



Hidrólisis del Ion V (III) a pH mayores de 3 en KCl 3M a 25 °C

Giuseppe Lubes^{1*}, Felipe Brito², Mary Lorena Araujo², Vito Lubes¹

- 1) Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar (USB). Apartado 89.000. Caracas 1080 A. Venezuela.
- 2) Centro de Equilibrios en Solución. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas 1020 A. Venezuela.

(*) lubesv@usb.ve

Recibido: 13/01/2010

Revisado: 13/04/2010

Aceptado: 23/04/2010

Resumen:

Se estudio la hidrólisis del ion Vanadio (III) por medio de medidas de fem (H) a 25 °C en KCl 3,0 M (M = mol/dm³) como medio iónico, para un rango de concentración total de Vanadio (III) entre 8 y 31,5 mM a pH mayores de 3. El análisis de los datos potenciométricos realizado mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, indica la formación de las siguientes hidroxo-especies y constantes de estabilidad (-log β_{pq}): VOH²⁺ (3,13 ± 0,08), V₂(OH)₂⁴⁺ (3,76 ± 0,06), V(OH)₂⁺ (6,86 ± 0,02) y V₃(OH)₈⁺ (27,47 ± 0,04).

Palabras claves: Hidrólisis; Vanadio (III); LETAGROP; Constante de estabilidad; Equilibrios en solución

Abstract

Vanadium (III) ion Hydrolysis at pH higher than 3 in KCl 3M at 25 °C. The Vanadium (III) hydrolysis has been studied at 25 °C in 3.0 M KCl as ionic medium for a range of total Vanadium concentration between 8 and 31,5 mM at pH higher than 3. The analysis of the potentiometric data by means of least-squares computational program LETAGROP, indicated the formation of the following hydroxo-species and their stability constants (-log β_{pq}): VOH²⁺ (3.13 ± 0.08), V₂(OH)₂⁴⁺ (3.76 ± 0.06), V(OH)₂⁺ (6.86 ± 0.02), and V₃(OH)₈⁺ (27.47 ± 0.04).

Key words: Hydrolysis; Vanadium (III); LETAGROP; Stability constants; Solution equilibria.

Introducción

Recientemente, los estudios de formación de complejos de Vanadio (III) han sido de gran importancia debido a las posibles aplicaciones de estos compuestos como agentes miméticos de la insulina oral, así como, por algunas de sus aplicaciones anticancerígenas¹⁻². Adicionalmente, ciertos organismos marinos invertebrados llamados ascidias (v. gr., *Phallusia mammillata*) acumulan en su sangre iones del ion Vanadio +3, el cual es muy inestable. Este hecho ha atraído la atención de muchos químicos bioinorgánicos para tratar de entender la función de los complejos de Vanadio (III) en la bioquímica de las ascidias, pero hasta el día de hoy, no se conoce cuál es la función del Vanadio (III) en estos organismos marinos³.

Un importante impedimento en los estudios de los complejos de Vanadio (III) en soluciones acuosas es la hidrólisis de este metal. En estudios recientes, por medio de medidas potenciométricas y espectrofotométricas

referidos a la hidrólisis, Meier *et al.*⁴, proponen las hidroxo-especies del tipo VOH²⁺, V₂(OH)₂⁴⁺, V(OH)₂⁺, V₃(OH)₈⁺ y V₄(OH)₁₂, siendo esta última motivo de discusión, ya que otros investigadores como Buglyó *et al.*⁵ suponen la formación de las mismas especies a excepción del tetrámero (V₄(OH)₁₂).

En este trabajo queremos conocer, por medio de medidas potenciométricas, los productos de la hidrólisis del ion Vanadio (III) y sus respectivas constantes de formación en condiciones experimentales más severas, es decir, a valores de pH y medio iónico más elevado, como contribución al conocimiento de la especiación química de este ion metálico en soluciones acuosas.

Parte experimental

Materiales

Se empleó VOSO₄·5H₂O (Merck p.a) y resina de intercambio del tipo Dowex 50 W-X8(H) 50 mesh. Las

soluciones de HCl y KOH fueron preparadas a partir de ampollas Tritisol Merck. Todas las soluciones fueron preparadas usando agua triple destilada y conteniendo KCl (Merck p.a) 3,0 M como medio iónico. La solución de KOH fue estandarizada empleando ftálato ácido de potasio (Merck p.a) empleando fenolftaleína como indicador.

