

# Estudios de formación de complejos de cromo (III) con los ácidos picolínico y dipicolínico en solución acuosa

Mary Luz Lugo, Freya Da Costa y Vito Lubes\*

Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar (USB).  
Apartado 89000. Caracas 1080 A. Venezuela.

Recibido: 13-02-06 Aceptado: 22-09-06

## Resumen

Se estudiaron las reacciones de formación de complejos en solución acuosa entre el ion Cromo (III) y los ácidos 2-piridincarboxílico (picolínico) y 2,6-piridindicarboxílico (dipicolínico), mediante medidas de fuerzas electromotrices  $fem(H)$  a 25°C y en KCl 1,5 mol/dm<sup>3</sup> como medio iónico. El análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, indica bajo las condiciones experimentales estudiadas, la formación de cantidades significativas de los complejos  $[Cr(pic)]^{2+}$ ,  $[Cr(pic)(OH)]^+$  y  $[Cr_2(pic)_4(OH)_2]$  con el ácido picolínico (Hpic, HL), y de los complejos  $[Cr(Hdipic)]^{2+}$ ,  $[Cr(dipic)]^+$ ,  $[Cr(dipic)(OH)]$  y  $[Cr(dipic)_2]^-$  con el ácido dipicolínico (H<sub>2</sub>dipic, H<sub>2</sub>L). Las respectivas constantes de estabilidad de los complejos formados fueron determinadas por el programa LETAGROP.

**Palabras clave:** Ácido dipicolínico; ácido picolínico; complejos de cromo (III); especiación; estudios potenciométricos.

## Chromium (III) complexes formation studies with picolinic and dipicolinic acids in aqueous solution

### Abstract

The complex species formed between chromium (III), picolinic acid and dipicolinic acid in aqueous solution have been studied by means of electromotive forces measurements  $emf(H)$  at 25°C and 1,5 mol/dm<sup>3</sup> KCl as ionic medium. The analysis of the potentiometric data by means the least-squares computational program LETAGROP, indicates that under the employed experimental conditions, the complexes  $[Cr(pic)]^{2+}$ ,  $[Cr(pic)(OH)]^+$  and  $[Cr_2(pic)_4(OH)_2]$  with picolinic acid (Hpic, HL) and the species  $[Cr(Hdipic)]^{2+}$ ,  $[Cr(dipic)]^+$ ,  $[Cr(dipic)(OH)]$  and  $[Cr(dipic)_2]^-$  with dipicolinic acid (H<sub>2</sub>dipic, H<sub>2</sub>L), were found in significant amounts. The stability constants of the species formed were determined by LETAGROP program.

**Key words:** Chromium (III) complexes; dipicolinic acid; picolinic acid; potentiometric studies, speciation.

### 1. Introducción

En el año 1959 el cromo fue identificado como el componente activo del "factor de tole-

rancia a la glucosa (FTG)". De hecho, los síntomas de intolerancia a la glucosa, caracterizados por altos niveles de glucosa y de insulina, son

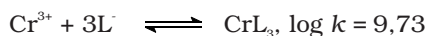
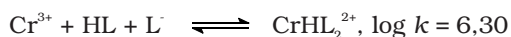
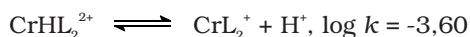
\* Autor para la correspondencia. E-mail: lubesv@usb.ve

considerados como el signo primario de deficiencia de cromo. Un suplemento de cromo juega un esencial papel nutricional y puede ayudar a reducir o prevenir los síntomas clínicos. En efecto, existen suplementos de complejos orgánicos de cromo y se recomienda usarlos extensamente para el tratamiento de diabéticos y de pacientes con altos niveles de colesterol. En 1980, el *National Research Council* y el *National Academy of Sciences*, recomendaron un consumo diario de 50 - 200 mcg de cromo (1).

