 3,41(2)$ ),  $NiC$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = 0,96(2)$ ),  $[Ni(OH)C]^-$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = -8,49(6)$ ) y  $[NiC_2]^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = -0,78(1)$ )
- Se lograron determinar las constantes de formación de complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido malónico, empleando medidas de  $emf(H)$  obteniendo los siguientes complejos  $[NiHC]^+$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = 3,64(5)$ ),  $NiC$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = 1,19(3)$ ),  $[Ni(OH)C]^-$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = -3,12(4)$ ) y  $[Ni(OH)_2C]^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{pqr} = -12,0(1)$ ).
- Para el caso del ácido oxálico, se obtuvo una constante de formación para el complejo  $[NiC]$  muy diferente a la reportada en la bibliografía, creando controversia con los valores reportados en otras condiciones.

## 7. RECOMENDACIONES

Para futuras determinaciones de estos sistemas sería recomendable lo siguiente:

- Estudiar la hidrólisis del Ni(II), en diferentes rangos de  $pH$  empleando medidas de UV/Vis.
- Emplear rango de concentraciones mayores de Ni(II) para confirmar la existencia del resto de las especies reportadas en la bibliografía, como por ejemplo el tetrámero  $[Ni_4(OH)_4]^{+4}$ , entre otras empleando medidas de UV/Vis.
- Reestudiar el sistema  $H^+$  -Ni(II)-ácido oxálico empleando otros métodos de medida, relaciones y concentraciones diferentes ligando:metal, con el objeto de mejorar el valor de la constante del complejo  $[NiC]$  en medio ácido.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Mary E. Weeks, *Historia de los Elementos Químicos*, Imprenta Clarasó, Villarroel, 17, Barcelona (1949).
2. F. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 5ª Ed., Limusa, México (1988).
3. John Emsley, Nature's Building Blocks.  
<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ni.htm>. (Nov. 2008).
4. Mottana, A., R. Crespi y G. Liborio, *Minerales y Rocas, guías de la naturaleza*. Barcelona, Editorial GRIJALBO, 608 p. (1999).
5. Bolzan J.A. , *An. Asoc. Quim. Argent.* 52, 183 (1964)
6. Perrin D.D, *J. Chem. Soc.*, 3644 (1964).
7. Burkov K.A, *Acta Chem. Scand*, 19, 14 (1965).
8. Ohtaki H., Biederman G., *Bull. Chem.Soc.Japan*, 44,1822,(1971).
9. K. Gayer, A. Garret, *J. Am., Chem. Soc*, 71, 2973 (1949).
10. Kolski G.B, N.K. Kildahl, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211 (1969).
11. Kawai T., Otsuka H., Ohtaki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753 (1973).
12. T.W.G. Solomons, *Química Orgánica*, Limusa, México (1987).
13. Wade, L.G. *Química Orgánica*. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
14. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7º ed., Barcelona, España (1983).

15. M. Fox, *Química Organica*, Ed. Prentice Hall, México (1989).
16. H.T.S. Britton, Maurice E. D. Jarrett, *J. Chem. Soc.*, 1489 (1936).
17. L.G. Sillén, A. Martell, *Stability Constants*, Londres (1964).
18. S. Glab, M. Maj-Zurawska et al; *Anal.Chim.Acta*, 273, 493 (1993).
19. Kettler R., D. Palmer, D. Wesolowski, *J.Solution Chem.*, 20, 905 (1991).
20. Fuentes J., R. Rebozo, A. Rodriguez; *Polyhedron*, 8, 1365, 2693 (1989).
21. Cruywagen J., J. Heyns et al, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1857 (1986).
22. Jackson G., A. Cosgrove, *S.Afr.J.Chem.*, 35, 93 (1982).
23. Stanley J., R. Byrne, *Geochim. Cosmo. Acta*, 54, 753 (1990).
24. Astrom O., *Anal.Chim.Acta*, 88, 17 (1977).
25. Burger K., P. Sipos, M. Veber, I. Horvath et al; *Inorg.Chim.Acta*, 152, 233 (1988).
26. Murai R., Kurakane K., Sekine T, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 49, 335 (1976)
27. Azab H., Hassan A, *Monatsh.Chem.*, 124, 267 (1993).
28. Manku G., Bhat A., Jain B, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, 2533 (1969).
29. Baeyens B., Bradbury M.H., Hummel W., *Journal of Solution Chemistry*, vol. 32, No. 4 (2003).

30. Azab H., Hassan A., *Monatsh. Chem.*, 124, 267 (1993).
31. Urbanska J., *Anal. Chim. Acta*, 259, 311 (1992)
32. Ostacoli G., Vanni A., Roletto E., *Gazetta*, 100, 350 (1970).
33. Roletto E., Zelano V., *Ann. Chim. (Rome)*, 68, 631 (1978).
34. Powell J., Johnson D., *J. Chromatography*, 44, 212 (1969).
35. G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
36. A. Serio, *Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
37. F. Rossotti y H. Rossoti, *The Determination of Stability Constants*, Mac Graw Hill, Londres (1961).
38. Y. Hernández, *Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas emf(H) y UV-VIS / EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
39. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
40. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
41. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Quinta edición. Longman Scientific & Technical. Reino Unido (1989).
42. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. Chinea, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).



### 9.1. Tablas de datos para el sistema $H^+$ - Ni(II) en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 20.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	258,2	10,0	217,5
2,0	251,6	12,0	201,8
4,0	244,7	14,0	168,7
6,0	236,9	14,5	140,2
8,0	228,2		

**Tabla 21.-** Valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes

$H_s$	0,0156 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00337 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	34,5 mL
$E_0$ (preliminar)	317,7 mV
$E_0$ (corregido)	318, mV
j	-12,2

**Tabla 22.-** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  - Ni(II) 3mM

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
5,5	-163,0	8,1553	0,2514	0,3293
5,8	-173,3	8,3294	0,5099	0,6106
6,0	-177,6	8,4021	0,6823	0,7611
6,1	-179,3	8,4308	0,7685	0,8244
6,3	-183,0	8,4934	0,9409	0,9665
6,4	-184,3	8,5153	1,0271	1,0171
6,5	-185,7	8,539	1,1132	1,0715
6,6	-186,1	8,5458	1,1995	1,087
6,7	-188,4	8,5847	1,2856	1,1749
6,8	-191,5	8,6371	1,3717	1,2889
6,9	-194,7	8,6912	1,4577	1,3986
7,0	-198,5	8,7554	1,5436	1,5153
7,1	-200,4	8,7875	1,6297	1,5675
7,2	-211,5	8,9752	1,7145	1,7917
7,3	-216,1	9,0529	1,8000	1,8497
7,4	-238,5	9,4316	1,8794	1,972
7,5	-272,0	9,9979	1,9343	1,9979
7,6	-288,1	10,2701	1,9827	1,9994

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

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	259,1	10,0	219,0
2,0	252,5	12,0	204,3
4,0	245,6	14,0	175,7
6,0	238,1	14,5	159,0
8,0	229,1		

**Tabla 24.-** Valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes

$H_s$	0,0226 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00589 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	39,5 mL
$E_0$ (preliminar)	318,1 mV
$E_0$ (corregido)	320,2 mV
j	-18,4

