

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION, ESTUDIO Y CAPACIDAD COORDINANTE DE TETRA-
ACIDOS DERIVADOS DE DIAMINAS EN POSICION ORTO : EL ACI-
DO o-FDTA Y LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA

MEMORIA, que para aspirar al grado de
Doctor, presenta ante la Facultad de
Química, el Lcdo. JUAN MANUEL FELIPE
CASTILLO.

La Laguna, 1984.

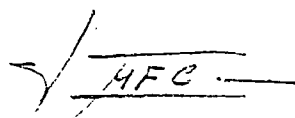


La parte experimental de este trabajo, ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, durante los años 1981-1984, bajo la dirección de los Doctores, D. Alfredo Mederos Pérez y D. José Vicente Herrera Rodríguez, a los cuales quiero agradecer su constante estímulo y cooperación a lo largo del presente trabajo.

Igualmente, quiero agradecer al Doctor D. Felipe Brito, del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, la aplicación del programa de cálculo LETAGROP-NERNST para refinar algunas de las constantes de disociación y complejación, que se obtienen en varios capítulos de la presente Memoria, así como a las Licenciadas, María Luisa Quesada y Margarita Hernández Padilla, su colaboración en parte de las cuestiones experimentales del estudio de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Asimismo, al personal investigador de este Departamento, por el excelente trato recibido durante la realización de este trabajo y al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador, sin la cual no habría podido realizarse el presente estudio.

Por último, agradecer al personal del Instituto de Productos Naturales y a los laboratorios de la Refinería de la Compañía Española de Petróleos en Santa Cruz de Tenerife, su colaboración para la realización de los espectros y análisis elementales de los productos estudiados.

La Laguna, 1 de Septiembre de 1984.

A handwritten signature consisting of a stylized 'A' followed by 'F.C.' enclosed in a rectangular box with horizontal lines above and below the text.



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

ALFREDO MEDEROS PEREZ, PROFESOR TITULAR DE QUIMICA INOR-
GANICA EN LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA,

CERTIFICO:

Que la presente Memoria titulada "PREPARACION, ESTUDIO
Y CAPACIDAD COORDINANTE DE TETRAACIDOS DE DIAMINAS EN POSICION
ORTO: EL ACIDO o-FDTA Y LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA",
que presenta el Lcdo. JUAN MANUEL FELIPE CASTILLO, para aspirar
al grado de Doctor en Química, se ha realizado en el Departamen-
to de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Univer-
sidad de La Laguna, bajo mi dirección y la del Dr. José Vicente
Herrera Rodríguez, y autorizo con esta fecha su presentación.

La Laguna, a 1 de Septiembre de 1984.

A Encarna

INDICE .-

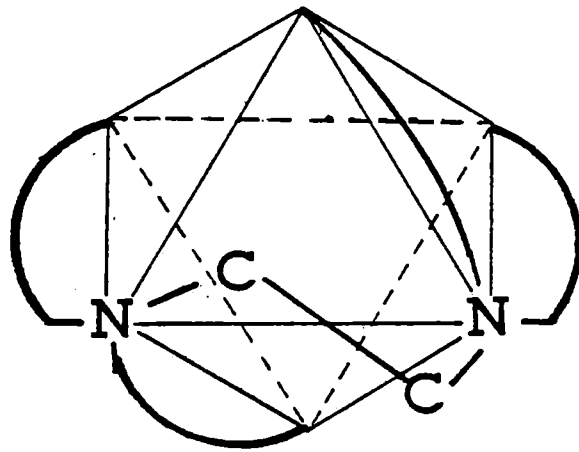
. Introducción.....	1
. Capítulo I: Preparación e identificación de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA.....	17
. Capítulo II: Determinación potenciométrica de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA.....	67
. Capítulo III: Estudio de la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA en presencia de cationes alcalinos....	171
. Capítulo IV: Estudio de la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA frente a cationes alcalino-térreos...	233
. Capítulo V: Estudio de la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA frente al Be(II).....	316
. Capítulo VI: Estudio de la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA, 3,4-TDTA, m-FDTA y p-FDTA frente al Cu(II).....	400
. Capítulo VII: Estudio de la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA frente a los cationes divalentes de transición Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II).....	570
. Conclusiones generales.....	639

INTRODUCCION

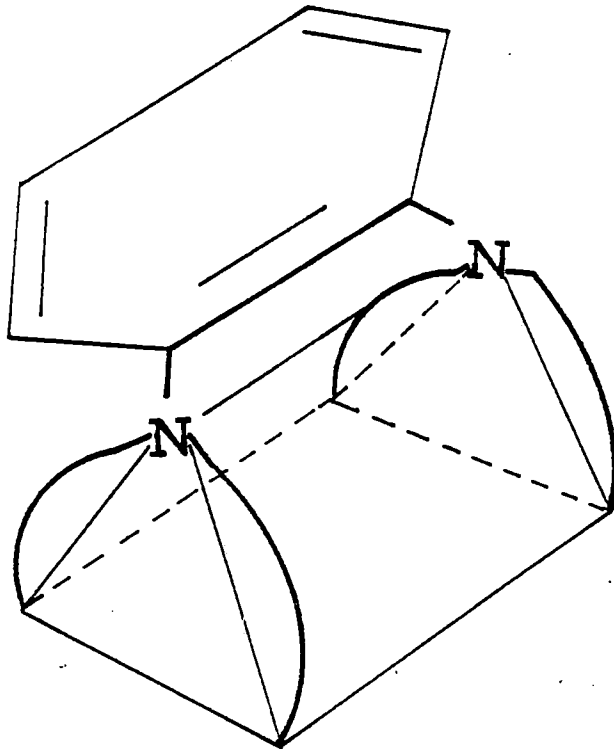
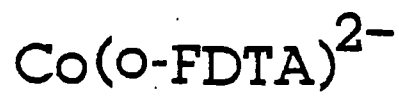
INTRODUCCION .-

La preparación de agentes coordinantes derivados de diaminas aromáticas, especialmente bases de Schiff o ácidos poliaminocarboxílicos, tiene particular interés, pues la utilización de los átomos de nitrógeno para la coordinación está en función de su situación en posiciones orto, meta o para. En el caso de las bases de Schiff, se encuentra que las bases con átomos de nitrógeno en posiciones para o meta, dada la conformación del ligando, sólo pueden ligar un átomo de nitrógeno al mismo catión, mientras que las derivadas de orto-fenilendiaminas pueden ligar ambos átomos de nitrógeno a un mismo catión, tal como ocurre con las bases de Schiff derivadas de la etilendiamina, como la N,N'-etilenbis(salicilaldimina) (salen) y la N,N'-etilenbis(acetilacetonaimina) (acacen). La N,N'-3,4-toluenbis(salicilaldimina) (sal-3,4-toluen), derivada de una orto-fenilendiamina, y sus complejos con Ni(II) y Cu(II), fué estudiada por nosotros (1) y muestra un entorno de coordinación monómero $\text{cis-N}_2\text{O}_2$, básicamente plano cuadrado. En cambio, las bases de Schiff derivadas de meta-fenilendiaminas, que sólo pueden ligar un átomo de nitrógeno a un mismo catión, por la especial conformación del ligando, tienen tendencia a formar complejos dímeros estables, actuando el ligando como puente. Es la estructura encontrada mediante rayos X para el complejo $\text{Cu}_2(\text{sal-m-fen})_2$ (sal-m-fen = N,N'-metafenilendiamina bis(salicilaldimina)), (2). Nosotros hemos encontrado también la formación de estas estructuras dímeras, mediante espectrometría de masas, para los complejos $\text{Co}_2(\text{acac-m-fen})_2$ y $\text{Cu}_2(\text{acac-m-fen})_2$, derivados de la base de Schiff N,N'-metafenilendiamina bis(acetilacetonaimina) (3). Otros autores también han encontrado evidencias de la formación de complejos dímeros de este tipo con bases de Schiff derivadas de m-fenilendiamina o 2,6-diaminopiridina (4) (5) (6).

Si como acabamos de ver, en las bases de Schiff derivadas de diaminas aromáticas, la posición de los átomos de nitrógeno y la conformación del ligando, influyen decisivamente en la estructura de los complejos formados, análoga es la influencia en los ácidos poliaminocarboxílicos derivados de diaminas aromáticas : los derivados de para-fenilendiaminas o de meta-fenilendiaminas sólo pueden coordinar un átomo de nitrógeno a un mismo catión, por lo que estos ligandos pueden disponer de dos esferas de coordinación, una en torno a un átomo de nitrógeno, mientras que es de preveer que en los derivados de orto-fenilendiaminas, la mayor proximidad de ambos átomos de nitrógeno facilita su coordinación simultánea a un mismo catión, así como también la de los grupos N-metilcarboxílicos. Es lo que ocurre con el ácido orto-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (o-FDTA), que de manera análoga al bien conocido agente coordinante etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (EDTA), puede comportarse como agente coordinante hexadentado frente a un mismo catión, como comprobaron McCandlish y col. (7) al estudiar mediante rayos X la estructura del complejo Co(o-FDTA)^{2-} . Comparando con la estructura previamente conocida mediante estudio por rayos X del Co(EDTA)^{2-} (8), después de refinar ambas, encuentran que ambos complejos tienen estructura intermedia entre el antiprisma trigonal y el prisma trigonal, pero el Co(EDTA)^{2-} está más cerca de la geometría octaédrica, mientras que el Co(o-FDTA)^{2-} está más cerca de la estructura prisma trigonal, lo que se debe principalmente al sistema de enlaces N-C-C-N, aproximadamente plano en el o-FDTA^{4-} , y al pequeño "bite" en el Co(o-FDTA)^{2-} , que causa mayores repulsiones interligando que en el Co(EDTA)^{2-} . Es significativo también que las cuatro distancias M-O son prácticamente idénticas en ambos complejos (2,08 Å), mientras que las dos distancias Co-N son mayores con el o-FDTA^{4-} (2,18 Å) que con el EDTA^{4-} (2,16 Å), quizá debido a las más débiles propiedades dadoras



REPRESENTACION IDEALIZADA DE LA ESTEREOQUIMICA DE LOS COMPLEJOS DE
Co CON LOS ANIONES EDTA^{4-} Y o-FDTA^{4-}



de electrones de un nitrógeno de amina aromática que uno de amina alifática.

No se han efectuado estudios mediante rayos X de complejos cristalinos sólidos de los ácidos meta-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (m-FDTA) y para-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (p-FDTA), pero los estudios realizados (9) con Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) muestran que se aísla fácilmente la especie bimetalica $M_2C(H_4C, \text{ligando})$, confirmando que ambos ligandos disponen de dos esferas de coordinación equivalentes, utilizándose un grupo iminodiacético tridentado en cada uno de ellos. En el caso del ácido p-FDTA, los complejos M_2C para Zn(II) y Cd(II), blancos, precipitan fácilmente de sus soluciones acuosas (10). De manera análoga se comporta el ácido 2,5-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (2,5-TDTA), derivado de la 2,5-toluendiamina, una para-fenilendiamina, de cuyas soluciones acuosas con exceso de catión metálico se aíslan complejos sólidos bimetalicos, M_2C (cationes divalentes, Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) (11).

Para los complejos sólidos en la relación 1/1, del tipo $M_2^I M^{II} C \cdot x H_2O$ ó $M_2 H_2 C \cdot x H_2O$ (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd), con los ácidos p-FDTA y m-FDTA, Uhlig y Herrmann(9) suponen que estos ligandos sólo utilizan una de las dos esferas de coordinación, es decir, un sólo grupo iminodiacético, para coordinarse con el catión metálico divalente. En el caso del m-FDTA, González García y Sánchez Santos, preparan complejos sólidos en la relación 1/1 con los cationes alcalino-térreos Mg, Ca, Sr y Ba (12) y con los cationes de transición divalentes Co, Ni y Cu (13), asignando estructuras dimeras 2:2, ligando/catión metálico, $M_2(H_2C)_2(H_2O)_4 \cdot x H_2O$, para los cationes alcalino-térreos y $M_2C_2(H_2O)_2 Na_4 \cdot x H_2O$, para los cationes de transición. El ligando m-FDTA actúa como ligando puente entre dos cationes metálicos, utilizando las dos esferas de coordinación, y ca-

da catión metálico se liga a átomos de nitrógeno de ligandos diferentes. Esta estructura binuclear la comprueban por ebulloscopia salina, utilizando soluciones saturadas del complejo de Ni(II) en nitrato potásico, variando las concentraciones de catión metálico desde 0,05 a 0,2 M. Para el complejo con Cu(II) (14) encuentran un momento magnético de 1,69 MB, inferior al esperado para el spin sólo, 1,73 MB, y lo atribuyen a interacciones parciales antiferromagnéticas a través del ligando puente en la estructura dímica.

Los estudios de la capacidad coordinante en solución acuosa de los ácidos p-FDTA y m-FDTA (10) (15) (16) (17) (18) frente a cationes divalentes alcalino-térreos (Mg, Ca) y de transición (Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Cd), mostraron la presencia de complejos en la relación 1/1 (MH_2C , MHC^- y MC^{2-}) y de la especie bimetalica M_2C , al efectuar valoraciones potenciométricas y conductimétricas en la relación ligando metal 1/1, o con exceso de catión metálico, respectivamente. Estos estudios presentaban dificultades experimentales debido a la pequeña solubilidad en agua a 25 °C de ambos ácidos, de la variación con el tiempo de las formas coloreadas de los mismos (19), y de su sensibilidad a la luz y a los agentes oxidantes, lo que obligaba a trabajar con frascos tapados por papel negro y atmósfera inerte. Estas dificultades eran aún mayores al estudiar la capacidad coordinante con el Cu(II). La afirmación de Uhlig y Herrmann (15) de que el color azul del ácido p-FDTA en solución acuosa es siempre un estado oxidado y de que las sales de Cu(II) oxidan al ácido p-FDTA (y por ello, no calculan las constantes de estabilidad de sus complejos) fué refutada por nosotros (19), al probar, estudiando los espectros electrónicos UV que existe un equilibrio entre las formas incoloras y las formas coloreadas quinónicas y semiquinónicas, y mostrando de datos polarográficos que los iones Cu(II) no oxidan al ácido p-FDTA,

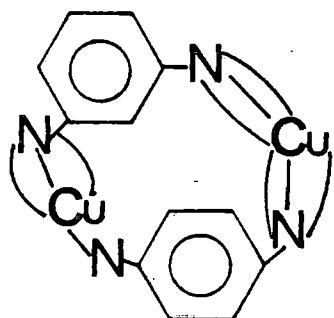
si bien a aquellos pH en que es fácil formar la estructura coloreada, hay una ordenación energética que facilita la formación del estado triplete excitado del ácido p-FDTA. Ahora bien, estas estructuras coloreadas pueden oxidarse posteriormente, dando lugar a lo que Jörgensen llama "ligandos oxidados colectivamente" (20), estabilizando las estructuras coloreadas, quinónicas y semiquinónicas, al formarse radicales del tipo p-FDTA⁺ (21), por lo que frente a la acción del oxígeno del aire, hay que tomar las precauciones indicadas anteriormente para ambos ácidos, p-FDTA y m-FDTA. Análogo es el comportamiento del ácido 2,5-TDTA (22). Pero sí se encontraron dificultades al interpretar la marcha de las curvas potenciométricas en solución acuosa en las relaciones ligando/metál 1/1 y con exceso de catión metálico 1/15 de los ácidos p-FDTA y m-FDTA con el Cu(II) (10) (18). Comparando con las curvas de valoración conductimétricas, en la relación 1/1, parecían estar presentes las especies CuH₂C, CuHC⁻ y CuC²⁻, y en las curvas con exceso de catión, la especie bimetalica Cu₂C, pero el descenso de pH en la curva potenciométrica con exceso de catión metálico 1/15, no era el esperado si se formaran sólo las especies complejas citadas más arriba, sino inferior, con posible formación de especies polinucleares con asociación de protones. Por esta razón, no nos fué posible (10) (18) determinar las constantes de estabilidad de los complejos de Cu(II). Los cálculos efectuados por Uhlig y Herrmann (15) para calcular las constantes de estabilidad de los complejos que forma el Cu(II) con el ácido m-FDTA, estaban afectados del error que introduce la utilización de una curva potenciométrica con exceso de catión metálico 1/10. Chu y Chen (17) sólo calcularon la constante de estabilidad del complejo CuC²⁻ para ambos ácidos, p-FDTA y m-FDTA, de medidas polarográficas. Los estudios análogos en solución

acuosa, efectuados por nosotros con el ácido 2,5-TDTA y los mismos cationes alcalino-térros y de transición (23) (24) (25), mostraron la presencia de los mismos tipos de complejos, MH_2C , MHC^- , MC^{2-} y M_2C , pero similares dificultades para el Cu(II).

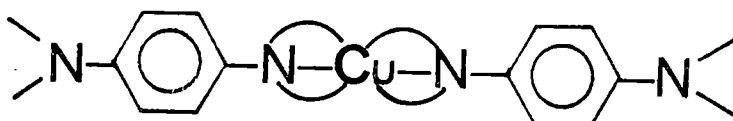
El estudio en solución acuosa de los sistemas Cu(II)-p-FDTA y Cu(II)-m-FDTA, fué abordado de nuevo por nosotros mediante técnicas espectrofotométricas (26), analizando también la posible formación de estructuras polímeras de los complejos en la relación 1/1. El estudio del espectro visible en función del pH y del tiempo, de los ácidos p-FDTA y m-FDTA (19) mostró que el pH 3 era el más favorable para el estudio de los complejos con Cu(II), por ser el pH de menor interferencia de las formas coloreadas de ambos ácidos. A este pH, los complejos están en la relación 1/1 (de acuerdo con los estudios potenciométricos y conductimétricos, están presentes las especies CuH_2C y $CuHC^-$). El ácido p-FDTA por su escasa solubilidad se estudió, variando la concentración entre 10^{-5} y $5 \cdot 10^{-4}$. Se encuentra que a estas concentraciones y pH, los complejos 1/1 son monómeros, tanto con exceso de ligando, como con exceso de metal, lo que permite calcular las constantes de estabilidad de los complejos CuH_2C y $CuHC^-$. No es posible con esta técnica, poner en evidencia la posible formación de complejos con exceso de ligando. El ácido m-FDTA se estudió variando la concentración de ácido desde $8 \cdot 10^{-5}$ hasta 10^{-3} M. Se encuentra que el complejo 1/1 es monómero con exceso de catión metálico y en la relación 1/1, lo que permite calcular a pH 3 las constantes de estabilidad de los complejos CuH_2C y $CuHC^-$, pero con exceso de ligando, el complejo Cu(II)-m-FDTA parece ser dímero, $Cu_2(m-FDTA)_2$, estructura que estabilizaría el exceso de ligando. Las especies bimetalicas, Cu_2C , sólo se ponen en evidencia espectrofotométricamente a $pH \gg 5$. El tema de los posibles complejos que forman

los sistemas Cu(II)-p-FDTA y Cu(II)-m-FDTA sólo se había resuelto parcialmente.

De los datos anteriores se deduce que los ligandos p-FDTA y m-FDTA, por su especial conformación, sólo ligan un átomo de nitrógeno y, en su caso, un grupo iminodiacético a un mismo catión. Por esta razón forman la especie bimetalica M_2C , utilizando ambas esferas de coordinación, una para cada grupo iminodiacético. Cuando utilizan sólo una esfera de coordinación, o sea sólo un átomo de nitrógeno para la coordinación, forman los complejos 1/1, que pueden dimerizarse, especialmente en el caso del m-FDTA, por su especial conformación, actuando como ligando puente sobre los dos mismos átomos metálicos, lo que obviamente no puede ocurrir con el p-FDTA, que sí puede dimerizarse; pero ambos ligandos no pueden coordinarse a ambos átomos de Cu(II) :



Y hay que dejar la puerta abierta a la posible formación de complejos con exceso de ligando, cuando dos ligandos sólo utilizan un único grupo iminodiacético para coordinarse al mismo catión metálico :



teniendo en cuenta además que los grupos iminodiacéticos no coordinados pueden protonarse.

Analizar un sistema con tantas posibilidades de formación de especies químicas, a partir de datos experimentales potenciométricos, requiere un sistema de cálculo muy sofisticado y potente. Un sistema de este tipo es el LETAGROP (27), basado en una forma generalizada del método de mínimos cuadrados. Una variante del mismo es el programa LETAGROP-NERNST (28), que utiliza el Prof. Brito, en el computador Burroeuhs 6700 del Centro de Computación de la Universidad Central de Venezuela.

Este programa de cálculo lo hemos utilizado para estudiar en solución acuosa los complejos que forma el ácido m-FDTA con el catión Be(II) (29), un catión que se hidroliza fuertemente, y cuyas especies hidrolíticas presentes en solución hay que tener en cuenta en los cálculos. A su vez, se estudia también, a efectos comparativos, el sistema Be(II)-EDTA, donde el EDTA es un ligando hexadentado, que por su conformación puede utilizar ambos átomos de nitrógeno para coordinar a un mismo catión metálico, como vimos antes con el complejo de Co(II) (7) (8). Para cada ligando se efectuaron nueve valoraciones potenciométricas, siendo las relaciones ligando/metal 2/1, 1/1 y 1/2, y variando la concentración de Be (II) que fué de 0,5, 1 y 2 mM con el EDTA y 0,4, 0,8 y 2 mM, en el caso del m-FDTA. La temperatura fué de 25 °C y la fuerza iónica 0,5 M en NaClO_4 . Los resultados fueron muy instructivos, pues quedó demostrado que las especies formadas eran una función de cada ligando: el EDTA forma los complejos BeHC^- (con un átomo de nitrógeno ligado al Be y el otro protonado) y el BeC^{2-} , mucho más estable, con ambos átomos de nitrógeno ligados al Be(II). El índice de coordinación de este catión es cuatro, siempre satisfecho por el ligando. En cambio, el ácido m-FDTA

mostró la presencia de seis especies complejas : los complejos en la relación 1/1, BeH_3C^+ , BeH_2C , BeHC^- y BeC^{2-} ; en todos ellos, el Be está unido a un sólo átomo de nitrógeno, como era de esperar, estando el otro átomo de nitrógeno protonado, incluso el BeC^{2-} , que es realmente, Be(OH)(HC)^{2-} , con un OH^- ligado al Be(II), al hidrolizarse una molécula de agua ligada al BeHC^- . Pero lo más instructivo fué probar por primera vez, que el ácido m-FDTA puede formar complejos con exceso de ligando, utilizando cada ligando un sólo grupo iminodiacético : $\text{Be(H}_2\text{C)}_2^{2-}$ y Be(HC)_2^{4-} , en los que cada ligando enlaza un átomo de nitrógeno al Be(II), mientras que el otro suficientemente alejado está protonado. No se estabiliza la partícula bimetálica Be_2C , pues el complejo BeC^{2-} , realmente Be(OH)(HC)^{2-} se descompone antes a Be(OH)_2 . Tampoco son estables las especies dímeras previsibles por la conformación del ligando, en el intervalo de concentraciones estudiadas, quizá también por la fortaleza del enlace Be-OH. Quedaba claro, de todas maneras, que aunque el ácido m-FDTA forme especies dímeras en estado sólido con algunos cationes (12) (13) (14), éstas no tienen porque ser estables en solución, salvo en soluciones suficientemente concentradas.

Se estaba pues en condiciones de abordar de nuevo el estudio en solución acuosa de los sistemas, Cu(II)-m-FDTA y Cu(II)-p-FDTA, variando las relaciones ligando/metál 2/1, 1/1 y 1/2, y variando las concentraciones de catión metálico, para investigar la posible formación de especies polímeras. El exceso de catión metálico no debía ser superior a 2, para evitar la posible formación de especies polinucleares con asociación de protones (10) (18). El estudio de la influencia de la posición de los átomos de nitrógeno sobre el anillo bencénico y de la conformación del ligando sobre las posibles especies complejas que forman los tetraácidos N-metilcarboxílicos derivados de diaminas aromáticas, se completa-

ba si se investigaba también el sistema Cu(II)-o-FDTA. Esta ha sido uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral. Como ya indicamos antes (7), el ácido o-FDTA, por la posición de los átomos de nitrógeno en orto, puede ligar ambos átomos de nitrógeno a un mismo catión metálico, así como la mayor proximidad de los cuatro grupos N-metilcarboxílicos posibilita la formación de un mayor número de anillos quelatos, dando lugar a ambos fenómenos a un sustancial aumento de las constantes de estabilidad de los complejos formados, de manera análoga al EDTA.

Ahora bien, la síntesis de ácidos N-metilcarboxílicos derivados de orto-fenilendiaminas ha sido escasa, ya que como consecuencia de la mayor proximidad de los grupos N-metilcarboxílicos, aumenta la posibilidad de ciclación interna, obteniéndose ácidos de muy escasa capacidad complejante, algunos de los cuales han sido estudiados por nosotros en un trabajo anterior (30).

El ácido o-FDTA fue preparado en muy pequeñas cantidades por Otozai y Kato (31). Este pequeño rendimiento, sólo permitió a Grimes y col. (32) determinar sus constantes de ionización y algunas constantes de estabilidad con cationes alcalino-térreos, a base de microvaloraciones. McCandlish y col. (7) pudieron mejorar el rendimiento hasta el 15 %, y preparar el complejo con Co(II), cuya estructura como ya indicamos anteriormente, estudiaron por rayos X. Nosotros después de cuidadosas investigaciones, comprobamos que el control del pH era clave para evitar la ciclación interna y la formación de estructuras quinoxalínicas, y poder así mejorar su rendimiento. Efectuando un estricto control del pH, manteniéndolo permanentemente entre 10 y 11 y empleando temperaturas moderadas, logramos rendimientos del 60 % para el ácido o-FDTA, lo que permitirá abordar por primera vez el estudio sistemático de su capaci-

dad coordinante. La experiencia adquirida nos permitió sintetizar por vez primera, otro tetraácido derivado de otra orto-fenilendiamina, el ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (3,4-TDTA), que se aisló en forma de sal monopotásica con rendimientos del 70 %.

En esta Tesis Doctoral, se aborda pues también, el estudio estructural y propiedades de estos dos ligandos, o-FDTA y 3,4-TDTA, y el estudio de su capacidad coordinante en solución acuosa, con los siguientes cationes :

a) Al ser de fuerza coordinante próxima al EDTA, con los cationes alcalinos, Li^+ , Na^+ y K^+ , a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en cloruro de tetrametilamonio.

b) Con los cationes alcalino-térreos, Mg(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II), a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en KCl.

c) Con el Be(II), a 25 °C y fuerza iónica 0,5 M en NaClO_4 . Los datos se analizan mediante el programa LETAGROP-NERNST.

d) Con el Cu(II) a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en KCl. Como ya indicamos se estudian también los sistemas Cu(II)-p-FDTA y Cu(II)-m-FDTA. Los datos se analizan mediante el programa LETAGROP-NERNST.

e) Con los cationes de transición divalentes Mn, Co, Ni, Zn y Cd, a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en KCl.

Los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA se diferencian por la presencia del radical metilo como sustituyente sobre el anillo aromático. Los efectos del grupo metilo pueden ser inductivos, como donador de carga electrónica hacia el anillo, aumentando la basicidad de los átomos de nitrógeno, o de repulsión estérica, debilitando la estabilidad de los complejos formados. El que predomine uno u otro efecto, ambos contradictorios entre sí, depende de la conformación del ligando. La presencia del radical metilo, aumenta la basicidad de las diaminas aromáticas (33) y la basicidad del

tetraanión N-metilcarboxílico, pero puede ejercer efectos repulsivos sobre el catión complejado. Así comparando los ácidos p-FDTA y 2,5-TDTA, el anión 2,5-TDTA⁴⁻ es más básico que el p-FDTA⁴⁻, pero los complejos del p-FDTA son más estables (10) (22) (23) (24) (25). Asimismo, comparando los ácidos m-FDTA (15) (18) y 2,4-TDTA (34) (35), también se encontró que el anión 2,4-TDTA⁴⁻ es más básico frente al protón que el m-FDTA⁴⁻, pero los complejos del m-FDTA son algo más estables. Los efectos repulsivos del radical metilo se ponen más de manifiesto, por su especial ubicación, en los complejos del ácido 2,6-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (2,6-TDTA) (36).

BIBLIOGRAFIA.-

- (1) A. Mederos, F.G. Manrique, A. Medina y P. Nuñez; Anales de Química, pendiente de publicación.
- (2) C.A. Bear, J.M. Waters y T.N. Waters; J. Chem. Soc. (A), 2494 (1970).
- (3) A. Mederos, F.G. Manrique, A. Medina y G. de la Fuente; Anales de Química, 79,B, 377 (1983).
- (4) N.S. Birardar y A.L. Locker; J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1308 (1975).
- (5) E.F. Hastly, L.J. Wilson y D.N. Hendrickson; Inorg. Chem., 17, 1834, (1978).
- (6) D. P. Singh, V.K. Chanhan, V.B. Rana y M.P. Teotia; J. Coord. Chem., 13, 159 (1984).
- (7) E.F.K. McCandlish, T.K. Michael, J.A. Neal, E.C. Lingafelter y N.J. Rose; Inorg. Chem., 17, 1383 (1978).
- (8) A.I. Pozhidaev, N.N. Neronova, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits y V.A. Logvinenko; Zh. Strukt. Khim., 13, 344 (1972).
- (9) E. Uhlig y D. Herrmann; Z. Anorg. allg. Chem., 360, 158 (1968).
- (10) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; Anales de Química, 65, B, 649 (1969).
- (11) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; Anales de Química, 64, B, 47 (1968).
- (12) S. González García y F.J. Sánchez Santos; Anales de Química, 72, 148 (1976).
- (13) S. González García y F.J. Sánchez Santos; Anales de Química, 72, 153 (1976).
- (14) S. González García y F.J. Sánchez Santos; Anales de Química, 77, B, 175 (1981).
- (15) E. Uhlig y D. Herrmann; Z. Anorg. allg. Chem., 359, 135 (1968).
- (16) E. Uhlig y D. Herrmann; Z. Anorg. allg. Chem., 365, 79 (1969).
- (17) S.K.Chu y C.F. Chen; J.Chinese Chem. Soc. (Taiwan), 16, 68 (1969).

- (18) A. Mederos, A. Rodríguez González y B. Rodríguez Ríos; *Anales de Química*, 66, 531 (1970).
- (19) A. Mederos, A. Rodríguez González y B. Rodríguez Ríos; *Anales de Química*, 69, 601 (1973).
- (20) C.K. Jørgensen; "Oxidation Numbers and Oxidation States", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-Nex York, 1969, pág. 150 y ss.
- (21) J.A. Chopporian, K.O. Loeffler, W.F. Marzluff y G.H. Dorion; *Nature*, 204, 180 (1964).
- (22) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; *Anales de Química*, 64, 983 (1968).
- (23) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; *Anales de Química*, 65, 557 (1969).
- (24) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; *Anales de Química*, 65, 743 (1969).
- (25) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; *Anales de Química*, 65, 751 (1969).
- (26) A. Mederos, A. Rodríguez González y B. Rodríguez Ríos; *Anales de Química*, 69, 731 (1973).
- (27) L.G. Sillen; *Acta Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
L.G. Sillen y B. Warnqvist; *Ark. Kemi*, 31, 341 (1969).
- (28) F. Brito; Universidad Central de Venezuela. Comunicación privada.
- (29) A. Mederos, S. Domínguez, M. Hernández Padilla, F. Brito y E. Chi-
nea; Com. Congreso Iberoamericano de Ciencias Químicas. 50 Aniver-
sario de la Sociedad Química del Perú. Lima, 1983. Resúmenes de
los trabajos, pág. 44-45.
M. Hernández Padilla; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1983.
- (30) A. Mederos, J.V. Herrera y J.M. Felipe; *Anales de Química*, 79, B,
328 (1983).
- (31) K. Otozai y I. Kato; *Chem. Abst.*, 56, 3379i (1962).
- (32) J.H. Grimes, A.J. Huggard y S.P. Wilford; *J. Inorg. Nucl. Chem.*,
25, 1225 (1963).

- (33) A. Mederos, F.G. Manrique, J.V. Herrera y M. Alvarez Romero; Anales de Química, 77, B, 294 (1981).
- (34) A. Mederos, J.V. Herrera, M. Modolell, A. Rancel y J.M. Felipe; Anales de Química, en prensa.
- (35) A. Mederos, J.V. Herrera y J.M. Felipe; Anales de Química, aceptado para su publicación.
- (36) A. Rancel; Tesis Doctoral, La Laguna, 1984.

CAPITULO I

PREPARACION E IDENTIFICACION DE LOS ACIDOS o-FDTA y 3,4-TDTA

I.1 : Síntesis de los productos.

I.1.1 : Estudio de la reacción entre las diaminas, o-FDA y 3,4-TDA, con cloro- o bromo-acetato sódico. Preparación de los ácidos BCQ, DCQ y MDCQ.

I.1.2 : Preparación del ácido o-FDTA.

I.1.3 : Preparación de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

I.1.4 : Preparación del ester tetrametílico del ácido o-FDTA.

I.2 : Análisis elementales.

I.3 : Determinación potenciométrica de los pesos equivalentes.

I.4 : Estudios conductimétricos.

I.5 : Espectros de masas.

I.6 : Espectros de RMN del ^1H .

I.7 : Espectros UV en solución acuosa y en función del pH.

I.8 : Espectros IR en estado sólido.

I.9 : Bibliografía.

I.1 : SINTESIS DE LOS PRODUCTOS .-

I.1.1 : Estudio de la reacción entre las diaminas, o-FDA y 3,4-TDA, con cloro- o bromo-acetato sódico. Preparación de los ácidos BCQ, DCQ y MDCQ.

El ácido o-FDTA fué preparado por vez primera, y en muy pequeñas cantidades por Otozai y Kato (1), haciendo reaccionar la orto-fenilendiamina con cloroacetato sódico. El rendimiento de esta síntesis nunca es superior al 15 %. Siguiendo esta receta, Grimes y colaboradores (2), determinaron mediante microvaloraciones, las constantes de ionización del ácido o-FDTA y algunas de sus constantes de complejación con metales alcalino-térreos. El hecho de trabajar con cantidades muy pequeñas, conduce a dificultades en el cálculo numérico de dichas constantes, por lo que estos valores sólo cabe considerarlos como aproximativos. Posteriormente, McCandlish y col. (3) obtienen de nuevo el ácido o-FDTA, por reacción entre la orto-fenilendiamina y bromoacetato sódico, con objeto de estudiar por rayos X, la estructura que presentan algunos complejos de este ácido con Co(II) y compararlos con las estructuras que presentan los complejos análogos con el ácido EDTA. El rendimiento de este nuevo procedimiento tampoco supera el 15 %.

Nosotros (4) (5), al intentar repetir estas últimas investigaciones, encontramos que en estas condiciones de trabajo, se obtenían principalmente, una serie de ácidos derivados de una estructura quinoxalínica, producida por ciclación interna de un grupo metilcarboxílico. Trabajando con relaciones o-fenilendiamina/bromoacetato sódico del orden de 4, obtuvimos los ácidos bis(1,2,3,4-tetrahidro-2-oxo-4-carboximetil-quinoxalina) (BCQ) y 1,2,3,4-tetrahidro-2-oxo-1,4-dicarboximetil-quinoxalina (DCQ), el primero de ellos, ya citado como monómero por Cuiban y col. (6) y que nosotros demostramos

(4) (5) que poseía una estructura dímica en solución acuosa, enlazándose dos monómeros por puentes enlaces de hidrógeno intermoleculares, mientras que el segundo, no había sido citado en la bibliografía.

Cuando se verifica la misma reacción, pero empleando como diamina de partida, la 3,4-toluendiamina, se obtiene el ácido 1,2,3,4-tetrahidro-2-oxo-7-metil-1,4-dicarboximetil-quinoxalina (MDCQ) (4) (5), sintetizado por nosotros por vez primera, y no encontrándose evidencia de la formación de un monoácido dímico análogo al ácido BCQ.

Se trataba entonces, de obtener un procedimiento que nos permitiera obtener el ácido o-FDTA sin que se produjeran los ácidos ciclados derivados, lo que evidentemente aumentará el rendimiento de su síntesis, al no tener que recurrir a las complicadas separaciones de productos que emplean McCandlish y col. (3). Ello además, resulta del todo necesario para obtener suficiente cantidad de ácido como para efectuar un estudio relativamente amplio de su capacidad complejante.

Así encontramos que es preciso un control muy estricto del pH a que se efectúa la reacción. Al ser ésta muy rápida, se producen descensos bruscos del pH, que conducen a la formación de los ácidos ciclados. Por tanto, es necesario trabajar siempre a un pH comprendido entre 10 y 11, no pudiendo realizarse el control del pH con papel indicador, puesto que en cuanto el pH baja de 8, se produce irreversiblemente la formación de ácidos ciclados. Por otra parte, un pH superior a 11, puede producir descomposición de la diamina de partida. Asimismo, es necesario un control preciso de la temperatura de la síntesis, tanto en la neutralización inicial del ácido bromoacético (que ha de hacerse forzosamente a temperaturas inferiores a 0 °C y lentamente, para evitar su posible hidrólisis), como en la reacción propiamente dicha : la temperatura ha de aumentarse lentamente y no superar los 60-70 °C, ya que el trabajar a 90 °C, como

proponen McCandlish y col. (3), puede producir descomposiciones del ácido o-FDTA. En las condiciones precisas que indicaremos a continuación, es posible elevar el rendimiento de la síntesis hasta un 60 %. Las mismas precauciones hay que tomar cuando la reacción se verifica con la 3,4-toluendiamina, obteniéndose en este caso, la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, sintetizada por vez primera.

I.1.2 : Preparación del ácido o-FDTA.

La reacción de preparación del ácido o-FDTA, al hacer reaccionar la o-fenilendiamina con bromoacetato sódico, es la siguiente :

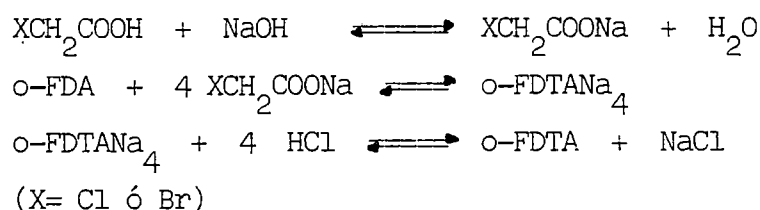
48 grs. de ácido bromoacético (0,345 moles) disueltos en 50 mls. de agua se neutralizan con NaOH 4M. Esta operación se verifica a temperatura inferior a 0 °C, en baño de hielo y sal, y gota a gota, durante 1½-2 horas. Una vez terminada la neutralización, se añaden 5 grs. (0,046 moles; relación ácido/amina = 7,5/1) de o-fenilendiamina sólida y se empieza a elevar lentamente la temperatura hasta que se mantiene a 60 °C, todo ello con buena agitación. Con objeto de mantener el pH siempre entre 10 y 11, se va añadiendo, gota a gota, una solución de NaOH 4M, que neutraliza el HBr formado en el transcurso de la reacción. Para ello, se utiliza un electrodo mixto conectado a un aparato Radiometer pH Meter 51. El color final de la solución es amarillo claro, tardando en verificarse 1 hora aproximadamente. La constancia del pH nos indica el término de la reacción. Después de mantener la solución en las mismas condiciones durante ½ hora más, se enfría, se filtra con objeto de separar pequeñas impurezas, y se le añaden lentamente, 30 mls. de HCl del 35 % hasta pH 1,5 , apareciendo al cabo de 24 horas, un precipitado blanco cristalino abundante. Este precipitado se lava con 50 mls. de agua muy fría, gota a gota, con 5 mls. de acetona muy fría (lentamente, puesto que es medianamente soluble) y se seca con éter etílico.

Después de recristalizado en agua, se identifica como el ácido o-FDTA. Debe guardarse en desecador con pentóxido de fósforo y preservado de la luz.

Asimismo, hemos verificado la reacción empleando ácido cloroacético, de acuerdo con la siguiente receta :

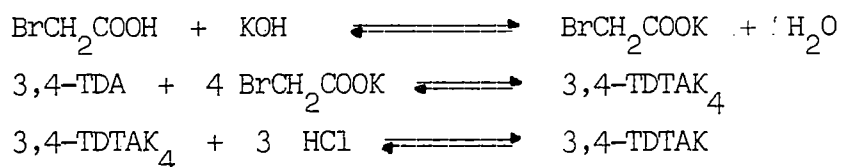
39,6 grs. de ácido cloroacético (0,416 moles) disueltos en 50 mls. de agua, se neutralizan con NaOH 4M, en las condiciones experimentales antes indicadas. Después de añadir 5 grs. de amina (0,046 moles; relación ácido/amina = 9), la temperatura se aumenta hasta 70 °C. El pH se mantiene entre 10 y 11 por adición de pequeñas cantidades de solución de NaOH 4M. El color de la disolución es ahora marrón, ligeramente más oscuro que en la reacción con ácido bromoacético. Al cabo de 3½ horas, la temperatura de reacción se aumenta hasta 85 °C. La reacción se completa al cabo de 5 horas, dejándose en las mismas condiciones durante ½ hora más. Después de enfriar y filtrar, el pH se baja a 2,5 con 25 mls. de HCl del 35 %; recogiénose al cabo de 24 horas, un precipitado compuesto en su mayor parte por NaCl, que se desecha. A la disolución resultante, se le añaden 5 mls. más de HCl, con lo que el pH baja hasta 1,5 , apareciendo al cabo de 6 horas, un precipitado abundante que después de lavado y recristalizado en agua, se identifica asimismo como el ácido o-FDTA. Este producto, que es bastante soluble en agua, moderadamente soluble en acetona, metanol y etanol, y prácticamente insoluble en éter etílico, funde con descomposición a 229-231 °C.

Las reacciones que han tenido lugar para la obtención del producto, han sido las siguientes :



I.1.3 : Preparación de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

A 5 grs. (0,041 moles) de 3,4-toluendiamina, se le añade una solución acuosa que contiene 46 grs. (0,35 moles) de ácido bromoacético disueltos en 80 mls. de agua y neutralizados con KOH 4 M, en las mismas condiciones indicadas anteriormente. La reacción se mantiene a unos 80 °C y a pH 10-11 (controlado mediante electrodo mixto) por adición de una solución de KOH 4 M, gota a gota, que neutraliza el HBr desprendido en la reacción. La solución final es de color marrón muy oscuro, por lo que se añade carbón activo y se mantiene agitando durante $\frac{1}{2}$ hora. Se filtra, resultando una disolución de color naranja y pH 8,5 a la que se añaden 15 mls. de HCl conc. hasta pH 3,5 , apareciendo a las 6 horas, un precipitado blanco que se lava muy bien con pequeñas cantidades de agua muy fría (en la que es bastante soluble), etanol (ligeramente soluble), acetona (insoluble) y se seca con éter etílico (insoluble). Después de recristalizado en agua, el producto obtenido se identifica como la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Funde con descomposición a 208-210 °C. El rendimiento de la reacción es de un 70 %, y a diferencia del ácido o-FDTA, no se produce la precipitación directa del ácido 3,4-TDTA al bajar el pH. Las reacciones que han tenido lugar para la obtención del producto, son :



I.1.4 : Preparación del ester tetrametílico del ácido o-FDTA.

Se ha sintetizado por vez primera, el ester tetrametílico del ácido o-FDTA, con objeto de obtener un derivado que complete el estudio y nos sirva de ayuda en la elucidación estructural de los diferentes espectros realizados a este ácido. Para ello, 60 mgrs. de ácido o-FDTA se tratan con un exceso de diazometano disuelto en éter etílico, durante varios días y en frío, hasta reacción completa. El término de ésta, así como la pureza del ácido original y la del ester obtenido, se han controlado por cromatografía en capa fina. Una vez evaporado el éter y el exceso de diazometano, se obtienen cristallitos blancos, de puntos de fusión 161 °C, a los que debe corresponder una fórmula empírica $C_{18}H_{23}N_2O_8$, como comprobaremos efectivamente, más adelante.

I.2 : ANÁLISIS ELEMENTALES.-

Los resultados de los análisis elementales efectuados al ácido o-FDTA y a la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, después de someterlos a secado, se recogen en la tabla I.1:

TABLA : I .1

<u>PRODUCTO</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>K</u>
Acido o-FDTA				
Calc. para $C_{14}H_{16}N_2O_8$	49,42	4,74	8,23	—
Exp.	49,56	4,93	8,29	—
Sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA				
Calc. $C_{15}H_{17}N_2O_8K.H_2O$	43,90	4,67	6,83	9,53
Exp.	43,92	4,75	6,65	9,53

Los porcentajes calculados se han obtenido, según los valores dados por la Comisión de Pesos Atómicos de la I.U.P.A.C., basados en la escala del C¹². El aparato utilizado para la determinación simultánea de C, H y N, fué un analizador automático Carlo-Erba modelo 1102, provisto de un integrador de la misma casa, modelo 1110, utilizando como patrón, ciclohexanona-2,4-dinitrofenilhidrazona. La determinación del K, se realizó por absorción atómica en un aparato Pye Unicam SP 1900. Para los dos productos, se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los calculados teóricamente, de acuerdo con las fórmulas empíricas respectivas.

I.3 : DETERMINACIONES POTENCIOMETRICAS DE LOS PESOS EQUIVALENTES.-

En las condiciones experimentales precisas que se expondrán detalladamente en el capítulo II, se han verificado valoraciones potenciométricas de los productos estudiados, con NaOH, exenta de CO₂. De ellas, se han tomado como ejemplos representativos, las siguientes :

TABLA I.2					
<u>producto</u>	<u>mgrs. ácido</u>	<u>N(NaOH)</u>	<u>P. Equiv.</u>	<u>P.M.</u>	<u>Fórmula</u>
Acido o-FDTA	79,0	0,0951	87,53	353,25	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₈ .½H ₂ O
	81,3	0,1006	88,23		
	70,5	0,1012	89,20		
Sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA	85,5	0,1106	138,96	416,52	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₈ K .H ₂ O
	90,0	0,1106	139,16		
	113,6	0,1106	138,41		

El ligero exceso en la cantidad de agua de cristalización que se observa con respecto a lo encontrado en los análisis elementales, para el ácido o-FDTA, se pierde en el exhaustivo secado previo a que se somete el producto antes de efectuar los correspondientes análisis elementales.

I.4 : ESTUDIOS CONDUCTIMÉTRICOS.-

En las tablas I.3 y I.4, se encuentran los resultados obtenidos en las valoraciones conductimétricas del ácido o-FDTA y de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Asimismo, en la figura I.1, se representan gráficamente los valores de la conductividad frente a los de "a", siendo "a" = número de moles de NaOH añadidos/número de moles de ácido, para estos dos productos. Las medidas se efectuaron en un puente de conductividades DIGITALMETER Digi 610. El tipo de célula empleado consiste en dos láminas de platino platinado, soldadas en el interior de un tubo de vidrio que se introduce en la disolución a estudiar y que está en conexión con el aparato mediante un cable perfectamente aislado. El NaOH fixanal utilizado, sin fuerza iónica para no aumentar excesivamente la conductividad, fué 0,1009 N tanto para el ácido o-FDTA como para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

En la gráfica I.1, se observan puntos de corte definidos en $a=1$, $a=2$ y $a=4$, para el ácido o-FDTA, y en $a=1$ y $a=3$, para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, lo que indica que se han seguido conductimétricamente, la totalidad de las acideces que presentan estos productos, 4 en el caso del ácido o-FDTA y 3, al tener neutralizada una de las acideces por el K, en el caso de la sal del ácido 3,4-TDTA.

Del análisis de la figura I.1, se desprende que en el caso del ácido o-FDTA existe una rama descendente que corresponde a una acidez fuerte y otra ascendente, que corresponde a una acidez más fuerte y a otras dos más débiles. Para la sal, se observa una rama ascendente primera, que corresponde a una acidez más fuerte y después, otro tramo que corresponde a dos acideces más débiles. Las variaciones de pendiente en los diferentes tramos, para los dos productos estudiados, están en perfecto acuerdo con el estudio potenciométrico y quedan plenamente justificadas con el cálculo de las constantes de ionización, que se lleva a cabo en el capítulo II.

TABLA I.3

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M. ; $a = 0,723 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	3,81	3,84	2,78	5,66
0,17	0,12	3,54	4,01	2,90	5,92
0,34	0,25	3,25	4,17	3,02	6,21
0,51	0,37	2,91	4,34	3,14	6,53
0,67	0,48	2,79	4,51	3,26	6,81
0,84	0,61	2,65	4,68	3,38	7,11
1,00	0,72	2,58	4,85	3,51	7,42
1,16	0,84	2,57	5,02	3,63	7,71
1,33	0,96	2,55	5,19	3,75	8,01
1,49	1,08	2,58	5,36	3,88	8,32
1,65	1,19	2,61	5,53	4,00	8,61
1,82	1,32	2,72	5,70	4,12	8,92
1,99	1,44	2,85	5,87	4,25	9,27
2,15	1,55	2,98	6,03	4,36	9,66
2,32	1,68	3,22	6,20	4,48	10,11
2,49	1,80	3,54	6,37	4,61	10,59
2,66	1,92	3,81	6,54	4,73	11,11
2,83	2,05	4,08	6,71	4,85	11,60
3,00	2,17	4,24	6,88	4,98	12,24
3,17	2,29	4,51	7,05	5,10	12,86
3,34	2,42	4,78	7,22	5,22	13,39
3,51	2,54	5,07	7,40	5,35	13,97
3,67	2,65	5,35			

TABLA I.4

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético . Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,675 \cdot 10^{-4}$ M .

$$a = 0,517 \cdot V_{\text{NaOH}}$$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	2,89	5,60	2,89	6,49
0,25	0,13	2,86	5,75	2,97	6,63
0,50	0,26	2,83	6,00	3,10	6,93
0,76	0,39	2,84	6,30	3,26	7,40
1,00	0,52	2,87	6,51	3,36	7,78
1,30	0,67	2,95	6,80	3,51	8,29
1,51	0,78	3,04	7,02	3,63	8,74
1,75	0,90	3,16	7,30	3,77	9,27
2,05	1,06	3,32	7,55	3,90	9,72
2,25	1,16	3,48	7,77	4,01	10,18
2,55	1,32	3,69	8,05	4,16	10,72
2,75	1,42	3,88	8,55	4,42	11,63
3,05	1,58	4,12	9,05	4,68	12,51
3,35	1,73	4,37			
3,50	1,81	4,53			
3,76	1,94	4,78			
4,00	2,07	4,99			
4,27	2,21	5,26			
4,51	2,33	5,48			
4,75	2,45	5,70			
5,01	2,59	5,97			
5,25	2,71	6,18			

VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DE :

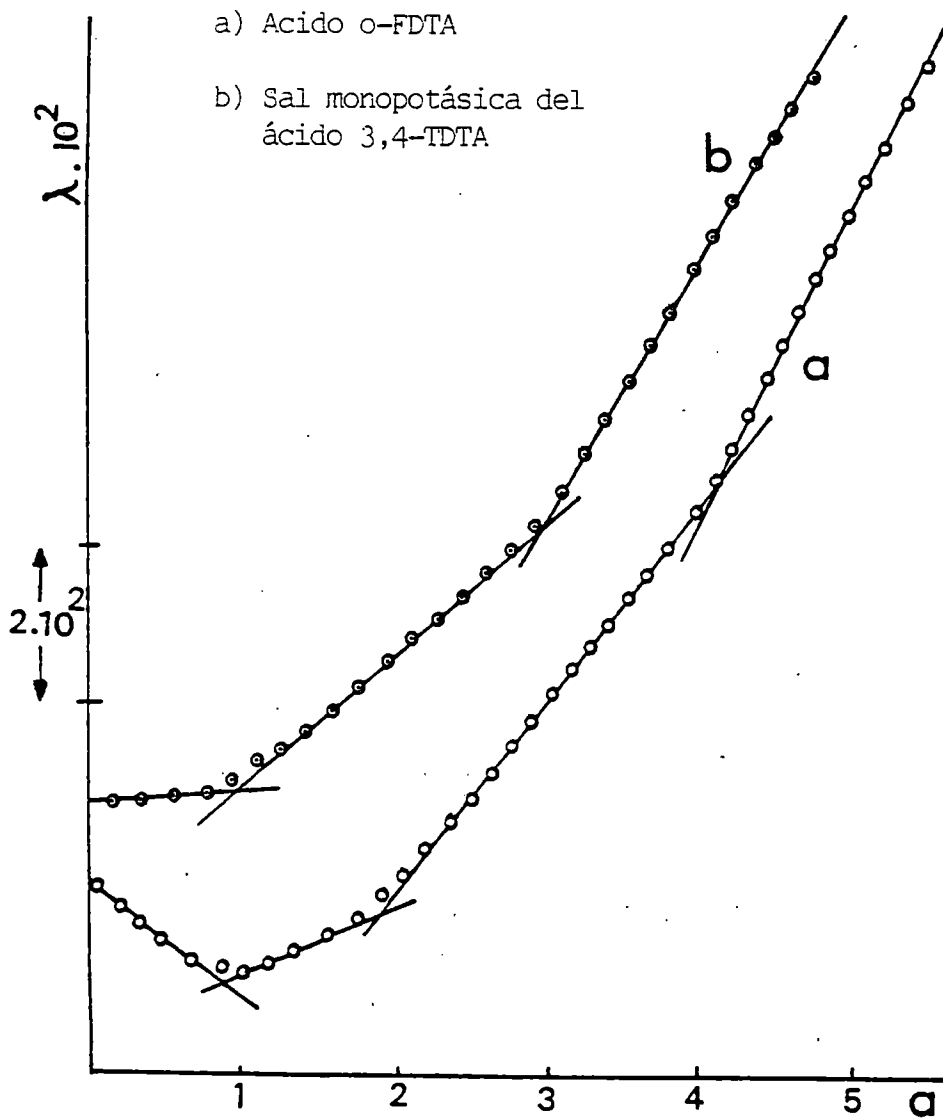


FIGURA I.1

I.5 : ESPECTROS DE MASAS DEL ACIDO o-FDTA, DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA Y DEL ESTER TETRAMETILICO DEL ACIDO o-FDTA. SECUENCIAS DE RUPTURA .-

Los espectros de masas de los productos reseñados, se han realizado en un aparato VG Micromass, modelo ZAB-1 F, a 70 eV y 180 °C de temperatura, por introducción directa de la muestra. Estos espectros se representan en la figura I.2, para el ácido o-FDTA y la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA y en la figura I.3 para el ester tetrametílico del ácido o-FDTA.

De acuerdo con la experiencia acumulada por nosotros (7) (8) (9) en el estudio de tetraácidos N-metilcarboxílicos derivados de diaminas aromáticas, no aparecen los picos correspondientes a los iones moleculares, lo que es indicativo de su poca estabilidad frente a excitaciones electrónicas de alta energía. Asimismo, la complejidad de las posibles secuencias de ruptura, hace difícil un estudio estructural de los mismos. Por todo ello, resulta conveniente la preparación de esteres metílicos derivados, que poseen mayor estabilidad frente a excitaciones electrónicas, por lo que ofrecen una mayor información estructural sobre el tipo de moléculas a estudiar. De manera análoga, el estudio de los espectros de masas de ácidos con menor número de grupos metilcarboxílicos sustituyentes, permite establecer secuencias probables de ruptura, de las que se obtiene una información estructural precisa. Un ejemplo significativo lo tenemos en este caso concreto : los espectros de masas de los ácidos ciclados derivados, BCQ, DCQ y MDCQ (4) (5) permiten establecer secuencias probables de ruptura para los ácidos superiores, o-FDTA y 3,4-TDTA.

En el caso de los ácidos ciclados BCQ, DCQ y MDCQ, es de resaltar, que el ión molecular M^+ (a m/e 206, 264 y 278, respectivamente) se presenta con una intensidad bastante alta, lo que indica una fuerte estabilidad. Este comportamiento es típico de la mayoría de los compuestos

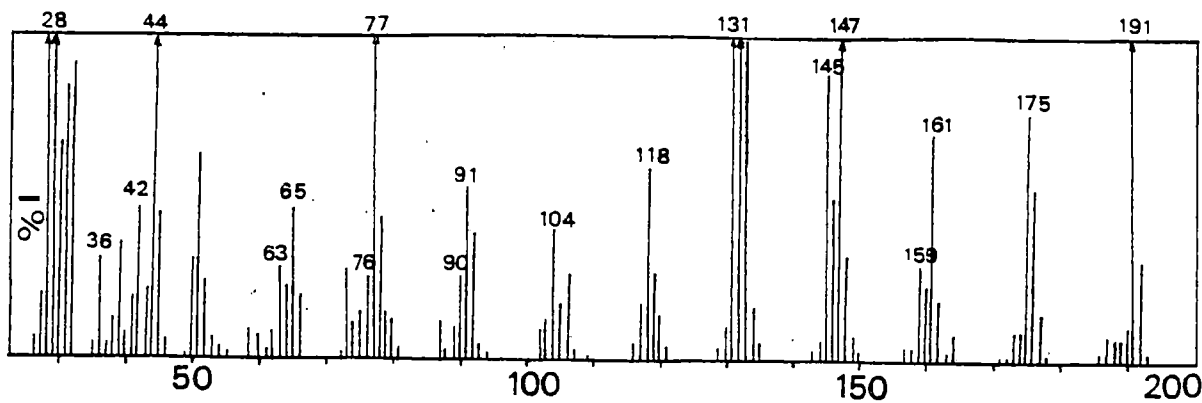


FIG. I.2 a): ESPECTRO DE MASAS DEL ACIDO o-FDTA

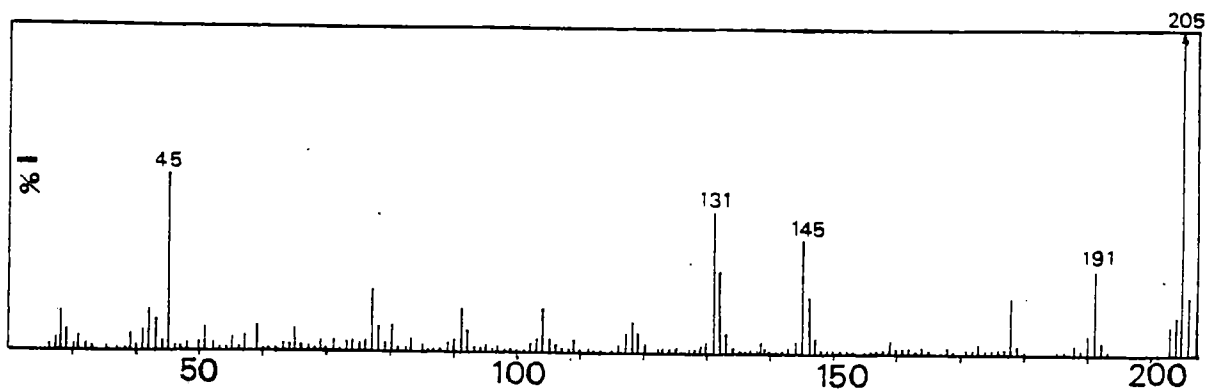
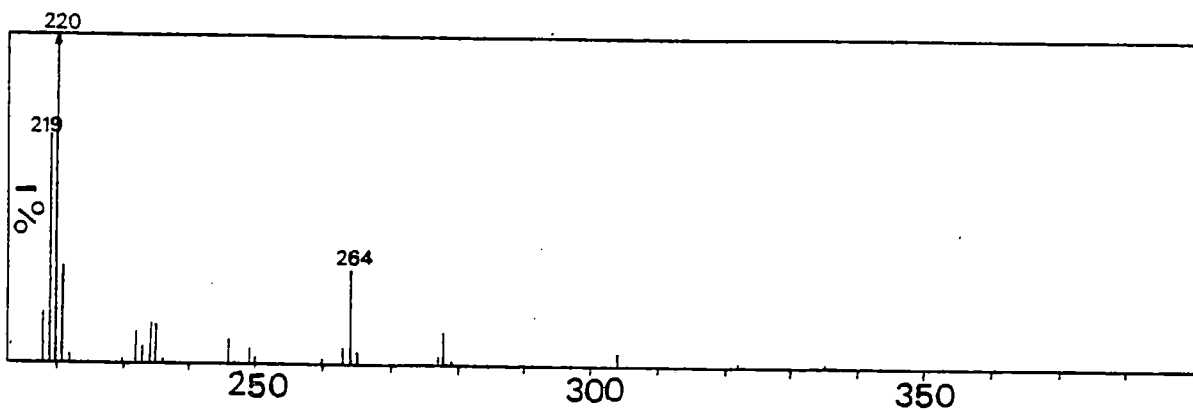
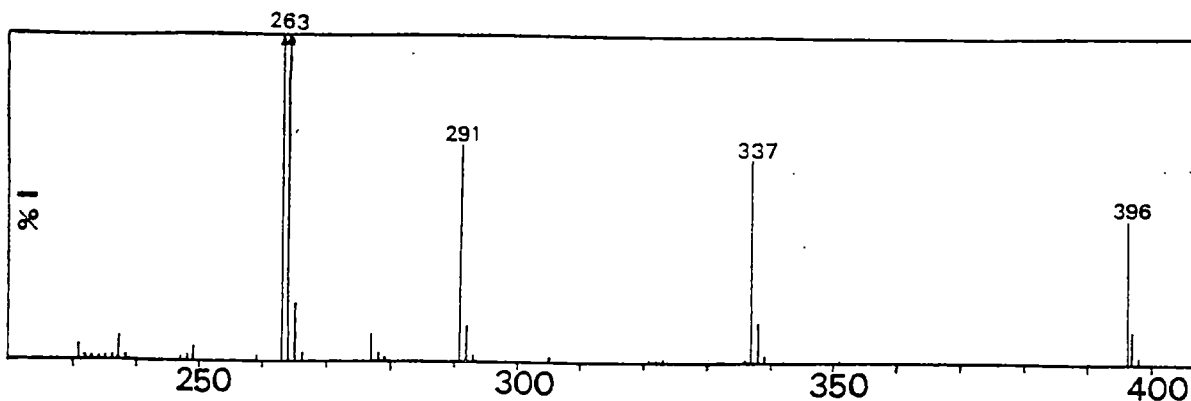


FIG I.3: ESPECTRO DE MASAS DEL ESTER TETRAMETILICO DEL ACIDO o-FDTA



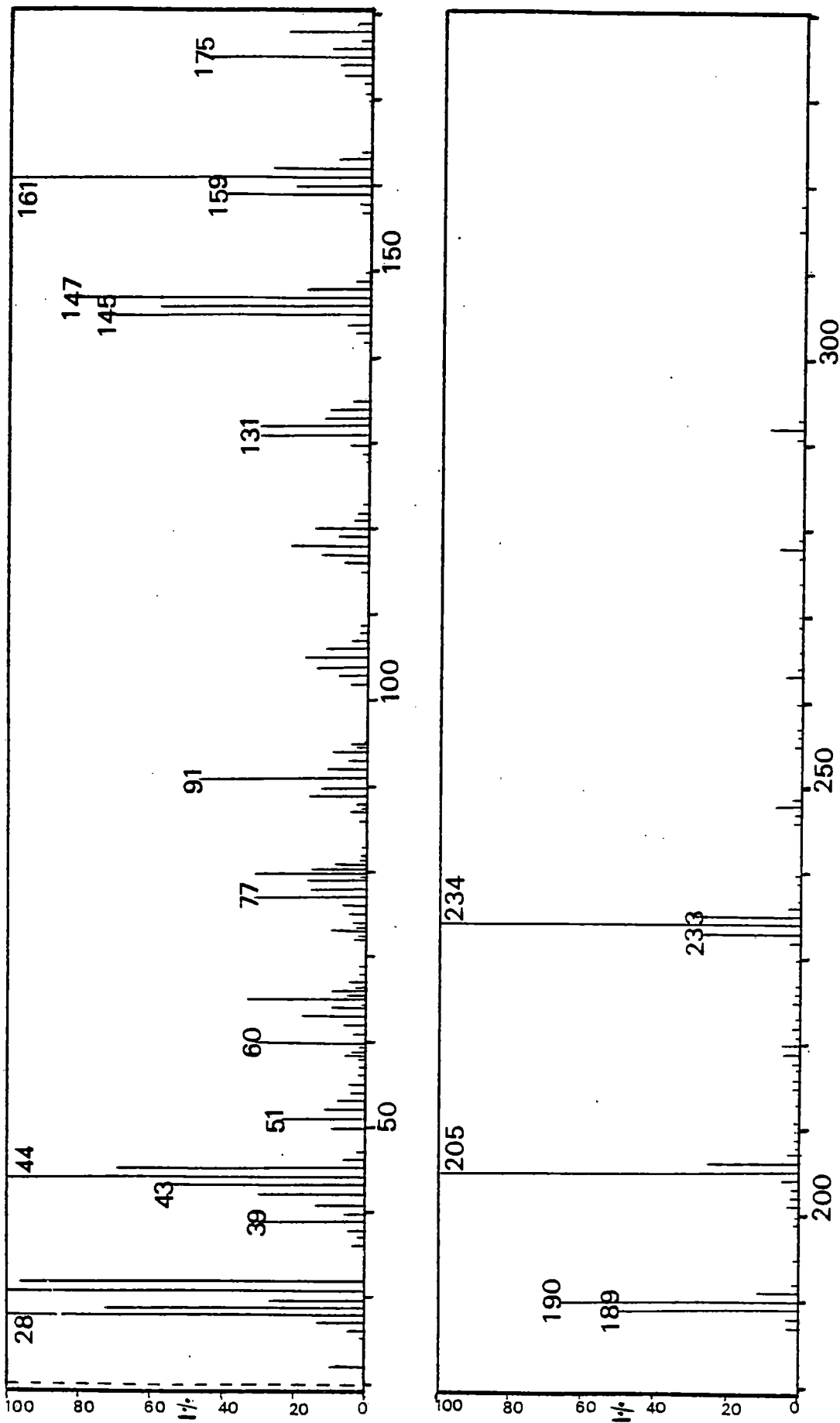


FIG. 1.2 b) : ESPECTRO DE MASAS DE LA SAL MONOFASICA DEL ACIDO 3,4-TDPA

aromáticos de anillos condensados (10). Como fragmentos más característicos, se presentan aquellos a $M^+ - 44$, $M^+ - 45$, $M^+ - 59$ y $M^+ - 29$, que corresponden respectivamente a CO_2 , $\cdot COOH$, $\cdot CH_2COOH$ y $\cdot COH$, correspondiendo los tres primeros a rupturas típicas de grupos ácidos enlazados al átomo donde se produce el ión molecular inicial (11), mientras que el último fragmento, resulta de la ruptura del enlace contiguo al grupo carbonilo junto con la abstracción de un átomo de hidrógeno de un grupo vecino (efecto orto o transposición de McLafferty), que es muy frecuente en amidas aromáticas ortosustituidas (12). Una comparación cuidadosa de los espectros de masas de estos tres ácidos, nos permitió establecer las principales secuencias de rupturas (4).

De acuerdo con lo dicho anteriormente, no es pues, de extrañar, el que no se presente un pico correspondiente al ión molecular en el caso del ácido o-FDTA. Ahora bien, la comparación cuidadosa de su espectro de masas con el que presenta el ácido ciclado DCQ, permite observar que, a excepción de pequeños picos a m/e superiores y cuya intensidad es muy poco significativa, ambos espectros coinciden perfectamente a partir de m/e 264, que es precisamente, el peso molecular del ácido ciclado DCQ. Ello nos permite afirmar, que en las condiciones extremas en que se realiza el espectro de masas, se produce la ciclación interna del ácido o-FDTA, con el establecimiento de la correspondiente secuencia de ruptura, que se expone en la figura I.4.

Por el contrario, la esterificación del ácido o-FDTA que conduce al ester tetrametílico produce una molécula lo suficientemente estable, como para que se presente el ión molecular correspondiente a m/e 396 y que coincide perfectamente con el esperado teóricamente para un compuesto de fórmula empírica $C_{18}H_{24}N_2O_8$. La aparición, como fragmentos más característicos, junto con los ya citados, del $M^+ - 74$ (que corresponde a $\cdot CH_3COOCH_3$), permite establecer claramente la secuencia proba-

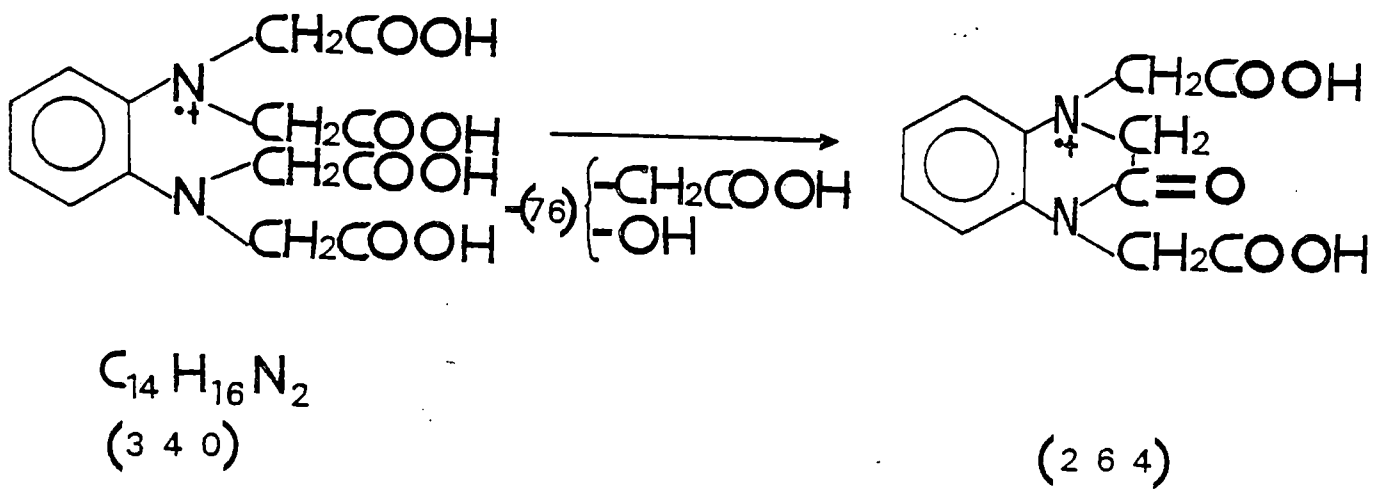


FIG. I.4 : SECUENCIA DE RUPTURA DEL ACIDO o-FDTA

FIG. I.5 : SECUENCIA DE RUPTURA DEL ESTER TETRAMETILICO DEL

ACIDO o-FDTA

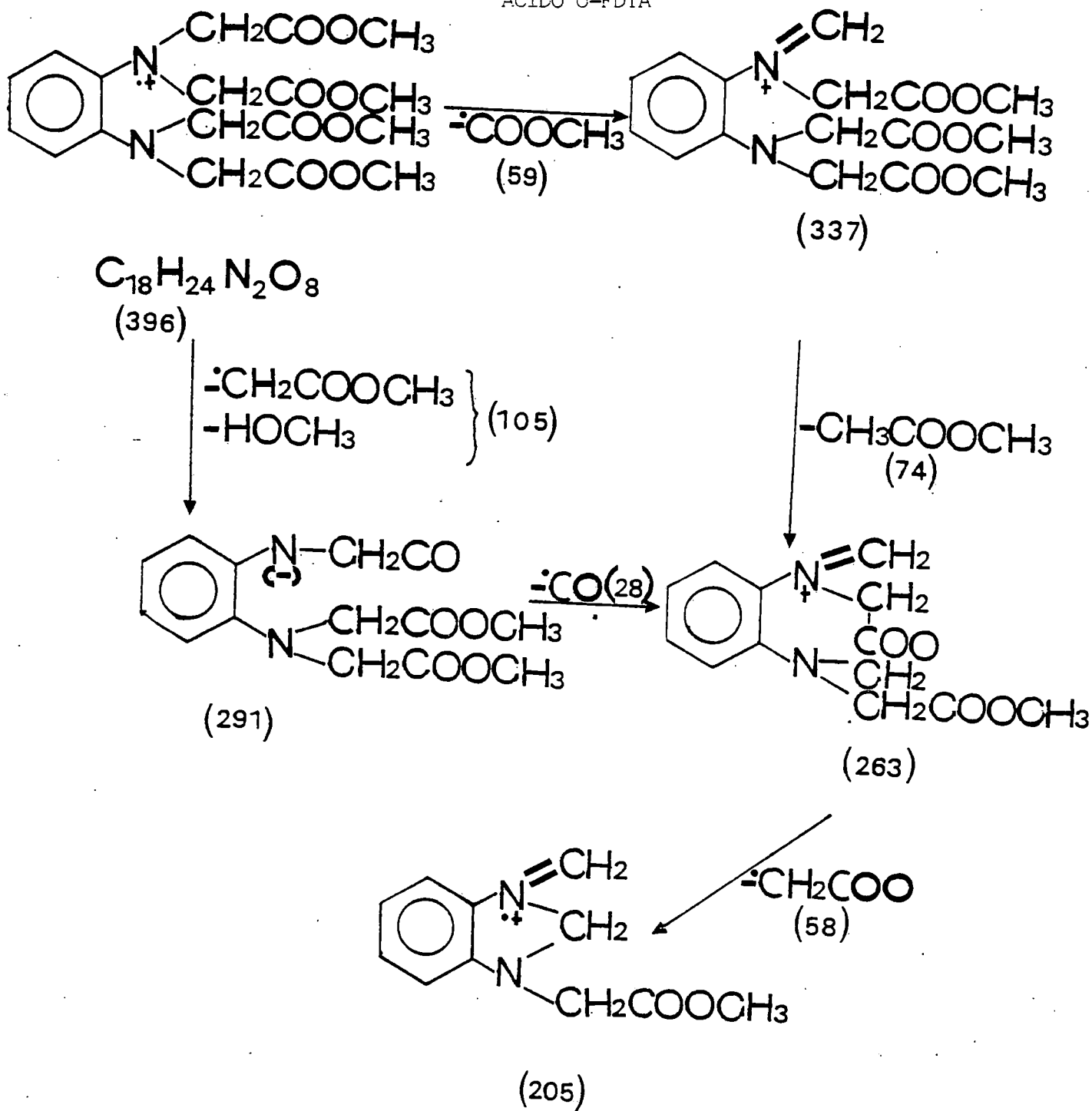
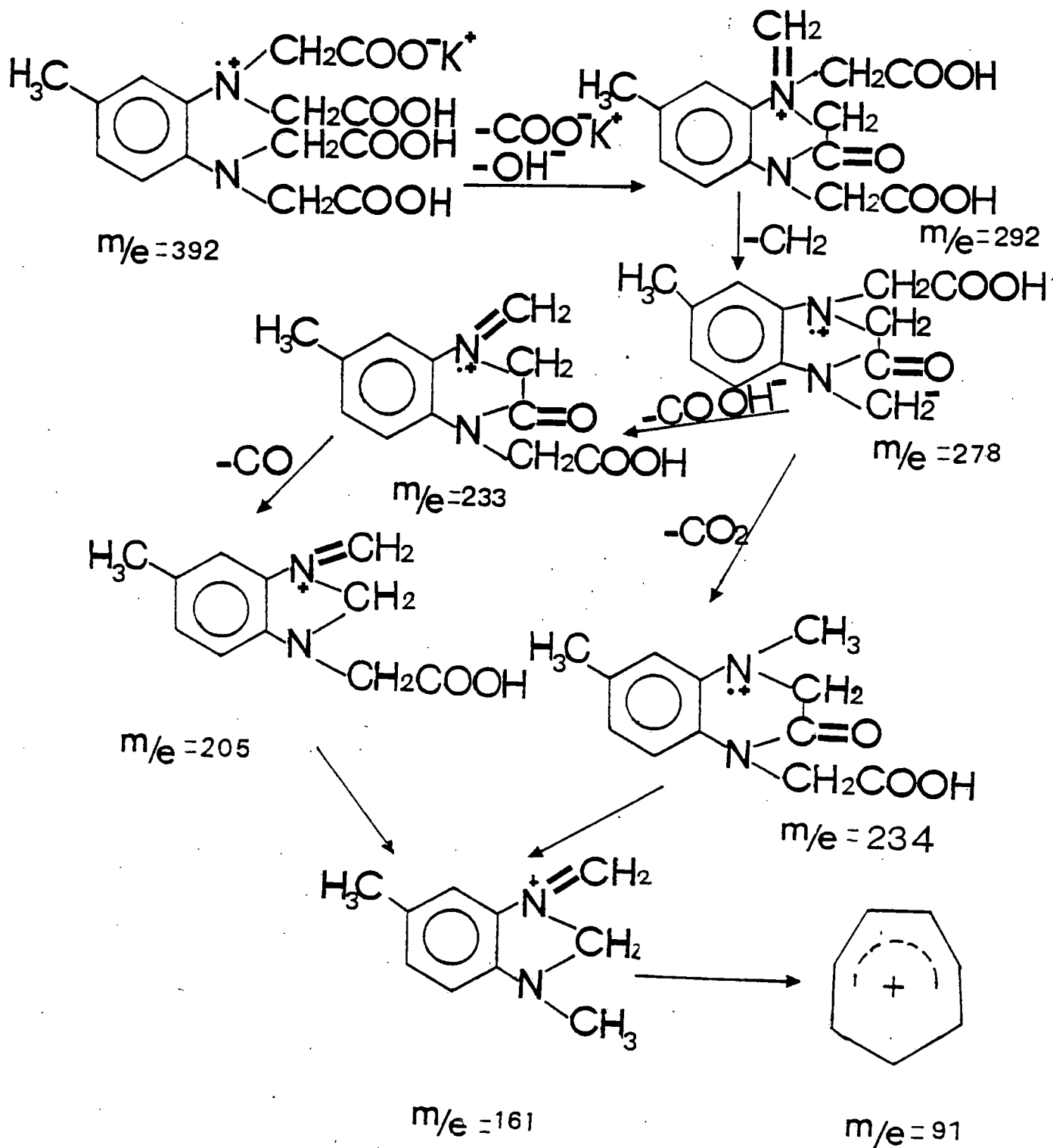


FIG. I.6 : SECUENCIA DE RUPTURA DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO
3,4-TDTA



ble de ruptura que explica los picos más importantes, y que se expone en la figura I.5.

Una situación análoga a la del ácido o-FDTA, se presenta al estudiar el espectro de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Así, no aparece un pico correspondiente al ión molecular, pero el espectro es prácticamente análogo al que presenta el diácido ciclado MDCQ, por lo que podemos afirmar que se produce la ciclación interna de un grupo metilcarboxílico en el ácido 3,4-TDTA para dar el diácido ciclado MDCQ. La secuencia probable de ruptura, se expone en la figura I.6.

El análisis de los picos que aparecen a m/e menores que 100, nos conduce a afirmar que en los tres casos, se presentan picos a m/e 39, 51, 65 y 77 y que son debidos a una fragmentación típica de anillos bencénicos, correspondiendo a los fragmentos $C_3H_3^+$, $C_4H_3^+$, $C_5H_5^+$ y $C_6H_5^+$, respectivamente (13). Asimismo, aparecen en los tres espectros, fragmentos a m/e 44 (debido a CO_2) y a m/e 28 (CO), lo que es indicativo de una estructura base común para todos los productos estudiados.

I.6 : ESPECTROS DE RMN DEL 1H DEL ACIDO o-FDTA, DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA Y DEL ESTER TETRAMETILICO DEL ACIDO o-FDTA.-

Dentro de los diferentes tipos de espectroscopías existentes, la de RMN del 1H , suministra información sobre el entorno químico que existe en los átomos de hidrógeno, para todo tipo de moléculas (14) (15). Los espectros de los tres productos estudiados, se han obtenido en un aparato Perkin-Elmer R-12-B, empleándose como referencia interna, la señal del tetrametilsilano. Se representan en las figuras I.7, I.8 y I.9.

Dada la insolubilidad de este tipo de ácidos en los disolventes orgánicos deuterados, normalmente utilizados en la espectroscopía de RMN del 1H , se han realizado los espectros del ácido o-FDTA y de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, en dimetilsulfóxido deuterado, CD_3SOCD_3 . De ahí, que en estos espectros, aparezca la señal correspondiente del

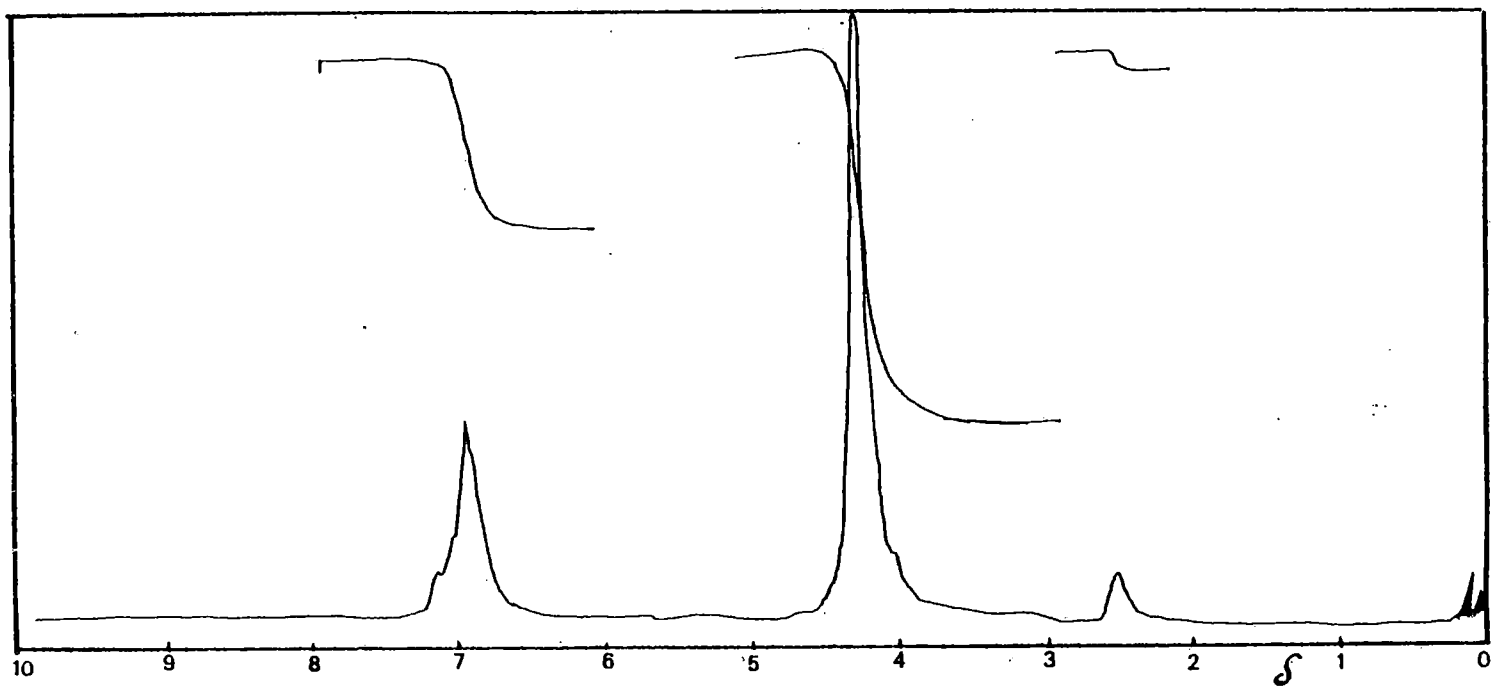


FIG. I.7 : ESPECTRO DE R.M.N. DEL ACIDO o-FDTA

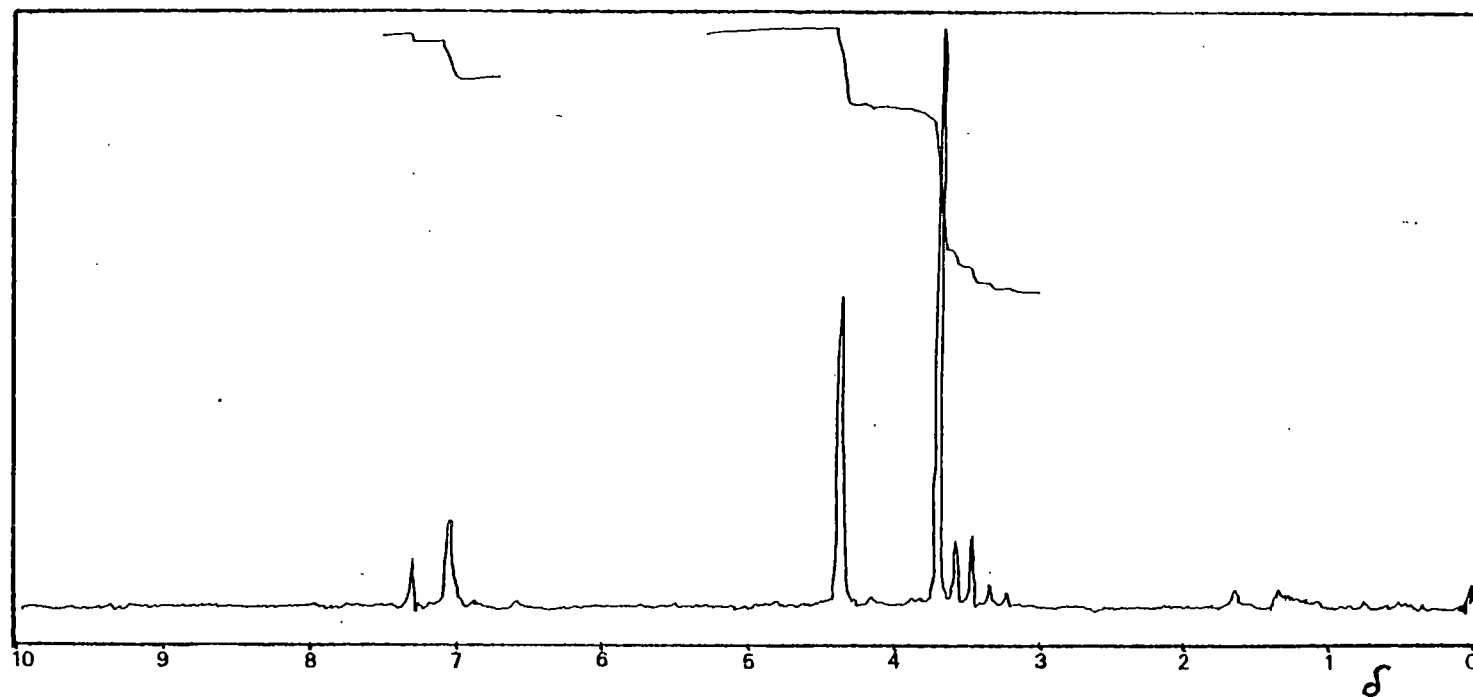


FIG. 1.8 : ESPECTRO DE R.M.N. DEL ESTER TETRAMETILICO DEL ACTIDO o-FDTA

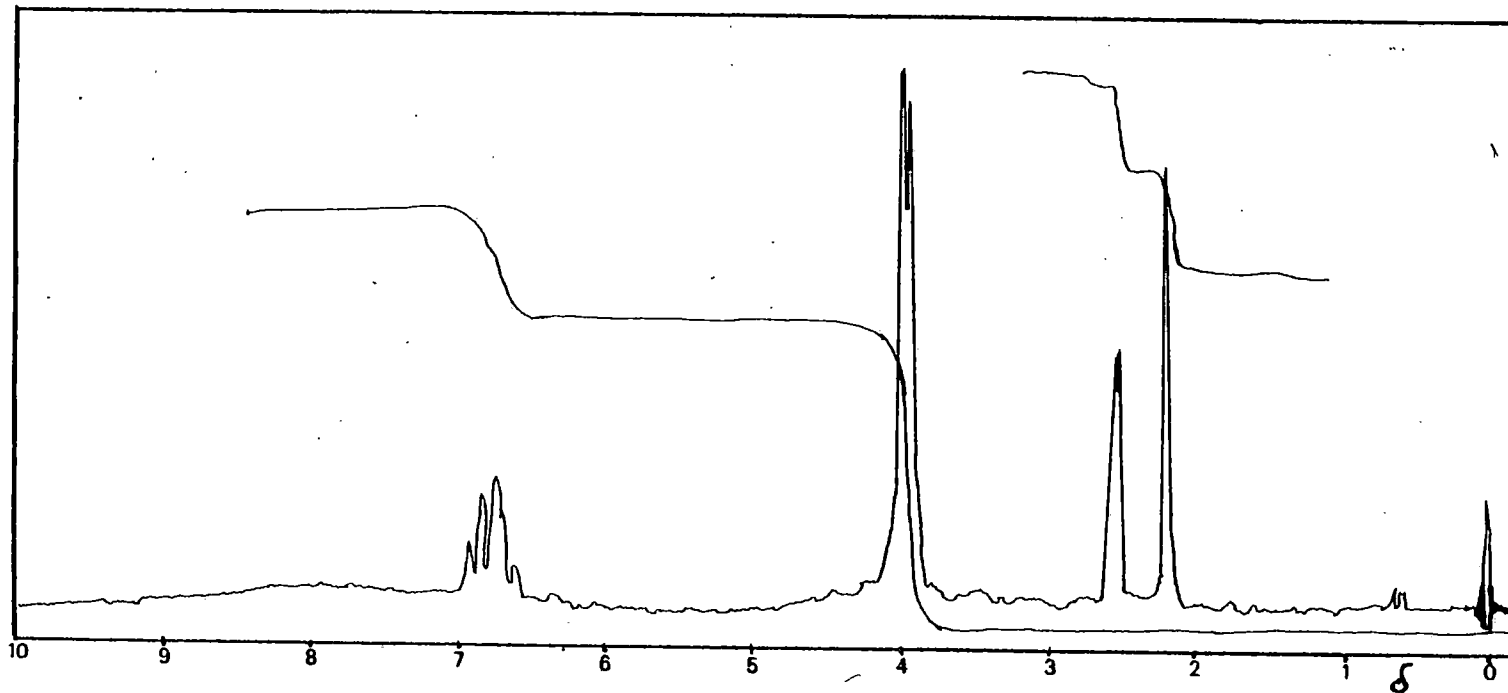


FIGURA 1.9 : ESPECTRO DE R.M.N. DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA

disolvente, a 2,5 δ (16). Se ha tenido especial cuidado en la utilización del disolvente recién abierto, puesto que hemos comprobado que si posee trazas de humedad, los espectros resultantes están mal definidos, con la correspondiente dificultad en el análisis de los picos obtenidos. En el caso del ester tetrametílico del ácido o-FDTA, se ha empleado como disolvente, cloroformo deuterado, CDCl_3 , en el que es soluble, por lo que aparece la señal correspondiente a este disolvente, en 7,3 δ (16).

Para el caso del ácido o-FDTA, y dado que como hemos visto para los ácidos ciclados, BCQ, DCQ y MDCQ (4) (5), la realización de espectros a campos negativos, hasta 15 δ , no muestra señal alguna, lo que es indicativo de que los protones ácidos se encuentran ionizados en CD_3SOCD_3 , debe esperarse un espectro relativamente sencillo, con sólo dos tipos de señales: las correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2-$ y la debida a los protones aromáticos. En efecto, aparece un singlete a 4,28 δ y un multiplete entre 6,7 y 7,2 δ , con tamaño de integral doble para la primera, en perfecto acuerdo con lo esperado teóricamente. La esterificación de los protones ácidos, conduce al ester tetrametílico del ácido o-FDTA, con la consecuente aparición de un nuevo tipo de señal a 3,67 δ , que debe corresponder a los hidrógenos de los grupos $-\text{O}-\text{CH}_3$, y manteniéndose, casi en la misma posición, los otros dos tipos de señales, a 4,33 δ un singlete correspondiente a los grupos $-\text{CH}_2-$ y un multiplete entre 7,0 y 7,4 δ , que corresponde a los protones aromáticos.

En el caso de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, la presencia del catión K^+ sobre uno de los grupos carboximetílicos, debe conducir a una ligera diferencia en el grado de apantallamiento de los grupos $-\text{CH}_2-$ carboxílicos. Así, se observan dos singletes a 3,95 y 4,00 δ , el primero con una integral de tamaño triple a la segunda, por lo que ésta última debe corresponder al grupo $-\text{CH}_2-\text{COO}^{\ominus}-\text{K}^{\oplus}$. Además, aparece a 2,18 δ , un singlete claramente atribuible al grupo metilo sustituyente en el anillo bencénico y un multiplete entre 6,50 y 7,00 δ , que

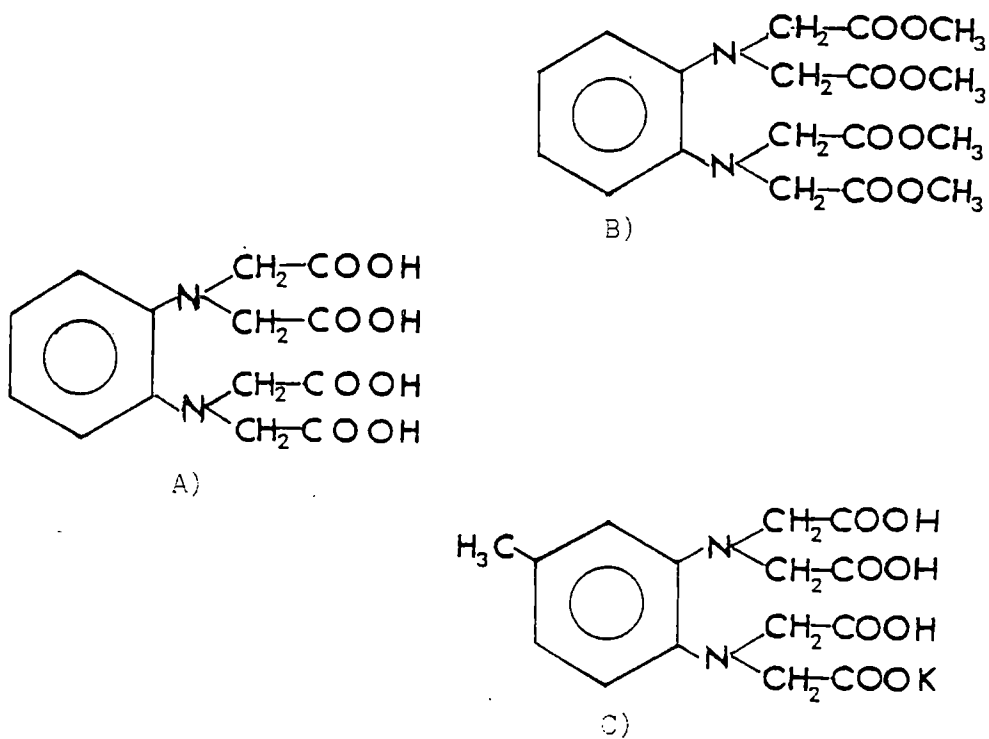


FIG. I.10 : FORMULAS ESTRUCTURALES DE: A) ACIDO *o*-FDTA: B) ESTER TETRAMETILICO DEL ACIDO *o*-FDTA: C) SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA

corresponde a los protones aromáticos.

De acuerdo con todo ello, se exponen en la tabla I.5, las señales que aparecen para los diferentes productos, su multiplicidad, el número de hidrógenos a que corresponde cada integral, así como sus asignaciones :

<u>TABLA I.5</u>			
<u>producto</u>	<u>señales</u>	<u>nº hidrógenos</u>	<u>asignación</u>
Acido o-FDTA	4,28 (s)	8	-CH ₂ -
	6,7-7,2 (m)	4	aromáticos
Ester tetrame- tílico del áci- do o-FDTA	3,67 (s)	12	-O-CH ₃
	4,33 (s)	8	-CH ₂ -
Sal monopotási- ca del ácido 3,4-TDTA	7,0-7,4 (m)	4	aromáticos
	2,18 (s)	3	-CH ₃
ca del ácido 3,4-TDTA	3,95 (s)	6	-CH ₂ -COOH
	4,00 (s)	2	-CH ₂ -COOK
	6,50-7,00 (m)	3	aromáticos

(s), singlete; (m), multiplete.

Estos resultados están en excelente acuerdo con las fórmulas estructurales propuestas para los tres productos estudiados, que se representan en la figura I.10.

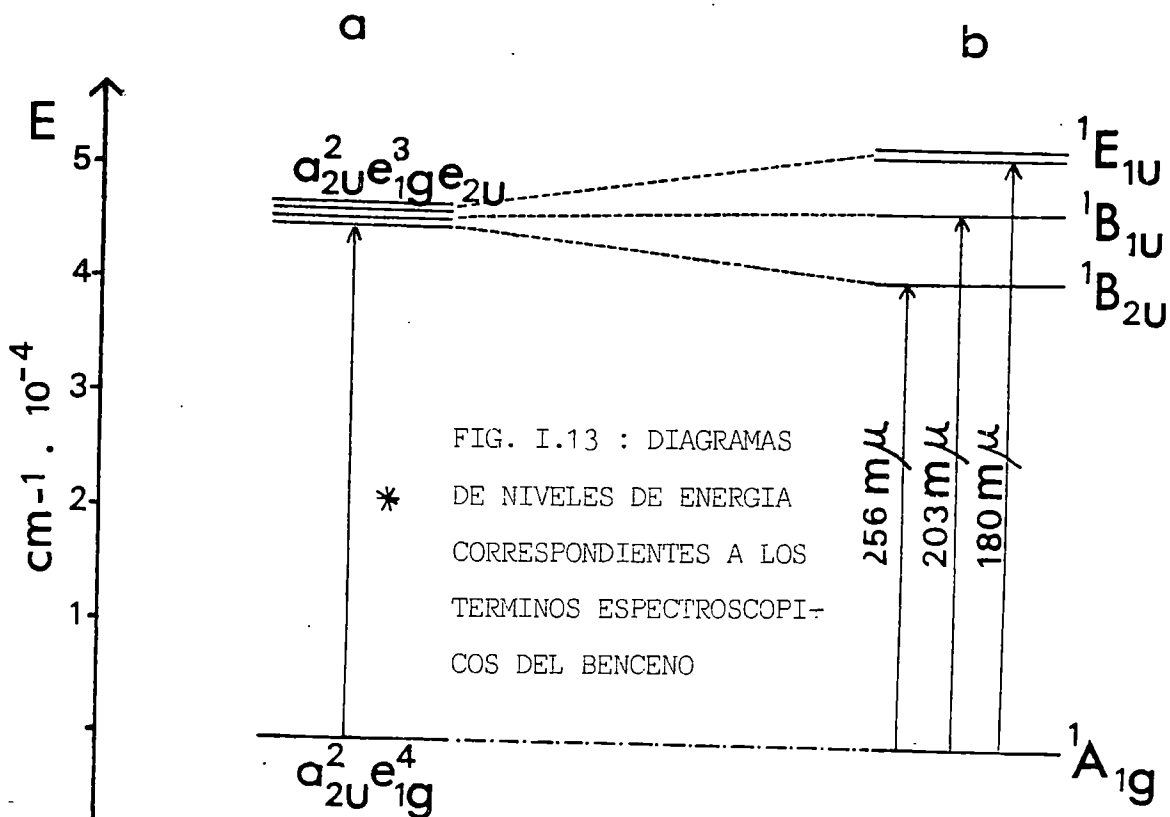
I.7 : ESPECTROS ELECTRONICOS ULTRAVIOLETAS DEL ACIDO o-FDTA Y DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA, EN SOLUCION ACUOSA Y EN FUNCION DEL pH. COMPARACION CON LAS DIAMINAS DE PARTIDA.-

Los espectros UV de los productos estudiados, se han realizado en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 550 S, con registrador automático de la misma casa, 561 Recorder , empleándose celdillas de cuarzo de 1 cm. de espesor. Estos espectros se obtuvieron a partir de soluciones acuosas de concentración 10^{-5} M, empleándose agua destilada como disolvente.

El pH se ajustó con un pH Meter PHM 64 Research, utilizando electrodo mixto. Según el pH a obtener fuese ácido o básico, se utilizaron soluciones de HCl y NaOH p.a., respectivamente. No se añadió sal alguna para ajustar la fuerza iónica, manteniéndose la temperatura de la habitación a 20 °C. Además, para evitar posibles oxidaciones de los productos, los espectros se realizaron en atmósfera inerte de argón. Las principales características de los espectros UV de las diaminas de partida, se han tomado de (4). Las curvas obtenidas, $D = f(\lambda)$ a diferentes pHs, se representan, en la figura I.11 para el ácido o-FDTA y en la figura I.12, para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

La asignación de las bandas $\pi^* \leftarrow \pi$, correspondientes al anillo aromático, se ha hecho de acuerdo con la aproximación de orbitales moleculares para el benceno y la correspondiente determinación de los términos espectroscópicos que corresponden a la configuración del más bajo estado excitado del benceno (17). En la figura I.13, se representa el diagrama de niveles de energía que corresponde a los términos espectroscópicos del benceno :

- despreciando la correlación electrónica.
- teniendo en cuenta, esta correlación y despreciando los términos tripletes, que son de espín prohibido.



De dicha figura, se desprende que en el benceno, las tres transiciones permitidas por el spín, son :

1) ${}^1B_{2u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$.- Es la transición de menor intensidad, puesto que está prohibida por la simetría, asignándose a una transición en estado homopolar excitado.

2) ${}^1B_{1u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$.- Es asimismo, una transición prohibida, que se asigna a una transición con estado dipolar excitado. Ahora bien, tanto esta banda como la anterior, se vuelvan permitidas por las deformaciones que sufre al vibrar, el anillo bencénico (18).

3) ${}^1E_{1u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$.- Es una transición permitida por la simetría, por lo que es la más intensa de las tres, correspondiendo a la transición de mayor energía, y cayendo en la zona del UV lejano. El estado ${}^1E_{1u}$ es bidegenerado, por lo que en ciertos casos puede desdoblarse, como ocurre en el naftaleno (19) por la pérdida de simetría circular en el anillo bencénico.

La sustitución en el benceno con grupos polares que contienen e^- no compartidos (grupos auxocromos, como $-OH$ y $-NH_2$), produce un desplazamiento batocrómico de las bandas, además de intensificarlas, lo que se explica por la interacción entre el par de e^- libres del átomo sustituyente y el sistema de electrones π del anillo bencénico, facilitándose de esta forma la deslocalización electrónica, que será tanto más efectiva cuanto más paralelo se encuentre el orbital que contiene el par de e^- solitarios al sistema de e^- del benceno. Además, el aumento de deslocalización electrónica produce una mayor migración de carga, con lo que las bandas se hacen menos prohibidas, aumentándose por tanto, su intensidad. Se ha encontrado que en ausencia de deslocalización electrónica, los efectos inductivos no modifican sustancialmente el espectro, pero de existir deslocalización electrónica, los efectos inductivos no pueden despreciarse.

Los espectros electrónicos de diaminas aromáticas en solución acuosa y en función del pH (20), demuestran que se mantiene el orden de intensidad presente en el benceno, con variaciones debidas a la influencia

de la deslocalización electrónica y a la posición relativa de los grupos auxocromos. Así, en la banda de mayor energía, ${}^1E_{1u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$, se observan desplazamientos batocrómicos. Al sustituir los hidrógenos por grupos metilcarboxílicos en posiciones N,N,N',N' de las diaminas aromáticas, se produce disminución de intensidad y a veces, desdoblamiento de esta banda (21), lo que probablemente se deba, a la existencia de enlaces de H entre los grupos carboxilato y los átomos de N, que dificultan la deslocalización electrónica. En la banda ${}^1B_{1u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$, tiene lugar un desplazamiento batocrómico para la especie neutra en las diaminas aromáticas con respecto al benceno y un aumento de intensidad para las especies protonadas. En la tetrasustitución, la banda aumenta de intensidad con respecto a la diamina, encontrándose que los efectos estéricos influyen notablemente sobre esta banda. En cuanto a la banda de menor energía, debida a la transición ${}^1B_{2u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$, es la de menor intensidad en todos los casos, produciéndose en las diaminas aromáticas, desplazamientos batocrómicos, que resultan aún más acusados cuando se produce la tetrasustitución.

a) Espectros UV de la o-FDA.-

La banda ${}^1E_{1u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$, es la más intensa con mucho de las tres, sobre todo a altos pH. Esta banda se sitúa a 202 nm entre pH 1,2 y 4, disminuyendo ligeramente de intensidad al aumentar el pH, correspondiendo a las especies protonadas, H_2Y^{2+} y HY^+ . A pH 4, la banda a 202 nm, presenta un codo a 209 nm. A pH 5, existe un gran aumento de intensidad, situándose a 209 nm. Entre pH 6 y 10,5, la banda presenta prácticamente la misma intensidad, pasando el máximo a 211 nm, por lo que debe corresponder a la especie neutra, Y. A pH muy básico, hay un nuevo aumento de la energía e intensidad de la banda. Por lo tanto, la especie neutra presenta corrimiento batocrómico y gran aumento de intensidad con respecto a las especies protonadas, como es de esperar, al aumentar la deslocalización electrónica.

En cuanto a la banda ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, es siempre menos intensa que la anterior. De pH 1,2 a 3, aumenta de intensidad y luego disminuye algo hasta pH 5, situándose el máximo a 233 nm, por lo que debe corresponder a las formas protonadas, H_2Y^{2+} y HY^+ . Desde pH 6 hasta pH 10,5, se conserva prácticamente la misma intensidad y un corrimiento batocrómico muy pequeño (234 nm), correspondiendo a la especie neutra, Y. A pH 11,5, hay un ligero aumento de intensidad. Por consiguiente, en esta banda existe disminución de intensidad y un muy ligero corrimiento batocrómico, al pasar de las especies protonadas a la no protonada.

Por último, la banda ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ es siempre, la menos intensa de las tres. Presenta entre pH 1,2 y 4, un ligero aumento de intensidad, situándose el máximo entre 283 y 285 nm, por lo que debe corresponder a las formas protonadas. Entre pH 6 y 11,5, hay un ligero aumento de intensidad (especie neutra). Por tanto, hay un ligero aumento de intensidad y un corrimiento batocrómico, que es mayor que en la banda anterior.

b) Espectros UV de la 3,4-TDA.-

La banda ${}^1E_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ es con mucho, la más intensa del espectro, sobre todo en los pH extremos. Desde pH 1,1 hasta 3,1, sufre desplazamiento hipsocrómico pasando el máximo desde 197 nm a pH 1,1 hasta 189 nm a pH 3,1, produciéndose asimismo una fuerte disminución de intensidad al aumentar el pH: debe corresponder a la especie diprotonada H_2Y^{2+} . A pH 4,2, la banda presenta un máximo a 198 nm que pasa a 206 nm a pH 5,3, apareciendo junto a este desplazamiento batocrómico, una disminución de la intensidad de la banda, por lo que debe corresponder a la especie monoprotónada, HY^+ . Entre pH 6,2 y 9,9, el máximo se mantiene a 207 nm con un ligero aumento de la intensidad al subir el pH: debe corresponder a la especie neutra, Y. A pH muy básico, 10,85, se produce un aumento muy pronunciado en la intensidad de la banda, acompañado por un desplazamiento del máximo hasta 193 nm. Quiere esto decir, que en esta banda existe un fuerte corrimiento batocrómico

de la especie neutra con respecto a las especies protonadas, así como una disminución de intensidad al pasar de la especie diprotonada a la monoprotonada, y posterior aumento, al pasar a la diamina neutra.

La banda ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, es la segunda en energía del espectro. De pH 1,1 hasta 3,1, va aumentando claramente de intensidad y a pH 4,2, disminuye un poco, pero situándose siempre el máximo a 233 nm. A partir de pH 5,3, aparece más bien como un "hombro", solapada por la de mayor energía. Se produce un corrimiento batocrómico muy pequeño (hasta 235 nm), disminuyendo ligeramente su intensidad, hasta pH 9,9. A pH 10,85 hay un ligero aumento en la intensidad de la banda. Por tanto, esta banda presenta un desplazamiento batocrómico muy ligero y pequeña disminución de intensidad al pasar de las especies protonadas a las no protonadas.

En cuanto a la banda ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, que es siempre la menos intensa de las tres, aparece como "hombro" a pH 1,1 y va aumentando de intensidad ligeramente hasta pH 4,2 presentando el máximo entre 280 y 282 nm: debe corresponder a las especies protonadas. A pH 5,3, presenta el máximo a 290 nm y después, entre pH 6,2 y 10,85, mantiene la intensidad prácticamente constante, situándose el máximo a unos 292 nm: debe corresponder a la especie neutra. Por consiguiente, se presenta en esta banda, un corrimiento batocrómico de mayor magnitud que en la banda anterior.

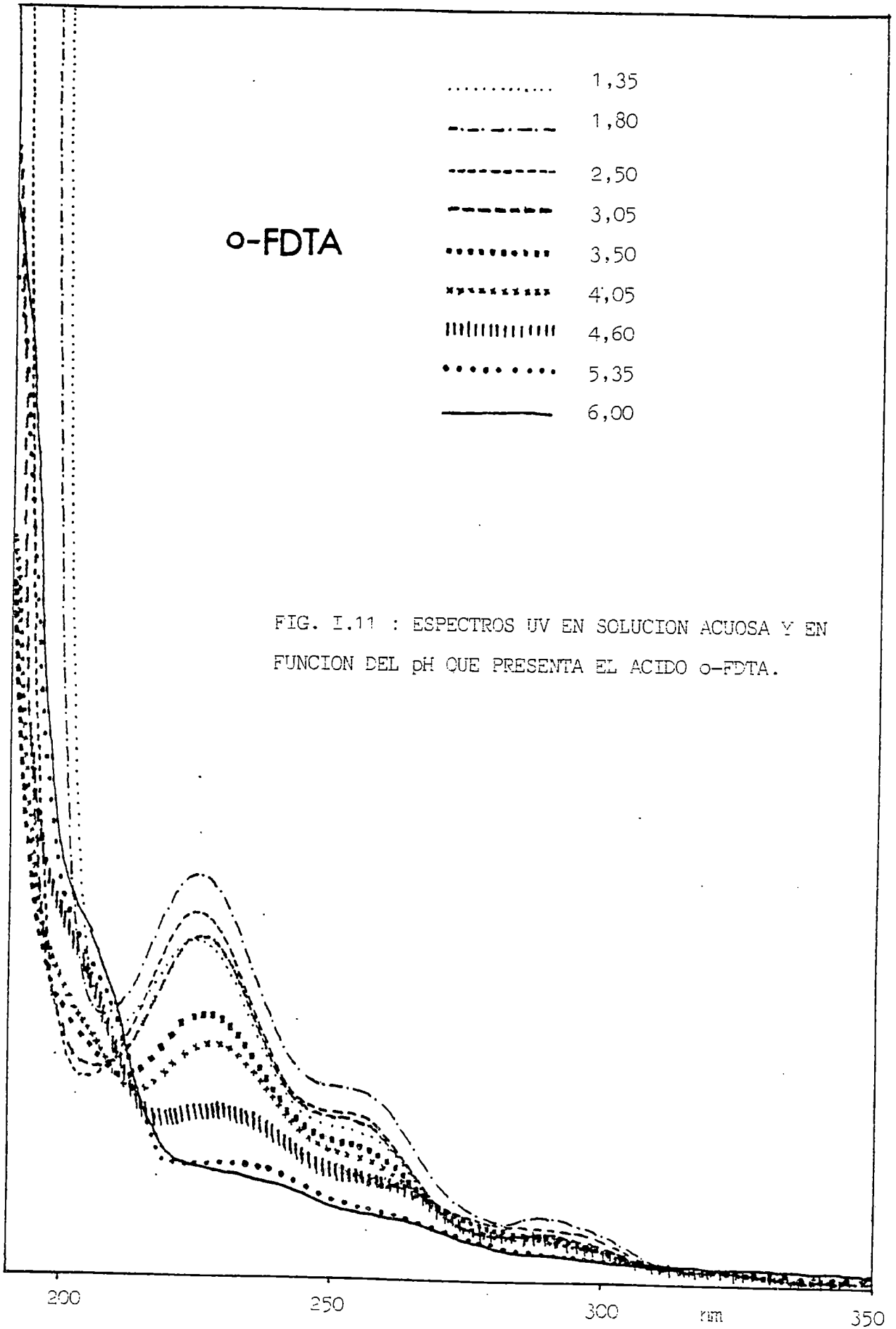
c) Espectros UV del ácido o-FDTA.-

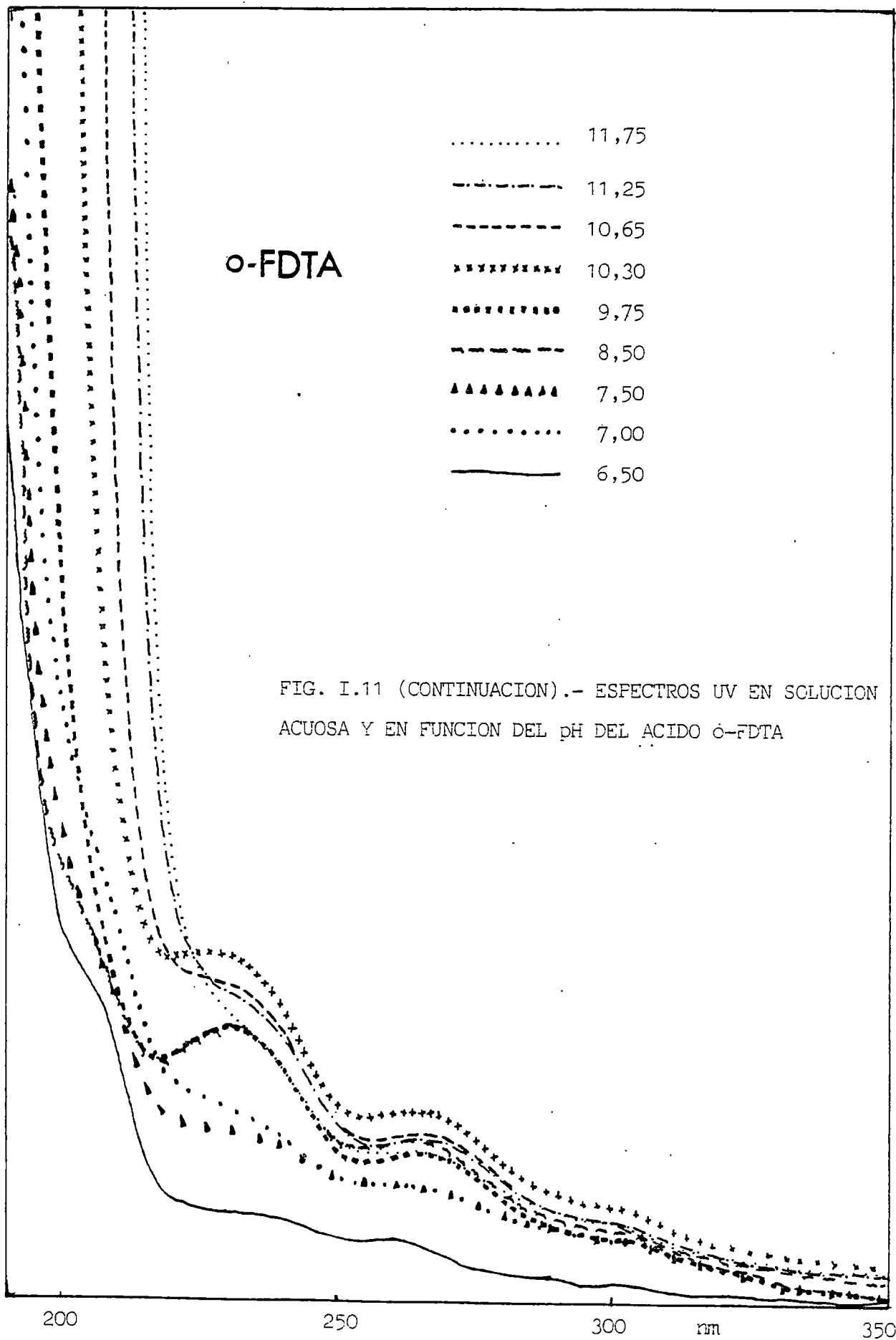
El ácido o-FDTA presenta en la zona comprendida entre pH 1,35 y 3,05 cuatro bandas..La de más energía es tan intensa, que siempre sale fuera del gráfico. Esta banda presenta desplazamiento hipsocrómico al aumentar el pH. La segunda banda en energía permanece prácticamente con máximo en 225 nm, aumentando de intensidad al pasar de pH 1,35 a 1,80, para

luego, disminuir al aumentar el pH. Análogos comportamientos presentan las dos bandas de menor energía, con máximos en 254 y 293 nm, respectivamente.

En la zona comprendida entre pH 3,50 y 8,50 , se produce una serie importante de alteraciones. Así, desde pH 3,50, se observan cinco bandas : de ellas, la de mayor energía, sufre ligero corrimiento hipsocrómico a pH 3,50, un pequeño aumento y ligero corrimiento batocrómico para pHs 4,05 y 4,60, para de nuevo disminuir de intensidad a pH 5,35 y nuevos aumentos hasta pH 7,00 , disminuyendo por último, a pHs 7,50 y 8,50. Además, aparece en toda la zona de pHs descrita, una nueva banda en forma de "hombro", que se sitúa alrededor de 205 nm, y que aumenta gradualmente de intensidad hasta pH 6,00, disminuye ligeramente a pH 6,50 ; aumenta de nuevo a pH 7,00 y luego, disminuye a pHs 7,5 y 8,5 hasta que desaparece. En cuanto a la banda sobre 225 nm, sufre una drástica disminución de intensidad, sobre todo entre pH 4,60 y 7,50, para luego, aumentar de intensidad a pH 8,50, es decir, cuando el "hombro" a 205 nm comienza a desaparecer. Por último, la banda de menor energía, se estabiliza con máximo a 293 nm hasta pH 4,60, para luego disminuir de intensidad, no distinguiéndose claramente entre pHs 5,35 y 6,50, y luego, sufrir corrimiento batocrómico, situándose a 305 nm y aumentando claramente de intensidad.

A la vista de este comportamiento, parece lógica la conclusión de que el ácido o-FDTA presenta dos pHs que podemos considerar de transición : el primero, alrededor de pH 5 y el segundo, cercano a pH 7 , y que deben corresponder respectivamente a la tercera y cuarta ionizaciones del tetraácido. Efectivamente, estos valores son próximos a los que, como se verá en el capítulo II, se obtienen potenciométricamente como valores para dichas constantes de ionización, ligeramente co-





rregidos por la no existencia de una sal inerte para mantener la fuerza iónica del medio.

Por último, en zona básica entre pHs 9,75 y 11,25, aparecen al igual que en medios muy ácidos, sólo cuatro bandas. De ellas, la de mayor energía, sufre desplazamientos batocrómicos y espectacular aumento de intensidad al aumentar el pH. La segunda en energía, mantiene su máximo constante en 232 nm, aumentando ligeramente de intensidad y análogo comportamiento, presentan las otras dos bandas, con máximos en 266 y 305 nm. A pH 11,75, hay una ligera disminución de intensidad para las tres últimas bandas descritas.

d) Espectros UV de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.-

Se pueden observar claramente tres zonas bien definidas al igual que en el caso anterior. Así, entre pHs 1,40 y 2,80, aparecen cuatro bandas, sufriendo la de más energía, desplazamiento hipsocrómico y disminución de intensidad, al aumentar el pH. La segunda banda aparece a 228 nm y disminuye ligeramente de intensidad, mientras que la tercera, aparece a 300 nm.

En la zona de pHs intermedios, que podemos situar entre 3,35 y 8,40, aparecen cinco bandas, ya que al disminuir de intensidad la de mayor energía, se observa un "hombro" alrededor de 214 nm, al tiempo que las dos bandas de menor energía disminuyen claramente de intensidad, presentando máximos a 273 y 305 nm.

Por último, a pHs más básicos, entre 9,85 y 10,75, aparecen sólo cuatro bandas, de las cuales, la de mayor energía, sufre desplazamiento batocrómico y aumento de intensidad, que se observa asimismo, para las restantes bandas del espectro. Queda claro pues, que las variaciones producidas son análogas a las que presenta el ácido o-FDTA.

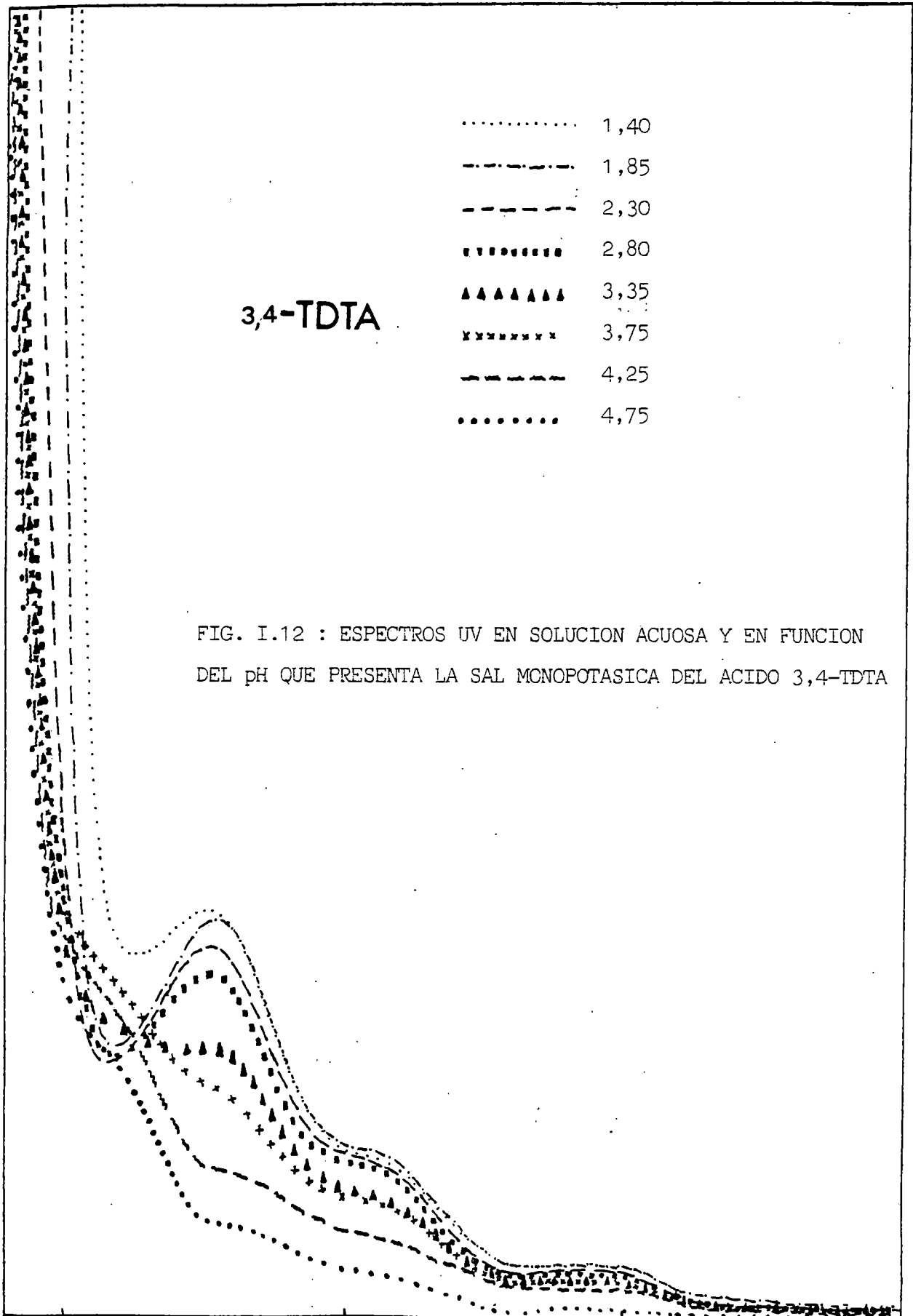
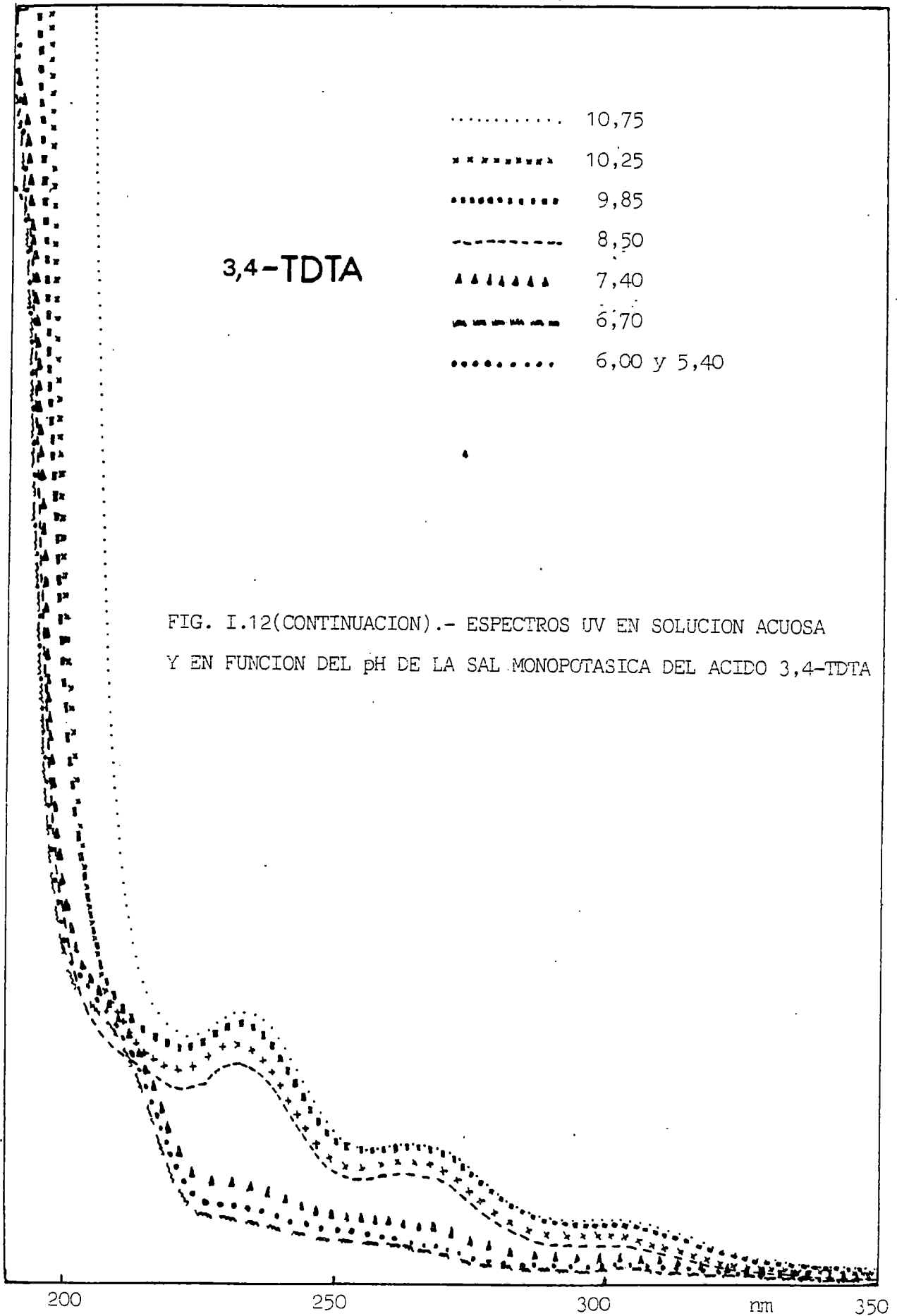


FIG. I.12 : ESPECTROS UV EN SOLUCION ACUOSA Y EN FUNCION DEL pH QUE PRESENTA LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA



De acuerdo con lo dicho, pasamos a discutir la naturaleza de las bandas encontradas en los espectros del ácido o-FDTA y de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, comparándolas con los espectros correspondientes de las diaminas de partida. Así, tenemos :

1º) La banda de menor energía en los dos casos, es fácilmente identificable como debida a la transición ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Se observa que sufre ligero corrimiento batocrómico y aumento de intensidad al aumentar el pH, lo que está en función del aumento de deslocalización electrónica. Si comparamos con las diaminas de partida, la introducción de grupos metilcarboxílicos en posiciones N y N' conduce a desplazamientos batocrómicos; para el ácido o-FDTA : desde 283 nm en la diamina, hasta 293 nm en el ácido, en medio ácido, y desde 290 nm hasta 305 nm en medio básico y para el ácido 3,4-TDTA: desde 280 nm hasta 300 nm en medio ácido y desde 292 nm hasta 305 nm en medio básico. Si comparamos con los desplazamientos habidos en los ácidos ciclados derivados (4) (5), se encuentra, que el desplazamiento es mayor a medida que aumenta el número de grupos metilcarboxílicos como sustituyentes, como es de esperar.

2º) La banda entre 254 nm y 266 nm para el ácido o-FDTA, y la de 262-273 nm en el ácido 3,4-TDTA, y que no aparece en las diaminas de partida, la asignamos a la transición $\pi^* \leftarrow n$ del grupo carbonilo en los sustituyentes metilcarboxílicos (22), explicándose su variación con el pH en cuanto a intensidad y el corrimiento batocrómico al aumentar el mismo, como debida al paso de grupos -COOH totalmente protonados a otros parcialmente protonados por la formación de enlaces de hidrógeno, hasta la formación de grupos carboxilatos $-COO^-$ (cuya total formación conduce a que se establezca la energía e intensidad de la banda), con lo que se altera ligeramente el diagrama de energía del grupo carbonilo (23).

3º) La banda entre 225-232 nm en el ácido o-FDTA y a 228-235 en el áci-

do 3,4-TDTA, y que en amplios rangos de pH, se presenta como la segunda en intensidad en los espectros, podemos identificarla como debida a la transición ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Sufre, con respecto a las diaminas, desplazamientos hipsocrómicos a bajos pH, lo que puede explicarse como debido a la existencia de especies protonadas. Al aumentar el pH, sufre ligeros desplazamientos batocrómicos.

4º) En cuanto a la banda de mayor energía, debe corresponder a la transición ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Se presenta como la más intensa del espectro, sobre a pHs extremos. Sufre en los dos casos, disminución de intensidad hasta pH 5, y luego, corrimiento batocrómico y aumento de intensidad; al disminuir de intensidad, como hemos dicho, se pone de manifiesto, la existencia de un "hombro". Estos hechos deben estar relacionados con la protonación de grupos metilcarboxílicos, que a su vez interaccionan con los átomos de nitrógeno, dificultando la libertad de giro de los grupos NR_2 , y produciendo torsiones con respecto al plano del anillo aromático que afecta a la simetría de los orbitales moleculares. Esta libertad de giro de los grupos NR_2 , se mantiene a pHs más ácidos, con grupos carboxílicos que no interaccionan con los átomos de nitrógeno, y a pHs alcalinos, con grupos carboxilatos libres y átomos de nitrógeno no protonados, por lo que en estas dos zonas, el espectro encontrado es mucho más sencillo.

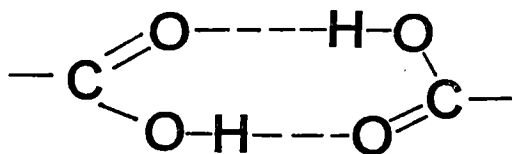
I.8 : ESPECTROS INFRAROJOS EN ESTADO SOLIDO DEL ACIDO o-FDTA, LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA Y EL ESTER TETRAMETILICO DEL ACIDO o-FDTA.-

Con objeto de establecer las estructuras probables en estado sólido de los ácidos investigados en el presente estudio, se han obtenido sus espectros IR, así como el que presenta el ester tetrametílico del ácido o-FDTA, en el rango de 4000 a 625 cm^{-1} . Para ello, se ha empleado un espectrofotómetro Perkin-Elmer Infracord 257, formando pastillas de

KBr con los productos cristalizados. Tales espectros se representan en las figuras I.14, para el ácido o-FDTA, I.15, para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, y I.16, para el ester tetrametilico del ácido o-FDTA. Además, en la tabla I.6 se han recogido las bandas más importantes, así como sus asignaciones. En esta tabla, se recoge también las bandas más importantes de las diaminas de partida, o-FDA (4) y 3,4-TDA (24). Dichas bandas se discuten a continuación, haciendo un estudio comparativo entre ellas.

La absorción hidroxílica, compuesta por grupos de bandas características (25) que aparecen entre 3300 y 2500 cm^{-1} para el ácido o-FDTA, y entre 3300 y 2600 cm^{-1} para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, junto con las bandas más agudas que aparecen alrededor de 1700 cm^{-1} y que son debidas a las vibraciones de tensión de grupos carbonilos, se presentan en los dos compuestos citados y señalan típicamente, la existencia de grupos ácidos. Como es de esperar, las primeras desaparecen en el espectro correspondiente al ester tetrametilico del ácido o-FDTA.

En particular, las bandas a 1710 cm^{-1} en el ácido o-FDTA y a 1720 cm^{-1} en el caso de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, son debidas a la vibración de tensión asimétrica del enlace $\text{C}=\text{O}$ en el grupo carboxílico normal, no ionizado (26). Además, en la sal aparecen a 1620 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} , bandas fuertes que podemos asignar a esta misma vibración, pero en el ión carboxilato COO^- (26). El hecho de que aparezcan dos bandas, a 1430 y 1240 cm^{-1} en el ácido o-FDTA, y a 1430 y 1220 cm^{-1} en la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, y que son debidas al acoplamiento entre las vibraciones de deformación en el plano del grupo $-\text{OH}$ y de tensión del enlace $\text{C}-\text{O}$, en una estructura dímera, son indicativas de que en es-



tado sólido, las moléculas de estos compuestos se unen por medio de fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos metilcarboxílicos.

En cuanto a las vibraciones de deformación de los grupos -OH en ácidos carboxílicos (26) fuera del plano, aparecen a 920 cm^{-1} en el ácido o-FDTA y a 890 cm^{-1} en la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, siendo su posición consecuente con el hecho de que los grupos OH intervengan en una estructura dimérica en estado sólido. La vibración de deformación de este grupo en el plano, debe aparecer a unos 1325 cm^{-1} y es difícil de asignar, puesto que esta zona aparece también la vibración de tensión simétrica del enlace C-N, a 1330 y 1260 cm^{-1} en el caso del ácido o-FDTA y a 1300 y 1275 cm^{-1} para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA (27).

En el caso del ester tetrametilico del ácido o-FDTA, la vibración de tensión asimétrica del enlace C=O en el grupo COO-CH_3 aparece a 1725 cm^{-1} (28), la del enlace C-O a 1205 cm^{-1} y a 1170 cm^{-1} , la denominada "banda ester" (29).

Las diaminas de partida, o-FDA y 3,4-TDA, presentan como bandas más características, las correspondientes a los enlaces C-N, que se mantienen en los ácidos, y las debidas a los enlaces $-\text{NH}_2$, que desaparecen en la sustitución por los grupos metilcarboxílicos.

Las demás bandas que aparecen en los espectros, son comunes a los tres productos estudiados, como es de esperar, por presentar un esqueleto análogo : bandas a 1420 cm^{-1} que son debidas a la vibración de deformación o scissoring de los grupos $-\text{CH}_2$ "activados" (30) contiguos a grupos carbonilos, vibraciones típicas del anillo bencénico a 1610 , 1580 y 1505 cm^{-1} (31), los modos wagging, twisting y rocking de los grupos $-\text{CH}_2$ y la serie de bandas entre 1120 y 900 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de deformación en el plano de los protones unidos al núcleo bencénico y que son típicas de las sustituciones en posición orto en el anillo aromático (32).

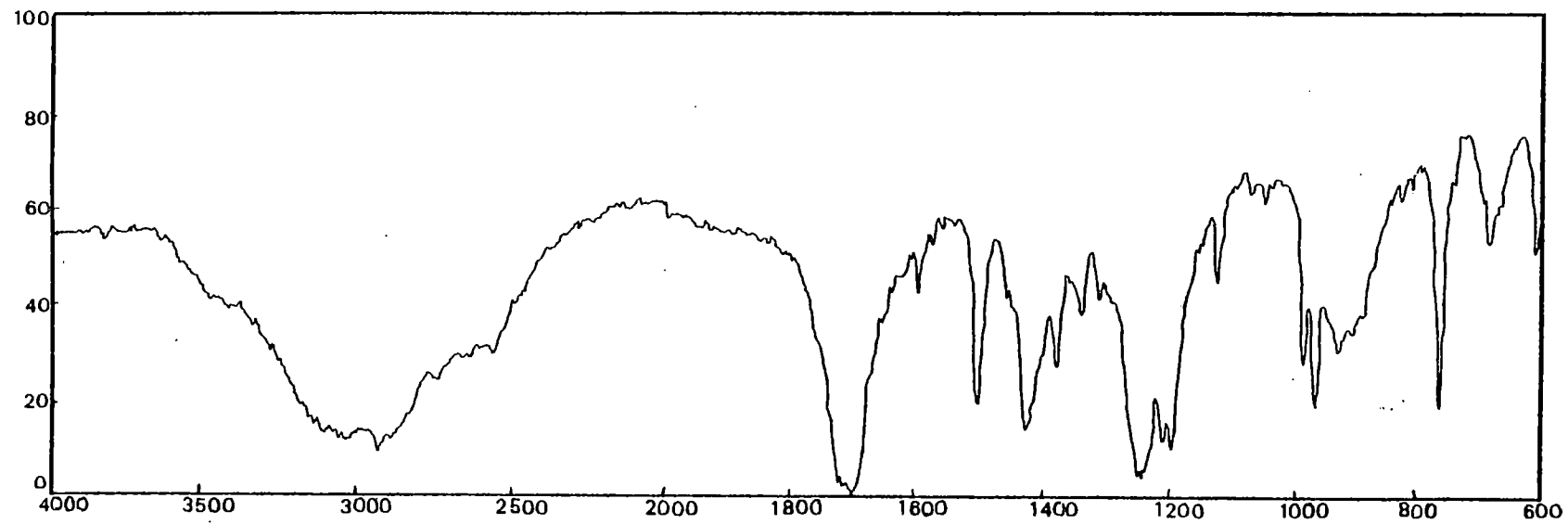


FIG. I.14 : ESPECTRO IR DEL ACIDO o-FDTA

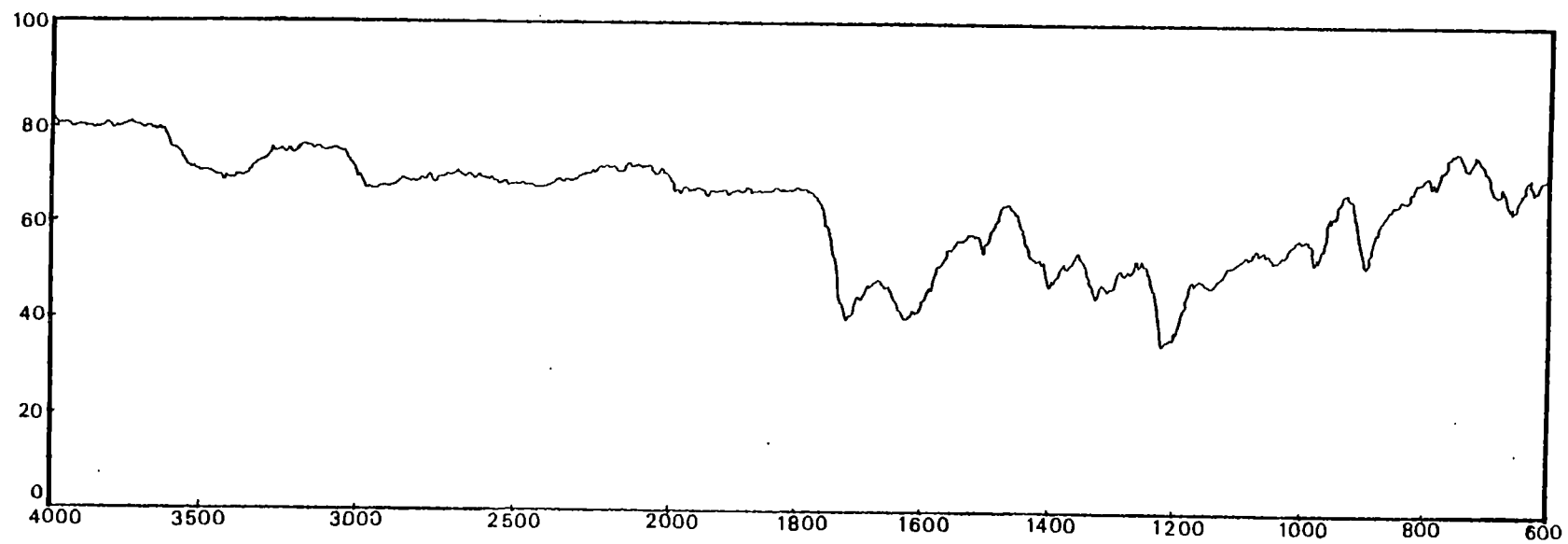


FIGURA 1.15 : ESPECTRO IR DE LA SAL MONOPOTÁSICA DEL ACIDO 3,4-TDPA

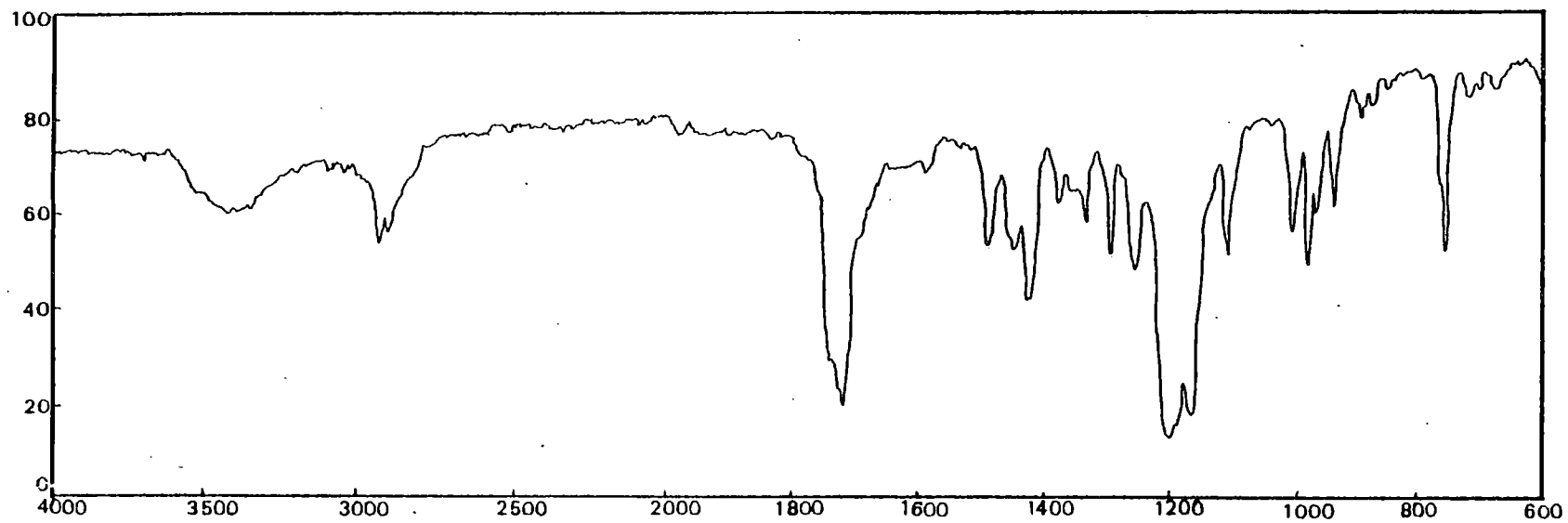


FIG. I.16 : ESPECTRO IR DEL ESTER TETRAMETILICO DEL ACIDO o-FDTA

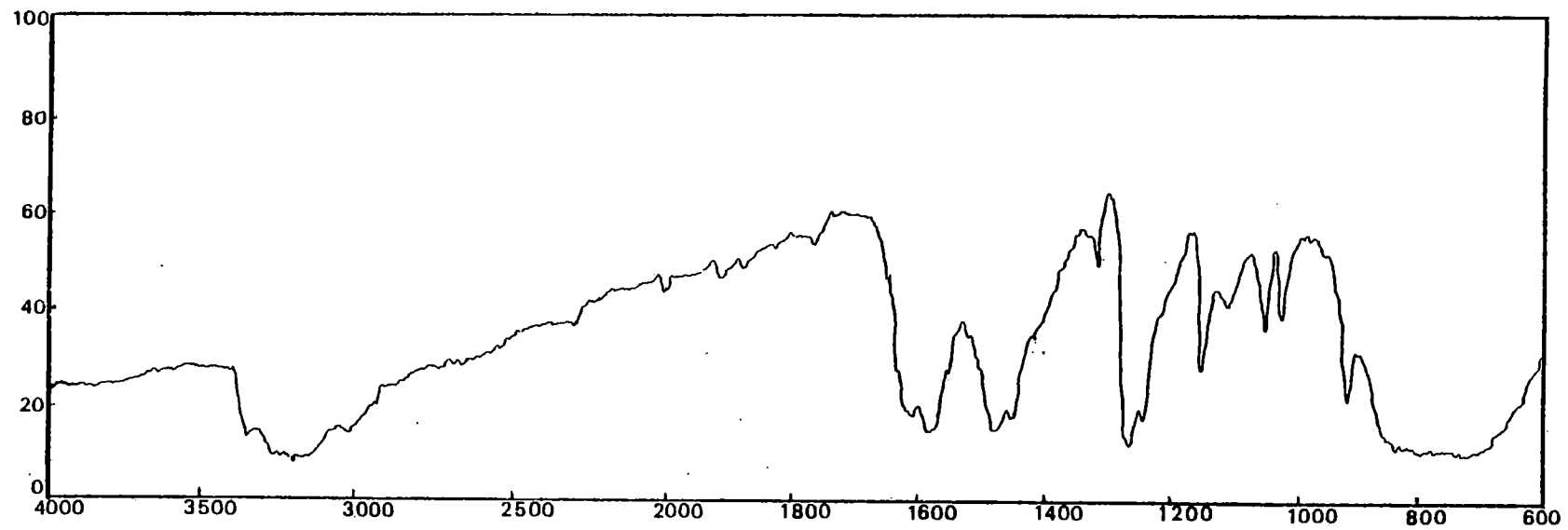


FIG. I.17 : ESPECTRO IR DE LA *o*-FENILENDIAMINA

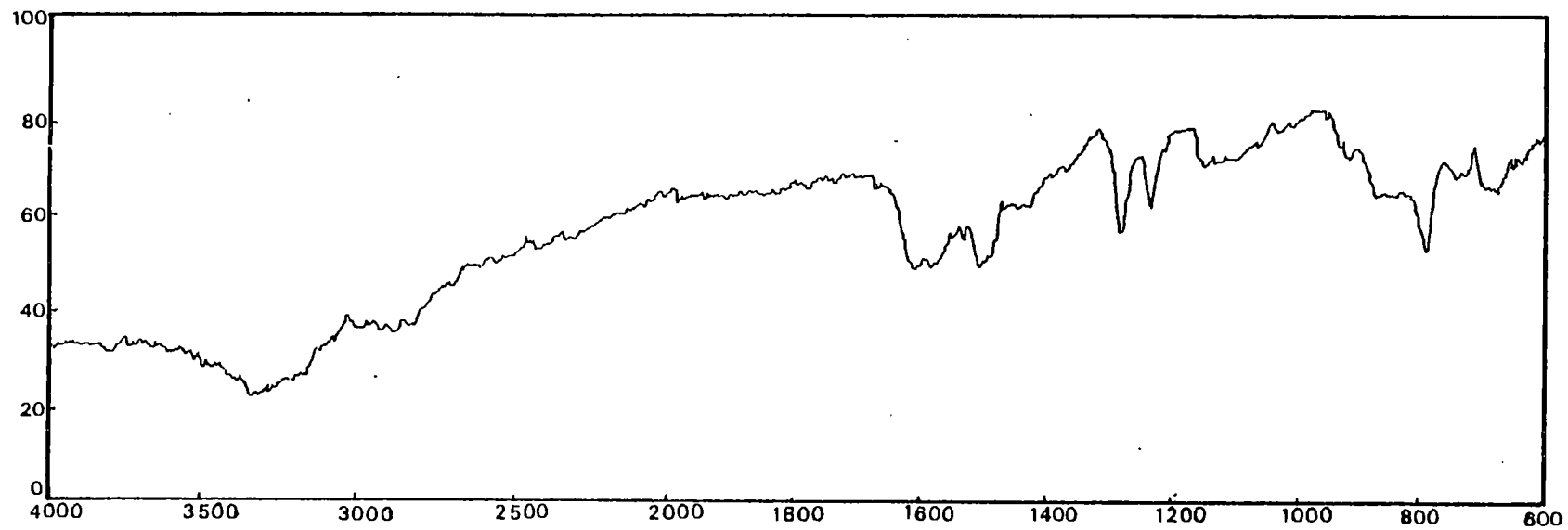


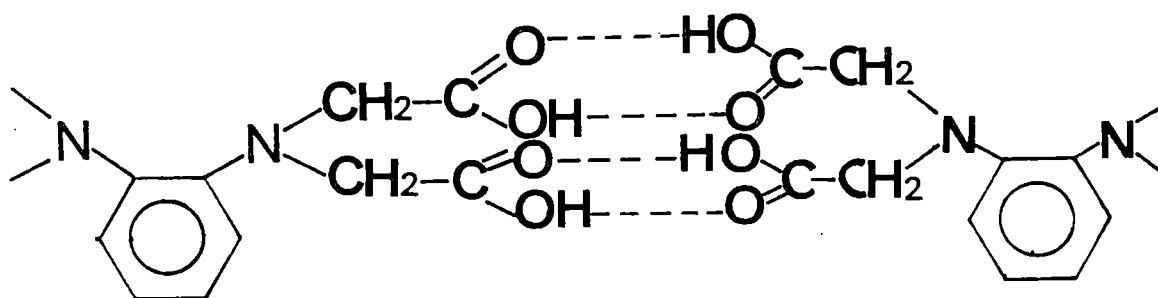
FIG. T.18 : ESPECTRO IR DE LA 3,4-TOLUENDIAMINA

TABLA I.6

PRODUCTO	OH en H_2O	OH en COOH	C=O en COOH	C=O en $COOCH_3$	COO^-	$-NH_2$	C-N
o-FDA	---	---	---	---	---	3400- -3100 (m) 1615(f) 1585(m) 850-700(m)	1270(f)
3,4-TDA	---	---	---	---	---	3500-3100(m) 1620(f) 1580(m) 800(m)	1285(f)
o-FDTA	3600-3400(m)	3300-2500 (b.a.)	1710(f) 1430(m) 1240(f) 920(m)	---	---	---	1330(m) 1260(m)
Sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA	3600-3300(m)	3300-2600 (b.A.)	1720(f) 1430(m) 1220(m) 890(m)	---	1620(f) 1420(f)	---	1300(m) 1275(m)
Ester tetrametílico del ácido o-FDTA	---	---	---	1725(f) 1205(f) 1170(f)	---	---	1295(m)

(f), fuerte; (m), media; (b.a.), banda ancha;

De todo lo dicho, podemos concluir que proponemos como estructura más probable en estado sólido para el ácido o-FDTA, una estructura polimérica por medio de enlaces de hidrógeno intermoleculares de los grupos metil-carboxílicos, tal como se expone a continuación :



y análogamente, proponemos una estructura análoga para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, ligeramente distorsionada por la presencia de un grupo carboxilato ionizado, COO⁻, lo que permite su más fácil ruptura y por consiguiente, su mayor solubilidad con respecto al ácido o-FDTA.

