

ESTUDIO ELECTROANALITICO DEL MONOCLORHIDRATO DE LA 5,5-DIMETIL-1,3-CICLOHEXANODIONA DITIOSEMICARBAZONA. DETERMINACION AMPEROMETRICA DE Hg(II).

POR

A. SANCHEZ MISIEGO, N. MORENO DIAZ DE LA RIVA y
R. M. GARCIA-MONCO CARRA

Departamento de Química General. Facultad de Ciencias.
Universidad de Extremadura (Badajoz).

Y

J. A. MUÑOZ LEYVA y J. L. HIDALGO

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

Recibido el 16 de marzo de 1984

RESUMEN.—El monoclóhidrato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (DyDT.ClH), en medio ácido, proporciona tres ondas polarográficas: una catódica y dos anódicas, cuyos potenciales de semionda están próximos a -1,20 v, -0,10 v y +0,20 v (vs. ECS), respectivamente. Se han estudiado sus principales características y se proponen los correspondientes procesos electroquímicos.

Además, se ha realizado un estudio voltamétrico con electrodo de Pt en el que se obtiene un pico próximo a 1,00 v (vs. ECS) que, probablemente, se debe a la adsorción del reactivo en el electrodo y su posterior oxidación irreversible. Finalmente, como el Hg(II) forma un complejo con DyDT.ClH, se propone una determinación amperométrica de Hg(II), que presenta escaso porcentaje de error ($\pm 0,74\%$) y notable selectividad, como se infiere del estudio realizado de interferencias.

SUMMARY.—In acidic medium, three waves can be distinguished on the polarographic curves of the 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione bithiosemicarbazone monohydrochloride (DyDT.ClH): One cathodic wave and two anodic waves. The approximate half-wave potentials for these waves are -1,20 v, -0,10 v and +0,20 v (vs. SCE) respectively. The principal characteristics of the three waves have been studied, and the corresponding electrode processes are proposed.

Also, a voltametric study on Pt electrode has been realized and a wave with a peak at 1,00 v (vs. SCE) was obtained. This wave can be attributed to the reagent adsorption and subsequent irreversible oxidation. Finally, since Hg(II) forms a complex with DyDT.ClH, an amperometric determination of Hg(II) is proposed. This determination shows a low error ($\pm 0,74\%$) and is very selective, as can be deduced from the study of the influence of foreign ions.

INTRODUCCION

El estudio de las tiosemicarbazonas como reactivos analíticos ha sido hasta ahora un interesante campo de investigación, pero orientado fundamentalmente a su utilización como reactivos fotométricos de cationes (1, 2). Recientemente se han iniciado nuevas líneas de trabajo relativas al estudio electroanalítico de estos reactivos y a sus posibles aplicaciones en el análisis de aniones y de compuestos orgánicos. Los resultados obtenidos hasta la fecha en estas nuevas líneas confirman las posibilidades analíticas de estos compuestos. Así, el monoclóhidrato de la 1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (1,3-CHDT. ClH) se ha propuesto para la determinación fotométrica de IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- (3) y IO_4^- (4), y su estudio electroanalítico (5) sugiere determinaciones amperométricas, potenciométricas y polarográficas de Hg(II) y Ag(I).

En este trabajo se estudia el comportamiento electroanalítico del monoclóhidrato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (DyDT.ClH) y se aplica a la determinación amperométrica del Hg(II). Este reactivo, sintetizado y caracterizado por nosotros, se ha utilizado para determinar fotométricamente IO_3^- , BrO_3^- (6) y IO_4^- (7). Precisamente, esta última aplicación permite la determinación indirecta de sustancias orgánicas como glicerina, glucosa, diacetilo y triglicéridos en suero sanguíneo (8). Las anteriores determinaciones se basan en el carácter redox de esta sustancia y de ahí el interés del estudio electroanalítico de la misma.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Monoclorhidrato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiio-semicarbazona sintetizado a partir de cantidades equimoleculares de dimedona y tiosemicarbazona en medio etanol: agua (1:1) y 1,4 N ClH (9).

Disolución 0,1009 M en SO_4Hg , valorada complexométricamente.

