



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudi voltamètric de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de diversos àcids carboxílics que contenen la funció tioèter

Miquel Esteban i Cortada

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

ESTUDI VOLTAMÈTRIC DE L'OXIDACIÓ
ANÒDICA DEL MERCURI EN PRESENCIA
DE DIVERSOS ÀCIDS CARBOXÍLICS
QUE CONTENEN LA FUNCIO TIOÈTER.

Memòria presentada per a aspirar al Grau de Doctor en
Ciències Químiques per

MIQUEL ESTEBAN I CORTADA

BARCELONA, 1984

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448683



UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA

DIAGONAL, 647
BARCELONA-14

ENRIC CASASSAS i SIMÓ, Catedràtic i Cap del Departament de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICO

que aquesta Memòria de títol "Estudi voltamètric de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de diversos àcids carboxílics que contenen la funció tioèter" ha estat realitzada per MIQUEL ESTEBAN i CORTADA sota la meva direcció, i constitueix la seva Tesi per a optar al Grau de Doctor en Ciències Químiques.

Signat a Barcelona el dia tres de juliol de mil nou-cents vuitanta-quatre.

La present Tesi ha estat realitzada sota la direcció i l'estímul del Dr. Enric Casassas i Simó, a qui vull manifestar el meu més profund i sincer agraïment per tota l'ajuda rebuda i per tot allò que hom sempre aprèn al seu costat.

Vull agrair la valuosa ajuda rebuda en tot moment per part dels Drs. Carlos Muller, Josep Claret i Joan Miquel Feliu, del Departament de Química Física d'aquesta Facultat, en la discussió dels resultats i, àdhuc, en la realització d'algunes de les experiències.

Vull agrair també al Dr. Joan Esteve, del Departament d'Electricitat i d'Electrònica de la Facultat de Física, les hores dedicades i els consells rebuts vers la solució de part dels problemes instrumentals amb que hem topat.

Agraeixo l'ajuda de la Dra. Martínez Sarrión, del Departament de Química Inorgànica d'aquesta Facultat, en la discussió i interpretació dels espectres IR.

Agraïment que faig extensiu a la resta de membres del Departament de Química Analítica, i especialment a la meva companya Cristina Ariño i Blasco.

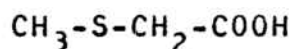
El present treball ha rebut un "Ajut per a l'acabament de la Tesi Doctoral" (Decret 518/1983 del 6 de Desembre) de la Direcció General d'Ensenyament Universitari, del Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya.

A la Marta, als meus pares i germana.

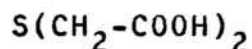
OBJECTE DE LA TESI

L'objecte d'aquest treball, que s'inclou dins dels estudis sobre Química Electroanalítica que es realitzen al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona, és l'estudi dels processos d'oxidació anòdica del mercuri en presència de diversos àcids carboxílics que contenen un àtom de sofre bivalent, en la forma de funció tioèter. Els àcids tioèters estudiats han estat els següents:

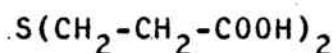
Àcid metiltioacètic (mta)



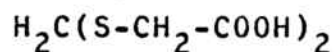
Àcid 2,2'-tiobisacètic (tba)



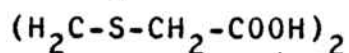
Àcid 3,3'-tiobispropanoic (tbp)



Àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)] bis-acètic (mda)



Àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)] bis-acètic (eda)



Les tècniques emprades fonamentalment per a realitzar aquest treball han estat la polarografica clàssica (DC)

en la seva variant ràpida, la polarografia d'impulsos diferencial (DP), la polarografia de corrent altern de l'harmònic fonamental (AC_1) i del segon harmònic (AC_2), ambdues sensibles a la fase, conjuntament amb la voltametria cíclica (CV) i la voltametria de redissolució catòdica (CSV).

En els capítols I i II s'han estudiat els processos d'oxidació anòdica del mercuri en presència del mta i del tba., respectivament, mitjançant les quatre tècniques polarogràfiques citades. S'ha realitzat un estudi exhaustiu de les variables físico-químiques i de les instrumentals, que ha posat de manifest les característiques dels diversos processos electròdics. S'han completat aquests estudis amb la determinació coulombimètrica del nombre d'electrons bescanviats en cada procés electròdic.

En el capítol III s'ha realitzat un estudi, no tan exhaustiu dels tres restants àcids (tbp, mda i eda), per tal d'arribar a un coneixement general del comportament dels àcids tioèters dicarboxílics i de la influència sobre aquest de la grandària i l'estructura moleculars.

S'ha aprofitat el coneixement dels processos d'oxidació anòdica del mercuri en presència del mta i del tba (capítols I i II) per a realitzar un estudi detallat dels diferents paràmetres instrumentals i generals que afecten a la determinació d'aquests àcids mitjançant la voltametria de redissolució catòdica (CSV), i es proposa un nou mètode analític per a llur determinació. S'especifiquen les possibles interferències d'altres substàncies d'interés biològic. Aquests

estudis estan reunits en el capítol IV.

En el capítol V es completa el coneixement, obtingut en els tres primers capítols, de la naturalesa físico-química dels processos d'oxidació anòdica amb l'estudi de la seva reversibilitat mitjançant la voltametria cíclica.

Finalment, en el capítol VII es proposa un nou mètode de determinació polarogràfica de constants d'estabilitat de complexos metàl·lics a partir dels desplaçaments dels potencials d'oxidació anòdica del mercuri, i es comprova la validesa d'aquest mètode amb l'estudi de diversos sistemes àcid tioèter-ió metàl·lic coneguts.

S'ha determinat, també, el valor de β_1 del sistema mta-U(VI), del qual no s'ha trobat cap referència a la literatura.

INTRODUCCIÓ

Els reactius orgànics que contenen sofre bivalent han estat objecte d'estudi continuat en aquest Departament, fonamentalment aquells que contenen la funció mercapto (1,2). També han estat estudiats reactius orgànics amb la funció tioèter (3), encara que aquesta funció no ha estat, en general, tan estudiada com la funció mercapto.

Des del punt de vista bioquímic el comportament qualitatiu del grup tioèter ha estat estudiat per la seva significança biològica (4,5), i ha estat àmpliament utilitzat en toxicologia com grup integrant d'agents quelatants polidentats, emprats fonamentalment en casos d'enverinaments per Cd, Pb, As i Hg (6,7,8,9,10). També ha estat estudiada la seva aplicació dins del camp de la síntesi orgànica (11). El poder complexant de la funció tioèter per ella sola, però, ha estat relativament poc estudiat, possiblement degut al seu feble caràcter formador de complexos, especialment si es compara amb el de la funció mercapto.

Aquest caràcter de lligand feble de l'àtom de sofre quan forma part de la funció tioèter és causa que els compostos que només contenen aquesta funció difícilment formin complexos metàl·lics de cap interès analític (12). En canvi, si la

molècula del tioèter conté a més altres grups funcionals capaços de coordinar-se a ions metàl·lics, situats en posicions adequades per a formar cicles estables de cinc o sis baules, el sofre tioèter participa aleshores en la coordinació de l'ió metàl·lic (6,7,8,9,10,12). Entre aquests altres grups funcionals hom pot esmentar el grup carboxilat. Diversos compostos que contenen aquests grups són els que constitueixen l'objecte d'estudi d'aquesta Tesi.

La química de la coordinació d'aquests reactius ha estat parcialment estudiada mitjançant les tècniques espectro-fotomètriques i potenciomètriques habituals (3), però no ho ha estat mitjançant les tècniques voltamètriques, encara que existeixen alguns treballs que estudien les reduccions de diversos ions metàl·lics en presència d'àcids tioèters. Tampoc dins del camp analític han estat molt emprats els mètodes voltamètrics per a l'estudi del grup tioèter (13). Si concretem aquests estudis al camp de l'oxidació anòdica del Hg en presència dels àcids tioèters aquí estudiats, la literatura existent és exigüa, pràcticament nul·la, com s'anirà veient al llarg d'aquest estudi.

C A P I T O L I

ESTUDI POLAROGRÀFIC DE LES ONDES ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ
DEL MERCURI EN PRESÈNCIA D'ÀCID S-METILTIOACÈTIC.

I.1. INTRODUCCIÓ

L'estudi polarogràfic dels àcids tioèters s'ha iniciat amb un compost, la molècula del qual conté un sol àtom de S tioèter i un sol grup carboxil, l'àcid metiltioacètic, abreujat mta, ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-COOH}$), de nom trivial àcid metiltioglicòlic.

La bibliografia general existent sobre aquest àcid és reduïda, i la referida en concret als estudis polarogràfics, nulla.

La seva síntesi fou descrita per Larsson (14), qui donà també les seves característiques físico-químiques. Pettit i Sherrington (15) determinaren potenciomètricament el valor del seu pK_a , que a 25°C i en medi KNO_3 0.1 M va resultar de 3.66 ± 0.01 . S'ha trobat referència al complex de Ag(I) d'aquest àcid pels mateixos autors i al de Cu(II), estudiat per Ouchi i col. (16,17) i per Sandell (18). També han estat descrites la seva sal de Ba(II) (19) i la sal doble de Hg, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-COOHgCl.HgCl}_2$ (20,21). Més recentment s'han descrit les característiques espectrals dels complexos de Sb, Cr, Co i Cu (20-26), la preparació dels complexos de Co (24), i referències al complex de Bi (27).

L'àcid metiltioacètic ha estat objecte d'un ampli estudi en aquest Departament. Vallès (3) estudià la seva reactivitat i calculà, mitjançant les tècniques potenciomètriques habituals la seva constant de dissociació àcida, així com les constants d'estabilitat dels complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Cd(II), i una constant aparent

de formació del complex de Hg(II). Efectuà també un estudi teòric de les bandes UV i visible dels complexos de Co(II), Ni(II) i Cu(II), així com la determinació de l'estequiometria del complex de Cu, que serví com a base per un mètode espectrofotomètric de determinació de Cu emprant l'àcid metiltioacètic com a reactiu cromogen. Determinà, també espectrofotomètricament, la constant aparent de formació del complex de Hg(II), utilitzant l'efecte competitiu que exerceix el HgCl_2 sobre els complexos de Cu(II).

Més recentment Cerdà, Casassas, Borrull i Esteban (28) han determinat l'entalpia de neutralització d'aquest àcid, i a partir d'aquesta i del valor del pK_a han calculat els paràmetres termodinàmics de dissociació ΔG° , ΔH° i ΔS° .

I.2 PART EXPERIMENTAL

1. Reactius

Àcid metiltioacètic

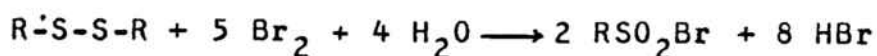
Sintetitzat segons el mètode de Vallès (3), basat en les directrius de Larsson (14), i consistent en la metilació (amb CH_3I) de l'àcid tioacètic. El producte obtingut es purifica per destil·lació al buit (p.eb. 132°C a 27 mm Hg). L'àcid metiltioacètic obtingut és un líquid transparent incolor, i soluble en aigua en totes les proporcions. La puresa del producte obtingut es determinà mitjançant valoracions iodomètriques i acidimètriques. La valoració iodomètrica permet determinar la seva possible contaminació per l'àcid tioacètic, ja que valora el grup $-\text{SH}$, d'acord amb la següent reacció:



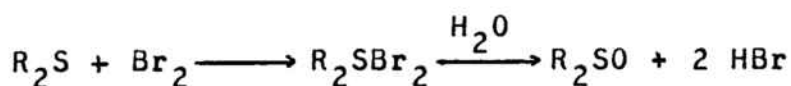
Es determinà que el producte obtingut contenia menys d'un 1% en pes d'àcid tioacètic.

Mitjançant valoració acidimètrica es determinà que la riquesa en mta era del 99.54%.

També es determinà la riquesa mitjançant el mètode desenvolupat per Siggia i Edsberg (29), que permet la ràpida determinació de sulfurs i disulfurs d'alquil bromomètricament. Així, els disulfurs es determinen d'acord a l'equació:



i els sulfurs d'acord a l'equació:



A la solució àcida del tioèter s'afegeix solució valorada de bromat-bromur, que allibera el Br_2 . La primera coloració permanent de brom indicarà el punt final de la valoració. Mitjançant aquest mètode s'ha trobat una riquesa en mta del 102%.

Nitrat de potassi Probus R.A., recristal·litzat dues vegades.

Àcid nítric Merck suprapur

Hidròxid de potassi Merck suprapur

Solució mare i solucions patrons d'àcid metiltioacètic

0.6727 grs \pm 0.1 mgr de mta es dissolen en solució aquosa de KNO_3 0.1 M i es dilueixen fins a 100 ml amb la mateixa solució de nitrat. S'obté una solució $6.337 \cdot 10^{-2}$ M en mta de pH=3. Per a preparar els patrons que s'han d'estudiar, 5 ml de la solució anterior es dilueixen fins a 50 ml amb KNO_3 0.1 M i s'addicionen les gotes de KOH o de HNO_3 dil. necessàries per ajustar el pH al valor desitjat. S'obtenen així una sèrie de solucions patrons, de diferent pH, que són $6.337 \cdot 10^{-3}$ M en mta.

2. Instrumentació

Polarògraf Metrohm Polarecord E 506 amb Stand E 505, amb un sistema de tres elèctrodes. Els elèctrodes utilitzats han estat:

- Gotes de mercuri: Metrohm, model EA 1019/1 per temps de goteig petits ($t < 3s$) i EA 1019/2 per temps de goteig grans ($t > 3s$).

- Ag/AgCl, com elèctrode de referència: Metrohm, model EA 441/5
- Fil de Pt, com elèctrode auxiliar: Metrohm, model EA 285

Els pH de les solucions han estat mesurats mitjançant un elèctrode combinat de vidre-calomelans, Metrohm model EA 210 i un pH-metre Metrohm model EA 350 B.

Tots els estudis han estat realitzats en una cel·la polarogràfica termostatada Metrohm EA 877, a la temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

El mercuri utilitzat ha estat prèviament rentat amb HNO_3 (1:3) i bidestillat.

El nitrogen utilitzat per la desoxigenació de les solucions, prèviament a la seva utilització, ha estat purificat mitjançant un tren de rentat de nitrogen de sals de vanadi(II) en àcid perclòric 1 M i equilibrat amb solució aquosa de KNO_3 0.1 M.

3. Tècniques de treball

3.1 Preparació de les solucions

La tècnica preparativa de les solucions polarogràfiques ha estat, indistintament, qualsevol de les 2 següents tècniques:

a) S'afegeixen a la cel·la polarogràfica, termostatada a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, 25 ml de KNO_3 0.1 M, prèviament ajustats al pH desitjat mitjançant solucions diluïdes de KOH o HNO_3 . Es desoxigena la solució pel pas, durant un mínim de 10 min de nitrogen d'alta puresa, equilibrat prèviament amb solució 0.1 M de KNO_3 .

Es desvia el corrent de nitrogen, de forma que es mantingui un flux constant sobre la superfície de la solució, i es

registra el polarograma del blanc.

A continuació s'addiciona, mitjançant una microbureta, el volum adient de la solució patró de mta del mateix pH, per tal d'obtenir la solució de la concentració i pH desitjats. Es torna a desoxigenar i es registra el polarograma de la solució.

Si interessa estudiar una sèrie de concentracions progressivament més elevades, es van fent addicions successives de la solució patró de mta, tenint cura, després de fer cada addició de mta i abans de registrar el polarograma, de desoxigenar cada nova solució.

Es repeteix l'operació per cada un dels pH a estudi, i es comprova en cada cas el pH final de cada solució.

b) En un vas de precipitats s'addicionen 10 ml d'una solució patró de mta i uns 30 ml de KNO_3 0.1 M. Es submergeix en la solució l'extrem d'un elèctrode combinat de vidre-calomelans, connectat a un pH-metre calibrat. A continuació s'afageix KOH o HNO_3 dil. fins a conseguir el pH desitjat. Es transfereix la solució a un matràs aforat de 50 ml, on s'arrasa amb la solució de KNO_3 0.1 M del mateix pH. Es comprova que el pH final sigui l'esperat.

Es repeteix l'operació per a cada una de les concentracions i dels pHs desitjats. S'afegixen 25 ml de la solució a la cel·la polarogràfica, es desoxigenen de la forma indicada anteriorment i es registra el corresponent polarograma.

Amb anterioritat s'haurà realitzat un polarograma del blanc a cada pH estudiat. S'ha comprovat experimentalment que els resultats obtinguts per qualsevol de les dues

tècniques són perfectament concordants.

3.2 Paràmetres instrumentals

Mentre no s'indiqui el contrari s'ha treballat amb una alçada de la columna de mercuri de 40 cm. L'escombratge de potencials s'ha començat a 0 V i s'ha dirigit cap a potencials positius, és a dir, en sentit anòdic.

La resta de paràmetres instrumentals han estat, segons la tècnica utilitzada, els següents:

A- Polarografia de corrent continu, modalitat ràpida (DC rapid)

Temps de goteig: 1 s.

Velocitat d'escombratge: 2 mV s^{-1}

B- Polarografia d'impulsos diferencial (DP)

Temps de goteig: 1 s

Velocitat d'escombratge: 3.3 mV s^{-1}

Magnitud de l'impuls aplicat: $\pm 40 \text{ mV}$ i $\pm 60 \text{ mV}$

C- Polarografia de corrent altern de l'harmònic fonamental sensible a la fase (AC_1)

Temps de goteig: 0.6 s

Velocitat d'escombratge: 3.3 mV s^{-1}

Magnitud de l'impuls de corrent altern: 10 mV

Freqüència: 75 Hz

Angle de fase: 0°

D- Polarografia de corrent altern del segon harmònic, sensible a la fase (AC_2)

Temps de goteig: 0.6 s

Velocitat d'escombratge: 3.3 mV s^{-1}

Magnitud de l'impuls de corrent altern: 10 mV

Freqüència: 37.5 Hz

Angle de fase: 0°

I.3 ESTUDI PRELIMINAR

S'ha realitzat un estudi polarogràfic general del comportament de l'àcid metiltioacètic, a partir del qual s'han determinat quines són les condicions millors en relació amb la natura de l'electròlit suport, de les solucions reguladores del pH i de la tècnica de preparació de les solucions polarogràfiques. Aquest estudi s'ha completat amb la realització de les corbes electrocapil·lars de l'electrode de gotes de mercuri (EGM) en presència del mta en diferents condicions.

1. Electròlit suport

En un estudi de les ondes anòdiques d'oxidació del mercuri en front d'un agent complexant, no es pot prendre com electròlit suport cap sal que contingui un anió amb tendències a formar complexos o espècies insolubles amb els ions mercuriosos i/o mercúrics formats. Aixó és especialment important quan el compost en estudi té un caràcter complexant feble, com mostra la bibliografia que és el cas del mta. S'ha estudiat la utilització de solucions de KNO_3 i de NaClO_4 en concentracions compreses entre 0.01 M i 0.1 M, com electròlit suport.

El NaClO_4 ha estat sintetitzat i purificat per recristal·lització en el nostre laboratori (30).

El KNO_3 ha estat preparat recristal·litzant dues vegades una sal comercial qualitat R.A.

Els polarogrames d'impulsos diferencials del NaClO_4 preparat com s'ha dit mostraven la presència d'un o dos pics o ondes

segons el pH, deguts a impureses. No s'ha aconseguit eliminar per recristal·litzacions successives aquestes impureses, encara que el NaClO_4 sintetitzat és perfectament útil pel treball polarogràfic en les zones catòdiques.

En canvi el KNO_3 obtingut, a concentracions compreses entre 0.1 M i 0.01 M, ha donat polarogrames sense cap onda ni pic fins a la dissolució del mercuri.

S'escollí, per tant, el KNO_3 com electròlit suport i a una concentració de 0.1 M, si no s'indica el contrari.

2. Solucions reguladores del pH

El problema esmentat en l'apartat anterior en relació a la complexació dels ions del mercuri condiona també l'elecció de les solucions reguladores del pH. Fent un repàs de les sèries de solucions citades a la bibliografia, i més emprades en polarografia, es dedueix, per les característiques dels seus components, que les úniques que potser podrien ésser útils serien les constituïdes per:

Àcid acètic-Acetats de sodi per la zona de pH: 3.8 - 5.5

Àcid bòric-Bòrax " " " " " : 7

Bòrax-Hidròxid de sodi " " " " " : 10 - 12

Bòrax-Acetats de sodi-Àcid nítric per a pH intermedis

Per a comprovar-ho, es varen comparar els comportaments del mta observats en un medi de KNO_3 amb els observats en un medi de solució reguladora, del mateix pH, a concentracions relativament elevades de mta ($1 \cdot 10^{-3}$) i per les diferents tècniques polarogràfiques emprades en aquest treball (DC rapid, DP i AC_1).

La figura I-1 mostra que el comportament és diferent pels

diferents casos. En presència del KNO_3 el mta dóna una onda o pic que no s'observa en presència del medi regulador del pH, que d'alguna manera emmascara les ondes anòdiques d'oxidació del mercuri en presència del mta. Aquest fet, repetit en diferents condicions, ha obligat a fer l'estudi en un medi no regulat del pH, amb tots els inconvenients que aixó comporta.

3. Corbes electrocapil·lars

S'han traçat les corbes electrocapil·lars de l'EGM en presència del KNO_3 0.1 M i en presència de solucions de mta de diferents concentracions i pH.

a) Tècnica experimental

Es col·loca la solució de mta en estudi a la cel·la polarogràfica, es selecciona el potencial elèctric a aplicar sobre l'EGM, i amb el martell desconnectat i el potencial aplicat es mesuren els temps de caiguda de diferents sèries de 20 gotes. Es repeteix el procés fins a obtenir, per cada potencial, 4 sèries de valors concordants. Es pren com a valor final la mitjana de les 4 sèries, i al dividir-lo per 20 s'obté el temps de vida de la gota a un potencial elèctric determinat.

Es repeteix el procés a diferents potencials en l'interval -2.0 V - 0.6 V.

b) Resultats i discussió

La Fig I-2 mostra algunes de les corbes electrocapil·lars obtingudes en presència de KNO_3 0.1 M i de diferents solucions de mta. No s'observen grans diferències entre elles, àdhuc.

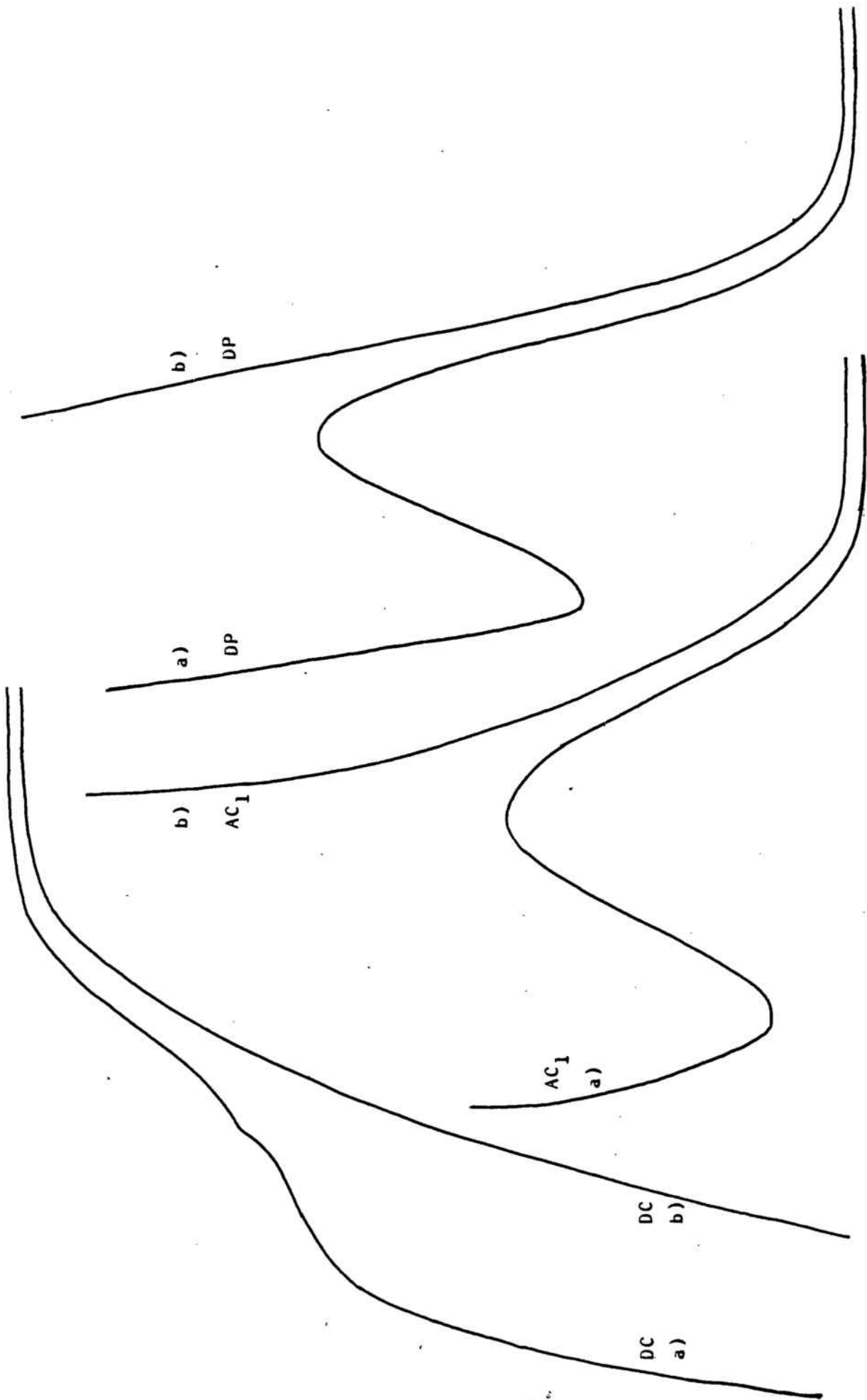


FIG. I-1: POLAROGRAFES DEL mta EN a) KNO_3 0.1 M I b) SOLUCIÓ AMORTIDORA DE HACO - NaAcO.

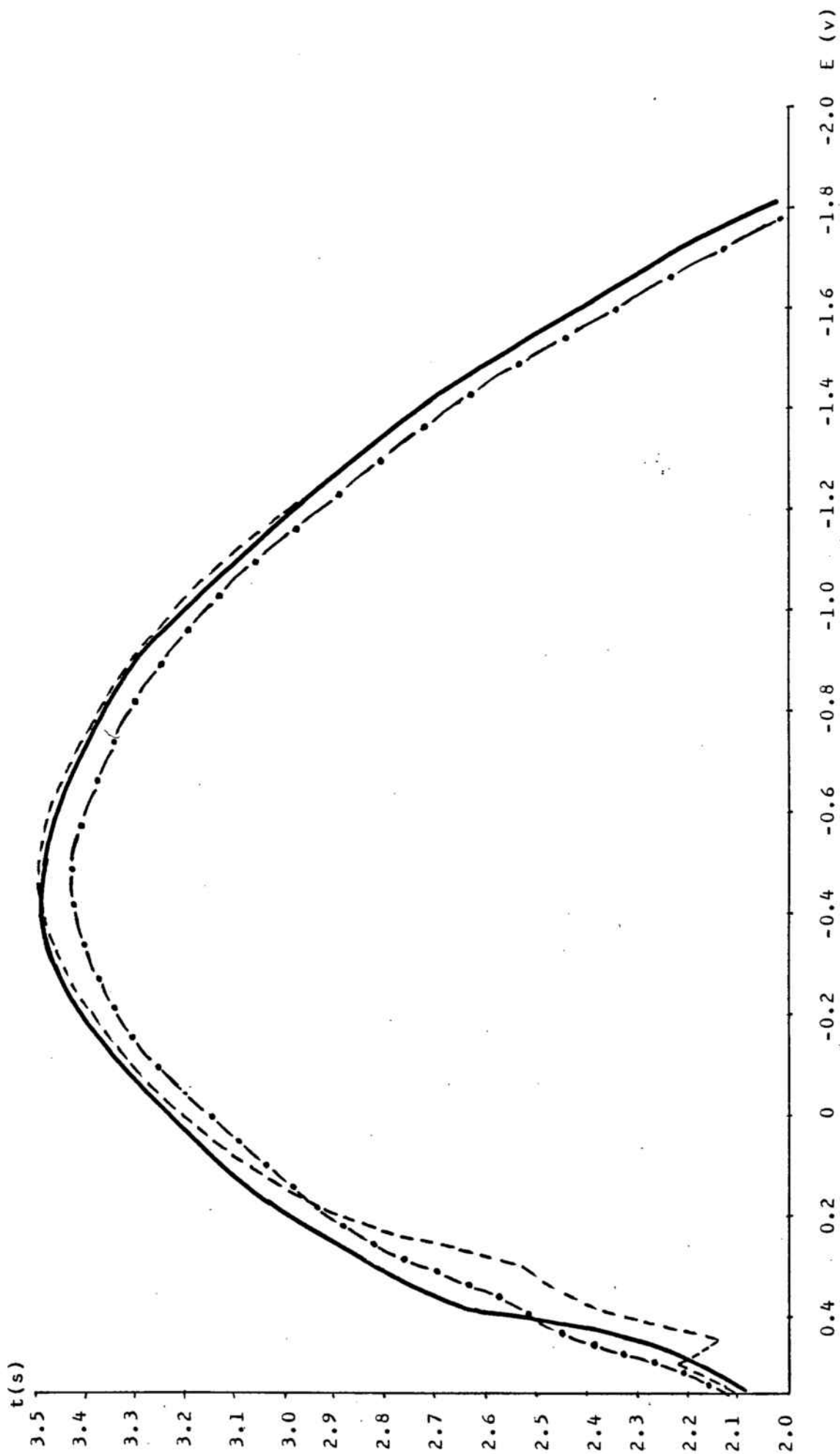


FIG. I-2 : CORBES ELECTROCAPILLAIRES DE L'ELECTRODE DE GOTES DE MERCURI.

a) — KNO_3 0.1 M pH=6.4 b) - - - - [mta] 6.3372 10^{-3} M pH=5.65 c) - . - . - . [mta] 9.6672 10^{-4} M pH=3.30

a concentracions de mta $6 \cdot 10^{-3}$ M, però es poden indicar algunes particularitats. Les parts de les corbes corresponents als potencials negatius són pràcticament idèntiques, encara que els màxims electrocapil·lars de les corbes del mta apareixen a potencials més negatius que els màxims corresponents a l'electròlit suport. On s'observen canvis més apreciables és a potencials superiors a 0.2 V, que són precisament els potencials als que tenen lloc els processos electroquímics estudiats aquí. A aquests potencials s'observa una disminució en els valors dels temps de goteig de les solucions de mta, la qual disminució és més apreciable com més gran és la concentració de mta. A concentracions molt elevades, com $6 \cdot 10^{-3}$ M en mta, s'observa un segon màxim, més petit, a potencials molt positius, fet molt freqüent en els casos en que es produeix un augment brusc de la intensitat de corrent com a conseqüència del trencament d'una capa adsorbida o dipositada damunt de l'elèctrode. No es pot fer, però, cap afirmació rotunda respecte al que passa en la zona de potencials superiors a 0.2 V, ja que hi ha procés electròdic, i per tant, pas de corrent. Sí que es pot afirmar, en canvi, que hi ha una adsorció, encara que petita, de mta sobre l'EGM.

I.4. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA CLÀSSICA (variant DC rapid)

1. Introducció

Com ja s'ha indicat en enunciar l'objectiu general de la Tesi, s'ha procedit a l'estudi sistemàtic de les ondes polarogràfiques anòdiques corresponents a la dissolució del mercuri

en presència de diversos tioèters que contenen grups carboxil. En aquest capítol es procedeix a aquest estudi referit a l'àcid metiltioacètic.

L'estudi és iniciat emprant la tècnica polarogràfica amb escombratge continu del potencial. La polarografia clàssica d'escombratge continu del potencial (polarografia DC) consisteix en l'aplicació d'un potencial elèctric, que va creixent linealment amb el temps, a l'elèctrode de gotes de mercuri, i en la mesura del corrent elèctric resultant al llarg de tota la vida de la gota de mercuri.

L'aparell emprat en aquest estudi permet aplicar aquesta tècnica en la forma clàssica i en les seves variants Tast i Rapid.

S'ha emprat la variant rapid (31,32;33,34), que consisteix en la integració dels valors de les intensitats de corrent, mesurades al llarg de tota la vida de la gota, excepte els primers 20 msec de la vida d'aquesta. Així s'obté un sol valor de la intensitat de corrent per cada gota.

Hi ha diverses raons per no mesurar el corrent en aquests primers moments. Les principals són:

- a) El creixement de l'àrea de la gota no és regular en aquests primers moments.
- b) El corrent capacitatiu, no desitjable, és màxim durant aquesta fase inicial de la gota.
- c) Aquest temps guanyat pot ésser utilitzat pels circuits electrònics per a avaluar el corrent integrat de la gota anterior.

2. Estudi de les variables comunes

2.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2.8 - 9, seguint la tècnica experimental ja esmentada (Apartat I.2.3)

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts, Fig I-3, mostren l'existència d'una sola onda a pH inferior al pK_a , i la de dues ondes a pH superior al pK_a .

En tots els casos les ondes són molt poc definides; en particular la segona, la qual apareix en el polarograma com una irregularitat cap el final de la primera, i representa un augment brusc de la intensitat de corrent. Aixó fa que la mesura de les intensitats de corrent i la dels potencials de semionda sigui difícil i imprecisa.

b) Influència del pH sobre els potencials de semionda ($E_{1/2}$)

Els potencials de semionda, $E_{1/2}$, de les dues ondes es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, com mostren la Fig I-4 i la Taula I-1, (on són especificades les concentracions i paràmetres instrumentals). Les dues corbes d' $E_{1/2}$ vs pH presenten un primer tram, fins a un pH al voltant de 3.75 la primera onda i de 5 la segona, on els $E_{1/2}$ disminueixen sensiblement en augmentar el pH (aproximadament 61 mV i 31 mV per unitat de pH per a la primera i per a la segona onda, respectivament). A pH superior a 3.75 i a 4.5 la disminució d' $E_{1/2}$ amb el pH és molt petita per la primera onda (1 mV per unitat de pH) i nul·la per la segona, respectivament.

c) Influència del pH sobre les intensitats de corrent

Les intensitats de corrent avaluades per al total de les dues ondes es mantenen pràcticament constants en tot l'interval del pH estudiat, excepte a pH molt bàsic, on s'observa un augment respecte a la resta de valors (Taula I-1). Les intensitats de corrent corresponents als replans individuals de les dues ondes també es mantenen constants amb el pH, dintre de la incertesa en llur mesura.

2.2 Influència de la concentració de mta. Rectes de calibratge i límit de detecció

S'ha variat la concentració de mta entre $6 \cdot 10^{-3}$ M i $1 \cdot 10^{-4}$ M. Aquest darrer valor és el límit de detecció aproximat del mta (o sigui, la concentració mínima de mta que dóna un polarograma diferenciable del de l'electròlit suport), a partir de l'estudi de les ondes anòdiques d'oxidació del mercuri mitjançant la polarografia de corrent continu, modalitat ràpida.

A concentracions inferiors, l'onda anòdica que s'obté és pràcticament indiferenciable de l'onda anòdica obtinguda en presència del KNO_3 0.1 M sol, sense àcid-tioèter.

L'estudi s'ha fet a pH constant, a diferents valors d'aquest, dins de l'interval 3.1 - 8.3.

La tècnica utilitzada ha estat l'esmentada en l'apartat I.2.3, a una velocitat d'escombratge de 1 mV s^{-1} i un temps de goteig de 1 s.

a) morfologia dels polarogrames

El comportament observat ha estat:

1- La presència d'una sola onda en tot l'interval de concentracions a pH inferior al pK_a del mta. Quan el pH és superior al pK_a però és encara àcid s'obté una sola onda a concentracions inferiors a $9 \cdot 10^{-4}$ M, mentre que a pH neutre i bàsic això s'observa a concentració inferior a $5 \cdot 10^{-4}$ M. El potencial de semionda d'aquesta única onda apareix sempre per damunt de 0.3 V.

2- La presència de dues ondes (la segona amb $E_{1/2}$ més positius que els de la primera onda), a concentracions superiors a les esmentades anteriorment per cada cas, encara que, a concentracions de mta superiors a $3 \cdot 10^{-3}$ M, la primera onda és considerablement més gran que la segona, la qual arriba a ésser negligible. Com més àcids són els pH més petites les concentracions, menys definides són les ondes obtingudes, i més difícil i imprecisa llur mesura.

b) Influència de la concentració sobre $E_{1/2}$

Els valors de $E_{1/2}$ de la primera onda, a concentracions superiors a $9 \cdot 10^{-4}$ M per pH àcids i a $5 \cdot 10^{-4}$ M per pH neutre i bàsics, disminueixen linealment en augmentar el $\text{Log}[\text{mta}]$, com mostren la Fig I-5 i la Taula I-2.

Amb els valors dels pendents de les rectes $E_{1/2}$ vs $\text{Log}[\text{mta}]$ es poden calcular els valors de les n que apareixen en les equacions de Nernst plantejades en cada cas.

En tots els casos estudiats aquest nombre ha resultat pròxim o igual a 2 (Taula I-2). A concentracions inferiors, els valors de $E_{1/2}$ es mantenen invariables amb la concentració, encara que cal senyalar la gran imprecisió en la seva mesura, especialment a pH àcids.

No s'ha trobat cap correlació simple entre els $E_{1/2}$ de la segona onda i la concentració de mta.

c) Influència de la concentració sobre les intensitats límit de les ondes

Anàlogament al que s'ha dit quan s'ha parlat de la morfologia dels polarogrames, la relació entre la intensitat i la concentració presenta dos tipus de comportament:

1- En la zona de concentracions baixes, on només apareix una onda, la intensitat límit varia linealment amb la concentració de mta (Taula I-3 i Fig I-6).

2- En la zona de concentracions més elevades, on apareixen dues ondes, la intensitat límit total de les dues ondes varia també linealment amb la concentració, però amb un valor del pendent que és aproximadament la meitat del valor del pendent observat en la zona de concentracions més petites (Taula I-3 i Fig I-6). Quan s'observa aquest canvi en el pendent de I_d vs [mta] és justament quan apareix la segona onda en forma de mur.

Les equacions de les rectes tabulades són les que corresponen a les rectes de calibratge del procediment quantitatiu de determinació de mta, dins l'interval de concentracions estudiat a les condicions experimentals que s'indiquen.

En principi, a qualsevol d'aquests grups de condicions experimentals es pot realitzar la determinació quantitativa de mta mitjançant la utilització de la recta de calibratge corresponent.

També són lineals, encara que amb coeficients de regressió més deficients, les relacions entre les intensitats límit

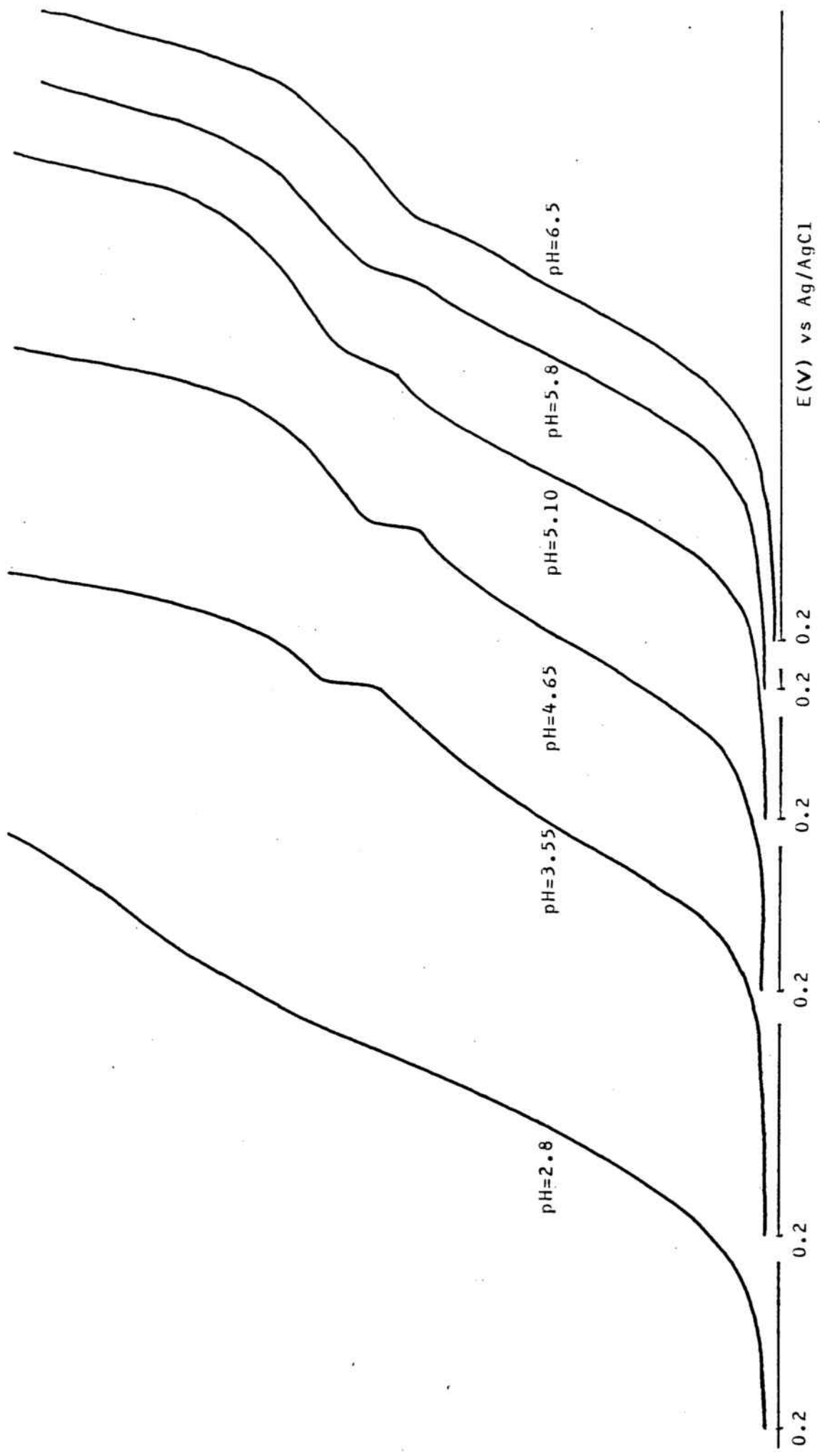


FIG. I-3 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS POLAROGRAFIES DC DEL mta.
 [mta] $9.6672 \cdot 10^{-4}$ M

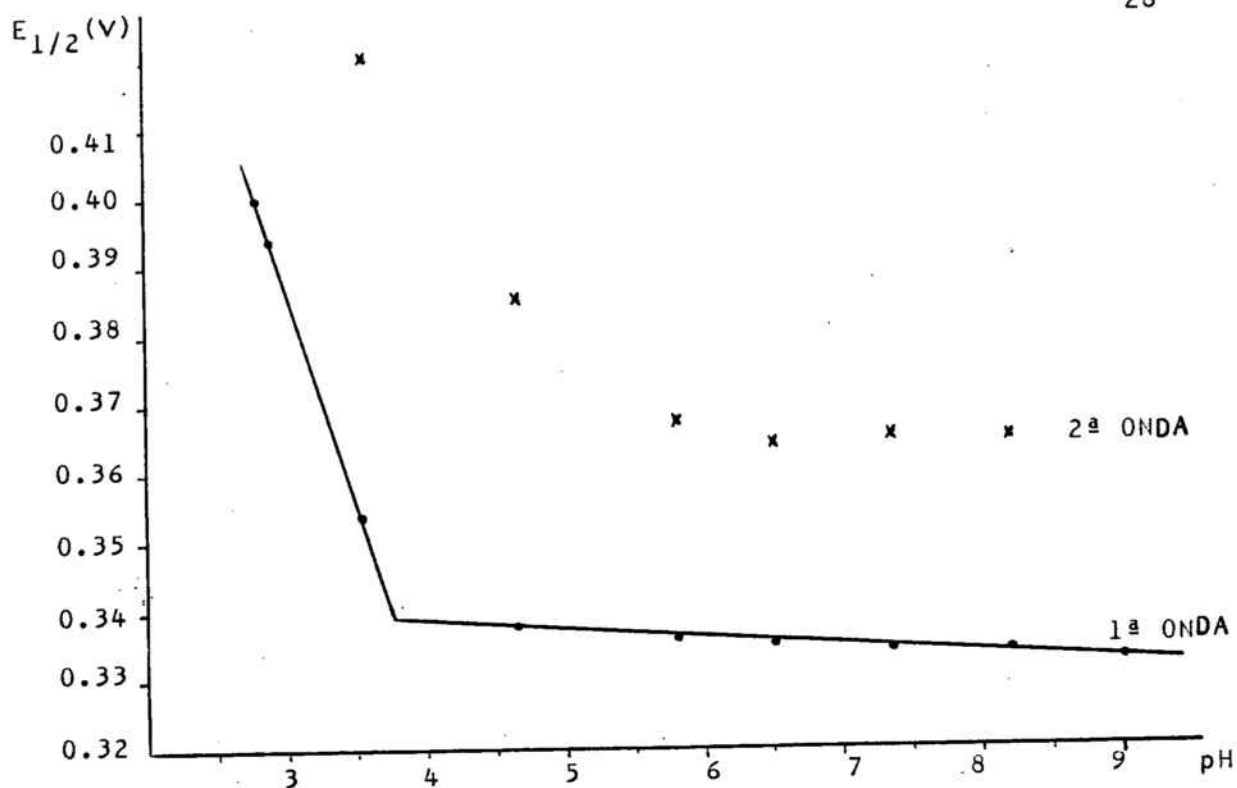


FIG. I-4 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS $E_{1/2}$.
mta $9.6672 \cdot 10^{-4} M$.

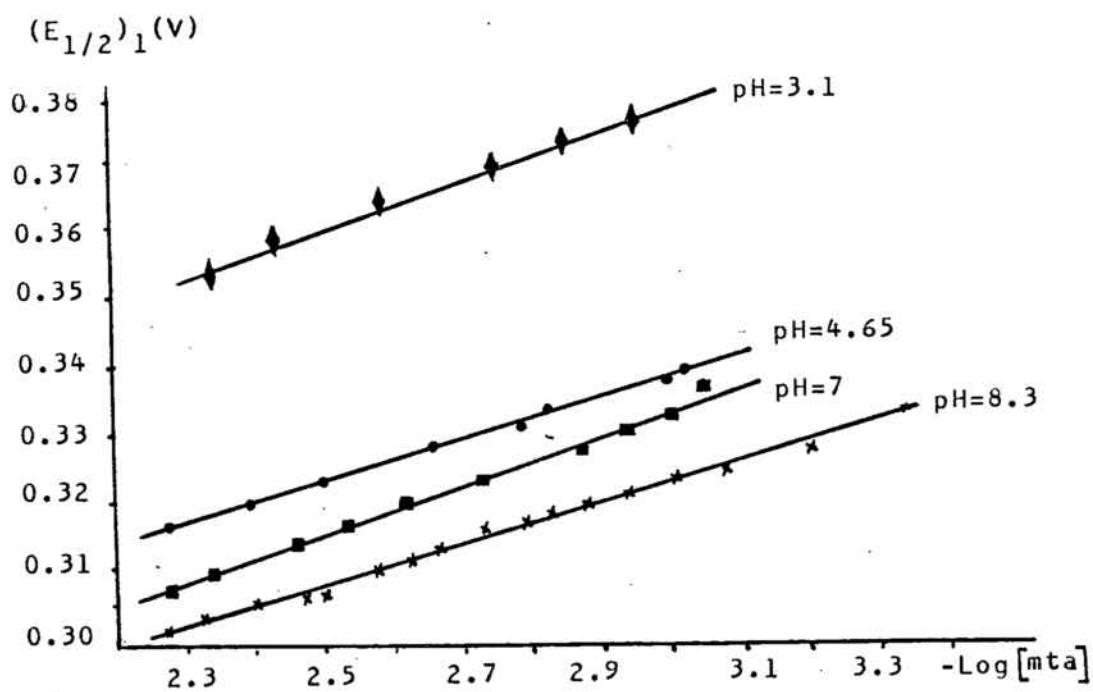


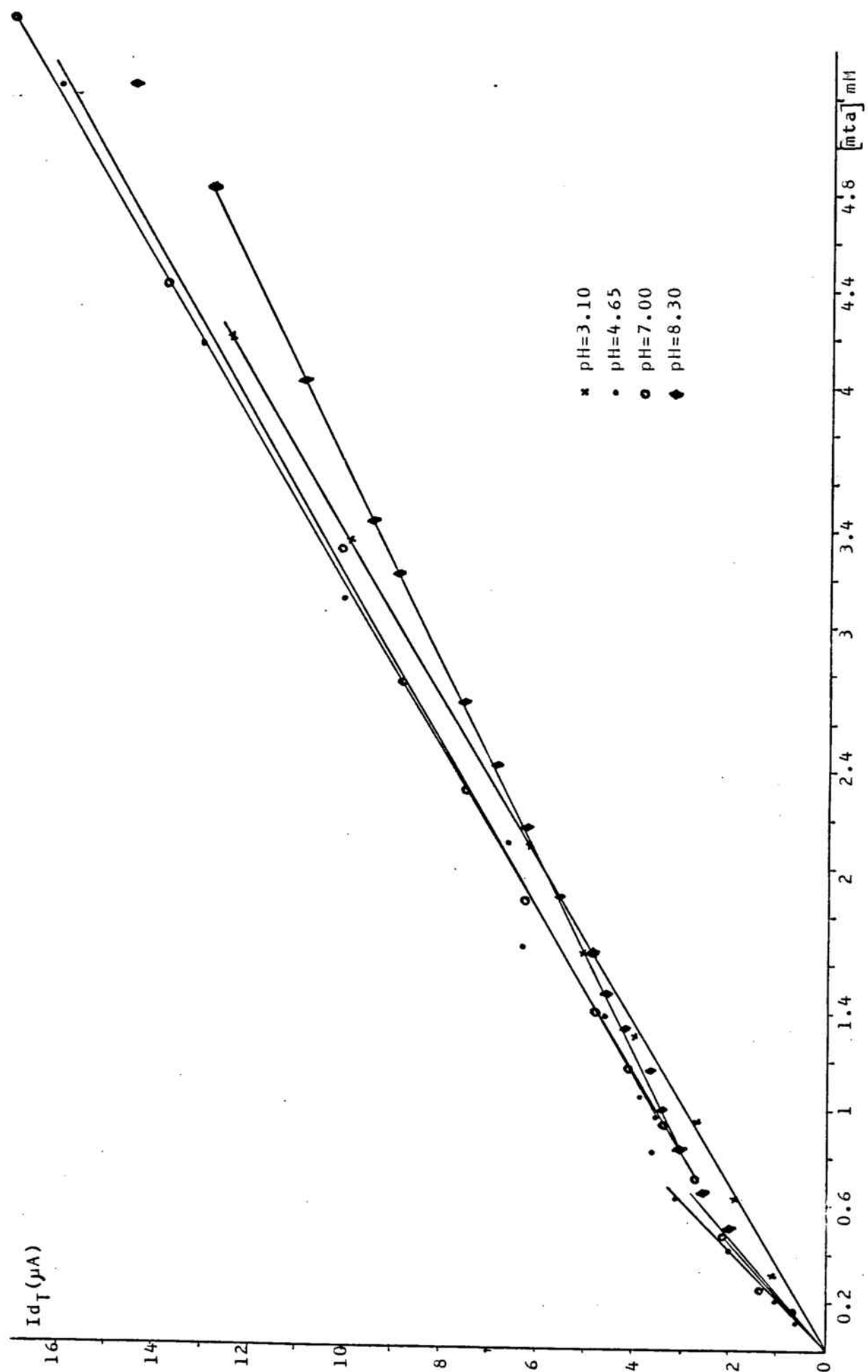
FIG. I-5 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE mta SOBRE ELS $(E_{1/2})_1$.

TAULA I-1 : VARIACIÓ AMB EL pH
 $m\text{ta } 9.6672 \cdot 10^{-4} \text{M}$

pH	$I_{d1} (\mu\text{A})$	$(E_{1/2})_1 \text{ (V)}$	$I_{d2} (\mu\text{A})$	$(E_{1/2})_2 \text{ (V)}$	$I_{dT} (\mu\text{A})$
2.80	3.28	0.400	-----	-----	3.28
2.90	3.28	0.394	-----	-----	3.28
3.55	2.64	0.354	0.72	0.421	3.36
4.65	2.64	0.338	0.67	0.386	3.31
5.80	2.50	0.336	0.79	0.368	3.29
6.50	2.50	0.335	0.79	0.365	3.29
7.35	2.50	0.334	0.80	0.366	3.30
8.20	2.32	0.334	0.99	0.366	3.31
9.00	4.28	0.333	-----	-----	4.28

TAULA I-2 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE $m\text{ta}$ SOBRE ELS $E_{1/2}$ DE LA PRIMERA ONDA.

pH	EQUACIÓ	r^2	n
3.10	$(E_{1/2})_1 = 0.283 - 0.0294 \log [m\text{ta}]$	0.9911	2.00
4.65	$(E_{1/2})_1 = 0.258 - 0.0255 \log [m\text{ta}]$	0.9993	2.27
7.00	$(E_{1/2})_1 = 0.240 - 0.0295 \log [m\text{ta}]$	0.9997	2.00
8.30	$(E_{1/2})_1 = 0.236 - 0.0291 \log [m\text{ta}]$	0.9970	2.03

FIG. I-6 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE I_{d_T} . RECTES DE CALIBRATGE.

TAULA I-3 : RECTES DE CALIBRATGE

pH	EQUACIÓ		r ²
Concentracions inferiors a 7 10 ⁻⁴ M			
4.65	Id ₁ = 8.1368 10 ⁻⁸	+ 4.8401 10 ⁻³ [mta]	0.9984
7.00	Id ₁ = 7.8511 10 ⁻⁸	+ 4.6965 10 ⁻³ [mta]	0.9870
8.30	Id ₁ = 2.9194 10 ⁻⁸	+ 4.2730 10 ⁻³ [mta]	0.9976
Concentracions superiors a 7 10 ⁻⁴ M.			
3.10 ^a	Id _T = 2.0722 10 ⁻⁹	+ 2.9870 10 ⁻³ [mta]	0.9995
4.65	Id _T = 7.9974 10 ⁻⁷	+ 2.9391 10 ⁻³ [mta]	0.9971
7.00	Id _T = 6.9484 10 ⁻⁷	+ 2.9499 10 ⁻³ [mta]	0.9994
8.30	Id _T = 9.3169 10 ⁻⁷	+ 2.5212 10 ⁻³ [mta]	0.9996
7.00	Id ₁ = -9.1529 10 ⁻⁷	+ 3.2343 10 ⁻³ [mta]	0.9602
8.30	Id ₁ = 3.3047 10 ⁻⁷	+ 2.0578 10 ⁻³ [mta]	0.9724
7.00	Id ₂ = 6.8772 10 ⁻⁷	+ 3.9774 10 ⁻⁴ [mta]	0.9602
8.30	Id ₂ = 5.3881 10 ⁻⁸	+ 1.0086 10 ⁻³ [mta]	0.9625

Tots els valors de Id venen donats en Amper.

a : Equació corresponent a tot l'interval de concentracions.

individuals de cada una de les ondes i la concentració (Taula I-3).

3. Influència dels paràmetres instrumentals

3.1 Temps de goteig

S'ha variat el temps de goteig de l'elèctrode de mercuri dins de l'interval 0.6 s - 6 s, en experiències realitzades emprant solucions de diferents concentracions de mta i diferents pH.

El temps de goteig no afecta als valors dels $E_{1/2}$ de les dues ondes.

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre les intensitats límit de l'onda principal, o de l'onda total, quan apareixen les dues ondes, i $t^{1/6}$ (Fig I-7 i Taula I-4), que és la relació corresponent a un procés controlat per difusió.

Aquests resultats demostren, sense cap dubte, que l'única onda obtinguda a concentracions petites i l'onda total obtinguda a concentracions elevades, són corresponents a un procés controlat per difusió.

No s'ha observat cap dependència senzilla entre les intensitats límit de la segona onda i el temps de goteig.