I.9 : BIBLIOGRAFIA.-

- (1) K. Otozai y I. Kato; Chem. Abst., 56, 3379i (1962).
- (2) J.H. Grimes, A.J. Huggard y S.P. Wilford; J. Inorg. Chem., 25, 1225 (1963).
- (3) E.F. McCandlish, T.K. Michael, J.A. Neal, E.C. Lingafelter y N. J. Rose; Inorg. Chem., 17, 1383 (1978).
- (4) J.M. Felipe Castillo; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1981.
- (5) A. Mederos, J.V. Herrera y J.M. Felipe; Anales de Química, 79, B, 328 (1983).
- (6) F. Cuiban, M. Ionesco, H. Bala y M. Steresco; Bull. Soc. Chem. France, 62, 356 (1963).
- (7) J.V. Herrera; Tesis Doctoral, La Laguna, 1983.
- (8) A.M. Rancel; Tesis Doctoral, La Laguna, 1984.
- (9) A. Benitez; Tesis Doctoral, La Laguna, 1984.
- (10) F.W. McLafferty; "Interpretación de los espectros de masas", Ed. Reverté, Barcelona (1969), pág. 39.
- (11) F.W. McLafferty; Ibid, pág. 127.
- (12) F.W. McLafferty; Ibid, pág. 125.
- (13) F.W. McLafferty; Ibid, pág. 212-217.
W. Simon y T. Clerc; "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Tomo I, Ed. Alhambra, Madrid, (1970), pág. 10.
- (14) W.W. Paudler; "Nuclear Magnetic Resonance"; Allyn and Bacon, 2ªed., Boston (1974).
- (15) "NMR and The Periodic Table", Harris and Man, Academic Press, London (1978).
- (16) W. Simon y T. Clerc; Ibid, pág. 64-67.

- (17) D.S. Schonland; "Molecular Symmetry", Van Nostrand, Co, London (1965), pág. 203-211 y 242-246.
H.H. Jaffé y M. Orchin; "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, New York (1966), pág. 105-105 y 118 y ss.
- (18) H.H. Jaffé y M. Orchin; Ibid, pág. 129.
M. Orchin y H.H. Jaffé; "Simetría, orbitales y espectros", Ed. Bellatera (1975); pág. 229.
- (19) H.H. Jaffé y M. Orchin; Ibid, pág. 81-91.
M. Orchin y H.H. Jaffé; Ibid, pág. 267.
- (20) M. Alvarez Romero; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1978.
- (21) A. Mederos, F.G. Manrique, J.V. Herrera y M. Alvarez Romero; Anales de Química, pendiente de publicación.
- (22) B. Rodriguez Ríos y A. Mederos; Anales de Química, 64, B, 47 (1968).
- (23) H.H. Jaffé y M. Orchin; Ibid, pág. 179-186.
- (24) M.L. Quesada Alvarez; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1982.
- (25) L.J. Bellamy; "The Infrared Spectra of Complexes Molecules", Chapman and Hall, 3ª ed, London (1957), pág. 109.
K. Nakamoto; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and sons, New York-London (1963), pág. 156.
- (26) L.J. Bellamy; Ibid, pág. 184-190.
K. Nakanishi y P. Solomon; "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden Day, San Francisco (1977), 2ª ed., pág. 39-40.
- (27) L.J. Bellamy; Ibid, pág. 287.
K. Nakanishi y P. Solomon; Ibid, pág. 33.
- (28) L.J. Bellamy; Ibid, pág. 204.

(29) L.J. Bellamy; Ibid, pág. 215.

(30) L.J. Bellamy; Ibid, pág. 14-21.

K. Nakanishi y P. Solomon; Ibid, pág. 15.

(31) L.J. Bellamy; Ibid, pág. 74-78 y ss.

K. Nakanishi y P. Solomon; Ibid, pág. 19.

(32) W. Simon y T. Clerc; Ibid, pág. 47.

CAPITULO II

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION DE LOS ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA

II.1 : Introducción.

II.2 : Parte Experimental :

II.2.1 : Soluciones, aparatos y procedimientos.

II.2.2 : Cálculo de la concentración de iones H^+ .

II.3 : Métodos de cálculo :

II.3.1 : Método de Bjerrum.

II.3.2 : Otros métodos basados en el criterio de Bjerrum.

II.3.3 : Método de Schwarzenbach.

II.3.4 : Método de cálculo LETAGROP-NERNST.

II.4 : Determinación de las constantes de ionización de los ácidos
o-FDTA y 3,4-TDTA, a fuerza iónica 0,1 M en KCl :

II.4.1 : Acido o-FDTA :

A) Método de Bjerrum.

B) Método de Schwarzenbach.

C) Método LETAGROP-NERNST.

II.4.2 : Acido 3,4-TDTA :

A) Método de Bjerrum.

B) Método de Schwarzenbach.

C) Método LETAGROP-NERNST.

.....

.....

II.5 : Determinación de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, a fuerza iónica 0,1 M en $N(CH_3)_4Cl$:

II.5.1 : Acido o-FDTA :

A) Método de Bjerrum.

B) Método de Schwarzenbach.

II.5.2 : Acido 3,4-TDTA :

A) Método de Bjerrum.

B) Método de Schwarzenbach.

II.6 : Determinación de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, a fuerza iónica 0,5 M en $NaClO_4$:

II.6.1 : Acido o-FDTA :

A) Método de Bjerrum.

B) Método de Schwarzenbach.

C) Método LETAGROP-NERNST.

II.6.2 : Acido 3,4-TDTA :

A) Método de Bjerrum.

B) Método de Schwarzenbach.

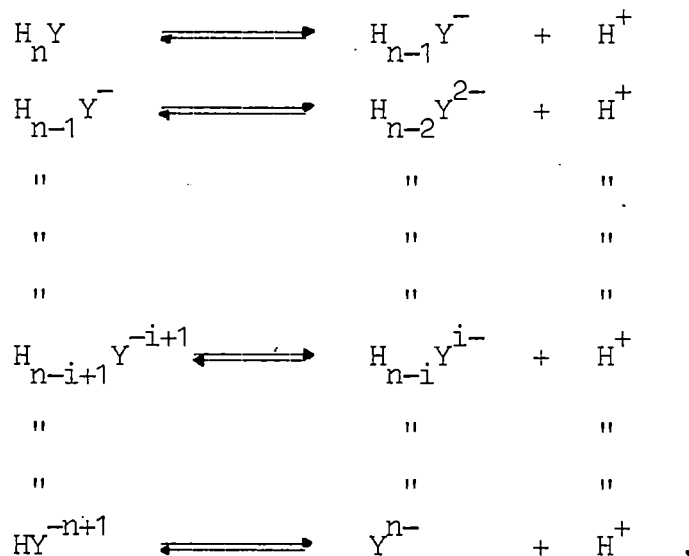
C) Método LETAGROP-NERNST.

II.7 : Discusión.

II.8 : Bibliografía.

II-1 : INTRODUCCION

En general, en un ácido polibásico del tipo $H_n Y$, pueden existir los siguientes equilibrios en solución acuosa :



que nos permiten definir las correspondientes constantes de ionización :

$$\begin{array}{l}
 K_1 = \frac{[H_{n-1} Y^-] [H^+]}{[H_n Y]} \\
 K_2 = \frac{[H_{n-2} Y^{2-}] [H^+]}{[H_{n-1} Y^-]} \\
 " \quad " \quad " \\
 " \quad " \quad " \\
 " \quad " \quad " \\
 K_i = \frac{[H_{n-i} Y^{i-}] [H^+]}{[H_{n-i+1} Y^{-i+1}]} \\
 " \quad " \quad " \\
 " \quad " \quad " \\
 K_n = \frac{[Y^{n-}] [H^+]}{[H Y^{-n+1}]}
 \end{array}$$

La determinación de las constantes sucesivas puede efectuarse por diferentes métodos, basados todos ellos, en la medida experimental de alguna propiedad que varíe cuantitativamente, con el grado de formación de una especie determinada. Entre ellos, el método potenciométrico, no sólo es el más utilizado, sino que ofrece también mayores garantías de exactitud para la determinación de constantes de ionización o de protonación de especies ácidas o básicas en solución, y de constantes de estabilidad de complejos formados entre dichas especies y cationes metálicos, generalmente, en solución acuosa.

Este método está basado en la medida de las variaciones de potencial, que se producen en la disolución de un ácido, al ir añadiendo una base, o viceversa. De la conocida ecuación de Nernst, puede evaluarse la actividad de los iones hidrógeno, y el empleo de una sal inerte que procure una fuerza iónica constante, permite relacionar el potencial medido y la concentración de iones hidrógeno.

II-2 : PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1: Soluciones, aparatos y procedimiento .- Para el cálculo de las constantes de ionización de los ácidos estudiados, se realizaron valoraciones potenciométricas de los mismos, con hidróxido sódico (en el caso de las potenciometrías realizadas a fuerzas iónicas 0,1 M en KCl y 0,5 M en NaClO_4) y con hidróxido de tetrametilamonio (en el caso de las potenciometrías a fuerza iónica 0,1 M en cloruro de tetrametilamonio), utilizando un electrodo de vidrio, Radiometer Type G 202 B, como indicador, y un electrodo de calomelanos, Radiometer K 401 (que en el caso de las potenciometrías a fuerza ió-

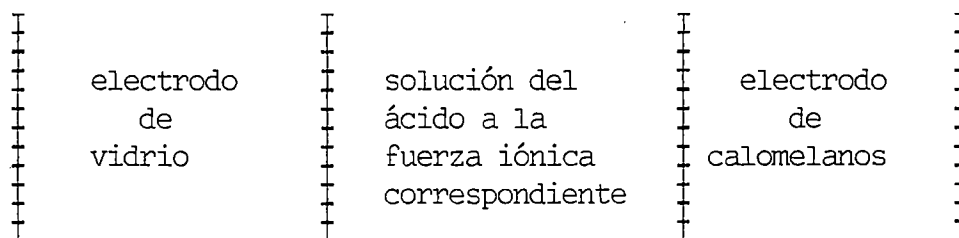
nica 0,5 M en NaClO_4 , se saturaba en NaCl), como electrodo de referencia. Para ello, se pesó una muestra de cada uno de los ácidos estudiados y se disolvió en agua destilada, a la fuerza iónica correspondiente. Durante las respectivas valoraciones, se mantuvo constante la temperatura a $25 \pm 0,05$ °C, haciendo pasar agua procedente de un termostato, marca Gebreider Haaker, a través de la camisa que recubre el matraz de reacción. Todas las pesadas se efectuaron en una balanza eléctrica automática, Sartorius-Werke GMBH Type 2442, con precisión del orden de 0,1 mgrs.

Las soluciones, aproximadamente 0,1 M de NaOH , se prepararon a partir de ampollas Titrisol de la casa Merck, de NaOH . Las soluciones se guardaron bajo atmósfera inerte de argón. Las diferentes valoraciones de estas soluciones, se realizaron con ftalato ácido de potasio (1), añadiendo la cantidad teórica necesaria de KCl ó NaClO_4 , para que la solución tuviese también la fuerza iónica correspondiente, 0,1 M en KCl ó 0,5 M en NaClO_4 . La solución de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, aproximadamente 0,05 M, se preparó por pesada a partir de un producto de la casa Fluka (pureza $> 99,5\%$), siendo conservada asimismo bajo atmósfera inerte. Se valoró también con ftalato ácido de potasio, añadiéndose la cantidad necesaria de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$, para que la solución resultante fuese 0,1 M en dicha sal. Además, las concentraciones de las soluciones de agentes valorantes, se confirmaban mediante determinaciones con HCl , previamente valorado.

La solución de HCl , necesaria para la determinación del potencial standard, E^0 , del par de electrodos utilizados, se preparó empleando una ampolla Fixanal de la casa Merck y aforando a un litro con agua redestilada. Se le añadía la cantidad necesaria de sal inerte, para procurar la fuerza iónica constante correspondiente, y se valoraba con carbonato sódico, e hidróxido sódico, previamente valorado.

En las valoraciones potenciométricas de los ácidos estudiados, se empleó un potenciómetro digital, Radiometer Type PHM-64, con una precisión de $\pm 0,1$ mV. La solución a valorar en cada caso, se colocó en el interior de un matraz de reacción con camisa. Dicho matraz lleva una tapa de material aislante de cuatro bocas, por las que se introdujeron, los electrodos de vidrio y calomelanos, el extremo de la bureta y la entrada de la corriente de argón, que permite mantener una atmósfera inerte. La solución se mantiene en movimiento mediante un agitador magnético.

II.2.2: Cálculo de la concentración de iones hidrógeno .- Para la valoración de los ácidos estudiados, hemos utilizado una célula del tipo :



Para la determinación del E^0 de la célula, se realizaron varias valoraciones potenciométricas de la solución de HCl con la de NaOH. Dado que en cada punto de la valoración, conocemos la f.e.m., medida en el aparato, podemos calcular la concentración de iones hidrógeno, en las soluciones ácidas, mediante la expresión :

$$E_A = E_A^0 + 59,16 \log [H^+] \quad , \quad (I)$$

mientras que en las soluciones alcalinas, tendremos :

$$E_B = E_B^0 - 59,16 \log [OH^-] \quad , \quad (II)$$

y como en el punto de equivalencia, ha de cumplirse que, $E_A = E_B$, de (I) y (II), se deduce :

$$E_A^{\circ} - E_B^{\circ} = 59,16 (\log [H^+] + \log [OH^-]) \quad , \quad (III)$$

y como :

$$- (\log [H^+] + \log [OH^-]) = pKw \quad ,$$

podemos escribir (III) en la forma :

$$E_B^{\circ} - E_A^{\circ} = - 59,16 pKw \quad ,$$

de donde :

$$pKw = \frac{E_A^{\circ} - E_B^{\circ}}{59,16}$$

Los valores medios encontrados para E_A° , E_B° y pKw , se indican en los encabezados de las tablas de valoraciones potenciométricas correspondientes.

II.3: MÉTODOS DE CALCULO

II.3.1: Método de Bjerrum .- La utilización de la "función de formación", \bar{n} , definida por Bjerrum (2), como el número medio de ligandos unidos al ión central, permite el cálculo de las constantes de estabilidad de complejos sucesivos del tipo MA , MA_2 , MA_3 , etc. En el caso de un ácido polibásico, $H_n Y$, podemos considerar como ión central, al anión Y^{n-} y como ligandos, a los protones. Teniendo en cuenta, las concentraciones totales de ácido y protones :

$$C_A = [Y^{n-}] + [HY^{(n-1)-}] + \dots + [H_n Y] \quad (IV)$$

$$H_T = h + [HY^{(n-1)-}] + \dots + n [H_n Y], \quad (V)$$

donde, C_A es la concentración total de ácido, y h , la concentración de protones libres en solución. La función \bar{n} , se puede escribir como :

$$\bar{n} = \frac{n^{\circ} \text{ de protones ligados}}{C_A} = \frac{H_T - h}{C_A} \quad , \quad (VI)$$

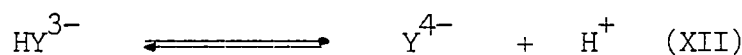
sustituyendo (IV) y (V) en (VI), resulta :

$$\bar{n} = \frac{[HY^{(n-1)-}] + \dots + n [H_n Y]}{[Y^{n-}] + [HY^{(n-1)-}] + \dots + [H_n Y]} \quad , \quad (VII)$$

sumando términos y sustituyendo las constantes de disociación, K_i , en (VII), se obtiene una nueva expresión general :

$$\bar{n} = \frac{n \frac{h^n}{K_1 K_2 \dots K_n} + (n-1) \frac{h^{n-1}}{K_2 K_3 \dots K_n} + \dots + \frac{h}{K_n}}{1 + \frac{h}{K_n} + \dots + \frac{h^n}{K_1 K_2 \dots K_n}} \quad . \quad (VIII)$$

En el caso particular de un tetraácido, que designaremos como H_4Y , su disociación produce los iones H^+ , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} , de acuerdo con los siguientes equilibrios :



de los que se deduce, las correspondientes constantes de ionización :

$$K_1 = \frac{[H_3Y^-] [H^+]}{[H_4Y]} \quad (XIII)$$

$$K_2 = \frac{[H_2Y^{2-}] [H^+]}{[H_3Y^-]} \quad (XIV)$$

$$K_3 = \frac{[HY^{3-}] [H^+]}{[H_2Y^{2-}]} \quad (XV)$$

$$K_4 = \frac{[Y^{4-}] [H^+]}{[HY^{3-}]} \quad (XVI)$$

La función de formación, \bar{n} , será :

$$\bar{n} = \frac{[HY^{3-}] + 2 [H_2Y^{2-}] + 3 [H_3Y^-] + 4 [H_4Y]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]} =$$

$$= \frac{4 h^4 / K_1 K_2 K_3 K_4 + 3 h^3 / K_2 K_3 K_4 + 2 h^2 / K_3 K_4 + h / K_4}{1 + h / K_4 + h^2 / K_3 K_4 + h^3 / K_2 K_3 K_4 + h^4 / K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (\text{XVII})$$

Teniendo en cuenta, el balance de materia para la concentración del ácido y el principio de electroneutralidad :

$$C_A = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (\text{XVIII})$$

$$h + [Na^+] = [H_3Y^-] + 2 [H_2Y^{2-}] + 3 [HY^{3-}] + 4 [Y^{4-}] + [OH^-] \quad (\text{XIX})$$

y dado que, $[Na^+] = a C_A$, se obtendrá en definitiva .

$$\bar{n} = (4 - a) - \frac{h - [OH^-]}{C_A} \quad (\text{XX})$$

Se demuestra fácilmente, a partir de (XVII), que representando \bar{n} frente a $-\log [H^+]$, podemos calcular los valores de pK_i , tomando los valores de $-\log [H^+]$ que corresponden a $\bar{n} = 3,5$ (pK_1), $\bar{n} = 2,5$ (pK_2), $\bar{n} = 1,5$ (pK_3) y $\bar{n} = 0,5$ (pK_4).

Si las diferencias entre los sucesivos pK_i son superiores a 4 unidades, puede considerarse que los equilibrios son sucesivos y no simultáneos. Si esto no ocurre así, los valores obtenidos mediante la función de formación son sólo aproximados y pueden ser mejorados, mediante aproximaciones sucesivas, como veremos en el apartado siguiente.

II.3.2 : Otros métodos basados en el criterio de Bjerrum .-

A) Método de aproximaciones sucesivas .- Los valores obtenidos del método de Bjerrum, pueden ser mejorados mediante la aplicación del método de aproximaciones sucesivas (3). Así, para el caso particular de un tetraácido, de la ecuación (XVII), tras ordenar y reagrupar términos, se obtiene la expresión :

$$\frac{(4 - \bar{n}) h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{(3 - \bar{n}) h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{(2 - \bar{n}) h^2}{K_3 K_4} + \frac{(1 - \bar{n}) h}{K_4} - \bar{n} = 0 \quad (\text{XXI})$$

de las que despejando, se obtienen las siguientes expresiones para las distintas constantes de ionización :

$$K_1 = \frac{(\bar{n}-4) h^4}{(3-\bar{n})h^3 + (2-\bar{n})h^2K_2 + (1-\bar{n})hK_2K_3 - \bar{n}K_2K_3K_4} \quad (\text{XXII})$$

$$K_2 = \frac{(\bar{n}-4) h^4 + (\bar{n}-3) h^3K_1}{(2-\bar{n})h^2K_1 + (1-\bar{n})hK_1K_3 - \bar{n}K_1K_3K_4} \quad (\text{XXIII})$$

$$K_3 = \frac{(\bar{n}-4)h^4 + (\bar{n}-3)h^3K_1 + (\bar{n}-2)h^2K_1K_2}{(1-\bar{n})hK_1K_2 - \bar{n}K_1K_2K_4} \quad (\text{XXIV})$$

$$K_4 = \frac{(4-\bar{n})h^4 + (3-\bar{n})h^3K_1 + (2-\bar{n})h^2K_1K_2 + (1-\bar{n})hK_1K_2K_3}{\bar{n}K_1K_2K_3} \quad (\text{XXV})$$

y utilizando los valores aproximados de K_1 , K_2 , K_3 y K_4 , las ecuaciones anteriores, conducen a :

$$K_1 = \frac{h^4}{h^3 + 3h^2K_2 + 5hK_2K_3 + 7K_2K_3K_4} \quad (\text{XXVI})$$

$$K_2 = \frac{3h^4 + h^3K_1}{h^2K_1 + 3hK_1K_3 + 5K_1K_3K_4} \quad (\text{XXVII})$$

$$K_3 = \frac{5h^4 + 3h^3K_1 + h^2K_1K_2}{hK_1K_2 + 3K_1K_2K_4} \quad (\text{XXVIII})$$

$$K_4 = \frac{7h^4 + 5h^3K_1 + 3h^2K_1K_2 + hK_1K_2K_3}{K_1K_2K_3} \quad (\text{XXIX})$$

B) Método de Rossotti-Rossoti .- Este método (4), presenta la ventaja de que se utilizan varios puntos experimentales en lugar de uno, como en el método anterior, por lo que conduce a errores menores. Así, para el caso de un tetraácido, dividiendo la expresión (XXI) por $(1-\bar{n})h$, y reordenando, resulta :

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})h} = \frac{1}{K_4} + \frac{(2-\bar{n})h}{(1-\bar{n})K_3K_4} + \frac{(3-\bar{n})h^2}{(1-\bar{n})K_2K_3K_4} + \frac{(4-\bar{n})h^3}{(1-\bar{n})K_1K_2K_3K_4} \quad (\text{XXX})$$

Para bajas concentraciones de H^+ , la representación gráfica del primer término de la expresión anterior, frente a $\frac{(2-\bar{n})h}{(1-\bar{n})}$ debe corresponder a una línea recta, de ordenada $b=1/K_4$ y $(1-\bar{n})$ de pendiente, $m = 1/K_3K_4$. Utilizando el valor encontrado de $1/K_4$, dividiendo la ecuación (XXX) por $(2-\bar{n})h/(1-\bar{n})$ y reagrupando términos, se obtiene :

$$\frac{\bar{n} - \frac{(1-\bar{n})h}{K_4}}{(2-\bar{n})h^2} = \frac{1}{K_3K_4} + \frac{(3-\bar{n})h}{(2-\bar{n})K_2K_3K_4} + \frac{(4-\bar{n})h^2}{(2-\bar{n})K_1K_2K_3K_4} \quad (\text{XXXI})$$

en la que representando el primer miembro de la ecuación, frente a $(3-\bar{n})h/(2-\bar{n})$, se obtiene una recta cuya ordenada es $b = 1/K_3K_4$, y de pendiente, $m = 1/K_2K_3K_4$. A partir de los valores hallados de K_3 y K_4 , dividiendo la ecuación (XXXI) por $(3-\bar{n})h/(2-\bar{n})$, después de reordenar, se obtiene :

$$\frac{\bar{n} - \frac{(1-\bar{n})h}{K_4} - \frac{(2-\bar{n})h^2}{K_3K_4}}{(3-\bar{n})h^3} = \frac{1}{K_2K_3K_4} + \frac{(4-\bar{n})h}{(3-\bar{n})K_1K_2K_3K_4} \quad (\text{XXXII})$$

y representando el primer miembro de esta ecuación, frente a $(4-\bar{n})h/(3-\bar{n})$, se obtiene una recta, de ordenada en el origen, $b = 1/K_2K_3K_4$ y pendiente, $m = 1/K_1K_2K_3K_4$. Debido al procedimiento empleado para el cálculo de las constantes de ionización, la precisión de los valores encontrados, disminuye en el orden $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$.

II.3.3 : Método de Schwarzenbach.- Las constantes de ionización de un tetraácido pueden ser calculadas, siguiendo una adaptación del método seguido por Schwarzenbach (5) para casos formalmente semejantes. Así, si admitimos que para valores de $a < 2$, sólo tienen lu-

gar los equilibrios (IX) y (X), debe cumplirse que :

$$C_A = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] \quad (\text{XXXIII})$$

puesto que las concentraciones de las especies HY^{3-} e Y^{4-} , pueden considerarse despreciables en dichas condiciones. Teniendo en cuenta, el principio de electroneutralidad de la disolución, resulta :

$$[Na^+] + [H^+] = [H_3Y^-] + 2 [H_2Y^{2-}] \quad (\text{XXXIV})$$

y como $[Na^+] = a C_A$, eliminando H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} y Na^+ entre las ecuaciones (XIII) (XIV) (XXXIII) y (XXXIV), se tiene en definitiva, que:

$$K_2 [C_A(2-a) - h] - \frac{1}{K_1} h^2 (aC_A + h) = h [C_A(a-1) + h] \quad (\text{XXXV})$$

con lo que las intersecciones con los ejes coordenados OX e OY, serán, respectivamente :

$$X = \frac{h [C_A(a-1) + h]}{C_A(2-a) - h} \quad (\text{XXXVI})$$

$$Y = \frac{h[C_A(a-1) + h]}{h^2 (aC_A + h)} \quad (\text{XXXVII})$$

La serie de rectas obtenidas, se cortarán en un punto de coordenadas, (X_0, Y_0) , para el cual se verifica que :

$$X_0 = K_2 \quad ; \quad Y_0 = 1/K_1 .$$

Estos valores, pueden ser obtenidos con mayor precisión, modificando las ecuaciones (XXXVI) y(XXXVII), poniéndolas en su forma explícita.

Así, la ecuación (XXXV), se transforma en :

$$K_2/X + 1/K_1 \cdot Y = 1 \quad ;$$

y reordenando :

$$1/Y = K_1 - K_1 K_2/X \quad (\text{XXXVIII})$$

con lo que representando $1/Y$ frente a $1/X$, se obtiene una recta cuya ordenada será, $b = K_1$, y de pendiente, $m = - K_1 K_2$.

Asimismo, cuando en un tetraácido, se pueden valorar potencio-
 métricamente las cuatro acideces que presenta, K_3 y K_4 pueden obte-
 nerse gráficamente, por un método análogo al empleado para K_1 y K_2 .
 Teniendo en cuenta, que para valores de a comprendidos entre 2 y 4,
 se pueden considerar despreciables las concentraciones de las espe-
 cies H_4Y y H_3Y^- , podemos escribir :

$$C_A = [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (\text{XXXIX})$$

$$[H^+] + aC_A = [OH^-] + 2 [H_2Y^{2-}] + 3 [HY^{3-}] + 4 [Y^{4-}] \quad (\text{XL})$$

eliminando, H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} , entre las ecuaciones (XV) (XVI) (XXXIX)
 y (XL), y definiendo $h' = [H^+] - [OH^-]$, se tiene :

$$K_4 [C_A(a-4) + h'] + \frac{1}{K_3} h^2 [C_A(a-2) + h'] = h [C_A(3-a) - h'] \quad (\text{XLI})$$

con lo que, las intersecciones con los ejes coordenados, serán :

$$X'_0 = \frac{h [C_A(3-a) - h']}{C_A(a-4) + h'} \quad (\text{XLII})$$

$$Y'_0 = \frac{h [C_A(3-a) - h']}{h^2 [C_A(a-2) + h']} \quad (\text{XLIII})$$

Las rectas definidas se cortarán en un punto de coordenadas (X'_0, Y'_0)
 para el que se verifica :

$$X'_0 = K_4 \quad ; \quad Y'_0 = 1/K_3$$

Al igual que en el caso anterior, si definimos las inversas, $1/X'_0$ e
 $1/Y'_0$, se obtiene una recta, de cuya pendiente y ordenada en el ori-
 gen, pueden calcularse K_3 y K_4 , ajustando los puntos obtenidos a la
 mejor recta posible, por un método de mínimos cuadrados.

II.3.4 : Método de cálculo LETAGROP-NERNST.-

El cálculo de las constantes de ionización de cualquier ácido, puede realizarse por un método de cálculo, mucho más sofisticado que los anteriores, como es el programa de computación LETAGROP (6) (7) (8), basado en calcular los valores mínimos de una función U, definida por la relación :

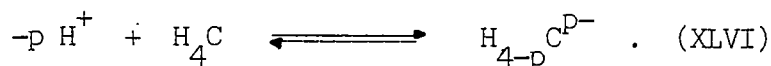
$$U = \sum (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2 \quad , \quad (\text{XLIV})$$

donde Z_{calc} es el valor calculado según un modelo determinado y Z_{exp} es el obtenido a partir de los datos experimentales. Por medio de métodos gráficos, se obtiene un conjunto de constantes de equilibrio, como primera aproximación. Entonces, un ordenador varía sistemáticamente cada constante, manteniendo las otras, hasta encontrar el valor que da un mínimo para la función U en la suma de errores por mínimos cuadrados. El computador indica la posición del mínimo, los errores normales medios, $\sigma(Z)$:

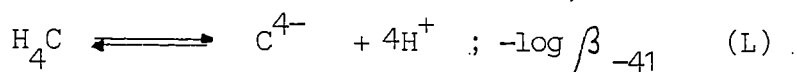
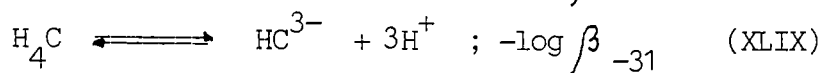
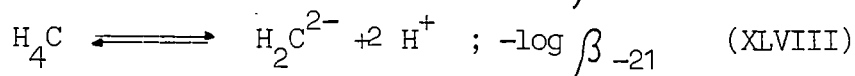
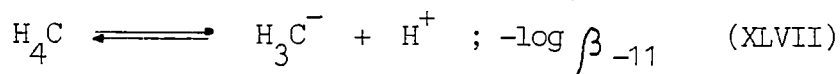
$$\sigma(Z) = \left[U_0 / (n - N) \right]^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (\text{XLV})$$

y los errores de las constantes, $\sigma(\log \beta)$. En concreto, hemos utilizado la versión LETAGROP-NERNST (9).

Así, para un tetraácido del tipo H_4C , las constantes de ionización β_{-p1} , corresponden al equilibrio :



Teniendo en cuenta, las definiciones de β_{-p1} :



y la aplicación de la ley de masas, la concentración total de ligando, C, y la acidez analítica, H, vendrán definidas por las ecuaciones :

$$C = c + \sum_{-p1} \beta_{-p1} h^{-p} c \quad (\text{LI})$$

$$H = h - \sum_{-p1} p \beta_{-p1} h^{-p} c - K_w h^{-1} \quad (\text{LII})$$

donde,

c = concentración de ligando libre;

C = concentración total de ligando;

H = concentración total de H^+ ;

h = concentración de H^+ libres;

p = número de H^+ en un complejo;

Para el tratamiento de los datos experimentales, conviene definir :

$$Z_C = \frac{h - H - K_w h^{-1}}{C} \quad (\text{LIII})$$

donde Z_C , es el número medio de protones disociados por concentración total de ligando, o también, el número medio de iones OH^- , que han reaccionado por concentración total de ligando, C. Puesto que H y C se conocen experimentalmente, y h se mide para cada punto de la curva de valoración, es posible representar la función Z_C (tanto calculada como experimental) frente a $-\log h$. Así, el mejor modelo y mejores valores de las constantes, se obtienen minimizando la función U. Los valores de $-\log \beta_{-p1}$ pueden relacionarse fácilmente con los correspondientes valores de pK_i .

II.4 : Determinación de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, a fuerza iónica 0,1 M en KCl .-

II.4.1 : Acido o-FDTA .- Todos los estudios realizados al ácido o-FDTA

en el capítulo I, ponen de manifiesto la existencia de cuatro acideces para el ácido o-FDTA. Podemos tratarlo entonces, como un ácido tetrabásico del tipo H_4Y , y en consecuencia, para el cálculo de sus constantes de ionización, K_1 , K_2 , K_3 y K_4 , serán aplicables los diferentes criterios vistos en el presente capítulo, para el caso particular de un tetraácido.

Para ello, se valoraron 62,5 mgrs. del ácido disueltos en 150 mls., con NaOH 0,1001 M. La concentración inicial fué de $1,164 \cdot 10^{-3}$ M, y su variación en el curso de la valoración, viene dada por :

$$C_A = \frac{0,1747}{150 + V_{NaOH}}$$

Los valores de a , se calculan según la expresión : $a = 0,573 \cdot V_{NaOH}$. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla II.1. La representación gráfica de $-\log [H^+]$ frente a los valores de a (figura II.1), pone de manifiesto, la existencia de un hombro para $a = 3$ y un salto apreciable para $a = 4$, es decir, se valoran potenciométricamente las cuatro acideces que presenta el ácido o-FDTA.

A) Método de Bjerrum .- A partir de la ecuación (XX), se han obtenido los valores de \bar{n} , que se indican en la tabla II.1. La representación de los valores de \bar{n} frente a los de $-\log [H^+]$ (figura II.2), conduce a los siguientes valores de pK :

$$pK_1 < 3,03$$

$$pK_2 = 3,68$$

$$pK_3 = 4,81$$

$$pK_4 = 6,65$$

Estos valores, pueden ser mejorados, por el método de aproximaciones sucesivas. Así, aplicando reiteradamente las ecuaciones (XXVI) (XXVII)

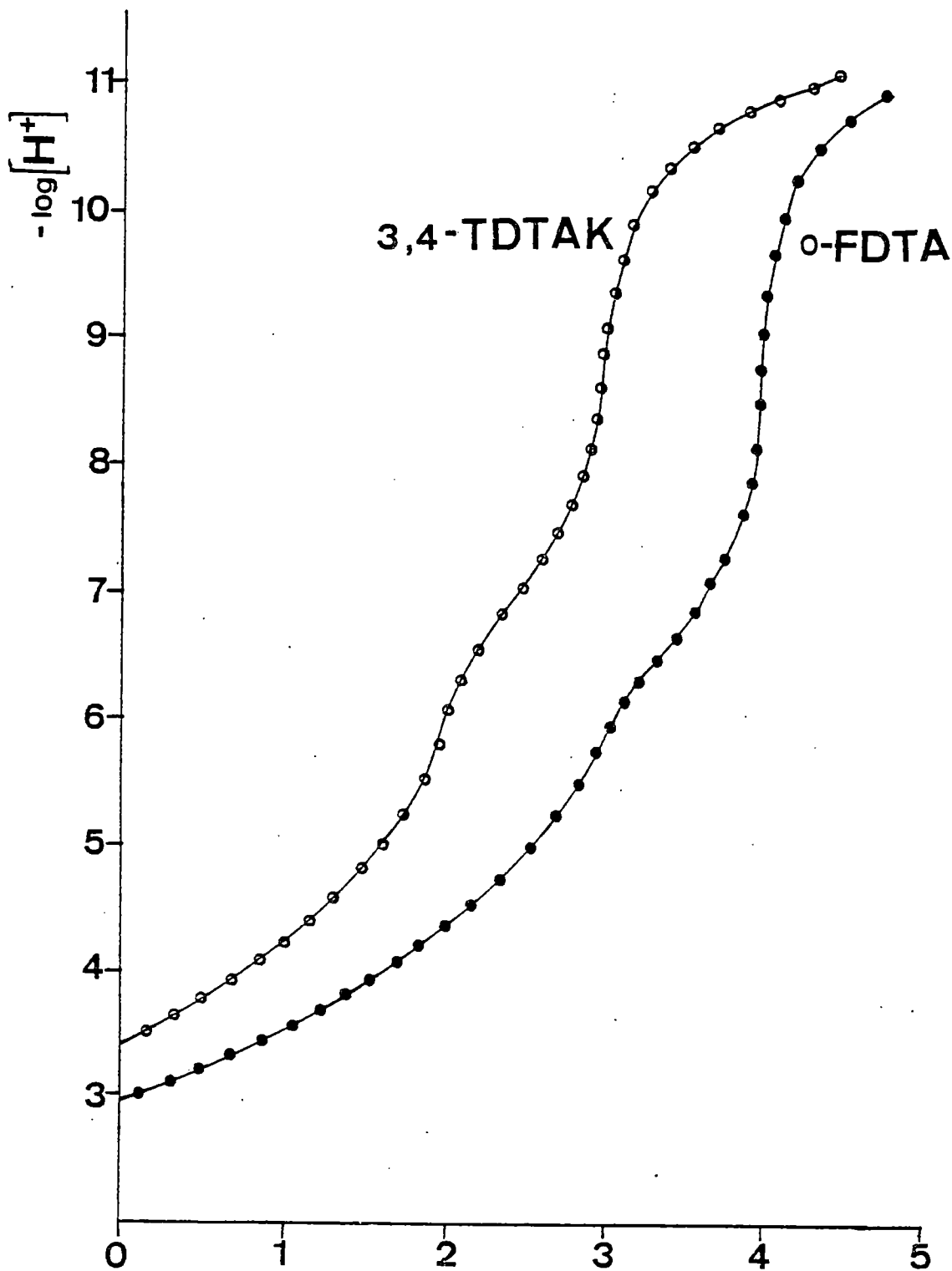


Fig. II.1 : CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICAS α
DEL ACIDO o-FDTA Y DE LA SAL MONOPOTASICA DEL
ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M en KCl.

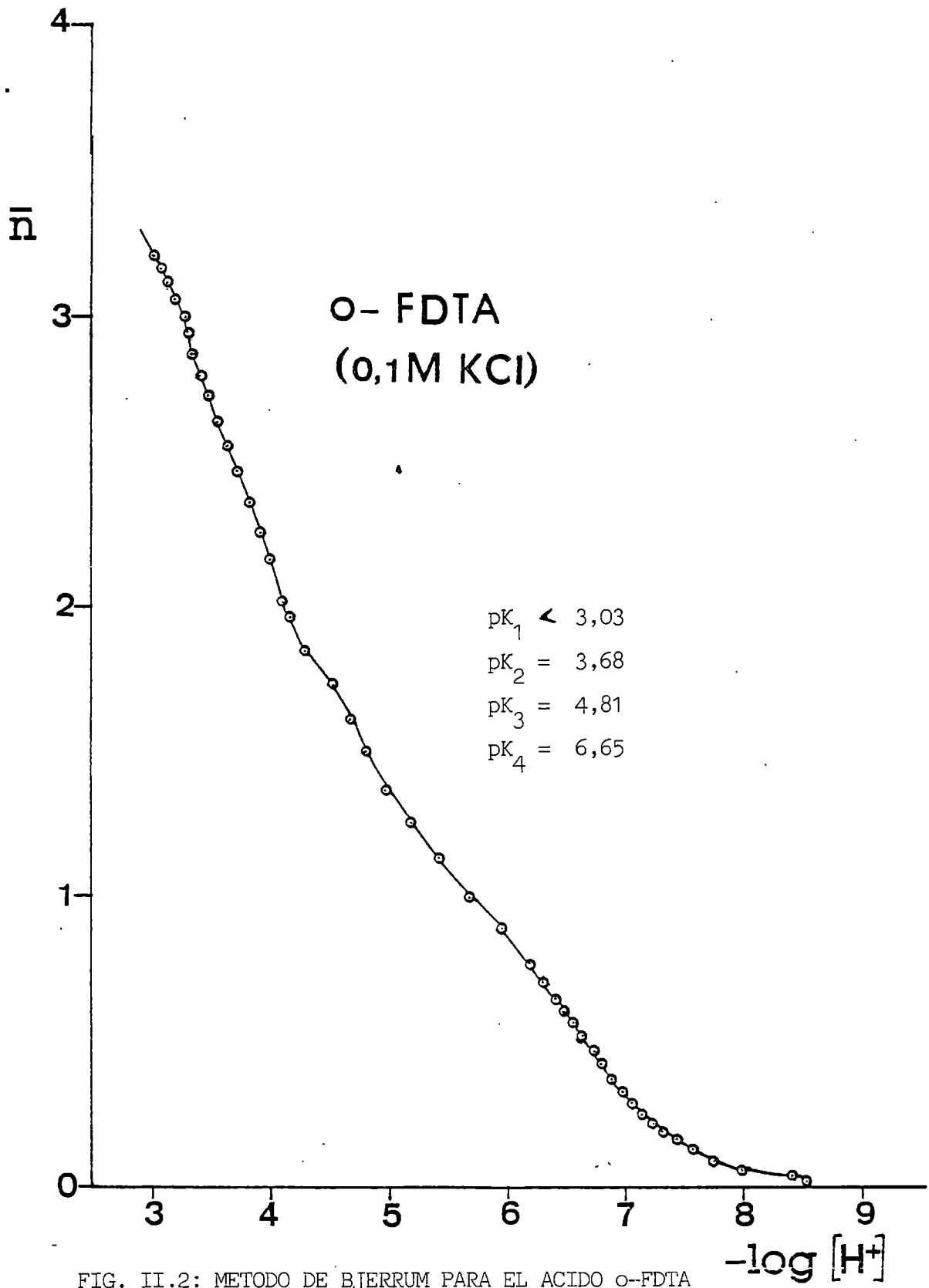


FIG. II.2: METODO DE BJERRUM PARA EL ACIDO o-FDTA

(XXVIII) y (XXIX), se obtienen los siguientes valores :

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,52 \cdot 10^{-3} & ; & & pK_1 &= 2,82 \\ K_2 &= 2,38 \cdot 10^{-4} & ; & & pK_2 &= 3,62 \\ K_3 &= 1,75 \cdot 10^{-5} & ; & & pK_3 &= 4,76 \\ K_4 &= 2,33 \cdot 10^{-7} & ; & & pK_4 &= 6,63 \end{aligned}$$

Asimismo, podemos aplicar el método de Rossotti-Rossotti. De acuerdo con la expresión (XXX), representando gráficamente $\bar{n}/(1-\bar{n})h$ frente a $(2-\bar{n})h/(1-\bar{n})$ (tabla II.2) (figura II.3), se obtiene :

$$b = 4,15 \cdot 10^6 \quad ; \quad m = 2,62 \cdot 10^{11}, \quad r = 0,9999,$$

es decir,

$$K_4 = 2,41 \cdot 10^{-7} \quad ; \quad pK_4 = 6,62$$

Según la ecuación (XXXI), representando $\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})h/K_4}{(2-\bar{n})h^2}$ frente a $(3-\bar{n})h/(2-\bar{n})$ (tabla II.3) (figura II.4), se obtiene :

$$b = 2,17 \cdot 10^{11} \quad ; \quad m = 1,04 \cdot 10^{15}, \quad r = 0,9997$$

y por lo tanto,

$$K_3 = 1,91 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad pK_3 = 4,72$$

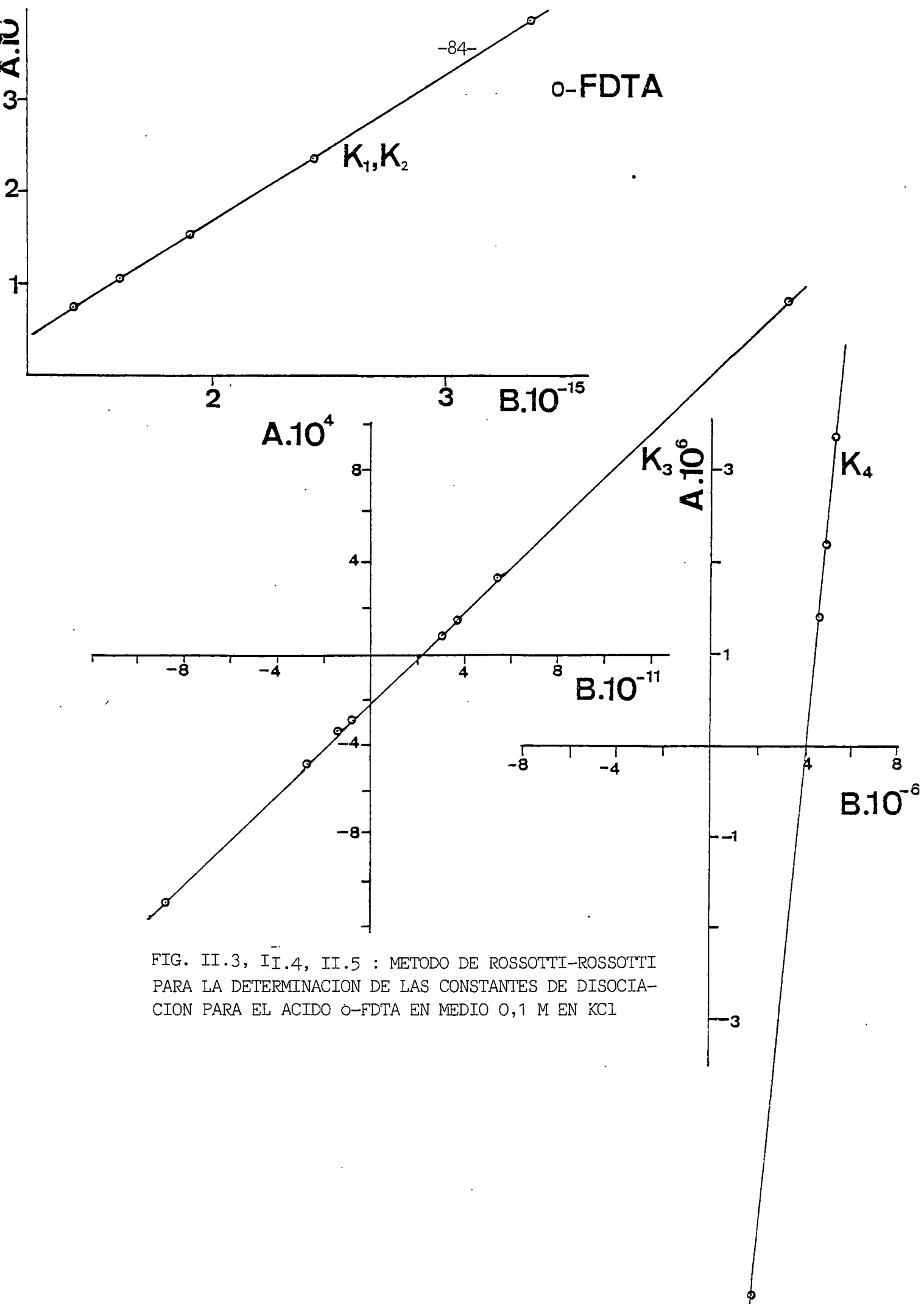
Además, según la expresión (XXXII), representando $\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})h/K_4 - (2-\bar{n})/K_3K_4}{(3-\bar{n})h^3}$ frente a $(4-\bar{n})h/(3-\bar{n})$ (tabla II.4) (figura II.5), se obtiene :

$$b = 9,11 \cdot 10^{14} \quad ; \quad m = 6,56 \cdot 10^{17}, \quad r = 0,9998$$

por lo que :

$$\begin{aligned} K_2 &= 2,38 \cdot 10^{-4} & ; & & pK_2 &= 3,62 \\ K_1 &= 1,39 \cdot 10^{-3} & ; & & pK_1 &= 2,86 \end{aligned}$$

B) Método de Schwarzenbach .- Con los datos de la tabla II.1, y de acuerdo con las ecuaciones (XXXVI) y (XXXVII), se ha construido la tabla II.5, en la que se dan los valores necesarios para el cálculo de K_1 y K_2 . En la figura II.6 (a), hemos representado $X \cdot 10^5$ en abscisas e $Y \cdot 10^2$ en ordenadas, obteniéndose para valores de a comprendidos entre 0,115 y 0,865, un punto de corte bien definido, lo que quiere



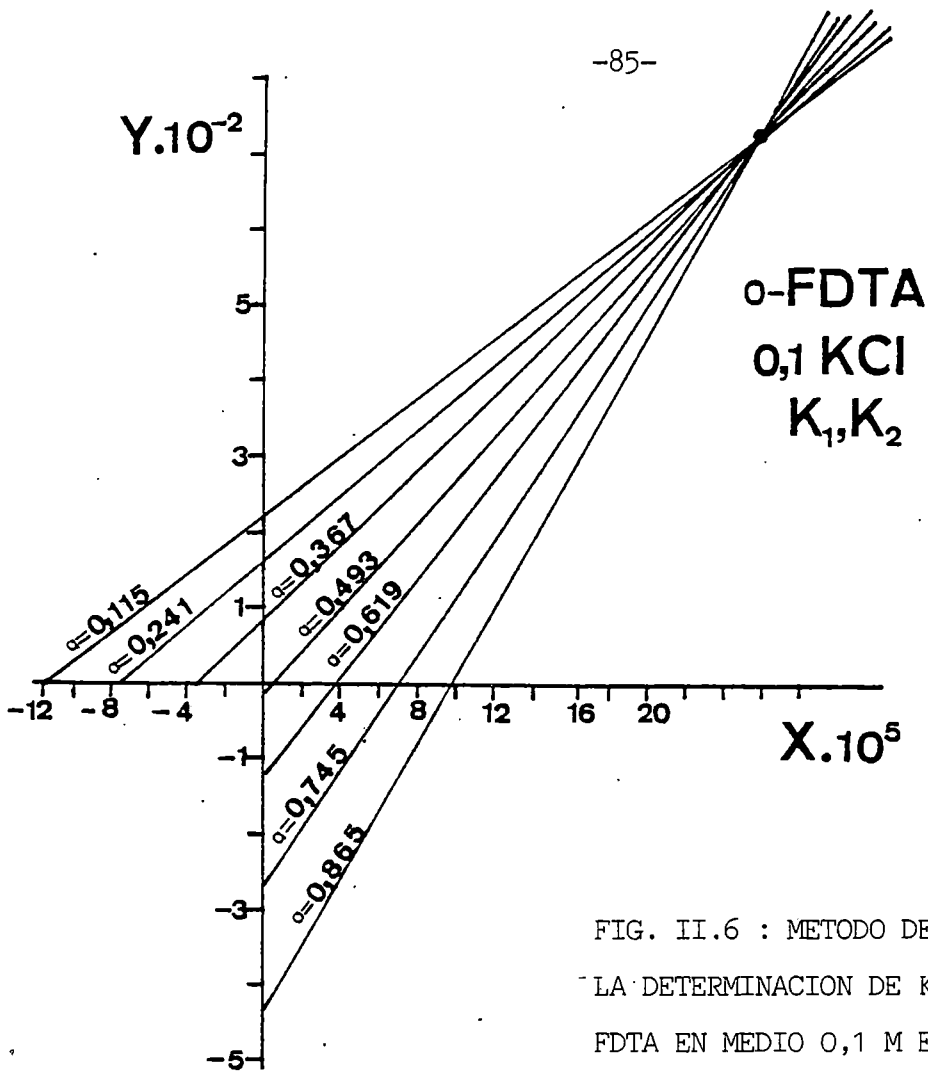
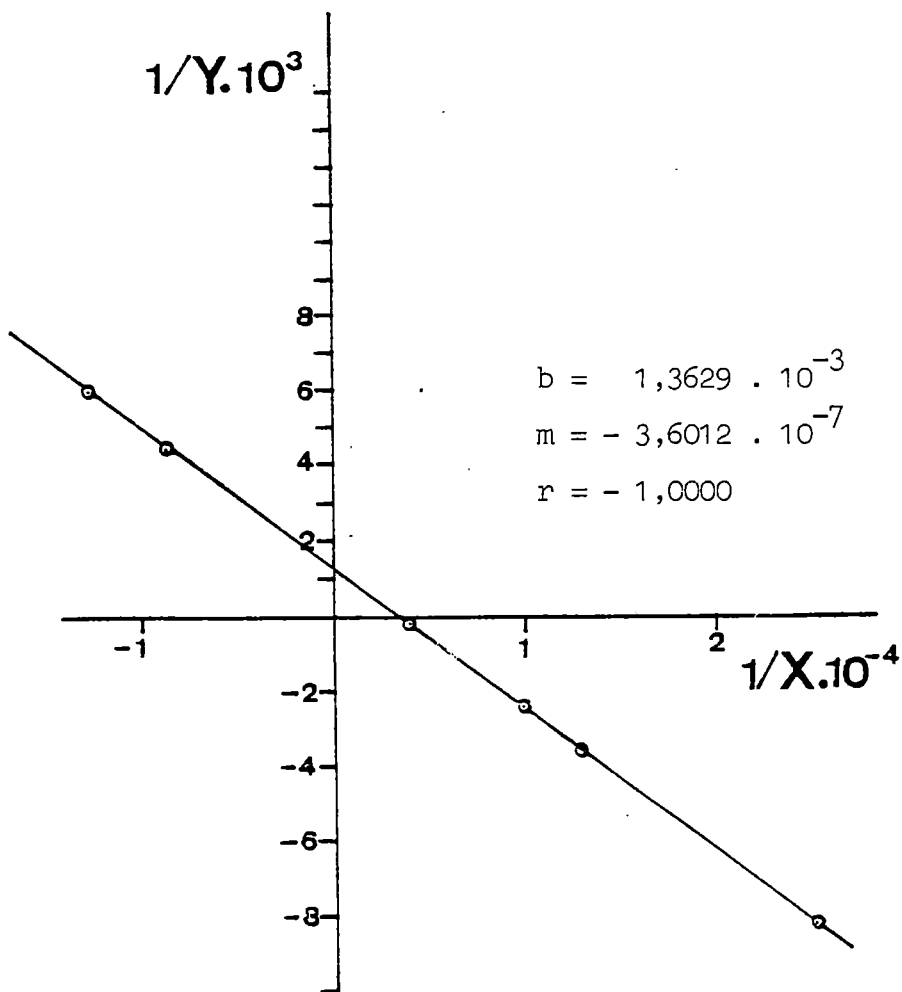


FIG. II.6 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K₁ Y K₂ DEL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl.



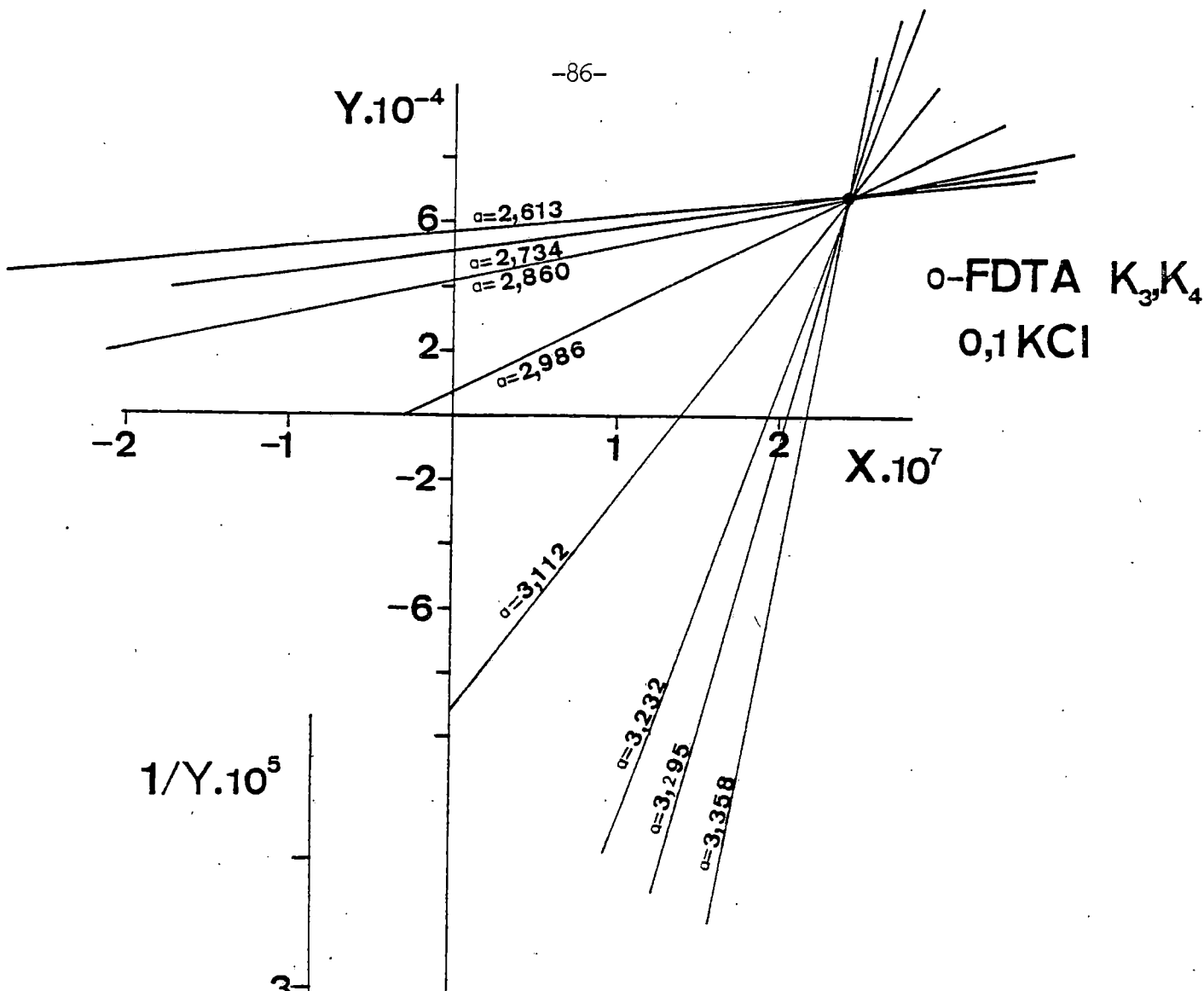
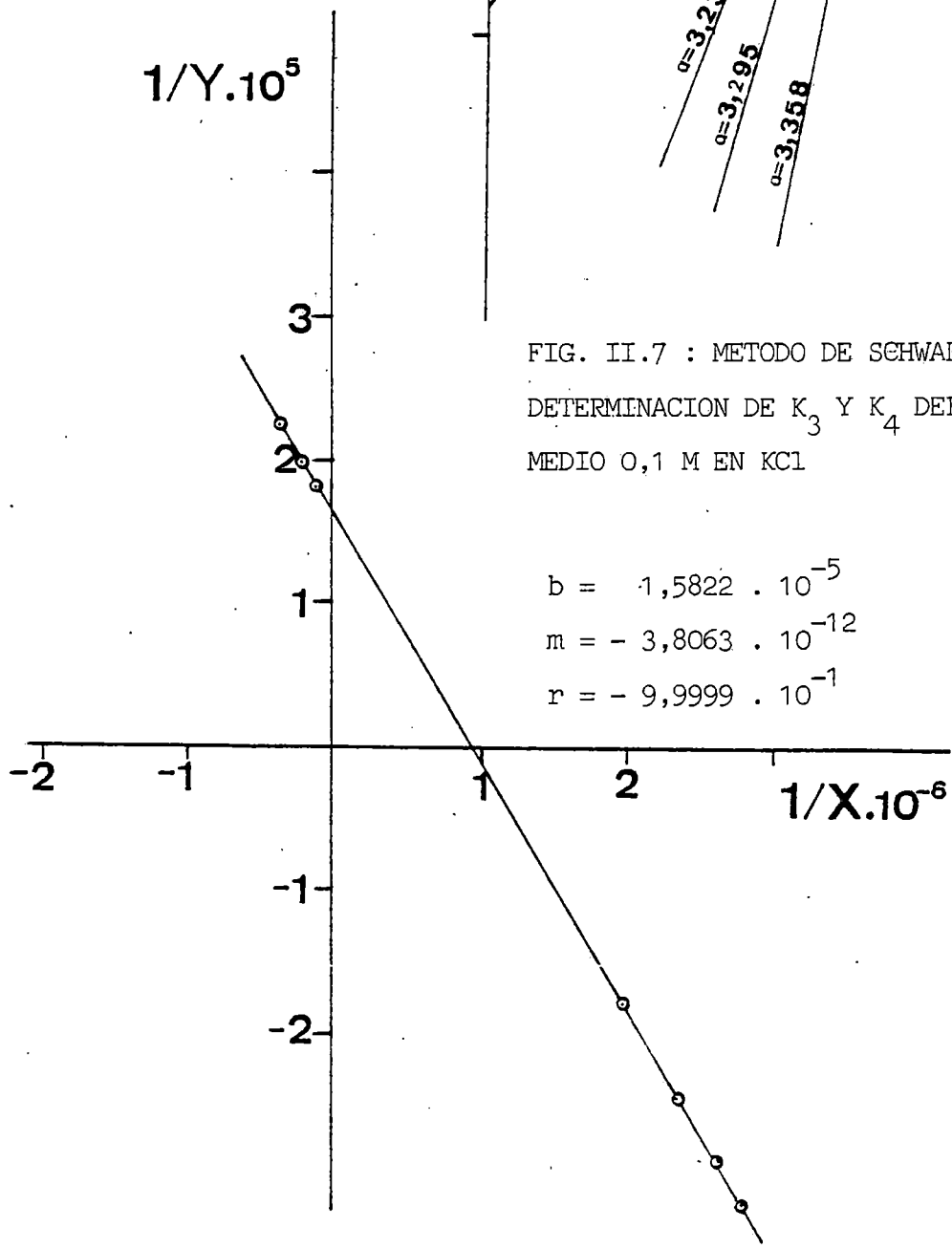


FIG. II.7 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_3 Y K_4 DEL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

$$b = 1,5822 \cdot 10^{-5}$$
$$m = - 3,8063 \cdot 10^{-12}$$
$$r = - 9,9999 \cdot 10^{-1}$$



decir que es ^{en} este rango donde mejor se cumplen las hipótesis. Representando 1/Y frente a 1/X (figura II.6(b)), se obtiene :

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,36 \cdot 10^{-3} & ; & & pK_1 &= 2,87 \\ K_2 &= 2,64 \cdot 10^{-4} & ; & & pK_2 &= 3,58 \end{aligned}$$

Asimismo, a partir de las ecuaciones (XLII) y (XLIII), se ha obtenido la tabla II.6; representando $X \cdot 10^7$ en abscisas e $Y \cdot 10^5$ en ordenadas (figura II.7 (a)), se obtienen rectas entre $a = 2,613$ y $a = 3,358$, que se cortan en un punto definido. Representando 1/Y frente a 1/X para tales valores (figura II.7(b)), se obtiene :

$$\begin{aligned} K_3 &= 1,58 \cdot 10^{-5} & ; & & pK_3 &= 4,80 \\ K_4 &= 2,41 \cdot 10^{-7} & ; & & pK_4 &= 6,62 \end{aligned}$$

C) Método LETAGROP-NERNST.- Teniendo en cuenta, los equilibrios (XLVII) (XLVIII) (XLIX) y (L) y tomando como valores de partida, los obtenidos por el método de Schwarzenbach, se han calculado los valores de $-\log \beta_{-p1}$, por el método de cálculo LETAGROP-NERNST, obteniéndose:

$$\begin{aligned} -\log \beta_{-11} &= 2,8756 \pm 0,0186 \\ -\log \beta_{-21} &= 6,4749 \pm 0,0124 \\ -\log \beta_{-31} &= 11,2326 \pm 0,0149 \\ -\log \beta_{-41} &= 17,8734 \pm 0,0170 \\ \sigma(Z) &= 0,00649 \end{aligned}$$

que se corresponden con los valores correspondientes de pK :

$$\begin{aligned} pK_1 &= 2,88 \pm 0,02 \\ pK_2 &= 3,60 \pm 0,03 \\ pK_3 &= 4,76 \pm 0,04 \\ pK_4 &= 6,64 \pm 0,06 \end{aligned}$$

La representación de Z_c frente a $-\log [H^+]$ (tabla II.7) (figura II.8) muestra una concordancia total entre los valores calculados y

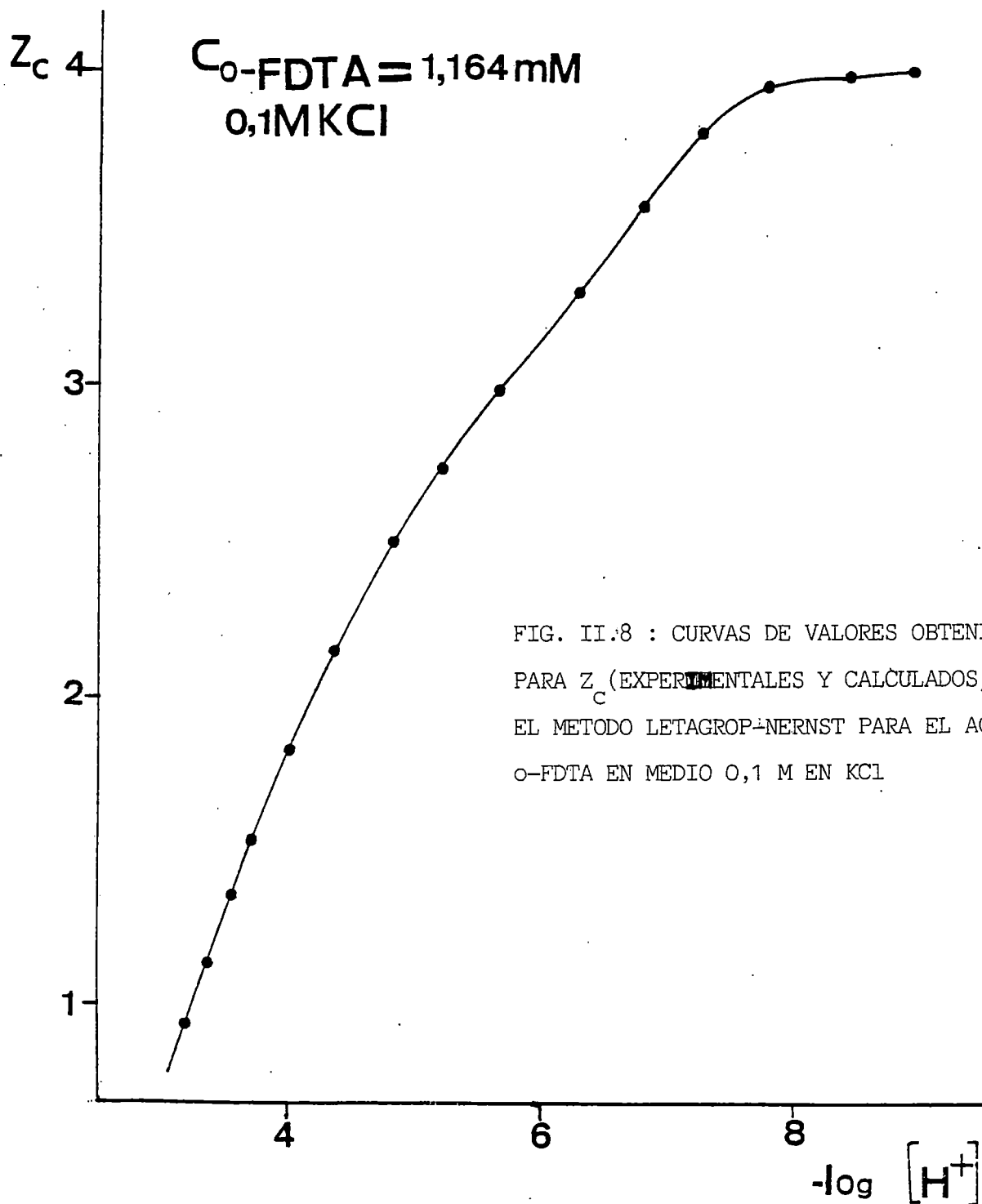


FIG. II.8 : CURVAS DE VALORES OBTENIDOS PARA Z_c (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS) POR EL METODO LETAGROP-NERNST PARA EL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

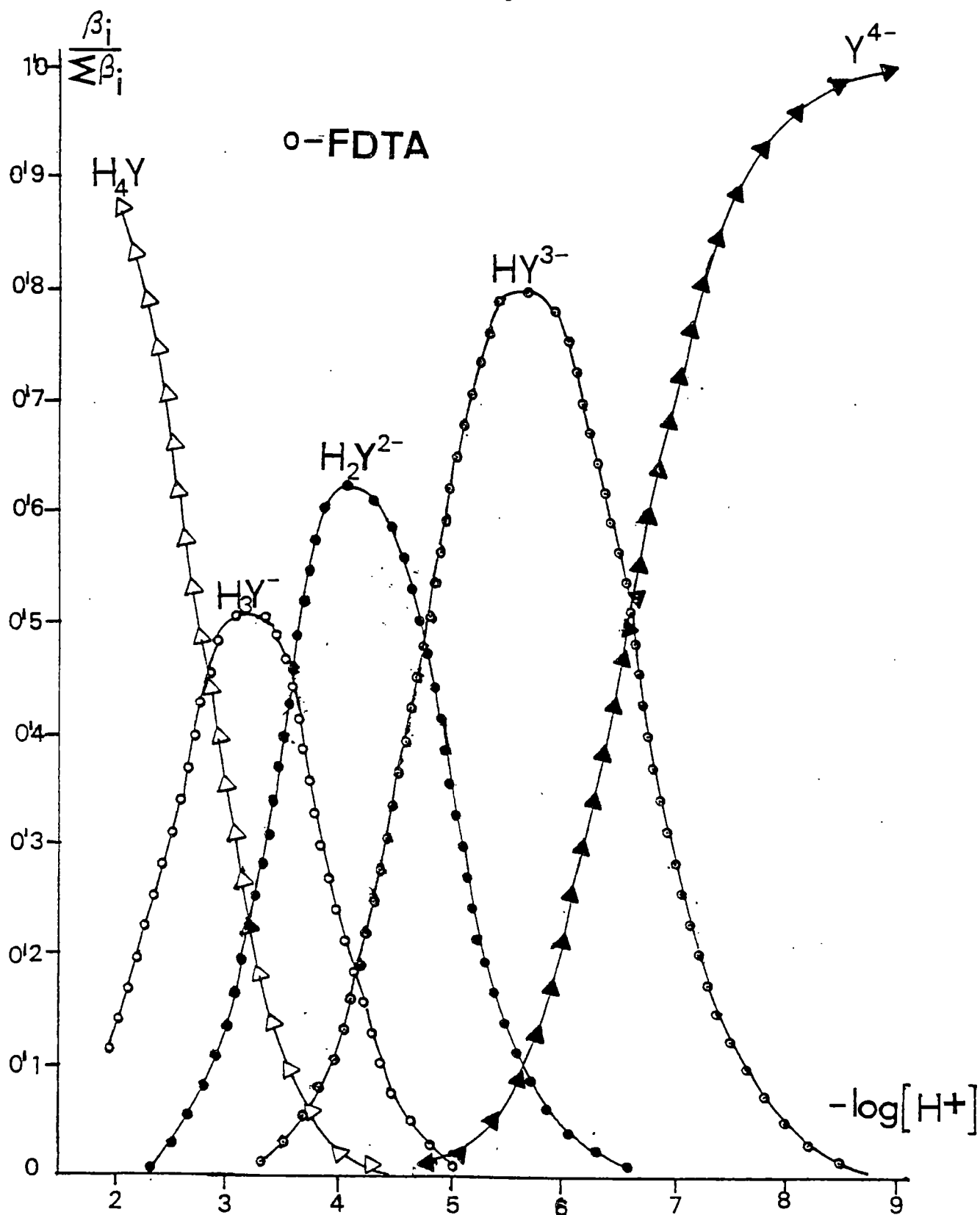


FIG. II.9 : DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE ESPECIES EN FUNCION DEL pH PARA EL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

los experimentales, lo que confirma la validez de los valores obtenidos. Con los valores obtenidos por este método, se han dibujado los correspondientes diagramas de distribución de especies (figura II.9) y son los utilizados en los cálculos complexométricos a esta fuerza iónica de 0,1 M en KCl, que se realizan en los capítulos siguientes. En la tabla II.1, se incluyen los resultados de la valoración del ácido o-FDTA con HCl. El valor aproximado para pK_0 obtenido por el método LETAGROP-NERNST es de 1,30.

II.4.2: Acido 3,4-TDTA.-

El estudio realizado en el capítulo anterior, pone de manifiesto la existencia de tres acideces para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Dada que la primera acidez está satisfecha por la presencia del catión K^+ , podemos tratar asimismo a este ligando como un ácido tetrabásico del tipo H_4Y , y aplicar los mismos criterios que para el ácido o-FDTA, en el cálculo de sus constantes de ionización, con las pequeñas variantes que se derivan de la presencia del catión K^+ .

Para ello, se valoraron 78,0 mgrs. de sal disueltos en 150 mls. de NaOH 0,1001 M. La concentración inicial fué de $1,2479 \cdot 10^{-3}$ M y su variación en el curso de la valoración, viene dada por :

$$C_a = 0,1872 / (150 + V_{NaOH})$$

Los valores de a, se obtienen según la expresión: $a = 0,535 \cdot V_{NaOH}$; Los resultados obtenidos se exponen en la tabla II.8. La representación gráfica de los valores de $-\log [H^+]$ frente a los de a (figura II.1), ponen de manifiesto la existencia de un hombro en $a = 2$ y un salto apreciable en $a = 3$, por lo que se valoran potenciométricamente, la totalidad de las acideces que presenta la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

A) Método de Bjerrum.- A partir de la expresión, $\bar{n} = (3 - a) - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C}$ se han calculado los valores de \bar{n} que se indican en la tabla II.8. La representación gráfica de los valores de \bar{n} frente a los de $-\log [H^+]$ (figura II.10) conduce a los siguientes valores de pK :

$$\begin{aligned} pK_1 &< 3,20 \\ pK_2 &= 3,66 \\ pK_3 &= 4,82 \\ pK_4 &= 7,02 \end{aligned}$$

Estos valores pueden ser mejorados, aplicando reiteradamente las ecuaciones (XXVI) (XXVII) (XXVIII) y (XXIX). Las aplicaciones sucesivas conduce a los valores siguientes :

$$\begin{aligned} K_1 &= 2,21 \cdot 10^{-3} & ; & \quad pK_1 = 2,66 \\ K_2 &= 2,44 \cdot 10^{-4} & ; & \quad pK_2 = 3,61 \\ K_3 &= 1,70 \cdot 10^{-5} & ; & \quad pK_3 = 4,77 \\ K_4 &= 8,99 \cdot 10^{-8} & ; & \quad pK_4 = 7,05 \end{aligned}$$

La aplicación del método de Rossotti-Rossotti, produce los siguientes valores. Representando $\bar{n}/(1-\bar{n})h$ frente a $(2-\bar{n})h/(1-\bar{n})$ (tabla II.9) (figura II.11) :

$$b = 9,8971 \cdot 10^6 ; m = 6,3629 \cdot 10^{11} ; r = 0,9956 ,$$

es decir : $K_4 = 1,01 \cdot 10^{-7} ; pK_4 = 7,00.$

De manera análoga, la representación de $\bar{n}-(1-\bar{n})h/K_4/(2-\bar{n})h^2$ frente a $(3-\bar{n})h/(2-\bar{n})$ (tabla II.10) (figura II.12), conduce a :

$$b = 5,2734 \cdot 10^{11} ; m = 2,3369 \cdot 10^{15} ; r = 0,9997 ,$$

y : $K_3 = 1,88 \cdot 10^{-5} ; pK_3 = 4,73.$

Por último, obtenemos los valores de K_1 y K_2 (tabla II.11, figura II.13) :

$$b = 2,2164 \cdot 10^{15} ; m = 1,0245 \cdot 10^{18} ; r = 0,9955 ,$$

o sea : $K_2 = 2,38 \cdot 10^{-4} ; pK_2 = 3,62$
 $K_1 = 2,16 \cdot 10^{-3} ; pK_1 = 2,67 .$

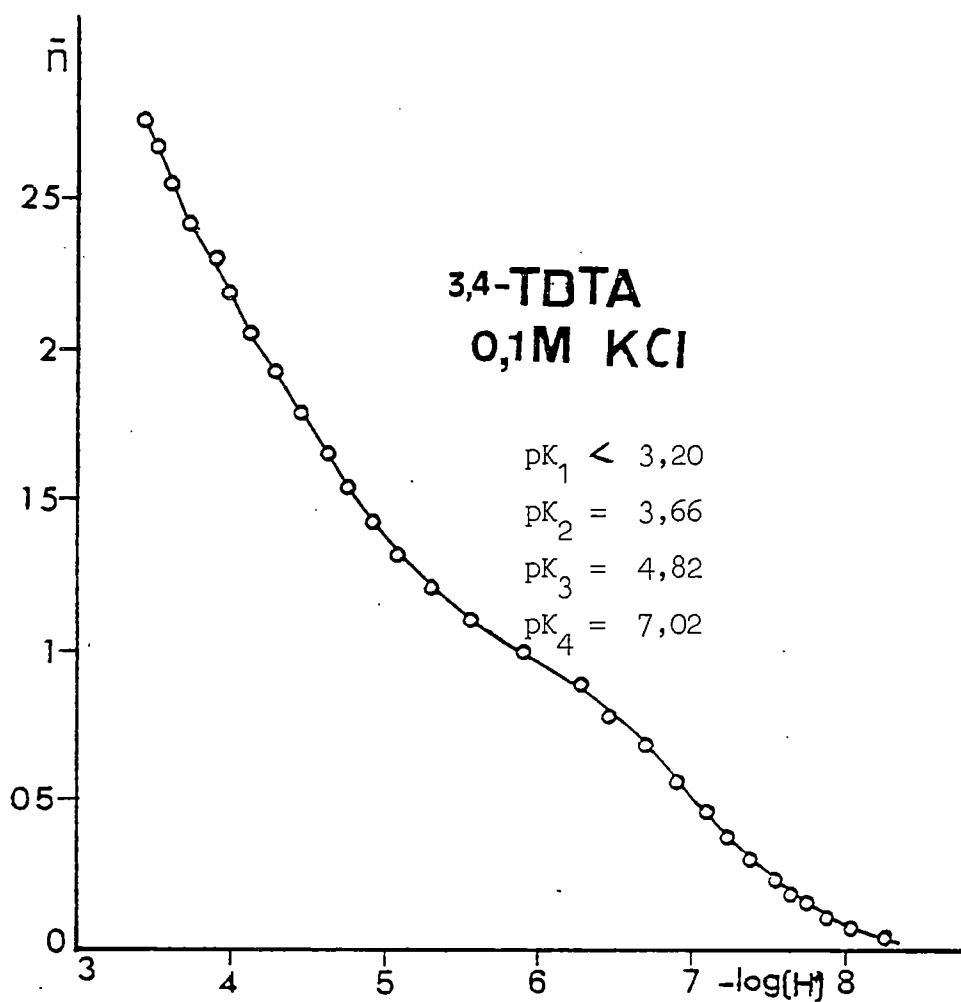


FIG. II.10 : METODO DE BJERRUM PARA LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO
3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

3,4-TDTA

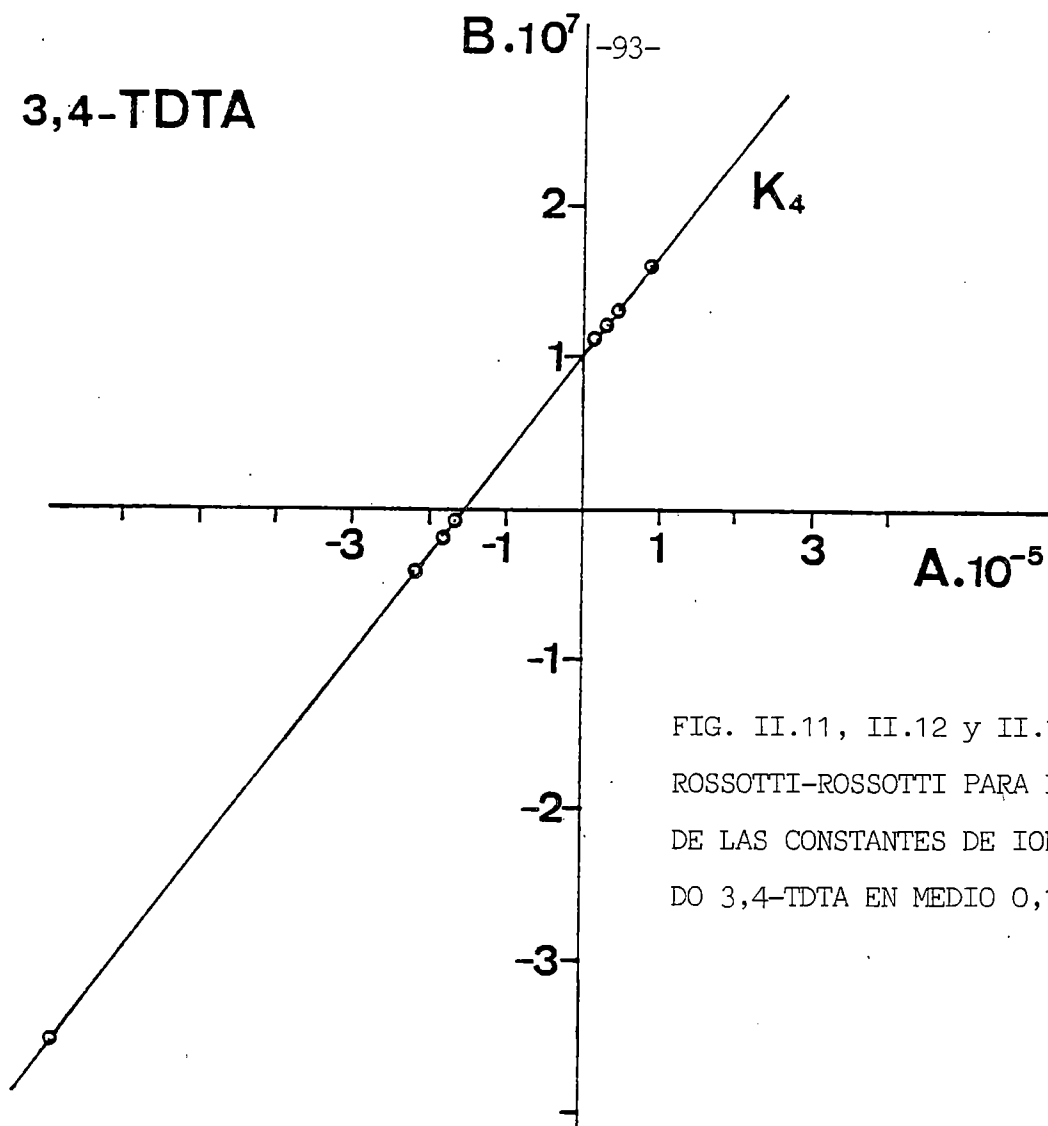
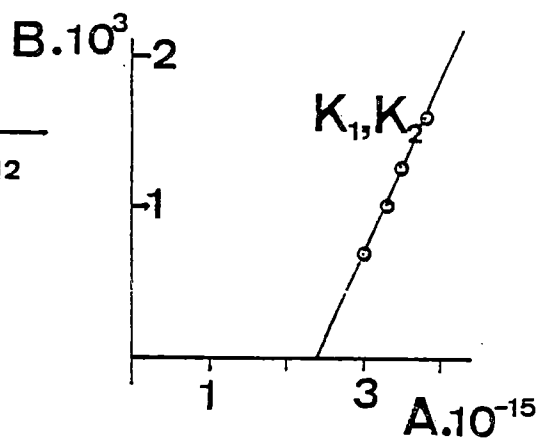
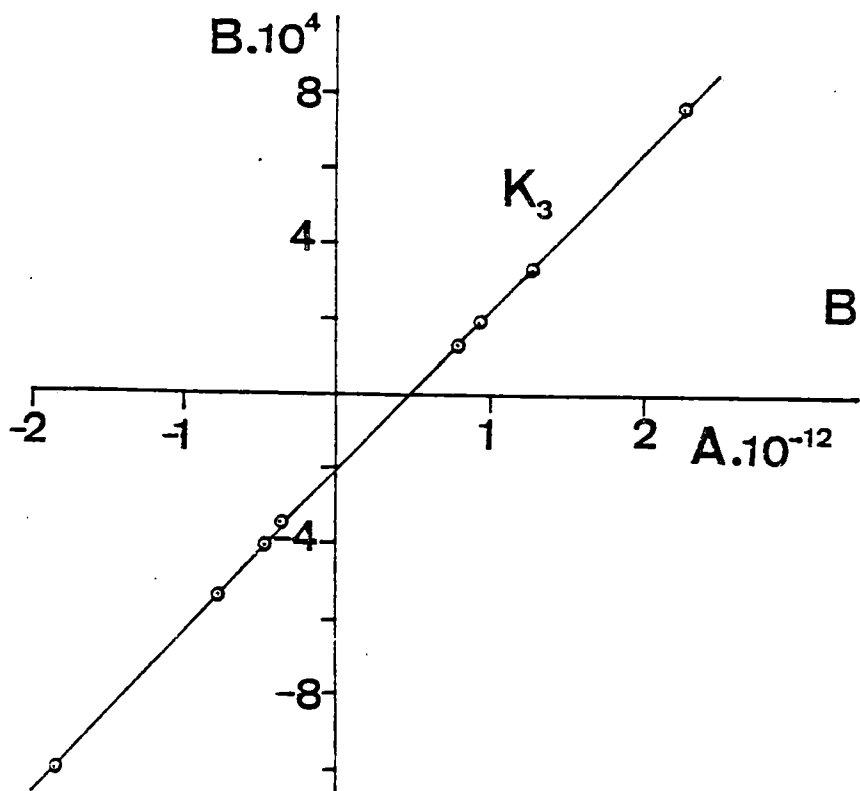


FIG. II.11, II.12 y II.13 : METODO DE ROSSOTTI-ROSSOTTI PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl



Obsérvese que los valores obtenidos para K_1 por los métodos de aproximaciones sucesivas y de Rossotti-Rossotti, son algo bajos, debido a que los cálculos se han hecho lejos del valor óptimo de $\bar{n} = 3,5$.

B) Método de Schwarzenbach.— Con los datos de la tabla II.8 y de acuerdo con las ecuaciones (XXXVI) y (XXXVII), se ha construido la tabla II.12, en la que se dan los valores necesarios para el cálculo de K_1 y K_2 (figura II.14). En el rango $a = 1,000 - a = 1,257$, de los valores de $1/X$ frente a $1/Y$ (figura II.14 (b)), se obtiene :

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,35 \cdot 10^{-3} & ; & \quad pK_1 = 2,87 \\ K_2 &= 3,34 \cdot 10^{-4} & ; & \quad pK_2 = 3,48 \end{aligned}$$

El valor de pK_2 es ligeramente pequeño, puesto que no se ha podido conseguir el cambio de signo, al emplear la sal monopotásica.

Asimismo, aplicando las ecuaciones (XLII) y (XLIII), podemos calcular los valores de K_3 y K_4 (tabla II.13) (figura II.15),

$$\begin{aligned} K_3 &= 1,82 \cdot 10^{-5} & ; & \quad pK_3 = 4,74 \\ K_4 &= 1,02 \cdot 10^{-7} & ; & \quad pK_4 = 6,99 \end{aligned}$$

C) Método LETAGROP-NERNST.— El refinamiento de las constantes obtenidas por el método de Schwarzenbach, conduce a los siguientes valores de $-\log \beta_{i1}$:

$$\begin{aligned} -\log \beta_{11} &= 2,8010 \pm 0,0591 \\ -\log \beta_{-11} &= 3,5694 \pm 0,0199 & \text{(Obsérvese que al emplear la sal} \\ -\log \beta_{-21} &= 8,3381 \pm 0,0153 & \text{monopotásica del ácido 3,4-TDTA,} \\ -\log \beta_{-31} &= 15,3981 \pm 0,0184 & \text{la especie base en los cálculos} \\ & & \text{es la } H_3Y^- \text{).} \end{aligned}$$

De ellos, se obtienen los siguientes valores para los pK :

$$\begin{aligned} pK_1 &= 2,80 \pm 0,06 & ; & \quad pK_3 = 4,77 \pm 0,03 \\ pK_2 &= 3,57 \pm 0,02 & ; & \quad pK_4 = 7,06 \pm 0,05 \end{aligned}$$

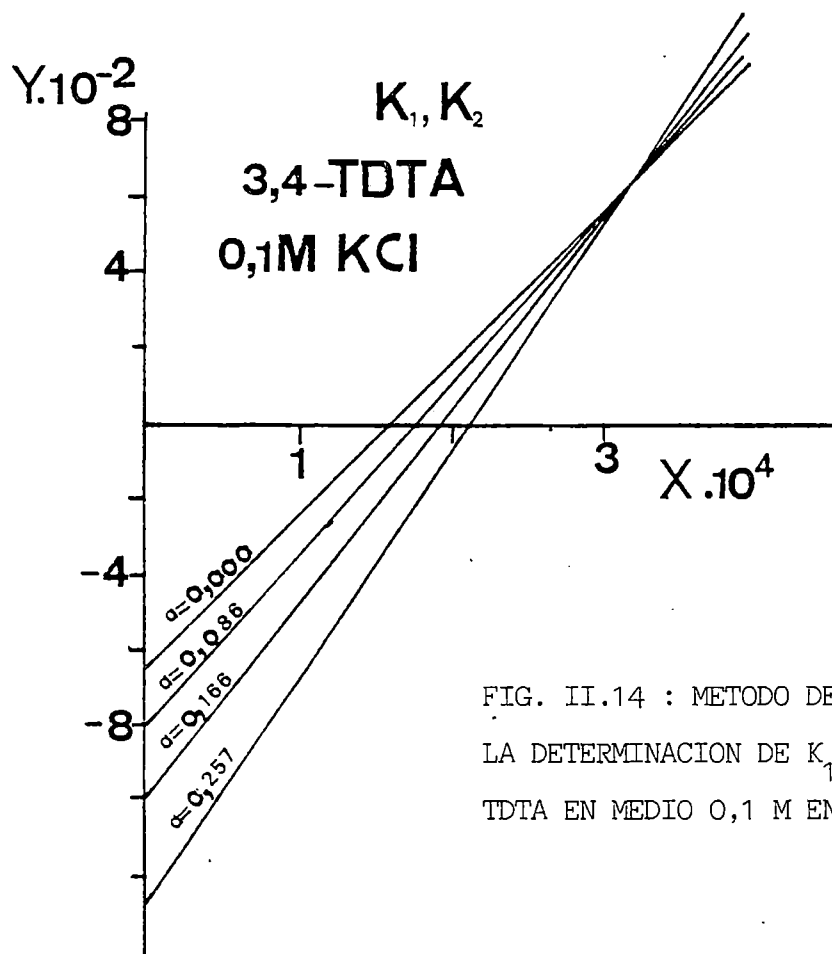


FIG. II.14 : METODO DE SCHWARZENBARCH PARA LA DETERMINACION DE K_1 Y K_2 DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

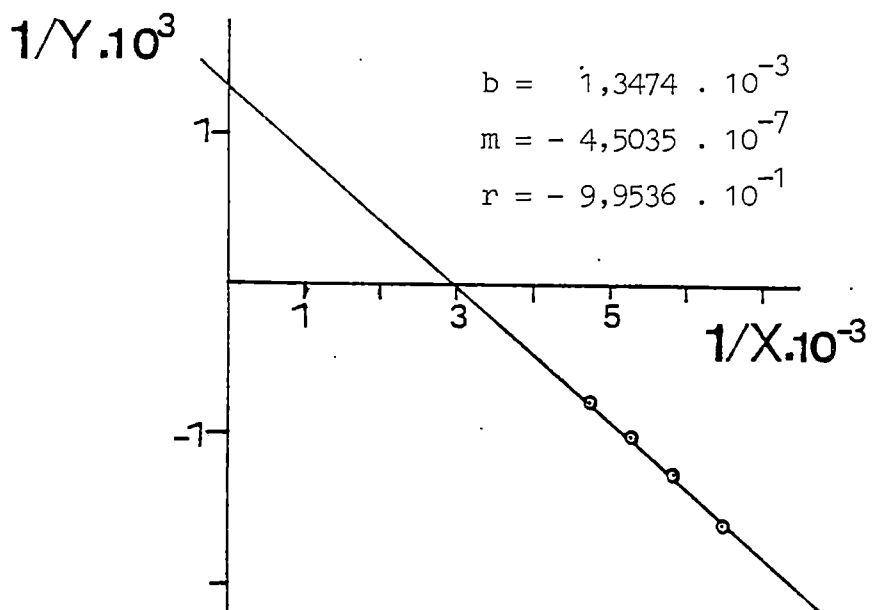


FIG. II.15 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_3 Y K_4 DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

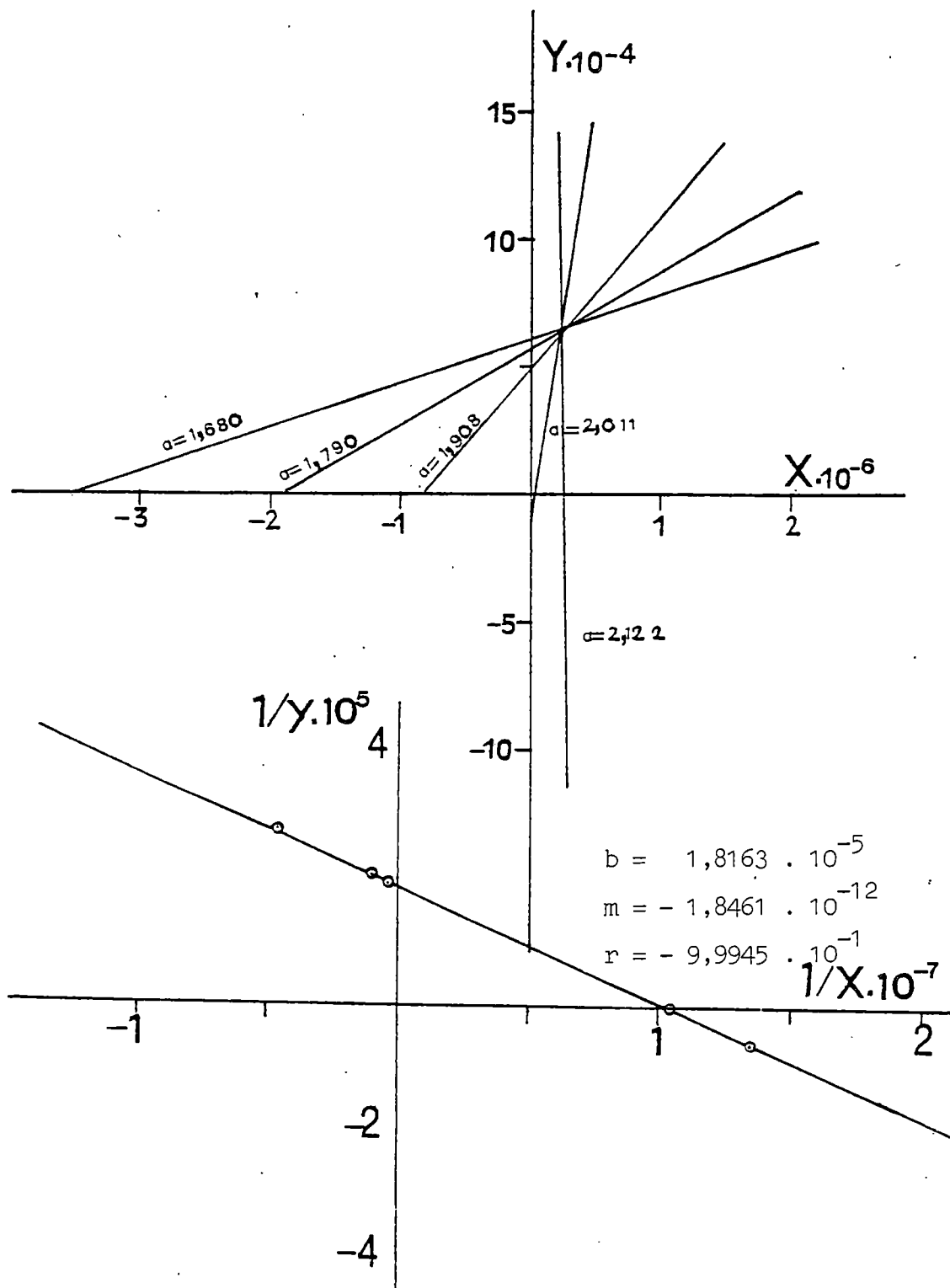
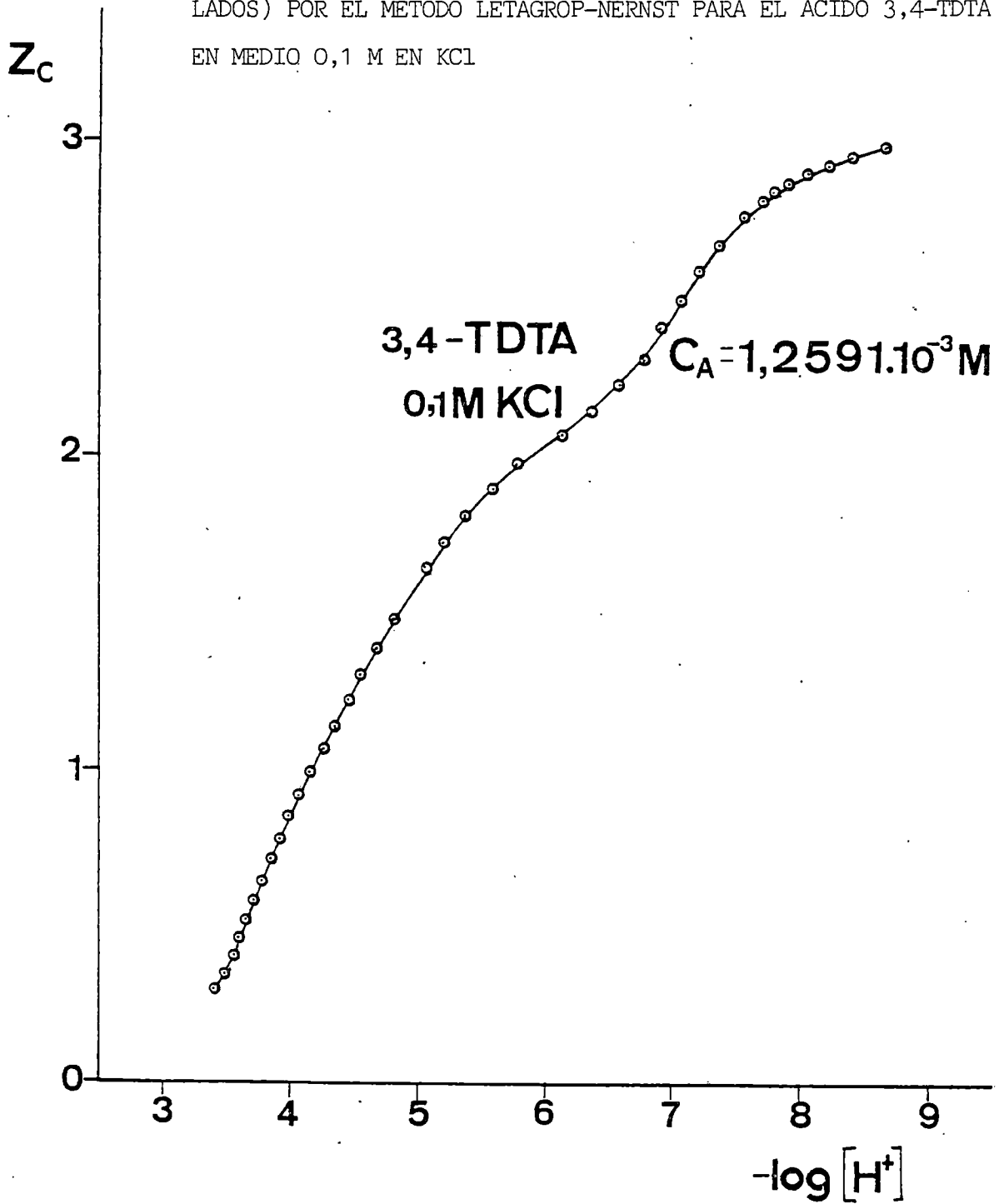


FIG. II.16 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS) POR EL METODO LETAGROP-NERNST PARA EL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl



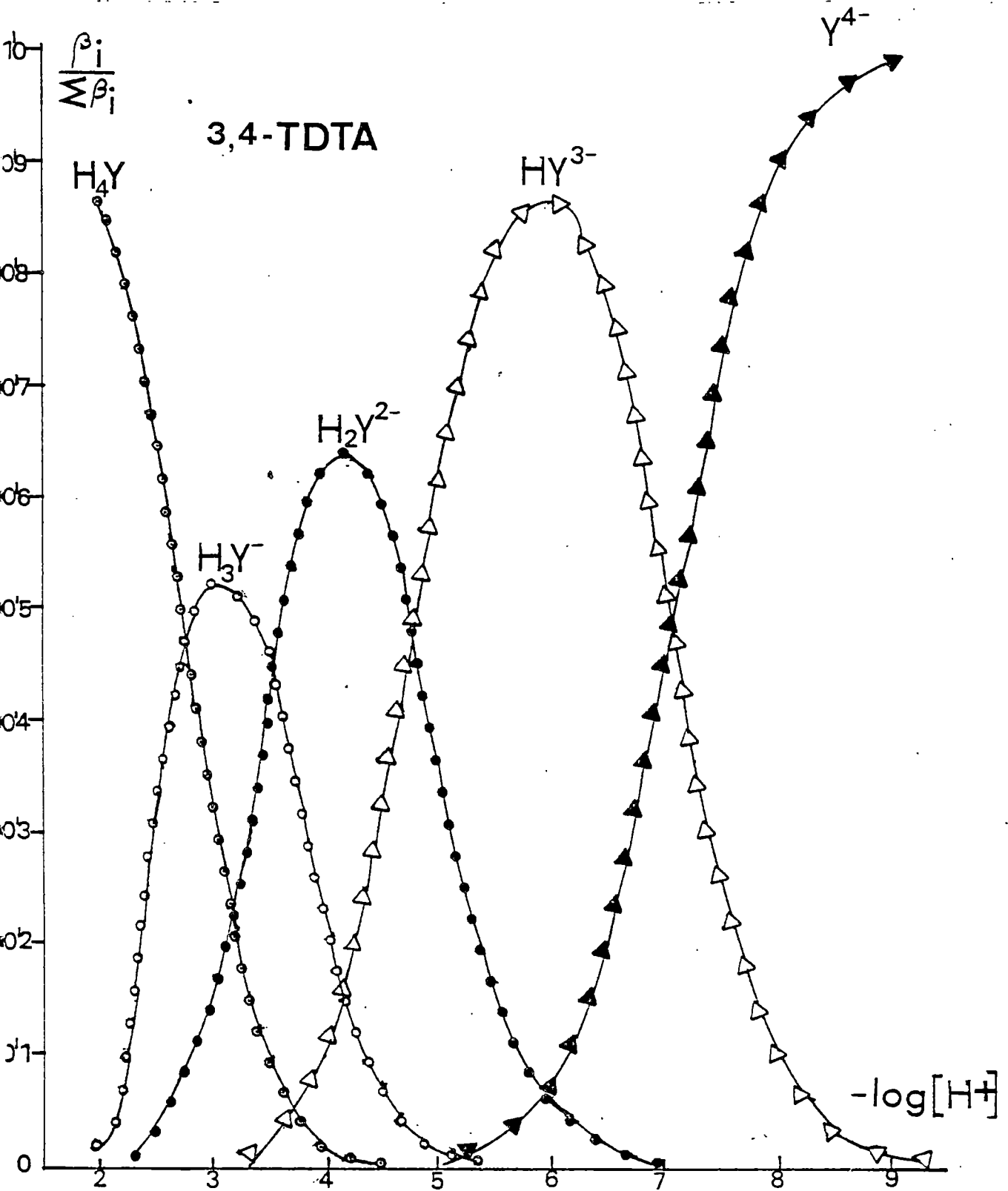


FIG. II.17 : DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE ESPECIES EN FUNCION DEL pH PARA EL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN KCl

La representación gráfica de Z_c frente a $-\log [H^+]$ (tabla II.14, figura II.16) muestra una concordancia total entre los valores calculados y los experimentales. Con los valores indicados por este método, se han obtenido los diagramas de distribución de especies (figura II.17) y son los utilizados en los cálculos complexométricos que se realizan a esta fuerza iónica en los capítulos posteriores.

II.5 : Determinación de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, a fuerza iónica 0,1 M en $N(CH_3)_4Cl$.

Con objeto de calcular las constantes de complejación de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA en presencia de los cationes alcalinos, Li, Na y K (que se realiza en el capítulo III), es preciso obtener las constantes de ionización de estos ácidos en medio $N(CH_3)_4Cl$. El catión tetrametilamonio es lo suficientemente voluminoso como para garantizar el que no se formen especies complejas con las especies aniónicas procedentes de la ionización de los ligandos. Dado que en estos cálculos, se va a emplear el método de Schwarzenbach, y que como hemos visto en apartados precedentes, al calcular las constantes de ionización en medio 0,1 M en KCl, los valores dados por los métodos de aproximaciones sucesivas y de Rossotti-Rossotti son prácticamente idénticos a los que se obtienen por el método de Schwarzenbach, por razones de espacio, sólo incluiremos los valores que se obtienen por el método de Bjerrum y por el de Schwarzenbach para los dos ligandos.

II.5.1 : Acido o-FDTA.

Se valoraron 46,5 mgrs de ácido en 150 mls de disolución acuosa. La concentración inicial fué de $9,042 \cdot 10^{-4}$ M y los valores de a , se obtienen de la expresión : $a = 0,369 \cdot V_{base}$. Los detalles de

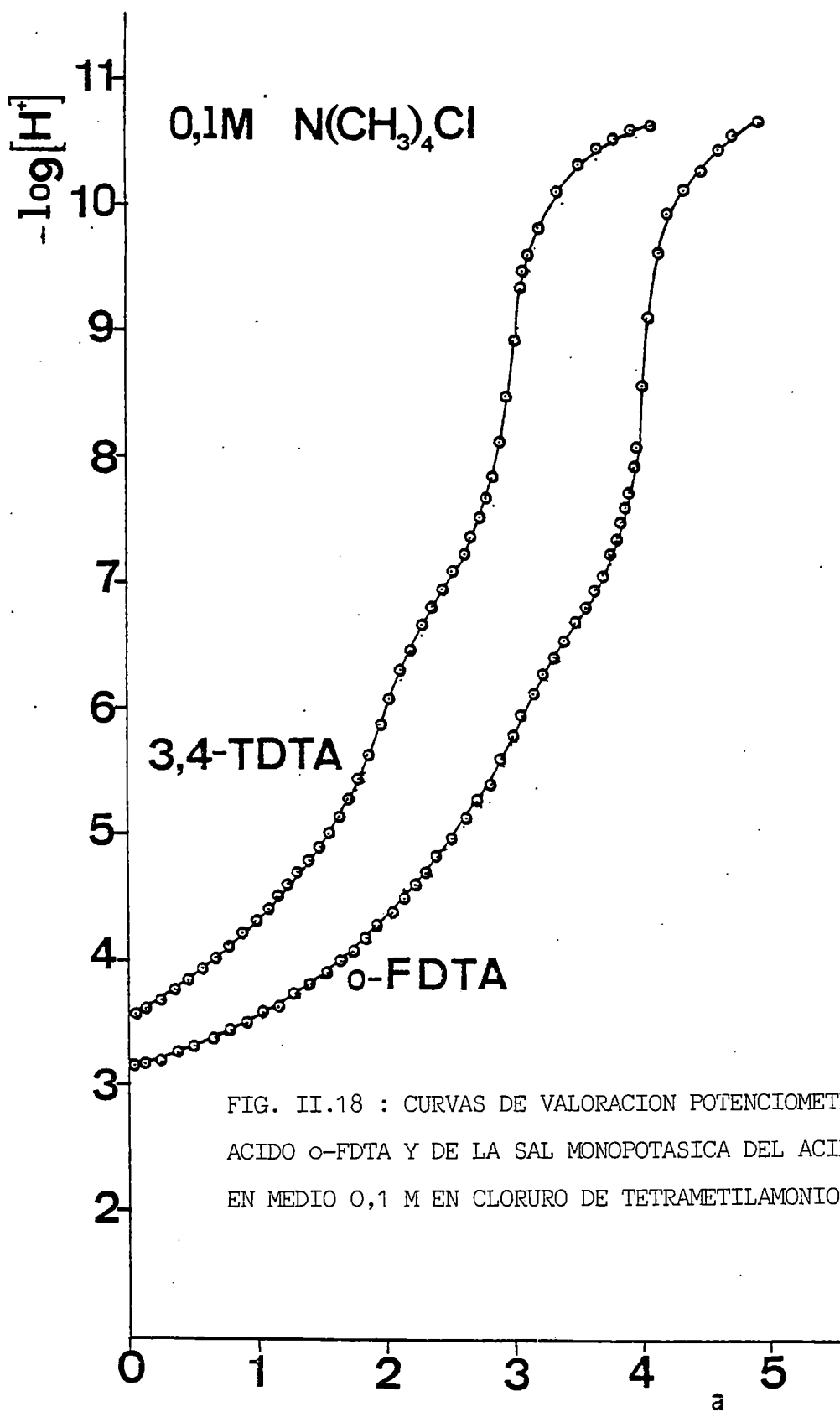


FIG. II.18 : CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA Y DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN CLORURO DE TETRAMETILAMONIO

la valoración potenciométrica, se dan en la tabla II.15 y se representan en la figura II.18.

A) Método de Bjerrum .- En la figura II.19, se representan los valores de \bar{n} frente a los de $-\log [H^+]$, obteniéndose los siguientes valores de pK :

$$pK_1 < 3,13$$

$$pK_2 = 3,75$$

$$pK_3 = 4,92$$

$$pK_4 = 6,72$$

B) Método de Schwarzenbach.- Entre $a = 0,483$ y $a = 0,711$ (tabla II.16, figura II.20), se pueden calcular los valores de K_1 y K_2 :

$$K_1 = 1,27 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad pK_1 = 2,90$$

$$K_2 = 2,04 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad pK_2 = 3,69$$

y entre $a = 2,728$ y $a = 3,229$, los de K_3 y K_4 (tabla II.17, figura II.21) :

$$K_3 = 1,15 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad pK_3 = 4,94$$

$$K_4 = 1,95 \cdot 10^{-7} \quad ; \quad pK_4 = 6,71$$

II.5.2 : Acido 3,4-TDTA.-

Se valoraron 48,7 mgrs de sal, a los que se le añadió 2 mls. de HCl 0,0995 M y en un volumen total de 150 mls. La concentración inicial fué de $7,794 \cdot 10^{-4}$ M, y los valores de a se calculan de la expresión, $a = 0,428 \cdot V_{\text{base}}$. Los detalles de la valoración se dan en la tabla II.18 y se representan junto con los del ácido o-FDTA en la gráfica II.18.

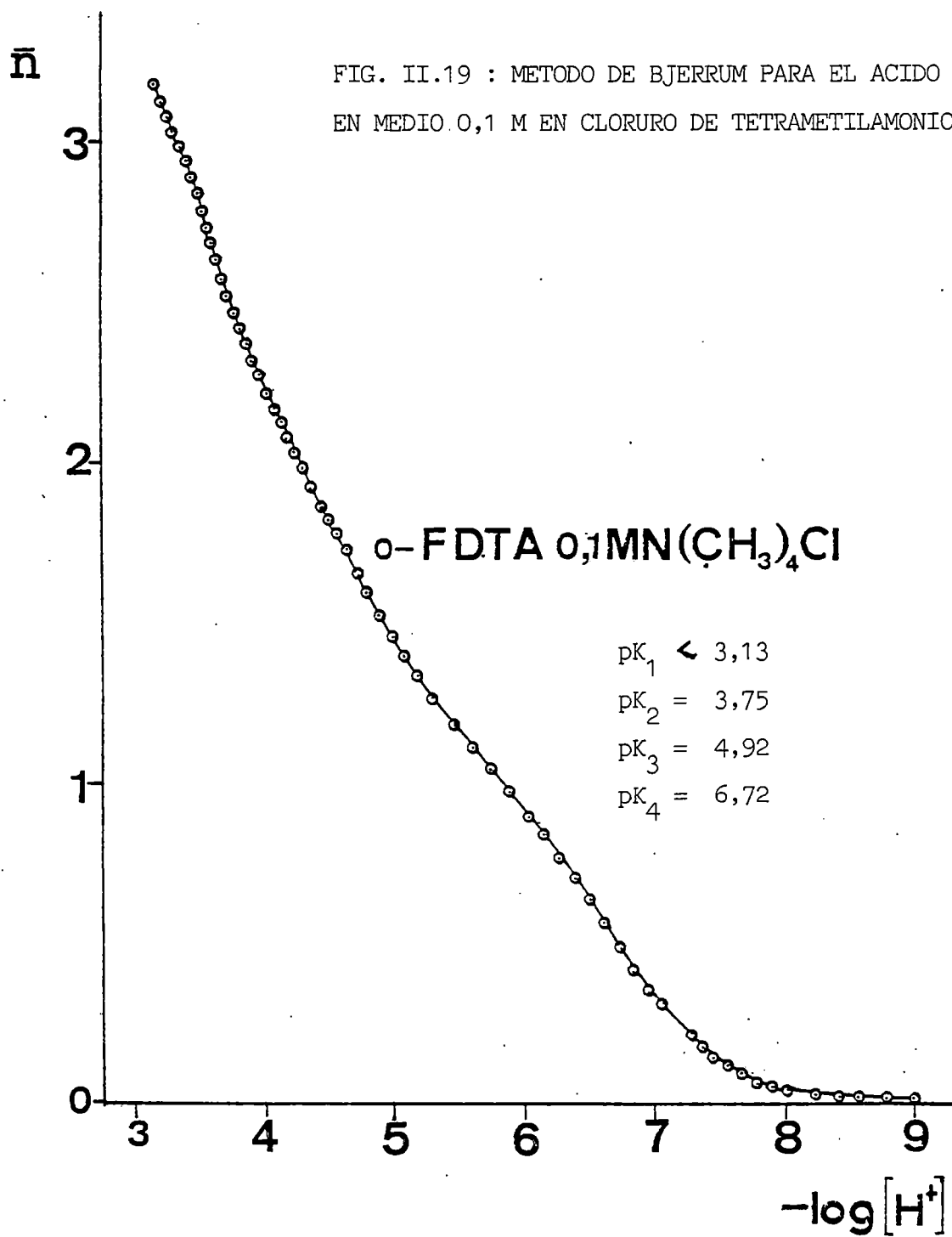
A). Método de Bjerrum.- De la figura II.22, se obtiene :

$$pK_1 < 2,95$$

$$pK_2 = 3,70$$

$$pK_3 = 4,92$$

$$pK_4 = 7,05$$



O-FDTA K_1, K_2
 $N(CH_3)_4Cl$

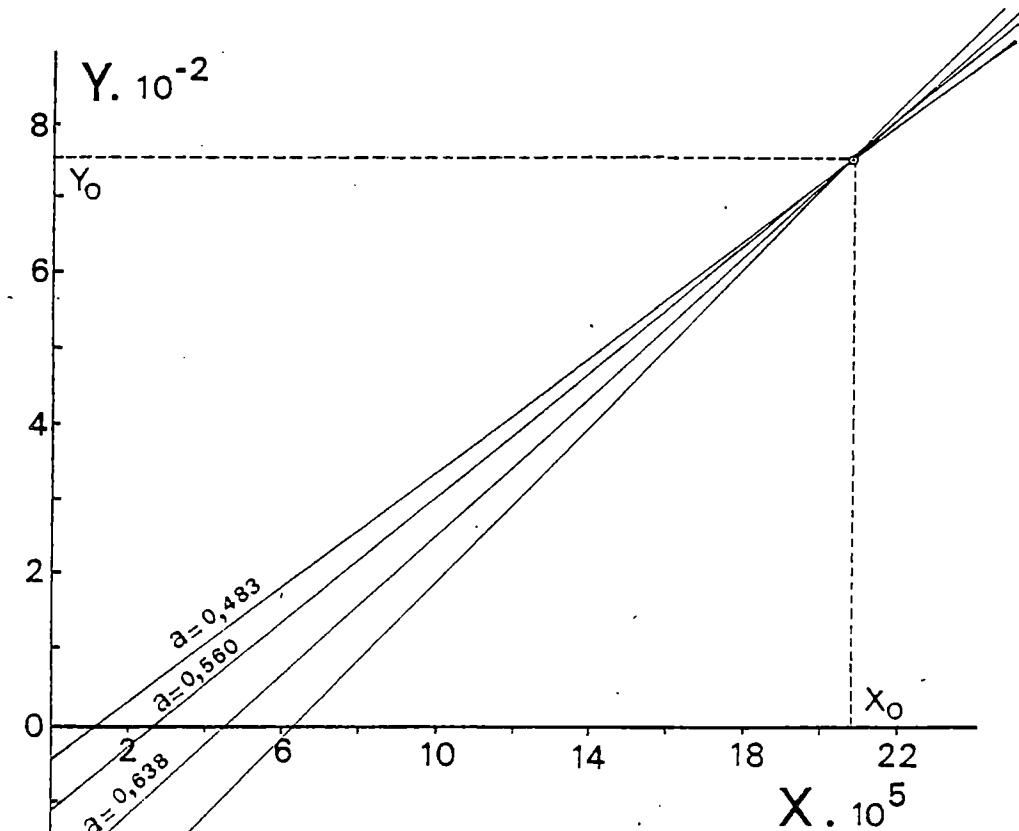
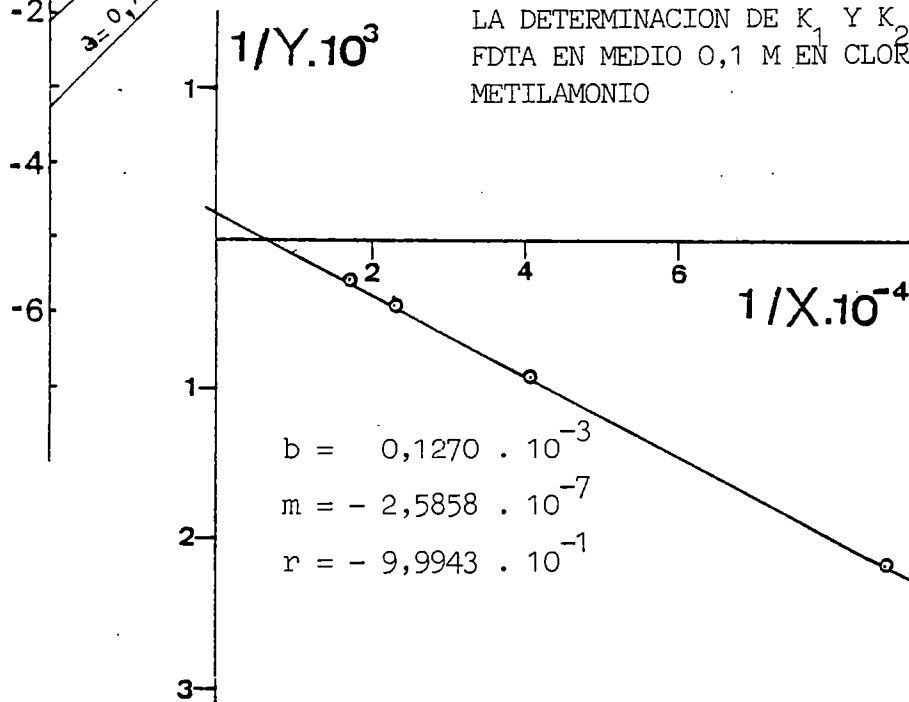


FIG. II.20 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_1 Y K_2 DEL ACIDO O-FDTA EN MEDIO 0,1 M EN CLORURO DE TETRAMETILAMONIO



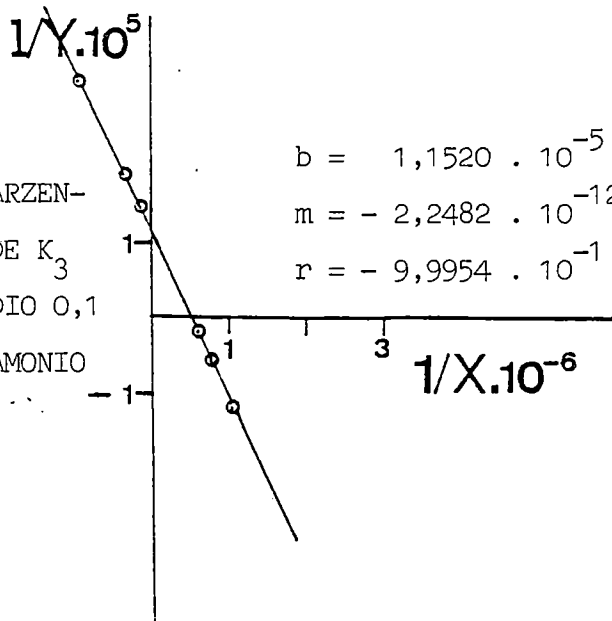
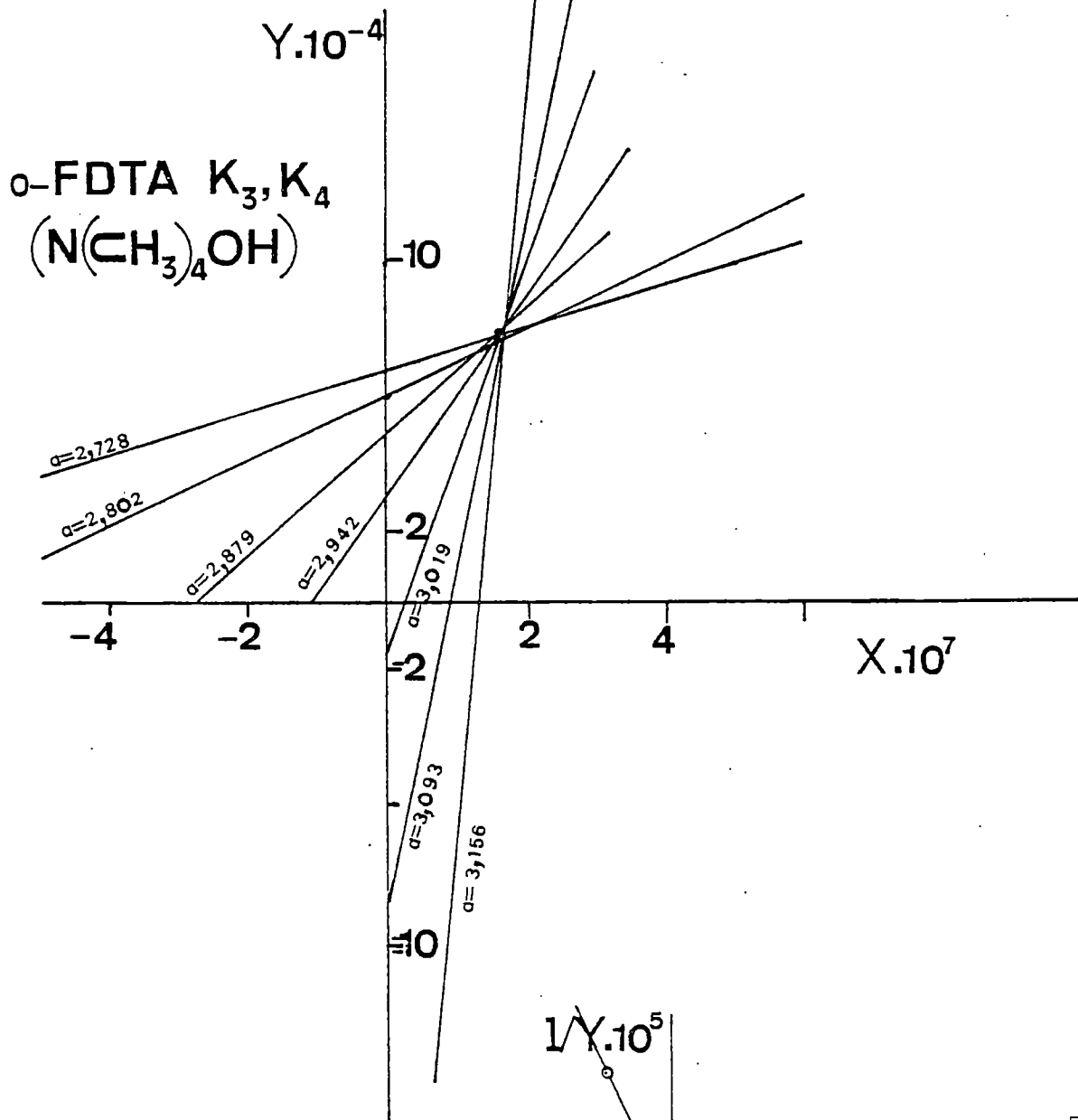
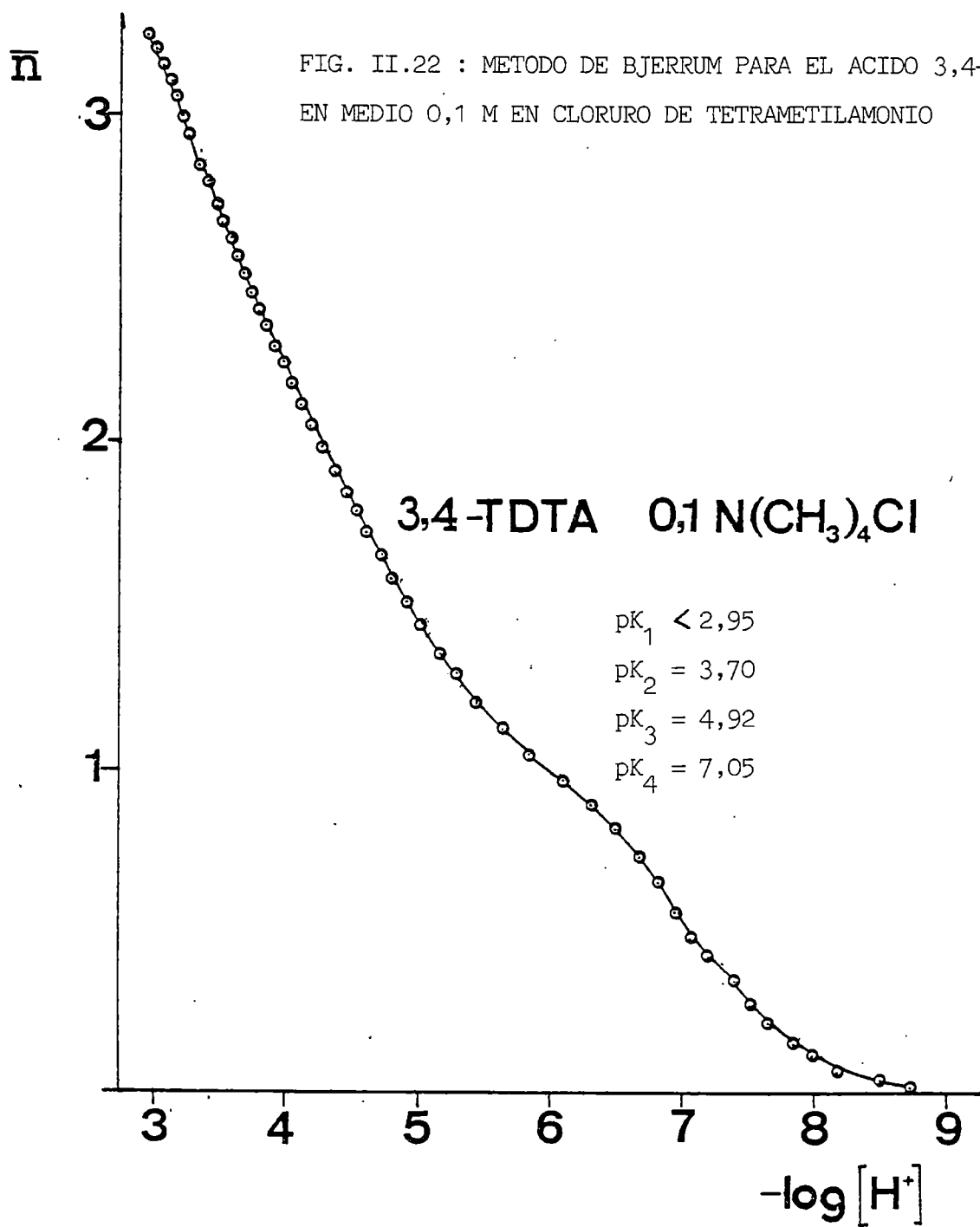


FIG. II.21 : METODO DE SCHWARZEN-
 BACH PARA LA DETERMINACION DE K_3
 Y K_4 DEL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,1
 M EN CLORURO DE TETRAMETILAMONIO



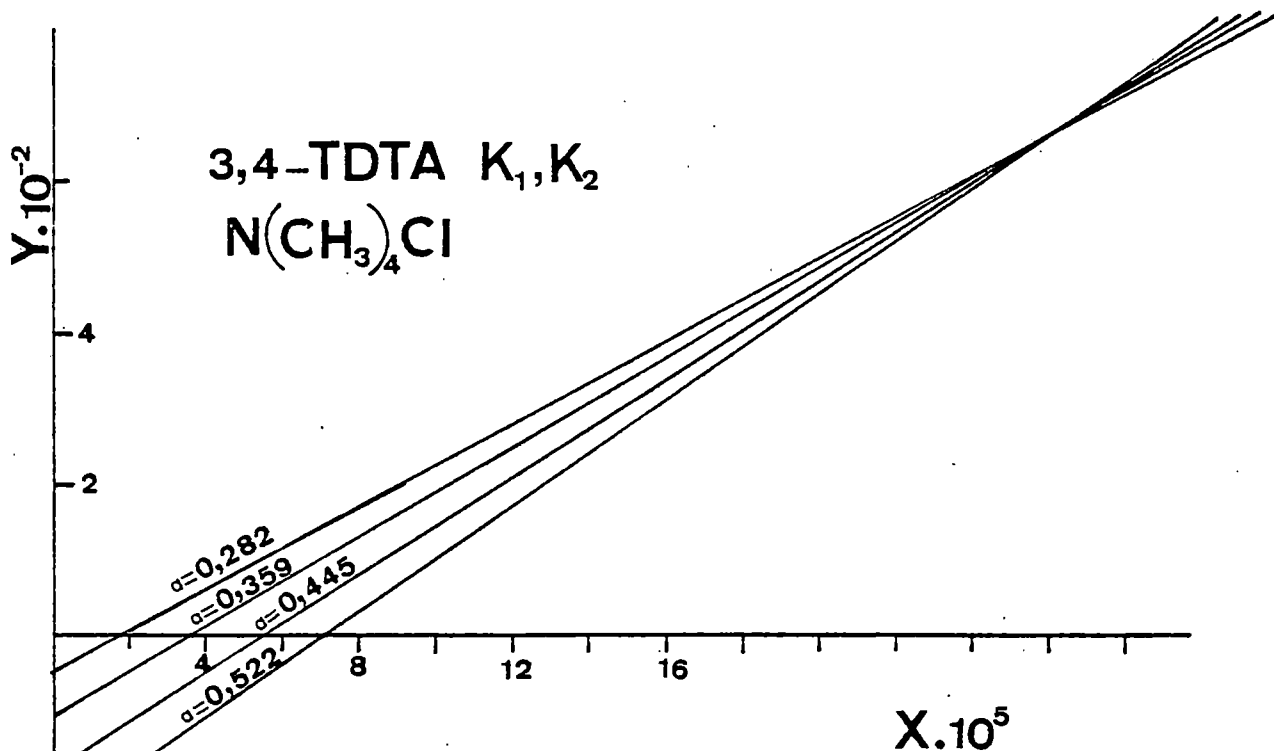


FIG. II.23 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_1 Y K_2 DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN CLORURO DE TETRAMETILAMONIO

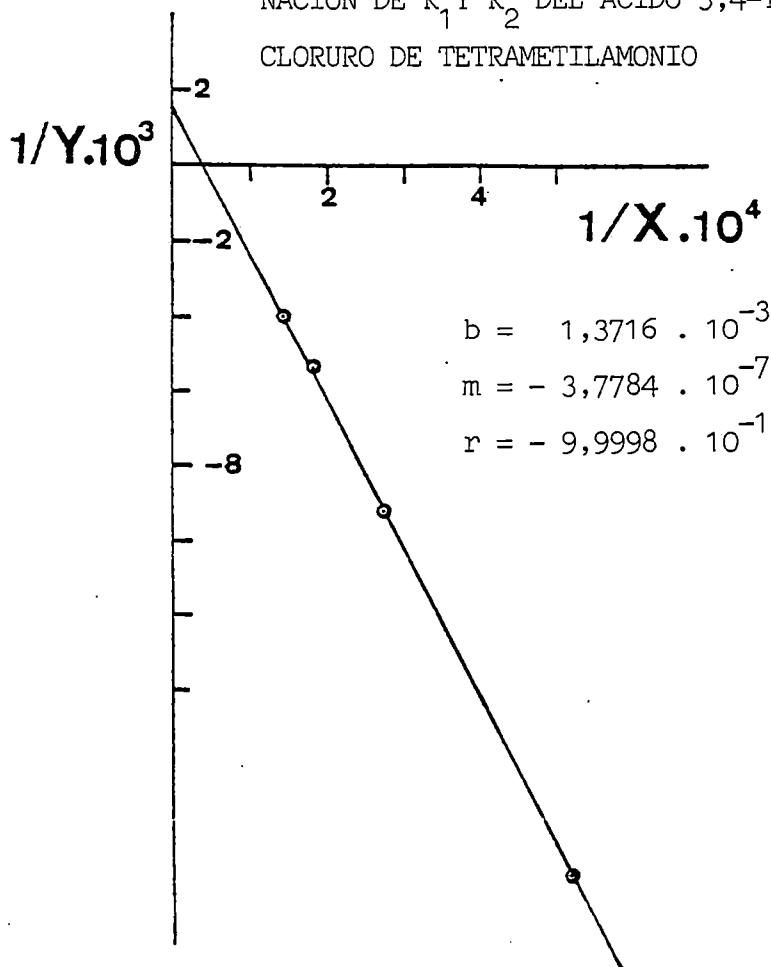
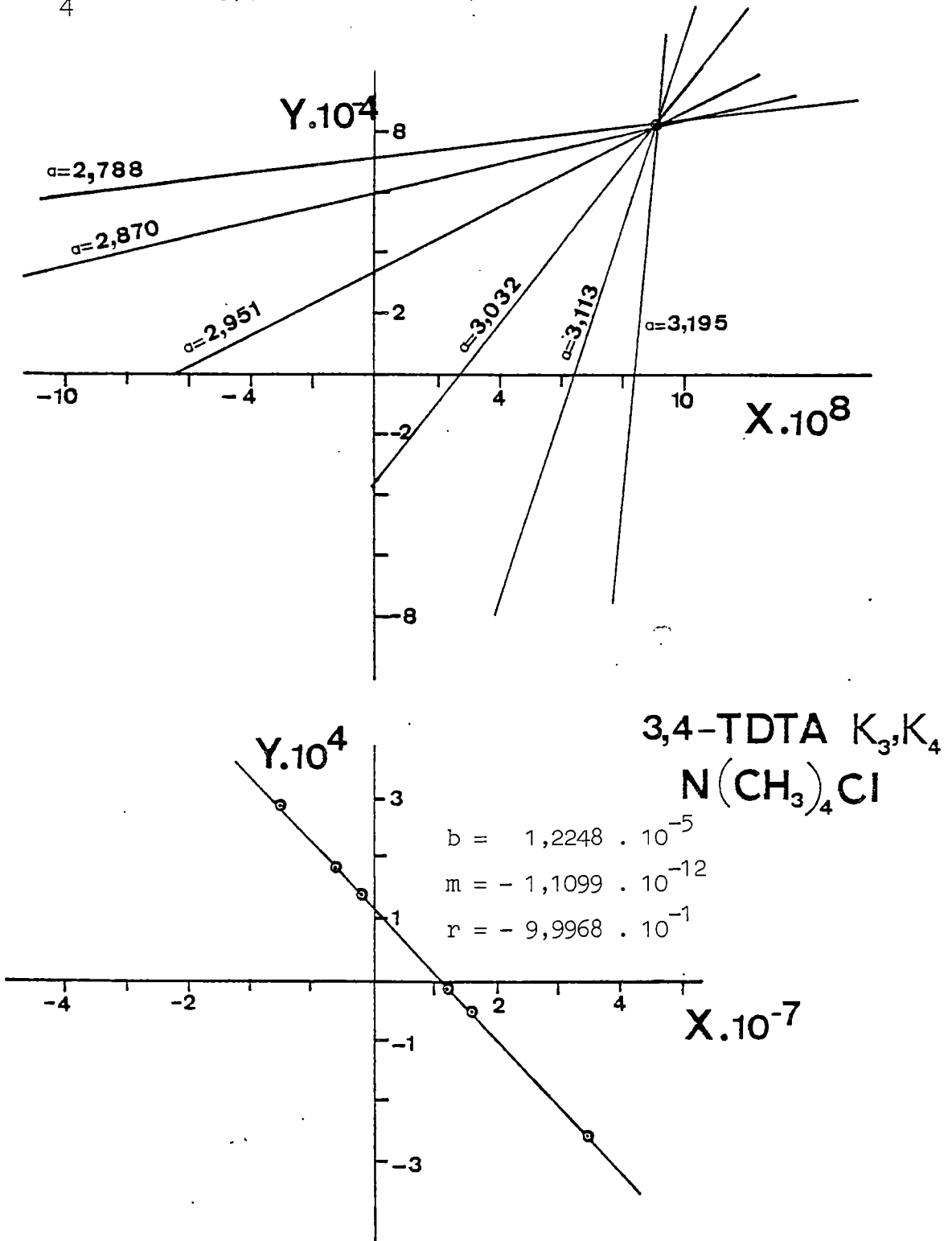


FIG. II.24 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_3 Y K_4 DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,1 M EN CLORURO DE TETRAMETILAMONIO



B) Método de Schwarzenbach.- Entre $a = 0,282$ y $a = 0,522$ (valores de a , considerado como un tetraácido), se obtienen los valores de K_1 y K_2 siguientes (tabla II.19, figura II.23) :

$$K_1 = 1,37 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad pK_1 = 2,86$$

$$K_2 = 2,75 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad pK_2 = 3,56$$

Y entre $a = 2,788$ y $a = 3,195$, se obtienen los valores correspondientes de K_3 y K_4 (tabla II.20, figura II.24) :

$$K_3 = 1,22 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad pK_3 = 4,91$$

$$K_4 = 9,06 \cdot 10^{-8} \quad ; \quad pK_4 = 7,04 .$$

II.6. : Determinación de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA a fuerza iónica 0,5 M en NaClO₄.-

Para calcular las constantes de formación de los complejos entre estos dos ligandos y el catión Be(II) (que se realizará en el capítulo V), es preciso calcular las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA en esta fuerza iónica.

II.6.1 : Acido o-FDTA.-

Se han valorado 44,4 mgrs. de ácido disueltos en 100 mls. de disolución acuosa (concentración inicial = $1,183 \cdot 10^{-3}$ M; $a = 0,935 \cdot V_{NaOH}$). Los detalles de la valoración se exponen en la tabla II.24 y se representan en la figura II.25.

A) Método de Bjerrum.- De la figura II.26, se deducen los siguientes valores de pK :

$$pK_1 < 2,95$$

$$pK_2 = 3,60$$

$$pK_3 = 4,65$$

$$pK_4 = 6,45$$

B) Método de Schwarzenbach.- Entre $a = 0,477$ y $a = 1,056$, se obtie-

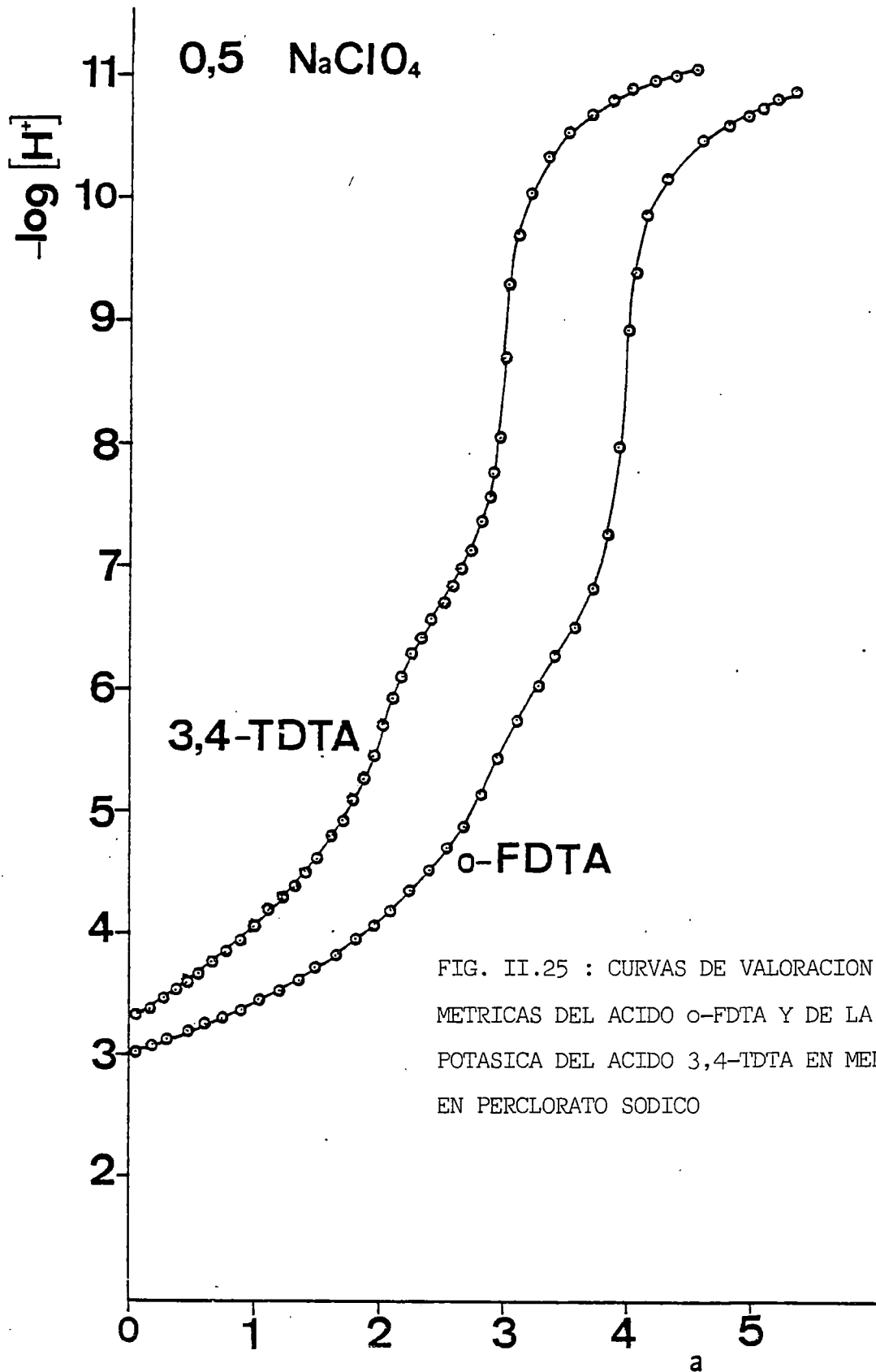
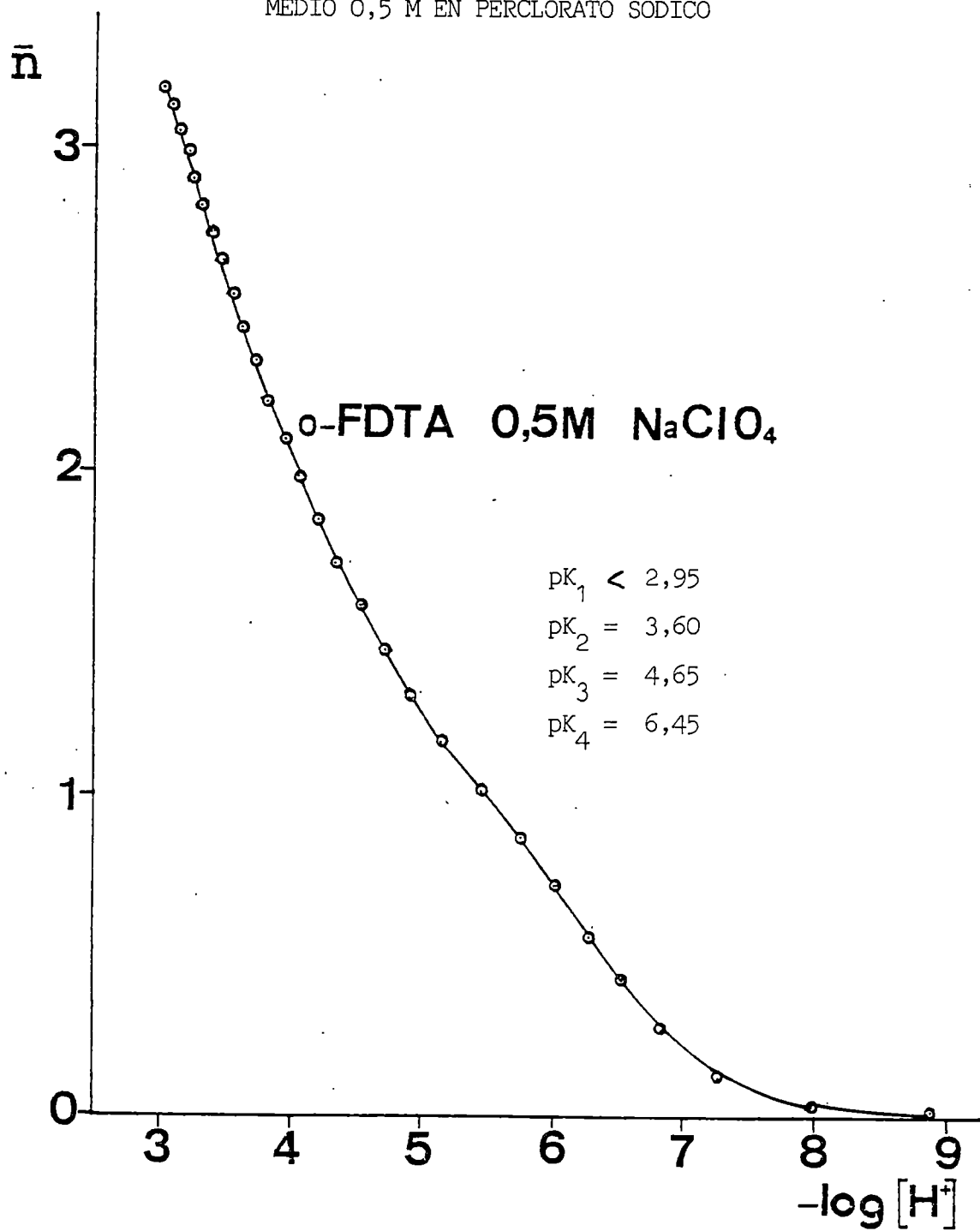


FIG. II.26 : METODO DE BJERRUM PARA EL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO



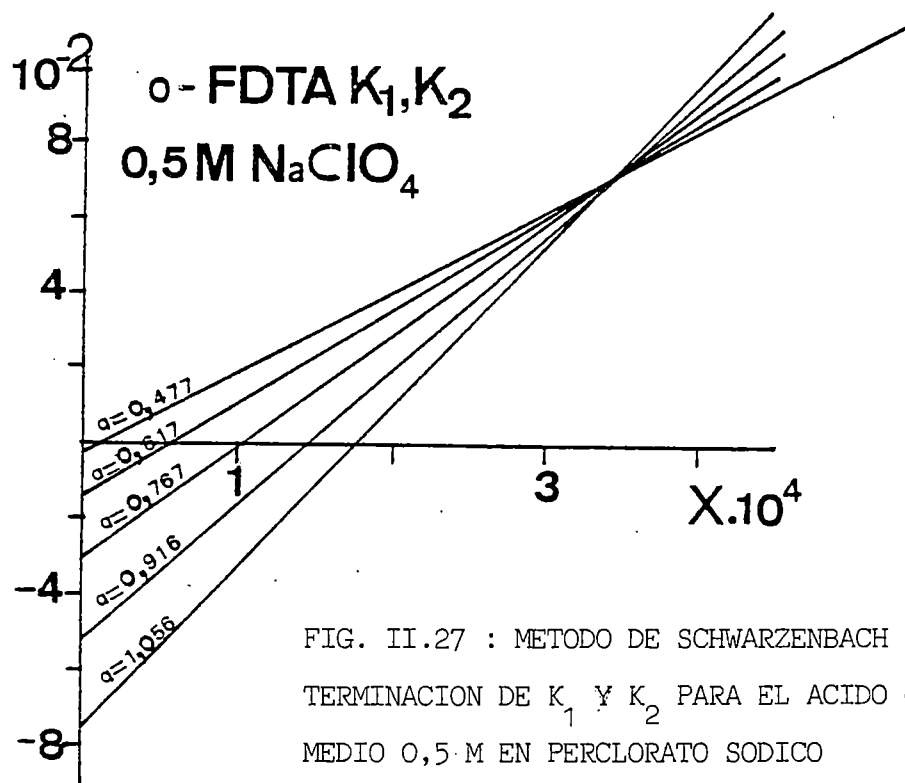
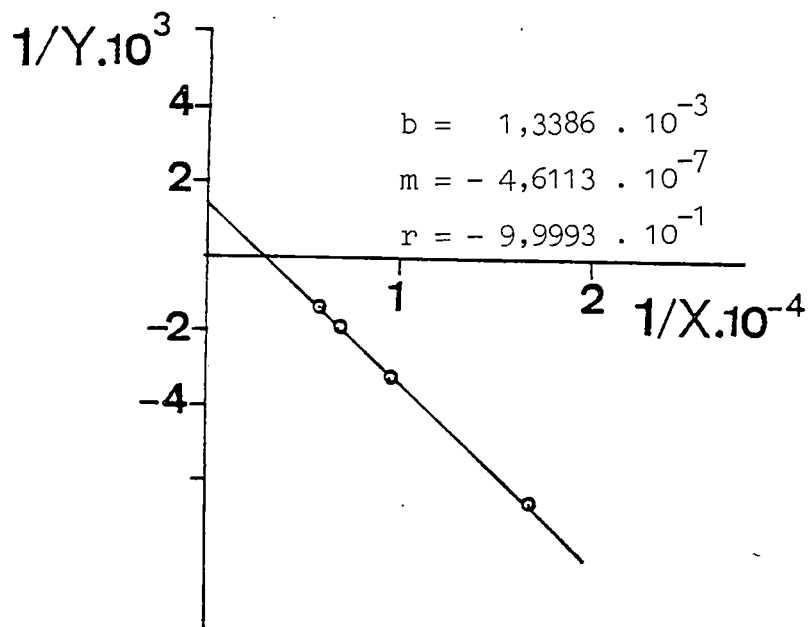


FIG. II.27 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_1 Y K_2 PARA EL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO



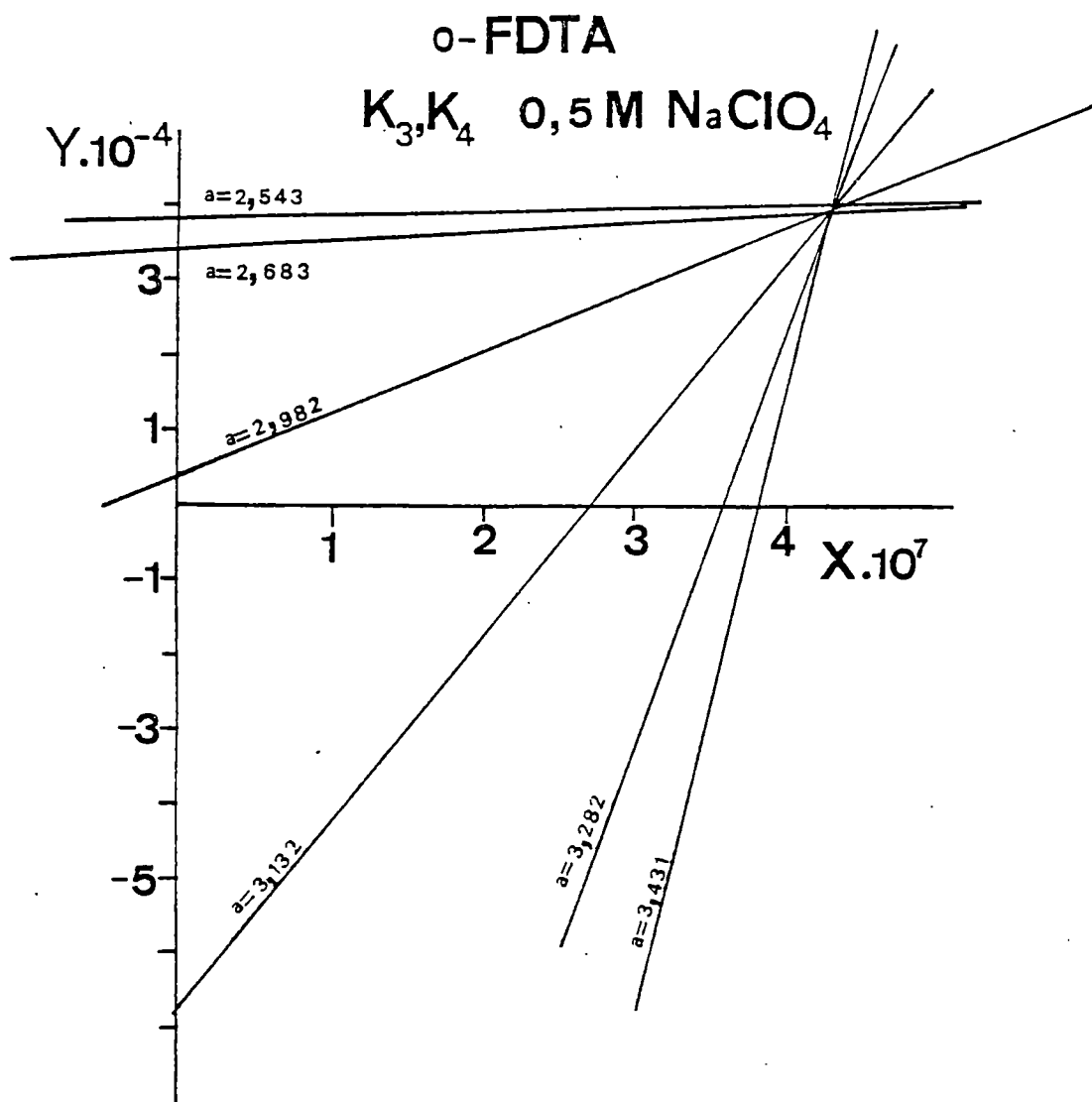
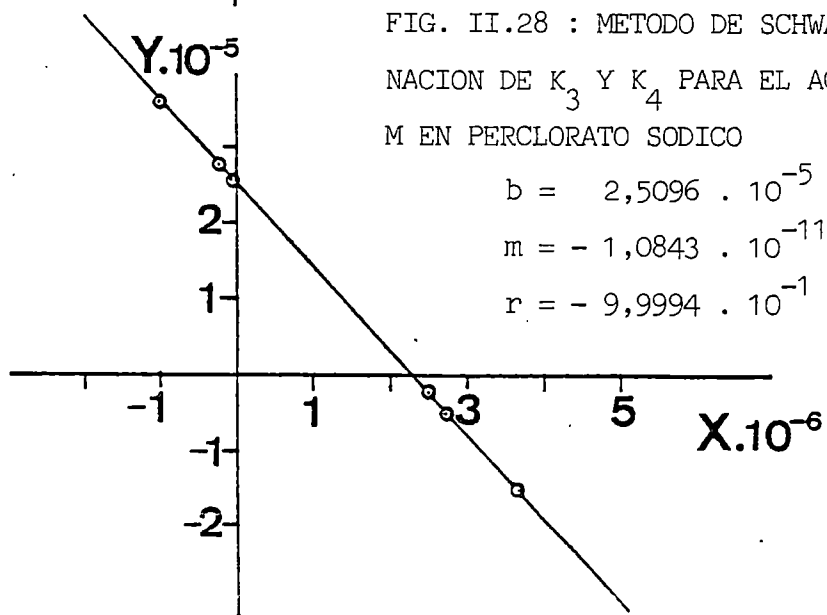


FIG. II.28 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_3 Y K_4 PARA EL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO

$$b = 2,5096 \cdot 10^{-5}$$

$$m = -1,0843 \cdot 10^{-11}$$

$$r = -9,9994 \cdot 10^{-1}$$



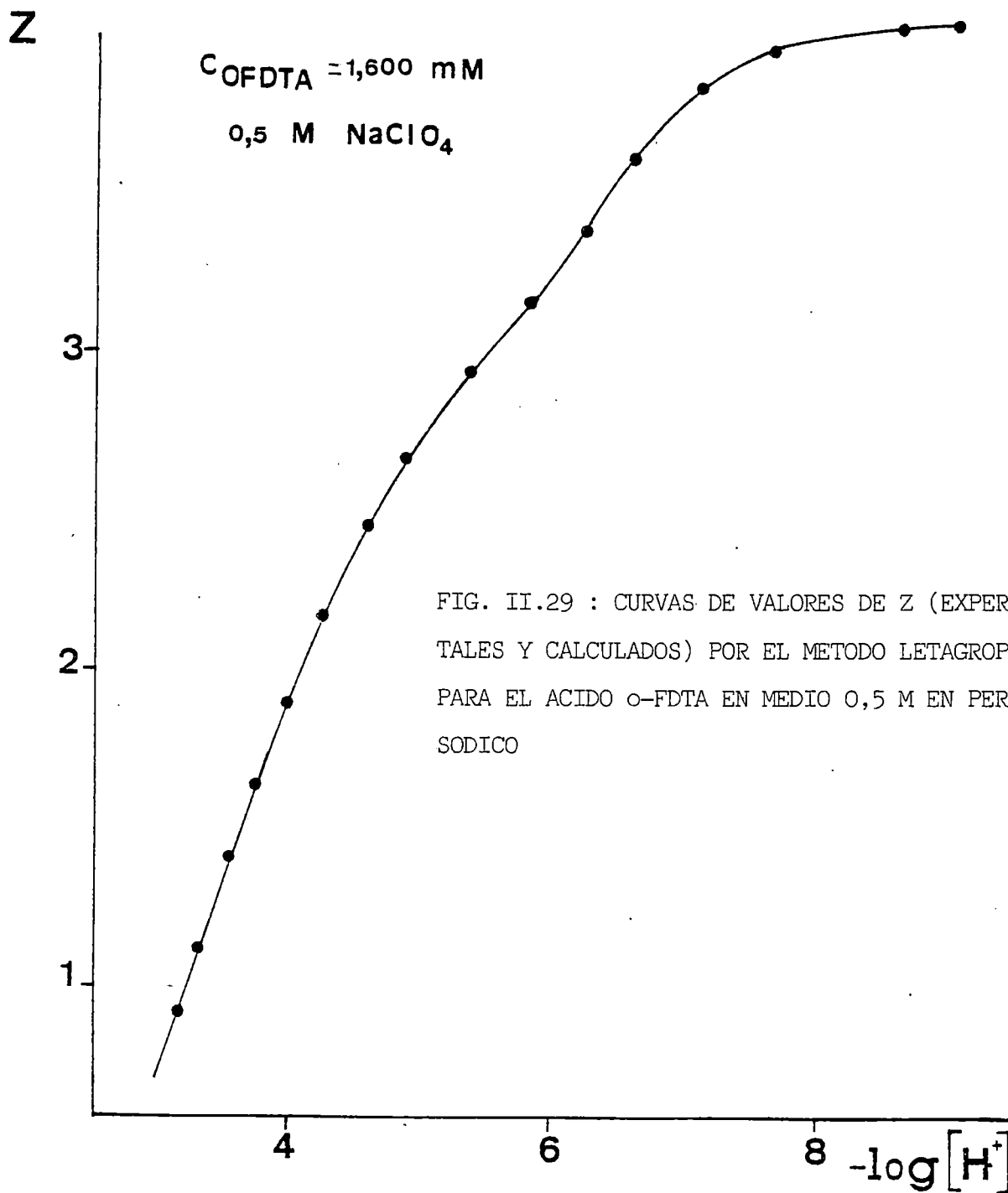


FIG. II.29 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS) POR EL METODO LETAGROP-NERNST PARA EL ACIDO o-FDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO

nen los valores de K_1 y K_2 (tabla II.22, figura II.27) :

$$K_1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad pK_1 = 2,87$$

$$K_2 = 3,44 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad pK_2 = 3,46$$

y entre $a = 2,543$ y $a = 3,431$, los valores de K_3 y K_4 (tabla II.23, figura II.28) :

$$K_3 = 2,51 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad pK_3 = 4,60$$

$$K_4 = 4,32 \cdot 10^{-7} \quad ; \quad pK_4 = 6,36$$

C) Método LETAGROP-NERNST.- De la refinación de los valores anteriores por este método de cálculo, se obtienen los siguientes valores de $-\log \beta_{-i1}$:

$-\log \beta_{-11} = 2,9156 \pm 0,0195$	Los valores de Z_C , calculados y
$-\log \beta_{-21} = 6,4193 \pm 0,0127$	experimentales (tabla II.24, fi-
$-\log \beta_{-31} = 10,9904 \pm 0,0241$	gura II.29) son perfectamente
$-\log \beta_{-41} = 17,4148 \pm 0,0363$	concordantes.

y los valores de pK_1 resultantes, son :

$$pK_1 = 2,92 \pm 0,01$$

$$pK_2 = 3,50 \pm 0,02$$

$$pK_3 = 4,58 \pm 0,04$$

$$pK_4 = 6,42 \pm 0,08$$

De la tabla II.21', se obtiene como valor para $pK_0 = 1,30 \pm 0,14$.

