

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA  
UNIVERSIDAD DE GRANADA

POLAROGRAFIA DEL SISTEMA Cd(II)-SALICILATO-PERCLORATO

Vallejo, F., Crovetto G. y Thomas J.

RESUMEN

Se han considerado los métodos polarográficos convencionales para la determinación de constantes de estabilidad en reducciones metálicas reversibles.

El método de Deford y Hume, aplicado al sistema Cd(II)-salicilato-perclorato, mostró la existencia de complejos 1:1 y 1:2 con constantes de estabilidad  $\beta_1=2,4$  y  $\beta_2=26,7$  respectivamente, a 303 K.

SUMMARY

Conventional polarographic methods for determining overall stability constants in reversible metallic reductions have been regarded.

Deford and Hume's method, as applied to the Cd(II)-salicylate-perchlorate system, showed the existence of complexes 1:1 and 1:2 with stability constants  $\beta_1=3,4$  and  $\beta_2=26,7$  respectively, at 303 K.

INTRODUCCION.

La polarografía es una técnica ampliamente empleada en el estudio de la estequiometría de complejos en disolución y en la determinación de las constantes de estabilidad (1) (2) (3) (4) (5).

En el campo de los complejos metálicos cuya reducción es reversible y está controlada por difusión, caben destacar los métodos propuestos por J.J. Lingane (6), Deford y Hume (7), Schaap y McMasters (8) y Placeres y Arévalo (9).

Algunos de estos métodos fueron aplicados a los sistemas Mn(II, III y IV)-ligandos polihidroxilados (10), In (III)-acetilsalicilato-perclorato (11), Cu(II)-

salicilato-perclorato (12), Pb(II)-SCN-nitrato (13), Cd(II)-salicilato-nitrato (14), Cd(II)-salicilato-oxalato (15), Cd(II)-salicilato-levulinato (16) y Cd(II)-salicilato-ftalato de sulfacetamida (17).

En el presente trabajo se aborda el estudio del sistema Cd(II)-salicilato-perclorato en cuanto a estequiometría y estabilidad se refiere. En un ensayo previo se analizó la onda polarográfica del ácido salicílico, comprobándose la influencia de algunos factores que pueden modificarla.

## PARTE EXPERIMENTAL.

### a) Material y reactivos.

Polarógrafo Radiometer PO4; medidor de pH Radiometer PHM64 y ordenador Commodore 64.

Cloruro de cadmio, ácido salicílico, salicilato sódico, perclorato sódico, cloruro potásico e hidróxido de tetrabutilamonio.

### b) Metodología

Los métodos considerados en el presente trabajo, relativos al estudio polarográfico de complejos simples y mixtos, han sido los de J.J. Lingane, Deford y Hume, Schaap y McMasters y Placeres y Arévalo.

## RESULTADOS Y DISCUSION.

### *Onda polarográfica del ácido salicílico.-*

En una fase previa al estudio del sistema Cd(II)-salicilato-perclorato se analizó el comportamiento polarográfico del ácido salicílico.

El estudio en función de la altura de la columna evidenció un aumento lineal de la intensidad de corriente con la altura efectiva del depósito de mercurio.

Los polarogramas registrados con disoluciones de diferente concentración (figura 1) permiten utilizar la técnica para determinaciones cuantitativas en las condiciones experimentales escogidas. Se observó que al mantener el pH=3,1a corriente límite no varía significativamente, lo que indica que la onda se debe a una descarga de hidrógeno, más que a la reducción propiamente dicha de este ácido.

La experiencia realizada a diferentes temperaturas facilita datos para el cálculo de los coeficientes de temperatura, que oscilaron entre los valores 0,19% y 2,78%, lo que confirma la preponderancia de un proceso catalítico.

Los polarogramas obtenidos a partir de tres disoluciones, cuyas composiciones son: ClH  $2 \cdot 10^{-3}$ M, ClK 0,1M; ácido salicílico  $5 \cdot 10^{-4}$ M, ClH  $2 \cdot 10^{-3}$ M, ClK 0,1M; y salicilato sódico  $5 \cdot 10^{-4}$ M, ClH  $2 \cdot 10^{-3}$ M, ClK 0,1M, permitieron comparar las ondas, encontrándose que la primera disolución respecto a la tercera presentó valores prácticamente iguales de intensidad, lo que indica que el salicilato sódico no tiene capacidad para reducirse en estas condiciones. La