**Tabla 25.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) 5,89mM

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
10,6	-146,3	7,8716	0,0399	0,1014
10,7	-156,4	8,0424	0,083	0,2098
10,8	-161,2	8,1235	0,126	0,291
10,9	-163,3	8,1590	0,1691	0,3341
11,0	-164,8	8,1844	0,2122	0,3679
11,1	-165,7	8,1996	0,2553	0,3894
11,2	-166,7	8,2165	0,2984	0,4144
11,3	-167,9	8,2368	0,3415	0,4459
11,5	-168,9	8,2537	0,4277	0,4734
11,7	-170,9	8,2875	0,5138	0,532
11,9	-171,4	8,2959	0,6000	0,5473
12,1	-173,4	8,3298	0,6862	0,6114
12,3	-174,6	8,3500	0,7724	0,6517
12,5	-175,9	8,3720	0,8586	0,6969
13,0	-180,1	8,4430	1,0740	0,8517
13,5	-185,8	8,5394	1,2894	1,0723

**Tabla 26.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	256,8	10,0	217,9
2,0	251,8	12,0	202,4
4,0	245,2	14,0	170,6
6,0	237,6	14,5	149,8
8,0	228,7		

**Tabla 27.-** Valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes

$H_s$	0,0345 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00784 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	44,5 mL
$E_0$ (preliminar)	317,0 mV
$E_0$ (corregido)	320,7 mV
j	-42,1

**Tabla 28.-** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  - Ni(II) 7,84mM

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
15,4	-123,1	7,4812	0,0384	0,0175
15,5	-152,7	7,9815	0,0671	0,1627
15,6	-155,8	8,0339	0,0958	0,2026
15,7	-158,6	8,0813	0,1245	0,2459
15,8	-160,3	8,1100	0,1532	0,2759
15,9	-161,0	8,1218	0,1820	0,2891
16,0	-161,7	8,1337	0,2107	0,3029
16,1	-162,1	8,1404	0,2395	0,3110
16,2	-163,0	8,1557	0,2682	0,3298
16,3	-163,4	8,1624	0,2969	0,3385
16,4	-163,8	8,1692	0,3257	0,3473
16,6	-165,0	8,1895	0,3832	0,3750
16,9	-166,1	8,2081	0,4694	0,4018
17,2	-167,4	8,2300	0,5556	0,4352
17,5	-168,8	8,2537	0,6419	0,4735
18,0	-170,7	8,2858	0,7856	0,5290

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

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	255,8	10,0	217,2
2,0	251,7	12,0	201,8
4,0	244,7	14,0	170,1
6,0	237,2	14,5	148,5
8,0	228,3		

**Tabla 30.-** Valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes

$H_s$	0,0411 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00940 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	49,5 mL
$E_0$ (preliminar)	316,4 mV
$E_0$ (corregido)	320,4 mV
j	-46,2

**Tabla 31.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) 9,4 mM

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
20,3	-144,9	7,849	0,0601	0,0918
20,4	-153,1	7,9876	0,0816	0,1670
20,5	-155,1	8,0214	0,1031	0,1924
20,6	-156,7	8,0485	0,1247	0,2152
20,7	-157,9	8,0688	0,1462	0,2338
20,8	-158,3	8,0755	0,1678	0,2403
20,9	-159,0	8,0874	0,1893	0,2520
21,0	-159,9	8,1026	0,2109	0,2679
21,2	-161,1	8,1229	0,2540	0,2903
21,5	-162,4	8,1448	0,3186	0,3163
22,0	-164,3	8,1770	0,4264	0,3577

## 9.2. Tablas de datos para el sistema $H^+$ - ácido oxálico en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 32.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,5	10,0	216,5
2,0	251,1	12,0	200,5
4,0	244,1	14,0	163,1
6,0	236,5	14,5	129,0
8,0	227,5		

**Tabla 33.-** Valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes acidas

$H_s$	0,00913 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00697 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	44,5 mL
$E_0$ (preliminar)	317,4 mV
$E_0$ (corregido)	318,1 mV
j	-11,8

**Tabla 34.-** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  - ácido oxálico

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	$Z_c$	$Z_c^*$
0,0	210,8	1,8222	0,8342	0,8596
0,8	207,8	1,8742	0,8836	0,8773
1,6	204,2	1,9365	0,9111	0,8973
2,3	200,5	2,0002	0,9254	0,9164
2,8	197,6	2,0500	0,9380	0,9305
3,3	194,4	2,1049	0,9511	0,9454
3,8	191,0	2,1631	0,9720	0,9607
4,2	187,4	2,2246	0,9678	0,9762
4,5	185,0	2,2656	0,9858	0,9864
4,8	181,9	2,3184	0,9892	0,9995
5,1	179,1	2,3661	1,0110	1,0112
5,4	175,9	2,4206	1,0305	1,0248
5,7	171,7	2,4920	1,0380	1,0429
5,9	169,4	2,5311	1,0597	1,0532
6,1	166,1	2,5872	1,0682	1,0684
6,3	162,6	2,6466	1,0803	1,0853
6,5	158,5	2,7162	1,0915	1,1063
6,7	155,6	2,7653	1,1235	1,1221

Continuación Tabla.34.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
6,9	151,1	2,8416	1,1434	1,1484
7,0	148,7	2,8823	1,1549	1,1633
7,1	146,3	2,9229	1,1681	1,1790
7,2	145,1	2,9433	1,1918	1,1870
7,3	142,7	2,9839	1,2075	1,2037
7,4	140,0	3,0296	1,2228	1,2234
7,5	137,4	3,0736	1,2403	1,2432
7,6	134,8	3,1177	1,2593	1,2639
7,7	132,1	3,1634	1,2790	1,2862
7,8	129,4	3,2091	1,3000	1,3094
7,9	128,1	3,2311	1,3274	1,3209
8,0	125,2	3,2801	1,3493	1,3470
8,1	122,4	3,3275	1,3726	1,3730
8,2	119,6	3,3749	1,3969	1,3996
8,3	116,6	3,4256	1,4214	1,4286
8,4	115,2	3,4493	1,4505	1,4423
8,5	112,2	3,5000	1,4762	1,4718
8,6	109,3	3,5491	1,5029	1,5004
8,7	106,3	3,5998	1,5300	1,5300
8,8	103,2	3,6524	1,5575	1,5603
8,9	101,6	3,6795	1,5876	1,5758
9,0	98,3	3,7353	1,6156	1,6070
9,1	94,9	3,7927	1,6441	1,6383
9,2	91,2	3,8553	1,6727	1,6711
9,3	87,4	3,9195	1,7018	1,7030
9,4	83,3	3,9888	1,7311	1,7353
9,5	78,7	4,0666	1,7605	1,7688
9,6	76,3	4,1072	1,7915	1,7850
9,7	70,9	4,1984	1,8213	1,8184
9,8	64,6	4,3049	1,8513	1,8521
9,9	57,0	4,4334	1,8814	1,8857
10,0	48,6	4,5754	1,9119	1,9149
10,1	40,8	4,7073	1,9430	1,9358
10,2	20,1	5,0572	1,9735	1,9702
10,3	-49,3	6,2304	2,0044	1,9979

### 9.3. Tablas de datos para el sistema $H^+$ - ácido malónico en NaCl 1,0 M a 25°C

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

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,3	10,0	216,8
2,0	251,0	12,0	201,2
4,0	244,1	14,0	168,0
6,0	236,4	14,5	144,3
8,0	227,6		

**Tabla 36.-** Valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes ácidas

$H_s$	0,02316 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00700 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	44,5 mL
$E_0$ (preliminar)	316,9mV
$E_0$ (corregido)	318,4 mV
j	-16,9