II.6.2 : Acido 3,4-TDTA.-

Se ha valorado una disolución de concentración inicial $1,560 \cdot 10^{-3}$ M, $a = 0,311 \cdot V_{NaOH}$. Los detalles de la valoración se exponen en la tabla II.25 y se representan en la figura II.25.

A) Método de Bjerrum.- De la figura II.30, se deducen los siguientes valores :

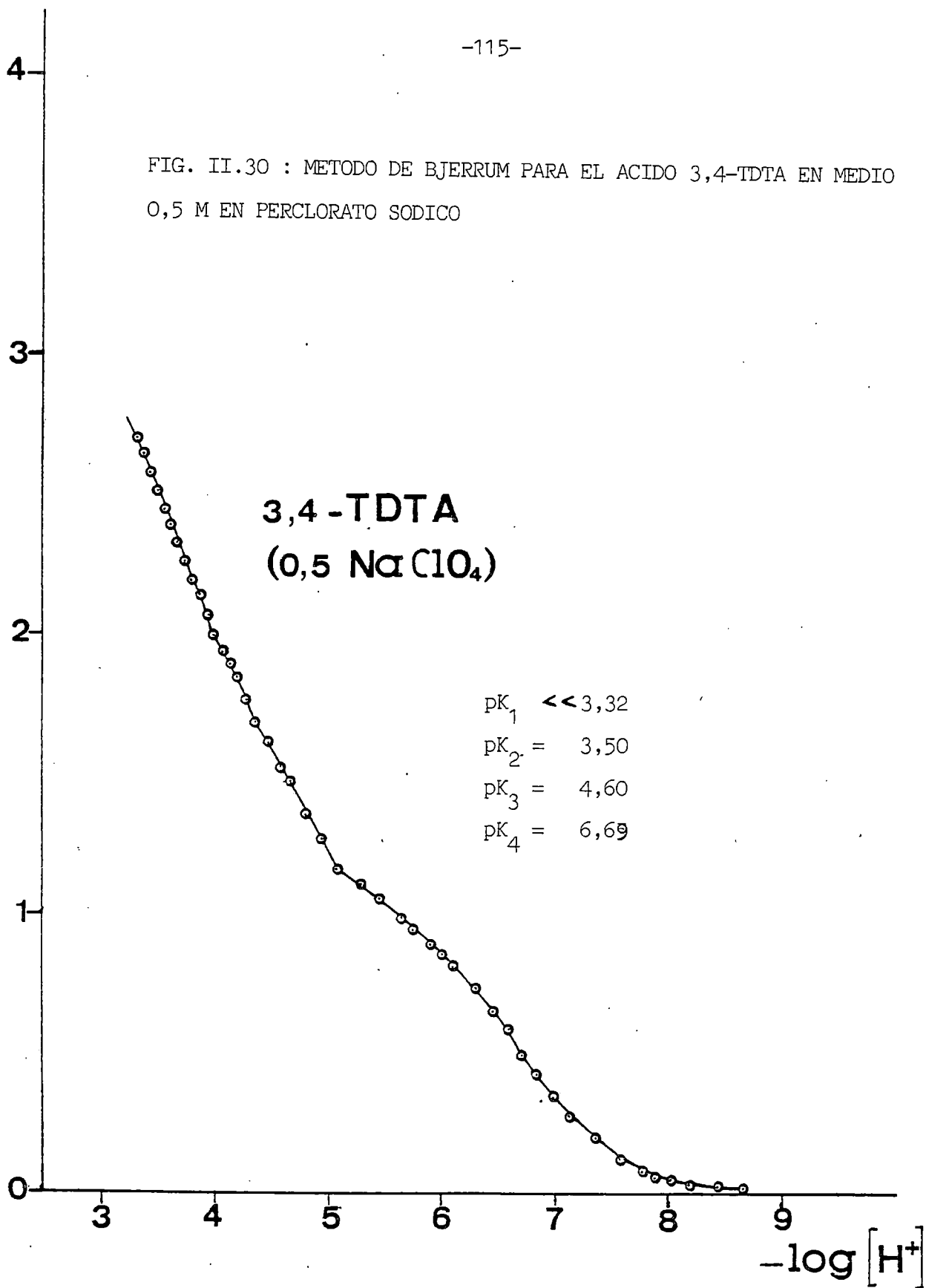
$$pK_1 < 3,32$$

$$pK_2 = 3,50$$

$$pK_3 = 4,60$$

$$pK_4 = 6,69$$

FIG. II.30 : METODO DE BJERRUM PARA EL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO



B) Método de Schwarzenbach.- Entre $a = 1,000$ y $a = 1,280$ (considerado como tetraácido) se obtienen los valores de K_1 y K_2 (tabla II.26, figura II.31) :

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,04 \cdot 10^{-3} & ; & \quad pK_1 = 2,98 \\ K_2 &= 6,05 \cdot 10^{-4} & ; & \quad pK_2 = 3,22 \end{aligned}$$

El valor de pK_2 es ligeramente pequeño, puesto que no se logra el cambio de signo, al emplear la sal monopotásica.

Asimismo, entre $a = 1,716$ y $a = 2,081$, se obtienen los valores de K_3 y K_4 (tabla II.27, figura II.32) :

$$\begin{aligned} K_3 &= 2,88 \cdot 10^{-5} & ; & \quad pK_3 = 4,54 \\ K_4 &= 2,19 \cdot 10^{-7} & ; & \quad pK_4 = 6,66 \end{aligned}$$

C) Método LETAGROP-NERNST.- Refinando las constantes obtenidas por el método de Schwarzenbach, se tienen los siguientes valores de

$$\begin{aligned} & - \log \beta_{i1} : \\ & - \log \beta_{11} = 2,9217 \pm 0,0616 \\ & - \log \beta_{-11} = 3,5119 \pm 0,0277 \\ & - \log \beta_{-21} = 8,1279 \pm 0,0193 \\ & - \log \beta_{-31} = 14,9076 \pm 0,0232 \end{aligned}$$

de los que se deducen los siguientes valores de pK :

$$\begin{aligned} pK_1 &= 2,92 \pm 0,08 \\ pK_2 &= 3,51 \pm 0,03 \\ pK_3 &= 4,62 \pm 0,05 \\ pK_4 &= 6,78 \pm 0,07 \end{aligned}$$

Los valores de Z_C , experimentales y calculados, son claramente concordantes (tabla II.28, figura II.33), lo que avala la exactitud de los valores obtenidos.

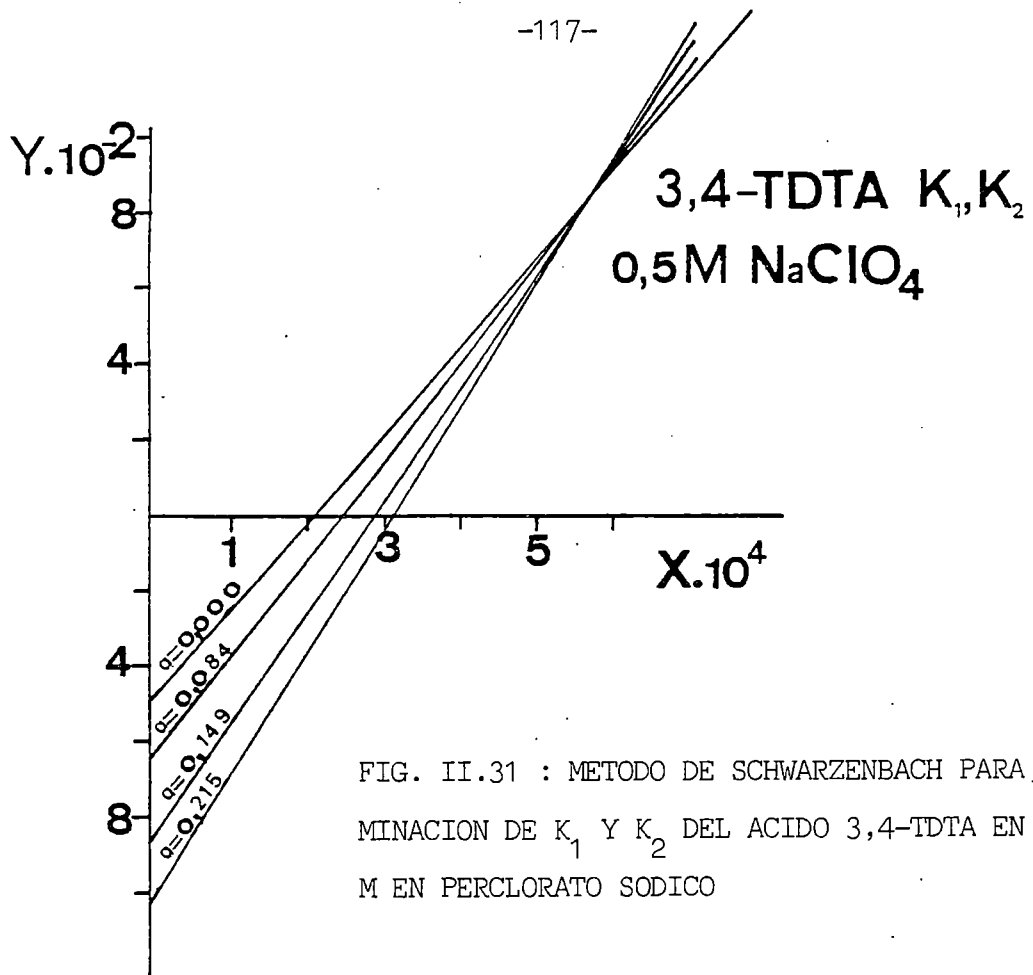
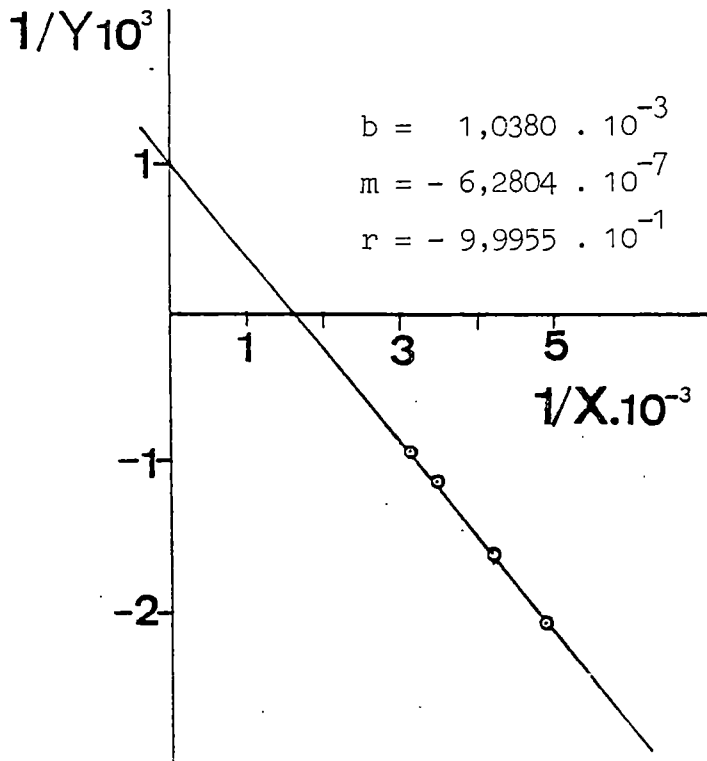


FIG. II.31 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_1 Y K_2 DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO



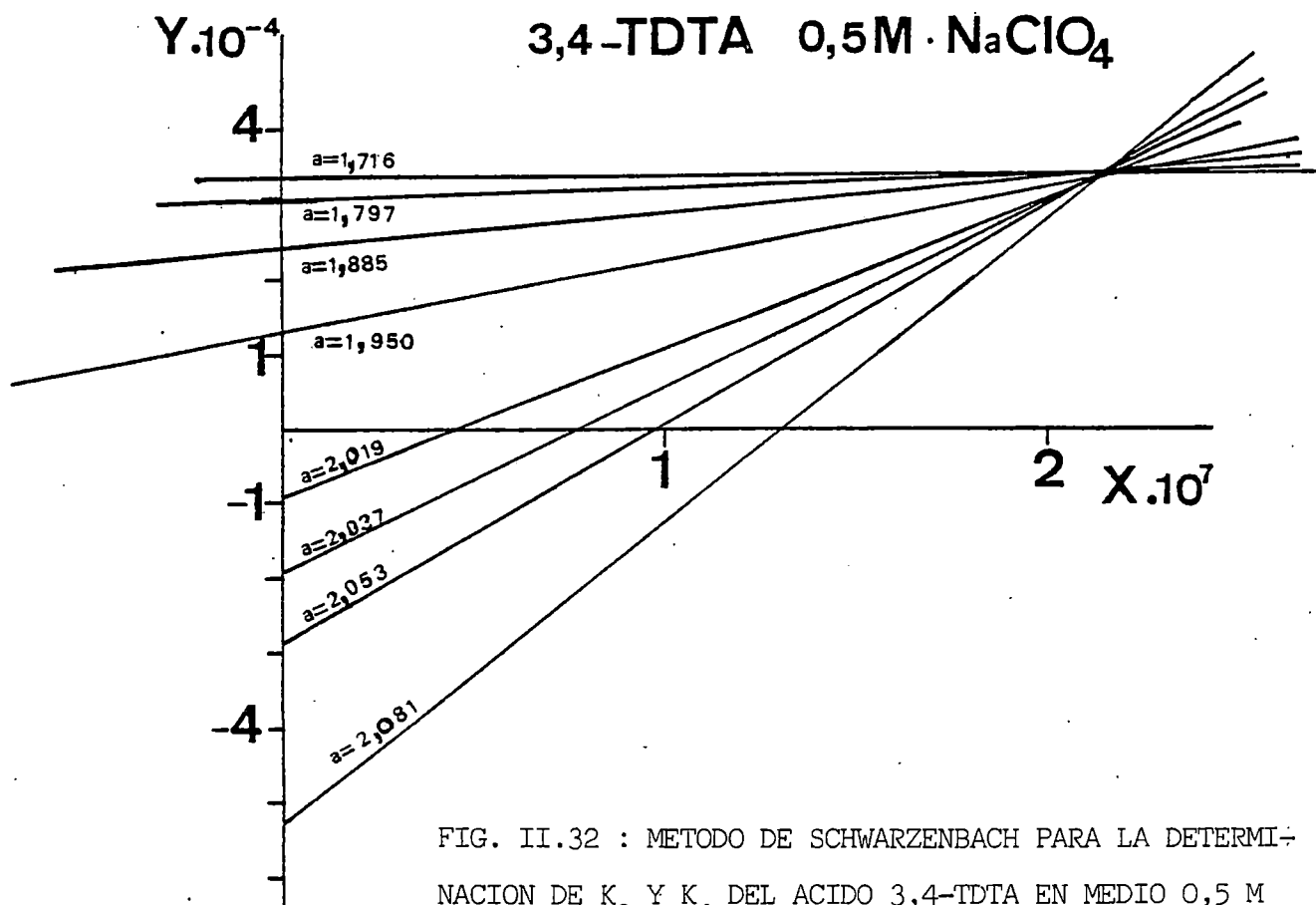
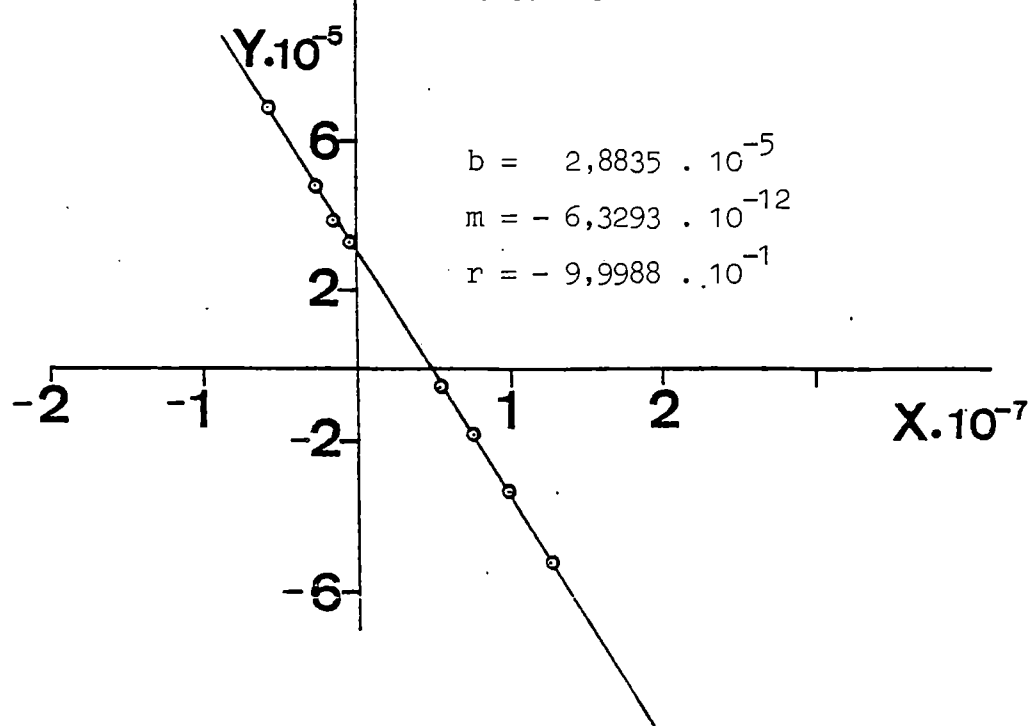


FIG. II.32 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE K_3 Y K_4 DEL ACIDO 3,4-TDTA EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO



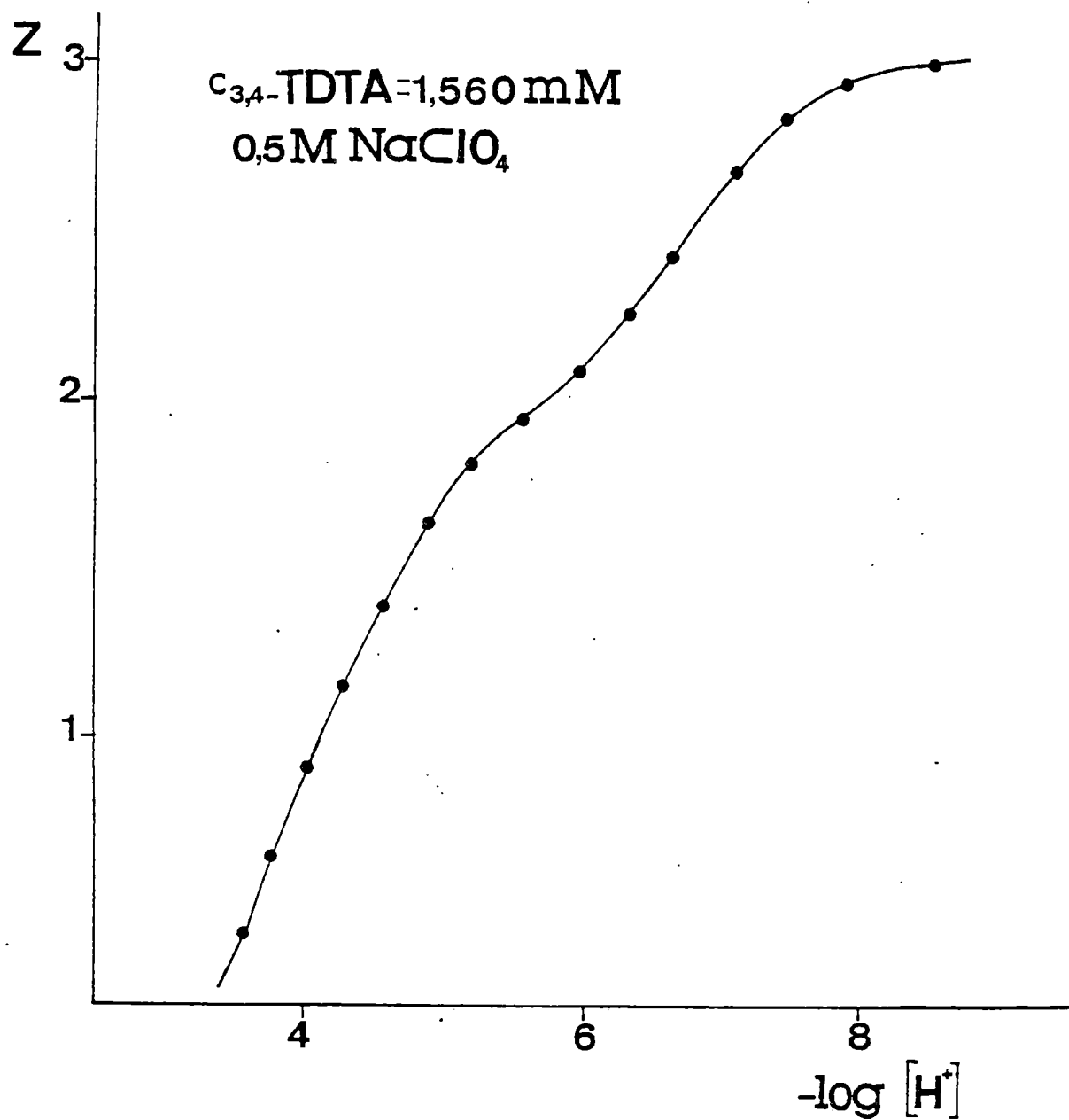


FIG. II.33 : CURVA DE VALORES DE Z (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS)
OBTENIDOS POR EL METODO LETAGROP-NERNST PARA EL ACIDO 3,4-TDTA
EN MEDIO 0,5 M EN PERCLORATO SODICO

II.7 : Discusión.-

Antes de proceder a la discusión propiamente dicha, se exponen en la siguiente tabla, los valores de pK obtenidos por los diferentes métodos y a las diferentes fuerzas iónicas estudiadas para los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA :

0,1 M en KCl

	<u>pK₁</u>	<u>pK₂</u>	<u>pK₃</u>	<u>pK₄</u>
. Acido o-FDTA				
- Bjerrum	< 3,03	3,68	4,81	6,65
- Apróx. suc.	2,82	3,62	4,76	6,63
- Ross.-Ross.	2,86	3,62	4,72	6,62
- Schwarzenbach	2,87	3,58	4,80	6,62
- Letagrop	2,88 [±] 0,02	3,60 [±] 0,03	4,76 [±] 0,04	6,64 [±] 0,06
. Acido 3,4-TDTA				
- Bjerrum	< 3,20	3,66	4,82	7,02
- Aprox. suc.	2,66	3,61	4,77	7,05
- Ross.-Ross.	2,67	3,62	4,73	7,00
- Schwarzenbach	2,87	3,48	4,74	6,99
- Letagrop	2,80 [±] 0,06	3,57 [±] 0,02	4,77 [±] 0,03	7,06 [±] 0,05

0,1 M en N(CH₃)₄ Cl

. Acido o-FDTA				
- Bjerrum	< 3,13	3,75	4,92	6,72
- Schwarzenbach	2,90	3,69	4,94	6,71
. Acido 3,4-TDTA				
- Bjerrum	< 2,95	3,70	4,92	7,05
- Schwarzenbach	2,86	3,56	4,91	7,04

0,5 M en NaClO₄

	$\frac{pK_1}{-}$	$\frac{pK_2}{-}$	$\frac{pK_3}{-}$	$\frac{pK_4}{-}$
. Acido o-FDTA				
- Bjerrum	< 2,95	3,60	4,65	6,45
- Schwarzen.	2,87	3,46	4,60	6,36
- Letagrop	2,92 [±] 0,01	3,50 [±] 0,02	4,58 [±] 0,04	6,42 [±] 0,08
. Acido 3,4-TDTA				
- Bjerrum	< 3,32	3,50	4,60	6,69
- Schwarzen.	2,98	3,22	4,54	6,66
- Letagrop	2,92 [±] 0,08	3,51 [±] 0,03	4,62 [±] 0,05	6,78 [±] 0,05

Si comparamos las constantes de protonación de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, con los valores correspondientes de las constantes de protonación de las diaminas de las que derivan, o-FDA y 3,4-TDA, respectivamente (10) , a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en KCl:

	$\frac{\log K_1}{-}$	$\frac{\log K_2}{-}$	$\frac{\log K_3}{-}$	$\frac{\log K_4}{-}$	$\Delta = \log K_1 - \log K_2$
o-FDA	4,68	1,81	---	---	2,87
o-FDTA *	6,64	4,76	3,60	2,88	1,88
3,4-TDA	4,97	2,30	---	---	2,67
3,4-TDTA *	7,06	4,77	3,57	2,80	2,29

(* valores obtenidos por el método LETAGROP-NERNST)

se observa que el orden de basicidad de las diaminas, es o-FDA < 3,4-TDA, como es de esperar, debido al efecto inductivo positivo del radical metilo, sustituyente sobre el anillo aromático. Esta basicidad se pone también de manifiesto, si comparamos las constantes de complejación de las diaminas siguientes frente al Cu(II) (11):

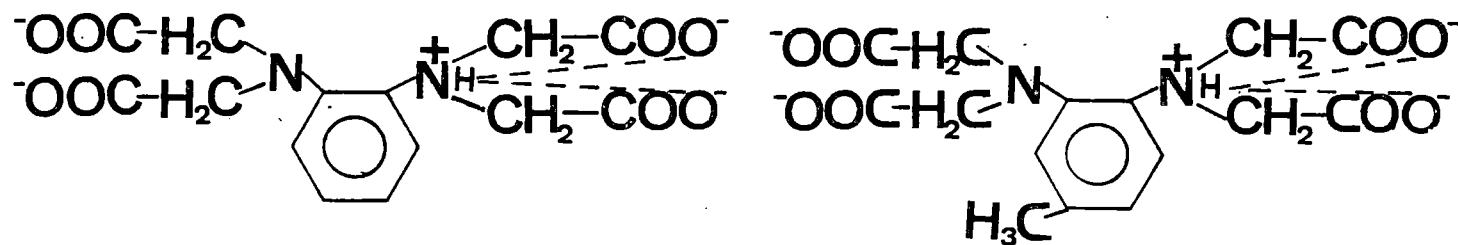
	$\frac{o-FDA}{-}$	$\frac{3,4-TDA}{-}$	$\frac{Cl-3,4-TDA}{-}$	$\frac{CH_3O-3,4-TDA}{-}$
1:1	4,55	4,74	3,32	4,78
2:1	7,72	8,50	5,76	8,42

Tomando como base la o-FDA, la introducción de grupos con efectos inductivos favorables, como sustituyentes en el anillo aromático; como el radical metilo en la 3,4-TDA o el radical metoxi en la CH_3O -3,4-TDA, aumenta la basicidad de los átomos de nitrógeno, lo que se traduce en un aumento de las constantes de complejación con el ión Cu(II) , de manera más acusada en el complejo en la relación amina/ Cu(II) , 1/2. Además, no se producen efectos estéricos repulsivos de los radicales metilo o metoxi, por estar éstos suficientemente retirados de los átomos de nitrógeno. Por el contrario, un sustituyente con efecto inductivo negativo, como el átomo de cloro en la Cl-3,4-TDA, retira densidad electrónica del anillo aromático, y en consecuencia, disminuye la basicidad de los átomos de nitrógeno, como se pone de manifiesto en las constantes de complejación, sensiblemente menores.

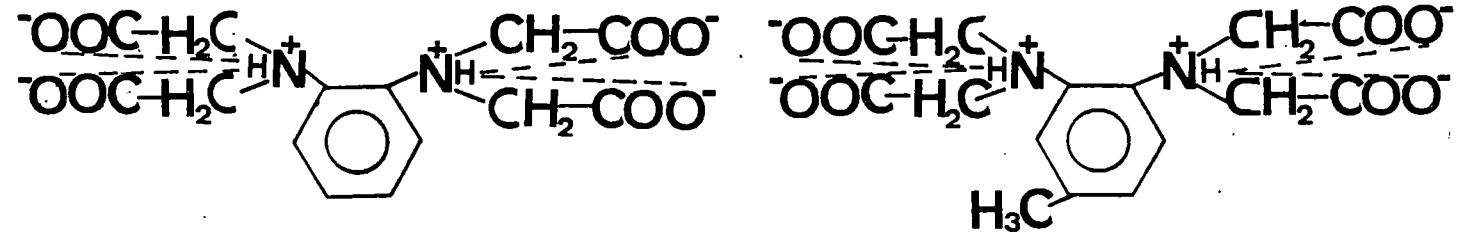
Como es evidente de los valores de las constantes de protonación de las diaminas expuestas en la tabla anterior, el proceso de la segunda protonación de las diaminas en posición orto, resulta difícil, debido al efecto de repulsión electrostática que ejerce el primer protón sobre el segundo. De ahí, que los valores de $\log K_2$ para dichas diaminas, sean sensiblemente menores que los presentados por diaminas aromáticas análogas en posiciones meta y para (10). La introducción de los cuatro grupos metilcarboxílicos como sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno, incrementa la basicidad de ambos átomos de nitrógeno, de manera más pronunciada en la segunda protonación que en los de la primera, como ponen de manifiesto los valores de Δ . Si la primera protonación se ve favorecida por un efecto inductivo positivo de los grupos metilcarboxilato, junto con el indudable efecto de atracción electrostática debido a la presencia de las cargas ne-

gativas, estos efectos son aún más favorables en la segunda protonación, puesto que atemperan notablemente el efecto de repulsión electrostática del primer protón sobre el segundo. Para los valores de $\log K_1$, se encuentra la secuencia esperada, o-FDTA $<$ 3,4-TDTA, debida al ya indicado efecto inductivo electrodonador del grupo metilo. Este efecto es mucho menor para la segunda protonación, como se pone de manifiesto en los valores prácticamente análogos de $\log K_2$ (4,76 en el ácido o-FDTA; 4,77 en el ácido 3,4-TDTA), debido probablemente a que la carga electrónica inducida sobre el átomo de nitrógeno en posición meta es sensiblemente menor que la inducida sobre el átomo de nitrógeno en posición para con respecto al grupo metilo, y porque el efecto de repulsión electrostática del primer protón sobre el segundo, debe ser parecido para ambos ácidos. Los aspectos indicados se ponen asimismo de manifiesto en la protonación del tetraanión del ácido cloro-3,4-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (Cl-o-FDTA), que se ha sintetizado por vez primera en este Departamento, en forma de sales monosódica y monopotásica (12), y que se encuentra actualmente en estudio.

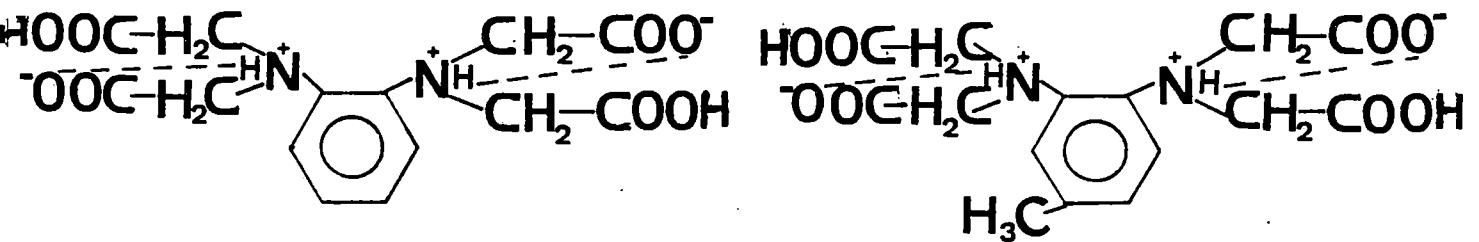
Los valores de pK encontrados para ambos ácidos, señalan la protonación de los átomos de nitrógeno en los tetraácidos, en perfecto acuerdo con el estudio de los espectros UV en solución acuosa y en función del pH, visto en el capítulo I. Así, tras añadir un mol de protones a los tetraaniones, tendremos las estructuras :



y la adición del segundo mol de protones, produce la protonación del segundo átomo de nitrógeno :



Las otras dos constantes de protonación son claramente debidas a la existencia de protones situados fundamentalmente sobre los grupos carboxílicos, por lo que la adición de dos moles de protones más, produce las especies :



Puede ocurrir no obstante, que en determinadas zonas de pH, los protones situados sobre los átomos de nitrógeno no sean completamente betaínicos, sino que formen puentes con algunos grupos metilcarboxílicos, del mismo tipo que los propuestos para el EDTA y ácidos análogos (13). En los valores de log K para los ácidos

o-FDTA y 3,4-TDTA, cuando se comparan con ácidos poliaminocarboxílicos derivados de diaminas alifáticas, resulta evidente el menor carácter básico de las diaminas aromáticas con respecto a las alifáticas, ya que en las primeras la densidad electrónica está deslocalizada hacia el anillo aromático.

Los valores ligeramente mayores obtenidos para las constantes de ionización de los ligandos estudiados en medio 0,1 M en $N(CH_3)_4Cl$ con respecto a las que presentan a la misma fuerza iónica, pero en medio KCl, que se ponen de manifiesto sobre todo en los valores de pK_3 y pK_4 , son de esperar y reflejan la pequeña complejación de estos ácidos en presencia de los cationes monovalentes, Na^+ y K^+ , que se estudiará en el capítulo III. Asimismo, son de esperar los valores ligeramente menores, que se obtienen a la fuerza iónica 0,5 M en $NaClO_4$, ya que la mayor fuerza iónica reprime ligeramente los equilibrios de disociación, para ambos ácidos.

II.8 : Bibliografía.-

- (1) I.M. Kolthoff y E.B. Sandell; "Análisis Químico Cuantitativo", Nigar, Buenos Aires (1972), pág. 810.
- (2) J. Bjerrum; "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase and Sons, Copenhagen (1941). Reprinted, 1957.
- (3) M.T. Beck; "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand, London (1970), cáp. 3 y 4, pág. 69.
- (4) F. Rossotti y H. Rossotti; "The Determination of Stability Constants", Mac Graw Hill Book Company Inc., New York (1966).
- (5) G. Schwarzenbach, A. Willi y R.O. Bach; Helv. Chem. Acta, 30, 1303 (1947).
- (6) L.G. Sillen; Acta Chem. Scand., 16, 159 (1962); 18, 1085 (1947).
- (7) N. Ingri y L.G. Sillen; Acta Chem. Scand., 16, 173 (1962).
- (8) D. Dyrssen, N. Ingri y L.G. Sillen; Acta Chem. Scand., 15, 964 (1961).
- (9) F. Brito; Comunicación privada.
- (10) A. Mederos, F.G. Manrique, J.V. Herrera y M. Alvarez Romero; Anales de Química, 77 B, 294 (1981).
- (11) K. Kina y K. Toiei; Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1289 (1971).
- (12) A. Mederos, J.V. Herrera, J.M. Felipe y M. Hernández Padilla; XX Reunión Bienal de la R.S.E.Q., Castellón, 1984.
- (13) P. Letkeman y A.E. Martell; Inorg. Chem., 18, 5 (1979).

TABLA II.1

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en medio KCl 0,1 M.

62,5 mgrs ácido . $C_a = 1,164$ mM ; $V_o = 150$ mls . $a = 0,573$. V_{NaOH}

Molaridad NaOH = 0,1001 M; $E_A^o = 368,09$ mV; $E_B^o = -445,02$ mV; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
0,00	189,0	3,027	0,000	3,193
0,20	186,3	3,073	0,115	3,158
0,42	183,4	3,122	0,241	3,109
0,64	180,4	3,173	0,367	3,054
0,86	177,2	3,227	0,493	2,995
1,08	173,7	3,286	0,619	2,933
1,30	170,1	3,347	0,745	2,865
1,51	166,3	3,411	0,865	2,798
1,73	162,3	3,478	0,991	2,720
1,95	158,0	3,551	1,117	2,638
2,17	153,4	3,629	1,244	2,552
2,39	148,5	3,712	1,370	2,461
2,61	143,2	3,801	1,496	2,366
2,82	137,5	3,898	1,616	2,273
3,04	131,2	4,004	1,742	2,171
3,26	124,5	4,117	1,868	2,065
3,47	117,1	4,243	1,989	1,961
3,69	109,3	4,374	2,115	1,848
3,91	101,1	4,513	2,241	1,732
4,13	92,2	4,663	2,367	1,614
4,34	83,2	4,816	2,487	1,499
4,56	73,1	4,986	2,613	1,378
4,77	61,5	5,182	2,734	1,261
4,99	47,8	5,414	2,860	1,137

TABLA II.1(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a	\bar{n}
5,21	31,9	5,683	2,986	1,012
5,43	16,3	5,946	3,112	0,887
5,64	1,9	6,190	3,232	0,767
5,75	-4,9	6,300	3,295	0,705
5,86	-11,2	6,407	3,358	0,641
5,91	-14,3	6,459	3,387	0,613
5,96	-17,4	6,512	3,415	0,584
6,01	-20,5	6,564	3,444	0,556
6,07	-23,6	6,617	3,478	0,521
6,12	-26,6	6,667	3,507	0,493
6,17	-29,8	6,721	3,536	0,464
6,23	-32,9	6,774	3,570	0,430
6,28	-36,2	6,830	3,599	0,401
6,34	-39,6	6,887	3,633	0,367
6,39	-43,2	6,948	3,662	0,338
6,45	-46,9	7,010	3,696	0,304
6,51	-50,8	7,076	3,731	0,269
6,56	-55,2	7,151	3,759	0,241
6,62	-60,3	7,237	3,794	0,206
6,67	-65,8	7,330	3,822	0,178
6,72	-72,2	7,438	3,851	0,149
6,78	-80,0	7,570	3,885	0,115
6,83	-90,3	7,741	3,914	0,087
6,89	-105,3	7,998	3,948	0,053
6,94	-129,8	8,412	3,977	0,027
7,00	-159,7	8,917	4,011	0,002
7,05	-180,1	9,262	4,040	—

TABLA II.1(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
7,10	-193,3	9,485	4,069	—
7,16	-203,3	9,654	4,103	—
7,21	-210,3	9,772	4,132	—
7,26	-216,4	9,876	4,160	—
7,31	-221,8	9,967	4,189	—
7,42	-219,7	10,100	4,252	—
7,64	-241,3	10,296	4,378	—
7,86	-249,6	10,437	4,504	—
8,07	-255,5	10,536	4,625	—
8,28	-260,5	10,621	4,745	—
8,49	-264,4	10,687	4,865	—
8,71	-268,0	10,748	4,991	—
8,92	-271,1	10,800	5,112	—
9,14	-273,7	10,844	5,238	—
9,35	-276,2	10,886	5,358	—
9,56	-278,4	10,924	5,478	—
9,76	-280,2	10,954	5,593	—
10,00	-282,2	10,988	5,731	—

TABLA II.1'

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA con HCl.

63,0 mgrs ácido ; $C_a = 1,174 \cdot 10^{-3}$; $V_o = 150$ mls.

Molaridad HCl = 0,1006 M ; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = -445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,571 \cdot V_{HCl}$

V_{HCl}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	189,2	3,024	0,000
1,51	203,4	2,784	0,863
2,99	214,3	2,600	1,708
4,53	222,5	2,461	2,588
6,01	228,5	2,359	3,434
7,51	233,4	2,277	4,291
9,00	237,6	2,206	5,143
10,00	239,9	2,167	5,714
11,50	243,2	2,111	6,571
13,01	246,0	2,064	7,434
14,51	248,5	2,021	8,291
16,00	250,7	1,984	9,485
17,50	252,7	1,950	10,000
19,01	254,6	1,918	10,862
20,00	255,7	1,900	11,428
21,50	257,3	1,873	12,285
22,98	258,7	1,849	13,131
24,52	260,0	1,827	14,011
26,02	261,5	1,802	14,868
27,51	262,7	1,781	15,712
28,98	263,8	1,763	16,559
30,00	264,5	1,751	17,142

TABLA II.1(cont.)

V_{HCl}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
31,51	265,5	1,734	18,005
33,01	266,5	1,717	18,862
34,50	267,4	1,702	19,713
35,99	268,3	1,687	20,565
37,57	269,2	1,672	21,467
39,01	269,9	1,660	22,290
40,00	270,4	1,651	22,856
41,52	271,1	1,639	23,724
42,99	271,8	1,628	24,564
44,50	272,5	1,616	25,437
46,06	273,2	1,604	26,319
47,51	273,8	1,594	27,147
49,00	274,3	1,585	27,999
50,00	274,7	1,579	28,570
51,51	275,3	1,568	29,433
53,00	275,8	1,560	30,284
54,50	276,3	1,552	31,141
56,00	276,8	1,543	31,998
57,56	277,3	1,535	32,890
59,00	277,8	1,526	33,713
60,00	278,1	1,521	34,284

TABLA II.5

Acido o-FDTA (0,1 M en KCl) (K_1 y K_2 ; mét. de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
0,115	- 1,1555.10 ⁻⁴	2,2240.10 ²	- 8,6544.10 ³	4,4965.10 ⁻³
0,241	- 7,4145.10 ⁻⁵	1,6171.10 ²	- 1,3488.10 ⁴	6,1841.10 ⁻³
0,367	- 3,4178.10 ⁻⁵	8,4237.10 ¹	- 2,9258.10 ⁴	1,1871.10 ⁻²
0,493	3,1603.10 ⁻⁶	- 8,8813.10 ⁰	3,1643.10 ⁵	- 1,1260.10 ⁻¹
0,619	3,7056.10 ⁻⁵	- 1,2090.10 ²	2,6986.10 ⁴	- 8,2711.10 ⁻³
0,745	7,0166.10 ⁻⁵	- 2,6403.10 ²	1,4252.10 ⁴	- 2,7875.10 ⁻³
0,865	9,8292.10 ⁻⁵	- 4,3294.10 ²	1,0174.10 ⁴	- 2,3098.10 ⁻³

TABLA II.6

Acido o-FDTA(0,1 M en KCl) (K_3 y K_4 ; mét. de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,613	- 2,8291.10 ⁻⁶	5,8804.10 ⁴	- 3,5347.10 ⁵	1,7006.10 ⁻⁵
2,734	- 1,3583.10 ⁻⁶	5,3634.10 ⁴	- 7,3623.10 ⁵	1,8645.10 ⁻⁵
2,860	- 4,6417.10 ⁻⁷	4,1138.10 ⁴	- 2,1544.10 ⁶	2,4308.10 ⁻⁵
2,986	-2,5338.10 ⁻⁸	6,0252.10 ³	- 3,9466.10 ⁷	1,6597.10 ⁻⁴
3,112	1,4383.10 ⁻⁷	- 8,9596.10 ⁴	6,9529.10 ⁶	- 1,1161.10 ⁻⁵
3,232	1,9594.10 ⁻⁷	- 2,9230.10 ⁵	5,1036.10 ⁶	- 3,4212.10 ⁻⁶
3,295	2,1008.10 ⁻⁷	- 4,5579.10 ⁵	4,7600.10 ⁶	- 2,1940.10 ⁻⁶
3,358	2,1893.10 ⁻⁷	- 6,7364.10 ⁵	4,5678.10 ⁶	- 1,4845.10 ⁻⁶

TABLA II.2

Acido o-FDTA(0,1 M en KCl) (K_4 ; mét. de Rossotti-Rossoti)

<u>\bar{n}</u>	<u>$[H^+]$</u>	<u>$\bar{n}/(1-\bar{n})h$</u>	<u>$(2-\bar{n})h/(1-\bar{n})$</u>
1,378	1,0328.10 ⁻⁵	- 3,5297.10 ⁵	- 1,6995.10 ⁻⁵
1,261	6,5766.10 ⁻⁶	- 7,3464.10 ⁵	- 1,8621.10 ⁻⁵
1,137	3,8548.10 ⁻⁶	- 2,1530.10 ⁶	- 2,4282.10 ⁻⁵
1,012	2,0749.10 ⁻⁶	- 4,0645.10 ⁷	- 1,7083.10 ⁻⁴

TABLA II.2(cont.)

\bar{n}	$[H^+]$	$\bar{n}/(1-\bar{n})h$	$(2-\bar{n})h/(1-\bar{n})$
0,887	$1,1324 \cdot 10^{-6}$	$6,9318 \cdot 10^6$	$1,1154 \cdot 10^{-5}$
0,767	$6,4565 \cdot 10^{-7}$	$5,0985 \cdot 10^6$	$3,4167 \cdot 10^{-6}$
0,705	$5,0119 \cdot 10^{-7}$	$4,7683 \cdot 10^6$	$2,2001 \cdot 10^{-6}$
0,641	$3,9174 \cdot 10^{-7}$	$4,5579 \cdot 10^6$	$1,4829 \cdot 10^{-6}$

TABLA II.3

Acido o-FDTA(0,1 M en KCl) (K_3 ; mét. de Rossotti-Rossotti)

\bar{n}	$[H^+]$	$(\bar{n} - (1-\bar{n})h/K_4)/(2-\bar{n})h^2$	$(3-\bar{n})h/(2-\bar{n})$
2,366	$1,5812 \cdot 10^{-4}$	$-9,8200 \cdot 10^{10}$	$-2,7390 \cdot 10^{-4}$
2,273	$1,2647 \cdot 10^{-4}$	$-1,5351 \cdot 10^{11}$	$-3,3679 \cdot 10^{-4}$
2,171	$9,9083 \cdot 10^{-5}$	$-2,8807 \cdot 10^{11}$	$-4,8035 \cdot 10^{-4}$
2,065	$7,6384 \cdot 10^{-5}$	$-8,9550 \cdot 10^{11}$	$-1,0988 \cdot 10^{-3}$
1,961	$5,7148 \cdot 10^{-5}$	$1,8045 \cdot 10^{12}$	$1,5225 \cdot 10^{-3}$
1,848	$4,2267 \cdot 10^{-5}$	$5,4769 \cdot 10^{11}$	$3,2034 \cdot 10^{-4}$
1,732	$3,0690 \cdot 10^{-5}$	$3,7615 \cdot 10^{11}$	$1,4520 \cdot 10^{-4}$
1,614	$2,1727 \cdot 10^{-5}$	$3,1264 \cdot 10^{11}$	$7,8015 \cdot 10^{-5}$

TABLA II.4

Acido o-FDTA(0,1 M en KCl) (K_2 y K_1 ; mét. de Rossotti-Rossotti)

\bar{n}	$[H^+]$	$(\bar{n} - (1-\bar{n})h/K_4 - (2-\bar{n})h^2/K_3K_4)/(3-\bar{n})h^3$	$(4-\bar{n})h/(3-\bar{n})$
2,865	$4,4978 \cdot 10^{-4}$	$3,3784 \cdot 10^{15}$	$3,7815 \cdot 10^{-3}$
2,798	$3,8815 \cdot 10^{-4}$	$2,4565 \cdot 10^{15}$	$2,3097 \cdot 10^{-3}$
2,720	$3,3266 \cdot 10^{-4}$	$1,9098 \cdot 10^{15}$	$1,5207 \cdot 10^{-3}$
2,638	$2,8119 \cdot 10^{-4}$	$1,5994 \cdot 10^{15}$	$1,0580 \cdot 10^{-3}$
2,552	$2,3496 \cdot 10^{-4}$	$1,4001 \cdot 10^{15}$	$7,5942 \cdot 10^{-4}$

TABLA II.7
 o-FDTA (0,1 M en KCl); $C(o\text{-FDTA}) = 1,164 \cdot 10^{-3}$ M)

$-\log [H^+]$	$Z_G(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc}) - Z_C(\text{exp})$
3,0275	0,8064	0,7842	- 0,0223
3,1221	0,8911	0,8857	- 0,0054
3,1729	0,9464	0,9416	- 0,0048
3,2861	1,0669	1,0690	0,0020
3,3470	1,1351	1,1381	0,0030
3,4788	1,2804	1,2874	0,0070
3,5515	1,3624	1,3683	0,0059
3,7121	1,5396	1,5411	0,0015
3,8017	1,6343	1,6330	- 0,0013
4,0046	1,8296	1,8284	- 0,0012
4,1178	1,9359	1,9308	- 0,0051
4,3748	2,1527	2,1511	- 0,0015
4,5134	2,2687	2,2653	- 0,0033
4,8160	2,5017	2,5021	0,0004
5,1828	2,7405	2,7461	0,0056
5,4144	2,8642	2,8692	0,0050
5,6832	2,9888	2,9915	0,0027
6,1903	3,2340	3,2281	- 0,0059
6,3053	3,2969	3,2909	- 0,0061
6,4118	3,3599	3,3523	- 0,0076
6,4642	3,3885	3,3834	- 0,0051
6,5690	3,4458	3,4467	0,0009
6,6214	3,4801	3,4785	- 0,0016
6,6721	3,5088	3,5092	0,0004
6,7786	3,5718	3,5724	0,0006

TABLA II.7(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc})-Z_C(\text{exp})$
6,8344	3,6004	3,6044	0,0040
7,0153	3,6978	3,7004	0,0026
7,0812	3,7321	3,7317	- 0,0005
7,2418	3,7951	3,7985	0,0034
7,7490	3,9148	3,9275	0,0127
8,4167	3,9745	3,9835	0,0090
8,9222	3,9995	3,9948	- 0,0047

TABLA III.14

3,4-TDTA (0,1 M en KCl) ; $C(3,4\text{-TDTA}) = 1,250 \cdot 10^{-3}$ M

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc})-Z_C(\text{exp})$
3,4363	0,2934	0,2862	- 0,0072
3,4902	0,3451	0,3442	- 0,0009
3,5441	0,3952	0,4014	0,0062
3,6014	0,4580	0,4613	0,0033
3,6587	0,5189	0,5199	0,0011
3,7194	0,5815	0,5807	- 0,0009
3,7869	0,6451	0,6464	0,0013
3,8560	0,7114	0,7119	0,0005
3,9320	0,7790	0,7815	0,0025
4,0114	0,8489	0,8519	0,0030
4,0941	0,9262	0,9232	- 0,0030
4,1836	0,9997	0,9983	- 0,0014
4,2732	1,0754	1,0717	- 0,0036
4,3678	1,1525	1,1480	- 0,0045
4,4658	1,2311	1,2259	- 0,0052

TABLA III.14 (continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc}) - Z_C(\text{exp})$
4,5672	1,3108	1,3051	- 0,0057
4,6770	1,3861	1,3891	0,0029
4,7919	1,4677	1,4738	0,0061
5,0437	1,6438	1,6425	- 0,0013
5,1959	1,7272	1,7293	0,0021
5,3683	1,8057	1,8126	0,0069
5,5796	1,8952	1,8953	0,0001
5,8433	1,9798	1,9787	- 0,0011
6,1256	2,0648	2,0621	- 0,0026
6,3691	2,1501	2,1453	- 0,0048
6,5719	2,2355	2,2307	- 0,0048
6,7444	2,3209	2,3165	- 0,0044
6,9033	2,4118	2,4047	- 0,0071
7,0571	2,4973	2,4945	- 0,0028
7,2059	2,5827	2,5808	- 0,0019
7,3648	2,6682	2,6672	- 0,0010
7,5592	2,7535	2,7587	0,0052
7,7130	2,8121	2,8177	0,0056
7,8060	2,8386	2,8476	0,0089
7,9125	2,8651	2,8767	0,0116
8,0443	2,8968	2,9060	0,0092
8,2049	2,9227	2,9331	0,0104
8,4129	2,9533	2,9575	0,0042
8,6766	2,9768	2,9764	- 0,0004

TABLA III.14'
 3,4-TDTA/HCl (0,1 M en KCl) ; C(3,4-TDTA) = $1,259 \cdot 10^{-3}$ M

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc}) - Z_C(\text{exp})$
3,4504	0,2815	0,3015	0,0200
3,1036	-0,1248	-0,0764	0,0484
2,8124	-0,3922	-0,3697	0,0225
2,6429	-0,5303	-0,5155	0,0148
2,5089	-0,5956	-0,6142	- 0,0186
2,3968	-0,6504	-0,6850	- 0,0346
2,3152	-0,6949	-0,7299	- 0,0359
2,2420	-0,7298	-0,7656	- 0,0358
2,1823	-0,7448	-0,7917	- 0,0470
2,1311	-0,7799	-0,8121	- 0,0322
2,0833	-0,7877	-0,8296	- 0,0419
2,0422	-0,7949	-0,8434	- 0,0485
2,0063	-0,8300	-0,8547	- 0,0247
1,9754	-0,8881	-0,8638	0,0243
1,9427	-0,8606	-0,8729	- 0,0123
1,9153	-0,8787	-0,8801	- 0,0013
1,8895	-0,9006	-0,8865	0,0141
1,8654	-0,9086	-0,8922	0,0164
1,8412	-0,8968	-0,8976	- 0,0008
1,8205	-0,9251	-0,9021	0,0231
1,8015	-0,9148	-0,9060	0,0088
1,7825	-0,9272	-0,9098	0,0174
1,7652	-0,9365	-0,9131	0,0234
1,7496	-0,9995	-0,9160	0,0835
1,7323	-0,9348	-0,9191	0,0156
1,7167	-0,9222	-0,9218	0,0003

TABLA III.14' (cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc}) - Z_C(\text{exp})$
1,7028	-0,9484	-0,9242	0,0242
1,6889	-0,9308	-0,9265	0,0044
1,6767	-0,9840	-0,9284	0,0556
1,6628	-0,9086	-0,9306	- 0,0219
1,6506	-0,9122	-0,9324	- 0,0202
1,6401	-0,9292	-0,9339	- 0,0048
1,6279	-0,8736	-0,9357	- 0,0621
1,6157	-0,9771	-0,9374	0,0397
1,6052	-0,9516	-0,9388	0,0128
1,5947	-0,9086	-0,9402	- 0,0316
1,5842	-0,8549	-0,9416	- 0,0867
1,5772	-0,9648	-0,9425	0,0222
1,5684	-0,9835	-0,9436	0,0398
1,5596	-0,9264	-0,9447	- 0,0183

TABLA II.24

o-FDTA (0,5 M en NaClO_4) ; $C(\text{o-FDTA}) = 1,599 \cdot 10^{-3}$ M

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc}) - Z_C(\text{exp})$
2,9465	0,7268	0,7106	- 0,0161
2,9769	0,7487	0,7442	- 0,0045
3,0074	0,7808	0,7786	- 0,0022
3,0378	0,8158	0,8136	- 0,0022
3,0682	0,8466	0,8493	0,0027
3,0986	0,8869	0,8856	- 0,0014
3,1308	0,9209	0,9244	0,0036
3,1646	0,9625	0,9658	0,0033
3,2001	1,0052	1,0098	0,0046

TABLA II.24(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc})-Z_C(\text{exp})$
3,2339	1,0519	1,0520	0,0001
3,2711	1,0911	1,0987	0,0076
3,3066	1,1410	1,1435	0,0025
3,3454	1,1837	1,1925	0,0088
3,3843	1,2356	1,2414	0,0058
3,4452	1,3124	1,3175	0,0051
3,4874	1,3676	1,3698	0,0022
3,5314	1,4170	1,4234	0,0064
3,5770	1,4746	1,4784	0,0038
3,6244	1,5334	1,5343	0,0008
3,6734	1,5806	1,5910	0,0045
3,7258	1,6474	1,6503	0,0029
3,7799	1,7095	1,7099	0,0004
3,8357	1,7729	1,7698	- 0,0031
3,8949	1,8372	1,8316	- 0,0055
3,9574	1,8955	1,8952	- 0,0003
4,0233	1,9616	1,9603	- 0,0013
4,0909	2,0290	2,0254	- 0,0036
4,1619	2,0903	2,0921	0,0017
4,2329	2,1598	2,1571	- 0,0026
4,3090	2,2298	2,2253	- 0,0046
4,3885	2,2937	2,2947	0,0009
4,4730	2,3652	2,3664	0,0012
4,5575	2,4374	2,4358	- 0,0017
4,6471	2,5033	2,5063	0,0030
4,7435	2,5765	2,5783	0,0018
4,8483	2,6501	2,6515	0,0014
4,9599	2,7241	2,7233	- 0,0007

TABLA II.24(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
5,0849	2,7915	2,7965	0,0050
5,2236	2,8661	2,8696	0,0035
5,3656	2,9342	2,9379	0,0037
5,5076	3,0095	3,0025	- 0,0070
5,6597	3,0780	3,0711	- 0,0069
5,8102	3,1468	3,1420	- 0,0047
5,9488	3,2157	3,2123	- 0,0034
6,0823	3,2916	3,2853	- 0,0063
6,2074	3,3675	3,3580	- 0,0095
6,3308	3,4366	3,4325	- 0,0041
6,4559	3,5126	3,5086	- 0,0040
6,5861	3,5886	3,5857	- 0,0029
6,7281	3,6646	3,6641	- 0,0005
6,8938	3,7406	3,7445	0,0039
7,1000	3,8166	3,8248	0,0082
7,2318	3,8580	3,8646	0,0066
7,3924	3,8925	3,9025	0,0100
7,6190	3,9338	3,9398	0,0061
7,9841	3,9676	3,9731	0,0056
8,5775	3,9984	3,9930	- 0,0054
9,0964	4,0212	3,9979	- 0,0233

TABLA II.28

3,4-TDTA (0,5 M en NaClO_4) ; $C(3,4\text{-TDTA}) \cong 1,560 \cdot 10^{-3}$ M

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc})-Z_C(\text{exp})$
3.4050	0,2523	0,2545	0,0022
3,4506	0,3116	0,3109	- 0,0007
3,4895	0,3577	0,3584	0,0007

TABLA II.28(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc})-Z_C(\text{exp})$
3,5284	0,4055	0,4054	- 0,0001
3,5689	0,4541	0,4538	- 0,0004
3,6213	0,5156	0,5150	- 0,0005
3,6805	0,5834	0,5825	- 0,0008
3,7397	0,6505	0,6481	- 0,0024
3,8039	0,7185	0,7171	- 0,0014
3,8698	0,7853	0,7856	0,0003
3,9239	0,8406	0,8401	- 0,0005
3,9949	0,9100	0,9096	- 0,0004
4,0727	0,9834	0,9833	- 0,0001
4,1555	1,0612	1,0594	- 0,0018
4,1910	1,0919	1,0913	- 0,0005
4,2079	1,1059	1,1064	0,0006
4,2586	1,1513	1,1512	- 0,0001
4,3499	1,2286	1,2301	0,0015
4,4429	1,3071	1,3082	0,0010
4,5410	1,3865	1,3878	0,0012
4,6458	1,4697	1,4692	- 0,0005
4,7573	1,5193	1,5508	0,0315
4,8774	1,6381	1,6318	- 0,0063
5,0160	1,7229	1,7156	- 0,0074
5,1715	1,8020	1,7969	- 0,0052
5,3625	1,8877	1,8803	- 0,0074
5,5400	1,9521	1,9459	- 0,0063
5,7378	2,0200	2,0123	- 0,0077
5,7885	2,0385	2,0292	- 0,0094
5,8375	2,0540	2,0457	- 0,0083

TABLA II.28(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_C(\text{exp})$	$Z_C(\text{calc})$	$Z_C(\text{calc}) - Z_C(\text{exp})$
5,9238	2,0819	2,0755	- 0,0064
6,0167	2,1191	2,1094	- 0,0097
6,1063	2,1501	2,1443	- 0,0058
6,1892	2,1874	2,1791	- 0,0083
6,3700	2,2683	2,2642	- 0,0041
6,5357	2,3554	2,3527	- 0,0026
6,6557	2,4207	2,4217	0,0010
6,8062	2,5079	2,5105	0,0026
6,9262	2,5764	2,5803	0,0039
7,0868	2,6604	2,6679	0,0075
7,2288	2,7289	2,7366	0,0077
7,4486	2,8129	2,8230	0,0101
7,6971	2,8843	2,8919	0,0077
7,8712	2,9182	2,9250	0,0067
7,9844	2,9367	2,9412	0,0045
8,1214	2,9487	2,9564	0,0077
8,2938	2,9666	2,9703	0,0037
8,5153	2,9806	2,9819	0,0013
8,7722	2,9930	2,9899	- 0,0031

TABLA II.8

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA

78,0 mgrs sal . C_S inicial = $1,2479 \cdot 10^{-3}$ M ; $a = 0,535 \cdot V_{NaOH}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; Volumen inicial = 150 mls

$E_A^O = 368,09$ mV ; $E_B^O = -445,02$ mV ; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
0,00	164,9	0,000	3,435	2,705
0,16	161,7	0,086	3,489	2,654
0,31	158,5	0,166	3,543	2,604
0,48	155,1	0,257	3,600	2,541
0,64	151,7	0,342	3,658	2,481
0,80	148,1	0,428	3,719	2,418
0,96	144,1	0,513	3,786	2,355
1,12	140,0	0,599	3,855	2,288
1,28	135,5	0,684	3,931	2,221
1,44	130,8	0,770	4,011	2,151
1,61	125,9	0,861	4,094	2,074
1,77	120,6	0,946	4,183	2,000
1,93	115,3	1,032	4,273	1,925
2,09	109,7	1,118	4,368	1,848
2,25	103,9	1,203	4,466	1,769
2,41	97,9	1,289	4,567	1,689
2,56	91,4	1,369	4,677	1,614
2,72	84,6	1,454	4,792	1,532
2,89	77,4	1,545	4,914	1,445
3,06	69,7	1,636	5,044	1,356
3,22	60,7	1,722	5,196	1,273
3,37	50,5	1,802	5,368	1,194

TABLA II.8(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
3,54	38,0	1,893	5,580	1,105
3,70	22,4	1,979	5,843	1,020
3,86	5,7	2,064	6,126	0,935
4,02	-8,7	2,150	6,365	0,850
4,18	-20,7	2,235	6,568	0,765
4,34	-30,9	2,321	6,740	0,679
4,51	-40,3	2,412	6,899	0,588
4,67	-49,4	2,497	7,053	0,503
4,83	-58,2	2,583	7,201	0,417
4,99	-67,6	2,668	7,360	0,332
5,15	-79,1	2,754	7,555	0,247
5,26	-88,2	2,813	7,709	0,188
5,31	-93,7	2,840	7,801	0,161
5,36	-100,0	2,866	7,908	0,135
5,42	-107,8	2,898	8,040	0,103
5,47	-117,3	2,925	8,200	0,077
5,53	-129,6	2,957	8,408	0,047
5,58	-145,2	2,984	8,672	0,023
5,64	-161,7	3,016	8,951	—
5,69	-175,9	3,043	9,191	—
5,74	-187,2	3,069	9,382	—
5,79	-196,3	3,096	9,536	—
5,90	-211,3	3,155	9,789	—
6,06	-226,7	3,241	10,050	—
6,22	-236,7	3,326	10,219	—

TABLA II.8(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
6,38	-244,3	3,412	10,347	—
6,54	-250,4	3,497	10,450	—
6,70	-255,4	3,583	10,535	—
6,91	-260,5	3,695	10,621	—
7,12	-265,0	3,807	10,697	—
7,34	-269,0	3,925	10,765	—
7,56	-272,4	4,043	10,822	—
7,77	-275,0	4,155	10,866	—
7,98	-277,6	4,267	10,910	—
8,51	-283,0	4,551	11,001	—
8,99	-287,5	4,807	11,077	—

TABLA II.8'

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA con HCl. 78,7 mgrs sal. C_a inicial = $1,2591 \cdot 10^{-3}$ M ; $a = 0,533 \cdot V_{HCl}$
 Molaridad HCl = 0,1006 M ; Volumen inicial = 150 mls
 $E_A^O = 368,09$ mV ; $E_B^O = -445,02$ mV ; $pKw = 13,74$

V_{HCl}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
0,00	163,7	0,000	3,455	2,721
1,42	184,2	0,756	3,108	3,138
3,08	201,4	1,641	2,818	3,407
4,49	211,4	2,392	2,649	3,555
5,92	219,3	3,154	2,515	3,632
7,50	225,9	3,995	2,403	3,702
8,95	230,7	4,768	2,322	3,761
10,51	235,0	5,599	2,250	3,816
11,98	238,5	6,382	2,190	3,851
13,48	241,5	7,181	2,140	3,907
15,02	244,3	8,001	2,092	3,940
16,51	246,7	8,795	2,052	3,972
18,02	248,8	9,599	2,016	4,033
19,50	250,6	10,388	1,986	4,119
21,01	252,5	11,192	1,954	4,123
22,49	254,1	11,980	1,927	4,171
24,00	255,6	12,785	1,901	4,226
25,49	257,0	13,578	1,878	4,267
27,05	258,4	14,409	1,854	4,292
28,57	259,6	15,219	1,834	4,356
29,97	260,7	15,965	1,815	4,382
31,51	261,8	16,785	1,797	4,437

TABLA II.8'

V_{HCl}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
32,99	262,8	17,574	1,780	4,483
34,52	263,7	18,389	1,764	4,586
36,00	264,7	19,177	1,748	4,567
37,52	265,6	19,987	1,732	4,600
39,03	266,4	20,791	1,719	4,672
40,51	267,2	21,580	1,705	4,702
42,03	267,9	22,389	1,693	4,796
43,52	268,7	23,183	1,680	4,775
45,06	269,4	24,003	1,668	4,831
46,47	270,0	24,755	1,658	4,891
48,00	270,7	25,570	1,646	4,893
50,00	271,4	26,635	1,634	5,061
51,50	272,0	27,434	1,624	5,087
53,02	272,6	28,244	1,614	5,105
54,58	273,2	29,075	1,604	5,115
56,03	273,6	29,847	1,597	5,268
57,59	274,1	30,678	1,589	5,341
59,01	274,6	31,435	1,580	5,346
60,02	275,0	31,973	1,573	5,283

TABLA II.9 (K_4 ; método de Rossotti-Rossotti, ácido 3,4-TDTA)

\bar{n}	$[H^+]$	$\bar{n}/(1-\bar{n})h$	$(2-\bar{n})h/(1-\bar{n})$
1,273	$6,3680 \cdot 10^{-6}$	$- 7,3226 \cdot 10^5$	$- 1,6958 \cdot 10^{-5}$
1,194	$4,2855 \cdot 10^{-6}$	$- 1,4362 \cdot 10^6$	$- 1,7805 \cdot 10^{-5}$
1,105	$2,6303 \cdot 10^{-6}$	$- 4,0010 \cdot 10^6$	$- 2,2420 \cdot 10^{-5}$
1,020	$1,4355 \cdot 10^{-6}$	$- 3,5528 \cdot 10^7$	$- 7,0340 \cdot 10^{-5}$
0,935	$7,4817 \cdot 10^{-7}$	$1,4226 \cdot 10^7$	$1,2258 \cdot 10^{-5}$
0,850	$4,3152 \cdot 10^{-7}$	$1,3132 \cdot 10^7$	$3,3083 \cdot 10^{-6}$
0,765	$2,7047 \cdot 10^{-7}$	$1,2036 \cdot 10^7$	$1,4214 \cdot 10^{-6}$
0,679	$1,8197 \cdot 10^{-7}$	$1,1624 \cdot 10^7$	$7,4885 \cdot 10^{-7}$

TABLA II.10(K_3 ; método de Rossotti-Rossotti, ácido 3:4-TDTA)

\bar{n}	$[H^+]$	$\bar{n}-(1-\bar{n})h/K_4 / (2-\bar{n})h^2$	$(3-\bar{n})h/(2-\bar{n})$
2,288	$1,3964 \cdot 10^{-4}$	$- 3,1750 \cdot 10^{11}$	$- 3,4522 \cdot 10^{-4}$
2,221	$1,1722 \cdot 10^{-4}$	$- 4,6739 \cdot 10^{11}$	$- 4,1319 \cdot 10^{-4}$
2,151	$9,7499 \cdot 10^{-5}$	$- 7,7556 \cdot 10^{11}$	$- 5,4819 \cdot 10^{-4}$
2,074	$8,0538 \cdot 10^{-5}$	$- 1,7885 \cdot 10^{12}$	$- 1,0078 \cdot 10^{-3}$
1,925	$5,3333 \cdot 10^{-5}$	$2,2986 \cdot 10^{12}$	$7,6444 \cdot 10^{-4}$
1,848	$4,2855 \cdot 10^{-5}$	$1,3118 \cdot 10^{12}$	$3,2480 \cdot 10^{-4}$
1,769	$3,4198 \cdot 10^{-5}$	$9,7036 \cdot 10^{11}$	$1,8224 \cdot 10^{-4}$
1,689	$2,7102 \cdot 10^{-5}$	$8,1674 \cdot 10^{11}$	$1,1425 \cdot 10^{-4}$

TABLA II.11(K_1, K_2 ; método de Rossotti-Rossotti, ácido 3,4-TDTA)

\bar{n}	$[H^+]$	$\bar{n}-(1-\bar{n})h/K_4 - (2-\bar{n})h^2/K_3K_2 / (3-\bar{n})h^2$	$(4-\bar{n})h/(3-\bar{n})$
2,705	$3,6728 \cdot 10^{-4}$	$3,8512 \cdot 10^{15}$	$1,6123 \cdot 10^{-3}$
2,654	$3,2434 \cdot 10^{-4}$	$3,5194 \cdot 10^{15}$	$1,2617 \cdot 10^{-3}$
2,604	$2,8642 \cdot 10^{-4}$	$3,2936 \cdot 10^{15}$	$1,0097 \cdot 10^{-3}$
2,541	$2,5119 \cdot 10^{-4}$	$2,9983 \cdot 10^{15}$	$7,9844 \cdot 10^{-4}$

TABLA II.12 (K_1, K_2 , método de Schwarzenbach, ácido 3,4-TDTA, 0,1 M KCl)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
1,000	$1,5318 \cdot 10^{-4}$	$-6,1913 \cdot 10^2$	$6,5282 \cdot 10^3$	$-1,6152 \cdot 10^{-3}$
1,086	$1,7173 \cdot 10^{-4}$	$-7,9286 \cdot 10^2$	$5,8231 \cdot 10^3$	$-1,2613 \cdot 10^{-3}$
1,166	$1,8779 \cdot 10^{-4}$	$-9,9039 \cdot 10^2$	$5,3252 \cdot 10^3$	$-1,0097 \cdot 10^{-3}$
1,257	$2,1306 \cdot 10^{-4}$	$-1,2523 \cdot 10^3$	$4,6934 \cdot 10^3$	$-7,9852 \cdot 10^{-4}$

TABLA II.13 (K_3, K_4 , mét. de Schwarzenbach, ácido 3,4-TDTA, 0,1 M KCl)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
1,680	$-7,912 \cdot 10^{-6}$	$5,748 \cdot 10^4$	$-5,222 \cdot 10^5$	$1,740 \cdot 10^{-5}$
1,790	$-8,526 \cdot 10^{-7}$	$5,207 \cdot 10^4$	$-1,173 \cdot 10^6$	$1,920 \cdot 10^{-5}$
1,908	$-2,250 \cdot 10^{-7}$	$3,650 \cdot 10^4$	$-4,444 \cdot 10^6$	$2,739 \cdot 10^{-5}$
2,011	$1,551 \cdot 10^{-8}$	$-9,871 \cdot 10^3$	$6,446 \cdot 10^7$	$-1,013 \cdot 10^{-4}$
2,122	$7,232 \cdot 10^{-8}$	$-2,105 \cdot 10^5$	$1,383 \cdot 10^7$	$-4,751 \cdot 10^{-6}$
2,219	$9,367 \cdot 10^{-8}$	$-5,383 \cdot 10^5$	$1,068 \cdot 10^7$	$-1,858 \cdot 10^{-6}$

TABLA II.15

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en medio $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 0,1 M.
 46,5 mgrs ácido. $C_a = 9,042 \cdot 10^{-4}$ M ; $V_o = 150$ mls. $a = 0,369 \cdot V$;
 Molaridad $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} = 0,0500$ M; $E_A^O = 368,09$ mV; $E_B^O = -445,02$ mV; $pK_w = 13,74$;

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	182,7	3,134	0,000	3,188
0,15	181,3	3,157	0,055	3,174
0,41	179,4	3,189	0,151	3,131
0,67	177,4	3,223	0,247	3,088
0,88	175,4	3,257	0,324	3,060
1,10	173,7	3,286	0,405	3,018
1,31	172,0	3,315	0,483	2,977
1,52	169,6	3,355	0,560	2,947
1,73	167,7	3,387	0,638	2,903
1,93	165,9	3,418	0,711	2,861
2,08	164,1	3,448	0,767	2,833
2,30	161,5	3,492	0,848	2,790
2,51	159,4	3,528	0,925	2,742
2,71	157,1	3,566	0,999	2,695
2,91	154,8	3,605	1,073	2,647
3,12	151,7	3,658	1,150	2,602
3,39	148,5	3,712	1,250	2,530
3,56	145,9	3,756	1,312	2,489
3,78	143,1	3,803	1,394	2,427
3,96	140,2	3,852	1,460	2,380
4,17	137,0	3,906	1,537	2,322
4,34	133,7	3,962	1,600	2,276
4,55	130,3	4,019	1,677	2,214
4,75	126,5	4,084	1,751	2,155
4,92	122,7	4,148	1,814	2,105

TABLA II.15 (cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
5,10	118,7	4,216	1,880	2,050
5,27	114,6	4,285	1,943	1,998
5,46	110,3	4,358	2,013	1,937
5,65	105,7	4,435	2,083	1,875
5,90	99,5	4,540	2,175	1,792
6,08	94,8	4,620	2,241	1,731
6,27	90,0	4,701	2,311	1,661
6,46	84,9	4,787	2,382	1,599
6,64	79,8	4,873	2,448	1,536
6,83	74,3	4,966	2,518	1,469
7,02	68,5	5,064	2,588	1,402
7,19	62,7	5,162	2,651	1,349
7,40	55,7	5,280	2,728	1,272
7,60	48,4	5,404	2,802	1,198
7,81	38,2	5,576	2,879	1,121
7,98	29,7	5,720	2,942	1,058
8,19	21,0	5,867	3,019	0,981
8,39	12,5	6,011	3,093	0,907
8,56	4,5	6,146	3,156	0,844
8,76	-3,0	6,268	3,229	0,771
8,94	-10,1	6,388	3,296	0,704
9,14	-16,9	6,503	3,370	0,630
9,34	-23,6	6,617	3,443	0,557
9,51	-30,2	6,728	3,506	0,494
9,70	-37,0	6,843	3,576	0,424
9,88	-44,3	6,967	3,642	0,358
10,00	-49,9	7,061	3,687	0,313

TABLA II.15(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
10,27	-62,8	7,279	3,786	0,214
10,32	-65,5	7,325	3,805	0,195
10,37	-68,1	7,369	3,823	0,177
10,41	-71,0	7,418	3,838	0,162
10,45	-74,2	7,472	3,853	0,148
10,49	-78,0	7,536	3,867	0,134
10,54	-82,5	7,612	3,886	0,115
10,59	-87,4	7,695	3,904	0,097
10,64	-92,7	7,785	3,923	0,078
10,69	-99,8	7,905	3,941	0,061
10,74	-108,9	8,058	3,960	0,042
10,79	-121,2	8,266	3,978	0,026
10,83	-138,2	8,554	3,993	0,015
10,87	-155,4	8,844	4,007	0,008
10,92	-170,6	9,101	4,026	0,001
10,97	-181,6	9,286	4,044	—
11,02	-189,2	9,416	4,063	—
11,18	-204,9	9,681	4,122	—
11,40	-219,1	9,921	4,203	—
11,60	-229,7	10,100	4,276	—
11,86	-237,4	10,231	4,372	—
12,08	-243,0	10,325	4,453	—
12,35	-247,9	10,408	4,553	—
12,51	-250,8	10,457	4,612	—
12,77	-254,0	10,511	4,708	—
13,02	-258,0	10,579	4,800	—
13,34	-261,2	10,633	4,918	—

TABLA II.16

Acido o-FDTA (0,1 M en $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$) (K_1 y K_2 ; mét. de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
0,483	$1,1484 \cdot 10^{-5}$	$- 4,6770 \cdot 10^1$	$8,7077 \cdot 10^4$	$- 2,1381 \cdot 10^{-2}$
0,560	$2,4873 \cdot 10^{-5}$	$- 1,1465 \cdot 10^2$	$4,0204 \cdot 10^4$	$- 8,7725 \cdot 10^{-3}$
0,638	$4,4020 \cdot 10^{-5}$	$- 2,1539 \cdot 10^2$	$2,2717 \cdot 10^4$	$- 4,6428 \cdot 10^{-3}$
0,711	$6,3186 \cdot 10^{-5}$	$- 3,2752 \cdot 10^2$	1,5826	$- 3,0533 \cdot 10^{-3}$

TABLA II.17

Acido o-FDTA(0,1 M en $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$) (K_3 y K_4 ; mét. de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,728	$- 1,1024 \cdot 10^{-6}$	$6,9020 \cdot 10^4$	$- 9,0714 \cdot 10^5$	$1,4489 \cdot 10^{-5}$
2,802	$- 6,3931 \cdot 10^{-7}$	$6,0793 \cdot 10^4$	$- 1,5642 \cdot 10^6$	$1,6449 \cdot 10^{-5}$
2,879	$- 2,8010 \cdot 10^{-7}$	$5,0358 \cdot 10^4$	$- 3,5713 \cdot 10^6$	$1,9858 \cdot 10^{-5}$
2,942	$- 1,0060 \cdot 10^{-7}$	$3,1000 \cdot 10^4$	$- 9,9342 \cdot 10^6$	$3,2258 \cdot 10^{-5}$
3,019	$2,8525 \cdot 10^{-8}$	$- 1,4838 \cdot 10^4$	$3,5057 \cdot 10^7$	$- 6,7396 \cdot 10^{-5}$
3,093	$1,0130 \cdot 10^{-7}$	$- 8,8227 \cdot 10^4$	$9,8720 \cdot 10^6$	$- 1,1334 \cdot 10^{-5}$
3,156	$1,3287 \cdot 10^{-7}$	$- 1,8971 \cdot 10^5$	$7,5260 \cdot 10^6$	$- 5,2711 \cdot 10^{-6}$
3,229	$1,6078 \cdot 10^{-7}$	$- 3,4608 \cdot 10^5$	$6,2198 \cdot 10^6$	$- 2,8895 \cdot 10^{-6}$

TABLA II.19

Acido 3,4-TDTA(0,1 M en $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$) (K_1 y K_2 ; mét. de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
0,282	$1,8770 \cdot 10^{-5}$	$- 5,3260 \cdot 10^1$	$5,3276 \cdot 10^4$	$- 1,8776 \cdot 10^{-2}$
0,359	$3,5190 \cdot 10^{-5}$	$- 1,0738 \cdot 10^2$	$2,8417 \cdot 10^4$	$- 9,3126 \cdot 10^{-3}$
0,445	$5,4175 \cdot 10^{-5}$	$- 1,7812 \cdot 10^2$	$1,8459 \cdot 10^4$	$- 5,6143 \cdot 10^{-3}$
0,522	$7,0398 \cdot 10^{-5}$	$- 2,4882 \cdot 10^2$	$1,4205 \cdot 10^4$	$- 4,0190 \cdot 10^{-3}$

TABLA II.18

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en medio $N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M, con 2 mls. de HCl 0,0995 M; 48,7 mgrs sal; $C_S = 7,794 \cdot 10^{-4}$ M.; $V_O = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M; $E_A^O = 368,09$ mV; $E_B^O = -445,02$ mV; $pK_w = 13,74$; $a = 0,428$. V

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	-1,65	193,8	2,946	-0,706	3,253
0,18	-1,47	192,3	2,971	-0,629	3,257
0,40	-1,25	191,0	2,993	-0,535	3,229
0,61	-1,04	189,7	3,015	-0,445	3,201
0,79	-0,86	188,4	3,037	-0,368	3,184
0,98	-0,67	187,1	3,059	-0,286	3,160
1,18	-0,47	185,7	3,083	-0,201	3,133
1,36	-0,29	184,3	3,107	-0,124	3,111
1,54	-0,11	182,8	3,132	-0,047	3,091
1,72	0,07	181,3	3,157	0,030	3,067
1,91	0,26	179,8	3,183	0,111	3,036
2,11	0,46	178,2	3,210	0,197	3,001
2,31	0,66	176,4	3,240	0,282	2,968
2,49	0,84	174,7	3,269	0,359	2,939
2,69	1,04	172,8	3,301	0,445	2,902
2,87	1,22	171,0	3,331	0,522	2,869
3,06	1,41	168,9	3,367	0,603	2,835
3,24	1,59	166,8	3,402	0,680	2,801
3,41	1,76	164,8	3,436	0,753	2,767
3,58	1,93	162,7	3,472	0,825	2,731
3,77	2,12	160,4	3,511	0,907	2,688
3,96	2,31	157,9	3,553	0,988	2,643
4,15	2,50	155,4	3,595	1,069	2,596

TABLA II.18(cont.)

V(base)	V	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
4,32	2,67	152,8	3,639	1,142	2,555
4,49	2,84	150,1	3,685	1,215	2,512
4,67	3,02	147,1	3,735	1,291	2,465
4,86	3,21	143,9	3,790	1,373	2,412
5,05	3,40	140,6	3,845	1,454	2,357
5,24	3,59	137,1	3,904	1,535	2,299
5,43	3,78	133,3	3,969	1,617	2,241
5,61	3,96	129,3	4,036	1,693	2,184
5,80	4,15	125,0	4,109	1,775	2,122
6,00	4,35	120,5	4,185	1,860	2,053
6,19	4,54	115,7	4,266	1,942	1,986
6,38	4,73	110,6	4,352	2,023	1,918
6,57	4,92	105,3	4,442	2,104	1,848
6,71	5,06	101,3	4,510	2,164	1,795
6,89	5,24	95,8	4,603	2,241	1,726
7,07	5,42	90,0	4,701	2,318	1,655
7,26	5,61	84,0	4,802	2,399	1,580
7,45	5,80	77,6	4,910	2,480	1,503
7,63	5,98	71,1	5,020	2,557	1,443
7,82	6,17	63,8	5,143	2,639	1,352
8,00	6,35	55,6	5,282	2,716	1,277
8,17	6,52	46,6	5,434	2,788	1,207
8,36	6,71	35,6	5,620	2,870	1,127
8,55	6,90	22,8	5,836	2,951	1,047
8,74	7,09	8,5	6,078	3,032	0,967
8,93	7,28	-4,8	6,299	3,113	0,886
9,12	7,47	-16,3	6,493	3,195	0,805

TABLA II.18(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
9,31	7,66	-26,2	6,661	3,276	0,724
9,50	7,85	-34,9	6,808	3,357	0,643
9,69	8,04	-43,0	6,944	3,438	0,562
9,87	8,22	-51,1	7,081	3,515	0,485
10,00	8,35	-57,1	7,183	3,571	0,429
10,17	8,52	-69,5	7,392	3,644	0,356
10,36	8,71	-76,9	7,518	3,725	0,275
10,51	8,86	-85,5	7,663	3,789	0,211
10,62	8,97	-95,6	7,834	3,836	0,164
10,71	9,06	-104,5	7,984	3,875	0,125
10,82	9,17	-116,2	8,182	3,922	0,078
10,92	9,27	-134,3	8,489	3,964	0,036
10,97	9,32	-146,8	8,699	3,986	0,014
11,02	9,37	-159,3	8,910	4,007	—
11,07	9,42	-171,4	9,115	4,029	—
11,22	9,57	-195,1	9,515	4,093	—
11,41	9,76	-212,3	9,806	4,174	—
11,58	9,93	-222,9	9,974	4,247	—
11,78	10,13	-231,0	10,122	4,332	—
11,97	10,32	-237,2	10,227	4,413	—
12,17	10,52	-242,0	10,308	4,499	—
12,36	10,71	-246,0	10,376	4,580	—
12,55	10,90	-249,6	10,437	4,661	—
12,74	11,09	-252,7	10,489	4,743	—
12,93	11,28	-255,6	10,543	4,824	—
13,12	11,47	-257,9	10,577	4,905	—
13,30	11,65	-260,5	10,621	4,982	—

TABLA II.20

Acido 3,4-TDTA(0,1 M en $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$) (K_3 y K_4 ; mét. de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,788	$-6,3030 \cdot 10^{-7}$	$7,0832 \cdot 10^4$	$-1,5865 \cdot 10^6$	$1,4118 \cdot 10^{-5}$
2,870	$-2,77051 \cdot 10^{-7}$	$6,0759 \cdot 10^4$	$-3,6967 \cdot 10^6$	$1,6459 \cdot 10^{-5}$
2,951	$-6,5592 \cdot 10^{-8}$	$3,3956 \cdot 10^4$	$-1,5246 \cdot 10^7$	$2,9450 \cdot 10^{-5}$
3,032	$2,8681 \cdot 10^{-8}$	$-3,8483 \cdot 10^4$	$3,4866 \cdot 10^7$	$-2,5985 \cdot 10^{-5}$
3,113	$6,4684 \cdot 10^{-8}$	$-2,0368 \cdot 10^5$	$1,5460 \cdot 10^7$	$-4,9096 \cdot 10^{-6}$
3,195	$8,4771 \cdot 10^{-8}$	$-5,5352 \cdot 10^5$	$1,1796 \cdot 10^7$	$-1,8066 \cdot 10^{-6}$

TABLA II.21a

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en medio NaClO_4 0,5 M.
 44,4 mgrs ácido. $C_a = 1,183 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$. $a = 0,935$. V_{NaOH}
 Molaridad NaOH = 0,1106 M; $E_A^o = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^o = -436,5 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,71$

$V(\text{NaOH})$	$E(\text{mV})$	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
0,00	196,2	3,016	0,000	3,185
0,17	192,6	3,076	0,159	3,132
0,34	189,4	3,130	0,318	3,053
0,51	185,9	3,190	0,477	2,975
0,66	182,2	3,252	0,617	2,907
0,82	178,3	3,318	0,767	2,823
0,98	174,1	3,389	0,916	2,736
1,13	169,7	3,463	1,056	2,650
1,29	165,0	3,543	1,206	2,549
1,45	159,9	3,629	1,356	2,443
1,60	154,2	3,725	1,496	2,342
1,76	148,1	3,829	1,645	2,227
1,92	141,2	3,945	1,795	2,107
2,08	133,7	4,072	1,945	1,982
2,24	125,6	4,209	2,094	1,853
2,40	116,7	4,359	2,244	1,718
2,56	107,0	4,523	2,393	1,581
2,72	96,3	4,704	2,543	1,440
2,87	84,1	4,910	2,683	1,306
3,03	69,8	5,152	2,833	1,161
3,19	52,1	5,451	2,982	1,015
3,35	34,0	5,757	3,132	0,866
3,51	17,5	6,036	3,282	0,717

TABLA II.21a(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
3,67	2,6	6,289	3,431	0,566
3,82	-12,2	6,538	3,571	0,429
3,98	-29,2	6,825	3,728	0,272
4,14	-55,2	7,265	3,871	0,129
4,24	-98,3	7,993	3,964	0,038
4,29	-151,9	8,899	4,011	0,003
4,34	-182,0	9,408	4,058	—
4,46	-209,9	9,880	4,168	—
4,62	-228,9	10,201	4,318	—
4,78	-239,9	10,387	4,467	—
4,94	-247,5	10,515	4,617	—
5,10	-253,4	10,615	4,766	—
5,26	-258,2	10,696	4,916	—
5,43	-262,3	10,765	5,075	—
5,59	-265,8	10,825	5,224	—
5,76	-268,9	10,877	5,383	—
5,92	-271,6	10,923	5,533	—
6,14	-274,7	10,975	5,738	—
6,34	-277,5	11,022	5,925	—

TABLA II.21b
 Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en medio NaClO_4 0,5 M .
 60,0 mgrs ácido. $C_a = 1,600 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$. $a = 0,692$. V_{NaOH}
 Molaridad NaOH = 0,1106 M; $E_A^O = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^O = -436,5 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,71$

$V(\text{NaOH})$	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a	\bar{n}
0,00	200,3	2,946	0,000	3,292
0,10	198,5	2,977	0,069	3,271
0,21	196,7	3,007	0,145	3,238
0,32	194,9	3,037	0,221	3,203
0,42	193,1	3,068	0,291	3,172
0,53	191,3	3,098	0,367	3,131
0,63	189,4	3,130	0,436	3,097
0,74	187,4	3,164	0,512	3,056
0,85	185,3	3,200	0,588	3,014
0,96	183,3	3,234	0,664	2,968
1,06	181,1	3,271	0,734	2,927
1,17	179,0	3,306	0,810	2,877
1,27	176,7	3,345	0,879	2,835
1,38	174,4	3,384	0,955	2,783
1,54	170,8	3,445	1,066	2,706
1,65	168,3	3,487	1,142	2,651
1,75	165,7	3,531	1,211	2,602
1,86	163,0	3,577	1,287	2,544
1,97	160,2	3,624	1,363	2,485
2,07	157,3	3,673	1,433	2,431
2,18	154,2	3,725	1,509	2,371
2,29	151,0	3,780	1,585	2,309
2,40	147,7	3,835	1,661	2,245
2,51	144,2	3,894	1,737	2,181

TABLE II.21b(cont.)

$V(\text{NaOH})$	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a	\bar{n}
2,61	140,5	3,957	1,806	2,123
2,72	136,6	4,023	1,882	2,057
2,83	132,6	4,091	1,959	1,989
2,93	128,4	4,162	2,028	1,928
3,04	124,2	4,233	2,104	1,858
3,15	119,7	4,309	2,180	1,788
3,25	115,0	4,388	2,249	1,725
3,36	110,0	4,473	2,325	1,653
3,47	105,0	4,557	2,402	1,580
3,57	99,7	4,647	2,471	1,514
3,68	94,0	4,743	2,547	1,441
3,79	87,8	4,848	2,623	1,368
3,90	81,2	4,959	2,699	1,294
4,00	73,8	5,084	2,768	1,227
4,11	65,6	5,223	2,894	1,152
4,21	57,2	5,365	2,914	1,083
4,32	48,8	5,507	2,990	1,008
4,42	39,8	5,659	3,059	0,940
4,52	30,9	5,810	3,128	0,871
4,62	22,7	5,948	3,197	0,802
4,73	14,8	6,082	3,274	0,725
4,84	7,4	6,207	3,350	0,650
4,94	0,1	6,330	3,419	0,581
5,05	-7,3	6,455	3,495	0,505
5,16	-15,0	6,585	3,571	0,429
5,27	-23,4	6,727	3,647	0,353
5,38	-33,2	6,893	3,723	0,277

TABLA II.21b(cont.)

V(NaOH)	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
5,49	-45,4	7,099	3,800	0,200
5,60	-62,7	7,391	3,876	0,124
5,71	-97,7	7,983	3,952	0,049
5,76	-132,8	8,576	3,986	0,019
5,81	-163,5	9,095	4,021	—
5,87	-183,1	9,427	4,063	—
6,04	-214,8	9,962	4,180	—
6,14	-226,4	10,159	4,249	—
6,25	-234,4	10,294	4,326	—
6,36	-240,5	10,397	4,402	—
6,47	-245,6	10,483	4,478	—
6,57	-249,8	10,554	4,547	—
6,68	-253,2	10,612	4,623	—
6,78	-256,4	10,666	4,692	—
6,88	-259,2	10,713	4,762	—
6,99	-261,8	10,757	4,838	—
7,10	-264,1	10,796	4,914	—
7,21	-266,3	10,833	4,990	—
7,32	-268,2	10,865	5,066	—
7,42	-270,0	10,896	5,135	—
7,53	-271,7	10,924	5,211	—
7,64	-273,2	10,950	5,288	—
7,75	-274,7	10,975	5,364	—
7,91	-276,9	11,012	5,474	—
8,07	-278,8	11,044	5,585	—
8,24	-280,6	11,075	5,703	—
8,46	-282,8	11,112	5,855	—

TABLA II.21
 Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA con HClO_4 .
 57,5 mgrs ácido . $C_a = 1,532 \text{ mM}$; Volumen inicial = 100 mls
 Molaridad $\text{HClO}_4 = 0,1164 \text{ M}$; $E_A^O = 378,2 \text{ mV}$; $E_B^O = -432,6 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 $a = 0,557 \cdot V_{\text{HClO}_4}$

$V(\text{HClO}_4)$	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a
0,00	200,8	2,999	0,000
0,98	214,6	2,765	0,546
1,99	225,2	2,586	1,109
3,00	233,2	2,451	1,671
3,98	239,2	2,350	2,217
4,99	244,2	2,265	2,780
5,99	248,4	2,194	3,337
7,02	252,0	2,133	3,911
8,00	255,0	2,082	4,457
8,98	257,7	2,037	5,003
10,00	260,1	1,996	5,571
10,99	262,3	1,959	6,123
12,01	264,4	1,924	6,691
12,99	266,2	1,893	7,237
14,01	267,8	1,866	7,805
15,00	269,4	1,839	8,357
16,00	270,9	1,814	8,914
17,02	272,2	1,792	9,482
18,02	273,5	1,770	10,039
19,02	274,7	1,749	10,596
20,00	275,8	1,731	11,142
21,01	276,9	1,712	11,705

TABLA II.21 (Cont.)

$V(\text{HClO}_4)$	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
22,00	277,9	1,695	12,256
23,02	278,9	1,678	12,824
24,02	279,8	1,663	13,382
25,00	280,6	1,650	13,928
26,01	281,4	1,636	14,490
27,01	282,2	1,623	15,047
28,02	283,0	1,609	15,610
29,03	283,7	1,597	16,173
30,00	284,4	1,586	16,718
31,01	285,1	1,574	17,276
32,01	285,8	1,562	17,833
33,00	286,4	1,552	18,384
34,00	287,0	1,542	18,941
35,02	287,6	1,531	19,510
36,01	288,1	1,523	20,061
37,02	288,6	1,515	20,624
38,04	289,1	1,506	21,192
39,04	289,6	1,498	21,749
40,00	290,1	1,489	22,284
40,99	290,6	1,481	22,836
42,02	291,1	1,472	23,409
43,01	291,5	1,466	23,961
43,99	292,0	1,457	24,507
45,02	292,5	1,449	25,081
46,02	292,9	1,442	25,638
47,01	293,3	1,435	26,189

TABLA II.21(cont.)

<u>V(HClO₄)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
48,00	293,7	1,428	26,741
49,02	294,1	1,422	27,309
50,00	294,4	1,416	27,855
50,99	294,8	1,410	28,407
52,01	295,2	1,403	28,975
52,99	295,5	1,398	29,521
54,00	295,9	1,391	30,083
54,98	296,2	1,386	30,629
56,04	296,5	1,381	31,220
57,04	296,8	1,376	31,777
58,00	297,1	1,371	32,312
59,05	297,4	1,366	32,897
60,00	297,7	1,361	33,426

TABLA II.22 (ácido o-FDTA; mét. de Schwarzenbach, K_1, K_2 , 0,5 M en NaClO_4)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,477	$1,6933 \cdot 10^{-5}$	$-3,8595 \cdot 10^1$	$5,9057 \cdot 10^4$	$-2,5910 \cdot 10^{-2}$
0,617	$5,7607 \cdot 10^{-5}$	$-1,5247 \cdot 10^2$	$1,7359 \cdot 10^4$	$-6,5587 \cdot 10^{-3}$
0,767	$1,0326 \cdot 10^{-4}$	$-3,1242 \cdot 10^2$	$9,6844 \cdot 10^3$	$-3,2008 \cdot 10^{-3}$
0,916	$1,4687 \cdot 10^{-4}$	$-5,1235 \cdot 10^2$	$6,8086 \cdot 10^3$	$-1,9518 \cdot 10^{-3}$
1,056	$1,6477 \cdot 10^{-4}$	$-7,5348 \cdot 10^2$	$6,0690 \cdot 10^3$	$-1,3272 \cdot 10^{-3}$

TABLA II.23 (ácido o-FDTA; mét. de Schwarzenbach, K_3, K_4 , 0,5 M en NaClO_4)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,543	$-6,0396 \cdot 10^{-6}$	$3,9716 \cdot 10^4$	$-1,6558 \cdot 10^5$	$2,5179 \cdot 10^{-5}$
2,683	$-2,8848 \cdot 10^{-6}$	$3,5890 \cdot 10^4$	$-3,4664 \cdot 10^5$	$2,7863 \cdot 10^{-5}$
2,833	$-9,7651 \cdot 10^{-7}$	$2,7204 \cdot 10^4$	$-1,0241 \cdot 10^6$	$3,6759 \cdot 10^{-5}$
2,982	$-5,2030 \cdot 10^{-8}$	$4,2776 \cdot 10^3$	$-1,9220 \cdot 10^7$	$2,3378 \cdot 10^{-4}$
3,132	$2,6963 \cdot 10^{-7}$	$6,7317 \cdot 10^4$	$3,7088 \cdot 10^6$	$-1,4855 \cdot 10^{-5}$
3,282	$3,6292 \cdot 10^{-7}$	$2,3950 \cdot 10^5$	$2,7554 \cdot 10^6$	$-4,1754 \cdot 10^{-6}$
3,431	$3,9006 \cdot 10^{-7}$	$5,8629 \cdot 10^5$	$2,5637 \cdot 10^6$	$-1,7057 \cdot 10^{-6}$

TABLA II.25

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido
 3,4-TDTA en medio NaClO_4 0,5 M. $C_a = 1,560 \cdot 10^{-3}$ M. $V_o = 200$ mls.
 $E_A^O = 370,15$ mV ; $E_B^O = -439,54$ mV ; $pK_w = 13,69$; $a = 0,311 \cdot V_{\text{NaOH}}$
 Molaridad NaOH = 0,0972 M .

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
0,00	173,4	3,326	0,000	2,697
0,27	170,7	3,371	0,084	2,643
0,48	168,4	3,410	0,149	2,601
0,69	166,1	3,449	0,215	2,556
0,90	163,7	3,490	0,280	2,511
1,16	160,6	3,542	0,361	2,454
1,44	157,1	3,601	0,449	2,390
1,71	153,6	3,660	0,533	2,326
1,98	149,8	3,725	0,617	2,261
2,24	145,9	3,791	0,698	2,197
2,45	142,7	3,845	0,763	2,144
2,71	138,5	3,916	0,844	2,077
2,98	133,9	3,993	0,928	2,006
3,26	129,0	4,076	1,016	1,930
3,37	126,9	4,112	1,050	1,900
3,42	125,9	4,129	1,065	1,886
3,58	122,9	4,179	1,115	1,842
3,85	117,5	4,271	1,199	1,766
4,12	112,0	4,364	1,283	1,688
4,39	106,2	4,462	1,368	1,610
4,67	100,0	4,566	1,455	1,527

TABLA II.25(cont.)

V_{NaOH}	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a	\bar{n}
4,84	93,4	4,678	1,508	1,478
5,23	86,3	4,798	1,629	1,360
5,51	78,1	4,937	1,716	1,276
5,77	68,9	5,092	1,797	1,149
6,05	57,6	5,283	1,885	1,112
6,26	47,1	5,461	1,950	1,048
6,48	35,4	5,658	2,019	0,980
6,54	32,4	5,709	2,037	0,961
6,59	29,5	5,758	2,053	0,946
6,68	24,4	5,844	2,081	0,918
6,80	18,9	5,937	2,118	0,881
6,90	13,6	6,027	2,150	0,850
7,02	8,7	6,110	2,187	0,813
7,28	-2,0	6,294	2,268	0,732
7,56	-11,8	6,460	2,355	0,645
7,77	-18,9	6,580	2,421	0,579
8,05	-27,8	6,730	2,508	0,492
8,27	-34,9	6,850	2,576	0,423
8,54	-44,4	7,011	2,660	0,339
8,76	-52,8	7,153	2,729	0,271
9,03	-65,8	7,373	2,813	0,187
9,26	-80,5	7,621	2,885	0,116
9,37	-90,8	7,795	2,919	0,082
9,43	-97,5	7,908	2,938	0,063
9,47	-105,6	8,045	2,950	0,051
9,53	-115,8	8,218	2,969	0,033

TABLA II.25(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a	\bar{n}
9,58	-128,9	8,439	2,984	0,019
9,63	-144,1	8,696	3,000	0,007
9,68	-159,0	8,948	3,016	—
9,73	-171,5	9,159	3,031	—
9,79	-181,6	9,330	3,050	—
9,85	-190,0	9,472	3,069	—
9,90	-196,8	9,587	3,084	—
9,96	-202,6	9,685	3,103	—
10,06	-211,7	9,839	3,124	—
10,17	-219,2	9,965	3,168	—
10,28	-225,3	10,069	3,202	—
10,52	-234,6	10,226	3,277	—
10,78	-243,0	10,368	3,358	—
11,12	-249,4	10,476	3,464	—
11,34	-254,4	10,561	3,533	—
11,61	-258,6	10,632	3,617	—
11,88	-262,2	10,692	3,701	—
12,17	-265,4	10,746	3,791	—
12,40	-268,2	10,794	3,863	—
12,72	-270,7	10,836	3,963	—
13,01	-273,0	10,875	4,053	—
13,28	-275,1	10,910	4,137	—
13,56	-277,0	10,943	4,224	—
13,83	-278,8	10,973	4,308	—
14,12	-280,4	11,000	4,399	—
14,43	-282,0	11,027	4,495	—
14,66	-283,5	11,052	4,567	—

TABLA II.26 (ácido 3,4-TDTA; K_1, K_2 , mét. de Schwar., 0,5 M en NaClO_4)

a	X	Y	1/X	1/Y
1,000	$2,0483 \cdot 10^{-4}$	$-4,9211 \cdot 10^2$	$4,8821 \cdot 10^3$	$-2,0321 \cdot 10^{-3}$
1,084	$2,3649 \cdot 10^{-4}$	$-6,1838 \cdot 10^2$	$4,2285 \cdot 10^3$	$-1,6171 \cdot 10^{-3}$
1,215	$2,8372 \cdot 10^{-4}$	$-8,6428 \cdot 10^2$	$3,5247 \cdot 10^3$	$-1,1570 \cdot 10^{-3}$
1,280	$3,1202 \cdot 10^{-4}$	$-1,0100 \cdot 10^3$	$3,2048 \cdot 10^3$	$-9,9010 \cdot 10^{-4}$

TABLA II.27 (ácido 3,4-TDTA; K_3, K_4 , mét. de Schwarz., 0,5 M en NaClO_4)

a	X	Y	1/X	1/Y
1,716	$-2,5034 \cdot 10^{-6}$	$3,3038 \cdot 10^4$	$-3,9946 \cdot 10^5$	$3,0268 \cdot 10^{-5}$
1,797	$-1,3354 \cdot 10^{-6}$	$3,0449 \cdot 10^4$	$-7,4886 \cdot 10^5$	$3,2842 \cdot 10^{-5}$
1,885	$-5,2309 \cdot 10^{-7}$	$2,4093 \cdot 10^4$	$-1,9117 \cdot 10^6$	$4,1506 \cdot 10^{-5}$
1,950	$-1,5755 \cdot 10^{-7}$	$1,4485 \cdot 10^4$	$-6,3470 \cdot 10^6$	$6,9039 \cdot 10^{-5}$
2,019	$4,5882 \cdot 10^{-8}$	$-9,1172 \cdot 10^3$	$2,1795 \cdot 10^7$	$-1,0968 \cdot 10^{-4}$
2,037	$7,7803 \cdot 10^{-8}$	$-1,8869 \cdot 10^4$	$1,2853 \cdot 10^7$	$-5,2998 \cdot 10^{-5}$
2,053	$9,9944 \cdot 10^{-8}$	$-2,9423 \cdot 10^4$	$1,0006 \cdot 10^7$	$-3,3987 \cdot 10^{-5}$
2,081	$1,2783 \cdot 10^{-7}$	$-5,2879 \cdot 10^4$	$7,8230 \cdot 10^6$	$-1,8911 \cdot 10^{-5}$

CAPITULO III

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINANTE DE LOS ACIDOS o-FDTA y 3,4-TDTA
EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINOS

III.1 : Introducción.

III.2 : Parte Experimental.

III.3 : Estudio potenciométrico de la capacidad coordinante de los
ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA frente a cationes alcalinos.

III.4 : Discusión : Comparación con otros agentes complejantes.

III.5 : Bibliografía.

III.1: INTRODUCCION

La capacidad coordinante de los cationes alcalinos en solución acuosa, ha sido, en general, poco estudiada con ligandos orgánicos, principalmente, porque sólo ligandos con características muy específicas forman complejos relativamente estables (1) (2) (3) (4) (5). Entre estos ligandos, son de destacar los éteres corona, los criptatos y algunos ligandos poliaminocarboxílicos. Dentro de estos últimos, se encuentran los estudios realizados con el ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (EDTA) (6) (7) (8) (9), el ácido nitrilo-N,N,N'-triacético (NTA) (10) (11), el ácido uramil-N,N-diacético (UDA) (12) (13) y otros. Dado que los ligandos o-FDTA y 3,4-TDTA presentan una conformación de los átomos de nitrógeno similar a la del agente coordinante por excelencia, el ya citado EDTA, se planteó la posibilidad de estudiar la capacidad complejante de estos ligandos en presencia de cationes alcalinos. En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos para los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA en presencia de los cationes alcalinos, Li^+ , Na^+ y K^+ , en solución acuosa a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en cloruro de tetrametilamonio. La presencia de un catión de las características del tetrametilamonio, garantiza el que no se formen complejos entre las especies aniónicas procedentes de la ionización de los ligandos y el catión utilizado para mantener la fuerza iónica constante, lo que resulta del todo necesario para el cálculo de las constantes de formación de los complejos formados entre los ligandos y los cationes alcalinos monovalentes, constantes que serán presumiblemente pequeñas.

III.2 : PARTE EXPERIMENTAL

Se han efectuado valoraciones potenciométricas de los ligandos, en las condiciones de fuerza iónica y temperatura indicadas anteriormente, empleando como agente valorante, hidróxido de tetrametilamonio 0,0500 N, en presencia de soluciones de LiCl, NaCl y KCl 0,1000 M, en las relaciones catión metálico/agente complejante, 1/1 y 15/1. Los aparatos y electrodos utilizados, la preparación de las soluciones de hidróxido de tetrametilamonio y ácido clorhídrico, los detalles experimentales de las valoraciones y las condiciones para lograr una atmósfera inerte, la forma de termostatao y la determinación de la concentración de iones H^+ , han sido extensamente descritas en el capítulo II, por lo que no las repetiremos aquí. El valor obtenido para el producto iónico del agua, a 25 °C y fuerza iónica 0,1 M en cloruro de tetrametilamonio, fué, $pK_w = 13,74$. Las soluciones de los cloruros de los cationes alcalinos, se han obtenido por pesada rigurosa a partir de los siguientes productos : LiCl, de la casa Fluka (puro, p.a.), y NaCl y KCl, de la casa Merck (pureza $> 99,5 \%$). Asimismo, son de la casa Fluka (puro, p.a.), el hidróxido de tetrametilamonio y el cloruro de tetrametilamonio, empleados. En todas las valoraciones de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, se han añadido 2 mls. de HCl 0,0995 N, para obtener la primera constante de ionización de este tetraácido. De todas maneras, el empleo de la sal monopotásica de dicho ácido como producto base en las valoraciones potenciométricas, restringe necesariamente el estudio, sólo a los cationes Li^+ y Na^+ , y aún los valores obtenidos para estos cationes, serán solamente aproximados.

III.3: ESTUDIO POTENCIOMETRICO DE LA CAPACIDAD COMPLEJANTE DE LOS
ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA FRENTE A CATIONES ALCALINOS

El cálculo de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, en las condiciones indicadas de fuerza iónica y temperatura, se ha efectuado aplicando el método de Schwarzenbach (14), en el capítulo II. Los resultados obtenidos, junto con los valores que presentan dichas constantes a la misma temperatura y fuerza iónica, pero empleando KCl como electrolito de fondo, se exponen a continuación :

	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	ΔpK_1	ΔpK_2	ΔpK_3	ΔpK_4
Acido o-FDTA								
0,1 M en KCl	2,87	3,58	4,80	6,62				
0,1 M en $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$	2,90	3,69	4,94	6,71	0,03	0,11	0,14	0,09
Acido 3,4-TDTA								
0,1 M en KCl	2,86	3,56	4,74	6,99				
0,1 M en $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$	2,86	3,56	4,91	7,04	—	—	0,17	0,05

El hecho de que los valores de pK sean ligeramente superiores en medio cloruro de tetrametilamonio, es indicativo de la complejación que presentan los cationes Na^+ y K^+ frente a las especies aniónicas de los ligandos. Este comportamiento se observa asimismo con otros ligandos, como el EDTA (13), el UDA (15) y el NTA (11).

En las tablas III.1, III.2, III.3, III.4, III.5, III.6, III.7, III.8, III.9, se exponen los resultados de las valoraciones potenciométricas de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA en presencia de los cationes Li, Na y K, en la relación 1/15, y de Li y Na, en la relación 1/1. Con ellos, se han obtenido las gráficas III.1, III.2, III.3 y III.4, en las que se ha representado $-\log [\text{H}^+]$ frente a los valores de a. Como es sabido, la deformación de las curvas potenciométricas

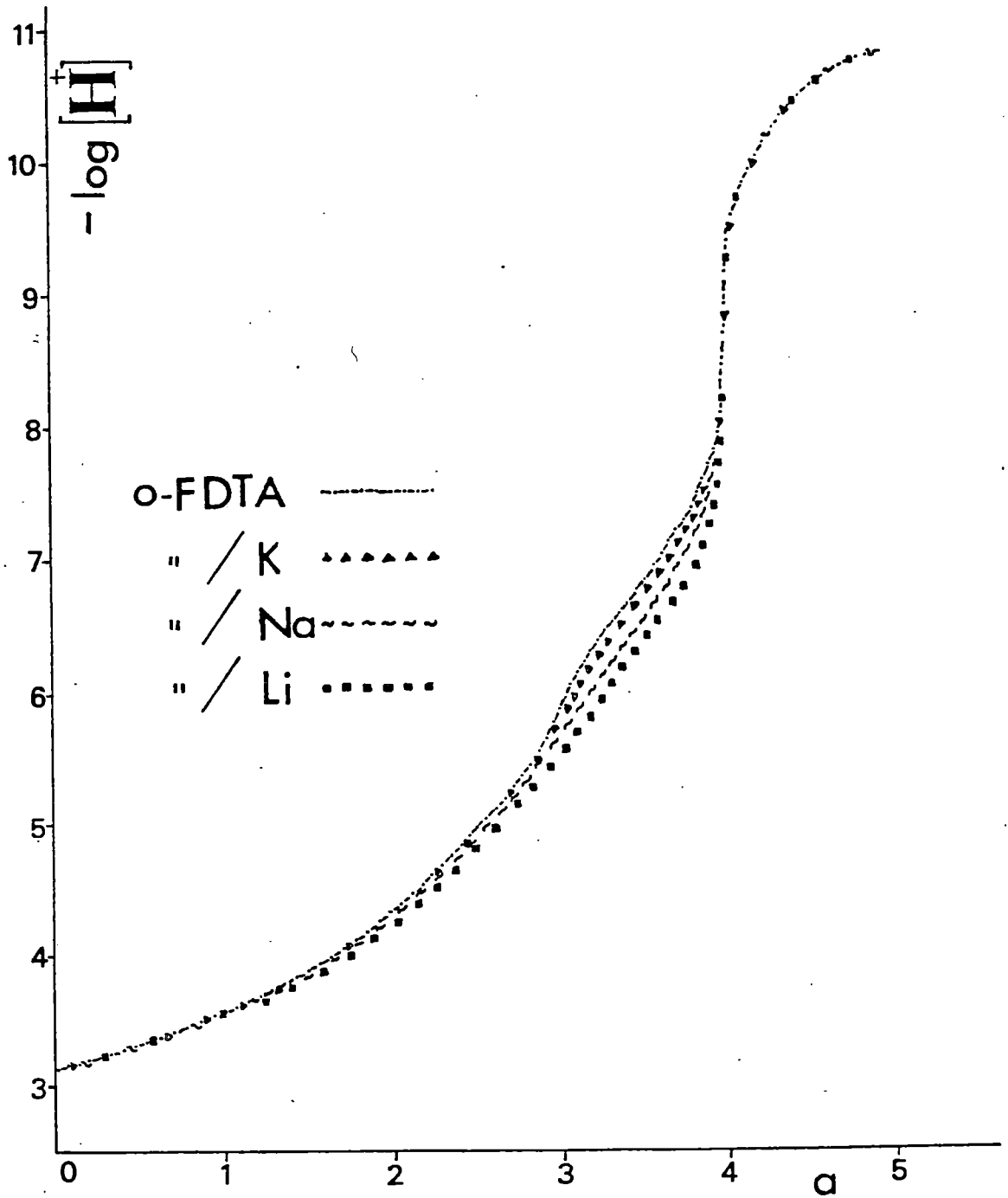


FIG.: III.1 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINOS (R = 1/15).

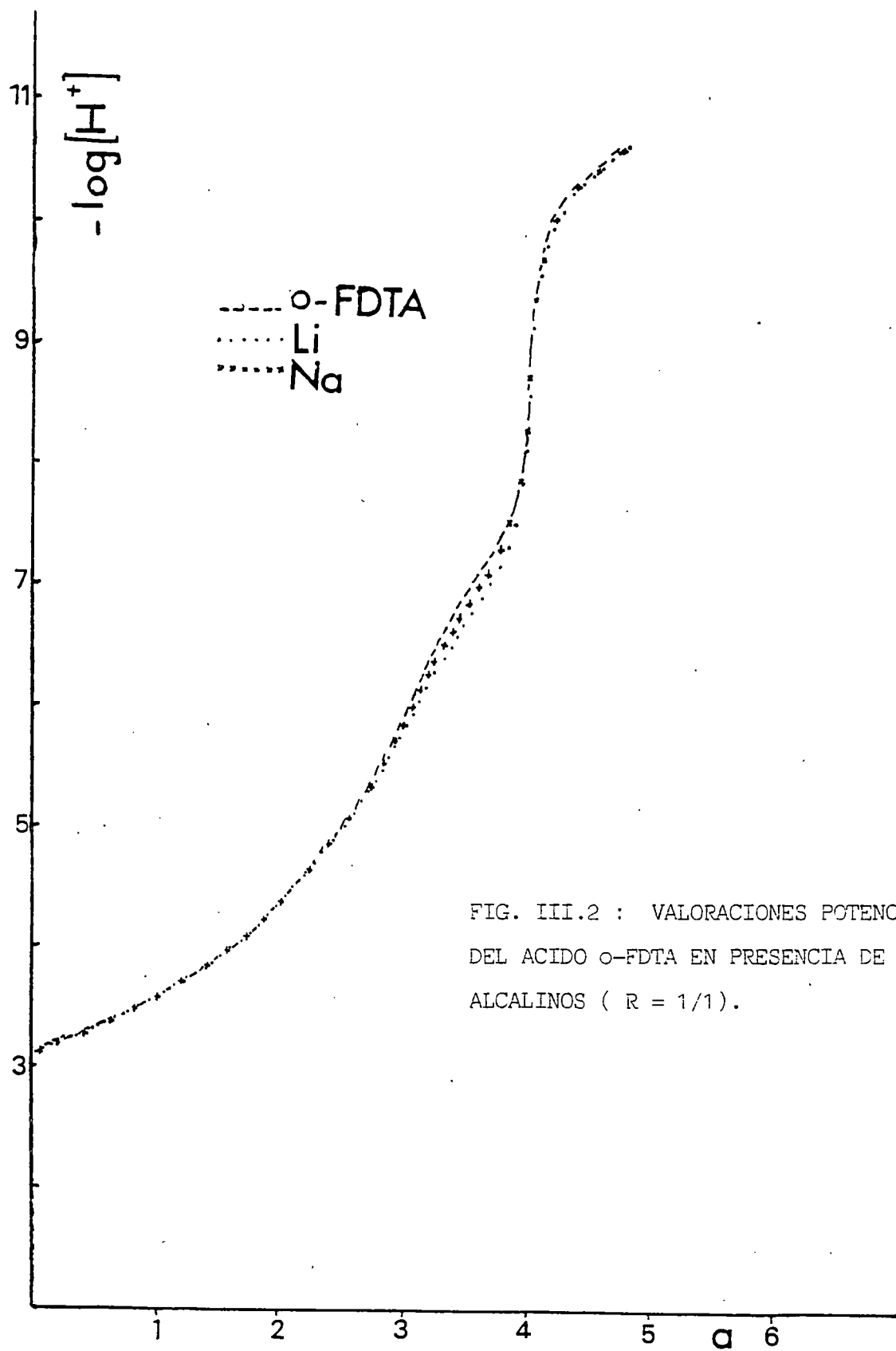


FIG. III.2 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINOS (R = 1/1).

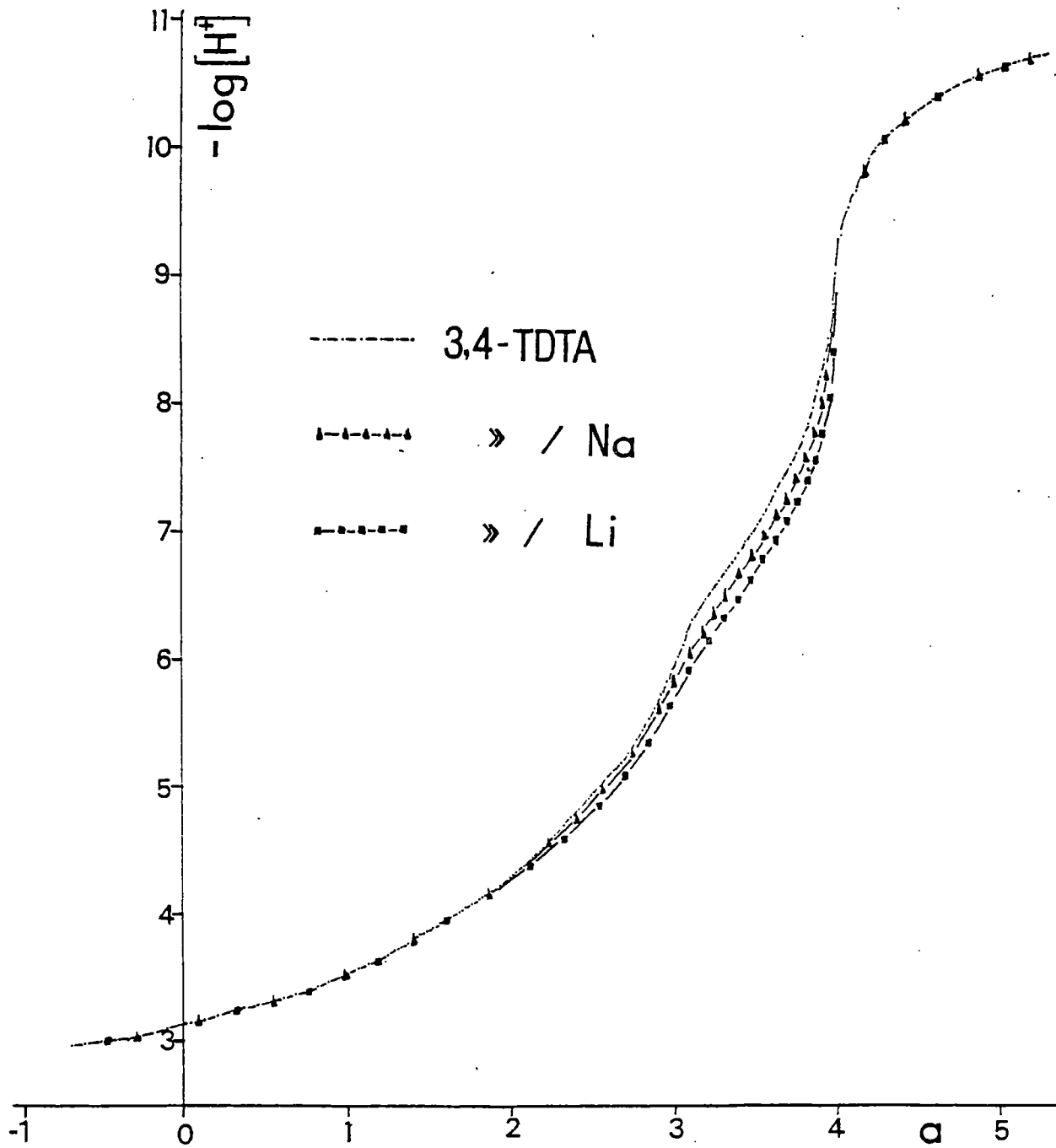


FIG. III.3 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINOS (R = 1/15)

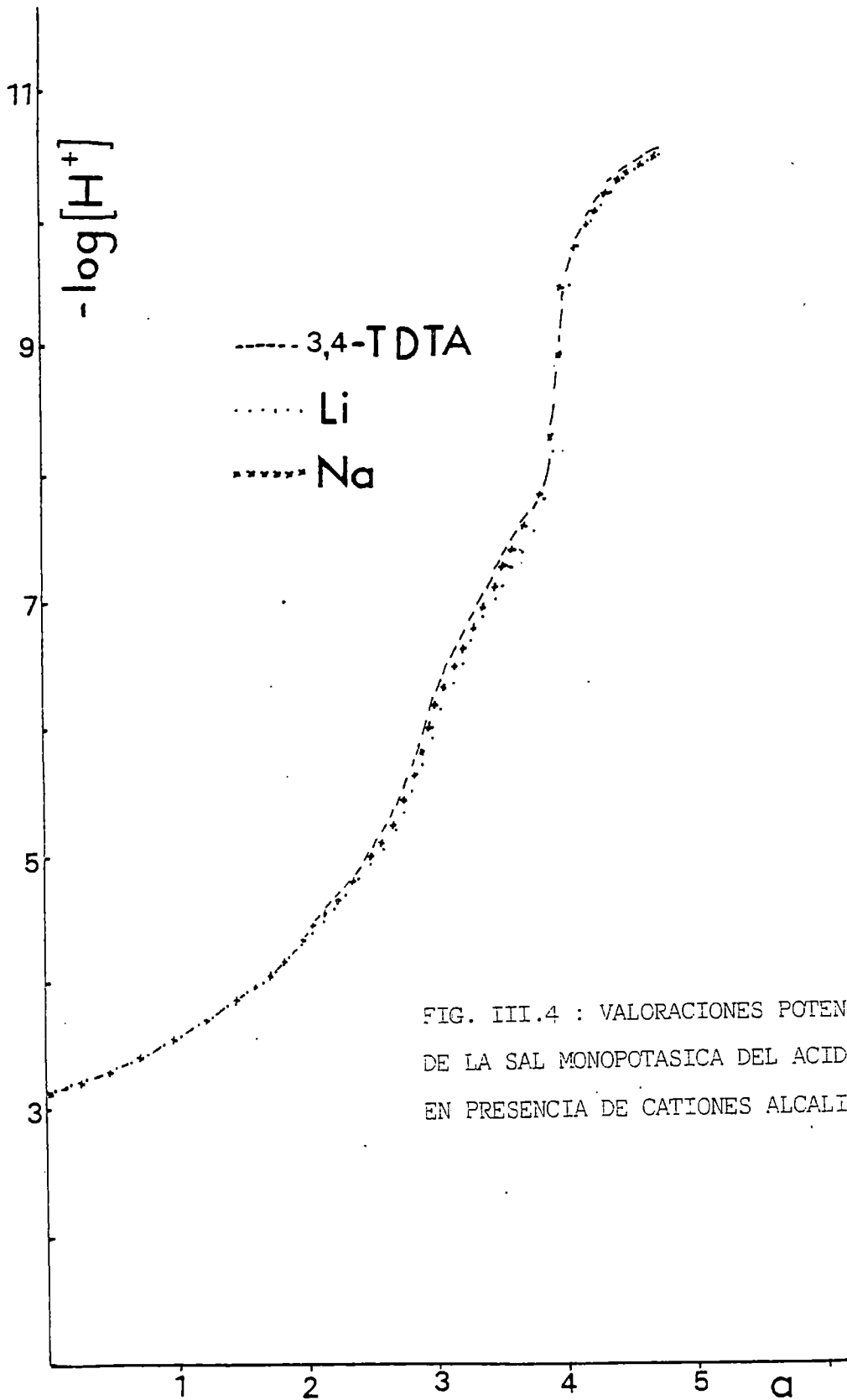
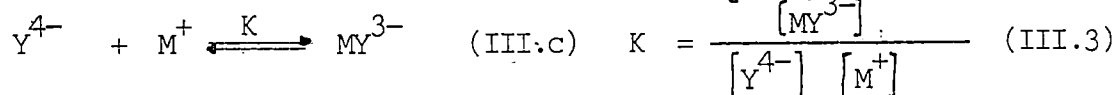
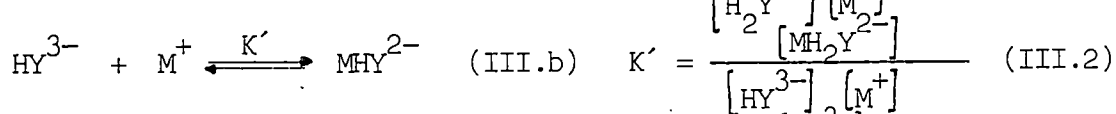
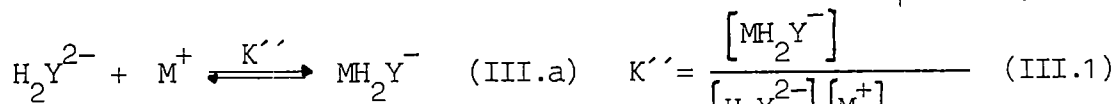


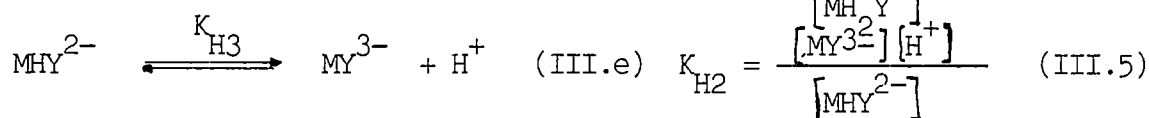
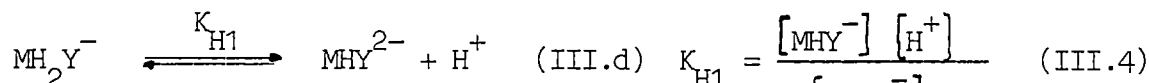
FIG. III.4 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINOS (R = 1/1).

de un ácido en presencia de un catión metálico, pone de manifiesto la formación de partículas complejas. En las gráficas III.1 y III.3, se observan pequeñas deformaciones de las curvas, en presencia de cationes, cuando se comparan con las de los ácidos sólo; en el caso del o-FDTA, a partir de $a=1$ en adelante para Li^+ y Na^+ y a partir de $a=2$ en adelante, para el K^+ , y en el caso del ácido 3,4-TDTA, a partir de $a=2$ en adelante. Estas deformaciones, se observan asimismo en las curvas potenciométricas en la relación 1/1 para ambos ácidos (gráficas III.2 y III.4) y siguen el orden $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, de acuerdo con lo esperado, teniendo en cuenta, la disminución de la relación carga/radio, a medida que se desciende en la Tabla Periódica.

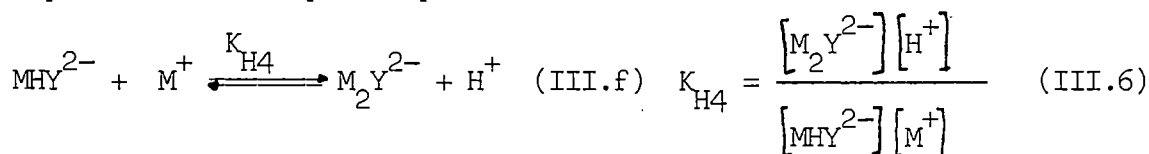
De acuerdo con lo anterior, y dado que los agentes complejantes, o-FDTA y 3,4-TDTA son hexadentados, mientras que los cationes alcalinos presentan número de coordinación probable de 4 en el Li^+ y de 6 en el Na^+ y el K^+ (16), por lo que de manera análoga al EDTA, sólo el complejo en la relación 1/1 necesita ser considerado, la deformación en las curvas potenciométricas, queda explicada mediante la formación de los siguientes complejos (el hecho de que se observe un hombro en $a=3$ y un salto apreciable en $a=4$, indica que en todos los casos se ha seguido potenciométricamente, la valoración de las cuatro acideces que presentan los dos ácidos, por lo que podemos representar a ambos ligandos como ácidos tetrabásicos del tipo H_4Y):



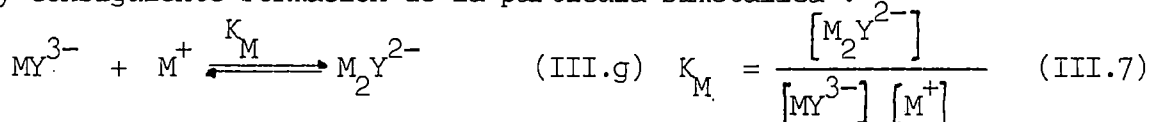
Además, podemos definir las correspondientes constantes de ionización de los complejos ácidos, según los siguientes equilibrios :



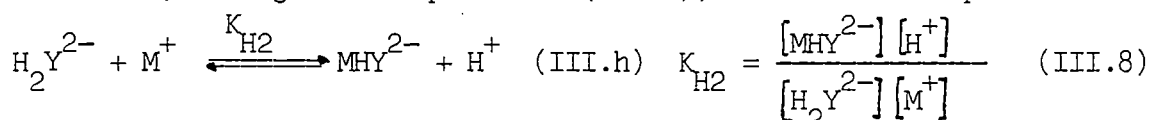
En el caso de las curvas con exceso de metal, puede producirse, especialmente entre $a=3$ y $a=4$, un descenso suplementario del pH, debido al desplazamiento del protón por el catión metálico :



y consiguiente formación de la partícula bimetálica :



Si como ocurre con el ácido 3,4-TDTA, la complejación comienza a partir de $a=2$, en lugar del equilibrio (III.d), se tendrá el equilibrio :



Los cálculos de las constantes de formación de los complejos y de las constantes de ionización de los complejos ácidos, puede efectuarse a partir de las valoraciones potenciométricas en las relaciones 1/1 y 1/15, por un procedimiento similar al seguido por Schwarzenbach (17), y que en nuestro Departamento hemos aplicado al caso de otros tetraácidos, p-FDTA (18), 2,5-TDTA (19), m-FDTA (20) y 2,4-TDTA (21). Para ello, debemos calcular primero, la constante de estabilidad, K' , del complejo diácido, MH_2Y^- . Así, en las curvas de valoración potenciométricas en la relación 1/15, podemos suponer que la concentración de M^+ libre en solución, es prácticamente constante. Despreciando la posible existencia de la partícula bimetálica, M_2Y^{2-} , la concentración total de ácido y el principio de electroneutralidad, vendrán dados por las siguientes ecuaciones :

$$C_A = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] + [MH_2Y^-] + [MHY^{2-}] + [MY^{3-}] \quad (\text{III.9})$$

$$aC_A + h' = [H_3Y^-] + 2[H_2Y^{2-}] + 3[HY^{3-}] + 4[Y^{4-}] + 2[MH_2Y^-] + 3[MHY^{2-}] + 4[MY^{3-}] \quad (\text{III.10})$$

y teniendo en cuenta, las siguientes definiciones :

$$E = C_A / (aC_A + h') ; \quad \beta_4 = h^4 / K_1 K_2 K_3 K_4 ; \quad \beta_3 = h^3 / K_2 K_3 K_4 ; \quad \beta_2 = h^2 / K_3 K_4 ;$$

$$\beta_1 = h / K_4 ; \quad \beta = 1 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 ; \quad \gamma = \beta_3 + 2\beta_2 + 3\beta_1 + 4 ;$$

se llega finalmente a la expresión :

$$K [M^+] (1 - 4 E) + K' [M^+] \beta_1 (1 - 3 E) + K'' [M^+] \beta_2 (1 - 2 E) = E \gamma - \beta \quad , (\text{III.11})$$

que se puede resolver gráficamente, ya que las intersecciones con los ejes coordenados cartesianos, son :

$$X = \frac{E \gamma - \beta}{[M^+] (1 - 4 E)} \quad (\text{III.12})$$

$$Y = \frac{E \gamma - \beta}{[M^+] (1 - 3 E) \beta_1} \quad (\text{III.13})$$

$$Z = \frac{E \gamma - \beta}{[M^+] (1 - 2 E) \beta_2} \quad (\text{III.14})$$

El haz de planos, se cortará en un punto (X_0, Y_0, Z_0) , para el que se verifica :

$$X_0 = K ; \quad Y_0 = K' ; \quad Z_0 = K'' .$$

Como quiera que entre $a=1$ y $a=2$, prácticamente no existe la especie neutra, MY^{2-} , la representación gráfica de Y frente a Z, nos dará un haz de rectas donde el punto de intersección sirve para obtener el valor de K' y K'' . A partir de $a=2$, se puede prescindir de la existencia de la especie diácida, MH_2Y^- , por lo que la representación gráfica de Y frente a X corresponde al haz de rectas cuyo punto de intersección nos da los valores correspondientes a las constantes, K' y K . Los valores de K' , que corresponden a la especie puente, MHY^{2-} ,

varían ligeramente en uno u otro caso, por lo que damos el valor medio, como valor más probable. En las tablas III.10, III.11, III.12, III.13, se exponen los valores de X, Y, Z, encontrados y en las gráficas III.5 (a), III.6(a), III.7(a), III.8(a), III.9(a) y III.10(a), se representan los haces de rectas para los ácidos, en presencia de Li^+ y Na^+ . Este método puede mejorarse, al considerar las inversas, $1/X$, $1/Y$ y $1/Z$ (figuras III.5 (b), III.6 (b), III.7 (b), III.8(b), III.9 (b) y III.10 (b)). La representación gráfica de $1/Y$ frente a $1/Z$, corresponde a una recta de ecuación :

$$1/Z = 1/K'' - K/K'' \cdot Y \quad (\text{III.13})$$

escogiendo la mejor recta por mínimos cuadrados, corresponde una ordenada en el origen, $b=1/K''$; y pendiente, $m=-K/K''$, siendo r, el coeficiente de regresión de la recta. Para las inversas, $1/X$ e $1/Y$, se tendrá :

$$1/Y = 1/K' - K/K' \cdot X \quad (\text{III.14})$$

donde, la ordenada en el origen, será, $b=1/K'$; y la pendiente, $m=-K/K'$. En el presente trabajo, daremos los valores obtenidos por este último procedimiento, al mismo tiempo que representamos gráficamente los haces de rectas, como comprobación del cumplimiento de las ecuaciones y el intervalo de las mismas. En la tabla III.14, se exponen los valores de X, que nos permiten calcular el valor de K para el catión K^+ , mediante un método algebraico.

Los valores obtenidos, se exponen a continuación :

ACIDO o-FDTA

<u>Li</u>	$\left\{ \begin{array}{l} a= 1,718-2,162 \\ b= 4,8292 \cdot 10^{-2} \\ m= - 4,2617 \cdot 10^0 \\ r= - 9,9223 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$	$K'' = 2,09 \cdot 10^1$	$; \log K'' = 1,32$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \log K'_{med.} = 1,84$
		$K' = 8,91 \cdot 10^1$	$; \log K' = 1,95$	
	$\left\{ \begin{array}{l} a= 2,844-3,225 \\ b= 1,9639 \cdot 10^{-2} \\ m= - 4,8354 \cdot 10^0 \\ r= - 9,9487 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$	$K' = 5,62 \cdot 10^1$	$; \log K' = 1,75$	
		$K = 2,45 \cdot 10^2$	$; \log K = 2,39$	
<u>Na</u>	$\left\{ \begin{array}{l} a= 1,732-2,201 \\ b= 1,3507 \cdot 10^{-1} \\ m= -3,9772 \cdot 10^0 \\ r= -9,8626 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$	$K'' = 7,41 \cdot 10^0$	$; \log K'' = 0,87$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \log K'_{med.} = 1,37$
		$K' = 2,95 \cdot 10^1$	$; \log K' = 1,47$	
	$\left\{ \begin{array}{l} a= 2,792-3,009 \\ b= 5,7942 \cdot 10^{-2} \\ m= - 1,9071 \cdot 10^0 \\ r= - 9,8695 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$	$K' = 1,74 \cdot 10^1$	$; \log K' = 1,24$	
		$K = 3,31 \cdot 10^1$	$; \log K = 1,52$	
<u>K</u>	$a= 3,005-3,279$	$K = 1,90 \cdot 10^0$	$; \log K = 0,28$	

ACIDO 3,4-TDTA

<u>Li</u>	$\left\{ \begin{array}{l} a= 2,744-3,296 \\ b= 8,3536 \cdot 10^{-2} \\ m= - 1,0624 \cdot 10^0 \\ r= - 9,7730 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$	$K' = 1,26 \cdot 10^1$	$; \log K' = 1,10$	
		$K = 2,14 \cdot 10^2$	$; \log K = 2,33$	
<u>Na</u>	$\left\{ \begin{array}{l} a= 2,746-3,324 \\ b= 3,4075 \cdot 10^{-2} \\ m= - 7,2270 \cdot 10^0 \\ r= - 9,9863 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$	$K' = 7,41 \cdot 10^0$	$; \log K' = 0,87$	
		$K = 2,95 \cdot 10^1$	$; \log K = 1,47$	

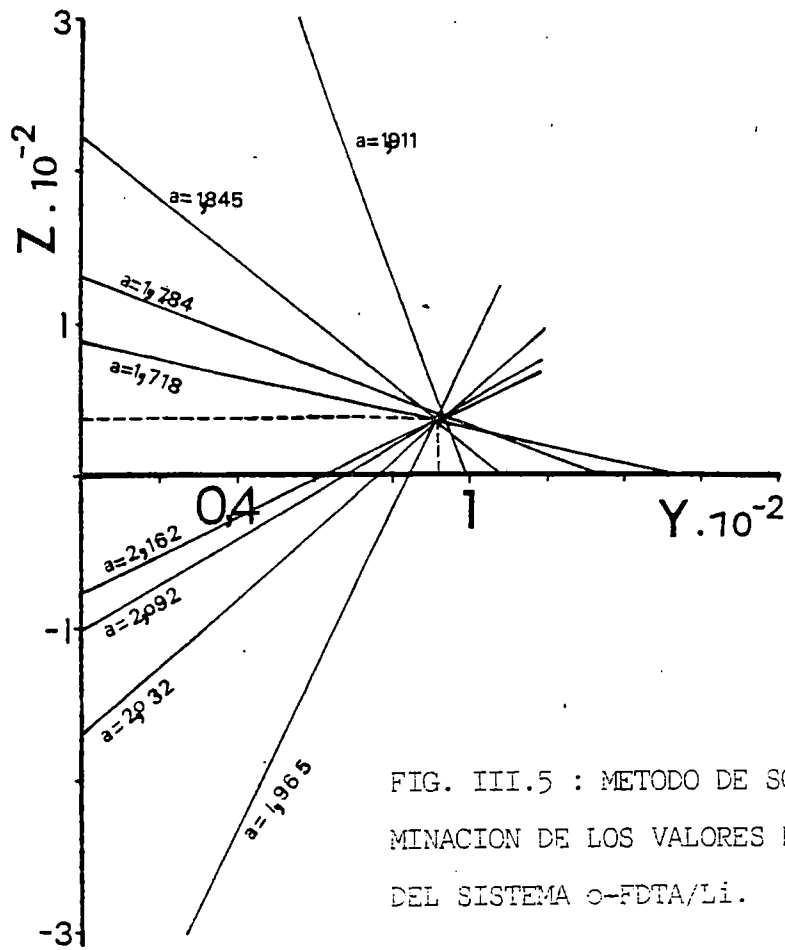
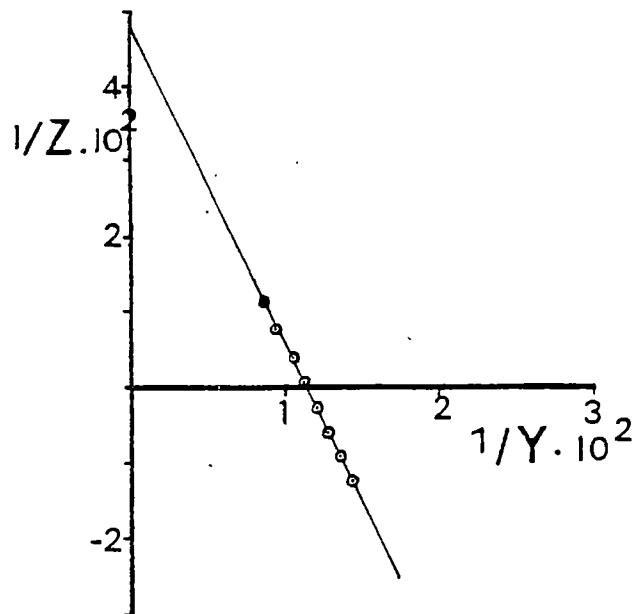


FIG. III.5 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K'' Y K' DEL SISTEMA $\text{O}-\text{FDTA}/\text{Li}$.