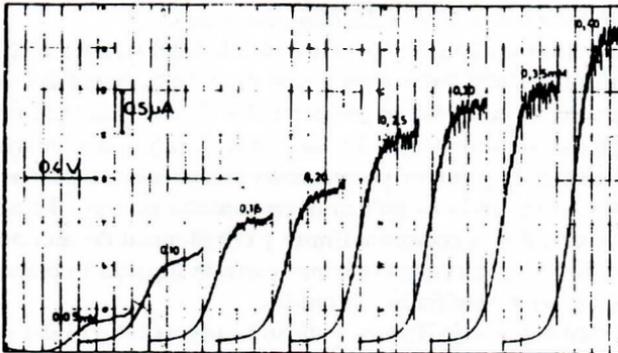


Fig. 1.- Polarogramas correspondientes a disoluciones de ácido salicílico de diferente concentración. T = 25°C.

segunda disolución suministra una onda de intensidad superior a los dos anteriores, lo que puede justificarse por la mayor concentración protónica del medio. En todos los casos se produce una descarga de protones en el electrodo de gota de mercurio.

El análisis de los polarogramas correspondientes a disoluciones de ácido salicílico y salicilato sódico a diferentes concentraciones (figs. 2 y 3), muestra la dependencia lineal de intensidad con la concentración tanto protónica como de ácido salicílico, resultado que está en concordancia con la conclusión anterior.

El uso de hidróxido de tetrabutilamonio como electrolito de fondo permite la observación de una onda a  $E_{1/2} = -2,147V$ , atribuida por ciertos autores (18) a la reducción del ácido salicílico en el electrodo de gota de mercurio.

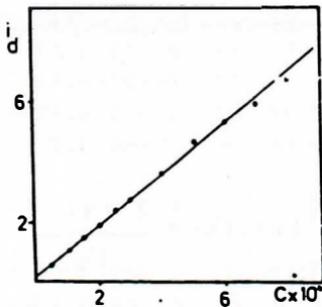


Fig.2.- Representación de  $i_a$  frente a la concentración protónica en disoluciones de ácido salicílico/salicilato  $10^{-3}M$ .

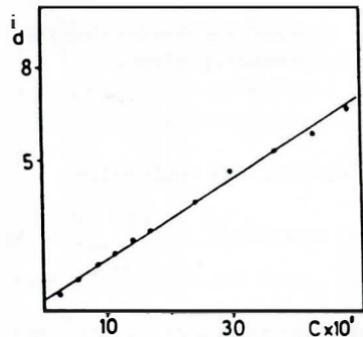


Fig.3.- Representación de  $i_a$  en función de la concentración de ácido salicílico en disoluciones ácido salicílico/salicilato  $10^{-3}M$ .

*Polarografía del sistema Cd(II)-salicilato-perclorato.-*

Se determinaron las constantes de estabilidad del sistema Cd(II) salicilato-perclorato, ajustando la fuerza iónica con perclorato hasta un valor unidad. La forma de proceder consistió en preparar dos disoluciones para cada concentración de ligando, obteniéndose de cada una de ellas dos curvas intensidad de corriente-voltaje, la primera polarizando en sentido de potenciales negativos crecientes y la segunda al polarizar en sentido inverso. El análisis de las curvas permitió calcular la corriente límite y el potencial de semionda. El valor representativo de  $E_{1/2}$  para cada concentración de ligando lo constituye la media aritmética de los 4 resultados obtenidos.

Las representaciones de Tomes indican la reversibilidad del proceso dada la concordancia teórica y experimental referente al número de electrones implicados en éste (dos en ambos casos).

La selección del método aplicable a este sistema se ha hecho estudiando la correlación lineal entre  $E_{1/2}$  y el logaritmo de la concentración de ligando (Fig. 4), de manera que una ausencia de aquélla implica la necesidad de utilizar el método de Deford y Hume (7) como el más indicado para la determinación de las constantes de estabilidad del sistema objeto de este estudio.

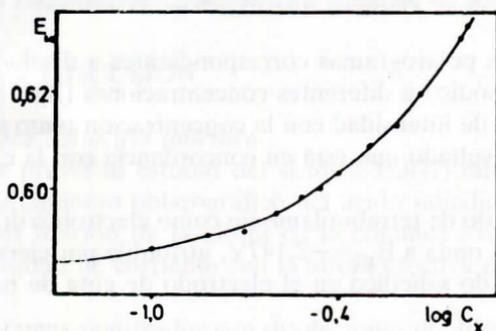


Fig. 4.- Potencial de semionda en función del logaritmo de la concentración de ligando, para el sistema Cd(II)-salicilato-perclorato.

Mediante las ecuaciones

$$F_0(X) = \text{antilog} \left( \frac{nF}{2,303RT} - \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_s}{I_c} \right) \text{ y } F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{C_x}$$

se procedió a calcular las funciones  $F_0(X)$  y  $F_1(X)$ , cuyos valores se encuentran recogidos en la tabla I.