3.2 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm. Cal advertir que aquest paràmetre no afecta el temps de goteig que ve prefixat pel martell, però en canvi afecta el flux de mercuri o sigui la massa de mercuri de cada gota. S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre

les intensitats de difusió de l'onda total i l'arrel quadrada de l'alçada de la columna de mercuri (Fig I-8), que és la corresponent a un procés regit per la difusió del mta cap a l'elèctrode.

Per a la segona onda, la influència de l'alçada de la columna de Hg sobre la intensitat de corrent no ve donada per cap relació senzilla.

TAULA I-4 : RELACIÓ ENTRE I_d I EL TEMPS DE GOTEIG.

	[mta]	pH	EQUACIÓ	r^2
1ª ONDA	$6.8959 \cdot 10^{-4} M$	7.00	$\text{Log } I_{d1} = -6.1415 + 0.1676 \text{ Log } t$	0.9984
	$8.0045 \cdot 10^{-4} M$	4.65	$\text{Log } I_{d1} = -5.4159 + 0.2051 \text{ Log } t$	0.9324
ONDA TOTAL	$2.2986 \cdot 10^{-3} M$	7.00	$\text{Log } I_{dT} = -5.5900 + 0.1666 \text{ Log } t$	0.9983
	$5.2474 \cdot 10^{-3} M$	8.30	$\text{Log } I_{dT} = -4.7896 + 0.1644 \text{ Log } t$	0.9635

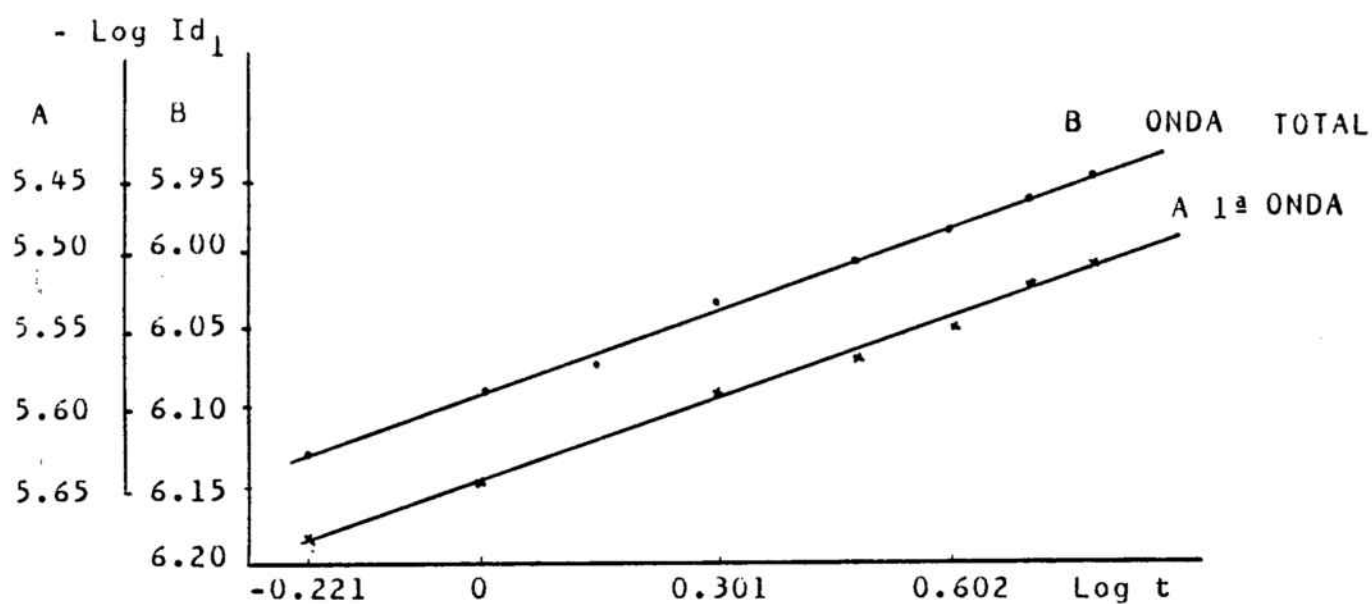


FIG. I-7 : DEPENDÈNCIA DE I_d RESPECTE AL TEMPS DE GOTEIG.

A. MTA $6.8959 \cdot 10^{-4}$ M pH=7

B. MTA $2.2986 \cdot 10^{-3}$ M pH=7

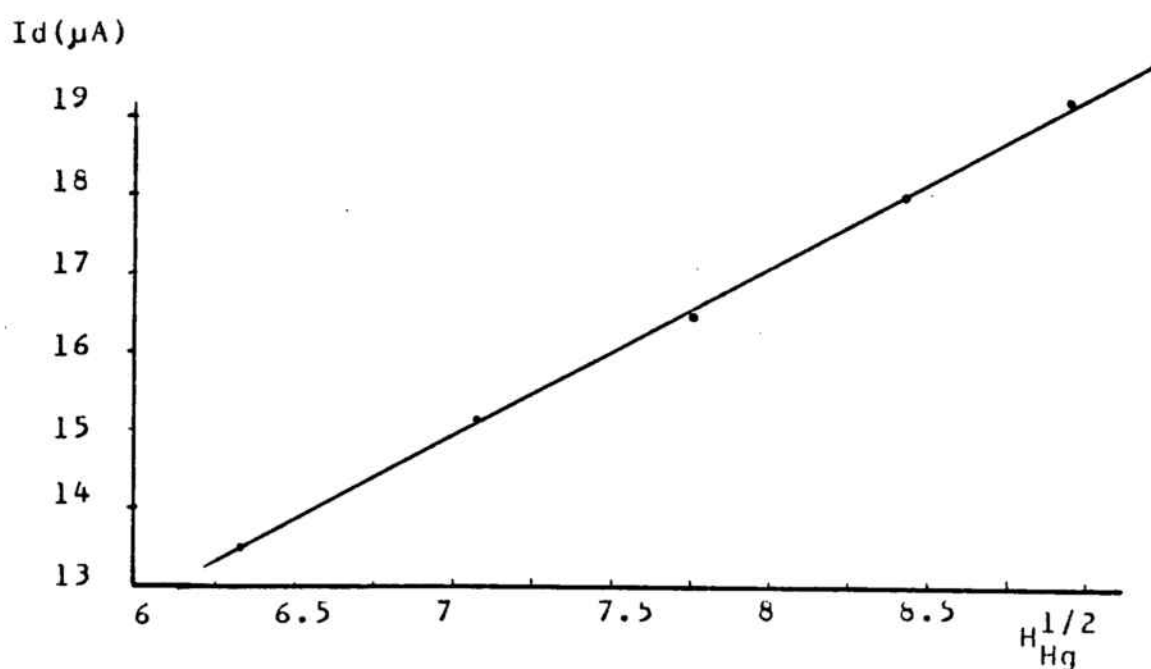


FIG. I-8 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI SOBRE I_d .

MTA $4.6539 \cdot 10^{-3}$ M

I.5. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA D'IMPULSOS DIFERENCIAL

1. Introducció

En la dècada dels 50, Barker i Jenkins (35) publicaren el primer estudi sobre l'anomenada polarografia d'onda quadrada, que tingué una aplicació molt limitada, encara que recentment Sturrock i Carter (36) i Christie i col.(37,38) han reexaminat la seva utilitat. Fou, però, la base a partir de la qual Barker i Gardner (39,40), en els anys 60, desenvoluparen i posaren a punt l'anomenada polarografia d'impulsos. Els mateixos autors senyalaren l'existència de dues variants d'aquesta nova tècnica: la normal (NP) i la diferencial (DP).

En la polarografia d'impulsos diferencial, s'aplica una rampa contínua de potencial (aprox. 1 mV s^{-1}) a l'elèctrode. Superposta a aquesta rampa s'apliquen els impulsos (positius o negatius) de durada i freqüència constants i d'amplitud regulable (depenent de l'instrument). Tots els impulsos estan definits de manera que actuen en un cert temps de la vida de cada gota. Inmediatament després d'acabar l'impuls, la gota de mercuri cau mitjançant l'ajuda d'un martell, i es torna a generar un altre gota, per a la qual existeix un altre impuls que comença en el mateix instant del creixement de la gota en que començà l'impuls en la gota de mercuri anterior, i així successivament. El corrent registrat és la diferència entre el corrent que existeix en un temps t_1 (temps transcorregut des de l'inici de la gota de mercuri fins a l'instant abans

d'aplicar l'impuls), i el corrent que existeix en un temps t_2 , que equival a la durada de l'impuls, i que compta des de la primera mesura, i per tant cau dins de l'aplicació de l'impuls. En resum, la diferència entre els dos corrents a t_1 i a t_2 és el corrent registrat, i aquesta diferència s'efectua per a cada gota de mercuri, ja que hi ha un impuls per a cada gota.

Les primeres equacions teòriques foren deduides per Barker i col. (41,42,43), a partir de les equacions de la polarografia d'ona quadrada. Brinkman i Los (44) publicaren el primer estudi sobre les equacions que regeixen el corrent de difusió en la polarografia d'impulsos, i arribaren a una primera solució, seguint el mètode de Von Stackelberg (45), que considera el cas de l'elèctrode pla; a continuació varen resoldre el problema suposant un elèctrode esfèric, seguint el mètode de Lingane i Loveridge (46), i en tercer lloc donaren la solució exacta del problema, seguint el mètode de Koutecký de paràmetres dimensionals (47).

Treballs posteriors de Brinkman i Los (48,49) tractaren el problema dels corrents cinètics i catalítics. Posteriorment Galvez i Serna (50,51,52) i Loeleveld i col. (53) deduiren equacions més generals per aquests mateixos tipus de corrents. A partir de les primeres equacions generals, Christie i col. (54) deduiren el valor del coeficient α i de k^0 per a un procés reversible. Oldham i col. (55) determinaren els paràmetres cinètics per les electroreduccions totalment irreversibles. Oldham (56) considerà l'efecte del sentit de l'escombratge en la polarografia

impulsional, per tal de deduir la reversibilitat del procés, i proposà criteris de caracterització de la reversibilitat d'un procés mitjançant la polarografia DP (57).

Dillard i col. (58,59) utilitzaren mètodes de simulació digital per a evaluar la resposta de corrent de la polarografia DP. Ruzic (60), suposant el cas de l'elèctrode estacionari pla, donà un tractament separat als components DC (abans d'aplicar l'impuls) i impulsional. Aquest mètode però, dóna una solució aproximada, ja que no tracta rigorosament la dependència amb el temps. Un tractament rigorós fou realitzat per Aoki i col. pel cas de l'elèctrode estacionari pla (61) i pel cas de l'elèctrode pla en creixement (62). Birke (63) donà un tractament rigorós pel procés de transferència electrònica reversible, considerant els efectes del creixement de la gota i de la seva esfericitat. Aquest tractament fou extès als casos de les transferències quasi-reversibles i irreversibles, encara que Aoki i col. (62) indicaren l'existència d'una hipòtesi errònia en el tractament d'aquests dos casos no reversibles. Birke (64), en un treball del que es parlarà amb detall en un altre apartat, reconegué l'existència d'aquest error. Paral·lelament als treballs de Aoki i col., Matsuda (65) realitzà també un tractament rigorós pel cas de l'elèctrode pla en creixement.

Malgrat tots aquests treballs, la polarografia DP no ha assolit encara un desenvolupament teòric comparable al de la polarografia clàssica (DC), degut a que la tècnica és molt més complexa i les seves respostes estan sotmeses a multitud de factors que depenen dels paràmetres instrumentals.

La principal dificultat resideix en que l'aplicació dels impulsos de voltatge durant la vida de cada gota introdueix elements de discontinuïtat en les equacions fonamentals de difusió que requereixen els processos polarogràfics (62), equacions que es dedueixen de funcions contínues. Tot això fa que en molts casos (63,64) sigui imprescindible un tractament empíric per a completar els tractaments teòrics matemàtics existents, especialment quan el procés electròdic ve complicat per fenòmens cinètics o d'adsorció.

2. Estudi de les variables comunes

2.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH sobre el comportament polarogràfic del mta dins de l'interval 2 - 11, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts, Fig I-9, mostren l'existència d'un sol pic, clarament definit, en tot l'interval de pH. En medis molt àcids i molt bàsics s'observa, a més, una prominència posterior al pic, que en alguns casos arriba a prendre la forma d'un segon pic petit, estret, i asimètric.

b) Influència del pH sobre els potencials de pic (E_p)

Els valors d' E_p del pic principal es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, com mostren la Fig I-10 i la Taula I-5, per a diverses amplituds i signes dels impulsos aplicats, anàlogament al que s'observa en l'estudi mitjançant polarografia DC.

Respecte al segon pic només es pot afirmar que els valors

de $(Ep)_2$ són menys positius a pH bàsic que a pH àcid (Taula I-6).

c) Influència del pH sobre les intensitats de pic (Ip)

Els valors d' Ip del pic principal, $(Ip)_1$, es mantenen constants dins de l'interval de pH 5 - 9, i són sensiblement inferiors a pHs més bàsics, com mostren la Fig I-11 i la Taula I-7.

Els valors de $(Ip)_2$ obtinguts a pH àcid són sensiblement superiors als obtinguts a pH bàsic, Taula I-8, i tots ells són molt inferiors als valors de $(Ip)_1$.

d) Influència del pH sobre les amplades del pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Els valors de $W_{1/2}$ del pic principal es mantenen pràcticament constants a pHs superiors a 4, i són sensiblement més petits a pHs inferiors a 4, com mostra la Taula I-9. En aquests medis més àcids els pics estan poc desenvolupats encara, i no són tant definits i ben acabats com ho són a pHs superiors. Els valors de $W_{1/2}$ del segon pic obtinguts a pHs àcids són lleugerament superiors als obtinguts a pHs bàsics, com mostra la Taula I-10. En tots els casos, aquests valors són molt inferiors als observats pel pic principal.

2.2 Influència de la concentració de l'àcid S-metiltioacètic.

Rectes de calibratge i límit de detecció

S'ha variat la concentració de mta entre $1.7 \cdot 10^{-3}$ M i $1 \cdot 10^{-4}$ M. El límit de detecció aproximat del mta (o sigui, la concentració mínima de mta que dóna un polarograma diferenciable del de

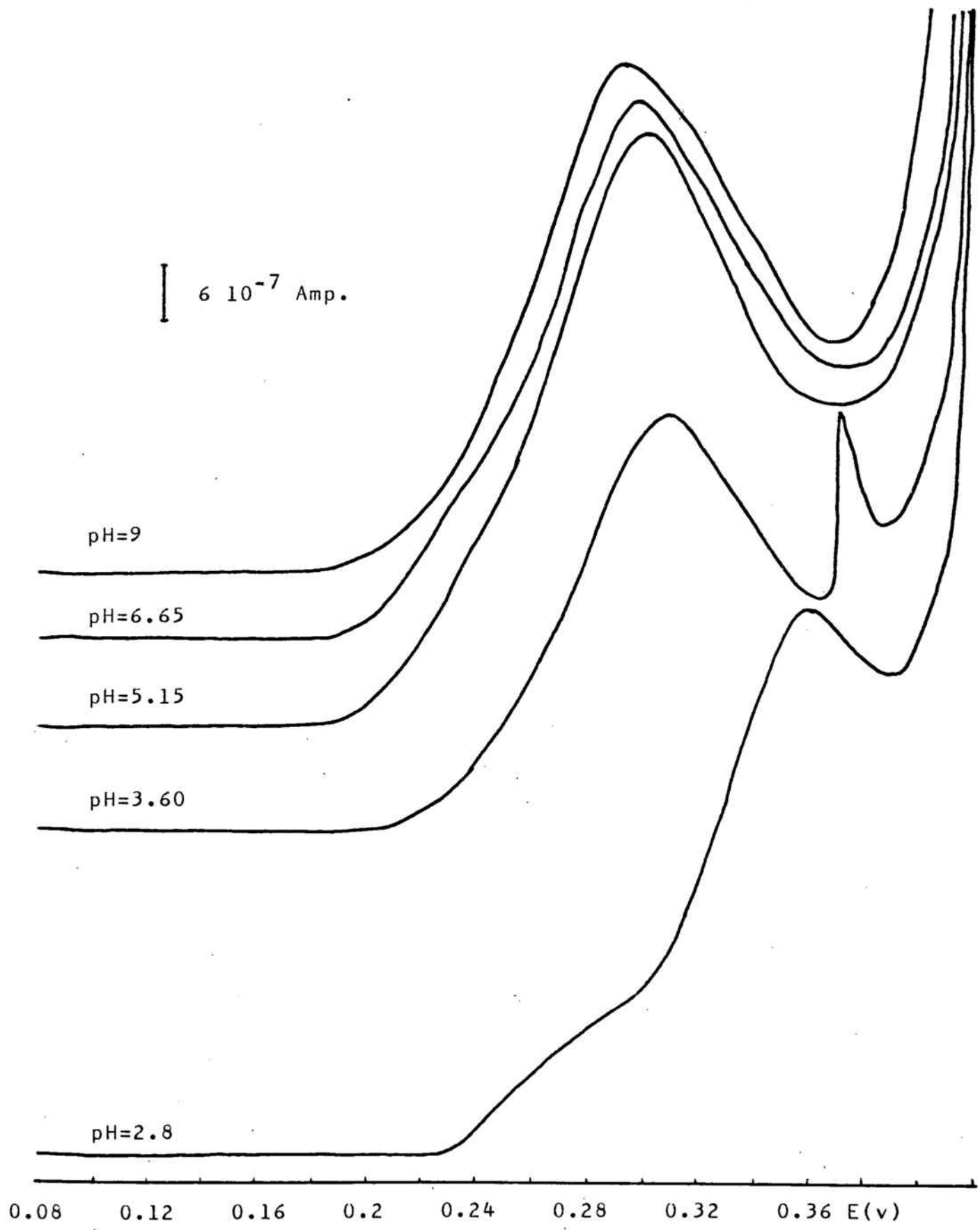


FIG I-9 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS POLAROGAMES DP DEL mta.
mta $1.4624 \cdot 10^{-3} M$ $\Delta E = 40$ mV

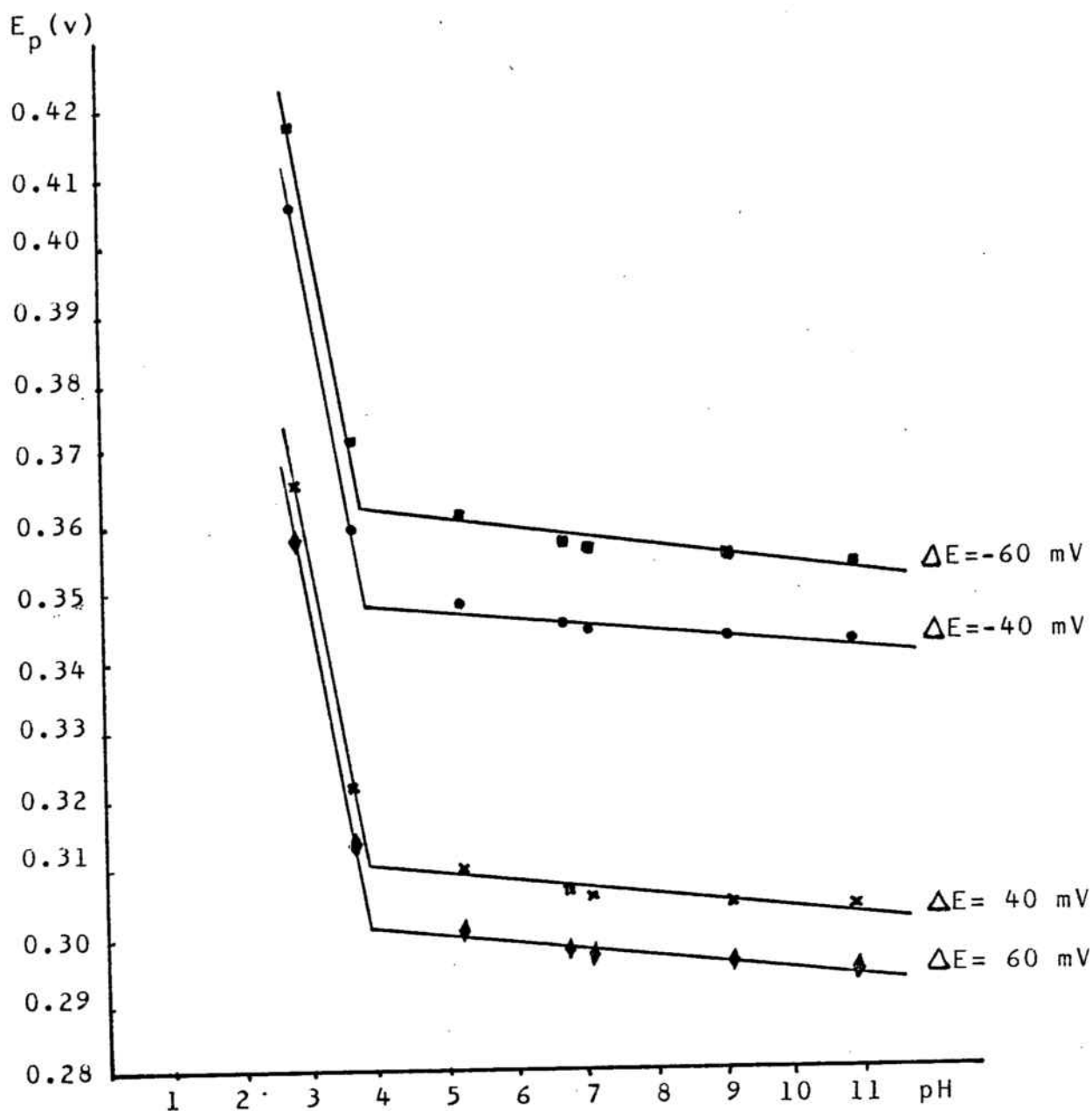


FIG. I-10 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS POTENCIALS DE PIC.
 mta $1.6079 \cdot 10^{-3} M$

A pH inferior a 4 s'observen els següents valors dels pendents de E_p vs pH :

$\Delta E = -60$ mV	Pendent = 57.5 mV/pH
$\Delta E = -40$ mV	Pendent = 58.7 mV/pH
$\Delta E = 40$ mV	Pendent = 55.0 mV/pH
$\Delta E = 60$ mV	Pendent = 55.0 mV/pH

TAULA I-5 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE E_{p1} EN DIFERENTS CONDICIONS.

pH	E_p^a (v)	E_p^b (v)	E_p^c (v)	E_p^d (v)
$9.6672 \cdot 10^{-4} M$				
2.80	0.424	0.411	0.372	0.365
3.60	0.378	0.365	0.327	0.320
5.15	0.367	0.354	0.315	0.307
6.65	0.364	0.352	0.313	0.305
7.00	0.363	0.351	0.312	0.305
9.00	0.362	0.350	0.311	0.303
10.80	0.361	0.349	0.310	0.302
$1.3077 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	0.420	0.407	0.367	0.359
3.60	0.374	0.361	0.324	0.316
5.15	0.363	0.350	0.312	0.304
6.65	0.360	0.348	0.309	0.302
7.00	0.359	0.347	0.308	0.301
9.00	0.358	0.346	0.307	0.300
10.80	0.357	0.345	0.306	0.299
$1.4624 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	0.418	0.406	0.366	0.358
3.60	0.372	0.359	0.321	0.314
5.15	0.361	0.348	0.310	0.302
6.65	0.358	0.346	0.307	0.300
7.00	0.357	0.345	0.306	0.299
9.00	0.356	0.344	0.305	0.298
10.80	0.355	0.343	0.304	0.297
$1.6079 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	0.417	0.405	0.365	0.357
3.60	0.371	0.358	0.321	0.313
5.15	0.360	0.347	0.309	0.300
6.65	0.356	0.344	0.306	0.297
7.00	0.355	0.343	0.305	0.296
9.00	0.354	0.342	0.304	0.295
10.80	0.353	0.341	0.303	0.294

a: $\Delta E = -60$ mV; b: $\Delta E = -40$ mV; c: $\Delta E = 40$ mV; d: $\Delta E = 60$ mV

TAULA I-6 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE E_{p_2} EN DIFERENTS CONDICIONS.

pH	E_p^a (v)	E_p^b (v)	E_p^c (v)	E_p^d (v)
$9.6672 \cdot 10^{-4} M$				
3.60	0.426	-----	0.412	0.393
9.00	0.382	0.400	0.340	0.322
$1.1428 \cdot 10^{-3} M$				
3.60	0.427	-----	0.413	0.395
9.00	0.382	0.400	0.341	0.323
$1.6079 \cdot 10^{-3} M$				
3.60	0.431	-----	0.417	0.400
9.00	0.384	0.402	0.344	0.326

TAULA I-8 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE I_{p_2} EN DIFERENTS CONDICIONS.

pH	I_p^a (μA)	I_p^b (μA)	I_p^c (μA)	I_p^d (μA)
$9.6672 \cdot 10^{-4} M$				
3.60	1.86	----	1.50	1.44
9.00	0.66	0.48	1.02	1.17
$1.1428 \cdot 10^{-3} M$				
3.60	1.80	----	1.56	1.44
9.00	0.51	0.42	0.87	1.14
$1.6079 \cdot 10^{-3} M$				
3.60	1.74	----	1.56	1.32
9.00	0.30	0.24	0.72	0.84

a: $\Delta E = -40$ mV b: $\Delta E = -60$ mV c: $\Delta E = 40$ mV d: $\Delta E = 60$ mV

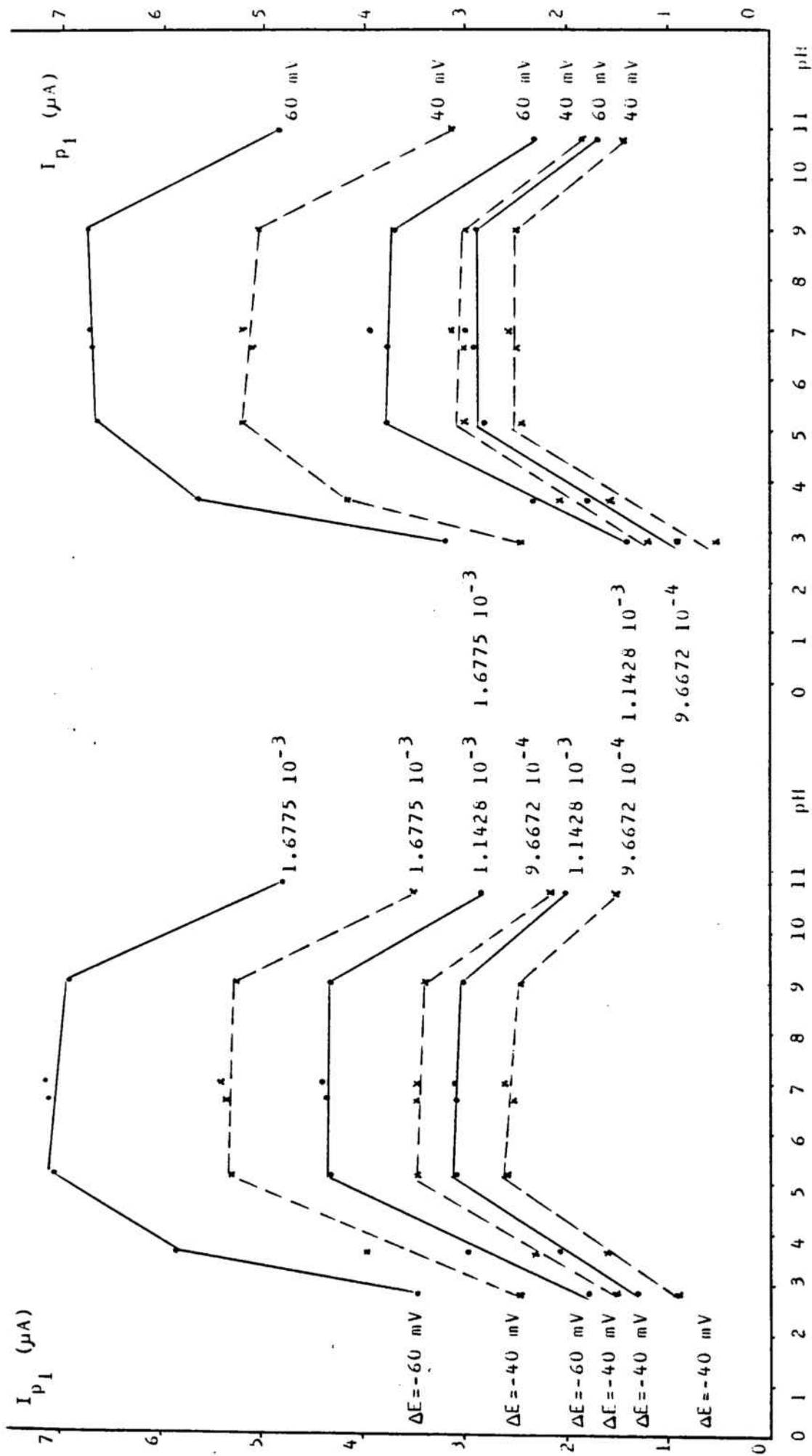


FIG. I-11 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE LES INTENSITATS DE CORRENT DEL PIC PRINCIPAL.

TAULA I-7 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE I_{p1} EN DIFERENTS CONDICIONS.

pH	I_p^a (μA)	I_p^b (μA)	I_p^c (μA)	I_p^d (μA)
$1.1428 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	1.29	1.78	1.20	1.41
3.60	2.07	2.94	2.04	2.33
5.15	3.08	4.31	2.99	3.78
6.65	3.06	4.38	3.00	3.75
7.00	3.10	4.41	3.15	3.95
9.00	3.00	4.36	3.00	3.69
10.80	2.00	2.82	1.84	2.32
$1.6775 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	2.46	3.45	2.46	3.20
3.60	3.94	5.85	4.18	5.67
5.15	5.32	7.05	5.19	6.64
6.65	5.38	7.10	5.10	6.72
7.00	5.40	7.17	5.19	6.72
9.00	5.25	6.88	5.05	6.76
10.80	3.48	4.80	3.14	4.86
$9.6672 \cdot 10^{-4} M$				
2.80	0.90	1.50	0.78	0.90
3.60	1.62	2.31	1.59	1.80
5.15	2.58	3.48	2.43	2.81
6.65	2.49	3.48	2.51	2.94
7.00	2.60	3.48	2.58	3.00
9.00	2.46	3.40	2.52	2.90
10.80	1.52	2.16	1.44	1.70

a: $\Delta E = -40$ mV b: $\Delta E = -60$ mV c: $\Delta E = 40$ mV d: $\Delta E = 60$ mV

TAULA I-9: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS VALORS DE $W_{1/2}$ DEL PIC PRINCIPAL.

pH	$W_{1/2}^a$ (mV)	$W_{1/2}^b$ (mV)	$W_{1/2}^c$ (mV)	$W_{1/2}^d$ (mV)
$9.6672 \cdot 10^{-4} M$				
2.80	35	--	32	--
3.60	67	80	63	67
5.15	90	90	72	75
6.65	78	85	78	83
7.00	77	85	75	83
9.00	84	91	84	78
10.80	72	79	63	67
$1.1428 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	43	--	41	--
3.60	70	81	63	68
5.15	77	83	73	79
6.65	76	81	73	79
7.00	77	83	75	80
9.00	84	91	84	80
10.80	77	85	65	68
$1.4624 \cdot 10^{-3} M$				
2.80	52	38	52	38
3.60	71	81	65	67
5.15	73	81	71	79
6.65	76	81	72	79
7.00	76	82	72	79
9.00	84	90	84	82
10.80	74	79	71	72

l'electròlit suport) quan s'utilitza la tècnica de la polarografia d'impulsos diferencial per a l'estudi de les ondes anòdiques d'oxidació del mercuri, és de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$ M, aproximadament el mateix que s'ha trobat mitjançant la polarografia DC ràpida.

En aquest aspecte, i per aquest cas concret, la polarografia DP no representa cap millora respecte a la polarografia DC. Però on sí s'aprecia una millora considerable és a les concentracions lleugerament superiors al límit de detecció. Aquestes concentracions donen, mitjançant polarografia DC, unes ondes anòdiques molt poc definides i difícils de mesurar, mentre que, mitjançant polarografia DP, s'obtenen uns pics anòdics que, per poc desenvolupats i definits que siguin, sempre són més fàcils de mesurar amb precisió. Obviament, en augmentar la concentració de mta els polarogrames mostren l'existència de pics cada cop més definits (Fig I-12).

L'estudi s'ha fet a 8 valors diferents del pH, dins de l'interval 2 - 11, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3, i el límit de detecció obtingut és aproximadament el mateix en tots els casos.

a) Influència de la concentració sobre els potencials de pic (E_p)

Els valors de E_p del pic principal (E_{p_1}) disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració, com mostra la Taula I-11, on venen donades les equacions de les rectes E_{p_1} vs $\text{Log}[mta]$ obtingudes a diferents condicions de pH, magnitud i signe de l'impuls aplicat.

TAULA I-10 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE $(W_{1/2})_2$.

pH	$W_{1/2}^a$ (mV)	$W_{1/2}^b$ (mV)	$W_{1/2}^c$ (mV)	$W_{1/2}^d$ (mV)
$9.6672 \cdot 10^{-4} M$				
3.60	10	--	11	10
9.00	10	8	8	8
$1.1428 \cdot 10^{-3} M$				
3.60	10	--	10	10
9.00	8	8	8	8
$1.4624 \cdot 10^{-3} M$				
3.60	12	--	9	11
9.00	9	8	6	10

TAULA I-12 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA SOBRE Ep_2 .

pH	ΔE (mV)	EQUACIÓ	r^2
3.60	-40	$Ep_2 = 0.477 - 0.0169 \text{ Log [MTA]}$	0.9471
	40	$Ep_2 = 0.453 - 0.0135 \text{ Log [MTA]}$	0.9168
	60	$Ep_2 = 0.439 - 0.0149 \text{ Log [MTA]}$	0.8730
9.00	-40	$Ep_2 = 0.430 - 0.0164 \text{ Log [MTA]}$	0.7673
	-60	$Ep_2 = 0.458 - 0.0196 \text{ Log [MTA]}$	0.7736
	40	$Ep_2 = 0.413 - 0.0247 \text{ Log [MTA]}$	0.9137
	60	$Ep_2 = 0.409 - 0.0293 \text{ Log [MTA]}$	0.8464

Amb els valors dels pendents de les rectes d' E_{p_1} vs $\log [mta]$ es poden calcular els nombres d'electrons intercanviats teòricament en el procés electròdic. En tots els casos aquest nombre ha resultat pròxim o igual a 2, com també indica la Taula I-11.

S'ha comprovat que els valors d' E_p del segon pic (E_{p_2}) augmenten amb el logaritme de la concentració de mta de forma no sempre lineal, com mostren les equacions d' E_{p_2} vs $\log [mta]$ de la Taula I-12, obtingudes en aplicar a les dades experimentals l'ajust a l'equació d'una recta mitjançant mínims quadrats.

b) Influència de la concentració sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors d' I_p del pic principal (I_{p_1}) augmenten linealment amb la concentració, com mostra la Taula I-13 per experiències realitzades emprant diferents condicions de pH, magnitud i signe de l'impuls aplicat. Les equacions de les rectes tabulades són les que corresponen a les rectes de calibratge del procediment quantitatiu de determinació de mta, dins de l'interval de concentracions estudiat a les condicions experimentals que s'indiquen. En principi, a qualsevol d'aquests grups de condicions experimentals es pot realitzar la determinació quantitativa de mta mitjançant la utilització de la recta de calibratge corresponent.

En els casos en que apareix un segon pic, les seves intensitats de pic (I_{p_2}) es comporten de forma molt diferent entre elles i respecte al pic principal. Així, per exemple, a pH 3.95 els valors de I_{p_2} es mantenen constants, mentre que a

- 1. KNO_3 0.1 M
- 2. $1.2426 \cdot 10^{-4}$ M MTA
- 3. 5.7612
- 4. 6.7900
- 5. 7.7827
- 6. 8.7412
- 7. 9.6672
- 8. $1.0562 \cdot 10^{-3}$ M
- 9. 1.1428
- 10. 1.2265

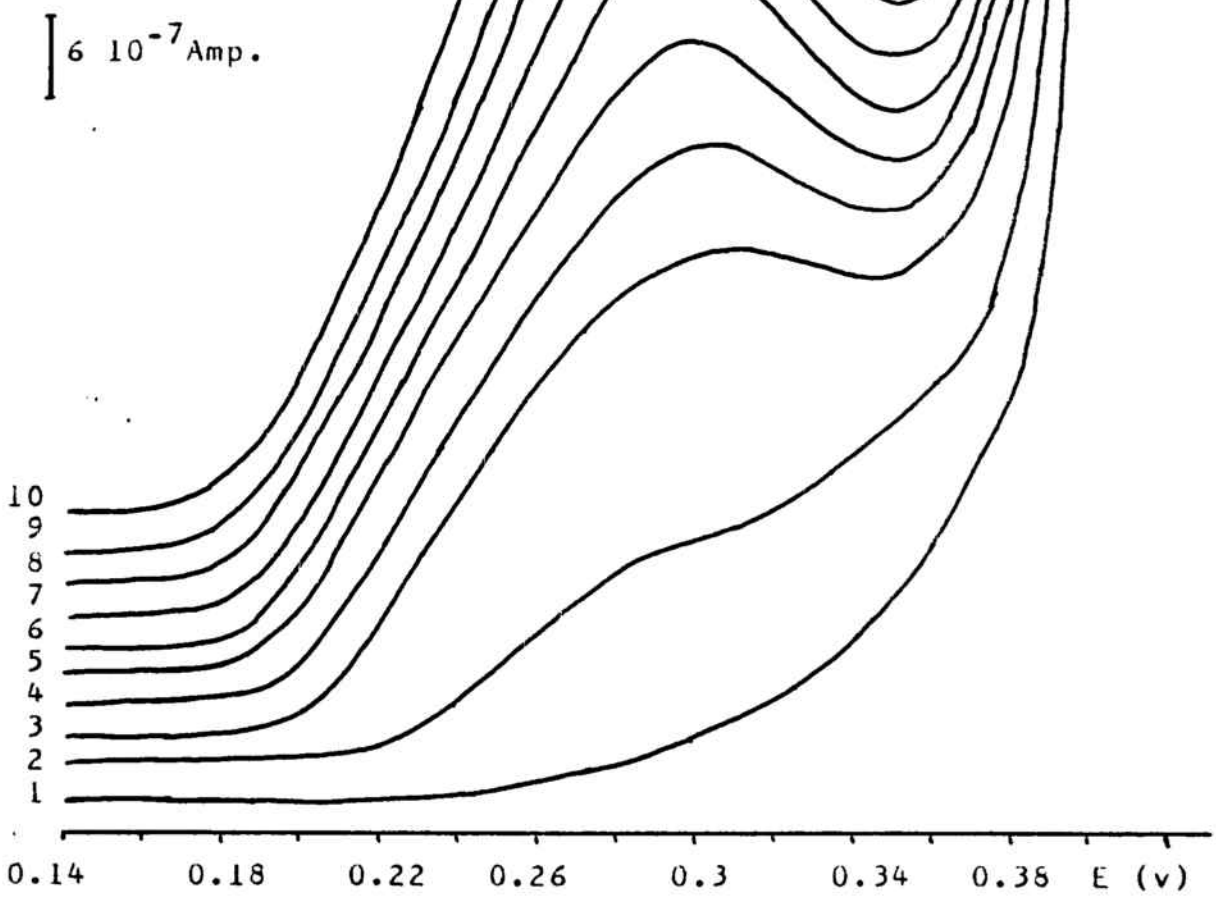


FIG. I-12 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA SOBRE ELS SEUS POLAROGRAFIES DP.

$t=1$ s $v=2$ mVs⁻¹ $\Delta E=60$ mV pH=6.65

TAULA I-11 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA SOBRE E_{p1} .

pH	ΔE (mV)	EQUACIÓ	r^2	n
2.80	-40	$E_{p1} = 0.316 - 0.0281 \text{ Log [MTA]}$	0.9930	2.09
	-60	$E_{p1} = 0.317 - 0.0319 \text{ Log [MTA]}$	0.9764	1.84
	40	$E_{p1} = 0.261 - 0.0333 \text{ Log [MTA]}$	0.9833	1.77
	60	$E_{p1} = 0.257 - 0.0319 \text{ Log [MTA]}$	0.9764	1.84
3.60	-40	$E_{p1} = 0.267 - 0.0288 \text{ Log [MTA]}$	0.9968	2.04
	-60	$E_{p1} = 0.279 - 0.0293 \text{ Log [MTA]}$	0.9929	2.01
	40	$E_{p1} = 0.231 - 0.0283 \text{ Log [MTA]}$	0.9956	2.08
	60	$E_{p1} = 0.221 - 0.0291 \text{ Log [MTA]}$	0.9978	2.03
5.15	-40	$E_{p1} = 0.252 - 0.0303 \text{ Log [MTA]}$	0.9951	1.95
	-60	$E_{p1} = 0.269 - 0.0286 \text{ Log [MTA]}$	0.9936	2.06
	40	$E_{p1} = 0.220 - 0.0281 \text{ Log [MTA]}$	0.9957	2.10
	60	$E_{p1} = 0.208 - 0.0293 \text{ Log [MTA]}$	0.9895	2.01
6.65	-40	$E_{p1} = 0.243 - 0.0326 \text{ Log [MTA]}$	0.9932	1.80
	-60	$E_{p1} = 0.255 - 0.0326 \text{ Log [MTA]}$	0.9932	1.80
	40	$E_{p1} = 0.205 - 0.0323 \text{ Log [MTA]}$	0.9975	1.82
	60	$E_{p1} = 0.198 - 0.0323 \text{ Log [HTA]}$	0.9975	1.82
7.00	-40	$E_{p1} = 0.238 - 0.0347 \text{ Log [MTA]}$	0.9968	1.70
	-60	$E_{p1} = 0.267 - 0.0285 \text{ Log [HTA]}$	0.9927	2.07
	40	$E_{p1} = 0.199 - 0.0346 \text{ Log [MTA]}$	0.9942	1.70
	60	$E_{p1} = 0.195 - 0.0334 \text{ Log [MTA]}$	0.9974	1.76
9.00	-40	$E_{p1} = 0.253 - 0.0306 \text{ Log [MTA]}$	0.9849	1.93
	-60	$E_{p1} = 0.264 - 0.0306 \text{ Log [MTA]}$	0.9849	1.93
	40	$E_{p1} = 0.209 - 0.0318 \text{ Log [MTA]}$	0.9940	1.85
	60	$E_{p1} = 0.211 - 0.0287 \text{ Log [MTA]}$	0.9731	2.05
10.80	-40	$E_{p1} = 0.254 - 0.0299 \text{ Log [MTA]}$	0.9859	1.97
	-60	$E_{p1} = 0.255 - 0.0325 \text{ Log [MTA]}$	0.9927	1.81
	40	$E_{p1} = 0.212 - 0.0300 \text{ Log [MTA]}$	0.9750	1.97
	60	$E_{p1} = 0.193 - 0.0333 \text{ Log [MTA]}$	0.9609	1.77

TAULA I-13 : RECTES DE CALIBRATGE.

pH	ΔE (mV)	EQUACIÓ	r^2
2.10	-40	$I_{p_1} = -5.1046 \cdot 10^{-7} - 2.9319 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9705
	-60	$I_{p_1} = -7.1253 \cdot 10^{-7} - 3.8438 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9673
	40	$I_{p_1} = -2.0277 \cdot 10^{-7} - 1.1960 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9856
2.80	-40	$I_{p_1} = -1.2072 \cdot 10^{-6} - 2.1767 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9997
	-60	$I_{p_1} = -2.9117 \cdot 10^{-6} - 3.1035 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9985
	40	$I_{p_1} = -1.5038 \cdot 10^{-6} - 2.3506 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9993
	60	$I_{p_1} = -2.2512 \cdot 10^{-6} - 2.6230 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9987
3.60	-40	$I_{p_1} = -7.7807 \cdot 10^{-7} - 2.5280 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9938
	-60	$I_{p_1} = -7.1162 \cdot 10^{-7} - 3.1379 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9990
	40	$I_{p_1} = -8.0811 \cdot 10^{-7} - 2.4978 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9990
	60	$I_{p_1} = -1.2322 \cdot 10^{-6} - 3.1225 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9985
5.15	-40	$I_{p_1} = -1.2055 \cdot 10^{-6} - 3.8838 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9947
	-60	$I_{p_1} = -1.5676 \cdot 10^{-6} - 5.3110 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9969
	40	$I_{p_1} = -1.2161 \cdot 10^{-6} - 3.8219 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9973
	60	$I_{p_1} = -2.0606 \cdot 10^{-6} - 5.2849 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9970
6.65	-40	$I_{p_1} = -8.5789 \cdot 10^{-7} - 3.4875 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9973
	-60	$I_{p_1} = -9.8753 \cdot 10^{-7} - 4.4564 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9979
	40	$I_{p_1} = -9.4196 \cdot 10^{-7} - 3.4069 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9983
	60	$I_{p_1} = -1.4776 \cdot 10^{-6} - 4.5606 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9994
7.00	-40	$I_{p_1} = -9.5984 \cdot 10^{-7} - 3.7769 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9987
	-60	$I_{p_1} = -1.4777 \cdot 10^{-6} - 5.1092 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9979
	40	$I_{p_1} = -1.0734 \cdot 10^{-6} - 3.7245 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9992
	60	$I_{p_1} = -1.6796 \cdot 10^{-6} - 5.0040 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9997
9.00	-40	$I_{p_1} = -6.2194 \cdot 10^{-7} - 3.1704 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9972
	-60	$I_{p_1} = -9.2213 \cdot 10^{-7} - 4.0358 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9996
	40	$I_{p_1} = -2.7547 \cdot 10^{-7} - 2.8772 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9999
	60	$I_{p_1} = -7.4255 \cdot 10^{-7} - 3.8708 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9999

TAULA I-13 (Cont.) : RECTES DE CALIBRATGE

pH	ΔE (mV)	EQUACIÓ	r^2
10.8	-40	$I_{p_1} = -1.1584 \cdot 10^{-6} - 2.7667 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9999
	-60	$I_{p_1} = -1.5774 \cdot 10^{-6} - 3.8045 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9995
	40	$I_{p_1} = -9.0127 \cdot 10^{-7} - 2.4014 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9994
	60	$I_{p_1} = -1.4585 \cdot 10^{-6} - 3.2885 \cdot 10^{-3} [\text{MTA}]$	0.9998

TAULA I-14 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE $(W_{1/2})_1$.a : $\Delta E = -40\text{mV}$ b : $\Delta E = -60\text{mV}$ c : $\Delta E = 40\text{mV}$ d : $\Delta E = 60\text{mV}$ pH=6.65

$[\text{MTA}] \text{M}$	$W_{1/2}^a$	$W_{1/2}^b$	$W_{1/2}^c$	$W_{1/2}^d$
$8.7412 \cdot 10^{-4}$	80	87	78	--
$9.6672 \cdot 10^{-4}$	78	85	78	83
$1.0562 \cdot 10^{-3}$	76	85	76	83
$1.1428 \cdot 10^{-3}$	76	81	73	79
$1.2265 \cdot 10^{-3}$	74	81	73	79
$1.3863 \cdot 10^{-3}$	73	81	73	77
$1.5363 \cdot 10^{-3}$	73	81	72	77
$1.6775 \cdot 10^{-3}$	74	80	73	77

Els valors de $W_{1/2}$ estan donats en mV.

pH 9 disminueixen en forma no lineal en augmentar la concentració.

c) Influència de la concentració sobre les amplades de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

A concentracions moderadament elevades, quan els pics estan ben definits, els valors de $W_{1/2}$ del pic principal, $(W_{1/2})_1$, es mantenen constants encara que variï la concentració.

Quan les concentracions són molt baixes, properes al límit de detecció, i els pics encara no estan totalment desenvolupats, sinó que tenen una forma arrodonida, els valors de $(W_{1/2})_1$ són lleugerament superiors, com mostra la Taula I-14. Els valors de $W_{1/2}$ pel segon pic, $(W_{1/2})_2$, es mantenen constants en tot l'interval de concentracions estudiat.

3. Influència dels paràmetres instrumentals

3.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 30 cm - 80 cm, en experiències realitzades emprant diferents valors de l'amplitud de l'impuls, temps de goteig i velocitat d'escombratge. L'alçada de la columna de mercuri no afecta als valors d' Ep_1 obtinguts en les diferents condicions instrumentals (Taula I-15). S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre els valors d' Ip del pic principal i les arrels quadrades de les alçades de la columna de mercuri, en qualsevol de les condicions de temps de goteig, magnitud de l'impuls aplicat i velocitat d'escombratge estudiades (Taula I-16 i Fig I-13). Aquesta linealitat indica, com és sabut, que el procés està regit per la difusió del mta cap a l'elèctrode de gotes de mercuri.

L'alçada de la columna de mercuri no influeix sobre els valors de $W_{1/2}$, com mostra la Taula I-15.

3.2 Temps de goteig

S'ha variat el temps de goteig de l'elèctrode de mercuri dins de l'interval 0.4 s - 1.2 s. S'ha restringit l'estudi només a valors petits del temps de goteig, perquè els valors grans ($t > 4$ s) no són recomanables en polarografia d'impulsos diferencial, com ha senyalat Turner i col. (66) i comprovat Casassas i Alier (67,68).

Encara que el procés electròdic s'hauria de realitzar tant millor com més gran fos el temps de goteig, o sigui l'àrea de la superfície de la gota, i més petit el temps d'aplicació de l'impuls, s'ha vist (66-68) que la utilització de temps de goteig elevats provoca comportaments erronis, segurament degut a les vibracions que tenen lloc en les gotes de mercuri. Si a això afegim el fet que en el present estudi s'apliquen potencials molt positius sobre l'elèctrode de mercuri, que provoquen la seva oxidació parcial, s'ha pensat que les possibilitats de vibracions indesitjables de l'elèctrode encara eren més grans, i que per tant era preferible treballar amb temps de goteig petits.

El temps de goteig no afecta als valors d' E_p del pic principal, E_{p_1} , però sí que afecta als valors d' E_{p_2} , encara que de forma no regular (Taula I-17).

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre les I_p del pic principal, I_{p_1} i $t^{2/3}$, com mostren la Taula I-17 i la Fig I-14, a diferents velocitats d'escombratge. Les equacions

TAULA I-15 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pH=3.95

$\Delta E(\text{mV})$	t(s)	V(mVs^{-1})	H(cm)	$E_p(\text{v})$	$W_{1/2}(\text{mV})$	$I_p(\mu\text{A})$
-40	0.6	3.3	30	0.330	75	8.50
			40	0.327	75	9.25
			50	0.328	75	10.55
			60	0.329	75	11.50
			70	0.328	75	13.00
			80	0.329	75	14.00
-60	0.6	3.3	30	0.343	79	9.75
			40	0.343	79	10.50
			50	0.343	79	12.10
			60	0.344	79	13.60
			70	0.345	79	15.10
			80	0.343	79	16.00
-40	0.8	2.5	30	0.330	75	10.50
			40	0.332	75	12.00
			50	0.330	75	14.00
			60	0.330	75	15.40
			70	0.330	75	16.80
			80	0.330	75	17.80
-60	0.8	2.5	30	0.343	79	12.00
			40	0.344	79	13.00
			50	0.344	79	14.75
			60	0.345	79	16.50
			70	0.344	79	18.00
			80	0.344	79	19.50

TAULA I-16 : RELACIÓ ENTRE I_{p_1} I L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3}M$ pH=3.95

$V(mV s^{-1})$	t (s)	$\Delta E(mV)$	EQUACIÓ	r^2
3.3	0.6	-40	$\text{Log } I_{p_1} = -5.8580 + 0.5228 \text{ Log } H_{Hg}$	0.9897
		-60	$\text{Log } I_{p_1} = -5.8199 + 0.5365 \text{ Log } H_{Hg}$	0.9894
2.5	0.8	-40	$\text{Log } I_{p_1} = -5.7999 + 0.5540 \text{ Log } H_{Hg}$	0.9982
		-60	$\text{Log } I_{p_1} = -5.6909 + 0.5114 \text{ Log } H_{Hg}$	0.9913

TAULA I-18 : RELACIÓ ENTRE I_{p_1} I EL TEMPS DE GOTEIG.

$2.6166 \cdot 10^{-3}M$ pH=3.95

$V(mV s^{-1})$	EQUACIÓ	r^2
2.5	$\text{Log } I_{p_1} = -4.9458 + 0.6278 \text{ Log } t$	0.9999
5	$\text{Log } I_{p_1} = -4.9378 + 0.6351 \text{ Log } t$	0.9998
10	$\text{Log } I_{p_1} = -4.9677 + 0.6454 \text{ Log } t$	0.9993

MTA $2.6166 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.95

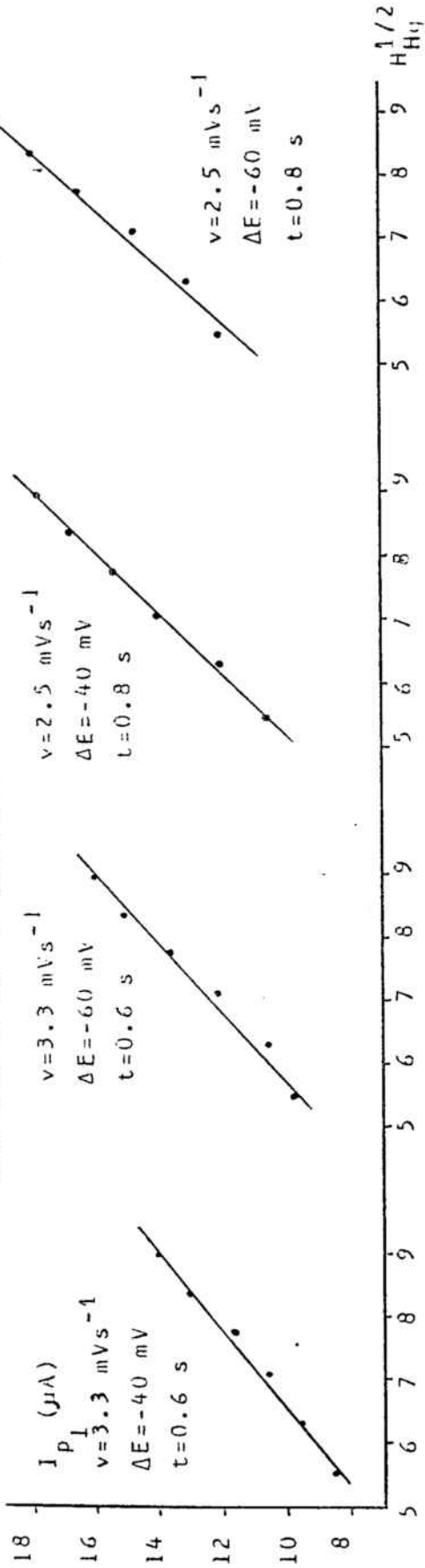
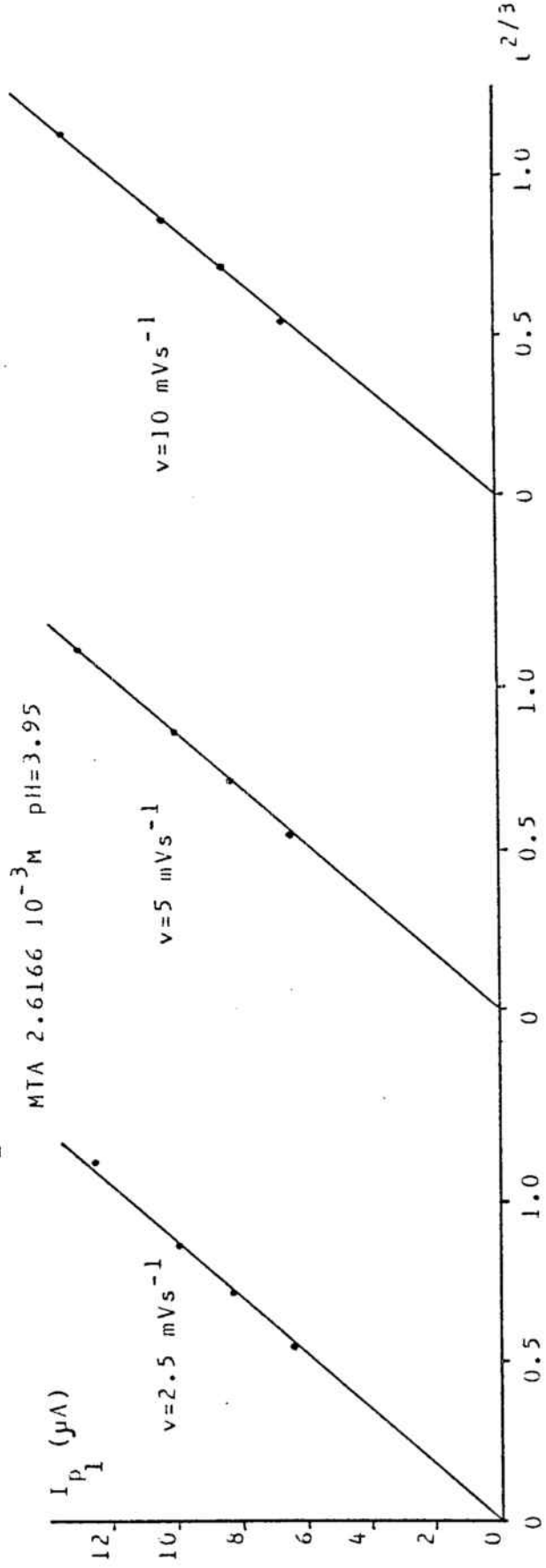


FIG I-13 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

FIG I-14 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I EL TEMPS DE GOTEIG.