**Tabla 37.-** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  - ácido malónico

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	$Z_c$	$Z_c^*$
0,0	222,0	1,6224	0,0961	0,1003
0,5	220,5	1,6483	0,0956	0,1058
1,0	219,1	1,6725	0,1149	0,1112
1,5	217,6	1,6985	0,1274	0,1173
2,0	216,0	1,7260	0,1369	0,1240
2,5	214,2	1,7570	0,1330	0,1320
3,0	212,5	1,7862	0,1486	0,1399
3,5	210,6	1,8188	0,1536	0,1491
4,0	208,5	1,8548	0,1510	0,1600
4,6	206,0	1,8976	0,1644	0,1737
5,0	204,4	1,9249	0,1866	0,1830
5,5	202,0	1,9659	0,1948	0,1975
6,0	199,4	2,0103	0,2028	0,2143
6,5	196,8	2,0547	0,2243	0,2320
7,0	194,0	2,1024	0,2478	0,2522
7,5	191,0	2,1535	0,2751	0,2752

Continuación Tabla.37.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
8,0	187,5	2,2130	0,2958	0,3035
8,5	183,9	2,2742	0,3297	0,3342
8,8	181,7	2,3116	0,3563	0,3537
9,1	178,9	2,3591	0,3706	0,3793
9,4	176,1	2,4066	0,3929	0,4056
9,7	173,5	2,4507	0,4274	0,4306
10,0	170,7	2,4982	0,4632	0,4579
10,2	168,3	2,5389	0,4798	0,4815
10,3	167,2	2,5575	0,4915	0,4924
10,4	166,0	2,5779	0,5023	0,5043
10,5	164,7	2,5999	0,5123	0,5172
10,6	164,0	2,6118	0,5333	0,5241
10,7	162,7	2,6338	0,5449	0,5370
10,8	161,2	2,6592	0,5544	0,5518
10,9	159,8	2,6829	0,5665	0,5656
11,0	158,3	2,7083	0,5784	0,5803
11,1	156,7	2,7354	0,5901	0,5958
11,2	155,9	2,7490	0,6128	0,6035
11,3	154,2	2,7778	0,6251	0,6197
11,4	152,5	2,8065	0,6386	0,6358
11,5	150,7	2,8370	0,6523	0,6525
11,6	148,8	2,8692	0,6663	0,6698
11,7	147,9	2,8844	0,6905	0,6779
11,8	145,9	2,9183	0,7054	0,6956
11,9	143,7	2,9555	0,7200	0,7145
12,0	141,4	2,9944	0,7354	0,7337
12,1	139,0	3,0350	0,7515	0,7530
12,2	136,5	3,0773	0,7684	0,7724
12,3	133,9	3,1213	0,7861	0,7918
12,4	131,0	3,1704	0,8038	0,8123
12,5	129,5	3,1957	0,8292	0,8226
12,6	126,2	3,2516	0,8476	0,8441
12,7	122,7	3,3108	0,8668	0,8656
12,8	118,6	3,3801	0,8859	0,8891
12,9	114,3	3,4530	0,9064	0,9122
13,0	111,9	3,4935	0,9329	0,9243
13,1	106,8	3,5797	0,9545	0,9489
13,2	101,3	3,6727	0,9774	0,9740
13,3	95,2	3,7758	1,0013	1,0009

Continuación Tabla.37.				
Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
13,4	88,8	3,8840	1,0267	1,0293
13,5	82,3	3,9939	1,0535	1,0592
13,6	79,1	4,0480	1,0835	1,0748
13,7	72,8	4,1545	1,1121	1,1076
13,8	67,2	4,2492	1,1418	1,1399
13,9	62,0	4,3371	1,1721	1,1728
14,0	57,1	4,4199	1,2028	1,2069
14,1	52,6	4,4960	1,2338	1,2407
14,2	48,4	4,5670	1,2651	1,2746
14,3	46,4	4,6008	1,2970	1,2915
14,4	41,6	4,6819	1,3284	1,3338
14,5	37,8	4,7462	1,3600	1,3688
14,6	35,9	4,7783	1,3920	1,3868
14,7	32,3	4,8391	1,4238	1,4215
14,8	28,8	4,8983	1,4556	1,4558
14,9	25,3	4,9575	1,4875	1,4904
15,0	21,7	5,0183	1,5194	1,5259
15,1	19,9	5,0488	1,5515	1,5436
15,2	16,2	5,1113	1,5835	1,5794
15,3	12,6	5,1722	1,6155	1,6134
15,4	8,8	5,2364	1,6475	1,6481
15,5	4,7	5,3057	1,6796	1,6838
15,6	1,1	5,3666	1,7116	1,7134
15,7	-1,0	5,4021	1,7438	1,7299

#### 9.4. Tablas de datos para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido oxálico

##### 9.4.1. Relación B:C 1:1

Tabla 38.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j para R 1:1

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	258,3	10,0	217,2
2,0	251,6	12,0	201,7
4,0	244,7	14,0	169,0
6,0	236,9	14,5	146,0
8,0	228,0		

**Tabla 39.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:1

$H_s$	0,00791 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00319 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	36,5 mL
$E_o$ (preliminar)	317,7 mV
$E_o$ (corregido)	318,5 mV
j	-8,7

**Tabla 40.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido oxálico, R 1:1

Vol (mL)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$Z_{Bfondo}$	$Z_{Bfondo}^*$	E (mV)
0,0	1,930	1,2141	1,2708	1,0986	1,1555	204,3
0,6	1,991	1,2987	1,2985	1,1823	1,1822	200,6
1,1	2,054	1,3273	1,3290	1,2104	1,2120	196,8
1,6	2,124	1,3662	1,3648	1,2491	1,2476	192,6
2,0	2,180	1,4322	1,3954	1,3151	1,2782	189,2
2,4	2,256	1,4489	1,4379	1,3323	1,3212	184,7
2,7	2,311	1,4984	1,4703	1,3825	1,3543	181,4
3,0	2,370	1,5600	1,5055	1,4450	1,3904	177,9
3,3	2,452	1,5777	1,5559	1,4644	1,4426	173,0
3,6	2,544	1,6119	1,6129	1,5011	1,5023	167,5
3,8	2,601	1,6672	1,6480	1,5581	1,5391	164,1
4,0	2,686	1,6903	1,6985	1,5841	1,5927	159,1
4,1	2,733	1,7042	1,7260	1,5997	1,6220	156,3
4,2	2,783	1,7209	1,7547	1,6183	1,6527	153,3
4,3	2,812	1,7716	1,7705	1,6701	1,6696	151,6
4,4	2,871	1,7903	1,8019	1,6911	1,7035	148,1
4,5	2,937	1,8110	1,8351	1,7145	1,7394	144,2
4,6	3,010	1,8346	1,8696	1,7411	1,7770	139,8
4,7	3,098	1,8582	1,9071	1,7682	1,8181	134,6
4,8	3,193	1,8896	1,9429	1,8032	1,8576	129,0
4,9	3,250	1,9480	1,9623	1,8636	1,8791	125,6
5,0	3,384	1,9816	2,0013	1,9015	1,9226	117,7
5,1	3,571	2,0163	2,0429	1,9413	1,9694	106,6
5,2	3,860	2,0560	2,0839	1,9863	2,0159	89,5
5,3	4,685	2,1002	2,1242	2,0363	2,0621	40,7
5,4	8,432	2,1778	2,2400	2,1061	2,1726	-180,9
5,5	8,653	2,2631	2,3169	2,1827	2,2422	-194,0

Continuación Tabla 40.						
Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
5,6	8,780	2,3486	2,3772	2,2618	2,2963	-201,5
5,7	8,824	2,4344	2,4009	2,3481	2,3173	-204,1
5,8	8,871	2,5202	2,4280	2,4346	2,3414	-206,9
6,0	8,890	2,6924	2,4392	2,6160	2,3510	-208,0