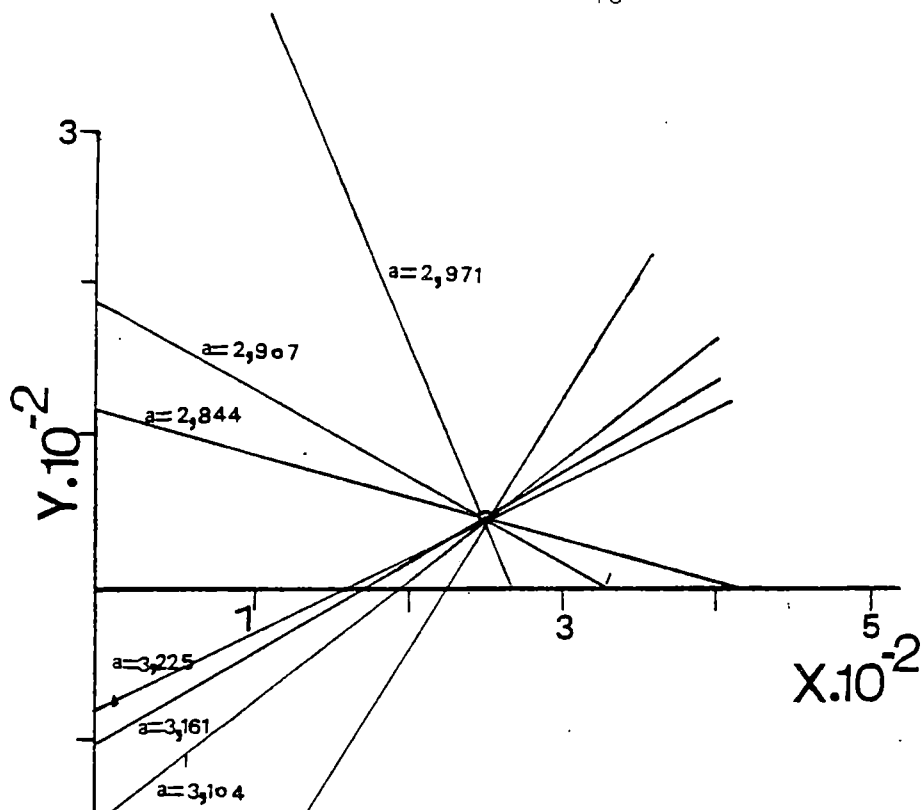
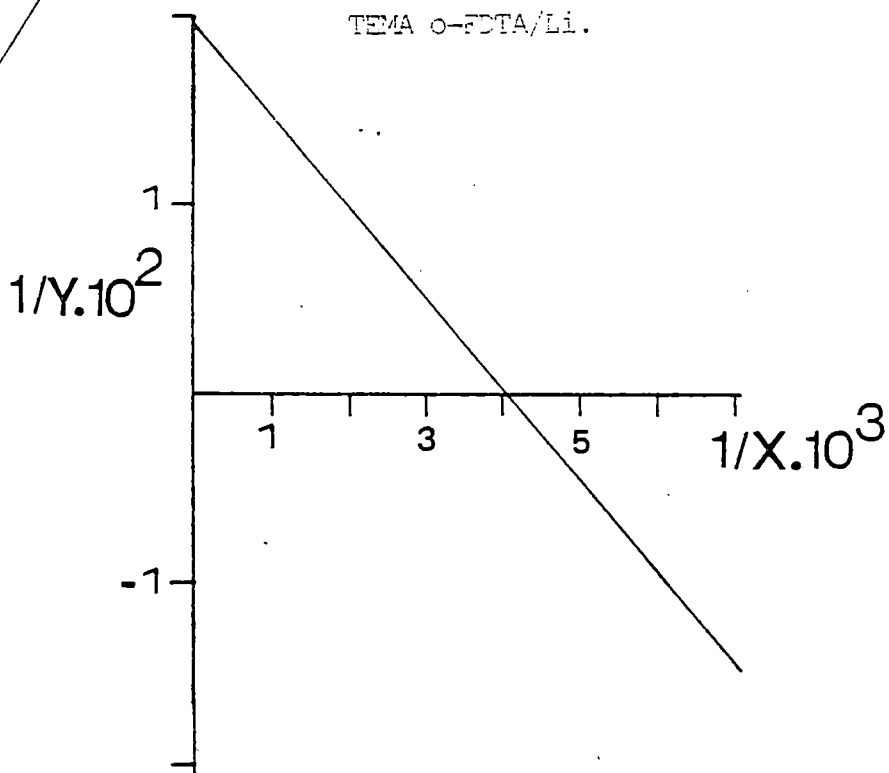


FIG. III.6 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA o-FDTA/Li.



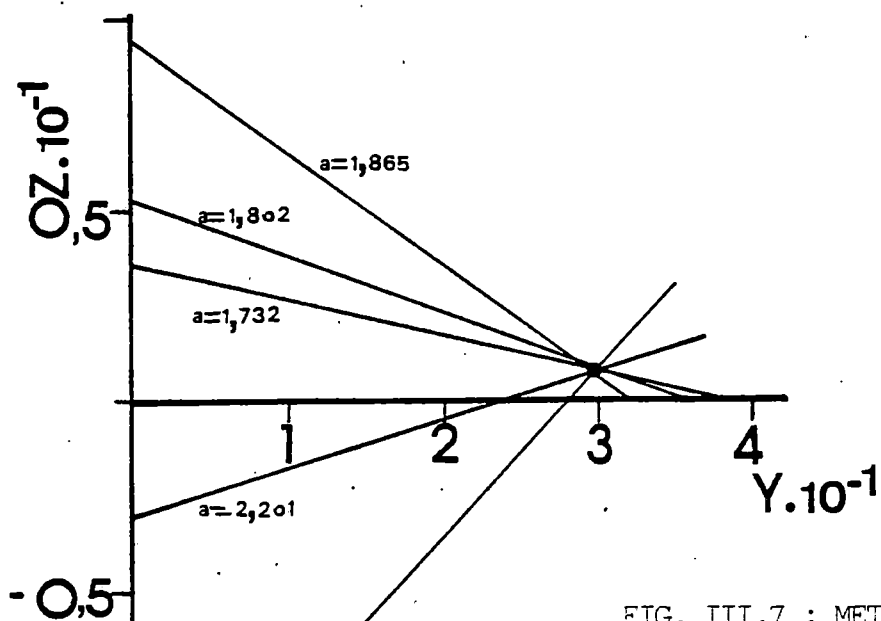
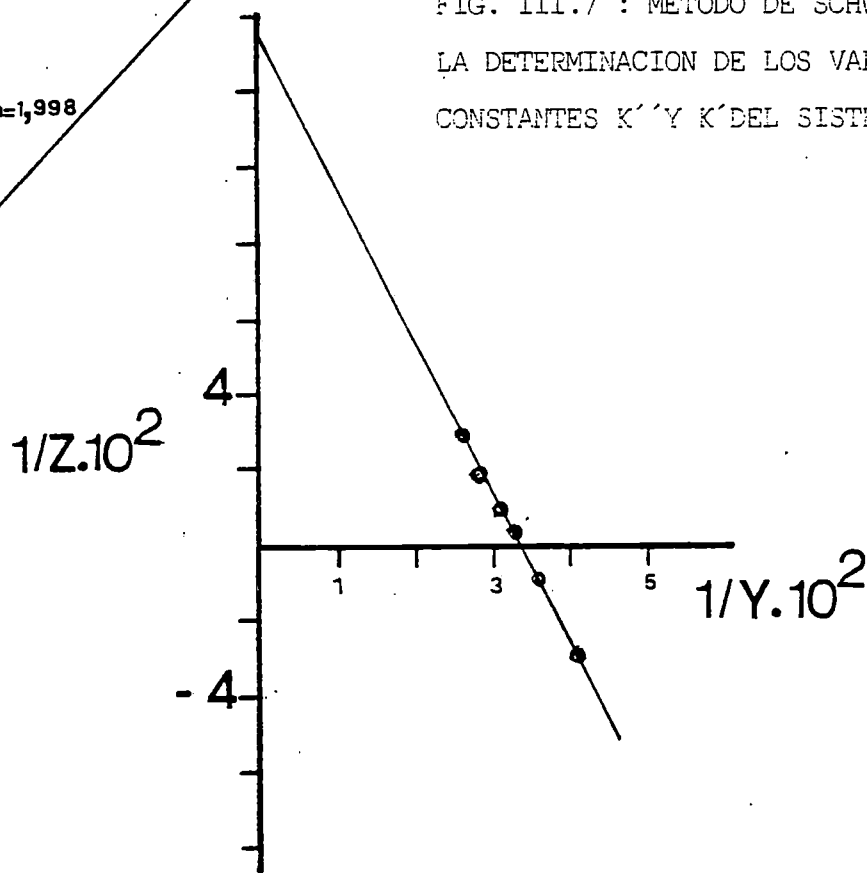


FIG. III.7 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K' Y K' DEL SISTEMA o- β DTA/Na.



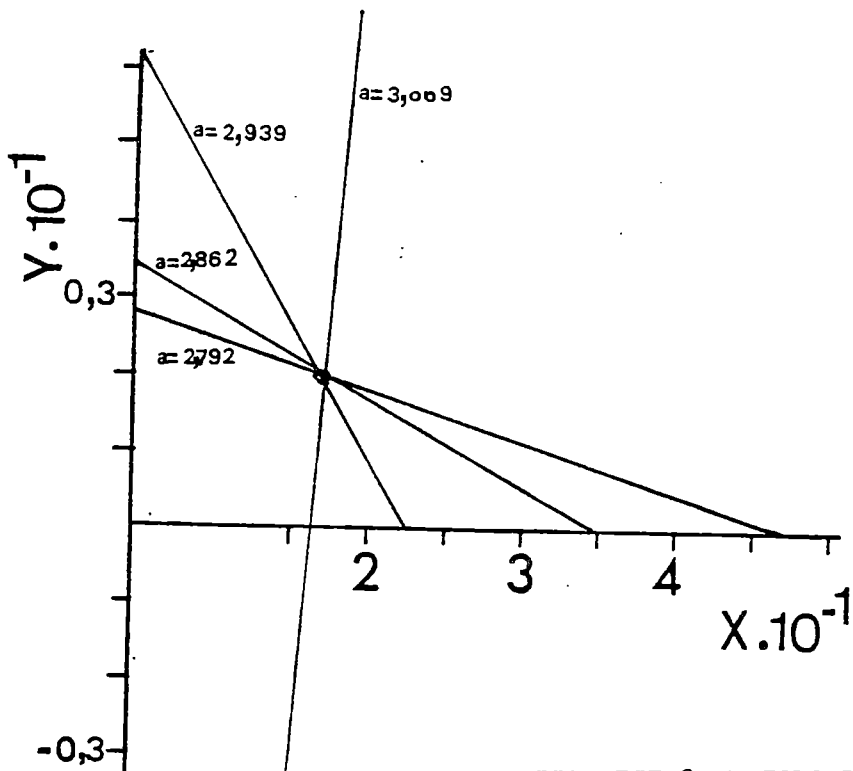


FIG. III.8: METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA o-FDTA/Na.

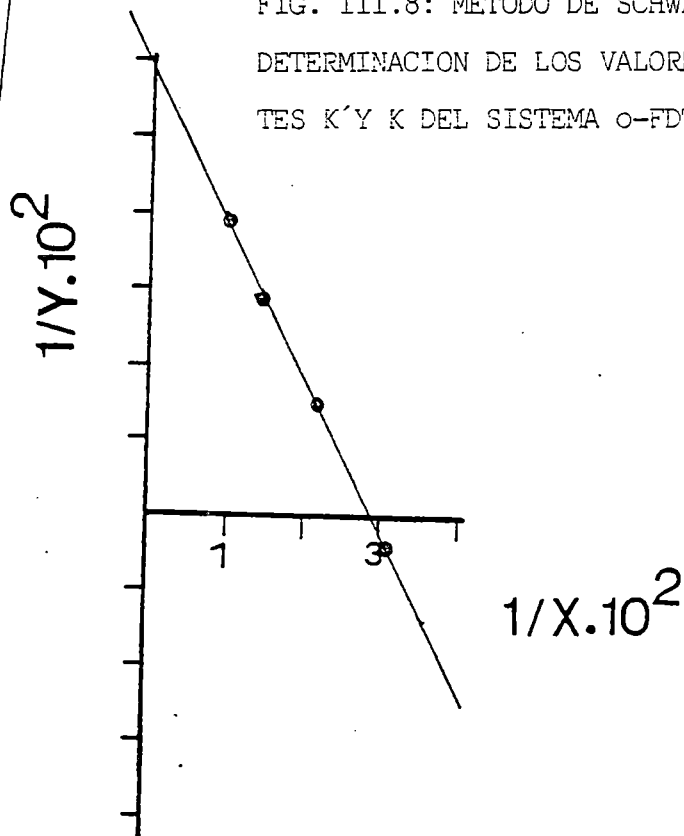


FIG. III.9: METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Li.

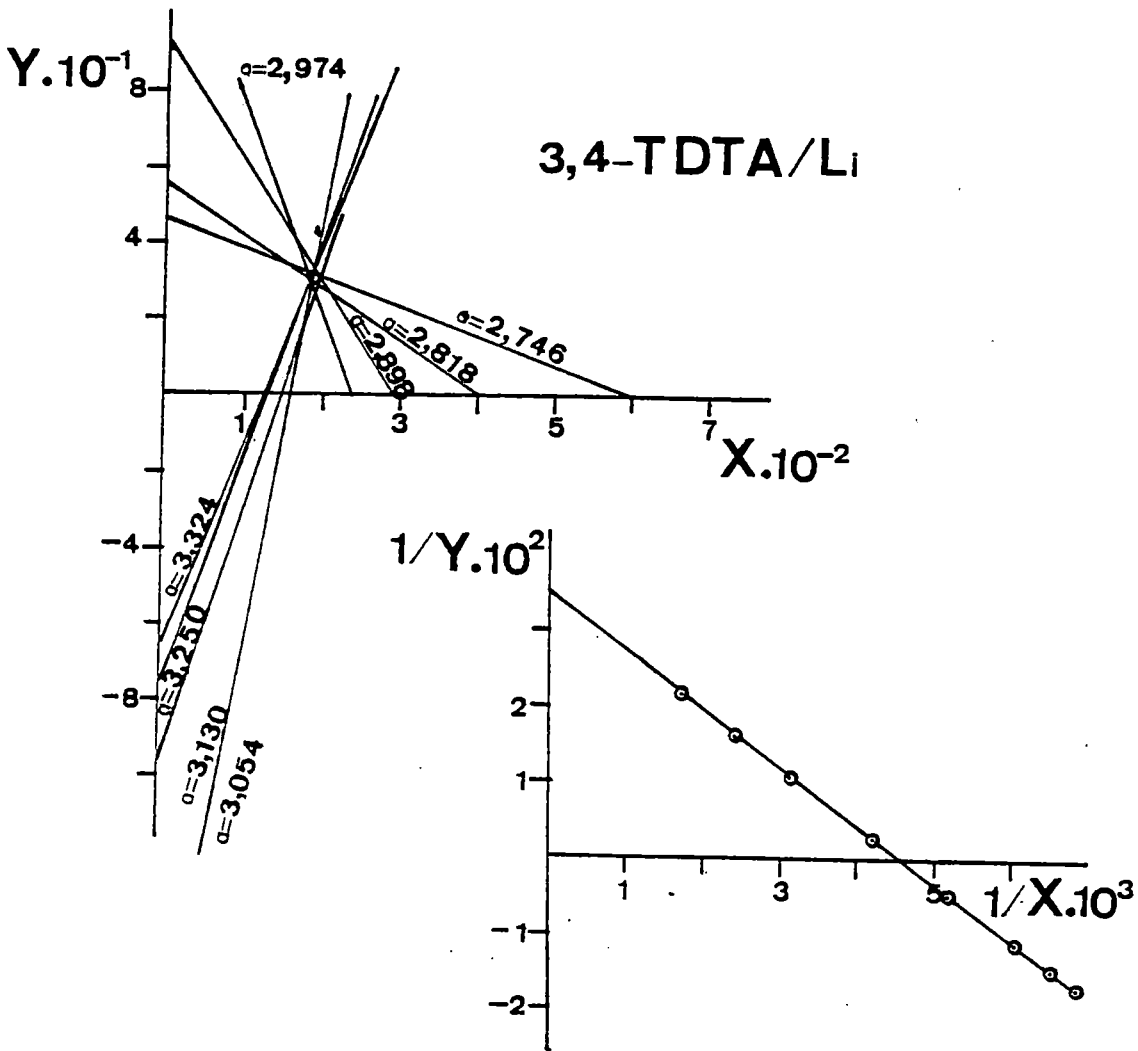
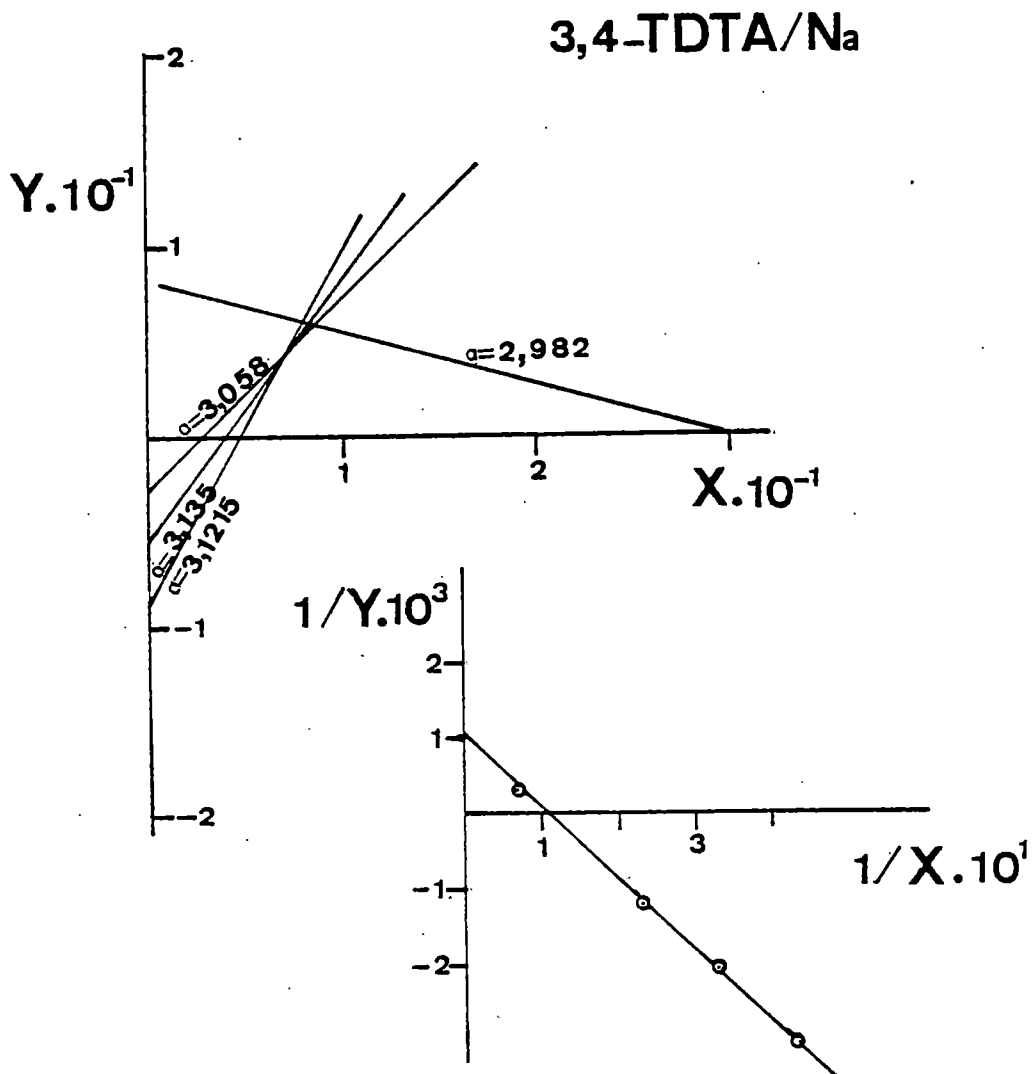


FIG. III.10 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K'Y K DEL SISTEMA o-FDTA/Na.



Los valores de $\log K'$ y $\log K$ serán ligeramente superiores a los reales; si la partícula bimetálica, M_2Y^{2-} , se forma en cierta extensión. Una vez calculada K' ; para hallar el resto de las constantes de ionización y formación definidas anteriormente, aplicamos un método algebraico, teniendo en cuenta, las valoraciones potenciométricas en las relaciones 1/1 y 1/15. Para ello, y dado que entre $a=3$ y $a=4$, se producirá además de la ionización de la partícula HY^{3-} , los equilibrios (III.e) y (III.f), podemos definir las constantes de acidez aparentes, K'_3 y K'_4 , de acuerdo con las siguientes expresiones :

$$K'_3 = \frac{([HY^{3-}] + [MHY^{2-}]) [H^+]}{([H_2Y^{2-}] + [MH_2Y^-])} \quad (III.17)$$

$$K'_4 = \frac{([Y^{4-}] + [MY^{3-}] + [M_2Y^{2-}]) [H^+]}{([HY^{3-}] + [MHY^{2-}])} \quad (III.18)$$

Si no se presenta el complejo diácido, la expresión de K'_3 , será:

$$K'_3 = \frac{([HY^{3-}] + [MHY^{2-}]) [H^+]}{[H_2Y^{2-}]} \quad (III.19)$$

siendo análogo el significado de K'_4 . De las curvas potenciométricas en la relación 1/15, podemos calcular K'_3 y K'_4 , de manera análoga al cálculo de K_3 y K_4 . Los datos necesarios para ello, se encuentran en las tablas III.15, III.16, III.17 y III.18, y en las gráficas III.11(a), III.12(a), III.13(a), III.14(a), III.15, III.16, III.17 y III.18, los resultados obtenidos por los métodos gráficos de Schwarzenbach (14) y Bjerrum (24) (25), respectivamente. Las representaciones de las inversas, $1/X$ e $1/Y$, se encuentran en las gráficas III.11(b), III.12(b), III.13(b) y III.14(b). Los valores de $-\log K'_3$ y $-\log K'_4$, encontrados, se exponen a continuación :

		<u>Li</u>	<u>Na</u>
- log K' ₃	Acido o-FDTA	4,77	4,87
	Acido 3,4-TDTA	4,79	4,87
- log K' ₄	Acido o-FDTA	6,26	6,62
	Acido 3,4-TDTA	6,62	7,02

Teniendo en cuenta las ecuaciones que definen K_3 , K'' y K_M y considerando la $[M^+]$ libre en solución, prácticamente constante, como ocurre en las valoraciones potenciométricas en la relación 1/15, se deduce finalmente, la siguiente expresión para K_{H1} :

$$K_{H1} = \left(1 + \frac{1}{C_M K''} \right) \cdot \left(K'_3 - \frac{K_3}{1 + C_M K''} \right) \quad (\text{III.20})$$

que permite calcular K_{H1} , si se conocen K'_3 , K_3 y K'' . Además, como el equilibrio (III.h) es el resultado de la suma de los equilibrios (III.a) y (III.d) menos el equilibrio corresponden a la definición de K_3 , se tendrá, para K' , la siguiente expresión :

$$K' = \frac{K_{H1} K''}{K_3} \quad (\text{III.21})$$

En el caso de que K'_3 , venga definida por la expresión (III.19), se tendrá :

$$K_{H2} = \frac{K'_3 - K_3}{C_M} \quad (\text{III.22})$$

y :

$$K' = \frac{K_{H2}}{K_3} \quad (\text{III.23})$$

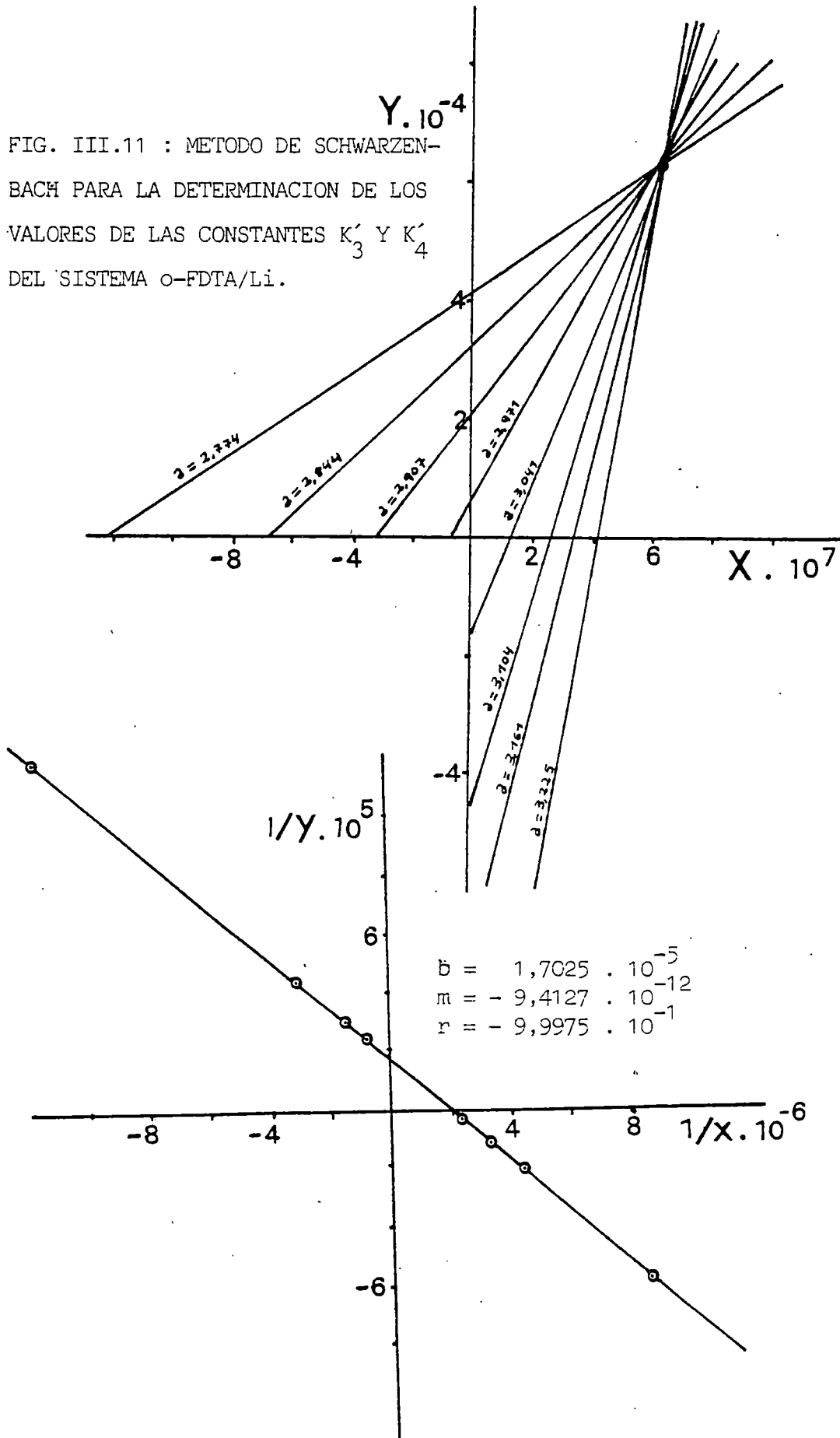
Comparando las expresiones (III.21) y (III.23), se tiene :

$$K_{H2} = K_{H1} K'' \quad (\text{III.24})$$

Además, podemos definir :

$$K_K = K_{H3} + C_M K_{H4} = \left(1 + \frac{1}{C_M K'} \right) \left(K'_4 - \frac{K_4}{1 + C_M K'} \right) \quad (\text{III.25})$$

FIG. III.11 : METODO DE SCHWARZEN-
BACH PARA LA DETERMINACION DE LOS
VALORES DE LAS CONSTANTES K'_3 Y K'_4
DEL SISTEMA o-FDTA/Li.



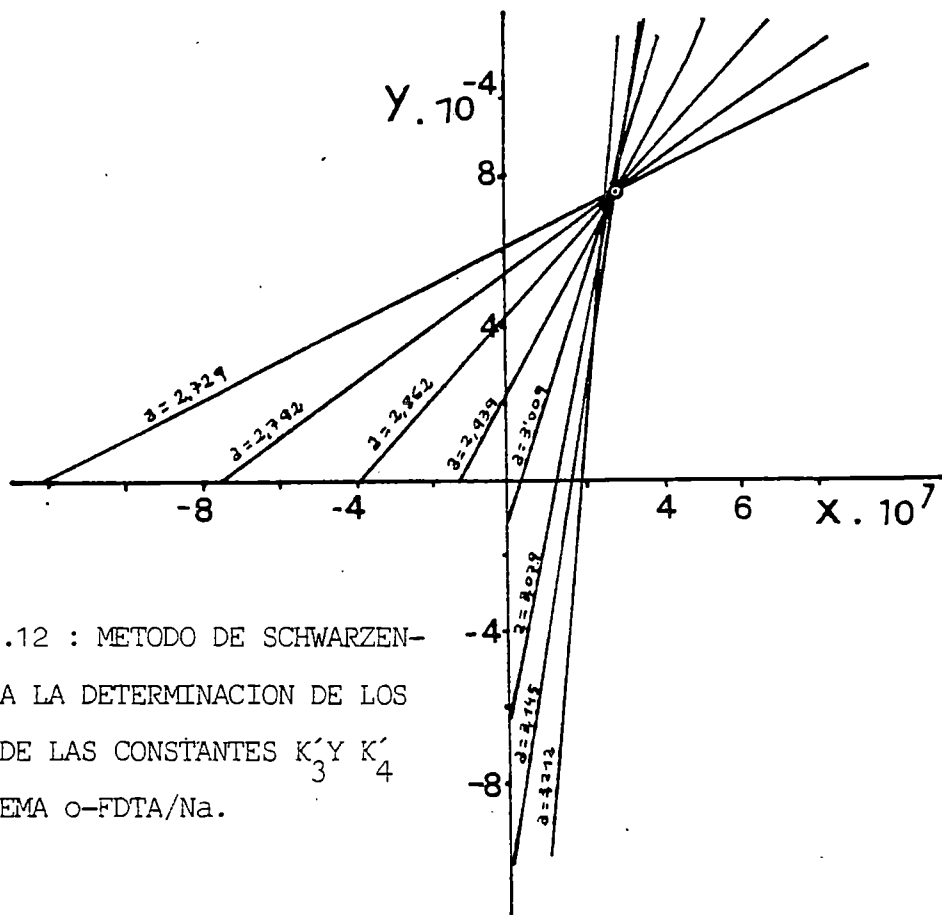
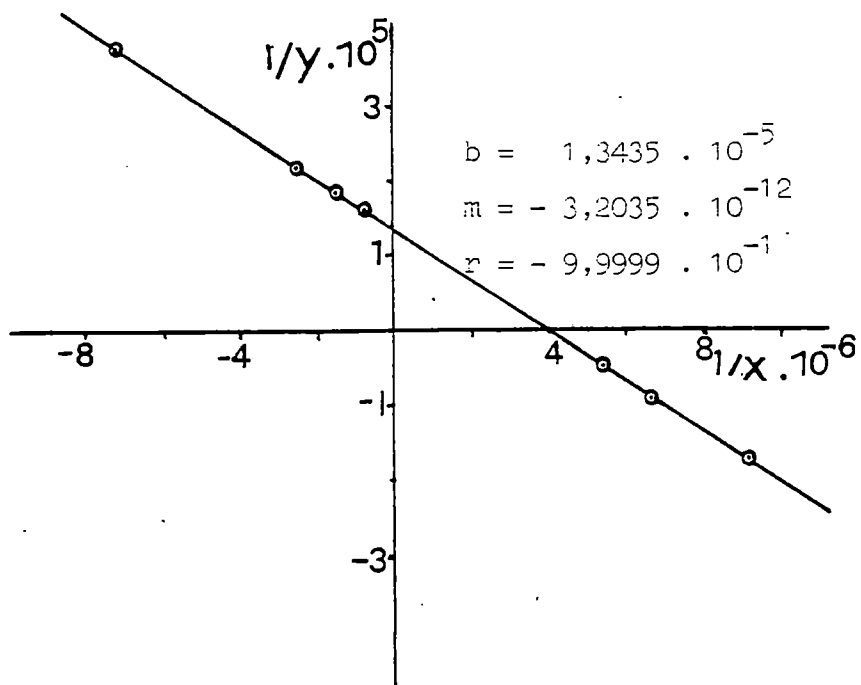


FIG. III.12 : METODO DE SCHWARZENBACH' PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K_3' Y K_4' DEL SISTEMA o-FDTA/Na.



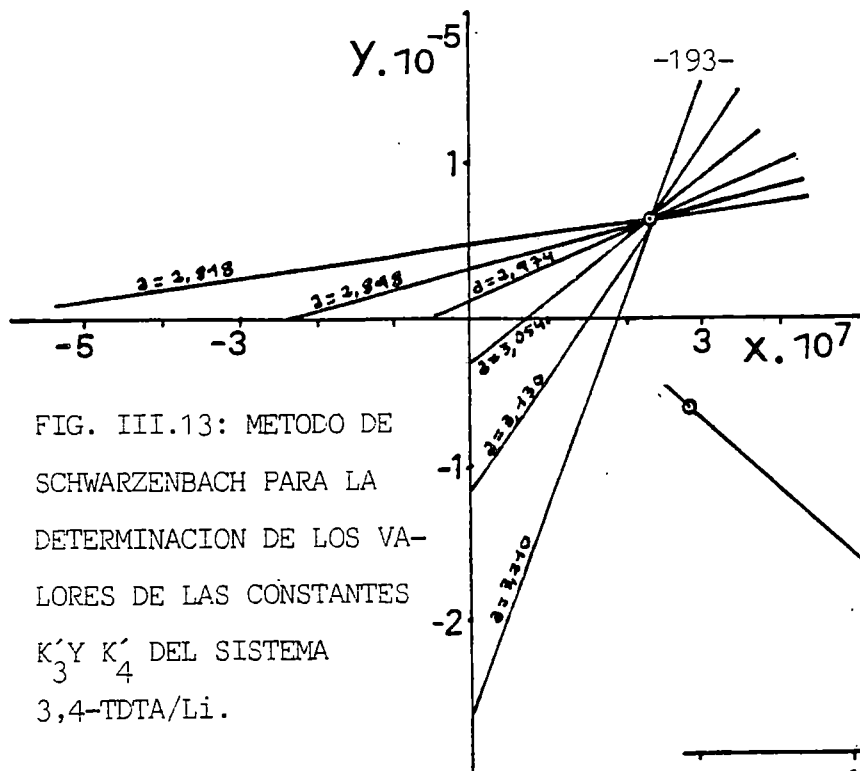


FIG. III.13: METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K_3 Y K_4 DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Li.

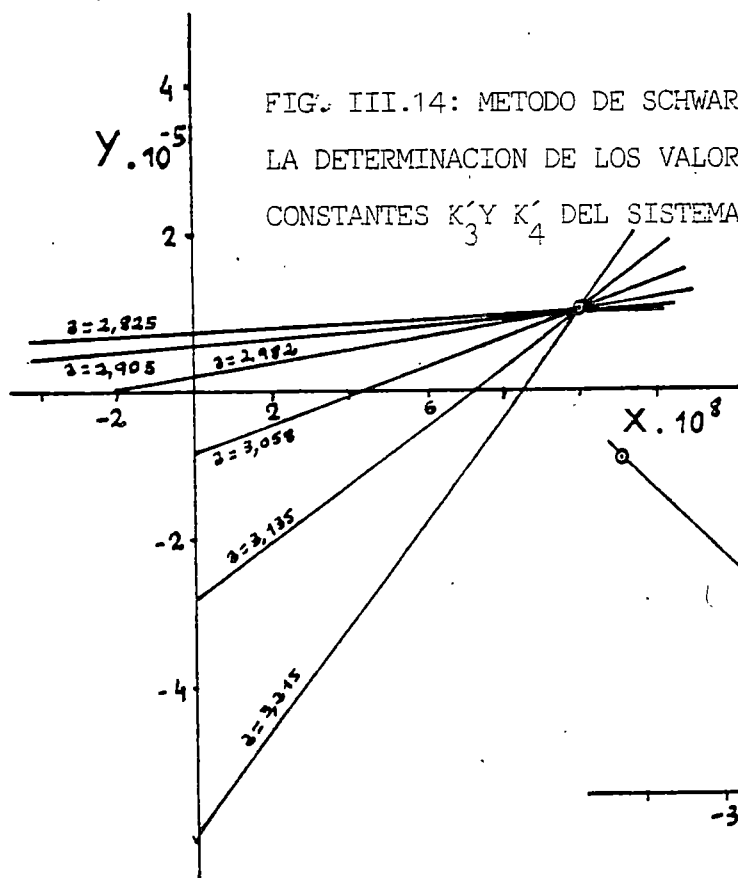
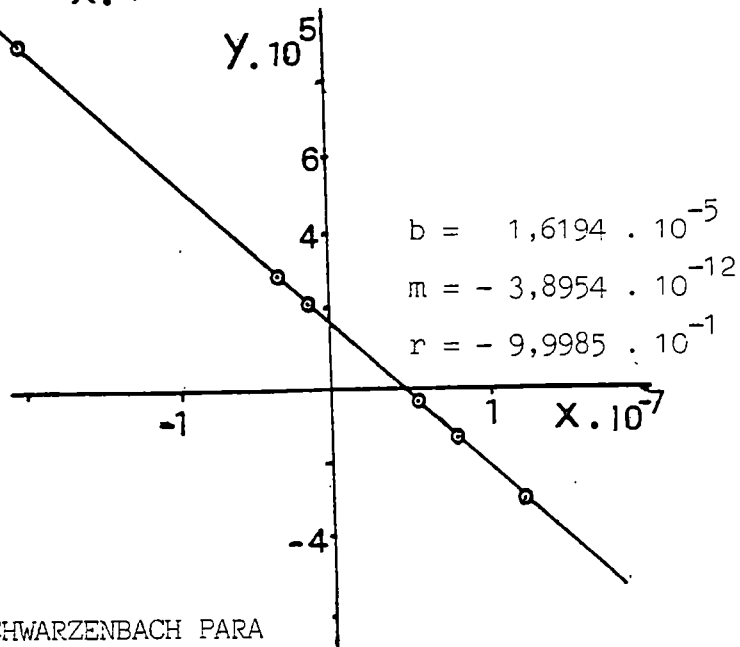
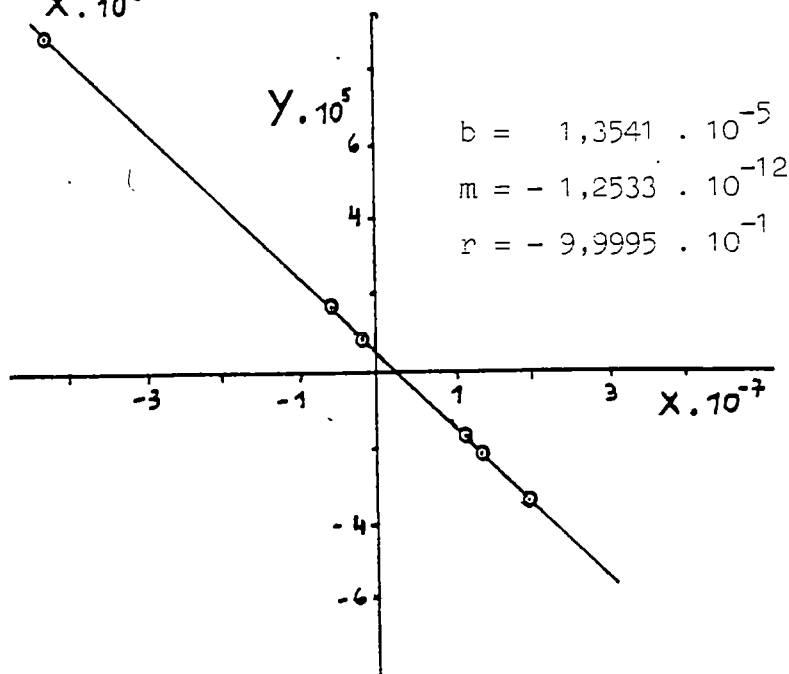
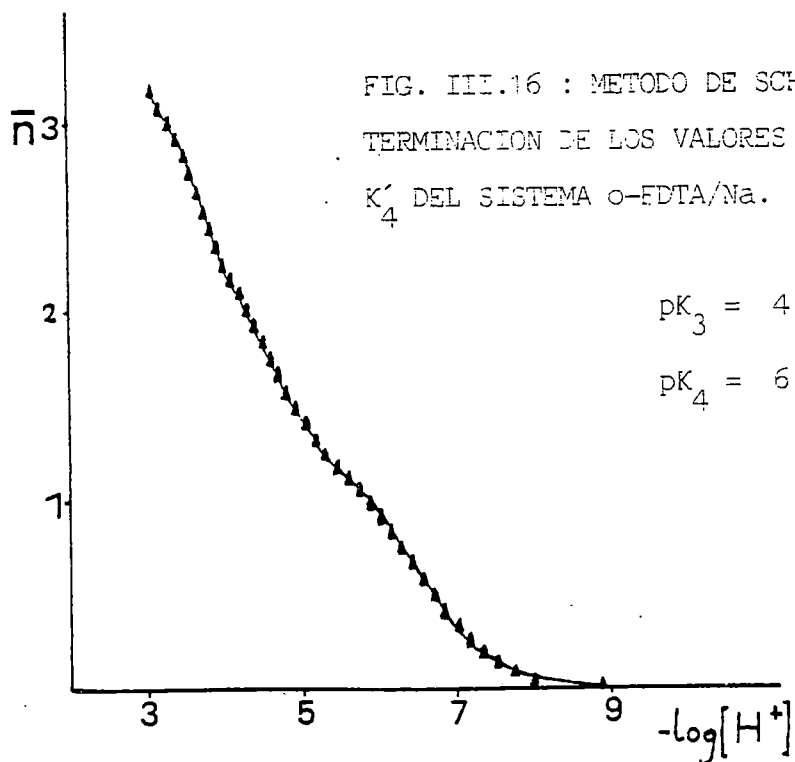
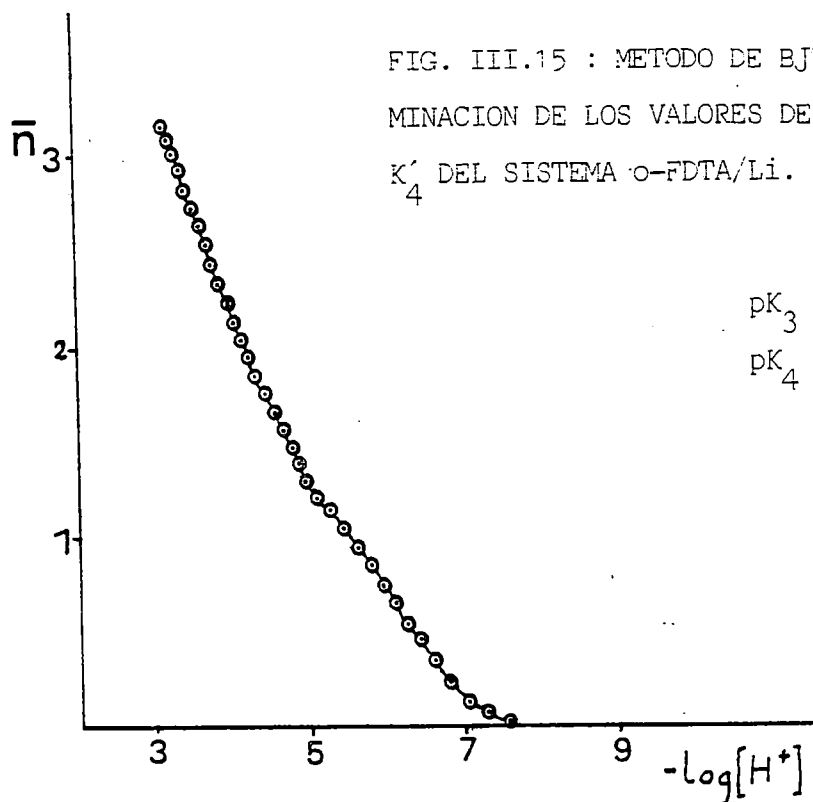
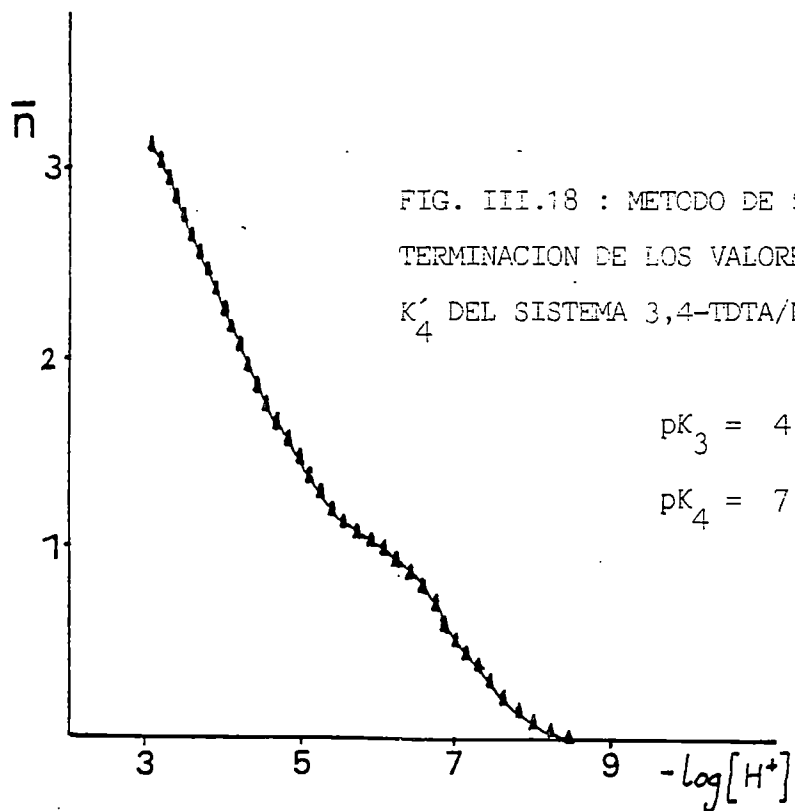
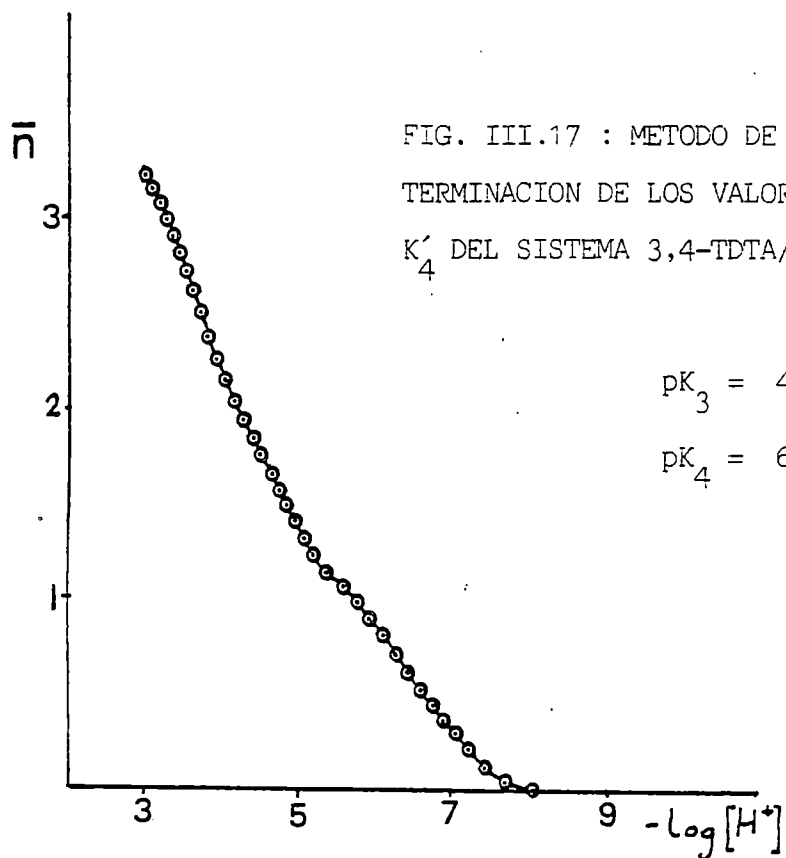


FIG. III.14: METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES K_3 Y K_4 DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Na.







donde K_K es una magnitud compuesta, función de K_{H3} y K_{H4} .

En las valoraciones potenciométricas en la relación 1/1, donde $C_M = C_A$, se puede prescindir de los equilibrios (III.f) y (III.g), con lo que para valores de a mayores que 3, es posible calcular K_{H3} . Teniendo en cuenta, las definiciones de K_3 , K_4 y K' , y las ecuaciones de balance de materia para las concentraciones totales de ácido y metal, y el principio de electroneutralidad de la solución :

$$C_A = [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] + [MHY^{2-}] + [MY^{2-}] \quad (III.26)$$

$$C_M = C_A = [MY^{3-}] + [MHY^{2-}] + [M^{+}] \quad (III.27)$$

$$(a - 2) C_A + [H^{+}] - [OH^{-}] = [HY^{3-}] + [MHY^{2-}] + 2 [Y^{4-}] + 2 [MY^{3-}] \quad (III.28)$$

con lo que se deduce para K_{H3} :

$$K_{H3} = \frac{E / Y^{4-} + ([H^{+}]^2 / K_3 K_4 - 1)}{\frac{K'}{K_4} U [Y^{4-}]} \quad (III.29)$$

siendo :

$$E = (a - 3) C_A + [H^{+}] - [OH^{-}] ; \quad U = \frac{[H^{+}]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^{+}]}{K_4} + 1$$

Si consideramos que $[Y^{4-}]$, concentración de ligando libre en solución, en cada punto de la valoración, viene dado por la expresión :

$$[Y^{4-}] = \frac{(B^2 + 4 A C)^{\frac{1}{2}} - B}{2 A} \quad (III.30)$$

donde se definen :

$$A = \frac{K'}{K_4} U [H^{+}] ; \quad B = \frac{2[H^{+}]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^{+}]}{K_4} ; \quad C = (4 - a) C_A - [H^{+}] + [OH^{-}] ,$$

obtendremos para cada valor de a , un valor para K_{H3} , de acuerdo con la expresión (III.29). Finalmente, comparando los equilibrios respectivos, tendremos para el valor de K , la expresión :

$$K = \frac{K_{H3} K'}{K_4} \quad (III.31)$$

y los valores de K_{H4} y K_M , vendrán dados por las expresiones :

$$K_{H4} = \frac{K_K K_{H3}}{C_M} \quad \text{(III.32)}$$

$$K_M = \frac{K_{H4}}{K_{H3}} \quad \text{(III.33)}$$

Los valores encontrados, se exponen a continuación :

		$-\log K_{H1}$	$-\log K_{H2}$	$\log K'$	$-\log K_K = -\log K_{H3}$	$\log K$
Li	o-FDTA	4,44	3,12	1,81	6,34	2,39
	3,4-TDTA	—	3,49	1,43	6,16	2,31
Na	o-FDTA	4,50	3,63	1,31	6,41	1,60
	3,4-TDTA	—	3,97	0,95	6,71	1,43

Se encuentra que los valores de $-\log K_{H3}$ son prácticamente iguales o muy ligeramente superiores a los de $-\log K_K$, lo que indica la no formación en los casos anteriores de la partícula bimetálica, M_2Y^{2-} , ni a partir del complejo monoácido, MHY^{2-} , ni del neutro, MY^{3-} (valores de $-\log K_{H4} \cong \log K_M \cong 0$). Como consecuencia de ello, los valores de $\log K'$ y $\log K$ encontrados, son prácticamente análogos a los obtenidos de las valoraciones potenciométricas en la relación 1/15.

III.4: DISCUSION : COMPARACION CON OTROS AGENTES COMPLEJANTES

Se observa, que a pesar de que los valores para el ácido 3,4-TDTA son necesariamente aproximados, dada la presencia del catión K^+ al emplear la sal monopotásica, el orden de los valores obtenidos es prácticamente el mismo, que para el ácido o-FDTA. Los valores ligeramente menores para el ácido 3,4-TDTA que para el ácido o-FDTA (recordemos que el efecto inductivo positivo del radical metilo presente

como sustituyente en el anillo aromático, debe conducir a valores ligeramente mayores de las constantes, en el ácido 3,4-TDTA), se explican asimismo, debido a la competencia entre los cationes Li^+ y Na^+ , con el K^+ , lo que rebaja ligeramente los valores de las constantes de formación de los complejos. Como es de esperar, los valores de $-\log K'_3$ y $-\log K'_4$ indican que la acidez aumenta en el sentido $\text{Na}^+ < \text{Li}^+$, y es mayor para el ácido o-FDTA que para el 3,4-TDTA, en buen acuerdo con los valores de las constantes de ionización de los ácidos. Los valores de $\log K'$ para las especies MHY^{2-} , son inferiores a los de $\log K$, para las especies MY^{3-} , tal como es de esperar, pues la especie MHY^{2-} debe tener un átomo de N protonado, que por supuesto, no se coordinaría al catión metálico. Por idénticas razones, es probable que las especies, MHY_2^- , tengan protonados a ambos átomos de N. De ahí, la secuencia esperada :

$$\log K'' < \log K' < \log K$$

Si comparamos los valores obtenidos con los valores de $\log K$, que presentan otros agentes complejantes :

	<u>EDTA</u>	<u>NTA</u>	<u>UDA</u>	<u>EGTA</u>	<u>N-cIDA</u>	<u>N-sIDA</u>	<u>o-FDTA</u>	<u>3,4-TDTA</u>
	(3)(6)	(10)(14)	(12)(13)	(22)	(23)	(17)	(Esta Tesis Doctoral)	
	(7)(8)							
	(9)(13)							
Li	2,79±0,06	2,51	4,88	2,17	2,18	2,26	2,39	2,31
Na	1,64±0,2	1,22	2,71	1,38	0,98	0,98	1,60	1,43
K	0,80±0,2	0,4	1,23	—	—	—	0,28	—
		(20 °C)		(1,5M, KCl)	(20 °C, 0,1M KCl)			

EGTA : etilen-bis(oxietilennitrilo-N,N,N',N'-tetraacético

N-cIDA : N-(orto-carboxifenil)imino-N,N-diacético

N-sIDA : N-(orto-sulfofenil)imino-N,N-diacético

Se observa que aunque las constantes de estabilidad que presentan los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA son claramente inferiores a las del ácido UDA (que es una excepción notable, puesto que sus constantes son superiores incluso a las del EDTA, lo que se explica por la posible interacción de los cationes alcalinos, no sólo con el grupo iminodiacético, sino también con los oxígenos amídicos en posiciones 4 y 6), son del mismo orden que las que presentan los ácidos EDTA y NTA (los valores ligeramente inferiores, son perfectamente explicables, dada la menor basicidad de las diaminas aromáticas al compararlas con las diaminas alifáticas) e incluso son superiores a las presentadas por otros buenos agentes complejantes, como son los ácidos, EGTA, N-cIDA y N-sIDA, el primero derivado del EDTA y los otros dos, del ácido imino-N,N-diacético (IDA). Queda pues de manifiesto, la excelente capacidad complejante que presentan los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA y que comprobaremos, en presencia de cationes divalentes, alcalino-térreos y de transición, especialmente de la serie 3d, en los capítulos siguientes.

III.5 : BIBLIOGRAFIA.-

- (1) F.A. Cotton y G. Wilkinson; "Advanced Inorganic Chemistry", 4^a ed., John Wiley, New York (1980).
- (2) J.E. Huheey; "Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity", 3^a ed., Harper International SI Editors, Cambridge, Philadelphia (1983).
- (3) A.E. Martell y R.M. Smith; "Critical Stability Constants. Vol 1: Aminoacids", Plenum Press, New York (1974).
- (4) D.D. Perrin; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B : Organic Ligands". Pergamon Press, Oxford (1980).
- (5) A.E. Martell y R.M. Smith; "Critical Stability Constants. Vol 5 : First Supplement", Plenum Press, New York (1982).
- (6) G. Schwarzenbach y H. Ackermann; *Helv. Chim. Acta*, 30, 1798 (1947).
- (7) J.I. Watters y O.E. Schupps; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2201 (1969).
- (8) V.P. Vasilev y A.K. Belonogova; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21, 350 (649) (1976).
- (9) V.P. Vasilev, V.P. Lyman y A.I. Lytkin; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22, 1357 (2511) (1977).
- (10) H. Irving y J.J.R.F. Da Silva; *J. Chem. Soc.*, 458 (1963).
- (11) L. Harju; *Suomen Kem.*, B46, 199 (1973).
- (12) H. Irving y J.J.R.F. Da Silva; *J. Chem. Soc.*, 448 (1963).
- (13) G. Anderegg; *Z. Naturforsch*, 31b, 786 (1976).
- (14) G. Schwarzenbach, A. Willi y R.O. Bach; *Helv. Chim. Acta*, 30 1303 (1947).
- (15) R.M. Jellish y L.C. Thompson; *J. Coord. Chem.*, 4, 199 (1975).

- (16) J. Burgess; "Metal Ions in Solution", Ellis Horwood Limited, Chichester, Sussex, England (1978).
- (17) G. Schwarzenbach y H. Ackermann; *Helv. Chim. Acta*, 31, 1920 (1948).
- (18) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; *Anales de Química*, 65, 743 (1969).
- (19) B. Rodríguez Ríos y A. Mederos; *Anales de Química*, 65, 649 (1969).
- (20) A. Mederos, A. Rodríguez González y B. Rodríguez Ríos; *Anales de Química*, 66, 531 (1970).
- (21) J.V. Herrera Rodríguez; Tesis Doctoral, La Laguna, 1983.
- (22) M. Tanaka, S. Funabashi y K. Shivari; *Inorg. Chem.*, 7, 573 (1968).
- (23) A. Willi; Diss., Zurich (1950).
- (24) J. Bjerrum; "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase and Sons, Copenhagen (1957).
- (25) M.T. Beck; "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand Co., London (1970).

TABLA III.1

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Li:

(R=1/15). 51,3 mgrs. ácido. $C_a = 9,351 \cdot 10^{-4} M$; $V_o = 160$ mls. Molaridad

$N(CH_3)_4OH = 0,0500 M$; $E_A^o = 368,09$ mV; $E_B^o = -445,02$ mV; $pKw = 13,74$; $a = 0,334 \cdot V_{base}$

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	184,4	3,105	0,000	3,160
0,17	183,1	3,127	0,057	3,144
0,40	181,5	3,154	0,134	3,114
0,59	180,1	3,178	0,197	3,090
0,82	178,3	3,208	0,274	3,060
1,08	176,4	3,240	0,361	3,020
1,29	174,9	3,266	0,431	2,984
1,49	173,3	3,293	0,498	2,952
1,74	171,3	3,326	0,581	2,909
1,94	169,7	3,353	0,648	2,872
2,13	168,0	3,382	0,712	2,839
2,31	166,3	3,411	0,772	2,807
2,55	164,0	3,450	0,852	2,762
2,75	162,2	3,480	0,919	2,721
2,97	159,8	3,521	0,992	2,679
3,17	158,0	3,551	1,059	2,634
3,36	156,0	3,585	1,123	2,593
3,55	153,9	3,620	1,186	2,552
3,77	151,2	3,666	1,260	2,504
3,97	148,9	3,705	1,327	2,457
4,11	145,8	3,757	1,373	2,435
4,40	143,4	3,798	1,470	2,355
4,59	140,8	3,842	1,534	2,308
4,78	138,1	3,888	1,597	2,260
4,94	135,4	3,933	1,651	2,221

TABLA III.1(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
5,14	132,4	3,984	1,718	2,168
5,34	129,2	4,038	1,784	2,114
5,52	125,8	4,095	1,845	2,067
5,72	122,4	4,153	1,911	2,011
5,88	119,2	4,207	1,965	1,971
6,08	115,5	4,270	2,032	1,909
6,26	111,8	4,332	2,092	1,856
6,47	107,7	4,401	2,162	1,794
6,64	103,6	4,471	2,219	1,743
6,84	99,6	4,538	2,286	1,682
6,99	95,6	4,606	2,336	1,637
7,20	91,3	4,679	2,406	1,571
7,38	86,7	4,756	2,466	1,514
7,57	82,2	4,832	2,530	1,454
7,76	77,3	4,915	2,593	1,393
7,95	72,5	4,996	2,657	1,332
8,13	67,4	5,083	2,717	1,274
8,30	62,2	5,171	2,774	1,226
8,51	56,4	5,269	2,844	1,156
8,70	50,5	5,368	2,907	1,093
8,89	44,4	5,471	2,971	1,029
9,10	37,8	5,583	3,041	0,959
9,29	31,3	5,693	3,104	0,896
9,46	24,9	5,801	3,161	0,839
9,65	18,5	5,909	3,225	0,775
9,83	12,4	6,012	3,285	0,715
10,00	6,6	6,110	3,342	0,658

TABLA III.1(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
10,18	-0,7	6,229	3,402	0,598
10,37	-5,1	6,304	3,465	0,535
10,53	-9,5	6,378	3,519	0,481
10,69	-15,4	6,478	3,572	0,428
10,77	-18,4	6,529	3,599	0,401
10,87	-21,4	6,579	3,632	0,368
10,97	-24,6	6,633	3,666	0,334
11,20	-31,4	6,748	3,743	0,257
11,36	-39,2	6,880	3,796	0,204
11,53	-48,2	7,032	3,853	0,147
11,75	-60,4	7,239	3,926	0,073
11,93	-77,9	7,534	3,987	0,013
12,12	-121,6	8,273	4,050	—
12,31	-186,8	9,375	4,114	—
12,51	-208,7	9,745	4,180	—
12,69	-220,7	9,948	4,241	—
12,89	-228,8	10,085	4,307	—
13,11	-236,9	10,222	4,381	—
13,32	-241,5	10,300	4,451	—
13,53	-245,6	10,369	4,521	—
13,65	-249,2	10,430	4,561	—
13,90	-252,5	10,486	4,645	—
14,10	-254,9	10,526	4,712	—
14,28	-257,2	10,565	4,772	—
14,46	-259,3	10,601	4,832	—
14,68	-261,6	10,640	4,906	—
15,00	-265,0	10,697	5,013	—

TABLA III.2

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Na. (R=1/15).
 49,0 mgrs. ácido. $C_A = 9,528 \cdot 10^{-4}$ M.; $V_O = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M.
 $E_A^O = 368,09$ mV.; $E_B^O = -445,02$ mV.; $pK_w = 13,74$; $a = 0,350 \cdot V_{base}$

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	184,2	3,108	0,000	3,182
0,17	182,8	3,132	0,059	3,165
0,39	181,3	3,157	0,136	3,131
0,59	179,8	3,183	0,206	3,102
0,77	178,2	3,210	0,269	3,080
0,97	176,7	3,235	0,339	3,046
1,17	175,0	3,264	0,399	3,015
1,36	173,3	3,293	0,476	2,984
1,55	171,6	3,321	0,542	2,952
1,73	169,8	3,352	0,605	2,922
1,93	168,0	3,382	0,675	2,884
2,11	166,1	3,414	0,738	2,852
2,31	164,2	3,446	0,808	2,811
2,51	162,1	3,482	0,878	2,770
2,68	160,1	3,516	0,938	2,737
2,87	158,0	3,551	1,004	2,695
3,07	155,8	3,588	1,074	2,650
3,25	153,5	3,627	1,137	2,610
3,44	151,1	3,669	1,203	2,566
3,64	148,7	3,708	1,273	2,516
3,81	146,1	3,752	1,333	2,477
4,01	143,4	3,798	1,403	2,426
4,21	140,6	3,845	1,473	2,373

TABLA III.2 (cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
4,38	137,7	3,894	1,532	2,330
4,57	134,6	3,947	1,599	2,279
4,76	131,4	4,001	1,665	2,227
4,95	128,0	4,058	1,732	2,173
5,15	124,3	4,121	1,802	2,116
5,33	120,6	4,183	1,865	2,064
5,52	116,6	4,251	1,931	2,008
5,71	112,6	4,319	1,998	1,950
5,91	108,4	4,390	2,068	1,888
6,10	104,0	4,464	2,134	1,828
6,29	99,5	4,540	2,201	1,768
6,48	94,9	4,618	2,267	1,707
6,66	90,3	4,696	2,330	1,648
6,83	85,7	4,773	2,389	1,592
7,02	80,7	4,858	2,456	1,529
7,22	75,4	4,947	2,526	1,462
7,40	70,1	5,037	2,589	1,411
7,60	64,3	5,135	2,659	1,341
7,80	58,3	5,236	2,729	1,271
7,98	51,6	5,350	2,792	1,208
8,18	44,4	5,471	2,862	1,138
8,40	35,0	5,630	2,939	1,061
8,60	26,8	5,769	3,009	0,991
8,80	18,4	5,911	3,079	0,921
8,99	10,3	6,048	3,145	0,855
9,18	3,3	6,166	3,212	0,788
9,40	-3,9	6,284	3,289	0,711

TABLA III.2(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
9,54	-40,1	6,388	3,338	0,662
9,75	-16,5	6,497	3,411	0,589
10,00	-27,1	6,676	3,498	0,501
10,15	-33,5	6,784	3,551	0,449
10,35	-40,2	6,897	3,621	0,379
10,52	-47,3	7,017	3,680	0,320
10,71	-55,4	7,154	3,747	0,253
10,93	-67,6	7,360	3,824	0,176
11,15	-81,4	7,594	3,901	0,099
11,23	-90,7	7,751	3,929	0,071
11,33	-104,7	7,987	3,964	0,036
11,43	-128,0	8,381	3,999	0,001
11,52	-163,1	8,975	4,030	—
11,61	-186,0	9,362	4,062	—
11,71	-199,4	9,588	4,097	—
11,90	-215,6	9,862	4,163	—
12,10	-227,7	10,067	4,233	—
12,32	-234,8	10,187	4,310	—
12,49	-240,2	10,280	4,370	—
12,71	-245,8	10,372	4,467	—
12,92	-249,6	10,437	4,520	—
13,13	-253,5	10,503	4,593	—
13,35	-256,4	10,552	4,670	—
13,54	-258,9	10,594	4,737	—
13,72	-261,1	10,631	4,800	—
13,92	-263,3	10,668	4,870	—
14,10	-265,3	10,702	4,933	—

TABLA III.3

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de K. (R=1/15).
 49,4 mgrs. ácido; $C_A = 9,606 \cdot 10^{-4}$ M.; $V_0 = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M.
 $E_A^O = 368,09$ mV.; $E_B^O = -445,02$ mV.; $pK_w = 13,74$; $a = 0,347 \cdot V_{base}$

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	184,2	3,109	0,000	3,189
0,17	182,8	3,132	0,059	3,172
0,34	181,4	3,156	0,118	3,153
0,55	179,9	3,181	0,191	3,120
0,71	178,4	3,206	0,246	3,103
0,92	176,8	3,233	0,319	3,069
1,12	175,1	3,262	0,389	3,038
1,30	173,5	3,289	0,451	3,009
1,48	171,8	3,318	0,514	2,981
1,68	170,1	3,347	0,583	2,880
1,87	168,3	3,377	0,649	2,909
2,03	166,7	3,404	0,704	2,880
2,22	164,8	3,436	0,770	2,843
2,42	162,8	3,470	0,840	2,802
2,62	160,3	3,512	0,909	2,765
2,83	158,3	3,546	0,982	2,716
3,01	156,1	3,583	1,044	2,678
3,21	153,9	3,620	1,114	2,631
3,41	151,6	3,659	1,183	2,583
3,58	149,2	3,700	1,242	2,545
3,67	146,9	3,739	1,273	2,532
3,94	144,3	3,783	1,367	2,457
4,13	141,5	3,830	1,433	2,409

TABLA III.3(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
4,33	138,6	3,879	1,502	2,356
4,51	135,6	3,930	1,565	2,309
4,71	132,4	3,984	1,634	2,254
4,87	129,3	4,036	1,690	2,211
5,08	125,7	4,097	1,763	2,151
5,24	122,0	4,160	1,818	2,107
5,45	118,2	4,224	1,891	2,044
5,63	114,1	4,293	1,954	1,991
5,82	110,0	4,363	2,019	1,934
6,01	105,7	4,435	2,085	1,875
6,21	101,1	4,513	2,155	1,812
6,40	96,5	4,591	2,221	1,751
6,57	92,1	4,665	2,280	1,697
6,76	87,4	4,745	2,346	1,635
6,95	82,4	4,829	2,412	1,572
7,14	77,3	4,915	2,478	1,509
7,35	71,8	5,008	2,550	1,439
7,52	66,4	5,100	2,609	1,382
7,72	60,3	5,203	2,679	1,314
7,91	53,8	5,312	2,745	1,250
8,11	46,6	5,434	2,814	1,182
8,28	39,0	5,563	2,873	1,124
8,48	31,0	5,698	2,943	1,055
8,66	23,0	5,833	3,005	0,993
8,85	14,9	5,970	3,071	0,928
9,05	7,0	6,104	3,140	0,859

TABLA III.3(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
9,25	-0,4	6,224	3,210	0,790
9,45	-7,3	6,341	3,279	0,720
9,56	-13,1	6,439	3,317	0,682
9,82	-21,3	6,578	3,407	0,592
10,00	-27,6	6,684	3,470	0,530
10,15	-33,9	6,791	3,522	0,478
10,35	-40,6	6,904	3,591	0,408
10,54	-47,8	7,026	3,657	0,343
10,76	-59,3	7,220	3,734	0,267
10,96	-70,1	7,403	3,803	0,197
11,28	-91,9	7,771	3,914	0,087
11,43	-132,6	8,459	3,966	0,040
11,52	-178,1	9,228	3,997	0,003
11,66	-198,8	9,578	4,046	—
11,85	-213,9	9,833	4,112	—
12,05	-224,3	10,009	4,181	—
12,24	-232,0	10,139	4,247	—
12,41	-237,3	10,229	4,306	—
12,63	-243,2	10,329	4,383	—
12,84	-247,2	10,396	4,455	—
13,03	-250,6	10,454	4,521	—
13,25	-254,0	10,511	4,598	—
13,44	-256,7	10,557	4,664	—
13,69	-259,9	10,611	4,750	—
13,90	-261,9	10,645	4,823	—
14,09	-263,9	10,678	4,889	—

TABLA III.4

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, con 2 mls. de HCl 0,0995 M, en presencia de Li. ($R=1/15,56$). 49,3 mgrs. de sal; $C_A=7,891 \cdot 10^{-4}$ M; $V_O=150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH=0,0500$ M; $E_A^O=368,09$ mV.; $E_B^O=-445,02$ mV.; $pK_w=13,74$; $a=0,422$. V

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	-1,61	193,8	2,946	-0,680	3,245
0,17	-1,44	192,6	2,966	-0,608	3,237
0,34	-1,27	191,4	2,987	-0,536	3,227
0,53	-1,08	190,2	3,007	-0,456	3,204
0,75	-0,86	188,8	3,031	-0,363	3,176
0,93	-0,68	187,6	3,051	-0,287	3,153
1,12	-0,49	186,3	3,073	-0,207	3,127
1,32	-0,29	184,8	3,098	-0,122	3,103
1,52	-0,09	183,8	3,124	-0,038	3,075
1,71	0,10	181,9	3,147	0,042	3,044
1,90	0,29	180,4	3,173	0,122	3,015
2,07	0,46	179,0	3,196	0,194	2,988
2,26	0,65	177,2	3,227	0,275	2,930
2,45	0,84	175,5	3,255	0,355	2,930
2,64	1,03	173,8	3,284	0,435	2,894
2,83	1,22	171,8	3,318	0,515	2,864
3,01	1,40	169,9	3,350	0,591	2,831
3,20	1,59	167,9	3,384	0,672	2,793
3,39	1,78	165,6	3,423	0,752	2,758
3,58	1,97	163,5	3,458	0,832	2,716
3,77	2,16	161,2	3,497	0,912	2,674

TABLA III.4 (cont.)

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
3,94	2,33	158,8	3,538	0,984	2,639
4,13	2,52	156,3	3,580	1,064	2,593
4,32	2,71	153,8	3,622	1,162	2,527
4,51	2,90	150,9	3,671	1,225	2,497
4,70	3,09	148,0	3,720	1,305	2,446
4,88	3,27	144,9	3,773	1,381	2,398
5,07	3,46	141,5	3,830	1,462	2,345
5,26	3,65	138,3	3,884	1,542	2,287
5,45	3,84	134,7	3,945	1,622	2,229
5,64	4,03	130,8	4,011	1,702	2,169
5,83	4,22	126,8	4,079	1,783	2,107
6,03	4,42	122,8	4,158	1,867	2,041
6,22	4,61	117,4	4,237	1,947	1,976
6,42	4,81	112,4	4,322	2,032	1,905
6,62	5,01	107,2	4,410	2,116	1,832
6,82	5,21	101,8	4,501	2,201	1,757
7,01	5,40	96,3	4,594	2,281	1,685
7,21	5,60	90,7	4,689	2,366	1,607
7,41	5,80	84,6	4,792	2,450	1,528
7,59	5,98	78,9	4,883	2,526	1,457
7,76	6,15	73,0	4,988	2,598	1,388
7,94	6,33	66,4	5,100	2,674	1,315
8,11	6,50	59,7	5,213	2,746	1,246
8,28	6,67	51,6	5,350	2,818	1,176
8,47	6,86	42,8	5,498	2,898	1,098
8,65	7,04	33,7	5,652	2,974	1,023
8,84	7,23	23,3	5,828	3,054	0,944

TABLA III.4(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
9,02	7,41	13,3	5,997	3,130	0,869
9,21	7,60	4,1	6,153	3,210	0,789
9,48	7,87	-8,3	6,358	3,324	0,675
9,67	8,06	-15,8	6,485	3,405	0,595
9,85	8,24	-23,5	6,615	3,481	0,519
10,00	8,39	-30,5	6,733	3,544	0,456
10,16	8,55	-38,7	6,872	3,612	0,388
10,34	8,73	-47,3	7,017	3,688	0,312
10,53	8,92	-57,2	7,185	3,768	0,232
10,72	9,11	-69,4	7,391	3,848	0,152
10,92	9,31	-89,2	7,725	3,932	0,069
11,01	9,40	-104,2	7,979	3,971	0,031
11,10	9,49	-130,6	8,425	4,009	—
11,19	9,58	-165,7	9,019	4,047	—
11,29	9,68	-186,0	9,362	4,089	—
11,47	9,86	-207,4	9,723	4,165	—
11,67	10,06	-220,3	9,941	4,250	—
11,86	10,25	-228,1	10,073	4,330	—
12,04	10,43	-234,7	10,185	4,406	—
12,24	10,63	-240,0	10,274	4,490	—
12,43	10,82	-244,4	10,349	4,571	—
12,63	11,02	-248,2	10,413	4,731	—
12,81	11,20	-251,4	10,467	4,807	—
12,99	11,38	-254,2	10,514	4,892	—
13,19	11,58	-256,8	10,558	4,968	—
13,37	11,76	-259,1	10,597	5,048	—

TABLA III.5

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, con 1,58 mls. de HCl 0,0995 M, en presencia de Na. (R=1/15,24). 49,1 mgrs. sal; $C_S = 7,881 \cdot 10^{-4}$ M; $V_O = 149,58$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M; $E_A^O = 368,09$ mV; $E_B^O = -445,02$ mV; $pK_w = 13,74$; $a = 0,424 \cdot V$

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
0,00	-0,79	189,1	3,025	-0,335	3,139
0,15	-0,64	187,6	3,051	-0,271	3,141
0,33	-0,46	186,3	3,073	-0,195	3,120
0,52	-0,27	184,8	3,098	-0,114	3,098
0,70	-0,09	183,4	3,122	-0,038	3,075
0,89	0,10	181,8	3,149	0,042	3,052
1,08	0,29	180,2	3,176	0,123	3,025
1,28	0,49	178,5	3,205	0,208	2,993
1,46	0,67	176,8	3,233	0,284	2,967
1,65	0,86	175,0	3,264	0,365	2,936
1,84	1,05	173,3	3,293	0,445	2,900
2,03	1,24	171,3	3,326	0,526	2,867
2,21	1,42	169,4	3,358	0,602	2,834
2,40	1,61	167,3	3,394	0,683	2,797
2,59	1,80	165,1	3,431	0,764	2,758
2,77	1,98	162,9	3,468	0,840	2,720
2,95	2,16	160,5	3,509	0,916	2,683
3,14	2,35	158,0	3,551	0,997	2,639
3,32	2,53	155,5	3,593	1,073	2,596
3,50	2,71	152,9	3,637	1,150	2,551
3,68	2,89	150,2	3,683	1,226	2,504
3,87	3,08	147,1	3,735	1,306	2,455

TABLA III.5(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
4,05	3,26	144,2	3,784	1,383	2,403
4,23	3,44	140,8	3,842	1,459	2,353
4,42	3,63	137,2	3,903	1,540	2,297
4,60	3,81	133,7	3,962	1,616	2,241
4,82	4,03	129,1	4,040	1,709	2,171
5,01	4,22	124,7	4,114	1,790	2,109
5,20	4,41	120,2	4,190	1,871	2,044
5,39	4,60	115,5	4,270	1,951	1,978
5,57	4,78	110,8	4,349	2,028	1,913
5,76	4,97	105,7	4,435	2,108	1,844
5,94	5,15	100,4	4,525	2,185	1,776
6,13	5,34	95,0	4,616	2,265	1,703
6,32	5,53	89,3	4,712	2,346	1,628
6,50	5,71	83,3	4,814	2,422	1,558
6,69	5,90	76,7	4,925	2,503	1,481
6,88	6,09	70,2	5,035	2,583	1,405
7,07	6,28	62,7	5,162	2,664	1,327
7,26	6,47	54,2	5,306	2,744	1,249
7,45	6,66	44,2	5,475	2,825	1,170
7,63	6,84	32,6	5,671	2,901	1,096
7,82	7,03	19,0	5,901	2,982	1,016
8,00	7,21	5,2	6,134	3,058	0,941
8,18	7,39	-7,3	6,341	3,135	0,864
8,37	7,58	-17,9	6,520	3,215	0,785
8,56	7,77	-27,0	6,674	3,296	0,704
8,74	7,95	-34,9	6,808	3,372	0,628
8,92	8,13	-42,8	6,941	3,449	0,551

TABLA III.5(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>V</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>	<u>\bar{n}</u>
9,11	8,32	-50,7	7,075	3,529	0,471
9,30	8,51	-58,8	7,212	3,610	0,390
9,49	8,70	-67,1	7,352	3,690	0,311
9,60	8,81	-74,3	7,474	3,737	0,264
9,71	8,92	-79,8	7,567	3,784	0,217
9,80	9,01	-85,8	7,668	3,822	0,179
9,89	9,10	-92,4	7,780	3,860	0,142
9,98	9,19	-100,6	7,918	3,898	0,104
10,08	9,29	-112,2	8,114	3,941	0,062
10,17	9,38	-128,8	8,395	3,979	0,027
10,28	9,49	-165,3	9,012	4,026	—
10,38	9,59	-185,2	9,348	4,068	—
10,48	9,69	-198,0	9,564	4,110	—
10,58	9,79	-206,9	9,715	4,153	—
10,77	9,98	-220,0	9,936	4,233	—
10,96	10,17	-228,1	10,073	4,314	—
11,15	10,36	-234,3	10,178	4,395	—
11,34	10,55	-239,7	10,269	4,475	—
11,53	10,74	-244,2	10,345	4,556	—
11,72	10,93	-248,0	10,410	4,636	—
11,91	11,12	-251,2	10,464	4,717	—
12,10	11,31	-253,9	10,509	4,798	—

TABLA III.6

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Li. (R=1/1).

50,0 mgrs. ácido. $C_A = 9,723 \cdot 10^{-4}$ M.; $V_0 = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M;

$E_A^0 = 368,09$ mV; $E_B^0 = -445,02$ mV.; $pK_w = 13,74$; $a = 0,343 \cdot V_{base}$

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	183,4	3,122	0,000
0,17	182,0	3,145	0,058
0,34	180,5	3,171	0,117
0,55	179,1	3,195	0,189
0,73	177,5	3,222	0,250
0,93	175,9	3,249	0,319
1,13	174,3	3,276	0,387
1,31	172,7	3,303	0,449
1,53	170,5	3,340	0,524
1,89	167,2	3,396	0,648
2,11	164,9	3,435	0,723
2,32	163,0	3,467	0,795
2,51	161,0	3,500	0,860
2,71	159,0	3,534	0,929
2,89	157,0	3,568	0,991
3,07	154,9	3,604	1,052
3,26	152,6	3,642	1,118
3,44	150,3	3,681	1,179
3,64	147,9	3,722	1,248
3,82	145,4	3,764	1,310
4,02	142,8	3,808	1,378
4,20	140,1	3,854	1,440
4,49	135,5	3,931	1,539

TABLA III.6(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,68	132,5	3,982	1,604
4,88	129,3	4,036	1,673
5,06	125,9	4,094	1,735
5,26	122,3	4,155	1,803
5,42	118,8	4,214	1,858
5,61	114,9	4,298	1,923
5,81	110,9	4,347	1,992
5,97	107,2	4,410	2,047
6,16	103,0	4,481	2,112
6,36	98,6	4,555	2,180
6,56	93,5	4,641	2,249
6,75	89,0	4,717	2,314
6,94	84,3	4,797	2,379
7,16	78,0	4,903	2,455
7,35	73,3	4,983	2,520
7,59	66,3	5,101	2,602
7,78	60,9	5,192	2,667
7,96	54,7	5,297	2,729
8,16	48,1	5,409	2,798
8,34	41,6	5,519	2,859
8,47	36,2	5,610	2,904
8,70	26,7	5,771	2,983
8,91	18,8	5,904	3,055
9,11	11,0	6,036	3,123
9,29	3,8	6,158	3,185
9,49	-3,0	6,268	3,254

TABLA III.6(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
9,69	-9,6	6,380	3,322
9,86	-15,8	6,485	3,380
10,00	-21,3	6,578	3,428
10,16	-27,2	6,677	3,483
10,37	-33,6	6,786	3,555
10,59	-40,0	6,894	3,631
10,81	-47,1	7,014	3,706
11,00	-54,9	7,146	3,771
11,20	-64,5	7,308	3,840
11,40	-76,7	7,514	3,908
11,56	-94,9	7,822	3,963
11,65	-110,6	8,087	3,994
11,74	-138,5	8,559	4,025
11,86	-171,8	9,122	4,066
11,98	-196,7	9,543	4,107
12,09	-206,5	9,708	4,145
12,28	-219,7	9,931	4,210
12,50	-228,7	10,083	4,285
12,74	-236,8	10,220	4,368
12,96	-242,0	10,308	4,443
13,20	-246,2	10,379	4,525
13,40	-249,9	10,442	4,594
13,60	-253,9	10,509	4,663
13,80	-256,7	10,557	4,731
14,00	-259,3	10,601	4,800

TABLA III.7

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Na. (R=1/1).
 49,0 mgrs. sal; $C_A = 9,528 \cdot 10^{-4} M$; $V_O = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500M$;
 $E_A^O = 368,09$ mV.; $E_B^O = -445,02$ mV.; $pK_w = 13,74$; $a = 0,350 \cdot V_{base}$

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	183,3	3,124	0,000
0,16	181,9	3,147	0,056
0,33	180,4	3,173	0,115
0,52	178,8	3,200	0,182
0,71	177,3	3,225	0,248
0,89	175,7	3,252	0,311
1,09	174,1	3,279	0,381
1,29	172,4	3,308	0,451
1,49	170,7	3,336	0,521
1,66	168,9	3,367	0,581
1,86	167,2	3,396	0,651
2,05	165,3	3,428	0,717
2,23	163,4	3,460	0,780
2,43	161,4	3,494	0,850
2,62	159,4	3,528	0,917
2,81	157,2	3,565	0,983
2,99	155,0	3,602	1,046
3,17	152,9	3,637	1,109
3,36	150,6	3,676	1,175
3,55	148,2	3,717	1,242
3,75	145,7	3,759	1,312
3,93	143,1	3,803	1,375
4,13	140,3	3,850	1,445

TABLA III.7(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,31	137,4	3,899	1,508
4,51	134,3	3,952	1,578
4,67	131,2	4,004	1,634
4,86	127,8	4,062	1,700
5,06	124,3	4,121	1,770
5,24	120,6	4,183	1,833
5,42	116,8	4,248	1,896
5,64	112,6	4,319	1,973
5,84	108,7	4,385	2,043
6,02	104,5	4,455	2,106
6,22	100,0	4,532	2,176
6,42	95,3	4,611	2,246
6,60	90,6	4,690	2,309
6,79	85,8	4,772	2,375
6,99	80,8	4,856	2,445
7,16	75,8	4,941	2,505
7,36	70,4	5,032	2,575
7,54	64,8	5,127	2,638
7,73	58,8	5,228	2,704
7,91	52,4	5,336	2,767
8,09	45,5	5,453	2,830
8,29	37,7	5,585	2,900
8,49	29,6	5,722	2,970
8,68	21,2	5,864	3,037
8,86	13,3	5,997	3,100
9,05	5,7	6,126	3,166

TABLA III.7(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
9,25	-1,7	6,246	3,236
9,44	-8,5	6,361	3,302
9,59	-14,9	6,469	3,355
9,79	-21,3	6,578	3,425
10,00	-28,9	6,706	3,498
10,18	-35,2	6,813	3,561
10,38	-41,8	6,924	3,631
10,58	-49,1	7,048	3,701
10,80	-58,1	7,200	3,778
11,00	-68,4	7,378	3,848
11,19	-81,1	7,588	3,915
11,28	-90,2	7,742	3,946
11,36	-102,8	7,955	3,974
11,46	-125,0	8,331	4,009
11,56	-158,7	8,900	4,044
11,65	-182,8	9,308	4,076
11,75	-196,8	9,544	4,111
11,85	-206,6	9,710	4,146
12,02	-219,0	9,919	4,205
12,22	-228,2	10,075	4,275
12,40	-234,6	10,183	4,338
12,58	-239,9	10,273	4,401
12,76	-244,2	10,345	4,464
12,96	-248,1	10,411	4,534
13,14	-251,6	10,471	4,597
13,34	-254,3	10,516	4,667

TABLA III.8

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, con 2 mls. de HCl 0,0995 N, en presencia de Li.(R=1/1). 50,0 mgrs. sal. $C_s = 8,003 \cdot 10^{-4}$ M.; $V_o = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M; $E_A^O = 368,09$ mV.; $E_B^O = -445,02$ mV.; $pK_w = 13,74$; $a = 0,416$. V

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>V</u>	<u>a</u>
0,00	194,2	2,939	-1,58	-0,658
0,17	192,9	2,961	-1,41	-0,587
0,34	191,7	2,982	-1,24	-0,516
0,52	190,4	3,003	-1,06	-0,441
0,71	189,1	3,025	-0,87	-0,362
0,90	187,8	3,047	-0,68	-0,283
1,09	186,5	3,069	-0,49	-0,204
1,28	185,1	3,093	-0,30	-0,125
1,47	183,5	3,127	-0,11	-0,046
1,65	182,1	3,144	0,07	0,029
1,84	180,5	3,171	0,26	0,108
2,03	178,9	3,198	0,45	0,187
2,22	177,1	3,228	0,64	0,267
2,41	175,4	3,257	0,83	0,346
2,60	173,6	3,287	1,02	0,425
2,79	171,6	3,321	1,21	0,500
2,98	169,6	3,355	1,40	0,583
3,17	167,5	3,391	1,59	0,662
3,36	165,4	3,426	1,78	0,741
3,54	163,3	3,462	1,96	0,816
3,72	161,0	3,500	2,14	0,891
3,90	158,5	3,543	2,32	0,966

TABLA III.8(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>V</u>	<u>a</u>
4,09	156,1	3,583	2,51	1,045
4,28	153,4	3,629	2,70	1,125
4,47	150,6	3,676	2,89	1,204
4,64	147,8	3,724	3,06	1,275
4,83	144,7	3,776	3,25	1,354
5,01	141,4	3,832	3,43	1,429
5,20	138,1	3,888	3,62	1,508
5,38	134,5	3,948	3,80	1,583
5,57	130,5	4,016	3,99	1,662
5,76	126,3	4,087	4,18	1,741
5,95	121,9	4,161	4,37	1,820
6,14	117,2	4,241	4,56	1,899
6,33	112,4	4,322	4,75	1,978
6,52	107,5	4,405	4,94	2,058
6,70	102,6	4,488	5,12	2,133
6,88	97,0	4,582	5,30	2,208
7,06	91,7	4,672	5,48	2,282
7,24	86,2	4,765	5,66	2,357
7,43	80,0	4,870	5,85	2,437
7,62	73,8	4,974	6,04	2,516
7,81	67,0	5,089	6,23	2,595
7,99	59,6	5,214	6,41	2,670
8,17	51,2	5,356	6,59	2,745
8,36	41,4	5,522	6,78	2,824
8,55	29,7	5,720	6,97	2,903
8,74	16,9	5,936	7,16	2,982
8,93	4,0	6,154	7,35	3,061

TABLA III.8(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>V</u>	<u>a</u>
9,12	-7,5	6,344	7,54	3,141
9,31	-17,4	6,512	7,73	3,220
9,50	-26,9	6,672	7,92	3,299
9,69	-35,0	6,809	8,11	3,378
9,88	-42,9	6,943	8,30	3,457
10,07	-52,5	7,105	8,49	3,536
10,26	-60,6	7,242	8,68	3,615
10,45	-69,0	7,384	8,87	3,694
10,63	-78,5	7,545	9,05	3,769
10,87	-94,7	7,818	9,29	3,869
11,06	-115,9	8,177	9,48	3,994
11,25	-158,2	8,892	9,67	4,028
11,43	-191,5	9,455	9,85	4,103
11,59	-208,5	9,742	10,01	4,169
11,78	-220,2	9,940	10,20	4,248
11,97	-228,6	10,082	10,39	4,328
12,16	-234,9	10,188	10,58	4,407
12,35	-240,1	10,276	10,77	4,486
12,54	-244,5	10,350	10,96	4,565
12,73	-248,5	10,418	11,15	4,644
12,91	-251,5	10,469	11,33	4,719
13,10	-254,5	10,520	11,52	4,798

TABLA III.9

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, con 2 mls. de HCl 0,0995 M, en presencia de Na. (R=1/1). 50,0 mgrs. sal. $C_s = 8,003 \cdot 10^{-4}$ M.; $V_o = 150$ mls.; Molaridad $N(CH_3)_4OH = 0,0500$ M.; $E_A^o = 368,09$ mV; $E_B^o = -445,02$ mV; $pK_w = 13,74$; $a = 0,416$. V

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>V</u>	<u>a</u>
0,00	193,6	2,949	-1,58	-0,658
0,17	192,5	2,968	-1,41	-0,587
0,36	191,2	2,990	-1,22	-0,508
0,54	190,0	3,010	-1,04	-0,433
0,62	188,6	3,034	-0,96	-0,400
0,81	187,2	3,058	-0,77	-0,321
1,07	185,8	3,081	-0,51	-0,212
1,30	184,4	3,105	-0,28	-0,117
1,48	183,0	3,129	-0,10	-0,042
1,65	181,5	3,154	0,07	0,029
1,84	179,8	3,183	0,26	0,108
2,03	178,0	3,213	0,45	0,187
2,21	176,4	3,240	0,63	0,262
2,40	174,5	3,272	0,82	0,341
2,58	172,6	3,304	1,00	0,416
2,76	170,6	3,338	1,18	0,491
2,95	168,5	3,374	1,37	0,571
3,14	166,3	3,411	1,56	0,650
3,31	164,2	3,446	1,73	0,721
3,50	161,9	3,485	1,92	0,800
3,69	159,4	3,528	2,11	0,879
3,86	157,0	3,568	2,28	0,950

TABLA III.9(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>V</u>	<u>a</u>
4,05	154,3	3,614	2,47	1,029
4,23	151,6	3,659	2,65	1,104
4,40	148,9	3,705	2,82	1,175
4,59	146,5	3,746	3,01	1,254
4,76	143,2	3,801	3,18	1,324
4,93	139,9	3,857	3,35	1,395
5,12	136,2	3,920	3,54	1,474
5,30	132,2	3,987	3,72	1,549
5,49	128,0	4,058	3,91	1,629
5,68	123,8	4,129	4,10	1,708
5,87	119,2	4,207	4,29	1,787
6,06	114,2	4,292	4,48	1,866
6,25	109,0	4,379	4,67	1,945
6,44	103,8	4,467	4,86	2,024
6,63	98,3	4,560	5,05	2,103
6,82	92,6	4,657	5,24	2,183
7,01	86,8	4,755	5,43	2,262
7,20	80,8	4,856	5,62	2,341
7,37	75,0	4,954	5,79	2,412
7,56	68,2	5,069	5,98	2,491
7,75	61,3	5,186	6,17	2,570
7,94	53,3	5,321	6,36	2,649
8,13	44,6	5,468	6,55	2,728
8,31	34,3	5,642	6,73	2,803
8,50	21,7	5,855	6,92	2,882
8,69	7,7	6,092	7,11	2,961

TABLA III.9(cont.)

<u>V(base)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>V</u>	<u>a</u>
8,88	-6,6	6,329	7,30	3,041
9,07	-18,9	6,537	7,49	3,120
9,26	-29,2	6,711	7,68	3,199
9,45	-38,3	6,865	7,87	3,278
9,64	-46,6	7,005	8,06	3,357
9,82	-54,7	7,142	8,24	3,432
10,00	-61,7	7,261	8,42	3,507
10,17	-69,7	7,396	8,59	3,578
10,39	-80,3	7,575	8,81	3,669
10,58	-90,7	7,751	9,00	3,749
10,77	-103,8	7,972	9,19	3,828
10,96	-123,3	8,302	9,38	3,907
11,15	-157,7	8,883	9,57	3,986
11,33	-191,4	9,453	9,75	4,061
11,52	-209,8	9,764	9,94	4,140
11,71	-220,5	9,945	10,13	4,219
11,88	-228,4	10,078	10,30	4,290
12,07	-234,7	10,185	10,49	4,369
12,26	-240,2	10,278	10,68	4,448
12,49	-245,5	10,367	10,91	4,544
12,68	-248,4	10,416	11,10	4,623
12,87	-251,6	10,471	11,29	4,702
13,06	-254,3	10,516	11,48	4,782

TABLA III.10 (o-FDTA/Li,1/15)

a	X	Y	Z	1/X	1/Y	1/Z
1,718		1,1513.10 ²	8,8636.10 ¹		8,6831.10 ⁻³	1,1282.10 ⁻²
1,784		1,0789 "	1,3182.10 ²		9,2691 "	7,5861.10 ⁻³
1,845		9,4484.10 ¹	2,1649 "		1,0584.10 ⁻²	4,6192 "
1,911		9,0528 "	1,4002.10 ³		1,1046 "	7,1421.10 ⁻⁴
1,965		8,2169 "	-4,3519.10 ²		1,2170 "	-2,2978.10 ⁻³
2,032		7,8816 "	-1,6732 "		1,2688 "	-5,9765 "
2,092		7,3361 "	-1,0791 "		1,3631 "	-9,2671 "
2,162		7,1658 "	-7,9813.10 ¹		1,3935 "	-1,2529.10 ⁻²
2,844	4,1502.10 ²	1,1505.10 ²		2,4095.10 ⁻³	8,6917.10 ⁻³	
2,907	3,3050 "	1,8625 "		3,0258 "	5,3691 "	
2,971	2,6909 "	6,2663 "		3,7163 "	1,5958 "	
3,041	2,2803 "	-3,7078 "		4,3854 "	-2,6970 "	
3,104	1,9331 "	-1,5554 "		5,1730 "	-6,4291 "	
3,161	1,6260 "	-1,0295 "		6,1502 "	-9,7137 "	
3,225	1,4617 "	-7,9143.10 ¹		6,8414 "	-1,2635.10 ⁻²	

TABLA III.11(o-FDTA/Na,1/15)

a	X	Y	Z	1/X	1/Y	1/Z
1,732		3,7575.10 ¹	3,3382.10 ¹		2,6613.10 ⁻²	2,9956.10 ⁻²
1,802		3,5741 "	5,2123 "		2,7979 "	1,9189 "
1,865		3,1638 "	9,2050 "		3,1608 "	1,0864 "
1,931		2,8698 "	7,6083.10 ²		3,4846 "	1,3144.10 ⁻³
1,998		2,7552 "	-1,2530 "		3,6295 "	-7,9807 "
2,201		2,4514 "	-3,2294.10 ¹		4,0793 "	-3,0965.10 ⁻²
2,792	9,7997.10 ¹	2,5307.10 ¹		1,0204.10 ⁻²	3,9514.10 ⁻²	
2,862	7,1766 "	3,4950 "		1,3934 "	2,8612 "	
2,939	4,1761 "	6,2731 "		2,3943 "	1,5941 "	
3,009	3,2383 "	-3,4660.10 ²		3,0881 "	-2,8852.10 ⁻³	

TABLA III.12(3,4-TDTA/Li,1/15,56)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,746	6,0367.10 ²	4,5516.10 ¹	1,6565.10 ⁻³	2,1970.10 ⁻²
2,818	3,9232 "	5,3378 "	2,5940 "	1,8734 "
2,898	2,9716 "	9,5811 "	3,3652 "	1,0437 "
2,974	2,3580 "	4,2724.10 ²	4,2408 "	2,3406.10 ⁻³
3,054	1,8921 "	-1,9516 "	5,2850 "	-5,1241 "
3,130	1,6028 "	-9,5885.10 ¹	6,2392 "	-1,0429.10 ⁻²
3,210	1,5124 "	-7,3119 "	6,6120 "	-1,3676 "
3,324	1,4315 "	-6,1818 "	6,9858 "	-1,6177 "

TABLA III.13(3,4-TDTA,Na,1/15,24)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,744	1,5903.10 ²	1,4690.10 ¹	6,2883.10 ⁻³	6,8074.10 ⁻²
2,825	8,1273.10 ¹	1,5181 "	1,2304.10 ⁻²	6,5870 "
2,901	3,0423 "	1,4823 "	3,2869 "	6,7461 "
2,982	1,3430 "	6,0617.10 ⁰	7,4460 "	1,6497.10 ⁻¹
3,058	4,2303.10 ⁰	-8,3860 "	2,3639.10 ⁻¹	-1,1925 "
3,135	2,4698 "	-3,1504 "	4,0489 "	-3,1742 "
3,215	2,9906 "	-3,2935 "	3,3438 "	-3,0363 "
3,296	4,4857 "	-4,5903 "	2,2293 "	-2,1785 "

TABLA III.14(o-FDTA/K,1/15)

<u>a</u>	<u>X</u>
3,005	2,9488.10 ⁰
3,140	2,5904 "
3,210	3,4328 "
3,279	4,4848 "

TABLA III.15 (o-FDTA/Li,1/15)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,774	-1,2122.10 ⁻⁶	4,1483.10 ⁴	-8,2492.10 ⁵	2,4106.10 ⁻⁵
2,844	-7,0330.10 ⁻⁷	3,2784 "	-1,4219.10 ⁶	3,0498 "
2,907	-3,4591 "	2,2498 "	-2,8909 "	4,4449 "
2,971	-8,3639.10 ⁻⁸	7,7149.10 ³	-1,1956.10 ⁺⁷	1,2962.10 ⁻⁴
3,041	1,1979.10 ⁻⁷	-1,6080.10 ⁴	8,3482.10 ⁶	-6,2189.10 ⁻⁵
3,104	2,4224 "	-4,7529 "	4,1282 "	-2,1040 "
3,161	3,0785 "	-8,8632 "	3,2483 "	-1,1283 "
3,225	3,6004 "	-1,5326.10 ⁵	2,2775 "	-6,5247.10 ⁻⁶

TABLA III.16 (o-FDTA/Na,1/15)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,729	-1,2145.10 ⁻⁶	6,2084.10 ⁴	-8,2335.10 ⁵	1,6107.10 ⁻⁵
2,792	-7,5504.10 ⁻⁷	5,7079 "	-1,3244.10 ⁶	1,7520 "
2,862	-4,0091 "	4,6069 "	-2,4943 "	2,1706 "
2,939	-1,2990 "	2,6627 "	-7,6980 "	3,7556 "
3,009	1,8199.10 ⁻⁸	-6,1480.10 ³	5,4949.10 ⁷	-1,6266.10 ⁻⁴
3,079	1,0683.10 ⁻⁷	-6,0369.10 ⁴	9,3611.10 ⁶	-1,6565.10 ⁻⁵
3,145	1,5334 "	-1,4238.10 ⁵	6,5214 "	-7,0234.10 ⁻⁶
3,212	1,8386 "	-2,5676 "	5,4388 "	-3,8946 "

TABLA III.17 (3,4-TDTA/Li,1/15,56)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,818	-6,6901.10 ⁻⁷	4,7797.10 ⁴	-1,4948.10 ⁶	2,0922.10 ⁻⁵
2,898	-2,8261 "	3,4144 "	-3,5385 "	2,9288 "
2,974	-5,0122.10 ⁻⁸	1,0584 "	-1,9951.10 ⁷	9,4486 "
3,054	8,8092 "	-3,5683 "	-1,1353 "	-2,8025 "
3,130	1,5218.10 ⁻⁷	-1,1532.10 ⁵	6,5711.10 ⁶	-8,6714.10 ⁻⁶
3,210	1,8808 "	-2,4753 "	5,3170 "	-4,0400 "

TABLA III.18 (3,4-TDTA/Na, 1/15,24)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,825	-4,8824.10 ⁻⁷	6,1356.10 ⁴	-2,0482.10 ⁶	1,6298.10 ⁻⁵
2,901	-1,8718 "	4,9868 "	-5,3425 "	2,0053 "
2,982	-2,0206.10 ⁻⁸	1,3219 "	-4,9490.10 ⁷	7,5646 "
3,058	4,6007 "	-7,5796 "	2,1736 "	-1,3193 "
3,135	7,4057 "	-2,7118.10 ⁵	1,3503 "	-3,6876.10 ⁻⁶
3,215	8,3934 "	-5,9502 "	1,1914 "	-1,6806 "

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINANTE DE LOS ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA FRENTE A LOS CATIONES ALCALINO-TERREOS

IV.1 : Introducción.

IV.2 : Parte experimental.

IV.3 : Estudio conductimétrico cualitativo :

A) Acido o-FDTA.

B) Sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

IV.4 : Estudio potenciométrico cualitativo :

A) Acido o-FDTA.

B) Sal monopotásica del ácido o-FDTA.

IV.5 : Determinación potenciométrica de las constantes de estabilidad
por el método de Schwarzenbach :

A) Acido o-FDTA.

B) Sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

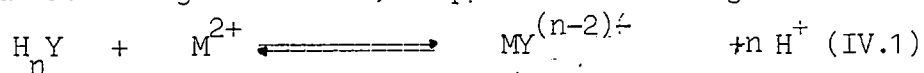
IV.6 : Discusión.

IV.7 : Bibliografía.

IV.1 : INTRODUCCION.-

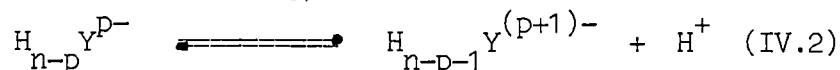
El método potenciométrico es el más ampliamente utilizado para el cálculo de constantes de estabilidad de complejos en solución, por su gran exactitud. Como hemos visto en el capítulo anterior, la formación de especies complejas debe ir acompañada por un descenso del pH de la solución, tanto mayor cuanto más fuerte es el complejo formado. La formación de un complejo estable hace que un ácido orgánico débil, se comporte en presencia de un catión metálico como un ácido fuerte. Un estudio inicial cualitativo de las curvas potenciométricas es necesario, puesto que además de darnos una idea sobre la fortaleza de los complejos formados, las zonas de mayor deformación pueden dar información sobre qué tipo de complejos se han formado.

Por otra parte, la aparición o desaparición de iones metálicos en una solución, es un fenómeno que va íntimamente ligado a la formación de partículas complejas, y por tanto, puede ser seguido midiendo la conductividad eléctrica de una solución en el transcurso de una valoración ácido-base. Toda deformación de las curvas conductimétricas de los ácidos debidas a la presencia de cationes, debe indicar formación de complejos y según la zona en que se verifique tal deformación, es posible deducir conclusiones cualitativas acerca de qué complejos se han formado. Así, el proceso de formación de un complejo metálico neutro con un ácido orgánico débil, se puede escribir según la reacción :

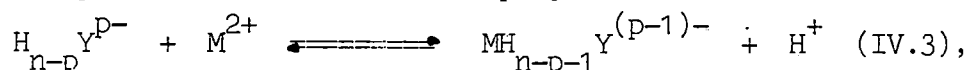


Aunque la formación de complejos debe ir acompañada de un aumento inicial de la conductividad de la solución con respecto al ácido, tanto mayor cuanto más fuerte es el complejo formado, la neutralización de los iones H^+ con los OH^- procedentes del NaOH añadido en la valoración, da lugar en principio, a una disminución de la conductividad como conse-

cuencia de la menor conductividad de los iones Na^+ frente a los iones H^+ , que son sustituidos para mantener el principio de electroneutralidad de la solución. Así, en una zona comprendida entre $a = p$ y $a = p+1$, debe producirse además de la correspondiente disociación :



la correspondiente formación de complejo ácido :



con lo que se observaría variación de la pendiente de dicho tramo de la curva con respecto a la del mismo tramo de la curva del ácido sólo.

En el presente capítulo, se estudia la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA frente a los cationes alcalino-térreos, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , empleando técnicas conductimétricas y potenciométricas, primero desde un punto de vista cualitativo, para prever las especies complejas formadas, y después, aplicando el método gráfico de Schwarzenbach para el cálculo potenciométrico de las constantes de estabilidad de los complejos formados, a 25 °C de temperatura y fuerza iónica 0,1 M en KCl.

IV.2 : PARTE EXPERIMENTAL .-

Se realizaron valoraciones conductimétricas de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA en las relaciones ligando/metal, 1/1 y 1/2, a 25 °C y sin fuerza iónica para no aumentar excesivamente la conductividad, y potenciométricas en las relaciones 1/1 y 1/15, en presencia de soluciones de los cloruros de los metales alcalino-térreos, Mg, Ca, Sr y Ba, aproximadamente 0,1 M. Los aparatos utilizados así como las condiciones experimentales precisas en que se han realizado las valoraciones, son las mismas que las indicadas en los capítulos I y II, para las valoraciones de los productos sólo. Las soluciones de los cloruros empleados se han obtenido por pesada rigurosa a partir de productos Merck de calidad analítica y se valoraron de la siguiente forma :

MgCl_2 : valoración directa con EDTA (1).

CaCl_2 , SrCl_2 : valoración directa y por sustitución con EDTA (1).

BaCl_2 : valoración por sustitución con EDTA (1) y determinación gravimétrica como sulfato (2).

Las soluciones de EDTA se prepararon a partir de su sal disódica previamente purificado (3) y se valoraron con solución patrón de cloruro de zinc. Los valores determinados para las molaridades de las soluciones de los diferentes cationes divalentes estudiados, fueron :

MgCl_2 : 0,1025 M

CaCl_2 : 0,1091 M

SrCl_2 : 0,0980 M (ácido o-FDTA) y 0,1916 M (ácido 3,4-TDTA)

BaCl_2 : 0,1040 M (ácido o-FDTA) y 0,0985 M (ácido 3,4-TDTA).

Las tablas enumeradas desde IV.1 hasta IV.8 muestran los detalles de las valoraciones conductimétricas para el ácido o-FDTA, y las enumeradas desde IV.9 hasta IV.16, muestran los valores obtenidos en las valoraciones conductimétricas de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Los valores de conductividad obtenidos se han representado gráficamente frente a los valores de a , y se han representado en las figuras IV.1 y IV.2 para el ácido o-FDTA, y en las IV.3 y IV.4, para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. En ellas, se han representado asimismo, las curvas de valoración conductimétricas de los productos solos, con objeto de establecer comparaciones.

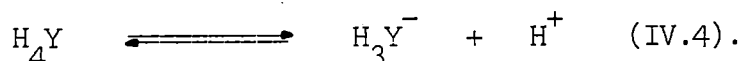
Asimismo, las tablas IV.17-IV.3.2 muestran los detalles de las valoraciones potenciométricas. Con ellos, se han representado los valores de $-\log [\text{H}^+]$ frente a los valores de a , representándose asimismo, las curvas potenciométricas de los ligandos solos, a efectos de comparación.

IV.3 : ESTUDIO CONDUCTIMETRICO .-

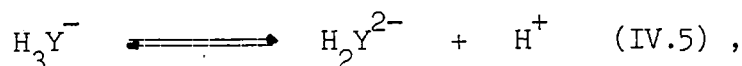
A) Acido o-FDTA.-

Recordemos que la curva conductimétrica del ácido o-FDTA, vista en el capítulo I, muestra una rama descendente con punto de corte definido en $a = 1$, y una rama ascendente, con puntos de corte definidos en $a = 2$ y $a = 4$, valorándose conductimétricamente, las cuatro acideces que presenta este ácido.

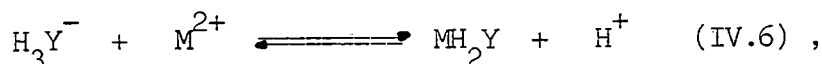
Cuando se valora el ácido o-FDTA en presencia de los cationes alcalino-térreos en la relación 1/1 (figura IV.1), se observa, que entre $a = 0$ y $a = 1$, la pendiente observada en todos los casos, coincide prácticamente con la del ácido sólo, de lo que se deduce que en dicha zona, debe producirse preferentemente, la primera ionización del tetraácido :



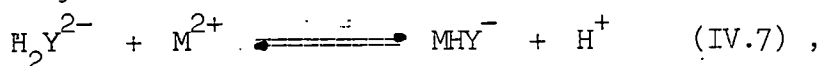
Entre $a = 1$ y $a = 2$, se observa una deformación de las curvas conductimétricas en presencia de cationes, con respecto a la del ácido sólo, que sigue el orden $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$, por lo que podemos afirmar, que en esa zona, además de la correspondiente ionización del ácido :



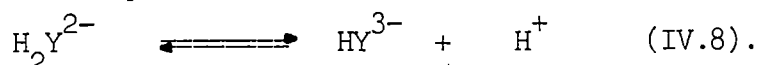
hay, formación de complejos ácidos, bien el complejo diácido :



o bien, si el complejo monoácido es bastante fuerte, puede comenzar a formarse ya en esta zona : Esta formación tendrá lugar preferentemente entre $a = 2$ y $a = 3$, de acuerdo con la ecuación :



junto con la correspondiente ionización del tetraácido :



Asimismo, entre $a = 3$ y $a = 4$, las deformaciones de las curvas obtenidas en presencia de cationes, indican la formación del complejo neu-

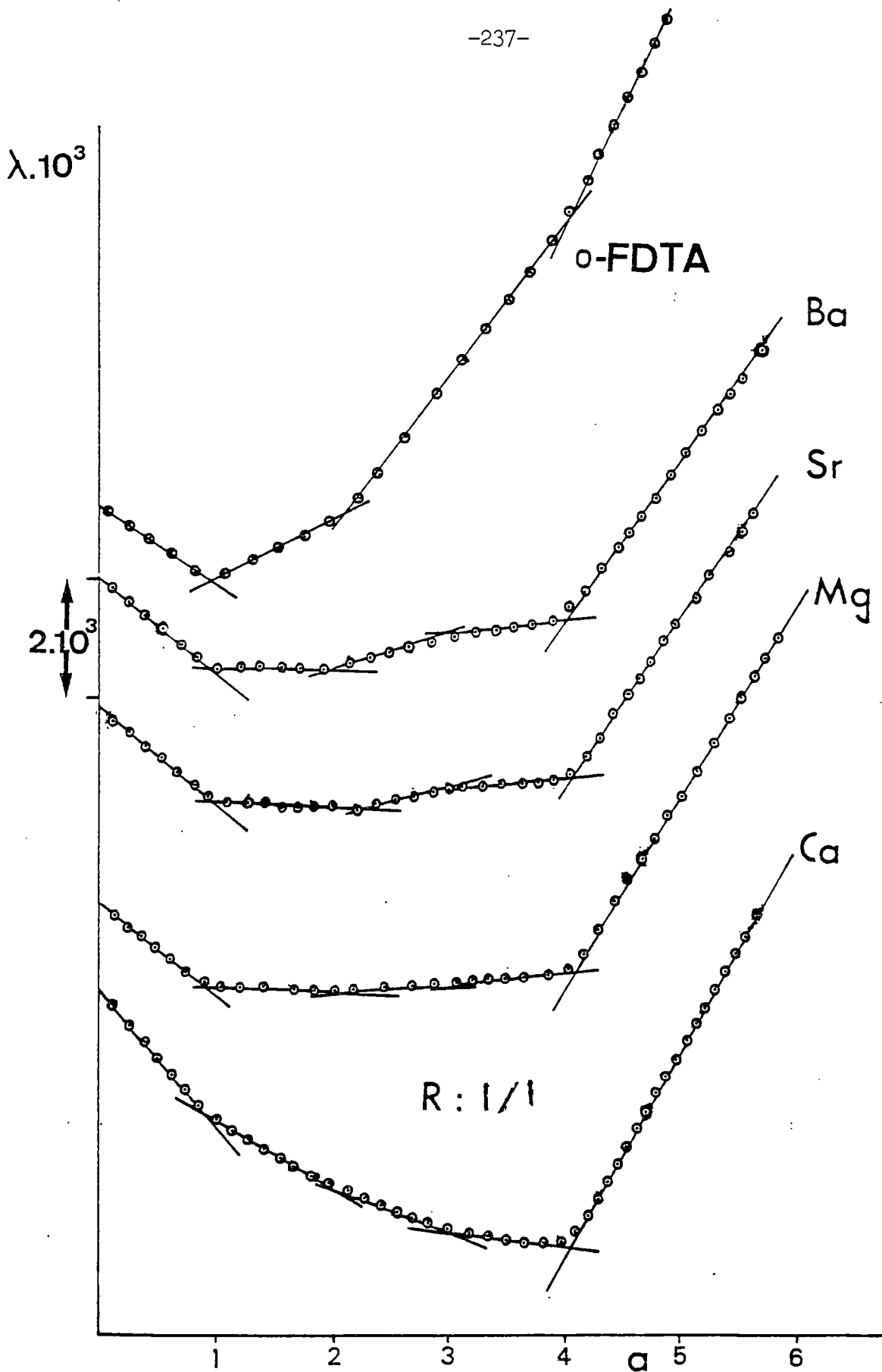


FIG. IV.1 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/1.

$\lambda \cdot 10^3$

$2 \cdot 10^3$

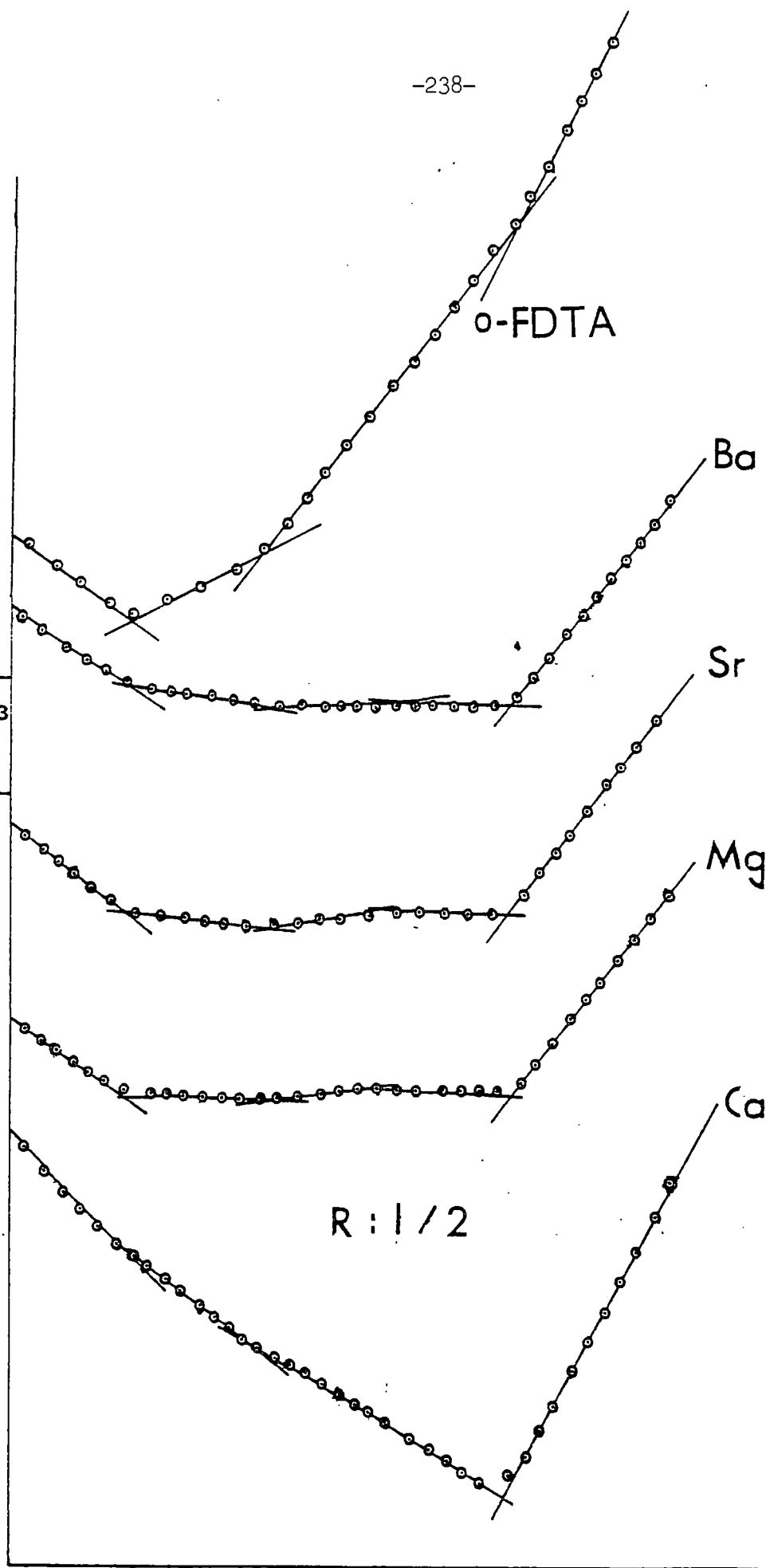
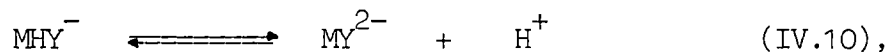


FIG. IV.2 VALORACIONES CONDUCTIMÉTRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/2.

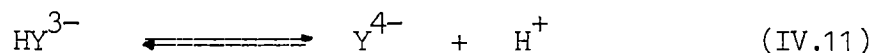
tro :



o bien, a partir del complejo monoácido :



junto con la valoración de la última acidez del ácido o-FDTA :

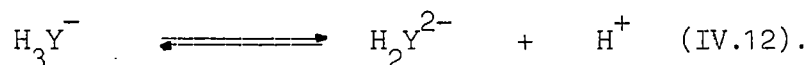


En el caso de las valoraciones conductimétricas en la relación ligando/metal 1/2 (figura IV.2) son válidas asimismo las consideraciones anteriores, observándose mínimas diferencias con respecto a las curvas de valoración en la relación 1/1. El hecho de que se trate de ligandos hexadentados, que satisfacen plenamente las necesidades de coordinación de los cationes metálicos, hace improbable el que se formen complejos con exceso de metal, lo que explica la similitud de las curvas en las dos relaciones. Las importantes deformaciones observadas, sobre todo en el caso del Ca^{2+} , indican que los complejos formados, son bastantes fuertes. Todos estos detalles, se confirman plenamente en el estudio potenciométrico, que se realiza más adelante.

B) Sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA .-

En el capítulo I, se encontró que la valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, presenta una rama ascendente, con puntos de corte definidos en $a = 1$ y $a = 3$, por lo que se valoran conductimétricamente, las tres acideces que presenta esta sal.

De la comparación de las curvas conductimétricas en las relaciones ligando/metal 1/1 y 1/2 (figuras IV.3 y IV.4) con las de la sal sólo, se observa que entre $a = 0$ y $a = 1$, a excepción del Ca^{2+} , las curvas son parecidas a las de la sal, es decir, se produce preferentemente, la valoración de la primera acidez de la sal :



Entre $a = 1$ y $a = 2$, se producen deformaciones con respecto a la curva de la sal sólo, que pueden explicarse como debidas a la formación del com-

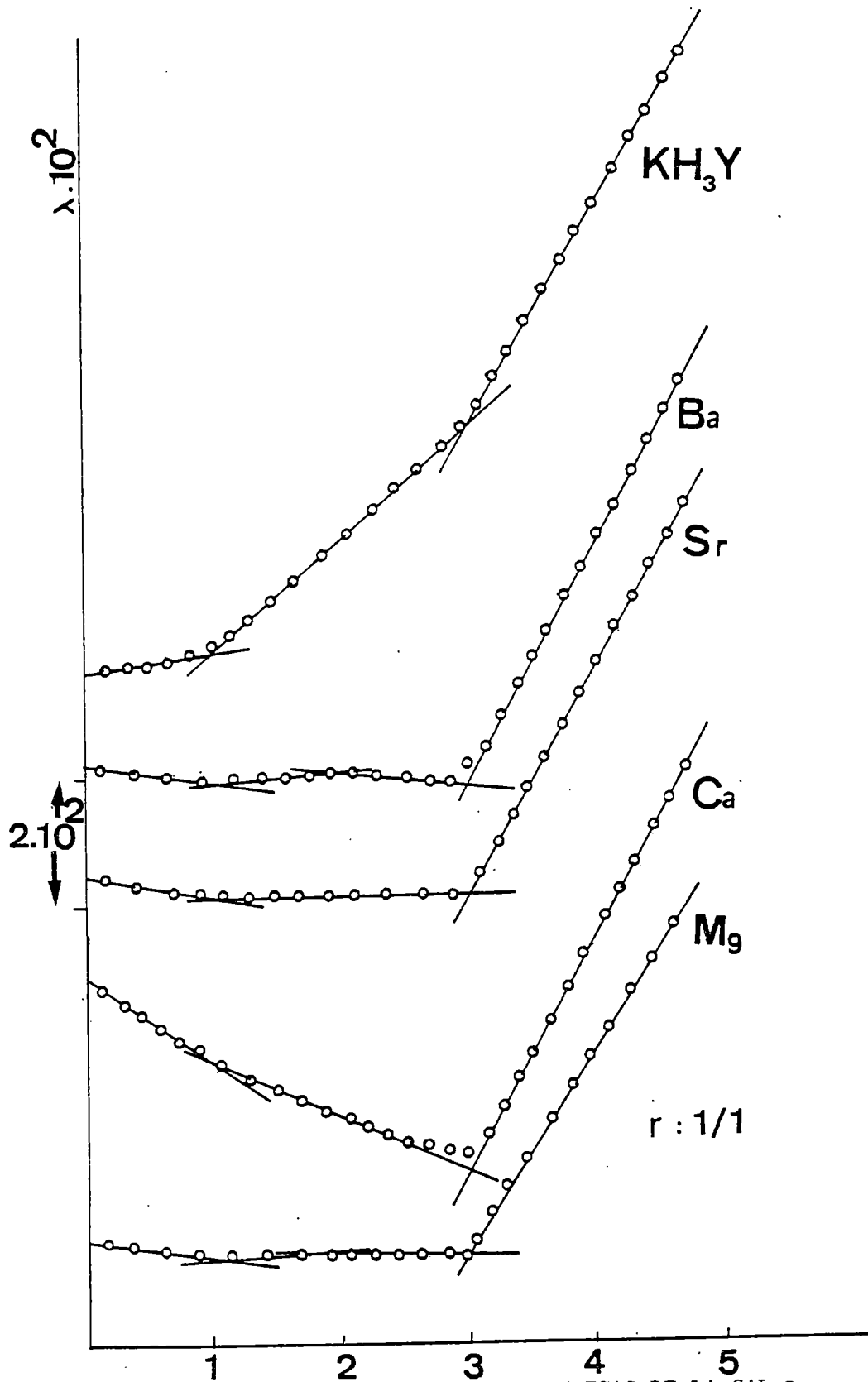


FIG. IV.3 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DE LA SAL a MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/1.

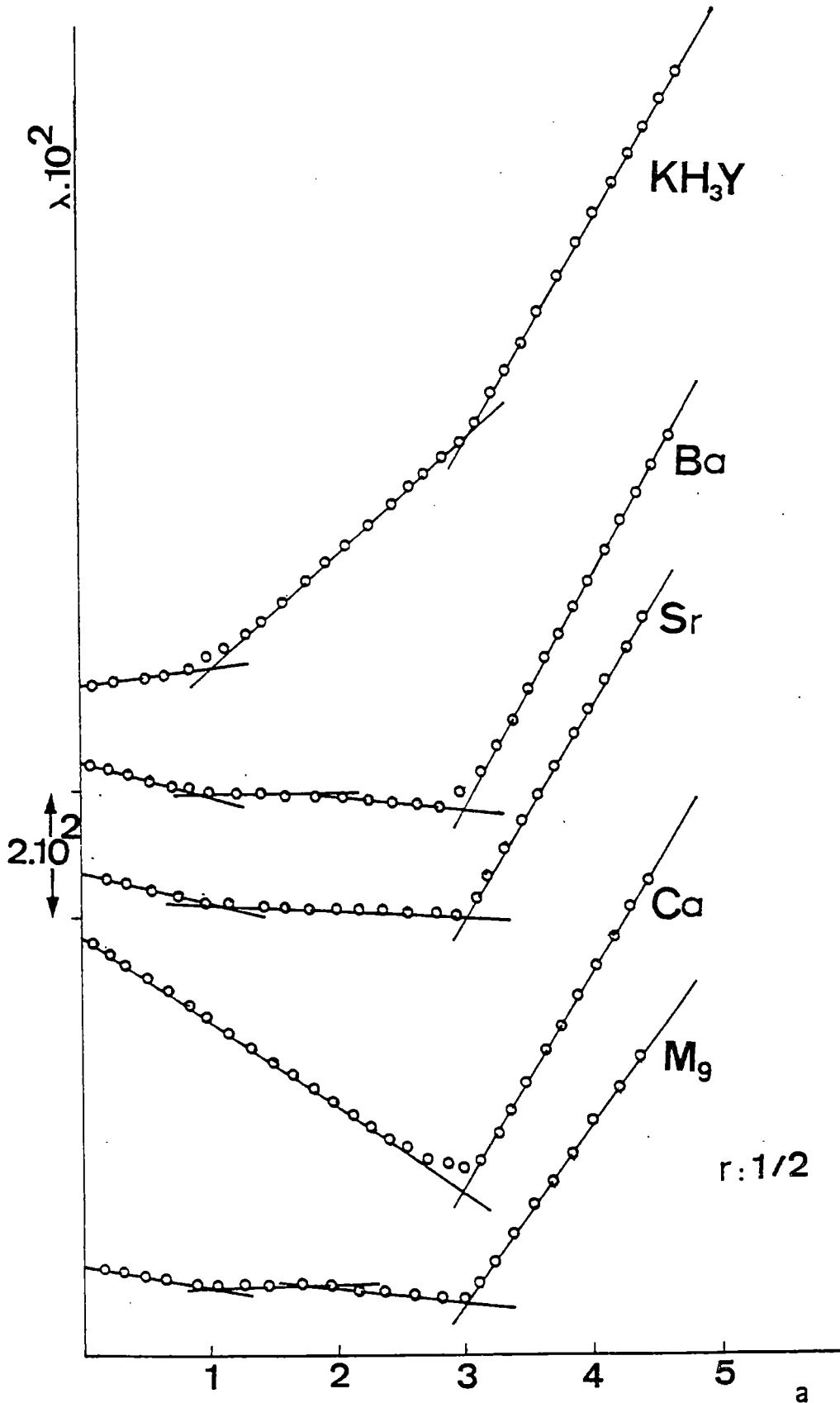


FIG IV.4 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDPA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/2.

plejo monoácido, mientras que las deformaciones que se producen entre $a = 2$ y $a = 3$, pueden asignarse a la formación del complejo neutro. De manera análoga al ácido o-FDTA, el orden de deformación de los cationes estudiados, es $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} \ll Ca^{2+}$. Además, la forma particular de la curva que corresponde al catión Ca, parece indicar que se produce formación de complejos, desde el inicio de la valoración.

IV.4 : ESTUDIO POTENCIOMETRICO DESDE EL PUNTO DE VISTA CUALITATIVO.-

A) Acido o-FDTA.-

En la figura IV.5, se representan las curvas potenciométricas del ácido o-FDTA en presencia de los cationes alcalino-térreos en la relación 1/1, junto con la del ácido o-FDTA sólo, a efectos de comparación. Se observa, que mientras la curva correspondiente al Ba(II) coincide prácticamente con la del ácido sólo hasta $a = 2$, las de Mg(II) y Sr(II) comienzan a desviarse de la del ácido sólo a partir de $a = 1$, y la correspondiente al Ca(II) muestra un descenso acusado del pH, prácticamente desde el inicio de la valoración. Este mismo orden de complejación se pone de manifiesto en las curvas potenciométricas en la relación ligando/metal, 1/15, que se representan en la figura IV.6. En suma, el estudio potenciométrico está en perfecto acuerdo con el estudio conductimétrico.

B) Acido 3,4-TDTA.-

Las curvas potenciométricas para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de los cationes divalentes alcalino-térreos estudiados, se representan en las figuras IV.7 y IV.8. De manera análoga al ácido o-FDTA y en perfecto acuerdo con el es-

FIG. IV.5 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/1.

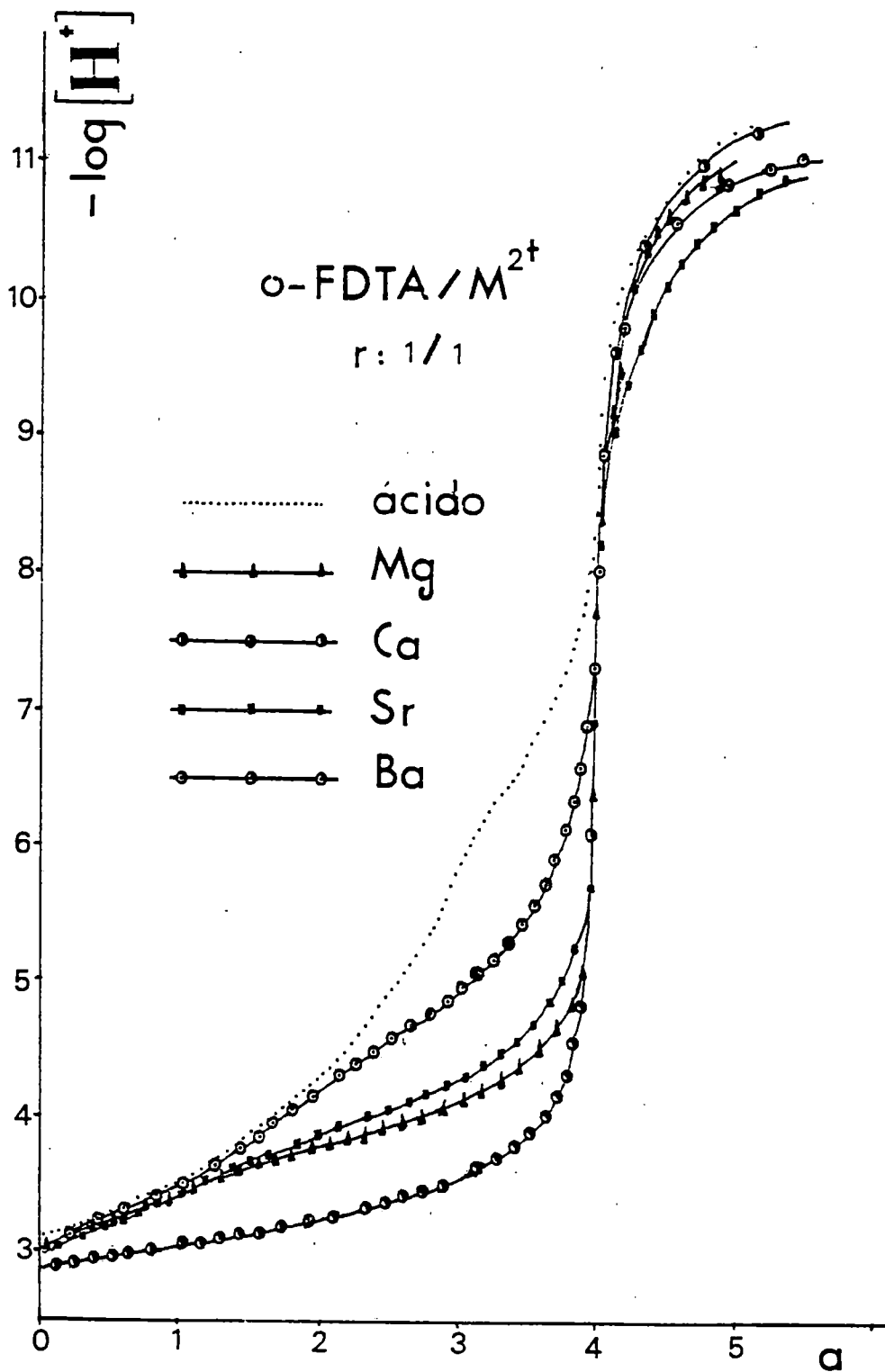


FIG. IV.6 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/15.

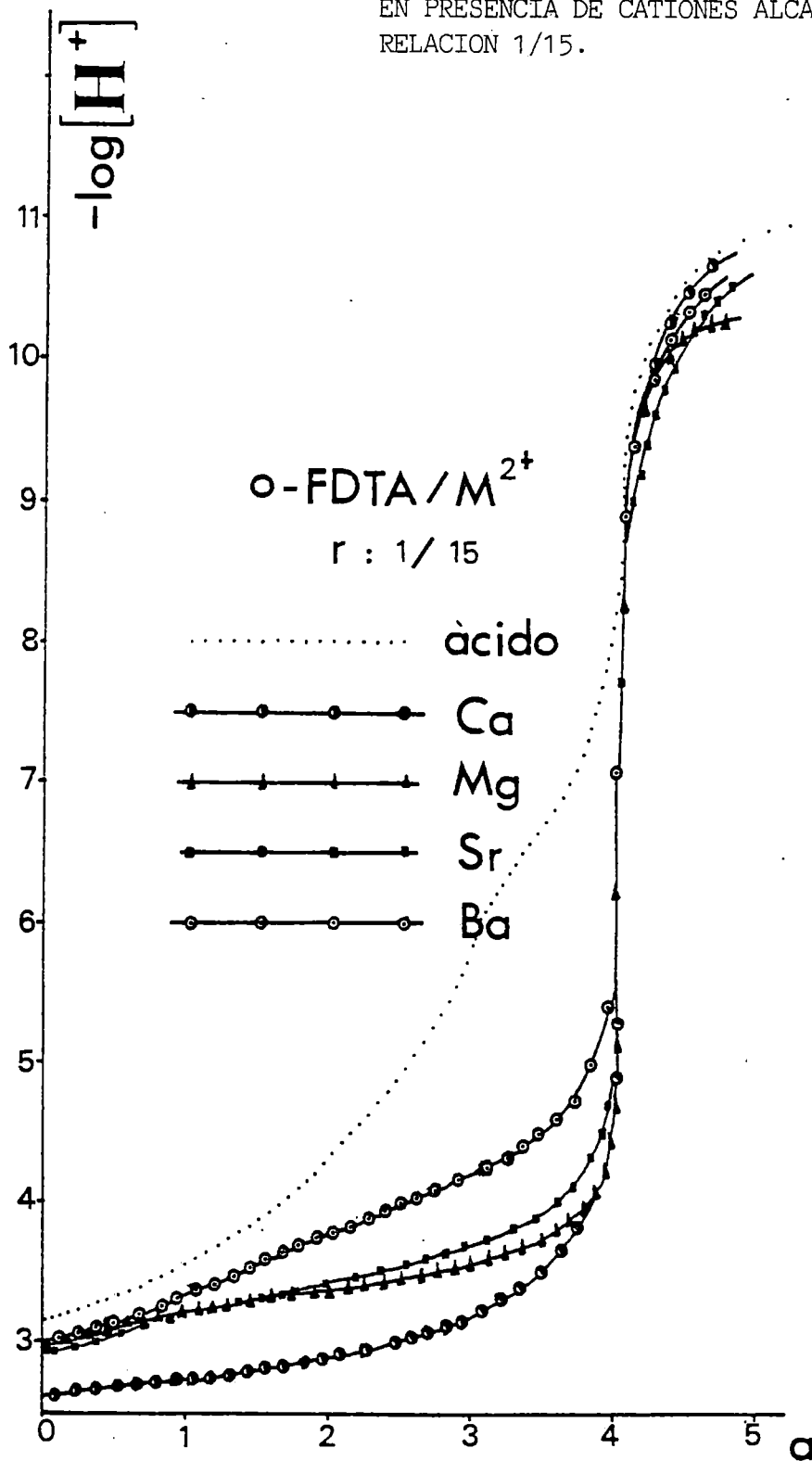


FIG. IV.7 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-IDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/1.

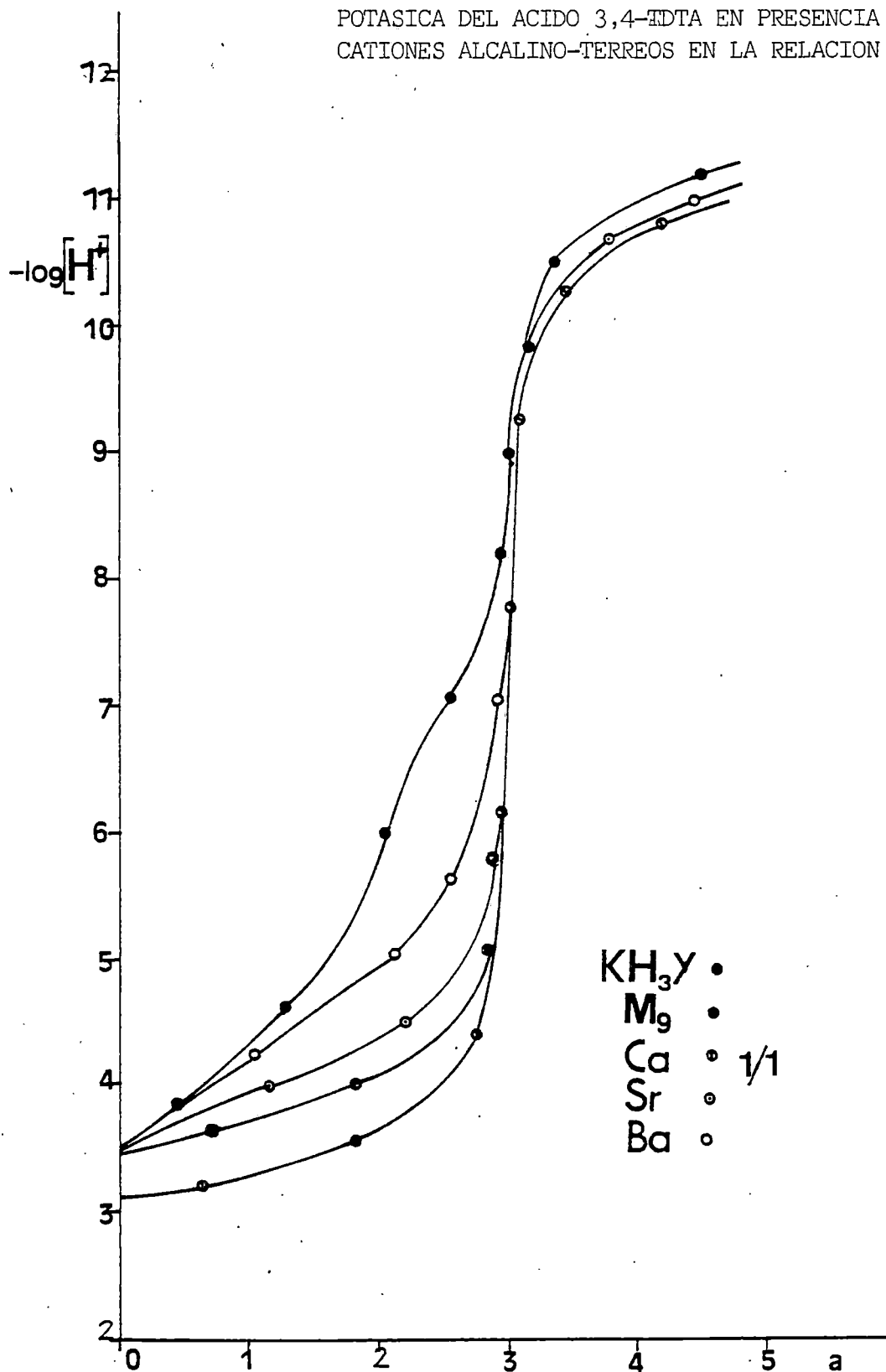
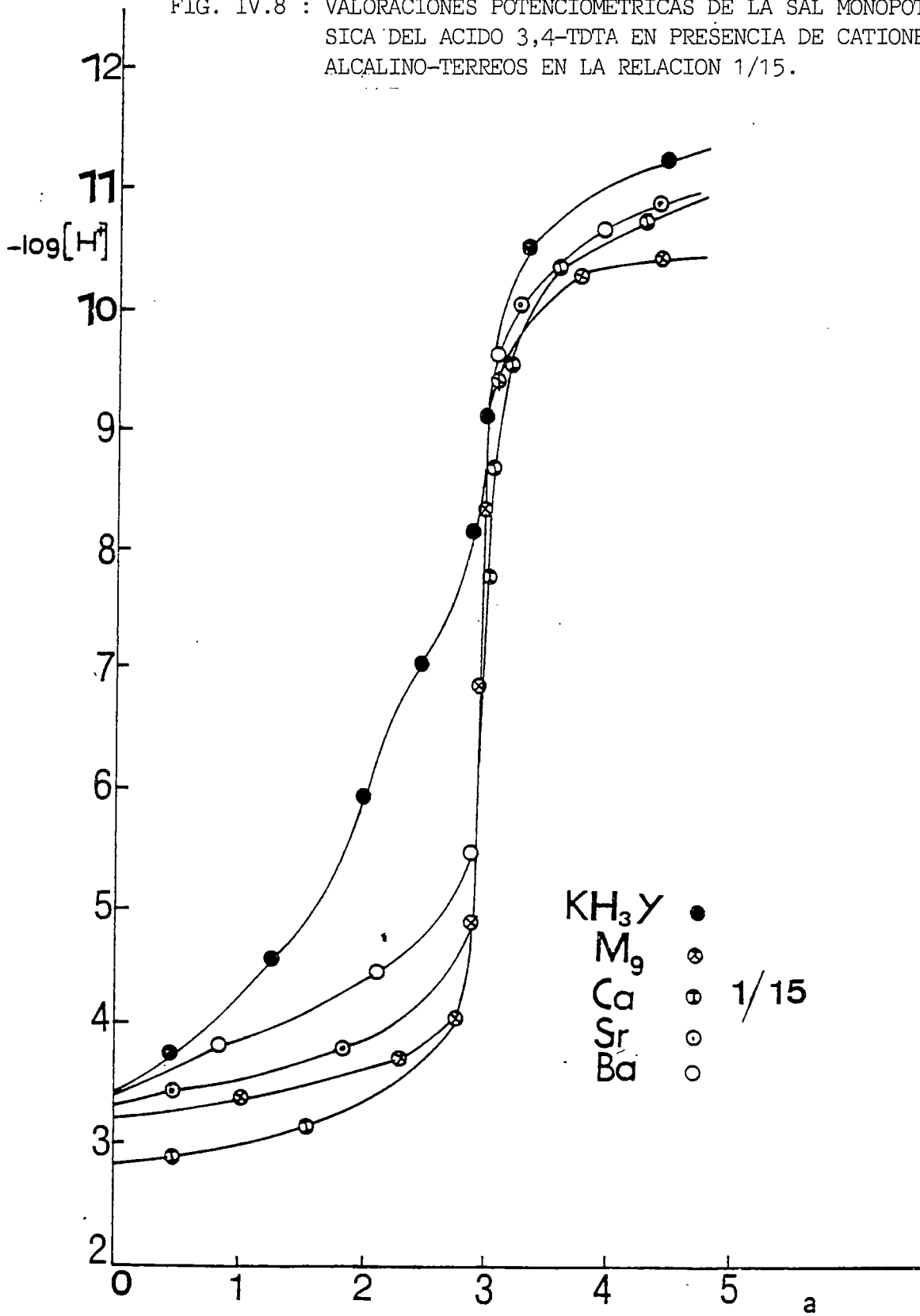


FIG. IV.8 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE CATIONES ALCALINO-TERREOS EN LA RELACION 1/15.

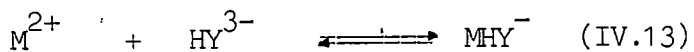


tudio conductimétrico, se observan fuertes descensos del pH con relación a la curva de la sal sólo, que siguen el orden $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

Los fuertes descensos de pH observados en los dos casos, son una muestra de la excelente capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, ya observada en el capítulo III, en presencia de los cationes alcalinos, Li, Na y K, y que se comprobará asimismo en capítulos siguientes.

IV.5 : DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD POR EL METODO DE SCHWARZENBACH.-

El cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados, a 25 °C de temperatura y fuerza iónica 0,1 M en KCl, se realiza, de manera análoga a la realizada en el capítulo anterior, por una adaptación del método de Schwarzenbach (4) para casos formalmente semejantes. Dado que los ligandos satisfacen plenamente las necesidades de coordinación de los cationes alcalino-térreos, sólo los complejos en la relación 1/1 necesitan ser considerados. De ahí, que teniendo en cuenta que en las valoraciones potenciométricas en la relación 15/1, la concentración de metal libre, no complejoado, permanece prácticamente constante, y a la vista del estudio cualitativo realizado en los apartados anteriores, la disminución de pH observada, queda justificada por la existencia de los siguientes equilibrios :



Los cálculos demuestran que en ningún caso, se forman las especies complejas diácidas, MH_2Y , en las condiciones experimentales estudiadas. El hecho de que no se encuentre evidencia experimental de

la existencia de la partícula bimetálica (M_2Y) para los cationes alcalinos, como se vió en el apartado anterior (ni tampoco para el catión Cu(II), cuando se calcula por el método LETAGROP-NERNST, como se verá en el capítulo VI, ni para el Be(II), capítulo V), nos lleva a admitir la no formación de dicha partícula, ni a partir del complejo monoácido ni del neutro. Esto hace que los valores encontrados por el método de Schwarzenbach a partir de las valoraciones potenciométricas en la relación ligando/metal, 1/15, sean prácticamente análogos a los recalculados cuando se aplica un método algebraico a las valoraciones potenciométricas en las relaciones 1/1 y 1/15.

Como valores de partida para las constantes de ionización de los ácidos, se toman los valores medios dados por el método LETAGROP-NERNST, que se han indicado en el capítulo II, es decir,

	$\frac{pK_1}{-}$	$\frac{pK_2}{-}$	$\frac{pK_3}{-}$	$\frac{pK_4}{-}$
Acido o-FDTA	2,88	3,60	4,76	6,64
Acido 3,4-TDTA	2,80	3,57	4,77	7,06

La aplicación de los equilibrios para la concentración total de ácido y para el principio de electroneutralidad de la solución, conduce de la misma forma que la realizada en el capítulo III, a la ecuación :

$$K [M^{2+}] (1 - 4E) + K' [M^{2+}] (1 - 3E) + K' M^{2+} \beta_1 (1 - 2E) = E \gamma - \beta \quad (IV.15)$$

donde E, γ , β , β_2 y β_1 , tienen el mismo significado que en el capítulo III, y que se puede resolver mediante un procedimiento gráfico, ya que las intersecciones con los ejes coordenados cartesianos, son :

$$X = \frac{E \gamma - \beta}{[M^{2+}] (1 - 4E)} \quad (IV.16)$$

$$Y = \frac{E \gamma - \beta}{[M^{2+}] (1 - 3E)\beta_1} \quad (IV.17)$$

$$Z = \frac{E \gamma - \beta}{[M^{2+}] (1 - 2E)\beta_2} \quad (IV.18)$$

Como ya hemos indicado anteriormente, los puntos de corte de los valores de Y y de Z, se producen en todos los casos, en zona negativa, lo que indica que no se forma en ningún caso, la especie diácida. De ahí, que sólo se indiquen en las tablas correspondientes, los valores de X e Y, que nos permiten el cálculo de las constantes K' y K, que corresponden a los complejos, monoácido y neutro, respectivamente. Asimismo, se exponen los valores de 1/X y 1/Y, escogiendo la mejor recta, mediante ajuste por mínimos cuadrados.