MTA $2.6166 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.95

TAULA I-17 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG I DE LA VELOCITAT D'ESCOMBRATGE.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.95 $\Delta E = -40 mV$ $H_{Hg} = 40 cm$

$V(mV s^{-1})$	$t(s)$	$E_{P_1}(v)$	$I_{P_1}(\mu A)$	$(W_{1/2})_1(mV)$	$E_{P_2}(v)$	$I_{P_2}(\mu A)$	$(W_{1/2})_2(mV)$
2.5	0.4	0.331	6.36	70	0.400	1.56	14
	0.6	0.330	8.22	69	0.399	1.83	15
	0.8	0.331	9.90	69	0.395	1.90	16
5.0	1.2	0.330	12.66	69	0.393	1.85	15
	0.4	0.331	6.48	70	0.400	1.59	12
	0.6	0.330	8.28	69	0.399	1.80	15
10.0	0.8	0.330	10.00	69	0.395	1.90	18
	1.2	0.330	13.00	66	0.395	1.30	15
	0.4	0.331	6.60	70	0.403	1.59	12
	0.6	0.333	8.40	69	0.405	1.68	15
	0.8	0.335	10.15	72	0.399	1.60	12
	1.2	0.336	13.40	69	0.402	1.20	15

de les rectes $\log I_{p_1}$ vs $\log t$ venen donades en la Taula I-18. Tal com es pot veure a la Fig I-14, les rectes obtingudes passen per l'origen de coordenades, com correspon a un procés controlat per difusió i exempt de fenòmens d'adsorció (69). No s'ha trobat cap relació senzilla entre els valors d' I_{p_2} i el temps de goteig. El temps de goteig no afecta als valors de $W_{1/2}$ dels dos pics (Taula I-17).

3.3 Magnitud de l'impuls aplicat (ΔE)

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 10 mV - 80 mV, (valor màxim possible en l'instrument emprat), en experiències realitzades a 5 velocitats d'escombratge diferents.

Els valors d' E_p del dos pics augmenten en créixer en valor absolut la magnitud de l'impuls aplicat, com mostren les Taules I-19 i I-20 per al primer i per al segon pic, respectivament. El pic principal dóna una relació E_{p_1} vs ΔE que és lineal per a tots els valors de la magnitud de l'impuls si la velocitat d'escombratge és petita ($v < 4 \text{ mV s}^{-1}$). Però si la velocitat d'escombratge és més gran ($v > 4 \text{ mV s}^{-1}$), els valors d' E_{p_1} obtinguts quan s'apliquen impulsos de l'amplitud màxima (-80 mV) són anormalment inferiors als esperats per a una relació lineal. En la Taula I-21 venen donades les equacions de les rectes E_{p_1} vs ΔE sense considerar els valors obtinguts quan s'aplica l'impuls màxim de -80 mV. Amb el segon pic també s'observa un comportament lineal d' E_{p_2} vs ΔE , dins de tot el camp susceptible de mesura, és a dir, fins a l'impuls de -60 mV (Taula I-21), perquè a valors superiors no s'obté pic, sinó una deformació no mesurable.

S'ha comprovat que en tots els casos el pendent és de

l'ordre de 0.5, i que l'equació que millor s'ajusta a les dades obtingudes és:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

on el signe depèn del signe de l'impuls. (Si l'impuls és negatiu el signe de l'equació serà + i si l'impuls és positiu el signe de l'equació serà -). Aquesta equació és idèntica a la proposada per Parry i Osteryoung (70) i comprovada pels mateixos autors, per Christie i col. (71) i per Canterford i Buchanan (72) i Peter i Rösset (73) en l'estudi d'oxidacions anòdiques.

En la Taula I-21 venen expressats alguns dels resultats obtinguts experimentalment.

En relació amb la influència de la magnitud de l'impuls aplicat sobre la intensitat de pic (I_p) hom ha observat que els valors d' I_p del pic principal (I_{p_1}) augmenten amb aquella magnitud, com mostra la Taula I-19.

Segons Parry i Osteryoung la intensitat de pic ha d'ésser funció lineal del terme $(1-\alpha)/(1+\alpha)$ on $\alpha = \exp(nF\Delta E/2RT)$.

El valor de α ve determinat per l'equació de Nernst quan es suposa un sistema totalment reversible.

Si es representa I_{p_1} vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$ per a cada velocitat d'escombratge estudiada (Fig I-15), es veu que la relació és aproximadament lineal dins de l'interval que va desde -10 mV fins a -60 mV, i que amb l'amplitud d'impuls màxim de -80 mV s'obtenen valors d' I_{p_1} molt inferiors als esperats en base a la linealitat esmentada.

La Taula I-22 mostra les equacions de les rectes

I_{p1} vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$ en l'interval de -10 mV a -60 mV.

L'extrapolació d'aquestes rectes, però, no passa per l'origen de coordenades.

La distorsió de la linealitat de I_p vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$ per a valors de l'impuls aplicat elevats (en el nostre cas -80 mV) ha estat també observada per altres autors i explicada per Christie i col. (71), en el seu treball d'avaluació del polarògraf P.A.R. model 174; i Casassas i Alier (67) en el d'avaluació del polarògraf Tacussel PRG 5.

Segons aquests autors el pic trobat amb ΔE elevats és més arrodonit que el trobat amb ΔE més baixos, perquè requereix un major nombre de passos pels que ha de passar la memòria abans d'arribar a l'alçada màxima del pic, amb la qual cosa la mesura de la intensitat de pic és més propera al valor real que la trobada amb els ΔE més baixos.

Els valors de $(W_{1/2})_1$ creixen amb ΔE de la forma que indica la Fig I-16. La Taula I-23 mostra alguns dels valors obtinguts experimentalment, que són comparats amb els calculats teòricament per Parry i Osteryoung (70) per a un procés de reducció reversible amb un bescanvi de 2 electrons.

El segon pic dona valors d' I_{p2} que disminueixen en augmentar ΔE (Taula I-20). No s'ha trobat cap relació senzilla per a I_{p2} vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$. En canvi, els valors de $(W_{1/2})_2$ es mantenen pràcticament constants per a tots els valors de ΔE , i són sensiblement inferiors als valors calculats per Parry i Osteryoung, com es pot veure en la Taula I-23.

TAULA I-19 : INFLUÈNCIA DE L'AMPLITUD DE L'IMPULS I DE LA VELOCITAT D'ESCOMBRATGE.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pH=3.95 $H_{\text{Hg}}=40 \text{ cm}$ $t=1 \text{ s}$

$V(\text{mV s}^{-1})$	$\Delta E(\text{mV})$	$E_{p_1}(\text{v})$	$I_{p_1}(\mu\text{A})$	$(W_{1/2})_1(\text{mV})$
0.25	-10	0.316	7.30	52
	-20	0.321	8.75	60
	-40	0.331	11.65	70
	-60	0.342	14.00	79
	-80	0.351	14.20	84
1.00	-10	0.317	7.30	52
	-20	0.321	8.75	60
	-40	0.331	11.65	70
	-60	0.342	14.00	79
	-80	0.351	14.20	84
4.00	-10	0.319	7.30	52
	-20	0.323	8.75	60
	-40	0.333	11.65	70
	-60	0.344	14.00	79
	-80	0.348	14.20	84
8.00	-10	0.320	7.15	52
	-20	0.325	8.65	60
	-40	0.335	11.50	70
	-60	0.344	14.00	79
	-80	0.350	14.20	84
12.00	-10	0.320	6.60	52
	-20	0.325	8.40	60
	-40	0.335	11.40	70
	-60	0.346	14.00	79
	-80	0.351	14.20	84

TAULA I-20 : INFLUÈNCIA DE L'AMPLITUD DE L'IMPULS I DE LA VELOCITAT D'ESCOMBRATGE.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.95 $H_{Hg}=40$ cm $t=1$ s

$V(mV s^{-1})$	$\Delta E(mV)$	$E_{p_2}(v)$	$I_{p_2}(\mu A)$	$(W_{1/2})_2(mV)$
0.25	-10	0.373	3.80	15
	-20	0.378	3.70	21
	-40	0.388	1.95	14
	-60	0.400	1.00	15
1.00	-10	0.373	3.80	15
	-20	0.378	3.70	21
	-40	0.388	1.95	14
	-60	0.400	1.00	15
4.00	-10	0.377	3.80	15
	-20	0.380	3.70	21
	-40	0.390	1.95	14
	-60	0.402	1.00	15
8.00	-10	0.377	3.80	15
	-20	0.381	3.70	21
	-40	0.392	1.95	14
	-60	0.402	1.00	15
12.00	-10	0.378	2.85	15
	-20	0.378	3.30	21
	-40	-----	-----	--
	-60	0.404	1.00	15

TAULA I-21 : RELACIÓ ENTRE E_p I LA MAGNITUD DE L'IMPULS.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.95 t=1s $H_{Hg}=40 \text{ cm}$ $\Delta E < 0$

$V(\text{mV s}^{-1})$	EQUACIÓ	r^2
0.25	$E_{p1} = 0.310 - 0.505 \Delta E$	0.9995
1	$E_{p1} = 0.311 - 0.495 \Delta E$	0.9992
4	$E_{p1} = 0.315 - 0.437 \Delta E$	0.9901
8	$E_{p1} = 0.316 - 0.436 \Delta E$	0.9955
12	$E_{p1} = 0.316 - 0.459 \Delta E$	0.9930
0.25	$E_{p2} = 0.367 - 0.537 \Delta E$	0.9988
1	$E_{p2} = 0.367 - 0.537 \Delta E$	0.9988
4	$E_{p2} = 0.370 - 0.506 \Delta E$	0.9948
8	$E_{p2} = 0.372 - 0.481 \Delta E$	0.9458

TAULA I-22 : RELACIÓ ENTRE I_p I LA MAGNITUD DE L'IMPULS.

mta $2.6166 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.95 t=1s $H_{Hg}=40 \text{ cm}$ $\Delta E < 0$

$$\alpha = \exp(nF\Delta E/2RT)$$

$V(\text{mV s}^{-1})$	EQUACIÓ	r^2
0.25	$I_{p1} = 2.1252 \cdot 10^{-6} + 1.5436 \cdot 10^{-5} \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	0.9511
1	$I_{p1} = 2.1252 \cdot 10^{-6} + 1.5436 \cdot 10^{-5} \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	0.9511
4	$I_{p1} = 2.1252 \cdot 10^{-6} + 1.5436 \cdot 10^{-5} \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	0.9511
8	$I_{p1} = 2.0458 \cdot 10^{-6} + 1.5435 \cdot 10^{-5} \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	0.9542
12	$I_{p1} = 1.7722 \cdot 10^{-6} + 1.5667 \cdot 10^{-5} \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	0.9660

No s'han tingut en compte els resultats obtinguts per a $\Delta E = -80 \text{ mV}$.

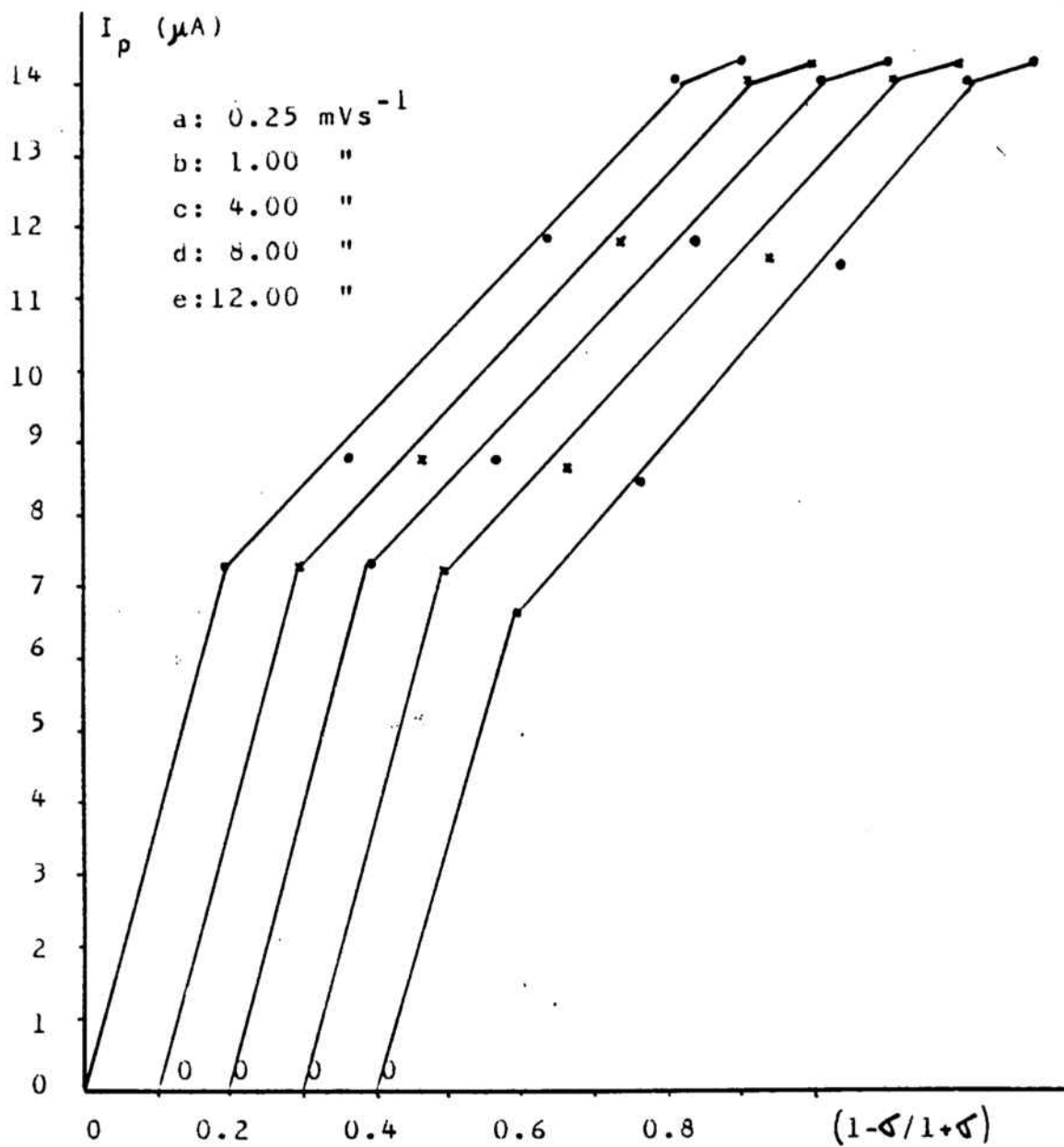


FIG. I-15 : RELACIÓ ENTRE I_p I $(1-\Delta/1+\Delta)$.

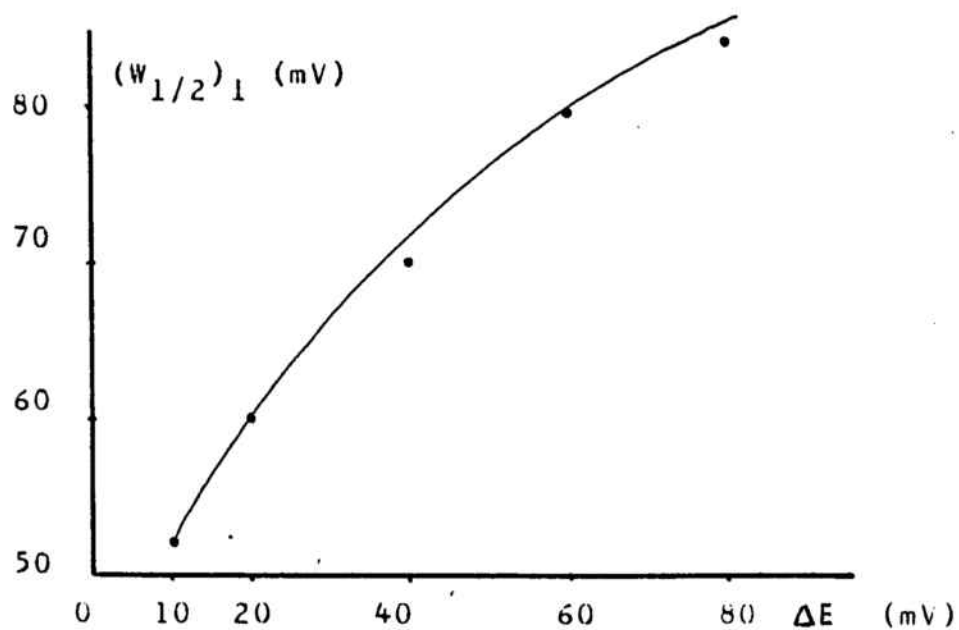


FIG. I-16 : DEPENDÈNCIA DE L'AMPLADA DEL PIC PRINCIPAL RESPECTE A ΔE .

TAULA I-23 : COMPARACIÓ ENTRE ELS VALORS EXPERIMENTALS I ELS
CALCULATS DE $W_{1/2}$.

ΔE (mV)	$(W_{1/2})_1$ (mV)	$(W_{1/2})_2$ (mV)	$(W_{1/2})_C$ (mV)	$(W_{1/2})_1 - (W_{1/2})_C$
-10	52	15	45.7	6.3
-20	60	21	47.1	12.9
-40	70	14	57.7	12.3
-60	79	15	67.1	11.9
-80	84	--	80.5	3.5

TAULA I-24 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS SOBRE E_{p1} .

[mta] M	a: $\Delta E > 0$		c: $\Delta E < 0$		pH=3.95	
	ΔE (mV)	E_p^c (v)	E_p^a (v)	$E_{1/2}^c$ calc(v)	$E_{1/2}^a$ calc(v)	
5.7612 10^{-4}	40	0.361	0.324	0.341	0.344	
	60	0.373	0.316	0.343	0.346	
6.7900 10^{-4}	40	0.359	0.321	0.339	0.341	
	60	0.372	0.314	0.342	0.344	
7.7827 10^{-4}	40	0.357	0.319	0.337	0.339	
	60	0.370	0.312	0.340	0.342	
8.7412 10^{-4}	40	0.356	0.318	0.336	0.338	
	60	0.369	0.311	0.339	0.341	
9.6672 10^{-4}	40	0.355	0.317	0.335	0.337	
	60	0.368	0.310	0.338	0.340	
1.0562 10^{-3}	40	0.354	0.316	0.334	0.336	
	60	0.367	0.309	0.337	0.339	
1.1428 10^{-3}	40	0.353	0.315	0.333	0.335	
	60	0.366	0.308	0.336	0.338	
1.2265 10^{-3}	40	0.352	0.314	0.332	0.334	
	60	0.365	0.307	0.335	0.337	
1.3077 10^{-3}	40	0.351	0.314	0.331	0.334	
	60	0.364	0.306	0.334	0.336	
1.3863 10^{-3}	40	0.350	0.312	0.330	0.332	
	60	0.363	0.305	0.333	0.335	
1.6079 10^{-3}	40	0.348	0.311	0.328	0.331	
	60	0.361	0.303	0.331	0.333	

3.4 Signe de l'impuls aplicat

S'ha realitzat l'estudi de la influència del signe de l'impuls aplicat per a dos valors diferents de l'impuls: 40 mV i 60 mV; s'han realitzat experiències emprant solucions de concentracions dins de l'interval $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i de valors de pH dins de l'interval 2 - 11.

La Fig I-17 mostra l'aspecte típic dels polarogrames obtinguts en aplicar impulsos de signe diferent. Les corbes són reproduïdes tal com surten registrades a l'aparell registrador. Per a tots els valors de les concentracions de mta, del pH i de la magnitud de l'impuls estudiats, els valors d' E_p obtinguts amb l'impuls anòdic (positiu) són menys positius que els obtinguts amb l'impuls catòdic de la mateixa magnitud, com es pot veure en les Taules I-5 i I-24 per al pic principal i I-25 per al segon pic. Aquests resultats confirmen el que s'ha dit en l'apartat I.5.3.3, que l'equació :

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

proposada per Parry i Osteryoung, és la que s'ajusta als fets experimentals. En les Taules I-24 i I-25, els valors d' $E_{1/2}$ han estat calculats amb aquesta equació, i s'han obtingut els resultats esperats, o sigui que $E_{1/2}^a \cong E_{1/2}^c$.

Els valors d' I_{p_1} obtinguts en aplicar impulsos de signe positiu, $I_{p_1}^a$, són iguals o lleugerament inferiors als obtinguts en aplicar un impuls de la mateixa magnitud i de signe negatiu, $I_{p_1}^c$. Això és cert per a tots els valors de la magnitud de l'impuls, de la concentració de mta i

del pH estudiats, com mostren les Taules I-7 i I-26.

Respecte al segon pic el comportament és molt diferent, ja que els valors d' $I_{p_2}^c$ són superiors als d' $I_{p_2}^a$ a pH=3.95, mentre que a pH=9 s'esdevé el contrari (Taula I-27).

Els valors de $(W_{1/2})_1^c$ són superiors als de $(W_{1/2})_1^a$ (Taula I-28), i en tots els casos, excepte a pH=2.8, són sensiblement superiors als valors calculats per Parry i Osteryoung (70), ja citats anteriorment i expressats en la Taula I-23.

Els valors de $(W_{1/2})_2$ són independents del signe de l'impuls aplicat, i molt inferiors als valors teòricament calculats.

En ambdós pics, la diferència observada en els resultats obtinguts en aplicar els impulsos de diferent signe és petita en concordància amb les prediccions teòriques, i contràriament als fets observats per Youssefi i Birke (74) i Peter i Rosset (75) en l'estudi de l'oxidació anòdica d'alguns mercaptans.

Contràriament, Birke i Mazorra (76) en estudiar altres mercaptans, han obtingut resultats similars als obtinguts en el present estudi.

3.5 Velocitat de l'escombratge del potencial

S'ha estudiat la influència de la velocitat de l'escombratge del potencial a 13 valors diferents d'aquesta, en experiències realitzades a diferents amplituds de l'impuls i temps de goteig.

Els valors de la velocitat d'escombratge estudiats han estat: 0.25, 0.625, 1, 1.25, 2.50, 3.33, 4, 5, 8, 10, 12, 20 i 40 mV s^{-1}

S'ha comprovat que no hi ha variació apreciable en cap dels paràmetres fonamentals dels dos pics, excepte la ja esmentada

en l'apartat I.5.3.3 observada a velocitats d'escombratge i ΔE elevades. Les petites diferències observades són degudes a l'error de mesura, que augmenta amb la velocitat de l'escombratge, com mostren les Taules I-15, I-17, I-19 i I-20.

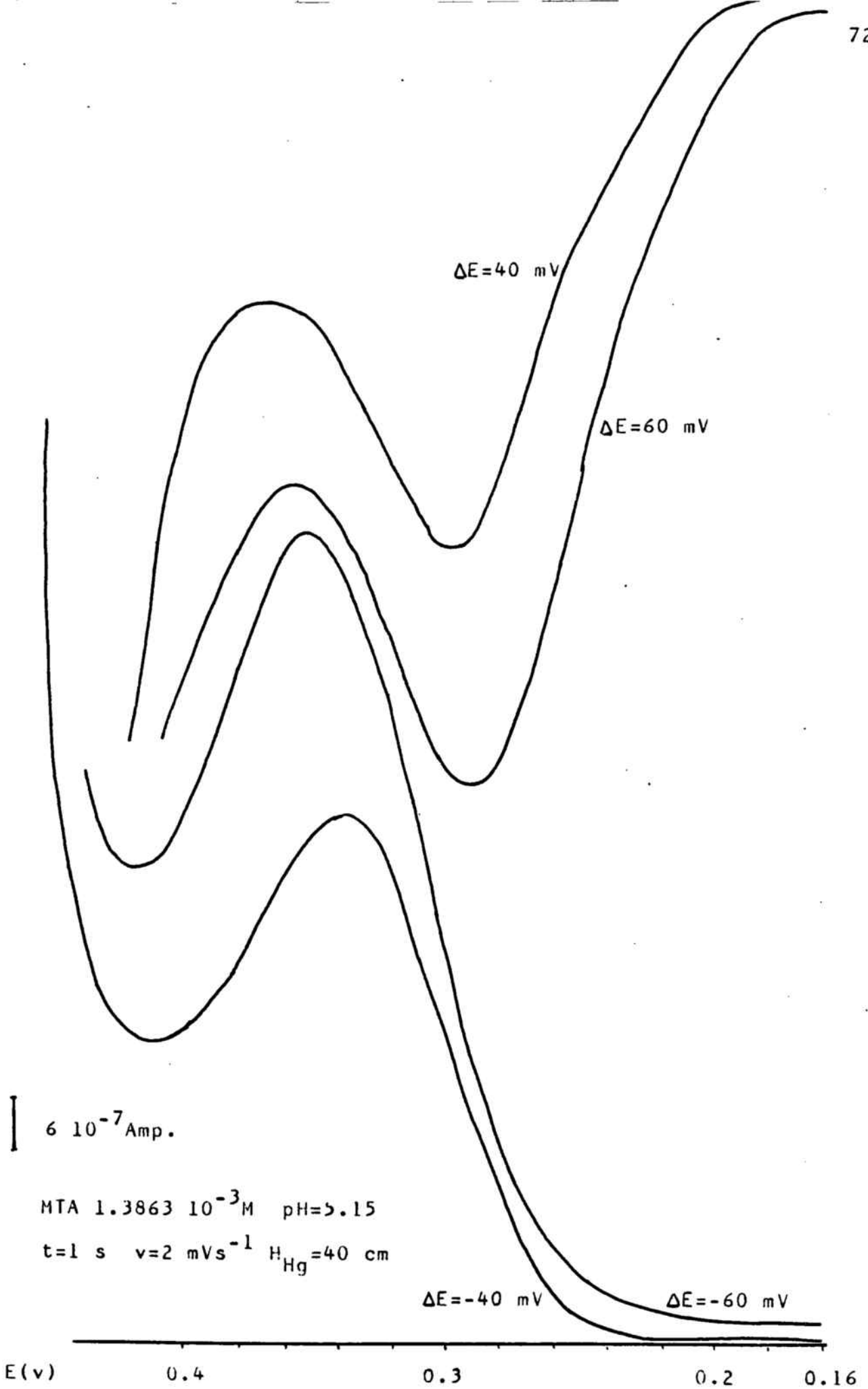


FIG. I-17 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE I DE LA MAGNITUD DE L'IMPULS.

TAULA I-25 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS SOBRE E_{p2} .a: $\Delta E > 0$ c: $\Delta E < 0$ pH=3.95 $|\Delta E| = 40$ mV

[mta] M	E_p^c (v)	E_p^a (v)	$E_{1/2}^c$ calc(v)	$E_{1/2}^a$ calc(v)
5.7612 10^{-4}	0.422	0.410	0.402	0.430
6.7900 10^{-4}	0.424	0.410	0.402	0.430
9.6672 10^{-4}	0.426	0.412	0.404	0.432
1.1428 10^{-3}	0.427	0.413	0.407	0.433
1.3077 10^{-3}	0.429	0.415	0.409	0.435
1.4624 10^{-3}	0.430	0.416	0.410	0.436
1.6079 10^{-3}	0.431	0.417	0.411	0.437

TAULA I-27 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS SOBRE I_{p2} · I ($W_{1/2}$)₂.a: $\Delta E > 0$ c: $\Delta E < 0$

pH	[mta] M	ΔE (mV)	I_p^c (μA)	I_p^a (μA)	$W_{1/2}^c$ (mV)	$W_{1/2}^a$ (mV)	
3.95	4.6943 10^{-4}	40	2.13	1.20	8	10	
3.95	6.7900 10^{-4}	40	1.86	1.53	9	11	
3.95	9.6672 10^{-4}	40	1.86	1.50	10	11	
9.00	9.6672 10^{-4}	40	0.66	1.02	9	8	
		60	0.48	1.17	8	8	
3.95	1.1428 10^{-3}	40	1.80	1.56	10	10	
		9.00	40	0.51	0.87	8	8
		60	0.42	1.14	8	8	
3.95	1.3077 10^{-3}	40	1.86	1.32	10	10	
		9	40	0.48	0.72	8	8
		60	0.36	1.02	8	8	
3.95	1.4624 10^{-3}	40	1.77	1.68	11	11	
		9.00	40	0.30	0.72	8	8
		60	0.30	0.60	9	9	
3.95	1.6079 10^{-3}	40	1.74	1.56	11	11	
		9.00	40	0.30	0.72	8	8
		60	0.24	0.84	7	8	

TAULA I-26 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS SOBRE I_{p1} .

pH	[mta]M	ΔE (mV)	I_p^c (μA)	I_p^a (μA)
2.80	$1.4624 \cdot 10^{-3}$	40	1.98	1.92
		60	1.62	1.59
	$1.6079 \cdot 10^{-3}$	40	2.28	2.28
		60	2.10	1.95
3.95	$9.6672 \cdot 10^{-4}$	40	1.62	1.59
		60	2.31	1.80
	$1.3077 \cdot 10^{-3}$	40	2.46	2.46
		60	3.42	2.88
5.15	$7.7827 \cdot 10^{-4}$	40	1.83	1.80
		60	2.52	2.04
	$1.1428 \cdot 10^{-3}$	40	3.08	2.99
		60	4.31	3.78
6.65	$1.5363 \cdot 10^{-3}$	40	4.41	4.20
		60	5.88	5.58
	$1.6775 \cdot 10^{-3}$	40	4.98	4.80
		60	6.51	6.12
7.00	$1.3077 \cdot 10^{-3}$	40	3.96	3.75
		60	5,19	4.80
	$1.4624 \cdot 10^{-3}$	40	4.47	4.35
		60	5,82	5.64
9.00	$9.6672 \cdot 10^{-4}$	40	2.46	2.46
		60	3.00	3.00
	$1.6079 \cdot 10^{-3}$	40	4.39	4.35
		60	5.55	5.49
10.80	$1.4624 \cdot 10^{-3}$	40	2.88	2.62
		60	4.00	3.34
	$1.6775 \cdot 10^{-3}$	40	3.48	3.14
		60	4.80	4.06

TAULA I-28 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS SOBRE $(W_{1/2})_1$.

[mta]M	ΔE (mV)	pH=2,8		pH=7		pH=9		pH=10,8	
		$W_{1/2}^c$	$W_{1/2}^a$	$W_{1/2}^c$	$W_{1/2}^a$	$W_{1/2}^c$	$W_{1/2}^a$	$W_{1/2}^c$	$W_{1/2}^a$
9.6672 10^{-4}	40	35	32	77	75	84	84	72	63
	60	--	--	85	83	91	78	79	67
1.1428 10^{-3}	40	43	41	77	75	84	84	77	65
	60	--	--	83	80	91	80	85	68
1.3077 10^{-3}	40	47	47	74	73	83	83	74	69
	60	--	--	82	78	90	81	81	73
1.4624 10^{-3}	40	52	52	76	72	84	84	74	71
	60	38	38	82	79	90	82	79	72
1.6079 10^{-3}	40	55	55	75	72	84	84	74	71
	60	45	45	81	78	81	81	78	75
1.6775 10^{-3}	40	58	58	74	73	77	77	75	71
	60	46	46	80	78	80	84	80	75

Tots els valors de $W_{1/2}$ estan donats en mV.

I.6. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DE CORRENT ALTERN DE L'HARMÒNIC FONAMENTAL SENSIBLE A LA FASE (AC_1)

1. Introducció

El ràpid avenç tècnic, que ha permès el desenvolupament de noves tècniques polarogràfiques, ha creat en alguns casos confusió en la identificació d'aquestes, a causa de la multiplicitat dels termes emprats per a designar-les, o a la indefinició d'aquests termes. Aixó ha estat especialment greu en la denominada, en principi, polarografia de corrent altern (AC). Cal doncs, que es defineixi què s'entén per polarografia de corrent altern en el present estudi.

S'enten per polarografia de corrent altern la tècnica que consisteix en la superposició d'un senyal sinusoidal, de petita amplitud de potencial (10 - 50 mV) i de freqüència constant (per exemple de 75 Hz a l'instrument emprat en aquest treball), damunt d'una rampa contínua de potencial, i en l'aplicació de la rampa composta resultant a l'elèctrode de gotes de mercuri (77). D'aquesta forma el potencial aplicat a l'elèctrode té dos components, un continu i un altern, i ve descrit per l'equació:

$$E = E_{dc} - \Delta E \sin(\omega t)$$

Si el senyal sinusoidal sobreimposat és el fonamental produït pel generador de corrent altern (eliminats els altres harmònics pel filtratge adequat) es parla de la polarografia de corrent altern de l'harmònic fonamental (AC_1), que és l'estudiada en aquest apartat.

Si el senyal sobreimposat és el segon harmònic del senyal original, es parla de la polarografia de corrent altern del segon harmònic (AC_2), que és l'estudiada en l'apartat següent, i sobre la que es parlarà més endavant.

Quan la mesura del corrent es pot fer a diferents angles de fase respecte al potencial altern aplicat, es parla de polarografia de corrent altern sensible a la fase, en les seves diferents modalitats AC_1 , AC_2 o altres.

L'instrument utilitzat en aquest estudi és sensible a la fase.

La polarografia de corrent altern de l'harmònic fonamental és una tècnica utilitzada des de fa uns 30 anys (77,78).

Malgrat això, fins als treballs teòrics realitzats al decenni dels seixanta (78,79,80,81,82), el tractament matemàtic utilitzat fou inadequat, i certes idees que es tenien han resultat ésser errònies. Així, s'ha comprovat que la polarografia AC respon a tot tipus de procés electròdic, ja sigui quasi-reversible (83), irreversible (83,84,85) o més complex (85), mentre que al començament es creia que només responia a processos reversibles.

A partir de la substitució a l'equació de Nernst del valor del potencial aplicat a cada instant, i de la hipòtesi que l'amplitud del senyal AC és petita $\Delta E \leq (8/n) \text{ mV}$, on n és el nombre d'electrons bescanviats, es pot obtenir l'equació del corrent per a un procés reversible:

$$I(\omega t) = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot C_A \cdot (\omega D_A)^{1/2} \cdot \Delta E}{4RT \cdot \cosh^2(j/2)} \sin(\omega t + \pi/4)$$

on A és l'àrea de l'elèctrode, C_A la concentració de l'espècie electroactiva, ω la freqüència del senyal AC, D_A el coeficient de difusió de l'espècie electroactiva, ΔE l'amplitud del potencial altern aplicat, t el temps i j ve donada per l'expressió: $j = nF(E_{dc} - E_{1/2}^r)/RT$ on E_{dc} és el component DC del potencial i $E_{1/2}^r$ el potencial de semionda reversible. L'onda AC reversible ve descrita per l'equació:

$$E_{dc} = E_{1/2}^r + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$$

on es pot veure fàcilment que el potencial E_p al qual apareix el pic polarogràfic (per a $I=I_p$) és: $E_p = E_{1/2}^r$.

Es pot deduir fàcilment (83) que l'amplada del pic a mitja alçada ve donada per:

$$W_{1/2} = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{(\sqrt{2} + 1)}{(\sqrt{2} - 1)} = \frac{4RT}{nF} \ln(\sqrt{2} + 1) = 1.52 \cdot (2.303) \frac{RT}{nF}$$

que a 25°C té un valor aproximat de (90/n) mV.

Quan el procés no és reversible, s'ha observat una sèrie de dependències entre les diferents variables i s'han proposat diverses equacions derivades de les corresponents al procés reversible (79,83). En tots els casos el tractament matemàtic de la polarografia AC és extraordinàriament complex, ja que la presència d'un terme del tipus $\sin(\omega t)$ complica molt la solució de les equacions proposades.

En el cas que l'instrument utilitzat sigui sensible a la fase, la mesura del corrent a diferents angles introdueix un criteri addicional per al pronòstic del tipus de procés electròdic (79).

Malgrat que hi ha molt pocs processos que donen ondes polarogràfiques AC controlades només per difusió, els resultats experimentals confirmen la validesa de les equacions teòriques proposades.

2. Estudi de les variables comunes

2.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2.5 - 11, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts, Fig I-18, mostren l'existència d'un pic principal, clarament definit, en tot l'interval de pH, seguit d'un altre, més estret, a potencials més positius. Aquest segon pic només existeix aïllat a pH inferior a 5 i a pH superior a 8, perquè a pH intermedi se superposa al pic principal, i provoca la deformació d'aquest. A més, a pH neutre i bàsic i a concentracions de mta elevades, s'observa una deformació del pic principal en la seva part creixent.

b) Influència del pH sobre els potencials de pic (E_p)

Els valors de E_{p1} es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, de la forma que mostren la Fig I-19 i la Taula I-34. Els valors aproximats de E_{p2} també disminueixen en augmentar el pH, encara que de forma diferent, com també mostra la Fig I-19.

El comportament és molt similar a l'observat mitjançant polarografia DC (apartat I.4.2.1) i mitjançant polarografia DP (apartat I.5.2.1), obtenint-se un valor del pendent en el primer tram d' E_{p1} vs pH de l'ordre de 56.5 mV/pH.

c) Influència del pH sobre les intensitats de pic (I_p).

Els valors de I_{p1} es mantenen constants dins de l'interval de pH 5 - 9, i són sensiblement inferiors a pHs més àcids, com mostren la Fig. I-20 i la Taula I-29 per a diferents concentracions de mta.

Aquest comportament coincideix exactament amb l'observat en l'estudi mitjançant polarografia DP.

En la zona de pH on el segon pic existeix aïlladament, els valors de I_{p_2} disminueixen en augmentar el pH (Taula I-29).

d) Influència del pH sobre les amplades de pic ($W_{1/2}$).

Els valors de $(W_{1/2})_1$ es mantenen constants en tota la zona de pH estudiada, com mostra la Taula I-30, amb valors de l'ordre de 50-60 mV, segons la concentració. Aquests valors són lleugerament superiors al valor teòricament calculat per a un procés AC_1 reversible amb un intercanvi de dos electrons a $25^\circ C$, que és de 45 mV (79). S'ha de fer l'aclariment que aquest valor ha estat calculat per a casos en que el senyal AC sobreimposat a l'escombratge DC és de molt petita amplitud ($\Delta E \leq 4$ mV, massa petit per al treball analític). Els valors de $(W_{1/2})_2$ es mantenen pràcticament constants en tot l'interval de pH, i són molt inferiors al valor calculat teòricament per Smith (79) (Taula I-30).

2.2 Influència de la concentració de mta. Rectes de calibratge i límit de detecció.

S'ha variat la concentració de mta entre $2 \cdot 10^{-3} M$ i $4 \cdot 10^{-4} M$.

El límit de detecció aproximat del mta mitjançant aquesta tècnica és de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} M$, molt proper al trobat mitjançant polarografia DP ($1 \cdot 10^{-4} M$).

L'estudi s'ha fet a 4 valors diferents del pH, dins de l'interval 2 - 9, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Influència de la concentració sobre els potencials de pic.

Els valors de E_{p_1} disminueixen linealment en augmentar el

logaritme de la concentració de mta, com mostra la Taula I-31, on vénen donades les equacions de les rectes E_{p_1} vs $\log [mta]$ obtingudes a diferents condicions de pH, ΔE i t. Amb els valors dels pendents d'aquestes rectes es poden calcular el nombre d'electrons bescanviats teòricament en el procés electròdic. En tots els casos aquest nombre ha resultat pròxim o igual a 2, com també indica la Taula I-31.

S'ha comprovat que els valors de E_{p_2} es mantenen constants amb la concentració, per a qualsevol dels pHs estudiats, com mostra la Taula I-32.

b) Influència de la concentració sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors de I_{p_1} augmenten linealment amb la concentració. Les correlacions lineals trobades es mostren a la Taula I-33, la qual inclou experiències realitzades en diferents condicions de pH, magnitud de l'impuls sinusoidal i temps de goteig. Els valors de I_{p_2} es mantenen constants o disminueixen lleugerament en augmentar la concentració (Taula I-32).

c) Influència de la concentració sobre les amplades de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Els valors de $(W_{1/2})_1$ augmenten lleugerament en augmentar la concentració, com mostra la Taula I-34. En tots els casos, excepte a la més petita de les concentracions indicades en la Taula I-34, els valors de $W_{1/2}$ són superiors al valor calculat segons Smith en les condicions citades anteriorment. Els valors de $(W_{1/2})_2$, es mantenen pràcticament constants amb la concentració (Taula I-34), i són molt inferiors al valor teòric calculat segons Smith (79).

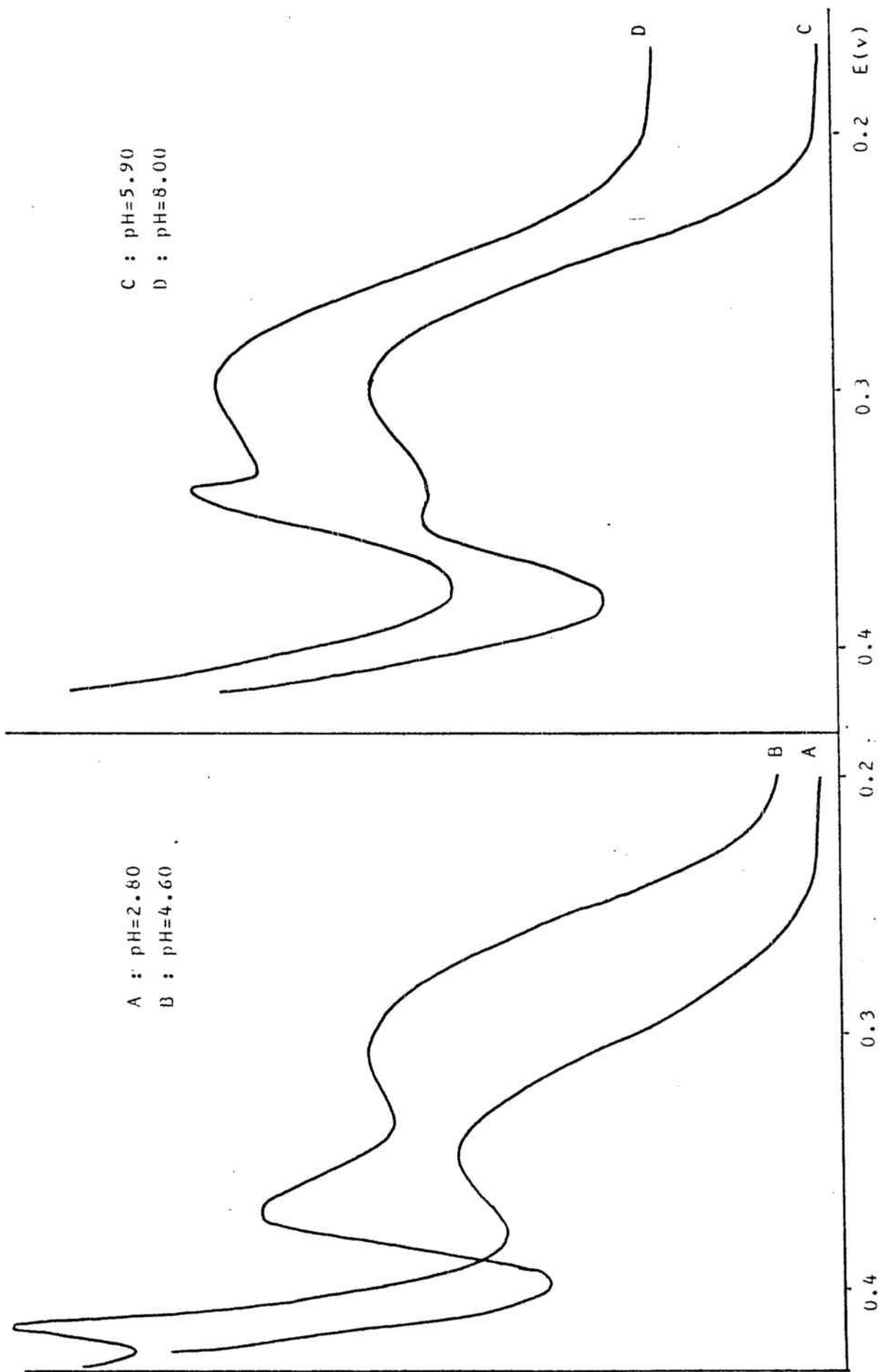


FIG. I-18 : INFLUÈNCIA DEL PH SOBRE ELS POLAROGRAFES AC₁ DEL mta.

$\Delta E=10$ mV $t=0.6$ s mta $1.1436 \cdot 10^{-3}$ M

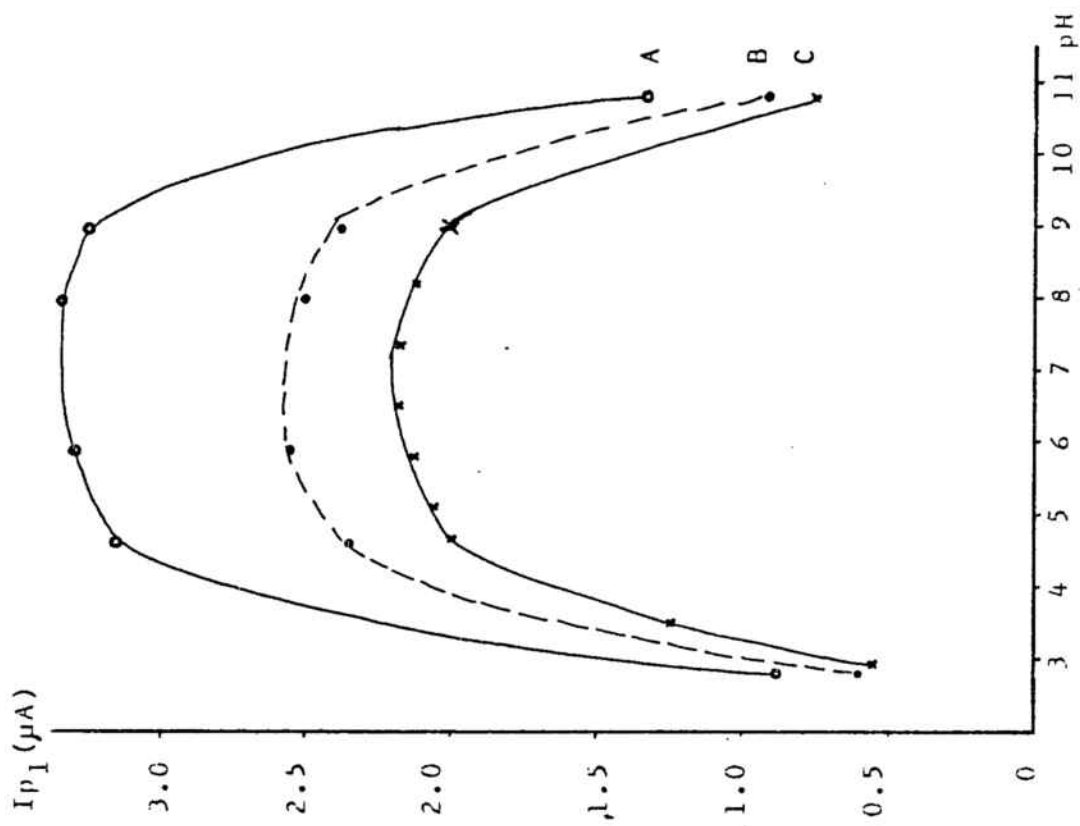


FIG. I-20 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE IP1.

A(●) : mta 1.6787 10⁻³ M
 B(●) : mta 1.1436 10⁻³ M
 C(x) : mta 9.6672 10⁻⁴ M

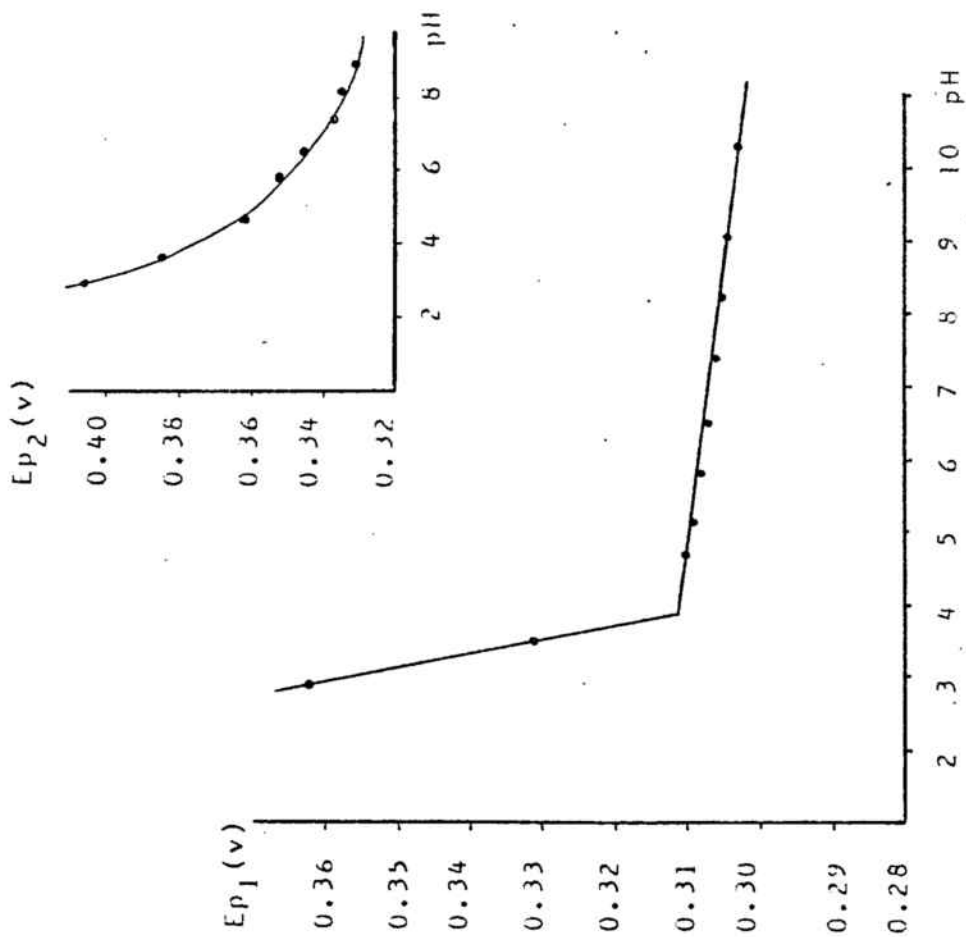


FIG I-19 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS Ep.

mta 9.6672 10⁻⁴ M

TAULA I-29 : INFLUÈNCIA DEL pH.

mta $9.6672 \cdot 10^{-4}M$

pH	E_{p1} (v)	I_{p1} (μA)	$(W_{1/2})_1$ (mV)	E_{p2} (v)	I_{p2} (μA)	$(W_{1/2})_2$ (mV)
2.90	0.362	0.55	52	0.406	1.25	12
3.45	0.331	1.25	50	0.384	1.60	12
4.65	0.310	2.00	49	0.368	1.80	13
5.10	0.309	2.05	50	---	--	--
5.60	0.308	2.12	52	0.352	--	--
6.50	0.307	2.50	51	0.344	--	--
7.35	0.306	2.50	50	0.336	--	--
8.20	0.305	2.11	49	0.334	0.78	12
9.00	0.304	2.00	51	0.310	0.70	12
10.60	0.303	0.75	50	---	--	--

TAULA I-30 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS VALORS DE $W_{1/2}$. $\Delta E=10 \text{ mV}$ $t=0.6 \text{ s}$

$[\text{mta}]_{\text{ti}}$	pH	$(W_{1/2})_1 (\text{mV})$	$(W_{1/2})_2 (\text{mV})$
$9.6743 \cdot 10^{-4}$	2.80	53	11
	4.55	48	13
	5.90	53	13
	8.00	48	12
$1.1436 \cdot 10^{-3}$	2.80	56	13
	4.55	54	13
	5.90	54	12
	8.00	55	12
$1.3086 \cdot 10^{-3}$	2.80	59	13
	4.55	60	13
	5.90	57	12
	8.00	58	11
$1.4635 \cdot 10^{-3}$	2.80	60	13
	4.55	60	12
	5.90	60	12
	8.00	60	10
$1.6091 \cdot 10^{-3}$	2.80	61	13
	4.55	60	13
	5.90	62	12
	8.00	63	12
$1.6787 \cdot 10^{-3}$	2.80	63	13
	4.55	62	14
	5.90	62	12
	8.00	63	11

TAULA I-31 : RELACIÓ ENTRE E_{p1} I LA CONCENTRACIÓ DE MTA

pH	ΔE (mV)	t(s)	EQUACIÓ	r^2	n
2.80	10	0.6	$E_{p1} = 0.259 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
		1	$E_{p1} = 0.268 - 0.0249 \text{ Log [mta]}$	0.9900	2.37
		2	$E_{p1} = 0.259 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
	20	0.6	$E_{p1} = 0.259 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
		1	$E_{p1} = 0.259 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
		2	$E_{p1} = 0.259 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
4.55	10	0.6	$E_{p1} = 0.249 - 0.0229 \text{ Log [mta]}$	0.9844	2.53
5.90	10	0.6	$E_{p1} = 0.224 - 0.0266 \text{ Log [mta]}$	0.9873	2.21
8.00	10	0.6	$E_{p1} = 0.211 - 0.0316 \text{ Log [mta]}$	0.9928	1.83

TAULA I-32 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA SOBRE E_{p2} I I_{p2} .

$\Delta E = 10 \text{ mV}$ $t = 0.6 \text{ s}$ $H = 40 \text{ cm}$ a: pH=2.8 b: pH=4.55 c: pH=5.9 d: pH=8

[mta]M	E_p^a (v)	I_p^a (μA)	E_p^b (v)	I_p^b (μA)	E_p^c (v)	I_p^c (μA)	E_p^d (v)	I_p^d (μA)
$9.6743 \cdot 10^{-4}$	0.406	1.25	0.368	1.80	0.352	0.40	0.334	0.78
$1.1436 \cdot 10^{-3}$	0.405	1.22	0.369	1.75	0.352	0.32	0.336	0.78
$1.3086 \cdot 10^{-3}$	0.404	1.15	0.371	1.80	0.352	0.28	0.336	0.56
$1.4635 \cdot 10^{-3}$	0.403	1.17	0.371	1.82	0.358	0.20	0.339	0.40
$1.6787 \cdot 10^{-3}$	0.403	1.02	0.372	1.80	0.358	0.20	0.339	0.60

TAULA I-33 : RECTES DE CALIBRATGE

pH	ΔE (mV)	t(s)	EQUACIÓ		r^2	
2.80	10	0.6	$I_{p1} = -1.0640 \cdot 10^{-6}$	$+ 5.3143 \cdot 10^{-4}$ [mta]	0.9977	
		1	$I_{p1} = -4.1855 \cdot 10^{-6}$	$+ 7.2499 \cdot 10^{-4}$ [mta]	0.9983	
	20	0.6	$I_{p1} = -1.1656 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.1202 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9998	
		1	$I_{p1} = -3.0771 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.0159 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9991	
	4.55	10	0.6	$I_{p1} = -3.4130 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.3988 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9987
			1	$I_{p1} = -1.5465 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.9940 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9963
20		0.6	$I_{p1} = -1.3576 \cdot 10^{-6}$	$+ 1.6059 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9960	
		1	$I_{p1} = -1.8519 \cdot 10^{-6}$	$+ 2.3323 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9966	
5.90		10	0.6	$I_{p1} = -2.3817 \cdot 10^{-6}$	$+ 3.5083 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9999
			1	$I_{p1} = -6.1030 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.3195 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9992
	20	0.6	$I_{p1} = -3.6378 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.5570 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9994	
		1	$I_{p1} = -4.9874 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.2690 \cdot 10^{-3}$ [mta]	0.9946	

TAULA I-34 : VALORS DE $W_{1/2}$ DELS DOS PICS EN DIFERENTS CONDICIONS INSTRUMENTALS A pH 2.80.