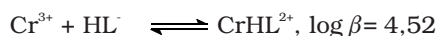
El complejo de cromo, el trispicolinatocromo(III),  $[\text{Cr}(\text{pic})_3]$ , es una conocida fuente biodisponible de cromo (III), que provee del 2 al 5 % del bioelemento absorbible, en donde el picolinato actúa como un transportador de Cr(III) (2, 3).

Los complejos de Cromo (III) - dipicolinato también pueden ser usados como una alternativa biodisponible de cromo, debido a la similitud entre este ligando con el ácido picolínico y por sus propiedades fisiológicas. La importancia de estos ácidos piridincarboxílicos también se debe a su presencia en muchos productos naturales tales como: alcaloides, vitaminas y coenzimas (4).

Chiacchierini y colaboradores (5) estudiaron, por espectrofotometría, la reacción entre el ion Cromo (III) y el ácido picolínico, y reportaron las siguientes constantes de formación para los equilibrios en solución acuosa de  $\text{NaClO}_4$  0,5 M a  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .



Este mismo grupo de investigadores (6), estudió la reacción de formación de complejos entre el ácido piridindicarboxílico (dipicolínico) y el ion cromo (III). Encontraron que estos forman complejos solubles en solución acuosa a  $\text{pH} < 3,5$  de color rojo - violeta. Se reportaron por espectrofotometría, sólo la formación de complejos mononucleares en solución de  $\text{NaClO}_4$  0,5 M a  $25^\circ\text{C}$ :



No hemos encontrado en la literatura información reciente en cuanto al estudio de formación de complejos de cromo(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico en solución acuosa. Hemos podido apreciar, un esfuerzo muy importante, realizado por el grupo de investigación de Ewa Kita, en cuanto a estudios cinéticos de sustitución de complejos de cromo(III) con dipicolinato, y los derivados 3-hidroxicolinico, 2-hidroxinicotinico, nicotinato, isonicotinato y de los complejos ternarios de cromo(III)-oxalato-2-hidroxinicotinato y cromo(III)-oxalato-3-hidroxicolinato (7-11).

Dado que el ion cromo(III) es ion inerte (12), lo cual significa que las reacciones de formación de complejos son muy lentas. Para superar este inconveniente, se puede proceder aumentando la temperatura (13); o bien, empleando el método de envejecimiento de las soluciones (14), el cual consiste en preparar mezclas de ligando-metal de cierta relación molar y se añade una cantidad dada de base para hacer un barrido en función del pH y se deja un tiempo prudencial hasta que las soluciones alcancen el equilibrio a una temperatura dada, y se mide posteriormente la concentración de protones en equilibrio.

Como el ion cromo(III) es un ion inerte, hemos decidido realizar este estudio de formación de complejos con los ácidos picolínico y dipicolínico, mediante el método de soluciones envejecidas, dejando las soluciones reposar por un periodo de 45 días a temperatura ambiente, y posteriormente medimos la concentración de protones

en equilibrio (15), con la finalidad de contribuir al conocimiento de la especiación de estos complejos en solución.

## 2. Materiales y Métodos

Se utilizaron Cloruro de Cromo (III) hexahidratado (Riedel Hagen, 96%), ácido 2-piridincarboxílico (Merck, 98%) y ácido 2,6-piridindicarboxílico (Merck, 98%). La concentración de la solución del metal fue determinada por espectrofotometría UV-Vis. Las soluciones de HCl y KOH fueron preparadas a partir de ampollas Tritisol Fixanal Merck p.a. Todas las soluciones fueron preparadas usando agua tridestilada y todas contienen KCl (Merck p.a.) 1,5 M ( $M = \text{mol/dm}^3$ ) como medio iónico. La disolución de KOH fue normalizada con biftálato de potasio (Merck p.a.) recristalizado y la de HCl fue estandarizada con la disolución de KOH de concentración conocida.

Las medidas de  $\text{fem}(\text{H})$  se llevaron a cabo mediante la pila REF // S / EV, donde EV representa el electrodo de vidrio; S, la disolución en equilibrio y REF, la semipila de referencia. A 25°C el potencial ( $mV$ ) de esta pila viene dado por la ecuación de Nernst,  $E = E^\circ + 59,16 \log h + j$ , siendo  $E^\circ$  el potencial estándar de la pila, y  $j$  una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //,  $h (= 10^{-pH})$  es la concentración en equilibrio de iones  $\text{H}^+$ .