Los demás productos utilizados (electrolito fondo, ácidos, ...) fueron todos de calidad analítica.

Aparatos

Polarógrafo Tacussel EPL1 provisto de célula termostataada con entrada para tres electrodos, termómetro y paso de N_2 . Como referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado.

Polarógrafo Polarecord E 506 provisto de célula termostataada de características similares a la anterior. Como referencia se usó un electrodo de Ag/ClAg .

pH-metro Crison Digit 501 provisto de electrodo combinado de vidrio-calomelanos.

Termostato Selecta que permite el control de la temperatura en $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Procedimiento

Para el estudio polarográfico se prepararon disoluciones de concentraciones adecuadas, se llevaron a la célula de medida termostataada durante 10 minutos (al mismo tiempo que se pasa una corriente de N_2 purificado) y se registraron los polarogramas. El electrodo de gotas de Hg se mantuvo a 50 cm. de altura, lo que condiciona (a 25°C y con el circuito abierto) un flujo de Hg de $0,67 \text{ mg seg}^{-1}$ y un tiempo de goteo de 4,8 segundos.

Cuando se utilizó microelectrodo de Pt se sometió éste al siguiente pretratamiento: Después de cada medida se introduce el electrodo en mezcla crómica durante tres minutos. Pasado este tiempo, se aclara con agua destilada y se introduce en una disolución 0,1 M en ClO_4Na que se encuentra en la célula electroquímica, aplicándose un potencial de 0,000 v (vs. ECS) hasta que la intensidad es nula. De esta forma, el electrodo queda dispuesto para una nueva medida. Los registros voltamétricos se hicieron a una velocidad de barrido de 600 mV/min. , partiendo de 0,000 v (vs. ECS) como potencial inicial.

Para las determinaciones amperométricas se operó bajo el siguiente procedimiento: En la célula polarográfica se ponen 50 ml de una disolución de DyDT.ClH 4×10^{-4} M que es 0,2 M en ClO_4H y se valora con la disolución de Hg(II) de concentración desconocida (comprendida entre 5×10^{-3} M y 5×10^{-4} M). Como electrodo indicador se utiliza uno de gotas de Hg cuyo potencial se fija en $-0,150$ v (vs. ECS).

RESULTADOS Y DISCUSION

Para conocer el comportamiento electroanalítico del DyDT.ClH se ha estudiado la influencia de numerosas variables sobre las ondas polarográficas y voltamétricas obtenidas utilizando electrodos de gotas de Hg y Pt respectivamente. Los resultados sugieren la posibilidad de una determinación amperométrica de Hg(II) que se describe al final de este trabajo.

Estudio polarográfico

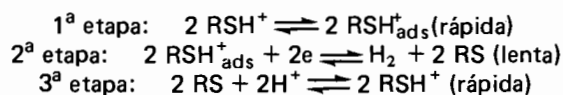
En ensayos previos, utilizando disoluciones ácidas del reactivo en concentración 4×10^{-4} M, se observó que el DyDT.ClH presenta tres ondas sobre el electrodo de gotas de Hg: Una catódica y dos anódicas, a potenciales próximos a $-1,20$, $-0,10$ y $+0,20$ v, respectivamente (versus ECS). Estas ondas se modifican con el pH del medio, concentración del reactivo y tipo de electrolito fondo empleado. Por todo ello y para conocer su naturaleza se realizó un estudio detallado de las anteriores variables sobre cada onda. Además, se estudió igualmente la influencia de la temperatura y de la altura del depósito de Hg.

Onda catódica

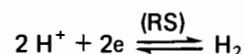
El estudio de esta onda, y el de las anódicas, se realiza empleando como electrolito fondo SO_4K_2 ó ClO_4Na . Los resultados obtenidos para la onda catódica no dependen de la naturaleza del electrolito fondo empleado. Por otra parte, esta onda presenta un máximo de primera clase, a la vez que se observa una caída irregular de la gota; ambos efectos se eliminan por adición de cinco gotas de gelatina al 0,1%.