ΔE (mV)	1 ^{er} PIC						2 ^{on} PIC					
	10	1	2	53	45	20	10	1	2	11	12	20
9.6743 10^{-4} M	53	0.6	1	2	53	45	47	10	11	12	11	11
1.1436 10^{-3} M	56	56	56	56	48	48	50	12	15	16	12	14
1.3086 10^{-3} M	57	59	60	60	49	50	51	14	14	16	11	14
1.4635 10^{-3} M	58	60	61	61	51	51	54	14	15	16	11	14
1.6091 10^{-3} M	61	61	62	62	53	55	56	14	15	16	12	14
1.6787 10^{-3} M	62	63	64	64	56	57	58	14	15	16	12	14

TAULA I-35 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

mta $9.3078 \cdot 10^{-4}$ M pH=5.4 $\Delta E=5$ mV t=1s

H_{Hg} (cm)	E_{P_1} (v)	I_{P_1} (μA)	$(W_{1/2})_1$ (mV)
40	0.317	2.32	102
50	0.318	2.66	104
60	0.318	3.04	106
70	0.318	3.34	106
80	0.317	3.60	106

$I_{P_1} = -0.8226 + 0.4960 H_{Hg}^{1/2}$ $r^2 = 0.9993$

3. Influència dels paràmetres instrumentals

3.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm, en experiències realitzades emprant diferents valors de l'amplitud de l'impuls sinusoidal i del temps de goteig. L'alçada de la columna de mercuri no afecta als valors d' E_{p_1} (Taula I-35). S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre els valors d' I_{p_1} i les arrels quadrades de les alçades de la columna de mercuri (Fig I-21 i Taula I-35). Aquesta linealitat indica, com és sabut, que el procés està regit per la difusió del mta cap a l'elèctrode de gotes de mercuri.

L'alçada de la columna de mercuri no influeix sobre els valors de $W_{1/2}$ del pic principal, com també mostra la Taula I-35. En aquest cas els valors anormalment grans de $W_{1/2}$ de la Taula I-35, il.lustren el que s'ha dit en l'apartat I.6.2.1 respecte al segon pic que a certs pHs no està aïllat del primer, provocant la seva deformació i eixamplament.

3.2 Temps de goteig i velocitat d'escombratge

S'ha variat, en un primer estudi, el temps de goteig de l'elèctrode de mercuri dins de l'interval 0.4 - 1.2 s. S'ha restringit l'estudi només a valors petits del temps de goteig, com en el cas de l'estudi mitjançant polarografia DP, per les causes citades en l'apartat I.5.3.2.

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre I_{p_1} i el temps de goteig, com mostra la primera part de la Taula I-36, mentre que E_{p_1} i $(W_{1/2})_1$ es mantenen constants.

Com que la velocitat d'escombratge no afecta pràcticament a

cap dels paràmetres característics del pic (E_p , I_p , $W_{1/2}$), s'ha pogut fer un estudi posterior en el qual el temps de goteig s'ha variat dins un interval més ampli (0.4 — 2 s), però sense mantenir la velocitat d'escombratge constant, ja que l'instrument emprat no permet aplicar tots els temps de goteig disponibles mantenint la velocitat d'escombratge constant. El temps de goteig no afecta pràcticament als valors de E_p de cap dels pics, com mostra la Taula I-37 per a experiències realitzades emprant diferents concentracions i pH. S'ha comprovat que la relació entre I_{p_1} i t és lineal, com mostra la Taula I-36, on es pot observar que en cap cas les rectes passen per l'origen de coordenades, la qual cosa indica que el procés no està exempt de certa contribució de fenòmens d'adsorció.

No s'ha trobat cap relació senzilla entre I_{p_2} i t (Taula I-37). L'augment del temps de goteig provoca un petit augment en els valors de $(W_{1/2})_1$ a pHs àcids, mentre que a pHs bàsics aquest augment no s'observa, com a conseqüència del fet que a aquests pHs el primer pic és bastant ample. No s'observa, en canvi, cap variació en els valors de $(W_{1/2})_2$.

3.3 Amplitud de l'impuls sinusoidal aplicat (ΔE).

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 5 — 30 mV (valor màxim possible en el Polarecord).

Com mostra la Taula I-38, els valors d' E_{p_1} i d' E_{p_2} es mantenen constants encara que varii ΔE , mentre que els valors de I_{p_1} augmenten linealment amb ΔE fins a uns 20 mV. Per a $\Delta E > 20$ mV s'obtenen valors d' I_p més petits que els que correspondrien a la linealitat (Fig. I-23).

No s'observa cap relació senzilla entre I_{p_2} i ΔE .

Els valors de $\ddot{w}_{1/2}$ dels dos pics disminueixen en augmentar el valor de ΔE , com mostra la Taula I-38.

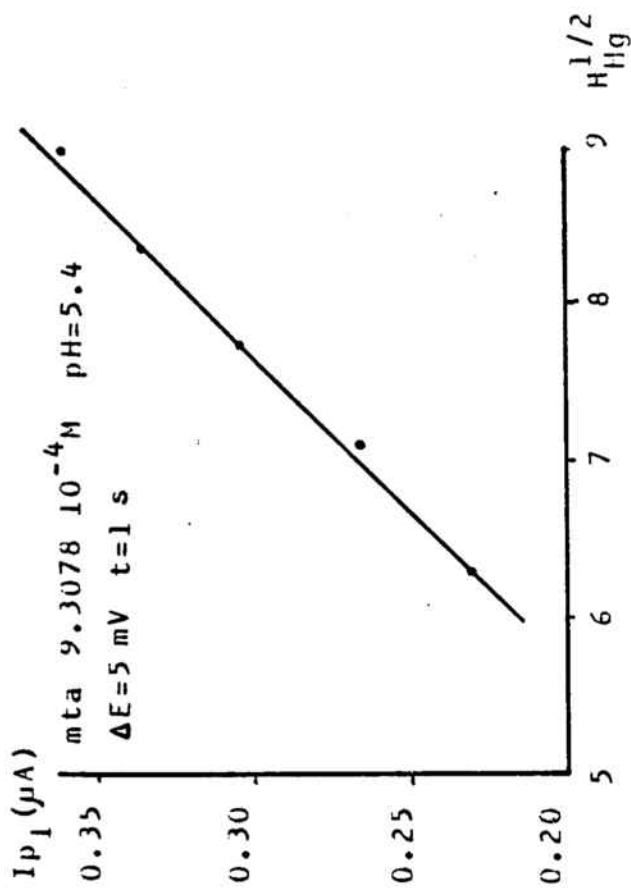


FIG. I-21 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

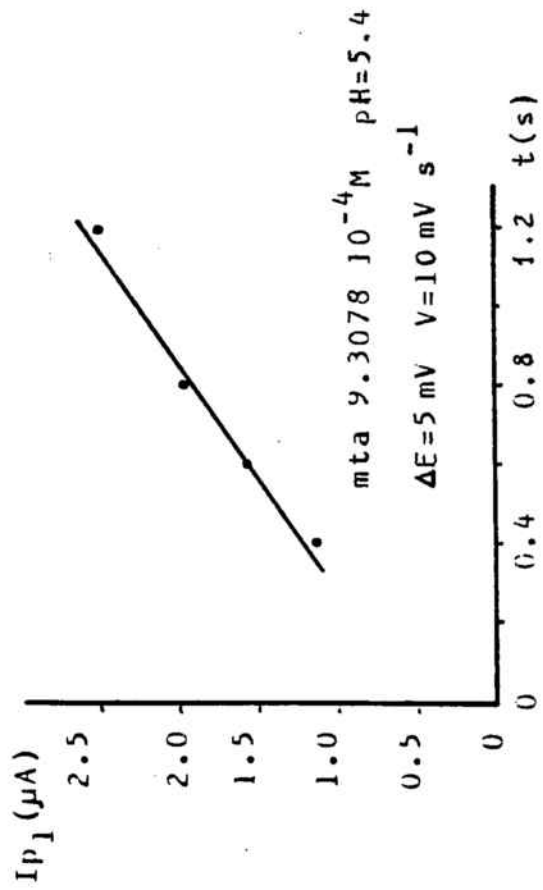


FIG. I-22 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I EL TEMPS DE GOTEIG.

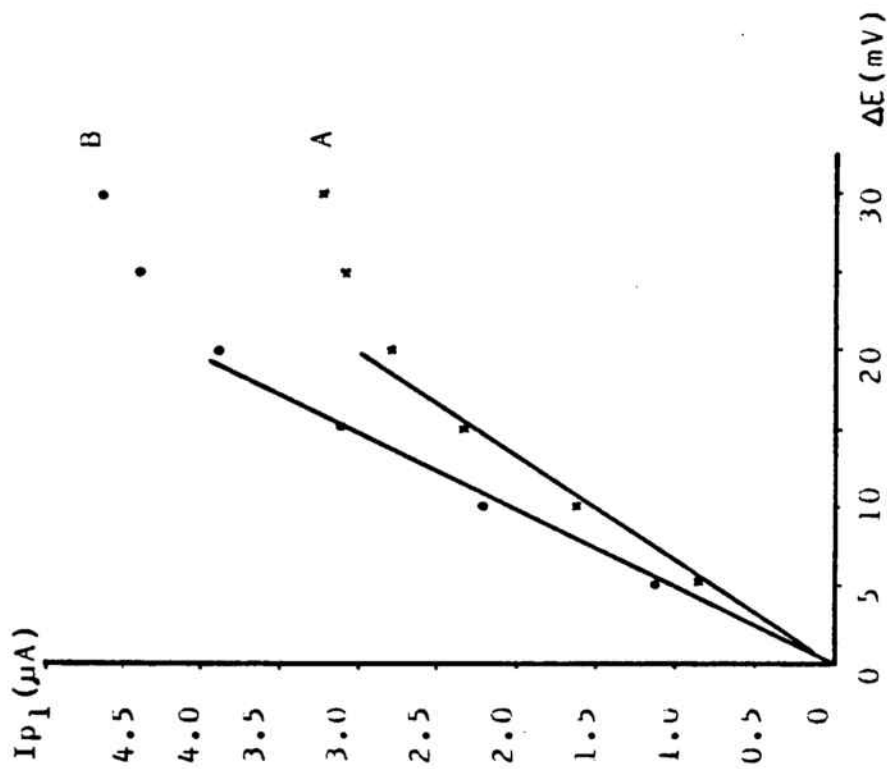


FIG. I-23 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I ΔE .

TAULA I-36 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I EL TEMPS DE GOTEIG.

pH	[mta] M	ΔE (mV)	V(mV s ⁻¹)	EQUACIÓ	r ²
5.40	9.3078 10 ⁻⁴	5	2.5	$I_{p1} = 4.714 \cdot 10^{-7} + 1.7514 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9965
			5	$I_{p1} = 5.228 \cdot 10^{-7} + 1.6628 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9955
			10	$I_{p1} = 5.000 \cdot 10^{-7} + 1.7000 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9948
2.80	1.1436 10 ⁻³	10	variable	$I_{p1} = 2.833 \cdot 10^{-7} + 5.6250 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9979
4.55	1.6787 10 ⁻³	10	"	$I_{p1} = 8.925 \cdot 10^{-7} + 1.2525 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9900
5.90	1.3086 10 ⁻³	10	"	$I_{p1} = 5.833 \cdot 10^{-7} + 1.7950 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9953
5.90	1.6787 10 ⁻³	10	"	$I_{p1} = 1.030 \cdot 10^{-6} + 2.0850 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9866
8.00	1.6787 10 ⁻³	10	"	$I_{p1} = 1.950 \cdot 10^{-6} + 1.7712 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9562
2.80	1.4635 10 ⁻³	20	"	$I_{p1} = 5.200 \cdot 10^{-7} + 1.1250 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9992
2.80	1.6787 10 ⁻³	30	"	$I_{p1} = 1.030 \cdot 10^{-6} + 2.0850 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0.9866

TAULA I-37 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG.

pH	[mta] M	t(s)	Ep ₁ (v)	Ip ₁ (μA)	(W _{1/2}) ₁ (mV)	Ep ₂ (v)	Ip ₂ (μA)	(W _{1/2}) ₂ (mV)
4.55	1.6787 10 ⁻³	0.4	0.305	1.26	67	0.373	1.50	26
		0.6	0.305	1.62	70	0.373	1.56	28
		0.8	0.305	1.95	70	0.373	1.68	30
		1	0.305	2.25	73	0.374	1.86	30
		1.2	0.306	2.49	77	0.373	1.92	29
		2	0.304	3.30	77	0.374	1.98	28
5.90	1.3086 10 ⁻³	0.4	0.301	1.17	86	0.362	0.33	11
		0.6	0.302	1.64	87	0.361	0.28	9
		0.8	0.301	2.07	98	0.362	0.18	8
		1	0.300	2.49	100	0.357	0.15	10
		1.2	0.301	2.82	106	0.357	0.12	9
		2	0.301	4.08	116	0.365	0.09	8
6	1.6787 10 ⁻³	0.4	0.299	2.13	116	0.349	0.39	11
		0.6	0.299	3.34	112	0.359	0.64	6
		0.8	0.299	3.51	114	---	--	-
		1	0.300	3.85	115	---	--	-
		1.2	0.298	4.20	119	---	--	-
		2	0.299	5.31	111	---	--	-

TAULA I-38 : INFLUÈNCIA DE L'AMPLITUD DEL POTENCIAL ALTERN APLICAT (ΔE).

mta $1.6787 \cdot 10^{-3} \text{H}$ $t=0.6 \text{ s}$

pH	$\Delta E(\text{mV})$	$E_{P1}(\text{v})$	$I_{P1}(\mu\text{A})$	$(W_{1/2})_1(\text{mV})$	$E_{P2}(\text{v})$	$I_{P2}(\mu\text{A})$	$(W_{1/2})_2(\text{mV})$
4.55	5	0.305	0.90	72	0.369	0.84	28
	10	0.305	1.62	71	0.373	1.56	28
	15	0.306	2.35	66	0.370	2.60	27
	20	0.304	2.80	65	0.369	3.80	22
	25	0.305	3.10	63	0.368	4.90	20
	30	0.305	3.20	59	0.367	5.40	19
5.90	5	0.298	1.14	80	0.368	0.24	13
	10	0.298	2.22	71	0.358	0.20	11
	15	0.299	3.12	66	0.369	0.15	10
	20	0.297	3.90	65	0.370	0.09	10
	25	0.298	4.40	63	---	--	--
	30	0.298	4.65	60	---	--	--
8.00	5	0.299	0.86	62	0.346	0.16	14
	10	0.299	1.72	65	0.346	0.64	16
	15	0.299	2.46	65	0.344	0.66	14
	20	0.298	2.85	64	0.348	1.60	12
	25	0.300	2.95	63	0.346	2.45	17
	30	0.298	3.20	60	0.346	2.65	22

I.7. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DE CORRENT ALTERN DEL SEGON HARMÒNIC SENSIBLE A LA FASE (AC₂)

1. Introducció

El concepte de polarografia AC₂ fou descrit breument en l'apartat I.6.1. El seu tractament teòric és bàsicament igual al de la polarografia AC₁, però considerant que la freqüència de treball és el doble o la meitat de la freqüència fonamental.

Senda i Tachi (86) foren els primers en formular l'equació del corrent per a un procés AC₂ reversible, de la forma:

$$I(2\omega t) = \frac{2^{1/2} n^3 F^3 A C_0^* (\omega D_0)^{1/2} \Delta E^2 \sinh(j/2)}{16 R^2 T^2 \cosh^3(j/2)} \sin(2\omega t - \pi/4)$$

$$\text{on } j = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r) \quad \text{i} \quad \Delta E \leq (16/n) \text{ mV}$$

Diferents autors han proposat altres models teòrics per a la polarografia AC₂ (79), i en la bibliografia es poden trobar diverses equacions que descriuen aproximadament els polarogrames AC₂. Malgrat això, en general els tractaments rigorosos són massa complexos per a ésser utilitzats regularment, i inclouen molts paràmetres que són d'ús poc freqüent en Química Analítica, com poden ésser les constants de velocitat i els coeficients de transferència de càrrega heterogènia, els coeficients de difusió, etc. En Química Analítica té un interès fonamental el diagnòstic de la reversibilitat dels processos a partir de paràmetres més accessibles com són

els potencials de semionda o de pic, les intensitats límit de difusió, les amplades de pic, etc.

Des del punt de vista analític la primera característica especial de la polarografia AC_2 és la forma dels polarogrames,

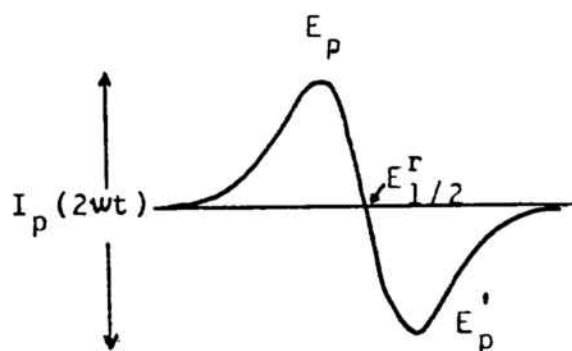


FIG. A

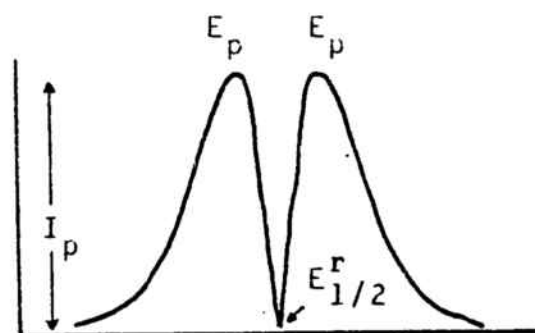


FIG. B

tant en la variant sensible a la fase (Fig.A) com en la no sensible a la fase (Fig.B).

Com que el Polarecord E 506 és un instrument sensible a la fase, ens centrarem en l'estudi d'aquest tipus de polarogrames.

En el cas més favorable i senzill, una onda polarogràfica DC reversible dóna lloc a un pic polarogràfic AC_1 (que serà o no serà reversible), de forma semblant a la de la primera derivada d'aquella onda, però en canvi dóna lloc a dos pics polarogràfics AC_2 , que tenen forma similar a la de la segona derivada de l'onda DC. Els dos pics estan orientats en sentits contraris i cada un d'ells no té significació per separat, sinó que és el conjunt d'ambdós el que dóna

informació del procés. Sobre cada polarograma (Fig A) es poden senyalar dos potencials de pic (E_p i E'_p) i un potencial corresponent a la intensitat de corrent base (mínima), E_{\min} , que si el procés és reversible coincideix amb $E_{1/2}^r$. Aquest E_{\min} correspon a l' E_p de la polarografia AC_1 . La diferència entre els dos valors d' E_p és l'anomenada separació entre pics (base d'un dels criteris de reversibilitat) i correspon a l'amplada a mig pic, $W_{1/2}$, de la polarografia AC_1 . El valor d' $I_p(2wt)$ és la intensitat de corrent entre els dos E_p , i correspon a l'alçada màxima, I_p , del pic AC_1 . Qualsevol valor de $I(2wt)$ és la intensitat de corrent que hi ha entre els dos potencials corresponents simètrics respecte a E_{\min} .

Basant-se en la forma dels polarogrames AC_2 , similar a la derivada segona de les ondes DC, Bond (87) proposà un mètode senzill per a l'obtenció d'equacions que descriuen la forma de les ondes AC_2 , amb la finalitat d'establir de manera relativament senzilla, el tipus de transferència de càrrega d'un procés. Així, si l'equació general de l'onda DC reversible és:

$$E = E_{1/2}^r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

que es pot escriure com:

$$I = I_d / (1 - e^j) \quad \text{on} \quad j = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r)$$

la seva derivada segona serà una nova equació que es pot considerar que descriu el comportament de l'onda AC_2 .

Així:

$$\frac{di}{dE} = I = -I_d e^j (1+e^j)^{-2} \frac{nF}{RT}$$

$$\frac{d^2i}{dE^2} = \frac{dI}{dE} = I(2wt) = I_d \left[\frac{e^j (e^j - 1)}{(1+e^j)^3} \right] \left(\frac{nF}{RT} \right)^2$$

on $I(2wt)$ representa el corrent del segon harmònic (corrent de la segona derivada de l'onda DC). El valor màxim de $I(2wt)$, o sigui $I(2wt) = I_p(2wt)$, té lloc quan:

$$\frac{d^3i}{dE^3} = \frac{dI(2wt)}{dE} = 0$$

$$\frac{dI(2wt)}{dE} = -I_d \left(\frac{nF}{RT} \right)^3 \left[\frac{e^{2j} - 4e^j + 1}{(1+e^j)^4} \right] e^j$$

$$\frac{dI(2wt)}{dE} = 0 \quad \text{quan} \quad e^{2j} - 4e^j + 1 = 0 \quad \text{o} \quad e^j = 2 \pm \sqrt{3}$$

$$\text{això és, quan} \quad E = E_{1/2}^r - \frac{RT}{nF} \ln(2 \pm \sqrt{3})$$

Si hom substitueix el valor de e^j en l'equació de la derivada segona s'obté:

$$I_p(2wt) = \pm \left(\frac{\sqrt{3}}{18} \right) I_d \left(\frac{nF}{RT} \right)^2$$

i reordenant i substituint el valor d' I_d en l'equació de la derivada segona resulta:

$$I(2wt) = \pm 6 \sqrt{3} \quad I_p(2wt) \left[\frac{e^j (e^j - 1)}{(1+e^j)^3} \right]$$

que si s'escriu detalladament queda de la forma:

$$I(2\omega t) = \pm 6 \sqrt{3} \left[I_p(2\omega t) \right] \frac{\exp \left[(2nF/RT)(E-E_{1/2}^r) \right] - \exp \left[(nF/RT)(E-E_{1/2}^r) \right]}{\left[1 + \exp(nF/RT)(E-E_{1/2}^r) \right]^3}$$

Les equacions trobades per aquest mètode no són rigorosament exactes, però són molt útils i senzilles per a la caracterització del tipus de procés, com es veurà en la discussió de la reversibilitat del procés.

A més, des del punt de vista analític, la polarografia AC_2 té molt interès perquè, com han demostrat Bond i Smith (88), és la tècnica que permet la mesura més fàcil i més precisa dels valors d' $E_{1/2}^r$, o sigui, dels potencials de semionda característics dels processos reversibles.

2. Estudi de les variables comunes

2.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2.8 - 8, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

En principi, a cada pic obtingut mitjançant la tècnica AC_1 li correspon en AC_2 un sistema de dos pics relacionats i de signe contrari.

Els polarogrames obtinguts, Fig I-24, mostren l'existència, en tot l'interval de pH, d'aquests sistemes de dos pics. Els sistemes AB no tenen simetria central, sinó que estan constituïts per un primer pic A ben definit, i moltes vegades arrodonit, i un segon pic b, també arrodonit, que es deforma progressivament, fins a desaparèixer, en augmentar el pH. Els sistemes CD (corresponents als segons pics més anòdics observats en AC_1) estan constituïts per pics més estrets i més ben definits, els quals en augmentar el pH disminueixen i es deformen paulatinament.

b) Influència del pH sobre els potencials corresponents

a la intensitat de corrent base (E_{min})

Els valors de E_{min} del sistema AB es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, de la forma que mostra la Fig I-25. El comportament és molt similar a l'observat mitjançant polarografia DC (apartat I.4.2.1), DP (apartat I.5.2.1) i AC_1 (apartat I.6.2.1), i s'obté un valor del pendent d' E_{min} vs pH del primer tram de l'ordre de 57mV/pH. Els valors d' E_{min} del sistema CD també disminueixen en augmentar el pH, com mostra la Fig I-26.

c) Influència del pH sobre les intensitats de pic ($I_p(2wt)$)

En polarografia AC_2 es defineix com a $I_p(2wt)$ el valor d'I

que separa el màxim absolut del mínim absolut de cada sistema de dos pics, i s'abreuja de la forma I_p .

Els valors de I_p del sistema AB (I_{p_1}) augmenten amb el pH fins a pH = 4.5, es mantenen pràcticament constants en l'interval 4.5 - 7 i a pHs superiors a 7 disminueixen lleugerament, com mostra la Fig. I-27.

Els valors de I_p del sistema CD (I_{p_2}) disminueixen en augmentar el pH, de la forma que mostra la Fig I-28.

d) Influència del pH sobre la separació entre pics

La separació entre pics corresponent al sistema AB ($E_B - E_A$) augmenta amb el pH en l'interval de pH 2.8 - 5.90, amb valors que van des d'uns 60 mV a pH 2.8 fins a uns 93 mV a pH= 5.90, i passa per un valor de 88 mV a pH 4.60. A partir de pH 5.90 els valors es mantenen constants als voltants de 93 mV.

Els valors de ($E_B - E_A$) són superiors al calculat per Smith(79) per a un sistema reversible (38 mV a 25°C si $n=2$ i $\Delta E \leq (8/n)$ mV), mentre que els de ($E_D - E_C$) són inferiors a aquest valor.

Cal indicar que els resultats presents han estat obtinguts treballant amb $\Delta E=10$ mV, valor àmpliament utilitzat en els treballs analítics.

2.2 Influència de la concentració de mta. Rectes de calibratge i límit de detecció.

S'ha variat la concentració de mta entre $2 \cdot 10^{-3} M$ i $4 \cdot 10^{-4} M$.

El límit de detecció aproximat del mta mitjançant la polarografia AC_2 és de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} M$, igual al trobat mitjançant polarografia AC_1 .

L'estudi s'ha fet a 3 valors diferents del pH, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames.

S'ha observat, Fig I-29, que en augmentar la concentració de mta es produeix una deformació del sistema AB en forma d'espalla, que en alguns casos arriba a prendre la forma d'un pic intermedi entre A i B. En el sistema CD no s'observa cap canvi en augmentar la concentració.

b) Influència de la concentració sobre els potencials corresponents a la intensitat de corrent base (E_{\min})

Els valors d' E_{\min} del sistema AB disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració, com mostra la Taula I-39, on vénen donades les equacions de les rectes (E_{\min}) vs $\log[mta]$ obtingudes a diferents condicions de pH, amplitud de l'impuls sinusoidal i temps de goteig. Amb els valors dels pendents de les rectes d'(E_{\min}) vs $\log[mta]$ es pot calcular el nombre d'electrons bescanviats teòricament en el procés electròdic. En tots els casos aquest nombre ha resultat pròxim a 2, com també indica la Taula I-39.

Els valors d' E_{\min} del sistema CD es mantenen constants o augmenten molt poc en creixer la concentració (Taula I-40).

c) Influència de la concentració sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors de I_{p_1} augmenten linealment amb la concentració. A la Taula I-41 es mostren les correlacions lineals trobades a partir d'experiències realitzades en diferents condicions de pH, magnitud de l'impuls sinusoidal i temps de goteig. Els valors de I_{p_2} disminueixen lleugerament en augmentar la concentració. (Taula I-41).

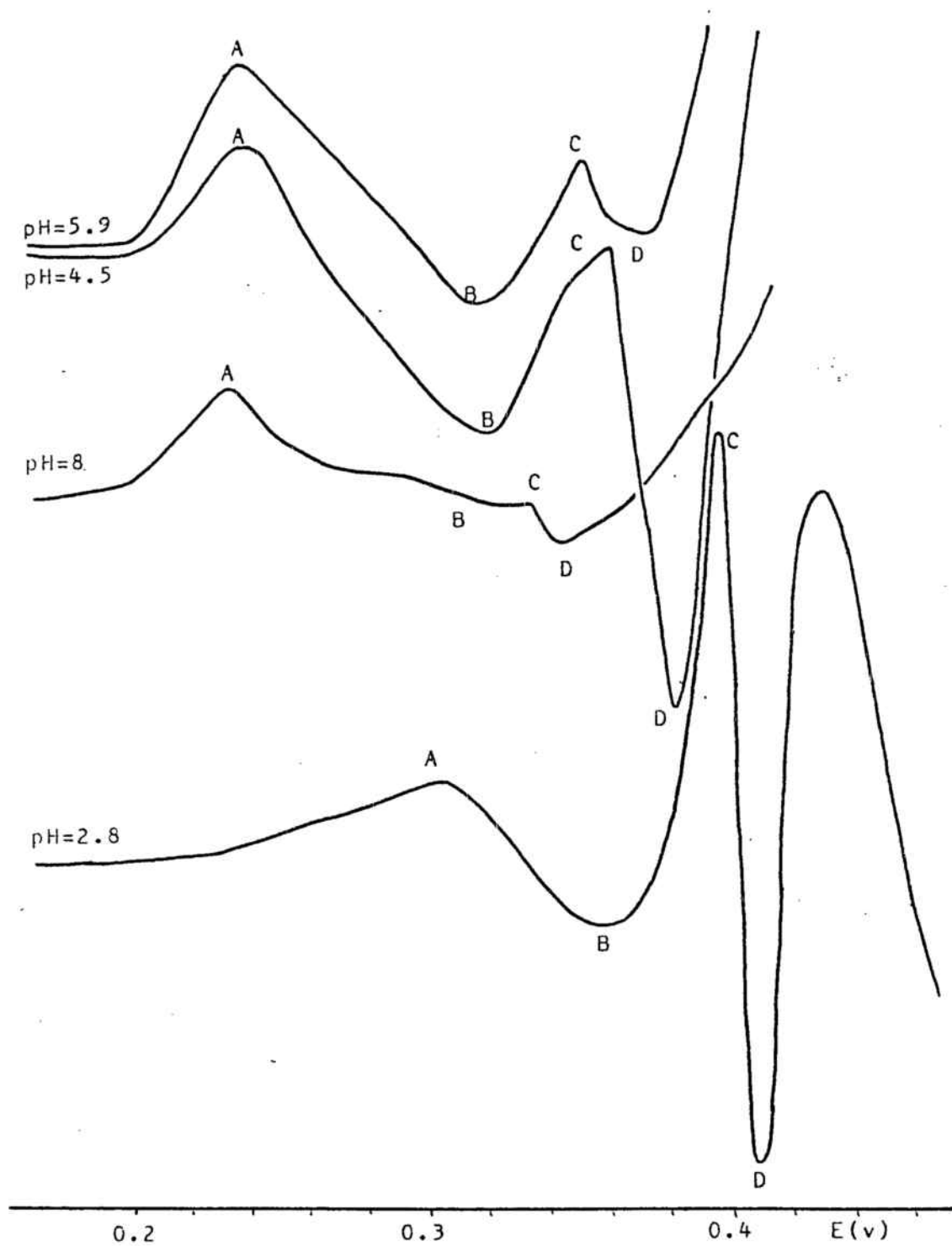


FIG. I-24 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS POLAROGAMES AC_2 DEL mta.
 mta $1.1436 \cdot 10^{-3} M$ $\Delta E = 10 mV$ $t = 0.6 s$

FIG I-25: INFLUÈNCIA DEL PH SOBRE $(E_{min})_I$.

- A : mta $9.6743 \cdot 10^{-4}$ M
- B : mta $1.4635 \cdot 10^{-3}$ M
- C : mta $1.6787 \cdot 10^{-3}$ M

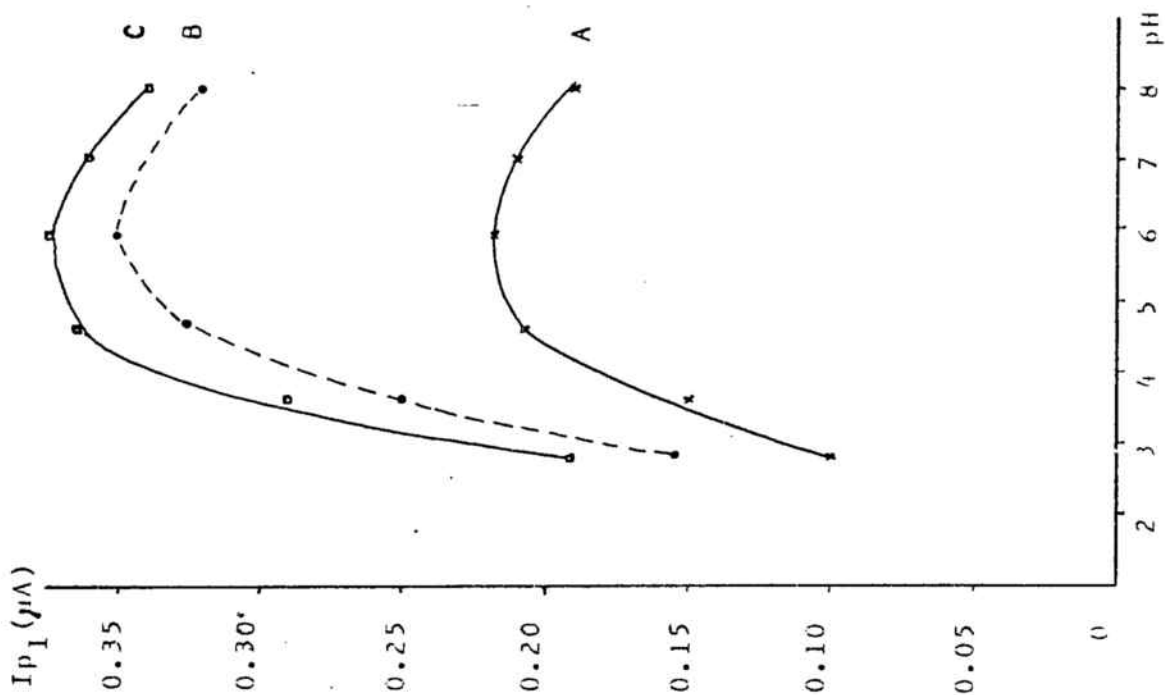
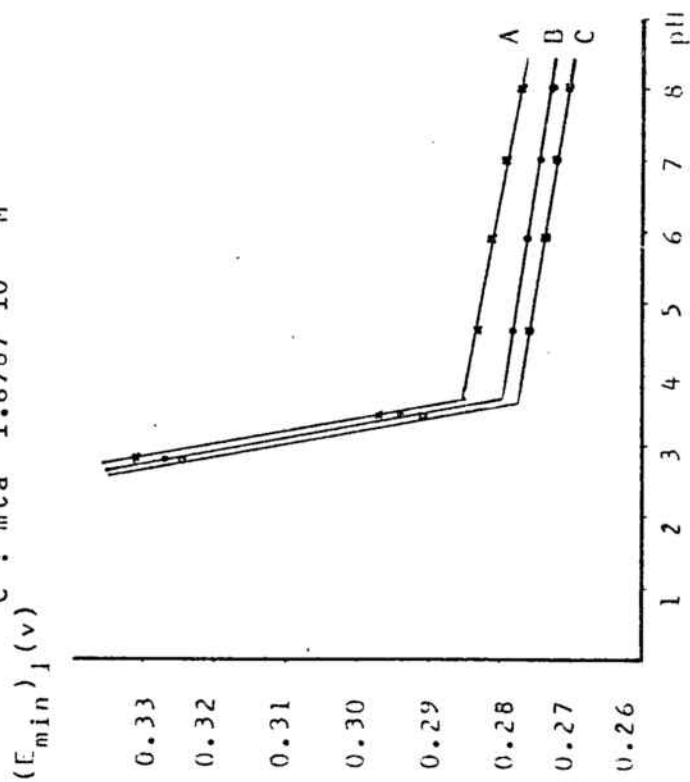


FIG I-27: INFLUÈNCIA DEL PH SOBRE I_{p_I} .

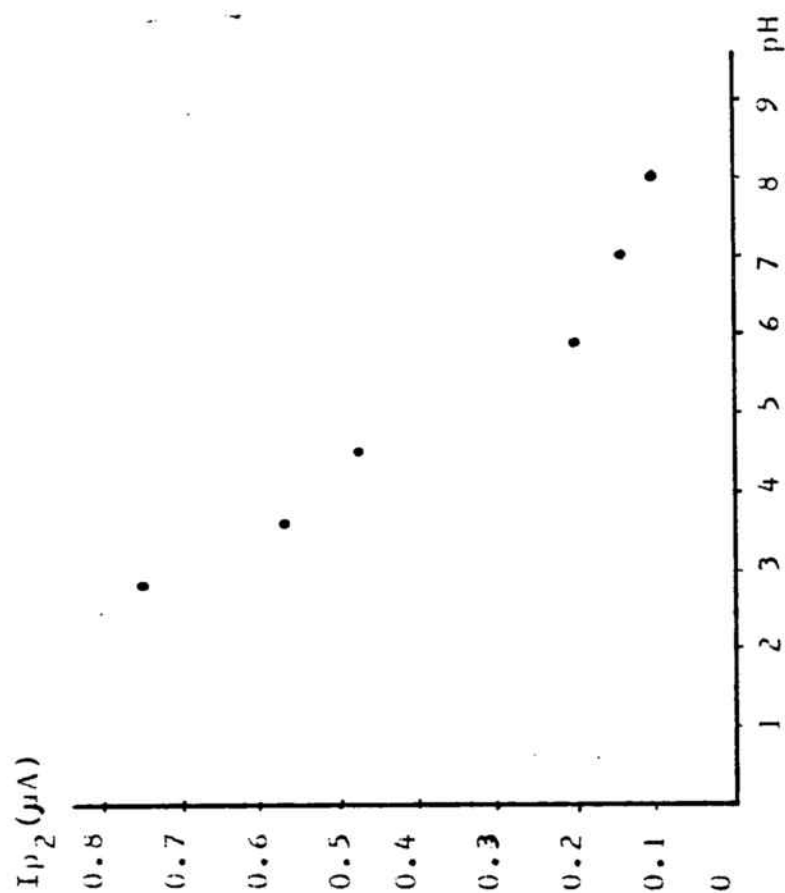


FIG. I-28 : INFLUENCIA DEL pH SOBRE I_{p_2} .

$m_{ta} 1.1436 \cdot 10^{-3} M$

$\Delta E = 10 mV \quad t = 0.6 s$

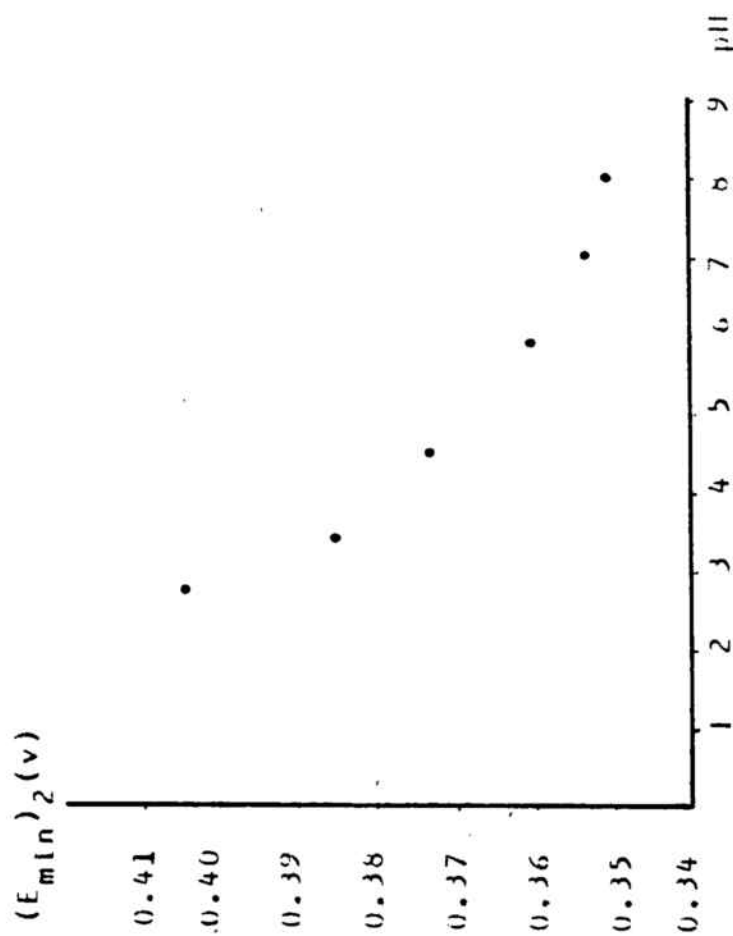


FIG. I-26 : INFLUENCIA DEL pH SOBRE $(E_{min})_2$.

$m_{ta} 1.1436 \cdot 10^{-3} M$

$\Delta E = 10 mV \quad t = 0.6 s$

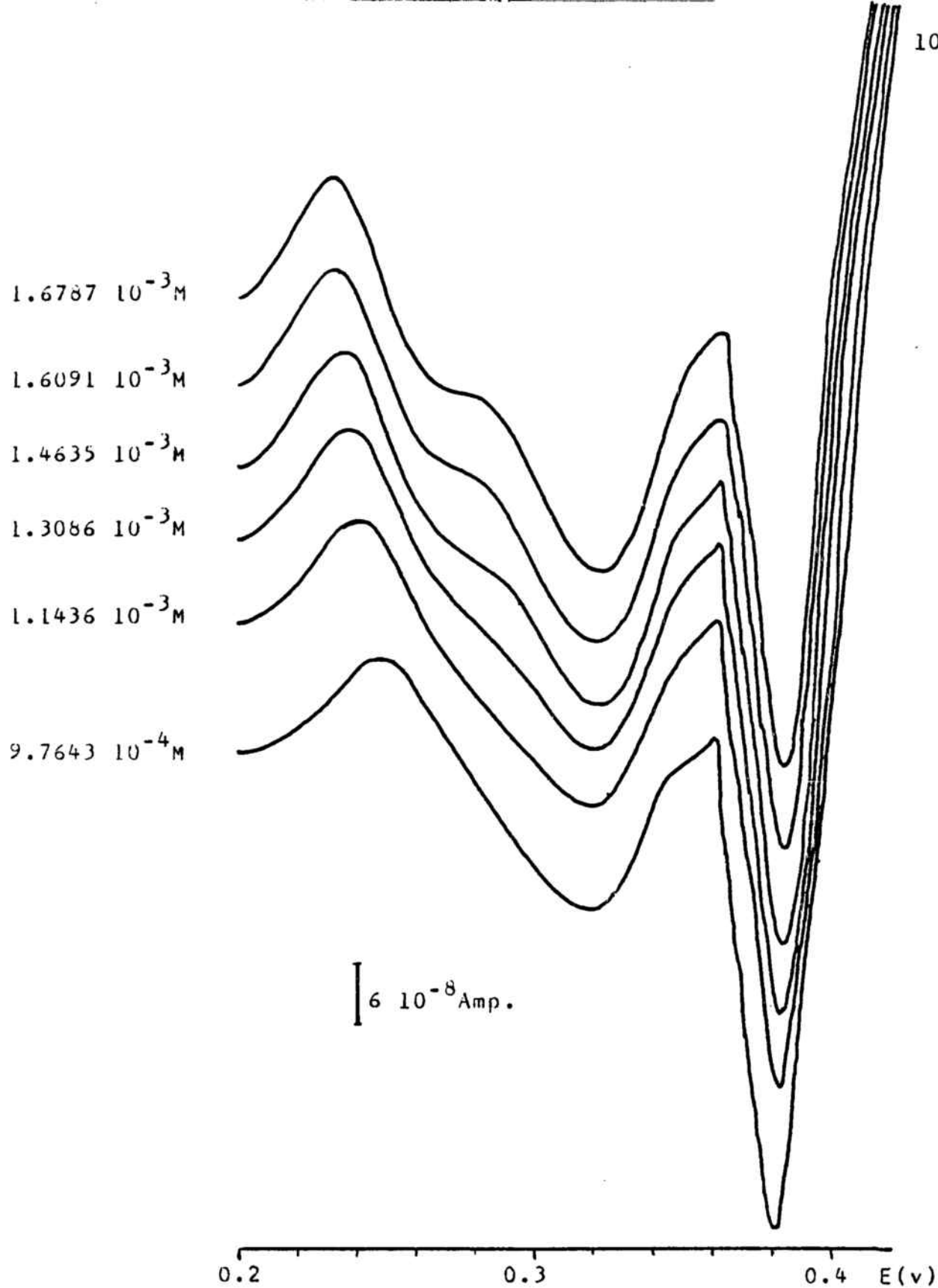


FIG. I-29 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA.

$\Delta E = 10$ mV $t = 0.6$ s pH = 4.5

TAULA I-39 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE ELS VALORS DE $(E_{\min})_1$.

pH	ΔE (mV)	t(s)	EQUACIÓ	r^2	n
2.80	10	0.6	$(E_{\min})_1 = 0.256 - 0.0249 \text{ Log [mta]}$	0.9900	2.37
		1	$= 0.256 - 0.0249 \text{ Log [mta]}$	0.9900	2.37
	20	2	$= 0.247 - 0.0261 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
		0.6	$= 0.247 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
	30	1	$= 0.245 - 0.0281 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
		2	$= 0.224 - 0.0333 \text{ Log [mta]}$	0.9833	1.77
4.60	10	0.6	$= 0.247 - 0.0261 \text{ Log [mta]}$	0.9930	2.10
		1	$= 0.256 - 0.0229 \text{ Log [mta]}$	0.9844	2.58
	20	2	$= 0.252 - 0.0229 \text{ Log [mta]}$	0.9844	2.58
		0.6	$= 0.202 - 0.0266 \text{ Log [mta]}$	0.9873	2.21
	30	1	$= 0.191 - 0.0301 \text{ Log [mta]}$	0.9870	1.96
		2			

TAULA I-40 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE EL SEGON SISTEMA DE PICS.

pH	4.60		5.90		
	$[mta] M$	$E_{min} (v)$	$I_p (\mu A)$	$E_{min} (v)$	$I_p (\mu A)$
	$9.6743 \cdot 10^{-4}$	0.372	0.495	0.361	0.228
	$1.1436 \cdot 10^{-3}$	0.373	0.474	0.360	0.198
	$1.3086 \cdot 10^{-3}$	0.374	0.480	0.360	0.189
	$1.4635 \cdot 10^{-3}$	0.374	0.471	0.360	0.177
	$1.6091 \cdot 10^{-3}$	0.375	0.438	0.360	0.165
	$1.6787 \cdot 10^{-3}$	0.375	0.444	0.360	0.153

TAULA I-42 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ I DEL pH SOBRE LA SEPARACIÓ ENTRE PICS.

SISTEMA DE PICS	PRIMER			SEGON	
	2.80	4.60	5.90	4.60	5.90
$9.6743 \cdot 10^{-4}$	50	71	76	20	22
$1.1436 \cdot 10^{-3}$	55	80	84	20	25
$1.3086 \cdot 10^{-3}$	56	84	87	20	26
$1.4635 \cdot 10^{-3}$	57	86	91	20	25
$1.6091 \cdot 10^{-3}$	62	88	94	22	25
$1.6787 \cdot 10^{-3}$	64	90	95	22	26

TAULA I-41 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE ELS VALORS DE I_{p1} .

pH	ΔE (mV)	t (s)	EQUACIÓ	r^2
2.80	10	0.6	$I_{p1} = -4.6041 \cdot 10^{-8} + 1.4273 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.987
		1	$= 1.0371 \cdot 10^{-7} + 7.2524 \cdot 10^{-5} \text{ [mta]}$	0.9936
	20	2	$= 1.4151 \cdot 10^{-7} + 1.2063 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9895
		0.6	$= 1.2045 \cdot 10^{-7} + 2.8107 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9848
	30	1	$= 2.7424 \cdot 10^{-7} + 3.0300 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9896
		0.6	$= 1.0549 \cdot 10^{-8} + 6.4985 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9874
4.60	10	1	$= 1.8141 \cdot 10^{-7} + 7.8058 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9983
		2	$= 5.4916 \cdot 10^{-7} + 1.0195 \cdot 10^{-3} \text{ [mta]}$	0.9982
	5.90	0.6	$= 6.5352 \cdot 10^{-6} + 1.9800 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9984
		10	$= 4.8451 \cdot 10^{-11} + 2.1621 \cdot 10^{-4} \text{ [mta]}$	0.9980

d) Influència de la concentració sobre la separació entre pics
La separació entre pics corresponent al sistema AB augmenta amb la concentració, mentre que la corresponent al sistema CD es manté constant, com mostra la Taula I-42.

Els valors corresponents al sistema AB són superiors al valor calculat teòricament per Smith, mentre que els valors corresponents al sistema CD són inferiors al valor teòric.

3 Influència dels paràmetres instrumentals

3.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm, en experiències realitzades emprant diferents condicions de pH i de concentració.

L'alçada de la columna de mercuri no afecta als valors d. E_{min} de cap dels dos sistemes de pics.

S'ha comprovat que hi ha una relació entre els valors de I_{p_1} i les arrels quadrades de les alçades de la columna de mercuri (Fig I-30).

Aquesta linealitat indica, com és sabut, que el procés està regit per la difusió del mta cap a l'elèctrode de gotes de mercuri.

Respecte al segon sistema CD en representar I_{p_2} vs $h_{Hg}^{1/2}$ generalment s'observa un primer tram lineal que es va aplanant en augmentar h_{Hg} (Fig I-31), encara que a concentracions més petites la dependència observada és lineal.

Els valors de les separacions entre pics no vénen influïts per l'alçada de la columna de mercuri per cap dels dos sistemes.

3.2 Temps de goteig

S'ha variat el temps de goteig de l'E.G.M dins de l'interval 0.4s - 1.2 s. S'ha restringit l'estudi només a valors petits del temps de goteig, com en el cas de l'estudi mitjançant polarografia DP; per les causes ja citades en l'apartat I.5.3.2.

L'estudi s'ha realitzat a diferents condicions de concentració, pH i velocitat d'escombratge. El temps de goteig no afecta ni als valors $d'E_{min}$ ni als de la separació entre pics de cap dels dos sistemes de pics.

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre I_{p1} i el temps de goteig, com mostra la Taula I-43 on vénen donades les equacions de les rectes I_{p1} vs t , obtingudes en diverses condicions experimentals. Quan el pH és molt bàsic (8.7) els coeficients de regressió lineal d'aquestes rectes no són tan favorables com quan el pH és àcid, com mostra la mateixa Taula.

Respecte al segon sistema s'ha observat que a concentracions petites també hi ha una relació lineal d' I_{p2} vs t , la qual no es verifica sempre a concentracions elevades (Taula I-44).

3.3 Velocitat d'escombratge

S'ha estudiat la influència d'aquest paràmetre dins de l'interval 2.5 mV s^{-1} - 10 mV s^{-1} en experiències realitzades emprant diferents valors de la concentració, pH i temps de goteig.

La velocitat d'escombratge no afecta ni als valors de E_{min} ni als valors de la separació entre pics de cap dels dos sistemes de pics. Tampoc afecta als valors d' I_{p1} i d' I_{p2} .

encara que en general en augmentar aquella els coeficients de correlació lineal de les rectes I_{p_1} vs t i I_{p_2} vs t es fan menys favorables, segurament degut a que en augmentar la velocitat d'escombratge els polarogrames queden registrats en una menor longitud del paper registre i resulten més imprecisos els mesuraments realitzats (Taules I-43 i I-44).

3.4 Amplitud de l'impuls sinusoidal aplicat (ΔE)

S'ha realitzat l'estudi de la influència de l'amplitud del potencial altern aplicat dins de l'interval 5 mV - 30 mV (valor màxim possible en el Polarecord).

Els valors de E_{min} dels dos sistemes es mantenen constants amb el valor de ΔE .

Els valors de I_{p_1} augmenten linealment amb el quadrat de l'amplitud, com mostra la Taula I-45. Respecte al segon sistema, no s'observa cap relació senzilla entre I_{p_2} i ΔE , encara que els valors de I_{p_2} augmenten amb ΔE .

L'augment de ΔE provoca un petit augment en la separació entre pics corresponents a la primera onda, mentre que aquesta separació augmenta apreciablement en el cas de la segona onda.

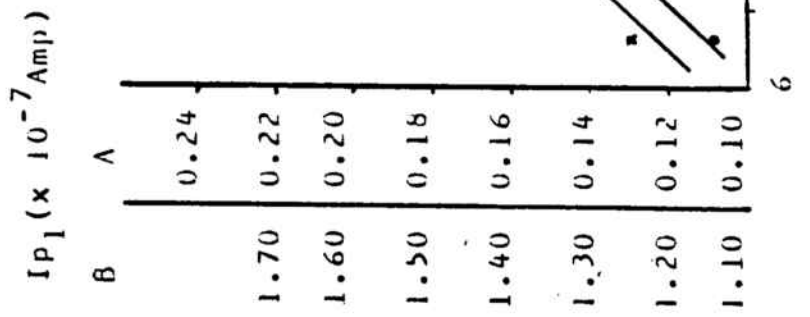


FIG. I-30 : RELACIÓ ENTRE Ip_1 I L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

A (x) : mta $1.4892 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.8
 B (\bullet) : mta $9.3078 \cdot 10^{-4} M$ pH=8.7

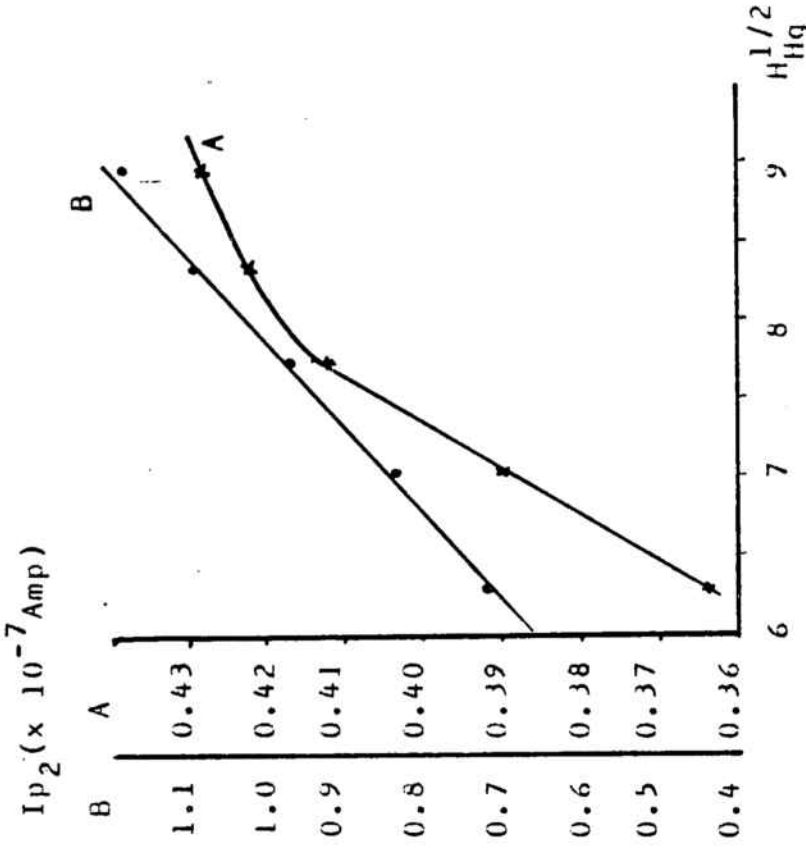


FIG. I-31 : RELACIÓ ENTRE Ip_2 I L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

A (x) : mta $1.4892 \cdot 10^{-3} M$ pH=3.6
 B (\bullet) : mta $9.3078 \cdot 10^{-4} M$ pH=6.7

TAULA I-43 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} I EL TEMPS DE GOTEIG.

pH	$[mta]_H$	$\Delta E(mV)$	$V(mVs^{-1})$	I_{p1}	EQUACIÓ	r^2
2.80	$1.1436 \cdot 10^{-3}$	10	3.33	$5.86 \cdot 10^{-8}$	$+ 1.13 \cdot 10^{-7} t$	0.9890
		20		$2.54 \cdot 10^{-7}$	$+ 3.42 \cdot 10^{-7} t$	0.9928
		30		$3.62 \cdot 10^{-7}$	$+ 6.74 \cdot 10^{-7} t$	0.9969
		10		$8.24 \cdot 10^{-8}$	$+ 1.09 \cdot 10^{-7} t$	0.9977
		20		$2.79 \cdot 10^{-7}$	$+ 3.67 \cdot 10^{-7} t$	0.9985
		30		$4.76 \cdot 10^{-7}$	$+ 7.13 \cdot 10^{-7} t$	0.9998
3.80	$1.4635 \cdot 10^{-3}$	10		$9.61 \cdot 10^{-8}$	$+ 1.09 \cdot 10^{-7} t$	0.9960
		20		$2.91 \cdot 10^{-7}$	$+ 4.23 \cdot 10^{-7} t$	0.9999
		30		$4.94 \cdot 10^{-7}$	$+ 7.82 \cdot 10^{-7} t$	0.9986
		10		$1.19 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.07 \cdot 10^{-7} t$	0.9962
		20		$3.29 \cdot 10^{-7}$	$+ 4.07 \cdot 10^{-7} t$	0.9984
		30		$6.13 \cdot 10^{-7}$	$+ 7.94 \cdot 10^{-7} t$	0.9978
8.70	$1.6787 \cdot 10^{-3}$	10		$1.18 \cdot 10^{-7}$	$+ 1.13 \cdot 10^{-7} t$	0.9968
		20		$3.83 \cdot 10^{-7}$	$+ 3.82 \cdot 10^{-7} t$	0.9955
		30		$6.41 \cdot 10^{-7}$	$+ 8.09 \cdot 10^{-7} t$	0.9982
		5	2.50	$-1.85 \cdot 10^{-9}$	$+ 1.24 \cdot 10^{-7} t$	0.9980
		5		$3.85 \cdot 10^{-8}$	$+ 1.17 \cdot 10^{-7} t$	0.9836
		10		$-8.08 \cdot 10^{-9}$	$+ 1.35 \cdot 10^{-7} t$	0.9928
3.80	$1.4892 \cdot 10^{-3}$	5	2.50	$6.14 \cdot 10^{-9}$	$+ 1.66 \cdot 10^{-8} t$	0.9788
		5		$4.57 \cdot 10^{-9}$	$+ 1.80 \cdot 10^{-8} t$	0.9918
		10		$7.14 \cdot 10^{-9}$	$+ 1.06 \cdot 10^{-8} t$	0.9023

TAULA I-44 : RELACIÓ ENTRE I_{p_2} I EL TEMPS DE GOTEIG.

pH	[mta] H	ΔE (mV)	V (mV/s)	EQUACIÓ	r^2
2.80	$1.1436 \cdot 10^{-3}$	10	3.3	$I_{p_2} = 6.20 \cdot 10^{-7} + 2.60 \cdot 10^{-7} t$	0.9802
		20		$= 2.13 \cdot 10^{-6} + 5.61 \cdot 10^{-7} t$	0.9974
		30		$= 2.70 \cdot 10^{-6} + 1.69 \cdot 10^{-6} t$	0.9643
3.80	$1.4892 \cdot 10^{-3}$	5	2.5	NO LINEAL	--
		5			
		10			
8.70	$9.3078 \cdot 10^{-4}$	5	2.5	$= 1.00 \cdot 10^{-8} + 1.01 \cdot 10^{-7} t$	0.9962
		5		$= 7.00 \cdot 10^{-9} + 1.04 \cdot 10^{-7} t$	0.9973
		10		$= 1.07 \cdot 10^{-8} + 9.72 \cdot 10^{-8} t$	0.9952

TAULA I-45 : RELACIÓ ENTRE I_{p_1} I ΔE . A pH 2.8.