### 2.1. Reacciones Ácido - base de los ligandos

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas. La primera etapa consistió en una titulación ácido-base fuerte para determinar los valores de los parámetros  $E^\circ$  y  $j$  de la pila, y en la segunda etapa, se añadió una alícuota de disolución madre de ligando y una alícuota de la disolución de HCl, con el fin de protonar totalmente al ligando y posteriormente, se valoró con el KOH de concentración conocida.

### 2.2. Sistemas Cr(III)-Ligando

Para estudiar la formación de complejos se prepararon soluciones en viales tomando una

alícuota de disolución de tricloruro de cromo ( $M_T = 3 \text{ mM}$ ), una alícuota de ligando (ligando = ácido picolínico, ácido dipicolínico) tal que la relación Ligando / metal  $R$  sea 1, 2, 4 y 10 y un volumen variable de base para realizar un barrido de pH de 2 a 10. Se dejaron reposar las soluciones por 45 días a temperatura ambiente y se midió el potencial luego de alcanzar el equilibrio.

### 2.3. Tratamientos de datos

Los datos experimentales fueron analizados mediante la versión NERNST/LETA (16) del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, minimizando la función [1]:

$$Z_c = (h - H - k_w h^{-1}) / HL \quad [1]$$

donde  $Z_c$  representan el número promedio de moles de protones disociados por mol de ligando,  $H$  y  $HL$  las concentraciones totales (analíticas) de  $\text{H}^+$  y ligando, respectivamente y  $k_w$ , el producto iónico del agua.

El criterio de ajuste consiste en minimizar las sumas de mínimos cuadrados [2], donde  $Z_c^*$  representa los valores calculados según la función [3].

$$U = (Z_c - Z_c^*)^2 \quad [2]$$

$$Z_c^*(pH, H, HL, (p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}) \quad [3]$$

La bondad del ajuste se aprecia al conseguir el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ , que produzca el menor valor de las sumas de mínimos cuadrados [2] o bien, de la dispersión [4]:

$$\sigma(Z_c) = (U / (n - nk))^{1/2} \quad [4]$$

donde  $n$  es el número de puntos experimentales y  $nk$  el número de especies, respectivamente.

Los diagramas de distribución de especies fueron realizados con el programa computacional HYSS (17), considerando los valores de las constantes  $\beta_{p,r}$  y  $\beta_{p,q,r}$  resumidos en las Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3.

Tabla 1

Equilibrio	H <sup>+</sup> -pic log β <sub>pr</sub>	H <sup>+</sup> -dipic log β <sub>pr</sub>
HL + H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	1,31(3)	-
HL ⇌ L <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-5,26(2)	-
H <sub>2</sub> L ⇌ HL <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-	-2,30(2)
H <sub>2</sub> L ⇌ L <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup>	-	-6,82(3)
Dispersion (Z)	0,016	0,016
pK <sub>1</sub>		
H <sub>2</sub> L <sup>+</sup> - HL	1,31(3)	-
HL - L <sup>-</sup>	5,26(2)	-
H <sub>3</sub> L <sup>3+</sup> - H <sub>2</sub> L	-	0,49 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> L - HL <sup>-</sup>	-	2,30(2)
HL <sup>-</sup> - L <sup>2-</sup>	-	4,52(3)

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [ $3\sigma(\log \beta)$ ] en la última cifra decimal. <sup>a</sup>Referencias 19 (NaClO<sub>4</sub> 1,0 M a 25°C).