A) Acido o-FDTA.-

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema o-FDTA/Mg(II).-

Entre $a = 2,820$ y $3,585$ es el intervalo en que mejor se cumplen las hipótesis realizadas. Los valores de a , X, Y, 1/X y 1/Y se indican en la tabla IV.33. Con ellos, se han obtenido las figuras IV.9(a) y IV.9(b). Se obtiene :

$$\begin{aligned} K' &= 3,46 \cdot 10^2 & ; & \log K' = 2,54 \\ K &= 3,60 \cdot 10^6 & ; & \log K = 6,56 \end{aligned}$$

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema o-FDTA/Ca(II).-

Entre $a = 1,947$ y $a = 2,831$, se indican en la tabla IV.34, los valores necesarios para el cálculo de K' y K (figura IV.10), obte-

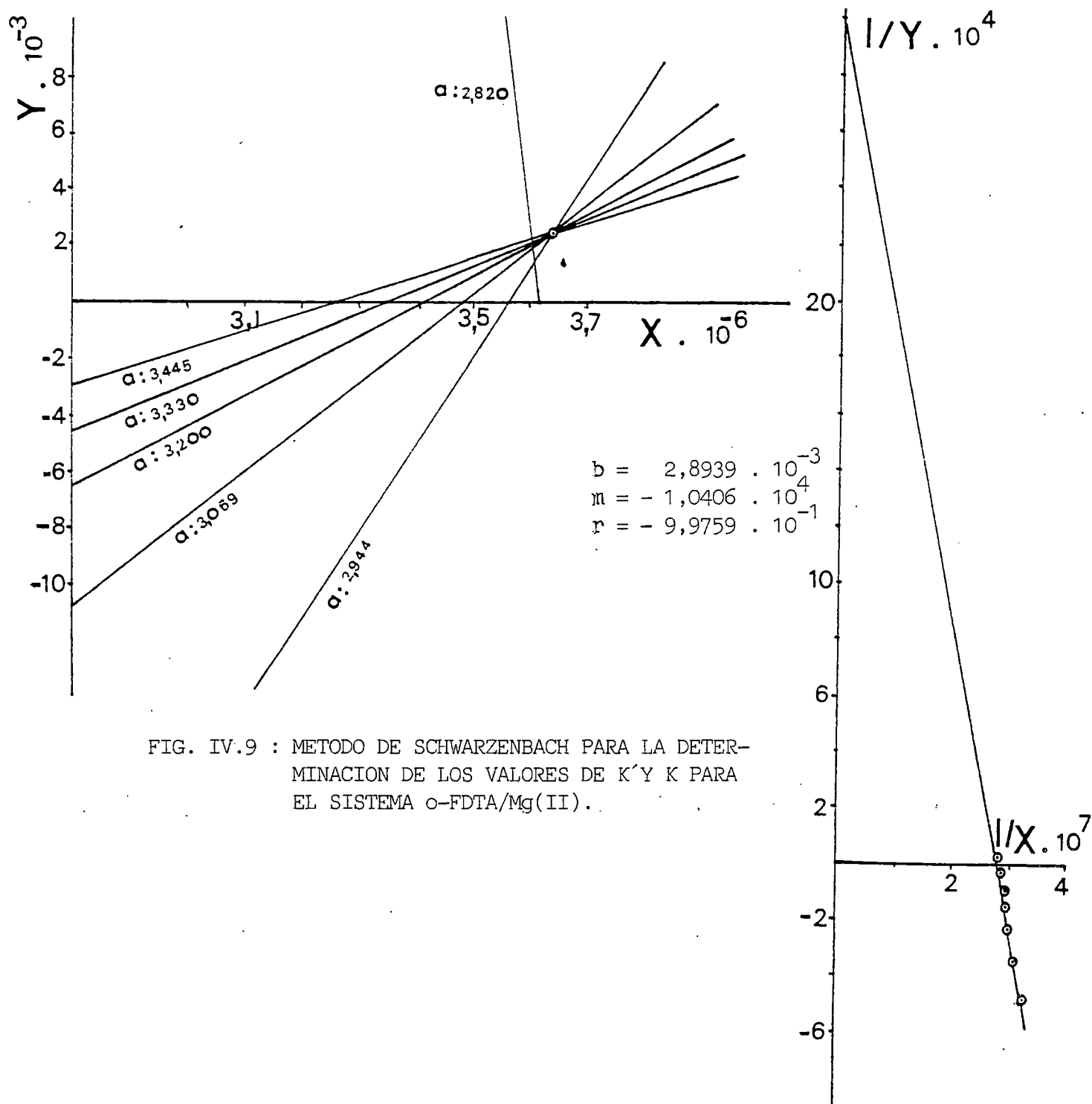
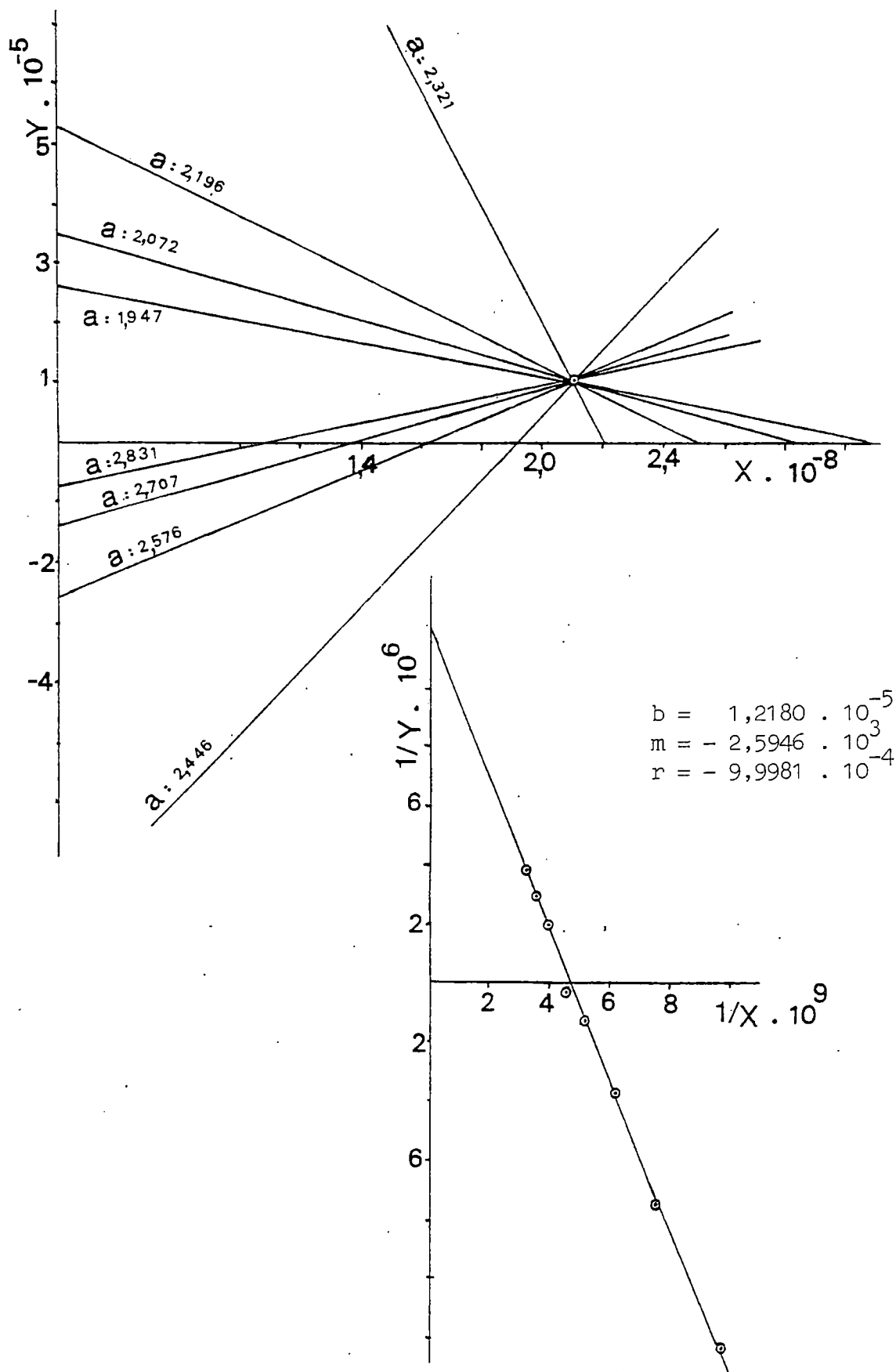


FIG. IV.9 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE K' Y K PARA EL SISTEMA o-FDTA/Mg(II).

FIG. IV.10 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE K' Y K PARA EL SISTEMA o-FDTA/Ca(II).



niéndose :

$$K' = 8,21 \cdot 10^4 \quad ; \quad \log K' = 4,91$$

$$K = 2,13 \cdot 10^8 \quad ; \quad \log K = 8,33$$

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema o-FDTA/Sr(II).-

En la tabla IV.35, se encuentran los valores de a (entre 2,449 y 3,265) que mejor cumplen las hipótesis, así como los valores de X, Y, 1/X y 1/Y, de los que se obtienen : (figura IV.11)

$$K' = 7,63 \cdot 10^2 \quad ; \quad \log K' = 2,88$$

$$K = 1,67 \cdot 10^6 \quad ; \quad \log K = 6,22$$

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema o-FDTA/Ba(II).-

De los valores de la tabla IV.36 (valores de a comprendidos entre 2,513 y 3,360), se deducen los siguientes valores : (figura IV.12)

$$K' = 1,83 \cdot 10^2 \quad ; \quad \log K' = 2,26$$

$$K = 7,13 \cdot 10^4 \quad ; \quad \log K = 4,85$$

B) Acido 3,4-TDTA.-

En todos los casos estudiados, se considera al ligando como tetra-ácido, por lo que los valores de a que se indican en las tablas para el cálculo de K' y K vienen aumentados en una unidad con respecto a los que se indican en las valoraciones potenciométricas correspondientes.

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema 3,4-TDTA/Mg(II).-

A partir de los valores de la tabla IV.37 (valores de a, entre 2,316 y 3,226), se obtiene : (figura IV.13)

$$K' = 1,83 \cdot 10^3 \quad ; \quad \log K' = 3,26$$

$$K = 2,41 \cdot 10^7 \quad ; \quad \log K = 7,38$$

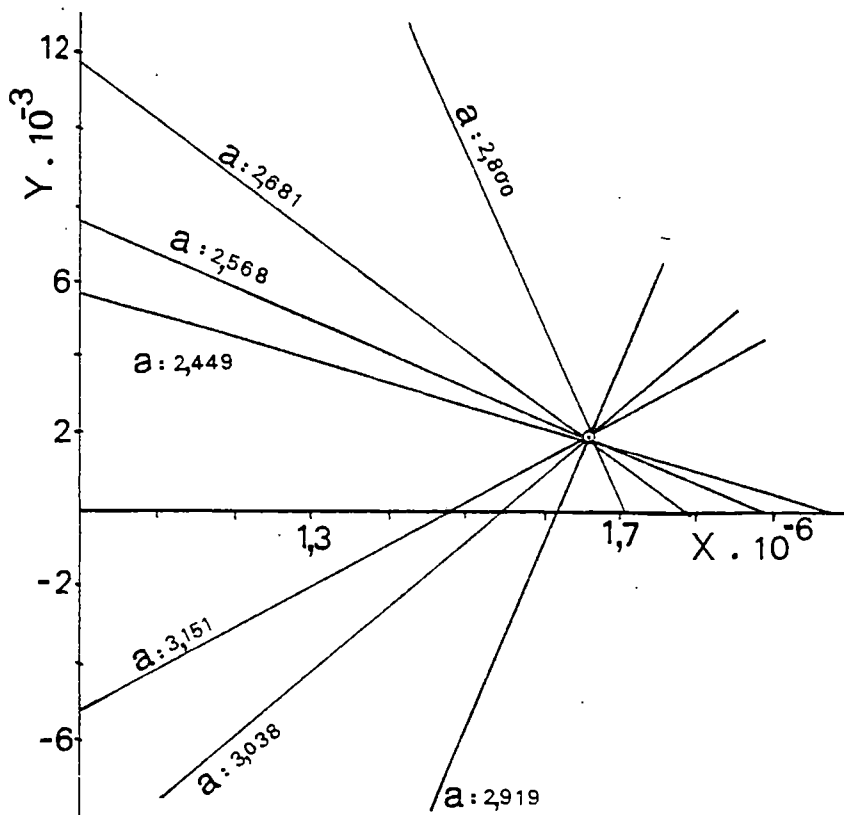
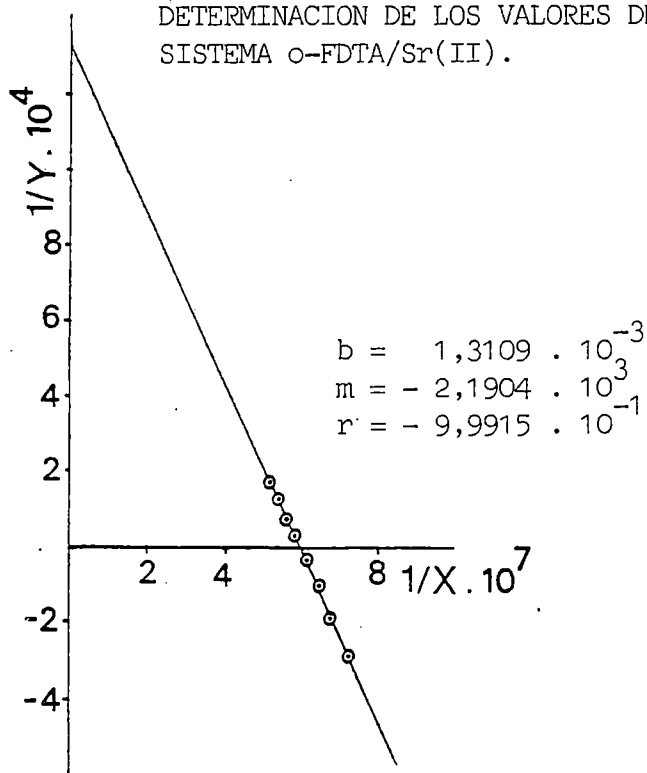


FIG. IV.11 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LOS VALORES DE K' Y K PARA EL SISTEMA o-FDTA/Sr(II).



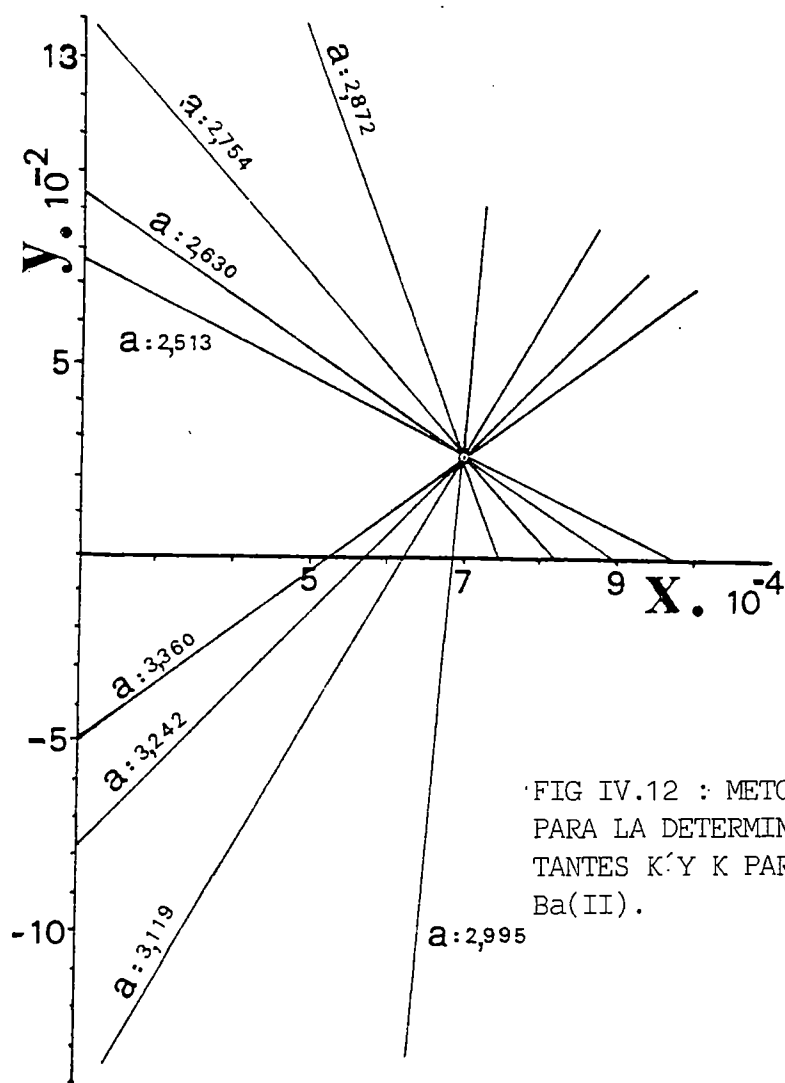
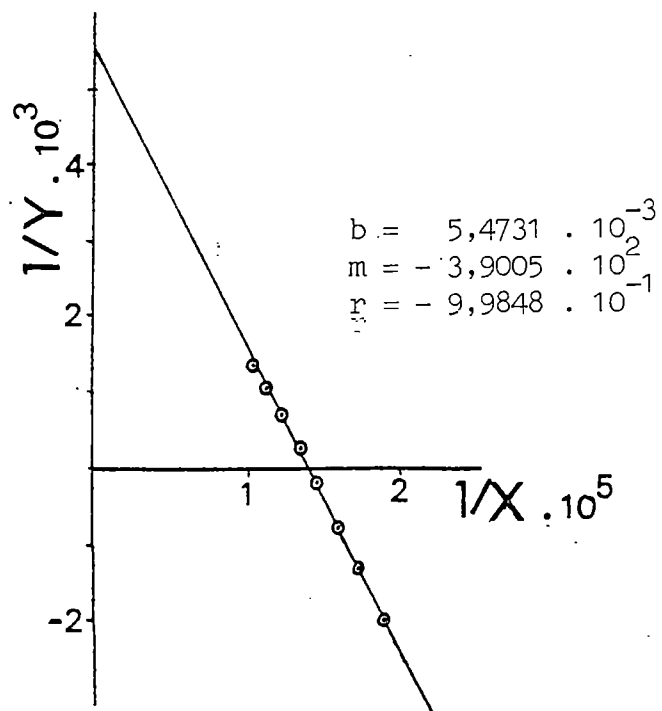


FIG IV.12 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES K' Y K PARA EL SISTEMA o-FDTA/Ba(II).



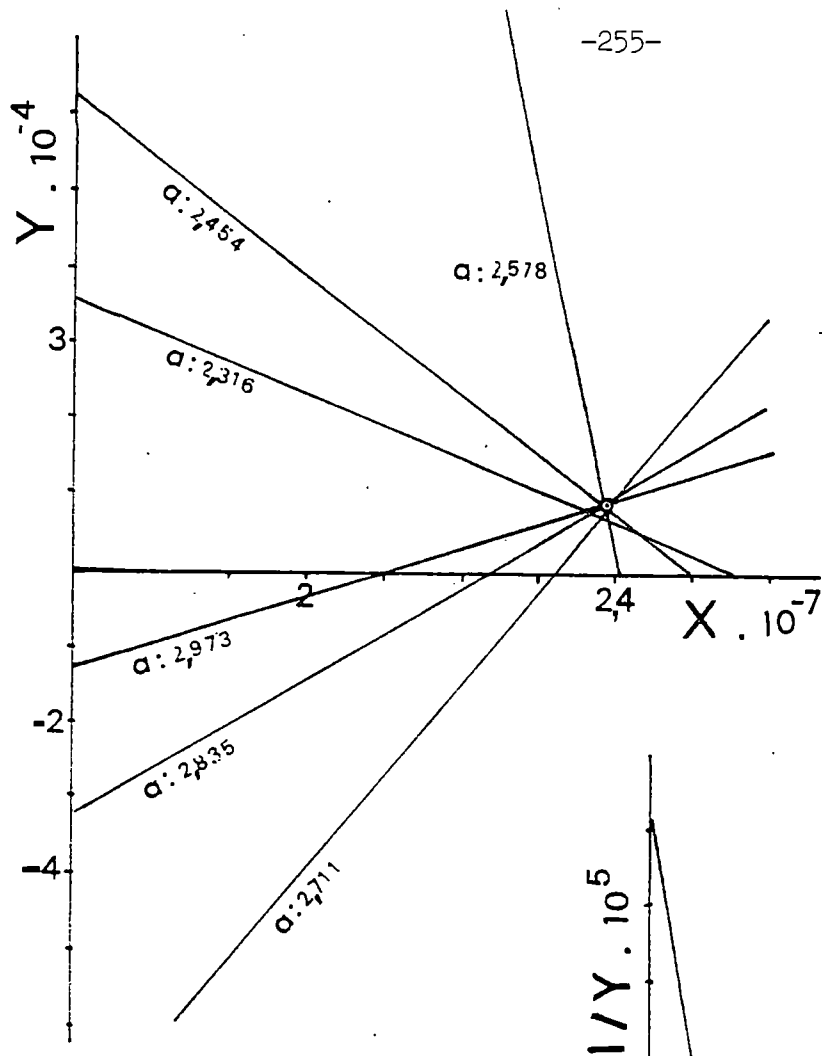
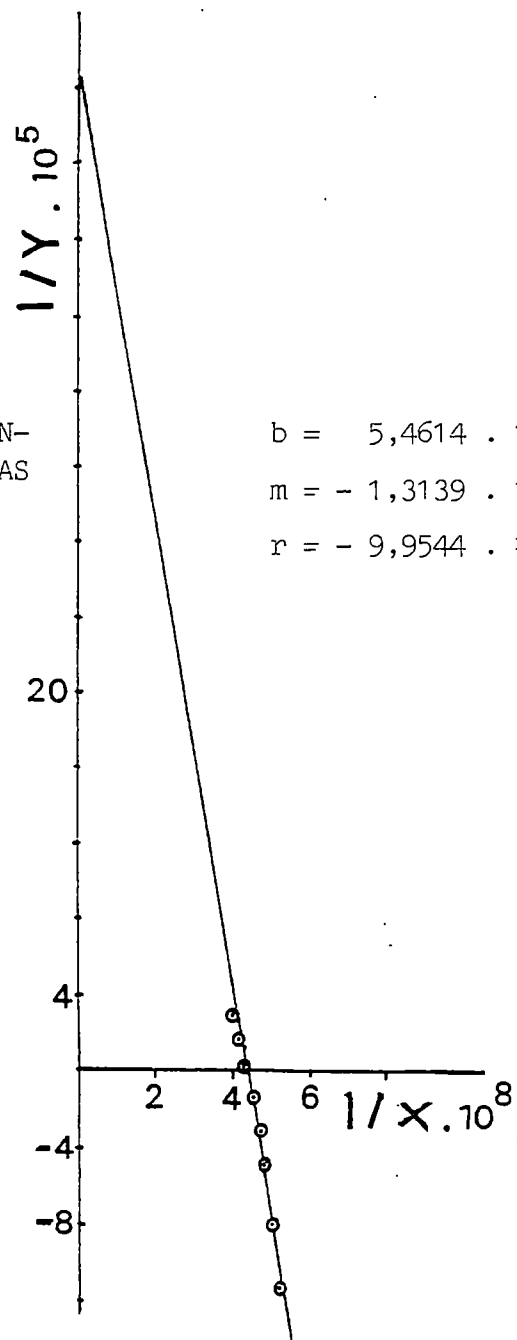


FIG. IV.13 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Mg(II).



$$b = 5,4614 \cdot 10^{-4}$$
$$m = -1,3139 \cdot 10^4$$
$$r = -9,9544 \cdot 10^{-1}$$

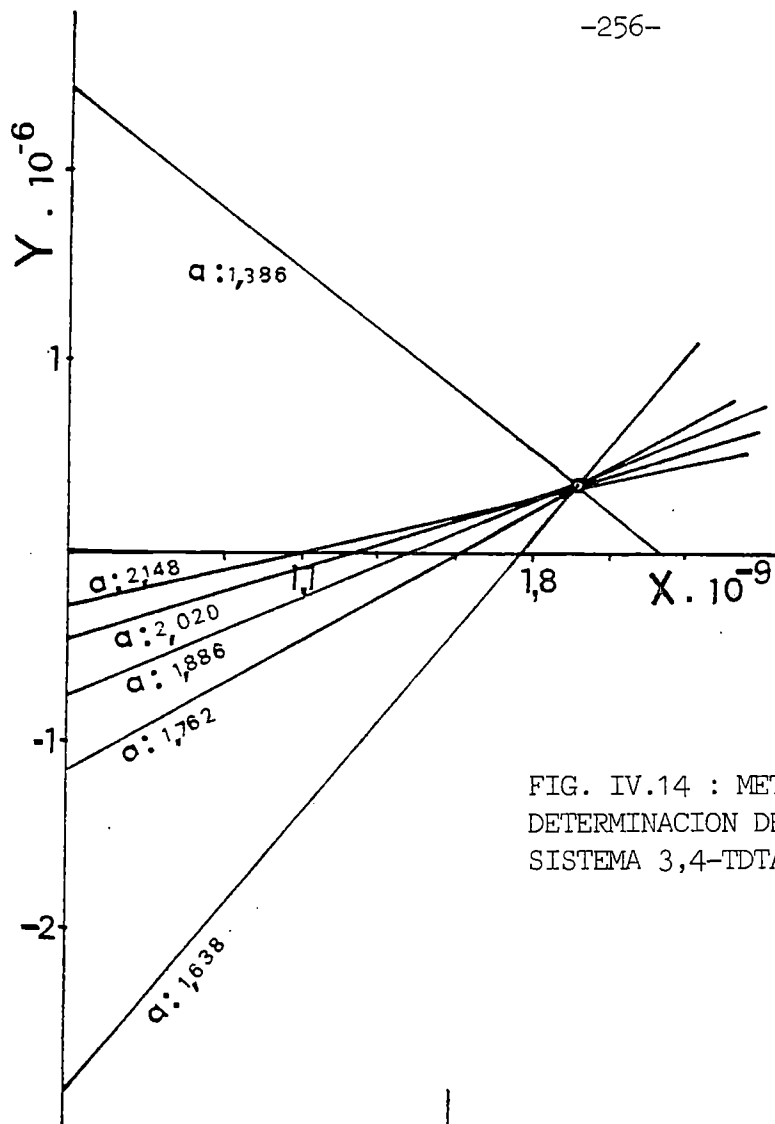
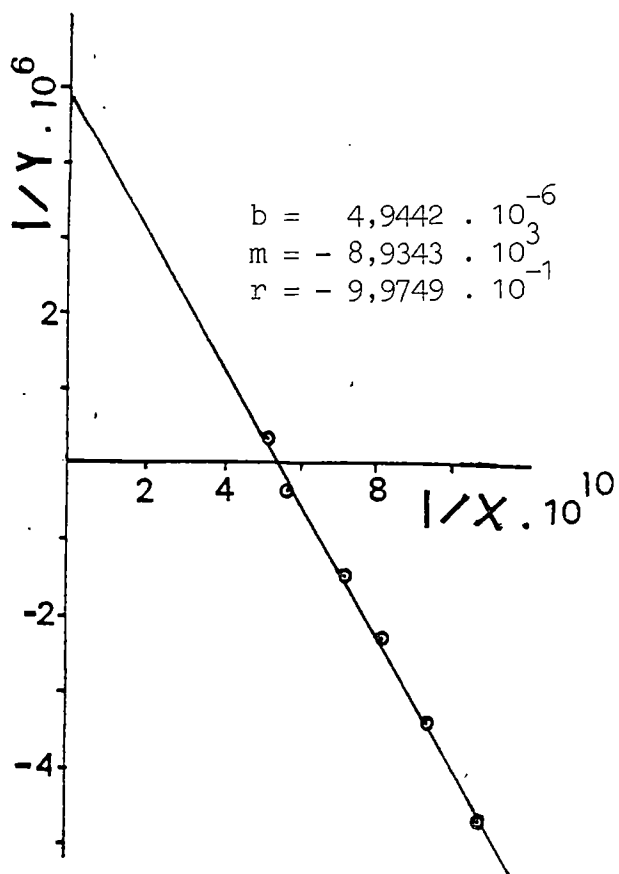


FIG. IV.14 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Ca(II).



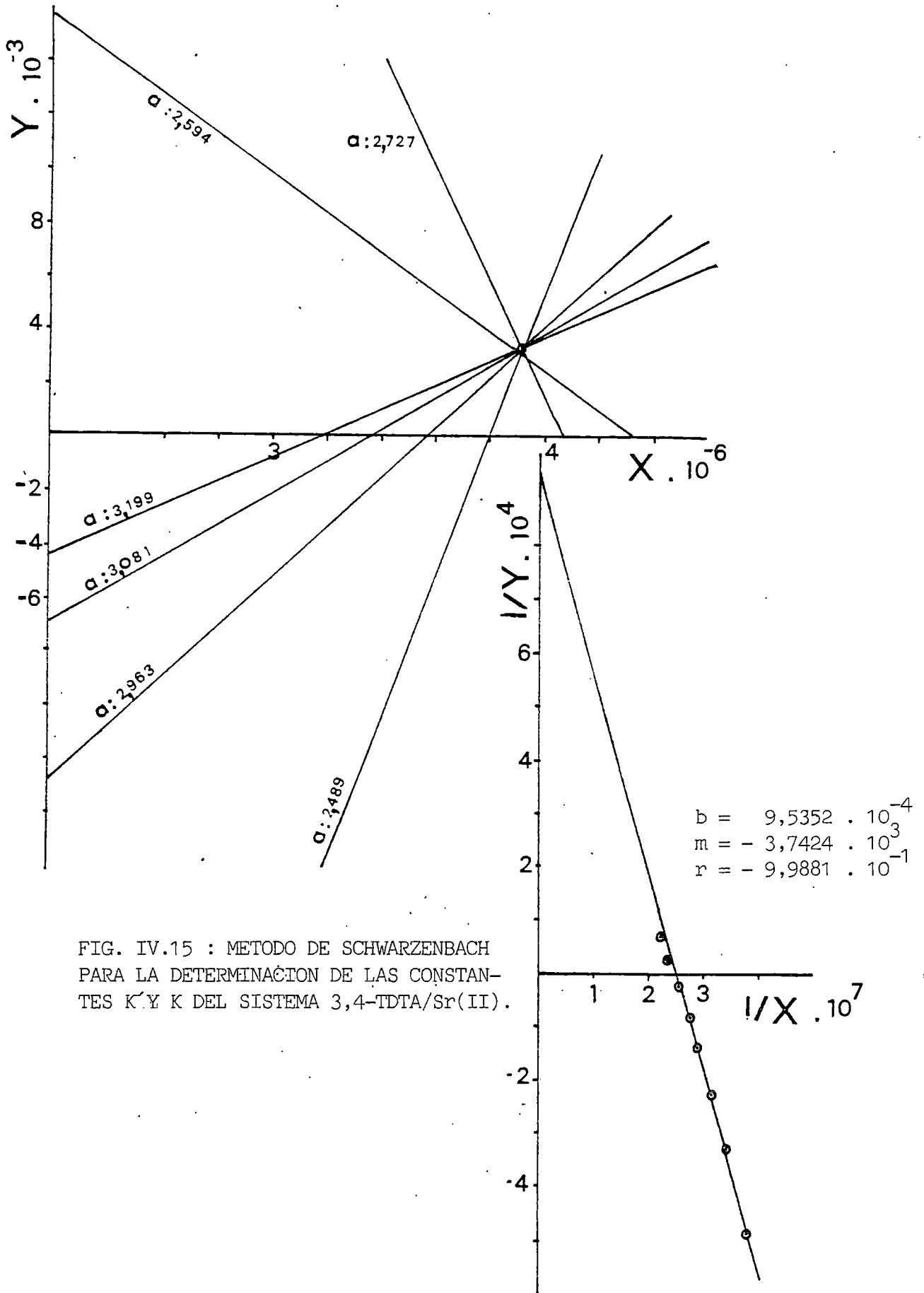
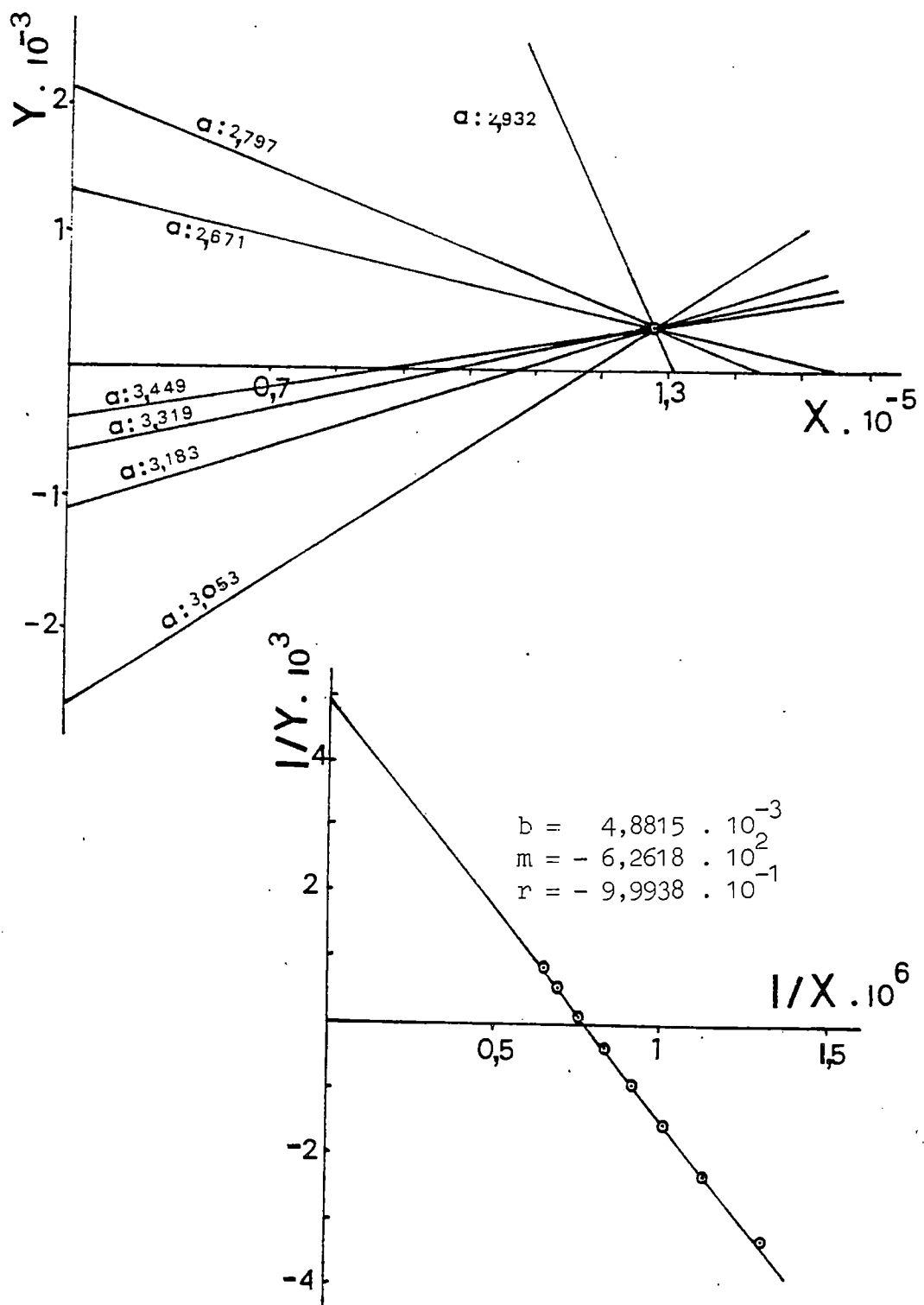


FIG. IV.15 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Sr(II).

FIG. IV.16 : METODO DE SCHWARZENBACH PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES K' Y K DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Ba(II).



. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema 3,4-TDTA/Ca(II).-

De la tabla IV.38 ($a = 1,386$ - $a = 2,282$), se deduce :(figura IV.14)

$$K' = 2,02 \cdot 10^5 ; \quad \log K' = 5,31$$

$$K = 1,81 \cdot 10^9 ; \quad \log K = 9,26$$

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema 3,4-TDTA/Sr(II).-

Entre $a = 2,594$ y $a = 3,455$ (tabla IV.39) (figura IV.15), se deduce :

$$K' = 1,05 \cdot 10^3 ; \quad \log K' = 3,02$$

$$K = 3,92 \cdot 10^6 ; \quad \log K = 6,59$$

. Constantes de estabilidad de los complejos MHY^- y MY^{2-} del sistema 3,4-TDTA/Ba(II).-

Entre $a = 2,671$ y $a = 3,584$ (tabla IV.40) (figura IV.16), se deduce :

$$K' = 2,05 \cdot 10^2 ; \quad \log K' = 2,31$$

$$K = 1,28 \cdot 10^5 ; \quad \log K = 5,11$$

IV.6 : DISCUSION.-

Los valores calculados para las constantes de formación del ácido o-FDTA con metales alcalino-térreos, obtenidos por Grimes y col. (5), a partir de microvaloraciones (el volumen máximo de NaOH necesario para las valoraciones potenciométricas es del orden de 0,8 mls) a 30 °C y fuerza iónica 0,1 M en KCl, sólo son meras aproximaciones, que ellos mismos reconocen al hablar de "dificultades matemáticas" en el cálculo de dichas constantes. Evidentemente, el hecho de trabajar a concentraciones muy pequeñas junto con el error derivado de realizar las potenciometrías con un exceso de metal de sólo 10 a 1, les lleva a dar para el caso del Mg, la constante del complejo diá-

cido, MH_2Y , no dar valor alguno para el complejo monoácido, MHY^- , y sí dar en cambio, la del complejo neutro, MY^{2-} , que es aproximadamente media unidad de log K superior a la obtenida por nosotros. Para el caso del Ca, dan un valor de ~ 9 para el log K del complejo neutro, mientras que para Sr y Ba, dan valores para los complejos diácidos, que nosotros no hemos detectado en ningún caso (incluso en potenciometrías con exceso de HCl, de las que se obtienen idénticos valores a los reseñados, por lo que no se incluyen).

Si comparamos los valores de log K encontrados para los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA con los que presenta el ácido EDTA (a 20 °C y fuerza iónica 0,1 M en KCl) (4), que forma los mismos tipos de especies complejas, lo que evidentemente es de esperar, pues como ya hemos dicho, presentan una estructura similar en la disposición de los átomos de nitrógeno :

	<u>Mg</u>	<u>Ca</u>	<u>Sr</u>	<u>Ba</u>
EDTA	8,83	10,61	8,68	7,80
o-FDTA	6,56	8,33	6,22	4,85
3,4-TDTA	7,38	9,26	6,59	5,11

se observa que el orden de complejación de los ligandos, es EDTA > 3,4-TDTA > o-FDTA, secuencia esperada teniendo en cuenta la basicidad que presentan los ligandos (como se ha indicado en otros capítulos, la menor basicidad de los átomos de nitrógeno de las diaminas aromáticas cuando se comparan con las alifáticas, junto con el efecto inductivo positivo del radical metilo que aumentará la basicidad de los nitrógenos del ácido 3,4-TDTA, explica perfectamente la secuencia obtenida).

Para los tres ligandos, se cumple la secuencia de complejación Mg < Ca > Sr > Ba, que es la denominada "secuencia irregular"(6).

La inversión producida entre el Mg y el Ca, con respecto a lo esperado teniendo sólo en cuenta, propiedades iónicas (7), se explica en función de los tamaños de los cationes respectivos. Así, el Mg^{2+} es demasiado pequeño para encajar bien en el hueco formado por los grupos iminodiacetato, mientras que el Ca^{2+} tiene un tamaño más adecuado y el Sr^{2+} y el Ba^{2+} , resultan demasiado voluminosos. Téngase en cuenta además, que este hecho es todavía más importante para el caso de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA que en el EDTA, puesto que el anillo aromático plano confiere una posición rígida a los átomos de nitrógeno. Este hecho se discutirá más extensamente en el capítulo VII, al estudiar la capacidad coordinante de estos ligandos en presencia de cationes divalentes, principalmente de la primera serie de transición.

Los valores menores de los K' con respecto a los de $\log K$, se explican puesto que en los complejos monoácidos, se encuentra un átomo de nitrógeno protonado, que consecuentemente no se ligará al átomo metálico, estando éste unido a un sólo grupo iminodiacetato. Por el contrario, la cercanía de los dos átomos de nitrógeno, posibilita que en los complejos neutros, ambos se liguén simultáneamente al mismo catión metálico. Este hecho, junto con el aumento de anillos quelato, es lo que aumenta notablemente, el valor de las constantes de complejación obtenidas, cuando se comparan con los tetraácidos isómeros m-FDTA y p-FDTA (que por su conformación, sólo pueden ligar un grupo iminoacetato al catión metálico) hasta el punto de hacerlas cercanas a las que presenta el ácido EDTA.

IV.7 : BIBLIOGRAFIA.-

- (1) G. Schwarzenbach; "Las complexonas en el análisis químico", Ed. Atlas, Madrid, 1959.
- (2) W.T. Hall; "Análisis Cuantitativo", Ed. Uteha, México, 1949.
- (3) I.M. Kolthoff y E.B. Sandell; "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Níger, S.R.L., Buenos Aires, 1972.
- (4) G. Schwarzenbach y H. Ackerman, Helv. Chim. Acta, 30, 1798 (1947).
- (5) J.H. Grimes, A.J. Huggard y S.P. Wilford; J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1225 (1963).
- (6) R. Aruga; Inorg. Chem., 19, 2895 (1980).
- (7) A.E. Martell y M. Calvin; "Chemistry of the chelate compounds", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1956.

TABLA IV.1

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mg(II) en la relación Mg^{+2} / ácido = 1. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,333 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,757 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,02	3,89	2,94	0,85
0,17	0,13	0,98	4,06	3,07	0,85
0,34	0,26	0,93	4,23	3,20	0,86
0,51	0,39	0,91	4,40	3,33	0,86
0,68	0,51	0,89	4,57	3,46	0,86
0,84	0,64	0,87	4,74	3,59	0,86
1,01	0,76	0,86	4,91	3,72	0,86
1,18	0,89	0,85	5,08	3,85	0,86
1,35	1,02	0,84	5,25	3,97	0,86
1,52	1,15	0,84	5,42	4,10	0,87
1,69	1,28	0,84	5,59	4,23	0,90
1,86	1,41	0,84	5,76	4,36	0,94
2,03	1,54	0,84	5,93	4,49	0,99
2,19	1,66	0,84	6,11	4,63	1,04
2,36	1,79	0,84	6,29	4,76	1,09
2,53	1,91	0,83	6,46	4,89	1,14
2,70	2,04	0,83	6,63	5,02	1,20
2,87	2,17	0,84	6,80	5,15	1,26
3,04	2,30	0,84	6,97	5,28	1,31
3,21	2,43	0,84	7,14	5,41	1,37
3,38	2,56	0,84	7,31	5,53	1,43
3,55	2,69	0,84	7,48	5,66	1,49
3,72	2,82	0,85			

TABLA IV.2
 Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-
 tetraacético en presencia de Mg(II) en la relación Mg^{+2} / ácido
 = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución
 acuosa = $1,333 \cdot 10^{-3} M.$; $a = 0,757 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,56	3,87	2,93	1,42
0,16	0,12	1,53	4,03	3,05	1,42
0,33	0,25	1,51	4,20	3,18	1,42
0,50	0,38	1,49	4,37	3,31	1,42
0,67	0,51	1,47	4,54	3,44	1,42
0,83	0,63	1,45	4,71	3,57	1,42
1,00	0,76	1,44	4,88	3,69	1,42
1,17	0,89	1,43	5,05	3,82	1,42
1,34	1,01	1,43	5,22	3,95	1,42
1,51	1,14	1,42	5,39	4,08	1,41
1,68	1,27	1,41	5,56	4,21	1,43
1,85	1,40	1,41	5,73	4,34	1,46
2,02	1,53	1,41	5,90	4,47	1,50
2,19	1,66	1,41	6,07	4,60	1,54
2,36	1,79	1,41	6,24	4,72	1,57
2,52	1,91	1,41	6,41	4,85	1,60
2,69	2,04	1,41	6,58	4,98	1,64
2,86	2,16	1,40	6,75	5,11	1,67
3,03	2,29	1,41	6,92	5,24	1,71
3,20	2,42	1,41	7,09	5,37	1,75
3,37	2,55	1,41			
3,53	2,67	1,41			
3,70	2,80	1,42			

TABLA IV.3

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de CA(II) en la relación Ca^{+2} / ácido = 1 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,338 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,754 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,34	3,89	2,93	0,91
0,17	0,13	1,30	4,06	3,06	0,91
0,33	0,25	1,27	4,23	3,19	0,91
0,50	0,38	1,24	4,40	3,32	0,90
0,67	0,50	1,21	4,57	3,45	0,90
0,84	0,63	1,18	4,74	3,57	0,89
1,01	0,76	1,15	4,91	3,70	0,89
1,18	0,89	1,13	5,08	3,83	0,89
1,34	1,01	1,11	5,25	3,96	0,88
1,41	1,06	1,09	5,42	4,09	0,88
1,68	1,27	1,07	5,59	4,21	0,90
1,85	1,39	1,05	5,76	4,34	0,93
2,02	1,52	1,04	5,93	4,47	0,99
2,19	1,65	1,02	6,10	4,60	1,04
2,36	1,78	1,01	6,27	4,73	1,08
2,53	1,91	0,99	6,44	4,86	1,13
2,70	2,04	0,99	6,61	4,98	1,19
2,87	2,16	0,98	6,78	5,11	1,25
3,04	2,29	0,97	6,85	5,24	1,31
3,21	2,42	0,96	7,12	5,37	1,37
3,38	2,55	0,94	7,29	5,50	1,43
3,55	2,68	0,93	7,46	5,63	1,49
3,72	2,80	0,93			

TABLA IV.4

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ca(II) en la relación Ca^{+2} / ácido = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,333 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,757 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,00	3,91	2,96	1,50
0,17	0,13	1,95	4,08	3,09	1,48
0,34	0,26	1,89	4,25	3,22	1,48
0,51	0,39	1,86	4,42	3,35	1,46
0,68	0,51	1,83	4,59	3,47	1,44
0,85	0,64	1,81	4,76	3,60	1,43
1,02	0,77	1,79	4,93	3,73	1,41
1,19	0,90	1,77	5,10	3,86	1,39
1,36	1,03	1,76	5,27	3,99	1,39
1,53	1,16	1,74	5,44	4,12	1,40
1,70	1,29	1,72	5,61	4,25	1,43
1,87	1,42	1,70	5,78	4,38	1,47
2,04	1,54	1,68	5,95	4,50	1,51
2,21	1,67	1,66	6,12	4,63	1,57
2,38	1,80	1,64	6,29	4,76	1,62
2,55	1,93	1,62	6,46	4,89	1,67
2,72	2,06	1,61	6,63	5,02	1,72
2,89	2,19	1,59	6,80	5,15	1,77
3,06	2,32	1,58	6,97	5,28	1,83
3,23	2,44	1,57	7,15	5,41	1,89
3,40	2,57	1,55			
3,57	2,70	1,53			
3,74	2,83	1,51			

TABLA IV.5

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Sr(II) en la relación Sr^{+2} / ácido = 1. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,447 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,697 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,06	3,88	2,70	0,87
0,17	0,12	1,01	4,04	2,82	0,87
0,34	0,24	0,97	4,21	2,93	0,87
0,51	0,35	0,93	4,38	3,05	0,88
0,67	0,47	0,90	4,55	3,17	0,88
0,84	0,58	0,88	4,72	3,29	0,88
1,01	0,70	0,87	4,89	3,41	0,89
1,18	0,82	0,86	5,06	3,53	0,89
1,35	0,94	0,86	5,23	3,64	0,90
1,52	1,06	0,85	5,40	3,76	0,90
1,69	1,18	1,85	5,57	3,88	0,90
1,86	1,30	0,85	5,74	4,00	0,91
2,02	1,41	0,83	5,91	4,12	0,95
2,19	1,53	0,84	6,08	4,24	0,99
2,36	1,64	0,84	6,25	4,36	1,04
2,53	1,76	0,85	6,42	4,47	1,09
2,70	1,88	0,84	6,59	4,59	1,14
2,87	2,00	0,85	6,76	4,71	1,19
3,04	2,12	0,86	6,93	4,83	1,24
3,21	2,24	0,86	7,10	4,95	1,30
3,37	2,35	0,86	7,27	5,07	1,36
3,54	2,47	0,86	7,44	5,19	1,42
3,71	2,59	0,86			

TABLA IV.6

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Sr(II) en la relación $\text{Sr}^{+2} / \text{ácido} = 2$. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,445 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,698 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,61	3,87	2,70	1,44
0,17	0,12	1,57	4,04	2,82	1,45
0,34	0,24	1,54	4,21	2,94	1,45
0,51	0,36	1,51	4,38	3,06	1,45
0,67	0,47	1,50	4,54	3,17	1,45
0,84	0,59	1,49	4,71	3,29	1,45
1,01	0,70	1,48	4,88	3,41	1,45
1,18	0,82	1,46	5,05	3,52	1,45
1,35	0,94	1,45	5,22	3,64	1,45
1,52	1,06	1,45	5,39	3,76	1,45
1,69	1,18	1,44	5,56	3,88	1,45
1,86	1,30	1,44	5,73	4,00	1,46
2,04	1,42	1,44	5,90	4,12	1,47
2,20	1,54	1,43	6,07	4,24	1,50
2,37	1,65	1,43	6,23	4,35	1,55
2,54	1,77	1,43	6,40	4,47	1,59
2,71	1,89	1,43	6,57	4,59	1,64
2,87	2,00	1,43	6,74	4,70	1,69
3,04	2,12	1,43	6,91	4,82	1,74
3,20	2,23	1,44			
3,37	2,35	1,44			
3,54	2,47	1,44			
3,71	2,59	1,44			

TABLA IV.7

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ba(II) en la relación $Ba^{+2}/\text{ácido} = 1$. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,445 \cdot 10^{-3}$ M. ; $a = 0,698 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,04	3,87	2,70	0,91
0,17	0,12	1,01	4,04	2,82	0,92
0,34	0,24	0,98	4,21	2,94	0,92
0,51	0,36	0,96	4,38	3,06	0,93
0,67	0,47	0,93	4,55	3,18	0,93
0,84	0,59	0,92	4,72	3,29	0,93
1,00	0,70	0,90	4,89	3,41	0,94
1,17	0,82	0,89	5,06	3,53	0,95
1,34	0,94	0,88	5,23	3,65	0,95
1,50	1,05	0,87	5,39	3,76	0,95
1,67	1,17	0,86	5,56	3,88	0,95
1,84	1,28	0,87	5,73	4,00	0,95
2,01	1,40	0,87	5,90	4,12	0,97
2,18	1,52	0,87	6,06	4,23	1,00
2,35	1,64	0,87	6,23	4,35	1,04
2,52	1,76	0,88	6,40	4,47	1,09
2,68	1,87	0,88	6,57	4,59	1,15
2,85	1,99	0,89	6,73	4,70	1,20
3,02	2,11	0,89	6,90	4,82	1,26
3,19	2,23	0,90	7,07	4,94	1,32
3,36	2,35	0,90	7,24	5,05	1,38
3,53	2,46	0,91	7,41	5,17	1,44
3,70	2,58	0,91			

TABLA IV.8

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ba(II) en la relación Ba^{+2} / ácido = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,445 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,698 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	1,59	3,90	2,72	1,39
0,17	0,12	1,54	4,07	2,84	1,39
0,34	0,24	1,51	4,24	2,96	1,39
0,51	0,36	1,49	4,41	3,08	1,40
0,68	0,47	1,47	4,58	3,20	1,39
0,85	0,59	1,45	4,74	3,31	1,38
1,02	0,71	1,44	4,91	3,43	1,38
1,19	0,83	1,43	5,08	3,55	1,37
1,35	0,94	1,42	5,25	3,66	1,38
1,52	1,06	1,41	5,42	3,78	1,38
1,69	1,18	1,41	5,59	3,90	1,38
1,86	1,30	1,41	5,76	4,02	1,38
2,03	1,42	1,41	5,93	4,14	1,40
2,20	1,54	1,41	6,10	4,26	1,44
2,37	1,65	1,40	6,27	4,38	1,48
2,54	1,77	1,39	6,44	4,50	1,53
2,71	1,89	1,39	6,61	4,61	1,58
2,88	2,01	1,39	6,78	4,73	1,63
3,05	2,13	1,39	6,95	4,85	1,68
3,22	2,25	1,39	7,12	4,97	1,73
3,39	2,37	1,39			
3,56	2,48	1,39			
3,73	2,60	1,39			

TABLA IV.9

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4- btiendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mg(II) en la relación $Mg^{+2}/sal = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,675 \cdot 10^{-4} M$; $a = 0,517 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	7,67	5,50	2,84	7,48
0,25	0,13	7,61	5,77	2,98	7,45
0,50	0,26	7,53	6,00	3,10	7,42
0,75	0,39	7,50	6,27	3,24	7,76
1,05	0,54	7,47	6,55	3,38	8,21
1,26	0,65	7,45	6,76	3,49	8,53
1,50	0,78	7,44	7,00	3,62	8,92
1,77	0,91	7,43	7,30	3,77	9,61
2,00	1,03	7,42	7,51	3,88	10,11
2,25	1,16	7,41	7,80	4,03	10,65
2,54	1,31	7,42	8,05	4,16	11,09
2,75	1,42	7,43	8,50	4,39	12,22
3,00	1,55	7,44	9,00	4,65	12,84
3,27	1,69	7,45			
3,57	1,84	7,46			
3,74	1,93	7,47			
4,05	2,09	7,48			
4,30	2,22	7,49			
4,51	2,33	7,50			
4,80	2,48	7,51			
5,00	2,58	7,50			
5,30	2,74	7,49			

TABLA IV.10

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mg(II) en la relación $Mg^{+2}/sal = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,675 \cdot 10^{-4} M$; $a=0,517 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	11,49	5,55	2,87	10,98
0,25	0,13	11,45	5,76	2,98	10,92
0,65	0,34	11,35	6,05	3,13	10,97
0,80	0,41	11,32	6,29	3,25	11,29
1,01	0,52	11,29	6,55	3,38	11,64
1,25	0,65	11,26	6,76	3,49	12,05
1,56	0,81	11,23	7,05	3,64	12,50
1,75	0,90	11,21	7,30	3,77	12,83
2,01	1,04	11,19	7,50	3,88	13,22
2,25	1,16	11,18	7,80	4,03	13,70
2,50	1,29	11,16	8,02	4,14	14,08
2,77	1,43	11,15	8,50	4,39	14,86
3,00	1,55	11,14	9,00	4,65	15,34
3,29	1,70	11,13			
3,50	1,81	11,12			
3,79	1,96	11,12			
4,02	2,08	11,12			
4,26	2,20	11,11			
4,52	2,34	11,10			
4,75	2,45	11,09			
5,02	2,59	11,07			
5,26	2,72	11,03			

TABLA IV.11

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ca(II) en la relación $\text{Ca}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa $= 9,581 \cdot 10^{-4}$ M.; $a = 0,522 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	9,88	5,55	2,90	7,10
0,25	0,13	9,70	5,75	3,00	7,06
0,50	0,26	9,53	6,05	3,16	7,46
0,75	0,39	9,34	6,31	3,29	7,96
1,00	0,52	9,19	6,55	3,42	8,34
1,25	0,65	9,00	6,76	3,53	8,69
1,50	0,78	8,86	7,00	3,65	9,20
1,75	0,91	8,71	7,30	3,81	9,69
2,00	1,04	8,56	7,50	3,91	10,19
2,30	1,20	8,40	7,80	4,07	10,87
2,50	1,30	8,29	8,05	4,20	11,33
2,77	1,45	8,15	8,52	4,45	12,28
3,00	1,57	8,04	9,00	4,70	13,26
3,26	1,70	7,91			
3,50	1,83	7,81			
3,80	1,98	7,69			
4,00	2,09	7,61			
4,26	2,22	7,51			
4,50	2,35	7,43			
4,76	2,48	7,33			
5,05	2,64	7,25			
5,25	2,74	7,19			

TABLA IV.12

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ca(II) en la relación $\text{Ca}^{+2}/\text{sal} = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,599 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $a = 0,519 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	14,88	5,55	2,88	11,03
0,30	0,16	14,66	5,77	2,99	10,92
0,51	0,26	14,48	6,01	3,12	11,06
0,75	0,39	14,31	6,30	3,27	11,53
1,05	0,54	14,09	6,50	3,37	11,88
1,25	0,65	13,93	6,80	3,53	12,37
1,55	0,80	13,72	7,05	3,66	12,82
1,75	0,91	13,56	7,25	3,76	13,23
2,00	1,04	13,18	7,55	3,92	13,70
2,55	1,32	13,00	7,80	4,05	14,22
2,77	1,44	12,84	8,05	4,17	14,77
3,01	1,56	12,69	8,50	4,41	15,66
3,30	1,71	12,50	9,10	4,72	16,76
3,50	1,82	12,36			
3,80	1,97	12,16			
4,00	2,07	12,01			
4,25	2,20	11,83			
4,60	2,39	11,61			
4,81	2,49	11,46			
5,05	2,62	11,31			
5,25	2,72	11,19			

TABLA IV.13

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Sr(II) en la relación $\text{Sr}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,581 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a = 0,522 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	7,52	5,50	2,87	7,27
0,30	0,16	7,42	5,80	3,03	7,25
0,55	0,29	7,36	6,02	3,14	7,53
0,75	0,39	7,32	6,30	3,29	8,05
1,05	0,55	7,28	6,51	3,40	8,44
1,35	0,71	7,25	6,75	3,52	8,84
1,55	0,81	7,23	7,05	3,68	9,37
1,76	0,92	7,22	7,26	3,79	9,83
2,00	1,04	7,21	7,50	3,91	10,35
2,30	1,20	7,20	7,80	4,07	10,88
2,60	1,36	7,21	8,00	4,18	11,42
2,85	1,49	7,21	8,30	4,33	11,98
3,00	1,57	7,21	8,50	4,49	12,47
3,35	1,75	7,22	9,05	4,72	13,46
3,50	1,83	7,23			
3,80	1,98	7,24			
4,00	2,09	7,25			
4,30	2,24	7,25			
4,51	2,35	7,26			
4,75	2,48	7,27			
5,05	2,64	7,27			
5,26	2,75	7,27			

TABLA IV.14

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Sr(II) en la relación $\text{Sr}^{+2}/\text{sal} = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,749 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a = 0,513 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^2$
0,00	0,00	11,78	5,51	2,83	11,12
0,30	0,15	11,68	5,75	2,95	11,10
0,55	0,28	11,60	6,10	3,13	11,36
0,75	0,39	11,54	6,25	3,21	11,63
1,02	0,52	11,47	6,52	3,34	12,10
1,25	0,64	11,43	6,75	3,46	12,52
1,52	0,78	11,38	7,05	3,62	13,00
1,75	0,90	11,35	7,26	3,72	13,42
2,01	1,03	11,32	7,55	3,87	13,93
2,27	1,16	11,29	7,76	3,98	14,33
2,52	1,29	11,27	8,05	4,13	14,80
2,80	1,44	11,25	8,50	4,36	15,80
3,06	1,57	11,24	9,05	4,64	16,78
3,25	1,67	11,23			
3,51	1,80	11,21			
3,80	1,95	11,20			
4,00	2,05	11,19			
4,25	2,18	11,18			
4,51	2,31	11,17			
4,80	2,46	11,16			
5,00	2,56	11,15			
5,25	2,69	11,14			

TABLA IV.15

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ba(II) en la relación $Ba^{+2}/sal = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,635 \cdot 10^{-4} M.$; $a = 0,519 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	7,34	5,50	2,86	7,09
0,27	0,14	7,24	5,75	2,98	7,31
0,50	0,26	7,17	6,00	3,11	7,64
0,77	0,40	7,11	6,25	3,24	8,12
1,00	0,52	7,08	6,52	3,38	8,61
1,25	0,65	7,06	6,75	3,50	9,03
1,50	0,78	7,05	7,00	3,63	9,37
1,75	0,91	7,05	7,25	3,76	10,00
2,01	1,04	7,05	7,50	3,89	10,47
2,25	1,17	7,07	7,76	4,03	10,91
2,51	1,30	7,08	8,00	4,15	11,45
2,77	1,44	7,09	8,55	4,44	12,42
3,00	1,56	7,10	9,01	4,68	13,33
3,26	1,69	7,12			
3,50	1,82	7,13			
3,75	1,95	7,14			
4,00	2,08	7,16			
4,25	2,21	7,17			
4,50	2,34	7,18			
4,75	2,47	7,18			
5,00	2,60	7,17			
5,25	2,73	7,13			

TABLA IV.16

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ba(II) en la relación $Ba^{+2}/sal = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,861 \cdot 10^{-4} M$. ; $a = 0,517 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	11,57	5,50	2,84	10,83
0,26	0,13	11,49	5,75	2,97	11,03
0,50	0,26	11,40	6,00	3,10	11,38
0,75	0,39	11,32	6,30	3,25	11,84
1,00	0,52	11,25	6,50	3,36	12,21
1,26	0,65	11,19	6,75	3,49	12,68
1,50	0,78	11,15	7,00	3,62	13,09
1,75	0,90	11,12	7,26	3,75	13,55
2,00	1,03	11,09	7,51	3,88	13,97
2,52	1,30	11,03	7,75	4,00	14,39
2,75	1,42	11,01	8,00	4,13	14,84
3,00	1,55	10,99	8,50	4,39	15,79
3,27	1,69	10,98	9,02	4,66	16,70
3,50	1,81	10,97			
3,76	1,94	10,95			
4,00	2,07	10,92			
4,25	2,20	10,91			
4,50	2,32	10,90			
4,77	2,46	10,87			
5,00	2,58	10,86			
5,25	2,69	10,84			

TABLA IV.17

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Mg(II)
 en la relación $Mg^{2+}/\text{ácido} = 1; 59,3$ mgrs. ácido; $V_o = 110$ mls. $C_a = 1,527 \cdot 10^{-3}$ M; $N(\text{NaOH}) = 0,1006$ N; $E_A^o = 372,9$ mV; $E_B^o = -442,5$ mV; $pK_w = 13,78$;

$$a = 0,599 \cdot V_{\text{NaOH}}$$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	189,5	3,100	0,000
0,22	186,5	3,151	0,132
0,46	183,0	3,210	0,275
0,68	180,0	3,261	0,407
0,90	177,0	3,311	0,539
1,12	174,0	3,362	0,671
1,34	171,1	3,411	0,802
1,56	168,3	3,458	0,934
1,78	165,7	3,502	1,066
2,00	163,2	3,545	1,197
2,22	160,8	3,585	1,329
2,44	158,6	3,622	1,461
2,65	156,4	3,660	1,587
2,87	154,2	3,697	1,718
3,08	152,0	3,734	1,844
3,30	149,4	3,778	1,976
3,51	147,8	3,805	2,101
3,73	145,7	3,840	2,233
3,95	143,4	3,879	2,365
4,16	141,0	3,920	2,491
4,37	138,5	3,962	2,616
4,59	135,8	4,008	2,748

TABLA IV.17(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,80	132,8	4,058	2,874
5,02	129,6	4,113	3,006
5,24	126,0	4,173	3,137
5,46	121,8	4,244	3,269
5,67	116,8	4,329	3,395
5,89	110,3	4,439	3,526
6,11	101,7	4,584	3,658
6,33	88,0	4,816	3,790
6,44	76,8	5,005	3,856
6,54	55,1	5,372	3,916
6,60	29,9	5,798	3,951
6,65	- 91,8	7,152	3,981
6,70	-160,1	9,006	4,011
6,76	-182,6	9,387	4,047
6,87	-207,9	9,814	4,113
7,08	-233,2	10,242	4,239
7,30	-246,6	10,469	4,371
7,52	-255,4	10,617	4,502
7,74	-262,0	10,729	4,634
7,95	-267,2	10,817	4,760
8,17	-271,7	10,893	4,891

TABLA IV.18

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Ca(II)

en la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{ácido} = 1$; 59,2 mgrs. ácido; $V = 100$ mls.

$C_a = 1,677 \cdot 10^{-3}$; $N(\text{NaOH}) = 0,1006$ N; $E_A^O = 372,9$ mV; $E_B^O = -442,5$ mV;

$pK_w = 13,78$; $a = 0,600 \cdot V_{\text{NaOH}}$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	204,4	2,848	0,000
0,22	202,9	2,874	0,132
0,44	201,4	2,899	0,264
0,66	199,9	2,924	0,396
0,88	198,4	2,950	0,528
1,10	196,9	2,975	0,660
1,31	195,5	2,999	0,786
1,53	194,0	3,024	0,918
1,75	192,5	3,049	1,050
1,97	190,9	3,076	1,181
2,19	189,4	3,102	1,313
2,41	187,9	3,127	1,445
2,63	186,3	3,154	1,577
2,85	184,7	3,181	1,709
3,06	183,0	3,210	1,835
3,28	181,2	3,240	1,967
3,50	179,4	3,271	2,099
3,72	177,4	3,305	2,231
3,94	175,3	3,340	2,363
4,16	173,2	3,376	2,495
4,38	170,7	3,418	2,627

TABLA IV.18(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,60	168,1	3,462	2,759
4,82	165,2	3,511	2,891
5,04	162,0	3,565	3,023
5,25	158,4	3,626	3,149
5,47	154,1	3,698	3,281
5,69	148,7	3,790	3,412
5,91	142,0	3,903	3,544
6,13	132,5	4,064	3,676
6,24	125,8	4,177	3,742
6,34	116,5	4,334	3,802
6,40	110,2	4,440	3,838
6,51	89,3	4,794	3,904
6,57	66,1	5,186	3,940
6,62	- 2,8	6,412	3,970
6,67	-113,8	8,224	4,000
6,89	-207,5	9,808	4,132
6,94	-215,8	9,948	4,162
7,05	-228,5	10,163	4,228
7,19	-239,4	10,347	4,312
7,36	-248,8	10,506	4,414
7,53	-255,7	10,622	4,516
7,75	-262,4	10,736	4,648
7,96	-267,9	10,829	4,774
8,18	-272,3	10,903	4,906

TABLA IV.19

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Sr(II)

en la relación $\text{Sr}^{2+}/\text{ácido} = 1$; 60,3 mgrs ácido; $V_0 = 100$ mls.

$C_a = 1,637 \cdot 10^{-3}$ M; $N(\text{NaOH}) = 0,0897$ N; $E_A^0 = 367,2$ mV; $E_B^0 = -444,4$ mV;

$pK_w = 13,72$; $a = 0,548 \cdot V_{\text{NaOH}}$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	190,4	2,989	0,000
0,21	187,5	3,038	0,115
0,42	184,4	3,090	0,230
0,64	181,2	3,141	0,351
0,85	178,1	3,197	0,466
1,06	174,9	3,251	0,581
1,28	171,6	3,307	0,701
1,49	168,4	3,361	0,816
1,70	165,3	3,413	0,932
1,92	162,1	3,467	1,052
2,14	158,9	3,521	1,173
2,36	155,9	3,572	1,293
2,58	152,9	3,623	1,414
2,79	150,0	3,672	1,529
3,01	147,2	3,719	1,650
3,23	144,5	3,765	1,770
3,44	141,9	3,809	1,885
3,66	139,2	3,854	2,006
3,87	136,5	3,900	2,111
4,09	133,8	3,946	2,241
4,31	131,0	3,993	2,362

TABLA IV.19(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,53	128,2	4,040	2,482
4,75	125,2	4,091	2,603
4,96	122,4	4,143	2,718
5,18	118,9	4,198	2,839
5,40	115,4	4,257	2,959
5,61	111,7	4,319	3,074
5,82	107,7	4,387	3,189
6,04	102,8	4,470	3,310
6,26	97,0	4,568	3,430
6,47	90,2	4,683	3,545
6,68	80,9	4,840	3,660
6,84	71,2	5,004	3,748
7,00	55,7	5,266	3,836
7,06	47,9	5,398	3,869
7,12	37,4	5,575	3,902
7,17	22,8	5,822	3,929
7,22	- 0,8	6,330	3,956
7,27	- 48,2	7,023	3,984
7,33	-109,8	8,064	4,017
7,38	-134,1	8,475	4,044
7,43	-149,5	8,735	4,071
7,59	-178,8	9,230	4,159
7,80	-202,9	9,638	4,274
8,02	-221,0	9,944	4,395
8,24	-235,1	10,182	4,515
8,45	-245,9	10,365	4,630

TABLA IV.19

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
8,66	-253,7	10,497	4,745
8,88	-259,9	10,601	4,866
9,04	-263,8	10,667	4,954
9,25	-268,6	10,748	5,069
9,47	-272,6	10,816	5,189
9,68	-275,8	10,870	5,304
10,00	-280,0	10,941	5,480

TABLA IV.20

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Ba(II) en la relación Ba²⁺/ácido = 1; 60,0 mgrs ácido; V₀ = 100 mls.

C_a = 1,613.10⁻³ M; N(NaOH) 0,0897 N; E_A⁰ = 367,2 mV; E_B⁰ = - 444,4 mV; pK_w = 13,72 ; a = 0,556. V_{NaOH}

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	188,9	3,014	0,000
0,21	185,7	3,068	0,117
0,42	182,6	3,121	0,234
0,64	179,3	3,177	0,356
0,86	175,8	3,236	0,478
1,07	172,2	3,297	0,595
1,29	168,4	3,361	0,717
1,51	164,5	3,427	0,839
1,73	160,5	3,494	0,962
1,95	156,3	3,565	1,084
2,16	152,0	3,638	1,201
2,37	147,4	3,716	1,318

TABLA IV.20(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
2,59	142,7	3,795	1,440
2,80	137,7	3,880	1,557
3,02	132,6	3,966	1,679
3,24	127,4	4,054	1,801
3,46	122,1	4,143	1,924
3,67	116,7	4,235	2,040
3,89	111,5	4,323	2,163
4,11	106,4	4,409	2,285
4,32	101,4	4,493	2,402
4,54	96,4	4,578	2,524
4,75	91,5	4,661	2,641
4,97	86,4	4,747	2,763
5,19	81,1	4,836	2,885
5,41	75,5	4,931	3,008
5,63	69,3	5,036	3,130
5,84	62,5	5,151	3,247
6,06	54,6	5,284	3,369
6,27	44,9	5,448	3,486
6,49	32,6	5,656	3,608
6,71	15,5	5,945	3,731
6,92	- 11,3	6,398	3,847
7,02	- 34,3	6,787	3,903
7,08	- 53,2	7,107	3,936
7,14	- 92,7	7,774	3,970
7,25	-169,4	9,071	4,031

TABLA IV.20(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
7,35	-195,5	9,512	4,086
7,46	-211,3	9,779	4,148
7,67	-233,4	10,153	4,264
7,88	-246,5	10,374	4,381
8,10	-255,6	10,528	4,503
8,32	-262,3	10,641	4,626
8,54	-267,4	10,727	4,748
8,75	-271,8	10,802	4,865
8,96	-275,7	10,868	4,981
9,17	-279,1	10,925	5,098
9,38	-282,0	10,974	5,215
9,60	-284,6	11,018	5,337
9,81	-287,0	11,059	5,454
10,00	-288,7	11,087	5,560

TABLA IV.21

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Mg(II) en la relación Mg²⁺/ácido = 15; 59,8 mgrs. ácido; V_o = 100 mls.

C_a = 1,694 · 10⁻³ M; N(NaOH) = 0,1006 N; E_A^o = 372,9 mV; E_B^o = - 442,5 mV; pKw = 13,78 ; a = 0,594 · V_{NaOH}

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	195,5	2,999	0,000
0,22	193,6	3,031	0,131
0,44	191,8	3,061	0,261
0,65	190,0	3,092	0,386
0,87	188,3	3,120	0,517

TABLA IV.21(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
1,08	186,7	3,147	0,641
1,29	185,2	3,173	0,766
1,51	183,8	3,196	0,896
1,73	182,3	3,222	1,027
1,95	180,9	3,245	1,158
2,17	179,6	3,267	1,288
2,38	178,3	3,289	1,413
2,59	177,0	3,311	1,538
2,81	175,8	3,332	1,668
3,02	174,6	3,352	1,793
3,24	173,4	3,372	1,924
3,45	172,1	3,394	2,048
3,67	170,8	3,416	2,179
3,89	169,5	3,438	2,310
4,11	168,1	3,462	2,440
4,32	166,7	3,485	2,565
4,53	165,3	3,509	2,689
4,75	163,7	3,536	2,820
4,96	162,0	3,565	2,945
5,17	160,0	3,599	3,069
5,39	157,7	3,638	3,200
5,61	155,1	3,682	3,331
5,82	152,0	3,734	3,455
6,04	148,0	3,802	3,586
6,25	142,6	3,893	3,711
6,45	133,5	4,047	3,829

TABLA IV.21 (cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
6,55	125,0	4,190	3,889
6,66	108,4	4,471	3,954
6,72	92,2	4,745	3,990
6,77	- 38,2	6,949	4,019
6,82	-146,3	8,776	4,049
6,93	-184,1	9,415	4,114
7,13	-208,7	9,831	4,233
7,34	-223,8	10,086	4,358
7,55	-231,0	10,208	4,482
7,76	-234,0	10,259	4,607
7,98	-235,0	10,276	4,738

TABLA IV.22

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Ca(II)

en la relación Ca²⁺/ácido = 15; 59,8 mgrs ácido; V_o = 100 mls.

C_a = 1,594 · 10⁻³ M; N(NaOH) = 0,1006 N; E_A^o = 372,9 mV ; E_B^o = - 442,5 mV;

pK_w = 13,78 ; a = 0,594 · V_{NaOH}

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	218,5	2,610	0,000
0,22	217,6	2,625	0,131
0,44	216,6	2,642	0,261
0,66	215,6	2,659	0,392
0,88	214,7	2,674	0,522
1,10	213,7	2,691	0,653
1,32	212,7	2,708	0,784
1,54	211,7	2,725	0,914

TABLA IV.22(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
1,75	210,6	2,743	1,039
1,97	209,5	2,762	1,170
2,19	208,3	2,782	1,300
2,41	207,2	2,801	1,431
2,63	205,9	2,823	1,561
2,85	204,6	2,845	1,692
3,07	203,3	2,867	1,823
3,28	201,9	2,890	1,947
3,49	200,5	2,914	2,072
3,70	198,8	2,943	2,197
3,91	197,0	2,973	2,321
4,12	195,1	3,005	2,446
4,34	192,9	3,043	2,577
4,56	190,4	3,085	2,707
4,77	187,6	3,132	2,832
4,99	184,4	3,186	2,963
5,21	180,7	3,249	3,093
5,43	176,3	3,323	3,224
5,65	170,9	3,414	3,354
5,87	164,2	3,528	3,485
6,09	155,3	3,678	3,616
6,25	146,1	3,834	3,711
6,42	132,8	4,058	3,812
6,58	108,1	4,476	3,907
6,63	92,5	4,740	3,936

TABLA IV.22 (cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
6,69	60,5	5,281	3,972
6,75	-116,4	8,271	4,008
6,81	-154,9	8,922	4,043
6,86	-173,1	9,229	4,073
6,96	-197,1	9,635	4,132
7,07	-213,9	9,919	4,198
7,24	-230,5	10,199	4,298
7,44	-242,6	10,404	4,417
7,60	-252,0	10,563	4,512
7,86	-259,1	10,683	4,667
8,08	-264,4	10,772	4,797

TABLA IV.23

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Sr(II) en la relación Sr²⁺/ácido = 15; 60,5 mgrs. ácido; V₀ = 100 mls.

C_a = 1,559.10⁻³ M; N(NaOH) = 0,0897 N; E_A⁰ = 367,2 mV; E_B⁰ = - 444,4 mV;

pK_w = 13,72; a = 0,541 · V_{NaOH}

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	196,0	2,894	0,000
0,22	193,7	2,933	0,119
0,44	191,5	2,970	0,238
0,66	189,3	3,007	0,357
0,88	187,1	3,044	0,476
1,09	185,0	3,080	0,589
1,30	183,0	3,114	0,703

TABLA IV.23(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
1,52	181,0	3,147	0,822
1,73	179,1	3,180	0,935
1,94	177,3	3,210	1,049
2,16	175,5	3,240	1,168
2,38	173,7	3,271	1,286
2,59	172,0	3,300	1,400
2,81	170,4	3,327	1,519
3,03	168,8	3,354	1,638
3,24	167,2	3,381	1,757
3,46	165,6	3,408	1,870
3,67	164,0	3,435	1,984
3,89	162,4	3,462	2,103
4,10	160,9	3,487	2,216
4,31	159,2	3,516	2,330
4,53	157,5	3,545	2,449
4,75	155,7	3,575	2,567
4,96	153,9	3,605	2,681
5,18	152,0	3,638	2,800
5,40	149,9	3,673	2,919
5,62	147,6	3,712	3,038
5,83	145,3	3,751	3,151
6,04	142,6	3,796	3,265
6,25	139,3	3,852	3,378
6,46	135,5	3,916	3,492
6,67	130,5	4,001	3,605

TABLA IV.23 (cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
6,88	123,2	4,124	3,719
7,10	110,5	4,339	3,838
7,26	90,8	4,672	3,924
7,35	45,4	5,439	3,973
7,40	- 53,0	7,103	4,000
7,46	-123,2	8,289	4,032
7,56	-158,8	8,891	4,086
7,78	-192,7	9,464	4,205
8,00	-215,1	9,843	4,324
8,22	-230,2	10,098	4,443
8,40	-242,0	10,297	4,540
8,62	-249,9	10,431	4,659
8,83	-256,8	10,548	4,773
9,05	-262,3	10,641	4,892
9,26	-267,0	10,720	5,005
9,47	-271,1	10,789	5,119
9,69	-274,5	10,847	5,238
10,00	-278,6	10,916	5,405

TABLA IV.24

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Ba(II)

en la relación Ba²⁺/ácido = 15; 60,0 mgrs. ácido; V₀ = 100 mls.

C_a = 1,599 · 10⁻³ M; N(NaOH) = 0,0897 N; E_A⁰ = 367,2 mV; E_B⁰ = - 444,4 mV;

pK_w = 13,72 ; a = 0,551 · V_{NaOH}

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	192,9	2,946	0,000
0,21	190,4	2,989	0,118
0,42	187,8	3,032	0,236

TABLA IV.24 (cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,64	185,0	3,080	0,359
0,85	182,1	3,129	0,477
1,07	179,2	3,178	0,600
1,28	176,3	3,227	0,718
1,49	173,4	3,276	0,836
1,70	170,3	3,328	0,954
1,91	167,3	3,379	1,071
2,13	164,1	3,433	1,195
2,34	161,0	3,485	1,313
2,56	157,8	3,540	1,436
2,77	154,8	3,590	1,554
2,99	151,7	3,643	1,677
3,20	148,6	3,695	1,795
3,42	145,5	3,747	1,918
3,63	142,6	3,796	2,036
3,84	139,6	3,847	2,154
4,06	136,6	3,898	2,277
4,27	134,0	3,942	2,395
4,48	130,9	3,994	2,513
4,69	127,9	4,045	2,631
4,91	124,8	4,097	2,754
5,12	121,5	4,153	2,872
5,34	118,1	4,211	2,995
5,56	114,5	4,271	3,119
5,78	110,5	4,339	3,242
5,99	106,2	4,412	3,360

TABLA IV.24(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
6,21	100,9	4,501	3,483
6,42	94,5	4,610	3,601
6,64	85,7	4,758	3,725
6,85	70,6	5,014	3,842
7,01	44,0	5,463	3,932
7,12	- 15,0	6,460	3,994
7,22	-153,6	8,803	4,050
7,32	-184,4	9,324	4,106
7,54	-217,0	9,875	4,229
7,76	-234,9	10,177	4,353
7,97	-246,0	10,365	4,471
8,18	-253,9	10,499	4,588
8,39	-260,4	10,609	4,706
8,61	-265,6	10,696	4,830
8,82	-269,6	10,764	4,947
9,04	-274,1	10,840	5,071
9,26	-277,3	10,894	5,194
9,48	-280,2	10,943	5,318
9,70	-282,9	10,989	5,441
10,00	-285,6	11,034	5,609

TABLA IV.25

Valoración potencimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mg(II) en la relación $Mg^{+2}/sal = 1$. Concentración de sal: $C_s = 9,995 \cdot 10^{-4} M$.

Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 201,95 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV)	$-\log[H^+]$
0,00	0,000	168,8	3,407
0,27	0,129	166,3	3,450
0,55	0,262	163,9	3,491
0,81	0,386	161,5	3,531
1,10	0,524	159,2	3,570
1,35	0,643	157,0	3,607
1,62	0,771	154,7	3,646
1,90	0,904	152,4	3,685
2,16	1,028	150,1	3,724
2,44	1,161	147,8	3,763
2,71	1,290	145,4	3,803
3,00	1,428	143,0	3,844
3,26	1,551	140,3	3,890
3,52	1,675	137,6	3,935
3,80	1,808	134,6	3,986
4,07	1,937	131,4	4,040
4,35	2,070	127,8	4,101
4,61	2,194	123,7	4,251
4,90	2,332	118,9	4,329
5,11	2,432	114,3	4,329
5,34	2,541	108,8	4,422

CONTINUACION TABLA IV.25

<u>V_{NaOH}</u>	<u>a</u>	<u>E(mV)</u>	<u>-log[H⁺]</u>
5,50	2,618	103,6	4,510
5,61	2,670	99,5	4,579
5,71	2,717	94,6	4,662
5,84	2,779	88,4	4,767
5,95	2,832	79,9	4,910
6,05	2,819	67,1	5,127
6,10	2,903	56,8	5,301
6,15	2,927	40,3	5,580
6,20	2,951	5,8	6,163
6,25	2,974	-120,3	8,297
6,32	3,08	-159,7	8,963
6,39	3,041	-177,3	9,261
6,44	3,065	-189,0	9,458
6,50	3,093	-197,8	9,607
6,55	3,117	-204,7	9,724
6,60	3,141	-209,8	9,810
6,70	3,189	-219,1	9,967
6,80	3,236	-226,1	10,086
6,96	3,312	-234,0	10,219
7,19	3,422	-242,0	10,354
7,45	3,546	-249,3	10,478
8,00	3,807	-259,9	10,657
8,55	4,069	-267,3	10,782
9,07	4,316	-272,9	10,877
9,62	4,578	-277,5	10,954
10,00	4,759	-280,1	10,998

TABLA IV.26

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ca(II) en la relación $\text{Ca}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración de sal: $C_s = 9,889 \cdot 10^{-4}$ M.

Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 201,83 ml.

$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.}$		$E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$	
V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$
0,00	0,000	188,6	3,073
0,25	0,119	187,3	3,095
0,50	0,238	185,8	3,120
0,77	0,367	184,3	3,146
1,01	0,481	183,1	3,166
1,29	0,615	181,4	3,195
1,57	0,748	179,7	3,224
1,85	0,881	177,9	3,254
2,10	1,000	176,1	3,284
2,39	1,139	174,2	3,316
2,65	1,263	172,1	3,352
2,91	1,386	169,9	3,389
3,16	1,505	167,8	3,425
3,45	1,644	165,3	3,467
3,72	1,772	162,5	3,514
3,99	1,901	159,5	3,565
4,25	2,024	155,9	3,626
4,51	2,149	151,8	3,695
4,78	2,277	146,9	3,778
5,04	2,401	141,4	3,871
5,41	2,577	129,5	4,072

CONTINUACION TABLA IV.26

<u>V_{NaOH}</u>	<u>a</u>	<u>E(mV.)</u>	<u>-log[H⁺]</u>
5,58	2,658	121,8	4,202
5,70	2,716	114,9	4,319
5,86	2,792	99,1	4,586
5,97	2,844	80,5	4,900
6,07	2,892	44,5	5,509
6,19	2,949	-8,9	6,414
6,30	3,001	-72,3	7,486
6,35	3,025	-125,8	8,390
6,45	3,073	-173,9	9,203
6,51	3,101	-185,3	9,396
6,56	3,125	-193,8	9,540
6,61	3,149	-200,8	9,658
6,66	3,173	-206,6	9,756
6,80	3,240	-215,9	9,913
6,95	3,311	-226,3	10,089
7,21	3,435	-238,1	10,288
7,46	3,554	-246,1	10,424
7,75	3,692	-252,3	10,528
8,00	3,811	-257,4	10,615
8,27	3,940	-261,8	10,689
8,55	4,073	-265,5	10,752
8,80	4,192	-268,4	10,801
9,05	4,311	-271,2	10,848
9,32	4,440	-273,8	10,892
9,60	4,573	-276,1	10,931
10,00	4,764	-279,1	10,981

TABLA IV.27

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Sr(II) en la relación $\text{Sr}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración de sal : $C_s = 9,786 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 202,02 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$
0,00	0,000	164,1	3,487
0,26	0,125	160,5	3,548
0,54	0,260	157,1	3,606
0,81	0,389	153,7	3,663
1,08	0,519	150,4	3,719
1,34	0,644	147,2	3,773
1,66	0,798	144,0	3,827
1,89	0,908	140,8	3,881
2,15	1,033	137,6	3,935
2,42	1,163	134,5	3,988
2,70	1,298	131,3	4,042
2,95	1,418	128,1	4,096
3,22	1,548	124,8	4,152
3,50	1,682	121,3	4,211
3,78	1,817	117,1	4,273
4,05	1,946	113,6	4,341
4,32	2,076	109,2	4,415
4,60	2,211	104,2	4,500
4,86	2,336	98,4	4,598
5,15	2,475	91,1	4,721
5,35	2,571	83,8	4,853

CONTINUACION TABLA IV.27

<u>V_{NaOH}</u>	<u>a</u>	<u>E(mV.)</u>	<u>-log[H⁺]</u>
5,69	2,735	67,1	5,127
5,90	2,836	46,1	5,482
6,01	2,888	26,5	5,813
6,06	2,912	11,7	6,063
6,13	2,946	-8,5	6,407
6,18	2,970	-43,8	7,004
6,24	2,999	-124,4	8,366
6,29	3,023	-157,9	8,933
6,35	3,052	-174,9	9,220
6,40	3,076	-186,6	9,418
6,45	3,100	-195,2	9,563
6,55	3,148	-208,1	9,781
6,65	3,196	-217,2	9,935
6,77	3,254	-224,4	10,053
6,89	3,311	-230,2	10,155
7,05	3,388	-237,2	10,273
7,32	3,518	-245,9	10,420
7,60	3,652	-252,4	10,530
7,85	3,773	-257,6	10,618
8,14	3,912	-261,9	10,691
8,40	4,037	-265,6	10,753
8,67	4,167	-268,8	10,807
8,95	4,301	-271,7	10,856
9,22	4,431	-274,3	10,900
9,55	4,590	-276,9	10,944
10,00	4,590	-280,3	11,002

TABLA IV.28

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ba(II) en la relación $Ba^{+2}/sal = 1$. Concentración de sal : $C_s = 9\ 723 \cdot 10^{-4} M$.

Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 201,99 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[H^+]$
0,00	0,000	162,8	3,509
0,29	0,140	158,3	3,585
0,55	0,266	153,8	3,661
0,80	0,387	148,9	3,744
1,09	0,528	143,5	3,835
1,35	0,654	137,8	3,932
1,67	0,809	131,8	4,033
1,89	0,915	125,9	4,133
2,16	1,046	119,7	4,238
2,42	1,172	113,6	4,341
2,70	1,307	107,8	4,439
2,96	1,433	102,0	4,537
3,24	1,569	96,1	4,637
3,50	1,695	90,2	4,736
3,76	1,821	84,3	4,836
4,05	1,961	78,0	4,943
4,31	2,087	71,2	5,058
4,60	2,273	63,8	5,183
4,85	2,348	55,2	5,328
5,29	2,561	36,8	5,639
5,50	2,663	23,7	5,860

CONTINUACION TABLA IV.28

<u>V_{NaOH}</u>	<u>a</u>	<u>E(mV.)</u>	<u>-log[H⁺]</u>
5,71	2,763	5,7	6,165
5,78	2,799	-0,2	6,267
5,84	2,828	-6,8	6,379
5,89	2,852	-14,5	6,509
5,95	2,881	-23,2	6,656
6,00	2,905	-34,4	6,845
6,05	2,929	-49,8	7,106
6,10	2,954	-75,1	7,533
6,15	2,978	-126,6	8,404
6,21	3,007	-159,7	8,963
6,26	3,031	-176,8	9,252
6,31	3,055	-188,4	9,448
6,37	3,084	-196,9	9,592
6,43	3,113	-203,8	9,709
6,50	3,147	-209,4	9,803
6,80	3,293	-231,0	10,168
7,16	3,467	-244,1	10,390
7,44	3,602	-250,9	10,505
7,70	3,728	-256,4	10,598
7,98	3,864	-260,9	10,674
8,25	3,995	-264,6	10,736
8,51	4,121	-267,9	10,792
8,77	4,246	-270,8	10,841
9,05	4,382	-273,3	10,883
9,51	4,605	-277,2	10,949
10,00	4,842	-280,8	11,010

TABLA IV.29

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mg(II) en la relación $Mg^{+2}/sal = 15$. Concentración de sal: $C_s = 8,708 \cdot 10^{-4} M$.

Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 229,21 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV:)	$-\log[H^+]$	\bar{n}
0,00	0,000	182,2	3,181	2,243
0,30	0,143	180,9	3,203	2,137
0,56	0,267	179,6	3,225	2,048
0,85	0,405	178,3	3,247	1,943
1,11	0,529	177,0	3,269	1,850
1,40	0,667	175,8	3,289	1,740
1,69	0,805	174,3	3,315	1,634
1,95	0,929	173,0	3,337	1,538
2,24	1,067	171,6	3,360	1,427
2,50	1,191	170,3	3,382	1,328
2,76	1,315	168,8	3,408	1,231
3,05	1,453	167,3	3,443	1,118
3,31	1,577	165,7	3,460	1,019
3,59	1,710	164,0	3,489	0,911
3,85	1,834	162,1	3,521	0,814
4,14	1,972	160,1	3,555	0,702
4,40	2,096	157,9	3,592	0,604
4,67	2,225	155,2	3,638	0,505
4,95	2,358	152,1	3,690	0,402
5,21	2,482	148,1	3,758	0,313
5,50	2,620	142,6	3,851	0,214

CONTINUACION TABLA IV.29

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$	\bar{n}
5,65	2,692	138,0	3,928	0,169
5,81	2,768	131,5	4,048	0,124
5,92	2,820	125,1	4,146	0,095
6,02	2,868	115,3	4,312	0,074
6,09	2,901	107,6	4,442	0,056
6,15	2,930	95,8	4,642	0,043
6,20	2,954	72,2	5,041	0,035
6,25	2,978	-8,5	7,333	
6,30	3,001	-130,2	8,464	
6,36	3,030	-155,0	8,884	
6,41	3,054	-169,3	9,125	
6,47	3,082	-179,2	9,293	
6,52	3,106	-186,8	9,421	
6,57	3,130	-193,1	9,528	
6,62	3,154	-198,3	9,616	
6,80	3,240	-210,1	9,815	
7,00	3,335	-220,0	9,982	
7,26	3,459	-228,6	10,128	
7,55	3,597	-234,8	10,233	
7,81	3,721	-239,1	10,305	
8,09	3,854	-241,6	10,348	
8,35	3,978	-243,2	10,375	
9,00	4,288	-244,2	10,391	
9,25	4,407	-244,5	10,396	
10,000	4,764	-245,5	10,413	

TABLA IV.30

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ca(II) en la relación $\text{Ca}^{+2}/\text{sal} = 15$. Concentración de sal: $C_s = 8,775 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 227,44 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$	\bar{n}
0,00	0,000	204,1	2,811	1,239
0,26	0,124	203,1	2,828	1,181
0,55	0,262	201,9	2,848	1,118
0,81	0,386	200,7	2,869	1,066
1,08	0,515	199,5	2,889	1,006
1,34	0,638	198,2	2,911	0,954
1,60	0,762	196,9	2,933	0,898
1,86	0,886	195,4	2,958	0,849
2,14	1,020	193,9	2,983	0,786
2,41	1,148	192,1	3,014	0,736
2,69	1,282	190,3	3,044	0,677
2,95	1,405	188,3	3,078	0,630
3,21	1,529	186,0	3,117	0,588
3,49	1,663	183,7	3,156	0,529
3,75	1,787	181,0	3,202	0,485
4,02	1,915	177,9	3,254	0,438
4,27	2,034	174,6	3,310	0,397
4,55	2,168	170,7	3,376	0,343
4,80	2,287	166,1	3,453	0,303
5,07	2,415	160,4	3,550	0,256
5,30	2,525	155,0	3,641	0,208

CONTINUACION TABLA IV.30

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$	\bar{n}
5,62	2,677	143,9	3,829	0,149
5,73	2,730	139,1	3,910	0,126
5,83	2,777	133,1	4,011	0,108
5,94	2,830	125,5	4,140	0,085
6,04	2,878	114,8	4,321	0,066
6,15	2,930	97,3	4,616	0,042
6,25	2,978	53,8	5,352	0,017
6,31	3,006	12,6	6,048	
6,36	3,030	-49,6	7,102	
6,43	3,063	-126,6	8,404	
6,49	3,092	-150,1	8,801	
6,55	3,120	-163,8	9,032	
6,59	3,140	-173,5	9,196	
6,64	3,163	-182,0	9,340	
6,70	3,192	-189,3	9,464	
6,80	3,240	-200,7	9,656	
6,90	3,287	-208,9	9,795	
7,05	3,359	-219,6	9,976	
7,21	3,435	-227,6	10,111	
7,49	3,568	-237,4	10,277	
7,75	3,692	-244,7	10,400	
8,04	3,830	-250,5	10,498	
8,30	3,954	-255,2	10,577	
8,57	4,083	-259,2	10,645	
8,85	4,216	-262,5	10,701	
9,11	4,340	-265,6	10,743	

TABLA IV.31

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Sr(II) en la relación $\text{Sr}^{+2}/\text{sal} = 15$. Concentración de sal: $C_s = 8,712 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
 Molaridad NaOH: 0,0951 M. ; Volumen inicial: 230,78 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log [\text{H}^+]$	\bar{n}
0,00	0,000	175,2	3,300	2,424
0,25	0,118	173,6	3,327	2,340
0,50	0,237	171,9	3,355	2,256
0,76	0,360	170,1	3,386	2,167
1,04	0,492	168,3	3,416	2,066
1,29	0,610	166,6	3,445	1,975
1,55	0,733	169,9	3,474	1,879
1,81	0,856	163,9	3,504	1,781
2,09	0,989	161,4	3,533	1,676
2,36	1,116	159,6	3,563	1,567
2,60	1,230	157,9	3,592	1,473
2,86	1,353	156,0	3,624	1,371
3,11	1,471	154,2	3,654	1,271
3,37	1,594	152,3	3,687	1,166
3,65	1,727	150,2	3,722	1,052
3,91	1,849	147,9	3,761	0,948
4,15	1,963	145,6	3,800	0,852
4,40	2,081	143,3	3,839	0,749
4,65	2,199	140,4	3,888	0,649
4,91	2,322	137,0	3,945	0,544
5,19	2,455	132,7	4,018	0,432

CONTINUACION TABLA IV.31

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$	\bar{n}
5,40	2,554	128,4	4,091	0,350
5,61	2,654	122,8	4,185	0,270
5,76	2,725	116,9	4,285	0,214
5,99	2,833	104,2	4,500	0,129
6,10	2,885	92,1	4,704	0,091
6,15	2,909	82,1	4,873	0,075
6,20	2,933	65,6	5,152	0,059
6,25	2,956	37,6	5,625	0,041
6,30	2,979	-10,8	6,446	
6,35	3,004	-115,5	8,216	
6,41	3,032	-151,7	8,828	
6,46	3,037	-168,6	9,114	
6,51	3,097	-180,4	9,313	
6,58	3,112	-189,3	9,464	
6,64	3,141	-196,4	9,584	
6,69	3,164	-202,2	9,682	
6,80	3,216	-211,7	9,842	
6,90	3,264	-219,0	9,965	
7,01	3,316	-224,9	10,065	
7,11	3,363	-229,8	10,148	
7,29	3,448	-235,9	10,251	
7,50	3,548	-242,5	10,363	
8,06	3,812	-253,8	10,554	
8,31	3,931	-258,2	10,628	
8,58	4,058	-261,8	10,689	
8,85	4,186	-265,0	10,743	

TABLA IV.32

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ba(II) en la relación $Ba^{+2}/sal = 15$. Concentración de sal: $C_s = 8,561 \cdot 10^{-4} M$.
Molaridad NaOH: 0,0951 ; Volumen inicial: 229,98 ml.

$$E_A^\circ = 370,4 \text{ mV.} \quad ; \quad E_B^\circ = -442,3 \text{ mV.}$$

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[H^+]$	\bar{n}
0,00	0,000	166,6	3,445	2,576
0,26	0,127	163,4	3,499	2,499
0,54	0,263	159,9	3,558	2,410
0,80	0,390	156,4	3,617	2,324
1,06	0,517	152,8	3,678	2,234
1,34	0,654	149,2	3,739	2,130
1,61	0,785	145,6	3,800	2,026
1,89	0,922	142,0	3,861	1,914
2,15	1,049	138,5	3,920	1,808
2,41	1,176	135,1	3,977	1,699
2,66	1,298	131,8	4,033	1,592
2,95	1,439	128,3	4,092	1,464
3,20	1,561	124,8	4,152	1,355
3,46	1,688	121,3	4,211	1,238
3,72	1,815	117,9	4,268	1,121
4,00	1,951	114,1	4,332	0,993
4,25	2,073	110,1	4,400	0,879
4,52	2,205	105,7	4,474	0,755
4,80	2,341	100,6	4,561	0,625
5,07	2,473	94,8	4,659	0,500
5,35	2,610	87,3	4,785	0,370

CONTINUACION TABLA IV.32

V_{NaOH}	a	E(mV.)	$-\log[\text{H}^+]$	\bar{n}
6,61	2,737	76,6	4,966	0,255
5,77	2,815	67,1	5,127	0,176
5,89	2,873	57,4	5,291	0,121
5,94	2,898	50,5	5,407	0,098
6,00	2,927	41,0	5,568	0,070
6,05	2,951	26,3	5,816	0,047
6,10	2,976	-1,4	6,287	
6,15	3,000	-102,1	7,990	
6,20	3,024	-151,1	8,818	
6,27	3,059	-170,1	9,139	
6,32	3,083	-182,3	9,345	
6,37	3,107	-191,3	9,497	
6,42	3,132	-198,4	9,617	
6,48	3,161	-204,3	9,717	
6,54	3,190	-209,3	9,802	
6,59	3,215	-213,6	9,874	
6,70	3,268	-220,8	9,996	
6,81	3,322	-226,6	10,094	
6,92	3,376	-231,4	10,175	
7,14	3,483	-238,9	10,302	
7,40	3,610	-246,3	10,427	
7,67	3,714	-252,0	10,523	
7,95	3,878	-256,7	10,603	
8,22	4,010	-260,6	10,669	
8,50	4,146	-264,0	10,146	
8,75	4,268	-267,0	10,777	

TABLA IV.33

o-FDTA/Mg (K',K;método de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
2,820	$3,5763 \cdot 10^6$	$6,6911 \cdot 10^6$	$2,7962 \cdot 10^{-7}$	$1,4945 \cdot 10^{-7}$
2,944	$3,5634 \cdot 10^6$	$- 2,3515 \cdot 10^4$	$2,8063 \cdot 10^{-7}$	$-4,2525 \cdot 10^{-5}$
3,069	$3,4843 \cdot 10^6$	$- 1,0888 \cdot 10^4$	$2,8700 \cdot 10^{-7}$	$-9,1844 \cdot 10^{-5}$
3,200	$3,4092 \cdot 10^6$	$- 6,4968 \cdot 10^3$	$2,9332 \cdot 10^{-7}$	$-1,5392 \cdot 10^{-4}$
3,330	$3,3426 \cdot 10^6$	$- 4,3180 \cdot 10^3$	$2,9917 \cdot 10^{-7}$	$-2,3159 \cdot 10^{-4}$
3,455	$3,2132 \cdot 10^6$	$- 3,0078 \cdot 10^3$	$3,1122 \cdot 10^{-7}$	$-3,3247 \cdot 10^{-4}$
3,585	$3,0837 \cdot 10^6$	$- 2,0636 \cdot 10^3$	$3,2428 \cdot 10^{-7}$	$-4,8458 \cdot 10^{-4}$

TABLA IV.34

o-FDTA/Ca (K',K; método de Schwarzenbach)

<u>a</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>1/X</u>	<u>1/Y</u>
1,947	$3,0990 \cdot 10^8$	$2,6056 \cdot 10^5$	$3,2269 \cdot 10^{-9}$	$3,8378 \cdot 10^{-6}$
2,072	$2,8545 \cdot 10^8$	$3,4527 \cdot 10^5$	$3,5032 \cdot 10^{-9}$	$2,8963 \cdot 10^{-6}$
2,196	$2,5164 \cdot 10^8$	$5,2914 \cdot 10^5$	$3,9739 \cdot 10^{-9}$	$1,8898 \cdot 10^{-6}$
2,321	$2,2031 \cdot 10^8$	$1,8146 \cdot 10^6$	$4,5391 \cdot 10^{-9}$	$5,5109 \cdot 10^{-7}$
2,446	$1,9190 \cdot 10^8$	$- 8,0275 \cdot 10^5$	$5,2109 \cdot 10^{-9}$	$- 1,2457 \cdot 10^{-6}$
2,576	$1,6275 \cdot 10^8$	$- 2,6463 \cdot 10^5$	$6,1443 \cdot 10^{-9}$	$- 3,7788 \cdot 10^{-6}$
2,707	$1,3382 \cdot 10^8$	$- 1,3656 \cdot 10^5$	$7,4728 \cdot 10^{-9}$	$- 7,3227 \cdot 10^{-6}$
2,831	$1,0606 \cdot 10^8$	$- 8,1605 \cdot 10^4$	$9,4289 \cdot 10^{-9}$	$- 1,2254 \cdot 10^{-5}$

TABLA IV.35

o-FDTA/Sr (K,K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,449	$1,9422 \cdot 10^6$	$5,7552 \cdot 10^3$	$5,1488 \cdot 10^{-7}$	$1,7376 \cdot 10^{-4}$
2,568	$1,8583 \cdot 10^6$	$7,6489 \cdot 10^3$	$5,3813 \cdot 10^{-7}$	$1,3072 \cdot 10^{-4}$
2,681	$1,7769 \cdot 10^6$	$1,7769 \cdot 10^4$	$5,6278 \cdot 10^{-7}$	$8,4971 \cdot 10^{-5}$
2,800	$1,7092 \cdot 10^6$	$3,3177 \cdot 10^4$	$5,8507 \cdot 10^{-7}$	$3,0142 \cdot 10^{-5}$
2,919	$1,6255 \cdot 10^6$	$- 3,0886 \cdot 10^4$	$6,1521 \cdot 10^{-7}$	$- 3,2377 \cdot 10^{-5}$
3,038	$1,5349 \cdot 10^6$	$- 9,4141 \cdot 10^3$	$6,5152 \cdot 10^{-7}$	$- 1,0622 \cdot 10^{-4}$
3,151	$1,4640 \cdot 10^6$	$- 5,2539 \cdot 10^3$	$6,8304 \cdot 10^{-7}$	$- 1,9033 \cdot 10^{-4}$
3,265	$1,3687 \cdot 10^6$	$- 3,3854 \cdot 10^3$	$7,3061 \cdot 10^{-7}$	$- 2,9538 \cdot 10^{-4}$

TABLA IV.36

o-FDTA/Ba (K,K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,513	$9,6697 \cdot 10^4$	$7,3781 \cdot 10^2$	$1,0342 \cdot 10^{-5}$	$1,3554 \cdot 10^{-3}$
2,630	$8,8523 \cdot 10^4$	$9,4943 \cdot 10^2$	$1,1296 \cdot 10^{-5}$	$1,0533 \cdot 10^{-3}$
2,754	$8,1842 \cdot 10^4$	$1,4462 \cdot 10^3$	$1,2219 \cdot 10^{-5}$	$6,9149 \cdot 10^{-4}$
2,872	$7,4219 \cdot 10^4$	$3,1890 \cdot 10^3$	$1,3474 \cdot 10^{-5}$	$3,1358 \cdot 10^{-4}$
2,995	$6,8453 \cdot 10^4$	$- 6,8861 \cdot 10^3$	$1,4609 \cdot 10^{-5}$	$- 1,4522 \cdot 10^{-4}$
3,118	$6,3199 \cdot 10^4$	$- 1,4880 \cdot 10^3$	$1,5823 \cdot 10^{-5}$	$- 6,7206 \cdot 10^{-4}$
3,242	$5,7773 \cdot 10^4$	$- 7,7258 \cdot 10^2$	$1,7309 \cdot 10^{-5}$	$- 1,2944 \cdot 10^{-3}$
3,360	$5,2591 \cdot 10^4$	$- 4,9593 \cdot 10^2$	$1,9015 \cdot 10^{-5}$	$- 2,0164 \cdot 10^{-3}$

TABLA IV.37

3,4-TDTA/Mg (K,K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,316	$2,5323 \cdot 10^7$	$3,3778 \cdot 10^4$	$3,9490 \cdot 10^{-8}$	$2,9605 \cdot 10^{-5}$
2,454	$2,5018 \cdot 10^7$	$6,2544 \cdot 10^4$	$3,9971 \cdot 10^{-8}$	$1,5989 \cdot 10^{-5}$
2,578	$2,4109 \cdot 10^7$	$3,3803 \cdot 10^5$	$4,1478 \cdot 10^{-8}$	$2,9584 \cdot 10^{-6}$
2,711	$2,3546 \cdot 10^7$	$7,4786 \cdot 10^4$	$4,2471 \cdot 10^{-8}$	$1,3371 \cdot 10^{-5}$
2,835	$2,2400 \cdot 10^7$	$3,2266 \cdot 10^4$	$4,4643 \cdot 10^{-8}$	$3,0992 \cdot 10^{-5}$
2,973	$2,2031 \cdot 10^7$	$1,8402 \cdot 10^4$	$4,5391 \cdot 10^{-8}$	$5,4340 \cdot 10^{-5}$
3,097	$2,1109 \cdot 10^7$	$1,2442 \cdot 10^4$	$4,7373 \cdot 10^{-8}$	$8,0370 \cdot 10^{-5}$
3,226	$1,9831 \cdot 10^7$	$8,6615 \cdot 10^3$	$5,0425 \cdot 10^{-8}$	$1,1545 \cdot 10^{-4}$

TABLA IV.38

3,4-TDTA/Ca (K,K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
1,386	$2,0462 \cdot 10^9$	$2,3914 \cdot 10^6$	$4,8872 \cdot 10^{-10}$	$4,1817 \cdot 10^{-7}$
1,515	$1,8866 \cdot 10^9$	$2,4946 \cdot 10^6$	$5,3006 \cdot 10^{-10}$	$4,0086 \cdot 10^{-7}$
1,638	$1,7010 \cdot 10^9$	$2,8205 \cdot 10^6$	$5,8790 \cdot 10^{-10}$	$3,5454 \cdot 10^{-7}$
1,762	$1,5502 \cdot 10^9$	$1,1443 \cdot 10^6$	$6,4509 \cdot 10^{-10}$	$8,7390 \cdot 10^{-7}$
1,886	$1,3671 \cdot 10^9$	$6,8042 \cdot 10^5$	$7,3148 \cdot 10^{-10}$	$1,4697 \cdot 10^{-6}$
2,020	$1,2407 \cdot 10^9$	$4,2595 \cdot 10^5$	$8,0597 \cdot 10^{-10}$	$2,3477 \cdot 10^{-6}$
2,148	$1,0609 \cdot 10^9$	$2,9916 \cdot 10^5$	$9,4264 \cdot 10^{-10}$	$3,3427 \cdot 10^{-6}$
2,282	$9,3239 \cdot 10^8$	$2,1120 \cdot 10^5$	$1,0725 \cdot 10^{-9}$	$4,7348 \cdot 10^{-6}$

TABLA IV.39

3,4-TDTA/Sr (K',K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,594	$4,2429 \cdot 10^6$	$1,4128 \cdot 10^4$	$2,3569 \cdot 10^{-7}$	$7,0784 \cdot 10^{-5}$
2,727	$4,0788 \cdot 10^6$	$4,2601 \cdot 10^4$	$2,4517 \cdot 10^{-7}$	$2,3474 \cdot 10^{-5}$
2,849	$3,8119 \cdot 10^6$	$- 3,9654 \cdot 10^4$	$2,6233 \cdot 10^{-7}$	$- 2,5218 \cdot 10^{-5}$
2,963	$3,5698 \cdot 10^6$	$- 1,2642 \cdot 10^4$	$2,8013 \cdot 10^{-7}$	$- 7,9101 \cdot 10^{-5}$
3,081	$3,4322 \cdot 10^6$	$- 6,9206 \cdot 10^3$	$2,9136 \cdot 10^{-7}$	$- 1,4450 \cdot 10^{-4}$
3,199	$3,1615 \cdot 10^6$	$- 4,4188 \cdot 10^3$	$3,1630 \cdot 10^{-7}$	$- 2,2630 \cdot 10^{-4}$
3,322	$2,8874 \cdot 10^6$	$- 2,9796 \cdot 10^3$	$3,4633 \cdot 10^{-7}$	$- 3,3561 \cdot 10^{-4}$
3,455	$2,5972 \cdot 10^6$	$- 2,0148 \cdot 10^3$	$3,8503 \cdot 10^{-7}$	$- 4,9633 \cdot 10^{-4}$

TABLA IV.40

3,4-TDTA/Ba (K',K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
2,671	$1,5228 \cdot 10^5$	$1,1858 \cdot 10^3$	$6,5668 \cdot 10^{-6}$	$8,4331 \cdot 10^{-4}$
2,797	$1,4207 \cdot 10^5$	$2,1094 \cdot 10^3$	$7,0398 \cdot 10^{-6}$	$4,7407 \cdot 10^{-4}$
2,932	$1,3180 \cdot 10^5$	$2,2058 \cdot 10^4$	$7,5870 \cdot 10^{-6}$	$4,5335 \cdot 10^{-5}$
3,053	$1,1811 \cdot 10^5$	$- 2,6082 \cdot 10^3$	$8,4666 \cdot 10^{-6}$	$- 3,8341 \cdot 10^{-4}$
3,183	$1,0818 \cdot 10^5$	$- 1,0982 \cdot 10^3$	$9,2439 \cdot 10^{-6}$	$- 9,1069 \cdot 10^{-4}$
3,319	$9,7814 \cdot 10^4$	$- 6,4020 \cdot 10^2$	$1,0223 \cdot 10^{-5}$	$- 1,5620 \cdot 10^{-3}$
3,449	$8,7042 \cdot 10^4$	$- 4,2795 \cdot 10^2$	$1,1489 \cdot 10^{-5}$	$- 2,3368 \cdot 10^{-3}$
3,584	$7,5264 \cdot 10^4$	$- 2,9464 \cdot 10^2$	$1,3287 \cdot 10^{-5}$	$- 3,3939 \cdot 10^{-3}$

CAPITULO V

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINANTE DE LOS ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA FRENTE AL Be(II)

- V.1 : Introducción: Características químicas del ión Be(II).
- V.2 : Estudios realizados en nuestro Departamento sobre la capacidad coordinante en los sistemas Be(II)/ácidos poliaminocarboxílicos.
- V.3 : Estudio de los complejos formados en los sistemas o-FDTA/Be(II) y 3,4-TDTA/Be(II) :
 - V.3.1 : Parte experimental.
 - V.3.2 : Método de cálculo.
 - V.3.3 : Sistema o-FDTA/Be(II) :
 - A) Estudio conductimétrico.
 - B) Estudio potenciométrico.
 - C) Determinación de los valores de las constantes de complejos formados mediante el método de cálculo LETAGROP-NERNST.
 - V.3.4 : Sistema 3,4-TDTA/Be(II) :
 - A) Estudio conductimétrico.
 - B) Estudio potenciométrico.
 - C) Determinación de los valores de las constantes de complejos formados mediante el método de cálculo LETAGROP-NERNST.
- V.4 : Discusión.
- V.5 : Bibliografía.

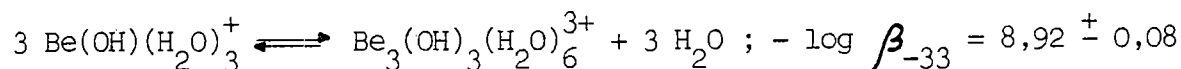
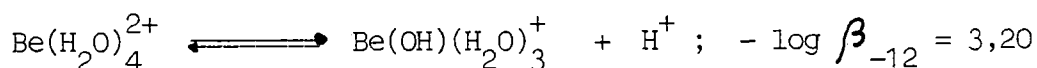
V.1 : INTRODUCCION : CARACTERISTICAS QUIMICAS DEL ION Be(II)

El berilio es un metal, que por su posición en la Tabla Periódica, presenta características muy específicas (1), que son consecuencia de su pequeño tamaño, y por tanto, de su alta relación carga/radio (2), que es próxima a la del ión Al^{3+} . Esta es la causa básica de la similitud entre la química del Al y del Be. Así, las altas energías reticulares y de hidratación hacen que aún en los compuestos con elementos muy electronegativos, tales como F y O, aparezca un sustancial carácter covalente en los enlaces, lo que aproxima al Be a los metales del grupo IIB (2). Dado que el Be presenta en su capa de valencia, dos electrones y cuatro orbitales, al formar enlaces covalentes, actuará como ácido de Lewis y es de esperar, que el número máximo de coordinación sea cuatro. Este dato se ha confirmado plenamente en la práctica, sobre todo a partir de estudios de espectroscopía de R.M.N. tanto en agua como en disolventes no acuosos (3). De ahí, que de acuerdo con los criterios de Gillespie (4), la coordinación sea tetraédrica, lo que indica una hibridación sp^3 , que es la observada en la práctica. Así, el catión Be^{2+} será un catión duro en la terminología de Pearson (5), por lo que presentará afinidad por el flúor, oxígeno y nitrógeno. La fuerte afinidad por el oxígeno es una característica esencial de la química del berilio y a ella se debe, la importancia de los fenómenos de solvólisis en solución acuosa. El que las soluciones de las sales de berilio sean ácidas, se explica como debida a la acidez del acuíón $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, que sólo existe como tal, en medio fuertemente ácido; cuando la acidez disminuye, aparecen especies polinucleares e hidrolizadas solubles, cuyo estudio durante largo tiempo, ha dado resultados divergentes. Asimismo, el que se considere la existencia de unas u otras especies, ha llevado a resultados contradictorios en la bibliografía, sobre la capacidad coordinante

del Be(II) frente a diferentes ligandos.

V.2 : ESTUDIOS REALIZADOS EN NUESTRO DEPARTAMENTO SOBRE LA CAPACIDAD COORDINANTE EN LOS SISTEMAS Be(II)/ACIDOS POLIAMINOCARBOXILICOS.-

Los estudios sobre la capacidad coordinante del Be(II) realizados en nuestro Departamento, en colaboración con el Dr. F. Brito, del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Caracas (Venezuela), comenzaron con una revisión de la hidrólisis del Be(II) a 25 °C y fuerza iónica 0,5 M en NaClO₄ (6). Así se encontró, que las especies predominantes eran, además del tetraacuoión, Be(H₂O)₄²⁺, la especie Be₃(OH)₃(H₂O)₆³⁺, como preponderante, y en menor cantidad, la especie Be₂(OH)₃³⁺ en medios ácidos y la Be(OH)₂ en medios más alcalinos. Los resultados obtenidos para los equilibrios siguientes :



están en excelente acuerdo con los de Bertin y col. (7).

A partir de estos valores, se han estudiado las propiedades coordinantes del Be(II) con el ácido iminodiacético (IDA) y sus análogos N-metil-iminodiacético (MIDA), N-etil-iminodiacético (EIDA) y N-propil-iminodiacético (PIDA) (8), con el ácido nitrilotriacético (NTA) (6) y con los ácidos etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (EDTA) y meta-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (m-FDTA) (9). En todos los casos, la identificación de las especies químicas presentes en solución, y el cálculo de las correspondientes constantes de estabilidad, se efectuó aplicando el programa de cálculo LETAGROP-NERNST (10), tanto a las valoraciones potenciométricas del Be(II) sólo, para estudiar su hidrólisis, como a las correspondientes valoraciones potenciométricas de los

ligandos sólo, y de los sistemas Be(II)/ligando, éstos últimos a tres diferentes concentraciones de catión metálico, y a diferentes relaciones metal/ligando, manteniendo siempre la temperatura a 25 °C y la fuerza iónica a 0,5 M en NaClO₄.

Para los ácidos IDA, MIDA, EIDA y PIDA (ligandos del tipo H₂C), se encontró que sólo forman con el Be(II), la especie mononuclear Be(OH)C⁻ (8), lo que se explica teniendo en cuenta que estos ligandos se comportan como agentes coordinantes tridentados, ocupando el ión OH⁻ el cuarto lugar del tetraedro de coordinación. El ácido NTA (ligando, H₃C), sólo forma en cantidades significativas el complejo neutro BeC⁻ (6); lo que se explica si se tiene en cuenta que el NTA es un ligando tetradentado que satisface las necesidades de coordinación del ión Be²⁺. En cambio, el ácido EDTA (ligando, H₄C) forma los complejos BeHC⁻, que conserva un átomo de nitrógeno protonado, y el BeC²⁻, con el Be(II) ya ligado a ambos átomos de nitrógeno del EDTA (9). El ácido m-FDTA (también del tipo H₄C) se comporta de manera diferente al EDTA, formando en la relación 1/1 los complejos BeH₃C⁺, BeH₂C, BeHC⁻ y BeC²⁻, y con exceso de ligando, los complejos Be(H₂C)₂²⁻ y Be(HC)₂⁴⁻. El complejo neutro, teóricamente BeC²⁻, es realmente Be(OH)(HC)₂²⁻, con un OH⁻ enlazado directamente al Be(II) y un protón betaínico sobre el átomo de nitrógeno en posición meta con respecto al átomo de nitrógeno enlazado al Be(II) (9). La formación de estos complejos se explica por la especial conformación del ligando m-FDTA que sólo puede utilizar para ligar a un mismo átomo de Be, a un sólo grupo iminodiacético. Un comportamiento similar, encontraremos al estudiar los complejos formados en el sistema Cu(II)/m-FDTA, que estudiaremos en el capítulo siguiente.

Por el contrario, el hecho de que los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, aunque deriven de diaminas aromáticas, como el ácido m-FDTA, presen-

ten una conformación de los átomos de nitrógeno en posición orto sobre el anillo aromático, hace prever que su comportamiento como agentes quelantes sea similar al presentado por el ácido EDTA. Estas previsiones se confirman en el presente capítulo, en el que se estudian las propiedades coordinantes del Be(II) frente a los ligandos o-FDTA y 3,4-TDTA (del tipo H_4C), en solución acuosa a 25°C de temperatura y fuerza iónica 0,5 M en $NaClO_4$.

V.3 : ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN LOS SISTEMAS o-FDTA/Be(II) Y 3,4-TDTA/Be(II) .-

V.3.1 : Parte experimental .-

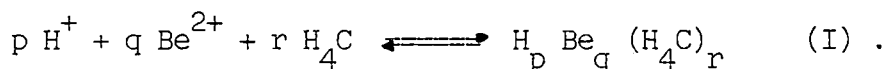
La solución de perclorato de Be(II) se preparó, tratando Be metálico Spex Industries Inc. con un exceso de $HClO_4$, marca Merck de calidad analítica. La concentración de Be(II) en la solución se determinó siguiendo los métodos recomendados por Huré (11) y Pribil (12), mediante valoraciones gravimétricas como óxido y pirofostato. La acidez libre se determinó por el método de Gran (13). Todos los productos utilizados - $NaClO_4$, NaOH, HCl- han sido productos Merck de calidad analítica y han sido preparados y valorados, de acuerdo con las precauciones indicadas en el capítulo II. En cuanto a los aparatos y condiciones experimentales precisas, así como los electrodos utilizados y el cálculo de la concentración de H^+ , son los mismos que ya indicamos en el capítulo II, al determinar las constantes de ionización de los ácidos estudiados y su estudio conductimétrico en el capítulo I. El valor de pK_w encontrado es de 13,69 , en excelente acuerdo con los datos de la bibliografía (14) (15).

V.3.2 : Método de cálculo.-

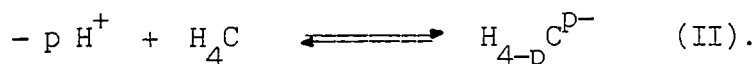
Los datos experimentales resultantes de las valoraciones potenciométricas fueron analizados en un computador Burroeuhs 6700 del Centro de

Computación de la Universidad Central de Venezuela, mediante el programa LETAGROP-NERNST (10), basado en una forma generalizada del método de mínimos cuadrados.

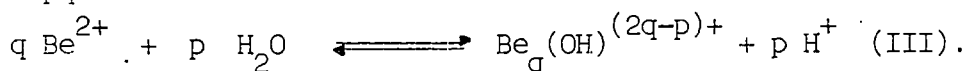
Para un ligando tetrabásico del tipo H_4C , las constantes de formación de complejos con el ión $Be(II)$, β_{pqr} , se definen según el equilibrio :



De manera análoga, las constantes de ionización del ligando β_{-p1} , corresponden, de acuerdo con lo dicho en el capítulo II al determinarlas por este método de cálculo, al equilibrio :



Por otra parte, las constantes de las especies hidrolíticas del $Be(II)$ β_{-pq} , vienen definidas por el equilibrio :



Teniendo en cuenta, las definiciones de las constantes, β_{pqr} , β_{-p1} , y β_{-pq} , la aplicación de la ley de acción de masas, permite establecer los balances de masas para la concentración total de metal, B, total de ligando, C, y la acidez analítica, H, respectivamente :

$$B = b + \sum_{pqr} q \beta_{pqr} h^p b^q c^r + \sum_{-pq} q \beta_{-pq} h^{-p} b^q \quad (IV)$$

$$C = c + \sum_{-p1} \beta_{-p1} h^{-p} c + \sum_{pqr} r \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (V)$$

$$H = h + \sum_{-pq} \beta_{-pq} h^{-p} b^q - \sum_{-p1} p \beta_{-p1} h^{-p} c + \sum_{pqr} p \beta_{pqr} h^p b^q c^r - K_w h^{-1} \quad (VI)$$

siendo : $h = [H^+]$; $b = [Be^{2+}]$ y $c = [H_4C]$.

Para el tratamiento de los datos experimentales, conviene definir las funciones Z_c y Z_b :

$$Z_c = \frac{h - H - K_w h^{-1}}{C} \quad (VII) \quad ; \quad Z_b = \frac{h - H - K_w h^{-1}}{B} \quad (VIII),$$

donde Z_C , se define como el número medio de protones disociados por concentración total de ligando, de acuerdo con la definición de H en (VI), o también, el número medio de OH^- que han reaccionado por concentración total de ligando, C. Análogamente, Z_B se define como el número medio de protones disociados por concentración total de metal.

Puesto que H, C, y en su caso, B, se conocen experimentalmente, y para cada punto de la curva potenciométrica, se mide h, para cada curva potenciométrica experimental a una relación C/B constante, es posible construir la función $Z_C = f(-\log h)$, o en su caso, $Z_B = f(-\log h)$. Conocidos valores aproximados de las constantes β_{pqr} , en general, es posible determinar las $Z_{\text{calculadas}}$ y por tanto, representar, la función $Z_{\text{calc.}} = f(-\log h)$, que se compara con la curva experimental. El mejor modelo y mejores valores de las constantes, se obtienen minimizando la función $U = \sum (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2$. Los cálculos LETAGROP también dan valores de desviaciones standard, $\sigma(Z)$, $\sigma(\beta_{pqr})$ y $\sigma(\log \beta_{pqr})$ (16).

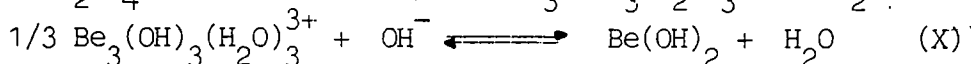
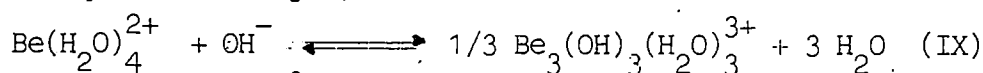
V.3.3 : Estudio del sistema o-FDTA/Be(II).-

A) Estudio conductimétrico.-

En la figura V.1 están representadas las curvas de valoración conductimétricas en solución acuosa, del Be(II) sólo ($c = 1,999 \text{ mM}$; ha sido tomada de (9)), del ácido o-FDTA (capítulo I) y del sistema Be(II) /o-FDTA en la relación 1/1 (Tabla V.1). Del análisis de dicha figura, podemos llegar a las siguientes conclusiones :

- 1) La curva conductimétrica del Be(II) sólo, muestra que la hidrólisis es una acidez fuerte y persiste hasta la formación total del $\text{Be}(\text{OH})_2$, como indica la inflexión en $b = 2$. La precipitación

del $\text{Be}(\text{OH})_2$ que comienza poco después de $b = 1$ (8) no se observa en este caso, por ser menor la concentración de $\text{Be}(\text{II})$. Las reacciones básicas que tienen lugar, son :

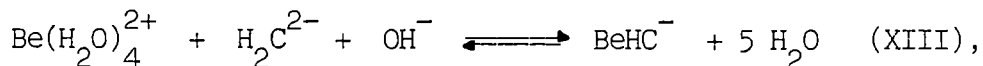


2) La curva conductimétrica del ácido o-FDTA muestra claramente las cuatro acideces que presenta este ácido, con puntos definidos en $a = 1$, $a = 2$ y $a = 4$, que corresponden a dos acideces con los protones situados fundamentalmente sobre los grupos metilcarboxílicos, y a otras dos, en que los protones se sitúan fundamentalmente sobre los átomos de nitrógeno.

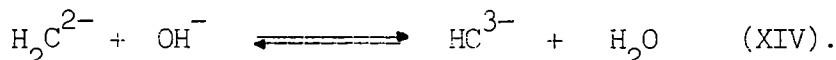
3) En la curva o-FDTA/ $\text{Be}(\text{II})$ en la relación 1/1, se valoran seis acideces, que corresponden globalmente a las cuatro del ácido o-FDTA y a las dos hidrólisis del $\text{Be}(\text{II})$. Ahora bien, observamos definidos cambios de pendiente que evidencian la formación de complejos entre el $\text{Be}(\text{II})$ y el ácido o-FDTA. La forma de la curva conductimétrica entre $a = 0$ y $a = 2$ guarda cierto parecido con la del ácido sólo, por lo que debe corresponder mayoritariamente a la valoración de las dos acideces más fuertes del ácido o-FDTA :



No obstante, la ligera variación de la pendiente entre $a = 0$ y $a = 1$ con respecto a la del ácido sólo, junto con la variación más pronunciada que se produce entre $a = 1$ y $a = 2$, sólo pueden explicarse considerando que prácticamente desde el comienzo de la valoración se empieza a formar el complejo ácido, mediante la reacción :



reacción que se produce fundamentalmente, entre $a = 2$ y $a = 3$, junto con la neutralización del ácido no complejoado :



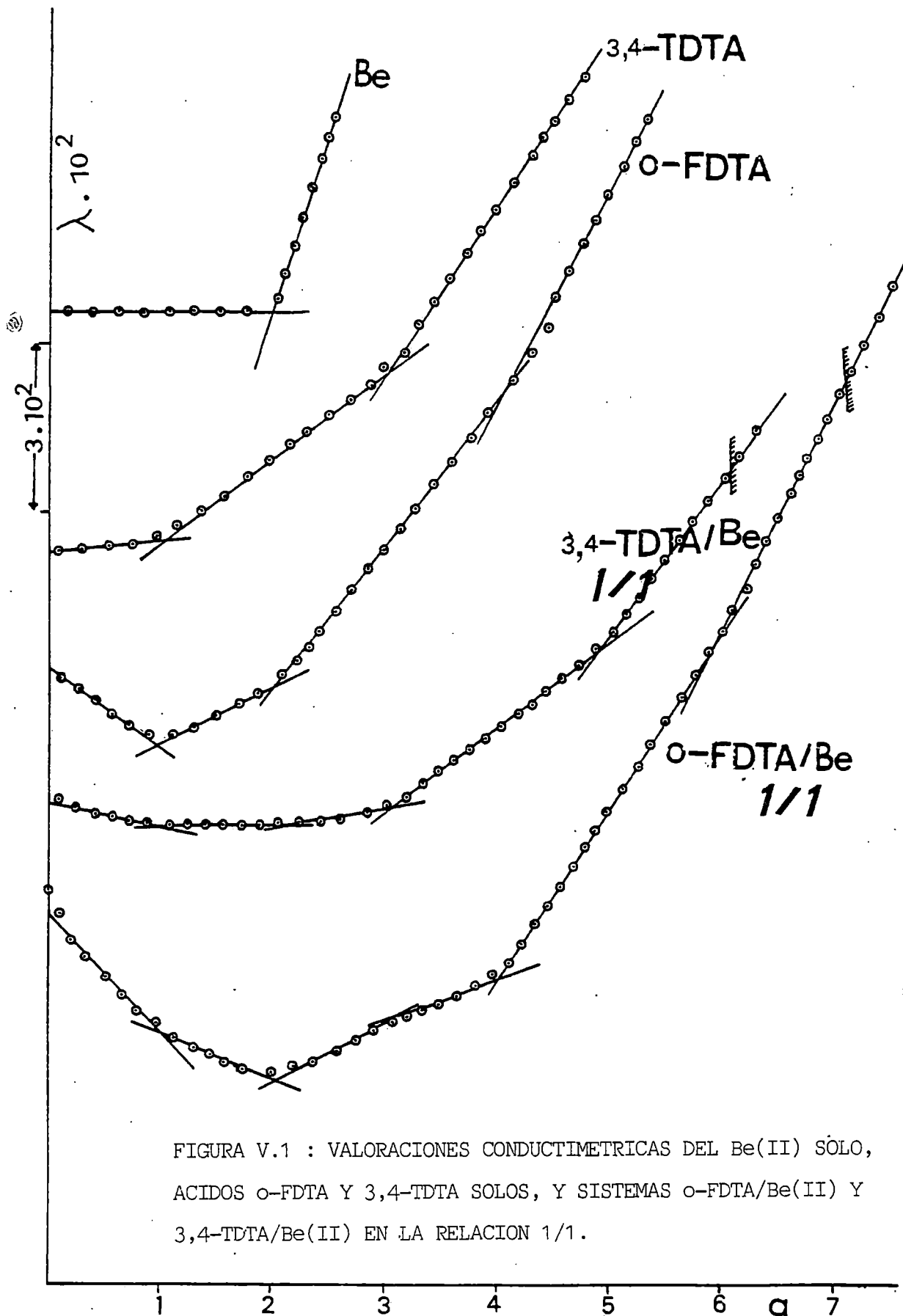
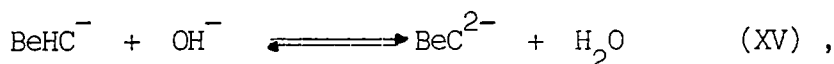
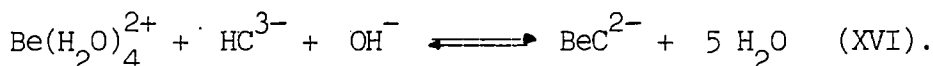


FIGURA V.1 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DEL Be(II) SÓLO, ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA SOLOS, Y SISTEMAS o-FDTA/Be(II) Y 3,4-TDTA/Be(II) EN LA RELACION 1/1.

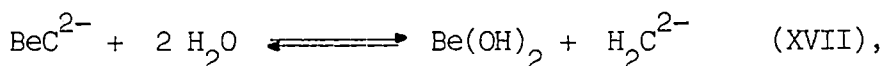
La forma de la curva entre $a = 2$ y $a = 4$, indica que además de la reacción (XIII), se produce la :



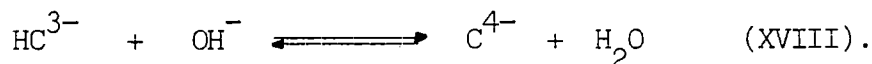
o bien, la formación directa del complejo neutro :



Entre $a = 4$ y $a = 6$, la curva es análoga a la del ácido sólo, entre $a = 2$ y $a = 4$, lo que indica que las especies del ácido están libres y el complejo neutro se ha destruido como consecuencia de la hidrólisis :



por la fuerte estabilidad de la especie $\text{Be}(\text{OH})_2$ a este pH, valorándose entre $a = 4$ y $a = 5$, la especie H_2C^{2-} , de acuerdo con el equilibrio (XIV), y entre $a = 5$ y $a = 6$, la especie HC^{3-} :

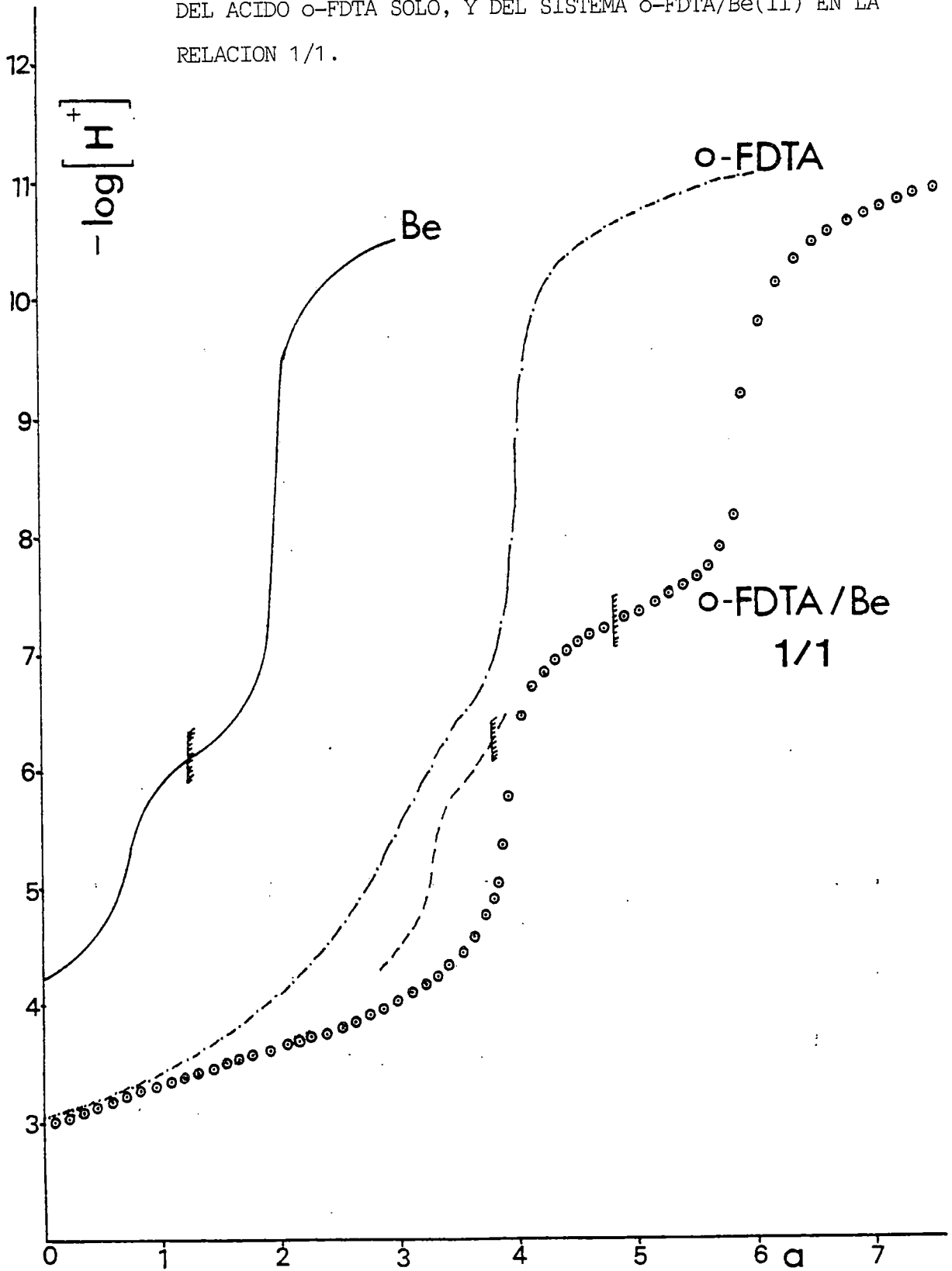


Por tanto, la curva conductimétrica del sistema o-FDTA/Be(II), en la relación 1/1 se explica, mediante la formación de los complejos BeHC^- y BeC^{2-} , lo que implica el desplazamiento de acideces del ácido o-FDTA situadas fundamentalmente sobre los átomos de nitrógeno y por tanto, la coordinación del Be(II) a dichos átomos de nitrógeno. Este comportamiento, que es análogo al que presenta el ácido EDTA (9), esta en perfecto acuerdo con el estudio potenciométrico que se realiza a continuación .

B) Estudio potenciométrico.-

Para estudiar la capacidad coordinante del ión Be(II) frente al ácido o-FDTA, se realizaron nueve valoraciones potenciométricas, en las que se mantuvo constante la concentración de ácido o-FDTA a 0,8 , 1,2 y 1,6 mM, estudiándose en cada una de ellas, las relaciones ligando/metal 2/1, 1/1 y 1/2. El detalle de las valoraciones potencio-

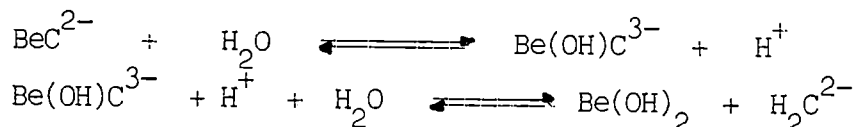
FIGURA V.2 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL Be(II) SOLO, DEL ACIDO o-FDTA SOLO, Y DEL SISTEMA o-FDTA/Be(II) EN LA RELACION 1/1.



métricas realizadas se expone desde la tabla V.2 hasta la V.10. En la figura V.2, se comparan las curvas potenciométricas del ácido o-FDTA sólo, con la del sistema o-FDTA/Be(II) en la relación 1/1, y éste a su vez, con la del Be(II) sólo, todos ellos a una concentración de 1,2 mM. Además, la curva del Be(II) sólo, se dibuja también a trazos, desplazada entre $a = 3$ y $a = 4$, en la curva del sistema o-FDTA/Be(II) en la relación 1/1.

Se observa que la complejación entre el Be(II) y el ácido o-FDTA comienza prácticamente desde $a = 0$, en buen acuerdo con el estudio conductimétrico. La desviación de la curva del sistema o-FDTA/Be(II) con respecto a la del ácido sólo, se manifiesta claramente entre $a = 2$ y $a = 4$, siendo claramente inferior a la que corresponde a la hidrólisis del Be(II) (curva a trazos), por lo que en esta zona de la curva se estarán formando los complejos BeHC^- y BeC^{2-} , en total correspondencia con el estudio conductimétrico. El fuerte descenso de pH confirma que el Be(II) se coordina a un átomo de N en el complejo BeHC^- y a los dos, en el BeC^{2-} , consecuencia del desplazamiento de los protones betaínicos en el ácido o-FDTA. La fuerte estabilidad del complejo BeC^{2-} se pone también de manifiesto en el retraso del pH de precipitación del Be(OH)_2 , que en el Be(II) sólo ocurre a $\text{pH} = 6,2$ y en el sistema o-FDTA/Be(II) a $\text{pH} = 7,25$.

Además, como el anión C^{4-} del ácido o-FDTA, ligando hexadentado, satisface la tetracoordinación del Be(II), es poco probable la formación del monohidroxocomplejo Be(OH)C^{3-} , que en todo caso, se formaría como un intermedio inestable previo a la destrucción del complejo BeC^{2-} por la hidrólisis :



El cálculo demostrará posteriormente al aplicar el programa LETAGROP que la especie $\text{Be}(\text{OH})\text{C}^{3-}$, no es estable en cantidades significativas. Además, la conformación del ácido o-FDTA hace improbable la existencia de especies con exceso de ligando o de metal, de manera análoga al EDTA, como también se confirmará en los cálculos siguientes.

C) Determinación de los valores de las constantes de complejos formados, mediante el método de cálculo LETAGROP-NERNST.-

El análisis de las curvas experimentales por el programa de cálculo LETAGROP muestra que el mejor ajuste con los datos obtenidos, se consigue suponiendo la existencia del modelo "FONDO + $\text{BeHC}^- + \text{BeC}^{2-}$ ", donde FONDO incluye las especies procedentes de las sucesivas ionizaciones del ácido o-FDTA (H_3C^- , H_2C^{2-} , HC^{3-} y C^{4-}), así como las especies hidrolíticas del Be(II), que existen prácticamente en la zona de cálculo, es decir, $\text{Be}_2(\text{OH})^{3+}$ y $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, según los valores indicados en el apartado V.2. Aunque se probaron modelos que incluían la posible presencia de las especies BeH_2C y $\text{Be}(\text{OH})\text{C}^{3-}$, los resultados indican que estas especies no se encuentran presentes en cantidades significativas. Tampoco hay pruebas de la existencia de especies con exceso de ligando y con exceso de metal. Los valores de las constantes de disociación para el ácido o-FDTA, son las calculadas por el método LETAGROP-NERNST en el capítulo II.

Los resultados obtenidos para las constantes β_{pqr} , han sido :

$$\text{Be}^{2+} + \text{H}_4\text{C} \rightleftharpoons \text{BeHC}^- + 3 \text{H}^+; -\log \beta_{-311} = 7,6245 \pm 0,0559$$

$$\text{Be}^{2+} + \text{H}_4\text{C} \rightleftharpoons \text{BeC}^{2-} + 4 \text{H}^+; -\log \beta_{-411} = 10,9024 \pm 0,0135$$

En las figuras V.3 y V.4, se representan las curvas Z_B frente a $-\log h$ (tablas V.11-V.16), cuando las concentraciones de ácido o-FDTA son 1,2 y 1,6 mM, respectivamente. Se observa un excelente

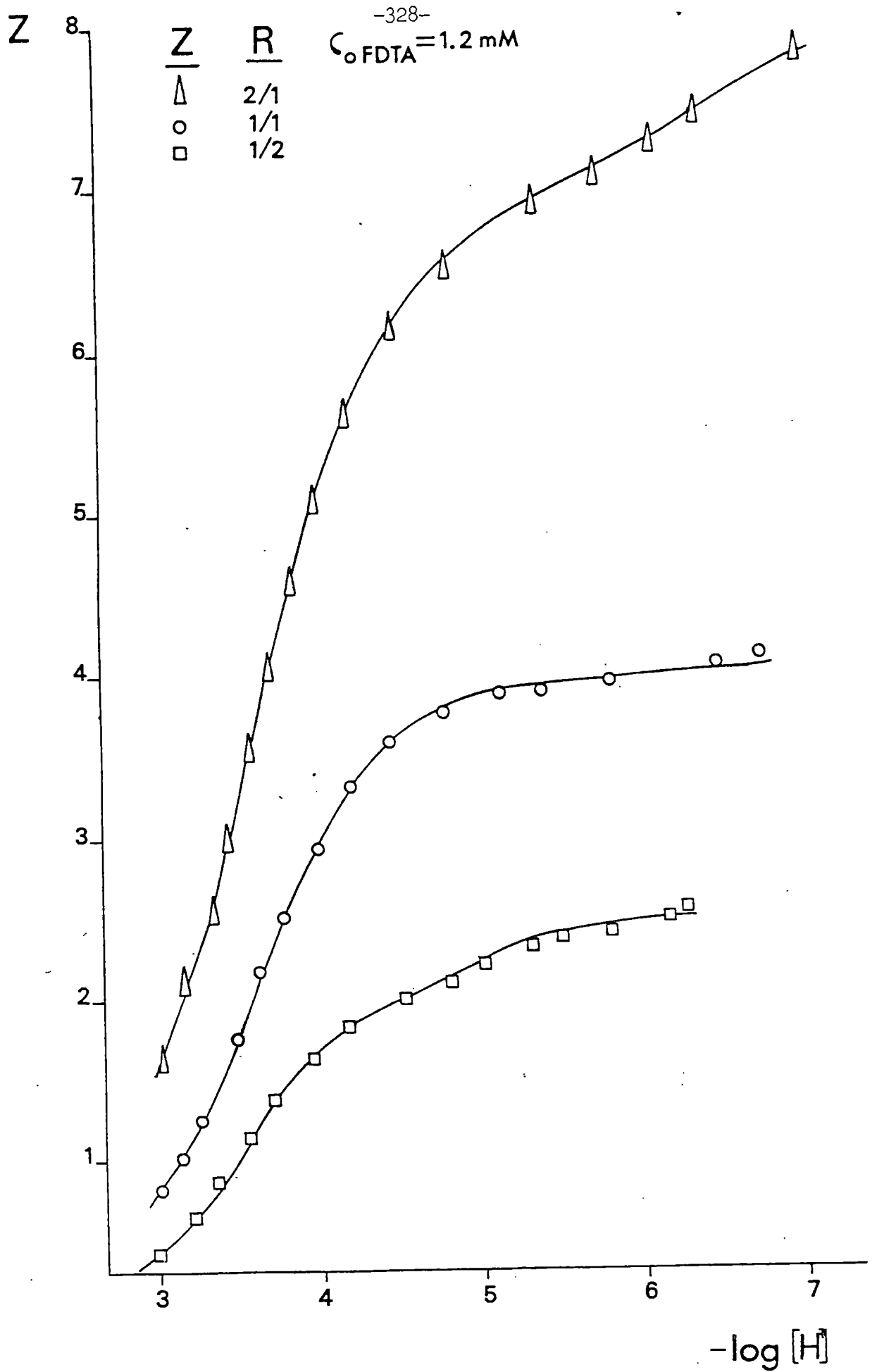


FIGURA V.3 : CURVAS Z_B FRENTE A $-\log [H^+]$ DEL SISTEMA o-FDTA/Be

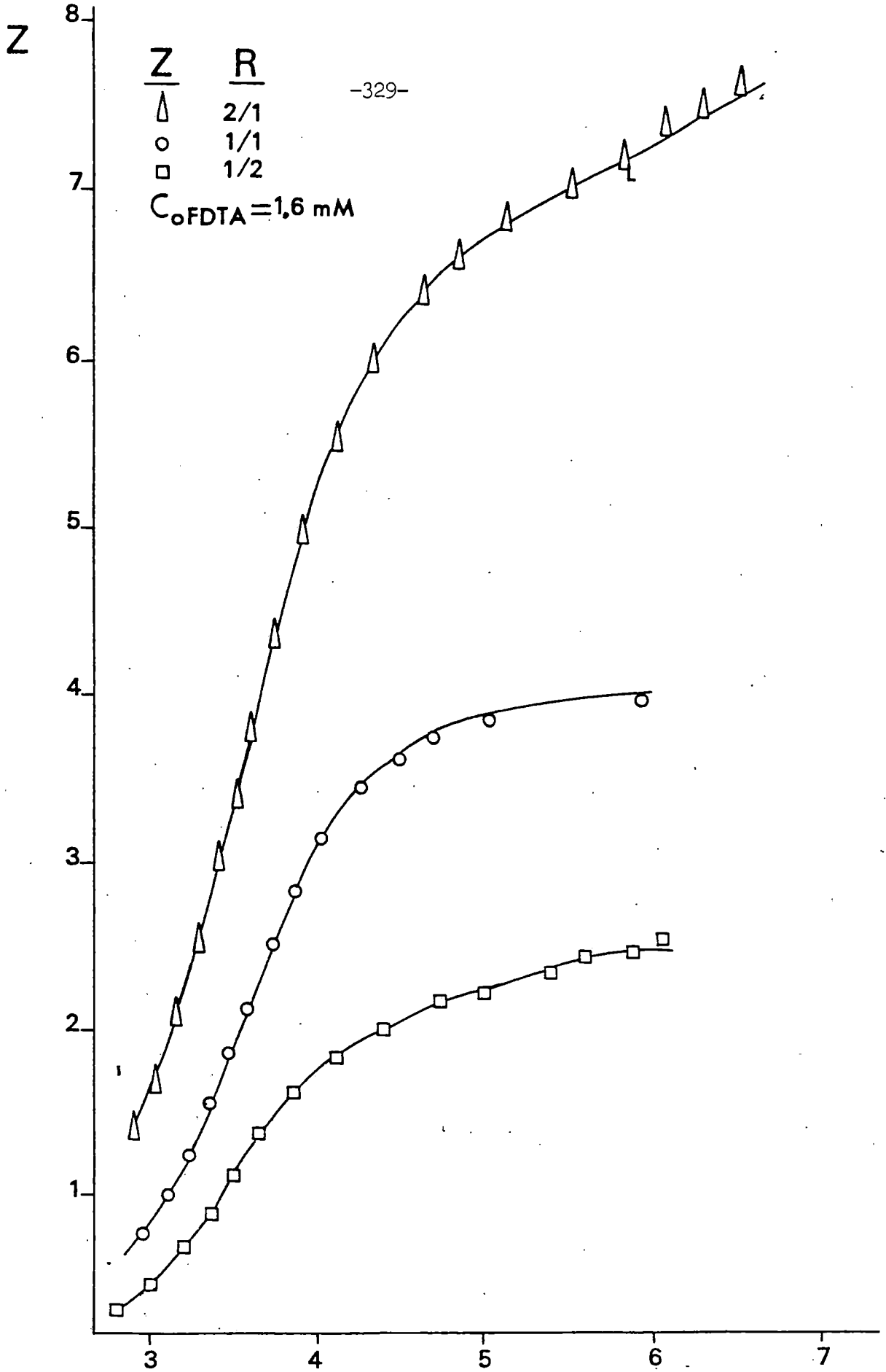
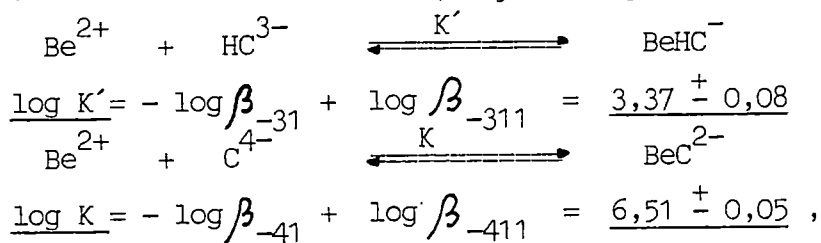


FIGURA V.4 : CURVAS Z_B FRENTE A $-\log [H^+]$ DEL SISTEMA
 O -FDTA/Be

$-\log [H^+]$

ajuste entre los valores Z_{exp} (curvas de puntos) con los Z_{calc} (curvas continuas, obtenidas con los valores de las constantes antes indicadas). Un ajuste análogo se logra también para las curvas en que la concentración de ácido o-FDTA es 0,8 mM.

De los valores de las constantes β_{-311} y β_{-31} , por una parte, y β_{-411} y β_{-41} por otra, determinamos fácilmente los valores de las constantes de formación, K' y K , respectivamente :



a 25 °C de temperatura y fuerza iónica 0,5 M en NaClO_4 .

Asimismo, podemos calcular también el valor de pK_{H} , que corresponde a la ionización :



que se calcula fácilmente de la relación :

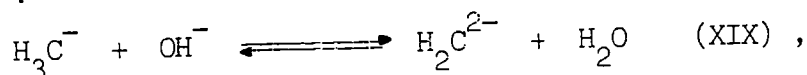
$$\text{pK}_{\text{H}} = \text{pK}_4 + \log K' - \log K = \underline{3,28 \pm 0,08} .$$

V.3.4 : Estudio del sistema 3,4-TDTA/Be(II).-

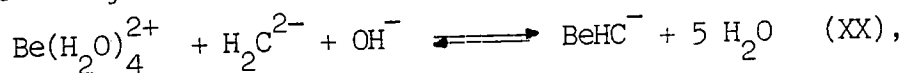
A) Estudio conductimétrico.-

Del análisis de la figura V.1, donde se representan las curvas conductimétricas del Be(II) sólo, de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA sólo (capítulo I) y del sistema 3,4-TDTA/Be(II) en la relación 1/1 (Tabla V.17), es posible observar que en la curva 3,4-TDTA/Be(II) se valoran cinco acideces, que corresponden globalmente a las tres que presenta la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA y a las dos hidrólisis del Be(II). La variación en la pendiente de la curva 3,4-TDTA/Be(II) con respecto a la de la sal sólo, indica que entre $a = 0$

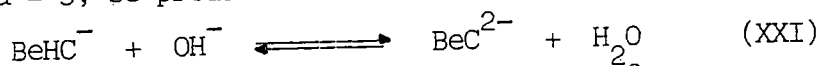
y $a = 1$, se valora además de la segunda disociación del ácido 3,4-TDTA :



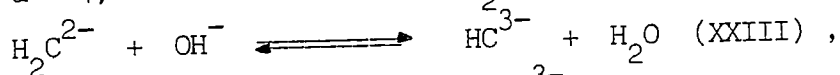
que es mayoritaria, la formación de complejo ácido :



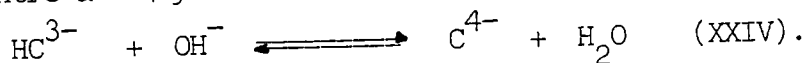
reacción que se produce fundamentalmente, entre $a = 1$ y $a = 2$, junto con la neutralización de la especie H_2C^{2-} no complejada. Entre $a = 2$ y $a = 3$, se producen las reacciones de formación del complejo neutro :



mientras que la forma de la curva entre $a = 3$ y $a = 5$, es prácticamente análoga a la que presenta la sal sólo, entre $a = 1$ y $a = 3$, en las que se produce la valoración de las dos últimas disociaciones de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, una vez destruido el complejo neutro como consecuencia de la hidrólisis. Así, entre $a = 3$ y $a = 4$, se valora la especie H_2C^{2-} :



y entre $a = 4$ y $a = 5$, la especie HC^{3-} :

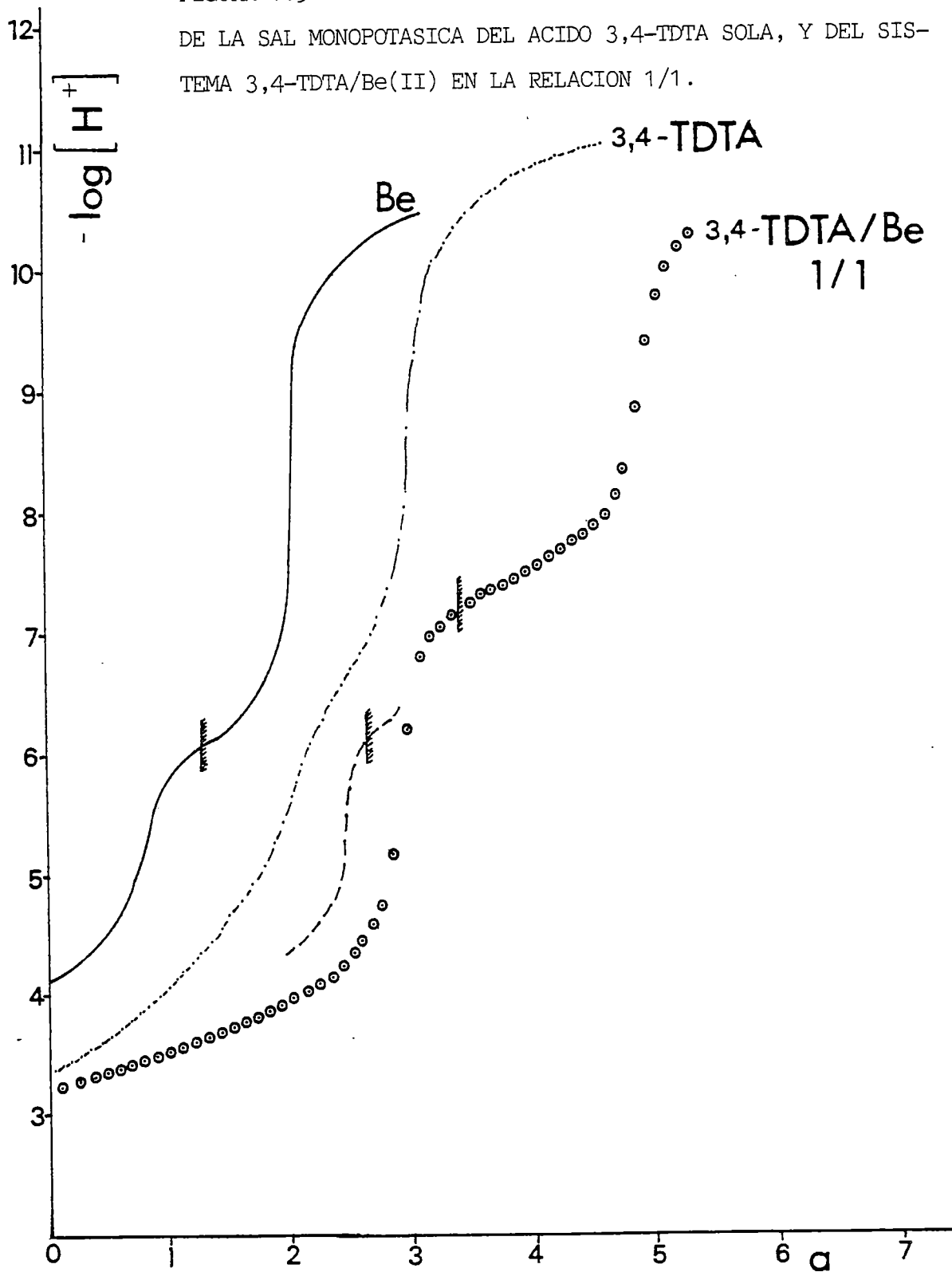


Por tanto, la curva conductimétrica del sistema 3,4-TDTA/Be(II) en la relación 1/1, se explica de manera análoga al ácido o-FDTA, mediante la formación de los complejos BeHC^- y BeC^{2-} , coordinándose el Be(II) a los átomos de nitrógeno betaínicos presentes en el ácido 3,4-TDTA. Este comportamiento, se encuentra en perfecto acuerdo con el estudio potenciométrico que se realiza a continuación.

