

NUEVAS APORTACIONES AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROANALITICO DEL PERCLORATO DE LA 5,5-DIMETIL-1,3-CICLOHEXANODIONA DITIOSEMICARBAZONA (DYDT)

POR

A. SANCHEZ MISIEGO, N. MORENO DIAZ y R. GARCIA-MONCO CARRA

Departamento de Química General. Facultad de Ciencias
Universidad de Extremadura

J.A. MUÑOZ LEYVA y J. L. H. HIDALGO DE CISNEROS

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz.

Recibido el 12 de abril de 1985

En versión definitiva del 9 de octubre de 1985

RESUMEN.— Se realiza un estudio polarográfico del perclorato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (DYDT). Se observa una sola onda anódica, de naturaleza difusiva, aparentemente reversible y que involucra dos electrones. Se demuestra la presencia de dos especies complejas DYDT: Hg(II); una es hidrosoluble y de estequiometría 1:1; la otra es insoluble y más rica en Hg(II). Se propone un nuevo método amperométrico para determinar Hg(II).

SUMMARY.— The polarographic behaviour of 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione-dithiosemicarbazone perchlorate (DYDT) is investigated. Only one anodic wave, which correspond to a diffusion-controlled process, apparently reversible and involving two electrons, is observed. Two complex DYDT-Hg (II) are formed: one of them is soluble in water and it has a 1:1 stoichiometry and the other one is not soluble and it has a higher Hg(II) content. A new amperometric method for the determination of Hg(II) is proposed.

INTRODUCCION

En trabajos precedentes (1 y 2) estos autores expusieron algunas de las propiedades y aplicaciones electroanalíticas de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (DYDT) en su forma monoclóhidrato. En la primera de las publicaciones citadas se llevó a cabo un amplio estudio polarográfico del reactivo, deduciéndose del mismo un nuevo método amperométrico para la determinación de mercurio (II). En la segunda se estudiaron las condiciones óptimas de valoración potenciométrica del ya referido mercurio (II); el procedimiento recomendado incluye la necesidad de realizar la valoración de forma inversa, es decir, colocando en la bureta la disolución de mercurio (II) a valorar. Ello es así porque la presencia del cloruro del reactivo introduce tales perturbaciones que impiden la valoración directa. Precisamente por este motivo, se sintetizó el reactivo en su forma perclorato, con la esperanza de que por este camino se obviarán las dificultades expuestas, ya que las propiedades de ambas formas (monoclóhidrato y perclorato) del reactivo son esencialmente las mismas y en la situación presente la influencia del anión acompañante podrá ser decisiva.

Desgraciadamente las esperanzas puestas en la forma perclorato fueron truncadas por los resultados experimentales; así, en las valoraciones inversas se observó, inicialmente, un solo salto (aunque bastante alejado del punto

de equivalencia) para, en valoraciones sucesivas, apreciarse alteraciones en la indicación del potencial, alteraciones que distorsionaban la curva de valoración hasta el extremo de imposibilitar la determinación del punto final. Por el contrario, las valoraciones directas proporcionan curvas con un elevado grado de reproducibilidad, con un salto de potencial muy neto, pero que no corresponde a ninguna estequiometría definida.

Estos resultados han llevado a los autores de la presente nota, de una parte, a desestimar la forma perclorato del DYDT como reactivo potenciométrico para el mercurio (II) y, de otra, a realizar un estudio polarográfico que contribuya a esclarecer los fenómenos reseñados. Tal estudio polarográfico es, precisamente, el objeto de esta publicación.