Tabla 2

Reacción	log β <sub>p,q,r</sub>
Cr <sup>3+</sup> + Hpic ⇌ Cr(pic) <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	0,16(9)
Cr <sup>3+</sup> + Hpic + H <sub>2</sub> O ⇌ Cr(pic)(OH) <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-3,6(2)
2Cr <sup>3+</sup> + 4Hpic + 2H <sub>2</sub> O ⇌ Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (pic) <sub>4</sub> + 6H <sup>+</sup>	-4,6(2)
Dispersión (σ)	0,042

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [ $3\sigma(\log \beta)$ ] en la última cifra decimal.

Tabla 3

Reacción	log β <sub>p,q,r</sub>
Cr <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> dipic ⇌ Cr(Hdipic) <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	2,7(1)
Cr <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> dipic ⇌ Cr(dipic) <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-0,2(1)
Cr <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> dipic + H <sub>2</sub> O ⇌ Cr(dipic)(OH) + 3H <sup>+</sup>	-4,1(1)
Cr <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> dipic ⇌ Cr(dipic) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	-2,5(2)
Dispersión (σ)	0,051

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [ $3\sigma(\log \beta)$ ] en la última cifra decimal.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Constantes de acidez de los ligandos Hp<sub>i</sub>c y H<sub>2</sub>dipic

La constante de acidez de los ligandos se estudiaron por el siguiente equilibrio [5]:



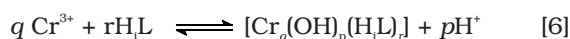
donde H<sub>i</sub>L representa la forma abreviada del ácido, siendo i = 1 para el ácido picolínico e i = 2 para el ácido dipicolínico.

En la Figura 1(A) y 1(B) se dan los resultados Z<sub>C</sub> (pH) de los ligandos Hp<sub>i</sub>c y H<sub>2</sub>dipic y en las Figuras 2(A) y 2(B) se dan los respectivos diagramas de distribución de especies, construidos suponiendo los valores de las constantes de equilibrio de la Tabla 1, dichas constantes están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura, considerando las diferencias en fuerza iónica y medio iónico (18).

Para el ácido picolínico, el pK<sub>1</sub> corresponde a la deprotonación del grupo carboxílico de la especie H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>, y el pK<sub>2</sub> corresponde a la deprotonación de la piridina protonada en la especie HL, debido a que este valor de pK<sub>a</sub> es cercano al valor de pK<sub>a</sub> de la piridina (pK<sub>a</sub> = 5,24) (18). Esto nos permite decir que la especie HL, corresponde a la forma zwitteriónica del ligando. Con el ácido dipicolínico, solamente se midió el comportamiento ácido-base en el intervalo 1,7 < pH < 6,6, y en este intervalo de pH, sólo se detectaron dos valores de pK<sub>a</sub>. La primera deprotonación (H<sub>3</sub>L<sup>+</sup> /H<sub>2</sub>L) tiene un pK<sub>a</sub> = 0,49 (19), y no es posible medirlo con un electrodo de vidrio debido a la alta contribución del potencial de unión líquida a pH < 1. La especie H<sub>2</sub>L debe corresponder a forma zwitteriónica del ácido dipicolínico, el ligando tiene un grupo carboxílico deprotonado, y mantiene un grupo carboxílico y el nitrógeno piridínico protonados, el pK<sub>a</sub> del equilibrio H<sub>2</sub>L/HL corresponde a la deprotonación del segundo grupo carboxílico, y el equilibrio HL/L<sup>2-</sup>, corresponde a la deprotonación del grupo piridínico (pK<sub>a</sub> de la piridina = 5,24)(18).

#### 3.2. Constante de formación de los complejos de Cr(III) con el ácido picolínico y el ácido dipicolínico

La formación de los complejos Cr(III) con ácido picolínico y ácido dipicolínico se estudiaron de acuerdo a la siguiente ecuación general [6]:



donde H<sub>i</sub>L representa la forma abreviada del ligando, siendo i = 1 para el ácido picolínico e i = 2 para el ácido dipicolínico. La carga del complejo fue omitida por brevedad.