#### 9.4.2. Relación B:C 1:2

**Tabla 41.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j para R 1:2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,4	10,0	217,1
2,0	250,9	12,0	201,4
4,0	244,1	14,0	171,2
6,0	236,5	14,5	149,2
8,0	227,7		

**Tabla 42.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:2

H <sub>s</sub>	0,00106 mol L <sup>-1</sup>
C <sub>s</sub>	0,00302 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
V <sub>T</sub>	38,5 mL
E <sub>0</sub> (preliminar)	316,8 mV
E <sub>0</sub> (corregido)	318,5 mV
j	-18,1

**Tabla 43.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido oxálico, R 1:2

Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
0,0	2,065	2,3619	2,3854	1,3171	1,3407	197,5
0,5	2,129	2,4333	2,4453	1,3753	1,3873	193,9
1,0	2,199	2,5222	2,5131	1,4524	1,4432	190,0
1,5	2,281	2,6047	2,5970	1,5242	1,5162	185,3
1,8	2,328	2,6905	2,6467	1,6054	1,5612	182,6
2,1	2,394	2,7301	2,7185	1,6403	1,6284	178,8
2,4	2,453	2,8193	2,7840	1,7270	1,6915	175,4
2,7	2,532	2,8786	2,8746	1,7853	1,7811	170,8
2,9	2,575	2,9576	2,9241	1,8647	1,8310	168,3
3,1	2,639	3,0052	2,9979	1,9140	1,9066	164,6

Continuación Tabla 43.						
Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
3,3	2,707	3,0612	3,0773	1,9729	1,9891	160,6
3,5	2,764	3,1507	3,1420	2,0654	2,0569	157,3
3,7	2,847	3,2166	3,2365	2,1366	2,1567	152,4
3,8	2,868	3,2803	3,2590	2,2014	2,1804	151,2
3,9	2,936	3,2959	3,3333	2,2215	2,2593	147,2
4,0	2,960	3,3606	3,3585	2,2874	2,2857	145,8
4,1	3,014	3,4004	3,4152	2,3303	2,3455	142,6
4,2	3,069	3,4457	3,4700	2,3781	2,4029	139,4
4,3	3,130	3,4914	3,5294	2,4261	2,4645	135,8
4,4	3,191	3,5424	3,5861	2,4785	2,5226	132,2
4,5	3,227	3,6105	3,6178	2,5467	2,5544	130,1
4,6	3,301	3,6625	3,6816	2,5986	2,6180	125,7
4,7	3,379	3,7187	3,7439	2,6532	2,6787	121,1
4,8	3,459	3,7793	3,8029	2,7107	2,7345	116,4
4,9	3,556	3,8398	3,8687	2,7659	2,7949	110,7
5,0	3,663	3,9037	3,9329	2,8223	2,8515	104,4
5,1	3,781	3,9707	3,9948	2,8799	2,9039	97,4
5,2	3,938	4,0382	4,0629	2,9343	2,9588	88,1
5,3	4,036	4,1158	4,0977	3,0038	2,9853	82,3
5,4	4,304	4,1862	4,1677	3,0562	3,0372	66,5
5,5	4,872	4,2588	4,2367	3,1080	3,0852	32,9
5,6	8,722	4,3376	4,3442	3,1136	3,1204	-194,9
5,7	9,206	4,4189	4,4778	3,0814	3,1423	-223,5
5,8	9,248	4,5044	4,4957	3,1515	3,1441	-226,0
5,9	9,282	4,5900	4,5108	3,2243	3,1454	-228,0
6,0	9,321	4,6754	4,5290	3,2944	3,1469	-230,3

#### 9.4.3. Relación B:C 1:4

Tabla 44.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j para R 1:4

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,2	10,0	215,6
2,0	250,6	12,0	200,5
4,0	243,4	14,0	167,6
6,0	235,9	14,5	143,4
8,0	226,7		

**Tabla 45.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:4

$H_s$	-0,01041 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00274 mol L <sup>-1</sup>
A	0,0994 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	42,5 mL
$E_o$ (preliminar)	316,9 mV
$E_o$ (corregido)	316,7 mV
j	-0,2

**Tabla 46.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido oxálico, R 1:4

Vol (mL)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$Z_{Bfondo}$	$Z_{Bfondo}^*$	E (mV)
0,0	2,485	5,1955	5,2161	2,0203	2,0444	175,3
0,3	2,537	5,3244	5,3186	2,1386	2,1325	171,9
0,6	2,600	5,4421	5,4446	2,2412	2,2436	167,8
0,9	2,658	5,5881	5,5596	2,3730	2,3445	164,1
1,2	2,735	5,7153	5,7134	2,4799	2,4781	159,2
1,4	2,777	5,8262	5,7950	2,5782	2,5472	156,6
1,6	2,836	5,9190	5,9115	2,6512	2,6439	152,9
1,8	2,900	6,0157	6,0371	2,7224	2,7442	148,9
2,0	2,948	6,1385	6,1291	2,8231	2,8140	146,0
2,2	3,015	6,2497	6,2563	2,8991	2,9061	141,9
2,4	3,069	6,3786	6,3581	2,9949	2,9748	138,6
2,6	3,143	6,4990	6,4965	3,0642	3,0619	134,1
2,8	3,220	6,6252	6,6401	3,1286	3,1437	129,4
2,9	3,261	6,6897	6,7160	3,1571	3,1835	126,9
3,0	3,281	6,7660	6,7521	3,2150	3,2012	125,7
3,1	3,321	6,8338	6,8243	3,2453	3,2358	123,3
3,2	3,363	6,9025	6,8990	3,2730	3,2694	120,8
3,3	3,406	6,9721	6,9760	3,2981	3,3020	118,2
3,4	3,451	7,0425	7,0551	3,3208	3,3333	115,5
3,5	3,498	7,1139	7,1360	3,3412	3,3632	112,7
3,6	3,519	7,1934	7,1730	3,3963	3,3757	111,4
3,7	3,590	7,2611	7,2906	3,3854	3,4146	107,2
3,8	3,615	7,3409	7,3315	3,4364	3,4267	105,7
3,9	3,665	7,4159	7,4119	3,4545	3,4500	102,7
4,0	3,719	7,4914	7,4947	3,4695	3,4724	99,5
4,1	3,774	7,5678	7,5768	3,4845	3,4931	96,2
4,2	3,831	7,6450	7,6576	3,5000	3,5121	92,8
4,3	3,863	7,7262	7,7008	3,5474	3,5214	90,9
4,4	3,926	7,8044	7,7811	3,5623	3,5385	87,2
4,5	3,996	7,8826	7,8658	3,5727	3,5553	83,0

Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
4,6	4,076	7,9613	7,9522	3,5810	3,5714	78,3
4,7	4,182	8,0393	8,0541	3,5749	3,5891	72,0
4,8	4,286	8,1190	8,1390	3,5834	3,6027	65,8
4,9	4,346	8,2017	8,1824	3,6290	3,6091	62,2
5,0	4,500	8,2816	8,2735	3,6312	3,6224	53,1
5,1	4,710	8,3620	8,3617	3,6354	3,6344	40,7
5,2	5,073	8,4429	8,4481	3,6409	3,6456	19,2
5,3	5,491	8,5261	8,4910	3,6862	3,6505	-5,5
5,4	9,232	8,6017	8,6158	3,5849	3,5993	-226,8
5,5	9,634	8,6742	8,7379	3,4696	3,5348	-250,6
5,6	9,683	8,7570	8,7594	3,5201	3,5235	-253,5