[mta] H	t (s)	EQUACIÓ	r^2
$1.1436 \cdot 10^{-3}$	0.6	$I_{p_1} = 7.65 \cdot 10^{-8} + 7.57 \cdot 10^{-10} \Delta E^2$	0.9872
	1	$= 1.20 \cdot 10^{-7} + 1.09 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9902
	2	$= 1.54 \cdot 10^{-7} + 1.74 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9956
$1.3086 \cdot 10^{-3}$	0.6	$= 7.67 \cdot 10^{-8} + 9.28 \cdot 10^{-10} \Delta E^2$	0.9954
	1	$= 1.11 \cdot 10^{-7} + 1.23 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9948
	2	$= 1.70 \cdot 10^{-7} + 2.13 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9932
$1.6091 \cdot 10^{-3}$	0.6	$= 9.95 \cdot 10^{-8} + 1.07 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9982
	1	$= 9.74 \cdot 10^{-8} + 1.52 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9975
	2	$= 1.50 \cdot 10^{-7} + 2.29 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9977
$1.6787 \cdot 10^{-3}$	0.6	$= 1.04 \cdot 10^{-7} + 1.12 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9972
	1	$= 1.07 \cdot 10^{-7} + 1.56 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9962
	2	$= 1.44 \cdot 10^{-7} + 2.36 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9988

I.8 ESTUDI DE LA REVERSIBILITAT DEL SISTEMA MITJANÇANT LES DIFERENTS TÈCNIQUES POLAROGRAFÍQUES EMPRADES.

En aquest apartat es comenten els resultats obtinguts, mitjançant les diferents tècniques polarogràfiques, que poden donar informació sobre la reversibilitat del procés. Cal insistir en el fet de que les dades experimentals discutides ara són només les dels estudis polarogràfics, i que seran posteriorment ampliades per dades obtingudes mitjançant voltametria cíclica.

1. Polarografia DC

1.1 Anàlisi semilogarítmica

Un cop estudiats els paràmetres experimentals i instrumentals més importants, s'han registrat diversos polarogrames en les condicions òptimes de treball, i s'ha realitzat la seva anàlisi semilogarítmica, partint de tres supòsits teòrics diferents, ja que moltes vegades aquesta anàlisi dóna resultats ambigus.

Els tres casos hipotètics, i més probables, estudiats són:

a) El procés electròdic correspon a la formació del complex soluble $m\text{ta-Hg(II)}$ o $m\text{ta-Hg(I)}$, d'estequiometria (2:1).

En aquest cas la dependència lineal esperada teòricament és:

$$- E \text{ vs } \log \frac{I}{(I_d - I)^2}$$

b) El procés electròdic correspon a la formació del complex soluble $m\text{ta-Hg(II)}$ o $m\text{ta-Hg(I)}$, d'estequiometria (1:1).

En aquest cas la dependència lineal esperada teòricament és:

$$- E \text{ vs } \log \frac{I}{I_d - I}$$

c) El procés electròdic correspon a la formació del complex insoluble mta-Hg(I) , d'estequiometria (1:1).

En aquest cas la dependència lineal esperada teòricament és:

$$- E \text{ vs } \log \frac{1}{I_d - I}$$

S'ha realitzat aquest estudi amb dos tipus de polarogrames ben diferents:

- 1- Polarogrames obtinguts a baixes concentracions, a les quals només apareix una onda.
- 2- Polarogrames obtinguts a concentracions més altes, a les quals, amb posterioritat a la primera onda, apareix la segona onda-mur.

Al primer cas pertany l'exemple de la Taula I-46, en el qual s'observa una dependència del tipus corresponent al cas hipotètic b, i que està en concordança amb el fet observat anteriorment de la independència d' $E_{1/2}$ vs $[\text{mta}]$ en aquesta zona de concentració. Al segon cas pertany l'exemple de la Taula I-47 i de la Fig I-32, en el qual s'observa una dependència del tipus corresponent al cas teòric a.

Aquests resultats indueixen a creure que, a concentracions de mta baixes, quan només apareix una onda, predomina la formació del complex d'estequiometria 1:1, mentre que a concentracions de mta elevades predomina la formació del complex 1:2, i en ambdós casos les ondes polarogràfiques corresponents són

TAULA I-46 : ANÀLISI LOGARÍTMICA A CONCENTRACIONS PETITES.

mta. $8.0045 \cdot 10^{-4}$ M

E(v)	I(μ A)	$\log \frac{I_d - I}{I}$	E(v)	I(μ A)	$\log \frac{I_d - I}{I}$
0.260	0.1275	1.1236	0.296	0.6975	0.2076
0.266	0.1725	0.9806	0.300	0.8025	0.1041
0.270	0.2175	0.8680	0.306	0.9375	-0.0250
0.276	0.3075	0.6925	0.310	1.0575	-0.1406
0.280	0.3600	0.6087	0.316	1.2525	-0.3419
0.286	0.4875	0.4375	0.320	1.3350	-0.4375
0.290	0.5550	0.3586			

$$- E = 0.303 - 0.0388 \log \frac{I}{I_d - I} \quad r^2 = 0.9993$$

TAULA I-47 : ANÀLISI LOGARÍTMICA A CONCENTRACIONS ELEVADES.

mta $2.2986 \cdot 10^{-3}$ M pH=7

E(v)	I(μ A)	$\log \frac{I}{(I_d - I)^2}$	E(v)	I(μ A)	$\log \frac{I}{(I_d - I)^2}$
0.260	0.06	3.7153	0.330	1.88	5.8770
0.270	0.10	3.9474	0.340	2.24	6.1777
0.280	0.20	4.2747	0.350	2.56	6.4999
0.290	0.38	4.6028	0.360	2.80	6.8083
0.300	0.66	4.9254	0.370	3.01	7.1724
0.310	1.04	5.2495	0.380	3.19	7.6413
0.320	1.45	5.5551	0.390	3.36	8.5266

$$- E = -0.158 - 0.0288 \log \frac{I}{(I_d - I)^2} \quad r^2 = 0.9926$$

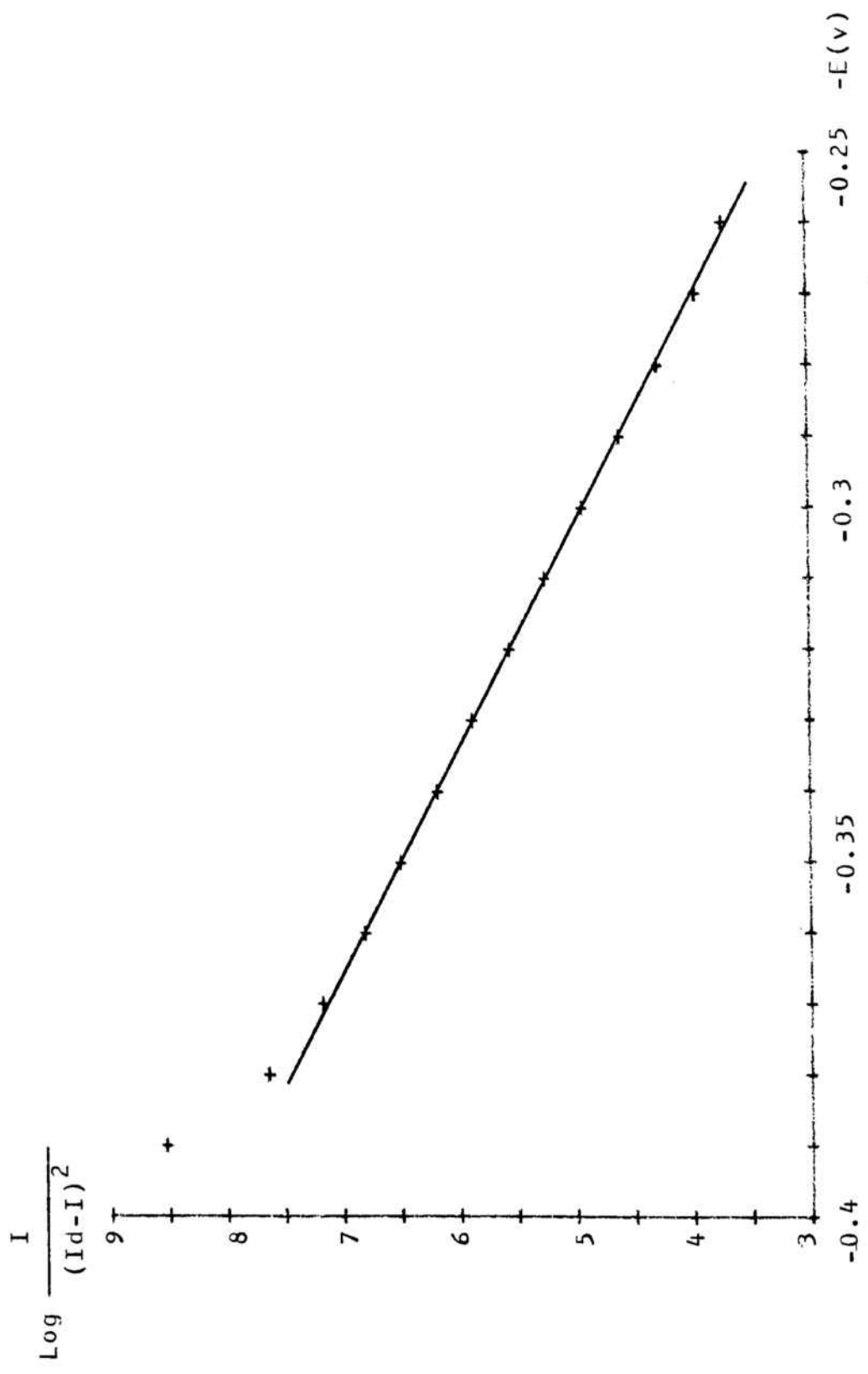


FIG. I-32 : ANALISI SEMILOGARÍTMICA

mta $2.2986 \cdot 10^{-3} M$ pH=7

o bé reversibles o bé molt properes a la reversibilitat.

1.2 Influència del sentit de l'escombratge del potencial.

S'ha comprovat que els polarogrames DC obtinguts en fer l'escombratge anòdic i l'escombratge catòdic (fet aquest immediatament després de l'anòdic i entre els mateixos potencials) són idèntics. Aquesta és, com és sabut, una condició necessària (encara que no suficient) per a poder considerar un procés com a reversible.

1.3 Discussió dels resultats

En base als estudis fets i comentats anteriorment (Apartat I-4) i als resultats comentats ara, hom creu que l'onda principal correspon al procés de formació del complex soluble de Hg(I) o de Hg(II), controlat per difusió i amb una transferència de càrrega reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia DC. Contràriament, la segona onda-mur no verifica cap de les característiques atribuïdes a la primera onda.

2. Polarografia DP

2.1 Introducció : Criteris de reversibilitat

En l'apartat I.5.1 s'han citat breument les principals referències bibliogràfiques sobre els aspectes teòrics de la polarografia DP, i s'ha indicat que, malgrat el gran nombre de models teòrics proposats, amb llurs equacions matemàtiques, és necessari encara en alguns d'aquests models recórrer a tractaments empírics per a completar-los, degut fonamentalment a la seva complexitat. Han estat proposats, però, vers llur aplicació

en Química Analítica, una sèrie de criteris relativament senzills útils per al diagnòstic de la reversibilitat d'un procés. Citarem a continuació els criteris que s'acostumen a utilitzar:

a) Amplada de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Parry i Osteryoung (70) calcularen els valors de $W_{1/2}$ i varen comprovar la concordança entre aquests valors i els experimentals obtinguts en les reduccions de sistemes reversibles amb bescanvi d'un, de dos, i de tres electrons, com són els dels ions Tl^+ , Cd^{2+} i Bi^{3+} . En el treball original expliquen la manera de calcular $W_{1/2}$ i mostren gràficament la relació entre $W_{1/2}$, ΔE i n .

b) Intensitat de pic (I_p)

Segons els mateixos autors la intensitat de pic (I_p) d'un procés reversible és funció lineal de $(1-\alpha)/(1+\alpha)$. El valor de α ve determinat per l'equació de Nernst quan se suposa un sistema totalment reversible. Evidentment, si el sistema no és totalment reversible la magnitud α no té sentit, ja que no es verifica l'equació de Nernst. Christie i col. (71), en el seu treball d'avaluació del polarògraf PAR 174 mitjançant l'estudi de la reducció del Cd^{2+} , demostraren que la linealitat d' I_p vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$ queda distorsionada si les velocitats d'escombratge no són petites, la qual cosa fou confirmada per Casassas i Alier (67) emprant instruments d'altres models.

c) Temps de goteig

Els mateixos autors (67,71) han comprovat que per a un procés controlat per difusió i exempt d'adsorció (condicions necessàries per a que un procés sigui totalment reversible) es

verifica que la relació I_p vs $t^{2/3}$ és lineal i passa per l'origen de coordenades. Evidentment, aquesta condició no és suficient per a assegurar que el procés és reversible.

d) Potencial de pic (E_p)

Parry i Osteryoung (70) indicaren que els potencials de pic dels sistemes reversibles compleixen l'equació:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

fet comprovat pels mateixos autors, per Christie i col. i per altres autors (71,73,74,75,76).

e) Signe i magnitud de l'impuls aplicat (ΔE)

En variar el valor de ΔE s'han de verificar les dependències indicades en els criteris 2 i 4. Birke i col. (64) proposaren dues sèries de criteris per al diagnòstic de tres tipus de transferència de càrrega simples.

Els criteris i els tipus de transferència són els següents:

TRANSFERÈNCIA DE CÀRREGA REVERSIBLE

$$(E_p)^c - (E_p)^a = |\Delta E|$$

$$|(I_p)^a / (I_p)^c| = 1$$

TRANSFERÈNCIA DE CÀRREGA QUASI-REVERSIBLE

$$(E_p)^c - (E_p)^a < |\Delta E|$$

$$|(I_p)^a / (I_p)^c| < 1 \text{ per a } \alpha \geq 0.5$$

$$|(I_p)^a / (I_p)^c| \leq 1 \text{ per a } \alpha < 0.5$$

TRANSFERÈNCIA DE CÀRREGA IRREVERSIBLE

$$(E_p)^c - (E_p)^a \approx |\Delta E|$$

$$|(I_p)^a / (I_p)^c| < 1$$

on el supraíndex a indica que l'impuls aplicat ha estat positiu mentre que el supraíndex c indica que l'impuls aplicat ha estat negatiu, però ambdós de la mateixa magnitud.

f) Sentit de l'escombratge

Oldham i Parry (55) proposaren un criteri basat en el sentit de l'escombratge, segons el qual els valors d' E_p i d' I_p corresponents a un procés reversible haurien d'ésser els mateixos, independentment del sentit de l'escombratge.

g) Anàlisi semilogarítmica dels polarogrames.

En base a les dades obtingudes d'un polarograma es verifica que, per a un procés reversible la dependència

$$E_{dc} \text{ vs } \log \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$$

és lineal.

2.2 Aplicació dels criteris de reversibilitat.

a) Amplada de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Com s'ha dit en la introducció, Parry i Osteryoung (70) calcularen els valors teòrics de $W_{1/2}$ per a un procés reversible amb $n=2$, els quals varen resultar d'aproximadament 57 mV quan $\Delta E = \pm 40$ mV i aproximadament 67 mV quan $\Delta E = \pm 60$ mV.

En el cas en estudi, els valors de $(W_{1/2})_1$ són una mica

superiors als teòrics, com han mostrat anteriorment les Taules I-9, I-14, I-15, I-17, I-19 i I-28. La Taula I-23 mostra que els valors trobats a diferents ΔE són sempre superiors als calculats.

En canvi els valors de $(W_{1/2})_2$ són molt inferiors als calculats, com han mostrat les Taules I-10, I-17, I-20 i I-23.

b) Intensitat de pic (I_p)

Els valors d' I_{p1} són funció lineal de $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, que és la dependència corresponent a un procés reversible, encara que l'extrapolació d'aquestes rectes no passa per l'origen de coordenades (Apartat I.5.3.3).

Els valors d' I_{p2} no tenen cap relació senzilla amb $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, la qual cosa confirma la irreversibilitat del procés corresponent al segon pic.

c) Influència del temps de goteig sobre els valors d' I_p .

El fet que la relació I_{p1} vs $t^{2/3}$ sigui una recta que passa per l'origen de coordenades (Apartat I.5.3.2), conjuntament amb el fet que la relació I_{p1} vs $h_{Hg}^{1/2}$ sigui també lineal (Apartat I.5.3.2), indiquen que el primer pic correspon a un procés controlat per difusió i exempt d'adsorció, que és la condició necessària perquè un procés sigui reversible.

No s'ha trobat cap relació senzilla d' I_{p2} vs $t^{2/3}$ i d' I_{p2} vs $h_{Hg}^{1/2}$, la qual cosa indica que el segon pic no està controlat per difusió, és a dir, que no pot correspondre a un procés reversible.

d) Potencial de pic (E_p)

Els resultats obtinguts en l'estudi de la relació entre E_{p1} i ΔE (Apartat I.5.3.3) compleixen l'equació:

$$E_{p1} = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

expressió idèntica a la proposta per Parry i Osteryoung.

Els valors d' $E_{1/2}$ calculats a partir dels valors experimentals d' E_p són aproximadament iguals als valors d' $E_{1/2}$ trobats mitjançant polarografia DC en les mateixes condicions.

Segons aquest criteri el procés corresponent al primer pic és reversible.

Respecte al segon pic, l'equació que relaciona E_{p2} amb ΔE és també lineal, encara que amb un coeficient de regressió pitjor i amb una ordenada a l'origen que no concorda amb el valor d' $E_{1/2}$ obtingut mitjançant la polarografia DC.

e) Influència del signe i de la magnitud de l'impuls aplicat. S'ha realitzat l'estudi de la influència del signe i de la magnitud de l'impuls aplicat per als valors de ± 40 mV i ± 60 mV en experiències realitzades emprant solucions de diferent concentració i pH.

Com mostra la Taula I-48, on hi ha expressats alguns dels resultats obtinguts per al primer pic, els valors de $|E_{p1}^a - E_{p1}^c|$ són iguals als valors de ΔE , condició necessària perquè un procés sigui reversible. Les petites diferències observades (1-2 mV) no són significatives, ja que en les condicions de treball emprades en aquest cas l'error absolut de mesura és de 2 mV.

En la Taula I-49 hi ha expressats els valors corresponents al segon pic, que no són coherents, ja que a pH 3.95 $|E_p^a - E_p^c| < \Delta E$ mentre que a pH 9 $|E_p^a - E_p^c| \approx \Delta E$.

Els valors de la relació $I_{p_1^c}/I_{p_1^a}$ són sempre iguals o molt propers a la unitat (Taula I-50), mentre que els valors de $I_{p_2^c}/I_{p_2^a}$ són superiors a la unitat a pH àcid i inferiors a pH bàsic (Taula I-51).

El primer pic compleix exactament les condicions calculades per Birke i col. (64) per a un procés de transferència de càrrega reversible.

En canvi, el segon pic no correspon a un procés de transferència de càrrega reversible.

f) Influència del sentit de l'escombratge.

Tots els resultats citats fins ara, referits a la polarografia DP, han estat obtinguts a partir d'experiències basades en l'escombratge de potencials en el sentit anòdic.

S'han estudiat els polarogrames obtinguts en fer l'escombratge catòdic immediatament a continuació de l'escombratge anòdic i entre els mateixos potencials.

S'ha comprovat, mitjançant experiències realitzades a diferents condicions de concentració, pH i paràmetres instrumentals, que els polarogrames obtinguts en ambdós sentits de l'escombratge de potencial són idèntics.

Aquest és el resultat teòricament esperat per a un procés electròdic amb una transferència de càrrega reversible (55,56).

g) Anàlisi logarítmica dels polarogrames

S'ha realitzat l'anàlisi logarítmica de polarogrames obtinguts emprant diferents condicions de concentració, pH, temps de goteig, magnitud i signe de l'impuls aplicat.

La Fig. I-33 mostra els resultats obtinguts en un dels casos estudiats, on es pot veure que hi ha un tram, entre 0.290 v i 0.380 v perfectament lineal, descrit per l'equació:

$$E = 0.342 + 0.1087 \log \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} + \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right] \quad r^2 = 0.9978$$

Per damunt de 0.380 v els punts se separen de la recta anterior. Aquests darrers punts, però, són els corresponents a la zona final del pic, als potencials més anòdics, on aquest es distorsiona degut a l'oxidació del mercuri de l'elèctrode a ió mercuri lliure.

Aquest comportament confirma la reversibilitat del procés corresponent al primer pic, ja mostrada pels criteris anteriors. Degut a les seves característiques, del segon pic, no s'ha pogut realitzar l'anàlisi logarítmica, però és evident que correspon a un procés no reversible.

2.3 Discussió dels resultats

L'estudi detallat del primer pic mitjançant els diferents criteris mostra que aquest correspon a un procés controlat per difusió i amb una transferència de càrrega reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia DP.

Respecte a un comportament totalment reversible només s'ha

TAULA I-48 : ESTUDI DE LA REVERSIBILITAT DEL PRIMER PIC
MITJANÇANT POLAROGRAFIA DP.

[mta] M	ΔE (mV)	E_p^c (v)	E_p^a (v)	$ E_p^a - E_p^c $ (mV)
9.6672 10^{-4}	40	0.344	0.305	39
	60	0.357	0.297	60
1.1428 10^{-3}	40	0.342	0.303	39
	60	0.355	0.295	60
1.3077 10^{-3}	40	0.340	0.302	38
	60	0.353	0.294	59
1.4624 10^{-3}	40	0.338	0.300	38
	60	0.351	0.292	59
1.6775 10^{-3}	40	0.336	0.298	38
	60	0.349	0.290	59

TAULA I-49 : ESTUDI DE LA REVERSIBILITAT DEL SEGON PIC
MITJANÇANT POLAROGRAFIA DP.

pH	[mta] M	ΔE (mV)	E_p^c (v)	E_p^a (v)	$ E_p^a - E_p^c $ (mV)
3.95	4.6943 10^{-4}	40	0.422	0.410	12
	9.6672 10^{-4}	40	0.426	0.412	14
	1.3863 10^{-3}	40	0.430	0.415	15
9.00	9.6672 10^{-4}	40	0.346	0.306	40
		60	0.357	0.298	59
	1.3077 10^{-3}	40	0.342	0.302	40
		60	0.353	0.295	58
	1.6775 10^{-3}	40	0.338	0.298	40
		60	0.349	0.291	58

TAULA I-50 : MAGNITUDS DE I_p^a/I_p^c PER AL PRIMER PIC.

pH	[mta] M	$ \Delta E = 40$ mV	$ \Delta E = 60$ mV
2.80	$1.4624 \cdot 10^{-3}$	0.97	0.99
	$1.6775 \cdot 10^{-3}$	1.00	0.95
3.95	$1.3077 \cdot 10^{-3}$	1.00	0.85
	$1.4624 \cdot 10^{-3}$	0.99	0.86
5.15	$1.3863 \cdot 10^{-3}$	1.06	0.95
6.65	$8.7412 \cdot 10^{-4}$	1.01	0.90
	$1.5363 \cdot 10^{-3}$	0.96	0.92
7.00	$9.6672 \cdot 10^{-4}$	0.96	0.92
	$1.4624 \cdot 10^{-3}$	0.98	0.97
9.00	$1.1428 \cdot 10^{-3}$	1.00	1.01
	$1.3077 \cdot 10^{-3}$	0.99	0.99
10.80	$1.6775 \cdot 10^{-3}$	0.91	0.85

TAULA I-51 : MAGNITUDS DE I_p^a/I_p^c PER AL SEGON PIC.

pH	[mta] M	$ \Delta E = 40$ mV	$ \Delta E = 60$ mV
3.95	$5.7612 \cdot 10^{-4}$	0.75	—
	$8.7412 \cdot 10^{-4}$	0.70	—
	$1.3077 \cdot 10^{-3}$	0.71	—
	$1.3863 \cdot 10^{-3}$	0.77	—
9.00	$9.6672 \cdot 10^{-4}$	1.56	2.44
	$1.3077 \cdot 10^{-3}$	1.51	2.86
	$1.6079 \cdot 10^{-3}$	2.44	3.57
	$1.6775 \cdot 10^{-3}$	3.85	2.27

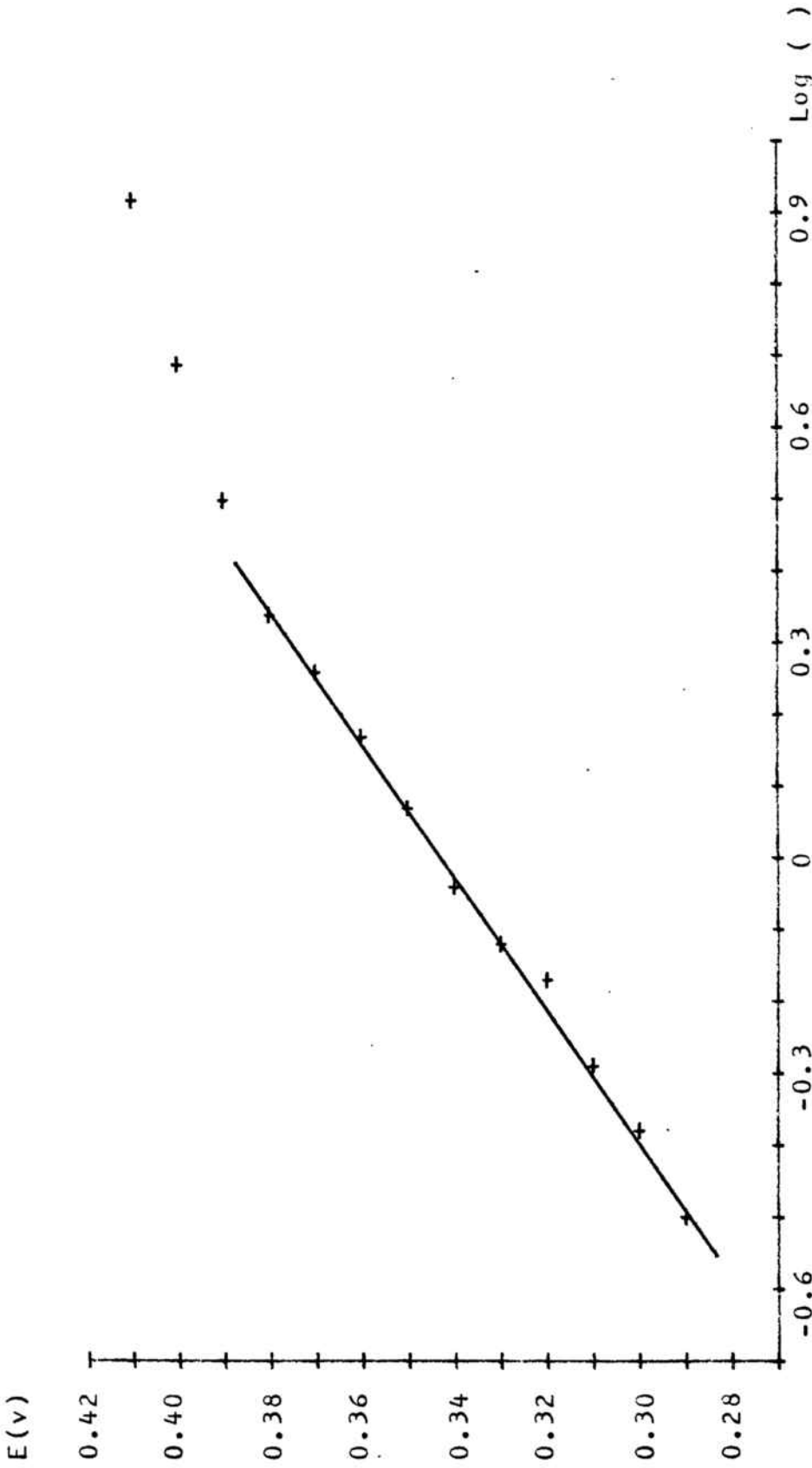


FIG. I-33 : ANÁLISI SEMILOGARÍTMICA

m ta $1.6775 \cdot 10^{-3} M$ $pH=6.65$ $\Delta E=-60 mV$ $t=1 s$ $V=2 mV s^{-1}$

trobat una petita desviació en els valors de $W_{1/2}$ en relació als valors calculats, que en part podria ésser deguda a una certa indeterminació en la mesura dels valors de $W_{1/2}$, ja que els pics no són simètrics, contràriament al supòsit teòric, degut al corrent base d'oxidació del mercuri.

Respecte al segon pic només es pot afirmar que no té les característiques de reversibilitat respecte a l'escala de temps de la polarografia DP.

3. Polarografia AC_1

3.1 Introducció: Criteris de reversibilitat

En la introducció de l'apartat I.6 s'ha definit què s'enten per polarografia AC_1 en aquest treball, les equacions bàsiques d'un procés AC_1 reversible i les principals referències bibliogràfiques d'aquesta tècnica, però s'han citat molt breument les característiques dels diferents tipus de procés, de les quals es parlarà amb més detall a continuació.

Segons Bond (83) la reversibilitat d'un procés, mitjançant la polarografia AC_1 , ha d'ésser definida més rigorosament que mitjançant la polarografia DC o que qualsevol altre tècnica. L'escala de temps de la polarografia AC_1 està governada fonamentalment, si no totalment, per la freqüència del senyal sinusoidal. Això fa possible que un mateix procés sigui DC reversible i, alhora, no reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia AC_1 . Àdhuc, quan es treballa amb

un instrument amb un ampli camp de freqüències, pot ésser possible que un procés electròdic sigui, per exemple, AC_1 reversible a baixes freqüències i irreversible a altes freqüències.

Degut a aixó, els processos electròdics AC_1 es poden incloure normalment dins d'una de les quatre categories següents:

A- Procés electròdic AC_1 reversible.

(controlat per difusió, compleix l'equació de Nernst, etc)

B- Procés electròdic AC_1 quasi-reversible

a. Transferència de càrrega DC reversible

b. Transferència de càrrega DC quasi-reversible

C- Procés electròdic AC_1 irreversible

D- Procés electròdic AC_1 acoblat a una reacció química o a un procés d'adsorció.

La subdivisió de la categoria de processos AC_1 quasi-reversibles reflecteix el dualisme del domini de temps en la polarografia AC_1 , és a dir, com que són aplicats simultàniament un potencial DC i un potencial AC_1 l'escala de temps està governada per un terme DC (temps de gota) i per un terme AC_1 (freqüència).

A continuació s'assenyalen les característiques fonamentals, que són d'interés en aquest cas, de cada un dels tipus de processos electròdics.

A. Procés electròdic AC_1 reversible.

Les equacions bàsiques són les citades en la introducció de l'apartat I.6, però degut a la seva complexitat hom recorre a una sèrie de criteris característics dels processos AC_1 reversibles.

Els criteris més comunment utilitzats són, segons Smith (79), els reunits en la Taula A.

Respecte al criteri nº 5 de la Taula A, Breyer i Bauer (78) han calculat els valors de $W_{1/2}$ per a diferents valors de ΔE i de n . Part d'aquests valors estan expressats a la Taula B. Bond (83) considera acceptables, quan $\Delta E = 10$ mV els valors de $W_{1/2}$ iguals a 93 ± 3 , 50 ± 5 i 35 ± 5 mV per a n igual a 1, 2 i 3, respectivament.

La instrumentació que s'ha tingut a l'abast en aquest estudi no ha permès la realització d'investigacions relatives a l'aplicació dels tres primers criteris de la Taula A.

L'estudi dels tres darrers criteris s'ha completat amb la realització dels polarogrames mitjançant l'escombratge catòdic dels potencials.

B. Procés electròdic AC_1 quasi-reversible.

a) Transferència de càrrega DC reversible.

Els processos AC_1 mostren quasi-reversibilitat amb molta més freqüència que no pas reversibilitat completa.

Les equacions que regeixen aquests processos són bàsicament, encara que no exactament, les mateixes que pels processos reversibles.

TAULA A : CRITERIS DE REVERSIBILITAT PER A LA POLAROCRAFIA AC₁

Paràmetre experimental Criteri

1. Angle de fase	45°
2. Impedència	Igual als components de resistència i de capacitat
3. Dependència de I(wt) respecte a w	I(wt) vs w ^{1/2} lineal i que passa per l'origen de coordenades
4. Potencial de pic (Ep)	Ep = (F _{dc}) _p = E ^r _{1/2}
5. Amplada de pic (W _{1/2})	(W _{1/2}) = (90/n) mV a 25°C (només per a valors de ΔE ≤ (8/n) mV)
6. Forma del pic	S'observa una dependència lineal de: $E_{dc} \text{ vs } \log \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} + \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$ amb un pendent de (120/n)mV

TAULA B : RELACIÓ ENTRE W_{1/2} I L'AMPLITUD DE L'IMPULS SINUSOIDAL (ΔE)

ΔE (mV)	W _{1/2} (mV)	quan n=1	n=2	n=3
5		90.6	45.5	30.6
10		91.1	46.6	32.2
20		93.1	50.6	38.1
40		101.0	66.0	58.9

Aquest tipus de procés és generalment difícil de distingir del tipus totalment reversible, especialment quan es treballa amb freqüències petites. En aquest cas les diferències són molt petites.

Els criteris utilitzats normalment per als processos AC_1 quasi-reversibles són, segons Smith (79) els citats a la Taula C. Degut als mateixos motius instrumentals abans esmentats, només és possible aplicar, en aquest estudi, els darrers criteris, i encara de forma parcial.

Una diferència important entre els processos AC_1 reversibles i irreversibles (que no ve expressada a la Taula A de Smith) és la magnitud dels valors d' I_p , els quals, en els processos quasi-reversibles, depenen dels termes α i k_s i són apreciablement inferiors als valors d' I_p d'un procés reversible.

b) Transferència de càrrega DC quasi-reversible.

Atès que certes ondes DC quasi-reversibles exhibeixen en moltes ocasions comportaments aparentment reversibles, és possible que, també en AC_1 , algunes ondes quasi-reversibles presentin un comportament similar a les reversibles.

Teòricament, els processos quasi-reversibles tenen valors d' E_p molt propers als valors d' $E_{1/2}$ (79). Que siguin més positius o més negatius que $E_{1/2}^r$ depèn dels valors de k_s i de α .

Experimentalment s'ha comprovat que els valors d' E_p són més positius que $E_{1/2}^r$ i, per tant, més positius que $E_{1/2}$, per a processos de reducció com els corresponents al Sn(II), Zn(II) i Bi(III) (83), encara que les diferències observades depenen molt del medi i de la freqüència.

TAULA C : CRITERIS DE QUASI-REVERSIBILITAT PER A LA POLAROGRAFIA AC₁.

Paràmetre experimental Criteri (vàlid només quan $\Delta E \leq (8/n) \text{ mV}$)

1. Angle de fase	Cot \emptyset varia linealment amb $\omega^{1/2}$, amb un pendent de $2^{1/2}/\lambda$ i una ordenada a l'origen igual a 1. La representació Cot \emptyset vs E_{dc} té un màxim
2. Impedància	Els components de resistència i de capacitat difereixen $\left[R_{rev}/F(t) \right] \sqrt{2\omega/\lambda}$
3. Dependència de I(ωt) vs ω	No lineal, i s'apropa a la linealitat a freqüències baixes. A freqüències elevades s'apropa al valor: $\frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot C_0^* \cdot D_0^{1/2} \cdot \Delta E \cdot \lambda \cdot F(t)}{4 \cdot R \cdot T \cdot \cosh^2(j/2)}$
4. Potencial de pic (Ep)	Varia amb la freqüència, i s'apropa a $E_{1/2}^r$ a freqüències baixes i quan $k_s > 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; a freqüències elevades el seu valor límit ve donat per l'equació: $E_p = E_{1/2}^r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta}{\alpha}$
5. Forma del pic	No té la forma de la primera derivada de l'onda DC, excepte quan $\alpha = 0.5$ i $k_s > 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; en altres condicions la forma depèn molt de k_s, α i ω ; quan $k_s < 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ i α és petita pot apareixer un segon pic o bé el pic serà més arrodonit i ample.

En base a aquests resultats, no es pot definir un procés només en funció de la concordança o discordança entre els valors d' E_p i d' $E_{1/2}$.

S'ha comprovat també experimentalment que la forma del pic polarogràfic AC_1 quasi-reversible és extremadament variable. Qualsevol canvi en k_s o en α pot produir canvis importants en I_p o en la forma del pic. Com a conseqüència, qualsevol canvi en el temps de goteig, en l'electròlit suport o en qualsevol altre variable experimental provoca canvis apreciables en els pics AC_1 .

C. Procés electròdic AC_1 irreversible.

Segons Smith i McCord (85) el potencial de pic d'un pic AC_1 irreversible ve donat aproximadament per l'equació:

$$E_p = E_{1/2}^r + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{1.349 k_s t^{1/2}}{D^{1/2}} \right] - \frac{RT}{2\alpha nF} \ln Q$$

com que $Q = 1.907 (wt)^{1/2} \lambda$, $D = D_A^\beta \cdot D_B^\alpha$ i $\beta = 1 - \alpha$

$$i \quad E_{1/2} = E_{1/2}^r + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{1.349 k_s t^{1/2}}{D^{1/2}} \right]$$

es dedueix que : $E_p - E_{1/2} = - \frac{RT}{2\alpha nF} \ln Q$

Aquesta equació indica que els valors d' E_p dels pics AC_1 irreversibles estan desplaçats cap a valors més negatius respecte als potencials de semionda. Aquest criteri caracteritza als pics AC_1 irreversibles. Dos fets són també característics dels pics AC_1 irreversibles:

1. Els pics són extremadament arrodonits

2. La sensibilitat és més petita que la corresponent als processos AC_1 reversibles.

Bond (83) recomana per a l'estudi dels processos electròdics irreversibles les polarografies DC o DP preferentment a les tècniques AC, quan es tracta d'aplicacions analítiques.

D. Procés electròdic AC_1 acoblat a una reacció química o a un procés d'adsorció

En alguns casos els efectes introduïts per l'acoblament de processos cinètics o d'adsorció pot explicar la desviació respecte a la reversibilitat millor que una transferència lenta de càrrega. El tractament matemàtic a donar en aquests casos depèn del tipus de procés, i es pot trobar àmpliament estudiat en el treball de Smith (79).

3.2 Aplicació dels criteris de reversibilitat.

a) Potencials de pic (E_p)

S'han comparat els valors d' E_{p1} , obtinguts mitjançant polarografia AC_1 , amb els d' $E_{1/2}^r$, obtinguts mitjançant polarografia DC, emprant diferents condicions de concentració de mta, temps de goteig i ΔE . En tots els casos estudiats els valors d' $E_{1/2}^r$ són més positius que els valors d' E_p , essent la diferència generalment d'uns 23 mV. Evidentment aquests resultats no són els esperats teòricament per a un procés AC_1 reversible, segons el criteri nº 4 de la Taula A.

Si un procés és AC_1 quasi-reversible amb transferència de càrrega DC reversible (com s'ha comprovat per DC que era),

a baixes freqüències els valors d' E_p són molt pròxims als valors d' $E_{1/2}^r$, amb una diferència màxima de:

$$E_p - E_{1/2}^r = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta}{\alpha} \quad (\text{Criteri nº 4 de la Taula C})$$

Es pot comprovar fàcilment que si $\alpha = 0.5$ $E_p = E_{1/2}^r$, si $\alpha > 0.5$ $E_p < E_{1/2}^r$ i si $\alpha < 0.5$ $E_p > E_{1/2}^r$.

Si hom considera que l'equació anterior és aplicable a la freqüència de 75 Hz (que és la freqüència fixa de treball del Polarecord E 506), que es pot considerar una freqüència mitjana, el valor trobat experimentalment d' $E_{1/2}^r - E_p \approx 23$ correspon a un procés quasi-reversible amb un valor de α de 0.857.

S'han trobat resultats similars per al segon pic, encara que la diferència entre $E_{1/2}$ i E_p no es manté constant com en el primer pic, sinó que oscil·la molt (16 mV - 80 mV, segons el pH). Evidentment aquest pic no compleix les condicions corresponents a un procés reversible, ja que E_p i $E_{1/2}^r$ són molt diferents, la qual cosa, juntament amb els fets observats anteriorment permet afirmar que correspon a un procés irreversible.

b) Amplada de pic ($W_{1/2}$)

Tal com s'ha indicat a la introducció, Smith (79) i Breyer i Bauer (78) calcularen els valors esperats de $W_{1/2}$ a unes determinades condicions, i Bond (83) indicà quins valors es podrien prendre com acceptables per a un procés reversible. En aquelles condicions en les quals el primer pic i el segon pic apareixen ben diferenciats, els valors de $(W_{1/2})_1$ són del mateix ordre, o molt lleugerament superiors, als valors donats com acceptables per Bond, tal com indiquen les Taules I-30, I-34 i I-38.

Si els dos pics no estan clarament diferenciats, els valors de $(W_{1/2})_1$ són molt superiors als valors calculats per a un procés reversible (Taules I-35 i I-37), encara que la validesa del criteri en aquest cas és discutible.

Respecte al segon pic, els valors de $(W_{1/2})_1$ són sempre inferiors als corresponents al primer pic i als calculats (Taules I-30, I-34 i I-38).

c) Forma del pic o anàlisi logarítmica.

Si un procés és AC_1 reversible s'ha de complir el criteri nº6 de la Taula A, segons el qual en representar:

$$E_{dc} \text{ vs } \log \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$$

on I_p és la intensitat corresponent a E_p i I és la intensitat de corrent a qualsevol valor del potencial de l'onda (E_{dc}), s'obté una línia recta de pendent $2.2.303 RT/nF$, que a 25° té un valor de $118.2/n$ mV.

En canvi, si el procés és AC_1 quasi-reversible s'ha de complir el criteri nº 5 de la Taula C, que aclareix molt poc el problema, ja que la forma del pic (i com a conseqüència la representació logarítmica d' E_{dc} en front de l'expressió de les intensitats) depèn molt de k_s i α (quan w és constant) i pot ésser arrodonida i ampla, i àdhuc pot aparèixer un segon pic.

Experimentalment s'obté un primer pic ample i arrodonit i un segon pic estret que, segons les condicions de pH, és independent del primer pic o està pràcticament adosat a aquest, com mostra la Fig I-18.

S'ha realitzat l'anàlisi logarítmica de diferents polarogrames AC_1 obtinguts emprant condicions experimentals diverses.

Respecte al primer pic s'han obtingut sempre dependències lineals amb valors dels pendents de 90-110 mV, com mostra la Fig I-34. Aquests valors no són els esperats per a un procés AC_1 reversible amb $n=2$ (59 mV).

El fet que el pic principal sigui arrodonit i ample, conjuntament amb la dependència lineal esmentada, sembla confirmar el que s'ha dit abans: el primer pic correspon a un procés AC_1 quasi-reversible amb una transferència de càrrega DC reversible. Per les seves característiques és evident que el segon pic correspon a un procés irreversible.

d) Sentit de l'escombratge

S'ha comprovat, mitjançant experiències realitzades a diferents condicions de concentració i pH, que els polarogrames obtinguts en fer l'escombratge anòdic i l'escombratge catòdic (fet aquest immediatament després de l'anòdic i entre els mateixos potencials) són idèntics. Aquesta és una condició necessària per a un procés reversible, i que no contradiu la possibilitat de que un procés sigui AC_1 quasi-reversible amb transferència de càrrega DC reversible.

3.3 Discussió dels resultats

L'estudi detallat del primer pic mitjançant els diferents criteris sembla mostrar que aquest correspon a un procés controlat per difusió i amb una transferència de càrrega quasi-reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia AC_1 quan es treballa amb una freqüència de 75 Hz.

Contràriament, el segon pic correspon a un procés amb trans-

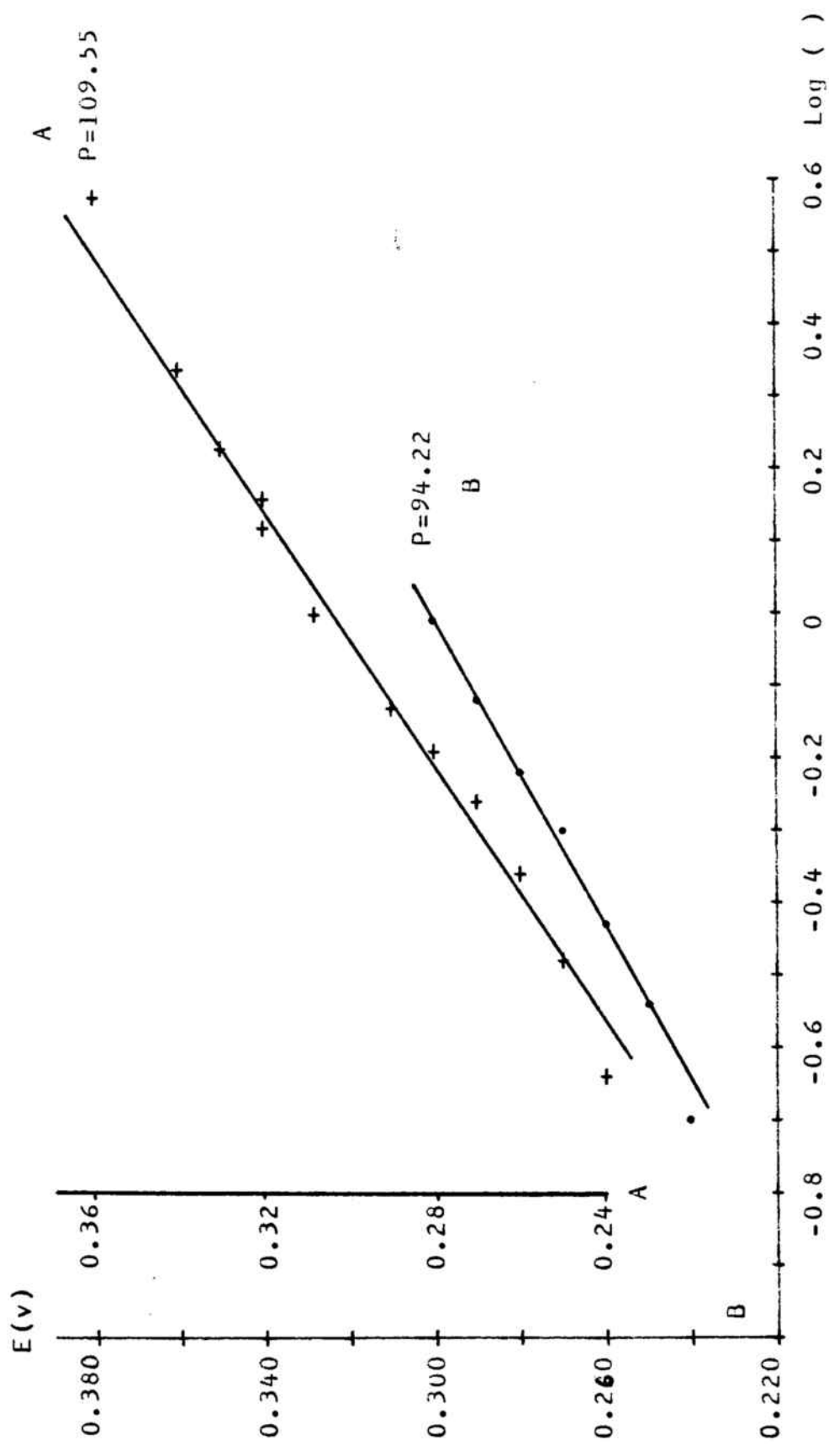


FIG. I-34 : ANÀLISI SEMILOGARÍTMICA
mta $1.9538 \cdot 10^{-3}$ N pH=4 (+) mta $9.3076 \cdot 10^{-4}$ it pH=5.4 (.) $\Delta E = 5$ mV $t = 1$ s

ferència de càrrega irreversible en les condicions de treball emprades. És molt important remarcar, d'acord amb Bond (77), que el tipus de transferència de càrrega indicat és l'esmentat quan es treballa en les condicions citades. Treballant amb un altra freqüència la transferència de càrrega pot tenir un altre caràcter.

Per altre part, el fet que un procés sigui reversible respecte a les escales de temps de la polarografia DC i DP, i quasi-reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia AC_1 , amb una freqüència de 75 Hz, és molt freqüent. Com ha indicat Bond, és més freqüent que el cas d'un procés reversible respecte a totes les tècniques.

4. Polarografia AC_2

4.1. Introducció: Criteris de reversibilitat

En les introduccions dels apartats I.6 i I.7 s'ha descrit molt breument què és la polarografia AC_2 i algunes de les seves particularitats, conjuntament amb les equacions bàsiques que descriuen els models teòrics plantejats.

Segons el disseny de l'instrument de treball la freqüència serà el doble o la meitat de la freqüència de l'harmònic fonamental (en el Polarecord E 506 és la meitat). Llavors l'escala de temps serà la meitat o el doble, respectivament, de la corresponent a la polarografia AC_1 , i en ambdós casos continua tenint una importància bàsica, com és sabut, la definició rigorosa del tipus de procés que té lloc. Degut a això, els processos electròdics AC_2 es poden incloure normalment dins de les

mateixes quatre categories indicades en tractar de la polarografia AC_1 . A continuació s'assenyalen les característiques més interessants de les dues primeres categories.

a) Procés electròdic AC_2 reversible.

Els criteris més interessants són els indicats per Smith (79) (Taula D) i per Bond i Smith (88) (Taula E). Bond (83) proposa el criteri més senzill de la medició de la separació entre els dos pics que constitueixen cada senyal AC_2 , que a $25^\circ C$ ha d'ésser de l'ordre de $(68/n)$ mV. Aquest criteri és conseqüència del criteri nº 4 de la Taula D i del nº 2 de la Taula E.

La instrumentació utilitzada ha permès l'estudi dels tres darrers criteris de la Taula D i del criteri recomanat per Bond.

b) Procés electròdic AC_2 quasi-reversible.

La quasi-reversibilitat dels processos AC_2 és molt més freqüent que la total reversibilitat. Les equacions que descriuen el comportament d'aquest tipus de processos són bastant més complexes que les corresponents als processos reversibles, i hom en pot trobar una àmplia descripció en el treball de Smith (79). És difícil diferenciar els processos AC_2 reversibles dels quasi-reversibles, ja que en tots els aspectes les diferències i les similituds entre els dos tipus de processos són del mateix ordre que les observades en la polarografia AC_1 .

4.1. Aplicació dels criteris de reversibilitat.

a) Potencial mínim (E_{min}).

S'ha comparat els valors d' E_{min} de la primera onda obtinguts mitjançant la polarografia AC_2 , amb els valors de $(E_{1/2}^r)_1$,

TAULA D : CRITERIS DE REVERSIBILITAT PER A LA POLAROGRAFIA AC₂.

Paràmetre experimental	Criteri
1. Angle de fase	45° i 225° respecte a l'harmònic fonamental, pels pics positius i negatius, respectivament.
2. Dependència de I(2wt) vs w	I(2wt) vs $\omega^{1/2}$ lineal i que passa per l'origen de coordenades.
3. Potencial mínim (E _{min})	$E_{min} = E_{1/2}^r$
4. Potencials de pic (Ep)	(E _{dc}) pics = $E_{1/2}^r \pm (0.034/n)$ (volts)
5. Forma de l'onda	I(2wt) vs E _{dc} lineal en les proximitats del potencial mínim, amb un valor del pendent de: $\sqrt{2nFk\delta^2/32RT}$ on $\delta = nF\Delta E/RT$ i $k = nFAC_{O_0}^{*1/2}$

TAULA E : CRITERIS DE QUASI-REVERSIBILITAT PER A LA POLAROGRAFIA AC₂.

Paràmetre experimental	Criteri
1. Intensitat de corrent	$I(2t) = \pm 6\sqrt{3} \cdot I_p(2wt) \left[\frac{\exp[(2nF/RT)(E - E_{1/2}^r)] - \exp[(nF/RT)(E - E_{1/2}^r)]}{[1 - \exp[(nF/RT)(E - E_{1/2}^r)]]^3} \right]$
2. Potencial de semionda	$E_p - E_{1/2}^r = (RT/nF) \cdot \ln(2 \pm \sqrt{3})$

obtinguts mitjançant la polarografia DC, emprant diferents condicions experimentals i instrumentals.

En tots els casos els valors d' $E_{1/2}^R$ són més positius que els valors d' E_{\min} , essent la diferència d'uns 55 mV. Si es comparen els valors de les ordenades a l'origen de les equacions de les rectes $E_{1/2}^R$ vs $\log [mta]$ amb les d' E_{\min} vs $\log [mta]$, la diferència és inferior (26-36 mV). Evidentment aquests no són els resultats esperats teòricament per a un procés AC_2 reversible, segons el criteri nº 3 de la Taula D.

Si hom fa la mateixa comparació per a la segona onda veu que els valors d' $E_{1/2}^R$ són també més positius que els valors d' E_{\min} . La diferència entre ambdós varia entre 10 mV i 36 mV.

b) Potencials de pic i separació entre pics.

La separació entre els dos primers pics (sistema AB de l'apartat I.7) varia amb la concentració i el pH, com ja s'ha indicat en el mateix apartat, dins d'un ampli interval que va des de uns 45 mV fins a uns 99 mV. En tots els casos aquests valors són superiors als 34 mV calculats teòricament per Smith i Bond per a $n=2$.