En la Figura 3 se dan los resultados del análisis de la función Z<sub>C</sub> (pH) del sistema Cr(III)-Hp<sub>i</sub>c, donde los puntos representan los valores experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo la formación de los complejos [Cr(pic)]<sup>2+</sup>, [Cr(pic)(OH)]<sup>+</sup> y [Cr<sub>2</sub>(pic)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] con los valores de las constantes de equilibrio que se resumen en la Tabla 2.

En la Figura 4 se da el diagrama de distribución de especies del sistema Cr(III)-Hp<sub>i</sub>c, para M<sub>T</sub> = 2 mM y una relación ligando/Cr(III) R = 4. Se observa que el complejo [Cr(pic)]<sup>2+</sup> predomina en el intervalo de pH 2 - 3 y en un porcentaje muy pequeño el complejo [Cr(pic)(OH)] entre pH 2 - 4. A partir de pH 4, prevalece el dímero [Cr<sub>2</sub>(pic)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Chiacchierini y colaboradores (5), reportaron la constante de formación de estos complejos en solución acuosa; sin embargo, bajo sus condiciones experimentales (NaClO<sub>4</sub> 0,5 M, 25,0 ± 0,2°C) no observaron la formación de este dímero. Takata S. y colaboradores (20), determinaron mediante medidas potenciométricas y fuerza iónica μ = 0,1 a 25°C, la constante de formación para este sistema (log k<sub>1</sub> = 4,76, log k<sub>2</sub> = 4,38 y log k<sub>3</sub> = 4,55), adicionalmente, encontraron que la constante de formación de los complejos formados, guarda una relación aproximadamente lineal con la segunda constante de disociación del ácido (pK<sub>2</sub>).

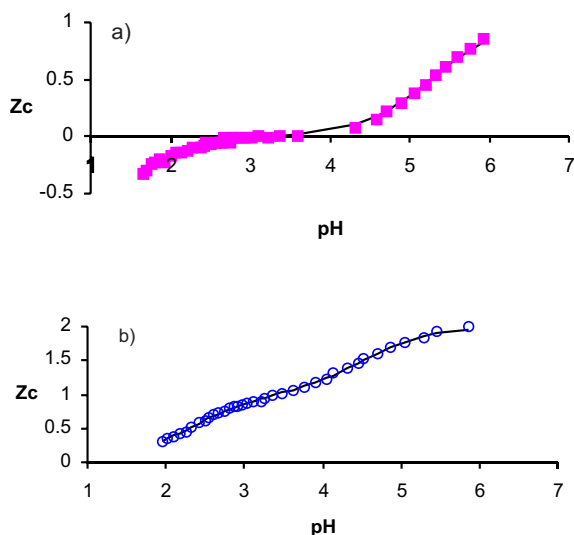
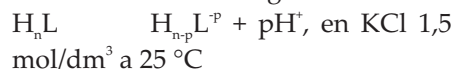


Figura 1. Gráfico de  $Z_c(\text{pH})$  (A) del ácido picolínico y (B) del ácido dipicolínico, de acuerdo a la reacción general:



Ding H. y colaboradores (1) examinaron la especiación elemental del Cromo en los productos del cromo picolinato, utilizando separación cromatográfica y detección por espectrometría acoplada de masas. Observaron un pico mayoritario debido al Cromo picolinato y uno minoritario atribuido al dímero de cromo picolinato. Por otro lado, en un estudio por voltametría cíclica de las propiedades electroquímicas y la estabilidad de los complejos  $[\text{Cr}(\text{pic})_3](\text{H}_2\text{O})$  y  $[\text{Cr}(\text{pic})_2(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}$ , Parajon y Colaboradores (21), indicaron que ambos compuestos sufren un proceso de reducción reversible y la especie mononuclear tiene un mayor potencial de reducción que la binuclear atribuido a la estabilización de las especies de valencia mixta Cr-III/Cr-II. Mediante un estudio del espectro electrónico del  $\text{Cr}(\text{pic})_3$ , Chakov y Colaboradores (2), reportaron la formación del dímero  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{pic})_4]$ , como un coproducto observado en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

En cuanto a la estructura de estos complejos, Stearns y Colaboradores (22), reportaron por