El estudio de la influencia del pH en los polarogramas pone de manifiesto un aceptable grado de linealidad entre I_{lim} y la concentración de H^+ , mientras que el $E_{1/2}$ no varía significativamente con esta variable, aunque se hace ligeramente menos negativo cuando disminuye el pH. La concentración del reactivo influye directamente en la I_{lim} cuando se opera con valores inferiores a 10^{-4} M, mientras que I_{lim} permanece prácticamente constante para concentraciones comprendidas entre 10^{-4} M y 10^{-3} M; en cualquier caso, el $E_{1/2}$ evoluciona hacia valores menos negativos cuando aumenta la concentración de DyDT. Por otra parte, I_{lim} guarda relación lineal con la raíz cuadrada de la altura del depósito de mercurio.

De todo ello se deduce que se trata de una onda de las denominadas catalítica de protones, controlada por la difusión de éstos hacia el electrodo, donde el reactivo es el catalizador y el ácido presente en la disolución es el donador de protones. De forma análoga al caso de compuestos similares (5, 10 y 11), el mecanismo del proceso electrodo se puede expresar mediante las siguientes reacciones:



que equivalen al proceso global:



1ª onda anódica

El estudio de esta onda indica que el comportamiento es diferente según el electrolito fondo empleado. Los principales resultados obtenidos para cada uno de los electrolitos utilizados son los siguientes:

MEDIO 0,1 M EN SO_4K_2 .—El estudio de la influencia del pH indica que la onda aparece bien desarrollada sólo en medio ácido (pH entre 1,0 y 2,5). En esta zona se observa que ni la intensidad límite ni el potencial de semionda dependen de la concentración de protones. A valores de pH superiores a los indicados aparecen nuevas ondas que por su forma son difíciles de medir. Por ello, los estudios posteriores se realizaron únicamente en medio ácido.

En cuanto a la influencia de la temperatura en I_{lim} , tal y como se observa en la Figura 1, existen dos tramos rectos de diferente pendiente que se cortan a una temperatura próxima a 18°C . El coeficiente de temperatura en el primer tramo es $4,67\%^\circ\text{C}^{-1}$, mientras que en el segundo es $1,36\%^\circ\text{C}^{-1}$. Por otra parte, los potenciales de semionda varían ligeramente a temperaturas inferiores a 18°C , pero no cambian a temperaturas superiores.

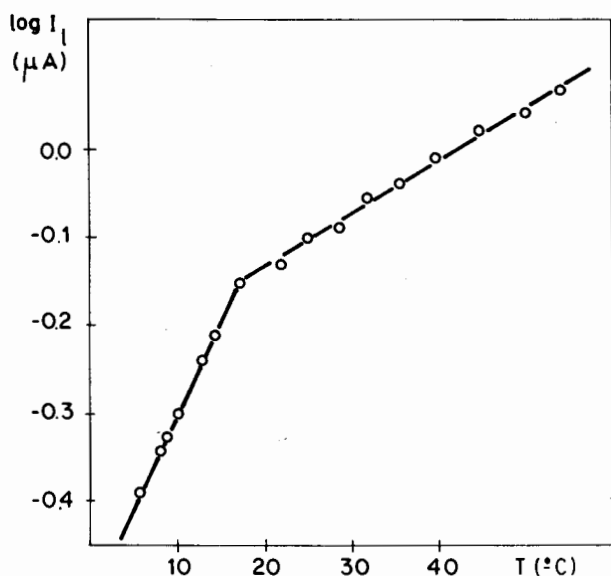


Figura 1

Influencia de la temperatura sobre la primera onda anódica [DyDT.ClH] = 4×10^{-4} M; pH = 1,06; [SO₄K₂] = 0,1 M.

El estudio de la influencia de la altura del depósito pone de manifiesto que I_{lim} es prácticamente independiente de h para $T < 18^\circ\text{C}$, mientras que a $T > 25^\circ\text{C}$ existe una sensible linealidad entre I_{lim} y $h^{1/2}$.

Finalmente, en el estudio de la influencia de la concentración del reactivo se observa, como se aprecia en la Figura 2, que para las temperaturas estudiadas hay dos tramos de linealidad.