La disolución VOHCl_2 se preparó a partir de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KCl 3,0 M y resina de intercambio iónico (R-H^+). En una columna Bronsted-Davies, se colocó una porción de resina R-H^+ y se eluyó con KCl 3,0 M. A continuación, se eluyó con una disolución de $\text{VOSO}_4 \approx 0,1$ M. La resina $\text{R}_2\text{-VO}^{2+}$ fue secada en atmósfera de N_2 y en un recipiente apropiado se agitó con KCl 3,0 M. Se recogió por filtración la disolución de VOCl_2 , ésta se redujo a VOHCl_2 con H_2 en un recipiente provisto de un electrodo de malla de Pt platinado. Finalmente, para conocer la concentración de esta disolución, se valoró por cerimetría.

Métodos

Las titulaciones potenciométricas fueron realizadas en atmósfera inerte burbujeando Ar (GIV) dentro del vaso de reacción, el cual, consiste en un recipiente de paredes dobles que fue mantenido a 25°C haciendo circular agua termostatizada por las paredes externas del reactor. Las medidas fueron realizadas empleando un potenciómetro Orion 720A y utilizando un electrodo de vidrio con referencia interna Orion 9157BN. Las medidas de fem (H) se realizaron mediante la siguiente pila: REF//S/EV, donde EV, representa el electrodo de vidrio; S, la disolución en equilibrio y REF, representa la semicelda de referencia.

A 25°C el potencial (mV) de la pila anterior viene dado por la ecuación de Nernst: $E = E^\circ + 59,16 \log h + j.h$; siendo E° el potencial estándar de la pila y j una constante relacionada con el potencial de difusión de unión líquida //.

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas. La primera etapa consiste en una titulación ácido-base fuerte en la cual se determinan los valores de E° y j . La segunda etapa es el experimento propiamente dicho, donde sin sacar los electrodos del reactor para evitar cambios en sus parámetros E_0 y j , se procedió a agregar una alícuota de la disolución $\{\text{VOHCl}_2\}$. La disolución resultante se valoró por adiciones sucesivas de $\{\text{OH}\}$ hasta observar precipitación. Las medidas fueron realizadas empleando una concentración total de metal $B = 8, 13,5$ y $31,5$ mM.

Tratamiento de los datos

Los datos experimentales fueron analizados mediante la versión NERNST/LETA del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP. Los datos pueden expresarse en términos de las funciones de formación $\theta_B(\text{pH}, H, B)$, donde θ_B representa el número promedio de

moles de H^+ asociados por mol de metal, H y B representan las concentraciones totales (analíticas) de H^+ y Vanadio (III), respectivamente.

El criterio de ajuste consistió en minimizar las sumas de mínimos cuadrados [1], donde θ_B^* es el n° medio de H^+ asociados por mol de metal de los respectivos valores calculados.

$$U = \sum (\theta_B - \theta_B^*) \quad [1]$$

Según la función [1], la bondad del ajuste se aprecia al conseguir el modelo $(p, q, \beta_{pq})_{nk}$, que dé el menor valor de las sumas de mínimos cuadrados [2].

$$\theta_B^*(\text{pH}, H, B, (p, q, \beta_{pq}))_{nk} \quad [2]$$

donde nk es el n° de constantes de equilibrio.

Resultados y discusión

Para la determinación de las especies existentes en solución y sus respectivas constantes de estabilidad, fue necesario el análisis de los datos potenciométricos por medio del programa de mínimos cuadrados LETAGROP considerando el siguiente esquema de reacción:



La tabla 1 muestra un resumen de las especies propuestas y los valores de las constantes de estabilidad para los productos de hidrólisis del ion Vanadio (III). Con estos datos se construye la figura 1, donde la línea continúa representa el modelo de especiación propuesto por el programa de mínimos cuadrados mientras que los puntos representan los datos experimentales obtenidos en la realización de las valoraciones potenciométricas. Las curvas no son coincidentes debido a la formación de especies polinucleares, tal y como se aprecia en los diagramas de distribución de especies (figuras 2 al 4). Se observa además que los datos experimentales fueron expresados en la forma de θ_B (pH), el conjunto de experimentos se inicia en $\theta_B \approx -1$ a un $\text{pH} \approx 3,5$, es decir, que el método de preparación del metal descrito en la metodología nos permite iniciar los experimentos con una disolución del tipo $\{\text{VOHCl}_2\}$.