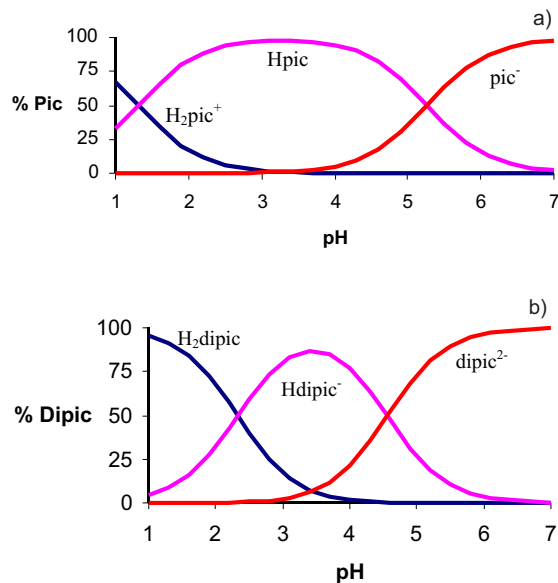


Figura 2. Diagrama de distribución de especies (A) del ácido picolínico y (B) del ácido dipicolínico.

difracción de rayos X (DRX) para el complejo mononuclear de  $[\text{Cr}(\text{pic})_3]$ , que tiene una geometría octaédrica donde el cromo está rodeado por tres moléculas de picolinato tal que los átomos de oxígeno están en una posición meridional. Broadburst y Colaboradores (23) caracterizaron la estructura del Cromo (III) picolinato por RMN, IR y por modelaje molecular, hallaron que el Cromo picolinato es cristalino y bidentalmente coordinado. En el estudio de RMN también reportaron que el enlace Cr-ácido picolínico ensancha la señal de RMN o la mueve hacia campos más bajos donde no es detectada. Además, los espectros IR de estos complejos no mostraron bandas de OH y/o de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La Tabla 3 representa los valores de las constantes de formación, obtenidas mediante el análisis de los datos potenciométricos realizados por la versión NERNST/LETA (16) del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, para el sistema Cr(III)-ácido dipicolínico.

En la Figura 5 se muestran los resultados en la forma  $Z_c(\text{pH})$  del sistema Cr(III)- $\text{H}_2\text{dipic}$ . La Figura 6 representa el diagrama de distribución

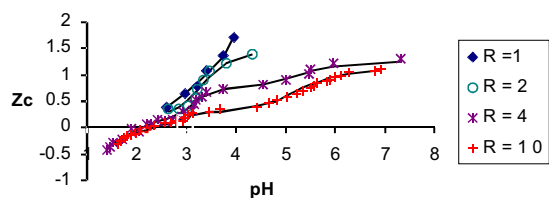


Figura 3. Gráfico de  $Z_c(\text{pH})$  del sistema Cr(III)-Hpic, de acuerdo al esquema de reacción:

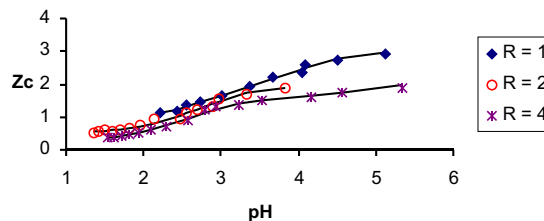
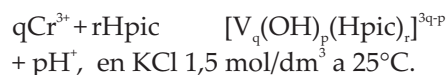


Figura 5. Gráfico de  $Z_c(\text{pH})$  del sistema Cr(III)- $\text{H}_2\text{dipic}$ , de acuerdo al esquema de reacción:  $q\text{Cr}^{3+} + r\text{H}_2\text{dipic} \quad [\text{V}_q(\text{OH})_p(\text{H}_2\text{dipic})_r]^{3q-p} + p\text{H}^+$ , en KCl  $1,5 \text{ mol/dm}^3$