En la primera ecuación el término  $nF/2,303RT$ , para  $n=2$  y a  $T=30^\circ\text{C}$  toma el valor de 33,2621.

TABLA I

Valores correspondientes al sistema Cd(II)-salicilato-perclorato  $\Delta E_{1/2}$ ,  $F_0(X)$  y  $F_1(X)$  para cada concentración de salicilato.

$C_X(M)$	$\Delta E_{1/2}(mV)$	$F_0(X)$	$F_1(X)$
0,00			
0,05	2,3	1,1927	3,8533
0,10	9,8	2,1185	11,1852
0,15	12,4	2,5854	10,5694
0,20	13,2	2,7488	8,7441
0,25	16,7	3,5941	10,3762
0,30	19,7	4,5226	11,7421
0,35	21,5	5,1913	11,9751
0,40	24,2	6,3841	13,4602
0,50	29,5	9,5812	17,1625
0,60	33,4	12,9172	19,8621
0,70	39,6	20,7699	28,2427
0,80	41,6	24,2087	29,0109
0,90	49,0	42,6735	46,3039
0,95	50,2	46,7822	48,1918
1,00	52,6	56,2245	55,2245

$\Delta E_{1/2}$  es  $(E_{1/2})_S - (E_{1/2})_C$  siendo  $(E_{1/2})_S$  el potencial de semionda del Cd(II) en ausencia de ión complejante ( $-0,5790$  V).

Los valores de  $I_S$  e  $I_C$ , constantes de la corriente de difusión en ausencia y presencia de ligandos, se han considerado iguales según la metodología descrita por J.N. Gaur, N.K. Goswami y D.S. Jain (14). No obstante, otros autores (15) lo calculan teniendo en cuenta la relación de altura de las ondas, ya que supone a  $m$  y  $t$  constantes, hecho constatable experimentalmente.

Una vez obtenidos los valores de  $F_0(X)$  y  $F_1(X)$  para cada concentración se han calculado numérica y gráficamente las constantes de estabilidad. En el primer caso, se utilizan dos ecuaciones cuyos términos pueden hallarse mediante el método de mínimos cuadrados:

$$F_0(X) = 1 + \beta_1 C_X + \beta_2 C_X^2 \quad F_1(X) = \beta_1 + \beta_2 C_X$$

Los coeficientes  $\beta_1$  y  $\beta_2$  se refieren a las constantes de estabilidad, cuyos valores resultaron ser 3,4 y 26,7 respectivamente, correspondiendo a los complejos 1:1 y 1:2.

El método gráfico implica la representación de  $F_1(X)$  frente a la concentración de salicilato. La ordenada en el origen suministra el valor de  $\beta_1 = 2$  y la pendiente  $\beta_2 = 25,1$ , que muestra la buena concordancia de ambos métodos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Von Stackelberg, M. and Von Freyhold, H., *Z. Elektrochem.*,
- (2) Kolthoff, I.M. and Lingane, J.J., "Polarography", Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., 1941, p. 211.
- (3) Meites, L. "Polarographic Techniques" 2.<sup>a</sup> Ed. Interscience Publishers, Inc. New York, 1955, p. 204.
- (4) Almagro, V. "Polarografía". Alhambra, Madrid, 1971, p. 226.
- (5) Crow, D. "Polarographic of metal complexes". Academic Press Inc. LTD, London, 1969, p. 56.
- (6) Lingane, J.J., *Chem. Rec.*,
- (7) Deford, D. and Hume, D.J., *Am. Chem. Soc.*,
- (8) Schaap, W.B. and McMasters, D.J., *Am. Chem. Soc.*,
- (9) Rodríguez Placeres, J.C., Darías, J. y Arévalo, A., *An. Quim.*,
- (10) Magers, K.D., Smith, C.G. and Sawyer, D.T., *Inorganic. Chem.*,
- (11) Gaur, J.N., Jain, D.S. and Palrecha, M.M., *J. Chem. Soc.*,
- (12) Maheshwari, A.K., Jain, D.S., Gaur, J.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*,
- (13) Ruíz Cabera, M. Tesina. Universidad de La Laguna (Tenerife) 1979.
- (14) Gaur, J.N., Goswami, N.K. and Jain, D.S., *Anal. Chem.*,
- (15) Dhuley, D.G., Jahagirdar, D.V. and Khanolkar, D.D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1975).
- (16) Agarwal, L.K. and Jain, D.S., *Trans. Saest.*, 14(3), 181 (1979).
- (17) Agarwal, L.K., Verma, P.S. and Jain, D.S., *J. Electrochem. Soc.*,
- (18) Hale, C.H. and Hale, M.N., *Anal. Chem.*,