Tabla 1: Constantes de estabilidad ($-\log \beta_{pq}$) de los productos de la hidrólisis del ion Vanadio(III), (KCl = 3,0 M; $\text{pH} > 3,0$ a 25°C).

Especies	$-\log \beta_{pq}$
VOH^{2+}	3,13(8)
$\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$	3,76(6)
$\text{V}(\text{OH})_2^+$	6,86(2)
$\text{V}_3(\text{OH})_8^+$	27,47(4)
pH	3,5 - 6
B / mM	8 - 32
$\sigma(\theta_B)$	0,0676

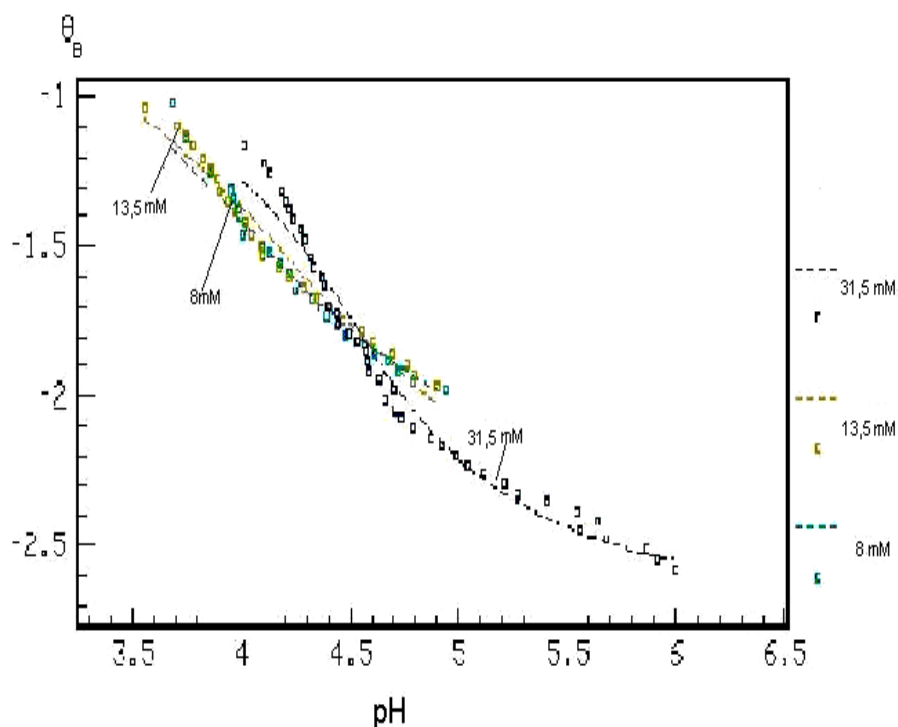


Figura 1: Curva θ_B en función del pH a distintas concentraciones de Vanadio (III).

Diagramas de distribución de especies

La figura 2 muestra los diagramas de distribución de especies para concentraciones de Vanadio (III) de 8, 13,5 y 31,5 mM, respectivamente, considerando el modelo de especiación y las constantes de estabilidad exhibidas en la tabla 1.

De las figuras, observamos que la concentración libre de Vanadio (III) tiende a cero (0) a pH superiores a 4. De la misma manera, el trímero ($V_3(OH)_8^+$) empieza a aparecer entre pH 4,5 y 5. Además, se nota la disminución en concentración de las especies del tipo $V(OH)^{2+}$ y $V_2(OH)_2^{4+}$ a pH mayores de 3,5. Por el contrario, se aprecia que la especie del tipo $V(OH)_2^+$ aumenta a medida que aumentamos el pH, predominando en los intervalos de pH comprendido entre 3,5 y 5. Se aprecia en todos los casos que a pH menores o iguales a 3,5 la especie más importante es el dímero $V_2(OH)_2^{4+}$, siendo consistente con el color marrón oscuro de las soluciones, mientras que, la especie $V(OH)_2^+$ empieza a predominar a pH mayores de 3,7 obteniéndose un máximo en concentración del mismo a pH = 4,8.