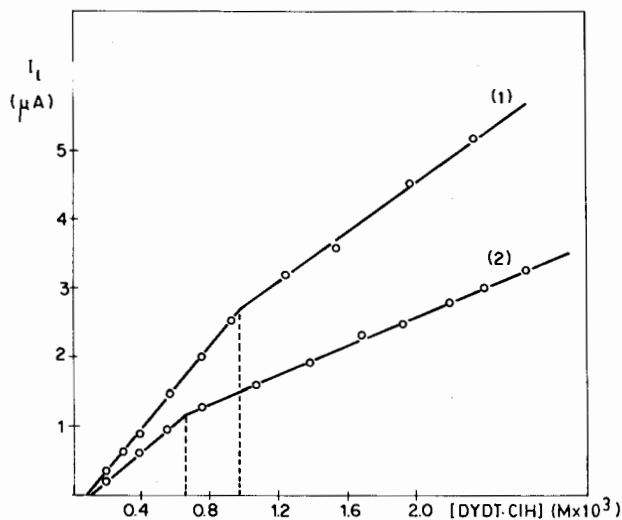


Figura 2

Influencia de la concentración de DyDT.ClH en la primera onda anódica. pH = 1,06; [SO₄K₂] = 0,1 M; (1) T = 35°C; (2) T = 13,5°C.

MEDIO 0,1 M en ClO₄Na.—Cuando se emplea este electrolito fondo las ondas aparecen mejor desarrolladas y los $E_{1/2}$ son del orden de 10 mv más anódicos. En el estudio del pH y para valores de pH entre 1,0 y 2,5, se observa el mismo comportamiento que con el anterior

electrolito fondo, pero en este caso es posible su estudio en la zona de pH comprendida entre 2,5 y 5,5, aunque también se distorsiona a pH superiores. En la representación de $E_{1/2}$ frente al pH (Tabla I), se observan dos líneas rectas; una, hasta pH próximo a 2,5, con una pendiente de -0,028 v y otra, para valores de pH superiores y hasta 5,5, con pendiente igual a -0,06 v. La I_{lim} permanece constante en ambas zonas de pH aunque en la segunda su valor absoluto es progresivamente menor (ver Tabla I).

TABLA I

Influencia del pH en la 1ª onda anódica del DyDT.ClH. ClO₄H/ClO₄Na 0,1 M [DyDT.ClH] = 4×10^{-4} M

pH	i_L (μA)	$E_{1/2}$ (V)
1,00	1,10	-0,012
1,21	1,08	-0,016
1,52	1,08	-0,026
1,75	1,08	-0,028
2,25	1,08	-0,040
2,37	1,08	-0,044
2,50	1,08	-0,048
2,75	1,08	-0,044
3,14	1,08	-0,040
3,30	1,04	-0,036
3,59	0,94	-0,040
3,77	0,80	-0,060
4,00	0,72	-0,068
4,31	0,60	-0,088
4,55	0,56	-0,108
5,41	0,46	-0,144

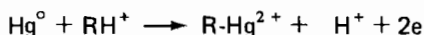
En el estudio de la influencia de la temperatura, realizado a pH = 1,5, se observa linealidad entre $\log I_{lim}$ y T en todo el rango estudiado y el coeficiente vale $1,65\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. También existe linealidad entre el valor de la intensidad límite y la raíz cuadrada de la altura del depósito. En cuanto a la influencia de la concentración del reactivo, se observa el mismo comportamiento que al operar con el electrolito fondo anterior.

NATURALEZA DE LA ONDA.—El número de electrones que se intercambian en la reacción, determinado en ambos electrolitos, se ha calculado mediante coulombimetría a potencial controlado y resulta ser igual a 2 en ambos casos.

De todo lo anterior y de los resultados obtenidos para compuestos similares (5, 10 y 11), se puede deducir que en SO₄K₂ 0,1 M, a pH inferior a 2,5 y temperatura inferior a 18°C, el proceso es de tipo cinético dada la independencia de I_{lim} frente a h y el valor medio del coeficiente de temperatura. En estas mismas condiciones, pero a temperaturas superiores a 18°C el proceso está controlado por difusión ($I_{lim} = Kh^{1/2}$; coeficiente de temperatura $< 2\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). En ClO₄Na 0,1 M y a pH inferior a 2,5, el proceso está controlado por difusión (al menos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 5°C y 40°C).