#### 9.4.4. Relación B:C 1:10

Tabla 47.- Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j para R 1:10

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	258,5	10,0	217,7
2,0	252,2	12,0	202,1
4,0	245,2	14,0	170,0
6,0	237,5	14,5	149,3
8,0	228,6		

Tabla 48.- Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:10

H <sub>s</sub>	-0,03542 mol L <sup>-1</sup>
C <sub>s</sub>	0,00213 mol L <sup>-1</sup>
A	0,0994 mol L <sup>-1</sup>
V <sub>T</sub>	54,5 mL
E <sub>0</sub> (preliminar)	318,3 mV
E <sub>0</sub> (corregido)	318,7 mV
j	-6,7

Tabla 49.- Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido oxálico, R 1:10

Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
0,0	3,553	16,9293	16,9812	3,6912	3,7435	112,3
0,3	3,596	17,1745	17,2050	3,7242	3,7550	109,7
0,6	3,638	17,4208	17,4231	3,7627	3,7652	107,1
0,9	3,687	17,6666	17,6719	3,7705	3,7760	104,1

<b>Continuación Tabla 49.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b>pH</b>	<b>Z<sub>B</sub></b>	<b>Z<sub>B</sub>*</b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub></b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub>*</b>	<b>E (mV)</b>
1,2	3,731	17,9145	17,8920	3,8069	3,7845	101,4
1,5	3,786	18,1613	18,1546	3,8008	3,7941	98,1
1,8	3,837	18,4098	18,3933	3,8183	3,8019	95,0
2,1	3,896	18,6579	18,6594	3,8086	3,8101	91,4
2,4	3,949	18,9080	18,8845	3,8398	3,8163	88,2
2,7	4,011	19,1578	19,1303	3,8503	3,8226	84,5
3,0	4,074	19,4084	19,3656	3,8712	3,8282	80,7
3,3	4,156	19,6583	19,6426	3,8505	3,8345	75,8
3,5	4,216	19,8252	19,8270	3,8368	3,8384	72,2
3,7	4,265	19,9933	19,9640	3,8706	3,8410	69,3
3,9	4,339	20,1604	20,1528	3,8526	3,8447	64,9
4,1	4,399	20,3287	20,2910	3,8851	3,8471	61,3
4,3	4,493	20,4961	20,4790	3,8679	3,8505	55,7
4,4	4,547	20,5798	20,5728	3,8595	3,8521	52,5
4,5	4,608	20,6636	20,6675	3,8502	3,8536	48,9
4,6	4,675	20,7475	20,7605	3,8425	3,8552	44,9
4,7	4,711	20,8323	20,8046	3,8838	3,8557	42,8
4,8	4,835	20,9154	20,9371	3,8368	3,8579	35,4
4,9	4,941	20,9994	21,0252	3,8340	3,8592	29,1
5,0	5,009	21,0842	21,0721	3,8725	3,8598	25,1
5,1	5,176	21,1683	21,1625	3,8674	3,8612	15,2
5,2	5,448	21,2523	21,2541	3,8613	3,8625	-0,9
5,3	5,969	21,3366	21,3289	3,8719	3,8635	-31,7
5,4	9,323	21,4087	21,4113	3,8192	3,8217	-230,1
5,5	9,723	21,4745	21,4802	3,7594	3,7654	-253,8
5,6	10,066	21,5206	21,5986	3,5949	3,6747	-274,1
5,7	10,168	21,5870	21,6485	3,5749	3,6384	-280,1

## 9.5. Tablas de datos para el sistema $H^+$ - Ni(II) - ácido malónico

### 9.5.1. Relación B:C 1:1

**Tabla 50.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j para R 1:1

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,9	10,0	217,6
2,0	251,7	12,0	202,0
4,0	244,7	14,0	170,9
6,0	237,1	14,5	150,2
8,0	228,3		

**Tabla 51.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:1

$H_s$	0,0147 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00319 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	36,5 mL
$E_0$ (preliminar)	317,4 mV
$E_0$ (corregido)	319,2 mV
j	-18,8

**Tabla 52.-** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido malónico, R 1:1

Vol (mL)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$Z_{Bfondo}$	$Z_{Bfondo}^*$	E (mV)
0,0	1,812	1,1193	1,1859	1,1065	1,1731	210,9
0,5	1,856	1,1456	1,2038	1,1319	1,1900	208,1
1,0	1,902	1,1876	1,2236	1,1727	1,2087	205,2
1,5	1,945	1,2876	1,2431	1,2716	1,2271	202,5
2,0	2,004	1,2891	1,2717	1,2714	1,2541	198,8
2,4	2,050	1,3306	1,2956	1,3115	1,2766	195,9
2,8	2,107	1,3386	1,3261	1,3178	1,3053	192,4
3,2	2,158	1,4146	1,3548	1,3921	1,3323	189,3
3,5	2,212	1,4133	1,3864	1,3889	1,3620	186,0
3,8	2,263	1,4535	1,4172	1,4272	1,3910	182,9
4,1	2,322	1,4836	1,4542	1,4551	1,4257	179,3
4,3	2,356	1,5362	1,4763	1,5063	1,4465	177,2
4,5	2,411	1,5332	1,5116	1,5011	1,4796	173,9
4,7	2,467	1,5450	1,5486	1,5106	1,5142	170,5

<b>Continuación Tabla 52.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b>pH</b>	<b>Z<sub>B</sub></b>	<b>Z<sub>B</sub>*</b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub></b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub>*</b>	<b>E (mV)</b>
4,9	2,512	1,6042	1,5781	1,5680	1,5419	167,8
5,0	2,545	1,6122	1,6001	1,5745	1,5624	165,8
5,1	2,580	1,6220	1,6231	1,5828	1,5839	163,7
5,2	2,598	1,6715	1,6351	1,6315	1,5951	162,6
5,3	2,637	1,6832	1,6601	1,6417	1,6185	160,3
5,4	2,675	1,7011	1,6848	1,6579	1,6416	158,0
5,5	2,720	1,7138	1,7136	1,6687	1,6685	155,3
5,6	2,765	1,7335	1,7418	1,6865	1,6948	152,6
5,7	2,791	1,7862	1,7573	1,7382	1,7093	151,1
5,9	2,916	1,8129	1,8316	1,7600	1,7787	143,6
6,0	2,950	1,8671	1,8506	1,8130	1,7964	141,6
6,1	3,019	1,8940	1,8883	1,8374	1,8316	137,5
6,2	3,098	1,9225	1,9297	1,8632	1,8704	132,8
6,3	3,187	1,9548	1,9742	1,8928	1,9122	127,5
6,4	3,293	1,9896	2,0251	1,9246	1,9601	121,2
6,5	3,354	2,0517	2,0535	1,9851	1,9870	117,6
6,6	3,493	2,0933	2,1183	2,0235	2,0485	109,3
6,7	3,644	2,1448	2,1902	2,0719	2,1174	100,4
6,8	3,819	2,2030	2,2807	2,1267	2,2044	90,0
6,9	3,999	2,2702	2,3824	2,1903	2,3025	79,4
7,0	4,168	2,3443	2,4861	2,2606	2,4024	69,4
7,1	4,247	2,4263	2,5365	2,3405	2,4507	64,7
7,2	4,475	2,5038	2,6801	2,4111	2,5873	51,2
7,3	4,546	2,5881	2,7226	2,4928	2,6274	47,0
7,4	4,692	2,6712	2,8041	2,5703	2,7033	38,4
7,5	4,841	2,7551	2,8774	2,6480	2,7703	29,6
7,6	4,999	2,8396	2,9432	2,7255	2,8292	20,2
7,7	5,179	2,9244	3,0021	2,8027	2,8803	9,6
7,8	5,285	3,0100	3,0300	2,8841	2,9040	3,3
7,9	5,564	3,0953	3,0828	2,9600	2,9475	-13,2
8,0	6,112	3,1806	3,1316	3,0352	2,9862	-45,6
8,1	8,249	3,2657	3,3462	3,1153	3,1958	-172,0
8,2	8,380	3,3515	3,3985	3,2011	3,2480	-179,8
8,3	8,470	3,4374	3,4389	3,2870	3,2885	-185,1
8,4	8,519	3,5234	3,4627	3,3730	3,3122	-188,0
8,5	8,561	3,6094	3,4839	3,4589	3,3335	-190,5
8,6	8,582	3,6954	3,4944	3,5450	3,3440	-191,7
8,7	8,583	3,7816	3,4953	3,6311	3,3448	-191,8
8,9	8,653	3,9535	3,5322	3,8031	3,3817	-195,9