En la tabla 2 comparamos los modelos de especiación presentados por otros autores y por el planteado en este trabajo. En ella se puede observar que autores como Pajdowski⁶, por medio de medidas de fem (H) en NaCl 1,0 y 3,0 M a 25 °C, proponen los complejos VOH^{2+} , $V(OH)_2^+$

y $V_2(OH)_2^{4+}$, especies que en este trabajo seguimos proponiendo. También Padjowski, llevando cabo medidas de susceptibilidad magnética en NaCl 3,0 M a 20 °C, en los intervalos de pH comprendidos entre 0,52 y 2,82 a concentraciones de Vanadio (III) entre 0,102 y 0,510 M, encontró un valor de $\mu_{ef} = 2,7$, lo cual parecía indicar que los electrones d^{2n} del Vanadio (III) se encontraban desapareados tanto en el ión Vanadio (III) como en las disoluciones hidrolizadas⁷. Otros iones de transición paramagnéticos al hidrolizarse forman dímeros que pierden su paramagnetismo, este hecho es atribuido a la presencia de puentes metal-O-metal. Puesto que las disoluciones hidrolizadas de Vanadio (III) no pierden el paramagnetismo, Padjowski llegó a la conclusión que el dímero debe poseer la estructura $V_2(OH)_2^{4+}$ en lugar de V_2O^{4+} . Sin embargo, posteriormente Kanamori⁸, a partir de un estudio del comportamiento de las disoluciones de Vanadio (III) en función del pH por espectrometría Raman, concluyó que dicho dímero debe poseer un puente μ -oxo, en lugar de la estructura bis- μ -hidroxo propuesta por Padjowski⁷.

Finalmente, se puede observar en la misma tabla 2 que el modelo propuesto por Buglyó *et al.*⁵ es el que mejor ajusta a nuestros datos experimentales, en donde se proponen las especies del tipo VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$, $V_3(OH)_8^+$. En nuestro caso, los valores de las constantes de estabili-