B) Estudio potenciométrico.-

Se ha procedido análogamente al caso del ácido o-FDTA, realizando nueve valoraciones potenciométricas, manteniendo ahora constante la concentración de Be(II) a 0,8 , 1,6 y 2,0 mM, respectivamente, y va-

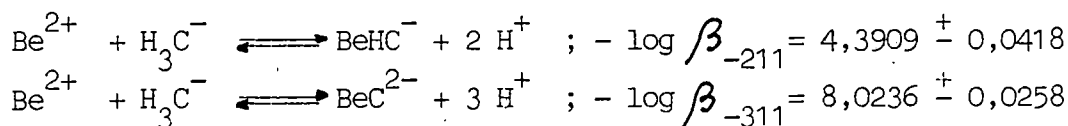
FIGURA V.5 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL Be(II) SOLO, DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA SOLA, Y DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Be(II) EN LA RELACION 1/1.



riando para cada una de ellas, las concentraciones de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en las relaciones ligando/metal, 2/1, 1/1 y 1/2 (tablas V.18-V.26). En la figura V.5, se comparan las curvas potenciométricas del ácido 3,4-TDTA sólo, con la del sistema 3,4-TDTA/Be(II) en la relación 1/1 y con la del Be(II) sólo, a una concentración 1,6 mM. Se observa que la complejación entre el Be(II) y el ácido 3,4-TDTA comienza prácticamente desde $a = 0$, en buen acuerdo con el estudio conductimétrico. La desviación de la curva del sistema 3,4-TDTA/Be(II) con respecto a la de la sal monopotásica sólo, se manifiesta claramente entre $a = 1$ y $a = 3$, siendo claramente inferior a la que corresponde a la hidrólisis del Be(II) (a trazos), lo que se explica por la formación de los complejos BeHC^- y BeC^{2-} , en perfecta correspondencia con el estudio conductimétrico. El fuerte descenso del pH, al igual que en el ácido o-FDTA, confirma que el Be(II) se coordina a un sólo átomo de N en el complejo ácido y a los dos, en el complejo neutro. Además, la precipitación del Be(OH)_2 se retrasa hasta $\text{pH} = 7,25$, lo que indica la fortaleza del complejo neutro, BeC^{2-} . Además, por idénticas razones que en el caso del ácido o-FDTA, no es de esperar la existencia del hidroxocomplejo, ni de especies con exceso de ligando o de metal, como efectivamente indica el cálculo mediante el programa de cálculo LETAGROP.

C) Determinación de los valores de las constantes de complejos formados mediante el método de cálculo LETAGROP-NERNST.-

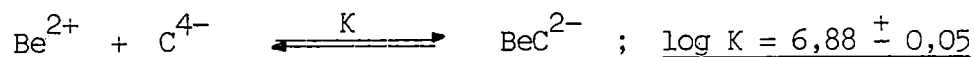
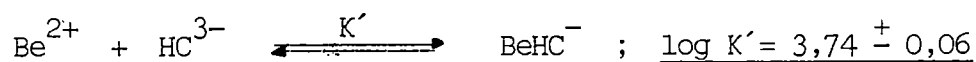
El análisis de las curvas experimentales por el programa LETAGROP muestra que también en este caso, el mejor modelo se consigue suponiendo la existencia de los complejos BeHC^- y BeC^{2-} . Los resultados obtenidos para las constantes β_{pqr} , han sido las siguientes :



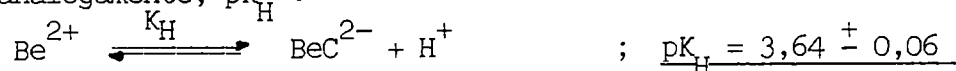
(Nótese que al emplear la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA como especie base para las valoraciones potenciométricas, el cálculo toma como base la especie H_3C^-).

En la figura V.6, se representan las curvas Z_B frente a $-\log h$, cuando la concentración de Be(II) es 2,0 mM (tablas V.27, V.28 y V.29), observándose un excelente ajuste entre las Z_{exp} (curvas de puntos) con las Z_{calc} (curvas continuas). Un ajuste análogo se logra también para las curvas a 0,8 y 1,6 mM.

De los valores de las constantes β_{-211} y β_{-21} , por una parte, y β_{-311} y β_{-31} por otra, determinamos fácilmente los valores de las constantes de formación, K' y K , respectivamente :



y análogamente, pK_H :



todas ellas, a 25 °C de temperatura y fuerza iónica 0,5 M en NaClO_4 .

V.4 : DISCUSION.-

Comparando los valores de $\log K'$, $\log K$ y pK_H encontrados para los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA con los que presenta el ácido EDTA (9) :

$$\log K' = 3,48 \pm 0,2 \quad ; \quad \log K = 8,06 \pm 0,05 \quad ; \quad \text{pK}_H = 4,32 \pm 0,2 \quad ,$$

podemos afirmar que los valores de $\log K'$ y $\log K$ encontrados, se explican porque en el complejo ácido sólo está protonado un átomo de nitrógeno, mientras que en el complejo neutro están coordinados los dos átomos de nitrógeno, de acuerdo con las fórmulas :

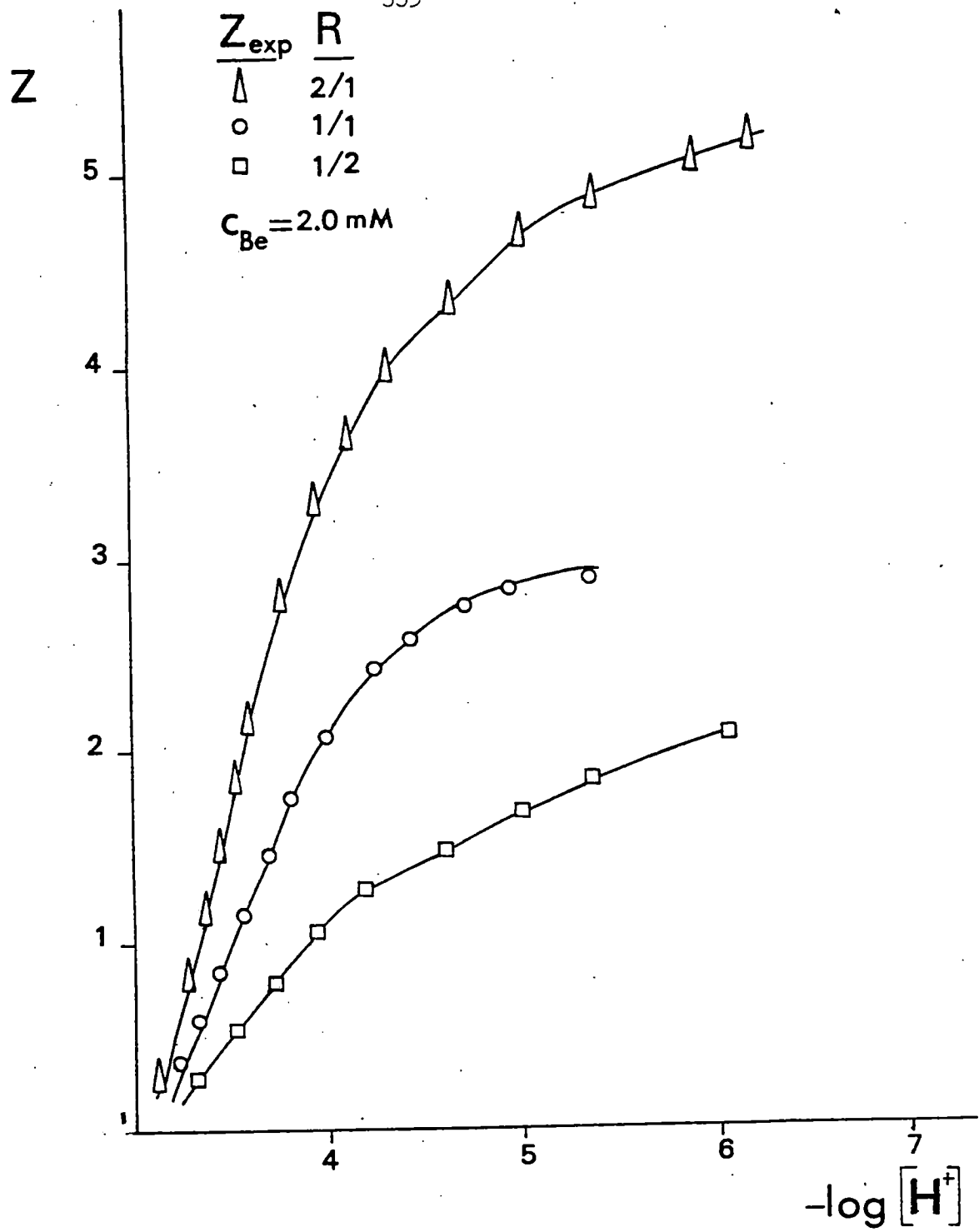
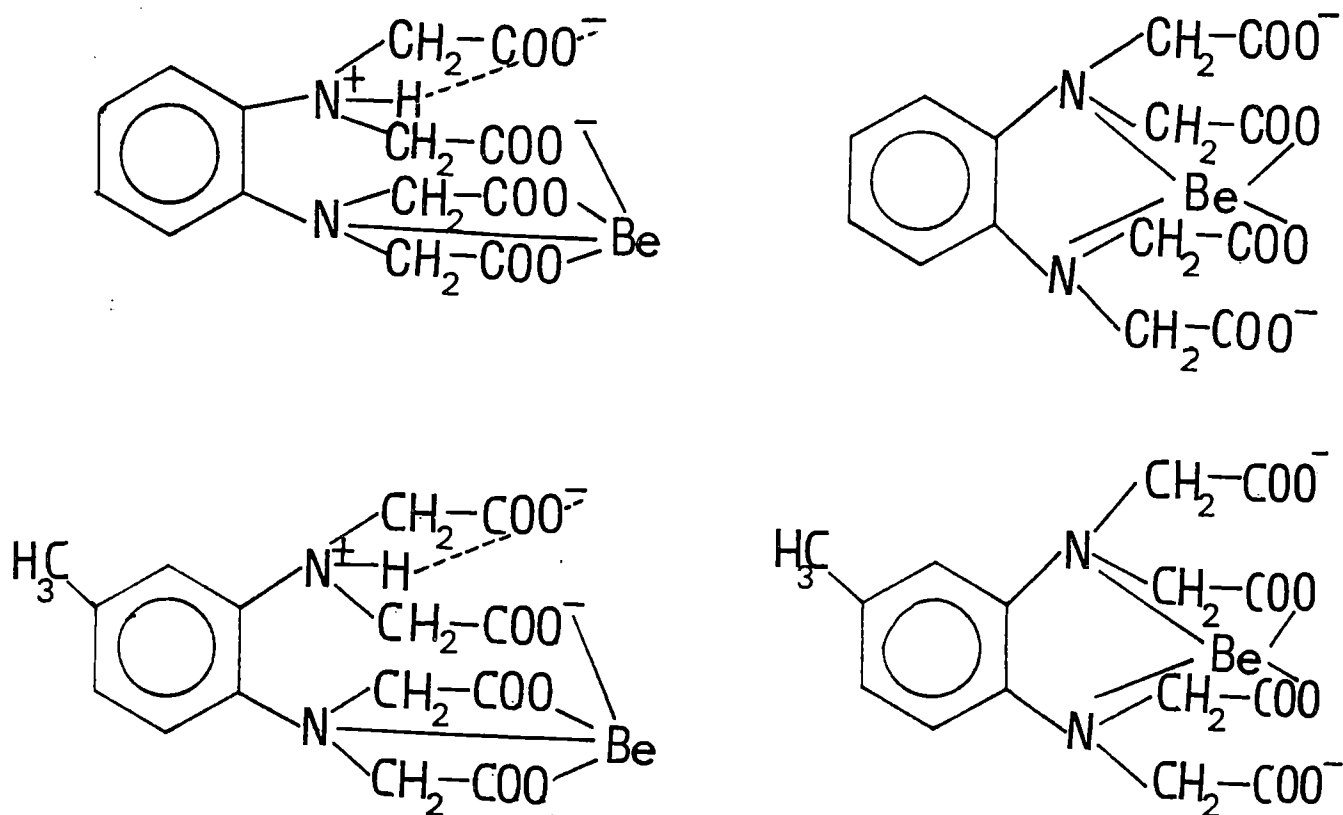


FIGURA V.6 : CURVAS Z_B FRENTE A $-\log [H^+]$ DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Be



que son análogas a las propuestas para el ácido EDTA (9). Si comparamos los valores de pK_H con los de pK_3 de cada uno de los ácidos, se encuentra que $pK_3 > pK_H$, lo que prueba que el protón betaínico de la especie $BeHC^-$ está sometido a la repulsión del Be coordinado, por la fuerte tendencia de éste a coordinarse a los dos átomos de nitrógeno formando la especie BeC^{2-} .

Para log K, se encuentra también la fuerza de complejación $EDTA > 3,4-TDTA > o-FDTA$, que corresponde a la basicidad encontrada para los tres ácidos (como hemos dicho en capítulos anteriores, los átomos de nitrógeno del ácido 3,4-TDTA son algo más básicos que los del ácido o-FDTA, como consecuencia del carácter electrodonador del grupo metilo, sustituyente sobre el anillo aromático, lo que explica los valores ligeramente mayores para este ácido). La formación del mismo tipo de especies complejas por parte de los tres ácidos se explica fácilmente, ya que tienen idéntica conformación de los átomos de ni-

trógeno. La situación es diferente a lo que ocurre con el ácido m-FDTA (9), por la diferente conformación de los átomos de nitrógeno de este ligando, que sólo puede comportarse como agente quelante tridentado, ya que sólo un átomo de nitrógeno puede coordinarse a un mismo átomo de Be.

Los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA son como el EDTA agentes quelantes hexadentados, y al comparar las constantes de estabilidad de los cationes alcalino-térreos, que hemos obtenido en el capítulo IV, se encuentra la secuencia $\text{Be(II)} < \text{Ca(II)} > \text{Mg(II)} > \text{Sr(II)} > \text{Ba(II)}$, que es análoga a la del EDTA. Tal como es de esperar, la mayor estabilidad del complejo CaC^{2-} con respecto al BeC^{2-} se explica porque estos ligandos, al ser hexadentados, satisfacen plenamente las necesidades de coordinación del catión Ca^{2+} más voluminoso, formando dos nuevos anillos de cinco miembros. Por el contrario, el ácido NTA, agente quelante tetradentado, cumple la secuencia $\text{Be(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Mg(II)} >$

$\text{Sr(II)} > \text{Ba(II)}$, pues con el mismo número de anillos quelato de cinco miembros, la relación carga/radio favorece al catión Be(II) más pequeño. Los ácidos o-FDTA, 3,4-TDTA y EDTA son ligandos apropiados para que la secuencia de coordinación de los cationes alcalino-térreos, sea la denominada "irregular" (17).

V.5 : BIBLIOGRAFIA.-

- (1) F.A. Cotton y G. Wilkinson; "Advanced Inorganic Chemistry", 4ª ed., Wiley and Sons, New York (1980), pág. 272 y ss.
- (2) F. Bertin y G. Thomas; Bull. Soc. Chim. France, 3951 (1971).
- (3) J. Burgess; "Metal ions in solution", Ellis Horwood, Wiley, New York (1978), pág. 143 y ss.
- (4) R.J. Gillespie; J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
- (5) R.P. Pearson; J. Chem. Educ., 45, 581, 643 (1968).
- (6) S.M. Dominguez Roldán; Tesis Doctoral, La Laguna, 1983.
- (7) F. Bertin, G. Thomas y J.C. Merlin; Bull. Soc. Chim. France, 2393 (1967).
- (8) A. Mederos, S. Dominguez, E.J. Chinae, M.J. Morales y F. Brito; XIX Reunión Bienal de la R.S.E.Q., Santander (1982). Com. 16. 31.
E.J. Chinae Piñero; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1981.
M.J. Morales Montesinos; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1981.
- (9) A. Mederos, S. Dominguez, M. Hernández Padilla, F. Brito y E.J. Chinae; Congreso Iberoamericano de Ciencias Químicas, Lima, Perú (1983). Sección Química Inorgánica.
M. Hernández Padilla; Tesina de Licenciatura, La Laguna, 1983.
- (10) F. Brito; Comunicación privada.
- (11) J. Huré, M. Kremer y F. Bequer; Anal. Chim. Acta, 7, 37 (1952).
- (12) R. Pribil; "Analytical Applications of EDTA and Related Compounds" Pergamon Press; Braunschweig (1972).
- (13) G. Gran; Analyst, 77, 661 (1952).
- (14) A. E. Martell y R.M. Smith; "Critical Stability Constants. Vol. 1: Aminoacids". Plenum Press, New York (1974).

- (15) D.D. Perrin; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes.
Part B : Organic Ligands", Pergamon Press, Oxford (1974).
- (16) L.G. Sillen; Acta Chem. Scand., 16, 159 (1962).
L.G. Sillen y B. Warnqvist; Ark. Kemi, 31, 341 (1969).
- (17) R. Aruga; Inorg. Chem., 19, 2895 (1980).

TABLA V.1 :

Valoración conductimétrica del ácido o-FDTA en presencia de Be; R = 1/1.
 49,9 mgrs. ácido disueltos en 100 mls de disolución acuosa. $C_a = 1,333$ mM;

$$\text{NaOH} = 0,1009 ; a' = 0,7587 \cdot V_{\text{NaOH}} - 0,027$$

V_{NaOH}	$\lambda \cdot 10^2$	a'	V_{NaOH}	$\lambda \cdot 10^2$	a'
0,00	10,55	- 0,027	4,05	8,43	3,046
0,17	10,31	0,102	4,22	8,48	3,175
0,34	9,93	0,231	4,39	8,54	3,304
0,51	9,55	0,360	4,56	8,59	3,433
0,68	9,29	0,489	4,73	8,64	3,562
0,84	9,00	0,610	4,90	8,70	3,691
1,01	8,80	0,739	5,07	8,77	3,820
1,18	8,68	0,868	5,24	8,83	3,949
1,35	8,53	0,997	5,41	8,92	4,078
1,52	8,43	1,126	5,58	9,03	4,206
1,59	8,35	1,179	5,75	9,29	4,335
1,86	8,29	1,384	5,92	9,56	4,464
2,03	8,24	1,513	6,09	9,82	4,593
2,20	8,22	1,642	6,26	10,13	4,722
2,37	8,20	1,771	6,43	10,43	4,851
2,54	8,18	1,900	6,60	10,70	4,980
2,70	8,18	2,021	6,77	10,94	5,109
2,87	8,20	2,150	6,94	11,25	5,238
3,04	8,21	2,270	7,11	11,53	5,367
3,21	8,22	2,408	7,28	11,72	5,496
3,38	8,26	2,537	7,44	12,11	5,618
3,54	8,30	2,659	7,61	12,29	5,747
3,71	8,35	2,788	7,78	12,66	5,876
3,88	8,39	2,917	7,95	12,93	6,005

TABLA V.1 (continuación)

<u>V_{NaOH}</u>	<u>$\lambda \cdot 10^2$</u>	<u>a'</u>
8,12	13,20	6,134
8,29	13,49	6,263
8,46	13,77	6,392
8,63	14,15	6,521
8,80	14,55	6,653
8,97	15,00	6,778
9,14	15,34	6,907 (prec.)
9,31	15,88	7,036
9,48	16,49	7,165
9,65	17,12	7,294
9,82	17,64	7,423
10,00	18,26	7,560

TABLA V.2.-

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)

(R = 1/1) . 45,0 mgrs ácido . $C_a = 1,2 \text{ mM}$; $C_{Be} = 1,2 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$

Acidez añadida = 0,0245 ; $E_A^O = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^O = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$

Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 0,922 \cdot (V_{NaOH} - 0,22)$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	200,6	2,941	—
0,10	197,9	2,987	—
0,20	196,1	3,017	—
0,31	194,2	3,049	0,083
0,41	192,3	3,081	0,175
0,52	190,5	3,112	0,277
0,63	188,6	3,144	0,378
0,73	186,7	3,176	0,470
0,84	184,8	3,208	0,572
0,95	182,9	3,240	0,673
1,05	181,0	3,272	0,765
1,16	179,2	3,303	0,867
1,27	177,3	3,335	0,968
1,38	175,4	3,367	1,070
1,49	173,6	3,398	1,171
1,59	171,8	3,428	1,263
1,70	170,0	3,458	1,365
1,80	168,2	3,489	1,457
1,91	166,3	3,521	1,558
2,02	164,5	3,551	1,660
2,12	162,7	3,582	1,752
2,23	160,8	3,614	1,854
2,34	159,0	3,644	1,955
2,45	157,1	3,676	2,056

TABLA V.2 (continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
2,55	155,1	3,710	2,149
2,66	153,1	3,744	2,250
2,76	151,1	3,778	2,342
2,87	148,9	3,815	2,444
2,98	146,7	3,852	2,545
3,09	144,4	3,891	2,647
3,19	141,9	3,933	2,739
3,30	139,3	3,977	2,840
3,41	136,5	4,025	2,942
3,51	133,4	4,077	3,034
3,62	130,0	4,134	3,135
3,73	126,2	4,199	3,237
3,83	121,9	4,271	3,329
3,94	116,8	4,358	3,431
4,05	110,6	4,462	3,532
4,16	102,7	4,596	3,633
4,26	91,3	4,789	3,726
4,32	83,6	4,919	3,781
4,38	72,7	5,103	3,836
4,43	56,0	5,385	3,882
4,48	32,0	5,791	3,929
4,59	-8,5	6,475	4,030
4,70	-24,4	6,744	4,131
4,81	-32,1	6,874	4,233
4,91	-37,2	6,960	4,325
5,02	-41,0	7,025	4,427
5,13	-44,5	7,084	4,528
5,24	-48,1	7,145	4,629

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
5,35	-51,1	7,195	4,731 (prec.)
5,46	-54,3	7,250	4,832
5,57	-57,3	7,300	4,934
5,68	-60,4	7,353	5,035
5,79	-63,4	7,403	5,137
5,90	-66,6	7,457	5,238
6,00	-70,0	7,515	5,330
6,11	-73,8	7,579	5,432
6,22	-78,5	7,659	5,533
6,33	-84,9	7,767	5,635
6,44	-93,6	7,914	5,736
6,55	-109,0	8,174	5,837

TABLA Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)

V.3 :

(R = 1/2). 45,0 mgrs ácido. $C_a = 1,2 \text{ mM}$; $C_{Be} = 2,4 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$
 Acidez añadida = 0,0490 ; $E_A^o = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^o = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 0,922 \cdot (V_{NaOH} - 0,44)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	205,4	2,860	—
0,11	203,9	2,885	—
0,21	202,3	2,912	—
0,32	200,6	2,941	—
0,43	199,0	2,968	—
0,53	197,4	2,995	0,083
0,64	195,6	3,026	0,184
0,74	194,0	3,053	0,277

TABLA V.3 (continuación).

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
0,85	192,3	3,081	0,378
0,95	190,6	3,110	0,470
1,06	188,9	3,139	0,572
1,17	187,3	3,166	0,673
1,27	185,6	3,195	0,765
1,38	184,0	3,222	0,867
1,48	182,3	3,250	0,959
1,59	180,7	3,277	1,060
1,70	179,1	3,305	1,162
1,80	177,6	3,330	1,254
1,91	176,1	3,355	1,356
2,01	174,6	3,381	1,448
2,12	173,0	3,408	1,549
2,22	171,4	3,435	1,641
2,32	170,0	3,458	1,734
2,43	168,5	3,484	1,835
2,54	167,0	3,509	1,937
2,64	165,3	3,538	2,029
2,75	163,8	3,563	2,130
2,85	162,2	3,590	2,222
2,95	160,6	3,617	2,315
3,05	158,9	3,646	2,407
3,16	157,3	3,673	2,508
3,26	155,4	3,705	2,601
3,37	153,6	3,736	2,702
3,47	151,6	3,769	2,794
3,58	149,5	3,805	2,896

TABLA V.3(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
3,69	147,3	3,842	2,997
3,79	145,0	3,881	3,089
3,90	142,4	3,925	3,191
4,00	139,6	3,972	3,283
4,11	136,5	4,025	3,384
4,22	133,1	4,082	3,486
4,33	129,1	4,150	3,587
4,44	124,4	4,229	3,689
4,54	119,2	4,317	3,781
4,65	113,3	4,417	3,882
4,75	107,4	4,517	3,975
4,86	101,5	4,616	4,076
4,97	95,7	4,714	4,178
5,08	89,9	4,812	4,279
5,19	83,7	4,917	4,380
5,30	77,1	5,029	4,482
5,41	69,4	5,159	4,583
5,51	60,3	5,313	4,675
5,62	48,4	5,514	4,777
5,73	34,3	5,752	4,878
5,83	20,4	5,987	4,971
5,94	10,0	6,163	5,072
6,05	3,5	6,273	5,173
6,15	-0,3	6,337	5,266 (prec.)
6,26	-2,9	6,381	5,367
6,37	-5,2	6,420	5,469
6,48	-8,6	6,477	5,570

TABLA V.4 :

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)
 (R = 2/1). 45,0 mgrs ácido . $C_a = 1,2 \text{ mM}$; $C_{Be} = 0,6 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$
 Acidez añadida = 0,0123 ; $E_A^O = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^O = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 0,922 \cdot (V_{NaOH} - 0,11)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	198,0	2,985	—
0,11	196,2	3,015	0,000
0,22	194,3	3,048	0,101
0,32	192,5	3,078	0,194
0,43	190,5	3,112	0,295
0,53	188,5	3,146	0,387
0,64	186,4	3,181	0,489
0,74	184,4	3,215	0,581
0,85	182,3	3,250	0,682
0,96	180,1	3,288	0,784
1,06	178,0	3,323	0,876
1,17	175,8	3,360	0,977
1,28	173,6	3,398	1,079
1,38	171,5	3,433	1,171
1,49	169,3	3,470	1,273
1,60	167,1	3,507	1,374
1,70	164,9	3,545	1,466
1,81	162,7	3,582	1,568
1,92	160,4	3,621	1,669
2,02	158,1	3,660	1,761
2,13	155,6	3,702	1,863
2,24	153,2	3,742	1,964

TABLA V.4(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
2,34	150,6	3,786	2,056
2,45	148,0	3,830	2,158
2,55	145,2	3,878	2,250
2,65	142,3	3,927	2,342
2,76	139,1	3,981	2,444
2,87	135,7	4,038	2,545
2,97	131,9	4,102	2,637
3,08	127,6	4,175	2,739
3,18	122,8	4,256	2,831
3,29	117,0	4,354	2,933
3,40	110,0	4,473	3,034
3,51	101,5	4,616	3,135
3,61	90,6	4,800	3,228
3,72	76,9	5,032	3,329
3,83	58,0	5,352	3,431
3,93	35,6	5,730	3,523
4,04	15,3	6,073	3,624
4,14	-3,0	6,382	3,716
4,25	-19,7	6,665	3,818
4,36	-38,1	6,976	3,919
4,47	-51,8	7,207	4,021
4,58	-58,8	7,326	4,122
4,68	-63,4	7,403	4,214 (prec.)
4,79	-67,6	7,474	4,316
4,90	-71,4	7,539	4,417
5,01	-76,2	7,620	4,519
5,12	-81,8	7,714	4,620

TABLA V.5 :

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)
 (R = 1/1). 60,0 mgrs ácido . $C_a = 1,6 \text{ mM}$; $C_{Be} = 1,6 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ ml}$ s
 Acidez añadida = 0,0327 ; $E_A^o = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^o = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 0,692 \cdot (V_{NaOH} - 0,30)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	205,6	2,857	—
0,17	203,4	2,894	—
0,33	201,2	2,931	0,021
0,48	199,0	2,968	0,124
0,64	196,8	3,005	0,235
0,80	194,5	3,044	0,346
0,96	192,2	3,083	0,456
1,12	189,9	3,122	0,567
1,28	187,6	3,161	0,678
1,43	185,4	3,198	0,781
1,59	183,2	3,235	0,892
1,75	181,0	3,272	1,003
1,91	178,8	3,310	1,113
2,07	176,6	3,347	1,224
2,23	174,6	3,381	1,335
2,39	172,5	3,416	1,445
2,55	170,4	3,452	1,556
2,71	168,3	3,487	1,667
2,87	166,2	3,523	1,777
3,03	164,1	3,558	1,888
3,19	162,0	3,594	1,999
3,35	159,8	3,631	2,109

TABLA V.5(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
3,51	157,6	3,668	2,220
3,67	155,4	3,705	2,331
3,83	153,0	3,746	2,441
3,99	150,6	3,786	2,552
4,15	148,1	3,829	2,663
4,31	145,4	3,874	2,773
4,46	142,4	3,925	2,877
4,63	139,3	3,977	2,995
4,79	135,9	4,035	3,105
4,95	132,0	4,101	3,216
5,12	127,6	4,175	3,333
5,28	122,4	4,263	3,444
5,44	116,5	4,363	3,555
5,60	108,5	4,498	3,665
5,76	96,9	4,694	3,776
5,93	76,9	5,032	3,894
6,09	24,1	5,925	4,004
6,25	-14,9	6,583	4,115
6,42	-28,0	6,805	4,233
6,57	-34,9	6,922	4,336
6,74	-39,9	7,006	4,454 (prec.)
6,90	-44,5	7,084	4,565
7,06	-48,7	7,155	4,675
7,23	-52,4	7,217	4,793

TABLA V.6 :

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)
 (R = 1/2) . 60,0 mgrs ácido . $C_a = 1,6 \text{ mM}$; $C_{Be} = 3,2 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$
 Acidez añadida = 0,0654 ; $E_A^O = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^O = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 0,692 \cdot (V_{NaOH} - 0,59)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	209,6	2,789	—
0,17	207,7	2,821	—
0,33	205,6	2,857	—
0,49	203,6	2,890	—
0,65	201,4	2,928	0,041
0,81	199,3	2,963	0,152
0,97	197,1	3,000	0,263
1,14	195,0	3,036	0,380
1,30	192,9	3,071	0,491
1,46	190,9	3,105	0,602
1,62	188,9	3,139	0,712
1,78	186,9	3,173	0,823
1,94	184,9	3,207	0,934
2,11	183,1	3,237	1,051
2,27	181,3	3,267	1,162
2,42	179,5	3,298	1,266
2,58	177,6	3,330	1,376
2,75	175,8	3,360	1,494
2,91	174,0	3,391	1,604
3,06	172,3	3,419	1,708
3,22	170,6	3,448	1,819
3,38	168,8	3,479	1,930

TABLA V.6(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
3,54	167,0	3,509	2,040
3,71	165,2	3,539	2,158
3,86	163,5	3,568	2,261
4,02	161,6	3,600	2,372
4,18	159,6	3,634	2,483
4,34	157,6	3,668	2,593
4,50	155,5	3,703	2,704
4,66	153,2	3,742	2,815
4,83	150,8	3,783	2,932
4,99	148,3	3,825	3,043
5,16	145,6	3,871	3,161
5,32	142,6	3,922	3,271
5,48	139,2	3,979	3,382
5,65	135,3	4,045	3,499
5,81	130,8	4,121	3,610
5,97	125,5	4,211	3,721
6,14	119,3	4,315	3,838
6,30	112,8	4,425	3,949
6,46	106,2	4,537	4,060
6,62	99,7	4,647	4,170
6,79	93,1	4,758	4,288
6,96	86,3	4,873	4,405
7,12	78,7	5,002	4,516
7,28	69,8	5,152	4,627
7,44	58,0	5,352	4,737
7,60	42,3	5,617	4,848
7,76	27,7	5,864	4,959
7,92	14,7	6,083	5,069

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
8,08	6,5	6,222	5,180
8,24	2,4	6,291	5,291 (prec.)
8,40	-0,1	6,333	5,401
8,56	-2,8	6,379	5,512

TABLA Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)

V.7: (R = 2/1) . 60,0 mgrs ácido. $C_a = 1,6$ mM ; $C_{Be} = 0,8$ mM; $V_o = 100$ ml
 Acidez añadida = 0,0164 ; $E_A^o = 374,6$ mV ; $E_B^o = -436,5$ mV ; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 0,692 \cdot (V_{NaOH} - 0,15)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	202,1	2,916	—
0,17	199,8	2,955	0,014
0,33	197,4	2,995	0,124
0,49	194,9	3,037	0,235
0,66	192,4	3,080	0,353
0,82	189,8	3,124	0,463
0,98	187,2	3,168	0,574
1,14	184,6	3,212	0,685
1,31	182,0	3,256	0,802
1,46	179,4	3,299	0,906
1,62	176,8	3,343	1,017
1,79	174,2	3,387	1,134
1,95	171,6	3,431	1,245
2,11	169,1	3,474	1,355
2,27	166,5	3,518	1,466
2,43	163,8	3,563	1,577

TABLA V.7 (continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
2,59	161,2	3,607	1,687
2,76	158,5	3,653	1,805
2,92	155,8	3,698	1,916
3,08	152,9	3,747	2,026
3,24	149,9	3,798	2,137
3,40	146,7	3,852	2,248
3,56	143,3	3,910	2,358
3,72	139,6	3,972	2,469
3,88	135,5	4,042	2,580
4,04	130,8	4,121	2,690
4,21	125,3	4,214	2,808
4,37	118,8	4,324	2,918
4,53	111,0	4,456	3,029
4,69	101,1	4,623	3,140
4,85	88,3	4,839	3,250
5,01	71,2	5,128	3,361
5,18	48,2	5,517	3,479
5,29	31,6	5,798	3,555
5,40	16,7	6,050	3,631
5,51	3,6	6,271	3,707
5,63	-9,1	6,486	3,790
5,73	-22,2	6,707	3,859
5,89	-41,0	7,025	3,970
6,05	-53,5	7,236	4,080
6,22	-61,3	7,368	4,198
6,38	-67,0	7,464	4,309 (prec.)
6,54	-71,9	7,547	4,419
6,70	-76,9	7,632	4,530

TABLA V.8 :

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)
 (R = 1/1). 30,0 mgrs ácido . $C_a = 0,8 \text{ mM}$; $C_{Be} = 0,8 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$
 Acidez añadida = 0,0164 ; $E_A^o = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^o = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 1,383 \cdot (V_{NaOH} - 0,15)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	193,9	3,054	—
0,06	192,9	3,071	—
0,11	191,9	3,088	—
0,16	190,7	3,108	0,014
0,21	189,6	3,127	0,083
0,26	188,4	3,147	0,152
0,32	187,1	3,169	0,235
0,37	185,8	3,191	0,304
0,42	184,6	3,212	0,373
0,47	183,3	3,234	0,443
0,52	182,0	3,256	0,512
0,58	180,7	3,277	0,595
0,63	179,4	3,299	0,664
0,69	178,1	3,321	0,747
0,74	176,7	3,345	0,816
0,79	175,4	3,367	0,885
0,84	174,1	3,389	0,954
0,90	172,8	3,411	1,037
0,95	171,5	3,433	1,106
1,00	170,3	3,453	1,175
1,05	169,0	3,475	1,245
1,10	167,7	3,497	1,314

TABLA V.8(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
1,15	166,4	3,519	1,383
1,21	165,0	3,543	1,466
1,26	163,7	3,565	1,535
1,31	162,3	3,589	1,604
1,36	161,0	3,610	1,673
1,41	159,5	3,636	1,743
1,46	158,2	3,658	1,812
1,52	156,8	3,681	1,895
1,57	155,4	3,705	1,964
1,62	153,9	3,731	2,033
1,68	152,4	3,756	2,116
1,73	150,9	3,782	2,185
1,79	149,4	3,807	2,268
1,84	147,8	3,834	2,337
1,89	146,2	3,861	2,406
1,94	144,6	3,888	2,476
1,99	142,9	3,916	2,545
2,04	141,1	3,947	2,614
2,10	139,3	3,977	2,697
2,15	137,3	4,011	2,766
2,20	135,3	4,045	2,835
2,25	133,1	4,082	2,904
2,31	130,8	4,121	2,987
2,36	128,4	4,162	3,056
2,42	125,7	4,207	3,139
2,47	122,8	4,256	3,209
2,53	119,6	4,310	3,291

TABLA V.8(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
2,58	116,0	4,371	3,361
2,63	112,0	4,439	3,430
2,69	107,3	4,518	3,513
2,74	101,7	4,613	3,582
2,79	94,5	4,735	3,651
2,84	86,9	4,863	3,721
2,89	74,2	5,078	3,789
2,95	52,3	5,448	3,872
3,00	15,0	6,078	3,941
3,05	-13,9	6,567	4,011
3,10	-24,8	6,751	4,080
3,16	-30,8	6,852	4,162
3,21	-35,5	6,932	4,232
3,26	-38,5	6,982	4,301
3,31	-42,0	7,042	4,370
3,36	-44,5	7,084	4,439
3,42	-46,5	7,118	4,527
3,47	-48,5	7,151	4,592
3,52	-50,8	7,190	4,661
3,58	-53,5	7,236	4,744 (prec.)
3,63	-56,6	7,288	4,813

TABLA V.9 :

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)
 (R = 1/2) . 30,0 mgrs ácido. $C_a = 0,8 \text{ mM}$; $C_{Be} = 1,6 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ ml}$ s
 Acidez añadida = 0,0327 ; $E_A^O = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^O = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 1,383 \cdot (V_{NaOH} - 0,30)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	197,9	2,987	—
0,06	196,0	3,019	—
0,11	194,5	3,044	—
0,17	193,4	3,063	—
0,22	192,2	3,083	—
0,27	191,1	3,102	—
0,32	190,0	3,120	0,028
0,38	188,9	3,139	0,111
0,43	187,8	3,157	0,180
0,48	186,7	3,176	0,249
0,53	185,6	3,195	0,318
0,59	184,5	3,213	0,401
0,64	183,3	3,234	0,470
0,69	182,2	3,252	0,539
0,75	181,0	3,272	0,622
0,80	179,9	3,291	0,691
0,85	178,9	3,308	0,761
0,90	177,8	3,327	0,830
0,95	176,7	3,345	0,900
1,00	175,7	3,362	0,968
1,05	174,6	3,381	1,037
1,11	173,5	3,399	1,120

TABLA V.9(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
1,16	172,3	3,419	1,189
1,21	171,2	3,438	1,258
1,26	170,2	3,455	1,328
1,31	169,1	3,474	1,397
1,37	168,0	3,492	1,480
1,42	166,9	3,511	1,549
1,47	165,7	3,531	1,618
1,53	164,6	3,550	1,701
1,58	163,5	3,568	1,770
1,64	162,3	3,589	1,853
1,69	161,2	3,607	1,922
1,74	160,0	3,627	1,991
1,80	158,8	3,648	2,074
1,85	157,6	3,668	2,144
1,90	156,4	3,688	2,213
1,96	155,1	3,710	2,296
2,01	153,9	3,731	2,365
2,06	152,6	3,752	2,434
2,11	151,2	3,776	2,503
2,16	149,9	3,798	2,572
2,22	148,5	3,822	2,655
2,27	147,0	3,847	2,724
2,33	145,6	3,871	2,807
2,38	143,9	3,900	2,877
2,43	142,2	3,928	2,946
2,48	140,4	3,959	3,015
2,54	138,5	3,991	3,098

TABLA V.9(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
2,59	136,6	4,023	3,167
2,65	134,5	4,058	3,250
2,70	132,2	4,097	3,319
2,75	129,6	4,141	3,388
2,80	126,8	4,189	3,457
2,85	123,7	4,241	3,527
2,91	120,2	4,300	3,610
2,96	116,2	4,368	3,679
3,01	111,9	4,440	3,748
3,07	107,3	4,518	3,831
3,12	103,0	4,591	3,900
3,17	98,5	4,667	3,969
3,22	94,3	4,738	4,038
3,27	89,8	4,814	4,107
3,32	85,4	4,888	4,177
3,38	80,9	4,964	4,260
3,43	76,1	5,046	4,329
3,49	70,9	5,133	4,412
3,54	65,3	5,228	4,481
3,59	58,8	5,338	4,550
3,64	51,3	5,465	4,619
3,69	42,6	5,612	4,688
3,75	31,3	5,803	4,771
3,80	21,9	5,962	4,840
3,86	11,3	6,141	4,923
3,91	5,0	6,247	4,993
3,97	0,5	6,323	5,076

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
4,02	-2,7	6,377	5,145 (prec.)
4,07	-5,5	6,425	5,214
4,12	-8,0	6,467	5,283
4,18	-9,7	6,496	5,366

TABLA Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Be(II)

V.10 : (R = 2/1) . 30,0 mgrs ácido . $C_a = 0,8 \text{ mM}$; $C_{Be} = 0,4 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$
 Acidez añadida = 0,0082 ; $E_A^O = 374,6 \text{ mV}$; $E_B^O = -436,5 \text{ mV}$; $pK_w = 13,71$
 Molaridad NaOH = 0,1106 M ; $a' = 1,383 \cdot (V_{NaOH} - 0,07)$.

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
0,00	192,8	3,073	—
0,06	191,5	3,095	—
0,11	190,2	3,117	0,055
0,17	188,9	3,139	0,138
0,22	187,6	3,161	0,207
0,27	186,2	3,185	0,277
0,32	184,9	3,207	0,346
0,38	183,5	3,230	0,429
0,43	182,2	3,252	0,498
0,49	180,8	3,276	0,581
0,54	179,3	3,301	0,650
0,59	177,8	3,327	0,719
0,64	176,4	3,350	0,788
0,70	174,9	3,376	0,871
0,75	173,3	3,403	0,940

TABLA V.10(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a'</u>
0,80	171,8	3,428	1,010
0,85	170,2	3,455	1,079
0,90	168,7	3,480	1,148
0,96	167,1	3,507	1,231
1,01	165,5	3,534	1,300
1,06	164,1	3,558	1,369
1,11	162,5	3,585	1,438
1,17	160,8	3,614	1,521
1,22	159,2	3,641	1,590
1,27	157,6	3,668	1,660
1,32	155,9	3,697	1,729
1,37	154,1	3,727	1,798
1,43	152,4	3,756	1,881
1,49	150,6	3,786	1,964
1,54	148,7	3,818	2,033
1,59	146,8	3,851	2,102
1,64	144,8	3,884	2,171
1,69	142,8	3,918	2,240
1,74	140,6	3,955	2,310
1,79	138,4	3,993	2,379
1,85	136,1	4,031	2,462
1,90	133,7	4,072	2,531
1,95	131,0	4,118	2,600
2,01	128,0	4,168	2,683
2,06	124,9	4,221	2,752
2,11	121,9	4,271	2,821
2,16	118,0	4,337	2,890

TABLA V.10(continuación)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>
2,21	113,6	4,412	2,960
2,26	108,7	4,495	3,029
2,31	103,0	4,591	3,098
2,37	96,1	4,708	3,181
2,43	87,8	4,848	3,264
2,48	77,5	5,022	3,333
2,53	64,5	5,242	3,402
2,58	48,7	5,509	3,471
2,64	32,5	5,783	3,554
2,69	18,1	6,026	3,623
2,74	3,6	6,271	3,693
2,79	-9,0	6,484	3,762
2,85	-21,5	6,695	3,845
2,90	-35,3	6,928	3,914
2,95	-46,0	7,109	3,983
3,01	-54,2	7,248	4,066
3,07	-57,0	7,295	4,149 (prec.)
3,12	-60,1	7,348	4,218
3,17	-63,5	7,405	4,287
3,22	-67,3	7,469	4,356
3,27	-70,3	7,520	4,426

TABLA V.11 : o-FDTA/Be 1/1 ; 1,2 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,9414	0,7815	0,7357	- 0,0458
3,0175	0,8142	0,8365	0,0223
3,0496	0,8592	0,8824	0,0232
3,0817	0,8989	0,9305	0,0315
3,1122	0,9541	0,9780	0,0239
3,1443	1,0100	1,0304	0,0204
3,1764	1,0599	1,0853	0,0254
3,2085	1,1220	1,1427	0,0208
3,2406	1,1868	1,2028	0,0160
3,2728	1,2450	1,2655	0,0206
3,3032	1,3164	1,3275	0,0111
3,3353	1,3883	1,3956	0,0073
3,3674	1,4623	1,4663	0,0040
3,3979	1,5395	1,5358	- 0,0037
3,4283	1,6091	1,6074	- 0,0016
3,4587	1,6894	1,6811	- 0,0083
3,4891	1,7619	1,7566	- 0,0053
3,5213	1,8440	1,8380	- 0,0060
3,5517	1,9283	1,9163	- 0,0120
3,5821	2,0045	1,9955	- 0,0090
3,6142	2,0903	2,0796	- 0,0106
3,6447	2,1778	2,1594	- 0,0184
3,6768	2,2656	2,2434	- 0,0222
3,7106	2,3445	2,3311	- 0,0134
3,7444	2,4336	2,4174	- 0,0161
3,7782	2,5144	2,5021	- 0,0122
3,8154	2,6042	2,5929	- 0,0113

TABLA V.11 (continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
3,8526	2,6949	2,6807	- 0,0142
3,8915	2,7861	2,7690	- 0,0171
3,9337	2,8681	2,8606	- 0,0075
3,9777	2,9600	2,9507	- 0,0092
4,0250	3,0521	3,0417	- 0,0104
4,0774	3,1351	3,1350	- 0,0000
4,1349	3,2276	3,2285	0,0009
4,1991	3,3203	3,3224	0,0021
4,2718	3,4041	3,4161	0,0120
4,3580	3,4972	3,5113	0,0141
4,4629	3,5905	3,6066	0,0162
4,5964	3,6840	3,7013	0,0173
4,7891	3,7683	3,7976	0,0294
4,9193	3,8199	3,8433	0,0234
5,1035	3,8716	3,8899	0,0183
5,3859	3,9144	3,9359	0,0215
5,7916	3,9583	3,9761	0,0178
6,4762	4,0585	4,0243	- 0,0342
6,7450	4,1597	4,0490	- 0,1107

TABLA V.12 : o-FDTA/Be 2/1 ; 1,6 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,9161	1,3611	1,3907	0,0297
2,9549	1,4686	1,4833	0,0147
2,9955	1,5679	1,5846	0,0167
3,0378	1,6735	1,6955	0,0221

TABLA V.12 (continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,0800	1,8035	1,8120	0,0086
3,1240	1,9255	1,9394	0,0139
3,1679	2,0568	2,0732	0,0164
3,2119	2,1967	2,2139	0,0171
3,2559	2,3582	2,3613	0,0031
3,2998	2,4989	2,5158	0,0169
3,3438	2,6598	2,6771	0,0172
3,3877	2,8403	2,8448	0,0045
3,4317	3,0121	3,0185	0,0064
3,4739	3,1902	3,1903	0,0000
3,5179	3,3708	3,3728	0,0020
3,5635	3,5538	3,5651	0,0113
3,6075	3,7419	3,7512	0,0094
3,6531	3,9458	3,9437	- 0,0020
3,6988	4,1389	4,1336	- 0,0053
3,7478	4,3330	4,3327	- 0,0003
3,7985	4,5291	4,5313	0,0022
3,8526	4,7265	4,7331	0,0066
3,9101	4,9255	4,9344	0,0089
3,9726	5,1255	5,1370	0,0114
4,0419	5,3266	5,3408	0,0142
4,1214	5,5282	5,5482	0,0200
4,2144	5,7444	5,7581	0,0137
4,3242	5,9479	5,9668	0,0189
4,4561	6,1530	6,1720	0,0190
4,6234	6,3596	6,3802	0,0206

TABLA V.12(continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
4,8398	6,5686	6,5887	0,0201
5,1289	6,7806	6,7946	0,0140
5,5177	7,0099	6,9973	- 0,0126
5,7983	7,1601	7,1314	- 0,0287
6,0502	7,3112	7,2645	- 0,0467
6,2717	7,4628	7,3949	- 0,0679
6,4863	7,6284	7,5259	- 0,1025
6,7078	7,7664	7,6528	- 0,1136

TABLA V.13 : o-FDTA/Be 1/2 ; 1,6 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,7893	0,3009	0,2929	- 0,0080
2,8214	0,3243	0,3117	- 0,0126
2,8569	0,3432	0,3338	- 0,0094
2,8907	0,3665	0,3563	- 0,0102
2,9279	0,3892	0,3828	- 0,0065
2,9634	0,4159	0,4100	- 0,0060
3,0006	0,4436	0,4405	- 0,0031
3,0361	0,4781	0,4719	- 0,0062
3,0716	0,5110	0,5056	- 0,0055
3,1054	0,5466	0,5399	- 0,0067
3,1392	0,5836	0,5765	- 0,0072
3,1730	0,6220	0,6155	- 0,0065
3,2068	0,6616	0,6569	- 0,0047
3,2373	0,7073	0,6963	- 0,0110
3,2677	0,7504	0,7375	- 0,0128

TABLA V.13(continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,2981	0,7908	0,7807	- 0,0101
3,3302	0,8384	0,8280	- 0,0068
3,3607	0,8837	0,8744	- 0,0093
3,3911	0,9297	0,9221	- 0,0076
3,4198	0,9734	0,9681	- 0,0053
3,4486	1,0210	1,0148	- 0,0062
3,4790	1,0687	1,0647	- 0,0040
3,5094	1,1169	1,1148	- 0,0021
3,5399	1,1690	1,1647	- 0,0044
3,5686	1,2150	1,2114	- 0,0036
3,6007	1,2642	1,2629	- 0,0013
3,6345	1,3135	1,3158	0,0024
3,6683	1,3632	1,3672	0,0040
3,7038	1,4132	1,4191	0,0059
3,7427	1,4630	1,4733	0,0103
3,7833	1,5166	1,5265	0,0099
3,8255	1,5670	1,5782	0,0113
3,8712	1,6209	1,6297	0,0088
3,9219	1,6714	1,6815	0,0101
3,9794	1,7218	1,7337	0,0119
4,0453	1,7758	1,7858	0,0101
4,1214	1,8263	1,8370	0,0107
4,2110	1,8770	1,8879	0,0108
4,3158	1,9314	1,9395	0,0080
4,4257	1,9832	1,9906	0,0074
4,5372	2,0356	2,0443	0,0086

TABLA V.13 (continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
4,6471	2,0888	2,1002	0,0114
4,7587	2,1459	2,1581	0,0123
4,8736	2,2033	2,2156	0,0123
5,0021	2,2574	2,2736	0,0161
5,1526	2,3118	2,3306	0,0188
5,3520	2,3662	2,3877	0,0215
5,6174	2,4208	2,4372	0,0164
5,8643	2,4758	2,4647	- 0,0110
6,0840	2,5309	2,4800	- 0,0508

TABLA V.14 : o-FDTA/Be 1/1 ; 1,6 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8569	0,6327	0,6417	0,0090
2,8941	0,6803	0,6857	0,0054
2,9313	0,7265	0,7323	0,0058
2,9685	0,7709	0,7816	0,0107
3,0057	0,8271	0,8337	0,0067
3,0445	0,8854	0,8916	0,0062
3,0834	0,9481	0,9530	0,0049
3,1223	1,0149	1,0183	0,0034
3,1612	1,0854	1,0876	0,0022
3,1984	1,1538	1,1578	0,0040
3,2356	1,2320	1,2320	- 0,0000
3,2728	1,3129	1,3102	- 0,0027
3,3099	1,3961	1,3924	- 0,0037

TABLA V.14 : (continuación)

<u>- log [H⁺]</u>	<u>Z_B(exp)</u>	<u>Z_B(calc)</u>	<u>Z_B(calc)-Z_B(exp)</u>
3,3471	1,4816	1,4785	- 0,0030
3,3809	1,5711	1,5599	- 0,0112
3,4164	1,6612	1,6484	- 0,0128
3,4519	1,7529	1,7394	- 0,0135
3,4874	1,8461	1,8326	- 0,0134
3,5229	1,9406	1,9274	- 0,0132
3,5584	2,0363	2,0230	- 0,0133
3,5939	2,1332	2,1190	- 0,0142
3,6311	2,2305	2,2192	- 0,0113
3,6683	2,3290	2,3184	- 0,0106
3,7055	2,4284	2,4158	- 0,0126
3,7461	2,5278	2,5194	- 0,0083
3,7867	2,6281	2,6196	- 0,0085
3,8289	2,7290	2,7199	- 0,0091
3,8746	2,8301	2,8229	- 0,0073
3,9253	2,9243	2,9305	0,0061
3,9777	3,0332	3,0337	0,0005
4,0352	3,1353	3,1376	0,0023
4,1011	3,2375	3,2451	0,0076
4,1755	3,3469	3,3520	0,0051
4,2634	3,4495	3,4602	0,0107
4,3631	3,5528	3,5620	0,0092
4,4984	3,6558	3,6701	0,0143
4,6944	3,7588	3,7801	0,0213
5,0325	3,8691	3,8877	0,0186
5,9251	3,9743	3,9889	0,0146

TABLA V.15 : o-FDTA/Be 2/1; 1,2 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,9854	1,5206	1,5464	0,0257
3,0158	1,6085	1,6225	0,0140
3,0479	1,6982	1,7057	0,0074
3,1122	1,8824	1,8807	- 0,0017
3,1460	1,9711	1,9775	0,0065
3,1815	2,0811	2,0829	0,0018
3,2153	2,1837	2,1868	0,0031
3,2508	2,3072	2,2997	- 0,0075
3,2880	2,4335	2,4222	- 0,0113
3,3235	2,5506	2,5433	- 0,0073
3,3607	2,6885	2,6744	- 0,0141
3,3979	2,8317	2,8098	- 0,0219
3,4334	2,9636	2,9428	- 0,0208
3,4705	3,1159	3,0859	- 0,0300
3,5077	3,2722	3,2323	- 0,0400
3,5449	3,4139	3,3815	- 0,0324
3,5821	3,5775	3,5327	- 0,0448
3,6210	3,7426	3,6922	- 0,0505
3,6599	3,8925	3,8521	- 0,0404
3,7021	4,0611	4,0251	- 0,0360
3,7427	4,2341	4,1892	- 0,0449
3,7867	4,3890	4,3635	- 0,0255
3,8306	4,5653	4,5328	- 0,0324
3,8779	4,7238	4,7084	- 0,0154
3,9270	4,8841	4,8816	- 0,0025
3,9811	5,0634	5,0615	- 0,0019

TABLA V.15 (continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
4,0385	5,2441	5,2391	- 0,0050
4,1028	5,4070	5,4207	0,0137
4,1755	5,5890	5,6053	0,0162
4,2566	5,7539	5,7867	0,0328
4,3547	5,9375	5,9753	0,0377
4,4730	6,1222	6,1655	0,0433
4,6167	6,3087	6,3538	0,0452
4,8009	6,4786	6,5449	0,0663
5,0325	6,6701	6,7283	0,0582
5,3520	6,8645	6,9151	0,0505
5,7307	7,0444	7,0976	0,0532
6,0739	7,2454	7,2776	0,0323
6,3832	7,4289	7,4630	0,0341
6,6655	7,6313	7,6298	- 0,0341
6,9766	7,8337	7,7793	- 0,0544

TABLA V.16 : o-FDTA/Be 1/2 ; 1,2 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,8603	0,3469	0,3297	- 0,0172
2,8856	0,3656	0,3456	- 0,0199
2,9127	0,3794	0,3634	- 0,0160
2,9414	0,3979	0,3833	- 0,0146
2,9685	0,4202	0,4030	- 0,0173
2,9955	0,4395	0,4236	- 0,0159
3,0259	0,4620	0,4481	- 0,0139

TABLA V.16(continuación)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,0530	0,4846	0,4710	- 0,0136
3,0817	0,5119	0,4967	- 0,0152
3,1105	0,5360	0,5238	- 0,0123
3,1392	0,5662	0,5523	- 0,0139
3,1663	0,5987	0,5805	- 0,0182
3,1950	0,6267	0,6121	- 0,0146
3,2220	0,6614	0,6432	- 0,0182
3,2508	0,6915	0,6779	- 0,0136
3,2778	0,7281	0,7120	- 0,0161
3,3049	0,7655	0,7475	- 0,0180
3,3302	0,7999	0,7821	- 0,0178
3,3556	0,8395	0,8178	- 0,0217
3,3809	0,8752	0,8545	- 0,0206
3,4080	0,9154	0,8948	- 0,0205
3,4350	0,9516	0,9361	- 0,0155
3,4587	0,9895	0,9728	- 0,0167
3,4841	1,0319	1,0127	- 0,0192
3,5094	1,0748	1,0529	- 0,0219
3,5382	1,1126	1,0989	- 0,0136
3,5635	1,1563	1,1395	- 0,0169
3,5906	1,1955	1,1826	- 0,0129
3,6176	1,2350	1,2254	- 0,0096
3,6464	1,2746	1,2702	- 0,0043
3,6734	1,3195	1,3116	- 0,0079
3,7055	1,3592	1,3597	0,0005
3,7359	1,4042	1,4037	- 0,0005

TABLA V.16(continuación)

<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$Z_B(\text{exp})$</u>	<u>$Z_B(\text{calc})$</u>	<u>$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$</u>
3,7698	1,4444	1,4509	0,0064
3,8053	1,4895	1,4981	0,0086
3,8424	1,5347	1,5449	0,0102
3,8813	1,5755	1,5907	0,0152
3,9253	1,6208	1,6387	0,0179
3,9726	1,6616	1,6857	0,0242
4,0250	1,7071	1,7325	0,0255
4,0825	1,7527	1,7778	0,0251
4,1501	1,7983	1,8239	0,0257
4,2296	1,8438	1,8701	0,0262
4,3175	1,8852	1,9138	0,0286
4,4172	1,9316	1,9587	0,0270
4,5169	1,9743	2,0029	0,0286
4,6167	2,0223	2,0496	0,0273
4,7147	2,0709	2,0985	0,0276
4,8128	2,1199	2,1488	0,0289
4,9176	2,1691	2,2015	0,0324
5,0292	2,2186	2,2536	0,0350
5,1593	2,2682	2,3068	0,0386
5,3132	2,3134	2,3580	0,0446
5,5143	2,3633	2,4073	0,0440
5,7527	2,4134	2,4457	0,0323
5,9877	2,4592	2,4692	0,0101
6,1635	2,5097	2,4811	- 0,0287
6,2733	2,5604	2,4869	- 0,0735

TABLA V.17

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación 1/1.80,3 mgrs. sal disueltos en 200,88 mls. de agua; C_s inicial = 0,952 mM; NaOH = 0,1000 M; a = 0,523. V(NaOH).

<u>V(NaOH)</u>	<u>$\lambda \cdot 10^2$</u>	<u>a</u>	<u>V(NaOH)</u>	<u>$\lambda \cdot 10^2$</u>	<u>a</u>
0,00	3,87	0,000	4,04	3,60	2,113
0,17	3,82	0,089	4,18	3,60	2,186
0,35	3,78	0,183	4,31	3,61	2,254
0,52	3,74	0,272	4,45	3,62	2,327
0,70	3,71	0,366	4,58	3,62	2,395
0,88	3,68	0,460	4,71	3,64	2,463
1,06	3,65	0,554	4,88	3,65	2,552
1,24	3,63	0,648	5,06	3,66	2,646
1,42	3,61	0,743	5,24	3,67	2,740
1,60	3,60	0,837	5,42	3,69	2,835
1,78	3,59	0,931	5,60	3,70	2,929
1,96	3,58	1,025	5,78	3,71	3,023
2,14	3,57	1,119	5,96	3,73	3,117
2,31	3,57	1,208	6,14	3,74	3,211
2,49	3,56	1,302	6,31	3,78	3,300
2,67	3,56	1,396	6,49	3,84	3,394
2,85	3,56	1,490	6,67	3,92	3,488
3,03	3,56	1,585	6,85	4,01	3,582
3,21	3,57	1,679	7,03	4,09	3,677
3,39	3,57	1,773	7,21	4,17	3,771
3,56	3,58	1,862	7,39	4,25	3,865
3,73	3,58	1,951	7,57	4,34	3,959
3,91	3,59	2,045	7,75	4,42	4,053

.....

TABLA V.17 (continuación)

.....

<u>V(NaOH)</u>	<u>$\lambda \cdot 10^2$</u>	<u>a</u>
7,92	4,50	4,142
8,10	4,58	4,236
8,28	4,67	4,330
8,46	4,75	4,425
8,64	4,83	4,519
8,82	4,91	4,613
9,00	4,99	4,707
9,18	5,07	4,801
9,36	5,15	4,895
9,54	5,24	4,989
9,72	5,32	5,084
9,90	5,40	5,178
10,10	5,49	5,282
10,28	5,60	5,376
10,46	5,73	5,471
10,64	5,87	5,565
10,82	6,03	5,659
11,00	6,19	5,753
11,18	6,36	5,847
11,36	6,52	5,941 (turbidez)
11,54	6,70	6,035
11,72	6,86	6,130
12,00	7,12	6,276

TABLA V.18 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $\text{Be}^{2+}/\text{sal} = 2/1$.

$C_s = 0,975 \text{ mM}$; $C_{\text{Be}} = 2,000 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ ml}$ s. Acidez añadida = 0,082

Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^o = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^o = -439,54 \text{ mV}$;

$\text{pKw} = 13,69$; $a' = 0,498$. ($V_{\text{NaOH}} - 0,84$) .

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a'
0,00	183,8	3,150	-0,419
0,23	182,0	3,180	-0,304
0,44	180,3	3,209	-0,199
0,67	178,5	3,239	-0,085
0,94	176,2	3,278	0,049
1,21	174,1	3,314	0,184
1,50	171,8	3,353	0,329
1,76	169,7	3,388	0,459
1,98	167,9	3,419	0,568
2,19	166,2	3,447	0,673
2,47	164,0	3,485	0,813
2,75	162,2	3,515	0,952
2,91	160,4	3,545	1,032
3,13	158,6	3,576	1,142
3,36	156,6	3,610	1,256
3,57	154,8	3,640	1,361
3,78	152,8	3,674	1,406
4,07	150,3	3,716	1,610
4,34	147,6	3,762	1,744
4,61	144,7	3,811	1,879
4,89	141,6	3,863	2,019

TABLA V.18(continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
5,12	138,8	3,911	2,134
5,39	135,0	3,975	2,268
5,66	130,4	4,053	2,403
5,89	126,3	4,122	2,517
5,95	125,1	4,142	2,547
6,00	123,9	4,162	2,572
6,06	122,7	4,183	2,602
6,10	121,4	4,205	2,622
6,16	120,0	4,228	2,652
6,21	118,6	4,252	2,677
6,27	117,1	4,277	2,707
6,54	109,2	4,411	2,842
6,82	100,8	4,553	2,982
7,09	93,0	4,685	3,116
7,32	85,0	4,820	3,230
7,65	76,8	4,959	3,395
7,93	67,4	5,117	3,534
8,19	55,9	5,312	3,664
8,47	39,4	5,591	3,804
8,74	16,5	5,978	3,938
9,01	3,9	6,191	4,073
9,30	-2,5	6,303	4,217
9,56	-5,2	6,348	4,347
9,84	-8,7	6,407	4,487 (prec.)
10,12	-13,0	6,480	4,626
10,40	-21,5	6,624	4,766
10,67	-33,1	6,820	4,900

TABLA V .19

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $Be^{+2}/sal = 1/2$.

$C_s = 1,603 \text{ mM}$; $C_{Be} = 0,800 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida = $0,033$;
 Molaridad NaOH = $0,0972 \text{ M}$; $E_A^O = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^O = -439,54 \text{ mV}$;
 $pK_w = 13,69$; $a' = 0,303 \cdot (V_{NaOH} - 0,34)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	180,9	3,199	-0,103
0,27	179,0	3,231	-0,021
0,54	177,0	3,265	0,061
0,76	175,3	3,294	0,127
1,02	173,3	3,327	0,206
1,30	171,2	3,363	0,291
1,58	169,1	3,398	0,376
1,86	167,0	3,434	0,461
2,13	164,9	3,469	0,543
2,40	162,8	3,505	0,625
2,68	160,7	3,540	0,710
2,95	158,5	3,578	0,791
3,28	155,9	3,621	0,891
3,56	153,6	3,660	0,976
3,83	151,3	3,699	1,058
4,11	148,9	3,740	1,143
4,44	145,9	3,791	1,243
4,75	142,8	3,843	1,337
5,10	139,3	3,902	1,443
5,43	135,5	3,966	1,543
5,76	131,4	4,036	1,644

TABLA V.19 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
6,08	126,8	4,113	1,705
6,42	121,3	4,206	1,844
6,68	116,2	4,293	1,922
6,95	110,2	4,394	2,004
7,22	103,1	4,514	2,086
7,55	92,5	4,693	2,186
7,82	81,2	4,884	2,268
8,09	66,7	5,129	2,350
8,35	45,8	5,483	2,429
8,52	29,4	5,760	2,480
8,63	18,9	5,937	2,514
8,74	9,2	6,101	2,547
8,84	0,8	6,243	2,577
8,96	-6,8	6,375	2,614
9,06	-14,2	6,500	2,644
9,28	-26,4	6,707	2,711
9,50	-38,6	6,913	2,778
9,77	-54,2	7,176	2,859
10,04	-67,8	7,406	2,941
10,31	-74,7	7,523	3,023
10,58	-79,3	7,601	3,105
10,86	-81,8	7,643	3,190
11,13	-84,5	7,689	3,272
11,42	-89,3	7,769	3,360
11,68	-92,1	7,817	3,439 (prec.)
11,92	-96,5	7,891	3,511

TABLA V. 20 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $\text{Be}^{+2} / \text{sal} = 1/2$.

$C_s = 4,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Be}} = 2,000 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida= 0,083

Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^O = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^O = -439,54 \text{ mV}$;

$\text{pKw} = 13,69$; $a' = 0,121 \cdot (V_{\text{NaOH}} - 0,84)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a'
0,00	190,2	3,042	-0,102
0,22	189,5	3,054	-0,075
0,77	187,7	3,084	-0,008
1,50	185,2	3,126	0,080
2,28	182,7	3,168	0,175
3,01	180,4	3,207	0,264
3,90	177,6	3,255	0,372
4,51	175,7	3,269	0,446
5,30	173,3	3,327	0,542
6,03	171,0	3,366	0,630
6,75	168,7	3,405	0,718
7,49	166,3	3,446	0,808
8,26	164,0	3,485	0,901
9,01	161,4	3,529	0,993
9,28	158,9	3,571	1,025
10,33	156,9	3,605	1,153
11,00	154,4	3,647	1,234
11,78	151,1	3,703	1,329
12,49	148,0	3,755	1,415
13,25	144,5	3,814	1,508
14,01	140,7	3,878	1,600

TABLA V. ²⁰(continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
14,71	136,7	3,946	1,685
15,53	131,1	4,041	1,785
16,28	125,6	4,134	1,876
17,03	118,8	4,249	1,967
17,74	111,4	4,374	2,053
18,49	102,0	4,533	2,144
19,25	89,9	4,737	2,237
19,95	76,1	4,970	2,322
20,29	68,2	5,104	2,363
20,74	54,8	5,330	2,418
21,29	33,5	5,690	2,484
21,51	24,9	5,836	2,511
22,01	7,7	6,127	2,572
22,74	-13,0	6,480	2,661
23,51	-30,6	6,778	2,754
24,27	-46,6	7,048	2,846
25,02	-58,8	7,254	2,938 (prec.)
25,77	-66,9	7,391	3,029
26,51	-72,5	7,486	3,119

TABLA V.2.1 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $\text{Be}^{+2}/\text{sal} = 1/1$.

$C_s = 1,999 \text{ mM}$; $C_{\text{Be}} = 2,000 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida = 0,082;

Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^O = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^O = -439,54 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,69$; $a' = 0,243$. ($V_{\text{NaOH}} - 0,84$) .

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	187,2	3,092	-0,204
0,34	185,3	3,125	-0,121
0,66	183,6	3,153	-0,044
0,99	181,9	3,182	0,036
1,33	180,3	3,209	0,119
1,66	178,6	3,238	0,199
1,92	177,3	3,260	0,262
2,26	175,5	3,290	0,345
2,59	173,9	3,317	0,425
2,91	172,2	3,346	0,503
3,25	170,5	3,375	0,586
3,59	168,8	3,403	0,668
3,91	167,1	3,432	0,746
4,25	165,4	3,461	0,829
4,57	163,7	3,490	0,907
4,96	161,6	3,525	1,001
5,30	159,9	3,554	1,084
5,64	158,1	3,584	1,167
5,97	156,3	3,615	1,247
6,30	154,4	3,647	1,327

TABLA V.21 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
6,63	152,5	3,679	1,407
6,96	150,6	3,711	1,487
7,30	148,5	3,747	1,570
7,62	146,3	3,784	1,648
8,02	143,6	3,829	1,745
8,35	141,1	3,872	1,825
8,68	138,4	3,917	1,906
9,06	135,2	3,971	1,983
9,46	131,7	4,031	2,095
9,90	127,0	4,110	2,202
10,30	122,1	4,193	2,299
10,62	117,5	4,271	2,377
10,96	111,8	4,367	2,460
11,29	104,8	4,485	2,540
11,62	95,4	4,644	2,620
11,96	80,9	4,889	2,703
12,23	58,3	5,271	2,768
12,51	8,0	6,121	2,836
12,78	-22,9	6,647	2,902
13,06	-39,9	6,935	2,970
13,32	-47,1	7,056	3,033 (prec.)
13,60	-51,4	7,122	3,101
13,94	-55,1	7,192	3,184

TABLA V.22 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $\text{Be}^{+2}/\text{sal} = 1/1$.

$C_s = 0,802 \text{ mM}$; $C_{\text{Be}} = 0,800 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida = 0,033;

Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^O = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^O = -439,54 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,69$; $a' = 0,606 \cdot (V_{\text{NaOH}} - 0,34)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	178,0	3,248	-0,206
0,11	176,8	3,268	-0,139
0,27	175,0	3,299	-0,042
0,44	173,1	3,331	0,061
0,61	171,2	3,363	0,164
0,77	169,3	3,395	0,261
0,92	167,4	3,427	0,351
1,09	165,5	3,459	0,454
1,26	163,6	3,491	0,557
1,41	161,7	3,523	0,648
1,58	159,7	3,557	0,751
1,75	157,7	3,591	0,854
1,85	156,5	3,611	0,915
2,01	154,4	3,647	1,012
2,19	152,3	3,682	1,121
2,35	150,2	3,718	1,218
2,51	147,9	3,757	1,315
2,68	145,6	3,796	1,418
2,85	143,3	3,834	1,521
3,01	140,9	3,875	1,618
3,18	138,2	3,921	1,721

TABLA V.22 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a'
3,34	135,5	3,966	1,818
3,51	132,6	4,015	1,921
3,67	129,3	4,071	2,018
3,84	125,8	4,130	2,121
4,01	121,9	4,196	2,224
4,17	117,5	4,271	2,321
4,28	114,1	4,328	2,388
4,39	110,3	4,392	2,454
4,50	106,0	4,465	2,521
4,61	100,9	4,551	2,588
4,72	94,7	4,656	2,654
4,83	86,8	4,790	2,721
4,92	76,4	4,965	2,776
5,04	59,4	5,253	2,848
5,15	27,1	5,799	2,915
5,26	-14,8	6,510	2,982
5,37	-31,1	6,786	3,048
5,47	-39,7	6,931	3,109
5,59	-44,7	7,016	3,182 (prec.)
5,71	-48,7	7,083	3,254
5,81	-51,9	7,138	3,315
5,91	-55,2	7,193	3,376
6,02	-57,8	7,237	3,442

TABLA V.23 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $\text{Be}^{+2}/\text{sal} = 2/1$.

$C_s = 0,400 \text{ mM}$; $C_{\text{Be}} = 0,800 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida = 0,033;

Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^o = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^o = -439,54 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,69$; $a' = 1,214 \cdot (V_{\text{NaOH}} - 0,34)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	168,3	3,412	-0,413
0,22	164,3	3,479	-0,146
0,34	160,2	3,549	0,000
0,61	157,0	3,603	0,328
0,83	152,8	3,674	0,595
1,06	148,5	3,747	0,874
1,27	144,0	3,823	1,129
1,54	138,1	3,922	1,457
1,82	131,6	4,032	1,796
2,09	123,5	4,169	2,124
2,32	115,1	4,311	2,403
2,54	103,1	4,514	2,670
2,77	86,7	4,791	2,950
2,86	78,8	4,925	3,059
2,93	75,0	4,989	3,144
3,04	66,5	5,133	3,277
3,10	63,1	5,190	3,350
3,20	54,1	5,342	3,472
3,26	49,3	5,423	3,544
3,32	44,6	5,503	3,617
3,38	38,4	5,608	3,690

TABLA V.24 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
3,49	21,6	5,892	3,824
3,54	8,5	6,113	3,884
3,59	0,4	6,250	3,945
3,64	-5,9	6,360	4,006 (prec.)
3,75	-12,5	6,472	4,139
3,87	-16,4	6,537	4,285

TABLA V.24 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $Be^{+2}/\text{sal} = 1/1$.

$C_s = 1,600 \text{ mM}$; $C_{Be} = 1,600 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida = 0,067;

Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^o = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^o = 439,54 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,69$; $a' = 0,304 \cdot (V_{\text{NaOH}} - 0,67)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	186,5	3,104	-0,203
0,28	184,8	3,133	-0,118
0,56	183,1	3,162	-0,033
0,83	181,3	3,192	0,049
1,10	179,6	3,221	0,131
1,38	177,9	3,250	0,216
1,61	176,6	3,272	0,285
1,88	174,8	3,302	0,367
2,09	173,4	3,326	0,431
2,36	171,8	3,353	0,513
2,69	169,7	3,388	0,613

TABLA V.24 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
2,96	167,9	3,419	0,695
3,17	166,6	3,441	0,759
3,40	165,3	3,463	0,829
3,62	163,7	3,490	0,896
3,83	162,3	3,513	0,960
4,05	160,9	3,537	1,026
4,27	159,6	3,559	1,093
4,49	158,2	3,583	1,160
4,77	156,3	3,615	1,245
5,05	154,4	3,647	1,330
5,32	152,5	3,679	1,412
5,60	150,6	3,711	1,497
5,88	148,5	3,747	1,582
6,15	146,4	3,782	1,664
6,43	144,2	3,819	1,749
6,70	141,8	3,860	1,831
6,98	139,4	3,900	1,916
7,25	136,9	3,943	1,998
7,52	134,2	3,988	2,080
7,81	131,1	4,041	2,168
8,08	127,6	4,100	2,250
8,36	123,7	4,166	2,335
8,68	118,5	4,254	2,433
8,96	113,4	4,340	2,518
9,23	107,2	4,445	2,600

TABLA V.24 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
9,50	99,3	4,578	2,682
9,79	88,1	4,768	2,770
10,11	64,4	5,168	2,867
10,39	2,3	6,218	2,952
10,61	-25,8	6,696	3,019
10,82	-35,9	6,823	3,082 (prec.)
11,10	-42,7	6,982	3,167
11,37	-48,0	7,072	3,249
11,65	-52,2	7,143	3,334
11,92	-55,6	7,200	3,416
12,25	-59,1	7,259	3,517
12,47	-62,6	7,318	3,583
12,75	-65,6	7,369	3,669
13,03	-67,7	7,405	3,754
13,31	-70,6	7,454	3,839
13,59	-73,2	7,498	3,924
13,86	-76,0	7,545	4,006
14,14	-78,6	7,589	4,091
14,42	-81,8	7,643	4,176
14,70	-84,8	7,694	4,261
14,97	-88,3	7,753	4,343
15,26	-92,4	7,822	4,431
15,54	-97,0	7,900	4,516
15,81	-102,3	7,989	4,598
16,10	-111,0	8,137	4,686

TABLA V.24 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
16,37	-124,9	8,371	4,768
16,66	-153,8	8,860	4,856
16,93	-186,0	9,404	4,938
17,20	-208,4	9,783	5,020
17,49	-223,0	10,030	5,108
17,76	-233,2	10,202	5,190
18,04	-240,8	10,331	5,275

TABLA V.25 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II); en la relación $Be^{+2}/\text{sal} = 2/1$.

$C_s = 0,801 \text{ mM}$; $C_{\text{Be}} = 1,601 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$; Acidez añadida = 0,067;
Molaridad NaOH = 0,0972 M ; $E_A^o = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^o = -439,54 \text{ mV}$;
 $pK_w = 13,69$; $a' = 0,607 \cdot (V_{\text{NaOH}} - 0,67)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	182,2	3,177	-0,407
0,12	181,1	3,196	-0,334
0,22	180,0	3,214	-0,273
0,34	178,9	3,233	-0,200
0,44	177,8	3,251	-0,140
0,55	176,7	3,270	-0,073
0,66	175,7	3,287	-0,006
0,77	174,6	3,305	0,061
0,89	173,5	3,324	0,133

TABLA V.25 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
1,05	171,8	3,353	0,231
1,21	170,2	3,380	0,328
1,47	168,6	3,407	0,485
1,54	166,9	3,436	0,528
1,65	165,9	3,452	0,595
1,76	164,7	3,473	0,661
1,88	163,7	3,490	0,734
1,98	162,5	3,510	0,795
2,09	161,4	3,529	0,862
2,20	160,3	3,547	0,929
2,31	159,2	3,566	0,995
2,42	158,1	3,584	1,062
2,53	157,0	3,603	1,129
2,65	155,8	3,623	1,202
2,75	154,7	3,642	1,262
2,86	153,5	3,662	1,329
2,98	152,3	3,682	1,402
3,08	151,0	3,704	1,463
3,19	149,8	3,725	1,529
3,30	148,5	3,747	1,596
3,42	147,2	3,769	1,669
3,52	145,9	3,791	1,730
3,63	144,5	3,814	1,796
3,75	143,1	3,838	1,869
3,85	141,6	3,863	1,930
4,01	139,2	3,904	2,027

TABLA V.25 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
4,12	137,6	3,931	2,094
4,23	135,9	3,960	2,161
4,35	134,0	3,992	2,233
4,45	132,0	4,025	2,294
4,62	128,8	4,080	2,397
4,73	126,4	4,120	2,464
4,83	123,8	4,164	2,525
4,94	121,1	4,210	2,591
5,06	117,9	4,264	2,664
5,17	114,4	4,323	2,731
5,27	110,5	4,389	2,792
5,39	106,3	4,460	2,865
5,50	102,0	4,533	2,931
5,61	97,7	4,605	2,998
5,72	93,6	4,675	3,065
5,83	89,5	4,744	3,132
5,93	85,5	4,811	3,192
6,04	81,5	4,879	3,259
6,15	77,4	4,948	3,326
6,25	73,2	5,019	3,387
6,36	68,6	5,097	3,453
6,47	63,6	5,182	3,520
6,58	58,3	5,271	3,587
6,68	52,5	5,369	3,648
6,80	44,6	5,503	3,720

TABLA V.25 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
6,90	37,4	5,625	3,781
7,01	25,0	5,834	3,848
7,12	16,6	5,976	3,915
7,24	6,4	6,149	3,987
7,34	-0,8	6,274	4,048
7,45	-5,2	6,348	4,115 (prec.)
7,56	-8,3	6,401	4,182
7,68	-9,7	6,424	4,254
7,79	-13,0	6,480	4,321
8,02	-18,2	6,568	4,461

TABLA V.26 :

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Be(II), en la relación $Be^{+2} / \text{sal} = 1/2$.

$C_s = 3,203 \text{ mM}$; $C_{Be} = 1,601 \text{ mM}$; $V_o = 100 \text{ mls}$; Acidez añadida = 0,033;

Molaridad NaOH = 0,0972 M; $E_A^O = 370,15 \text{ mV}$; $E_B^O = -439,54 \text{ mV}$;

$pKw = 13,69$; $a' = 0,303 \cdot (V_{\text{NaOH}} - 0,34)$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
0,00	186,7	3,101	-0,103
0,22	184,7	3,135	-0,036
0,51	182,4	3,174	0,052
0,79	180,3	3,210	0,137
1,06	178,5	3,239	0,218
1,34	176,7	3,270	0,303
1,62	175,0	3,299	0,388

TABLA V.26(continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a'
1,83	173,4	3,326	0,452
2,11	171,6	3,356	0,537
2,35	169,8	3,387	0,610
2,56	167,9	3,419	0,674
2,78	166,2	3,447	0,740
3,00	164,4	3,478	0,807
3,17	163,0	3,501	0,859
3,39	161,4	3,529	0,925
3,62	159,2	3,566	0,995
3,84	157,2	3,600	1,062
4,06	155,1	3,635	1,129
4,28	153,1	3,669	1,196
4,49	151,2	3,701	1,259
4,71	149,0	3,738	1,326
4,93	146,6	3,779	1,393
5,21	143,5	3,831	1,478
5,44	140,8	3,877	1,548
5,71	137,2	3,938	1,630
5,99	133,1	4,007	1,714
6,20	129,5	4,068	1,778
6,43	125,5	4,135	1,848
6,65	121,0	4,211	1,915
6,86	115,8	4,299	1,979
7,08	110,0	4,397	2,045
7,31	103,6	4,506	2,115
7,54	95,9	4,636	2,185

TABLA V.26 (continuación)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a'
7,73	87,7	4,774	2,243
7,95	76,5	4,964	2,309
8,17	62,3	5,204	2,376
8,40	43,8	5,516	2,446
8,62	22,6	5,875	2,513
8,82	5,4	6,165	2,573
9,05	-9,6	6,423	2,643
9,26	-21,6	6,625	2,707
9,48	-36,7	6,881	2,774
9,70	-49,3	7,094	2,840 (prec.)
9,92	-57,7	7,236	2,907
10,09	-63,0	7,325	2,959
10,31	-68,5	7,418	3,025
10,53	-72,7	7,489	3,092
10,81	-76,9	7,560	3,177
11,04	-79,2	7,599	3,247

TABLA V:27 : 3,4-TDTA/Be 1/1; 2,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,1717	0,2394	0,1869	- 0,0526
3,2325	0,3568	0,3196	- 0,0372
3,2883	0,4850	0,4489	- 0,0361
3,3390	0,6005	0,5718	- 0,0287
3,3965	0,7353	0,7156	- 0,0197
3,4540	0,8711	0,8622	- 0,0089
3,5115	1,0098	1,0094	- 0,0004
3,5689	1,1512	1,1552	0,0040
3,6044	1,2354	1,2438	0,0084
3,6332	1,3100	1,3143	0,0043
3,6940	1,4576	1,4595	0,0019
3,7583	1,6039	1,6054	0,0015
3,8259	1,7540	1,7496	- 0,0044
3,9087	1,9157	1,9123	- 0,0034
3,9966	2,0645	2,0675	0,0030
4,0507	2,1508	2,1541	0,0034
4,1099	2,2421	2,2413	- 0,0008
4,2722	2,4337	2,4424	0,0087
4,4463	2,5849	2,6039	0,0190
4,7235 ¹	2,7364	2,7723	0,0360
4,9686	2,8147	2,8599	0,0452
5,3507	2,8770	2,9337	0,0568

TABLA V.28 : 3,4-TDTA/Be 1/2 ; 2,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,1210	0,1905	0,1414	- 0,0492
3,1328	0,2342	0,1856	- 0,0487
3,2055	0,4904	0,4691	- 0,0214
3,2866	0,8278	0,8046	- 0,0232
3,3661	1,1281	1,1446	0,0165
3,4455	1,4620	1,4853	0,0232
3,5250	1,7870	1,8176	0,0306
3,6078	2,1304	2,1467	0,0163
3,6839	2,4312	2,4285	- 0,0027
3,7819	2,7645	2,7584	- 0,0061
3,8935	3,1000	3,0865	- 0,0135
3,9577	3,2755	3,2532	- 0,0223
4,1200	3,6267	3,6108	- 0,0160
4,3280	3,9759	3,9636	- 0,0123
4,6120	4,3185	4,3203	0,0018
5,0498	4,6648	4,6912	0,0263
5,1833	4,7462	4,7709	0,0248
5,4099	4,8541	4,8801	0,0260
5,9153	5,0397	5,0667	0,0270
6,2061	5,1608	5,1836	0,0227

TABLA V.29 : 3,4-TDTA/Be 2/1 ; 2,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,2291	0,1315	0,1613	0,0298
3,2596	0,1678	0,1973	0,0295
3,3187	0,2402	0,2710	0,0309
3,3931	0,3340	0,3697	0,0356
3,4675	0,4361	0,4728	0,0367
3,5267	0,5190	0,5563	0,0372
3,5943	0,6338	0,6511	0,0173
3,6551	0,7095	0,7345	0,0250
3,7194	0,8012	0,8189	0,0177
3,7955	0,9073	0,9123	0,0051
3,8901	1,0226	1,0171	- 0,0056
3,9425	1,0833	1,0691	- 0,0142
4,0541	1,1916	1,1655	- 0,0261
4,2012	1,3002	1,2661	- 0,0341
4,2417	1,3241	1,2895	- 0,0345
4,2840	1,3456	1,3124	- 0,0332
4,3313	1,3696	1,3366	- 0,0330
4,3567	1,3828	1,3491	- 0,0338
4,6322	1,5059	1,4824	- 0,0234
4,7641	1,5683	1,5530	- 0,0153
5,0380	1,7002	1,6989	- 0,0014
5,3912	1,8288	1,8359	0,0071
6,0573	1,9608	1,9435	- 0,0173

CAPITULO VI

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINANTE DE LOS ACIDOS o-FDTA, 3,4-TDTA, m-FDTA y p-FDTA FRENTE AL Cu(II)

VI.1 : Introducción.

VI.2 : Parte experimental.

VI.3 : Estudio del sistema o-FDTA/Cu(II) :

A) Estudio conductimétrico.

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.

VI.4 : Estudio del sistema 3,4-TDTA/Cu(II):

A) Estudio conductimétrico.

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.

VI.5 : Estudio del sistema m-FDTA/Cu(II) :

A) Constantes de ionización del ácido m-FDTA.

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.

.....

.....

VI.6 : Estudio del sistema p-FDTA/Cu(II) :

A) Constantes de ionización del ácido p-FDTA.

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.

VI.7 : Discusión.

VI.8 : Bibliografía.

VI.1 : INTRODUCCION .-

Como se ha indicado extensamente en la introducción de esta memoria, uno de nuestros objetivos era el estudio de la variación de las especies complejas que se presentan en solución acuosa para una serie de tetraácidos isómeros, que sólo se diferencian en las distintas posiciones de los grupos N-metilcarboxílicos sustituyentes en el anillo aromático. Las dificultades experimentales reseñadas en el estudio de los sistemas m-FDTA/Cu(II) y p-FDTA/Cu(II), sólo pueden ser subsanadas si empleamos un método potente de cálculo que permita obtener no sólo las constantes de los complejos diácido (CuH_2Y), monoácido (CuHY^-) y neutro (CuY^{2-}) en la relación 1/1, sino que contemple, además, la posibilidad de la existencia de especies complejas con exceso de ligando o con exceso de metal. Todo ello, sólo es posible, aplicando el método de cálculo LETAGROP-NERNST (1), ya empleado, tanto para el cálculo de las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, como en el estudio de estos ligandos en presencia de Be(II), realizado en el capítulo anterior. Además, el estudio conjunto de los sistemas o-FDTA/Cu(II), 3,4-TDTA/Cu(II), m-FDTA/Cu(II) y p-FDTA/Cu(II) permite confirmar las previsiones teóricas sobre el hecho de que, mientras los átomos de nitrógeno en posición orto sobre el anillo aromático pueden ligarse simultáneamente a un mismo catión metálico, en el caso de los ácidos en posiciones meta o para, el alejamiento de los átomos de nitrógeno hace que posean esferas de coordinación diferentes, pudiéndose ligar a cada uno de ellos, un catión metálico. En este capítulo, se estudian los sistemas reseñados, todos ellos, a 25 °C de temperatura y fuerza iónica 0,1 M en KCl.

VI.2 : PARTE EXPERIMENTAL.-

Para cada uno de los ligandos estudiados, se han realizado nueve valoraciones potenciométricas, manteniendo en todos los casos, las concentraciones de ácido a 0,5 , 1,0 y 1,5 mM, y variando la concentración de Cu(II) en las relaciones ligando/metal, 1/1, 1/2 y 2/1. Las condiciones experimentales en que se han realizado las valoraciones potenciométricas (y conductimétricas en las relaciones 1/1 y 1/2, para los sistemas o-FDTA/Cu(II) y 3,4-TDTA/Cu(II)) son las mismas, reseñadas en los capítulos I y II. Además, para las valoraciones de los ácidos m-FDTA y p-FDTA se ha tomado la precaución suplementaria de preservar las soluciones de la luz, para evitar posibles oxidaciones. La disolución de CuCl_2 empleada fué de concentración, aproximadamente 0,100 M, y obtenida por pesada a partir de un producto de la casa Merck, de calidad analítica, siendo valorada con EDTA (2). Los valores de E_A^O , E_B^O y pKw empleados, para el cálculo de la concentración de iones H^+ y los valores de α , se indican en los encabezados de las valoraciones correspondientes.

VI.3 : ESTUDIO DEL SISTEMA o-FDTA/Cu(II).-

A) Estudio conductimétrico.-

La valoración conductimétrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II) en la relación 1/1 (Tabla VI.1, figura VI.1) muestra cambios significativos cuando se compara con la curva conductimétrica del ácido o-FDTA sólo. El hecho de que la rama ascendente del ácido sólo, que correspondía fundamentalmente a acideces débiles, situadas sobre los átomos de nitrógeno, se transformen en ramas descendentes de gran pendientes (acideces fuertes) son una muestra de la fortaleza de los complejos formados. La complejación ocurre prácticamente desde $\alpha = 0$, observándose un cambio de pen-

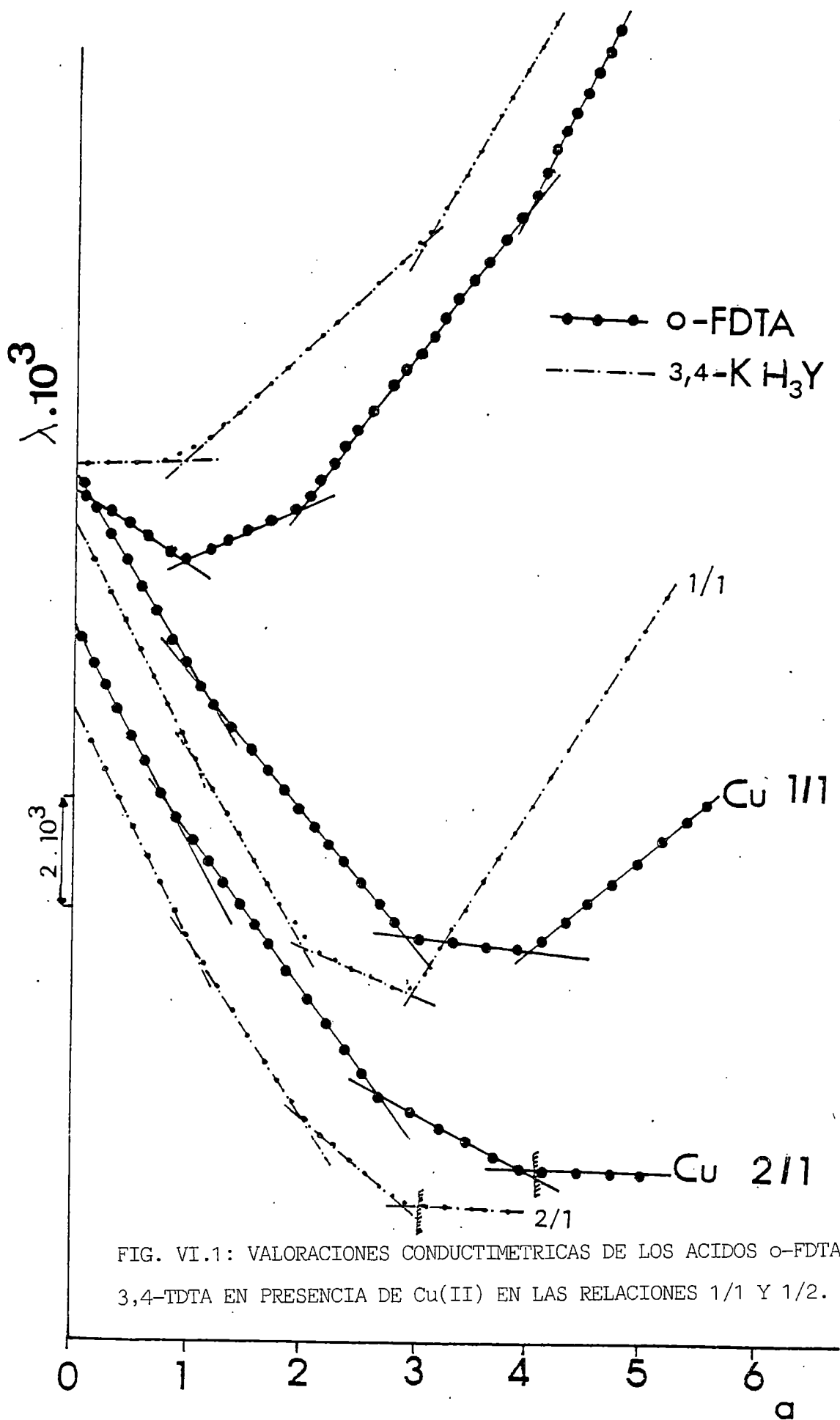
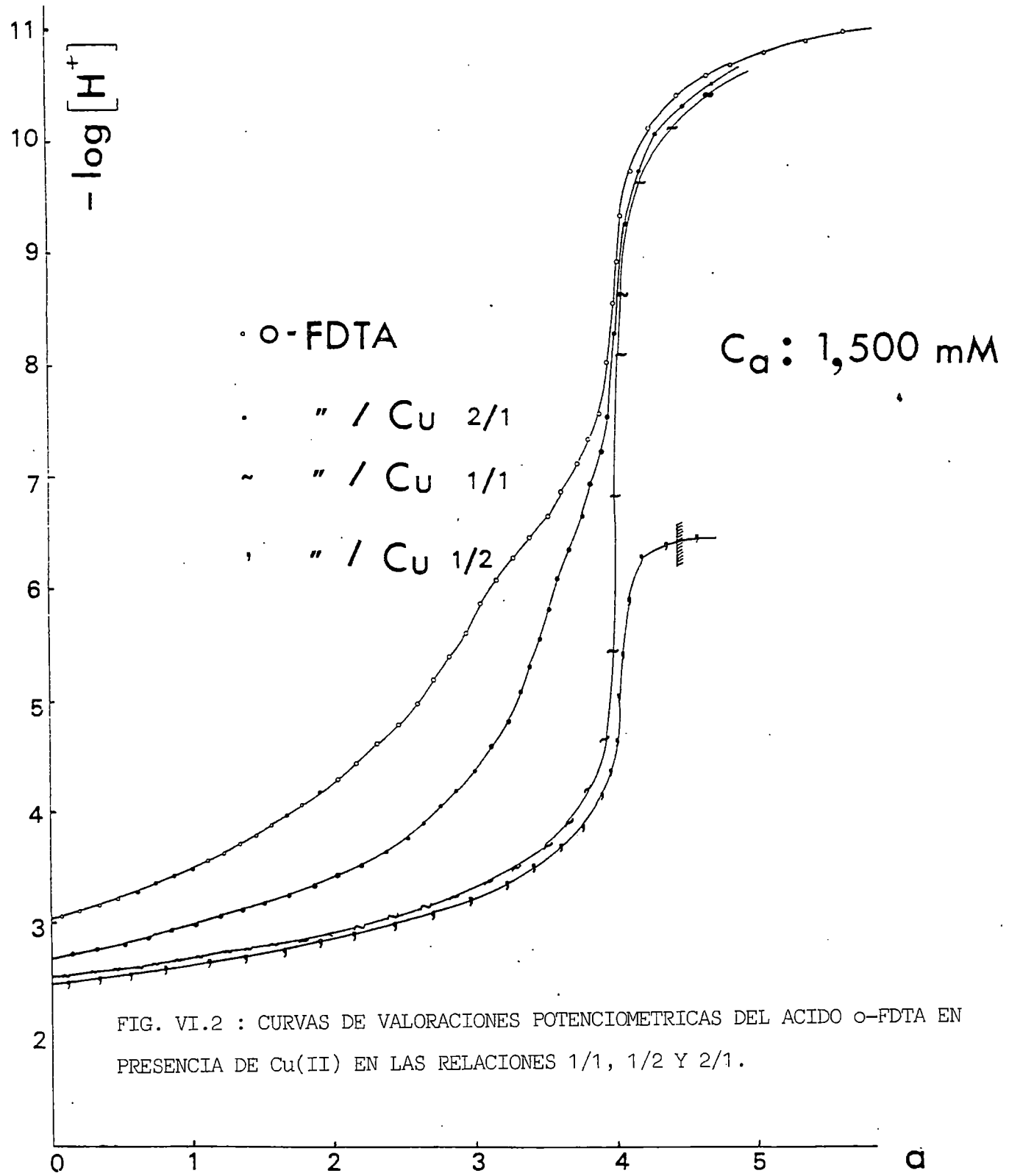


FIG. VI.1: VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DE LOS ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE Cu(II) EN LAS RELACIONES 1/1 Y 1/2.

diente en $a = 1$, y luego una rama de pendiente constante hasta $a = 3$, para dar paso a una rama de pendiente más suave entre $a = 3$ y $a = 4$. De acuerdo con los estudios realizados en los capítulos III y IV, para el Be y los restantes cationes alcalino-térreos, respectivamente, y dada la conformación del ácido o-FDTA, podemos suponer que tales cambios se deben exclusivamente a la formación de los complejos monoácido, CuHY^- , y neutro, CuY^{2-} , siendo ambos bastante fuertes. La realización de la valoración conductimétrica en la relación ligando/metall 1/2 (Tabla VI.2; figura VI.1), sólo produce una ligera variación de pendiente entre $a = 3$ y $a = 4$, lo que parece indicar que en exceso de metal, se encuentran presentes los mismos complejos, como efectivamente se comprueba en el estudio potenciométrico que se realiza a continuación.

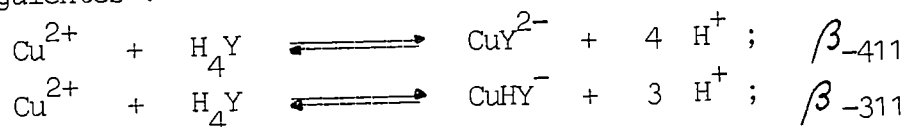
B). Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.-

Los detalles de las valoraciones potenciométricas realizadas al ácido o-FDTA en presencia de Cu(II), se exponen en las tablas VI.3-VI.11. Asimismo, en la figura VI.2, se representan a la concentración de 1,5 mM, los valores de $-\log [\text{H}^+]$ frente a los valores de a , en las tres relaciones estudiadas, 1/1, 1/2 y 2/1, así como la del ácido o-FDTA sólo a idéntica concentración, a efectos de comparación. Se observa que, en perfecto acuerdo con el estudio conductimétrico, la complejación comienza desde $a = 0$. Los fuertes descensos de pH, indican la fortaleza de los complejos formados. Asimismo, la pequeña disminución en el pH para la curva en la relación 2/1 con respecto a la 1/1, parecen confirmar el que de acuerdo con lo esperado, no se forman especies complejas con exceso de ligando. Asimismo, tampoco son de esperar, dada la conformación del ligando,



con los átomos de nitrógeno en posición orto, que pueden ligarse simultáneamente a un mismo catión metálico, especies complejas con exceso de ligando.

Todos estos detalles se confirman cuando se aplica el método de cálculo LETAGROP-NERNST. Los resultados indican que el mejor ajuste con los datos experimentales, se logra cuando se supone el modelo "FONDO + CuHY⁻ + CuY²⁻", donde "FONDO" incluye las especies procedentes de las sucesivas ionizaciones del ligando, para el que se ha tomado como valores de las constantes de ionización, los calculados por este mismo método a la fuerza iónica 0,1 M en KCl indicados en el capítulo II. Se ha comprobado además, que la hidrólisis del catión Cu(II) es despreciable en las condiciones experimentales estudiadas. Los cálculos indican que no se forman en cantidades significativas, especies complejas, ni con exceso de ligando ni con exceso de metal, a pesar de que se supusieron modelos que las tuviesen en cuenta. Los valores obtenidos para las ecuaciones siguientes :



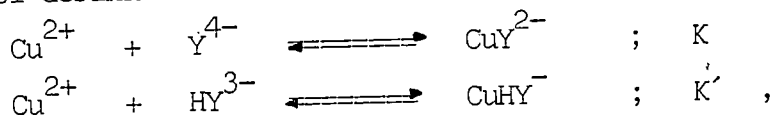
han sido :

$$-\log \beta_{-411} = 6,0837 \pm 0,0107$$

$$-\log \beta_{-311} = 2,9126 \pm 0,0129$$

$$\sigma(Z) = 0,02578$$

y si definimos las constantes de formación, como :



es fácil comprobar que :

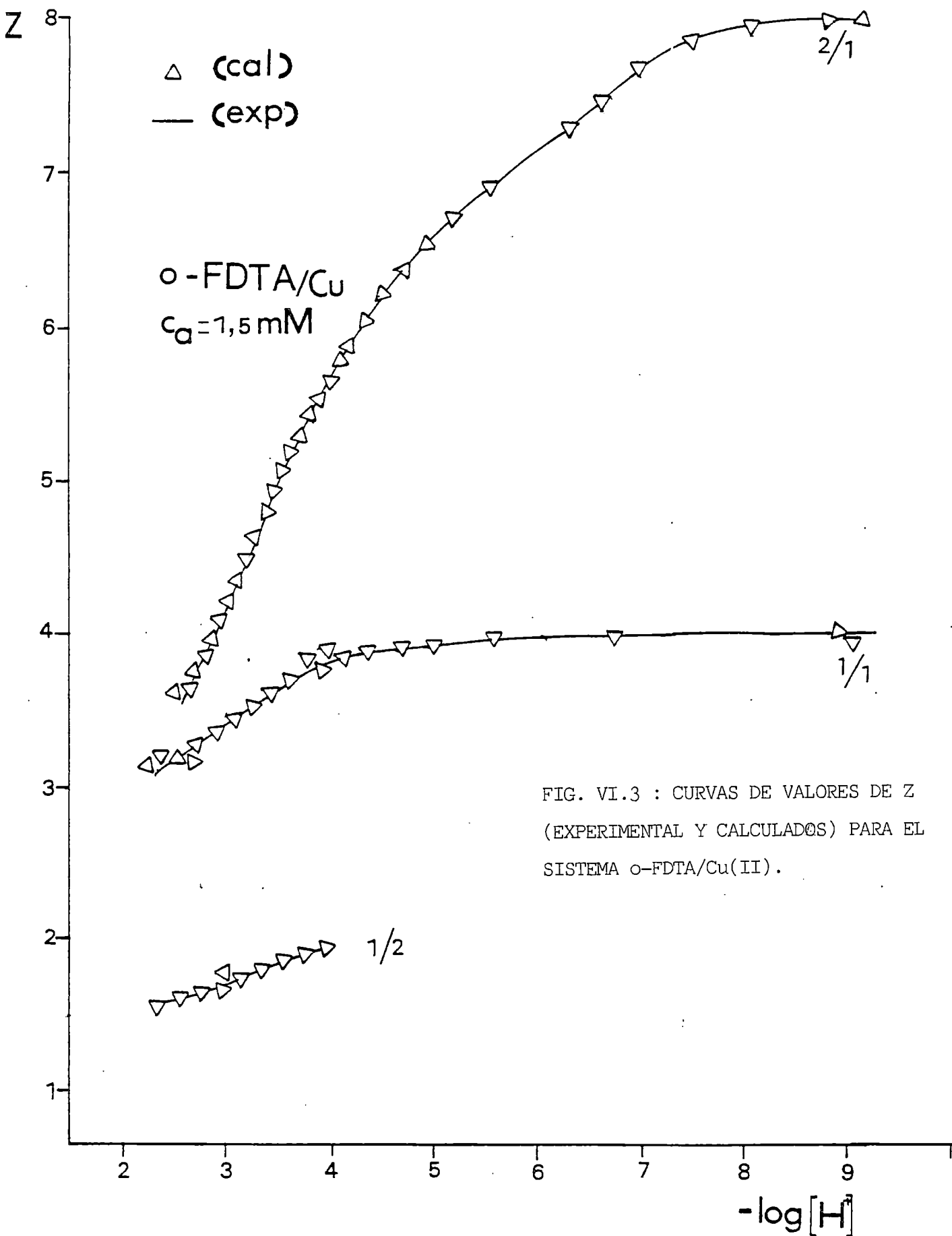


FIG. VI.3 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTAL Y CALCULADOS) PARA EL SISTEMA o-FDTA/Cu(II).

$$K' = \frac{\beta_{-311}}{\beta_{-31}} \quad \Longrightarrow \quad \log K' = \log \beta_{-311} - \log \beta_{-31}$$

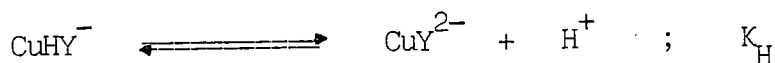
$$K = \frac{\beta_{-411}}{\beta_{-41}} \quad \Longrightarrow \quad \log K = \log \beta_{-411} - \log \beta_{-41} \quad ,$$

y por tanto :

$$\log K' = 8,32 \pm 0,03$$

$$\log K = 11,79 \pm 0,02$$

Además, podemos hallar el valor de pK_H , que corresponde a la disociación :



y como $pK_H = pK_4 + \log K' - \log K$, tendremos que :

$$\underline{pK_H = 3,17}$$

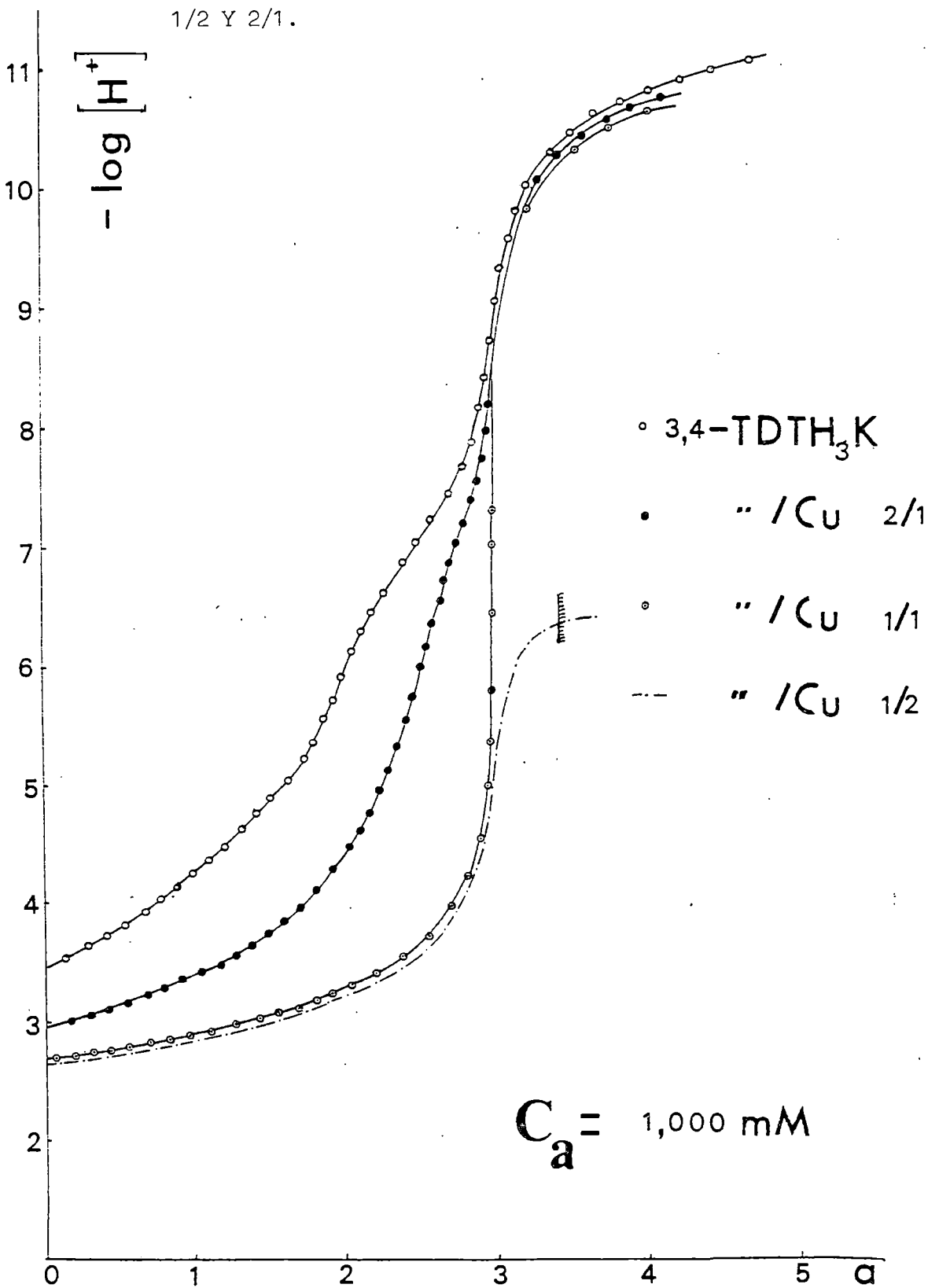
Los valores de Z_B , experimental y calculado, suponiendo las constantes de los complejos indicados, así como su diferencia, se exponen en las tablas VI.12-VI.19, representándose en la figura VI.3 estos valores para la concentración 1,5 mM. En esta figura, se observa un excelente ajuste entre las curvas experimental y calculada, suponiendo sólo la existencia de los complejos monoácido y neutro. Un ajuste análogo se consigue también para las curvas en las concentraciones 0,5 y 1,0 mM.

VI.4 : ESTUDIO DEL SISTEMA 3,4-TDTA/Cu(II).-

A) Estudio conductimétrico.-

Las valoraciones conductimétricas de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II) en las relaciones 1/1 y 1/2 (Tablas VI.20 y VI.21); figura VI.1), indican que de manera análoga al ácido o-FDTA, se producen fuertes variaciones en las pendientes de las ramas que se encuentran para el sistema 3,4-TDTA/Cu(II) cuando se com-

FIG. VI.4 : CURVAS DE VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTHA EN PRESENCIA DE Cu(II) EN LAS RELACIONES 1/1, 1/2 Y 2/1.

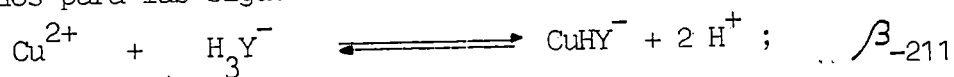


paran con las que presenta la valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA sóla, lo que es indicativo de la formación de complejos fuertes entre el ligando y el Cu(II). Dado que la conformación de los átomos de nitrógeno en el ácido 3,4-TDTA es similar a la del ácido o-FDTA, y de acuerdo con lo encontrado en los capítulos IV y V, podemos suponer que tales variaciones son debidas sólo a la presencia, desde el inicio de la valoración, de la presencia de los complejos, monoácido (CuHY^-) y neutro (CuY^{2-}).

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.-

Los detalles de las valoraciones potenciométricas realizadas para el sistema 3,4-TDTA/Cu(II) se exponen en las tablas VI.22-VI.30. Asimismo, en la figura VI.4, se representan los valores de $-\log [\text{H}^+]$ frente a los de a, en las relaciones 1/1, 1/2 y 2/1 para la concentración de 1,0 mM. Se observan fuertes desplazamientos de pH desde a = 0, en total acuerdo con el estudio conductimétrico. Asimismo, y al igual que en el ácido o-FDTA, no es de esperar la existencia de especies complejas, ni con exceso de ligando ni con exceso de metal.

Efectivamente, cuando se analizan los datos experimentales por el programa de cálculo LETAGROP-NERNST, se encuentra que el mejor modelo, es el que incluye las especies "FONDO + $\text{CuHY}^- + \text{CuY}^{2-}$ ". Como valores de las constantes de ionización del ácido 3,4-TDTA, se han utilizado, las obtenidos por este mismo método y a la fuerza iónica indicada, expuestas en el capítulo II. Los valores encontrados para las siguientes ecuaciones :

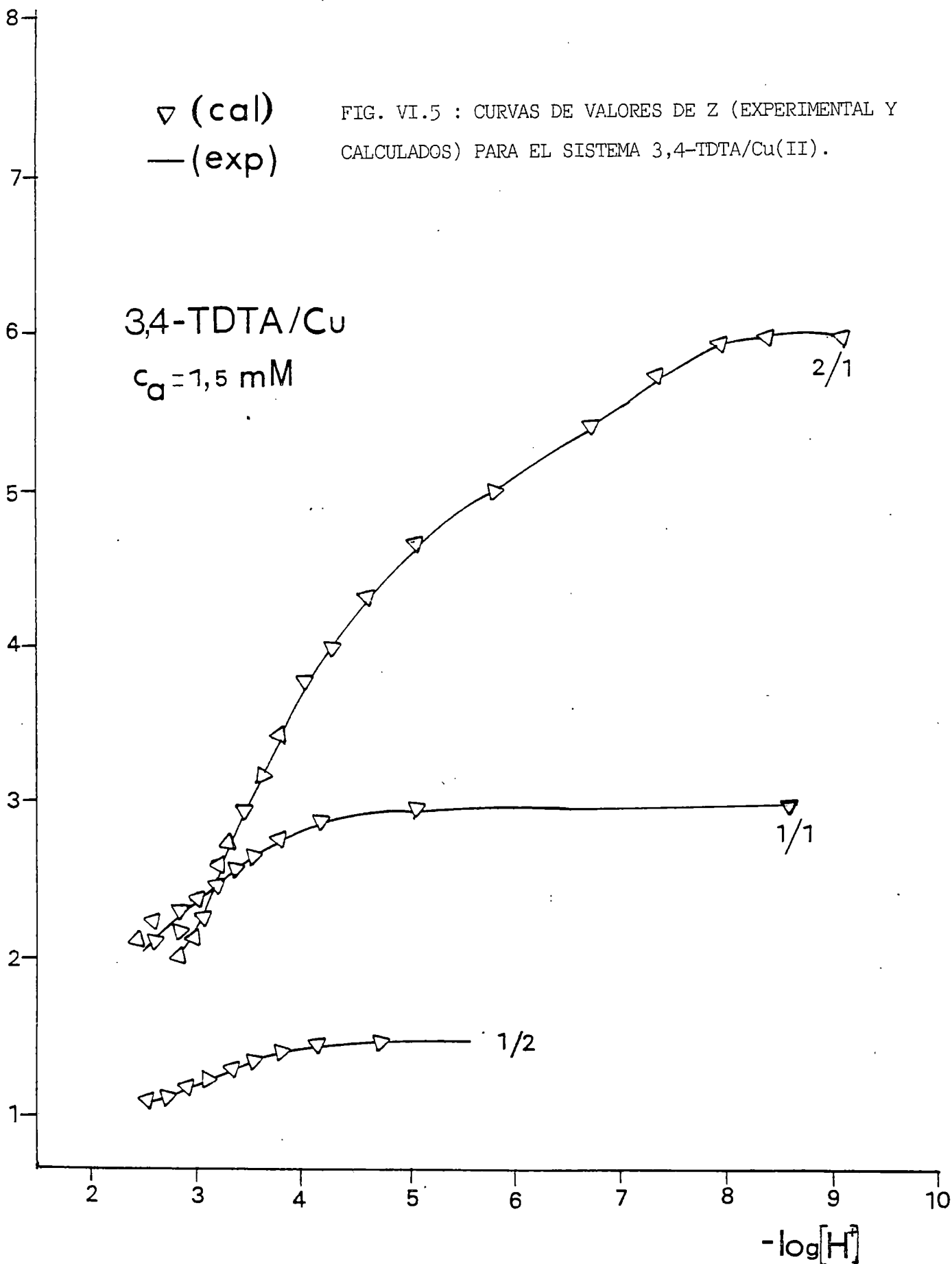


Z

▽ (cal)
— (exp)

FIG. VI.5 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTAL Y CALCULADOS) PARA EL SISTEMA 3,4-TDTA/Cu(II).

3,4-TDTA/Cu
 $c_d = 1,5 \text{ mM}$





(obsérvese que al emplear la sal monopotásica, la especie base en los cálculos es la H_3Y^-)

son :

$$\log \beta_{-211} = 1,1809 \pm 0,0174$$

$$- \log \beta_{-311} = 2,0111 \pm 0,0004 ,$$

y definidas como constantes de formación, tendremos :

$$K = \frac{\beta_{-311}}{\beta_{-31}} \rightleftharpoons \log K = \log \beta_{-311} - \log \beta_{-31}$$

$$K' = \frac{\beta_{-211}}{\beta_{-21}} \rightleftharpoons \log K' = \log \beta_{-211} - \log \beta_{-21}$$

con lo que se obtiene :

$$\log K' = 9,52 \pm 0,03$$

$$\log K = 13,39 \pm 0,02 ,$$

mientras que el valor de pK_H , es 3,19.

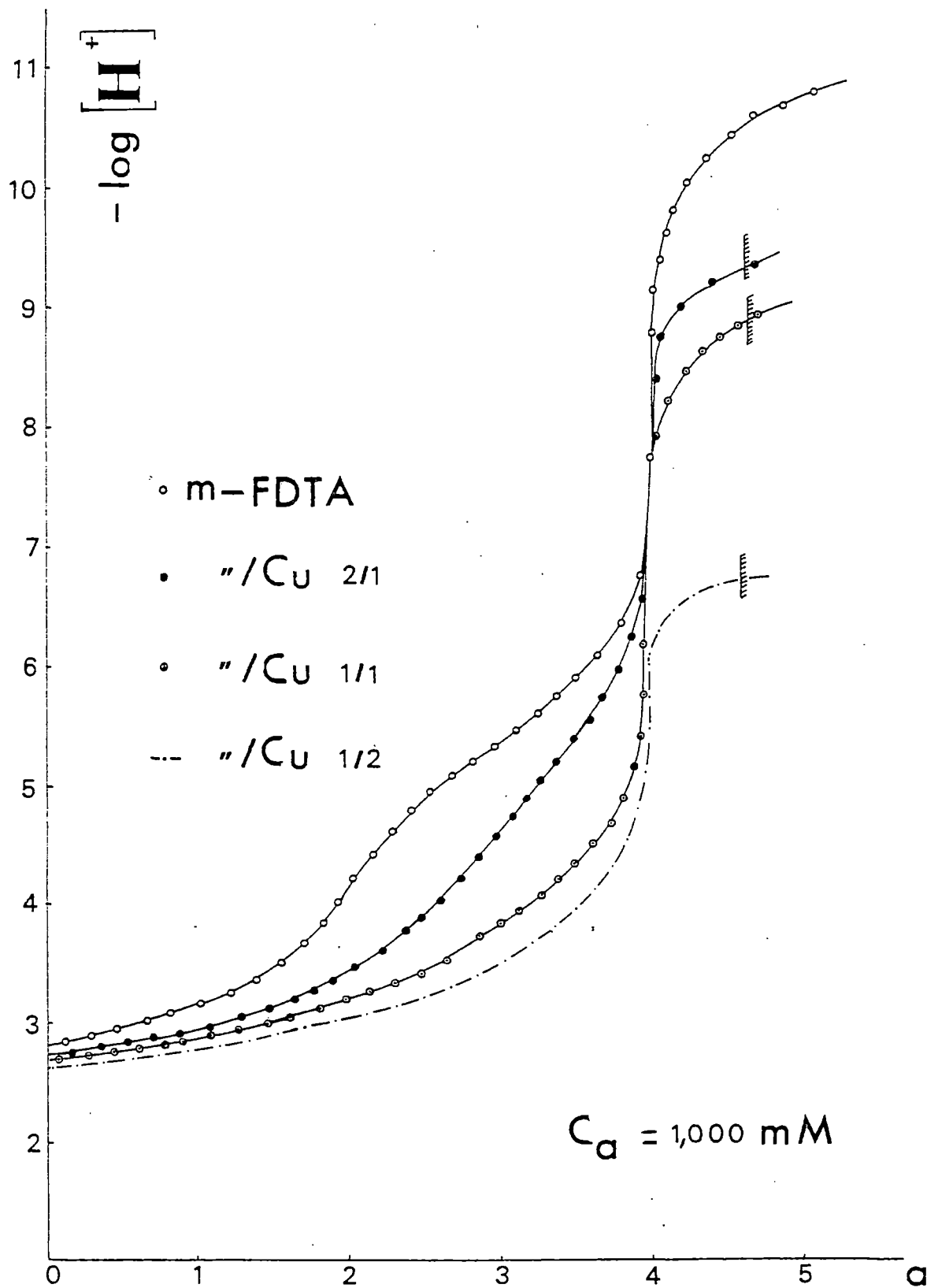
Los valores de Z_B , calculados y experimentales, se exponen en las tablas VI. 31-VI.39y están representados en la figura VI.5 para la concentración de 1,5 mM, observándose un excelente ajuste entre Z_B calculado y Z_B experimental, que es extensible también a las otras dos concentraciones estudiadas.

VI.5 : ESTUDIO DEL SISTEMA m-FDTA/Cu(II).-

A) Constantes de ionización del ácido m-FDTA.-

En primer lugar, se han calculado por el método de cálculo LETA-GROP-NERNST, las constantes de ionización que presenta el ácido m-FDTA. Para ello, se han valorado 82,1 mgrs. en 200 mls. de disolución acuosa a 25 °C de temperatura y fuerza iónica 0,1 M en KCl, siendo la concentración inicial de $1,121 \cdot 10^{-3}$ M. (Tabla VI.40). La representación gráfica de $-\log [\text{H}^+]$ frente a los valores de a (fig. VI.6), muestra un hombro en $a = 2$ y un salto definido en $a = 4$.

FIG. VI.6 : CURVAS DE VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO m-FDTA EN PRESENCIA DE Cu(II) EN LAS RELACIONES 1/1, 1/2 Y 2/1.



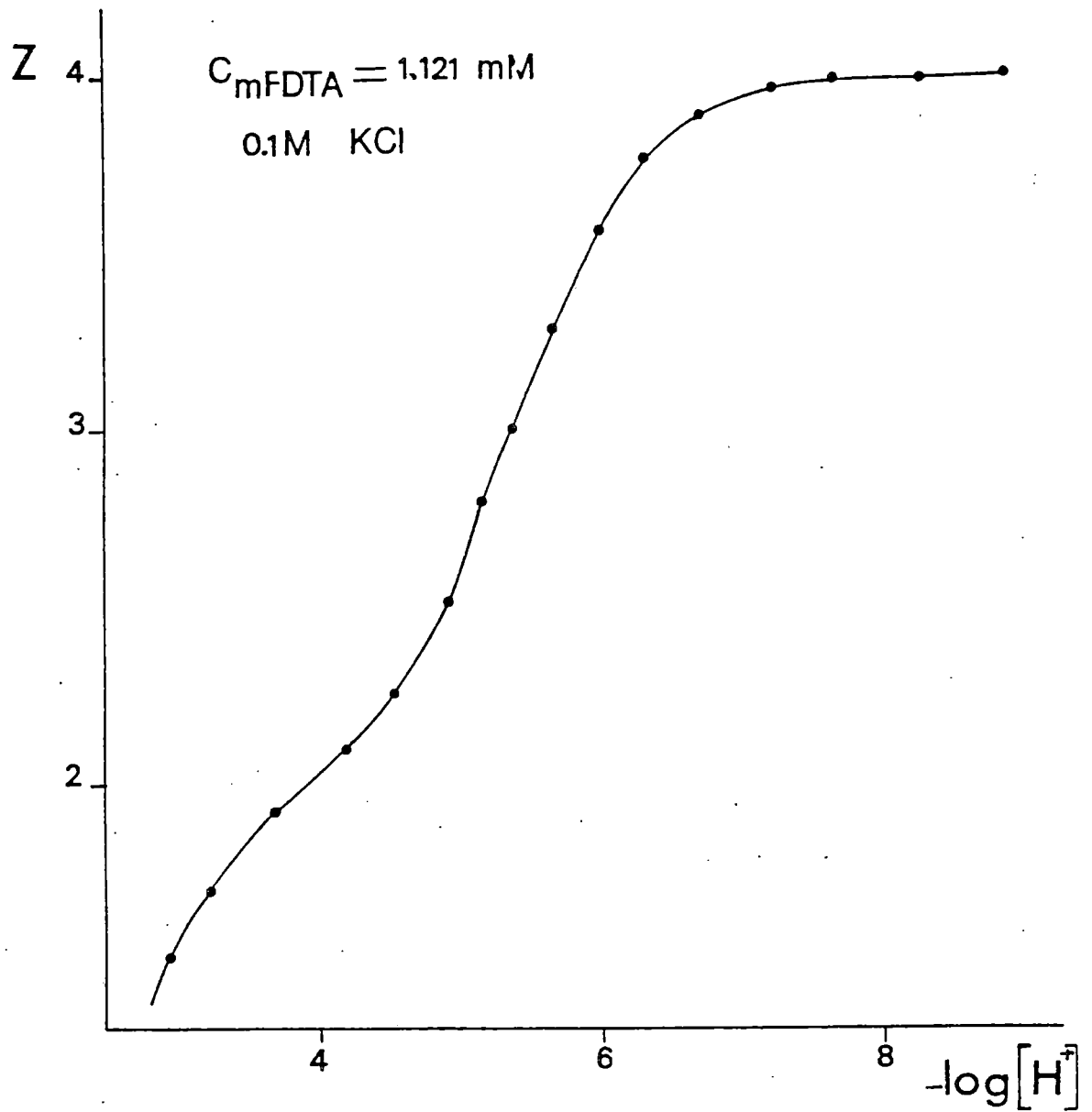


FIG. VI.7 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS) PARA EL ACIDO *m*-FDTA QUE SE OBTIENEN DEL METODO LETAGROP-NERNST.

Tomando como valores iniciales, los calculados por el método de Schwarzenbach en el trabajo (3), se refinaron, obteniéndose los siguientes resultados para las constantes de ionización :

$$- \log \beta_{-11} = 2,1074 \pm 0,0159$$

$$- \log \beta_{-21} = 4,8947 \pm 0,0096$$

$$- \log \beta_{-31} = 9,8945 \pm 0,0125$$

$$- \log \beta_{-41} = 15,6413 \pm 0,0105$$

$$\sigma(Z) = 0,0648$$

que pasados a los correspondientes valores de pK, tendremos:

$$pK_1 = 2,11 \pm 0,02$$

$$pK_2 = 2,79 \pm 0,03$$

$$pK_3 = 5,00 \pm 0,04$$

$$pK_4 = 5,75 \pm 0,05$$

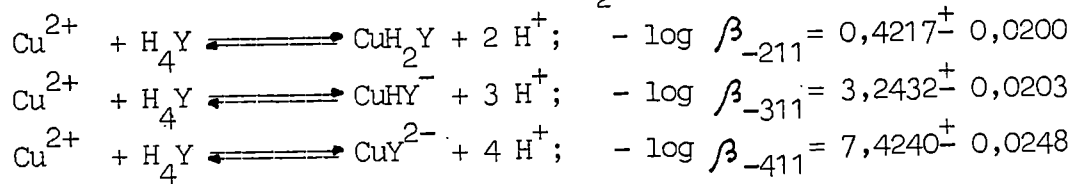
El ajuste entre los valores de Z_c calculados y experimentales (Tabla VI.49) es perfecto, como se observa en la figura VI.7.

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.-

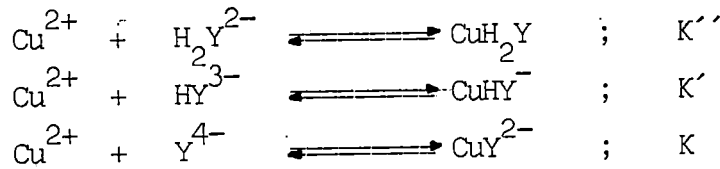
Los detalles de las valoraciones potenciométricas realizadas al sistema m-FDTA/Cu(II), se exponen en las tablas VI.41-VI.49. En la figura VI.6, se representan los valores de $-\log [H^+]$ frente a los de a, para la concentración 1,0 mM. Se observa que los descensos de pH son menores que los encontrados para los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, y a diferencia de ellos, las potenciometrías en la relación ligando /metal 1/2 muestran acusados descensos de pH con respecto a las 1/1, lo que debe estar relacionado con la presencia de especies con exceso de metal. Recordemos asimismo, que debido a la especial conformación del ligando, también es necesario considerar la posible existencia de especies complejas con exceso de ligando.

Un análisis detallado de los resultados obtenidos, muestra la formación de los siguientes complejos :

a) En la relación 1/1, los complejos CuH_2Y , CuHY^- y CuY^{2-} :



que definidas como constantes de formación :



por lo que :

$$\log K'' = \log \beta_{-211} - \log \beta_{-21}$$

$$\log K' = \log \beta_{-311} - \log \beta_{-31}$$

$$\log K = \log \beta_{-411} - \log \beta_{-41}$$

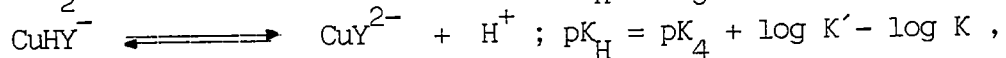
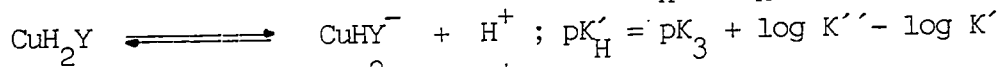
obteniéndose los siguientes valores :

$$\underline{\log K'' = 4,47 \pm 0,02}$$

$$\underline{\log K' = 6,65 \pm 0,03}$$

$$\underline{\log K = 8,22 \pm 0,03}$$

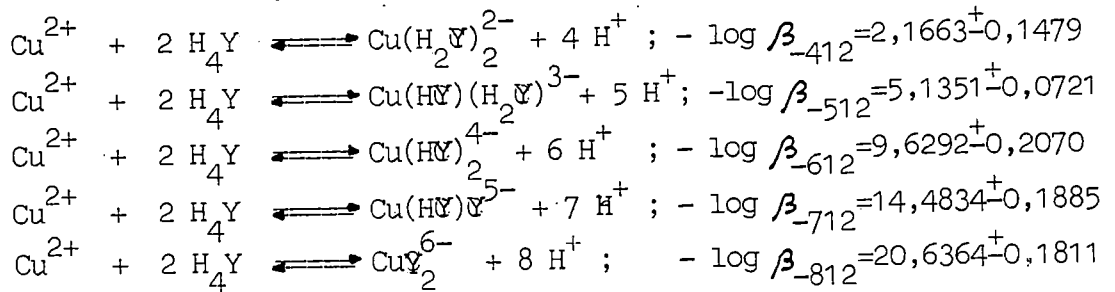
Además, podemos calcular los valores de pK'_{H} y pK_{H} :



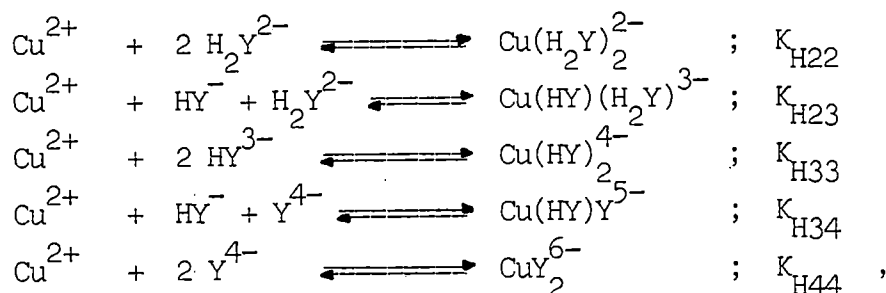
encontrándose los valores :

$$\underline{\text{pK}'_{\text{H}} = 2,82} \quad ; \quad \underline{\text{pK}_{\text{H}} = 4,18}$$

b) Con exceso de ligando, los complejos siguientes :



y definiendo las constantes, como :



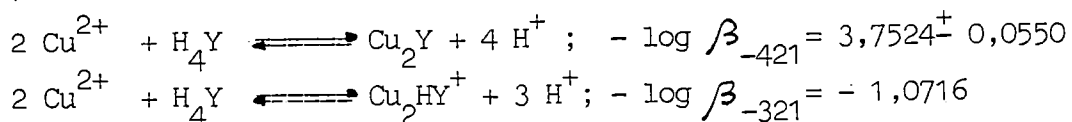
es fácil demostrar que :

$$\begin{array}{l}
 \log K_{\text{H}22} = \log \beta_{-412} - 2 \log \beta_{-21} ; \\
 \log K_{\text{H}23} = \log \beta_{-512} - \log \beta_{-21} - \log \beta_{-31} ; \\
 \log K_{\text{H}33} = \log \beta_{-612} - 2 \log \beta_{-31} ; \\
 \log K_{\text{H}34} = \log \beta_{-712} - \log \beta_{-31} - \log \beta_{-41} ; \\
 \log K_{\text{H}44} = \log \beta_{-812} - 2 \log \beta_{-41} ;
 \end{array}$$

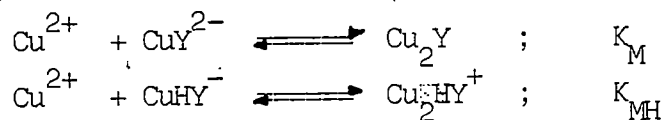
encontrándose los valores :

$$\begin{array}{l}
 \log K_{\text{H}22} = 7,62 \pm 0,17 \\
 \log K_{\text{H}23} = 9,65 \pm 0,09 \\
 \log K_{\text{H}33} = 10,16 \pm 0,23 \\
 \log K_{\text{H}34} = 10,81 \pm 0,23 \\
 \log K_{\text{H}44} = 10,65 \pm 0,20
 \end{array}$$

c) Con exceso de metal, los siguientes complejos :



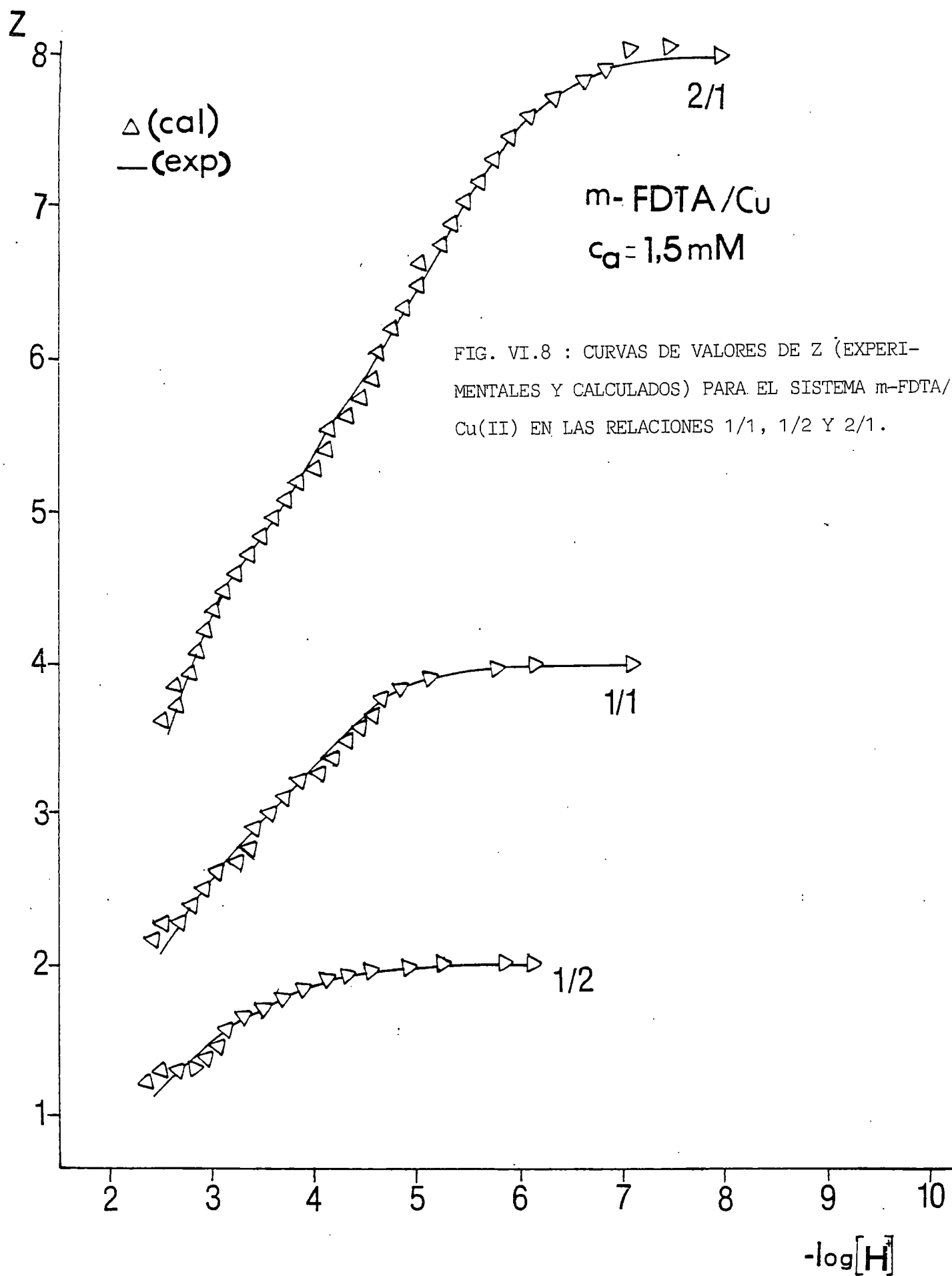
y definiéndolas como :



es fácil demostrar que :

$$\begin{array}{l}
 \log K_{\text{M}} = \log \beta_{-421} - \log \beta_{-411} ; \\
 \log K_{\text{MH}} = \log \beta_{-321} - \log \beta_{-311} ;
 \end{array}$$

encontrándose los valores : $\log K_{\text{M}} = 3,67 \pm 0,08$; $\log K_{\text{MH}} = 2,17$.



Los valores de Z_B , calculados y experimentales, se exponen en las tablas VI.50-VI.58. El ajuste entre estos valores es excelente como se observa en la figura VI.8, para la concentración de 1,0 mM. Un ajuste análogo se logra en las dos otras concentraciones estudiadas.

VI.6 : ESTUDIO DEL SISTEMA p-FDTA/Cu(II).-

A) Constantes de ionización del ácido p-FDTA.-

Para calcular las constantes de ionización de este ácido, se han valorado 67,6 mgrs. de ácido en 200 mls de disolución acuosa, a la fuerza iónica 0,1 M en KCl y temperatura 25°C. La concentración inicial fué de $9,5180 \cdot 10^{-4}$ M. (Tabla VI.59; figura VI.9). Se observa un hombro en $a = 2$ y un salto definido en $a = 4$. Tomando como valores de partida, los calculados por el método de Schwarzenbach en el trabajo (4), se han refinado por el método de cálculo LETAGROP-NERNST, obteniéndose los siguientes resultados :

$$\begin{aligned} - \log \beta_{-11} &= 1,8300 \pm 0,2270 \\ - \log \beta_{-21} &= 4,7167 \pm 0,1931 \\ - \log \beta_{-31} &= 9,5885 \pm 0,1989 \\ - \log \beta_{-41} &= 15,6993 \pm 0,1991 \end{aligned}$$

de los que se derivan como valores medios para los pK, los siguientes:

$$\underline{pK_1 = 1,83}$$

$$\underline{pK_2 = 2,87}$$

$$\underline{pK_3 = 4,87}$$

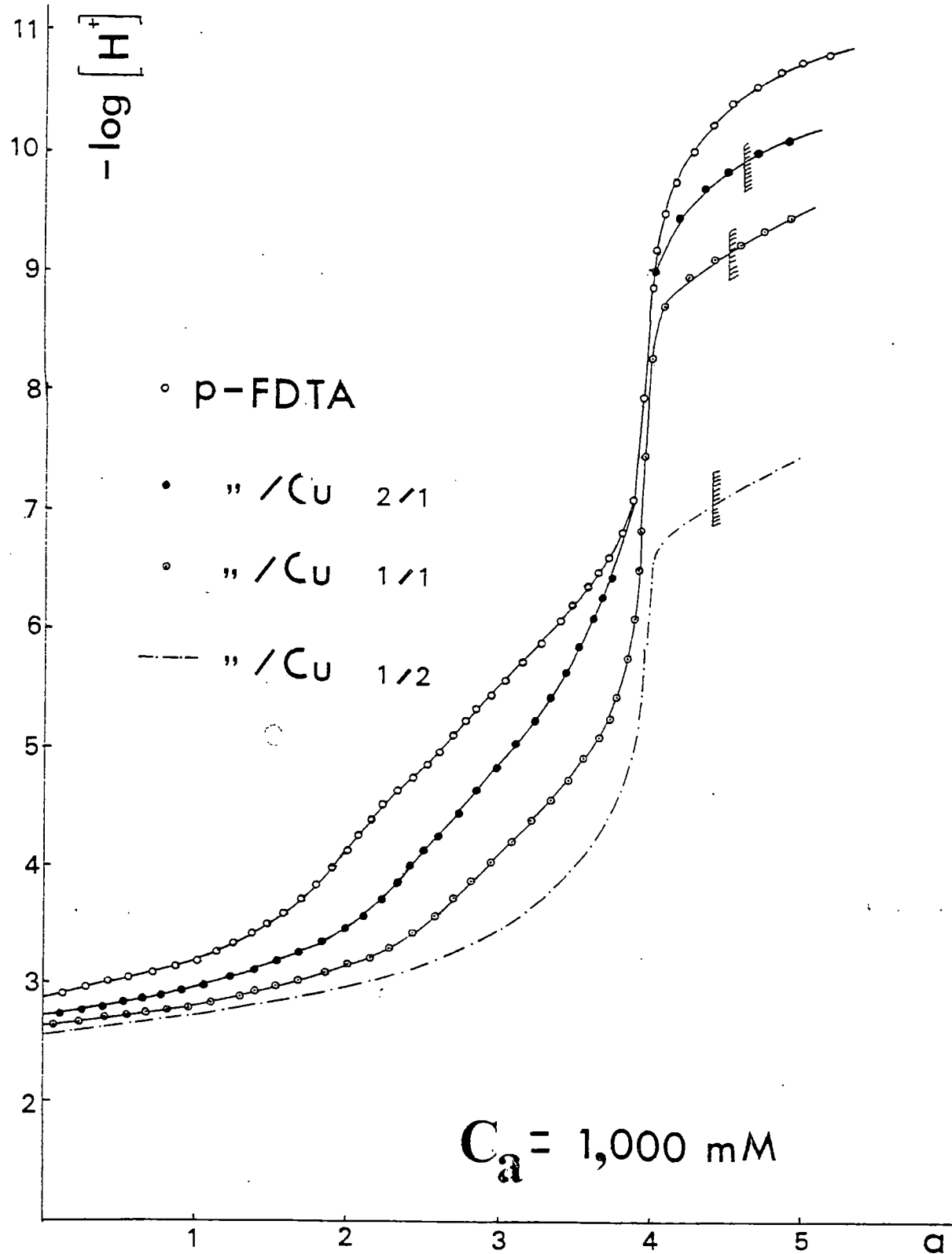
$$\underline{pK_4 = 6,11}$$

El ajuste entre los valores de Z_C , experimentales y calculados, es excelente, como se observa en la figura VI.10. (tabla VI.60)

B) Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de los complejos formados.-

Los detalles de las valoraciones potenciométricas se exponen en

FIG. VI.9 : CURVAS DE VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO p-FDTA EN PRESENCIA DE Cu(II) EN LAS RELACIONES 1/1, 1/2 Y 2/1.



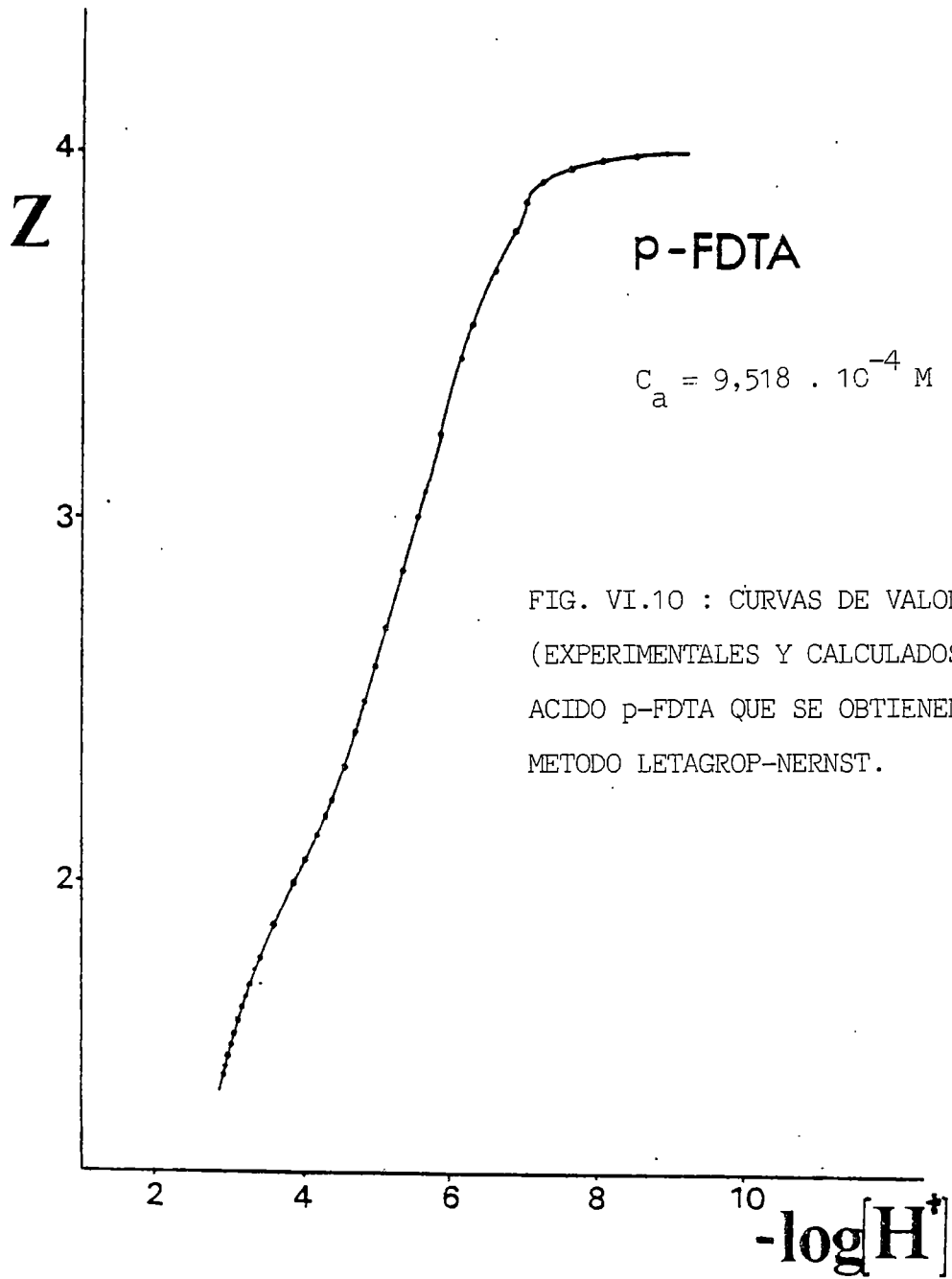


FIG. VI.10 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS) PARA EL ACIDO p-FDTA QUE SE OBTIENEN POR EL METODO LETAGROP-NERNST.

las tablas VI.61-VI.69, representándose en la figura VI.9, los valores de $-\log [H^+]$ frente a los de a , para la concentración de 1,0 mM. Se observa que, por el descenso observado en las curvas en la relación ligando/metal 1/2 cuando se compara con la 1/1 y de manera análoga al ácido m-EDTA, es de esperar la existencia de especies complejas, tanto con exceso de ligando como con exceso de metal.