### 9.5.2. Relación B:C 1:2

**Tabla 53.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j para R 1:2

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,4	10,0	216,9
2,0	251,7	12,0	200,3
4,0	244,6	14,0	163,8
6,0	236,6	14,5	124,2
8,0	228,1		

**Tabla 54.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:2

$H_s$	$0,01394 \text{ mol L}^{-1}$
$C_s$	$0,00302 \text{ mol L}^{-1}$
A	$0,1003 \text{ mol L}^{-1}$
$V_T$	38,5 mL
$E_0$ (preliminar)	317,6 mV
$E_0$ (corregido)	318,8 mV
j	-17,6

**Tabla 55.-** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - ácido malónico, R 1:2

Vol (mL)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$Z_{Bfondo}$	$Z_{Bfondo}^*$	E (mV)
0,0	1,826	1,2934	1,3646	1,1198	1,1910	209,9
0,5	1,864	1,3678	1,3921	1,1809	1,2052	207,5
1,0	1,906	1,4342	1,4239	1,2318	1,2215	204,9
1,5	1,954	1,4701	1,4632	1,2484	1,2416	201,9
2,0	2,007	1,5019	1,5096	1,2574	1,2652	198,6
2,5	2,061	1,5680	1,5602	1,2986	1,2907	195,3
3,0	2,125	1,6156	1,6232	1,3148	1,3224	191,4
3,5	2,195	1,6739	1,6980	1,3356	1,3597	187,1
4,0	2,274	1,7450	1,7873	1,3616	1,4038	182,3
4,4	2,340	1,8314	1,8658	1,4078	1,4422	178,3
4,8	2,395	1,9909	1,9328	1,5328	1,4748	175,0
5,1	2,445	2,0963	1,9952	1,6061	1,5049	172,0
5,4	2,516	2,1583	2,0861	1,6207	1,5485	167,7
5,6	2,556	2,2343	2,1373	1,6699	1,5729	165,3
5,8	2,615	2,2783	2,2121	1,6747	1,6084	161,8
6,0	2,673	2,3379	2,2863	1,6950	1,6435	158,3
6,2	2,722	2,4277	2,3472	1,7526	1,6721	155,4
6,4	2,796	2,4890	2,4375	1,7660	1,7144	151,0
6,5	2,834	2,5240	2,4835	1,7765	1,7360	148,7

<b>Continuación Tabla 55.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b>pH</b>	<b>Z<sub>B</sub></b>	<b>Z<sub>B</sub>*</b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub></b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub>*</b>	<b>E (mV)</b>
6,6	2,876	2,5592	2,5325	1,7857	1,7590	146,2
6,7	2,920	2,5971	2,5821	1,7974	1,7824	143,6
6,8	2,944	2,6597	2,6083	1,8461	1,7947	142,2
6,9	2,994	2,6981	2,6629	1,8558	1,8206	139,2
7,0	3,063	2,7270	2,7344	1,8473	1,8548	135,1
7,1	3,090	2,7936	2,7614	1,9000	1,8678	133,5
7,2	3,141	2,8455	2,8104	1,9267	1,8916	130,5
7,3	3,225	2,8821	2,8882	1,9242	1,9303	125,5
7,4	3,260	2,9504	2,9195	1,9771	1,9462	123,4
7,5	3,339	3,0009	2,9871	1,9951	1,9813	118,7
7,6	3,425	3,0552	3,0567	2,0173	2,0187	113,6
7,7	3,516	3,1135	3,1287	2,0439	2,0592	108,2
7,8	3,618	3,1747	3,2076	2,0726	2,1054	102,2
7,9	3,665	3,2513	3,2445	2,1345	2,1277	99,4
8,0	3,771	3,3189	3,3288	2,1700	2,1799	93,1
8,1	3,878	3,3906	3,4165	2,2096	2,2355	86,8
8,2	3,979	3,4658	3,5042	2,2532	2,2915	80,8
8,3	4,082	3,5433	3,5986	2,2961	2,3514	74,7
8,4	4,179	3,6230	3,6915	2,3406	2,4092	69,0
8,5	4,223	3,7067	3,7355	2,4071	2,4359	66,4
8,6	4,316	3,7884	3,8312	2,4496	2,4925	60,9
8,7	4,400	3,8712	3,9212	2,4933	2,5433	55,9
8,8	4,481	3,9547	4,0096	2,5359	2,5908	51,1
8,9	4,561	4,0388	4,0974	2,5768	2,6354	46,4
9,0	4,639	4,1232	4,1839	2,6160	2,6766	41,8
9,1	4,677	4,2087	4,2271	2,6779	2,6962	39,5
9,2	4,757	4,2935	4,3149	2,7127	2,7340	34,8
9,3	4,836	4,3786	4,4013	2,7460	2,7686	30,1
9,4	4,919	4,4639	4,4891	2,7759	2,8011	25,2
9,5	5,004	4,5493	4,5753	2,8045	2,8306	20,2
9,6	5,049	4,6351	4,6201	2,8599	2,8450	17,5
9,7	5,142	4,7207	4,7072	2,8847	2,8712	12,0
9,8	5,244	4,8063	4,7946	2,9071	2,8954	6,0
9,9	5,359	4,8920	4,8833	2,9266	2,9179	-0,8
10,0	5,496	4,9778	4,9740	2,9428	2,9390	-8,9
10,1	5,575	5,0639	5,0192	2,9935	2,9488	-13,6
10,2	5,783	5,1497	5,1138	3,0041	2,9682	-25,9
10,3	6,099	5,2356	5,2047	3,0166	2,9857	-44,6
10,4	7,430	5,3214	5,3289	3,0274	3,0349	-123,3

Continuación Tabla 55.						
Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
10,5	8,459	5,4064	5,5810	3,1087	3,2833	-184,2
10,6	8,533	5,4923	5,6171	3,1946	3,3194	-188,6
10,7	8,618	5,5782	5,6609	3,2805	3,3631	-193,6
10,8	8,653	5,6643	5,6800	3,3665	3,3822	-195,7
10,9	8,701	5,7503	5,7061	3,4525	3,4083	-198,5
11,1	8,751	5,9225	5,7346	3,6247	3,4368	-201,5

### 9.5.3. Relación B:C 1:4

**Tabla 56.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j para R 1:4

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	258,5	10,0	218,3
2,0	252,0	12,0	203,2
4,0	245,2	14,0	174,0
6,0	237,9	14,5	157,3
8,0	228,8		