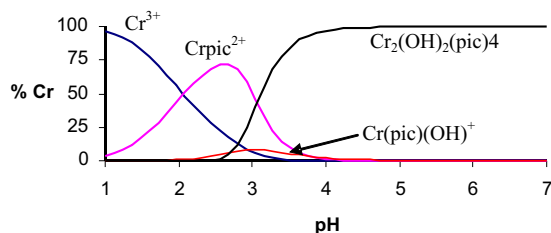


Figura 4. Diagrama de distribución de especies del sistema Cr(III)-Hpic para  $M_T = 2\text{mM}$  y Relación  $R = 4$ .

de especies del sistema Cr(III)- $\text{H}_2\text{dipic}$ , para  $M_T = 2 \text{ mM}$  y una relación ligando/ Cr(III)  $R = 2$ . En esta Figura se puede observar que la especie  $[\text{Cr}(\text{Hdipic})]^{2+}$  predomina en el intervalo de pH de 1 a 3. A pH 3 también coexisten la especie  $[\text{Cr}(\text{dipic})]^+$  y la especie  $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]^-$  la cual prevalece a pH 4, y se observa la formación del producto de hidrólisis  $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{OH})]$  a pH superiores a 4. Para este sistema Chiacchierini y colaboradores (6), reportaron por espectrofotometría, sólo la formación de complejos mononucleares  $[\text{Cr}(\text{Hdipic})]^{2+}$  y  $[\text{Cr}(\text{Hdipic})_2]^+$  en solución de  $\text{NaClO}_4$   $0.5 \text{ M}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

La cinética de la reacción de acuaación catalizada por ácido de los sistemas  $[\text{Cr}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  y  $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  fue estudiada por Kita y Malgorzata (24), encontrando que esta reacción es reversible en el caso del complejo Cr-picolínico y prácticamente irreversible en el caso del complejo Cr-dipicolínico. Propu-

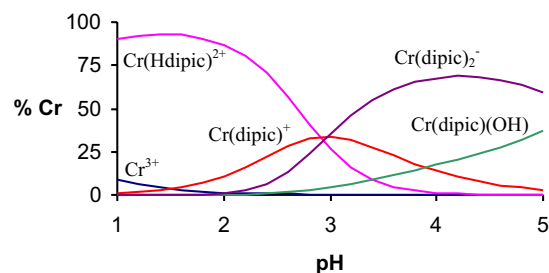


Figura 6. Diagrama de distribución de especies del sistema Cr(III)- $\text{H}_2\text{dipic}$  para  $M_T = 2 \text{ mM}$  y Relación  $R = 2$ .

sieron un mecanismo de reacción donde la forma reactiva del sustrato sufre una rápida apertura del anillo quelato seguido de un equilibrio protolítico, luego ocurre la ruptura del enlace Cr-O del ligando monodentado enlazado, el cual es el paso determinante de la reacción.

Finalmente, podemos decir que hemos realizado el estudio de formación de los complejos de Cr(III) con Hpic y  $\text{H}_2\text{dipic}$ , donde hemos observado que el modelo obtenido en ambos casos difieren de los reportados previamente en la literatura, todo esto debido a que el ion cromo(III) es un ion inerte, el cual sufre reacciones de sustitución que son muy lentas y el método que hemos empleado nos permitió, por ejemplo, observar la formación del  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{pic})_4]$ , que no había sido detectado anteriormente, pero también apreciamos que en el sistema Cr(III)-Hpic, no están presentes los complejos  $[\text{Cr}(\text{pic})_2]^+$  y

[Cr(pic)<sub>3</sub>], cualquier intento de incluir estos complejos en el análisis, desmejoraba el ajuste obtenido con el modelo propuesto en la Tabla 2. Lo que indica que este método ofrece quizás una visión más clara de la especiación de los complejos de cromo(III) en solución acuosa.