Respecto a la reacción electroquímica responsable de esta onda anódica y en consonancia con los trabajos citados, se

trata de la oxidación del electrodo por formación de un complejo reactivo-Hg(II). Para determinar la estequiometría del mismo, se aplicaron los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar. Para todas las muestras preparadas, se obtuvieron ondas anódico-catódicas con el mismo valor de $E_{1/2}$ que la onda en estudio y con componentes catódicas proporcionales a la cantidad de Hg(II) añadida. La estequiometría resulta ser por ambos métodos 1:1, es decir, la reacción electródica es:



En la preparación de las muestras para determinar la estequiometría se observó la aparición de turbidez en algunas de ellas cuando la concentración de reactivo y catión es elevada. Esto sugiere la precipitación del complejo y podría explicar el cambio de linealidad en las representaciones de I_p frente a la concentración de reactivo.

Por lo que respecta al mecanismo del proceso electródico, se está llevando a cabo un estudio más profundo con varios reactivos de la misma serie de tiosemicarbazonas. Los resultados obtenidos hasta el momento permiten suponer que en breve podrá emitirse una interpretación justificada y clarificadora de dicho mecanismo.

2ª onda anódica

El estudio de esta segunda onda indica que no influye la naturaleza del electrolito fondo empleado, SO_4K_2 ó ClO_4Na . En esta onda, el pH afecta a los valores de I_{lim} aunque esta variable depende linealmente de $h^{1/2}$. Por otra parte, existe linealidad entre $\log I_{lim}$ y la temperatura, con un coeficiente de $1,2\% \text{C}^{-1}$. En las representaciones de I_{lim} frente a la concentración del reactivo y de $E_{1/2}$ frente al logaritmo de dicha concentración, se obtienen líneas rectas y la relación $\Delta E_{1/2}/\Delta \log C$ es igual a 0,056. Por otra parte, el número de electrones implicados en la reacción electródica es 1. Todo ello permite concluir que la aparición de esta onda es debida a la formación de Cl_2Hg_2 con el Cl^- procedente del reactivo, ya que éste se aísla y usa como monoclóhidrato.

Estudio voltamétrico

Cuando se registran los voltagramas de disoluciones de reactivo en medio ácido utilizando ClO_4Na como electrolito fondo, se obtienen curvas I-E que comienzan a desarrollarse a potenciales cercanos a 0,8 V y que presentan un pico situado a potenciales próximos a 1,00 v (vs. ECS). Por otra parte, cuando se registran voltagramas de muestras preparadas en las mismas condiciones pero sin reactivo, se observan curvas que también comienzan su desarrollo a potenciales próximos a 0,8 V, pero de menor magnitud. Estas últimas, de acuerdo con la bibliografía, se atribuyen a la formación de una película de PtO_2 en la superficie del electrodo. Por ello, los resultados obtenidos para cada muestra se corrigen con los obtenidos para muestras similares, sin reactivo.

En el estudio de la influencia del pH sobre las características del pico voltamétrico, se observa que E_p disminuye hasta $\text{pH} \approx 4$ con una pendiente de $-0,06 \text{ V}$; pero a valores de pH superiores, permanece constante. Por otra parte, I_p es constante en las zonas de pH comprendidas entre 0,0 – 3,4 y 5,0 – 9,5, observándose una zona de

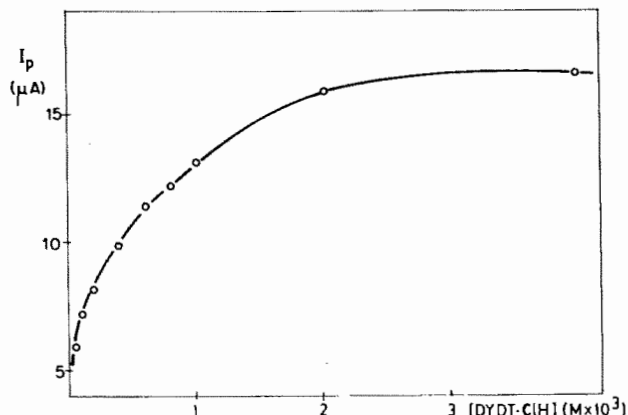


Figura 3

Relación entre la intensidad del pico y la concentración en los voltagramas del DyDT.ClH; $\text{pH} = 1,06$; $[\text{ClO}_4\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$.