El análisis mediante el método de cálculo LETAGROP-NERNST, indica la formación de los siguientes complejos:

a) En la relación 1/1, los complejos diácido, monoácido y neutro :

$$-\log \beta_{-211} = 0,0242 \pm 0,0684 ;$$

$$-\log \beta_{-311} = 2,6419 \pm 0,0624 ;$$

$$-\log \beta_{-411} = 7,5376 \pm 0,0800 ;$$

es decir :

$$\log K'' = 4,69 \pm 0,3$$

$$\log K' = 6,95 \pm 0,3$$

$$\log K = 8,16 \pm 0,3$$

y los valores de pK_H y pK'_H , son :

$$pK'_H = 2,61$$

$$pK_H = 4,90$$

b) Con exceso de ligando, se encuentran :

$$-\log \beta_{-412} = 1,1084 \pm 0,1765 ; \quad Cu(H_2Y)_2^{2-}$$

$$-\log \beta_{-512} = 4,6665 \pm 0,2026 ; \quad Cu(H_2Y)(HY)^{3-}$$

$$-\log \beta_{-612} = 9,0330 \pm 0,2604 ; \quad Cu(HY)_2^{4-}$$

$$-\log \beta_{-712} = 13,7864 \pm 0,1106 ; \quad Cu(HY)Y^{5-}$$

y por tanto,

$$\log K_{H22} = 8,32 \pm 0,4 ; \quad \log K_{H33} = 10,14 \pm 0,4$$

$$\log K_{H23} = 9,64 \pm 0,4 ; \quad \log K_{H34} = 11,50 \pm 0,3$$

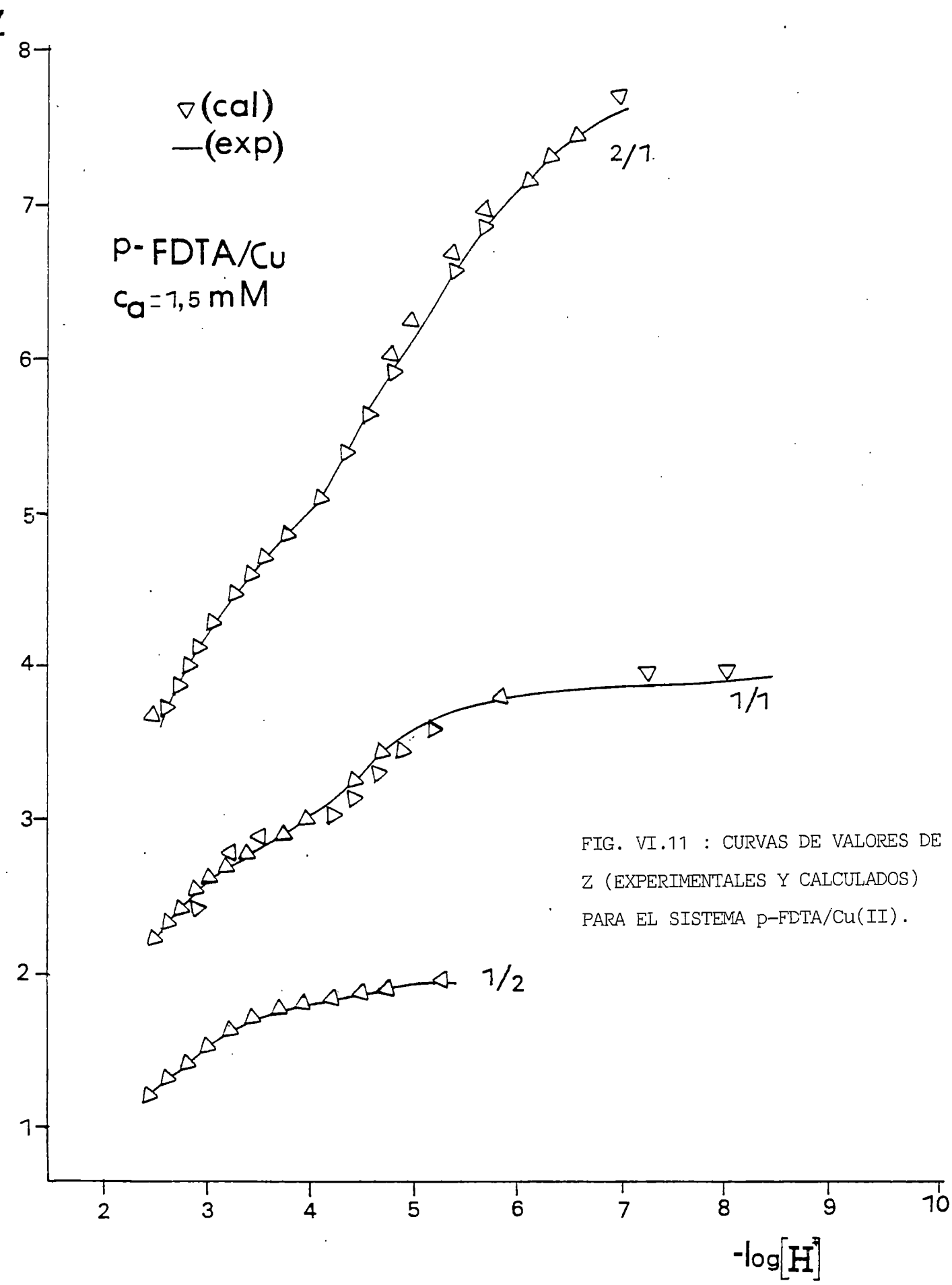


FIG. VI.11 : CURVAS DE VALORES DE Z (EXPERIMENTALES Y CALCULADOS) PARA EL SISTEMA p-FDTA/Cu(II).

c) Con exceso de metal,

$$- \log \beta_{-421} = 2,8800 \pm 0,2$$

$$- \log \beta_{-321} = 0,6506 \quad ,$$

es decir :

$$\log K_M = 4,66 \pm 0,2$$

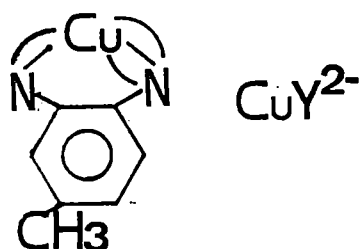
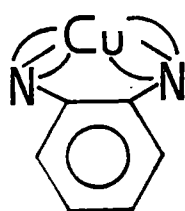
$$\log K_{MH} = 1,99 \quad .$$

Los datos de Z_B , calculados y experimentales, se exponen en las tablas VI.70-VI.78, observándose en la figura VI.11, que corresponde a la concentración de 1,0 mM, un excelente ajuste entre ambos valores, lo que es ampliable a las otras dos concentraciones estudiadas.

VI.7 : DISCUSION.-

Los resultados encontrados, confirman que la existencia de especies complejas en disolución acuosa, para los distintos tetraácidos poliaminocarboxílicos estudiados en presencia del ión Cu(II), es función de la diferente situación de los grupos N-metilcarboxílicos sobre el anillo aromático. Así, mientras en los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, con los átomos de nitrógeno en posición orto, sólo se producen en cantidades significativas, los complejos monoácido, $CuHY^-$, y neutro, CuY^{2-} , de manera análoga a lo que ocurre con el ácido EDTA (5), en los ácidos m-FDTA y p-FDTA se producen además de los complejos en la relación 1/1 (diácido, monoácido y neutro), especies complejas con exceso de ligando y con exceso de catión metálico. Este hecho confirma la suposición de que los átomos de nitrógeno en posiciones meta o para, poseen esferas de coordinación diferentes, mientras que la proximidad de los átomos de nitrógeno en posición orto, hace posible la coordinación simultánea de ambos a un mismo catión metálico.

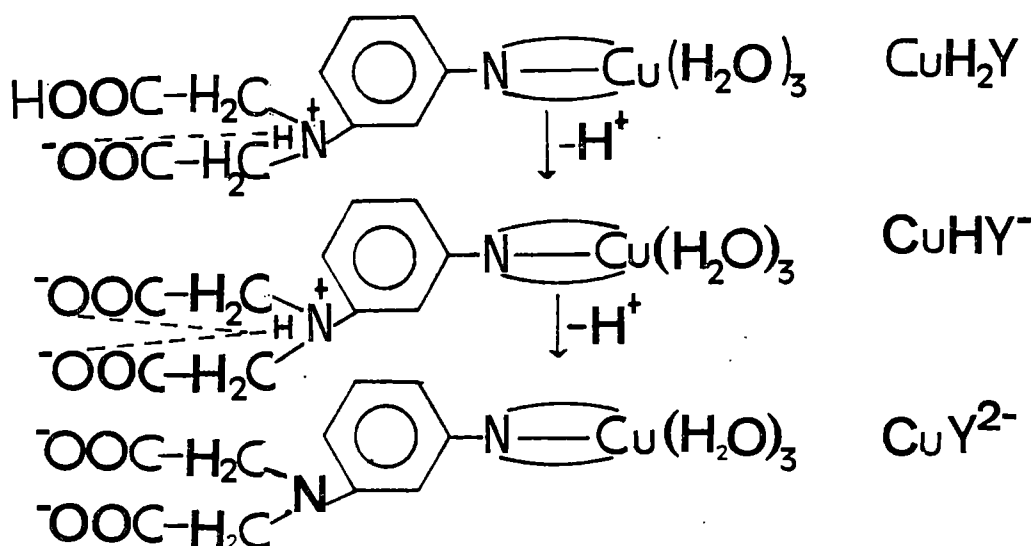
Así, podemos afirmar que en el complejo neutro de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, ambos átomos de nitrógeno se ligan simultáneamente al átomo de Cu(II), de manera análoga al complejo Co(o-FDTA)^{2-} cuya estructura se determinó en estado sólido mediante rayos X (6), lo que se traduce en la gran fortaleza de los complejos : $\log K = 11,79$ (o-FDTA) y $13,39$ (3,4-TDTA), y a los que podemos asignar las siguientes fórmulas estructurales :



mientras que en los complejos monoácidos se conserva un átomo de nitrógeno protonado, que no puede ligarse consecuentemente al Cu(II), encontrándose éste unido a un grupo iminodiacetato y completando su esfera de coordinación, bien con los grupos metilcarboxilato unidos al átomo de nitrógeno protonado, o bien con moléculas de agua exclusivamente; este hecho, disminuye las constantes de complejación, $\log K' = 7,32$ en el ácido o-FDTA y $8,32$ en el ácido 3,4-TDTA. Como se ha visto en capítulos anteriores, el efecto inductivo positivo del grupo metilo, aumenta ligeramente la basicidad de los átomos de nitrógeno en el ácido 3,4-TDTA, lo que produce constantes de complejación ligeramente mayores en este ácido que en el o-FDTA. Los valores de pK_H ($3,17$ en el o-FDTA; $3,19$ en el 3,4-TDTA) indi-

can que en el complejo monoácido, el átomo de Cu(II) está sometido a la repulsión producida por el átomo de nitrógeno protonado.

La situación es diferente en los ácidos m-FDTA y p-FDTA. Los complejos diácido, monoácido y neutro, que se forman en la relación 1/1, pueden ser representados para el ácido m-FDTA, por medio de las fórmulas estructurales siguientes :

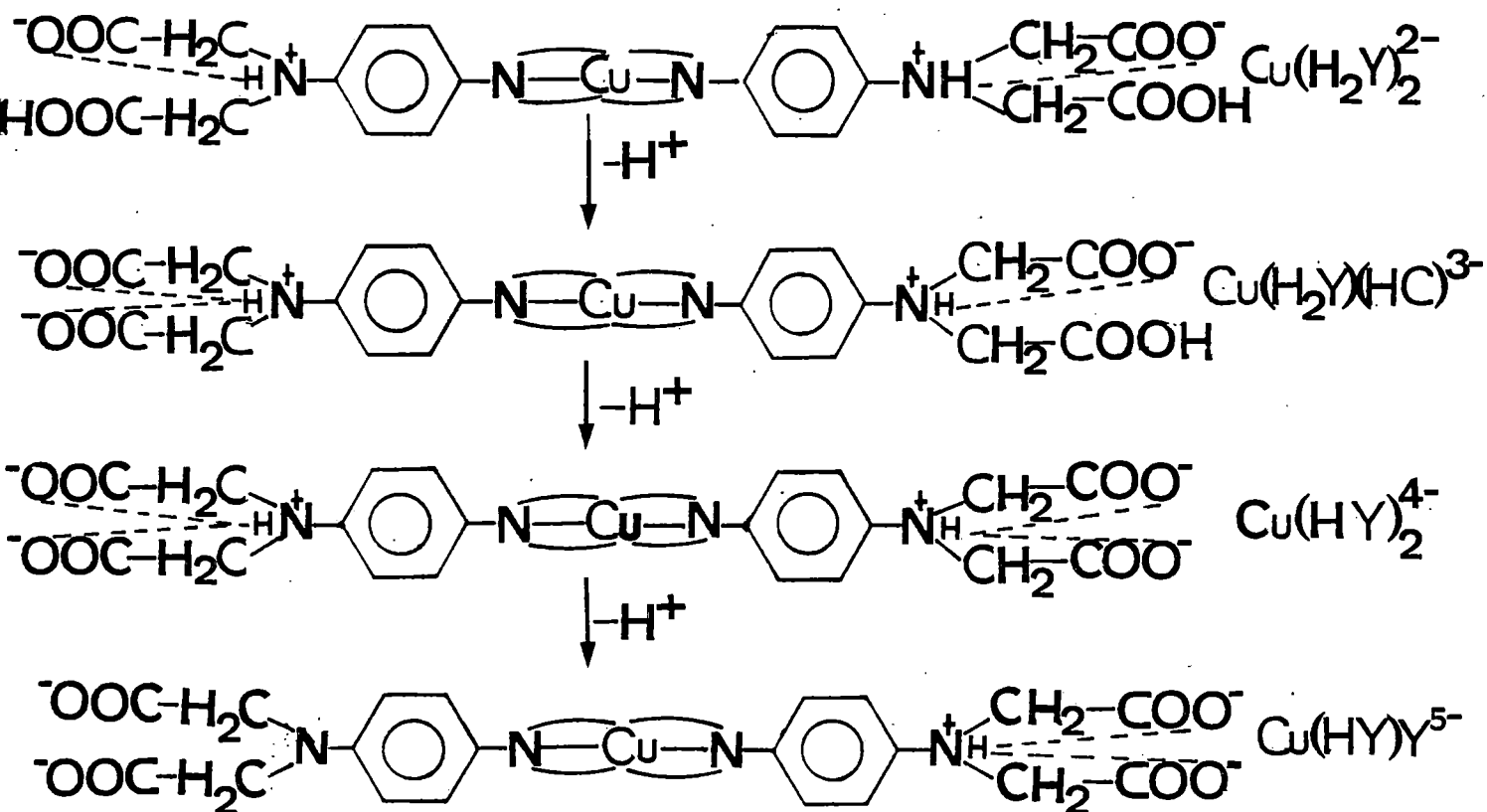


(estructuras análogas pueden escribirse para el ácido p-FDTA). Los valores de las constantes de formación de estas especies complejas van aumentando, al pasar del complejo diácido al monoácido y de éste al complejo neutro, para ambos ácidos, lo que puede explicarse fácilmente, ya que la ionización del protón situado sobre el grupo metilcarboxílico y la posterior del protón betaínico, produce un corrimiento de la densidad electrónica hacia el átomo de nitrógeno enlazado directamente al átomo metálico, con el consecuente aumen-

to de estabilidad de los complejos formados. De acuerdo con los valores obtenidos, este corrimiento electrónico está más favorecido en el ácido p-FDTA que en el m-FDTA para el complejo monoácido ($\log K' = 4,47$ en el m-FDTA y $4,69$ en el p-FDTA; $\log K' = 6,65$ en el m-FDTA y $6,95$ en el p-FDTA), probablemente debido a la mayor simetría en el ácido p-FDTA, pero es ligeramente menor en este último que en el m-FDTA para el complejo neutro ($\log K = 8,82$ en el ácido m-FDTA; $8,16$ en el p-FDTA), es decir, la cesión de densidad electrónica del nitrógeno betaínico al nitrógeno enlazado al metal esta desfavorecida para el ácido p-FDTA con respecto al m-FDTA. Este hecho se observa también en el valor de pK_H ($4,18$ en el ácido m-FDTA; $4,90$ en el p-FDTA), ambos fundamentalmente betaínicos, pero mejor acomodado el protón el complejo monoácido del ácido p-FDTA. Los valores de pK'_H ($2,82$ en el m-FDTA; $2,61$ en el p-FDTA) son consistentes en los dos ácidos, con la pérdida de un protón situado fundamentalmente sobre un grupo metilcarboxílico. Obsérvese que los valores de las constantes de los complejos neutros son del mismo orden (aunque algo menores, debido a la repulsión electrostática del protón sobre el átomo de Cu(II)) que el valor de las constantes de los complejos monoácidos en los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, lo que está de acuerdo con la hipótesis de que en ambos casos, sólo un átomo de nitrógeno está unido al Cu(II). Los cálculos indican que al menos, en las concentraciones estudiadas, desde $0,5$ mM hasta $1,5$ mM, los complejos formados están en la relación 1/1 y no en la relación 2/2, como postulan González Garcíá y Sánchez Santos (7), para soluciones mucho más concentradas.

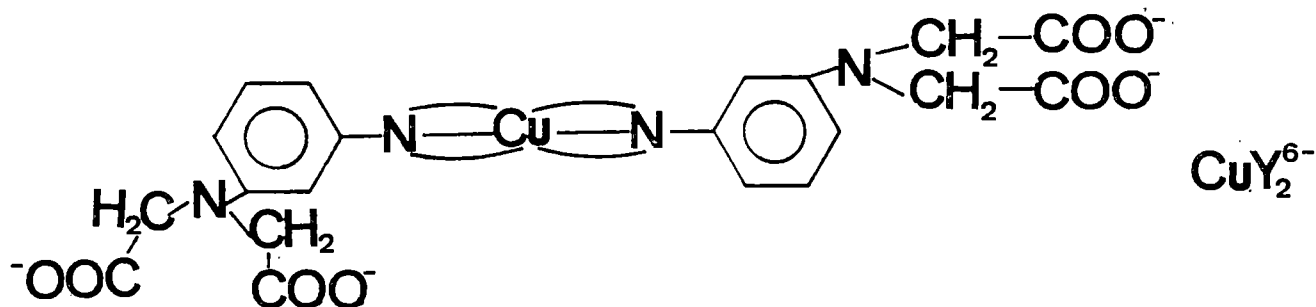
Pero además, se forman especies complejas con exceso de ligando,

en que el átomo de Cu(II) está coordinado a átomos de nitrógeno de ligandos diferentes. Para el ácido p-FDTA, podemos asignarles las estructuras :



siendo análogas las estructuras para el ácido m-FDTA. Los valores encontrados van aumentando a medida que se proce la disociación del

protón carboxílico y del betaínico, lo que produce corrimientos electrónicos hacia los átomos de nitrógeno enlazados al metal. Volvemos a encontrar aquí, que mientras el valor de $\log K_{H22}$ del ácido p-FDTA es mayor que la del m-FDTA (7,62 en el m-FDTA; 8,32 en el p-FDTA), son prácticamente análogos los valores de $\log K_{H23}$ (9,65 en el m-FDTA; 9,64 en el p-FDTA) y de $\log K_{H33}$ (10,16 en el m-FDTA; 10,14 en el p-FDTA), siendo de nuevo mayor el $\log K_{H34}$ del ácido p-FDTA (11,50 frente a 10,81 en el m-FDTA), y encontrándose que mientras el ácido m-FDTA forma el complejo CuY_2^{6-} :

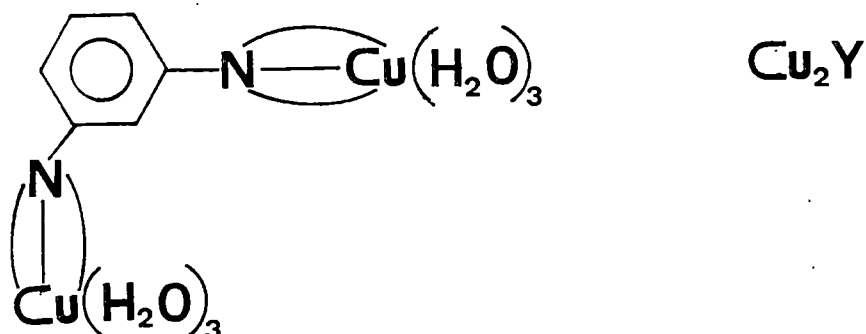
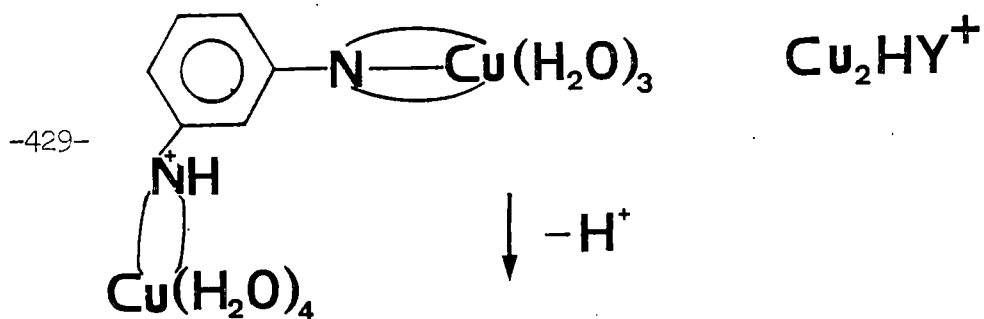


($\log K_{H44} = 10,65$), este complejo no lo forma en cantidades significativas el ácido p-FDTA, estando el equilibrio:



desplazado preferentemente a la derecha. De nuevo encontramos que la cesión de densidad electrónica en el complejo neutro, hacia el nitrógeno enlazado al metal está desfavorecida en el caso del ácido p-FDTA frente al m-FDTA.

Asimismo, se forman para los ácidos m-FDTA y p-FDTA, especies complejas con exceso de metal. Podemos representarlas por medio de las fórmulas estructurales:



siendo bajas las constantes en el complejo CuHY^+ (2,17 en el m-FDTA y 1,99 en el p-FDTA) y más altas para la partícula bimetalica Cu_2Y (3,67 en el m-FDTA y 4,66 en el p-FDTA, valores de $\log K_M$). La mayor tendencia del ácido p-FDTA a formar la especie bimetalica con respecto al m-FDTA, puede deberse a la mayor simetría del ligando, y puede explicar el valor ligeramente menor para la especie CuY^{2-} y la no existencia del complejo CuY_2^{6-} para este ácido. De todas formas, parece claro que las diferencia encontradas para ambos ácidos deben estar relacionadas con la energía y distribución de los orbitales moleculares del complejo neutro en los dos casos, por lo que sólo un estudio teórico sobre la energía y simetría de dichos orbitales moleculares, puede explicar convenientemente las ligeras discrepancias observadas.

Queda pues, demostrado, que la formación de especies complejas en solución acuosa para los tetraácidos poliaminocarboxílicos derivados de diaminas aromáticas es función de la diferente posición de los átomos de nitrógeno sobre el anillo aromático.

VI.8 : BIBLIOGRAFIA.-

- (1) F. Brito; Comunicación privada.
- (2) G. Schwarzenbach; "Las complexonas en el análisis químico", Ed. Atlas, Madrid, 1959.
- (3) A. Mederos, A. Rodríguez González y B. Rodríguez Ríos; Anales de Química, 66, 531 (1970).
- (4) B. Rodríguez Ríos, A. Peralonso y A. Mederos; Anales de Química 59 B, 493 (1963).
- (5) G. Schwarzenbach y E. Freitag; Helv. Chim. Acta, 34, 1503 (1951).
- (6) E.F.K McCandlish, T.K. Michael, J. A. Neal, E. C. Lingafelter y N.J. Rose ; Inorg. Chem., 17, 1383 (1978).
- (7) S. González García y F.J. Sánchez Santos; Anales de Química, 72, 148 y 153 (1976); 77, B, 175 (1981).

TABLA VI.1

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cu(II) en la relación Cu^{+2} / ácido = 1 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,723 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,58	3,85	2,78	1,08
0,17	0,12	2,52	4,02	2,91	1,04
0,34	0,25	2,44	4,18	3,02	1,01
0,51	0,37	2,35	4,35	3,15	0,98
0,68	0,49	2,28	4,52	3,27	0,96
0,85	0,61	2,20	4,68	3,38	0,95
1,02	0,74	2,13	4,85	3,51	0,94
1,19	0,86	2,05	5,02	3,63	0,93
1,36	0,98	1,98	5,19	3,75	0,92
1,52	1,10	1,91	5,36	3,88	0,92
1,69	1,22	1,84	5,53	4,00	0,92
1,86	1,34	1,77	5,70	4,12	0,94
2,02	1,46	1,70	5,86	4,24	0,96
2,19	1,58	1,64	6,03	4,36	1,00
2,35	1,70	1,57	6,20	4,48	1,04
2,52	1,82	1,50	6,37	4,61	1,09
2,68	1,94	1,44	6,54	4,73	1,14
2,85	2,06	1,38	6,71	4,85	1,19
3,01	2,18	1,34	6,88	4,98	1,24
3,18	2,30	1,27	7,05	5,10	1,28
3,35	2,42	1,22	7,22	5,22	1,33
3,52	2,55	1,17	7,39	5,34	1,39 (p.)
3,69	2,67	1,13			

TABLA VI.2
 Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-
 tetraacético en presencia de Cu(II) en la relación $\text{Cu}^{+2}/\text{ácido}$
 $= 2$. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución
 acuosa = $1,445 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,698 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	3,32	3,88	2,71	1,71
0,17	0,12	3,24	4,05	2,83	1,65
0,34	0,24	3,15	4,22	2,95	1,60
0,51	0,36	3,07	4,38	3,06	1,58
0,67	0,47	2,99	4,55	3,18	1,54
0,84	0,59	2,92	4,72	3,29	1,50
1,01	0,70	2,83	4,89	3,41	1,47
1,17	0,82	2,76	5,06	3,53	1,45
1,34	0,93	2,68	5,23	3,65	1,43
1,51	1,05	2,60	5,40	3,77	1,41
1,69	1,18	2,52	5,57	3,89	1,40
1,86	1,30	2,46	5,73	4,00	1,39
2,02	1,41	2,39	5,90	4,12	1,39
2,19	1,53	2,32	6,07	4,24	1,39
2,36	1,65	2,25	6,24	4,36	1,39
2,53	1,77	2,19	6,41	4,47	1,39 (p.)
2,70	1,88	2,12	6,58	4,59	1,38
2,87	2,00	2,05	6,74	4,70	1,39
3,04	2,12	1,99	6,91	4,82	1,38
3,21	2,24	1,93			
3,38	2,36	1,87			
3,54	2,47	1,82			
3,71	2,59	1,76			

TABLA VI.3

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II).

(R = 1/2) . 80,5 mgrs ácido. $C_a = 1,500$ mM; $C_{Cu} = 3,000$ mM; $V_o = 150$ mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = - 445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,445 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	232,5	2,292	0,000
0,21	231,9	2,302	0,093
0,42	231,2	2,314	0,187
0,64	230,5	2,326	0,285
0,86	229,6	2,341	0,383
1,06	228,6	2,358	0,472
1,26	227,7	2,373	0,561
1,47	226,7	2,390	0,654
1,69	225,7	2,407	0,752
1,91	224,7	2,424	0,850
2,12	223,7	2,441	0,943
2,33	222,6	2,459	1,037
2,55	221,4	2,479	1,135
2,77	220,3	2,498	1,232
2,99	219,0	2,520	1,330
3,21	217,7	2,542	1,428
3,41	216,5	2,562	1,517
3,63	215,1	2,586	1,615
3,84	213,7	2,610	1,708
4,06	212,2	2,635	1,806
4,26	210,6	2,662	1,895
4,47	209,0	2,689	1,989

TABLA VI.3(cont.)

V_{NaOH}	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a
4,69	207,3	2,718	2,087
4,91	205,6	2,747	2,185
5,13	203,5	2,782	2,282
5,34	201,6	2,814	2,376
5,54	199,5	2,850	2,465
5,76	197,2	2,887	2,563
5,96	194,9	2,927	2,652
6,17	192,2	2,973	2,745
6,39	189,4	3,020	2,843
6,61	186,4	3,071	2,941
6,82	183,1	3,127	3,034
7,04	179,5	3,188	3,132
7,26	175,8	3,250	3,230
7,48	171,4	3,325	3,328
7,70	166,6	3,406	3,426
7,91	160,8	3,504	3,519
8,13	154,0	3,619	3,617
8,34	145,5	3,762	3,711
8,56	133,5	3,965	3,809
8,66	124,9	4,111	3,853
8,77	112,6	4,319	3,902
8,83	103,6	4,471	3,929
8,88	90,3	4,696	3,951
8,93	67,4	5,083	3,973
8,99	35,9	5,615	4,000
9,04	22,2	5,847	4,022

TABLA VI.3(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
9,09	14,3	5,980	4,044
9,15	9,2	6,066	4,071
9,26	4,9	6,139	4,120
9,36	2,8	6,175	4,164 (prec.)
9,57	0,9	6,207	4,258

TABLA VI.4

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II).

(R = 1/1) . 80,5 mgrs ácido. $C_a = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,500 \text{ mM}$; $V_o = 150 \text{ mls}$
 Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^o = -445,02 \text{ mV}$;
 $pK_w = 13,74$; $a = 0,445 \cdot V_{\text{NaOH}}$.

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	230,5	2,326	0,000
0,21	229,8	2,338	0,093
0,42	229,0	2,351	0,187
0,64	228,2	2,365	0,285
0,86	227,4	2,378	0,383
1,08	226,5	2,393	0,480
1,30	225,6	2,409	0,578
1,51	224,7	2,424	0,672
1,73	223,7	2,441	0,770
1,95	222,7	2,458	0,868
2,16	221,7	2,474	0,961
2,37	220,5	2,495	1,054
2,59	219,4	2,513	1,152
2,81	218,2	2,534	1,250
3,03	217,0	2,554	1,348

TABLA VI.4(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,24	215,7	2,576	1,442
3,46	214,3	2,600	1,539
3,68	212,9	2,623	1,637
3,89	211,4	2,649	1,731
4,10	209,9	2,674	1,824
4,31	208,4	2,699	1,918
4,53	206,7	2,728	2,015
4,75	204,9	2,758	2,113
4,95	203,1	2,789	2,202
5,17	201,1	2,823	2,300
5,39	198,9	2,860	2,398
5,61	196,6	2,899	2,496
5,83	194,1	2,941	2,594
6,05	191,5	2,985	2,692
6,26	188,7	3,032	2,785
6,47	185,7	3,083	2,879
6,69	182,4	3,139	2,977
6,91	178,8	3,200	3,074
7,12	174,9	3,266	3,168
7,33	170,6	3,338	3,261
7,55	165,5	3,424	3,359
7,76	159,6	3,524	3,453
7,98	152,6	3,642	3,550
8,20	143,7	3,793	3,648
8,42	131,6	3,997	3,746
8,53	122,9	4,144	3,795

TABLA VI.4(cont.)

<u>V_{NaOH}</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
8,64	110,8	4,349	3,844
8,75	91,1	4,682	3,893
8,81	73,5	4,979	3,920
8,86	38,3	5,574	3,942
8,91	-32,2	6,762	3,964
8,97	-134,3	8,488	3,991
9,03	-167,0	9,040	4,018
9,08	-183,3	9,316	4,040
9,18	-202,9	9,647	4,084
9,29	-215,0	9,852	4,133
9,50	-229,2	10,092	4,227
9,71	-238,7	10,252	4,320
9,92	-245,8	10,372	4,414
10,13	-251,1	10,462	4,507
10,33	-255,5	10,536	4,596 (prec.)
10,55	-259,5	10,604	4,694
10,76	-263,0	10,663	4,796
10,96	-265,6	10,707	4,876
11;17	-268,3	10,753	4,970

TABLA VI.5

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II).
 (R = 2/1). 80,5 mgrs ácido. $C_a = 1,500$ mM; $C_{Cu} = 0,750$ mM; $V_o = 150$ mls.
 Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = -445,02$ mV ;
 $pK_w = 13,74$; $a = 0,445 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	216,5	2,562	0,000
0,22	215,5	2,579	0,098
0,44	214,3	2,600	0,196
0,65	213,0	2,621	0,289
0,87	211,7	2,643	0,387
1,09	209,9	2,674	0,485
1,31	208,3	2,701	0,583
1,52	206,7	2,728	0,676
1,74	205,0	2,757	0,774
1,96	203,2	2,787	0,872
2,17	201,3	2,819	0,965
2,38	199,3	2,853	1,059
2,60	197,2	2,889	1,157
2,82	194,9	2,927	1,255
3,03	192,5	2,968	1,348
3,24	190,1	3,009	1,442
3,46	187,5	3,053	1,539
3,67	184,8	3,098	1,633
3,88	181,9	3,147	1,726
4,10	178,8	3,200	1,824
4,32	175,5	3,255	1,922
4,54	172,1	3,313	2,020

TABLA VI.5(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,76	168,3	3,377	2,118
4,98	164,3	3,445	2,216
5,19	160,0	3,517	2,309
5,41	155,3	3,597	2,407
5,63	150,1	3,685	2,505
5,84	144,5	3,779	2,598
6,06	138,2	3,884	2,696
6,27	130,8	4,011	2,790
6,48	122,5	4,151	2,883
6,70	113,0	4,312	2,981
6,91	102,2	4,494	3,074
7,13	90,3	4,696	3,172
7,33	77,0	4,920	3,261
7,55	60,7	5,196	3,359
7,77	39,5	5,554	3,457
7,98	15,3	5,963	3,550
8,20	-6,0	6,319	3,648
8,41	-24,5	6,632	3,742
8,62	-43,7	6,956	3,835
8,73	-56,3	7,169	3,884
8,83	-73,6	7,462	3,929
8,88	-87,0	7,688	3,951
8,95	-108,9	8,058	3,982
9,00	-145,5	8,677	4,004
9,05	-172,5	9,133	4,027
9,11	-188,4	9,402	4,053

TABLA VI.5(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
9,21	-207,6	9,727	4,098
9,42	-227,0	10,055	4,191
9,64	-238,8	10,254	4,289
9,84	-247,0	10,393	4,378
10,00	-251,7	10,472	4,449
10,21	-256,7	10,557	4,543
10,42	-261,0	10,629	4,636 (prec.)
10,63	-264,5	10,689	4,730

TABLA VI.6

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II).
 (R = 1/1). 53,7 mgrs ácido . $C_a = 1,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,000 \text{ mM}$; $V_o = 150 \text{ mls.}$
 Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^o = - 445,02 \text{ mV}$;
 $pK_w = 13,74$; $a = 0,667 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	218,4	2,530	0,000
0,20	217,2	2,550	0,133
0,41	216,1	2,569	0,273
0,61	214,8	2,591	0,407
0,81	213,5	2,613	0,540
1,02	212,0	2,638	0,680
1,24	210,7	2,660	0,827
1,44	209,2	2,686	0,960
1,64	207,7	2,711	1,094
1,86	205,9	2,741	1,241
2,07	204,2	2,770	1,381

TABLA VI.6(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
2,27	202,3	2,802	1,514
2,49	200,3	2,836	1,661
2,71	198,1	2,873	1,807
2,93	196,0	2,909	1,954
3,14	193,5	2,951	2,094
3,36	190,9	2,995	2,241
3,56	188,1	3,042	2,374
3,78	185,1	3,093	2,521
3,99	181,7	3,151	2,661
4,21	177,9	3,215	2,808
4,42	173,9	3,282	2,948
4,63	169,2	3,362	3,088
4,84	163,9	3,451	3,228
5,06	157,4	3,561	3,375
5,26	149,7	3,691	3,508
5,47	139,8	3,859	3,648
5,69	124,5	4,117	3,795
5,85	105,2	4,444	3,902
5,96	79,6	4,876	3,975
6,01	53,7	5,314	4,008
6,06	-0,3	6,223	4,042
6,12	-70,6	7,411	4,082
6,17	-160,1	8,924	4,115
6,23	-184,2	9,331	4,155
6,34	-208,1	9,735	4,229
6,56	-230,4	10,112	4,375

TABLA VI.6(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
6,76	-241,8	10,305	4,509
6,96	-249,7	10,438	4,642
7,18	-256,1	10,547	4,789
7,39	-261,1	10,631	4,929
7,60	-265,2	10,700	5,069 (prec.)

TABLA VI.7

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II).

(R = 2/1). 53,7 mgrs ácido = C = 1,000 mM ; $C_{\text{Cu}} = 0,500$ mM; $V_0 = 150$ mls.

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^0 = 368,09$ mV ; $E_B^0 = -445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; a = 0,667 . V_{NaOH}

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	208,0	2,706	0,000
0,21	206,2	2,736	0,140
0,42	204,1	2,772	0,280
0,64	201,9	2,809	0,427
0,86	199,8	2,845	0,574
1,08	197,4	2,885	0,720
1,30	194,8	2,929	0,867
1,51	192,2	2,973	1,007
1,72	189,3	3,022	1,147
1,94	186,1	3,076	1,294
2,16	182,7	3,134	1,441
2,37	179,1	3,195	1,581
2,58	175,4	3,257	1,721
2,80	171,3	3,326	1,867
3,01	166,7	3,404	2,008

TABLA VI.7(cont.)

$V_{\text{NaOH:CO}_2}$	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
3,22	161,4	3,494	2,148
3,44	155,6	3,592	2,294
3,66	149,1	3,702	2,441
3,88	141,7	3,827	2,588
4,09	132,4	3,984	2,728
4,30	121,9	4,161	2,868
4,51	109,7	4,368	3,008
4,71	93,7	4,638	3,141
4,93	74,4	4,964	3,288
5,15	47,9	5,412	3,435
5,30	21,1	5,865	3,535
5,46	-2,9	6,267	3,642
5,62	-24,0	6,623	3,748
5,78	-46,7	7,007	3,855
5,89	-67,5	7,359	3,928
5,95	-83,5	7,629	3,968
6,00	-122,3	8,285	4,002
6,06	-155,2	8,841	4,042
6,11	-179,4	9,250	4,075
6,21	-204,2	9,669	4,142
6,43	-227,4	10,061	4,289
6,64	-239,7	10,209	4,429
6,85	-248,3	10,415	4,569
7,05	-254,3	10,516	4,702
7,26	-259,6	10,606	4,842
7,48	-264,0	10,680	4,989
7,70	-267,6	10,741	5,136 (prec.)

TABLA VI.8

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/2). 53,7 mgrs ácido. $C_a = 1,000$ mM; $C_{Cu} = 2,000$ mM; $V_o = 150$ ml

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = -445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,667 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	220,8	2,490	0,000
0,22	219,7	2,508	0,147
0,44	218,5	2,529	0,293
0,66	217,3	2,549	0,440
0,87	216,1	2,569	0,580
1,09	214,8	2,591	0,727
1,30	213,2	2,618	0,867
1,51	211,9	2,640	1,007
1,72	210,4	2,665	1,147
1,93	208,8	2,692	1,287
2,15	207,2	2,720	1,434
2,36	205,3	2,752	1,574
2,56	203,4	2,784	1,707
2,77	201,5	2,816	1,847
2,99	199,3	2,853	1,994
3,20	197,0	2,892	2,134
3,41	194,6	2,933	2,274
3,63	192,0	2,976	2,421
3,84	189,1	3,025	2,561
4,05	186,0	3,078	2,701
4,26	182,6	3,135	2,841

TABLA VI.8(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,48	178,7	3,201	2,988
4,69	174,3	3,276	3,128
4,91	169,4	3,358	3,275
5,12	163,6	3,457	3,415
5,34	156,6	3,575	3,562
5,55	147,7	3,725	3,702
5,76	135,1	3,938	3,482
5,92	119,9	4,195	3,948
5,97	112,1	4,327	3,982
6,03	101,5	4,506	4,022
6,08	83,9	4,804	4,055
6,13	45,6	5,451	4,089
6,19	18,5	5,909	4,129
6,24	6,3	6,115	4,162
6,34	-3,2	6,272	4,229
6,56	-8,0	6,353	4,375
6,76	-11,2	6,407	4,509 (prec.)
6,95	-13,0	6,437	4,635

TABLA VI.9

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 2/1). 26,8 mgrs ácido. C = 0,500 mM ; C_{Cu} = 0,250 mM; V₀ = 150 mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; E_A^o = 368,09 mV ; E_B^o = - 445,02 mV ;

pKw = 13,74 ; a = 1,326 · V_{NaOH}

<u>V_{NaOH}</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	193,7	2,948	0,000
0,22	190,5	3,002	0,292
0,37	187,7	3,049	0,491
0,54	184,9	3,096	0,716
0,71	181,7	3,151	0,942
0,86	178,2	3,210	1,141
1,02	174,2	3,277	1,353
1,19	169,7	3,353	1,578
1,36	164,7	3,438	1,804
1,52	158,9	3,536	2,016
1,68	152,1	3,651	2,228
1,84	144,0	3,788	2,441
2,01	133,6	3,964	2,666
2,17	120,2	4,190	2,878
2,33	101,5	4,506	3,091
2,49	77,5	4,912	3,303
2,59	54,2	5,306	3,436
2,70	23,0	5,833	3,582
2,81	-8,3	6,358	3,727
2,86	-21,7	6,584	3,794
2,91	-34,8	6,637	3,860

TABLA VI.9(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
2,97	-50,3	7,068	3,940
3,01	-69,6	7,394	3,993
3,06	-114,0	8,145	4,059
3,11	-167,6	9,051	4,125
3,17	-188,7	9,407	4,205
3,28	-210,9	9,783	4,351
3,39	-223,3	9,992	4,497
3,55	-235,0	10,190	4,709
3,71	-243,4	10,332	4,921
3,91	-250,7	10,455	5,187
4,11	-256,3	10,550	5,452
4,31	-261,6	10,640	5,717
4,51	-265,6	10,707	5,982(prec.)

TABLA VI.10

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/1) . 26,8 mgrs ácido ; $C_a = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,500 \text{ mM}$; $V_o = 150 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^o = -445,02 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,74$; $a = 1,326 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	202,5	2,799	0,000
0,16	200,9	2,826	0,212
0,33	199,3	2,853	0,438
0,50	197,7	2,880	0,663
0,65	195,9	2,911	0,862
0,81	193,9	2,944	1,074
0,96	191,8	2,980	1,273

TABLA VI.10(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
1,12	189,5	3,019	1,486
1,28	186,9	3,063	1,698
1,44	184,2	3,108	1,910
1,60	181,0	3,162	2,122
1,76	177,5	3,222	2,335
1,92	173,6	3,287	2,547
2,08	169,0	3,365	2,759
2,25	163,5	3,458	2,985
2,40	157,4	3,561	3,184
2,56	149,6	3,693	3,396
2,71	138,7	3,877	3,595
2,81	127,5	4,067	3,727
2,87	119,7	4,199	3,807
2,92	110,5	4,354	3,873
2,97	96,6	4,589	3,940
3,02	62,9	5,159	4,006
3,07	-133,4	8,473	4,072
3,13	-179,1	9,245	4,152
3,18	-196,5	9,539	4,218
3,29	-215,1	9,854	4,364
3,45	-229,8	10,102	4,576
3,61	-239,7	10,269	4,789
3,76	-246,2	10,379	4,988
3,92	-252,1	10,479	5,200
4,07	-256,5	10,553	5,399
4,22	-260,4	10,619	5,598

TABLA VI.10(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,38	-263,7	10,675	5,810 (prec.)
4,54	-266,0	10,714	6,022

TABLA VI.11

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/2). 26,8 mgrs ácido. $C = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,000 \text{ mM}$; $V_0 = 150 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^0 = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^0 = - 445,02 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,74$; $a = 1,326 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	204,5	2,765	0,000
0,16	203,1	2,789	0,212
0,31	201,5	2,816	0,411
0,47	199,7	2,846	0,623
0,63	197,7	2,880	0,836
0,79	195,7	2,914	1,048
0,95	193,6	2,949	1,260
1,11	191,3	2,988	1,472
1,26	188,9	3,029	1,671
1,42	186,2	3,074	1,884
1,57	183,3	3,124	2,083
1,73	179,9	3,181	2,295
1,89	176,1	3,245	2,507
2,06	171,7	3,320	2,733
2,21	167,0	3,399	2,932
2,36	161,0	3,500	3,130

TABLA VI.11(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
2,52	153,4	3,629	3,343
2,68	143,1	3,803	3,555
2,78	133,7	3,962	3,688
2,89	118,6	4,217	3,834
2,94	107,5	4,405	3,900
2,99	86,2	4,765	3,966
3,04	24,5	5,807	4,033
3,09	-0,8	6,231	4,099
3,14	-9,5	6,378	4,165
3,25	-16,3	6,493	4,311
3,40	-21,4	6,579	4,510
3,56	-25,5	6,649	4,722
3,72	-30,4	6,731	4,935 (prec.)

TABLA VI.12

o-FDTA/Cu 1/2 ; C(o-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,3330	1,5483	1,5634	0,0151
2,3432	1,5614	1,5647	0,0033
2,3550	1,5694	1,5663	- 0,0032
2,3668	1,5808	1,5678	- 0,0130
2,3821	1,5822	1,5678	- 0,0123
2,3990	1,5754	1,5723	- 0,0031
2,4142	1,5755	1,5745	- 0,0010
2,4311	1,5745	1,5770	0,0025
2,4480	1,5775	1,5796	0,0020
2,4649	1,5823	1,5822	- 0,0001
2,4818	1,5863	1,5849	- 0,0015
2,5004	1,5878	1,5879	0,0001
2,5207	1,5894	1,5914	0,0020
2,5393	1,5969	1,5946	- 0,0023
2,5612	1,5988	1,5986	- 0,0002
2,5832	1,6029	1,6027	- 0,0003
2,6035	1,6080	1,6065	- 0,0015
2,6272	1,6130	1,6112	- 0,0019
2,6508	1,6181	1,6159	- 0,0021
2,6762	1,6247	1,6212	- 0,0035
2,7032	1,6265	1,6270	0,0005
2,7303	1,6331	1,6330	- 0,0001
2,7590	1,6420	1,6396	- 0,0024
2,7878	1,6534	1,6463	- 0,0070
2,8233	1,6590	1,6549	- 0,0041
2,8554	1,6695	1,6630	- 0,0065

TABLA VI.12(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,8909	1,6767	1,6721	- 0,0047
2,9298	1,6882	1,6823	- 0,0059
2,9686	1,6983	1,6928	- 0,0055
3,0143	1,7083	1,7054	- 0,0029
3,0616	1,7230	1,7187	- 0,0043
3,1123	1,7391	1,7331	- 0,0059
3,1681	1,7537	1,7492	- 0,0045
3,2290	1,7720	1,7667	- 0,0053
3,2915	1,7935	1,7845	- 0,0091
3,3659	1,8146	1,8052	- 0,0094
3,4471	1,8380	1,8269	- 0,0111
3,5451	1,8596	1,8515	- 0,0081
3,6601	1,8853	1,8776	- 0,0078
3,8037	1,9105	1,9055	- 0,0049
4,0066	1,9388	1,9363	- 0,0025

TABLA VI.13

o-FDTA/Cu 1/2 ; C(o-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,5067	1,5569	1,5890	0,0321
2,5253	1,5672	1,5922	0,0249
2,5456	1,5746	1,5958	0,0212
2,5659	1,5848	1,5994	0,0146
2,5862	1,5944	1,6032	0,0088
2,6081	1,6053	1,6074	0,0021
2,6352	1,6020	1,6128	0,0108
2,6572	1,6160	1,6172	0,0013
2,6825	1,6244	1,6226	- 0,0019

TABLA VI.13(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,7096	1,6324	1,6284	- 0,0040
2,7366	1,6475	1,6344	- 0,0131
2,7687	1,6525	1,6418	- 0,0106
2,8009	1,6586	1,6495	- 0,0091
2,8330	1,6723	1,6573	- 0,0150
2,8702	1,6853	1,6667	- 0,0186
2,9090	1,6974	1,6768	- 0,0206
2,9496	1,7121	1,6876	- 0,0245
2,9936	1,7310	1,6996	- 0,0313
3,0426	1,7462	1,7133	- 0,0329
3,0950	1,7640	1,7282	- 0,0358
3,1525	1,7834	1,7447	- 0,0387
3,2184	1,8063	1,7636	- 0,0426
3,2928	1,8277	1,7848	- 0,0428
3,3756	1,8557	1,8078	- 0,0479
3,4737	1,8821	1,8337	- 0,0484
3,5920	1,9143	1,8625	- 0,0518
3,7424	1,9457	1,8942	- 0,0514
3,9554	1,9794	1,9295	- 0,0500
4,2124	2,0072	1,9583	- 0,0488
4,3443	2,0155	1,9686	- 0,0469

TABLA VI.14

o-FDTA/Cu 1/2 ; C(o-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,7869	1,6235	1,6471	0,0236
2,8106	1,6452	1,6528	0,0076
2,8377	1,6532	1,6595	0,0063

TABLA VI.14(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8681	1,6628	1,6672	0,0044
2,9019	1,6691	1,6759	0,0068
2,9357	1,6828	1,6849	0,0021
2,9712	1,6991	1,6945	- 0,0046
3,0101	1,7147	1,7052	- 0,0095
3,0507	1,7278	1,7166	- 0,0112
3,0963	1,7458	1,7296	- 0,0163
3,1453	1,7602	1,7436	- 0,0166
3,2028	1,7779	1,7602	- 0,0178
3,2670	1,7980	1,7786	- 0,0194
3,3414	1,8256	1,7995	- 0,0261
3,4209	1,8487	1,8211	- 0,0277
3,5223	1,8688	1,8470	- 0,0218
3,6508	1,8975	1,8767	- 0,0209
3,8249	1,9292	1,9103	- 0,0189
3,9838	1,9492	1,9345	- 0,0147

TABLA VI.15

o-FDTA/Cu 1/1 ; C(o-FDTA) = 1,5 mM ;

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,3330	3,0965	3,1268	0,0303
2,3449	3,1109	3,1298	0,0189
2,3584	3,1159	3,1334	0,0175
2,3719	3,1281	3,1370	0,0089
2,3854	3,1428	3,1408	- 0,0021
2,4007	3,1496	3,1451	- 0,0045
2,4159	3,1593	3,1495	- 0,0099
2,4311	3,1674	3,1540	- 0,0134

TABLA VI.15(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,4480	3,1734	3,1591	- 0,0143
2,4649	3,1829	3,1644	- 0,0185
2,4818	3,1910	3,1698	- 0,0212
2,5021	3,1856	3,1765	- 0,0091
2,5207	3,1971	3,1828	- 0,0143
2,5410	3,2045	3,1899	- 0,0146
2,5613	3,2159	3,1972	- 0,0187
2,5832	3,2196	3,2053	- 0,0142
2,6069	3,2255	3,2143	- 0,0112
2,6306	3,2363	3,2236	- 0,0126
2,6559	3,2411	3,2339	- 0,0071
2,6813	3,2508	3,2446	- 0,0062
2,7066	3,2651	3,2555	- 0,0096
2,7354	3,2785	3,2683	- 0,0102
2,7658	3,2926	3,2823	- 0,0103
2,7962	3,3032	3,2967	- 0,0065
2,8300	3,3200	3,3132	- 0,0068
2,8672	3,3355	3,3319	- 0,0036
2,9061	3,3543	3,3521	- 0,0023
2,9484	3,3737	3,3746	0,0009
2,9923	3,3975	3,3986	0,0011
3,0397	3,4189	3,4250	0,0061
3,0904	3,4432	3,4537	0,0105
3,1462	3,4737	3,4857	0,0120
3,2070	3,5071	3,5207	0,0136
3,2729	3,5401	3,5584	0,0183
3,3456	3,5765	3,5992	0,0227

TABLA VI.15(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,4318	3,6180	3,6458	0,0278
3,5316	3,6585	3,6964	0,0379
3,6499	3,7074	3,7507	0,0433
3,8004	3,7594	3,8099	0,0504
4,0049	3,8156	3,8722	0,0566
4,1520	3,8446	3,9054	0,0609
4,3565	3,8749	3,9388	0,0639
4,6896	3,9072	3,9706	0,0634
4,9871	3,9267	3,9850	0,0582
5,5821	3,9436	3,9961	0,0526
6,7739	3,9640	3,9997	0,0357
8,4999	3,9866	4,0000	0,0134
9,0527	4,0028	4,0000	- 0,0028
9,3282	4,0122	4,0000	- 0,0122
9,6596	4,0253	4,0000	- 0,0253

TABLA VI.16

o-FDTA/Cu 1/1 ; C(o-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,4926	3,2169	3,1733	- 0,0436
2,5128	3,2077	3,1801	- 0,0275
2,5314	3,2231	3,1865	- 0,0365
2,5534	3,2147	3,1943	- 0,0204
2,5754	3,2132	3,2024	- 0,0108
2,6008	3,2053	3,2120	0,0067
2,6227	3,2310	3,2205	- 0,0105
2,6481	3,2312	3,2307	- 0,0004

TABLA VI.16(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,6734	3,2387	3,2412	0,0025
2,7039	3,2433	3,2543	0,0110
2,7326	3,2579	3,2670	0,0092
2,7647	3,2598	3,2818	0,0220
2,7985	3,2783	3,2978	0,0195
2,8357	3,2946	3,3160	0,0215
2,8712	3,3267	3,3340	0,0072
2,9135	3,3414	3,3559	0,0145
2,9574	3,3699	3,3795	0,0096
3,0048	3,3882	3,4054	0,0172
3,0555	3,4248	3,4339	0,0091
3,1130	3,4541	3,4666	0,0125
3,1772	3,4931	3,5036	0,0105
3,2448	3,5355	3,5424	0,0069
3,3243	3,5783	3,5873	0,0090
3,4139	3,6279	3,6363	0,0083
3,5238	3,6862	3,6926	0,0064
3,6539	3,7398	3,7525	0,0126
3,8213	3,8067	3,8172	0,0104
4,0799	3,8835	3,8902	0,0067
4,4062	3,9447	3,9450	0,0003
4,8389	3,9924	3,9790	- 0,0134
5,2768	4,0162	3,9922	- 0,0239

TABLA VI.17

o-FDTA/Cu 1/1; C(o-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,7903	3,2218	3,2939	0,0721
2,8174	3,2428	3,3070	0,0642
2,8444	3,2886	3,3204	0,0318
2,8715	3,3450	3,3341	- 0,0109
2,9019	3,3650	3,3498	- 0,0152
2,9357	3,3923	3,3678	- 0,0246
2,9712	3,4115	3,3870	- 0,0246
3,0101	3,4428	3,4084	- 0,0344
3,0540	3,4686	3,4331	- 0,0355
3,0997	3,5059	3,4590	- 0,0469
3,1538	3,5328	3,4901	- 0,0428
3,2130	3,5668	3,5241	- 0,0427
3,2789	3,6067	3,5618	- 0,0450
3,3566	3,6462	3,6052	- 0,0410
3,4496	3,7017	3,6551	- 0,0466
3,5527	3,7498	3,7066	- 0,0432
3,6846	3,8144	3,7654	- 0,0490
3,8689	3,8691	3,8330	- 0,0362
4,0582	3,9052	3,8852	- 0,0200
4,1900	3,9384	3,9127	- 0,0258
4,3456	3,9654	3,9373	- 0,0281
4,5805	3,9936	3,9625	- 0,0310
5,1502	4,0210	3,9896	- 0,0314

TABLA VI.18

o-FDTA/Cu 2/1 ; C(o-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	Z_B (exp)	Z_B (calc)	Z_B (calc) - Z_B (exp)
2,5751	3,5465	3,5874	0,0409
2,5920	3,6119	3,6055	- 0,0063
2,6123	3,6565	3,6278	- 0,0287
2,6343	3,6866	3,6526	- 0,0340
2,6563	3,7333	3,6781	- 0,0552
2,6867	3,7328	3,7145	- 0,0183
2,7138	3,7655	3,7479	- 0,0176
2,7408	3,7988	3,7824	- 0,0164
2,7695	3,8412	3,8201	- 0,0211
2,8000	3,8849	3,8612	- 0,0237
2,8321	3,9219	3,9059	- 0,0160
2,8659	3,9622	3,9542	- 0,0079
2,9014	4,0156	4,0064	- 0,0091
2,9403	4,0678	4,0652	- 0,0026
2,9809	4,1176	4,1281	0,0105
3,0214	4,1794	4,1926	0,0131
3,0654	4,2521	4,2638	0,0117
3,1110	4,3233	4,3390	0,0157
3,1600	4,3985	4,4211	0,0225
3,2124	4,4879	4,5096	0,0217
3,2682	4,5835	4,6044	0,0209
3,3257	4,6885	4,7021	0,0136
3,3899	4,7958	4,8104	0,0145
3,4576	4,9114	4,9227	0,0112
3,5303	5,0248	5,0405	0,0157
3,6097	5,1530	5,1650	0,0120
3,6976	5,2870	5,2966	0,0096

TABLA VI.18(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
3,7923	5,4198	5,4304	0,0106
3,8988	5,5672	5,5709	0,0038
4,0239	5,7104	5,7231	0,0127
4,1642	5,8611	5,8794	0,0183
4,3248	6,0274	6,0436	0,0162
4,5074	6,1917	6,2163	0,0246
4,7085	6,3714	6,3924	0,0209
4,9334	6,5384	6,5695	0,0311
5,2089	6,7265	6,7520	0,0255
5,5673	6,9174	6,9364	0,0190
5,9764	7,1019	7,1202	0,0184
6,3364	7,2968	7,3078	0,0110
6,6492	7,4832	7,4950	0,0117
6,9738	7,6698	7,6794	0,0096
7,1868	7,7675	7,7770	0,0095
7,4792	7,8560	7,8728	0,0168
7,7159	7,8999	7,9222	0,0223
8,0759	7,9605	7,9645	0,0040
8,6947	7,9953	7,9912	= 0,0041
9,1511	8,0161	7,9969	- 0,0192

TABLA VI.19

o-FDTA/Cu 2/1 ; C(o-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,7164	3,8427	3,7513	- 0,00915
2,7468	3,8680	3,7902	- 0,0778
2,7823	3,8713	3,8372	- 0,0341
2,8195	3,8976	3,8882	- 0,0094

TABLA VI.19(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8550	3,9565	3,9385	- 0,0180
2,8956	4,0033	3,9978	- 0,0056
2,9395	4,0538	4,0641	0,0103
2,9835	4,1138	4,1323	0,0185
3,0325	4,1727	4,2104	0,0377
3,0866	4,2489	4,2986	0,0498
3,1441	4,3389	4,3942	0,0554
3,2049	4,4305	4,4969	0,0664
3,2675	4,5423	4,6032	0,0608
3,3368	4,6752	4,7208	0,0456
3,4146	4,8023	4,8515	0,0487
3,5042	4,9375	4,9986	0,0611
3,6022	5,1026	5,1535	0,0509
3,7121	5,2825	5,3176	0,0352
3,8372	5,4770	5,4910	0,0140
3,9944	5,6669	5,6884	0,0215
4,1719	5,8776	5,8876	0,0101
4,3781	6,1056	6,0955	- 0,0101
4,6486	6,3326	6,3415	0,0089
4,9749	6,6018	6,5996	- 0,0022
5,4228	6,8813	6,8677	- 0,0136
5,8759	7,0765	7,0740	- 0,0025
6,2816	7,2883	7,2768	- 0,0115
6,6383	7,5011	7,4884	- 0,0127
7,0220	7,7142	7,7036	- 0,0106
7,3736	7,8604	7,8432	- 0,0172
7,6441	7,9396	7,9095	- 0,0302
8,3000	8,0005	7,9786	- 0,0219

TABLA VI.20

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cu(II) en la relación $\text{Cu}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,641 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a=0,519 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^2$
0,00	0,00	15,25	5,76	2,99	7,02
0,30	0,16	14,63	6,05	3,14	7,34
0,50	0,26	14,18	6,26	3,25	7,71
0,75	0,39	13,61	6,50	3,37	8,12
1,00	0,52	13,10	6,76	3,51	8,58
1,25	0,65	12,58	7,05	3,66	9,01
1,52	0,79	12,04	7,25	3,76	9,38
1,75	0,91	11,60	7,55	3,92	9,90
2,05	1,06	11,04	7,82	4,06	10,40
2,31	1,20	10,55	8,00	4,15	10,80
2,55	1,32	10,15	8,55	4,43	11,78
2,75	1,43	9,77	9,00	4,67	12,74
3,05	1,58	9,31			
3,27	1,70	8,97			
3,50	1,82	8,65			
3,80	1,97	8,28			
4,00	2,07	8,03			
4,50	2,33	7,57			
4,80	2,49	7,35			
5,01	2,60	7,23			
5,30	2,75	7,12			
5,52	2,86	7,05			

TABLA VI.21

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cu(II) en la relación $\text{Cu}^{+2}/\text{sal} = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,689 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,516 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	19,31	5,80	2,99	10,36
0,30	0,16	18,63	6,04	3,12	10,34
0,51	0,26	18,20	6,26	3,23	10,33(prec.)
0,75	0,39	17,68	6,55	3,38	10,31
1,04	0,54	17,09	6,75	3,48	10,29
1,30	0,67	16,55	7,00	3,61	10,27
1,52	0,78	16,09			
1,80	0,93	15,58			
2,01	1,04	15,15			
2,30	1,19	14,62			
2,59	1,34	14,11			
2,80	1,45	13,73			
3,10	1,60	13,25			
3,31	1,71	12,88			
3,55	1,83	12,56			
3,77	1,95	12,23			
4,05	2,09	11,87			
4,26	2,20	11,60			
4,50	2,32	11,34			
4,80	2,48	11,06			
5,00	2,73	10,64			
5,57	2,87	10,48			

TABLA VI.22

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II) . (R = 1/2) . 93,8 mgrs de sal. $a = 0,445 \cdot V_{\text{NaOH}}$
 $C_s = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 3,000 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls
Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = - 445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	221,6	2,476	0,000
0,21	220,6	2,493	0,093
0,41	219,6	2,510	0,182
0,63	218,5	2,529	0,280
0,85	217,3	2,549	0,378
1,06	216,0	2,571	0,471
1,28	214,5	2,596	0,569
1,50	213,2	2,618	0,667
1,72	211,9	2,640	0,765
1,93	210,4	2,665	0,858
2,15	208,9	2,691	0,956
2,36	207,4	2,716	1,049
2,57	205,6	2,747	1,143
2,79	203,8	2,777	1,241
3,01	201,8	2,811	1,338
3,23	199,8	2,845	1,436
3,44	197,6	2,882	1,530
3,66	195,2	2,922	1,628
3,87	192,6	2,966	1,721
4,09	190,0	3,010	1,819
4,30	187,2	3,058	1,912
4,51	184,0	3,112	2,006

TABLA VI.22(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,73	180,5	3,171	2,103
4,94	176,8	3,233	2,197
5,16	172,5	3,306	2,295
5,38	167,6	3,389	2,392
5,60	162,2	3,480	2,490
5,82	155,7	3,590	2,588
6,03	147,5	3,729	2,681
6,25	136,4	3,916	2,779
6,41	124,4	4,119	2,850
6,52	112,2	4,325	2,899
6,62	90,6	4,690	2,944
6,68	69,0	5,056	2,970
6,73	41,1	5,527	2,993
6,79	26,8	5,767	3,019
6,84	16,1	5,945	3,042
6,89	9,6	6,060	3,064
7,01	3,6	6,161	3,117
7,16	1,6	6,195	3,184 (prec.)
7,37	-0,1	6,219	3,277
7,59	-1,5	6,243	3,375

TABLA VI.23

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II) . (R = 1/1). 93,8 mgrs sal . $a = 0,445 \cdot V_{\text{NaOH}}$
 $C_{\text{S}} = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,500 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls.
Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_{\text{A}}^{\text{O}} = 368,09 \text{ mV}$; $E_{\text{B}}^{\text{O}} = -445,02 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
0,00	219,8	2,507	0,000
0,21	218,8	2,523	0,093
0,42	217,9	2,539	0,187
0,64	216,8	2,557	0,285
0,85	215,7	2,576	0,378
1,06	214,5	2,596	0,471
1,28	213,2	2,618	0,569
1,50	211,7	2,643	0,667
1,71	210,1	2,671	0,760
1,92	208,5	2,698	0,854
2,14	206,9	2,725	0,952
2,35	205,2	2,753	1,045
2,55	203,6	2,780	1,134
2,75	201,9	2,809	1,223
2,96	199,9	2,843	1,316
3,17	197,7	2,880	1,410
3,39	195,3	2,921	1,507
3,61	192,9	2,961	1,605
3,82	190,3	3,005	1,699
4,03	187,8	3,047	1,792
4,24	184,8	3,098	1,885
4,46	181,5	3,154	1,983

TABLA VI.23(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
4,66	178,2	3,210	2,072
4,88	174,3	3,258	2,170
5,10	169,9	3,350	2,268
5,31	165,1	3,431	2,361
5,53	159,6	3,524	2,459
5,74	153,3	3,631	2,552
5,96	145,5	3,762	2,650
6,17	135,4	3,933	2,744
6,37	121,1	4,175	2,833
6,53	100,0	4,532	2,904
6,64	67,1	5,088	2,953
6,69	-23,6	6,617	2,975
6,74	-141,3	8,606	2,997
6,79	-167,7	9,052	3,019
6,85	-182,4	9,301	3,046
7,01	-208,3	9,739	3,117
7,22	-226,9	10,053	3,211
7,43	-238,5	10,249	3,304
7,64	-246,6	10,386	3,397
7,85	-252,8	10,491	3,491
8,07	-257,9	10,577	3,589
8,27	-261,5	10,638	3,678
8,48	-265,2	10,700	3,771
8,69	-268,5	10,756	3,864
8,90	-271,3	10,804	3,958 (prec.)
9,10	-273,5	10,841	4,047

TABLA VI.24

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II). (R = 2/1). 93,8 mgrs sal . a = 0,445 . V_{NaOH}
 $C_{\text{S}} = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,750 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 ml
Molaridad NaOH = 0,1001; $E_{\text{A}}^{\text{O}} = 368,09 \text{ mV}$; $E_{\text{B}}^{\text{O}} = -445,02 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
0,00	200,0	2,841	0,000
0,22	198,0	2,875	0,098
0,44	195,9	2,911	0,196
0,66	193,6	2,949	0,293
0,88	191,3	2,988	0,391
1,09	188,9	3,029	0,485
1,31	186,3	3,073	0,582
1,52	183,6	3,118	0,676
1,74	180,7	3,167	0,774
1,95	177,6	3,220	0,867
2,16	174,6	3,271	0,960
2,36	171,2	3,328	1,049
2,57	167,5	3,391	1,143
2,78	163,6	3,457	1,236
2,98	159,6	3,524	1,325
3,19	155,3	3,597	1,419
3,39	150,3	3,681	1,507
3,59	144,9	3,773	1,596
3,80	138,7	3,877	1,690
4,01	131,9	3,992	1,783
4,21	124,3	4,121	1,872
4,41	115,7	4,266	1,961

TABLA VI.24(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,61	105,8	4,434	2,050
4,82	94,5	4,625	2,143
5,02	82,0	4,836	2,232
5,22	68,7	5,061	2,321
5,41	51,0	5,360	2,406
5,61	25,5	5,791	2,495
5,81	-5,5	6,311	2,584
6,01	-29,4	6,715	2,673
6,21	-47,2	7,015	2,761
6,40	-66,2	7,337	2,846
6,56	-84,3	7,643	2,917
6,66	-100,3	7,913	2,962
6,71	-111,7	8,106	2,984
6,75	-127,8	8,378	3,002
6,80	-149,9	8,751	3,024
6,85	-169,9	9,090	3,046
6,90	-185,3	9,350	3,068
7,04	-210,5	9,776	3,131
7,24	-229,2	10,092	3,220
7,44	-240,1	10,276	3,308
7,64	-247,9	10,408	3,397
7,84	-254,0	10,511	3,486
8,04	-258,9	10,594	3,575
8,24	-263,1	10,665	3,664
8,44	-266,4	10,721	3,753
8,64	-269,5	10,773	3,842 (prec.)
8,83	-272,3	10,820	3,927
9,03	-274,9	10,864	4,016

TABLA VI.25

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II) . (R = 1/2) . 62,5 mgrs sal . a = 0,667 . V_{NaOH}
 $C_{\text{S}} = 1,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 2,000 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls
Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_{\text{A}}^{\text{O}} = 368,09 \text{ mV}$; $E_{\text{B}}^{\text{O}} = -445,02 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
0,00	212,5	2,630	0,000
0,16	211,3	2,650	0,107
0,32	210,1	2,671	0,214
0,49	208,8	2,692	0,327
0,64	207,5	2,714	0,427
0,81	206,2	2,736	0,541
0,95	205,0	2,757	0,634
1,10	203,6	2,780	0,734
1,26	202,1	2,806	0,841
1,42	200,5	2,833	0,948
1,57	198,7	2,863	1,048
1,74	196,9	2,894	1,161
1,89	195,1	2,924	1,261
2,06	193,0	2,960	1,375
2,22	190,9	2,995	1,482
2,37	188,7	3,032	1,582
2,52	186,3	3,073	1,682
2,67	183,7	3,117	1,782
2,82	180,8	3,166	1,882
2,98	177,7	3,218	1,989
3,14	174,5	3,272	2,096
3,29	170,6	3,338	2,196

TABLA VI.25(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,44	166,4	3,409	2,296
3,59	161,9	3,485	2,396
3,74	156,4	3,578	2,496
3,89	149,9	3,688	2,596
4,04	141,7	3,827	2,696
4,19	130,2	4,021	2,796
4,34	110,9	4,347	2,896
4,43	81,5	4,844	2,956
4,48	59,0	5,225	2,990
4,53	48,7	5,399	3,022
4,58	35,9	5,615	3,057
4,69	14,0	5,985	3,130
4,84	-2,7	6,263	3,230
4,99	-7,1	6,338	3,330 (prec.)
5,14	-9,5	6,378	3,430
5,29	-11,2	6,407	3,530

TABLA VI.26

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II). (R = 1/1). 62,5 mgrs sal. $a = 0,667 \cdot V_{\text{NaOH}}$
 $C_s = 1,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,000 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls
 Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_A^{\circ} = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^{\circ} = -445,02 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	210,8	2,659	0,000
0,17	209,7	2,677	0,113
0,34	208,4	2,699	0,227
0,51	207,1	2,721	0,340
0,67	205,7	2,745	0,447
0,83	204,4	2,767	0,554
0,99	202,9	2,792	0,661
1,16	201,5	2,816	0,774
1,32	199,8	2,845	0,881
1,48	198,1	2,873	0,988
1,64	196,3	2,904	1,094
1,81	194,4	2,936	1,208
1,97	192,4	2,970	1,315
2,13	190,2	3,007	1,421
2,29	187,9	3,046	1,528
2,45	185,4	3,088	1,635
2,61	182,8	3,132	1,742
2,77	179,8	3,183	1,849
2,93	176,9	3,232	1,955
3,09	173,3	3,293	2,062
3,25	169,6	3,350	2,169

TABLA VI.26(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,41	165,2	3,429	2,276
3,57	160,0	3,517	2,382
3,73	154,2	3,615	2,489
3,89	147,5	3,729	2,596
4,04	138,3	3,884	2,696
4,21	125,2	4,106	2,810
4,32	111,0	4,346	2,883
4,38	99,9	4,533	2,923
4,43	81,1	4,851	2,956
4,49	26,1	5,781	2,996
4,54	-136,9	8,532	3,030
4,59	-163,9	8,988	3,063
4,71	-193,1	9,482	3,143
4,86	-215,5	9,860	3,243
5,02	-228,3	10,077	3,350
5,18	-237,5	10,232	3,457
5,34	-244,1	10,344	3,564
5,50	-249,4	10,433	3,671
5,66	-253,8	10,508	3,777
5,82	-257,7	10,574	3,884
5,98	-261,1	10,631	3,991
6,14	-264,0	10,680	4,098 (prec.)
6,29	-266,5	10,722	4,198

TABLA VI.27

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II). (R = 2/1). 62,5 mgrs sal . a = 0,667 . V_{NaOH}
 $C_s = 1,000 \text{ mM}$; $C_{Cu} = 0,500 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls
 Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_A^0 = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^0 = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

<u>V_{NaOH}</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	193,1	2,956	0,000
0,16	191,3	2,988	0,107
0,32	189,1	3,025	0,214
0,48	186,8	3,064	0,320
0,64	184,4	3,105	0,427
0,80	181,9	3,147	0,534
0,96	179,1	3,195	0,641
1,12	175,9	3,249	0,747
1,28	172,6	3,304	0,854
1,44	169,1	3,364	0,961
1,61	165,6	3,423	1,074
1,77	161,5	3,492	1,181
1,93	157,0	3,568	1,288
2,09	152,2	3,649	1,395
2,26	146,6	3,744	1,508
2,42	140,4	3,849	1,615
2,58	133,3	3,969	1,722
2,74	125,1	4,107	1,829
2,90	115,4	4,271	1,935
3,06	104,3	4,459	2,042
3,22	91,3	4,679	2,149

TABLA VI.27(cont.)

V_{NaOH}	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a
3,38	76,2	4,934	2,256
3,54	57,8	5,245	2,362
3,70	28,9	5,733	2,469
3,86	-8,2	6,356	2,576
4,02	-34,0	6,792	2,683
4,18	-55,6	7,157	2,790
4,29	-71,6	7,428	2,863
4,39	-92,0	7,723	2,930
4,44	-106,6	8,020	2,963
4,49	-128,9	8,396	2,996
4,55	-157,6	8,882	3,037
4,61	-177,8	9,223	3,077
4,66	-191,2	9,450	3,110
4,76	-209,2	9,754	3,177
4,92	-225,5	10,029	3,283
5,08	-236,3	10,212	3,390
5,24	-244,1	10,344	3,497
5,40	-249,7	10,438	3,604
5,56	-254,6	10,521	3,711
5,72	-258,6	10,589	3,817
5,88	-262,3	10,651	3,924
6,04	-265,4	10,704	4,031
6,20	-268,0	10,748	4,138 (prec.)
6,36	-270,5	10,790	4,244

TABLA VI.28

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II). (R= 1/2) . 31,2 mgrs sal . a = 1,337 . V_{NaOH}

$C_{\text{S}} = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,000 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls

Molaridad NaOH = 0,1001; $E_{\text{A}}^{\circ} = 368,09 \text{ mV}$; $E_{\text{B}}^{\circ} = - 445,02 \text{ mV}$; $\text{pKw} = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
0,00	196,9	2,894	0,000
0,11	195,4	2,919	0,147
0,21	194,0	2,943	0,281
0,32	192,5	2,968	0,428
0,42	190,8	2,997	0,561
0,53	189,0	3,027	0,709
0,64	187,0	3,061	0,856
0,74	184,8	3,098	0,989
0,85	182,5	3,137	1,136
0,96	180,2	3,176	1,283
1,07	177,6	3,220	1,430
1,17	174,5	3,272	1,564
1,27	171,4	3,325	1,698
1,38	168,1	3,380	1,845
1,49	164,1	3,448	1,992
1,60	159,6	3,524	2,139
1,70	154,1	3,617	2,273
1,81	147,8	3,724	2,420
1,91	139,0	3,872	2,553
1,96	133,3	3,969	2,620
2,02	126,8	4,079	2,700
2,07	117,5	4,236	2,767

TABLA VI.28(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
2,12	104,4	4,457	2,834
2,18	79,3	4,881	2,914
2,23	20,2	5,880	2,981
2,29	-3,3	6,273	3,061
2,34	-12,6	6,431	3,128
2,40	-16,4	6,495	3,209
2,51	-20,7	6,568	3,356
2,61	-23,8	6,620	3,489
2,72	-26,2	6,661	3,636 (prec.)
2,82	-29,3	6,713	3,770
2,93	-33,8	6,789	3,917
3,03	-36,8	6,840	4,051

TABLA VI.29

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA

en presencia de Cu(II). (R = 1/1) . 31,2 mgrs sal . a = 1,337 . V_{NaOH}

$C_S = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,500 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 mls

Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = -445,02 \text{ mV}$; pKw = 13,74

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	195,4	2,919	0,000
0,11	194,0	2,943	0,147
0,22	192,4	2,970	0,294
0,32	190,7	2,998	0,428
0,43	188,9	3,029	0,575

TABLA VI.29(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,54	187,0	3,061	0,722
0,64	185,1	3,093	0,856
0,75	182,9	3,130	1,003
0,86	180,5	3,171	1,150
0,97	177,9	3,215	1,297
1,07	175,0	3,264	1,430
1,18	172,0	3,315	1,577
1,29	168,7	3,370	1,725
1,39	165,0	3,433	1,858
1,50	160,8	3,504	2,005
1,61	156,0	3,585	2,152
1,72	150,2	3,683	2,299
1,83	143,7	3,793	2,446
1,94	134,8	3,943	2,594
1,99	129,0	4,041	2,660
2,04	121,8	4,163	2,727
2,10	111,9	4,330	2,807
2,15	96,8	4,586	2,874
2,21	67,5	5,081	2,954
2,26	-97,7	7,869	3,021
2,32	-170,8	9,105	3,102
2,37	-190,6	9,439	3,168
2,42	-203,0	9,649	3,235
2,53	-219,3	9,925	3,382
2,64	-228,5	10,080	3,529
2,74	-236,0	10,207	3,663

TABLA VI.29(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
2,85	-241,9	10,307	3,810
2,96	-246,6	10,386	3,957
3,06	-250,6	10,454	4,091
3,16	-254,0	10,511	4,225
3,27	-257,1	10,563	4,372
3,37	-259,7	10,607	4,505 (prec.)
3,47	-262,0	10,646	4,639

TABLA VI.30

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cu(II). (R =2/1). 31,2 mgrs sal . a = 1,337 . V_{NaOH}

$C_s = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,250 \text{ mM}$; Volumen inicial = 150 ml

Molaridad NaOH = 0,1001 ; $E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	179,1	3,195	0,000
0,11	176,6	3,237	0,147
0,21	174,3	3,276	0,281
0,31	171,7	3,320	0,414
0,42	168,7	3,370	0,561
0,53	165,3	3,428	0,709
0,64	161,8	3,487	0,856
0,74	157,8	3,555	0,989
0,85	153,2	3,632	1,136
0,96	147,9	3,722	1,283
1,07	141,6	3,828	1,430

TABLA VI.30

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
1,18	134,1	3,955	1,577
1,29	125,4	4,102	1,725
1,39	114,6	4,285	1,858
1,50	101,2	4,511	2,005
1,61	84,5	4,794	2,152
1,72	62,0	5,174	2,299
1,82	24,5	5,808	2,433
1,88	-0,6	6,228	2,513
1,93	-20,4	6,562	2,580
1,99	-36,8	6,840	2,660
2,04	-51,7	7,092	2,727
2,10	-67,3	7,355	2,807
2,15	-86,7	7,683	2,874
2,21	-120,0	8,246	2,954
2,27	-164,1	8,991	3,035
2,32	-186,8	9,375	3,102
2,37	-200,1	9,600	3,168
2,42	-209,8	9,764	3,235
2,53	-222,9	9,985	3,382
2,64	-231,5	10,131	3,529
2,74	-238,4	10,247	3,663
2,85	-243,7	10,337	3,810
2,96	-248,3	10,415	3,957
3,06	-252,1	10,479	4,091
3,17	-255,4	10,535	4,238
3,28	-258,3	10,584	4,385 (prec.)
3,39	-260,9	10,628	4,532

TABLA VI.31

3,4-TDTA/Cu 1/2 ; C(3,4-TDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,4881	1,0834	1,0809	- 0,0025
2,5250	1,0891	1,0873	- 0,0019
2,5671	1,0975	1,0949	- 0,0026
2,6179	1,0951	1,1045	0,0094
2,6648	1,1121	1,1140	0,0018
2,7148	1,1249	1,1254	0,0005
2,7770	1,1383	1,1386	0,0003
2,8440	1,1565	1,1547	- 0,0018
2,9176	1,1774	1,1734	- 0,0040
3,0047	1,1991	1,1968	- 0,0023
3,0982	1,2300	1,2231	- 0,0070
3,2136	1,2624	1,2562	- 0,0062
3,3509	1,3015	1,2952	- 0,0063
3,5267	1,3485	1,3418	- 0,0067
3,7767	1,3993	1,3968	- 0,0026
4,1683	1,4495	1,4522	0,0028
4,7403	1,4789	1,4862	0,0073
5,5773	1,4980	1,4979	- 0,0000

TABLA VI.32

3,4-TDTA/Cu 1/1 ; C(3,4-TDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,5114	2,0536	2,0852	0,0317
2,5432	2,1006	2,1045	0,0039
2,5801	2,1411	2,1264	- 0,0147
2,6221	2,1747	2,1510	- 0,0237
2,6741	2,1888	2,1811	- 0,0076

TABLA VI.32(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,7279	2,2173	2,2122	- 0,0052
2,7834	2,2510	2,2443	- 0,0067
2,8456	2,2869	2,2807	- 0,0062
2,9231	2,3220	2,3266	0,0046
3,0073	2,3717	2,3773	0,0056
3,1001	2,4308	2,4338	0,0030
3,2114	2,4957	2,5015	0,0059
3,3515	2,5758	2,5845	0,0087
3,5254	2,6664	2,6792	0,0128
3,7636	2,7710	2,7866	0,0156
4,1759	2,8803	2,9053	0,0250
5,0887	2,9597	2,9874	0,0277
8,67117	2,9934	3,0000	0,0067

TABLA VI.33

3,4-TDTA/Cu 2/1 ; C(3,4-TDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,8291	1,9762	1,9581	- 0,0181
2,8641	2,0217	2,0086	- 0,0131
2,9407	2,1223	2,1233	0,0010
3,0222	2,2460	2,2505	0,0045
3,1136	2,3893	2,3982	0,0089
3,2167	2,5551	2,5683	0,0131
3,3263	2,7387	2,7497	0,0110
3,4560	2,9488	2,9602	0,0114
3,5973	3,1826	3,1785	- 0,0041
3,7740	3,4240	3,4287	0,0047
3,9944	3,7067	3,7019	- 0,0047

TABLA VI.33(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
4,2688	3,9978	3,9912	- 0,0067
4,6274	4,3212	4,3162	- 0,0050
5,0637	4,6566	4,6413	- 0,0152
5,7941	4,9939	4,9616	- 0,0322
6,7222	5,3477	5,3045	- 0,0432
7,3443	5,6941	5,6565	- 0,0376
7,9207	5,9238	5,8787	- 0,0452
8,3856	5,9998	5,9548	- 0,0450
9,0973	6,0632	5,9909	- 0,0724

TABLA VI.34

3,4-TDTA/Cu $1/2$; C(3,4-TDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,6734	1,1523	1,1081	- 0,0443
2,6866	1,1379	1,1183	- 0,0196
2,7387	1,1300	1,1297	- 0,0003
2,7878	1,1372	1,1410	0,0039
2,8438	1,1428	1,1546	0,0117
2,9082	1,1480	1,1709	0,0229
2,9752	1,1666	1,1887	0,0221
3,0523	1,1906	1,2100	0,0194
3,1355	1,2129	1,2337	0,0208
3,2337	1,2384	1,2620	0,0236
3,3448	1,2785	1,2935	0,0150
3,4861	1,3148	1,3315	0,0167
3,6589	1,3603	1,3728	0,0125
3,9108	1,4111	1,4198	0,0087
4,4345	1,4670	1,4729	0,0059
5,3130	1,4973	1,4962	- 0,0011

TABLA VI.35

3,4-TDTA/Cu 1/2 ; C(3,4-TDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,9268	1,1836	1,1756	- 0,0080
2,9752	1,2004	1,1886	- 0,0117
3,0287	1,2189	1,2034	- 0,0156
3,0923	1,2390	1,2213	- 0,0177
3,1678	1,2506	1,2429	- 0,0077
3,2501	1,2803	1,2666	- 0,0137
3,3543	1,2936	1,2961	0,0026
3,4772	1,3309	1,3292	- 0,0017
3,6457	1,3631	1,3699	0,0067
3,9005	1,4020	1,4182	0,0162
4,1065	1,4273	1,4457	0,0184
4,4850	1,4479	1,4758	0,0278
5,9082	1,4894	1,4990	0,0096
6,4627	1,5619	1,4997	- 0,0621

TABLA VI.36

3,4-TDTA/Cu 1/1 ; C(3,4-TDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,6654	2,1605	2,1647	0,0041
2,7074	2,1930	2,1903	- 0,0028
2,7544	2,2154	2,2189	0,0034
2,8030	2,2451	2,2483	0,0032
2,8566	2,2842	2,2809	- 0,0033
2,9170	2,3182	2,3178	- 0,0004
2,9841	2,3654	2,3591	- 0,0064
3,0615	2,4095	2,4069	- 0,0026
3,1487	2,4641	2,4610	- 0,0032

TABLA VI.36(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
3,2494	2,5293	2,5226	- 0,0068
3,3738	2,6009	2,5959	- 0,0049
3,5370	2,6797	2,6843	0,0046
3,7490	2,7788	2,7804	0,0017
4,1267	2,8863	2,8950	0,0087
4,5547	2,9516	2,9581	0,0065
5,8025	2,9979	2,9975	- 0,0004
9,0144	3,0437	3,0000	- 0,0437

TABLA VI.37

3,4-TDTA/Cu 1/1 ; C(3,4-TDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,9395	2,2992	2,3207	0,0214
2,9855	2,3647	2,3504	- 0,0143
3,0397	2,4044	2,3855	- 0,0189
3,0992	2,4525	2,4237	- 0,0288
3,1720	2,5014	2,4700	- 0,0315
3,2599	2,5352	2,5248	- 0,0103
3,3618	2,5986	2,5860	- 0,0125
3,4909	2,6543	2,6584	0,0040
3,6657	2,7324	2,7442	0,0118
3,9222	2,8316	2,8409	0,0094
4,1401	2,8696	2,8975	0,0279
4,5609	2,9253	2,9585	0,0332
7,8477	3,0138	3,0000	- 0,0138

TABLA VI.38
 3,4-TDTA/Cu 2/1 ; C(3,4-TDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,9673	2,1566	2,1640	0,0074
3,0332	2,2837	2,2681	- 0,0156
3,1111	2,4095	2,3940	- 0,0155
3,1991	2,5538	2,5391	- 0,0147
3,3076	2,7018	2,7188	0,0169
3,4246	2,9092	2,9099	0,0007
3,5688	3,1226	3,1357	0,0131
3,7437	3,3827	3,3878	0,0051
3,9677	3,6626	3,6710	0,0085
4,2697	3,9801	3,9921	0,0120
4,6768	4,3406	4,3573	0,0166
5,2429	4,7364	4,7447	0,0083
6,3586	5,1526	5,1406	- 0,0120
7,1599	5,5785	5,5543	- 0,0242
7,7752	5,8570	5,8381	- 0,0189
8,3990	5,9833	5,9561	- 0,0271
9,2256	6,0897	5,9932	- 0,0966

TABLA VI.39
 3,4-TDTA/Cu 2/1 ; C(3,4-TDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,1987	2,5312	2,5383	0,0071
3,2769	2,6776	2,6680	- 0,0095
3,3688	2,8370	2,8193	- 0,0177
3,4826	3,0305	3,0023	- 0,0282
3,6254	3,2219	3,2201	- 0,0018
3,8192	3,4671	3,4882	0,0211

TABLA VI.39(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
4,0910	3,7706	3,8092	0,0386
4,4987	4,1321	4,2048	0,0727
5,1606	4,6192	4,6992	0,0804
6,2187	5,0207	5,0910	0,0703
6,8306	5,3121	5,3633	0,0512
7,3462	5,6041	5,6575	0,0534
8,2371	5,8865	5,9376	0,0511
9,3664	6,0210	5,9951	- 0,0259
9,7552	6,0388	5,9980	- 0,0408
10,1220	6,0660	5,9991	- 0,0668
10,3282	6,0280	5,9995	- 0,0286
10,4702	5,9747	5,9996	0,0249

TABLA VI.40

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA .

82,1 mgrs ácido ; $C_a = 1,121 \cdot 10^{-3}$ M ; $V_o = 200$ mls.

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = -445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,446 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
0,00	202,1	2,806	0,000	2,605
0,21	200,6	2,831	0,094	2,589
0,43	199,1	2,856	0,192	2,564
0,65	197,5	2,883	0,290	2,540
0,86	195,9	2,911	0,384	2,515
1,08	194,1	2,941	0,482	2,490
1,30	192,3	2,971	0,580	2,461
1,51	190,2	3,007	0,674	2,441
1,73	188,1	3,042	0,772	2,412
1,95	185,8	3,081	0,871	2,382
2,16	183,4	3,122	0,964	2,354
2,38	180,7	3,167	1,063	2,324
2,60	177,7	3,218	1,161	2,292
2,82	174,4	3,274	1,259	2,260
3,03	170,7	3,336	1,353	2,230
3,25	166,5	3,407	1,451	2,194
3,46	161,7	3,489	1,545	2,161
3,68	156,0	3,585	1,643	2,121
3,89	149,6	3,693	1,737	2,079
4,11	141,5	3,830	1,835	2,030
4,32	132,1	3,989	1,929	1,978

TABLA VI.40(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a	\bar{n}
4,54	121,4	4,170	2,027	1,911
4,76	110,9	4,347	2,125	1,834
4,97	101,4	4,508	2,219	1,753
5,19	92,9	4,652	2,317	1,662
5,40	85,5	4,777	2,411	1,574
5,62	78,8	4,890	2,509	1,479
5,84	72,5	4,996	2,607	1,383
6,06	66,7	5,094	2,706	1,287
6,27	61,2	5,187	2,799	1,195
6,49	55,8	5,279	2,898	1,097
6,71	50,6	5,367	2,996	1,000
6,92	45,2	5,458	3,090	0,907
7,13	39,8	5,549	3,183	0,814
7,35	34,1	5,645	3,282	0,716
7,56	28,1	5,747	3,375	0,623
7,78	21,5	5,858	3,474	0,525
8,00	14,2	5,982	3,572	0,427
8,21	5,4	6,131	3,666	0,334
8,43	-5,7	6,314	3,763	0,236
8,59	-17,0	6,505	3,835	0,163
8,70	-27,6	6,684	3,884	0,116
8,81	-43,9	6,960	3,933	0,068
8,86	-57,5	7,190	3,955	0,045
8,91	-83,5	7,629	3,978	0,023
8,96	-137,5	8,539	4,000	0,006

TABLA VI.40(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a	\bar{n}
9,02	-167,2	9,044	4,027	—
9,07	-182,9	9,306	4,049	—
9,13	-194,2	9,500	4,076	—
9,25	-209,2	9,754	4,130	—
9,46	-226,8	10,051	4,223	—
9,67	-237,3	10,229	4,317	—
9,89	-245,0	10,359	4,415	—
10,11	-250,7	10,455	4,513	—
10,32	-255,3	10,533	4,607	—
10,54	-259,4	10,602	4,705	—
10,74	-262,6	10,656	4,795	—
10,94	-265,6	10,707	4,884	—
11,14	-268,4	10,754	4,973	—
11,35	-270,7	10,793	5,067	—
11,56	-272,4	10,822	5,161	—

TABLA VI.40'

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de HCl.

77,6 mgrs ácido ; $C_a = 1,060 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $V_o = 200 \text{ mls}$.

Molaridad HCl = 0,1006 M ; $E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = - 445,02 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,475 \cdot V_{HCl}$

V_{HCl}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	203,4	2,784	0,000
1,49	210,9	2,657	0,707
2,98	218,6	2,527	1,415
4,49	224,0	2,436	2,131
6,01	228,3	2,363	2,853
7,51	232,0	2,300	3,565
9,00	235,4	2,243	4,273
10,00	237,3	2,211	4,747
11,50	240,4	2,158	5,459
12,99	242,6	2,121	6,166
14,50	244,8	2,084	6,883
16,02	246,7	2,052	7,605
17,49	248,5	2,021	8,302
19,01	250,1	1,994	9,024
20,00	251,1	1,977	10,206
21,50	252,6	1,952	10,206
23,00	254,1	1,927	10,918
24,51	255,4	1,905	11,635
26,04	256,7	1,883	12,361
27,52	257,8	1,864	13,064
29,00	258,9	1,846	13,766
30,00	259,5	1,835	14,241

TABLA VI.40' (cont.)

V_{HCl}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
31,49	260,6	1,817	14,948
33,00	261,6	1,800	15,665
34,52	262,5	1,785	16,387
35,99	263,3	1,771	17,084
37,52	264,1	1,758	17,811
39,01	264,9	1,744	18,518
40,00	265,3	1,737	18,988
41,49	266,1	1,724	19,695
43,00	266,7	1,714	20,412
44,49	267,3	1,704	21,119
46,00	268,0	1,692	21,836
47,54	268,6	1,682	22,567
49,01	269,1	1,673	23,265
50,00	269,5	1,666	23,735
51,49	270,1	1,656	24,442
53,00	270,6	1,648	25,159
54,50	271,2	1,639	25,871
56,02	271,7	1,629	26,593
57,50	272,2	1,621	27,295
59,01	272,7	1,612	28,012
60,00	273,0	1,607	28,482

TABLA VI.41

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/1). 36,6 mgrs ácido. $C_a = 0,500$ mM; $C_{Cu} = 0,500$ mM; $V_o = 200$ mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^O = 368,09$ mV ; $E_B^O = - 445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 1,001 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	195,0	2,926	0,000
0,16	193,4	2,953	0,160
0,33	191,8	2,980	0,330
0,49	190,1	3,009	0,491
0,65	188,3	3,039	0,651
0,82	186,4	3,071	0,821
0,98	184,3	3,107	0,981
1,15	182,0	3,145	1,152
1,31	179,6	3,186	1,312
1,47	177,0	3,230	1,472
1,64	174,1	3,279	1,642
1,80	171,0	3,331	1,802
1,96	167,4	3,392	1,963
2,12	163,6	3,457	2,123
2,28	159,0	3,534	2,283
2,44	154,2	3,615	2,443
2,60	148,5	3,712	2,604
2,76	142,2	3,818	2,764
2,92	135,2	3,937	2,924
3,08	127,5	4,067	3,084
3,24	119,3	4,205	3,244

TABLA VI.41 (cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
3,40	110,1	4,361	3,405
3,56	99,6	4,538	3,565
3,72	85,8	4,772	3,726
3,88	63,7	5,145	3,885
3,94	51,7	5,348	3,945
4,00	33,5	5,656	4,006
4,05	-61,4	7,256	4,056
4,10	-97,3	7,862	4,106
4,16	-117,2	8,199	4,166
4,26	-132,6	8,459	4,266
4,42	-143,6	8,645	4,426
4,59	-151,4	8,777	4,596
4,75	-157,5	8,800	4,757
4,91	-162,5	8,964	4,917
5,07	-167,3	9,046	5,077
5,23	-172,0	9,125	5,237
5,39	-176,3	9,198	5,397 (prec.)
5,55	-181,0	9,277	5,558

TABLA VI.42

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/2). 36,6 mgrs ácido. $C = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,000 \text{ mM}$; $V_{\text{O}} = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_{\text{A}}^{\text{O}} = 368,09 \text{ mV}$; $E_{\text{B}}^{\text{O}} = -445,02 \text{ mV}$;

$\text{pKw} = 13,74$; $a = 1,001 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
0,00	197,1	2,890	0,000
0,16	195,7	2,914	0,160
0,32	194,2	2,938	0,320
0,48	192,8	2,963	0,481
0,64	191,2	2,990	0,641
0,84	189,1	3,025	0,841
1,01	187,4	3,054	1,011
1,17	185,4	3,088	1,172
1,33	183,3	3,124	1,332
1,49	181,1	3,161	1,492
1,65	178,7	3,201	1,652
1,81	176,1	3,245	1,812
1,96	173,3	3,293	1,963
2,13	170,1	3,347	2,133
2,29	166,5	3,407	2,293
2,45	162,9	3,468	2,453
2,61	158,5	3,543	2,614
2,77	153,6	3,626	2,774
2,93	147,0	3,722	2,934
3,09	141,3	3,833	3,094
3,25	134,0	3,957	3,255

TABLA VI.42 (cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,41	124,8	4,112	3,415
3,57	113,1	4,310	3,575
3,73	97,0	4,582	3,735
3,89	65,9	5,108	3,895
3,94	39,2	5,559	3,945
3,99	-3,6	6,278	3,996
4,04	-15,8	6,485	4,046
4,10	-23,6	6,617	4,106
4,26	-30,9	6,746	4,266
4,42	-36,8	6,840	4,426
4,57	-40,6	6,904	4,576 (prec.)
4,73	-44,8	6,975	4,737
4,89	-49,2	7,049	4,897
5,05	-54,7	7,142	5,057
5,21	-63,3	7,288	5,217
5,37	-68,7	7,548	5,377

TABLA VI.43

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 2/1). 36,6 mgrs ácido. $C_a = 0,500 \text{ mM}$; $C_{Cu} = 0,250 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^o = - 445,02 \text{ mV}$;

$pK_w = 13,74$; $a = 1,001 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	191,2	2,990	0,000
0,16	189,7	3,015	0,160
0,32	187,8	3,047	0,320
0,48	185,7	3,083	0,481
0,64	183,4	3,122	0,641
0,79	181,1	3,161	0,791
0,95	178,4	3,206	0,951
1,11	175,6	3,254	1,112
1,27	172,3	3,310	1,272
1,43	168,7	3,370	1,432
1,59	164,6	3,440	1,592
1,75	160,2	3,514	1,752
1,91	154,8	3,605	1,913
2,07	148,2	3,717	2,073
2,23	140,2	3,852	2,233
2,39	130,6	4,014	2,393
2,55	120,8	4,180	2,554
2,70	110,1	4,361	2,704
2,86	97,2	4,579	2,864
3,02	83,5	4,810	3,024
3,18	70,1	5,037	3,184
3,35	56,2	5,272	3,355

TABLA VI.43(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
3,51	41,5	5,520	3,515
3,66	24,7	5,804	3,665
3,77	10,1	6,051	3,775
3,88	-12,0	6,420	3,885
3,93	-32,9	6,774	3,935
3,98	-94,9	7,822	3,986
4,04	-140,9	8,599	4,046
4,10	-151,6	8,780	4,106
4,26	-165,8	9,020	4,266
4,42	-175,4	9,182	4,426
4,58	-183,5	9,319	4,586
4,74	-191,7	9,458	4,747
4,91	-202,8	9,639	4,917 (prec.)
5,07	-214,6	9,845	5,077
5,23	-224,9	10,019	5,237
5,38	-233,6	10,166	5,387

TABLA VI.44

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II)
 (R = 1/2). 109,8 mgrs ácido; $C_a = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 3,000 \text{ mM}$; $V_o = 200 \text{ mls}$
 Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^o = -445,02 \text{ mV}$;
 $pK_w = 13,74$; $a = 0,334 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	221,3	2,481	0,000
0,21	220,7	2,491	0,070
0,41	220,0	2,503	0,137
0,63	219,3	2,515	0,210
0,85	218,7	2,525	0,284
1,07	218,0	2,537	0,375
1,28	217,3	2,549	0,427
1,50	216,6	2,561	0,501
1,71	215,9	2,572	0,571
1,92	215,1	2,586	0,641
2,14	214,3	2,600	0,714
2,36	213,5	2,613	0,788
2,57	212,7	2,627	0,858
2,78	211,9	2,640	0,928
3,00	211,0	2,655	1,001
3,21	210,0	2,672	1,071
3,43	209,1	2,687	1,145
3,64	208,2	2,703	1,215
3,86	207,2	2,720	1,288
4,08	206,2	2,736	1,362
4,29	205,2	2,753	1,432

TABLA VI.44(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,50	204,2	2,770	1,502
4,71	203,1	2,789	1,572
4,93	201,9	2,809	1,646
5,15	200,8	2,828	1,719
5,36	199,6	2,848	1,789
5,58	198,3	2,870	1,863
5,80	197,0	2,892	1,936
6,01	195,6	2,916	2,006
6,22	194,1	2,941	2,076
6,44	192,7	2,965	2,150
6,65	191,2	2,990	2,220
6,87	189,6	3,017	2,293
7,08	187,8	3,047	2,363
7,30	186,0	3,078	2,437
7,51	184,2	3,108	2,507
7,72	182,3	3,140	2,577
7,94	180,2	3,176	2,650
8,16	178,0	3,213	2,724
8,38	175,6	3,254	2,797
8,59	173,0	3,298	2,867
8,81	170,4	3,342	2,941
9,02	167,6	3,389	3,011
9,24	164,9	3,435	3,084
9,46	161,2	3,497	3,158
9,66	157,5	3,560	3,225

TABLA VI.44(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
9,87	153,9	3,620	3,295
10,09	149,8	3,690	3,368
10,30	145,2	3,768	3,438
10,50	140,6	3,845	3,505
10,70	135,2	3,937	3,572
10,91	129,1	4,040	3,642
11,12	121,4	4,170	3,712
11,33	112,1	4,327	3,782
11,55	99,3	4,534	3,855
11,76	77,7	4,909	3,926
11,87	57,5	5,250	3,962
11,93	40,1	5,544	3,982
11,99	19,8	5,887	4,002
12,04	6,9	6,105	4,019
12,09	-0,5	6,226	4,036
12,21	-6,6	6,329	4,076
12,42	-12,4	6,427	4,146
12,62	-16,2	6,491	4,213
12,83	-18,7	6,534	4,283(prec.)
13,04	-20,9	6,571	4,353

TABLA VI.45

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTÁ en presencia de Cu(II)

(R = 1/1). 109,8 mgrs ácido. $C_a = 1,500$ mM; $C_{Cu} = 1,500$ mM; $V_o = 200$ mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = - 445,02$ mV ;

pKw = 13,74 ; $a = 0,334 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	218,7	2,525	0,000
0,21	218,1	2,535	0,070
0,41	217,3	2,549	0,137
0,62	216,5	2,562	0,207
0,83	215,7	2,576	0,277
1,04	214,9	2,589	0,347
1,26	214,1	2,603	0,421
1,47	213,2	2,618	0,491
1,69	212,3	2,633	0,564
1,90	211,4	2,649	0,634
2,12	210,5	2,664	0,708
2,34	209,5	2,681	0,781
2,55	208,4	2,699	0,851
2,76	207,5	2,714	0,921
2,98	206,4	2,733	0,995
3,19	205,3	2,752	1,065
3,41	204,2	2,770	1,138
3,62	203,0	2,791	1,208
3,84	201,8	2,811	1,282
4,06	200,6	2,831	1,355
4,27	199,3	2,853	1,425

TABLA VI.45(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,49	197,9	2,877	1,499
4,71	196,5	2,900	1,572
4,92	195,0	2,926	1,642
5,14	193,4	2,953	1,716
5,36	191,8	2,980	1,789
5,57	190,1	3,009	1,859
5,79	188,2	3,041	1,933
6,01	186,3	3,073	2,006
6,22	184,3	3,107	2,076
6,44	182,2	3,142	2,150
6,66	179,9	3,181	2,223
6,88	177,4	3,223	2,297
7,09	174,8	3,267	2,367
7,31	172,0	3,315	2,440
7,53	169,1	3,364	2,514
7,75	166,0	3,416	2,587
7,97	162,6	3,473	2,660
8,18	159,1	3,533	2,731
8,40	155,5	3,593	2,804
8,61	151,6	3,659	2,874
8,83	147,7	3,725	2,947
9,05	143,7	3,793	3,021
9,26	139,6	3,862	3,091
9,48	135,5	3,931	3,164
9,70	131,2	4,004	3,238

TABLA VI.45(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
9,92	126,9	4,077	3,311
10,13	122,3	4,155	3,381
10,35	112,1	4,327	3,525
10,78	106,1	4,428	3,598
10,99	99,6	4,538	3,669
11,21	91,0	4,684	3,742
11,42	79,9	4,871	3,812
11,64	62,7	5,162	3,885
11,86	25,2	5,796	3,959
11,91	3,0	6,171	3,976
11,96	-53,4	7,120	3,992
12,01	-98,9	7,889	4,009
12,07	-110,2	8,080	4,029
12,28	-127,0	8,364	4,099
12,50	-137,2	8,537	4,173
12,71	-143,6	8,645	4,243
12,92	-148,3	8,724	4,313(prec.)
13,14	-152,1	8,789	4,386
13,36	-155,6	8,848	4,460
13,56	-158,2	8,892	4,526
13,77	-160,9	8,937	4,597

TABLA VI.46

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II)

(R= 2/1). 109,8 mgrs ácido. $C_a = 1,500$ mM; $C_{Cu} = 0,750$ mM; $V_o = 200$ mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = - 445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,334 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	214,5	2,596	0,000
0,21	213,6	2,611	0,070
0,43	212,7	2,627	0,143
0,65	211,8	2,642	0,217
0,86	210,9	2,657	0,287
1,07	210,0	2,672	0,357
1,29	209,0	2,689	0,431
1,50	208,0	2,706	0,501
1,72	206,9	2,725	0,574
1,94	205,8	2,743	0,648
2,16	204,7	2,762	0,721
2,36	203,5	2,782	0,788
2,58	202,3	2,802	0,861
2,79	201,0	2,824	0,931
3,00	199,7	2,846	1,001
3,22	198,2	2,872	1,075
3,44	196,8	2,895	1,148
3,66	195,2	2,922	1,222
3,87	193,6	2,949	1,292
4,09	191,9	2,978	1,365
4,30	190,1	3,009	1,435

TABLA VI.46(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,51	188,2	3,041	1,505
4,73	186,1	3,076	1,579
4,95	183,9	3,113	1,652
5,17	181,5	3,154	1,753
5,39	178,9	3,198	1,799
5,61	176,2	3,244	1,873
5,82	173,2	3,294	1,943
6,03	170,0	3,348	2,013
6,25	166,4	3,409	2,086
6,47	162,5	3,475	2,160
6,69	158,2	3,548	2,233
6,89	153,8	3,622	2,300
7,11	148,8	3,707	2,373
7,32	143,6	3,795	2,443
7,53	138,2	3,886	2,514
7,75	132,4	3,984	2,587
7,96	126,7	4,080	2,657
8,17	120,5	4,185	2,727
8,39	114,0	4,295	2,801
8,61	107,1	4,412	2,874
8,83	100,1	4,530	2,947
9,04	92,8	4,653	3,018
9,26	85,5	4,777	3,091
9,47	78,6	4,893	3,161
9,69	71,4	5,015	3,235

TABLA VI.46(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
9,81	64,4	5,133	3,275
10,11	58,0	5,241	3,375
10,32	51,0	5,360	3,445
10,54	43,6	5,485	3,518
10,75	35,9	5,615	3,588
10,96	28,0	5,749	3,659
11,17	18,5	5,909	3,729
11,38	7,8	6,090	3,799
11,60	-7,4	6,343	3,872
11,75	-26,0	6,657	3,922
11,81	-34,6	6,802	3,942
11,86	-48,5	7,038	3,959
11,91	-72,0	7,435	3,976
11,96	-106,3	8,014	3,992
12,01	-134,5	8,491	4,009
12,07	-148,1	8,721	4,029
12,17	-159,1	8,907	4,062
12,38	-166,8	9,037	4,133
12,59	-170,8	9,105	4,203
12,80	-174,3	9,164	4,273
13,02	-177,2	9,213	4,346
13,23	-180,2	9,264	4,416(prec.)
13,45	-182,5	9,302	4,490
13,66	-185,0	9,345	4,560

TABLA VI.47

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II).

(R= 1/2). 73,3 mgrs ácido; $C_a = 1,000$ mM; $C_{Cu} = 2,000$ mM; $V_o = 200$ mls.

Molaridad NaOH = 0,1001 M; $E_A^o = 368,09$ mV ; $E_B^o = - 445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,501$. V_{NaOH}

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	213,5	2,613	0,000
0,21	212,6	2,628	0,105
0,42	211,6	2,645	0,210
0,64	210,5	2,664	0,320
0,85	209,5	2,681	0,426
1,06	208,5	2,698	0,531
1,28	207,3	2,718	0,641
1,50	206,1	2,738	0,751
1,71	204,9	2,758	0,856
1,93	203,6	2,780	0,966
2,13	202,4	2,801	1,066
2,34	201,1	2,823	1,172
2,56	199,6	2,848	1,282
2,78	198,1	2,873	1,392
2,99	196,6	2,899	1,497
3,21	194,9	2,927	1,607
3,41	193,3	2,954	1,707
3,62	191,6	2,983	1,813
3,83	189,6	3,017	1,918
4,05	187,6	3,051	2,028
4,26	185,5	3,086	2,133
4,48	183,2	3,125	2,243

TABLA VI.47(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,70	180,6	3,169	2,353
4,91	177,9	3,215	2,458
5,13	175,1	3,262	2,569
5,34	172,0	3,315	2,674
5,56	168,6	3,372	2,784
5,77	164,8	3,436	2,889
5,99	160,8	3,504	2,999
6,21	156,4	3,578	3,109
6,42	151,4	3,663	3,215
6,64	145,7	3,759	3,325
6,85	139,1	3,871	3,430
7,07	131,5	3,992	3,540
7,28	122,6	4,150	3,645
7,50	110,8	4,349	3,755
7,71	93,3	4,645	3,861
7,88	69,8	5,042	3,946
7,93	54,7	5,297	3,971
7,99	29,6	5,722	4,001
8,04	6,3	6,115	4,026
8,09	-3,8	6,282	4,051
8,20	-12,5	6,429	4,106
8,42	-21,4	6,579	4,216
8,63	-25,0	6,640	4,321
8,85	-27,7	6,686	4,431
9,06	-30,1	6,726	4,536 (prec.)
9,27	-32,6	6,769	4,642
9,49	-34,8	6,806	4,752

TABLA VI.48

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II).

(R = 1/1). 73,2 mgrs ácido ; $C_a = 1,000$ mM ; $C_{Cu} = 1,000$ mM; $V_o = 200$ mls.

Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^o = 368,09$ mV; $E_B^o = - 445,02$ mV ;

$pK_w = 13,74$; $a = 0,501 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	211,1	2,654	0,000
0,22	210,0	2,672	0,102
0,44	209,1	2,687	0,220
0,66	207,9	2,708	0,330
0,88	206,8	2,726	0,441
1,10	204,9	2,758	0,551
1,32	203,8	2,777	0,661
1,54	202,5	2,799	0,771
1,75	201,1	2,823	0,876
1,97	199,6	2,848	0,986
2,19	198,0	2,875	1,097
2,40	196,3	2,404	1,202
2,61	194,6	2,933	1,307
2,83	192,6	2,966	1,417
3,05	190,7	2,998	1,527
3,26	188,6	3,034	1,632
3,48	186,4	3,071	1,742
3,70	183,8	3,115	1,853
3,91	181,4	3,156	1,958
4,02	178,7	3,201	2,013
4,34	175,7	3,252	2,173
4,55	172,4	3,308	2,278

TABLA VI.48(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,76	168,9	3,367	2,383
4,97	164,9	3,435	2,489
5,18	160,8	3,504	2,594
5,40	156,0	3,585	2,704
5,61	150,9	3,671	2,809
5,83	145,4	3,764	2,919
6,05	139,8	3,859	3,029
6,27	133,9	3,959	3,139
6,49	127,8	4,062	3,250
6,71	121,4	4,170	3,360
6,92	114,3	4,290	3,465
7,14	106,3	4,425	3,575
7,36	96,6	4,589	3,685
7,58	83,6	4,809	3,795
7,79	61,7	5,179	3,901
7,91	38,2	5,576	3,961
7,96	15,5	5,960	3,986
8,01	-58,6	7,208	4,011
8,06	-93,6	7,800	4,036
8,18	-114,9	8,160	4,096
8,39	-133,2	8,469	4,201
8,61	-143,4	8,642	4,311
8,83	-150,2	8,757	4,421
9,04	-155,1	8,839	4,526
9,26	-159,4	8,912	4,637

TABLA VI.48(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
9,47	-163,1	8,975	4,742
9,69	-166,4	9,030	4,852 (prec.)
9,91	-169,7	9,086	4,962

TABLA VI.49

Valoración potenciométrica del ácido m-FDTA en presencia de Cu(II).

(R = 2/1). 73,2 mgrs ácido. $C = 1,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,500 \text{ mM}$; $V_0 = 200 \text{ mls.}$
 Molaridad NaOH = 0,1001 M ; $E_A^0 = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^0 = -445,02 \text{ mV}$;
 $pK_w = 13,74$; $a = 0,501 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	207,2	2,720	0,000
0,22	206,1	2,738	0,110
0,44	204,8	2,760	0,220
0,66	203,3	2,785	0,330
0,87	201,9	2,809	0,436
1,09	200,4	2,834	0,546
1,31	198,8	2,862	0,656
1,52	197,1	2,890	0,761
1,74	195,4	2,919	0,871
1,95	193,4	2,953	0,976
2,16	191,3	2,988	1,082
2,36	189,4	3,020	1,182
2,58	186,9	3,063	1,292
2,79	184,4	3,105	1,398

TABLA VI.49(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a
3,01	181,7	3,151	1,507
3,23	178,7	3,201	1,617
3,45	175,4	3,257	1,727
3,66	171,7	3,320	1,833
3,88	167,5	3,391	1,943
4,10	162,3	3,470	2,053
4,31	157,4	3,561	2,158
4,53	151,3	3,664	2,268
4,75	144,6	3,778	2,378
4,97	137,1	3,904	2,489
5,18	129,2	4,038	2,594
5,39	120,6	4,183	2,699
5,61	111,5	4,337	2,809
5,83	101,9	4,499	2,919
6,05	91,7	4,672	3,029
6,26	82,1	4,834	3,134
6,47	72,2	5,001	3,240
6,67	62,0	5,174	3,340
6,89	51,4	5,353	3,450
7,11	40,6	5,536	3,560
7,33	28,5	5,740	3,670
7,54	14,7	5,973	3,775
7,75	-5,8	6,316	3,881
7,86	-22,9	6,605	3,936
7,91	-36,1	6,828	3,961

TABLA VI.49(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
7,96	-60,6	7,242	3,986
8,01	-114,2	8,148	4,011
8,07	-141,4	8,608	4,041
8,19	-155,8	8,851	4,101
8,39	-166,4	9,030	4,201
8,61	-173,0	9,142	4,311
8,83	-178,1	9,228	4,421
9,05	-182,3	9,299	4,531
9,26	-186,7	9,373	4,637 (prec.)
9,48	-190,9	9,444	4,747

TABLA VI.40
 Acido m-FDTA^a (0,1 M en KCl)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8060	1,3944	1,3809	- 0,0135
2,8314	1,4104	1,4052	- 0,0053
2,8567	1,4353	1,4289	- 0,0064
2,8838	1,4598	1,4538	- 0,0060
2,9108	1,4841	1,4780	- 0,0061
2,9413	1,5090	1,5045	- 0,0045
2,9717	1,5388	1,5303	- 0,0085
3,0072	1,5582	1,5593	0,0011
3,0427	1,5880	1,5872	- 0,0007
3,0816	1,6172	1,6166	- 0,0006
3,1221	1,6450	1,6458	0,0007
3,1678	1,6760	1,6770	0,0009
3,2185	1,7072	1,7096	0,0023
3,2743	1,7401	1,7430	0,0029
3,3368	1,7698	1,7778	0,0080
3,4078	1,8055	1,8139	0,0084
3,4890	1,8392	1,8513	0,0122
3,5853	1,8791	1,8913	0,0123
3,6935	1,9210	1,9318	0,0108
3,8304	1,9695	1,9788	0,0093
3,9893	2,0222	2,0315	0,0093
4,1702	2,0886	2,0953	0,0067
4,3477	2,1662	2,1689	0,0027
4,5083	2,2473	2,2504	0,0030
4,6520	2,3376	2,3385	0,0009
4,7771	2,4263	2,4285	0,0022
4,8904	2,5210	2,5206	- 0,0004
4,9969	2,6167	2,6159	- 0,0007

TABLA VI.40_a (cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
5,0949	2,7130	2,7102	- 0,0029
5,1879	2,8054	2,8041	- 0,0013
5,2792	2,9025	2,8992	- 0,0033
5,3671	2,9998	2,9922	- 0,0076
5,4504	3,0920	3,0881	- 0,0041
5,5497	3,1860	3,1837	- 0,0023
5,6460	3,2837	3,2805	- 0,0032
5,7474	3,3770	3,3771	0,0001
5,8590	3,4749	3,4752	0,0003
5,9824	3,5728	3,5722	- 0,0006
6,1312	3,6662	3,6717	0,0055
6,3188	3,7642	3,7707	0,0065
6,5098	3,8355	3,8444	0,0090
6,6890	3,8844	3,8935	0,0090
6,9646	3,9334	3,9417	0,0083
7,1945	3,9555	3,9651	0,0095
7,6340	3,9773	3,9871	0,0098
8,5469	3,9937	3,9984	0,0046
9,0489	4,0059	3,9995	- 0,0065

TABLA VI.50

m-FDTA/Cu 1/2 ; C(m-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,6128	1,2195	1,2228	0,0033
2,6280	1,2313	1,2306	- 0,0007
2,6449	1,2400	1,2393	- 0,0007
2,6635	1,2487	1,2490	0,0003
2,6804	1,2608	1,2578	- 0,0030

TABLA VI.50(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,6973	1,2744	1,2666	- 0,0078
2,7176	1,2844	1,2773	- 0,0072
2,7379	1,2965	1,2880	- 0,0085
2,7582	1,3079	1,2988	- 0,0091
2,7802	1,3205	1,3106	- 0,0099
2,8004	1,3331	1,3215	- 0,0117
2,8224	1,3470	1,3333	- 0,0137
2,8478	1,3596	1,3471	- 0,0126
2,8731	1,3746	1,3609	- 0,0138
2,8985	1,3894	1,3747	- 0,0147
2,9272	1,4040	1,3904	- 0,0136
2,9543	1,4183	1,4052	- 0,0132
2,9830	1,4353	1,4208	- 0,0144
3,0168	1,4487	1,4392	- 0,0094
3,0506	1,4675	1,4575	- 0,0100
3,0861	1,4849	1,4766	- 0,0082
3,1250	1,5045	1,4973	- 0,0072
3,1690	1,5230	1,5203	- 0,0027
3,2146	1,5413	1,5437	0,0025
3,2619	1,5643	1,5675	0,0032
3,3143	1,5853	1,5931	0,0078
3,3718	1,6097	1,6201	0,0104
3,4361	1,6324	1,6491	0,0166
3,5037	1,6605	1,6780	0,0175
3,5781	1,6903	1,7079	0,0177
3,6626	1,7188	1,7396	0,0208
3,7589	1,7517	1,7727	0,0211

TABLA VI.50(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
3,8705	1,7839	1,8072	0,0233
3,9990	1,8212	1,8421	0,0209
4,1494	1,8586	1,8767	0,0182
4,3489	1,9001	1,9133	0,0132
4,6447	1,9412	1,9510	0,0098
5,0420	1,9767	1,9787	0,0020
5,2973	1,9871	1,9878	0,0007
5,7216	2,0005	1,9953	- 0,0052

TABLA VI.51

m-FDTA/Cu 1/2 ; C(m-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,4674	1,1362	1,1806	0,0444
2,4776	1,1462	1,1855	0,0393
2,4894	1,1508	1,1914	0,0406
2,5012	1,1595	1,1972	0,0377
2,5114	1,1730	1,2022	0,0292
2,5232	1,1831	1,2081	0,0250
2,5350	1,1922	1,2141	0,0219
2,5469	1,2036	1,2200	0,0164
2,5587	1,2140	1,2260	0,0120
2,5722	1,2215	1,2329	0,0114
2,5857	1,2315	1,2398	0,0083
2,5993	1,2423	1,2468	0,0044
2,6128	1,2522	1,2538	0,0016
2,6263	1,2628	1,2608	- 0,0020
2,6415	1,2728	1,2688	- 0,0041

TABLA VI.51 (cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,6584	1,2792	1,2777	- 0,0015
2,6737	1,2910	1,2858	- 0,0053
2,6889	1,3020	1,2939	- 0,0082
2,7058	1,3129	1,3030	- 0,0100
2,7227	1,3248	1,3121	- 0,0127
2,7396	1,3359	1,3213	- 0,0146
2,7565	1,3479	1,3305	- 0,0174
2,7751	1,3585	1,3407	- 0,0178
2,7954	1,3696	1,3519	- 0,0177
2,8140	1,3839	1,3622	- 0,0218
2,8342	1,3955	1,3734	- 0,0221
2,8562	1,4080	1,3856	- 0,0224
2,8782	1,4217	1,3979	- 0,0238
2,9019	1,4331	1,4111	- 0,0220
2,9272	1,4441	1,4253	- 0,0189
2,9509	1,4597	1,4384	- 0,0212
2,9762	1,4732	1,4525	- 0,0207
3,0033	1,4883	1,4674	- 0,0209
3,0337	1,5005	1,4842	- 0,0164
3,0642	1,5159	1,5007	- 0,0152
3,0946	1,5311	1,5171	- 0,0140
3,1267	1,5466	1,5341	- 0,0124
3,1622	1,5632	1,5527	- 0,0105
3,1994	1,5806	1,5717	- 0,0088
3,2400	1,5979	1,5920	- 0,0059
3,2839	1,6139	1,6134	- 0,0005
3,3279	1,6334	1,6340	0,0006

TABLA VI.51 (cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,3752	1,6517	1,6555	0,0038
3,4208	1,6739	1,6754	0,0015
3,4834	1,6929	1,7013	0,0084
3,5459	1,7110	1,7258	0,0148
3,6068	1,7331	1,7481	0,0150
3,6761	1,7572	1,7718	0,0147
3,7539	1,7802	1,7965	0,0163
3,8316	1,8034	1,8191	0,0156
3,9229	1,8271	1,8431	0,0160
4,0260	1,8533	1,8672	0,0139
4,1562	1,8797	1,8934	0,0137
4,3134	1,9073	1,9195	0,0121
4,5298	1,9373	1,9466	0,0093
4,8949	1,9665	1,9747	0,0083
5,2364	1,9824	1,9880	0,0056
5,5306	1,9914	1,9938	0,0026
5,8737	2,0008	1,9971	- 0,0037
6,0918	2,0090	1,9983	- 0,0107

TABLA VI.52

m-FDТА/Cu 1/2 ; C(m-FDТА) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8843	1,3053	1,3137	0,0084
2,9080	1,3171	1,3262	0,0090
2,9316	1,3326	1,3386	0,0061
2,9570	1,3470	1,3520	0,0050
2,9840	1,3611	1,3663	0,0052

TABLA VI.52(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,0195	1,3805	1,3849	0,0045
3,0483	1,4048	1,4000	- 0,0048
3,0821	1,4182	1,4177	- 0,0005
3,1176	1,4336	1,4361	0,0026
3,1548	1,4512	1,4553	0,0041
3,1953	1,4689	1,4760	0,0072
3,2393	1,4875	1,4982	0,0107
3,2866	1,5029	1,5217	0,0188
3,3407	1,5273	1,5480	0,0208
3,4016	1,5474	1,5769	0,0295
3,4624	1,5753	1,6048	0,0295
3,5368	1,6006	1,6376	0,0370
3,6196	1,6298	1,6723	0,0426
3,7160	1,6616	1,7103	0,0487
3,8276	1,6976	1,7508	0,0532
3,9510	1,7404	1,7913	0,0509
4,1065	1,7863	1,8358	0,0496
4,3043	1,8373	1,8823	0,0450
4,5767	1,8939	1,9289	0,0351
5,1022	1,9550	1,9761	0,0211
5,5535	1,9748	1,9912	0,0164
6,2771	1,9975	1,9983	0,0008

TABLA VI.53

m-FDTA/Cu 1/1 ; C(m-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,6549	2,2137	2,2080	- 0,0057
2,6735	2,2333	2,2259	- 0,0075

TABLA VI.53(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,6887	2,2726	2,2403	- 0,0323
2,7090	2,2912	2,2595	- 0,0316
2,7276	2,3212	2,2770	- 0,0442
2,7597	2,2991	2,3070	0,0079
2,7783	2,3378	2,3241	- 0,0136
2,8003	2,3669	2,3443	- 0,0226
2,8239	2,3889	2,3658	- 0,0231
2,8493	2,4148	2,3887	- 0,0261
2,8763	2,4401	2,4129	- 0,0272
2,9051	2,4604	2,4384	- 0,0221
2,9338	2,4861	2,4636	- 0,0225
2,9676	2,5090	2,4930	- 0,0161
2,9997	2,5424	2,5206	- 0,0218
3,0352	2,5687	2,5508	- 0,0179
3,0724	2,6028	2,5820	- 0,0209
3,1164	2,6309	2,6183	- 0,0126
3,1570	2,6673	2,6514	- 0,0158
3,2026	2,6518	2,6880	0,0362
3,2533	2,7423	2,7279	- 0,0145
3,3091	2,7792	2,7709	- 0,0083
3,3683	2,8209	2,8157	- 0,0052
3,4359	2,8631	2,8658	0,0027
3,5052	2,9131	2,9162	0,0031
3,5863	2,9689	2,9744	0,0055
3,6726	3,0263	3,0355	0,0092
3,7655	3,0945	3,1011	0,0066
3,8602	3,1702	3,1680	- 0,0022
3,9599	3,2512	3,2388	- 0,0124

TABLA VI.53(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
4,0631	3,3375	3,3123	- 0,0252
4,1712	3,4280	3,3891	- 0,0389
4,2913	3,5164	3,4725	- 0,0438
4,4265	3,6124	3,5619	- 0,0505
4,5905	3,7103	3,6599	- 0,0504
4,8102	3,8099	3,7678	- 0,0420
5,1805	3,9057	3,8873	- 0,0184
5,5777	3,9617	3,9512	- 0,0105
5,6234	3,9864	3,9554	- 0,0306

TABLA VI.54

m-FDTA/Cu 1/1 ; C(m-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,5076	2,0714	2,1160	0,0447
2,5178	2,0958	2,1257	0,0299
2,5313	2,1023	2,1385	0,0361
2,5448	2,1141	2,1512	0,0370
2,5584	2,1277	2,1638	0,0361
2,5719	2,1429	2,1764	0,0335
2,5854	2,1631	2,1889	0,0257
2,6006	2,1750	2,2029	0,0279
2,6158	2,1922	2,2168	0,0246
2,6311	2,2078	2,2306	0,0228
2,6463	2,2287	2,2444	0,0157
2,6632	2,2456	2,2596	0,0140
2,6818	2,2557	2,2762	0,0205
2,6970	2,2789	2,2898	0,0109

TABLA VI.54(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,7156	2,2968	2,3063	0,0095
2,7342	2,3135	2,3227	0,0091
2,7528	2,3359	2,3390	0,0031
2,7731	2,3525	2,3567	0,0042
2,7933	2,3748	2,3743	- 0,0005
2,8136	2,3994	2,3918	- 0,0076
2,8356	2,4190	2,4107	- 0,0082
2,8593	2,4407	2,4310	- 0,0097
2,8829	2,4650	2,4511	- 0,0140
2,9083	2,4853	2,4725	- 0,0128
2,9353	2,5086	2,4951	- 0,0135
2,9624	2,5349	2,5176	- 0,0173
2,9911	2,5579	2,5413	- 0,0166
3,0232	2,5821	2,5676	- 0,0146
3,0554	2,6098	2,5936	- 0,0163
3,0892	2,6352	2,6207	- 0,0146
3,1247	2,6652	2,6487	- 0,0165
3,1636	2,6949	2,6791	- 0,0158
3,2058	2,7249	2,7116	- 0,0133
3,2498	2,7541	2,7449	- 0,0092
3,2971	2,7878	2,7801	- 0,0076
3,3461	2,8243	2,8160	- 0,0083
3,3985	2,8625	2,8537	- 0,0088
3,4560	2,9019	2,8944	- 0,0075
3,5152	2,9413	2,9357	- 0,0056
3,5760	2,9872	2,9777	- 0,0095
3,6420	3,0315	3,0229	- 0,0086
3,7079	3,0827	3,0679	- 0,0148

TABLA VI.54(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,7755	3,1365	3,1140	- 0,0225
3,8448	3,1895	3,1616	- 0,0279
3,9141	3,2483	3,2095	- 0,0388
3,9868	3,3086	3,2600	- 0,0486
4,0595	3,3710	3,3108	- 0,0601
4,1373	3,4311	3,3653	- 0,0658
4,2201	3,4957	3,4228	- 0,0729
4,3097	3,5579	3,4839	- 0,0740
4,4111	3,6242	3,5506	- 0,0736
4,5210	3,6882	3,6183	- 0,0698
4,6664	3,7556	3,6988	- 0,0568
4,8540	3,8203	3,7846	- 0,0358
5,1448	3,8889	3,8779	- 0,0111
5,7787	3,9585	3,9680	0,0096
6,1540	3,9744	3,9860	0,0115
7,1074	3,9905	3,9984	0,0079

TABLA VI.55

m-FDTA/Cu 1/1 ; C(m-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,9255	2,3741	2,3923	0,0182
2,9526	2,3927	2,4180	0,0253
2,9796	2,4298	2,4433	0,0135
3,0084	2,4571	2,4700	0,0129
3,0388	2,4857	2,4979	0,0122
3,0709	2,5265	2,5269	0,0005
3,1064	2,5540	2,5586	0,0046

TABLA VI.55(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
3,1453	2,5907	2,5927	0,0020
3,1859	2,6235	2,6278	0,0043
3,2298	2,6583	2,6651	0,0068
3,2788	2,7027	2,7060	0,0033
3,3312	2,7430	2,7488	0,0059
3,3921	2,7807	2,7977	0,0169
3,4563	2,8289	2,8482	0,0193
3,5240	2,8876	2,9005	0,0129
3,6152	2,9334	2,9699	0,0365
3,7116	2,9962	3,0423	0,0462
3,8780	3,0710	3,1229	0,0509
3,9364	3,1578	3,2101	0,0523
4,0666	3,2573	3,3068	0,0495
4,2052	3,3699	3,4081	0,0381
4,3607	3,4920	3,5167	0,0246
4,5382	3,6225	3,6291	0,0066
4,7715	3,7582	3,7508	- 0,0074
5,1451	3,8985	3,8791	- 0,0193
5,3480	3,9531	3,9208	- 0,0323

TABLA VI.56

m-FDTA/Cu 2/1 ; C(m-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,7222	3,7919	3,7801	- 0,0118
2,7408	3,8572	3,8134	- 0,0438
2,7627	3,9018	3,8523	- 0,0495
2,7881	3,9293	3,8964	- 0,0328

TABLA VI.56(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8118	3,9694	3,9368	- 0,0325
2,8371	4,0170	3,9794	- 0,0377
2,8642	4,0636	4,0239	- 0,0397
2,8929	4,1003	4,0701	- 0,0301
2,9216	4,1580	4,1154	- 0,0426
2,9555	4,1896	4,1674	- 0,0222
2,9910	4,2263	4,2206	- 0,0057
3,0231	4,2812	4,2674	- 0,0139
3,0653	4,3254	4,3272	0,0017
3,1076	4,2748	4,3850	0,1102
3,1532	4,4395	4,4453	0,0058
3,2040	4,5039	4,5098	0,0059
3,2597	4,5722	4,5779	0,0058
3,3223	4,6333	4,6511	0,0178
3,3933	4,7082	4,7304	0,0222
3,4727	4,7913	4,8152	0,0239
3,5640	4,8718	4,9086	0,0368
3,6671	4,9747	5,0107	0,0360
3,7804	5,0942	5,1209	0,0266
3,9072	5,2288	5,2445	0,0158
4,0407	5,3720	5,3779	0,0059
4,1861	5,5292	5,5288	- 0,0004
4,3400	5,7096	5,6956	- 0,0140
4,5022	5,9006	5,8793	- 0,0213
4,6747	6,0996	6,0814	- 0,0182
4,8370	6,2963	6,2765	- 0,0198
5,0043	6,4969	6,4802	- 0,0167

TABLA VI.56(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
5,1767	6,6904	6,6898	- 0,0006
5,3559	6,9060	6,9026	- 0,0034
5,5385	7,1231	7,1089	- 0,0142
5,7430	7,3411	7,3197	- 0,0213
5,9763	7,5497	7,5242	- 0,0255
6,3229	7,7587	7,7443	- 0,0143
6,6120	7,8682	7,8570	- 0,0112
6,8351	7,9180	7,9111	- 0,0069
7,2493	7,9674	7,9644	- 0,0030

TABLA VI.57

m-FDTA/Cu 2/1 ; C(o-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,5776	3,5262	3,5792	0,0530
2,5928	3,5485	3,6076	0,0591
2,6081	3,5816	3,6357	0,0541
2,6233	3,6185	3,6635	0,0450
2,6385	3,6522	3,6911	0,0388
2,6537	3,6895	3,7183	0,0288
2,6706	3,7258	3,7483	0,0225
2,6875	3,7595	3,7779	0,0185
2,7061	3,3936	3,8102	0,0166
2,7247	3,8322	3,8420	0,0097
2,7433	3,8753	3,8734	- 0,0020
2,7636	3,9000	3,9072	0,0072
2,7839	3,9431	3,9405	- 0,0026
2,8058	3,9759	3,9761	0,0002

TABLA VI.57(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8278	4,0138	4,0111	- 0,0027
2,8532	4,0485	4,0508	0,0022
2,8768	4,0966	4,0872	- 0,0094
2,9039	4,1365	4,1280	- 0,0085
2,9309	4,1760	4,1680	- 0,0079
2,9597	4,2224	4,2096	- 0,0127
2,9901	4,2629	4,2527	- 0,0102
3,0222	4,3050	4,2972	- 0,0079
3,0577	4,3515	4,3450	- 0,0064
3,0949	4,4014	4,3938	- 0,0076
3,1355	4,4513	4,4454	- 0,0059
3,1794	4,5028	4,4995	- 0,0032
3,2251	4,5601	4,5539	- 0,0062
3,2758	4,6110	4,6122	0,0013
3,3299	4,6666	4,6723	0,0056
3,3908	4,7300	4,7373	0,0073
3,4567	4,7986	4,8052	0,0067
3,5294	4,8717	4,8777	0,0060
3,6038	4,9414	4,9498	0,0083
3,6883	5,0278	5,0302	0,0024
3,7762	5,1163	5,1132	- 0,0031
3,8675	5,2127	5,1998	- 0,0129
3,9655	5,3218	5,2946	- 0,0272
4,0619	5,4322	5,3904	- 0,0418
4,1667	5,5467	5,4982	- 0,0484
4,2766	5,6724	5,6157	- 0,0567
4,3932	5,8020	5,7453	- 0,0566

TABLA VI.57(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
4,5115	5,9354	5,8814	- 0,0540
4,6349	6,0650	6,0274	- 0,0376
4,7583	6,2038	6,1763	- 0,0275
4,8750	6,3383	6,3188	- 0,0195
4,9967	6,4805	6,4680	- 0,0126
5,1150	6,5573	6,6123	0,0550
5,2232	6,7551	6,7424	- 0,0127
5,3416	6,8933	6,8816	- 0,0116
5,4667	7,0385	7,0238	- 0,0147
5,5968	7,1774	7,1645	- 0,0129
5,7304	7,3166	7,2992	- 0,0174
5,8910	7,4559	7,4455	- 0,0104
6,0718	7,5954	7,5864	- 0,0091
6,3288	7,7417	7,7402	- 0,0015
6,6432	7,8414	7,8616	0,0202
6,7886	7,8813	7,8982	0,0170
7,0236	7,9144	7,9389	0,0245
7,4208	7,9473	7,9749	0,0276
8,0007	7,9787	7,9933	0,0145

TABLA VI.58

m-FDTA/Cu 2/1 ; C(m-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,9849	4,1418	4,1455	0,0037
3,0102	4,2303	4,1863	- 0,0441
3,0423	4,2748	4,2367	- 0,0382
3,0778	4,3126	4,2908	- 0,0218

TABLA VI.58(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,1167	4,3483	4,3483	- 0,0000
3,1556	4,3881	4,4039	0,0158
3,2013	4,4304	4,4670	0,0365
3,2486	4,4915	4,5298	0,0384
3,3044	4,5398	4,6010	0,0612
3,3652	4,6004	4,6754	0,0750
3,4345	4,6656	4,7563	0,0907
3,5089	4,7535	4,8394	0,0858
3,6002	4,8377	4,9373	0,0996
3,7118	4,9289	5,0529	0,1239
3,8470	5,0397	5,1903	0,1506
4,0093	5,1810	5,3561	0,1751
4,1750	5,3759	5,5298	0,1540
4,3558	5,5841	5,7264	0,1424
4,5739	5,8339	5,9728	0,1389
4,8055	6,1096	6,2445	0,1349
5,0320	6,4041	6,5178	0,1137
5,2670	6,7287	6,8027	0,0740
5,5155	7,0394	7,0920	0,0525
5,7995	7,3337	7,3844	0,0507
6,0463	7,5511	7,5882	0,0371
6,4199	7,7691	7,7965	0,0273
6,7732	7,8681	7,9028	0,0347
7,8213	7,9631	7,9907	0,0276

TABLA VI.59

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA.

67,6 mgrs ácido. C_a inicial = $9,5180 \cdot 10^{-4}$ M ; $a = 0,526 \cdot V_{NaOH}$

Molaridad NaOH ; 0,1001 M ; Volumen inicial = 200 mls

$E_A^O = 368,09$ mV ; $E_B^O = -445,02$ mV ; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
0,00	197,6	0,000	2,888	2,621
0,22	195,9	0,116	2,911	2,592
0,44	194,1	0,231	2,941	2,562
0,66	192,2	0,347	2,973	2,531
0,87	190,2	0,457	3,007	2,504
1,09	188,0	0,573	3,044	2,472
1,31	185,7	0,689	3,083	2,438
1,52	183,2	0,799	3,125	2,407
1,74	180,3	0,915	3,174	2,375
1,96	177,3	1,031	3,225	2,337
2,18	174,0	1,146	3,281	2,297
2,39	170,1	1,257	3,347	2,265
2,61	165,7	1,372	3,421	2,224
2,83	160,7	1,488	3,506	2,179
3,05	154,7	1,604	3,607	2,132
3,26	147,8	1,714	3,724	2,084
3,48	139,3	1,830	3,867	2,025
3,69	129,4	1,940	4,035	1,961
3,91	118,5	2,056	4,219	1,879
4,13	107,8	2,172	4,400	1,785
4,35	97,7	2,287	4,570	1,684
4,56	89,1	2,398	4,716	1,581

TABLA VI.59(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
4,77	80,0	2,508	4,870	1,477
4,99	71,3	2,624	5,017	1,366
5,21	62,7	2,740	5,162	1,233
5,42	54,1	2,850	5,307	1,145
5,64	45,3	2,966	5,456	1,030
5,86	36,5	3,081	5,605	0,916
6,08	27,6	3,197	5,755	0,801
6,29	18,5	3,308	5,909	0,691
6,51	9,1	3,423	6,068	0,576
6,73	-1,0	3,539	6,235	0,460
6,95	-12,7	3,655	6,432	0,345
7,16	-26,7	3,765	6,669	0,235
7,26	-36,3	3,818	6,831	0,182
7,32	-42,4	3,849	6,934	0,151
7,38	-49,8	3,881	7,059	0,119
7,43	-59,8	3,907	7,228	0,093
7,49	-74,0	3,939	7,468	0,062
7,54	-99,5	3,965	7,900	0,037
7,59	-141,3	3,991	8,606	0,017
7,64	-166,7	4,017	9,035	0,004
7,70	-182,0	4,049	9,294	—
7,81	-201,8	4,107	9,629	—
8,03	-223,9	4,223	10,002	—
8,25	-236,8	4,338	10,220	—
8,46	-245,2	4,449	10,362	—

TABLA VI.59(cont.)

<u>V_{NaOH}</u>	<u>E(mV)</u>	<u>a</u>	<u>-log [H⁺]</u>	<u>\bar{n}</u>
8,68	-251,8	4,564	10,474	—
8,90	-257,0	4,680	10,562	—
9,11	-261,5	4,790	10,638	—
9,33	-265,3	4,906	10,702	—
9,55	-268,5	5,022	10,756	—
9,77	-271,0	5,138	10,798	—
10,00	-273,7	5,258	10,844	—

TABLA VI.59'

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA con HCl

42,3 mgrs ácido. C_a inicial = $5,956 \cdot 10^{-4}$ M . $a = 0,845 \cdot V_{HCl}$

Molaridad HCl = 0,1006 M ; Volumen inicial = 200 mls

$E_A^O = 368,09$ mV ; $E_B^O = -445,02$ mV ; $pK_w = 13,74$

V_{HCl}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
0,00	188,6	0,000	3,034	2,447
1,49	201,6	1,258	2,814	2,658
2,98	217,3	2,517	2,664	2,821
4,51	217,3	3,809	2,549	2,958
6,01	222,7	5,076	2,458	3,046
7,62	227,3	6,436	2,380	3,166
9,01	230,7	7,610	2,322	3,256
10,00	232,9	8,446	2,285	3,304
11,48	235,8	9,696	2,236	3,387
13,00	238,5	10,980	2,190	3,448
14,52	240,9	12,264	2,150	3,511
15,98	243,0	13,497	2,114	3,564
17,49	245,0	14,772	2,081	3,606
18,88	246,8	15,946	2,050	3,576
20,00	248,0	16,892	2,030	3,651
21,54	249,6	18,193	2,003	3,718
23,01	251,1	19,434	1,977	3,716
24,52	252,4	20,710	1,955	3,827
26,00	253,7	21,960	1,934	3,852
27,51	255,0	23,235	1,912	3,823
29,00	256,1	24,493	1,893	3,897

TABLA VI.59' (cont.)

V_{HCl}	E(mV)	a	$-\log [H^+]$	\bar{n}
30,00	256,8	25,338	1,881	3,954
31,54	258,0	26,639	1,861	3,862
33,00	258,9	27,872	1,846	3,966
34,48	259,8	29,122	1,830	4,039
36,05	260,7	30,448	1,815	4,120
37,47	261,6	31,647	1,800	4,050
38,98	262,4	32,9225	1,786	4,121
40,00	262,9	33,784	1,778	4,199
41,50	263,7	35,051	1,764	4,181
43,01	264,4	36,326	1,753	4,272
44,51	265,1	37,593	1,741	4,317
46,06	265,9	38,902	1,727	4,197
47,55	266,5	40,161	1,717	4,304
49,00	267,1	41,385	1,707	4,352
50,00	267,4	42,230	1,702	4,545
51,52	268,1	43,514	1,690	4,421
53,09	268,7	44,840	1,680	4,447
54,52	269,2	46,048	1,672	4,532
55,99	269,7	47,289	1,663	4,638
57,47	270,2	48,539	1,655	4,669
59,05	270,7	49,874	1,646	4,758
60,00	271,1	50,676	1,640	4,614

TABLA VI.61

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/2) . 106,5 mgrs ácido. $a = 0,334 \cdot V_{\text{NaOH}}$

$C_a = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 3,000 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M

$E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	224,8	2,422	0,000
0,21	224,3	2,430	0,070
0,42	223,7	2,441	0,140
0,63	223,0	2,452	0,210
0,85	222,2	2,466	0,284
1,07	221,5	2,478	0,357
1,28	220,8	2,490	0,427
1,50	220,2	2,500	0,501
1,67	219,5	2,512	0,557
1,88	218,8	2,523	0,627
2,10	218,0	2,537	0,701
2,32	217,2	2,550	0,774
2,54	216,4	2,564	0,848
2,76	215,6	2,578	0,921
2,97	214,7	2,593	0,991
3,19	213,9	2,606	1,065
3,41	213,0	2,621	1,138
3,63	212,0	2,638	1,212
3,84	211,0	2,655	1,282
4,06	210,0	2,672	1,355
4,28	209,0	2,689	1,429

TABLA VI.61 (cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,49	208,0	2,706	1,499
4,71	206,9	2,725	1,572
4,93	205,8	2,743	1,645
5,15	204,7	2,762	1,719
5,37	203,6	2,780	1,792
5,59	202,3	2,802	1,866
5,81	200,9	2,826	1,939
6,02	199,5	2,850	2,009
6,24	198,2	2,872	2,083
6,46	196,8	2,895	2,156
6,68	195,2	2,922	2,230
6,90	193,5	2,951	2,303
7,11	191,8	2,980	2,373
7,33	190,3	3,005	2,447
7,55	188,4	3,037	2,520
7,77	186,4	3,071	2,593
7,99	184,3	3,107	2,667
8,21	182,1	3,144	2,740
8,42	179,7	3,184	2,810
8,64	177,2	3,227	2,884
8,86	174,3	3,276	2,957
9,08	171,3	3,326	3,031
9,30	168,0	3,382	3,104
9,51	164,4	3,443	3,174
9,73	160,4	3,511	3,248

TABLA VI.61 (cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
10,00	155,0	3,602	3,338
10,21	149,8	3,690	3,408
10,42	144,0	3,788	3,478
10,64	137,0	3,906	3,551
10,86	128,8	4,045	3,625
11,08	118,8	4,214	3,698
11,29	105,8	4,434	3,768
11,51	88,0	4,734	3,842
11,72	57,9	5,243	3,912
11,84	22,8	5,836	3,952
11,90	1,8	6,191	3,972
11,96	-10,5	6,395	3,992
12,02	-18,9	6,537	4,012
12,13	-27,3	6,679	4,049
12,33	-34,3	6,797	4,115
12,55	-39,2	6,880	4,189 (prec.)
12,77	-43,1	6,946	4,262
12,99	-46,4	7,002	4,336
13,21	-49,5	7,054	4,409
13,42	-52,0	7,097	4,479

TABLA VI.62

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/1) . 106,5 mgrs ácido. $a = 0,334 \cdot V_{\text{NaOH}}$

$C_a = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,500 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M

$E_A^0 = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^0 = - 445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	223,1	2,451	0,000
0,21	222,3	2,464	0,070
0,43	221,5	2,478	0,143
0,65	220,7	2,491	0,217
0,86	220,0	2,503	0,287
1,08	219,2	2,517	0,360
1,30	218,3	2,532	0,434
1,52	217,4	2,547	0,507
1,73	216,5	2,562	0,577
1,94	215,6	2,578	0,647
2,16	214,7	2,593	0,721
2,38	213,7	2,610	0,794
2,59	212,7	2,627	0,864
2,81	211,7	2,643	0,938
3,03	210,6	2,662	1,011
3,25	209,5	2,681	1,085
3,46	208,4	2,699	1,155
3,68	207,2	2,720	1,228
3,89	205,9	2,741	1,298
4,11	204,6	2,763	1,372
4,33	203,2	2,787	1,445

TABLA VI.62(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,55	201,7	2,812	1,519
4,77	200,3	2,836	1,592
4,99	198,7	2,863	1,666
5,21	196,9	2,894	1,739
5,43	195,2	2,922	1,812
5,64	193,3	2,954	1,882
5,86	191,4	2,987	1,956
6,07	189,3	3,022	2,026
6,28	187,0	3,061	2,096
6,50	184,5	3,103	2,170
6,72	181,9	3,147	2,243
6,93	179,0	3,196	2,313
7,14	175,8	3,250	2,383
7,36	172,2	3,311	2,457
7,57	168,4	3,375	2,527
7,78	164,1	3,448	2,597
8,00	159,2	3,531	2,670
8,22	153,7	3,624	2,744
8,44	147,7	3,725	2,817
8,66	141,5	3,830	2,890
8,87	135,0	3,940	2,961
9,09	128,7	4,046	3,034
9,30	122,5	4,151	3,104
9,52	116,3	4,256	3,178
9,73	110,4	4,356	3,248

TABLA VI.62(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
10,00	103,2	4,477	3,338
10,21	96,9	4,584	3,408
10,42	90,3	4,696	3,478
10,64	83,1	4,817	3,551
10,86	74,7	4,959	3,625
11,08	64,1	5,138	3,698
11,29	49,5	5,385	3,768
11,50	22,6	5,840	3,838
11,71	-59,9	7,230	3,909
11,81	-105,2	7,996	3,942
11,92	-126,0	8,347	3,979
12,02	-136,7	8,528	4,012
12,24	-148,7	8,731	4,085
12,46	-156,2	8,858	4,159 (prec.)
12,66	-159,1	8,907	4,226
12,86	-163,0	8,973	4,292
13,08	-167,3	9,046	4,366

TABLA VI.63

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 2/1) . 106,5 mgrs ácido . $a = 0,334 \cdot V_{\text{NaOH}}$

$C_a = 1,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,750 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M

$E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	215,9	2,572	0,000
0,21	215,1	2,586	0,070
0,43	214,3	2,600	0,143
0,65	213,3	2,616	0,217
0,86	212,3	2,633	0,287
1,08	211,3	2,650	0,360
1,29	210,3	2,667	0,431
1,51	209,2	2,686	0,504
1,73	208,1	2,704	0,577
1,94	207,0	2,723	0,647
2,16	205,8	2,743	0,721
2,38	204,6	2,763	0,794
2,59	203,3	2,785	0,864
2,81	201,9	2,809	0,938
3,02	200,5	2,833	1,008
3,23	199,0	2,858	1,078
3,44	197,5	2,883	1,148
3,65	195,9	2,911	1,218
3,86	194,2	2,939	1,288
4,07	192,3	2,971	1,358
4,29	190,4	3,003	1,432

TABLA VI.63(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,51	188,4	3,037	1,505
4,72	186,3	3,073	1,575
4,93	183,8	3,115	1,645
5,14	181,2	3,159	1,716
5,36	178,4	3,206	1,789
5,58	175,3	3,259	1,863
5,79	171,9	3,316	1,933
6,10	166,4	3,409	2,036
6,31	162,0	3,484	2,106
6,53	157,0	3,568	2,180
6,75	151,5	3,661	2,253
6,96	145,2	3,768	2,323
7,18	138,5	3,881	2,396
7,40	131,6	3,997	2,470
7,61	124,7	4,114	2,540
7,83	117,8	4,231	2,613
8,04	111,1	4,344	2,684
8,26	104,5	4,455	2,757
8,48	98,1	4,564	2,830
8,69	91,6	4,674	2,900
8,91	85,0	4,785	2,974
9,13	78,4	4,897	3,047
9,34	71,3	5,017	3,117
9,56	63,7	5,145	3,191
9,78	55,7	5,280	3,264

TABLA VI.63(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
10,00	47,3	5,422	3,338
10,20	37,9	5,581	3,405
10,41	28,6	5,738	3,475
10,62	18,6	5,907	3,545
10,83	7,8	6,090	3,615
11,04	-4,8	6,300	3,685
11,25	-19,9	6,554	3,755
11,46	-43,0	6,944	3,825
11,68	-99,4	7,898	3,899
11,78	-130,0	8,415	3,932
11,89	-146,2	8,689	3,969
12,00	-157,2	8,875	4,005
12,21	-174,1	9,161	4,075
12,42	-184,7	9,340	4,145 (prec.)
12,63	-190,0	9,429	4,216
12,84	-195,9	9,529	4,286
13,05	-201,2	9,619	4,356
13,27	-206,1	9,701	4,429

TABLA VI.64

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/2) . 71,0 mgrs ácido. a = 0,501 . V_{NaOH}

C_a = 1,000 mM ; C_{Cu} = 2,000 mM ; V_{inicial} = 200 mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M

E_A⁰ = 368,09 mV ; E_B⁰ = - 445,02 mV ; pKw = 13,74

<u>V_{NaOH}</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	215,6	2,578	0,000
0,21	214,7	2,593	0,105
0,42	213,8	2,608	0,210
0,64	212,9	2,623	0,320
0,86	212,0	2,638	0,431
1,07	211,0	2,655	0,536
1,29	209,9	2,674	0,646
1,51	208,7	2,694	0,756
1,72	207,6	2,713	0,861
1,94	206,3	2,735	0,971
2,16	205,1	2,755	1,081
2,37	203,8	2,777	1,187
2,58	202,4	2,801	1,292
2,80	201,0	2,824	1,402
3,02	199,5	2,850	1,512
3,24	197,9	2,877	1,622
3,46	196,2	2,905	1,732
3,68	194,4	2,936	1,842
3,89	192,6	2,966	1,948
4,11	190,5	3,002	2,058
4,33	188,4	3,037	2,168

TABLA VI.64(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
4,54	186,2	3,074	2,273
4,76	183,7	3,117	2,383
4,97	181,2	3,159	2,488
5,19	178,2	3,210	2,598
5,41	175,0	3,264	2,709
5,63	171,5	3,323	2,819
5,84	167,5	3,391	2,924
6,06	163,2	3,463	3,034
6,28	158,1	3,549	3,144
6,44	152,3	3,648	3,249
6,70	145,4	3,764	3,354
6,92	137,3	3,901	3,465
7,13	127,0	4,075	3,570
7,35	113,5	4,303	3,680
7,56	94,7	4,621	3,785
7,78	61,9	5,176	3,895
7,89	26,4	5,776	3,950
7,93	3,6	6,161	3,970
7,99	-13,7	6,449	4,000
8,05	-22,8	6,603	4,030
8,16	-32,7	6,770	4,085
8,37	-40,3	6,899	4,191 (prec.)
8,59	-45,6	6,988	4,301
8,81	-50,4	7,070	4,411
9,02	-54,6	7,141	4,516

TABLA VI.64(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
9,24	-58,5	7,206	4,626
9,45	-62,4	7,272	4,731
9,66	-66,5	7,342	4,836
10,00	-72,5	7,443	5,007

TABLA VI.65

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/1) . 71,0 mgrs ácido . a = 0,501 . V_{NaOH}

$C_a = 1,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 1,000 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M

$E_A^{\circ} = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^{\circ} = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	212,9	2,623	0,000
0,21	212,1	2,637	0,105
0,42	211,0	2,655	0,210
0,63	209,8	2,676	0,315
0,85	208,7	2,694	0,426
1,07	207,4	2,716	0,536
1,29	206,1	2,738	0,646
1,51	204,8	2,760	0,756
1,72	203,4	2,784	0,861
1,94	201,9	2,809	0,971
2,16	200,3	2,836	1,081
2,38	198,6	2,865	1,192
2,59	196,9	2,894	1,297
2,81	194,9	2,927	1,407

TABLA VI.65(cont.)