PARTE EXPERIMENTAL

Tanto los aparatos como los reactivos utilizados, así como el procedimiento polarográfico empleado, coinciden con los reseñados en los trabajos citados anteriormente, sin más diferencia que la sustitución del DYDT.HCl por el DYDT.HClO₄. Los ensayos previos realizados confirmaron rigurosamente las previsiones establecidas: Aparecen una onda catódica y otra anódica. La primera, ya estudiada en (1), desaparece en cuanto el pH es superior a 5. En cuanto a la onda anódica, con potenciales de semi-onda próximos a 0 voltios, se deforma e imposibilita su estudio también a pH superiores a 5. Sobre esta onda se centraron, pues, los subsiguientes estudios, ya que en ella se fundamenta la aplicación potenciométrica fallida. Su fisonomía es muy parecida

a la descrita en (1) como "primera onda anódica" aunque con una mayor meseta, ya que en este caso (al no estar presente el cloruro) no aparece la "segunda onda".

RESULTADOS Y DISCUSION

Los experimentos llevados a cabo (influencia de la concentración del reactivo, de la temperatura y de la altura del depósito de mercurio) demuestran de manera inequívoca que el proceso es de naturaleza difusiva y que en él están involucrados dos electrones.

Por lo que respecta al grado de reversibilidad del proceso, se ha partido de los siguientes hechos experimentales:

- Las representaciones de E frente a $\log I/(I_D - I)$ aportan valores del término αn próximos a la unidad, lo que significa que el valor del coeficiente de transferencia electrónica valdría del orden de 0.5; este valor de α , obtenido a la temperatura ambiente, aumenta a medida que lo hace la temperatura, llegando a valer 0.8 cuando se opera a 50°C.
- Cuando los cálculos se realizan siguiendo los valores de $E_{3/4} - E_{1/4}$ según el método propuesto por Tomes (4), se llega a resultados similares (desviaciones no superiores al 5%).
- El aumento de la temperatura condiciona ligeras modificaciones en la fisonomía de las ondas y, en los procesos catódicos, pequeños desplazamientos de $E_{1/2}$ hacia valores más positivos.
- Las curvas anódico-catódicas cortan limpiamente en un punto al eje de intensidad nula.

Toda esta fenomenología invita a pensar en la posibilidad de que el proceso global involucre en efecto dos electrones, pero que este proceso no se verifique en una sola etapa. Probablemente, en el electrodo haya primero un intercambio de un electrón y el Hg (I) así formado reaccione con el DYDT para constituir un producto intermedio propicio para ser adsorbido por el mercurio del electrodo. Esta primera etapa podría modificar la velocidad del proceso y justificaría la presentación de éste como aparentemente irreversible. De hecho, si se acude a las ecuaciones que rigen estos fenómenos, por otro lado frecuentes en la bibliografía (5), se deduce que el número de electrones intercambiados en la etapa controlante de la velocidad (n_Q) es próximo a uno. Por otra parte, el que este producto intermedio pueda quedar retenido en la superficie del electrodo justifica, a su vez, la evolución de los valores de αn con la temperatura: Esta dificulta la adsorción y, con ello, acelera el proceso global. De igual forma, el aumento de temperatura y consiguiente disminución de la adsorción facilita la electroreducción del complejo, dándose así explicación al fenómeno descrito en el apartado c). Finalmente, la fisonomía de las ondas anódico-catódicas (figura 1) a las que se refiere el apartado d) aporta evidencia acerca del carácter reversible del proceso, aunque los potenciales de oxidación y de reducción hayan podido sufrir desplazamientos hacia valores más positivos a consecuencia de los fenómenos de adsorción descritos, en cuantía similar para cada caso pero dependiente de la temperatura como ya se ha dicho.

También se ha podido comprobar que cuando la concentración del DYDT es superior a la del mercurio (II), la especie compleja predominante presenta estequiometría

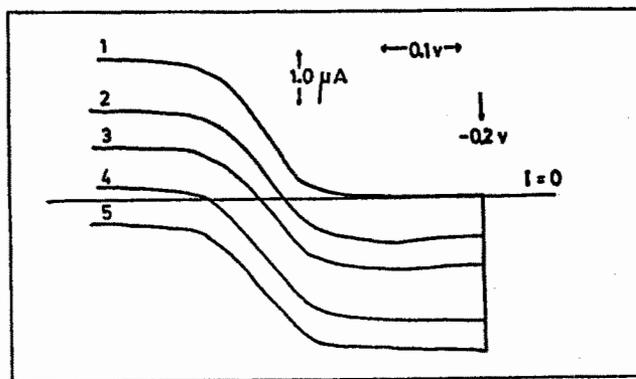


Figura 1
Influencia de la relación $[R]/[Hg(II)]$.