transición (3,4 – 5,0) en la que I_p disminuye. Para valores de pH superiores a 9,5 aparecen nuevas ondas que se alteran con el tiempo, circunstancia por la cual, se desistió de su estudio. En cuanto a la influencia de la velocidad de barrido de potenciales, se observa linealidad entre ésta y la I_p .

Finalmente, en la Figura 3, se muestra la relación existente entre I_p y la concentración del reactivo; la curva es típica de procesos de adsorción, lo que se confirma por voltametría cíclica. Todos los resultados anteriores indican que esta onda se debe a la adsorción del reactivo en su forma no protonada y posterior oxidación irreversible del mismo. Por otra parte, el potencial del pico es del mismo orden de magnitud que el estimado para este reactivo en sus reacciones con aniones oxidantes.

Con vistas a aportar más datos acerca de la oxidación del reactivo, se ha realizado una coulombimetría a potencial controlado utilizando un macroelectrodo de malla de Pt, con objeto de estimar el número de electrones involucrados en el proceso. Se obtiene para este número de electrones valores muy elevados en relación con los esperados para compuestos de este tipo. Además, si la coulombimetría se realiza en presencia de un haluro y se sigue espectrofotométricamente la evolución del sistema, se observa una disminución de la absorbancia en el máximo de absorción del reactivo a 315 nm y la aparición de una banda próxima a 415 nm (típica del reactivo oxidado con aniones oxihalogenados), pero los aumentos de absorbancia de la banda a 415 nm son muy inferiores a las disminuciones que se aprecian a 315 nm. Parece probable, pues, que se obtengan varios productos de oxidación, de los que uno de ellos formaría un derivado halogenado, como se admite que ocurre en las reacciones de DyDT.ClH con IO_3^- , BrO_3^- ó IO_4^- (8).

Valoración amperométrica de Hg(II)

Los resultados descritos en los anteriores apartados sugieren la posibilidad de determinar amperométricamente Hg(II) con DyDT.ClH.

Las condiciones óptimas de la reacción se establecen eligiendo los valores de pH, concentración de los reactivos, electrolito fondo, etc., en los que la primera onda anódica aparece mejor desarrollada. Como ejemplo, en la Figura 4,

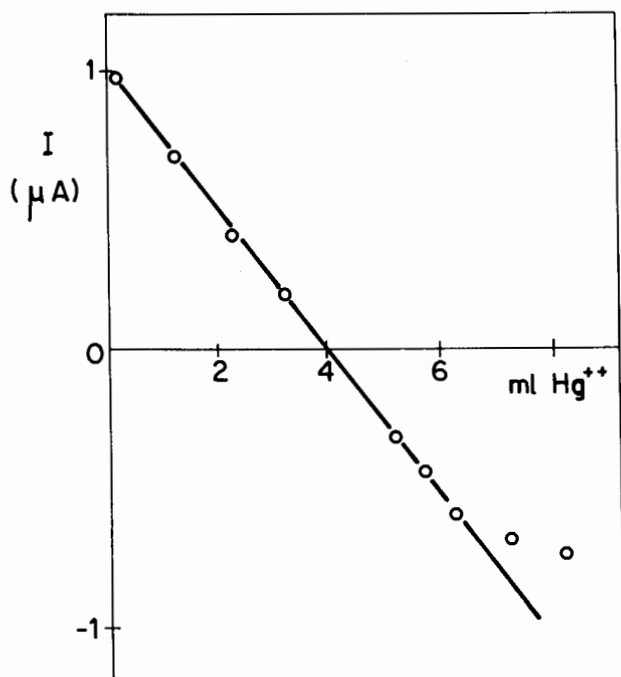


Figura 4

Valoración amperométrica de 50 ml de DyDT.ClH $4,0 \times 10^{-4}$ M con disolución $5,0 \times 10^{-3}$ M en Hg(II). $[ClO_4H] = 0,23$ M.

se encuentran los resultados obtenidos para una de las valoraciones llevadas a cabo, utilizando un electrodo indicador de gotas de Hg cuyo potencial se fija en -0,15 V (vs. ECS). Se observa que el punto de equivalencia (en el que la intensidad se anula) coincide con el calculado teóricamente.