V_{NaOH}	E (mV)	$-\log [H^+]$	a
3,03	192,9	2,961	1,517
3,24	190,8	2,997	1,622
3,46	188,4	3,037	1,732
3,68	185,9	3,080	1,842
3,89	183,1	3,127	1,948
4,11	180,0	3,179	2,058
4,32	176,5	3,238	2,163
4,54	172,6	3,304	2,273
4,76	168,2	3,379	2,383
4,97	163,0	3,467	2,488
5,19	157,0	3,568	2,598
5,41	149,9	3,688	2,709
5,63	141,8	3,825	2,819
5,85	133,1	3,972	2,929
6,06	124,2	4,122	3,034
6,28	115,2	4,275	3,144
6,49	106,6	4,420	3,249
6,71	97,6	4,572	3,359
6,93	88,1	4,733	3,470
7,14	77,8	4,907	3,575
7,36	64,1	5,138	3,685
7,57	42,7	5,500	3,790
7,74	6,4	6,105	3,875
7,85	-66,7	7,345	3,930
7,91	-100,7	7,920	3,960

TABLA VI.65(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
7,96	-117,2	8,199	3,985
8,07	-137,0	8,533	4,040
8,28	-152,1	8,789	4,145
8,50	-158,6	8,899	4,256
8,71	-166,3	9,029	4,361
8,92	-172,6	9,135	4,466 (prec.)
9,14	-178,0	9,226	4,576
9,36	-183,0	9,311	4,686
9,57	-187,5	9,387	4,791
9,79	-191,4	9,453	4,902
10,00	-194,5	9,505	5,007

TABLA VI.66

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 2/1) . 71,0 mgrs ácido . $a = 0,501 \cdot V_{\text{NaOH}}$
 $C_a = 1,000 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,500 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$
 Molaridad NaOH = 0,1001 M

$E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	207,4	2,716	0,000
0,21	206,2	2,736	0,105
0,43	204,9	2,758	0,215
0,60	203,8	2,777	0,300
0,82	202,3	2,802	0,411
1,05	200,7	2,829	0,526
1,27	199,2	2,855	0,636

TABLA VI.66(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
1,47	197,4	2,885	0,736
1,68	195,6	2,916	0,841
1,89	193,6	2,949	0,946
2,11	191,6	2,983	1,056
2,32	189,3	3,022	1,162
2,54	186,9	3,063	1,272
2,76	184,3	3,107	1,382
2,98	181,3	3,157	1,492
3,19	178,1	3,211	1,597
3,41	174,5	3,272	1,707
3,63	170,4	3,342	1,817
3,84	166,1	3,414	1,923
4,05	160,8	3,504	2,028
4,26	154,6	3,609	2,133
4,47	147,3	3,732	2,238
4,69	138,8	3,876	2,348
4,91	129,4	4,035	2,458
5,12	120,1	4,192	2,563
5,33	110,5	4,354	2,669
5,55	101,0	4,515	2,779
5,77	91,7	4,672	2,889
5,99	82,5	4,827	2,999
6,21	72,3	5,000	3,109
6,42	61,5	5,182	3,214
6,64	49,4	5,387	3,324

TABLA VI.66(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
6,84	36,0	5,613	3,425
7,06	21,1	5,865	3,535
7,27	3,7	6,159	3,640
7,49	-17,9	6,520	3,750
7,71	-57,6	7,191	3,860
7,81	-110,9	8,092	3,910
7,87	-130,0	8,415	3,940
7,92	-142,4	8,625	3,965
7,98	-151,1	8,772	3,995
8,09	-164,6	9,000	4,050
8,30	-181,0	9,277	4,156
8,51	-193,1	9,482	4,261
8,72	-201,4	9,622	4,366
8,94	-208,1	9,735	4,476
9,15	-214,3	9,840	4,581
9,36	-219,6	9,930	4,686
9,58	-224,8	10,018	4,796
9,79	-230,0	10,105	4,902
10,00	-235,4	10,197	5,007

TABLA VI.67

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/2) . 35,5 mgrs ácido . a = 1,001 . V_{NaOH}

C_a = 0,500 mM ; C_{Cu} = 1,000 mM ; V_{inicial} = 200 mls

Molaridad NaOH = 0,1001 M

E_A^o = 368,09 mV ; E_B^o = - 445,02 mV ; pKw = 13,74

<u>V_{NaOH}</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	199,7	2,846	0,000
0,15	198,5	2,867	0,150
0,31	197,2	2,889	0,310
0,47	195,7	2,914	0,471
0,63	194,2	2,939	0,631
0,79	192,5	2,968	0,791
0,96	190,7	2,998	0,961
1,13	188,7	3,032	1,131
1,29	186,7	3,066	1,292
1,45	184,6	3,102	1,452
1,61	182,3	3,140	1,612
1,77	179,8	3,183	1,772
1,93	177,1	3,228	1,932
2,09	174,3	3,276	2,093
2,25	171,0	3,331	2,253
2,41	167,2	3,396	2,413
2,57	163,2	3,463	2,573
2,74	158,4	3,544	2,744
2,90	152,8	3,639	2,904
3,06	146,3	3,749	3,064

TABLA VI.67(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,23	138,2	3,886	3,234
3,34	131,7	3,996	3,344
3,45	123,9	4,128	3,454
3,56	114,3	4,290	3,565
3,66	102,2	4,494	3,665
3,76	85,4	4,778	3,765
3,87	56,7	5,263	3,875
3,93	28,0	5,749	3,935
3,99	-12,8	6,434	3,995
4,04	-26,7	6,669	4,145
4,15	-38,9	6,875	4,155
4,31	-48,0	7,029	4,316
4,46	-55,5	7,156	4,466
4,61	-62,0	7,266	4,616 (prec.)
4,77	-68,1	7,369	4,776
4,93	-74,4	7,475	4,936
5,10	-81,9	7,602	5,107
5,26	-91,6	7,766	5,267
5,42	-107,0	8,026	5,427

TABLA VI.68
 Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 1/1) . 35,5 mgrs ácido . $a = 1,001 \cdot V_{\text{NaOH}}$
 $C_a = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,500 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$
 Molaridad NaOH = 0,1001 M
 $E_A^{\circ} = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^{\circ} = - 445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	196,1	2,907	0,000
0,16	194,8	2,929	0,160
0,31	193,3	2,954	0,310
0,47	191,7	2,982	0,471
0,63	189,9	3,012	0,631
0,80	188,0	3,044	0,801
0,96	185,8	3,081	0,961
1,12	183,5	3,120	1,121
1,28	181,0	3,162	1,282
1,44	178,2	3,210	1,442
1,61	175,2	3,260	1,612
1,77	171,9	3,316	1,772
1,93	167,9	3,384	1,932
2,09	163,4	3,460	2,093
2,25	158,2	3,548	2,253
2,41	151,9	3,654	2,413
2,57	144,7	3,776	2,573
2,73	135,5	3,931	2,733
2,89	124,9	4,111	2,894
3,06	113,6	4,302	3,064

TABLA VI.68(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,22	101,7	4,503	3,224
3,32	93,5	4,641	3,324
3,43	84,4	4,795	3,434
3,54	74,0	4,971	3,545
3,65	61,3	5,186	3,655
3,76	42,5	5,503	3,765
3,87	-0,3	6,223	3,875
3,92	-69,6	7,394	3,925
3,97	-112,0	8,111	3,975
4,03	-127,6	8,375	4,035
4,19	-151,2	8,773	4,195
4,34	-164,7	9,002	4,346
4,51	-174,8	9,172	4,516
4,67	-182,8	9,308	4,676
4,82	-189,7	9,424	4,826
4,98	-195,8	9,527	4,987 (prec.)
5,14	-201,7	9,627	5,147
5,30	-207,4	9,723	5,307
5,46	-212,5	9,810	5,467

TABLA VI.69

Valoración potenciométrica del ácido p-FDTA en presencia de Cu(II)

(R = 2/1) . 35,5 mgrs ácido . $a = 1,001 \cdot V_{\text{NaOH}}$

$C_a = 0,500 \text{ mM}$; $C_{\text{Cu}} = 0,250 \text{ mM}$; $V_{\text{inicial}} = 200 \text{ mls}$

Molaridad NaOH = 0,1001 M

$E_A^O = 368,09 \text{ mV}$; $E_B^O = -445,02 \text{ mV}$; $pK_w = 13,74$

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
0,00	192,2	2,973	0,000
0,16	190,5	3,002	0,160
0,32	188,6	3,034	0,320
0,48	186,5	3,069	0,481
0,63	184,2	3,108	0,631
0,79	181,7	3,151	0,791
0,96	179,1	3,195	0,961
1,12	176,1	3,245	1,121
1,27	172,8	3,301	1,272
1,43	169,1	3,364	1,432
1,59	165,0	3,433	1,592
1,75	160,1	3,516	1,752
1,91	154,2	3,615	1,912
2,07	147,2	3,734	2,073
2,23	138,4	3,882	2,233
2,39	128,5	4,050	2,393
2,55	116,5	4,258	2,553
2,71	103,8	4,467	2,713
2,87	92,0	4,667	2,874
3,03	78,5	4,895	3,034

TABLA VI.69(cont.)

V_{NaOH}	E(mV)	$-\log [H^+]$	a
3,19	63,7	5,145	3,194
3,30	52,3	5,338	3,304
3,41	39,3	5,558	3,414
3,52	25,0	5,799	3,525
3,63	8,1	6,085	3,635
3,73	-12,4	6,427	3,735
3,79	-26,2	6,661	3,795
3,84	-46,4	7,002	3,845
3,89	-85,9	7,670	3,895
3,95	-126,0	8,347	3,955
4,00	-145,5	8,677	4,005
4,16	-174,5	9,167	4,165
4,32	-190,5	9,438	4,326
4,48	-201,9	9,630	4,486
4,64	-211,4	9,791	4,646
4,80	-218,7	9,914	4,806
4,96	-225,0	10,021	4,966 (prec.)
5,11	-230,9	10,121	5,117
5,27	-235,6	10,200	5,277
5,43	-241,5	10,300	5,437

TABLA VI.60

Acido p-FDTA ; C = 0,9518 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8687	1,4215	1,4305	0,0090
2,8975	1,4476	1,4530	0,0055
2,9279	1,4745	1,4766	0,0021
2,9600	1,5028	1,5011	- 0,0018
2,9938	1,5278	1,5264	- 0,0015
3,0310	1,5567	1,5536	- 0,0031
3,0699	1,5892	1,5814	- 0,0078
3,1122	1,6170	1,6107	- 0,0063
3,1612	1,6462	1,6436	- 0,0026
3,2119	1,6820	1,6763	- 0,0057
3,2677	1,7198	1,7106	- 0,0092
3,3336	1,7500	1,7490	- 0,0009
3,4080	1,7885	1,7897	0,0012
3,4925	1,8310	1,8327	0,0017
3,5939	1,8755	1,8803	0,0048
3,7106	1,9222	1,9309	0,0087
3,8543	1,9795	1,9895	0,0100
4,0216	2,0422	2,0570	0,0148
4,2059	2,1227	2,1365	0,0137
4,3868	2,2158	2,2255	0,0098
4,5575	2,3172	2,3229	0,0057
4,7029	2,4192	2,4161	- 0,0031
4,8567	2,5232	2,5235	0,0002
5,0038	2,6346	2,6317	- 0,0030
5,1492	2,7473	2,7412	- 0,0061
5,2946	2,8556	2,8512	- 0,0044

TABLA VI.60(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
5,4433	2,9697	2,9632	- 0,0065
5,5921	3,0842	3,0748	- 0,0094
5,7425	3,1991	3,1876	- 0,0115
5,8964	3,3089	3,3025	- 0,0065
6,0553	3,4242	3,4186	- 0,0056
6,2260	3,5396	3,5364	- 0,0031
6,4238	3,6550	3,6575	0,0026
6,6605	3,7652	3,7737	0,0084
6,8227	3,8177	3,8341	0,0164
6,9259	3,8492	3,8651	0,0159
7,0510	3,8806	3,8958	0,0151
7,2200	3,9068	3,9272	0,0205
7,4601	3,9381	3,9570	0,0189
7,8911	3,9633	3,9387	0,0203
8,5977	3,9833	3,9968	0,0134
9,0271	3,9963	3,9988	0,0025

TABLA VI.70

p-FDTA/Cu 1/2 ; C(p-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,4362	1,2209	1,2403	0,0194
2,4446	1,2337	1,2445	0,0108
2,4548	1,2423	1,2495	0,0073
2,4666	1,2470	1,2555	0,0085
2,4801	1,2499	1,2623	0,0124
2,4920	1,2580	1,2683	0,0103
2,5038	1,2651	1,2743	0,0092

TABLA VI.70(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,5140	1,2787	1,2794	0,0008
2,5258	1,2802	1,2855	0,0053
2,5376	1,2893	1,2916	0,0022
2,5511	1,2972	1,2986	0,0014
2,5816	1,2708	1,3145	0,0437
2,5782	1,3153	1,3126	- 0,0027
2,5917	1,3256	1,3197	- 0,0060
2,6069	1,3318	1,3277	- 0,0041
2,6205	1,3437	1,3348	- 0,0089
2,6357	1,3533	1,3428	- 0,0105
2,6526	1,3609	1,3518	- 0,0091
2,6695	1,3678	1,3607	- 0,0071
2,6864	1,3775	1,3697	- 0,0078
2,7033	1,3882	1,3787	- 0,0095
2,7202	1,3982	1,3877	- 0,0105
2,7388	1,4084	1,3976	- 0,0108
2,7574	1,4196	1,4074	- 0,0122
2,7760	1,4319	1,4173	- 0,0147
2,7946	1,4452	1,4271	- 0,0181
2,8166	1,4554	1,4386	- 0,0167
2,8402	1,4649	1,4510	- 0,0139
2,8639	1,4741	1,4633	- 0,0108
2,8859	1,4881	1,4746	- 0,0135
2,9095	1,5015	1,4866	- 0,0149
2,9366	1,5131	1,5003	- 0,0128
2,9653	1,5247	1,5146	- 0,0101
2,9941	1,5361	1,5287	- 0,0074

TABLA VI.70(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
3,0194	1,5533	1,5409	- 0,0125
3,0515	1,5668	1,5560	- 0,0108
3,0853	1,5808	1,5716	- 0,0092
3,1208	1,5955	1,5876	- 0,0078
3,1580	1,6109	1,6039	- 0,0070
3,1986	1,6246	1,6210	- 0,0036
3,2409	1,6411	1,6382	- 0,0029
3,2899	1,6567	1,6574	0,0007
3,3406	1,6739	1,6763	0,0024
3,3964	1,6916	1,6960	0,0044
3,4572	1,7084	1,7162	0,0078
3,5249	1,7277	1,7373	0,0096
3,6161	1,7530	1,7635	0,0104
3,7041	1,7726	1,7864	0,0138
3,8021	1,7937	1,8097	0,0159
3,9204	1,8173	1,8348	0,0175
4,0591	1,8425	1,8606	0,0181
4,2281	1,8693	1,8876	0,0183
4,4479	1,8961	1,9166	0,0205
4,7352	1,9267	1,9458	0,0191
5,2576	1,9572	1,9785	0,0213

TABLA VI.71

p-FDTA/Cu 1/2 ; C(p-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,5954	1,2694	1,2905	0,0211
2,6410	1,3066	1,3137	0,0071
2,6917	1,3462	1,3396	- 0,0066

TABLA VI.71 (cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,7526	1,3779	1,3707	- 0,0072
2,8185	1,3945	1,4044	0,0099
2,8675	1,4443	1,4291	- 0,0152
2,9233	1,4727	1,4569	- 0,0158
2,9842	1,5021	1,4866	- 0,0155
3,0924	1,5495	1,5372	- 0,0124
3,2276	1,6025	1,5956	- 0,0069
3,3409	1,6434	1,6401	- 0,0033
3,4812	1,6866	1,6896	0,0030
3,6654	1,7231	1,7458	0,0227
4,0931	1,8261	1,8446	0,0185
4,6391	1,9038	1,9256	0,0218
5,7937	1,9753	1,9916	0,0163

TABLA VI.72

p-FDTA/Cu 1/2 ; C(p-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8637	1,3687	1,3727	0,0039
2,9313	1,4094	1,4044	- 0,0050
3,0158	1,4493	1,4431	- 0,0063
3,1189	1,4917	1,4884	- 0,0033
3,2931	1,5606	1,5596	- 0,0010
3,4807	1,6211	1,6283	0,0072
3,7664	1,7054	1,7178	0,0124
4,1451	1,7996	1,8123	0,0127
4,7959	1,8982	1,9224	0,0243
5,7662	1,9687	1,9879	0,0192

TABLA VI.73

p-FDTA/Cu 1/1 ; C(p-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,4763	2,2265	2,2234	- 0,0031
2,5169	2,2514	2,2563	0,0049
2,5422	2,2836	2,2766	- 0,0070
2,5726	2,3042	2,3009	- 0,0034
2,6031	2,3262	2,3249	- 0,0014
2,6352	2,3568	2,3500	- 0,0067
2,6690	2,3863	2,3762	- 0,0100
2,7248	2,4326	2,4188	- 0,0138
2,7670	2,4600	2,4506	- 0,0095
2,8127	2,4932	2,4842	- 0,0090
2,8617	2,5301	2,5195	- 0,0106
2,9192	2,5623	2,5597	- 0,0026
3,0122	2,6225	2,6217	- 0,0009
3,1728	2,7052	2,7186	0,0134
3,2759	2,7482	2,7736	0,0254
3,4010	2,8007	2,8331	0,0324
3,5565	2,8610	2,8977	0,0359
3,7509	2,9394	2,9684	0,0290
3,9656	3,0350	3,0420	0,0070
4,1769	3,1495	3,1192	- 0,0303
4,3814	3,2756	3,2059	- 0,0697
4,6097	3,4239	3,3195	- 0,1044
4,8429	3,5603	3,4489	- 0,1114
5,1641	3,7018	3,6240	- 0,0779
5,8657	3,8381	3,8755	0,0373

TABLA VI.73(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
7,2603	3,9070	3,9916	0,0846
8,0263	3,9392	3,9985	0,0592
8,3777	3,9742	3,9993	0,0251

TABLA VI.74

p-FDTA/Cu 1/1 ; C(p-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,6391	2,2958	2,3203	0,0245
2,6712	2,3469	2,3467	- 0,0001
2,7320	2,3988	2,3959	- 0,0029
2,7760	2,4434	2,4306	- 0,0128
2,8521	2,5021	2,4889	- 0,0132
2,9095	2,5438	2,5313	- 0,0125
2,9772	2,5865	2,5793	- 0,0072
3,0955	2,6592	2,6575	- 0,0017
3,2544	2,7309	2,7504	0,0196
3,3947	2,7950	2,8210	0,0261
3,5840	2,8650	2,9019	0,0370
3,8410	2,9661	2,9953	0,0292
4,1385	3,1079	3,1017	- 0,0063
4,4360	3,2861	3,2290	- 0,0571
4,7488	3,4869	3,3939	- 0,0930
5,1545	3,6909	3,6194	- 0,0716
5,5162	3,7919	3,7789	- 0,0130
8,2193	3,9809	3,9991	0,0183

TABLA VI.75

P!FDTA/ Cu 1/1 ; C(p-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,9072	2,4764	2,4821	0,0057
2,9545	2,5344	2,5191	- 0,0153
3,0120	2,5822	2,5623	- 0,0199
3,0864	2,6080	2,6151	0,0071
3,1625	2,6659	2,6656	- 0,0003
3,2605	2,7182	2,7253	0,0071
3,3839	2,7661	2,7924	0,0263
3,5479	2,8250	2,8693	0,0443
3,7761	2,9118	2,9600	0,0483
4,1108	3,0501	3,0835	0,0334
4,5030	3,2870	3,2567	- 0,0303
4,9713	3,5653	3,5181	- 0,0472
5,5038	3,7701	3,7770	0,0069
6,2273	3,8750	3,9415	0,0665
7,3988	3,9231	3,9952	0,0722
8,1156	3,9691	3,9991	0,0299

TABLA VI.76

p-FDTA/Cu 2/1 ; C(p-FDTA) = 1,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,5633	3,6444	3,7155	0,0712
2,6073	3,7381	3,7729	0,0348
2,6411	3,7841	3,8159	0,0318
2,6766	3,8366	3,8601	0,0235
2,7138	3,8970	3,9055	0,0085
2,7543	3,9637	3,9539	- 0,0097

TABLA VI.76(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,8000	4,0182	4,0072	- 0,0110
2,8490	4,0737	4,0630	- 0,0107
2,9014	4,1394	4,1212	- 0,0183
2,9623	4,2000	4,1870	- 0,0130
3,0637	4,3284	4,2928	- 0,0356
3,1499	4,3985	4,3791	- 0,0193
3,2496	4,4951	4,4751	- 0,0199
3,4001	4,6176	4,6126	- 0,0050
3,5590	4,7378	4,7497	0,0119
3,7585	4,8852	4,9147	0,0295
4,1050	5,1871	5,2143	0,0273
4,3349	5,4295	5,4502	0,0207
4,5547	5,6977	5,7142	0,0164
4,7761	5,9693	6,0055	0,0362
5,0077	6,2466	6,3054	0,0588
5,4135	6,6787	6,7388	0,0601
5,7296	6,9495	6,9917	0,0421
6,0812	7,2284	7,2329	0,0045
6,2942	7,3680	7,3720	0,0039
6,5495	7,5078	7,5301	0,0223
6,9400	7,6476	7,7331	0,0855

TABLA VI.77

p-FDTA/Cu 2/1 ; C(p-FDTA) = 1,0 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$
2,7174	3,8337	3,8775	0,0439
2,7783	3,9430	3,9561	0,0131
2,8307	4,0202	4,0215	0,0014

TABLA VI.77(cont.)

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,9169	4,1238	4,1250	0,0012
2,9845	4,2066	4,2027	- 0,0038
3,0640	4,2906	4,2904	- 0,0001
3,1586	4,3917	4,3900	- 0,0017
3,2736	4,4968	4,5040	0,0072
3,4156	4,6267	4,6353	0,0086
3,6100	4,7657	4,8010	0,0353
4,8771	4,9663	5,0163	0,0500
4,1932	5,2566	5,2930	0,0364
4,5161	5,6182	5,6474	0,0292
4,8288	6,0265	6,0529	0,0264
5,1838	6,4399	6,4956	0,0557
5,8668	7,0698	7,1052	0,0353
6,5261	7,4980	7,5544	0,0564
8,0982	7,8131	7,9787	0,1656
8,6307	7,9118	7,9937	0,0819

TABLA VI.78

p-FDTA/Cu 2/1 ; C(p-FDTA) = 0,5 mM

$-\log [H^+]$	$Z_B(\text{exp})$	$Z_B(\text{calc})$	$Z_B(\text{calc})-Z_B(\text{exp})$
2,9813	4,1765	4,1760	- 0,0004
3,0776	4,3144	4,2936	- 0,0209
3,1588	4,3678	4,3862	0,0184
3,2534	4,4865	4,4872	0,0008
3,3718	4,5745	4,6037	0,0292
3,5239	4,7112	4,7395	0,0283
3,7420	4,8762	4,9151	0,0389

TABLA VI.78(cont.)

<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$Z_B(\text{exp})$</u>	<u>$Z_B(\text{calc})$</u>	<u>$Z_B(\text{calc}) - Z_B(\text{exp})$</u>
4,0581	5,1389	5,1644	0,0255
4,4756	5,5610	5,5741	0,0131
5,1535	6,4149	6,4357	0,0208
5,5660	6,8378	6,8723	0,0345
6,0934	7,2705	7,3093	0,0388
6,4400	7,4687	7,5540	0,0852
6,6732	7,5881	7,6895	0,1014
7,6825	7,7843	7,9589	0,1746
8,3603	7,8909	7,9911	0,1002

CAPITULO VII

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINANTE DE LOS ACIDOS o-FDTA Y 3,4-TDTA
FRENTE A LOS CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION, Mn(II), Co(II), Ni(II),
Zn(II) y Cd(II)

VII.1 : Introducción y parte experimental.

VII.2 : Estudio conductimétrico.

VII.3 : Estudio potenciométrico. Determinación de las constantes de
formación de los complejos formados :

A) Acido o-FDTA.

B) Acido 3,4-TDTA.

VII.4 : Discusión.

VII.5 : Bibliografía.

VII.1 : INTRODUCCION Y PARTE EXPERIMENTAL.-

En el presente capítulo, se estudia la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA frente a los cationes divalentes de transición, Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II), a fuerza iónica 0,1 M en KCl y 25 °C de temperatura. Como en capítulos anteriores, se realiza primero un estudio cualitativo conductimétrico, antes de realizar el estudio potenciométrico, que nos conducirá a la determinación de las constantes de formación de los complejos formados. Se realizaron valoraciones conductimétricas en las relaciones ligando/metál, 1/1 y 1/2, y valoraciones potenciométricas, en las relaciones 1/1, 1/15 (cuyos resultados no se incluyen en el presente trabajo, por las razones que se dirán más adelante) y también 1/15, pero añadiendo una cierta cantidad de HCl. Todas las condiciones experimentales y aparatos utilizados, son los indicados en los capítulos I y II. Las concentraciones de los cloruros de los cationes divalentes empleados, han sido :

MnCl₂ : 0,0964 M

CoCl₂ : 0,0959 M

NiCl₂ : 0,0996 M

ZnCl₂ : 0,0918 M (ácido o-FDTA) y 0,0955 M (ácido 3,4-TDTA).

CdCl₂ : 0,1040 M

y han sido obtenidos, a partir de productos de la casa Merck, valorándose con EDTA (1).

VII.2 : Estudio conductimétrico.-

Las valoraciones conductimétricas realizadas a los productos estudiados, se exponen en las tablas VII.1-VII.10, para el ácido o-FDTA y VII.11-VII.20, para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, repre-

sentándose en las figuras VII.1 y VII.2, para el ácido o-FDTA y en las VII.3 y VII.4, para el ácido 3,4-TDTA.

Para el ácido o-FDTA, se observan en la figura VII.1, fuertes desplazamientos para todos los cationes estudiados con respecto a la curva que corresponde al ácido sólo, produciéndose rectas descendentes de gran pendiente, con puntos de corte definidos en $a = 1$, $a = 2$ y $a = 4$. La forma de las curvas entre $a = 0$ y $a = 3$ es prácticamente análoga para todos los cationes estudiados, excepto para el Mn(II), que entre $a = 0$ y $a = 1$, presenta una recta de menor pendiente que las demás, para luego, igualarse con ellas, Sólo entre $a = 3$ y $a = 4$, las curvas correspondientes a los distintos cationes estudiados, presentan ligeras diferencias de pendientes, entre ellas. Las curvas conductimétricas en la relación ligando/metal, $1/2$, son prácticamente análogas a las $1/1$, al igual que se ha visto en capítulos anteriores, para otros cationes divalentes, excepto por la precipitación de los hidróxidos del exceso de cation añadido, que tiene lugar, aproximadamente, desde $a = 4$, en adelante, y que conduce a tramos de recta prácticamente planas en todos los casos.

En cuanto a la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, se observan asimismo en las figuras VII.3 y VII.4, fuertes desplazamientos de las curvas en presencia de cationes, con respecto a la de la sal sólo. Las variaciones entre las curvas correspondientes a los diferentes cationes, son al igual que en el caso del ácido o-FDTA, mínimas entre todos ellos.

De acuerdo con los resultados encontrados en los capítulos anteriores, podemos afirmar que las desviaciones en las curvas

FIG. VII.1 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION EN LA RELACION 1/1.

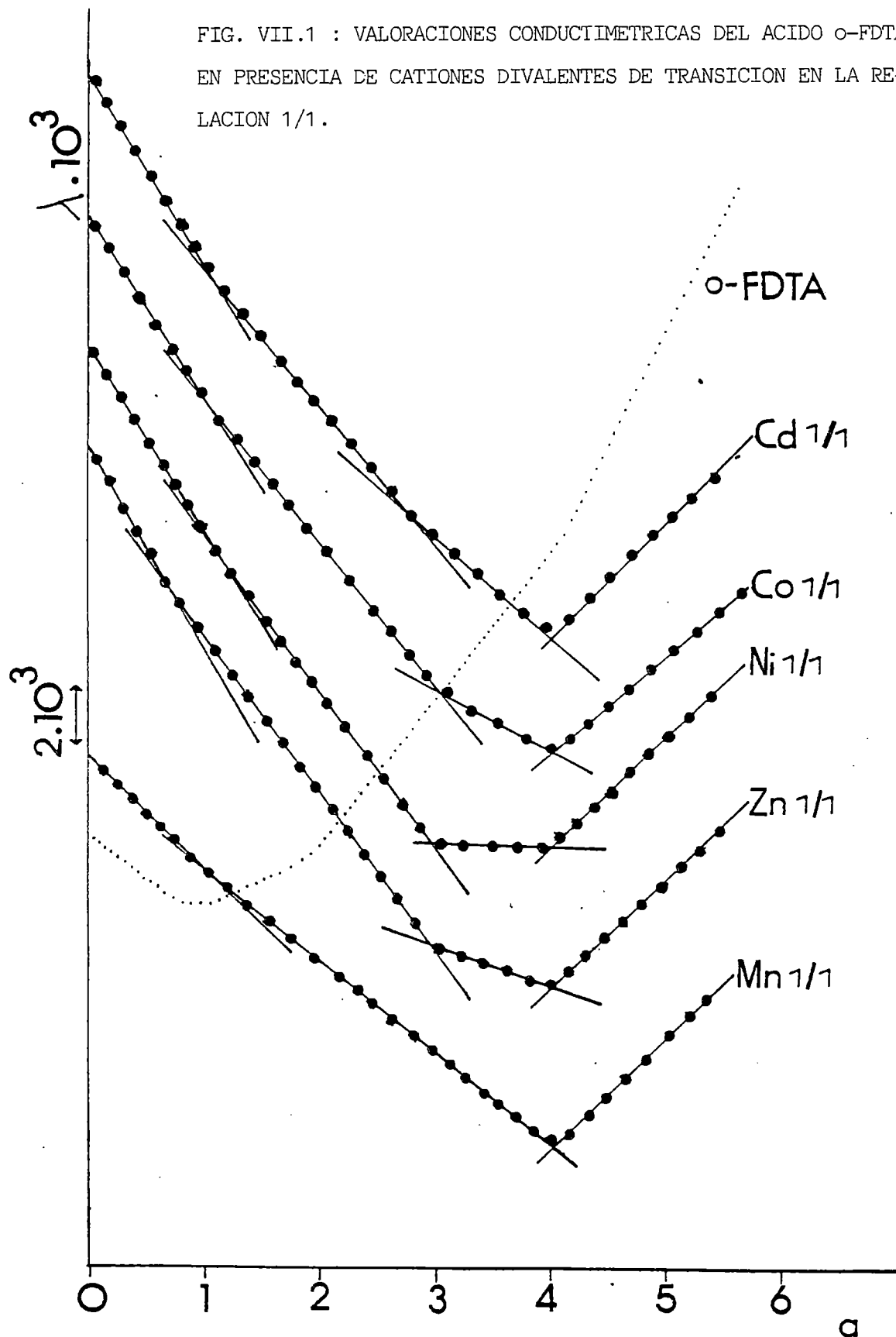
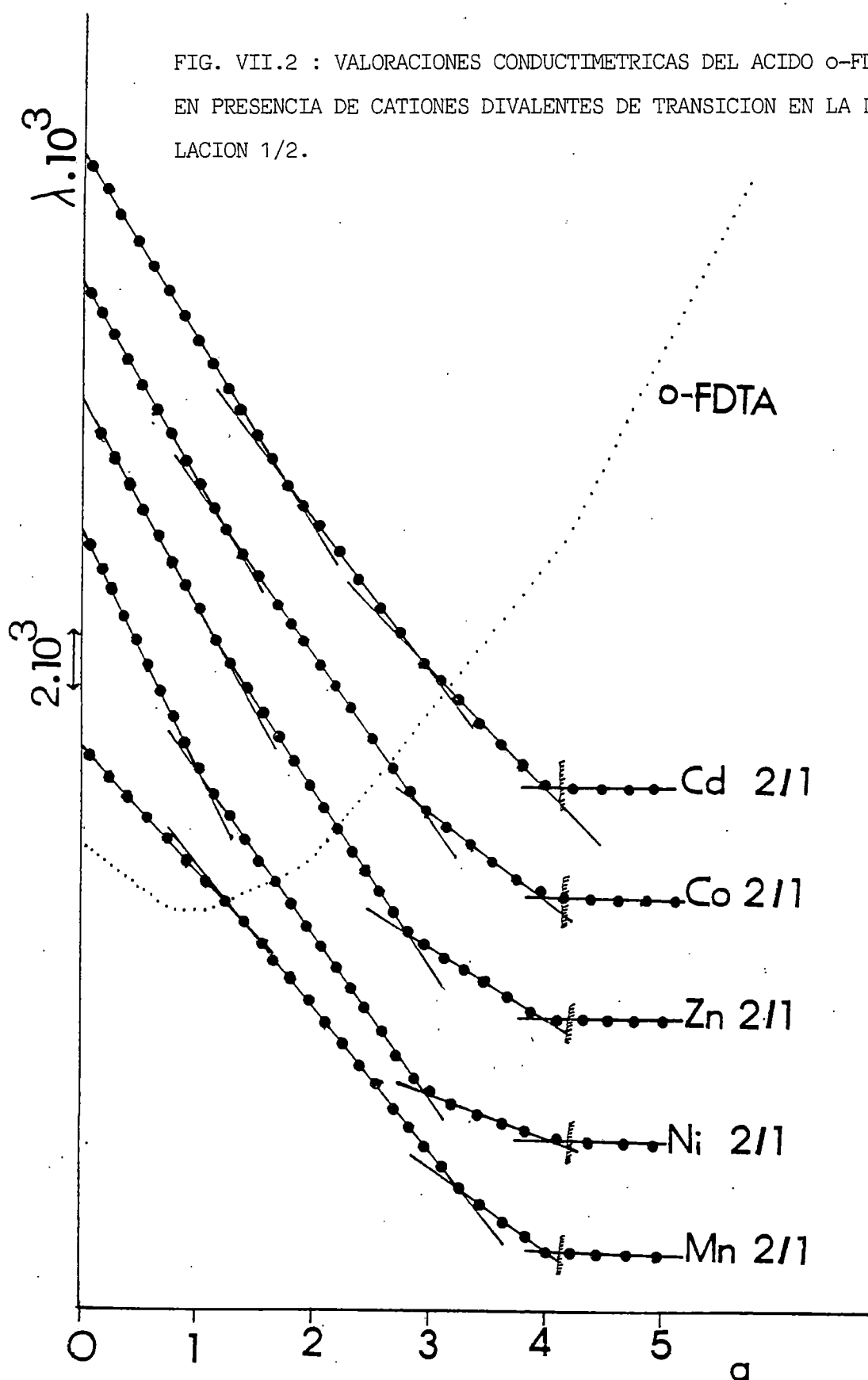


FIG. VII.2 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION EN LA RELACION 1/2.



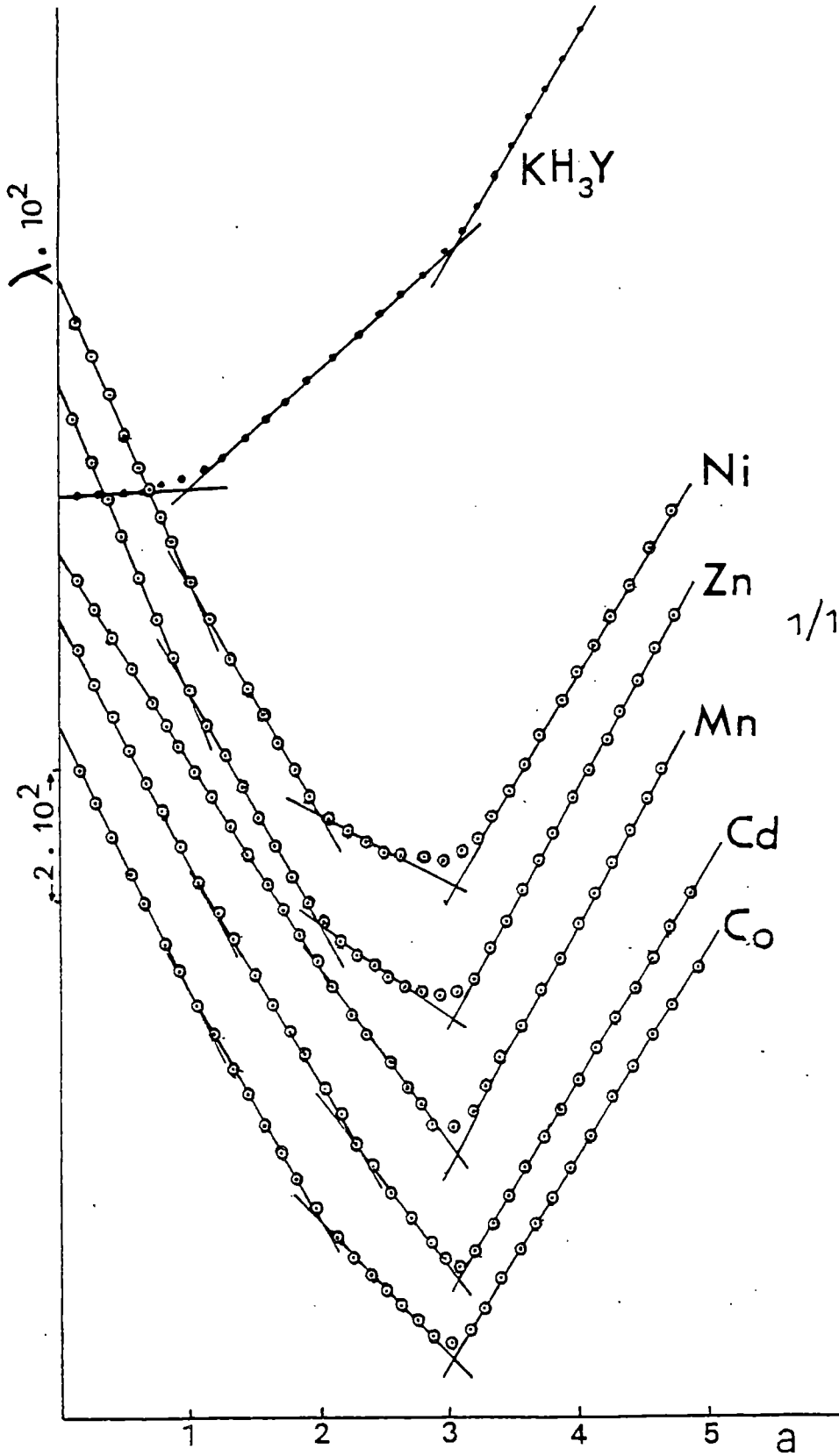


FIG. VII.3 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION EN LA RELACION 1/1.

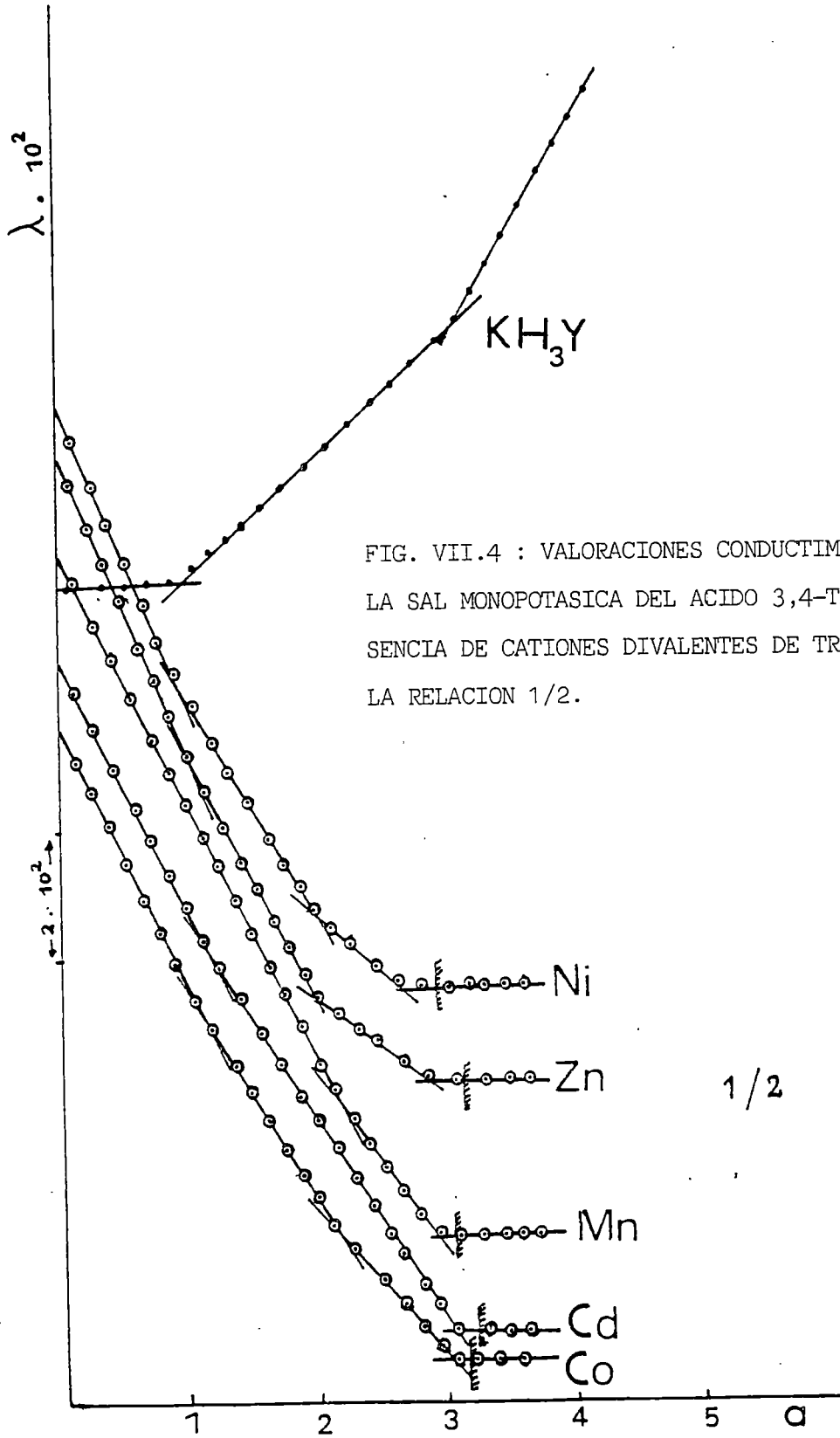


FIG. VII.4 : VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS DE LA SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA EN PRESENCIA DE CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION EN LA RELACION 1/2.

conductimétricas son consecuencia de la existencia, prácticamente desde el inicio de la valoración, de fuertes complejos; monoácidos y neutros, entre los ligandos y los cationes divalentes estudiados, y que la fortaleza de tales complejos, parece ser del mismo orden de magnitud, para todos ellos.

VII.3 : ESTUDIO POTENCIOMETRICO. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.-

La realización de las valoraciones potenciométricas, tanto en las relaciones ligando/metal 1/1 como en las 1/15, produce para los dos ligandos estudiados, importantes descensos de pH para todos los cationes estudiados, que se producen, en buen acuerdo con el estudio conductimétrico, prácticamente desde el inicio de la valoración. Además, dichos descensos, son aproximadamente del mismo orden para todos los cationes divalentes, como se observa en la figura VII.5 para el ácido o-FDTA. La situación, es prácticamente análoga, para las valoraciones de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Por el contrario, cuando se valora la sal disódica del ácido EDTA en presencia de Mn(II) y Cd(II) (figura VII.6), se observa un desplazamiento, ligero pero definido, entre las dos curvas, que es consecuente con la diferencia de aproximadamente, 2,5 unidades de log K, que la bibliografía (2) da para este sistema. Quiere esto decir, que los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA presenta en presencia de los cationes divalentes de transición estudiados, constantes de formación muy parecidas en todos los casos, y que se diferencian entre sí, en menos de una unidad para log K. Cuando se aplica el método de Schwarzenbach (3) a las valoraciones potenciométricas en la relación 1/15, de la misma forma que se ha he-

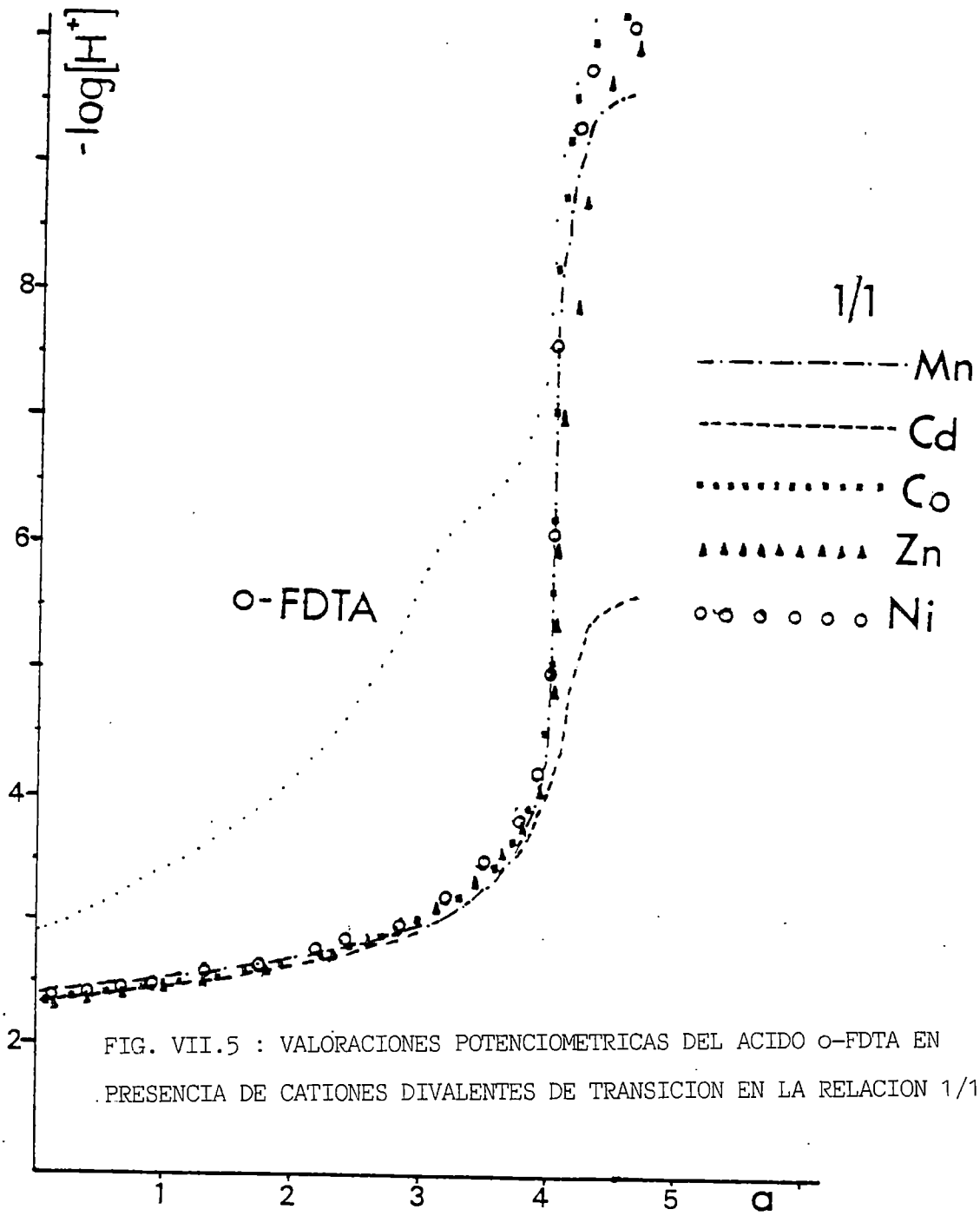
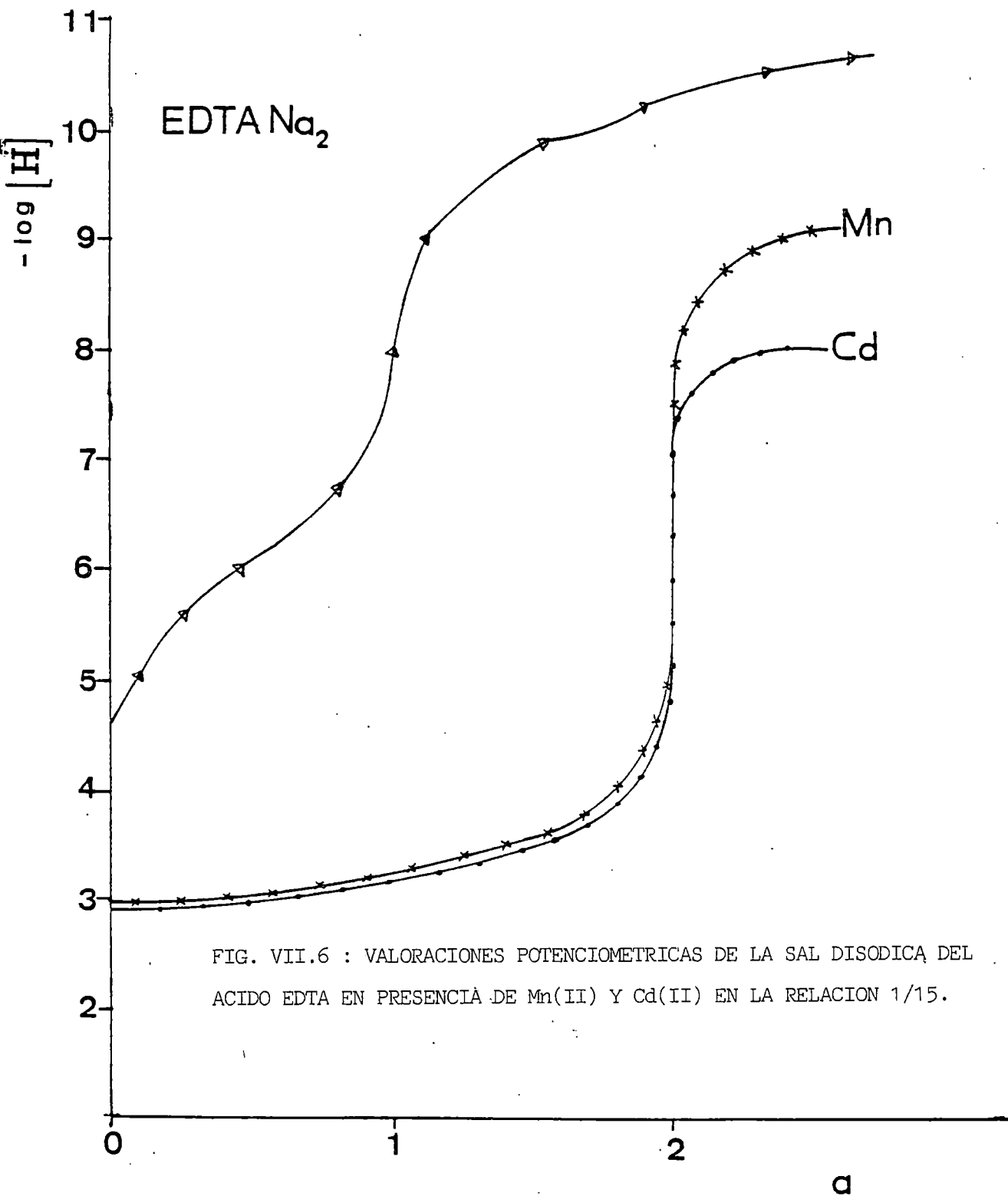


FIG. VII.5 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DEL ACIDO o-FDTA EN PRESENCIA DE CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION EN LA RELACION 1/1.



cho en capítulos anteriores, se encuentra que la fortaleza de los complejos, es tal, que desde el inicio de la valoración, los valores de Y son negativos, es decir, no se consigue el equilibrio simultáneo de los complejos monoácido y neutro. Es por ello, que a fin de forzar dicho equilibrio, se ha añadido un exceso de HCl, con el fin de disminuir el pH inicial. Así, hemos repetido las valoraciones potenciométricas en la relación 1/15, pero añadiendo 50 mls. de HCl ^{0,01 N} para el ácido o-FDTA (tablas VII.21-VII.25) y 100 mls de HCl 0,01 N, en el caso de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA (tablas VII.26-VII.30). Los resultados obtenidos se representan en las figuras VII.7 y VII.8, respectivamente. De nuevo, se observan descensos parecidos de pH para todos los cationes estudiados. Los resultados indican, que incluso a $\text{pH} \sim 2$, sólo se consigue el deseado cambio de signo en los valores de Y , para los cationes Mn(II), Co(II) y Ni(II) en el caso del ácido o-FDTA y sólo para el Zn(II) en el caso del ácido 3,4-TDTA. De ahí, que en los demás casos, se han obtenido como valores para las constantes, las que se deducen de los primeros puntos de las valoraciones respectivas. Ello quiere decir que dichos valores son necesariamente aproximados, y pensamos que en realidad, los valores obtenidos sean ligeramente menores, de lo que les corresponde. Es evidente que un método tan sencillo, como el de Schwarzenbach, con la aproximación de que la concentración de metal libre, no complejoado, es prácticamente constante, no da valores demasiado precisos, cuando se trata de agentes complejantes de la magnitud de los ligandos o-FDTA y 3,4-TDTA. De ahí, que en un trabajo próximo, los valores obtenidos se refinarán por el método de cálculo LETAGROP-NERNST, como se ha hecho para el catión Cu(II).

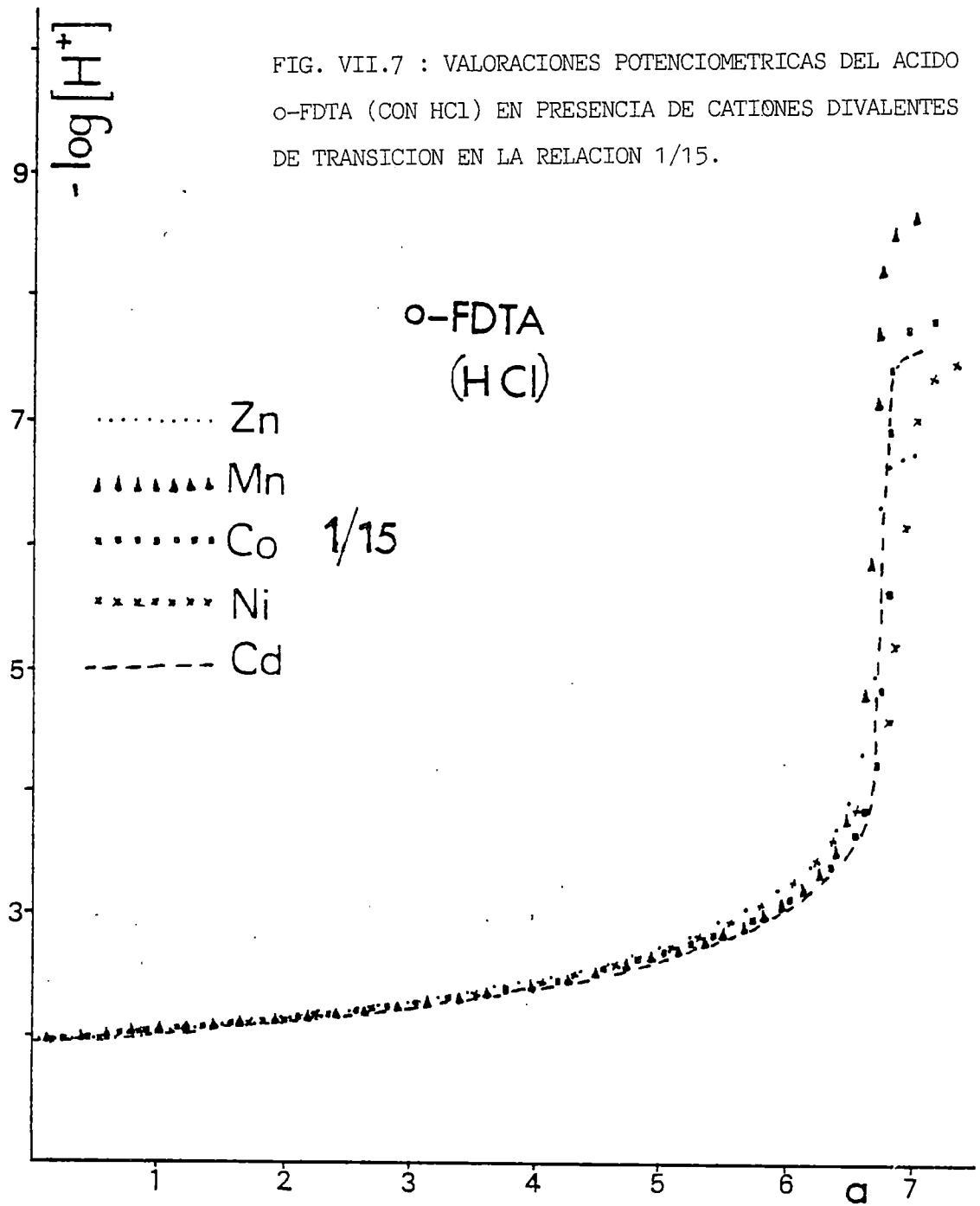
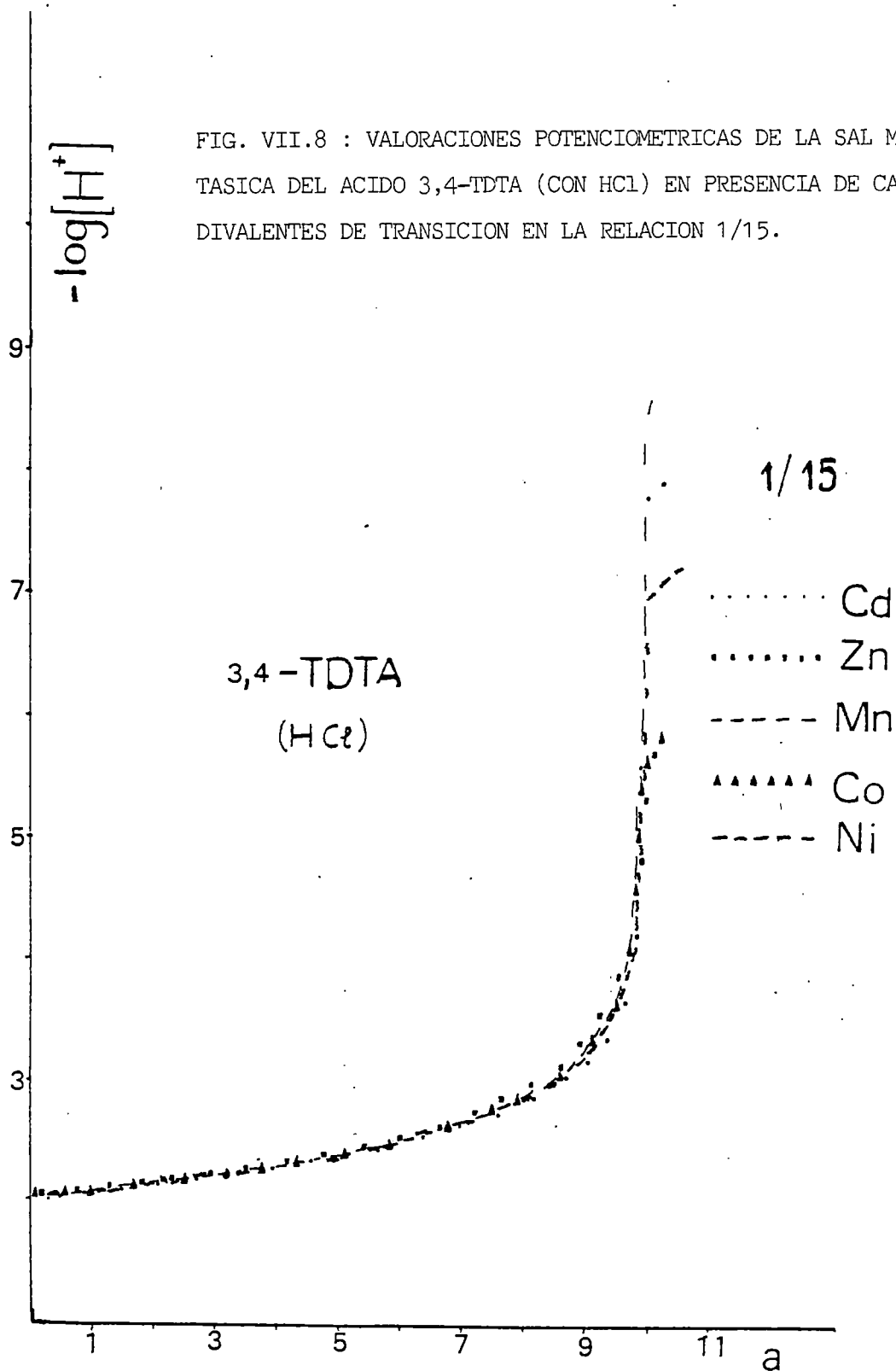


FIG. VII.8 : VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LA SAL MONOPO-
TASICA DEL ACIDO 3,4-TDTA (CON HCl) EN PRESENCIA DE CATIONES
DIVALENTES DE TRANSICION EN LA RELACION 1/15.



Las ecuaciones empleadas en los cálculos, son análogas a las utilizadas en capítulos anteriores, con la salvedad de que en el equilibrio de electroneutralidad, hay que tener presente la concentración de iones Cl^- presentes en solución acuosa. Asimismo, hay que tener presente, la presencia de iones K^+ en las valoraciones con la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Los resultados encontrados, se exponen a continuación.

A) Acido o-FDTA.-

. Sistema o-FDTA/Mn(II).- Entre $a = 1,490$ y $a = 2,410$, se obtienen los valores de X, Y, $1/x$ e $1/Y$, que se muestran en la tabla VII.31. Aplicando mínimos cuadrados a los valores de $1/X$ e $1/Y$, indicados, se obtiene, como mejor recta, aquellas cuyos parámetros son :

$$\begin{aligned} b &= 5,3657 \cdot 10^{-8} \\ m &= - 1,1321 \cdot 10^4 \\ r &= - 9,9738 \cdot 10^{-1} \end{aligned}$$

es decir,

$$\begin{aligned} K' &= 1,86 \cdot 10^7 & ; & \quad \log K' = 7,27 \\ K &= 2,11 \cdot 10^{11} & ; & \quad \log K = 11,32 \end{aligned}$$

. Sistema o-FDTA/Ni(II).- Entre $a = 0,381$ y $a = 1,382$ (tabla VII.32), aplicando mínimos cuadrados a los valores de $1/X$ e $1/Y$, se tiene :

$$b = 1,1974 \cdot 10^{-8} \quad ; \quad m = - 6,7589 \cdot 10^3 \quad ; \quad r = - 9,4760 \cdot 10^{-1} \quad ;$$

es decir :

$$\begin{aligned} K' &= 8,35 \cdot 10^7 & ; & \quad \log K' = 7,92 \\ K &= 5,64 \cdot 10^{11} & ; & \quad \log K = 11,75 \end{aligned}$$

. Sistema o-FDTA/Co(II).- Entre $a = 0,118$ y $a = 0,937$ (tabla VII.33)

se encuentra la recta de parámetros :

$$b = 1,6047 \cdot 10^{-8} ; m = - 1,1586 \cdot 10^4 ; r = - 9,8638 \cdot 10^{-1} ;$$

y por tanto :

$$K' = 6,23 \cdot 10^7 ; \log K' = 7,79$$

$$K = 7,22 \cdot 10^{11} ; \log K = 11,86$$

. Sistema c-FDTA/Zn(II).- De la tabla VII.34 (a = 0,000 - a = 0,777),

se obtiene :

$$b = 9,3032 \cdot 10^{-9} ; m = - 2,3707 \cdot 10^4 ; r = - 9,1732 \cdot 10^{-1} ;$$

o sea :

$$K' = 1,07 \cdot 10^8 ; \log K' = 8,03$$

$$K = 2,55 \cdot 10^{12} ; \log K = 12,41$$

. Sistema o-FDTA/Cd(II).- Entre a = 0,000 y a = 0,836, se tiene

(tabla VII.35) :

$$b = 1,1710 \cdot 10^{-8} ; m = - 2,1007 \cdot 10^4 ; r = - 9,5840 \cdot 10^{-1} ,$$

y :

$$K' = 8,54 \cdot 10^7 ; \log K' = 7,93$$

$$K = 1,79 \cdot 10^{12} ; \log K = 12,25$$

B) Acido 3,4-TDTA.-

. Sistema 3,4-TDTA/Zn(II).- Entre a = 0,752 y a = 1,947 (tabla VII.36), se observa cambio de signo para los valores de Y. La mejor recta :

$$b = 4,6290 \cdot 10^{-8} ; m = - 4,5222 \cdot 10^4 ; r = - 9,4590 \cdot 10^{-1} ,$$

y :

$$K' = 2,16 \cdot 10^7 ; \log K' = 7,33$$

$$K = 9,77 \cdot 10^{11} ; \log K = 11,99$$

. Sistema 3,4-TDTA/Mn(II).- Entre a = 0,000 y a = 0,601, se tiene

(tabla VII.37) :

$$b = 6,0688 \cdot 10^{-8} ; m = - 1,7973 \cdot 10^5 ; r = - 9,6618 \cdot 10^{-1}$$

y por tanto :

$$K' = 1,65 \cdot 10^7 \quad ; \quad \log K' = 7,22$$

$$K = 2,96 \cdot 10^{12} \quad ; \quad \log K = 12,47$$

. Sistema 3,4-TDTA/Co(II).- De la tabla VII.38 (a = 0,000 - a = 0,464), se tiene :

$$b = 1,0626 \cdot 10^{-7} ; m = - 3,1771 \cdot 10^5 ; r = - 9,8454 \cdot 10^{-1} ;$$

es decir :

$$K' = 9,41 \cdot 10^6 \quad ; \quad \log K' = 6,97$$

$$K = 2,99 \cdot 10^{12} \quad ; \quad \log K = 12,48$$

. Sistema 3,4-TDTA/Ni(II).- Entre a = 0,000 y a = 0,316 (tabla VII.39) :

$$b = 1,8857 \cdot 10^{-7} ; m = - 1,1069 \cdot 10^6 ; r = - 9,3014 \cdot 10^{-1} ;$$

es decir :

$$K' = 5,30 \cdot 10^6 \quad ; \quad \log K' = 6,72$$

$$K = 5,87 \cdot 10^{12} \quad ; \quad \log K = 12,77$$

. Sistema 3,4-TDTA/Cd(II).- De la tabla VII.40 (a = 0,000 - a = 0,290), se obtiene :

$$b = 1,7187 \cdot 10^{-8} ; m = - 4,4865 \cdot 10^5 ; r = - 8,9579 \cdot 10^{-1} ,$$

y por tanto :

$$K' = 5,82 \cdot 10^7 \quad ; \quad \log K' = 7,76$$

$$K = 2,61 \cdot 10^{13} \quad ; \quad \log K = 13,42.$$

VII.4 : DISCUSION .-

Aunque ya se ha indicado que los valores obtenidos son sólo aproximados y serán objeto de nuevo estudio y refinamiento en un trabajo próximo, de ellos pueden obtenerse las siguientes conclusiones :

1) Los valores obtenidos para los log K del ácido 3,4-TDTA, son

excepto ^{para el Zn}, ligeramente mayores que los presenta el ácido o-FDTA, como consecuencia de la mayor basicidad de los átomos de nitrógeno debida al efecto inductivo del grupo metilo y a la no existencia de impedimentos estéricos por parte de este grupo, al estar suficientemente alejado de los átomos de nitrógeno.

2) Los valores que presentan los cationes estudiados, son aproximadamente iguales para todos ellos, siendo las diferencias entre los valores de log K, del orden de una unidad entre los valores mayor y menor.

3) El no cumplimiento de la llamada serie de Irving y Williams (4) para los cationes de la serie 3d, basada en el efecto quelante de dichos cationes y en la distribución y número de electrones d, apropiados para una coordinación octaédrica.

Las constantes que presenta el ácido trans-ciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético con los cationes divalentes de transición (5) (obsérvese que el ácido t-CDTA presenta una conformación similar de los átomos de nitrógeno, pero éstos están unidos a un anillo de ciclohexano, no plano), son bastantes parecidas entre sí (las diferencias entre el Mn, catión menos complejante, y el Cu, catión más fuertemente complejante, es de sólo 3,5 unidades de log K), a diferencia de lo que ocurre con el EDTA. Más curiosa, es todavía la situación en el ácido orto-fenilendioxidiacético (6) (con átomos de oxígeno en posición orto como sustituyentes en el anillo aromático, unido cada uno de ellos a un grupo metilcarboxílico) : el Cd(II) es el catión más fuertemente complejante, seguido del Cu(II) y del Mn(II) y por encima de los cationes divalentes, Zn, Ni y Co, que presentan incluso, constantes de formación de los complejos neutros, más bajas que los cationes divalentes alcalino-térreos.

Estos hechos son interpretados, en función de la estructura particular del ligando, con átomos de oxígeno en posición rígida, por lo que es el tamaño del ión metálico, el que controla la fortaleza de los complejos formados.

No debemos olvidar además, que la estructura determinada por rayos X (7) del complejo $\text{Co}(\text{o-FDTA})^{2-}$ está más cercana a un prisma trigonal, que a un complejo octaédrico. Hoffman y col.(8), han estudiado las energías y distribución de los orbitales 3d en la geometría prismática trigonal como alternativa a la coordinación octaédrica, en la hexacoordinación, encontrando que en sistemas con pocos electrones d, la primera está más favorecida que la octaédrica.

Por otra parte, a partir del año 1965, han sido encontrados numerosos complejos de Re, Mo, W, V y otros átomos metálicos, con estructura prismática trigonal, derivados siempre de ligandos estéricamente rígidos (9) (10) (11) (12).

De todo lo dicho, parece claro que en los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, con los átomos de nitrógeno rígidos unidos al anillo aromático plano, es difícil establecer correlaciones en cuanto a la fortaleza de los complejos formados, puesto que además de depender ~~de la~~ capacidad aceptora de los diferentes cationes metálicos, hay que considerar, los efectos derivados del tamaño apropiado del catión metálico para introducirse en el hueco formado por los átomos de nitrógeno y los grupos metilcarboxilato, y por la mejor o peor disposición de los cationes hacia una disposición prismática trigonal, más bien, que a una coordinación octaédrica.

VII. 5 : BIBLIOGRAFIA.-

- (1) G. Schwarzenbach; "Las complexonas en el análisis químico", Ed. Atlas, Madrid, 1959.
- (2) A.E. Martell y R.M. Smith; "Critical Stability Constants. Vol 1: Aminoacids", Plenum Press, New York, 1974.
- (3) G. Schwarzenbach y H. Ackermann; *Helv. Chim. Acta*, 31, 1920 (1948).
- (4) M. Irving y R.P.J. Williams; *Nature*, 162, 746 (1948); *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
- (5) G. Schwarzenbach, R. Gut y G. Anderegg; *Helv. Chim. Acta*, 37, 937 (1954).
- (6) K. Suzuki, T. Hattori y K. Yamasaki; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 161 (1968).
- (7) E.F.K. McCandlish, T.K. Michael, J.A. Neal, E.C. Lingafelter y N.J. Rose; *Inorg. Chem.*, 17, 1383 (1978).
- (8) R. Hoffmann, J.M. Howell y A.R. Rossi; *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2484 (1976).
- (9) R. Eisenberg y J.A. Ibers; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3776 (1965).
- (10) E.J. Stiefel, Z. Dori y H.B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3353 (1967).
- (11) M.J. Benett, M. Cowie, J.L. Martín y J. Takats; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 7504 (1973).
- (12) W.O. Gillum, R.A.D. Wentworth y R. F. Wilders; *Inorg. Chem.*, 9, 4825 (1970).

TABLA VII.1

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mn(II) en la relación Mn^{+2} / ácido = 1 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,723 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,29	3,89	2,81	1,30
0,17	0,12	2,24	4,06	2,94	1,26
0,34	0,25	2,18	4,22	3,05	1,23
0,51	0,37	2,12	4,39	3,17	1,19
0,68	0,49	2,08	4,56	3,30	1,15
0,85	0,61	2,03	4,72	3,41	1,12
1,02	0,74	1,99	4,89	3,54	1,08
1,19	0,86	1,94	5,06	3,66	1,05
1,36	0,98	1,91	5,23	3,78	1,01
1,53	1,11	1,87	5,40	3,91	0,97
1,70	1,23	1,82	5,57	4,03	0,94
1,87	1,35	1,78	5,74	4,15	0,92
2,04	1,48	1,74	5,91	4,27	0,94
2,21	1,60	1,70	6,07	4,39	0,99
2,38	1,72	1,66	6,24	4,51	1,04
2,55	1,84	1,63	6,41	4,64	1,09
2,72	1,97	1,59	6,58	4,76	1,14
2,88	2,08	1,56	6,75	4,88	1,19
3,05	2,21	1,51	6,91	5,00	1,24
3,22	2,33	1,46	7,08	5,12	1,30
3,39	2,45	1,42	7,25	5,24	1,36
3,56	2,57	1,38	7,42	5,37	1,42
3,72	2,69	1,34			

TABLA VII.2

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mn(II) en la relación Mn^{+2} / ácido = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,723$. V_{NaOH}

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	3,05	3,89	2,81	1,72
0,17	0,12	2,99	4,06	2,94	1,65
0,34	0,25	2,95	4,23	3,06	1,60
0,51	0,37	2,89	4,40	3,18	1,54
0,68	0,49	2,82	4,57	3,30	1,49
0,85	0,61	2,78	4,74	3,43	1,44
1,02	0,74	2,72	4,91	3,55	1,41
1,19	0,86	2,68	5,08	3,67	1,38
1,36	0,98	2,63	5,27	3,81	1,36
1,52	1,10	2,56	5,44	3,93	1,36
1,69	1,22	2,51	5,61	4,06	1,36
1,86	1,34	2,46	5,78	4,18	1,36
2,03	1,47	2,40	5,95	4,30	1,36
2,20	1,59	2,34	6,12	4,43	1,37
2,37	1,71	2,27	6,36	4,60	1,35 (p.)
2,54	1,84	2,19	6,57	4,75	1,36
2,70	1,95	2,14	6,77	4,90	1,37
2,87	2,08	2,07			
3,04	2,20	2,01			
3,21	2,32	1,93			
3,38	2,44	1,89			
3,55	2,57	1,83			
3,72	2,69	1,78			

TABLA VII.3

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cd(II) en la relación $\text{Cd}^{+2} / \text{ácido} = 1$. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,392 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,725 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,88	3,86	2,80	1,34
0,17	0,12	2,76	4,03	2,92	1,30
0,34	0,25	2,68	4,20	3,04	1,25
0,51	0,37	2,60	4,36	3,16	1,20
0,67	0,49	2,52	4,53	3,28	1,16
0,84	0,61	2,45	4,70	3,41	1,11
1,01	0,73	2,38	4,87	3,53	1,07
1,18	0,85	2,31	5,04	3,65	1,03
1,35	0,98	2,24	5,21	3,78	0,99
1,52	1,10	2,17	5,38	3,90	0,95
1,68	1,22	2,10	5,59	4,05	0,91
1,85	1,34	2,05	5,76	4,17	0,93
2,02	1,46	1,98	5,93	4,30	0,96
2,18	1,58	1,92	6,10	4,42	1,00
2,35	1,70	1,86	6,27	4,54	1,05
2,51	1,82	1,79	6,44	4,67	1,11
2,68	1,94	1,74	6,61	4,79	1,16
2,84	2,06	1,69	6,78	4,91	1,21
3,01	2,18	1,63	6,95	5,04	1,27
3,18	2,30	1,57	7,12	5,16	1,33
3,35	2,43	1,51	7,29	5,28	1,39
3,52	2,55	1,45	7,46	5,41	1,45
3,69	2,67	1,40			

TABLA VII.4

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cd(II) en la relación Cd⁺²/ ácido = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,440 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,701 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	3,56	3,86	2,70	1,94
0,17	0,12	3,48	4,02	2,82	1,88
0,34	0,24	3,41	4,19	2,94	1,81
0,51	0,36	3,34	4,35	3,05	1,76
0,67	0,47	3,26	4,52	3,17	1,72
0,84	0,59	3,18	4,69	3,29	1,66
1,01	0,71	3,11	4,86	3,40	1,61
1,18	0,83	3,03	5,03	3,52	1,57
1,35	0,95	2,95	5,20	3,64	1,52
1,51	1,06	2,87	5,37	3,76	1,48
1,68	1,18	2,80	5,54	3,88	1,43
1,85	1,30	2,72	5,71	4,00	1,40
2,01	1,41	2,64	5,88	4,12	1,39
2,18	1,53	2,58	6,04	4,23	1,39
2,35	1,65	2,52	6,21	4,35	1,40
2,52	1,76	2,45	6,38	4,47	1,40
2,69	1,88	2,36	6,55	4,59	1,40
2,86	2,00	2,28	6,72	4,71	1,40 (p.)
3,03	2,12	2,23	6,89	4,83	1,40
3,20	2,24	2,18			
3,36	2,35	2,12			
3,53	2,47	2,05			
3,70	2,59	1,99			

TABLA VII.5

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Co(II) en la relación Co^{+2} / ácido = 1 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,723 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,75	3,86	2,79	1,23
0,18	0,13	2,65	4,03	2,91	1,18
0,35	0,25	2,59	4,19	3,03	1,13
0,52	0,38	2,53	4,36	3,15	1,10
0,69	0,50	2,45	4,53	3,28	1,06
0,86	0,62	2,39	4,70	3,40	1,02
1,03	0,74	2,32	4,87	3,52	0,99
1,20	0,87	2,23	5,03	3,64	0,96
1,36	0,98	2,16	5,20	3,76	0,93
1,53	1,11	2,08	5,37	3,84	0,92
1,69	1,22	2,03	5,54	4,01	0,91
1,86	1,34	1,97	5,71	4,13	0,90
2,02	1,46	1,90	5,88	4,25	0,92
2,19	1,58	1,84	6,05	4,38	0,95
2,36	1,71	1,77	6,22	4,50	0,99
2,53	1,83	1,71	6,39	4,62	1,04
2,69	1,95	1,64	6,56	4,74	1,08
2,86	2,07	1,58	6,73	4,87	1,12
3,02	2,18	1,52	6,89	4,98	1,19
3,19	2,31	1,46	7,06	5,11	1,24
3,36	2,43	1,40	7,23	5,23	1,29
3,53	2,55	1,33	7,40	5,35	1,35
3,70	2,68	1,28			

TABLA VII.6

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Co(II) en la relación Co^{+2} / ácido = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,723 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	3,51	3,88	2,81	1,82
0,17	0,12	3,42	4,04	2,92	1,77
0,34	0,25	3,34	4,21	3,04	1,72
0,51	0,37	3,27	4,37	3,16	1,68
0,68	0,49	3,18	4,54	3,28	1,63
0,85	0,61	3,09	4,71	3,41	1,58
1,02	0,74	3,01	4,87	3,52	1,54
1,18	0,85	2,94	5,04	3,64	1,50
1,35	0,98	2,84	5,21	3,77	1,48
1,52	1,10	2,78	5,37	3,88	1,46
1,69	1,22	2,70	5,53	4,00	1,44
1,86	1,34	2,63	5,70	4,12	1,40
2,03	1,47	2,55	5,87	4,25	1,40
2,20	1,59	2,48	6,04	4,37	1,40
2,37	1,71	2,39	6,21	4,49	1,40
2,53	1,83	2,31	6,38	4,61	1,40
2,70	1,95	2,25	6,55	4,74	1,40 (p.)
2,87	2,08	2,18	6,72	4,86	1,40
3,04	2,20	2,12	6,89	4,98	1,39
3,21	2,32	2,06	7,05	5,10	1,39
3,38	2,44	1,99			
3,55	2,57	1,93			
3,72	2,69	1,87			

TABLA VII.7
 Valòración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-
 tetraacético en presencia de Ni(II) en la relación Ni⁺²/ ácido
 = 1 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución
 acuosa = 1,395 . 10⁻³ M.; a = 0,723 . V_{NaOH}

<u>V_{NaOH}</u>	<u>a</u>	<u>λ . 10³</u>	<u>V_{NaOH}</u>	<u>a</u>	<u>λ . 10³</u>
0,00	0,00	2,71	3,89	2,81	1,06
0,18	0,13	2,63	4,05	2,93	1,02
0,35	0,25	2,56	4,22	3,05	1,00
0,52	0,38	2,48	4,39	3,17	0,97
0,69	0,50	2,41	4,56	3,30	0,94
0,86	0,62	2,33	4,73	3,42	0,93
1,03	0,74	2,27	4,90	3,54	0,93
1,20	0,87	2,19	5,07	3,67	0,93
1,37	0,99	2,12	5,24	3,79	0,94
1,53	1,11	2,02	5,41	3,91	0,95
1,70	1,23	1,95	5,57	4,03	0,96
1,87	1,35	1,87	5,74	4,15	0,98
2,04	1,47	1,77	5,91	4,27	1,02
2,21	1,60	1,70	6,08	4,40	1,05
2,38	1,72	1,63	6,25	4,52	1,09
2,55	1,84	1,56	6,42	4,64	1,14
2,72	1,97	1,49	6,59	4,77	1,19
2,89	2,09	1,41	6,76	4,89	1,25
3,05	2,21	1,34	6,93	5,01	1,31
3,22	2,33	1,29	7,09	5,13	1,36
3,38	2,44	1,22	7,26	5,25	1,42
3,55	2,57	1,17	7,43	5,37	1,49
3,72	2,69	1,11			

TABLA VII.8

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ni(II) en la relación Ni⁺²/ácido = 2 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,409 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,716 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	3,40	3,71	2,66	1,60
0,17	0,12	3,28	3,88	2,78	1,54
0,34	0,24	3,15	4,04	2,89	1,49
0,51	0,36	3,06	4,21	3,01	1,44
0,68	0,49	2,96	4,38	3,14	1,41
0,84	0,60	2,88	4,55	3,26	1,38
1,01	0,72	2,81	4,72	3,38	1,36
1,18	0,84	2,72	4,89	3,50	1,34
1,35	0,97	2,62	5,06	3,62	1,34
1,52	1,09	2,56	5,23	3,74	1,33
1,69	1,21	2,47	5,40	3,87	1,33
1,86	1,33	2,39	5,57	3,99	1,33
2,03	1,45	2,31	5,74	4,11	1,35
2,20	1,57	2,23	5,91	4,23	1,35
2,37	1,70	2,16	6,08	4,35	1,35
2,53	1,81	2,08	6,25	4,48	1,35
2,70	1,93	2,01	6,42	4,60	1,35
2,87	2,05	1,92	6,59	4,72	1,35
3,04	2,18	1,85	6,76	4,84	1,35
3,21	2,30	1,79			
3,37	2,41	1,73			
3,54	2,53	1,66			

TABLA VII.9

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Zn(II) en la relación Zn^{+2} / ácido = 1 . Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,389 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,726 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,76	3,86	2,80	1,13
0,17	0,12	2,69	4,02	2,92	1,08
0,34	0,25	2,58	4,19	3,04	1,04
0,51	0,37	2,51	4,36	3,17	1,00
0,67	0,49	2,43	4,53	3,29	0,97
0,84	0,61	2,35	4,69	3,41	0,95
1,01	0,73	2,27	4,86	3,53	0,94
1,18	0,86	2,20	5,03	3,65	0,93
1,35	0,98	2,12	5,19	3,77	0,92
1,52	1,10	2,04	5,36	3,89	0,92
1,69	1,23	1,98	5,53	4,02	0,92
1,86	1,35	1,90	5,70	4,14	0,93
2,02	1,47	1,83	5,87	4,26	0,95
2,19	1,59	1,76	6,04	4,39	0,99
2,36	1,71	1,69	6,21	4,51	1,03
2,53	1,84	1,62	6,38	4,63	1,08
2,70	1,96	1,55	6,54	4,75	1,12
2,86	2,08	1,49	6,71	4,87	1,18
3,03	2,20	1,42	6,87	4,99	1,23
3,19	2,32	1,36	7,04	5,11	1,28
3,36	2,44	1,29	7,21	5,24	1,34
3,53	2,56	1,24	7,38	5,36	1,41
3,69	2,68	1,18			

TABLA VII.10

Valoración conductimétrica del ácido o-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Zn(II) en la relación $Zn^{+2}/\text{ácido} = 2$. Concentración inicial de ácido para 100 c.c. de solución acuosa = $1,395 \cdot 10^{-3}$ M.; $a = 0,723 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	3,63	3,87	2,80	1,86
0,18	0,13	3,52	4,04	2,92	1,80
0,35	0,25	3,43	4,21	3,04	1,74
0,52	0,38	3,34	4,38	3,17	1,69
0,68	0,49	3,26	4,55	3,29	1,66
0,85	0,61	3,18	4,72	3,41	1,63
1,01	0,73	3,10	4,88	3,53	1,59
1,18	0,85	3,02	5,05	3,65	1,56
1,35	0,98	2,94	5,22	3,78	1,55
1,52	1,10	2,88	5,39	3,90	1,53
1,68	1,21	2,78	5,56	4,02	1,52
1,85	1,34	2,69	5,73	4,14	1,53
2,02	1,46	2,60	5,90	4,27	1,53
2,19	1,58	2,52	6,07	4,39	1,53
2,36	1,71	2,45	6,24	4,51	1,53
2,53	1,83	2,37	6,41	4,64	1,54
2,70	1,95	2,31	6,58	4,76	1,53
2,87	2,08	2,22	6,75	4,88	1,54
3,04	2,20	2,16	6,97	5,04	1,54
3,20	2,31	2,08			
3,37	2,44	2,02			
3,54	2,56	1,97			
3,71	2,68	1,91			

TABLA VII.11

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mn(II) en la relación $Mn^{+2}/sal = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,705 \cdot 10^{-4} M$. ; $a = 0,515 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	16,60	5,55	2,86	7,59
0,30	0,16	16,14	5,81	2,99	7,63
0,57	0,29	15,66	6,02	3,10	7,94
0,80	0,41	15,27	6,25	3,22	8,26
1,09	0,56	14,78	6,55	3,37	8,68
1,30	0,67	14,40	6,76	3,48	8,96
1,51	0,78	14,03	7,05	3,63	9,43
1,76	0,91	13,64	7,26	3,74	9,74
2,02	1,04	13,18	7,50	3,86	10,18
2,25	1,16	12,79	7,75	3,99	10,77
2,54	1,31	12,31	8,00	4,12	11,23
2,75	1,42	11,93	8,55	4,40	12,26
3,05	1,57	11,46	9,00	4,64	13,21
3,27	1,68	11,08			
3,55	1,83	10,64			
3,80	1,96	10,25			
4,05	2,06	9,80			
4,35	2,24	9,34			
4,60	2,37	8,93			
4,86	2,50	8,52			
5,15	2,65	8,13			
5,30	2,73	7,89			

TABLA VII.12

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Mn(II) en la relación $Mn^{+2}/sal = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,635 \cdot 10^{-4} M$. ; $a = 0,519 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,14	5,60	2,91	1,06
0,25	0,13	2,08	5,85	3,03	1,06
0,60	0,31	2,02	6,10	3,17	1,06(prec.)
0,85	0,44	1,97	6,35	3,30	1,06
1,10	0,57	1,90	6,61	3,43	1,06
1,35	0,70	1,85	6,86	3,56	1,06
1,61	0,84	1,79	7,10	3,69	1,06
1,86	0,97	1,74			
2,12	1,10	1,68			
2,35	1,22	1,64			
2,60	1,35	1,59			
2,85	1,48	1,54			
3,10	1,61	1,49			
3,35	1,74	1,45			
3,60	1,87	1,39			
3,87	2,01	1,34			
4,10	2,13	1,29			
4,35	2,26	1,25			
4,60	2,39	1,20			
4,85	2,52	1,16			
5,10	2,65	1,12			
5,35	2,78	1,08			

TABLA VII.13

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cd(II) en la relación $\text{Cd}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,340 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a = 0,535 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	17,57	5,55	2,97	7,42
0,26	0,14	17,02	5,76	3,08	7,31
0,55	0,29	16,42	6,00	3,21	7,55
0,80	0,43	15,95	6,25	3,35	7,94
1,02	0,55	15,47	6,50	3,48	8,40
1,27	0,68	14,92	6,76	3,62	8,83
1,50	0,80	14,47	7,05	3,77	9,37
1,75	0,94	14,00	7,30	3,91	9,87
2,00	1,07	13,46	7,50	4,02	10,21
2,27	1,22	12,92	7,75	4,15	10,77
2,50	1,34	12,50	8,00	4,28	11,24
2,80	1,50	11,96	8,50	4,55	12,25
3,05	1,63	11,45	9,00	4,82	13,24
3,35	1,79	10,94			
3,50	1,87	10,65			
3,80	2,04	10,15			
4,00	2,14	9,77			
4,30	2,30	9,29			
4,50	2,41	8,96			
4,82	2,58	8,47			
5,05	2,70	8,13			
5,34	2,86	7,72			

TABLA VII.14

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Cd(II) en la relación $\text{Cd}^{+2}/\text{sal} = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,128 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a = 0,548 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,07	5,55	3,04	1,01
0,25	0,14	2,02	5,80	3,28	1,01
0,55	0,30	1,96	6,06	3,32	1,01 (prec.)
0,76	0,42	1,90	6,30	3,45	1,01
1,05	0,58	1,84	6,55	3,59	1,01
1,30	0,71	1,79			
1,60	0,88	1,73			
1,82	1,00	1,68			
2,05	1,12	1,63			
2,26	1,26	1,59			
2,55	1,40	1,54			
2,84	1,56	1,48			
3,10	1,70	1,43			
3,35	1,84	1,38			
3,55	1,95	1,35			
3,85	2,11	1,29			
4,05	2,22	1,25			
4,35	2,38	1,20			
4,61	2,53	1,16			
4,80	2,63	1,13			
5,07	2,78	1,08			
5,30	2,90	1,05			

TABLA VII.15

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Co(II) en la relación $\text{Co}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,655 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$; $a = 0,518 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	16,79	5,55	2,88	7,27
0,30	0,163	16,17	5,75	2,99	7,11
0,51	0,26	15,68	6,04	3,13	7,30
0,80	0,41	15,06	6,25	3,24	7,68
1,05	0,54	14,56	6,51	3,37	8,11
1,25	0,65	14,08	6,80	3,52	8,60
1,55	0,80	13,48	7,01	3,63	9,01
1,75	0,91	13,02	7,30	3,78	9,44
2,02	1,05	12,47	7,52	3,90	9,88
2,25	1,17	12,01	7,80	4,04	10,11
2,55	1,32	11,46	8,06	4,18	11,07
2,76	1,32	11,46	8,51	4,41	11,96
3,05	1,58	11,52	9,05	4,69	13,01
3,27	1,69	10,13			
3,50	1,81	9,76			
3,77	1,95	9,31			
4,11	2,13	8,80			
4,35	2,25	8,50			
4,55	2,36	8,22			
4,79	2,48	7,96			
5,01	2,60	7,73			
5,25	2,72	7,51			

TABLA VII.16

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Co(II) en la relación $\text{Co}^{+2}/\text{sal} = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,581 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a = 0,522 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,07	5,80	3,03	1,07
0,25	0,13	2,01	6,00	3,13	1,07(prec.)
0,52	0,27	1,96	6,25	3,26	1,07
0,80	0,42	1,91	6,52	3,40	1,07
1,00	0,52	1,85	6,75	3,52	1,07
1,30	0,69	1,79			
1,51	0,79	1,74			
1,75	0,91	1,69			
2,04	1,07	1,63			
2,26	1,18	1,59			
2,55	1,33	1,53			
2,76	1,44	1,49			
3,05	1,59	1,44			
3,30	1,72	1,39			
3,54	1,85	1,35			
3,76	1,96	1,31			
4,00	2,09	1,27			
4,27	2,23	1,23			
4,65	2,43	1,18			
5,00	2,61	1,14			
5,30	2,77	1,11			
5,57	2,91	1,08			

TABLA VII.17

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ni(II) en la relación $\text{Ni}^{+2}/\text{sal} = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,73 \cdot 10^{-4}$ M. ; $a = 0,512 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	16,37	5,55	2,84	7,42
0,30	0,15	15,75	5,76	2,95	7,46
0,52	0,27	15,22	6,05	3,10	7,55
0,75	0,38	14,67	6,25	3,20	7,67
1,05	0,54	13,99	6,52	3,34	8,00
1,25	0,64	13,45	6,80	3,48	8,45
1,55	0,79	12,77	7,00	3,58	8,85
1,75	0,90	12,29	7,25	3,71	9,26
2,02	1,03	11,67	7,55	3,86	9,81
2,25	1,15	11,18	7,80	3,99	10,31
2,57	1,32	10,47	8,05	4,12	10,75
2,80	1,43	10,00	8,52	4,36	11,62
3,02	1,55	9,57	8,80	4,50	12,27
3,25	1,66	9,16	9,00	4,60	12,73
3,50	1,79	8,72			
3,75	1,92	8,38			
4,02	2,06	8,04			
4,25	2,17	7,81			
4,50	2,30	7,64			
4,80	2,46	7,48			
5,10	2,61	7,42			
5,30	2,71	7,40			

TABLA VII.18

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Ni(II) en la relación $\text{Ni}^{+2}/\text{sal} = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,445 \cdot 10^{-4}$ M.; $a = 0,529 \cdot V_{\text{NaOH}}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,00	5,77	3,05	1,08
0,29	0,15	1,94	6,01	3,18	1,08
0,50	0,26	1,89	6,26	3,31	1,08
0,85	0,45	1,80	6,51	3,45	1,08
1,06	0,56	1,74	6,80	3,60	1,08
1,35	0,72	1,68			
1,56	0,83	1,62			
1,80	0,95	1,57			
2,02	1,07	1,52			
2,31	1,22	1,46			
2,55	1,35	1,41			
2,80	1,64	1,31			
3,30	1,75	1,26			
3,55	1,88	1,23			
3,75	1,99	1,20			
4,02	2,13	1,16			
4,30	2,28	1,14			
4,55	2,41	1,12			
4,80	2,54	1,10			
5,05	2,63	1,09			
5,30	2,81	1,08			
5,50	2,91	1,08 (prec.)			

TABLA VII.19

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Zn(II) en la relación $Zn^{+2}/sal = 1$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,790 \cdot 10^{-4} M$. ; $a = 0,512 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$	V_{NaOH}	a	$\lambda \cdot 10^2$
0,00	0,00	17,82	5,50	2,81	8,28
0,25	0,13	17,27	5,75	2,94	8,26
0,50	0,26	16,57	6,02	3,07	8,29
0,75	0,38	15,99	6,25	3,19	8,46
1,00	0,51	15,35	6,51	3,33	8,95
1,25	0,64	14,74	6,75	3,45	9,35
1,50	0,77	14,16	7,00	3,58	9,84
1,75	0,89	13,56	7,27	3,71	10,33
2,00	1,02	13,03	7,50	3,83	10,73
2,25	1,15	12,44	7,79	3,98	11,22
2,50	1,28	11,92	8,01	4,09	11,63
2,75	1,40	11,47	8,50	4,34	12,62
3,00	1,53	10,93	9,00	4,60	13,61
3,25	1,66	10,54			
3,50	1,79	10,09			
3,75	1,92	9,69			
4,00	2,04	9,38			
4,25	2,17	9,08			
4,50	2,30	8,83			
4,75	2,43	8,65			
5,00	2,55	8,48			
5,25	2,68	8,35			

TABLA VII.20

Valoración conductimétrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético en presencia de Zn(II) en la relación $Zn^{+2}/sal = 2$. Concentración inicial de sal para 200 c.c. de solución acuosa = $9,765 \cdot 10^{-4} M.$; $a = 0,518 \cdot V_{NaOH}$

V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^3$	V_{NaOH}	a	$\chi \cdot 10^3$
0,00	0,00	2,23	5,50	2,85	1,24
0,25	0,13	2,17	5,75	2,98	1,24
0,50	0,26	2,10	6,00	3,11	1,23(prec.)
0,76	0,39	2,04	6,25	3,24	1,23
1,00	0,52	1,98	6,51	3,38	1,23
1,25	0,65	1,91	6,76	3,50	1,23
1,50	0,78	1,86	7,00	3,63	1,23
1,75	0,91	1,81			
2,01	1,04	1,74			
2,25	1,67	1,69			
2,51	1,30	1,63			
2,76	1,43	1,58			
3,00	1,56	1,53			
3,26	1,69	1,49			
3,50	1,81	1,45			
3,77	1,95	1,40			
4,00	2,07	1,37			
4,27	2,21	1,34			
4,51	2,34	1,31			
4,26	2,47	1,29			
5,02	2,60	1,27			
5,26	2,73	1,25			

TABLA VII.21

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Mn(II) en la relación 1/15, con HCl; 63,0 mgrs. ácido; 50 ml's HCl 0,0100 N; $V_o = 100$ ml's; $C_a = 1,799 \cdot 10^{-3}$ M; $E_A^o = 370,4$ mV; $E_B^o = -442,3$ mV; $pK_w = 13,78$; $a = 0,528 \cdot V_{NaOH}$; $N(NaOH) = 0,0951$ N

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	250,7	2,023	0,000
0,22	250,2	2,032	0,116
0,44	249,8	2,038	0,232
0,66	249,3	2,047	0,349
0,87	248,8	2,055	0,460
1,09	248,4	2,062	0,576
1,31	247,9	2,071	0,692
1,52	247,4	2,079	0,803
1,74	246,9	2,088	0,920
1,96	246,4	2,096	1,036
2,17	245,8	2,106	1,147
2,39	245,2	2,116	1,263
2,61	244,7	2,125	1,379
2,82	244,2	2,133	1,490
3,04	243,6	2,143	1,607
3,26	243,0	2,153	1,723
3,48	242,3	2,165	1,839
3,69	241,7	2,175	1,950
3,91	241,0	2,187	2,066
4,13	240,3	2,199	2,183
4,35	239,6	2,211	2,299
4,56	238,9	2,223	2,410
4,78	238,2	2,235	2,526

TABLA VII.21 (cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,99	237,4	2,248	2,637
5,21	236,6	2,262	2,754
5,43	235,8	2,275	2,870
5,64	235,0	2,289	2,981
5,86	234,1	2,304	3,097
6,08	233,2	2,319	3,213
6,29	232,3	2,334	3,324
6,50	231,3	2,351	3,435
6,71	230,4	2,366	3,546
6,93	229,3	2,385	3,663
7,15	228,3	2,402	3,779
7,37	227,1	2,422	3,895
7,58	225,9	2,442	4,006
7,79	224,7	2,463	4,117
8,01	223,4	2,485	4,233
8,23	222,0	2,508	4,350
8,45	220,6	2,532	4,466
8,66	219,1	2,557	4,577
8,88	217,5	2,584	4,693
9,10	215,8	2,613	4,809
9,30	214,1	2,642	4,915
9,51	212,2	2,674	5,026
9,72	210,3	2,706	5,137
10,00	207,4	2,755	5,285
10,21	205,1	2,794	5,396
10,42	202,5	2,838	5,507
10,64	199,6	2,887	5,623

TABLA VII.21 (cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,85	196,4	2,941	5,734
11,06	192,9	3,000	5,845
11,28	188,6	3,073	5,962
11,49	183,8	3,154	6,073
11,70	178,0	3,252	6,184
11,91	170,3	3,382	6,295
12,13	159,7	3,561	6,411
12,34	142,3	3,856	6,522
12,55	83,2	4,855	6,633
12,66	- 88,2	7,754	6,699
12,78	-124,2	8,363	6,754
12,89	-136,0	8,562	6,812
13,10	-144,0	8,698	6,923
13,32	-145,4	8,721	7,041 (prec.)

TABLA VII.22

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Co(II) en la relación 1/15, con HCl; 61,8 mgrs. ácido; 50 mls HCl 0,0100 N;

$V_o = 100$ mls; $C_a = 1,765 \cdot 10^{-3}$ M; $E_A^o = 370,4$ mV; $E_B^o = - 442,3$ mV; $pK_w = 13,78$; $a = 0,539 \cdot V_{NaOH}$; $N(NaOH) = 0,0951$ N

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	252,5	1,993	0,000
0,22	252,0	2,001	0,118
0,43	251,5	2,010	0,232
0,65	251,0	2,018	0,350
0,87	250,4	2,028	0,469
1,09	249,9	2,037	0,587
1,31	249,3	2,047	0,706

TABLA VII.22(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
1,52	248,8	2,055	0,819
1,74	248,2	2,066	0,937
1,95	247,6	2,076	1,051
2,17	247,0	2,086	1,169
2,38	246,4	2,096	1,282
2,60	245,7	2,108	1,401
2,82	245,0	2,120	1,519
3,04	244,3	2,131	1,638
3,26	243,6	2,143	1,756
3,47	242,9	2,155	1,870
3,69	242,3	2,165	1,988
3,91	241,6	2,177	2,107
4,13	240,8	2,191	2,225
4,34	240,0	2,204	2,338
4,56	239,2	2,218	2,457
4,77	238,4	2,231	2,570
4,99	237,6	2,245	2,688
5,20	236,7	2,260	2,802
5,41	235,8	2,275	2,915
5,63	234,9	2,290	3,033
5,85	234,0	2,306	3,152
6,06	233,0	2,322	3,265
6,27	232,0	2,339	3,378
6,48	231,0	2,356	3,491
6,70	229,9	2,375	3,610
6,90	228,8	2,393	3,718
7,11	227,7	2,412	3,831

TABLA VII.22(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
7,32	226,5	2,432	3,944
7,53	225,3	2,453	4,057
7,75	224,0	2,475	4,175
7,97	222,6	2,498	4,294
8,17	221,2	2,522	4,402
8,38	219,7	2,547	4,515
8,59	218,2	2,573	4,628
8,81	216,6	2,600	4,747
9,03	214,8	2,630	4,865
9,25	212,9	2,662	4,984
9,46	210,9	2,696	5,097
9,68	208,8	2,732	5,215
10,00	205,3	2,791	5,388
10,21	202,9	2,831	5,501
10,42	200,2	2,877	5,614
10,63	197,2	2,928	5,727
10,85	193,9	2,983	5,846
11,06	190,2	3,046	5,959
11,27	186,1	3,115	6,072
11,48	181,1	3,200	6,185
11,70	175,3	3,298	6,304
11,91	168,2	3,418	6,417
12,12	158,6	3,580	6,530
12,34	143,4	3,837	6,648
12,55	108,4	4,429	6,762
12,60	82,7	4,863	6,789
12,71	- 38,5	6,914	6,848
12,96	- 83,6	7,677	6,982
13,38	- 90,0	7,785	7,209(prec.)

TABLA VII.23

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Zn en la relación 1/15, con HCl; 63,4 mgrs. ácido; 50 mls. HCl 0,0100 N;

$V_o = 100$ mls; $C_a = 1,811 \cdot 10^{-3}$ M; $E_A^o = 370,4$ mV; $E_B^o = -442,3$ mV; $pK_w = 13,74$; $a = 0,525 \cdot V_{NaOH}$; $N(NaOH) = 0,0951$ N

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	253,8	1,971	0,000
0,21	253,4	1,978	0,110
0,43	252,9	1,986	0,226
0,64	252,5	1,993	0,336
0,85	252,0	2,001	0,446
1,06	251,4	2,011	0,557
1,28	250,9	2,020	0,672
1,48	250,3	2,030	0,777
1,69	249,7	2,040	0,887
1,91	249,1	2,050	1,003
2,13	248,5	2,060	1,119
2,34	247,8	2,072	1,229
2,55	247,1	2,084	1,339
2,76	246,5	2,094	1,449
2,97	245,8	2,106	1,560
3,18	245,0	2,120	1,670
3,39	244,3	2,131	1,780
3,60	243,5	2,145	1,871
3,82	242,7	2,159	2,006
4,04	242,0	2,170	2,127
4,26	241,2	2,184	2,237
4,48	240,3	2,199	2,353
4,70	239,3	2,216	2,468

TABLA VII.23(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>' - log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,91	238,4	2,231	2,579
5,12	237,5	2,246	2,689
5,34	236,6	2,262	2,804
5,55	235,6	2,279	2,915
5,76	234,5	2,297	3,025
5,97	233,4	2,316	3,135
6,19	232,4	2,333	3,251
6,40	231,3	2,351	3,361
6,62	230,2	2,370	3,477
6,84	229,0	2,390	3,592
7,05	227,8	2,410	3,702
7,26	226,5	2,432	3,813
7,48	225,1	2,456	3,928
7,69	223,7	2,480	4,039
7,91	222,2	2,505	4,154
8,12	220,7	2,530	4,264
8,34	219,0	2,559	4,380
8,55	217,3	2,588	4,490
8,76	215,5	2,618	4,601
8,98	213,6	2,650	4,716
9,19	211,7	2,683	4,826
9,39	209,6	2,718	4,931
9,60	207,3	2,757	5,041
9,81	204,8	2,799	5,152
10,00	202,9	2,831	5,252
10,23	199,5	2,889	5,372
10,45	196,4	2,941	5,488

TABLA VII.23(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,67	193,1	2,997	5,603
10,89	189,2	3,063	5,719
11,11	185,1	3,132	5,834
11,33	180,5	3,210	5,950
11,55	175,3	3,298	6,066
11,76	169,2	3,401	6,176
11,98	161,7	3,527	6,291
12,19	151,9	3,693	6,402
12,40	138,8	3,915	6,512
12,61	112,0	4,368	6,622
12,71	77,0	4,959	6,675
12,82	- 4,0	6,331	6,733
12,93	- 22,8	6,649	6,790
13,15	- 27,3	6,725	6,906
13,36	- 28,9	6,752	7,016 (prec.)

TABLA VII.24

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Cd(II) en la relación 1/15, con HCl; 63,7 mgrs. ácido; 50 mls HCl 0,0100 N; V₀ = 100 mls.; C_a = 1,819 · 10⁻³ M; E_A⁰ = 370,9 mV; E_B⁰ = - 444,5 mV; pKw = 13,78; a = 0,553 · V_{NaOH}; N(NaOH) = 0,1007 N

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	254,1	1,974	0,000
0,22	253,6	1,982	0,122
0,43	253,4	1,991	0,238
0,65	252,6	1,999	0,360
0,87	252,1	2,008	0,482
1,09	251,5	2,018	0,603

TABLA VII.24(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
1,30	250,9	2,028	0,720
1,51	250,3	2,038	0,836
1,73	249,8	2,046	0,958
1,95	249,2	2,057	1,079
2,17	248,6	2,067	1,201
2,38	247,9	2,079	1,317
2,60	247,3	2,089	1,439
2,82	246,6	2,101	1,561
3,04	245,9	2,112	1,683
3,26	245,3	2,122	1,804
3,47	244,6	2,134	1,921
3,69	243,9	2,146	2,042
3,91	243,1	2,160	2,164
4,13	242,4	2,172	2,286
4,34	241,6	2,185	2,402
4,56	240,8	2,199	2,524
4,76	240,0	2,212	2,635
4,98	239,2	2,226	2,756
5,19	238,3	2,241	2,873
5,41	237,5	2,254	2,994
5,63	236,6	2,275	3,116
5,84	235,6	2,286	3,232
6,06	234,6	2,303	3,354
6,27	233,6	2,320	3,470
6,49	232,5	2,339	3,592
6,71	231,4	2,357	3,714
6,92	230,3	2,376	3,830

TABLA VII.24(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
7,14	229,2	2,395	3,951
7,36	227,9	2,417	4,073
7,58	226,6	2,439	4,195
7,79	225,3	2,461	4,311
8,00	223,8	2,486	4,428
8,22	222,3	2,511	4,549
8,44	220,7	2,538	4,671
8,65	219,1	2,565	4,787
8,86	217,4	2,594	4,904
9,08	215,5	2,626	5,025
9,29	213,5	2,660	5,142
9,51	211,4	2,695	5,263
9,71	209,2	2,733	5,374
10,00	206,0	2,787	5,535
10,20	203,2	2,834	5,645
10,40	200,2	2,885	5,756
10,61	196,8	2,942	5,872
10,83	192,8	3,010	5,994
11,03	188,4	3,084	6,105
11,25	182,7	3,181	6,226
11,46	175,5	3,302	6,343
11,67	165,8	3,466	6,459
11,89	150,1	3,732	6,581
12,11	110,3	4,404	6,702
12,32	- 76,3	7,516	6,819
12,52	- 83,0	7,630	6,929
12,73	- 84,3	7,652	7,046(prec.)

TABLA VII.25

Valoración potenciométrica del ácido o-FDTA en presencia de Ni(II) en la relación 1/15, con HCl; 60,8 mgrs. ácido; 50 mls de HCl 0,0100 N; $V_o = 100$ mls. ; $C_a = 1,736 \cdot 10^{-3}$; $E_A^o = 370,9$ mV; $E_B^o = -444,4$ mV; $pK_w = 13,78$; $a = 0,586 \cdot V_{NaOH}$; $N(NaOH) = 0,1007$ M

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	252,8	1,996	0,000
0,22	252,2	2,006	0,129
0,44	251,6	2,016	0,258
0,65	251,0	2,026	0,381
0,86	250,4	2,036	0,504
1,08	249,8	2,046	0,632
1,29	249,2	2,057	0,755
1,51	248,6	2,067	0,884
1,72	247,9	2,079	1,007
1,93	247,2	2,090	1,130
2,15	246,6	2,101	1,259
2,36	246,0	2,111	1,382
2,58	245,3	2,122	1,511
2,79	244,5	2,136	1,634
3,00	243,8	2,148	1,757
3,21	243,0	2,161	1,880
3,43	242,1	2,177	2,009
3,65	241,3	2,190	2,138
3,87	240,5	2,204	2,267
4,08	239,6	2,219	2,390
4,30	238,7	2,234	2,518
4,52	237,7	2,251	2,647
4,73	236,7	2,268	2,770

TABLA VII.25(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,95	235,6	2,286	2,899
5,17	234,5	2,305	3,028
5,38	233,4	2,324	3,151
5,60	232,2	2,344	3,280
5,82	231,0	2,364	3,409
6,04	229,7	2,386	3,537
6,25	228,4	2,408	3,660
6,47	227,0	2,432	3,789
6,68	225,5	2,457	3,912
6,90	223,9	2,484	4,041
7,12	222,3	2,511	4,170
7,34	220,6	2,540	4,298
7,55	218,7	2,572	4,421
7,77	216,7	2,606	4,550
7,99	214,5	2,643	4,679
8,20	212,2	2,682	4,802
8,42	209,7	2,724	4,931
8,64	207,1	2,768	5,060
8,86	204,2	2,817	5,189
9,08	201,2	2,868	5,217
9,29	197,8	2,925	5,440
9,50	194,0	2,990	5,563
9,72	189,9	3,059	5,692
10,00	184,3	3,154	5,856
10,21	179,0	3,243	5,979
10,43	173,1	3,343	6,108
10,65	166,1	3,461	6,237

TABLA VII.25(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,87	158,4	3,591	6,366
11,08	148,5	3,759	6,489
11,30	135,9	3,972	6,618
11,51	114,4	4,335	6,741
11,72	60,3	5,250	6,864
11,93	- 49,3	7,060	6,987
12,13	- 68,2	7,380	7,104
12,34	- 73,7	7,472	7,227
12,55	- 77,0	7,528	7,350 (prec.)

TABLA VII.26

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Mn(II), en la relación 1/15, con HCl; 59,6 mgrs. sal; 100 mls de HCl 0,0100 N; $C_a = 9,489 \cdot 10^{-4}$ M; $V_o = 150$ mls; $E_A^o = 370,9$ mV; $E_B^o = - 444,5$ mV; $pK_w = 13,78$; $N(NaOH) = 0,1007$ N; $a = 0,707 \cdot V_{NaOH}$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
0,00	249,0	2,060	0,000
0,21	248,6	2,067	0,149
0,42	248,2	2,073	0,297
0,64	247,8	2,080	0,453
0,85	247,4	2,087	0,601
1,06	246,9	2,095	0,750
1,28	246,4	2,104	0,906
1,50	246,0	2,111	1,061
1,71	245,6	2,117	1,210
1,93	245,1	2,126	1,365
2,14	244,6	2,344	1,514

TABLA VII.26(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
2,36	244,1	2,143	1,670
2,57	243,6	2,151	1,818
2,79	243,1	2,160	1,974
3,01	242,5	2,170	2,130
3,22	241,9	2,180	2,278
3,43	241,3	2,190	2,427
3,65	240,7	2,200	2,582
3,87	240,1	2,210	2,738
4,08	239,5	2,221	2,887
4,30	238,9	2,231	3,042
4,51	238,3	2,241	3,191
4,73	237,7	2,251	3,346
4,95	237,0	2,263	3,502
5,16	236,3	2,275	3,651
5,38	235,6	2,286	3,806
5,60	234,9	2,298	3,962
5,81	234,1	2,312	4,111
6,03	233,3	2,325	4,266
6,25	232,5	2,339	4,422
6,46	231,7	2,352	4,570
6,67	230,8	2,368	4,719
6,89	229,9	2,383	4,875
7,11	229,0	2,398	5,030
7,32	228,4	2,413	5,179
7,53	227,2	2,428	5,327
7,75	226,2	2,445	5,483
7,96	225,2	2,462	5,632

TABLA VII.26(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
8,17	224,2	2,479	5,780
8,39	223,1	2,498	5,936
8,61	221,9	2,518	6,092
8,82	220,7	2,538	6,240
9,04	219,5	2,559	6,417
9,25	218,2	2,581	6,544
9,46	216,8	2,604	6,693
9,68	215,4	2,628	6,849
10,00	213,3	2,663	7,075
10,21	211,7	2,690	7,224
10,43	210,0	2,719	7,379
10,65	208,2	2,750	7,535
10,86	206,3	2,782	7,683
11,08	204,3	2,816	7,839
11,29	202,1	2,853	7,988
11,50	199,8	2,892	8,136
11,72	197,1	2,937	8,292
11,93	194,3	2,985	8,440
12,15	191,0	3,040	8,596
12,36	187,3	3,103	8,745
12,57	183,1	3,174	8,893
12,79	178,1	3,258	9,049
13,00	171,9	3,363	9,197
13,22	164,1	3,495	9,353
13,44	152,6	3,689	9,509
13,65	133,3	4,016	9,657
13,86	63,7	5,192	9,806
14,29	-140,0	8,633	10,110(prec.)

TABLA VII.27

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Cd(II) en la relación 1/15, con HCl; 59,6 mgrs. sal; $V = 150$ mls.; 100 mls de HCl 0,0100 N; $C_a = 9,489 \cdot 10^{-4}$ M; $E_A^O = 370,9$ mV; $E_B^O = -444,5$ mV; $pK_w = 13,78$; $N(\text{NaOH}) = 0,1007$ N; $a = 0,707 \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{a}$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$\frac{V_{\text{NaOH}}}{a}$</u>
0,00	250,5	2,035	0,000
0,20	250,1	2,041	0,141
0,41	249,7	2,048	0,290
0,63	249,2	2,057	0,446
0,85	248,6	2,067	0,601
1,06	248,1	2,075	0,750
1,28	247,6	2,084	0,906
1,49	247,0	2,094	1,054
1,70	246,5	2,102	1,203
1,92	246,0	2,111	1,358
2,14	245,5	2,119	1,514
2,35	245,0	2,128	1,663
2,56	244,5	2,136	1,811
2,78	244,0	2,144	1,967
3,00	243,4	2,155	2,122
3,21	242,8	2,165	2,271
3,43	242,2	2,175	2,427
3,64	241,7	2,183	2,575
3,86	241,1	2,193	2,731
4,07	240,5	2,204	2,879
4,29	239,8	2,215	3,035
4,48	239,3	2,224	3,170
4,79	238,6	2,236	3,389

TABLA VII.27(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,91	237,9	2,248	3,474
5,12	237,2	2,259	3,622
5,34	236,5	2,271	3,778
5,56	235,7	2,285	3,934
5,77	234,9	2,298	4,082
5,98	234,2	2,310	4,231
6,20	233,4	2,324	4,386
6,41	232,6	2,337	4,535
6,63	231,7	2,352	4,691
6,85	230,9	2,366	4,846
7,06	230,0	2,381	4,995
7,28	229,1	2,396	5,151
7,49	228,2	2,412	5,299
7,71	227,3	2,427	5,455
7,92	226,2	2,445	5,603
8,14	225,2	2,462	5,759
8,36	224,2	2,479	5,915
8,57	223,1	2,498	6,063
8,79	221,9	2,518	6,219
9,00	220,8	2,537	6,367
9,22	219,5	2,559	6,523
9,43	218,2	2,581	6,672
9,65	216,9	2,603	6,827
9,86	215,6	2,625	6,976
10,00	214,5	2,643	7,075
10,22	213,1	2,667	7,231
10,44	211,5	2,694	7,386

TABLA VII.27(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,65	209,8	2,723	7,535
10,86	208,1	2,751	7,683
11,06	206,4	2,780	7,825
11,27	204,4	2,814	7,973
11,49	202,1	2,853	8,129
11,70	199,8	2,892	8,278
11,92	197,2	2,936	8,433
12,14	194,4	2,983	8,589
12,35	191,2	3,037	8,738
12,56	187,4	3,098	8,886
12,78	183,5	3,167	9,042
12,99	178,6	3,250	9,190
13,21	172,7	3,350	9,346
13,42	165,1	3,478	9,495
13,64	154,4	3,659	9,650
13,85	136,0	3,970	9,799
14,07	71,0	5,069	9,954
14,28	- 90,5	7,796	10,103
14,49	- 98,1	7,925	10,252(prec.)

TABLA VII.28

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Co(II) en la relación 1/15, con HCl; 60,0 mgrs. sal; 100 mls. de HCl 0,0100 N; $V_o = 150$ mls; $C_a = 9,553 \cdot 10^{-4}$ M; $E_A^o = 370,9$ mV; $E_B^o = -444,5$ mV; $pK_w = 13,78$; $N(\text{NaOH}) = 0,1007$ N; $a = 0,703 \cdot V_{\text{NaOH}}$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
0,00	249,1	2,058	0,000
0,22	248,7	2,065	0,155
0,44	248,3	2,072	0,309
0,66	247,9	2,079	0,464
0,87	247,4	2,082	0,611
1,06	247,0	2,094	0,745
1,27	246,6	2,101	0,892
1,48	246,1	2,109	1,040
1,70	245,6	2,117	1,195
1,92	245,1	2,126	1,349
2,14	244,6	2,134	1,504
2,35	244,1	2,143	1,651
2,56	243,6	2,151	1,799
2,78	243,1	2,160	1,954
3,00	242,6	2,168	2,108
3,22	242,1	2,177	2,263
3,43	241,5	2,187	2,410
3,65	241,0	2,195	2,565
3,86	240,4	2,205	2,713
4,08	239,8	2,215	2,867
4,30	239,2	2,226	3,022
4,51	238,6	2,236	3,169
4,73	238,0	2,246	3,324

TABLA VII.28(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,95	237,2	2,259	3,479
5,16	236,5	2,271	3,626
5,38	235,8	2,283	3,781
5,60	235,1	2,295	3,936
5,82	234,3	2,308	4,090
6,04	233,6	2,320	4,245
6,25	232,8	2,334	4,392
6,47	232,0	2,347	4,547
6,69	231,1	2,363	4,702
6,90	230,3	2,376	4,849
7,11	229,4	2,391	4,997
7,33	228,6	2,405	5,151
7,55	227,7	2,420	5,206
7,76	226,7	2,437	5,454
7,97	225,6	2,4555	5,601
8,19	224,5	2,474	5,756
8,40	223,4	2,493	5,903
8,62	222,2	2,513	6,058
8,84	221,1	2,532	6,213
9,06	219,9	2,552	6,367
9,28	218,6	2,574	6,522
9,49	217,4	2,594	6,669
9,70	216,0	2,618	6,817
9,91	214,4	2,645	6,964
10,12	212,9	2,670	7,112
10,34	211,3	2,697	7,267
10,56	209,6	2,726	7,421

TABLA VII.28(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,78	208,0	2,753	7,576
10,99	206,0	2,787	7,724
11,19	203,9	2,822	7,864
11,41	201,8	2,858	8,019
11,62	199,5	2,897	8,166
11,83	196,8	2,942	8,314
12,05	193,9	2,991	8,468
12,26	190,7	3,045	8,616
12,47	187,4	3,101	8,764
12,68	183,4	3,169	8,808
12,90	178,7	3,248	9,066
13,11	173,3	3,340	9,213
13,33	166,4	3,456	9,368
13,54	157,2	3,612	9,516
13,76	143,2	3,848	9,670
13,97	113,1	4,357	9,818
14,19	- 45,1	7,029	9,972
14,41	- 91,6	7,815	10,127
14,63	- 97,0	7,906	10,282 (prec.)

TABLA VII.29

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Zn(II) en la relación 1/15, con HCl; 60,0 mgrs. sal; 100 mls de HCl 0,0100 N; $V_0 = 150$ mls.; $C_a = 9,553 \cdot 10^{-4}$ M; $E_A^0 = 370,9$ mV; $E_B^0 = -444,5$ mV; $pK_w = 13,78$; $N(\text{NaOH}) = 0,1007$ N; $a = 0,703 \cdot V_{\text{NaOH}}$

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$\frac{V_{\text{NaOH}}}{a}$</u>
0,00	248,0	2,077	0,000
0,22	247,6	2,084	0,155
0,44	247,2	2,090	0,309
0,65	246,7	2,099	0,457
0,86	246,3	2,106	0,604
1,07	245,8	2,114	0,752
1,29	245,4	2,121	0,907
1,50	249,9	2,129	1,054
1,71	244,5	2,136	1,202
1,92	244,1	2,143	1,349
2,13	243,6	2,151	1,497
2,34	243,1	2,160	1,644
2,56	242,5	2,170	1,799
2,77	242,1	2,177	1,947
2,98	241,6	2,185	2,094
3,20	241,0	2,195	2,249
3,41	240,4	2,205	2,396
3,63	239,8	2,215	2,551
3,85	239,3	2,224	2,706
4,06	238,7	2,234	2,853
4,28	238,1	2,244	3,008
4,50	237,4	2,256	3,162
4,71	236,8	2,266	3,310

TABLA VII.29(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
4,91	236,2	2,276	3,451
5,11	235,6	2,286	3,591
5,32	234,8	2,300	3,739
5,54	234,1	2,312	3,893
5,75	233,4	2,324	4,041
5,96	232,7	2,335	4,189
6,17	231,9	2,349	4,336
6,39	231,1	2,363	4,491
6,60	230,2	2,378	4,638
6,81	229,3	2,393	4,786
7,03	228,5	2,407	4,940
7,24	227,6	2,422	5,088
7,45	226,7	2,437	5,236
7,65	225,7	2,454	5,376
7,85	224,8	2,469	5,517
8,06	223,8	2,486	5,664
8,27	222,7	2,505	5,812
8,49	221,6	2,523	5,967
8,71	220,4	2,543	6,121
8,91	219,2	2,564	6,262
9,13	217,8	2,587	6,416
9,35	216,5	2,609	6,571
9,57	215,1	2,633	6,726
9,79	213,5	2,660	6,880
10,00	212,0	2,685	7,028
10,22	210,3	2,714	7,183
10,45	208,5	2,745	7,344

TABLA VII.29(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,66	206,6	2,777	7,492
10,87	204,4	2,814	7,639
11,09	202,3	2,849	7,794
11,30	200,0	2,888	7,941
11,51	197,5	2,930	8,089
11,73	194,8	2,976	8,244
11,95	191,8	3,027	8,398
12,16	188,6	3,081	8,546
12,36	185,1	3,140	8,686
12,57	180,9	3,211	8,834
12,79	176,2	3,291	8,989
13,01	170,7	3,383	9,143
13,21	164,2	3,493	9,284
13,43	155,8	3,635	9,438
13,65	144,3	3,830	9,593
13,87	124,9	4,158	9,747
14,08	68,9	5,104	9,895
14,29	- 12,8	6,483	10,043
14,50	- 25,7	6,701	10,190
14,72	- 31,1	6,792	10,345(prec.)

TABLA VII.30

Valoración potenciométrica de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA en presencia de Ni(II) en la relación 1/15, con HCl; 60,0 mgrs. sal; 100 ml. de HCl 0,0100N; $V_0 = 150$ ml; $C_a = 9,553 \cdot 10^{-4}$ M; $E_A^0 = 370,9$ mV; $E_B^0 = -444,5$ mV; $pK_w = 13,78$; $N(\text{NaOH}) = 0,1007$ N; $a = 0,703$. V_{NaOH}

$V(\text{NaOH})$	$E(\text{mV})$	$-\log [H^+]$	$\frac{V_{\text{NaOH}}}{a}$
0,00	250,1	2,041	0,000
0,23	249,7	2,048	0,162
0,45	249,3	2,055	0,316
0,67	248,8	2,064	0,471
0,89	248,4	2,070	0,625
1,10	247,7	2,082	0,773
1,31	247,1	2,092	0,921
1,52	246,7	2,099	1,068
1,74	246,3	2,106	1,223
1,96	245,7	2,116	1,377
2,17	245,2	2,124	1,525
2,39	244,6	2,134	1,680
2,61	244,0	2,144	1,834
2,82	243,4	2,155	1,982
3,04	242,8	2,165	2,136
3,25	242,2	2,175	2,284
3,45	241,7	2,183	2,425
3,66	241,2	2,192	2,572
3,87	240,7	2,200	2,720
4,09	240,0	2,212	2,874
4,31	239,3	2,224	3,029
4,53	238,7	2,234	3,184
4,74	238,0	2,245	3,331

TABLA VII.30(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a</u>
4,96	237,3	2,258	3,459
5,17	236,6	2,270	3,633
5,37	235,8	2,283	3,774
5,59	235,1	2,295	3,928
5,81	234,4	2,307	4,083
6,02	233,6	2,320	4,231
6,22	232,8	2,334	4,371
6,44	231,9	2,349	4,526
6,65	231,0	2,364	4,673
6,86	230,1	2,379	4,821
7,08	229,2	2,395	4,976
7,29	228,2	2,412	5,123
7,50	227,2	2,428	5,271
7,71	226,1	2,447	5,418
7,93	224,9	2,467	5,573
8,14	223,8	2,486	5,721
8,36	222,7	2,505	5,875
8,56	221,3	2,528	6,016
8,78	220,1	2,548	6,170
9,00	218,9	2,569	6,325
9,21	217,5	2,592	6,473
9,42	216,1	2,616	6,620
9,63	214,6	2,641	6,768
9,85	213,0	2,668	6,922
10,05	211,5	2,694	7,063
10,26	209,6	2,726	7,210

TABLA VII.30(cont.)

<u>V(NaOH)</u>	<u>E(mV)</u>	<u>- log [H⁺]</u>	<u>a</u>
10,46	207,8	2,756	7,351
10,64	206,1	2,785	7,478
10,86	203,8	2,824	7,632
11,08	201,3	2,866	7,787
11,29	198,9	2,907	7,934
11,50	195,8	2,959	8,082
11,71	192,7	3,012	8,230
11,92	189,8	3,061	8,377
12,13	186,3	3,120	8,525
12,34	182,4	3,186	8,672
12,54	178,6	3,250	8,813
12,75	174,0	3,328	8,960
12,95	168,2	3,426	9,101
13,16	162,4	3,524	9,249
13,37	155,1	3,647	9,396
13,58	146,3	3,796	9,544
13,80	133,0	4,021	9,698
13,99	111,8	4,379	9,832
14,19	50,0	5,424	9,972
14,42	- 46,5	7,053	10,134
14,63	- 69,6	7,443	10,282(prec.)

TABLA VII.31
o-FDTA/Mn (K,K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
1,490	$2,5530 \cdot 10^{11}$	$1,0287 \cdot 10^8$	$3,9169 \cdot 10^{-12}$	$9,7211 \cdot 10^{-9}$
1,607	$2,4248 \cdot 10^{11}$	$1,4807 \cdot 10^8$	$4,1240 \cdot 10^{-12}$	$6,7533 \cdot 10^{-9}$
1,723	$2,3071 \cdot 10^{11}$	$3,0176 \cdot 10^8$	$4,3345 \cdot 10^{-12}$	$3,3139 \cdot 10^{-9}$
1,839	$2,1251 \cdot 10^{11}$	$7,5551 \cdot 10^8$	$4,7057 \cdot 10^{-12}$	$1,3236 \cdot 10^{-9}$
1,950	$2,0209 \cdot 10^{11}$	$- 3,6389 \cdot 10^8$	$4,9483 \cdot 10^{-12}$	$- 2,7481 \cdot 10^{-9}$
2,066	$1,8742 \cdot 10^{11}$	$- 1,6240 \cdot 10^8$	$5,3357 \cdot 10^{-12}$	$- 6,1575 \cdot 10^{-9}$
2,183	$1,7479 \cdot 10^{11}$	$- 9,4050 \cdot 10^7$	$5,7211 \cdot 10^{-12}$	$- 1,0633 \cdot 10^{-8}$
2,410	$1,5217 \cdot 10^{11}$	$- 4,6942 \cdot 10^7$	$6,5717 \cdot 10^{-12}$	$- 2,1302 \cdot 10^{-8}$

TABLA VII.32
o-FDTA/Ni (K,K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,381	$7,1568 \cdot 10^{11}$	$4,3791 \cdot 10^8$	$1,3972 \cdot 10^{-12}$	$2,2836 \cdot 10^{-9}$
0,504	$6,6158 \cdot 10^{11}$	$5,1162 \cdot 10^8$	$1,5115 \cdot 10^{-12}$	$1,9546 \cdot 10^{-9}$
0,632	$6,1844 \cdot 10^{11}$	$9,4366 \cdot 10^8$	$1,6170 \cdot 10^{-12}$	$1,0597 \cdot 10^{-9}$
0,755	$5,7536 \cdot 10^{11}$	$3,5097 \cdot 10^9$	$1,7380 \cdot 10^{-12}$	$2,8492 \cdot 10^{-10}$
0,884	$5,4201 \cdot 10^{11}$	$- 8,2058 \cdot 10^8$	$1,8450 \cdot 10^{-12}$	$- 1,2186 \cdot 10^{-9}$
1,130	$4,3996 \cdot 10^{11}$	$- 7,0699 \cdot 10^8$	$2,2729 \cdot 10^{-12}$	$- 1,4144 \cdot 10^{-9}$
1,259	$4,1889 \cdot 10^{11}$	$- 2,5027 \cdot 10^8$	$2,3873 \cdot 10^{-12}$	$- 3,9957 \cdot 10^{-9}$
1,382	$3,9680 \cdot 10^{11}$	$- 1,5394 \cdot 10^8$	$2,5202 \cdot 10^{-12}$	$- 6,4959 \cdot 10^{-9}$

TABLA VII.33

o-FDTA/Co(K',K;método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,118	$8,6227 \cdot 10^{11}$	$3,8398 \cdot 10^8$	$1,1597 \cdot 10^{-12}$	$2,6043 \cdot 10^{-9}$
0,232	$8,1790 \cdot 10^{11}$	$5,2197 \cdot 10^8$	$1,2226 \cdot 10^{-12}$	$1,9158 \cdot 10^{-9}$
0,350	$7,8304 \cdot 10^{11}$	$1,2516 \cdot 10^9$	$1,2771 \cdot 10^{-12}$	$7,9900 \cdot 10^{-10}$
0,469	$7,2036 \cdot 10^{11}$	$1,6454 \cdot 10^9$	$1,3882 \cdot 10^{-12}$	$6,0777 \cdot 10^{-10}$
0,587	$6,9319 \cdot 10^{11}$	$- 1,1014 \cdot 10^9$	$1,4426 \cdot 10^{-12}$	$- 9,0975 \cdot 10^{-10}$
0,706	$6,4178 \cdot 10^{11}$	$- 6,5920 \cdot 10^8$	$1,5582 \cdot 10^{-12}$	$- 1,5170 \cdot 10^{-9}$
0,819	$6,1626 \cdot 10^{11}$	$- 3,1527 \cdot 10^8$	$1,6227 \cdot 10^{-12}$	$- 3,1719 \cdot 10^{-9}$
0,937	$5,7337 \cdot 10^{11}$	$- 2,3749 \cdot 10^8$	$1,7441 \cdot 10^{-12}$	$- 4,2106 \cdot 10^{-9}$

TABLA VII.34

o-FDTA/Zn(K',K;método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,000	$1,4533 \cdot 10^{12}$	$- 1,8606 \cdot 10^8$	$6,8810 \cdot 10^{-13}$	$- 5,3746 \cdot 10^{-9}$
0,110	$1,4364 \cdot 10^{12}$	$- 1,4791 \cdot 10^8$	$6,9616 \cdot 10^{-13}$	$- 6,7608 \cdot 10^{-9}$
0,226	$1,3673 \cdot 10^{12}$	$- 1,2894 \cdot 10^8$	$7,3136 \cdot 10^{-13}$	$- 7,7559 \cdot 10^{-9}$
0,336	$1,3602 \cdot 10^{12}$	$- 1,0607 \cdot 10^8$	$7,3517 \cdot 10^{-13}$	$- 9,4277 \cdot 10^{-9}$
0,446	$1,2894 \cdot 10^{12}$	$- 9,5419 \cdot 10^7$	$7,7557 \cdot 10^{-13}$	$- 1,0480 \cdot 10^{-8}$
0,557	$1,1678 \cdot 10^{12}$	$- 9,1454 \cdot 10^7$	$8,5629 \cdot 10^{-13}$	$- 1,0934 \cdot 10^{-8}$
0,672	$1,1242 \cdot 10^{12}$	$- 7,9671 \cdot 10^7$	$8,8951 \cdot 10^{-13}$	$- 1,2552 \cdot 10^{-8}$
0,777	$1,0146 \cdot 10^{12}$	$- 7,6836 \cdot 10^7$	$9,8560 \cdot 10^{-13}$	$- 1,3015 \cdot 10^{-8}$

TABLA VII.35

o-FDTA/Cd(K',K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,000	$1,3052 \cdot 10^{12}$	$-2,8218 \cdot 10^8$	$7,6616 \cdot 10^{-13}$	$-3,5438 \cdot 10^{-9}$
0,122	$1,2510 \cdot 10^{12}$	$-2,1675 \cdot 10^8$	$7,9938 \cdot 10^{-13}$	$-4,6137 \cdot 10^{-9}$
0,238	$1,1910 \cdot 10^{12}$	$-1,7921 \cdot 10^8$	$8,3964 \cdot 10^{-13}$	$-5,5800 \cdot 10^{-9}$
0,360	$1,1484 \cdot 10^{12}$	$-1,4330 \cdot 10^8$	$8,7079 \cdot 10^{-13}$	$-6,9786 \cdot 10^{-9}$
0,488	$1,1126 \cdot 10^{12}$	$-1,1630 \cdot 10^8$	$8,9881 \cdot 10^{-13}$	$-8,5985 \cdot 10^{-9}$
0,603	$1,0284 \cdot 10^{12}$	$-1,0522 \cdot 10^8$	$9,7238 \cdot 10^{-13}$	$-9,5036 \cdot 10^{-9}$
0,720	$9,4735 \cdot 10^{11}$	$-9,6323 \cdot 10^7$	$1,0556 \cdot 10^{-12}$	$-1,0382 \cdot 10^{-8}$
0,836	$8,7509 \cdot 10^{11}$	$-8,7546 \cdot 10^7$	$1,1427 \cdot 10^{-12}$	$-1,1423 \cdot 10^{-8}$

TABLA VII.36

3,4-TDTA/Zn(K',K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,752	$1,1388 \cdot 10^{12}$	$1,2062 \cdot 10^8$	$8,7809 \cdot 10^{-13}$	$8,2907 \cdot 10^{-9}$
0,907	$1,1314 \cdot 10^{12}$	$1,7826 \cdot 10^8$	$8,8385 \cdot 10^{-13}$	$5,6097 \cdot 10^{-9}$
1,054	$1,0567 \cdot 10^{12}$	$1,7910 \cdot 10^8$	$9,4631 \cdot 10^{-13}$	$5,5834 \cdot 10^{-9}$
1,202	$1,0459 \cdot 10^{12}$	$3,4645 \cdot 10^8$	$9,5616 \cdot 10^{-13}$	$2,8864 \cdot 10^{-9}$
1,349	$1,0384 \cdot 10^{12}$	$-1,0109 \cdot 10^{10}$	$9,6301 \cdot 10^{-13}$	$-9,8919 \cdot 10^{-11}$
1,497	$9,7868 \cdot 10^{11}$	$-9,9341 \cdot 10^8$	$1,0218 \cdot 10^{-12}$	$-1,0066 \cdot 10^{-9}$
1,644	$9,2591 \cdot 10^{11}$	$-4,4740 \cdot 10^8$	$1,0800 \cdot 10^{-12}$	$-2,2352 \cdot 10^{-9}$
1,947	$8,4653 \cdot 10^{11}$	$-1,1345 \cdot 10^8$	$1,1813 \cdot 10^{-12}$	$-6,4451 \cdot 10^{-9}$

TABLA VII.37

3,4-TDTA/Mn(K',K; método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,000	$2,6859 \cdot 10^{12}$	$-1,4884 \cdot 10^8$	$3,7231 \cdot 10^{-13}$	$-6,7188 \cdot 10^{-9}$
0,149	$2,6086 \cdot 10^{12}$	$-1,2718 \cdot 10^8$	$3,8335 \cdot 10^{-13}$	$-7,8630 \cdot 10^{-9}$
0,297	$2,5410 \cdot 10^{12}$	$-1,0925 \cdot 10^8$	$3,9355 \cdot 10^{-13}$	$-9,1531 \cdot 10^{-9}$
0,453	$2,5157 \cdot 10^{12}$	$-9,1199 \cdot 10^7$	$3,9751 \cdot 10^{-13}$	$-1,0965 \cdot 10^{-8}$
0,601	$2,4699 \cdot 10^{12}$	$-7,9260 \cdot 10^7$	$4,0488 \cdot 10^{-13}$	$-1,2617 \cdot 10^{-8}$

TABLA VII.38

3,4-TDTA/Co(K',K;método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,000	$2,7977 \cdot 10^{12}$	$- 1,3226 \cdot 10^8$	$3,5743 \cdot 10^{-13}$	$- 7,5611 \cdot 10^{-9}$
0,155	$2,7483 \cdot 10^{12}$	$- 1,1092 \cdot 10^8$	$3,6386 \cdot 10^{-13}$	$- 9,0158 \cdot 10^{-9}$
0,309	$2,7107 \cdot 10^{12}$	$- 9,3959 \cdot 10^7$	$3,6891 \cdot 10^{-13}$	$- 1,0643 \cdot 10^{-8}$
0,464	$2,6849 \cdot 10^{12}$	$- 8,0324 \cdot 10^7$	$3,7246 \cdot 10^{-13}$	$- 1,2450 \cdot 10^{-8}$

TABLA VII.39

3,4-TDTA/Ni(K',K;método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,000	$6,5094 \cdot 10^{12}$	$- 5,3709 \cdot 10^7$	$1,5362 \cdot 10^{-13}$	$- 1,8619 \cdot 10^{-8}$
0,162	$6,6046 \cdot 10^{12}$	$- 4,9211 \cdot 10^7$	$1,5141 \cdot 10^{-13}$	$- 2,0321 \cdot 10^{-8}$
0,316	$6,6209 \cdot 10^{12}$	$- 4,5581 \cdot 10^7$	$1,5104 \cdot 10^{-13}$	$- 2,1939 \cdot 10^{-8}$

TABLA VII.40

3,4-TDTA/Cd(K',K;método de Schwarzenbach)

a	X	Y	1/X	1/Y
0,000	$1,1447 \cdot 10^{13}$	$- 4,5256 \cdot 10^7$	$8,7361 \cdot 10^{-14}$	$- 2,2097 \cdot 10^{-8}$
0,141	$1,0952 \cdot 10^{13}$	$- 4,3128 \cdot 10^7$	$9,1304 \cdot 10^{-14}$	$- 2,3187 \cdot 10^{-8}$
0,290	$1,0872 \cdot 10^{13}$	$- 4,0671 \cdot 10^7$	$9,1977 \cdot 10^{-14}$	$- 2,4588 \cdot 10^{-8}$

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES.-

De los resultados encontrados y las discusiones realizadas anteriormente, resumimos las siguientes conclusiones :

1.- Se ha sintetizado de nuevo el ácido o-FDTA, aumentando suficientemente el rendimiento de la reacción, como para realizar un estudio relativamente amplio de su capacidad coordinante, no realizado hasta el presente. Además, se ha obtenido por vez primera, la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA. Los análisis elementales efectuados a los productos, junto con las determinaciones potenciométricas y conductimétricas de los pesos equivalentes, se encuentran en buen acuerdo con lo esperado teóricamente.

2.- La valoración conductimétrica del ácido o-FDTA, indica que se valoran las cuatro acideces que presenta, con puntos de corte definidos en $a = 1$, $a = 2$ y $a = 4$, que corresponden a dos acideces más fuertes y a otras dos más débiles. Para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, se valoran tres acideces, con puntos de corte definidos en $a = 1$ y $a = 3$. Las valoraciones potenciométricas muestran que en los dos casos, se valoran la totalidad de las acideces que presentan ambos productos.

3.- Se han realizado los espectros de masas de los productos estudiados y del éster tetrametílico del ácido o-FDTA. El estudio detallado de los picos que aparecen y su comparación con los espectros de masas de ácidos ciclados derivados, nos ha permitido el establecimiento de secuencias de rupturas de las moléculas estudiadas, lo que confirma sus estructuras.

4.- Los estudios de RMN del ^1H , realizados en DMSO para el ácido o-FDTA y para la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, y en cloro-

formo deuterado, para el éster tetrametílico del ácido o-FDTA, muestran que el número de protones calculados de las integrales correspondientes, así como su localización, coincide en todos los casos, con lo esperado teóricamente. No se observan señales para los protones carboxílicos hasta 15δ .

5.- Se ha discutido la naturaleza de las bandas encontradas en los espectros UV, en solución acuosa y en función del pH, del ácido o-FDTA y de la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA, comparándolas con las que presentan las diaminas de partida, encontrándose :

a) Los espectros muestran las tres bandas características de los derivados del benceno. Además, aparece una nueva banda, que se identifica como debida a la transición $\pi \leftarrow n$ en los sustituyentes metilcarboxílicos.

b) Se deduce la protonación de los átomos de nitrógeno y la formación de puentes de hidrógeno con los grupos metilcarboxílicos, dando lugar a giros o torsiones de los grupos $-NR_2$, que provocan el desdoblamiento de la banda correspondiente a la transición de mayor energía, ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, en el intervalo de pH en que son estables dichos puentes de hidrógeno. En medios fuertemente ácido y fuertemente básico, desaparece este desdoblamiento, puesto que los grupos NR_2 pueden girar libremente.

6.- Se han obtenido los espectros IR de los productos estudiados formando pastillas de KBr con los productos perfectamente cristalizados. El estudio detallado de las diferentes bandas que aparecen y su asignación, ha permitido deducir la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre los grupos metilcarboxílicos

para el ácido o-FDTA y la sal monopotásica del ácido 3,4-TDTA.

7.- Se han determinado, de valoraciones potenciométricas, las constantes de ionización de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, a 25°C de temperatura y fuerzas iónicas, 0,1 M en KCl, 0,1 M en $N(CH_3)_4Cl$ y 0,5 M en $NaClO_4$. En el primer caso, se han aplicado los criterios de Bjerrum, aproximaciones sucesivas, Rossotti-Rossotti y Schwarzenbach, refinando los valores obtenidos, por el método de cálculo LETAGROP-NERNST. Para las valoraciones en medio cloruro de tetrametilamonio, se han aplicado los métodos de Bjerrum y Schwarzenbach, mientras que en las valoraciones en medio $NaClO_4$, los valores obtenidos por estos dos últimos métodos, se han refinado, aplicando también el método LETAGROP-NERNST. Los resultados están en buen acuerdo, con las ionizaciones correspondientes de los ácidos.

8.- Se calculan y representan las curvas de distribución de especies en función del pH, de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, en medio KCl, observándose el campo de existencia en función del pH, para cada una de las especies de ionización presentes.

9.- La discusión de los valores encontrados para las constantes de protonación de los tetraaniones de los ácidos, nos permiten proponer estructuras en solución acuosa para las diferentes especies químicas ionizadas. Los valores de $\log K_1$ y $\log K_2$, corresponden fundamentalmente a átomos de nitrógeno protonados, en buen acuerdo con el estudio de los espectros UV, mientras que los valores de $\log K_3$ y $\log K_4$ indican protones situados fundamentalmente sobre los grupos metilcarboxílicos. El orden de basicidad encontrado para los dos ácidos estudiados, es 3,4-TDTA > o-FDTA, como es de esperar, debido al efecto inductivo positivo del radical metilo sustituyente sobre el anillo

aromático.

10.- Se ha estudiado la capacidad coordinante de los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, en presencia de los cationes alcalinos monovalentes, Li, Na y K, en medio cloruro de tetrametilamonio, encontrándose que sólo forman complejos ácidos y neutros, en la relación 1:1, no existiendo evidencia de la formación de la partícula bimetalica. El orden de complejación para los cationes, es el esperado, esto es, $\text{Li} \succ \text{Na} \succ \text{K}$. Los valores encontrados para el ácido 3,4-TDTA, aunque necesariamente aproximados al emplear la sal monopotásica como producto base en las valoraciones, son del mismo orden que los presentados por el ácido o-FDTA, y éstos, aunque relativamente pequeños, son cercanos a los que presenta el ácido EDTA.

11.- Para los cationes divalentes alcalino-térreos, Mg, Ca, Sr y Ba, se han realizado valoraciones conductimétricas en las relaciones ligando/metal, 1/1 y 1/2. De las potenciometrías, en medio cloruro potásico, y en la relación 1/15, se han calculado las constantes de formación de los complejos, monoácido (MHY^-) y neutro (MY^{2-}), encontrándose la secuencia de complejación para los complejos neutros, $\text{Mg} \langle \text{Ca} \rangle \text{Sr} \rangle \text{Ba}$, que es la denominada "secuencia irregular", mientras que para los ácidos, se encuentra que $3,4\text{-TDTA} \succ \text{o-FDTA}$.

12.- Se han calculado por el método LETAGROP-NERNST, las constantes de formación de los complejos existentes en los sistemas o-FDTA/Be(II) y 3,4-TDTA/Be(II), a fuerza iónica 0,5 M en NaClO_4 . Los cálculos indican, que de manera análoga al EDTA, sólo se forman los complejos monoácido y neutro, no existiendo evidencias de la formación de especies complejas, ni con exceso de ligando ni con exceso de metal. Los valores encontrados siguen el orden $3,4\text{-TDTA} \succ \text{o-FDTA}$, siendo los valores para los complejos neutros, ligeramente menores, a los presen-

tados por el ácido EDTA.

13.- Asimismo, por el método de cálculo LETAGROP-NERNST, se han obtenido a fuerza iónica 0,1 M en KCl, las constantes de formación de los complejos existentes en los sistemas o-FDTA/Cu(II), 3,4-TDTA/Cu(II), m-FDTA/Cu(II) y p-FDTA/Cu(II), además de refinar las constantes de ionización de los ácidos m-FDTA y p-FDTA. De ellos, los dos primeros sistemas, se estudian por vez primera, mientras que los dos últimos sólo se habían podido estudiar parcialmente, debido a las dificultades existentes por el alto número de especies complejas que pueden formar. Los resultados indican que la existencia de especies complejas en solución acuosa, son función de la diferente posición de los átomos de nitrógeno en el anillo aromático. Así, mientras los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, que pueden ligar simultáneamente ambos átomos de nitrógeno a un mismo catión metálico, sólo forman los complejos monoácido y neutro, el hecho de que los átomos de nitrógeno en los ácidos m-FDTA y p-FDTA posean esferas de coordinación diferentes, hace que no sólo se formen los complejos diácido, monoácido y neutro, en la relación 1:1, sino que presentan además, complejos con exceso de ligando y con exceso de metal. Se discuten los valores de constantes obtenidas y se proponen estructuras en solución acuosa para los complejos formados.

14.- Se estudian conductimétricamente los complejos formados por los ácidos o-FDTA y 3,4-TDTA, en presencia de los cationes divalentes de transición, Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II). Los valores aproximados, obtenidos por el método de Schwarzenbach, a fuerza iónica 0,1 M en KCl, de valoraciones potenciométricas en la relación 1/15, indican que en los valores de las constantes de complejación, influye,

no sólo la capacidad aceptora del catión divalente de transición, sino además, el tamaño iónico y la disposición de los cationes para ocupar el hueco creado por la geometría de coordinación, básicamente prismática trigonal, que adopta la esfera de coordinación de los ligandos estudiados, lo que conduce a valores similares para todos ellos.

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado
por los D^{os}. D^s. D. Cristóbal Calenzuela Calahorra (Presidente)
D^a Virtudes Moreno Martínez, D. Juan José Payá, D. Al-
fredo Mederos Pérez y D. Gabriel de la Fuente
Márquez (Secretario).
merciendo la calificación de Sobresaliente cum laude
La Laguna, 22 de octubre de 1984.

Calenzuela

Moreno

G de la Fuente

Payá

Mederos