La separació entre els dos pics següents (sistema CD) varia dins de l'interval 10 mV - 26 mV, valors inferiors als calculats per Smith i Bond.

c) Forma de l'onda

Si es comparen qualitativament les ondes esperades per a un procés reversible amb les obtingudes amb el mta (Fig I-24) es veu que són de forma més semblant a concentracions petites que a concentracions grans. Àdhuc a concentracions petites

s'observa que les dues branques de la primera onda (sistema AB) no són simètriques respecte al punt corresponent a la intensitat de corrent base, com és el cas de les ondes reversibles. (Criteri nº 1 de la Taula D).

S'ha realitzat l'estudi de $I(2wt)$ vs E per a polarogrames realitzats emprant diferents condicions experimentals i instrumentals. Com mostra la Fig I-35 la dependència és lineal en la zona compresa entre els dos E_p , com és d'esperar per a una onda AC_2 reversible (Criteri nº 5 de la Taula D). No es poden comparar exactament els pendents experimentals i teòrics, perquè aquest darrer ve donat per l'expressió:

$$P = \frac{\sqrt{2} \cdot n \cdot F \cdot k \cdot \delta^2}{32RT} \quad \text{on} \quad \delta = \frac{nFAE}{RT} \quad \text{i} \quad k = nFAC_o^* D_o^{1/2}$$

i no es coneixen amb exactitud tots els paràmetres. Fent un càlcul aproximat s'ha comprovat que ambdós pendents són del mateix ordre de magnitud.

Respecte a la segona onda (sistema CD), el que s'ha dit de la primera onda és també aplicable en aquest cas, perquè el comportament observat és similar, amb la particularitat que el pendent de la recta $I(2wt)$ vs E és molt superior (Fig I-36) al corresponent a la primera onda (sistema AB).

d) Sentit de l'escombratge

S'ha comprovat, mitjançant experiències realitzades a diferents condicions de concentració, pH i paràmetres instrumentals, que els polarogrames obtinguts en fer l'escombratge anòdic i l'escombratge catòdic (aquest immediatament després de l'anòdic i entre els mateixos potencials) són idèntics.

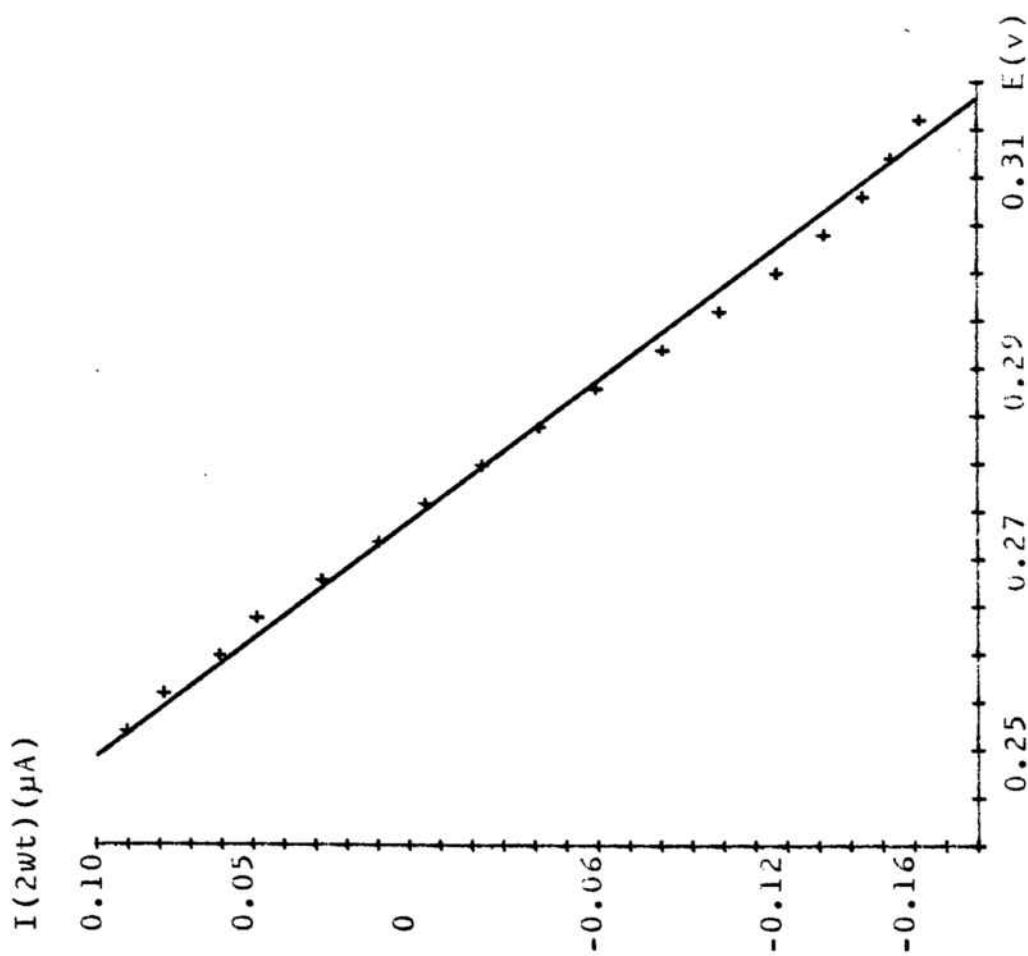


FIG. I-35 : ANÁLISI SEMILOGARÍFÍMICA

mta $9.7643 \cdot 10^{-4} M$ pH=4.55 $\Delta E=10$ mV

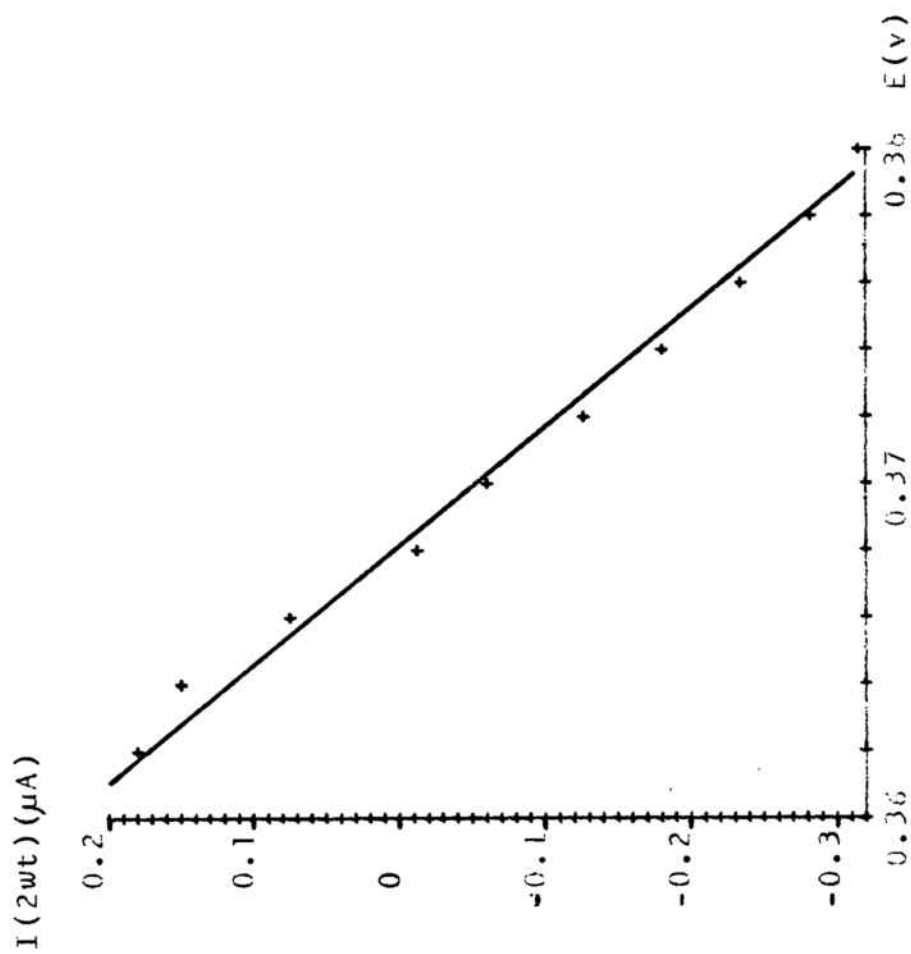


FIG. I-36 : ANÁLISI SEMILOGARÍFÍMICA

4.3 Discussió dels resultats.

L'aplicació dels criteris dóna resultats poc definits i àdhuc contradictoris, encara que en resum sembla donar suport a l'atribució del caràcter de quasi-reversibilitat a la primera onda (sistema AB) i d'irreversibilitat a la segona onda (sistema CD), anàlogament al que s'observa mitjançant polarografia AC_1 .

I.9. ESTUDI COULOMBIMÈTRIC

1. Introducció

S'ha realitzat l'estudi coulombimètric del mta per tal de determinar el nombre d'electrons bescanviats en el procés electròdic d'oxidació anòdica del mercuri en presència de mta. La tècnica emprada ha estat la d'electròlisi a potencial constant. La solució de mta està en contacte amb una gran superfície de mercuri, que actua com a ànode. El potencial constant aplicat ha estat prèviament seleccionat en base a les dades polarogràfiques. La medició de la quantitat d'electricitat que ha circulat per la cel·la fins que el corrent ha baixat al seu valor residual permet calcular el nombre d'electrons bescanviats per cada molècula de mta present.

En aquestes condicions de treball, tan diferents a les polarogràfiques, s'han observat fets no observables polarogràficament com es descriu a continuació. Així, al cap de poc temps d'electròlisi s'observa un enterboliment de la solució, que adquireix una coloració groga fosca, i posteriorment l'aparició d'un precipitat verd fosc. Aquest fet ha estat observat en tots els experiments realitzats. L'estudi coulombimètric ha estat completat amb l'estudi del producte format en aquestes condicions.

2. Part experimental

2.1 Instrumentació

Potenciostat-Galvanostat

AMEL Model 555A

Integrador digital

AMEL Model 721

Cel·la coulombimètrica termostatada a $25^{\circ} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$, model estàndard

Espectrofotòmetre infra-roig	Beckman IR-20A
Espectrofotòmetre infra-roig	Perkin-Elmer 1430

2.2 Tècnica experimental

Amb anterioritat a l'electròlisi es registra un polarograma de la solució de mta en estudi. Se selecciona un potencial situat en el replà de difusió de l'onda polarogràfica, just abans de l'oxidació del mercuri a io mercúric. A continuació s'afageix un volum mesurat de la solució de mta en la cel·la coulombimètrica, on ja estan conectats l'elèctrode auxiliar de platí, l'elèctrode de referència de Ag/AgCl (ambdós separats de la solució, per un compartiment que conté KNO_3 0.1 M, l'auxiliar, i un pont salí d'agar-agar i KNO_3 , el de referència), i l'elèctrode de treball (bassa de mercuri). Es borboteja nitrogen per la solució durant 20 min., es fixa el potencial d'electròlisi i, mantenint el borboteig de nitrogen i l'agitació magnètica, s'aplica aquest potencial a la solució. Quan la intensitat de corrent és igual a la intensitat de corrent residual de l'electròlit suport (trobadada en l'electròlisi d'aquest efectuada amb anterioritat a la del mta), es dóna per acabada la coulombimetria. Se separa la solució del precipitat obtingut sense interrompre l'aplicació del potencial.

Generalment és suficient amb 4 hores d'electròlisi per que aquesta arribi a la seva fí.

2.3 Resultats de l'electròlisi i discussió

La Taula I-52 mostra alguns dels resultats obtinguts, conjuntament amb el potencial d'electròlisi aplicat en cada cas i la quantitat de corrent teòrica que hauria de passar si el procés bescanviés un electró per molècula de mta. Els resultats experimentals concorden plenament amb aquest supòsit teòric.

TAULA I-52 : ESTUDI COULOMBIMETRIC DEL mta

mta(mg)	pH	E(v)	Q_{exp} (C)	Q_{calc} (C)
8.56	3.1	0.415	7.12	7.78
8.56	6.5	0.380	7.45	7.78
8.56	9.2	0.380	7.59	7.78
17.30	2.6	0.415	14.66	15.73
18.41	5.2	0.415	16.82	16.74

3. Estudi del producte de l'electròlisi

3.1 Caracterització química del producte de l'electròlisi

a) Purificació del producte

El precipitat verd fosc obtingut en l'electròlisi se separa de la resta de la solució mitjançant filtració i/o decantació. S'asseca, tot seguit, en un dessecador al buit. En tots els

casos s'ha observat un enfosquiment progressiu del producte, i en algun cas l'aparició de gotes molt petites de mercuri elemental barrejades amb el precipitat.

Aquests fets, conjuntament amb els observats en preparar el producte via química (vegeu més endavant), fan pensar en la possibilitat que existeixi més mercuri elemental ocluit dins del precipitat, i que aquest mercuri elemental es vagi formant progressivament. Degut a això es realitzà un estudi sistemàtic de dissolució del precipitat en dissolvents orgànics, per a tractar de separar el producte de l'electròlisi del mercuri elemental present i del que es vagi formant durant la seva manipulació.

La tècnica emprada en aquest estudi ha estat la següent:

Es pren una petita quantitat del producte i es diposita en un tub de centrifugació. S'afegeixen 2 o 3 ml del dissolvent estudiat, s'agita durant 2 o 3 min i s'observa si hi ha algun canvi. Si no hi ha cap variació aparent es decanta el líquid i s'asseca el precipitat mitjançant evaporació en el bany d'aigua. Al tub amb el precipitat sec s'afageix un altre dissolvent i es repeteix l'operació tantes vegades com dissolvents s'estudiïn, mentre no s'observin resultats positius. Els dissolvents investigats, ordenats de la mateixa forma en que han estat estudiats, que coincideix amb l'ordre creixent de polaritat, han estat els següents:

èter de petroli, benzè, nitrometà, cloroform, èter etílic, acetona, alcohol isopropílic, alcohol isoamílic, etanol, metanol, dioxà, dimetilsulfòxid (DMS), dimetilformamida (DMF), trietilenglicol i 1-octanol.

Tots ells han donat resultats aparentment negatius. Això ha fet necessària la utilització de tractaments més llargs i enèrgics per a la dissolució del producte. El següent pas ha estat l'elecció de dos dissolvents d'eficàcia generalment bona (DMS i DMF) i el tractament durant quatre dies sencers, amb agitació contínua, de dues fraccions del precipitat amb els dos dissolvents, per separat. No s'han obtingut, tampoc, resultats positius amb cap dels dos dissolvents. Com a darrer assaig s'ha tractat el precipitat amb toluè, escalfant a reflux durant 48 hores, filtrant la solució obtinguda en paper Whatman n^o4 i evaporant a sequetat el filtrat. El residu obtingut s'estudia de la mateixa manera que el precipitat inicial, segons es detalla a continuació.

b) Anàlisi elemental

S'ha realitzat l'anàlisi elemental, tant del producte obtingut directament de l'electròlisi com dels productes obtinguts en els diferents tractaments amb dissolvents. En tots els casos s'han obtingut resultats, que no concorden amb cap estequiometria concreta de les teòricament probables. A més, s'ha observat que per a una mateixa mostra el resultat de l'anàlisi elemental varia amb el temps transcorregut entre la seva síntesi i la realització de l'anàlisi elemental. També s'ha pogut comprovar la presència de nitrogen, la qual, lògicament, només pot ésser possible a través del KNO_3 , utilitzat com electròlit suport, que hagi quedat absorbit en el precipitat.

L'anàlisi elemental mostra de forma inequívoca que el producte obtingut electrolíticament no és un compost pur,

sinó una barreja de diferents espècies, entre elles mercuri elemental, que prové de la dismutació del Hg(I) del complex.

3.2 Espectroscopia IR

a) Àcid metiltioacètic

S'han estudiat les característiques espectrals IR del mta per tal de poder interpretar posteriorment l'espectre IR del precipitat obtingut en la coulombimetria.

La Fig I-37 mostre l'espectre IR típic del mta, on s'observen clarament les bandes $\nu_{as} \text{COOH}$ i $\nu_s \text{COOH}$ que apareixen a 1710 cm^{-1} i 1425 cm^{-1} , respectivament, i que coincideixen perfectament amb l'assignació feta per Ohashi i col. (16). S'observa, també, una banda a 670 cm^{-1} que, molt probablement, correspon a la tensió de l'enllaç C-S (89).

b) Precipitat de Hg(I)-mta obtingut per via química

Atès que en l'electròlisi del mta apareix un precipitat que aparentment sofreix dismutació, és lògic pensar que es produeix un compost de Hg(I). Es pensà que seria molt útil poder aïllar i caracteritzar un precipitat de Hg(I)-mta obtingut per via química, i que aixó facilitaria la caracterització del producte de l'electròlisi.

Amb aquest fi, a una solució àcida de mta, de volum i concentració coneguts, s'afegí lentament, mitjançant una bureta, solució de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ de concentració coneguda, fins a observar l'aparició d'un precipitat fosc. A partir de les quantitats emprades dels dos reactius es comprovà que l'estequiometria del producte format és aproximadament 1:1. Es filtrà i assecà el precipitat; s'observà que tenia una

coloració verdosa fosca, que s'anava enfosquint progressivament. A continuació es registrà el seu espectre IR, tant en KBr com en Nujol-Polietilè. Als espectres obtinguts no es va poder observar cap banda característica del producte; cal dir que fou impossible obtenir espectres amb una transmissió superior al 50%, ja que les pastilles o la dispersió en nujol del producte obtinguts per fer l'espectre s'enfosquien molt ràpidament. Tot això posà de manifest que el precipitat de Hg(I)-mta (1:1), preparat per via química, és inestable i que el Hg(I) es va dismutant progressivament. Ha estat impossible, doncs, malgrat el gran nombre de proves que s'han fet, l'estudi i caracterització d'aquest precipitat.

c) Precipitat obtingut coulombimètricament

Malgrat que en les proves de dissolució del precipitat amb els diversos dissolvents orgànics no s'han observat resultats aparentment positius, s'han registrat diversos espectres IR d'alguns dels residus obtinguts després de diferents tractaments. En tots el casos, tant si el precipitat coulombimètric ha estat tractat amb dissolvents com si no ho ha estat, els espectres IR han estat molt similars.

Les Fig I-38 i Fig I-39 mostren els espectres obtinguts en KBr i en Nujol-Polietilè, respectivament, on les bandes $\nu_{as} COO^-$ i $\nu_s COO^-$ apareixen a 1585 cm^{-1} i 1385 cm^{-1} , respectivament, és a dir separades entre si 200 cm^{-1} . Aquest valor comparat amb l'observat pel mta que és de 285 cm^{-1} , indica que el grup àcid carboxílic es troba enllaçat a l'ió Hg(I) mitjançant un enllaç bidentat (89), de forma similar a l'observat per Ohashi i col. (16) en el complex Cu(II)-mta

d'estequiometria (1:2). S'han observat també dues bandes molt febles a 425 cm^{-1} i 250 cm^{-1} que, per analogia a les bandes observades per Ohashi i col. (16) en l'esmentat complex de Cu(II) a 398 cm^{-1} i 262 cm^{-1} , podrien correspondre a les vibracions Hg-O i Hg-S, respectivament.

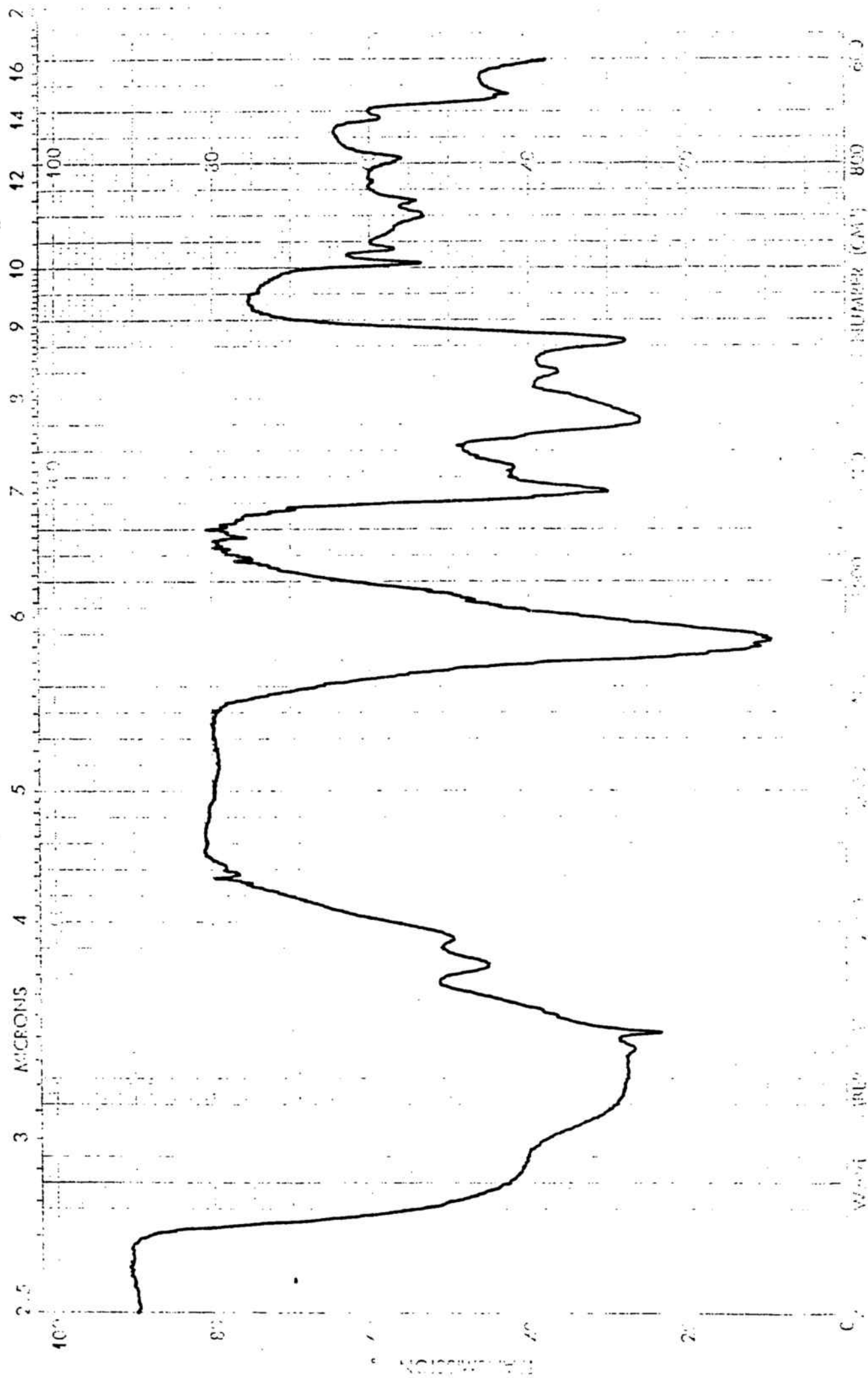


FIG I-37 : ESPECTRE IR DEL MTA

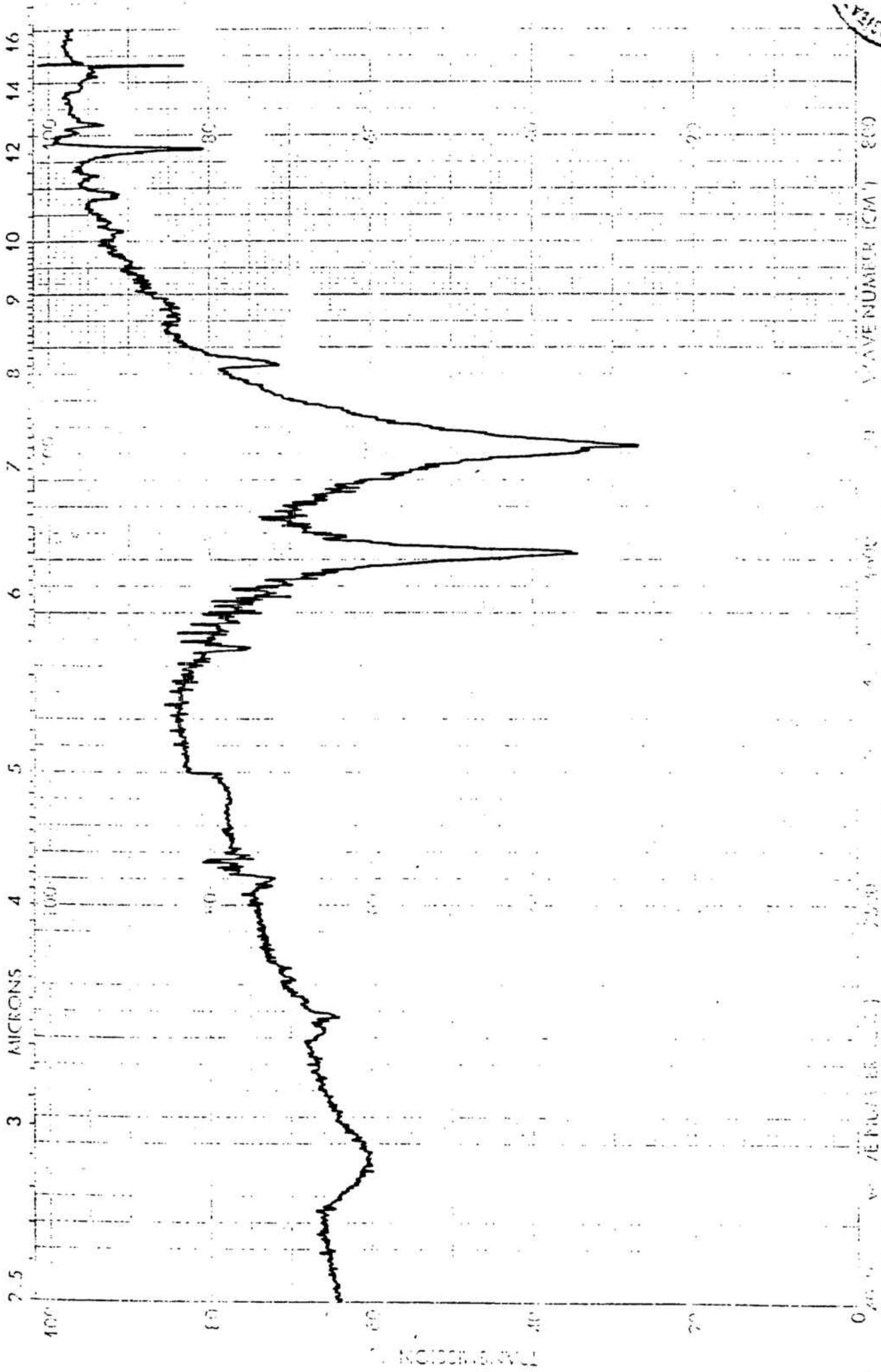


FIG I-38 : ESPECTRE IR DEL PRECIPITAT OBTINGUT EN FER LES COULOMBIMETRIES.

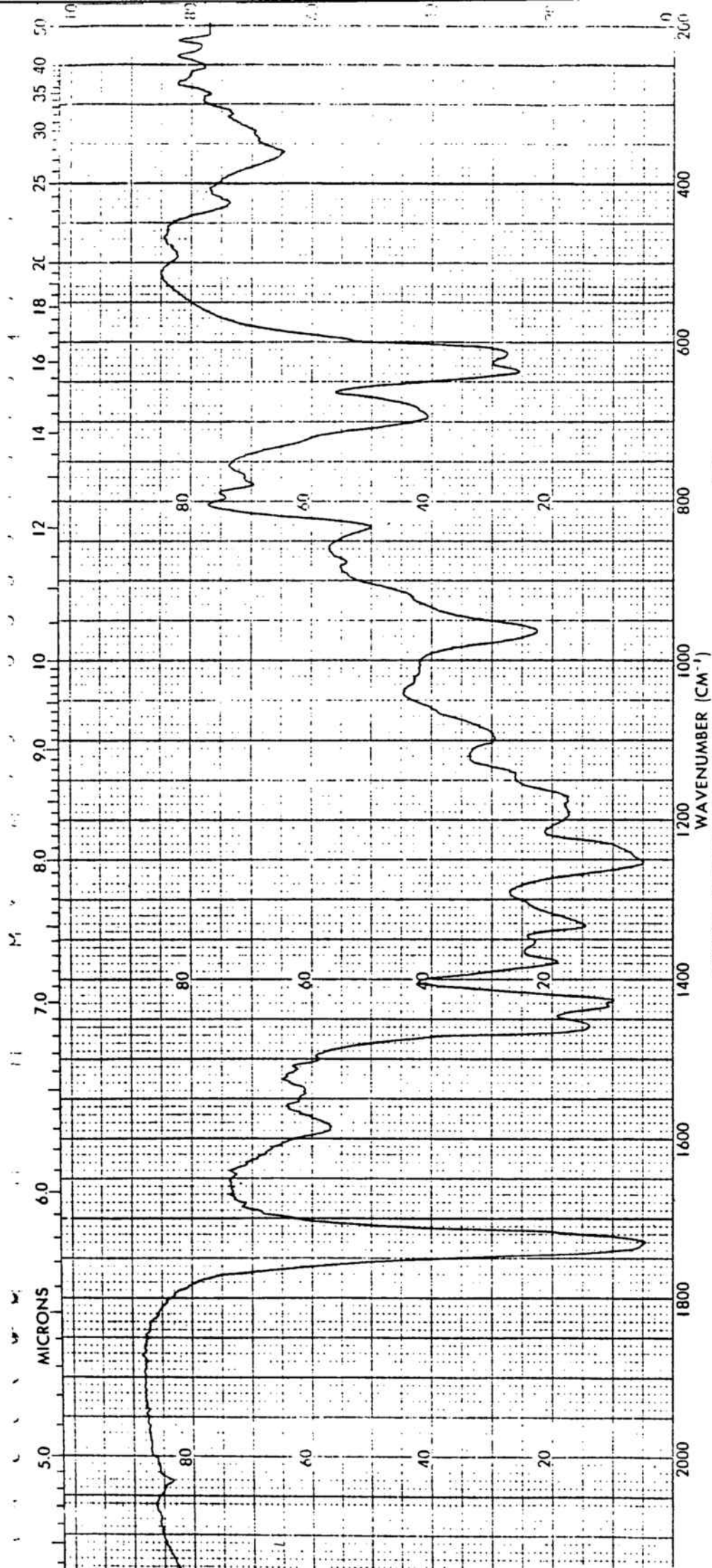


FIG I-39: ESPECTRE IR DEL PRECIPITAT OBTINGUT EN FER LES COULOMBIMETRIES.

I.10 PROCEDIMENTS POLAROGRAFICS PER A LA DETERMINACIÓ

DEL mta.

Com a resultat de l'estudi realitzat en el present capítol es proposen nous mètodes polarogràfics per a la determinació del mta en solució aquosa, emprant les tècniques polarogràfiques DC_{rapid}, DP, AC₁ i AC₂.

1. Procediment

S'afegeixen a la cel·la polarogràfica uns 20 o 25 ml de la solució problema, de pH preferentment dins de l'interval 3 - 8. Es borboteja nitrogen per la solució durant 10 min, els quals s'aprofiten per a fixar els següents paràmetres instrumentals: $h_{Hg} = 40-50$ cm, $t = 1$ s, $E_i = 0$ v, $E_f = 0.5$ v $V = 2$ mV s⁻¹. Si l'escombratge del potencial és del tipus DP: $\Delta E = \pm 40$ o ± 60 mV. Si és del tipus AC₁: $\Delta E = 5$ mV $\varphi = 0^\circ$. I si és del tipus AC₂: $\Delta E = 10$ mV $\varphi = 0^\circ$.

A continuació es fa passar el nitrogen per damunt de la solució i es registra el polarograma, mitjançant la tècnica prèviament escollida.

2. Límit de detecció

El límit de detecció aproximat del mta, en les condicions esmentades i per cada una de les tècniques emprades, ha estat el següent:

Polarografia DC i DP: $1 \cdot 10^{-4}$ M

Polarografia AC₁ i AC₂: $4 \cdot 10^{-4}$ M

Mitjançant les tècniques AC₁ i AC₂ s'han obtingut límits de detecció no tan favorables atès que els seus processos de transferència de càrrega no són reversibles, la qual cosa provoca una disminució en els valors de I_p.

3. Interval de concentració on té validesa el mètode

S'ha comprovat la validesa de la relació lineal entre I_p o I_d i $[mta]$ en els següents intervals de concentració:

Polarografia DC: $1 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Polarografia DP: $1 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Polarografia AC_1 : $4 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Polarografia AC_2 : $4 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

les rectes de calibratge obtingudes en diferents condicions experimentals vénen donades en la taula I-3 i la Fig I-6, per la polarografia DC, en la taula I-13, per la polarografia DP, en la taula I-33 per la polarografia AC_1 i en la taula I-41 per la polarografia AC_2 .

4. Sensibilitats

En la taula I-53 s'han reunit part dels valors de les sensibilitats, obtinguts mitjançant les diverses tècniques en diferents condicions, entenent-se per sensibilitat el pendent de les rectes de calibratge $I=f(C)$ (90).

Les tècniques que presenten una menor sensibilitat són les polarografies AC_2 i AC_1 , per aquest ordre, conseqüència també de la no reversibilitat dels processos de transferència de càrrega respecte a llurs escales de temps.

Des del punt de vista de la sensibilitat, la tècnica més favorable és, també, la polarografia DP, que presenta els valors més elevats, especialment en l'interval de pH 5-7 i amb la magnitud de l'impuls de 60 mV.

TAULA I-53 : SENSIBILITATS DE LES DIFERENTS TÈCNiques
POLAROGRAFÍQUES EMPRADES.

TÈCNICA	pH	t (sec)	ΔE (mV)	SENSIBILITAT ($\text{mA} \cdot \text{M}^{-1}$)
DC	3.1	1	-	3.12
	4.6	1	-	2.93
	7.0	1	-	2.94
	8.3	1	-	2.52
DP	4.0	1	40	2.50
	4.0	1	60	3.13
	5.1	1	40	3.85
	5.1	1	60	5.30
	7.0	1	40	3.75
	7.0	1	60	5.10
	9.0	1	40	3.02
	9.0	1	60	3.95
	AC ₁	2.8	0.6	10
2.8		1	10	0.72
2.8		0.6	20	1.01
2.8		1	20	1.39
2.8		0.6	30	1.60
2.8		1	30	2.33
4.5		0.6	10	1.31
5.9		0.6	10	1.55
8.0		0.6	10	1.29
AC ₂	2.8	0.6	10	0.14
	2.8	0.6	20	0.28
	2.8	0.6	30	0.65
	4.6	0.6	10	0.19
	5.9	0.6	10	0.21

5. Conclusió

Es pot recomanar un nou procediment polarogràfic de determinació analítica de mta en solució aquosa, que es realitza òptimament segons la tècnica impulsional diferencial (DP), dins de l'interval de pH de 5 a 7, millor a 5.10, emprant impulsos de 60 mV.

La sensibilitat del mètode és 5.30 mA M^{-1} , el límit de detecció és de $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i el camp de validesa del mètode de $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

I.11 ESTUDI DE LA REDUCCIÓ POLAROGRÀFICA DELS SISTEMES

Hg(I)-mta I Hg(II)-mta

S'ha realitzat l'estudi de la reducció polarogràfica de tres sistemes diferents:

- a) Sistema que conté mta i Hg(I) en la relació 2:1
- b) Sistema que conté mta i Hg(II) en la relació 1:1
- c) Sistema que conté mta i Hg(II) en la relació 2:1

No ha estat possible estudiar polarogràficament el sistema mta-Hg(I) 1:1 degut a l'aparició d'un precipitat d'aspecte similar al obtingut en l'estudi coulombimètric.

1. Part experimental

1.1 Reactius

Hg(NO₃)₂ Merck R.A

Hg₂(NO₃)₂·2H₂O Merck R.A

1.2 Solucions mare

mta 4.0170 10⁻³ M pH=3

Hg(I) 4.0170 10⁻³ M (0.1127 grs Hg₂(NO₃)₂·2H₂O en 100 ml H₂O)

Hg(II) 4.0170 10⁻³ (0.1303 grs Hg(NO₃)₂ en 100 ml H₂O)

1.3 Solucions de treball

mta 2.0085 10⁻³ M

Hg(I) 2.0085 10⁻³ M i 1.0047 10⁻³ M

Hg(II) 2.0085 10⁻³ M i 1.0047 10⁻³ M

1.4 Tècnica experimental

Es registra en primer lloc el polarograma corresponent a l'oxidació anòdica del mercuri en presència del mta en una concentració 2.0085 10⁻³ M i a pH 3. A continuació es

registren els polarogrames de les següents solucions:

$1.0047 \cdot 10^{-3}$ M Hg(I) - $2.0085 \cdot 10^{-3}$ M mta pH=3

$1.0047 \cdot 10^{-3}$ M Hg(II) - $2.0085 \cdot 10^{-3}$ M mta pH=3

$2.0085 \cdot 10^{-3}$ M Hg(II) - $2.0085 \cdot 10^{-3}$ M mta pH=3

de forma idèntica a com s'ha registrat en el cas del mta sol però en sentit invers d'escombratge del potencial, o sigui, partint del potencials més positius i escombrant en sentit catòdic.

2. Resultats i discussió

Les Taules I-53 i I-54 mostren els resultats obtinguts mitjançant les tècniques DC, DP, AC_1 i AC_2 .

En les quatre tècniques es comprova que el sistema que presenta una major similitud al de l'oxidació anòdica en presència de mta sol, és el sistema corresponent a la solució que conté mta-Hg(I) en la relació molar 2:1.

TAULA I-53 ESTUDI DE LA REDUCCIÓ POLAROGRÀFICA DELS SISTEMES mta-Hg(I) I mta-Hg(II).
VALORS DEL POTENCIALS

Tècnica:	$\frac{DC}{E_{1/2} (v)}$	$\frac{DP}{E_p (v)}$	$\frac{AC_1}{E_p (v)}$	$\frac{AC_2}{E_{min} (v)}$
Sistema	$E_{1/2} (v)$	$E_p (v)$	$E_p (v)$	$E_{min} (v)$
mta	0.356	0.392	0.358	0.357
mta-Hg(II) (1:1)	0.285	0.382	0.350	0.337
mta-Hg(II) (2:1)	0.236	0.376	0.284	0.268
mta-Hg(I) (2:1)	0.361	0.395	0.359	0.344

TAULA I-54 VALORS DE LES INTENSITATS

Sistema	$I_d (\mu A)$	$I_p (\mu A)$	$I_p (\mu A)$	$I_p (\mu A)$
mta	6.7	7.06	1.86	0.45
mta-Hg(II) (1:1)	3.96	1.8	1.16	0.52
mta-Hg(II) (2:1)	4.59	6.9	0.85	0.44
mta-Hg(I) (2:1)	6.6	7	1.90	0.55

C A P I T O L I I

ESTUDI POLAROGRÀFIC DE LES ONDES ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ
DEL MERCURI EN PRESENCIA D'ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC.

II. INTRODUCCIÓ

Contràriament a l'àcid metiltioacètic (mta), l'àcid 2,2'-tiobisacètic, (abreujat tba), $S(CH_2-COOH)_2$, normalment conegut com àcid tiodiglicòlic, ha estat força estudiat, com mostra la bibliografia. La seva preparació i propietats foren descrites per primera vegada per Schulze (91). D'entre els molts estudis realitzats del tba cal citar que Pitombo i col. estudiaren el seu comportament espectrofotomètric en medi aquós (92) i la seva aplicació a la determinació de Pd(II) (93); Napoli (94) estudià espectrofotomètricament els complexos de Hg(II); Larsson (14), Laing i Pettit (95) i Napoli (96) estudiaren el seu complex amb Ag(I); Campi i col. (97), Sandell (98) i Rossotti (99) varen determinar potenciomètricament les constants dels seus complexos de Cu(II) utilitzant l'electrode de vidre, mentre que Augustin i col.(100) calcularen el potencial redox i la velocitat de transferència electrònica d'un d'aquests complexos. Així mateix, Tichane i Bennet (101), Yasuda i col. (102), Suzuki i Yamasaki (103,104), Podlaha i Podlahova (105), Dubey i col. (106,107), i Aplincourt i col. (108), varen calcular potenciomètricament les constants dels seus complexos amb Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Ca(II), i Mg(II). Napoli estudià potenciomètricament els complexos de Fe(II) (109) i de Pb(II), aquest darrer mitjançant un electrode d'amalgama de plom (110), i espectrofotomètricament el complex de Bi(III) (111). També s'han estudiat els complexos que forma amb els metalls de les terres rares, per Dellien i col. (112).

amb altres trivalents, per Napoli (113) i Podlaha i Podlahova (105), i amb U(VI) per Shelke i Jahagirdar (114). Arena i col. (115,116) han estudiat potenciomètricament els seus complexos mixtos amb Ni-piridina i Cu-derivats de la piridina, i Shelke (117) els complexos mixtos amb Cu(II) i àcids malònics substituïts. Podlahova i col. han aïllat els complexos en estat sòlid i els han estudiat en els casos de Hg(II) (118), Na (119), Zn(II), i Cd(II) (120). Gant i Gant (121) indiquen el tba com agent precipitant del Zn. Paul (122) determinà la seva estructura cristal·logràfica. L'àcid 2,2'-tiobisacètic ha estat objecte d'un ampli estudi en aquest Departament. Vallès (3) calculà, mitjançant les tècniques potenciomètriques habituals, les seves constants de dissociació àcida, i obtingué els valors de $pK_1 = 3.00$ i $pK_2 = 4.25$. Anàlogament calculà les constants d'estabilitat dels complexos (1:1) formats amb Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), i Cd(II), i una constant aparent de formació del complex de Hg(II). Mitjançant tècniques espectrofotomètriques confirmà els valors de les esmentades constants, així com la determinació de l'estequiometria del complex de Cu(II). Més recentment, Cerdá, Casassas, Borrull i Esteban (28) han determinat la seva entalpia de neutralització, i a partir d'aquesta i del valor del pK_a han calculat els paràmetres termodinàmics de dissociació ΔG° , ΔH° i ΔS° . Posteriorment, Mongay i col. (123) calcularen la seva entalpia de neutralització basant-se en un mètode d'ajust lineal mitjançant el mètode dels mínims quadrats. Malgrat el gran nombre d'estudis potenciomètrics i espectrofotomètrics dedicats al tba, el nombre d'estudis volta-

mètriques és sensiblement inferior. La primera referència sobre propietats polarogràfiques d'aquest compost és de Trkal (124), qui observà un efecte catalític del tba que provoca una disminució en el sobrevoltatge del hidrogen. Posteriorment Kotek i col. (125) observaren una onda anòdica del tba molt poc desenvolupada en una solució amortidora de Britton-Robinson de $\text{pH} = 2$ i $\mu = 0.2 \text{ M}$, amb un valor de $E_{1/2}$ pròxim a -0.3 V vs SCE . Atribuïren aquesta onda a la formació d'un compost amb mercuri, sense donar cap més informació.

Les corbes oscil·loscòpiques $dE/dt = f(E)$ mostraren un senyal anòdic-catòdic amb les característiques d'un procés controlat per difusió, i al mateix potencial que el $E_{1/2}$ de l'onda anòdica. Aquest senyal es desplaça cap a potencials més negatius en augmentar el pH, essent possible el seu estudi només fins a $\text{pH} 4.5$.

Les mesures oscil·loscòpiques de solucions d'ions metàl·lics (no especifica quins) en tba 0.1 M , en medi amortidor d'acetats de $\text{pH} = 4$ i $\mu = 0.2 \text{ M}$, mostren que els desplaçaments en els senyals són generalment inferiors a 50 mV . Això suggereix als autors la formació de complexos molt làbils.

Mishra i Gupta (126) calcularen les constants β_1 , β_2 , i β_3 dels complexos Cd(II)-tba d'estequiometries 1:1, 1:2, 1:3, i la β_1 del complex Pb(II)-tba d'estequiometria 1:1 a diferents temperatures, a partir de les ondes catòdiques de reducció dels ions metàl·lics complexats. Suyan i col. (127) estudiaren les ondes de reducció del complex In(III)-tba en medi aquós i en solucions aquoses de DMF i de DMSO al 20%, i calcularen les constants d'estabilitat dels complexos formats. Gupta i Kaur (128) estudiaren les ondes de

reducció del tba en medi de KCl 0.1 M i amb timol al 0.01% com supressor de màxims, i obtingueren unes ondes de reducció irreversibles en l'interval de pH 2.4 - 4.8 .

Parkinson i Anson (129) han observat que el tba mostra poca tendència a adsorbir-se damunt del mercuri, mentre que els complexos que forma amb ions metàl·lics presenten una major tendència a adsorbir-se, depenent aquesta tendència de l'ió metàl·lic. En el cas del Pb(II) hi ha una adsorció extraordinàriament gran del complex, formant-se una estructura en capes que recobreix la superfície del mercuri.

II.2. PART EXPERIMENTAL

1. Reactius

Àcid 2,2'-tiobisacètic Fluka

Es determinà la seva puresa mitjançant un mètode acidimètric, i va ésser del 99%.

La resta de reactius emprats han estat els esmentats en el capítol anterior.

Solució mare i solucions patrons d'àcid 2,2'-tiobisacètic

0.3015 grs \pm 0.1 mgr de tba es dissolen en solució aquosa de KNO_3 0.1 M i es dilueixen fins a 100 ml amb la mateixa solució de nitrat. S'obté una solució $2.0085 \cdot 10^{-2}$ M en tba de pH=2.5.

Per a preparar els patrons que s'han d'estudiar, 5 ml de la solució anterior es dilueixen fins a 50 ml amb KNO_3 0.1 M i s'addicionen les gotes de KOH o de HNO_3 dil. necessàries per ajustar el pH al valor desitjat. S'obtenen així una sèrie de solucions patrons, de diferent pH, que són $2.0085 \cdot 10^{-3}$ M en tba.

2. Instrumentació

La mateixa que ja s'ha indicat en l'apartat I.2.2.

3. Tècniques de treball

Les mateixes que s'han indicat per al mta (Apartat I.2.3), però a partir de les solucions patró de tba. Els paràmetres instrumentals, mentre no s'indiqui el contrari, seran els mateixos.

II.3. ESTUDI PRELIMINAR

S'ha realitzat un estudi general de l'àcid 2,2'-tiobisacètic (tba), similar al descrit en el capítol I per al mta.

1. Electròlit suport

S'ha utilitzat el mateix que en l'estudi del mta, per les mateixes raons ja citades en el capítol anterior, és a dir: KNO_3 0.1 M.

2. Solucions reguladores del pH

Degut a l'estructura del tba, es pensà que aquest àcid no presentaria tants problemes d'elecció de solucions reguladores del pH com els que presenta el mta.

El mta només té un grup àcid carboxílic per on enllaçar-se, mentre que el tba té dos. A més l'estructura molecular del tba permet la formació de quelats metàl·lics de 5 baules.

Per comprovar això s'estudiaren diverses solucions de tba de concentracions no molt baixes (10^{-4} M) en medi KNO_3 0.1 M i en medi amortit feblement complexant (HAc-NaAc).

La Fig II-1, mostra alguns dels resultats obtinguts amb les tècniques DP i AC_1 , on es veu que el medi regulador HAc-NaAc inhibeix l'aparició d'unes ondes observades en medi KNO_3 0.1 M.

Com a conseqüència d'això tots els estudis han estat realitzats en medi no regulat del pH, encara que totes les solucions de treball han estat ajustades amb tota cura al pH desitjat.

3. Corbes electrocapil·lars

S'han traçat les corbes electrocapil·lars de l'EGM, en presència de KNO_3 0.1 M i en presència de solucions de tba de diferents concentracions i pH, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.3.3.

Resultats i discussió:

La Fig II-2 mostra algunes de les corbes electrocapil·lars obtingudes, on es pot veure que hi ha diferència entre les corbes del blanc i les del tba, especialment quan la concentració de tba és elevada ($6 \cdot 10^{-3}$).

Les parts de les corbes corresponents als potencials negatius són bastant similars, encara que el tba provoca una petita disminució en els valors de t_{gota} , a més de desplaçar el màxim electrocapil·lar cap a potencials més negatius. Però on els canvis són més importants és a potencials superiors a 0.2 V, que són precisament els potencials als que tenen lloc els processos electroquímics. A aquests potencials s'observa una major disminució en els valors de t_{gota} , la qual és més apreciable en créixer les concentracions de tba. Així, a concentracions de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$ M, s'observa la presència d'un mínim, seguit d'un augment posterior de t_{gota} en créixer el potencial. Això és molt freqüent en els casos en que es produeix el trencament d'una capa adsorbida o dipositada damunt de l'elèctrode. En base a aquests resultats hom pot afirmar que hi ha una adsorció de tba, molt petita, i una adsorció més important de l'espècie formada en el procés electròdic.

$t_{ba} 1.3214 \cdot 10^{-4} M$ $pH=3.5$
 $t_s = 1 s$ $V = 2 mV s^{-1}$
 $DP : \Delta E = -40 mV$
 $AC_1 : \Delta E = 10 mV$

$\int 1.5 \cdot 10^{-7} Amp.$

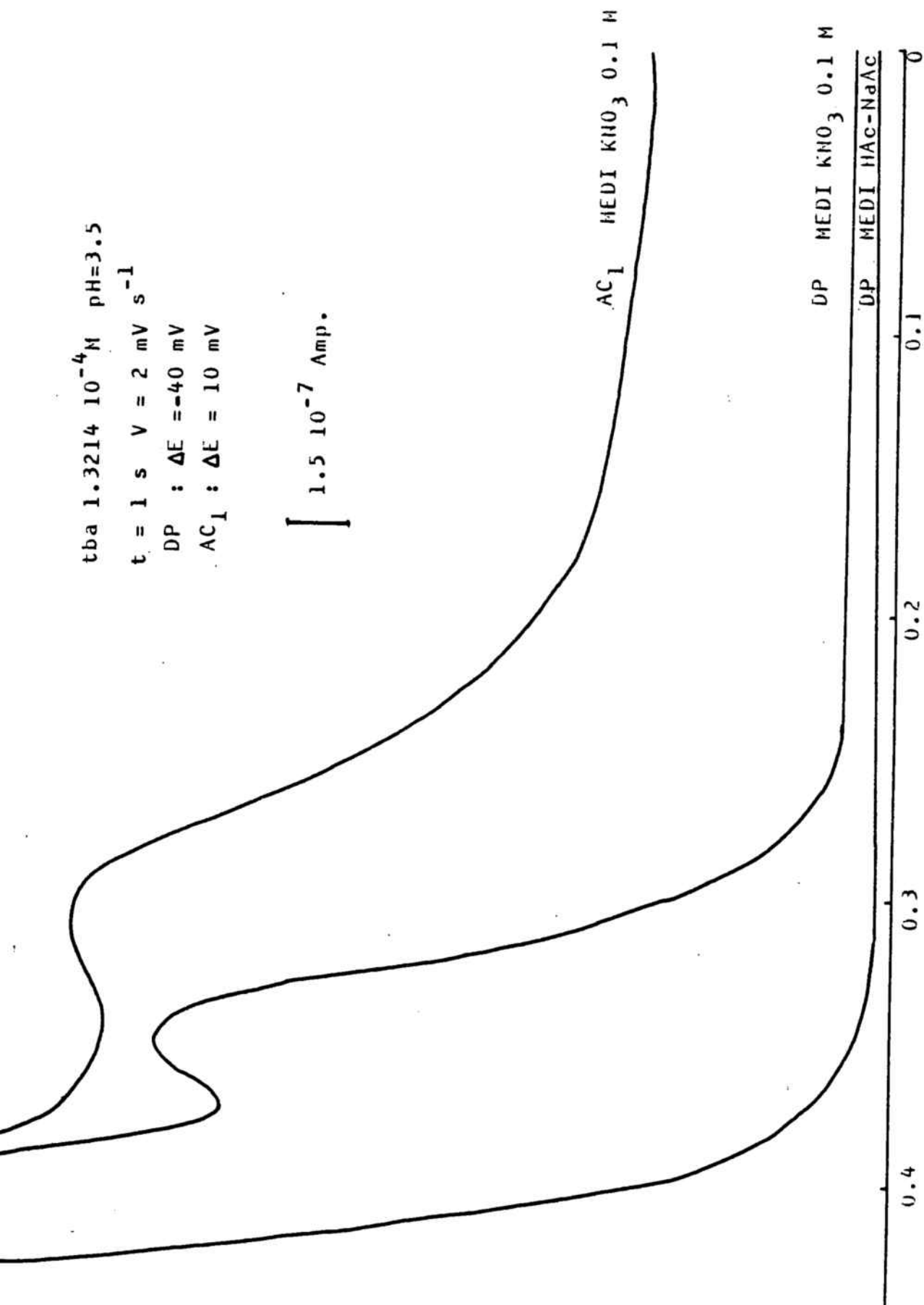


FIG. II-1 : POLAROGAMES DEL tba EN MEDI KNO_3 I EN MEDI HAC-NaAc.

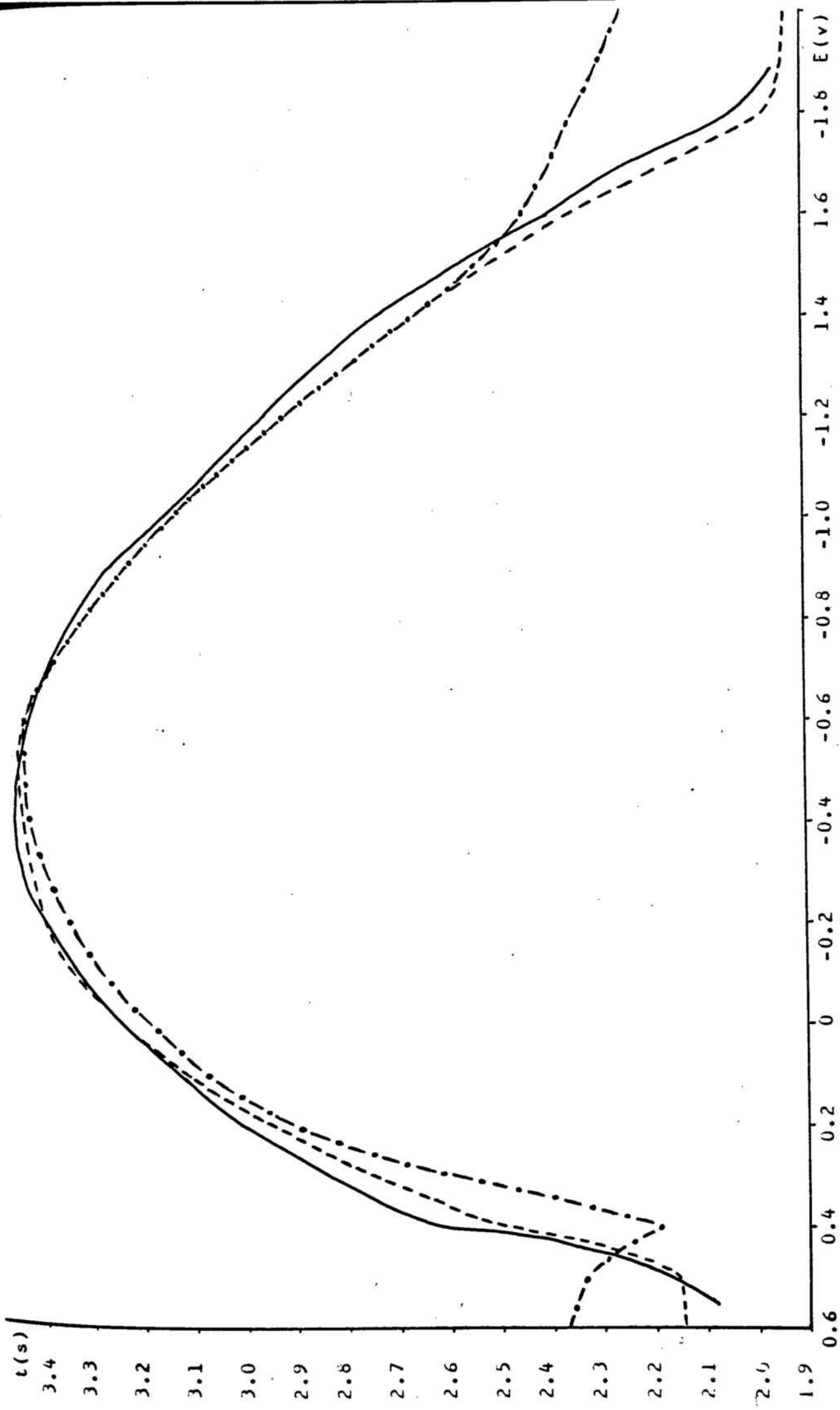


FIG. II-2 : CORBES ELECTROCAPIL·LARS DE L'E·GM.

a) KNO_3 0.1 N pH=6.4 b)---- tba $6.7395 \cdot 10^{-5}$ M pH=5 c)---·---·--- tba $6.7395 \cdot 10^{-3}$ M pH=2.6

II.4. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DC rapid

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2 - 10, seguint la tècnica experimental ja esmentada (Apartat I.2.3).