Por otra parte, se ha realizado un estudio estadístico sobre una serie de 11 determinaciones independientes. Las medidas se practican con corriente continua Tast en las siguientes condiciones: tiempo de goteo = 1 seg; sensibilidad = $1,5 \times 10^{-9}$ Amp/mm; electrodo de referencia Ag/ClAg (ClK 3 M). Al cambiar el electrodo de referencia, se ha ajustado el potencial de medida al valor correspondiente. Los resultados obtenidos (en ml de disolución mercúrica) para la valoración de Hg(II) $5,604 \times 10^{-3}$ M con 50 ml de DyDT.ClH $3,32 \times 10^{-4}$ M, son: 3,05, 3,00, 2,90, 3,00, 2,95, 2,90, 2,90, 3,05, 2,95, 3,10 y 3,00. Aplicando a estos resultados el correspondiente estudio estadístico, se obtiene: valor medio = 2,98 ml; porcentaje de error sobre la media (límite de confianza del 95%) = $\pm 0,74\%$. Por otra parte, calculando los parámetros t_{exp} y t'_{exp} (0,32 y 1,07, respectivamente) y comparando con el teórico, se deduce que el método carece de error sistemático.

TABLA II

Efecto de iones extraños en la determinación amperométrica de Hg(II)

Cantidad tolerable* ion extraño/Hg (w/w)	Ion extraño
100	Pb(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), alcalinos
50	Cd(II), SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$
40	Cit^{3-} , AsO_4^{3-}
30	Tart ²⁻
20	AEDT
10	Bi(III)
0,5**	Cu(II), Cl^-

(*) Se admite como cantidad tolerable aquella que produce un error inferior al 1,0%.

(**) Las especies: Sn(II), Ag(I), Au(III) y Pd(II) interfieren mucho, incluso por debajo de la relación 0,5:1.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de otras especies en la valoración amperométrica de Hg(II). Para ello se han empleado las mismas condiciones experimentales que las mencionadas en el estudio estadístico. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla II, en la que se observa que la determinación de Hg(II) puede realizarse en presencia de cantidades notables de otras especies que lo acompañan con frecuencia. Es decir, la determinación es bastante selectiva, como lo prueba, además, la no interferencia de aniones fuertemente enmascarantes.

BIBLIOGRAFIA

- SINGH, R. B.; GARD, B. S. y SINGH, R. P.; *Talanta*, **25**, 619 (1978).
- CANO PAVON, J. M.; PEREZ BENDITO, D. y VALCARCEL, M.; *Quím. Anal.*, **1(2)**, 118 (1982).
- BERZAS NEVADO, J. J.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Extremadura (1977).
- CALLEJON MOCHON, M. y MUÑOZ LEYVA, J. A.; *Microchem. J.*, en prensa.
- SANCHEZ MISIEGO, A.; MORENO DIAZ, N. y MUÑOZ LEYVA, J. A.; *An. Quím.*, **78**, 128 (1982).
- SANCHEZ MISIEGO, A.; MORENO DIAZ, N. y MUÑOZ LEYVA, J. A.; *An. Quím.* **78** 132 (1982).
- CALLEJON MOCHON, M. y MUÑOZ LEYVA, J. A.; *Anal. Quím. Acta*, **140**, 271 (1982).
- CALLEJON MOCHON, M.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Sevilla (1983).
- MORENO DIAZ, N.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Extremadura (1982).
- MAIRANOVSKII, S. G.; *Catalytic and Kinetic Waves in Polarography*. New York, Plenum Press (1968).
- ROMAN CEBA, M.; SANCHEZ MISIEGO, A.; JIMENEZ SANCHEZ, J. C. y GALEANO DIAZ, T.; *Ann. di Chim.*, en prensa.