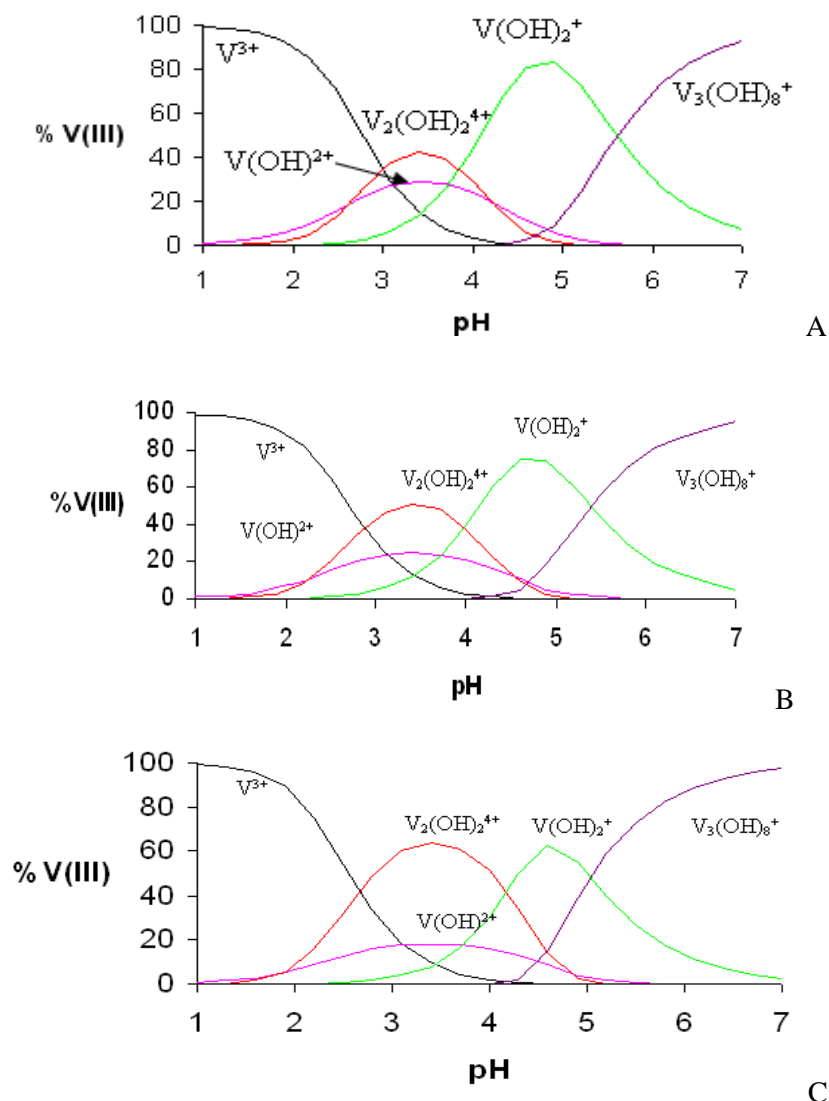


Figura 2. Diagrama de distribución de especie para concentraciones de Vanadio (III) de 8 mM (A); 13,5 mM (B); y 31,5 mM (C).

Tabla 2: Comparación de las constantes de estabilidad ($-\log \beta_{pq}$) de los productos de la hidrólisis del ion Vanadio (III) reportadas por otros autores.

Especies	$-\log \beta_{pq}$					
VOH^{2+}	2,85(5)	3,15(5)	3,07(9)	2,56(5)	2,17(2)	3,13(8)
$\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$	3,90(5)	4,10(5)	3,96(7)	3,59(5)	2,76(3)	3,76(6)
$\text{V}(\text{OH})_2^+$	$\geq 6,7$	$\geq 7,3$	7,5(<7,0)	6,50(9)	6,27(9)	6,86(2)
$\text{V}_2(\text{OH})_3^{2+}$			8,7(<8,0)			
$\text{V}_3(\text{OH})_8^+$				23,3(4)	21,96(4)	27,47(4)
$\text{V}_4(\text{OH})_{12}$				33,80(4)		
pH			$\approx 0,5-3,5$	1,5-3,9	1,9-4,5	3,5 - 6
B / mM			20-100	5-10	0,5-8	8 -32
$\theta(\theta_B)$			0,009			0,0676
Autores	Pajdowski ⁶	Pajdowski ⁸	Brito ⁷	Meier <i>et al.</i> ⁴	Buglyo <i>et al.</i> ⁵	Este trabajo

dad son ligeramente distintos debido a que las condiciones experimentales eran diferentes ($KCl = 3,0\text{ M}$ $pH > 3,5$). Igualmente, no logramos observar la formación de la especie del tipo $V_2(OH)_3^{3+}$ reportado por Brito⁹ y mucho menos el tetrámero $V_4(OH)_{12}$ reportado por Meier *et al.*⁴. Este hecho puede ser consistente con los sistemas de V^{+4} y V^{+5} en donde las altas concentraciones de metal soportan la formación de especies con alta nuclearidad.

Conclusiones

La metodología experimental propuesta en este trabajo es la adecuada para iniciar los experimentos con la especie del tipo $VOHCl_2$. Se logró determinar las constantes de estabilidad de los productos de la hidrólisis del ion Vanadio(III), siendo el modelo que mejor ajusta los datos potenciométricos las especies del tipo VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$, y $V_3(OH)_8^+$. No se logró determinar el tetrámero ($V_4(OH)_{12}$) bajo estas condiciones experimentales.

Agradecimiento

Agradecemos al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, CDCH, de la Universidad Central de Venezuela (UCV) por la subvención recibida.

Referencias

1. M Melchior, S Rettig, B Liboiron, K Thompson, V Yuen, J Cneill, C Orvig. **Inorg. Chem.**, **40**, 4686-4690 (2001).
2. A Evangelou, S Karkabounas, G Kalpouso, M Malamas, R Liasko, D Stefanou, A Vlahos. **Cancer Lett.**, **119**, 221-227 (1997).
3. D Crans, J Smee, E Gaidamauskas, L Yang. **Chem. Rev.**, **104**, 849-902 (2004).
4. R Meier, M Boldin, S Mitzenhein, K Kanamori. **Metal Ions. Biol. Syst.**, **31**, 45-88 (1995).
5. P Buglyo, D Crans, E Nagy, R Lindo, L Smee, W Jin, M Godzala, G Willsky. **Inorg. Chem.**, **44**, 5416-5427 (2005).
6. L Pajdowski. **Roc. Chem.**, **37**, 1363-1368 (1963).
7. L Pajdowski. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, **28**, 443-446 (1966).
8. K Kanamori. **Coord. Chem. Rev.**, **237**, 147- 161 (2003).
9. F Brito. **An. Fis. Quim.**, **62B**, 193-198 (1966).