**Tabla 57.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:4

H <sub>s</sub>	0,01263 mol L <sup>-1</sup>
C <sub>s</sub>	0,00274 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
V <sub>T</sub>	42,5 mL
E <sub>0</sub> (preliminar)	317,7 mV
E <sub>0</sub> (corregido)	319,9 mV
j	-21,0

**Tabla 58.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido malónico, R 1:4

Vol (mL)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	Z <sub>Bfondo</sub>	Z <sub>Bfondo</sub> *	E (mV)
0,0	1,831	1,6280	1,6956	1,1258	1,1934	210,3
1,0	1,902	1,7795	1,7972	1,2030	1,2207	206,0
1,7	1,957	1,8926	1,8828	1,2533	1,2435	202,7
2,4	2,019	1,9979	1,9870	1,2820	1,2711	199,0
3,0	2,076	2,1052	2,0904	1,3130	1,2982	195,6
3,5	2,126	2,2097	2,1875	1,3455	1,3234	192,6
4,0	2,178	2,3356	2,2936	1,3928	1,3507	189,5
4,5	2,242	2,4290	2,4309	1,3838	1,3857	185,7
5,0	2,299	2,5962	2,5600	1,4545	1,4183	182,3

<b>Continuación Tabla 58.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b>pH</b>	<b>Z<sub>B</sub></b>	<b>Z<sub>B</sub>*</b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub></b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub>*</b>	<b>E (mV)</b>
5,5	2,371	2,7309	2,7306	1,4610	1,4608	178,0
5,9	2,427	2,8778	2,8660	1,5059	1,4941	174,7
6,3	2,490	3,0202	3,0254	1,5279	1,5330	170,9
6,7	2,551	3,1979	3,1784	1,5894	1,5699	167,3
7,0	2,608	3,3159	3,3236	1,5970	1,6047	163,9
7,3	2,669	3,4432	3,4766	1,6076	1,6411	160,3
7,6	2,725	3,5963	3,6152	1,6548	1,6738	157,0
7,9	2,782	3,7586	3,7554	1,7101	1,7068	153,6
8,2	2,856	3,9093	3,9295	1,7276	1,7478	149,2
8,4	2,894	4,0318	4,0187	1,7819	1,7689	146,9
8,6	2,952	4,1369	4,1463	1,7896	1,7991	143,5
8,8	2,996	4,2637	4,2404	1,8449	1,8216	140,9
9,0	3,058	4,3778	4,3686	1,8618	1,8526	137,2
9,2	3,128	4,4943	4,5029	1,8771	1,8857	133,1
9,4	3,204	4,6145	4,6412	1,8941	1,9208	128,6
9,6	3,265	4,7512	4,7453	1,9541	1,9482	125,0
9,8	3,358	4,8774	4,8944	1,9723	1,9893	119,5
9,9	3,381	4,9534	4,9306	2,0224	1,9997	118,1
10,0	3,430	5,0199	5,0039	2,0372	2,0212	115,2
10,1	3,481	5,0879	5,0773	2,0542	2,0436	112,2
10,2	3,535	5,1568	5,1535	2,0710	2,0678	109,0
10,3	3,588	5,2281	5,2258	2,0939	2,0916	105,9
10,4	3,648	5,2991	5,3086	2,1104	2,1199	102,3
10,5	3,706	5,3728	5,3863	2,1339	2,1475	98,9
10,6	3,760	5,4486	5,4597	2,1631	2,1742	95,7
10,7	3,821	5,5245	5,5431	2,1867	2,2053	92,1
10,8	3,877	5,6024	5,6210	2,2162	2,2348	88,8
10,9	3,907	5,6845	5,6643	2,2715	2,2513	87,0
11,0	3,966	5,7635	5,7504	2,2972	2,2842	83,5
11,1	4,022	5,8437	5,8343	2,3254	2,3160	80,2
11,2	4,079	5,9245	5,9239	2,3502	2,3496	76,8
11,3	4,134	6,0062	6,0115	2,3766	2,3819	73,6
11,4	4,184	6,0886	6,0967	2,4044	2,4125	70,6
11,5	4,235	6,1715	6,1851	2,4297	2,4434	67,6
11,6	4,260	6,2561	6,2305	2,4845	2,4588	66,1
11,7	4,309	6,3396	6,3205	2,5077	2,4887	63,2
11,8	4,357	6,4234	6,4104	2,5303	2,5173	60,4
11,9	4,402	6,5075	6,4997	2,5525	2,5446	57,7
12,0	4,446	6,5919	6,5881	2,5743	2,5705	55,1

<b>Continuación Tabla 58.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b>pH</b>	<b>Z<sub>B</sub></b>	<b>Z<sub>B</sub>*</b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub></b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub>*</b>	<b>E (mV)</b>
12,1	4,489	6,6765	6,6752	2,5962	2,5949	52,6
12,2	4,531	6,7612	6,7644	2,6156	2,6188	50,1
12,3	4,551	6,8468	6,8079	2,6689	2,6301	48,9
12,4	4,595	6,9316	6,9035	2,6820	2,6539	46,3
12,5	4,636	7,0167	6,9932	2,6986	2,6751	43,9
12,6	4,676	7,1019	7,0842	2,7133	2,6956	41,5
12,7	4,713	7,1872	7,1686	2,7324	2,7137	39,3
12,8	4,752	7,2726	7,2576	2,7470	2,7319	37,0
12,9	4,773	7,3584	7,3042	2,7953	2,7411	35,8
13,0	4,832	7,4435	7,4408	2,7694	2,7667	32,3
13,1	4,852	7,5293	7,4877	2,8167	2,7750	31,1
13,2	4,893	7,6148	7,5813	2,8246	2,7911	28,7
13,3	4,933	7,7004	7,6746	2,8321	2,8062	26,3
13,4	4,975	7,7861	7,7710	2,8362	2,8211	23,8
13,5	4,996	7,8720	7,8168	2,8831	2,8279	22,6
13,6	5,036	7,9577	7,9076	2,8910	2,8409	20,2
13,7	5,077	8,0434	7,9970	2,8996	2,8531	17,8
13,8	5,119	8,1292	8,0881	2,9061	2,8650	15,3
13,9	5,166	8,2149	8,1875	2,9047	2,8773	12,5
14,0	5,214	8,3007	8,2838	2,9056	2,8887	9,7
14,1	5,253	8,3866	8,3602	2,9237	2,8973	7,4
14,2	5,303	8,4725	8,4560	2,9241	2,9076	4,4
14,3	5,356	8,5583	8,5502	2,9255	2,9174	1,3
14,4	5,383	8,6443	8,5968	2,9695	2,9220	-0,3
14,5	5,440	8,7302	8,6912	2,9701	2,9311	-3,7
14,6	5,503	8,8161	8,7866	2,9695	2,9399	-7,4
14,7	5,569	8,9020	8,8788	2,9713	2,9481	-11,3
14,8	5,647	8,9879	8,9768	2,9675	2,9564	-15,9
14,9	5,734	9,0739	9,0742	2,9640	2,9644	-21,1
15,0	5,822	9,1598	9,1584	2,9724	2,9710	-26,3
15,1	5,941	9,2458	9,2528	2,9712	2,9783	-33,3
15,2	6,015	9,3318	9,3023	3,0115	2,9820	-37,7
15,3	6,204	9,4178	9,4004	3,0069	2,9896	-48,9
15,4	6,524	9,5037	9,5008	3,0014	2,9985	-67,8
15,5	7,231	9,5897	9,5950	3,0163	3,0216	-109,6
15,6	8,566	9,6737	9,9263	3,0833	3,3359	-188,6
15,7	8,742	9,7587	10,0220	3,1680	3,4313	-199,0
15,8	8,765	9,8446	10,0354	3,2539	3,4447	-200,4
15,9	8,826	9,9302	10,0703	3,3395	3,4795	-204,0