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts, Fig II-3, mostren l'existència d'una sola onda a pH inferior a 3, i la de dues ondes a pH superior a 3.

En tots els casos les ondes són molt poc definides; en particular la segona, la qual apareix en el polarograma com una irregularitat cap el final de la primera, i representa un augment brusc de la intensitat de corrent. Aquesta onda és similar a la segona onda observada en fer l'estudi del mta. Aixó fa que la mesura de les intensitats de corrent i la dels potencials de semionda sigui difícil i imprecisa.

b) Influència del pH sobre els potencials de semionda ($E_{1/2}$)

Els $E_{1/2}$ d'ambdues ondes es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH. Com mostra la Fig II-4, per a la primera onda. S'observa una primera zona, fins a pH 3, on els $E_{1/2}$ disminueixen de l'ordre de 120 mV per unitat de pH, una segona zona entre pH 3 i 4.5 on els $E_{1/2}$ disminueixen de l'ordre de 20 mV per unitat de pH, i una tercera zona a pH superior a 5 on els $E_{1/2}$ es mantenen pràcticament constants, ja que només disminueixen de l'ordre de 0.75 mV per unitat de pH. Respecte a la segona onda s'observa un comportament similar, amb valors de $E_{1/2}$ superiors als corresponents a la primera onda.

c) Influència del pH sobre les intensitats de corrent

Les intensitats de corrent avaluades per al total de les dues ondes es mantenen pràcticament constants en l'interval de pH 4.5 - 9, però són sensiblement inferiors a pH més àcids i més bàsics (Fig II-5).

Les intensitats de corrent corresponents als replans individuals de les dues ondes també presenten un comportament similar respecte al pH, dins de la incertesa en llur mesura.

1.2 Influència de la concentració de tba. Rectes de calibratge i límit de detecció

S'ha variat la concentració de tba entre $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ i $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Aquest darrer valor és el límit de detecció aproximat del tba, mitjançant la polarografia DC_{rapid} aplicada a l'estudi de llurs ondes anòdiques. A concentracions inferiors, l'onda que s'obté és pràcticament indiferenciable de l'onda obtinguda en presència del KNO_3 0.1. M sol.

L'estudi s'ha fet a pH constant, dins de l'interval 3 - 8, a unes velocitats d'escombratge de 2 i 2.5 mV s^{-1} , i a un temps de goteig de 0.8 s i 1 s.

a) Morfologia dels polarogrames

S'ha observat la presència de dues ondes (la segona amb valors dels $E_{1/2}$ més positius que els de la primera) a pHs superiors a 3, per a totes les concentracions de tba estudiades. A concentracions de tba superiors a $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, la primera onda és considerablement més gran que la segona onda, que arriba a ésser negligible.

A pHs inferiors a 3 només s'ha observat la presència de una onda en totes les concentracions estudiades.

Com més àcids són els pHs i més petites les concentracions, menys definides són les ondes obtingudes, i més difícil i imprecisa llur mesura.

b) Influència de la concentració sobre $E_{1/2}$

Els valors de $E_{1/2}$ de la primera onda disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració, com mostra la Fig II-6. En tots els casos estudiats, els valors dels pendents de les rectes $E_{1/2}$ vs $\log [tba]$ són de l'ordre de 30 mV/pH, la qual cosa correspon al bescanvi de 2 electrons en el procés electròdic.

No s'ha trobat cap correlació senzilla entre $(E_{1/2})_2$ i la concentració. A pH inferior a 3 ha estat impossible l'estudi de $E_{1/2}$ vs $[tba]$, degut a que les ondes són molt poc definides.

c) Influència de la concentració sobre les intensitats límit de les ondes

La intensitat límit total de les dues ondes varia linealment amb la concentració de tba, en tot l'interval de pH i de concentració estudiat, com mostra la Fig II-7. També són lineals les relacions entre les intensitats límit individuals de cada una de les ondes i la concentració de tba, encara que en el cas de la segona onda els coeficients de regressió lineal són una mica més deficients (Taula II-1).

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Temps de goteig

S'ha variat el temps de goteig de l'E.G.M dins de l'interval 0.4 s - 3 s, en experiències realitzades emprant solucions de diferents concentracions de tba i diferent pH.

El temps de goteig no afecta als valors dels $E_{1/2}$ de cap

de les dues ondes (Taula II-2).

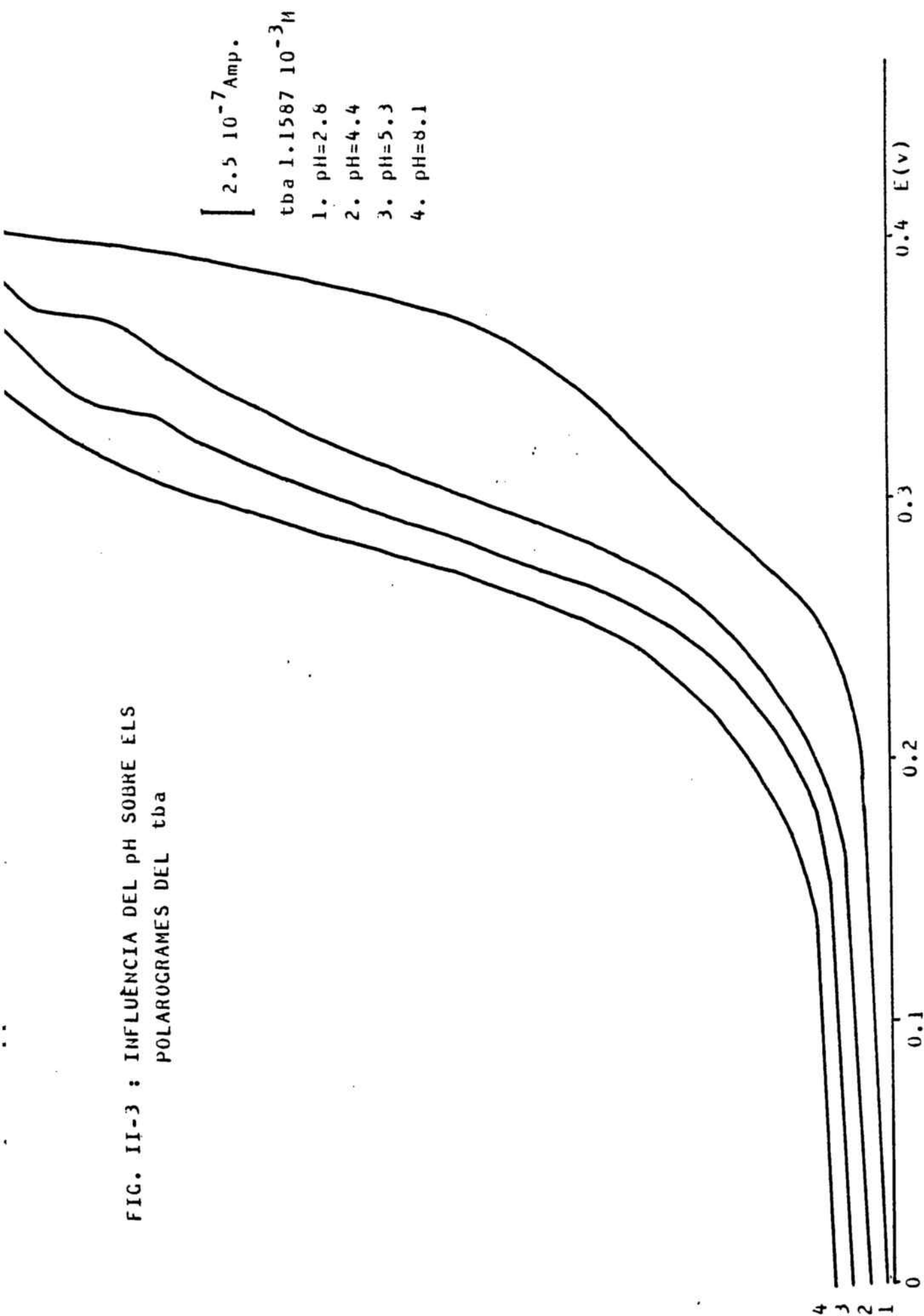
S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre les intensitats límit de l'onda principal i de l'onda total i $t^{1/6}$ (Fig II-8 i Taula II-3), que és la corresponent a un procés controlat per difusió. També s'ha comprovat que els valors de I_{d_2} es mantenen aproximadament constants (Taula II-2).

2.2 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm

S'ha comprovat que l'alçada de la columna de mercuri no afecta als valors dels $E_{1/2}$ de les dues ondes i que hi ha una relació lineal entre les intensitats de difusió de l'onda principal i l'arrel quadrada de l'alçada de la columna de mercuri (Fig II-9 i Taula II-4), que és la corresponent a un procés regit per la difusió de tba cap a l'elèctrode. Quan s'ha fet l'estudi de I_{d_t} vs h_{Hg} no s'han obtingut resultats tan concordants (Taula II-4). No s'ha obtingut cap dependència senzilla de I_{d_2} respecte a h_{Hg} .

FIG. II-3 : INFLUÈNCIA DEL PH SOBRE ELS
POLAROGRAMES DEL tba



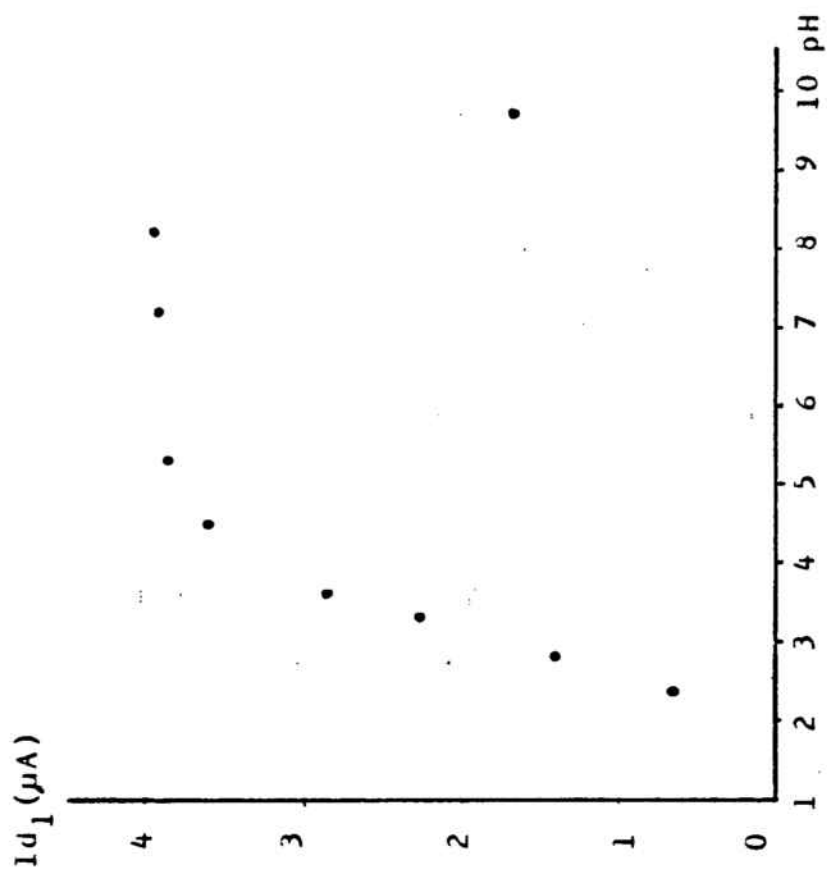


FIG. II-5 : VARIACIÓ DE I_{d1} AMB EL pH.

tba $1.1587 \cdot 10^{-3}\text{M}$

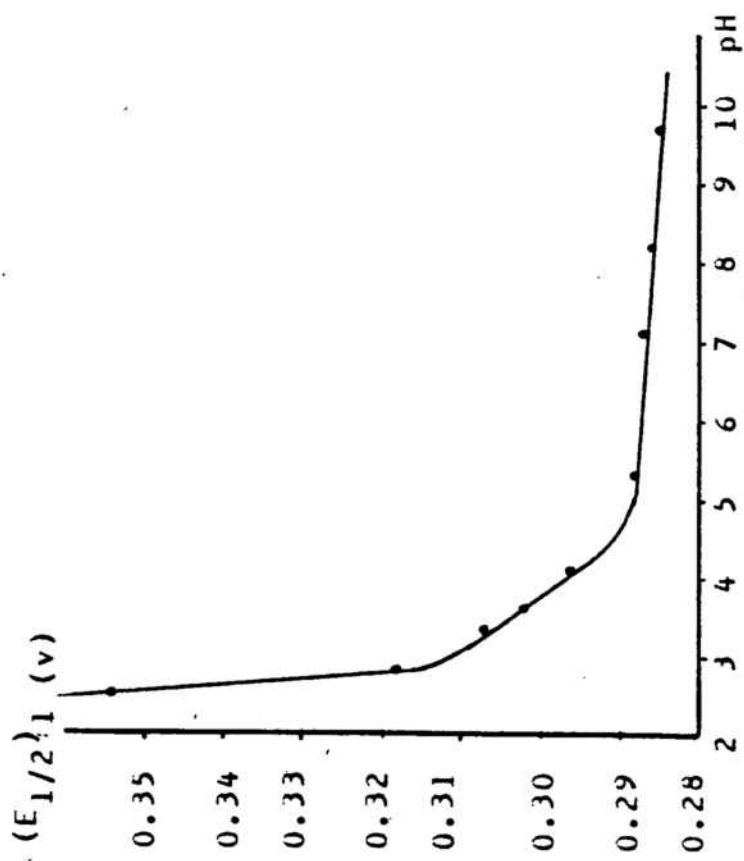


FIG. II-4 : VARIACIÓ DE $(E_{1/2})_1$ AMB EL pH.

tba $1.1587 \cdot 10^{-3}\text{M}$

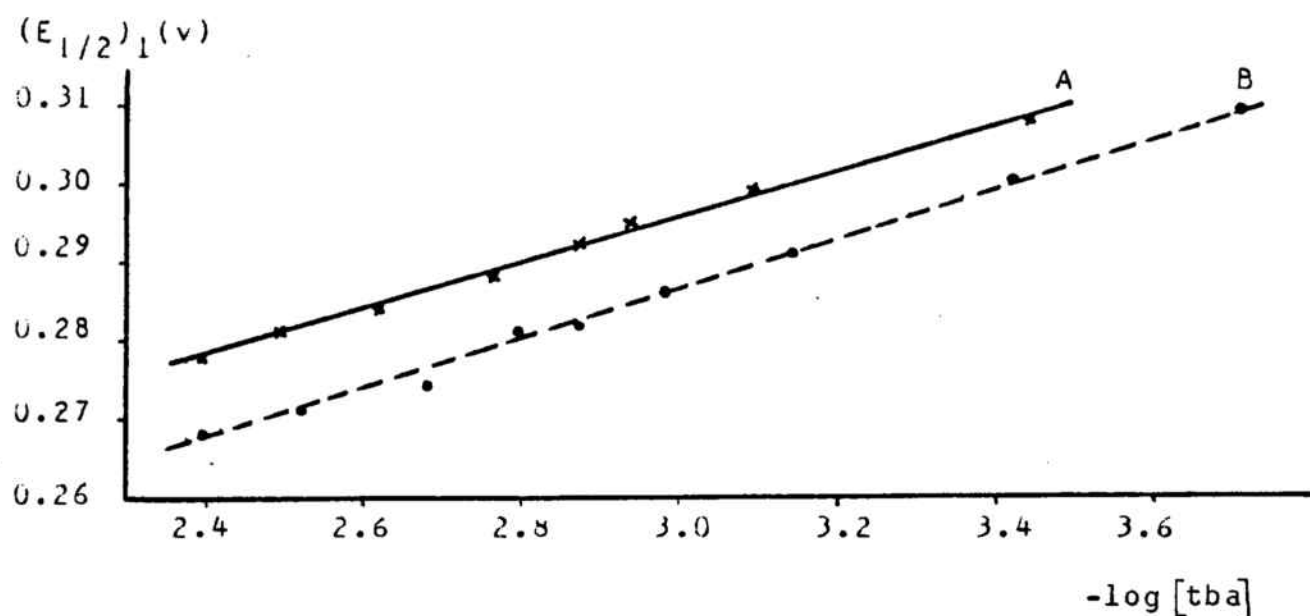


FIG. II-6 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE $(E_{1/2})_1$.

A(x): pH=4.55 t=1 s B(o): pH=7 t=0.8 s

TAULA II-1 : RECTES DE CALIBRATGE.

pH	t(s)	EQUACIÓ	r^2
4.55	1	$Id_T = 1.0242 \cdot 10^{-6} + 2.7549 \cdot 10^{-3} [tba]$	0.9996
		$Id_1 = 5.7742 \cdot 10^{-7} + 2.6970 \cdot 10^{-3} [tba]$	0.9993
		$Id_2 = 4.0870 \cdot 10^{-7} + 1.0330 \cdot 10^{-4} [tba]$	0.8042
7.00	0.8	$Id_T = 7.9490 \cdot 10^{-7} + 2.7631 \cdot 10^{-3} [tba]$	0.9998
		$Id_1 = 3.9860 \cdot 10^{-7} + 2.3630 \cdot 10^{-3} [tba]$	0.9995
		$Id_2 = 3.9630 \cdot 10^{-7} + 4.0006 \cdot 10^{-3} [tba]$	0.9958

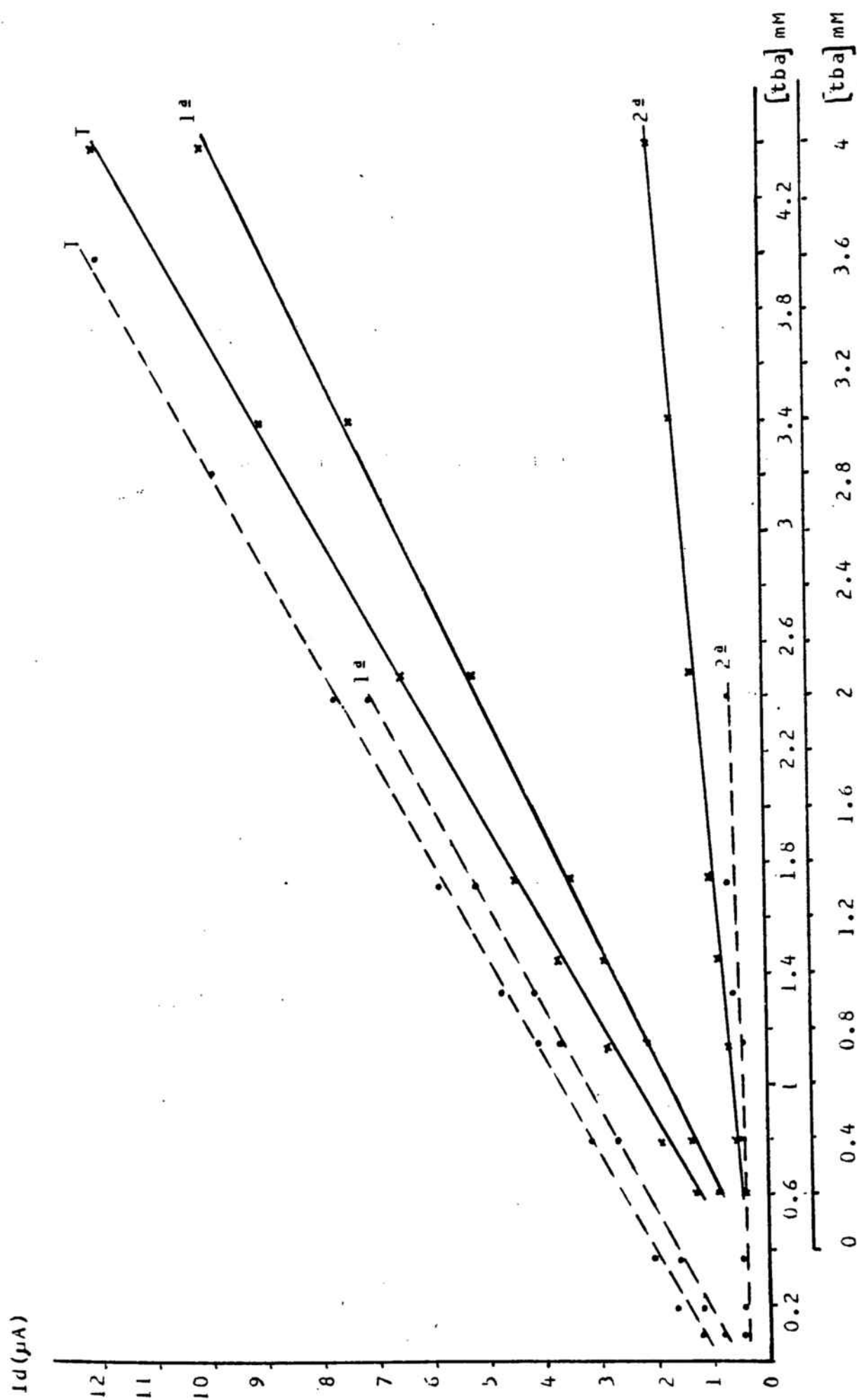


FIG. II-7 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE I_d .

$-----$ pH=4.55 $t=1s$; $-----$ pH=7 $t=0.8s$ \bullet ; \blacktriangle 1^a Onda Total 1^a ; \circ ; \times 2^a Onda

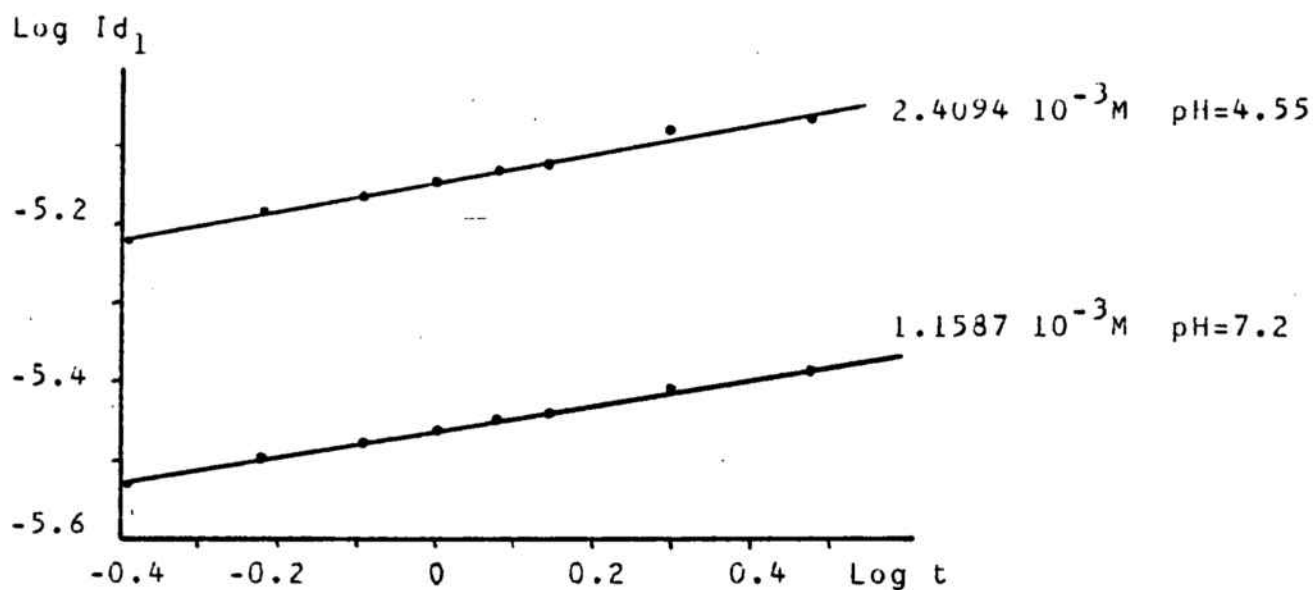


FIG II-8 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG SOBRE Id₁.

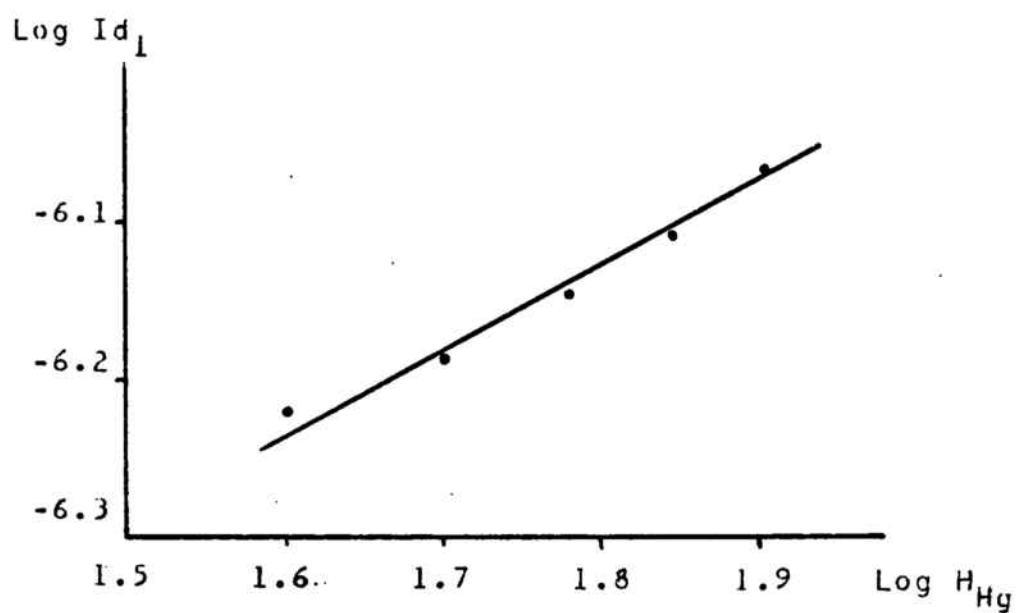


FIG II-9 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI SOBRE Id₁.

tba $2.0078 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pH=4.7 t=0.6 s

TAULA II-2 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG

tba $1.1587 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pH= 7.2

t (s)	$(E_{1/2})_1$ (v)	I_{d_1} (μA)	$(E_{1/2})_2$ (v)	I_{d_2} (μA)	I_{d_T} (μA)
0.4	0.286	2.95	0.338	0.95	3.90
0.6	0.286	3.16	0.337	0.90	4.06
0.8	0.286	3.30	0.338	0.86	4.16
1	0.286	3.42	0.336	0.90	4.32
1.2	0.286	3.55	0.337	0.925	4.475
1.4	0.286	3.60	0.336	0.92	4.52
2	0.286	3.89	0.338	0.87	4.76
3	0.286	4.07	0.338	0.92	4.98

TAULA II-3 : RELACIÓ ENTRE I_d I EL TEMPS DE COTEIG

$[tba] M$	pH	EQUACIÓ	r^2
1.1587 10^{-3}	7.2	$\text{Log } I_{d1} = -5.4645 + 0.1630 \text{ Log } t$	0.9981
		$\text{Log } I_{dt} = -5.362 + 0.1260 \text{ Log } t$	0.9958
2.4094 10^{-3}	4.55	$\text{Log } I_{dt} = -5.1524 + 0.1676 \text{ Log } t$	0.9979
1.9612 10^{-3}	4	$\text{Log } I_{dt} = -5.2109 + 0.1834 \text{ Log } t$	0.9691

TAULA II-4 : RELACIÓ ENTRE I_d I L'ALCADA DE LA COLUMNA DE MERCURI

$[tba] M$	pH	EQUACIÓ	r^2
2.0078 10^{-4}	4.7	$\text{Log } I_{d1} = -7.0308 + 0.5003 \text{ Log } h_{Hg}$	0.9928
		$\text{Log } I_{dt} = -7.0028 + 0.7482 \text{ Log } h_{Hg}$	0.9991
1.0375 10^{-3}	5	$\text{Log } I_{dt} = -6.7899 + 0.8702 \text{ Log } h_{Hg}$	0.9957

II.5 ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DP

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2-11, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts (Fig II-10) mostren l'existència d'un sol pic, clarament definit, a pH superior a 2.5. A partir de pH 4 s'observa, a més, una prominència posterior al pic, que en alguns casos arriba a prendre la forma d'un segon pic petit, estret i asimètric.

b) Influència del pH sobre els potencials de pic (E_p)

Els valors d' E_{p1} es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, com mostra la Fig II-11, per a 2 amplituds de l'impuls aplicat, de forma molt similar al fet que s'observa mitjançant polarografia DC, és a dir : a pHs inferiors a 3 hi ha un pendent d' E_p vs pH de l'ordre de 120 mV, a pHs intermedis entre 3 i 4.25 s'observa un pendent de l'ordre de 60 mV, i a pH superiors a 4.25 els E_p es mantenen pràcticament constants.

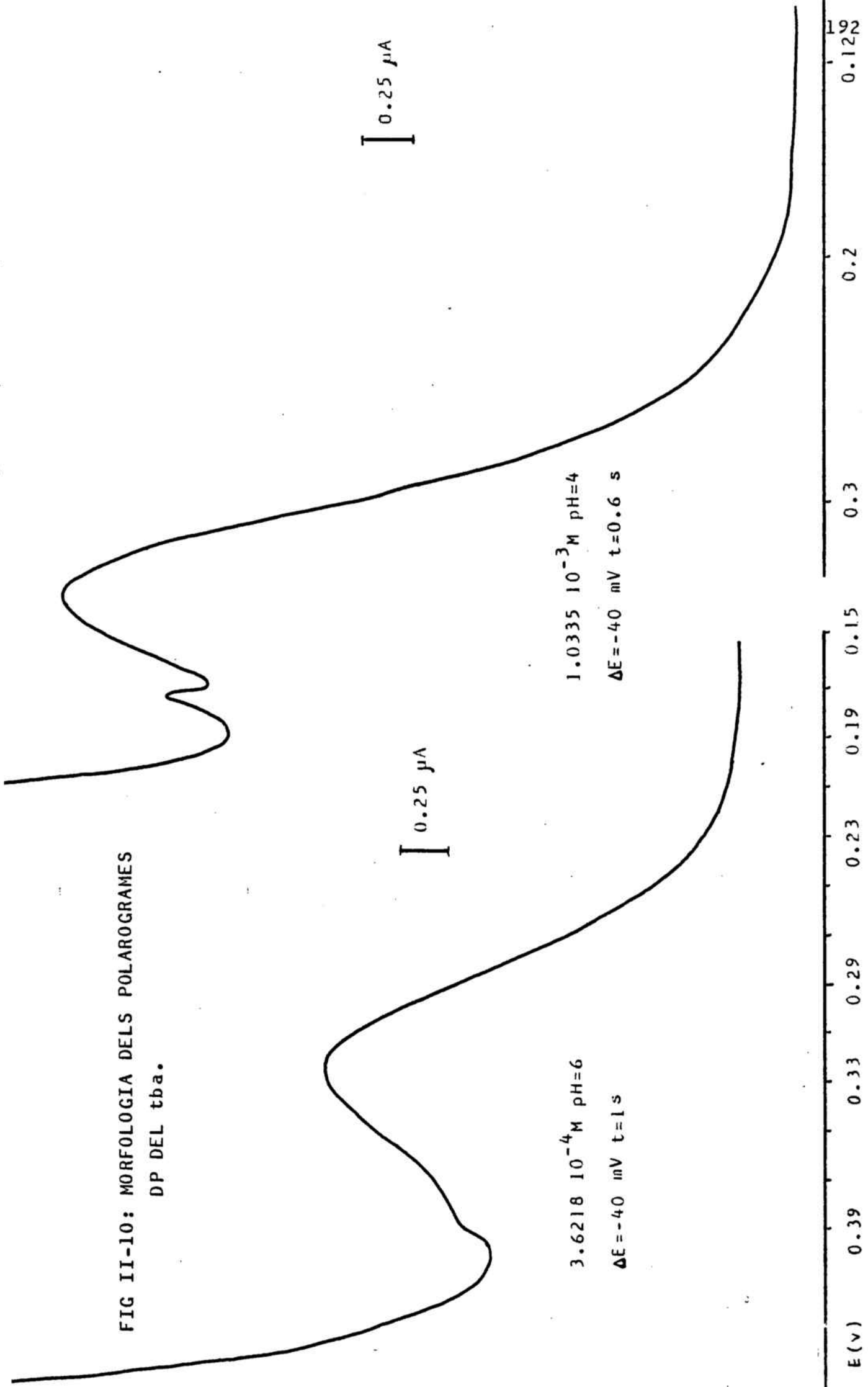
Respecte al segon pic només es pot afirmar que els valors de E_{p2} són menys positius a pH bàsic que a pH àcid.

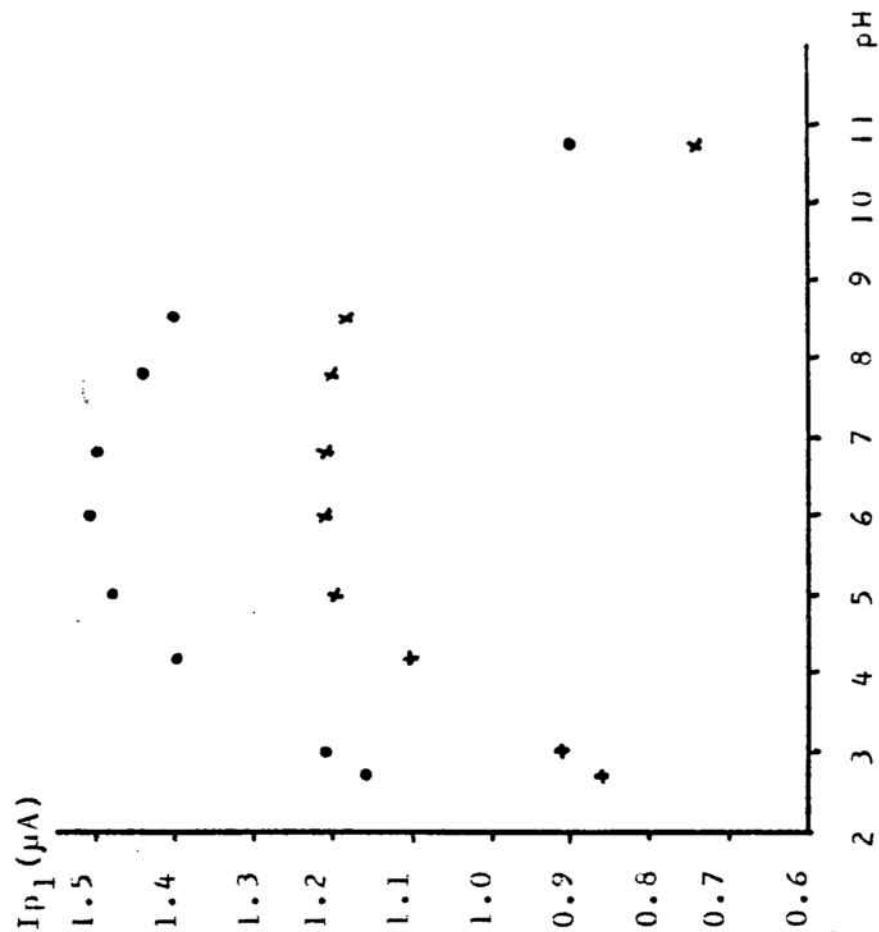
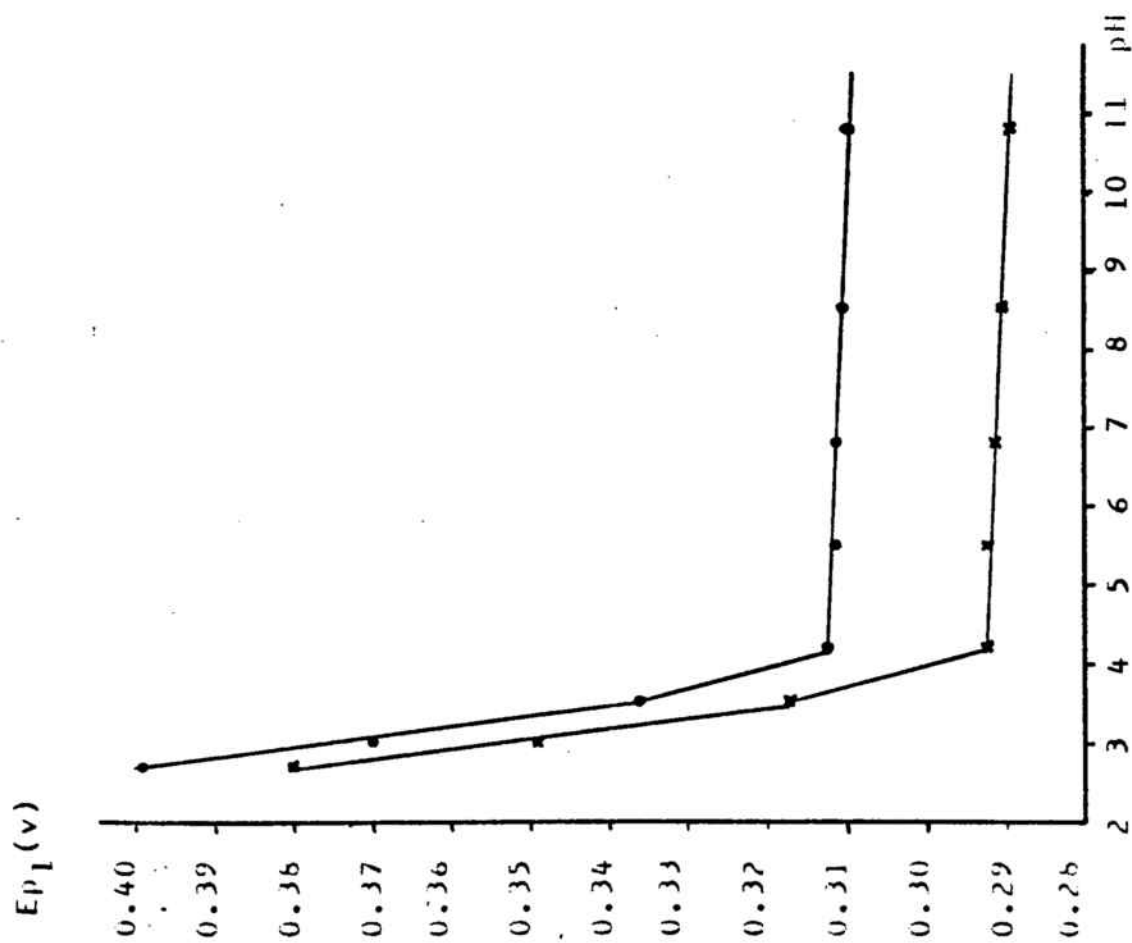
c) Influència del pH sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors de I_{p1} es mantenen aproximadament constants dins de l'interval de pH 4-8.5, i són lleugerament inferiors a pHs més àcids i més bàsics, com mostra la Fig II-12.

Els valors de I_{p2} obtinguts a pH àcid són molt superiors als obtinguts a pH bàsic, i tots ells són molt inferiors als valors de I_{p1} .

FIG II-10: MORFOLOGIA DELS POLAROGRAMES
DP DEL tba.



FIG II-12 : INFLUENCIA DEL pH SOBRE I_{p1} .tba $3.2942 \cdot 10^{-4} M$ $t=0.4 s$ $\Delta E = -60 mV$ (•) $\Delta E = -40 mV$ (x)FIG II-11: INFLUENCIA DEL pH SOBRE E_{p1} .tba $3.2942 \cdot 10^{-4} M$ $t=0.4 s$ $\Delta E = -60 mV$ (•) $\Delta E = -40 mV$ (x)

d) Influència del pH sobre les amplades del pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Els valors de $(W_{1/2})_1$ es mantenen pràcticament constants en tot l'interval de pH, mentre que els valors de $(W_{1/2})_2$ obtinguts a pH àcids són lleugerament superiors als obtinguts a pH bàsics, i en tots els casos són molt inferiors als observats per al pic principal.

1.2 Influència de la concentració de tba. Rectes de calibratge i límit de detecció.

S'ha variat la concentració de tba entre $8 \cdot 10^{-6}M$ i $4.5 \cdot 10^{-4}M$. El límit de detecció aproximat del tba mitjançant la tècnica de la polarografia DP és de $2 \cdot 10^{-5}M$ per a $pH > 2.5$ i de $4 \cdot 10^{-4}M$ per a $pH < 2.5$. Aquests valors representen una millora respecte als valors obtinguts mitjançant polarografia DC.

Òbviament, en augmentar la concentració de tba els polarogrames mostren l'existència de pics cada cop més ben definits, com es pot veure en la Fig II-13.

L'estudi s'ha realitzat seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Influència de la concentració sobre els potencials de pic (E_p). Els valors d' E_{p1} disminueixen linealment en augmentar el $\text{Log}[tba]$, com mostra la Taula II-5, on vénen donades les equacions de les rectes E_{p1} vs $\text{Log}[tba]$ obtingudes a diferents condicions de pH, magnitud i signe de l'impuls aplicat.

No s'ha trobat cap relació senzilla entre E_{p2} i la concentració de tba.

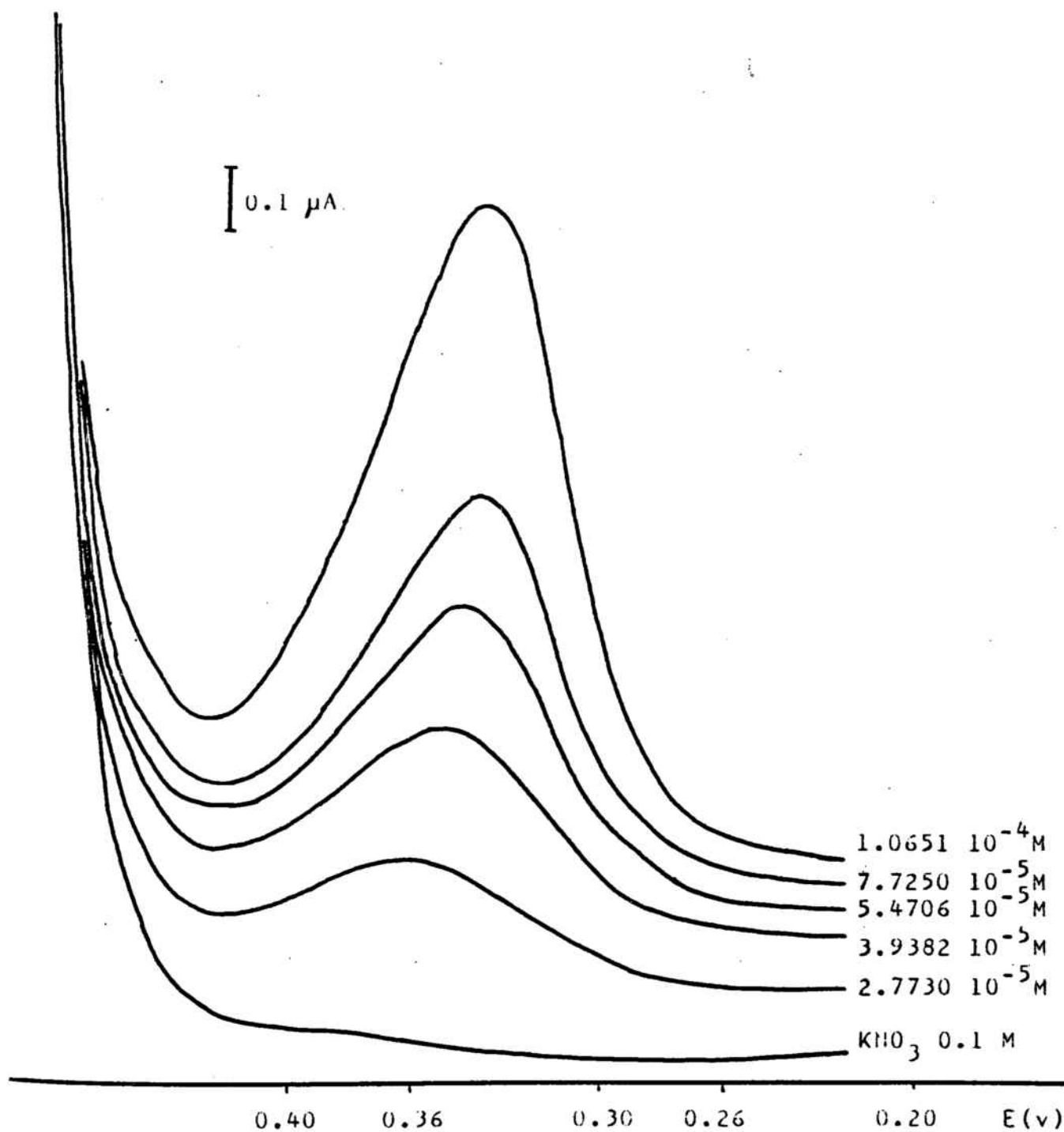


FIG. II-13 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE tba SOBRE ELS POLAROGAMES DP.

pH=3.5 $\Delta E = -60$ mV $t=1$ s $v=2$ mV s⁻¹

TAULA II-5 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE EP_1 .

pH	ΔE (mV)	EQUACIÓ	r^2	n
3.00	-40	$EP_1 = 0.256 - 0.0268 \text{ Log [tba]}$	0.9682	2.20
	-60	$EP_1 = 0.275 - 0.0275 \text{ Log [tba]}$	0.9714	2.24
	40	$EP_1 = 0.220 - 0.0258 \text{ Log [tba]}$	0.9783	2.21
	60	$EP_1 = 0.197 - 0.0309 \text{ Log [tba]}$	0.9813	1.91
3.50	-40	$EP_1 = 0.217 - 0.0287 \text{ Log [tba]}$	0.9923	2.05
	-60	$EP_1 = 0.230 - 0.0288 \text{ Log [tba]}$	0.9975	2.03
	40	$EP_1 = 0.167 - 0.0306 \text{ Log [tba]}$	0.9804	1.92
	60	$EP_1 = 0.163 - 0.0297 \text{ Log [tba]}$	0.9825	1.98
6.80	-40	$EP_1 = 0.186 - 0.0302 \text{ Log [tba]}$	0.9871	1.95
6.50	-40	$EP_1 = 0.184 - 0.0289 \text{ Log [tba]}$	0.9987	2.04
	-60	$EP_1 = 0.204 - 0.0289 \text{ Log [tba]}$	0.9987	2.04

b) Influència de la concentració sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors de I_{p1} augmenten linealment amb la concentració, com mostra la Taula II-6, per experiències realitzades emprant diferents condicions de pH, magnitud i signe de l'impuls aplicat.

c) Influència de la concentració sobre les amplades de pic ($W_{1/2}$)
 A concentracions de tba moderades (superiors a $4 \cdot 10^{-5} M$) s'obtenen valors de $(W_{1/2})_2$ de l'ordre de 56, 66, 57 i 67 mV per a ΔE de -40, +60, 40 i 60 mV, respectivament, mentre que a concentracions inferiors s'obtenen valors de 90 i 100 mV per a ΔE de ± 40 i ± 60 mV, respectivament. Els valors de $(W_{1/2})_2$ són, en tots els casos, de l'ordre de 8 mV.

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm, en experiències realitzades emprant diferents condicions experimentals.

S'ha comprovat que h_{Hg} no afecta ni als valors d' E_{p1} ni als de $(W_{1/2})_1$, i que hi ha una relació lineal entre I_{p1} i $h_{Hg}^{1/2}$ (Taula II-10 i Fig II-14).

Aquesta linealitat indica, com és sabut, que el procés està regit per la difusió de tba cap a l'elèctrode de gotes de mercuri.

Respecte al segon pic, s'ha vist que h_{Hg} no afecta ni als valors d' E_{p2} ni als de $(W_{1/2})_2$ i que no hi ha una relació lineal entre I_{p2} i $h_{Hg}^{1/2}$.

2.2 Temps de goteig

En principi, s'ha variat el temps de goteig de l'elèctrode de gotes de mercuri dins de l'interval 0.4 s - 1.2 s, per les raons esmentades en l'apartat I.5.3.2, en experiències realitzades a diferents velocitats d'escombratge.

S'ha comprovat que el temps de goteig no afecta ni als valors d' E_{p_1} ni als de $(W_{1/2})_1$, i que hi ha una relació lineal entre I_{p_1} i $t^{2/3}$ (Taula II-7), que no ve afectada pràcticament per la velocitat d'escombratge.

Degut a això s'ha fet un estudi més ampli amb el temps de goteig (interval 0.4-3 s), però sense mantenir la velocitat d'escombratge constant, ja que el Polarecord no permet fer l'estudi respecte a tots els temps de goteig disponibles mantenint la velocitat d'escombratge constant.

La Taula II-8 mostra els resultats obtinguts per a dos valors de l'impuls aplicat.

Els valors d' E_{p_1} i de $(W_{1/2})_1$ es mantenen pràcticament constants i hi ha una relació lineal entre I_{p_1} i $t^{2/3}$ (Taula II-9). La recta obtinguda (Fig II-15) passa per l'origen de coordenades, la qual cosa indica que el procés ve controlat per difusió i està exempt de fenòmens d'adsorció. Dins d'aquesta linealitat no està inclòs el temps de goteig de 3 s, que dona valors de I_{p_1} anormalment baixos. Aquests fets concorden amb els observats per Turner i col.(66) i Casassas-Alier (67) per a temps de goteig elevats.

2.3 Magnitud de l'impuls aplicat (ΔE)

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval -10 mV - -80 mV, en experiències realitzades a 12 velocitats d'escombratge i a 4 temps de goteig diferents.

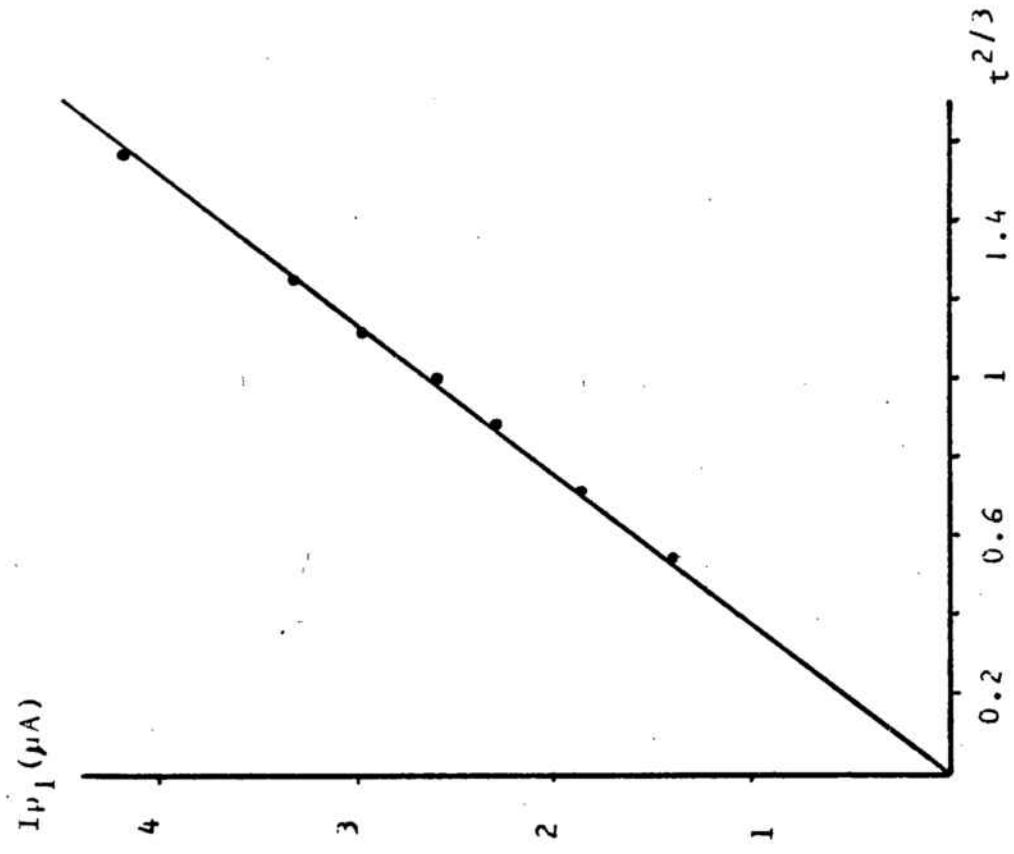


FIG II-15 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE COTEIG SOBRE I_{p1} .

tba $4.0157 \cdot 10^{-4} M$ pH=5.1 $\Delta E = -40 mV$

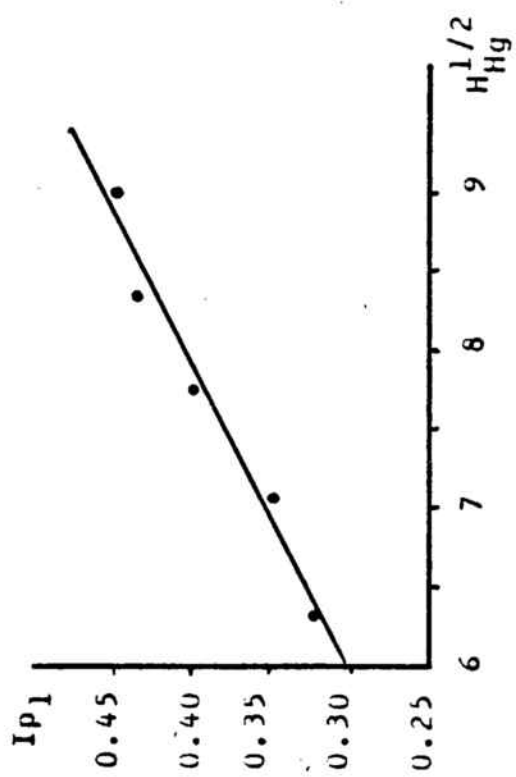


FIG II-14 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE Hg SOBRE I_{p1} .

tba $2.0078 \cdot 10^{-4} M$ pH=4.7

TAULA II-6 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE tba SOBRE I_{p_1} .
RECTES DE CALIBRATGE.

$$\text{EQUACIÓ: } I_{p_1} = a + b \cdot [tba]$$

$$a(10^{-7} \text{ A}) \text{ i } b(10^{-3} \text{ A} \cdot \text{M}^{-1})$$

pH	ΔE (mV)	a	b	r^2
3.50	- 40	1.02	2.47	0.9844
	- 60	1.63	3.12	0.9859
	40	- 0.80	5.15	0.9805
	60	- 1.31	6.51	0.9635
6.00	- 40	3.54	2.65	0.9867
	- 60	4.29	6.51	0.9635
7.30	- 40	1.84	1.95	0.9906
	- 60	- 1.51	3.80	0.9954

TAULA II-7 : RELACIÓ ENTRE I_{p_1} I T_{GOTA} A VELOCITAT D'ESCOMBRATGE CONSTANT.

V (mV s ⁻¹)	EQUACIÓ	r^2
2.5	$\text{Log } I_{p_1} = 0.400 + 0.625 \text{ Log } t$	0.9960
5	$\text{Log } I_{p_1} = 0.398 + 0.614 \text{ Log } t$	0.9918
10	$\text{Log } I_{p_1} = 0.365 + 0.635 \text{ Log } t$	0.9951

TAULA II-9 : RELACIÓ ENTRE I_{p_1} I T_{GOTA} A VELOCITAT D'ESCOMBRATGE VARIABLE.