1:1, es hidrosoluble y electroactiva, justificando una onda catódica, de naturaleza difusiva, que involucra dos electrones y que configura con la onda anódica antes descrita un polarograma propio de un proceso total anódico-catódico.

Cuando a una disolución de DYDT.HClO₄ se le añade progresivamente mercurio (II), se obtienen polarogramas como los de la figura 1, donde las ondas anódica y catódica corresponden a los procesos ya relatados. En la tabla 1 se recogen los resultados obtenidos en una de las series realizadas; en ella pueden observarse dos partes bien diferenciadas; la primera, cuando la concentración de mercurio (II) es inferior a la del reactivo, se caracteriza por una correcta linealidad entre la I_{Red} y las concentraciones de mercurio (II) puestas. Por el contrario, cuando la concentración de mercurio (II) es superior a la del reactivo, los valores de I_{Red} decrecen paulatinamente en vez de mantenerse constantes como era de esperar dada la estequiometría y la estabilidad del complejo formado; además, en estas últimas disoluciones se ha podido observar la aparición de una ligera turbidez que aumenta al avanzar en la serie y que provoca la también progresiva distorsión de los polarogramas. Este fenómeno se repite cuando se opera con concentraciones mayores de mercurio (II) y de reactivo, comprobándose que aparece siempre que la concentración de aquél es igual o superior a la de éste, lo cual viene a demostrar que no se debe a que el complejo en estudio alcanza su límite de solubilidad, sino a que en las condiciones citadas se forma una nueva especie compleja, insoluble y de estequiometría más rica en mercurio (II). Así se explica que la onda de reducción del complejo disminuya, que la onda de reducción del mercurio (II) en exceso no aumente al ritmo que pudiera esperarse y que el salto de potencial a $I = 0$ no se produzca cuando la disolución es equimolar en catión y ligando, es decir, que las valoraciones potenciométricas sean inviables. Contrariamente, cuando el DYDT se utiliza en su forma monoclóhidrato, el cloruro del propio reactivo reacciona con el exceso de mercurio (II) e impide la formación del segundo complejo perturbador.

Sin embargo, los estudios realizados han permitido proponer un nuevo procedimiento para la determinación amperométrica de mercurio (II) con DYDT.HClO₄. Puede operarse a $E = +0,08$ V (vs. E.C.S.), que es el potencial de semionda, o a $E = +0,30$ V. En ambos casos debe añadirse el mercurio a valorar desde la bureta. En la primera modalidad se aprovecha la circunstancia de que los coeficientes de difusión del reactivo y del complejo sean práctica-