#### 4. Conclusiones

Se lograron determinar las constantes de formación de los complejos de Cr(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico en KCl 1,5 M a 25°C mediante el método de soluciones envejecidas. En el sistema Cr(III) - Hpic el modelo que mejor ajustó los datos potenciométricos incluye las especies [Cr(pic)]<sup>2+</sup>, [Cr(pic)(OH)]<sup>+</sup> y [Cr<sub>2</sub>(pic)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] y en el sistema Cr(III) - H<sub>2</sub>dipic, se detectaron las especies [Cr(Hdipic)]<sup>2+</sup>, [Cr(dipic)]<sup>+</sup>, [Cr(dipic)(OH)] y [Cr(dipic)<sub>2</sub>].

#### Agradecimientos

Agradecemos al Decanato de Investigación y Desarrollo (DID) de la Universidad Simón Bolívar (USB) por el Fondo de Trabajo PPI 2005 y al Decanato de Estudios de Postgrado por el Financiamiento de Trabajo de Maestría concedido a Mary Luz Lugo.

#### Referencias Bibliográficas

- DING H., OLSON L., CARUSO J. *Spectrochimica Acta Part B* 51: 1801 - 1812, 1996.
- CHAKOV N., COLLINS R., VINCENT J. *Polyhedron* 18: 2891 - 2897, 1999.
- VINCENT J. *Polyhedron* 20: 1 - 26, 2001
- MOHAMED K., ABEER A. *J Chem Eng Data* 45: 1108 - 1111, 2000.
- CHIACCHIRINI E., CAMPANELLA L., DE ANGELIS G., PETRONE V. *Annali di chimica* 67: 385 - 393, 1977.
- CHIACCHIRINI E., D'ASCENZO G., DE ANGELIS G., MAGRI' A.L., PETRONE V. *Annali di Chimica* 67: 195 - 210, 1977.
- KITA E., CHATLAS J., SZABLOWICZ M. *Transition Metal Chemistry* 28: 9 - 15, 2003.
- SZABLOWICZ M., KITA E. *Transition Metal Chemistry* 29: 762 - 768, 2004.
- SZABLOWICZ M., KITA E. *Transition Metal Chemistry* 30: 623 - 629, 2005.
- SZABLOWICZ M., KITA E. *Transition Metal Chemistry* 31: 220 - 226, 2006.
- SZABLOWICZ M.P., BIALKOWSKA A., KITA E. *Transition Metal Chemistry* 31: 413 - 420, 2006.
- PURCEL K.F., KOTZ J.C. *Inorganic Chemistry* W.B. Saunders Company, Philadelphia (USA), pp 694-755, 1977.
- CIAVATTA L., IULIANO M., VITIELO A. *Annali de Chimica* 90: 169 - 179, 2000.
- CIAVATTA L., GRIMALDI M. *J Inorg Nucl Chem* 37: 163-169, 1975.
- NAGATA K., UYAHARA A., TSUCHIYA R. *Bull Chem Soc Jpn* 38: 1059-1061, 1965.
- BRITO F., GONÇALVES F. Proyecto n° S1 - 1228, CONICIT. Caracas, Venezuela, 1981.
- ALDERIGHI L., GANS P., IENCO A., PETERS D., SABATINI A., VACCA A. *Coord Chem Rev* 184: 311-318, 1999.
- MARTELL A.E., SMITH M., MOTOKAITIS R.J. *NIST Critical stability constants of metal complexes database*, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 1993.
- FUNAHASHI S., HARAGUCHI K., TANAKA M. *Inorg Chem* 16: 1349-1353, 1977.
- TAKATA S., KYUNO E., TSUCHIYA R. *Bull Chem Soc Jpn* 41: 3416 - 3418, 1968.
- PARAJON B., WAGNER C., BARAN E. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie* 629 (6): 1085-1090, 2003.
- STEARNS D.M., ARMSTRONG W.H. *Inorg Chem* 31: 5178 - 5184, 1992.
- BROADBURST C., SCHMIDT W., REEVES F., POLANSKY M., GAUTSCHI K., ANDERSON R. *Journal of Inorganic Biochemistry* 66: 119 - 130, 1997.
- KITA E., MALGORZATA S. *Transition Metal Chemistry* 28: 628 - 706, 2003.