#### 9.5.4. Relación B:C 1:10

**Tabla 59.-** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j para R 1:10

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	257,9	10,0	217,1
2,0	251,5	12,0	202,0
4,0	244,7	14,0	170,4
6,0	236,9	14,5	150,1
8,0	228,2		

**Tabla 60.-** Valores de los parámetros utilizados en la relación B:C R 1:10

$H_s$	0,00985 mol L <sup>-1</sup>
$C_s$	0,00213 mol L <sup>-1</sup>
A	0,1003 mol L <sup>-1</sup>
$V_T$	54,5 mL
$E_0$ (preliminar)	317,4 mV
$E_0$ (corregido)	318,9 mV
j	-16,3

**Tabla 61.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Ni(II) - ácido malónico, R 1:10

Vol (mL)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$Z_{Bfondo}$	$Z_{Bfondo}^*$	E (mV)
0,0	1,837	2,6645	2,7015	1,1588	1,1958	208,4
1,0	1,886	2,9052	2,8712	1,2485	1,2145	205,4
2,0	1,944	3,0838	3,0891	1,2331	1,2383	201,8
2,7	1,984	3,2743	3,2455	1,2841	1,2553	199,4
3,4	2,028	3,4404	3,4323	1,2835	1,2754	196,7
4,1	2,072	3,6422	3,6306	1,3082	1,2966	194,0
4,8	2,120	3,8473	3,8563	1,3116	1,3205	191,1
5,5	2,165	4,1152	4,0779	1,3811	1,3437	188,4
6,2	2,218	4,3501	4,3544	1,3681	1,3725	185,2
6,9	2,269	4,6333	4,6357	1,3989	1,4013	182,1
7,6	2,322	4,9384	4,9388	1,4317	1,4321	178,9
8,3	2,374	5,2831	5,2431	1,5026	1,4626	175,8
9,0	2,436	5,6068	5,6179	1,4887	1,4998	172,1
9,5	2,478	5,8691	5,8767	1,5176	1,5252	169,6
10,0	2,521	6,1390	6,1492	1,5415	1,5517	167,0
10,5	2,568	6,4113	6,4451	1,5465	1,5803	164,2
11,0	2,615	6,6986	6,7420	1,5654	1,6087	161,4
11,5	2,664	6,9948	7,0486	1,5841	1,6379	158,5

<b>Continuación Tabla 61.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b>pH</b>	<b>Z<sub>B</sub></b>	<b>Z<sub>B</sub>*</b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub></b>	<b>Z<sub>Bfondo</sub>*</b>	<b>E (mV)</b>
12,0	2,714	7,3000	7,3631	1,6045	1,6676	155,5
12,5	2,764	7,6181	7,6730	1,6419	1,6968	152,5
13,0	2,818	7,9410	7,9966	1,6716	1,7273	149,3
13,5	2,877	8,2666	8,3403	1,6859	1,7596	145,8
14,0	2,938	8,6023	8,6805	1,7136	1,7918	142,2
14,5	3,009	8,9362	9,0585	1,7057	1,8280	138,0
14,9	3,063	9,2167	9,3317	1,7396	1,8546	134,8
15,3	3,120	9,5009	9,6078	1,7751	1,8820	131,4
15,7	3,182	9,7877	9,8915	1,8072	1,9110	127,7
16,0	3,239	9,9999	10,1341	1,8024	1,9367	124,3
16,3	3,295	10,2181	10,3604	1,8193	1,9615	121,0
16,6	3,347	10,4433	10,5621	1,8659	1,9846	117,9
16,9	3,405	10,6694	10,7724	1,9069	2,0099	114,5
17,2	3,477	10,8921	11,0242	1,9098	2,0419	110,2
17,4	3,514	11,0486	11,1479	1,9591	2,0585	108,0
17,6	3,570	11,1990	11,3282	1,9545	2,0837	104,7
17,8	3,611	11,3573	11,4561	2,0036	2,1023	102,3
18,0	3,668	11,5116	11,6340	2,0070	2,1294	98,9
18,2	3,719	11,6699	11,7891	2,0348	2,1539	95,9
18,4	3,760	11,8324	11,9127	2,0937	2,1740	93,5
18,6	3,815	11,9923	12,0833	2,1114	2,2025	90,2
18,8	3,856	12,1567	12,2087	2,1718	2,2238	87,8
19,0	3,910	12,3194	12,3786	2,1937	2,2529	84,6
19,2	3,962	12,4836	12,5475	2,2181	2,2820	81,5
19,4	4,003	12,6504	12,6818	2,2736	2,3051	79,1
19,6	4,052	12,8166	12,8492	2,3009	2,3335	76,2
19,8	4,089	12,9849	12,9803	2,3600	2,3554	74,0
20,0	4,138	13,1522	13,1593	2,3776	2,3847	71,1
20,2	4,182	13,3207	13,3263	2,4056	2,4112	68,5
20,4	4,216	13,4904	13,4592	2,4629	2,4318	66,5
20,6	4,258	13,6597	13,6312	2,4860	2,4575	64,0
20,8	4,300	13,8293	13,8099	2,5026	2,4833	61,5
21,0	4,331	13,9999	13,9428	2,5588	2,5017	59,7
21,2	4,370	14,1702	14,1181	2,5773	2,5252	57,4
21,4	4,409	14,3407	14,2994	2,5896	2,5484	55,1
21,6	4,436	14,5120	14,4292	2,6472	2,5643	53,5
21,8	4,473	14,6829	14,6124	2,6565	2,5860	51,3
22,0	4,500	14,8544	14,7491	2,7068	2,6014	49,7
22,2	4,535	15,0257	14,9329	2,7142	2,6214	47,6

<b>Continuación Tabla 61.</b>						
<b>Vol (mL)</b>	<b><i>pH</i></b>	<b><math>Z_B</math></b>	<b><math>Z_B^*</math></b>	<b><math>Z_{Bfondo}</math></b>	<b><math>Z_{Bfondo}^*</math></b>	<b>E (mV)</b>
22,4	4,569	15,1971	15,1123	2,7248	2,6400	45,6
22,6	4,596	15,3688	15,2588	2,7645	2,6545	44,0
22,8	4,628	15,5405	15,4361	2,7758	2,6714	42,1
23,0	4,654	15,7124	15,5784	2,8184	2,6844	40,6
23,2	4,686	15,8842	15,7615	2,8232	2,7004	38,7
23,4	4,720	16,0560	15,9572	2,8156	2,7168	36,7
23,6	4,742	16,2282	16,0860	2,8693	2,7271	35,4
23,8	4,776	16,4002	16,2861	2,8565	2,7424	33,4
24,0	4,797	16,5724	16,4173	2,9072	2,7521	32,1
24,4	4,830	16,9173	16,6104	3,0728	2,7658	30,2
24,4	4,862	16,9166	16,8046	2,8909	2,7790	28,3
24,6	4,884	17,0890	16,9380	2,9386	2,7876	27,0
24,8	4,916	17,2612	17,1332	2,9278	2,7999	25,1
25,0	4,948	17,4334	17,3285	2,9165	2,8115	23,2