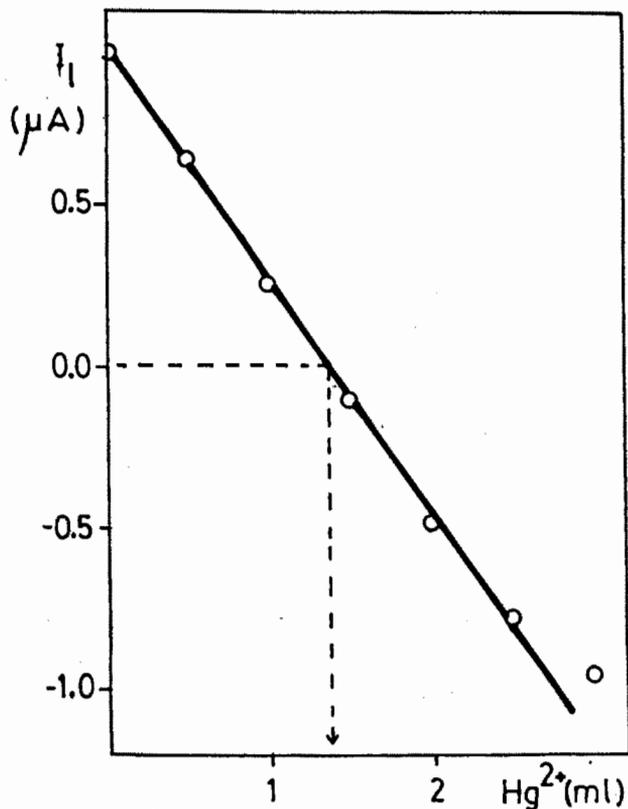


Figura 2
 Valoración amperométrica a $E = 0,08$ V.
 (DYDT puesto: $26,5 \times 10^{-3}$ mmoles, $[Hg(II)] = 9,60 \times 10^{-3}$ M)

mente iguales; en este caso el punto final se alcanza cuando $I = 0$ y la cantidad de mercurio utilizada corresponde a la mitad del reactivo puesto (ver figura 2).

En la segunda modalidad (a $E = +0,30$ V) se detiene la adición de mercurio (II) cuando la lectura en el amperímetro es del orden de la cuarta parte de la lectura primitiva y se extrapola hasta el punto de $I = 0$; en este caso el volumen encontrado coincide con el volumen equivalente (ver figura 3).

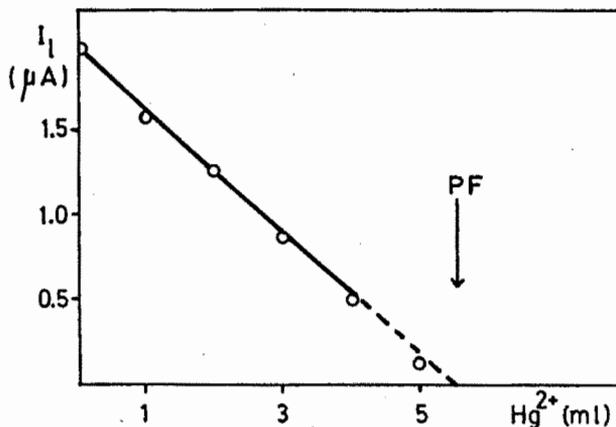


Figura 3
 Valoración amperométrica a $E = 0,30$ V.
 (DYDT puesto: $26,5$ mmoles, $[Hg(II)] = 4,80 \times 10^{-3}$ M)

Por ambos métodos pueden determinarse entre 2×10^{-3} y 2×10^{-2} mmoles de mercurio, siendo los errores encontrados del orden del 1,5% en el primer caso y del 0,4% en el segundo, siempre positivos. En todo caso se observa la necesidad de evitar el operar en las proximidades del punto estequiométrico correspondiente al complejo 1:1. Esta situación no fue eludida en el estudio potenciométrico (2) y de ahí los resultados insatisfactorios obtenidos; por el contrario, en el estudio espectrofotométrico (3) efectuado con anterioridad, en el que se operó siempre en exceso de reactivo, los resultados fueron positivos y no se detectó el fenómeno objeto del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. A. SANCHEZ MISIEGO, R.M. GARCIA-MONCO CARRA, J.A. MUÑOZ LEYVA y J.L. HIDALGO DE CISNEROS; *estos ANALES*, 81,B, 108 (1985).
2. A. SANCHEZ MISIEGO, N. MORENO DIAZ, R.M. GARCIA-MONCO CARRA, J.A. MUÑOZ LEYVA y J.L. HIDALGO DE CISNEROS; *estos ANALES*. Pendiente de publicación.
3. A. SANCHEZ MISIEGO, J.J. BERZAS NEVADO y R.M. GARCIA-MONCO CARRA; *Studia Chemica*, IX, 127 (1984).
4. TOMES, J. COLLECT. *Czech. Chem. Commum.*; 9, 12, 81, 150 (1937).
5. MARIANOVSKII, S.G.; *Catalytic and Kinetic Waves in Polarography*. New York, Plenum Press (1968).