ΔE (mV)	EQUACIÓ	r^2
- 40	$\text{Log } I_{p_1} = 0.419 + 0.678 \text{ Log } t$	0.9996
- 60	$\text{Log } I_{p_1} = 0.462 + 0.800 \text{ Log } t$	0.9996

TAULA II-8 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE COTEIG A DIFERENTS VELLOCITATS D'ESCUHBRATGE.

tba $4.0157 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pH=5.1

ΔE (mV)	t (s)	V (mV s ⁻¹)	E _p (v)	I _p (μA)	w _{1/2} (mV)
- 40	0.4	5	0.330	1.40	50
	0.6	3.3	0.330	1.86	50
	0.8	2.5	0.330	2.30	50
	1.0	2	0.333	2.60	52
	1.2	1.6	0.333	2.96	52
	1.4	1.42	0.333	3.30	53
	2.0	1	0.331	4.20	54
	3.0	0.6	0.330	2.25	50
	- 60	0.4	5	0.340	1.40
0.6		3.3	0.340	1.90	66
0.8		2.5	0.340	2.42	64
1.0		2	0.343	2.92	62
1.2		1.6	0.341	3.40	62
1.4		1.42	0.340	3.84	62
2.0		1	0.340	4.98	62
3.0		0.6	0.338	2.40	60

Els valors d' Ep_1 augmenten en créixer la magnitud de l'impuls aplicat, com mostren les Taules II-10, II-11 i II-12.

La relació Ep_1 vs ΔE és lineal, per a totes les velocitats d'escombratge i temps de goteig, amb valors dels pendents de l'ordre de 0.5 (Taula II-13), per la qual cosa l'equació que s'ajusta als fets experimentals és idèntica a la trobada en l'apartat I.5.3. A velocitats d'escombratge elevades ($V > 16 \text{ mV s}^{-1}$) els valors dels pendents també són de l'ordre de 0.5, però no tant ajustats com els obtinguts a velocitats inferiors. Cal tenir en compte, però, que com més gran és la velocitat d'escombratge, més gran és la velocitat del paper de registre i el polarograma queda registrat en un espai més petit de paper, amb la qual cosa l'error de mesura és major.

A la velocitat d'escombratge de 40 mV s^{-1} ha estat impossible distingir els Ep_1 registrats a diferents ΔE .

Els valors de Ip_1 també augmenten amb ΔE , com mostren les Taules II-10, II-11 i II-12. Si es representa Ip_1 vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$ per cada velocitat d'escombratge i cada temps de goteig estudiats (Fig II-16 i II-17) es veu que la relació és aproximadament lineal dins de l'interval - 10 mV - - 60 mV, però que l'extrapolació d'aquestes rectes només passa per l'origen de coordenades quan la velocitat de l'escombratge del potencial és petita ($V < 1.5 \text{ mV s}^{-1}$). Quan $\Delta E > 60 \text{ mV}$ s'observa una distorsió en els valors de Ip_1 respecte a la linealitat de Ip_1 vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, similar a l'observada en l'estudi del mta.

Les causes d'aquest comportament han estat exposades en l'apartat I.5.3.

TAULA II-10 : INFLUÈNCIA DE ΔE I DE LA VELOCITAT DE L'ESCOMBRATGE DEL POTENCIAL.

tba $4.0157 \cdot 10^{-4} M$ pH=5.1 t=0.4 s H=40 cm $\Delta E < 0$

V (mV. s ⁻¹)	\Delta E (mV)	E _p (v)	I _p (μA)	W _{1/2} (mV)
1.25	10	0.316	0.35	45 ± 1
	20	0.321	0.70	47
	30	0.326	0.92	51
	40	0.331	1.15	59
	60	0.341	1.35	67
	80	0.351	1.05	80
5	10	0.316	0.43	45 ± 2
	20	0.321	0.67	47
	40	0.331	0.95	57
	60	0.340	1.10	67
	80	0.351	0.97	80
10	10	0.317	0.45	46 ± 2
	20	0.321	0.61	47
	30	0.326	0.72	52
	40	0.331	0.85	58
	60	0.341	0.97	67
	80	0.351	1.05	79
20	10	0.319	0.45	45 ± 4
	20	0.324	0.67	47
	30	0.328	0.80	52
	40	0.333	0.87	57
	50	0.337	0.94	63
	60	0.341	1.00	67
	80	0.351	1.05	80
40	10	0.333	0.57	46 ± 8
	20	0.333	0.72	48
	30	0.333	0.85	51
	40	0.333	0.90	58
	50	0.333	0.95	63
	60	0.333	0.97	67
	80	0.353	0.90	--

TAULA II-11 : INFLUÈNCIA DE ΔE I DE LA VELOCITAT D'ESCOMBRATGE.tba $4.0157 \cdot 10^{-4} M$ pH=5.1 t=1 s H=40 cm $\Delta E < 0$

V (mV s ⁻¹)	\Delta E (mV)	E _p (v)	I _p (μA)	W _{1/2} (mV)
0.5	10	0.317	0.62	45 ± 1
	20	0.321	1.05	47
	30	0.326	1.32	50
	40	0.331	1.65	57
	60	0.341	2.16	66
	80	0.351	2.24	80
1.5	10	0.314	1.40	46 ± 2
	20	0.319	1.74	48
	30	0.324	2.06	51
	40	0.329	2.32	58
	50	0.335	2.56	62
	60	0.339	2.80	67
4	10	0.314	1.40	44 ± 4
	20	0.315	1.72	47
	30	0.325	2.00	51
	40	0.330	2.32	57
	50	0.334	2.56	62
	60	0.339	2.80	68
8	10	0.316	1.28	45 ± 4
	20	0.320	1.60	48
	30	0.325	1.96	50
	40	0.330	2.24	58
	50	0.336	2.60	63
	60	0.340	2.68	66
16	10	0.324	1.28	45 ± 8
	20	0.329	1.60	48
	30	0.334	1.96	52
	40	0.340	2.20	57
	50	0.346	2.40	62
	60	0.352	2.56	64
	80	0.366	1.92	79

TAULA II-12 : INFLUÈNCIA DE ΔE I DE LA VELOCITAT D'ESCOMBRATGE.tba $5.4498 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pH=4.7 H=40 cm $\Delta E < 0$

$V(\text{mV s}^{-1})$	$ \Delta E (\text{mV})$	t(s)	$E_p(\text{v})$	$I_p(\mu\text{A})$	$w_{1/2}(\text{mV})$
1	10	2	0.311	2.66	45
	20		0.316	3.56	48
	30		0.322	4.44	52
	40		0.327	5.12	56
	50		0.331	5.72	62
	60		0.336	6.12	66
	70		0.342	--	74
	80		0.346	4.92	80
2.5	10	0.8	0.318	1.40	45
	20		0.322	1.80	48
	30		0.327	2.25	51
	40		0.332	2.56	58
	50		0.337	2.67	63
	60		0.341	3.00	67
	70		0.348	2.80	74
	80		0.353	2.20	80
8	10	1	0.322	1.66	45
	20		0.328	2.12	47
	30		0.332	2.68	52
	40		0.337	3.04	56
	50		0.343	3.40	62
	60		0.347	3.60	67
	70		0.352	3.00	74
	80		0.358	3.00	80
16	10	1	0.324	1.60	45
	20		0.328	2.12	48
	30		0.332	2.72	52
	40		0.336	3.04	57
	50		0.341	3.40	64
	60		0.348	3.52	66
	70		0.354	3.00	74
	80		0.360	3.00	80

TAULA II-13 : RELACIÓ ENTRE E_{p1} I ΔE .EQUACIÓ : $E_{p1} = E_{1/2} + a \cdot \Delta E$ on E_{p1} i $E_{1/2}$ vénen expressats en volts. $\Delta E < 0$ tba $5.4498 \cdot 10^{-4}$ M pH = 4.7

t(s)	V (mV s ⁻¹)	$E_{1/2}$	a	r^2
2	1	0.306	0.501	0.9991
0.8	2.5	0.312	0.502	0.9983
1	8	0.317	0.503	0.9991
1	16	0.317	0.517	0.9940

tba $4.0157 \cdot 10^{-4}$ M pH = 5.1

0.4	0.5	0.312	0.491	0.9996
	1.5	0.309	0.502	0.9995
	4	0.309	0.496	0.9991
	8	0.310	0.493	0.9992
	16	0.316	0.597	0.9978
1	1.25	0.311	0.500	0.9994
	5	0.311	0.494	0.9995
	10	0.311	0.491	0.9996
	20	0.314	0.449	0.9993

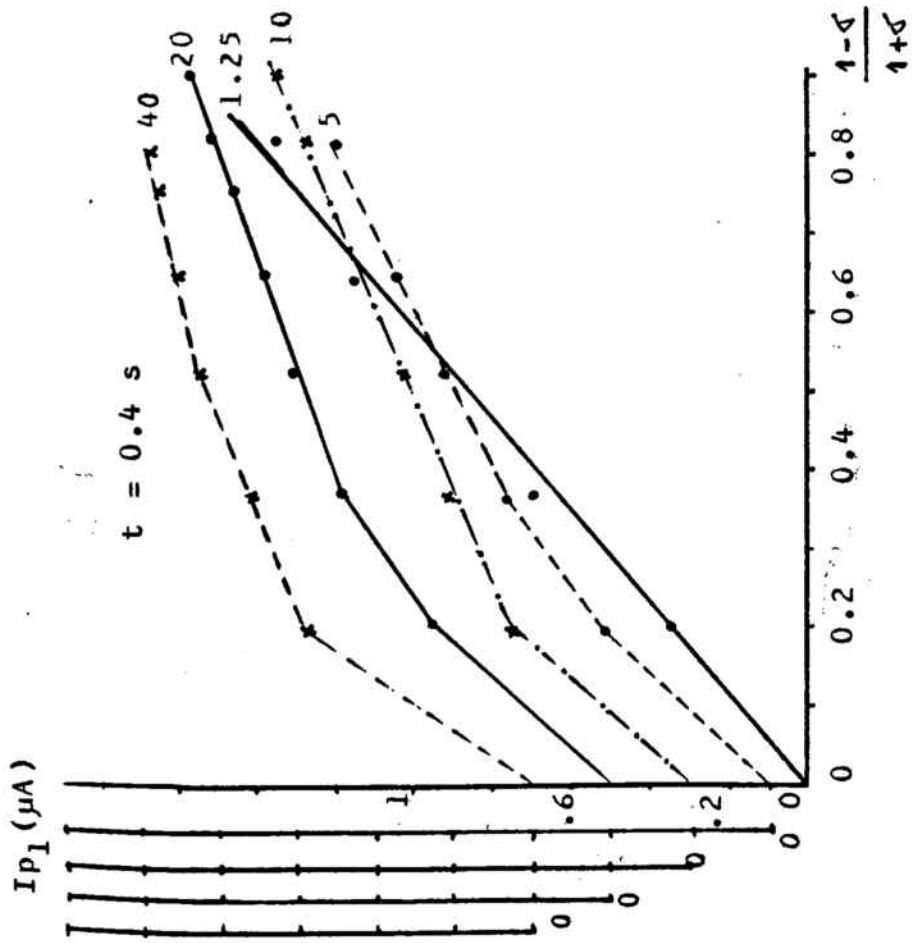
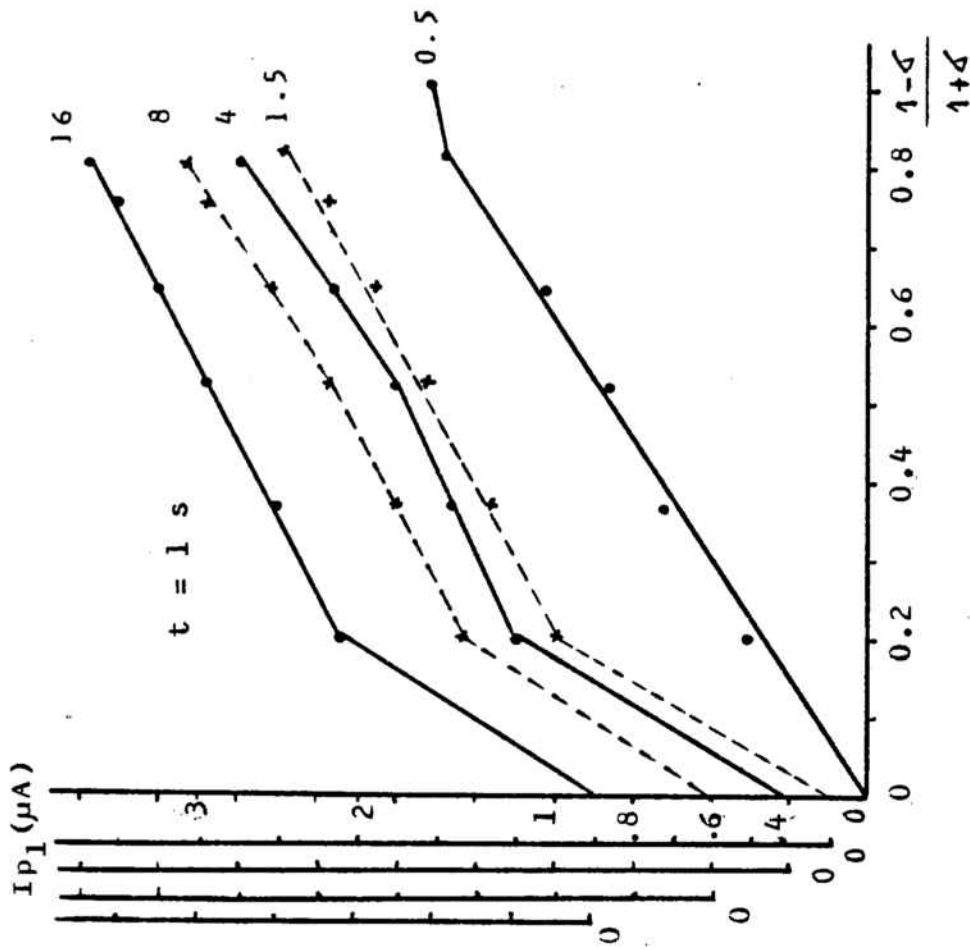


FIG II-16 : RELACIÓ ENTRE I_{p1} $(1-\alpha)/(1+\alpha)$

tba $4.0157 \cdot 10^{-4}$ M pH=5.1

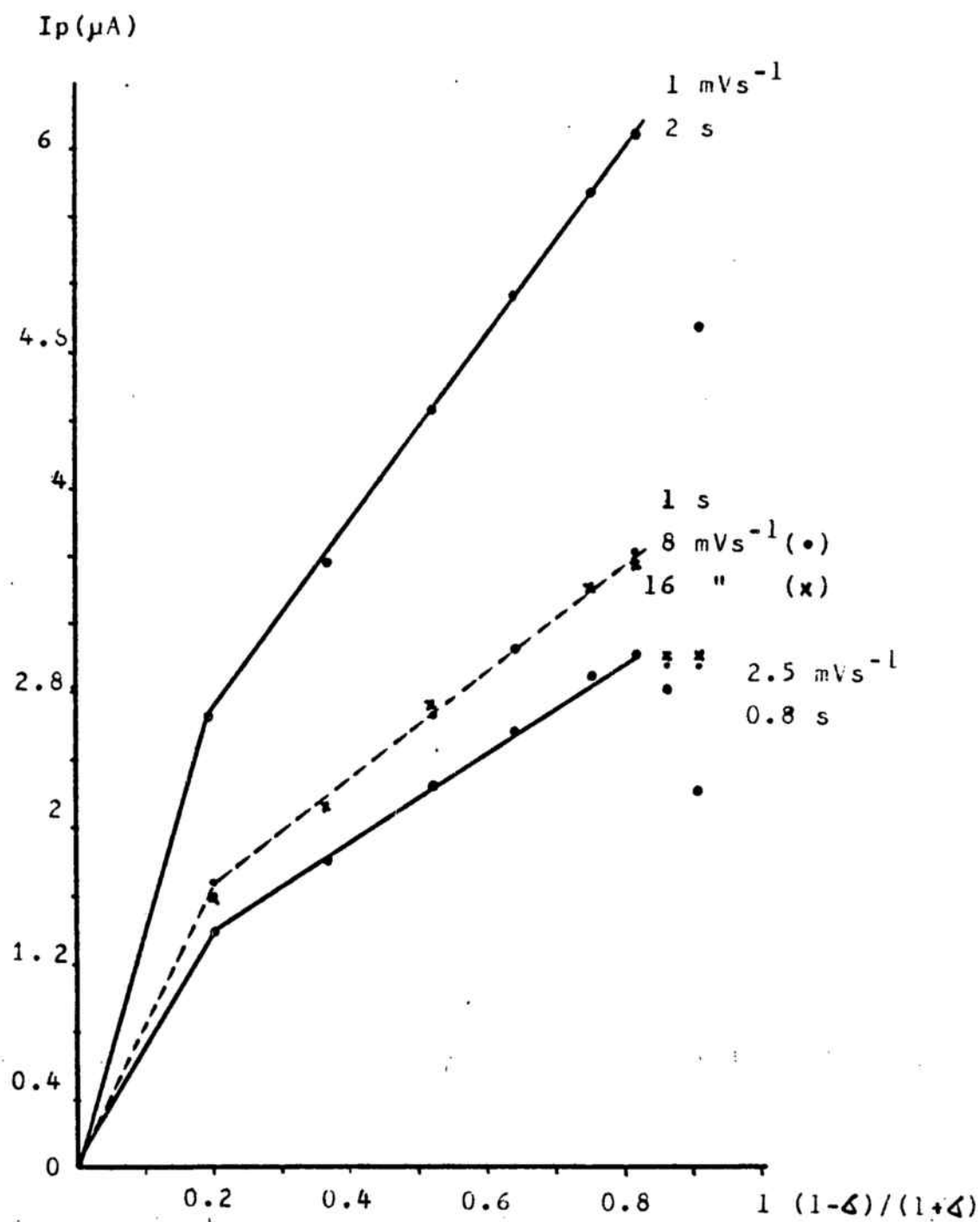


FIG II-17 : RELACIÓ ENTRE I_p I $\frac{1-\delta}{1+\delta}$.

tba $4.0157 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pH=5.1

La Taula II-14 mostra les equacions de les rectes I_{p1} vs $(1-\delta)/(1+\delta)$ en l'interval de $|\Delta E|$: 10 - 60 mV.

Els valors de $W_{1/2}$ augmenten amb ΔE , com mostren les Taules II-10, II-11 i II-12, i són aproximadament iguals als valors calculats per Parry i Osteryoung (Taula I-23).

2.4 Signe de l'impuls aplicat.

S'ha realitzat l'estudi de la influència del signe de l'impuls aplicat per a dos valors diferents de la magnitud de ΔE : 40 mV i 60 mV.

La Fig II-18 mostra l'aspecte típic dels polarogrames obtinguts en aplicar impulsos de diferent signe, reproduïts tal com surten de l'aparell registrador.

Per a tots els valors de $[tba]$, pH i magnitud de l'impuls estudiats, els valors de E_p^a són menys positius que els valors de E_p^c , com mostra la Taula II-15. Aquests resultats confirmen el que s'ha dit en els apartats I.5.3.3, I.5.3.4 i II.5.3.3 de que l'equació a aplicar és:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

prenent el signe + i - quan l'impuls sigui negatiu i positiu respectivament. En la Taula II-15 els valors de $E_{1/2}$ han estat calculats amb aquesta equació.

Els valors de $(I_p)^a$ i $(I_p)^c$ són aproximadament iguals, com mostra la Taula II-16.

En canvi, els valors de $W_{1/2}^a$ són superiors als valors de $W_{1/2}^c$, però ambdós són de l'ordre dels valors calculats.

TAULA II-14 : RELACIÓ ENTRE I_{p_1} I $(1-\alpha)/(1+\alpha)$

EQUACIÓ : $I_{p_1} = a + b \left[\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \right]$ on I_{p_1} i a
vénen expressats en μA .

t(s)	V(mV s ⁻¹)	a	b	r ²
tba 4.0157 10 ⁻⁴ M pH = 5.1				
0.4	1.25	0.032	1.690	0.9968
	5	0.255	1.062	0.9959
	10	0.293	0.841	0.9988
	20	0.340	0.812	0.9893
	40	0.480	0.638	0.9864
1	0.5	0.055	2.553	0.9969
	1.5	0.943	2.199	0.9968
	4	0.919	2.217	0.9945
	8	0.779	2.339	0.9964
	16	0.869	2.066	0.9992
tba 5.4498 10 ⁻⁴ M pH . 4.7				
2	1	1.550	5.581	0.9997
0.8	2.5	0.869	2.641	0.9992
1	8	1.029	3.150	0.9988
1	16	0.997	3.171	0.9980

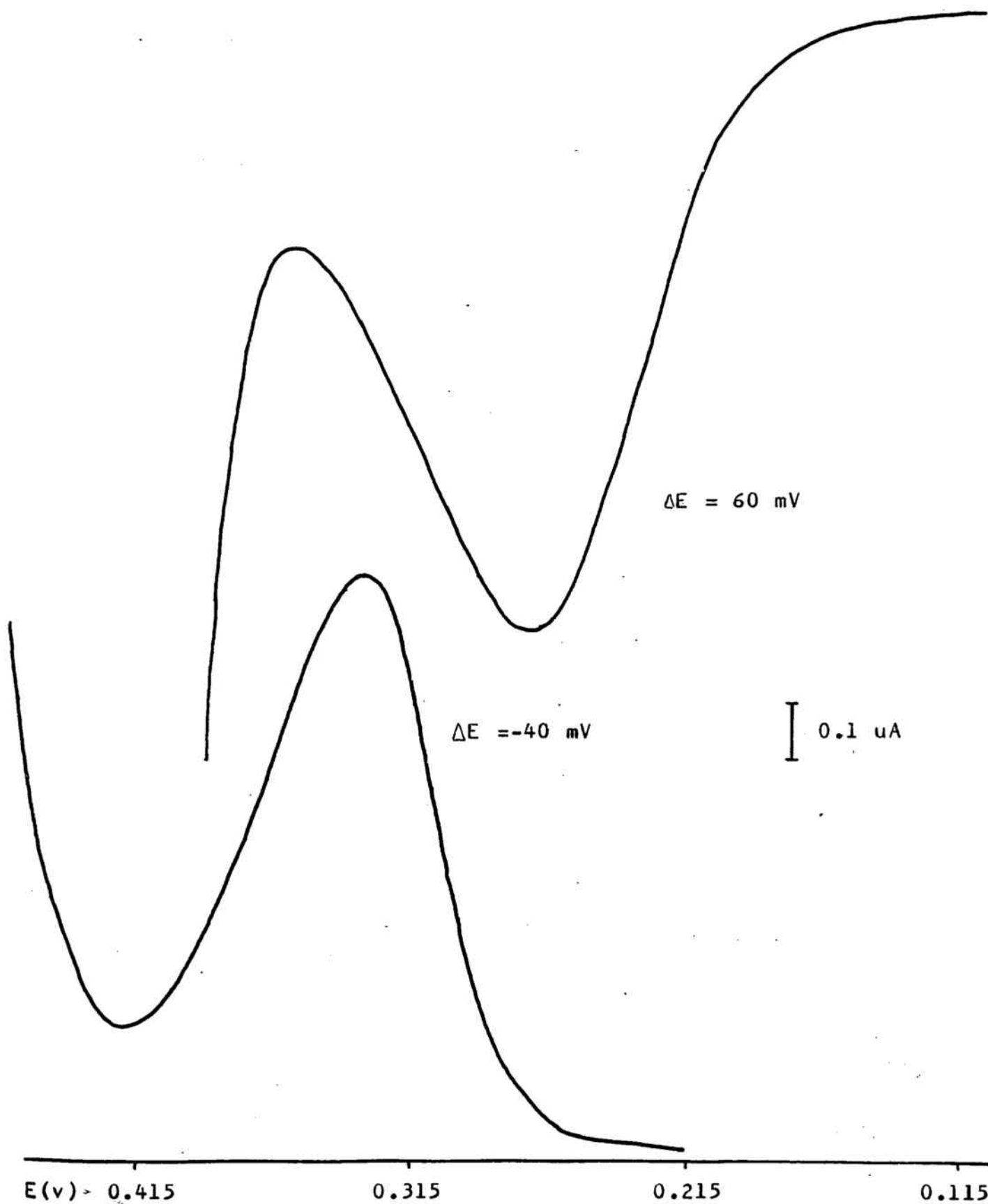


FIG II-18 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS APLICAT.

tba $1.0651 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pH=3.5 t=1 s

TAULA II-15 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS APLICAT SOBRE ELS VALORS DE E_{P_1} .

pH	[tba] M	ΔE (mV)	$E_{P_1}^C$ (v)	$E_{P_1}^d$ (v)	$E_{1/2}^C$ (v)	$E_{1/2}^d$ (v)	$ E_{P_1}^d - E_{P_1}^C $ (mV)
3.5	4.7074 10^{-5}	40	0.343	0.299	0.323	0.319	44
		60	0.356	0.289	0.326	0.319	67
	7.7250 10^{-5}	40	0.334	0.291	0.314	0.311	43
		60	0.349	0.283	0.319	0.313	66
	1.2081 10^{-4}	40	0.330	0.288	0.310	0.308	42
		60	0.344	0.279	0.314	0.309	65
2.45	1.6245 10^{-4}	40	0.325	0.284	0.306	0.304	42
		60	0.340	0.276	0.310	0.306	64
	2.0229 10^{-4}	40	0.323	0.280	0.303	0.300	43
		60	0.337	0.273	0.307	0.303	64
	2.4045 10^{-4}	40	0.317	0.276	0.297	0.296	41
		60	0.335	0.270	0.305	0.300	65
7.7250 10^{-5}	40	0.349	0.309	0.329	0.329	40	
	1.4877 10^{-4}	40	0.344	0.305	0.324	0.325	39
2.7703 10^{-4}	40	0.336	0.297	0.316	0.317	39	

TAULA II-16 : INFLUÈNCIA DEL SIGNE DE L'IMPULS SOBRE I_{p1} .

pH	[tba] M	$ \Delta E $ (mV)	I_{p1}^c (μA)	I_{p1}^a (μA)	I_{p1}^a/I_{p1}^c
2.45	$7.7250 \cdot 10^{-5}$	40	0.462	0.462	1.00
	$1.1368 \cdot 10^{-4}$	40	0.475	0.525	1.11
	$1.4877 \cdot 10^{-4}$	40	0.525	0.550	1.05
3.50	$1.5940 \cdot 10^{-5}$	40	0.075	0.060	0.80
		60	0.080	0.065	0.81
	$3.1629 \cdot 10^{-5}$	40	0.110	0.105	0.96
		60	0.140	0.105	0.75
	$4.7074 \cdot 10^{-5}$	40	0.160	0.135	0.85
		60	0.210	0.160	0.76
	$1.7592 \cdot 10^{-5}$	40	0.690	0.670	0.98
		60	0.940	0.840	0.90
8.50	$1.8259 \cdot 10^{-4}$	40	0.581	0.599	1.03
		60	0.847	0.824	0.98
	$2.1519 \cdot 10^{-4}$	40	0.637	0.644	1.02
		60	0.794	0.929	1.17

TAULA II-17 : INFLUÈNCIA DEL pH I DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE ELS VALORS DE $w_{1/2}$ DEL PIC PRINCIPAL.

pH		2.45	3.40	4.40	6.70	8.75	10
$7.7250 \cdot 10^{-5}$	M	59	64	65	65	65	65
$1.4877 \cdot 10^{-4}$	M	64	62	62	64	60	64
$2.1519 \cdot 10^{-4}$	M	77	79	81	79	78	80
$2.7703 \cdot 10^{-4}$	M	80	87	86	86	80	86
$3.3475 \cdot 10^{-4}$	M	83	91	89	90	90	90
$3.8874 \cdot 10^{-4}$	M	87	88	90	110	104	106
$4.3935 \cdot 10^{-4}$	M	92	88	93	110	108	110
$4.8690 \cdot 10^{-4}$	M	92	88	94	110	112	110

2.5 Velocitat d'escombratge del potencial.

S'ha estudiat la influència de la velocitat de l'escombratge del potencial a 12 valors diferents d'aquesta, dins de l'interval 0.5 mV s^{-1} - 40 mV s^{-1} , en experiències realitzades a diferents valors de l'amplitud de l'impuls i del temps de goteig. Els valors de la velocitat de l'escombratge estudiats han estat els següents:

0.5, 1, 1.25, 1.5, 2.5, 4, 5, 8, 10, 16, 20 i 40 mV s^{-1} .

S'ha comprovat que no hi ha variació apreciable en cap dels paràmetres fonamentals del pic principal, i del segon pic en els pocs casos en que aquest apareix, excepte la ja esmentada en l'apartat II.5.2.3 observada a valors de la velocitat de l'escombratge i de ΔE elevats (Taules II-10, II-11 i II-12).

II.6 ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC_1

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2.4 - 10, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts, Fig II-19, mostren l'existència d'un pic principal, clarament definit, en tot l'interval de pH, seguit d'un altre pic, més estret, a potencials més positius. Aquest segon pic existeix a pH superiors a 3.4, malgrat que a pH superior a 6 es fa molt petit.

b) Influència del pH sobre els potencials de pic (E_p)

Els valors d' E_{p_1} es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, de la forma que mostra la Fig II-20 per a valors diferents de la concentració.

Els valors d' E_{p_2} també disminueixen en augmentar el pH, encara que de forma no senzilla i molt poc reproducible.

c) Influència del pH sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors de I_{p_1} augmenten en créixer el pH dins de l'interval 2 - 4, mantenint-se constants en l'interval de pH 4 - 8, i decreixent a pH superiors a 8, com mostra la Fig II-21.

Els valors de I_{p_2} disminueixen en augmentar el pH, de forma no uniforme i poc reproducible.

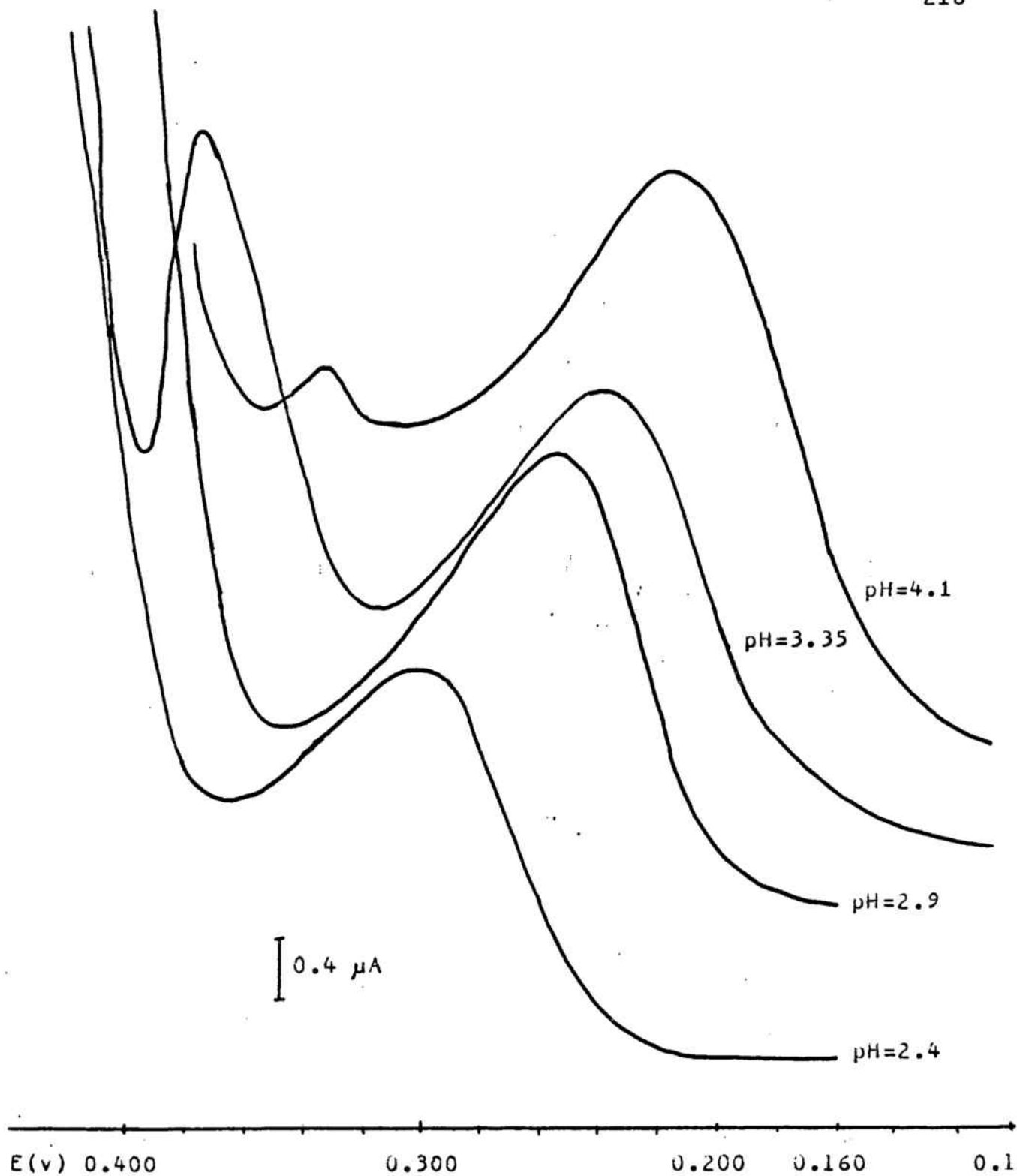


FIG II-19 : MORFOLOGIA DELS POLAROGRAMES

tba $2.1519 \cdot 10^{-4} M$ $t=1 s$ $\Delta E=10 mV$ $V=2 mV s^{-1}$

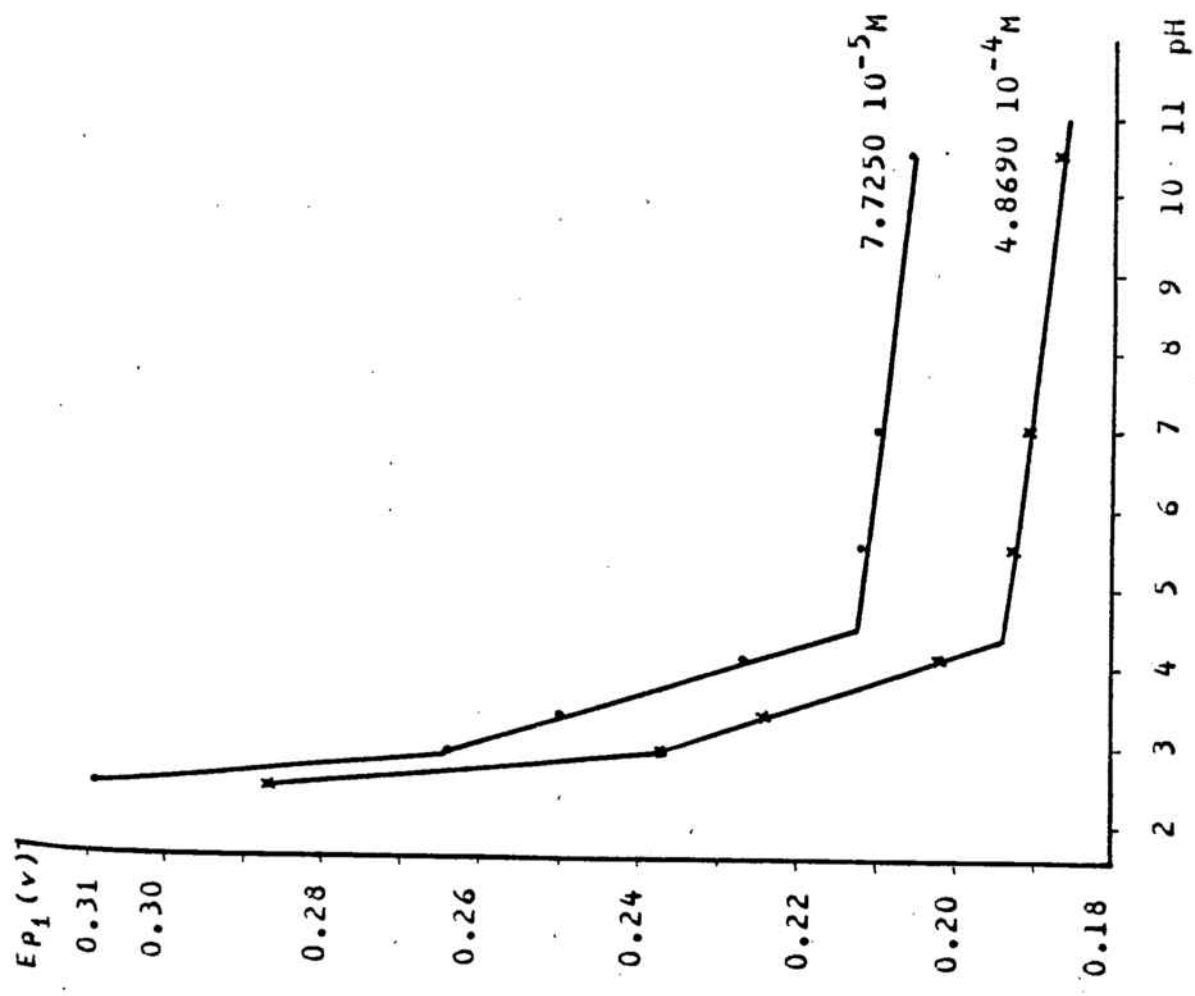


FIG II-20 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE E_{p1} .

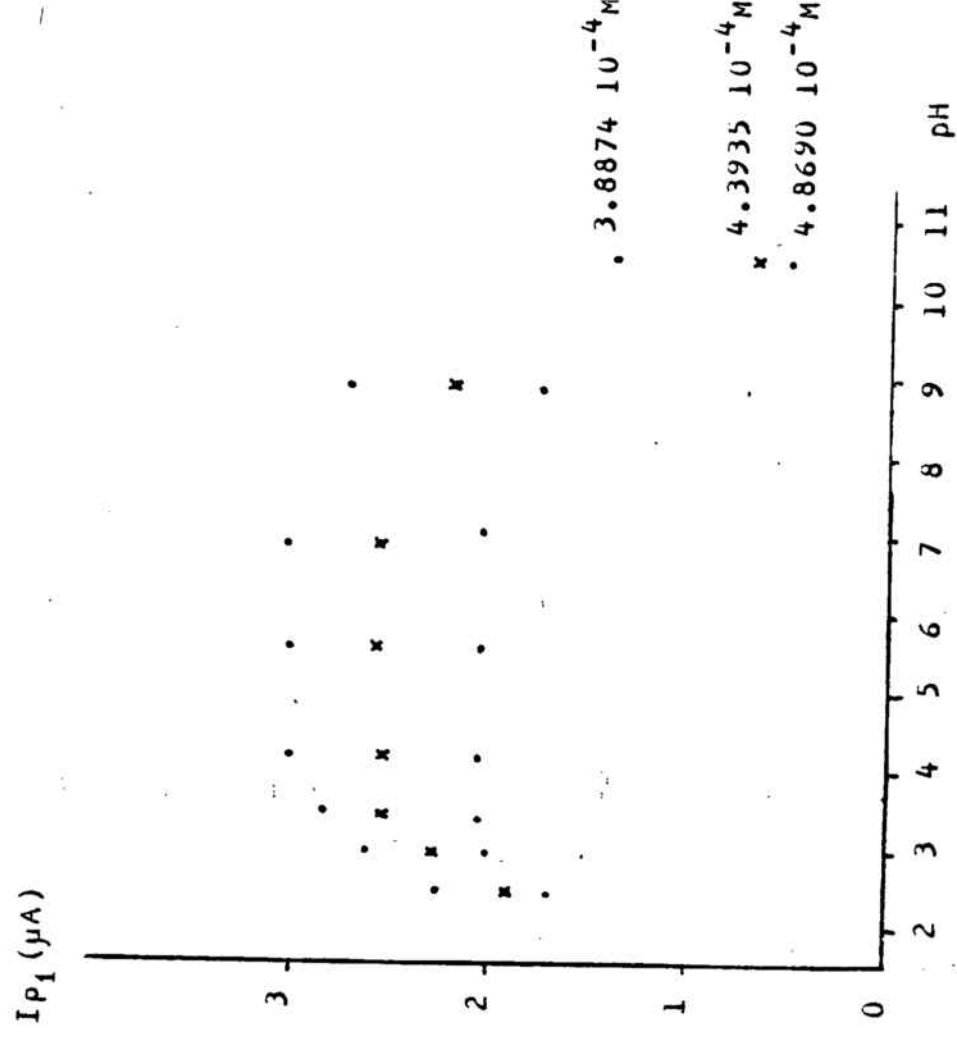


FIG II-21 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE I_{p1} .

d) Influència del pH sobre les amplades de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

El pic principal presenta uns valors de $W_{1/2}$ que no varien amb el pH, com mostra la Taula II-17, anàlogament a com ho fa el segon pic, que presenta uns valors de $W_{1/2}$ que oscil·len entre 20 i 26 mV.

1.2 Influència de la concentració de tba. Rectes de calibratge i límit de detecció

S'ha variat la concentració de tba entre $8 \cdot 10^{-6}$ i $5 \cdot 10^{-4}$ M.

El límit de detecció aproximat del tba en aplicar la tècnica de la polarografia AC_1 és de $2 \cdot 10^{-5}$ M per a pH superior a 2.5 i de $1.5 \cdot 10^{-4}$ per a pH inferior a 2.5.

Aquests valors són del mateix ordre de magnitud que els trobats mitjançant polarografia DP.

Òbviament, en augmentar la concentració de tba els polarogrames mostren l'existència de pics cada cop més ben definits, però, també s'observa un solapament del segon pic amb el pic principal, que provoca la deformació i eixamplament d'aquest.

L'estudi s'ha realitzat seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Influència de la concentració sobre els potencials de pic (E_p)

Els valors d' E_{p1} disminueixen linealment en augmentar $\text{Log} [tba]$, com mostra la Taula II-18, on vénen donades les equacions de les rectes obtingudes a diferents pH.

S'ha comprovat que no hi ha cap relació senzilla entre els valors d' E_{p2} i la concentració de tba.

b) Influència de la concentració sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors d' I_{p_1} augmenten linealment amb la concentració. Les correlacions lineals trobades es mostren a la Taula II-19, en experiències realitzades a diferents pHs.

En canvi els valors d' I_{p_2} es mantenen aproximadament constants amb la concentració.

c) Influència de la concentració sobre les amplades de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Els valors de $(W_{1/2})_1$ augmenten en augmentar la concentració com mostra la Taula II-17. En tots els casos els valors són superiors al valor calculat segons Smith en les condicions experimentals emprades.

Els valors de $(W_{1/2})_2$ es mantenen pràcticament constants amb la concentració (20-26) i són molt inferiors al valor teòric calculat segons Smith (54).

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm, en experiències realitzades emprant diferents condicions experimentals i instrumentals.

L'alçada de la columna de mercuri no afecta ni als valors d' E_{p_1} ni als de $(W_{1/2})_1$ (Taula II-20).

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre els valors d' I_{p_1} i les arrels quadrades de les alçades de la columna de mercuri (Taula II-20). Aquesta linealitat indica, com és sabut, que el procés està regit per la difusió del tba cap a l'elèctrode de gotes de mercuri.

TAULA II-18 : RELACIÓ ENTRE E_p I LA CONCENTRACIÓ DE tba.

$$\Delta E=10 \text{ mV} \quad t=1 \text{ s} \quad V=2 \text{ mV s}^{-1} \quad \varphi=0^\circ$$

Equació : $E_p = a - b \log [tba]$ on E_p i a vénen expressats en v i b en volts/u.l.

pH	a	b	r^2	n
2.45	0.192	0.029	0.9951	2.00
2.90	0.125	0.034	0.9163	1.67
3.35	0.114	0.033	0.9828	1.73
4.10	0.102	0.030	0.9783	1.93
7.00	0.086	0.031	0.9163	1.82
10.50	0.102	0.025	0.9828	2.30

TAULA II-19 : RELACIÓ ENTRE I_p I LA CONCENTRACIÓ DE tba.

$$\Delta E=10 \text{ mV} \quad t=1 \text{ s} \quad V=2 \text{ mV s}^{-1} \quad \varphi=0^\circ$$

Equació : $I_p = a' + b' \log [tba]$ on I_p i a' vénen expressats en Ampers i b' em $A.M^{-1}$.

pH	a'	b'	r^2
2.45	$6.4282 \cdot 10^{-7}$	$4.5090 \cdot 10^{-3}$	0.9891
2.90	$5.7219 \cdot 10^{-7}$	$5.6556 \cdot 10^{-3}$	0.9768
3.35	$3.7747 \cdot 10^{-7}$	$6.8287 \cdot 10^{-3}$	0.9778
4.10	$9.4956 \cdot 10^{-8}$	$7.3123 \cdot 10^{-3}$	0.9822
7.00	$1.7956 \cdot 10^{-7}$	$8.0589 \cdot 10^{-3}$	0.9911
10.50	$9.2701 \cdot 10^{-7}$	$6.4950 \cdot 10^{-3}$	0.9831

TAULA II-20 : INFLUÈNCIA DE L'ALCADA DE LA COLUMNA DE MERCURI.

$$tba \ 4.0157 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad pH=5.1 \quad \Delta E=10 \text{ mV} \quad t=1 \text{ s} \quad V=2 \text{ mV s}^{-1}$$

H(cm)	E_p (v)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (mV)
40	0.230	4.375	130
50	0.230	5.250	130
60	0.230	6.000	130
70	0.230	6.750	132
80	0.230	7.380	132

$$I_p = -2.888 - 1.1494H^{1/2} \quad r^2 = 0.9999$$

2.2 Temps de goteig i velocitat d'escombratge

S'ha variat, en un primer estudi, el temps de goteig de l'E.G.M. dins de l'interval 0.4 s - 1.2 s, per les causes citades en l'apartat I.5.3.2.

El temps de goteig no afecta ni als valors d' Ep_1 ni als de ($W_{1/2}$). S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre Ip_1 i el temps de goteig, com mostra la 1ª part de la Taula II-21, a diferents velocitats d'escombratge. Com que la velocitat d'escombratge no afecta pràcticament a cap dels paràmetres característics del pic (Ep , Ip , $W_{1/2}$), s'ha pogut fer un estudi en el qual el temps de goteig s'ha variat dins de l'interval més ampli (0.4 - 2 s), però sense mantenir la velocitat d'escombratge constant.

El temps de goteig no afecta ni als valors d' Ep ni als de $W_{1/2}$, com s'ha pogut comprovar en experiències realitzades emprant diferents concentracions de tba a diversos pHs.

S'ha comprovat que en tots els casos hi ha una relació lineal entre els valors d' Ip_1 i el temps de goteig, com mostra la Taula II-21 (segona part).

2.3 Amplitud de l'impuls sinusoidal aplicat (ΔE)

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 5 mV - 30 mV. Els valors d' Ep_1 , d' Ep_2 , de ($W_{1/2}$)₁ i de ($W_{1/2}$)₂ es mantenen constants amb ΔE .

Tant els valors d' Ip_1 com els d' Ip_2 augmenten linealment amb ΔE fins a uns 20 mV i s'obtenen per a ΔE més elevats (-25 - -30 mV) uns valors d' Ip_1 i d' Ip_2 inferiors als que correspondrien a la linealitat (Fig II-22).

TAULA II-21 : RELACIÓ ENTRE I_p I EL TEMPS DE GOTEIG.

Equació : $I_p = a + bt$ on a ve representat en μA i b en $\mu A s^{-1}$

$[tba] M$	pH	$V(mV s^{-1})$	a	b	r^2
4.0157 10^{-4}	5.1	2.5	0.052	4.56	0.9983
		5	0.050	4.49	0.9985
		10	0.050	4.49	0.9985
3.3475	2.45	var.	0.023	2.20	0.9916
	3.40	"	0.029	3.07	0.9957
	6.70	"	0.049	3.12	0.9930
	8.75	"	0.011	2.96	0.9981
	10.50	"	0.026	3.03	0.9947

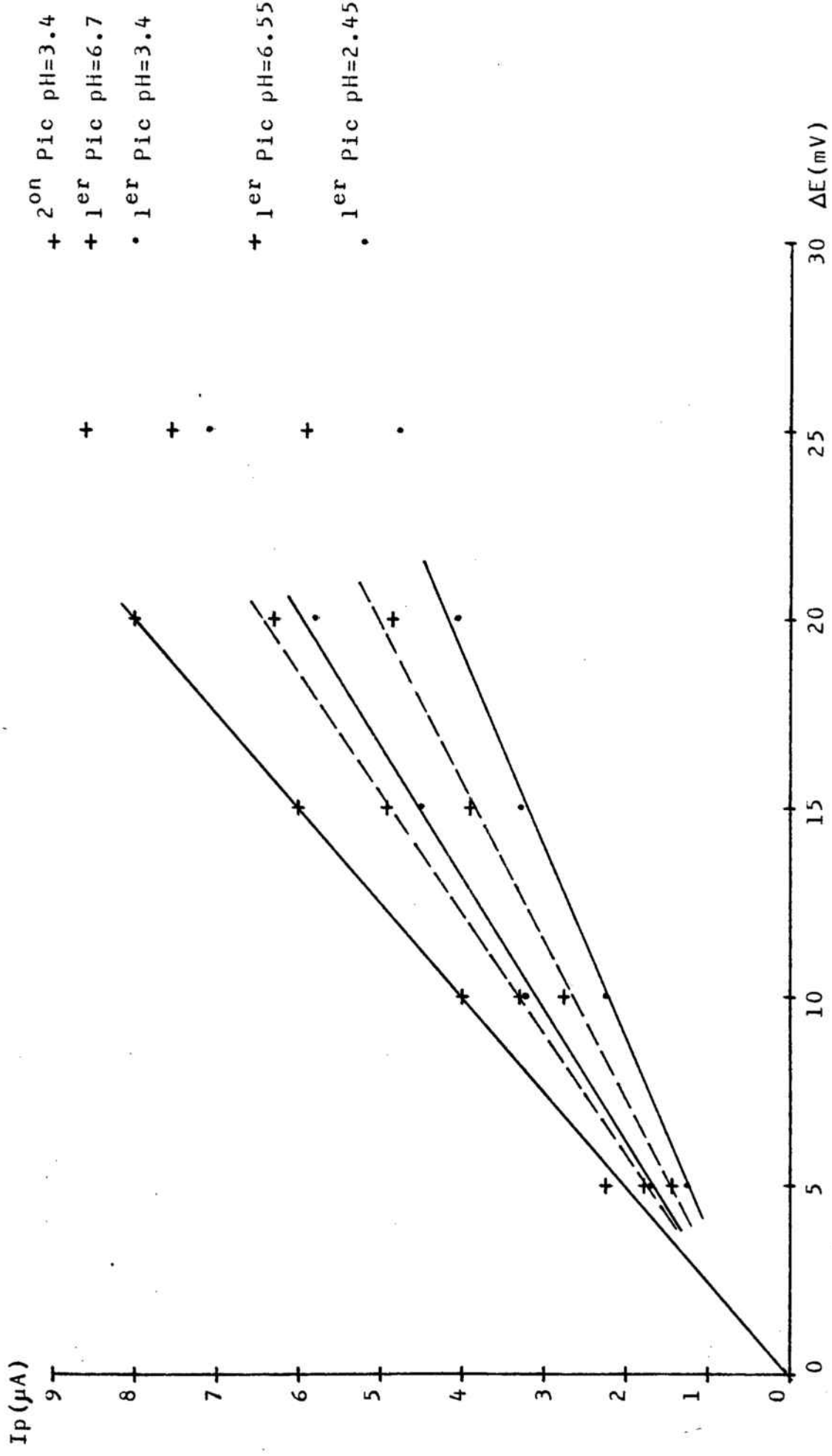


FIG II-22 : INFLUÈNCIA DE ΔE SOBRE ELS VALORS DE Ip.

tba' 3.3475 10⁻⁴N

II.7 ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC_2

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2.3 - 10, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

Els polarogrames obtinguts, Fig II-23, mostren l'existència, en tot l'interval de pH del sistema AB, i a partir de pH=3 del sistema CD, constituït per pics més estrets i petits, els quals van disminuint en augmentar el pH.

b) Influència del pH sobre els potencials corresponents a la intensitat de corrent base (E_{min})

Els valors d' E_{min} del sistema AB es desplacen cap a valors menys positius en augmentar el pH, de la forma que mostra la Fig II-24. El comportament és molt similar a l'observat mitjançant polarografia DC (apartat II.4.1.1), DP (apartat II.5.1.1) i AC_1 (apartat II.6.1.1).

Els valors d' E_{min} del sistema CD també disminueixen en augmentar el pH, però de forma no tan clara.

c) Influència del pH sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors d' I_p del sistema AB augmenten amb el pH de la forma que mostra la Fig II-25. Contràriament, el sistema CD, quan apareix, mostra uns valors d' I_p que disminueixen amb el pH de forma no regular.

d) Influència del pH sobre la separació entre pics

La separació entre pics corresponent al sistema AB ($E_B - E_A$) augmenta en créixer el pH, entre els valors de 48 mV per a pH=2.45 i 64 mV per a pH=10, mentre que la separació del

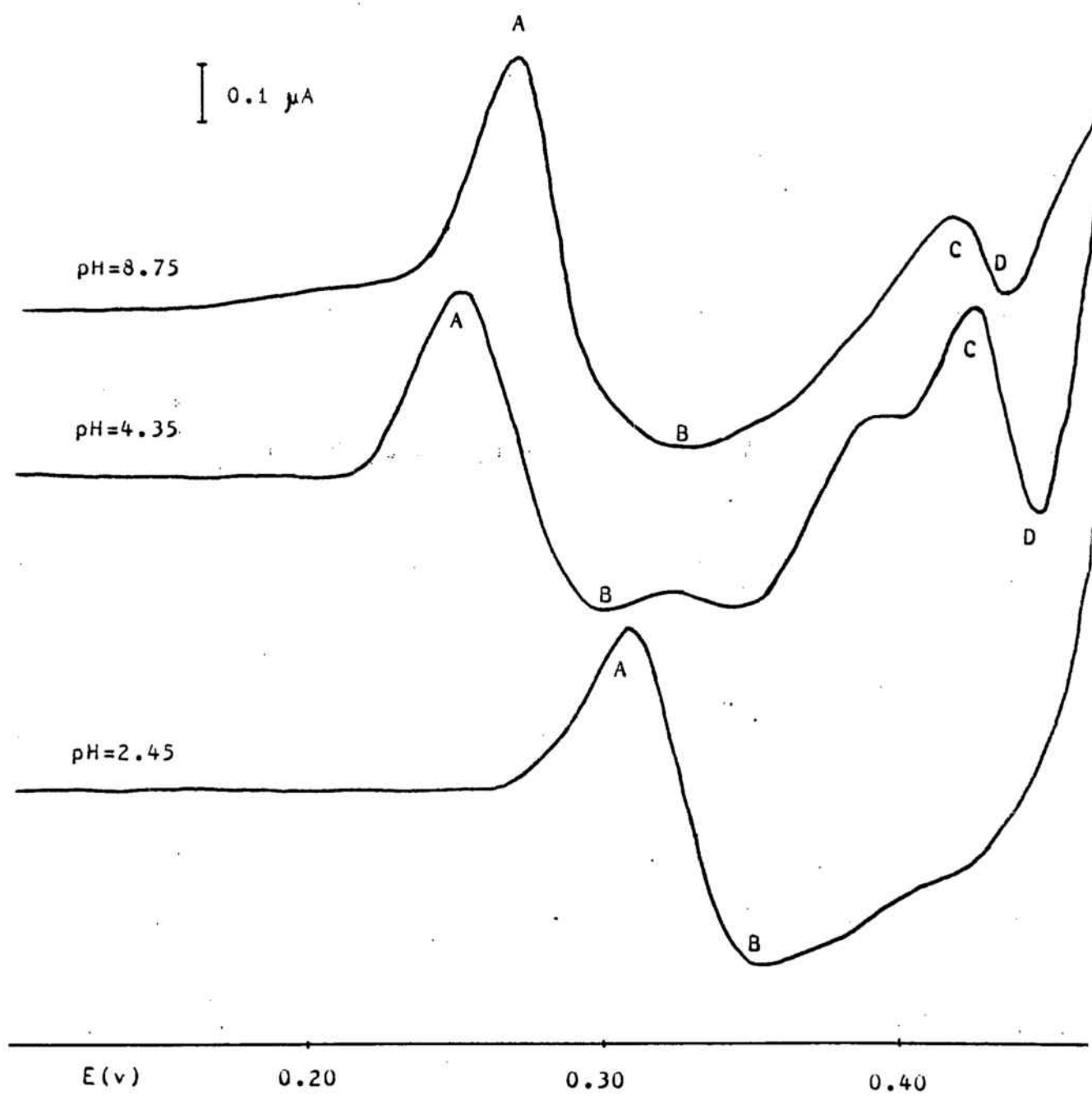


FIG II-23 : MORFOLOGIA DELS POLAROGAMES AC₂

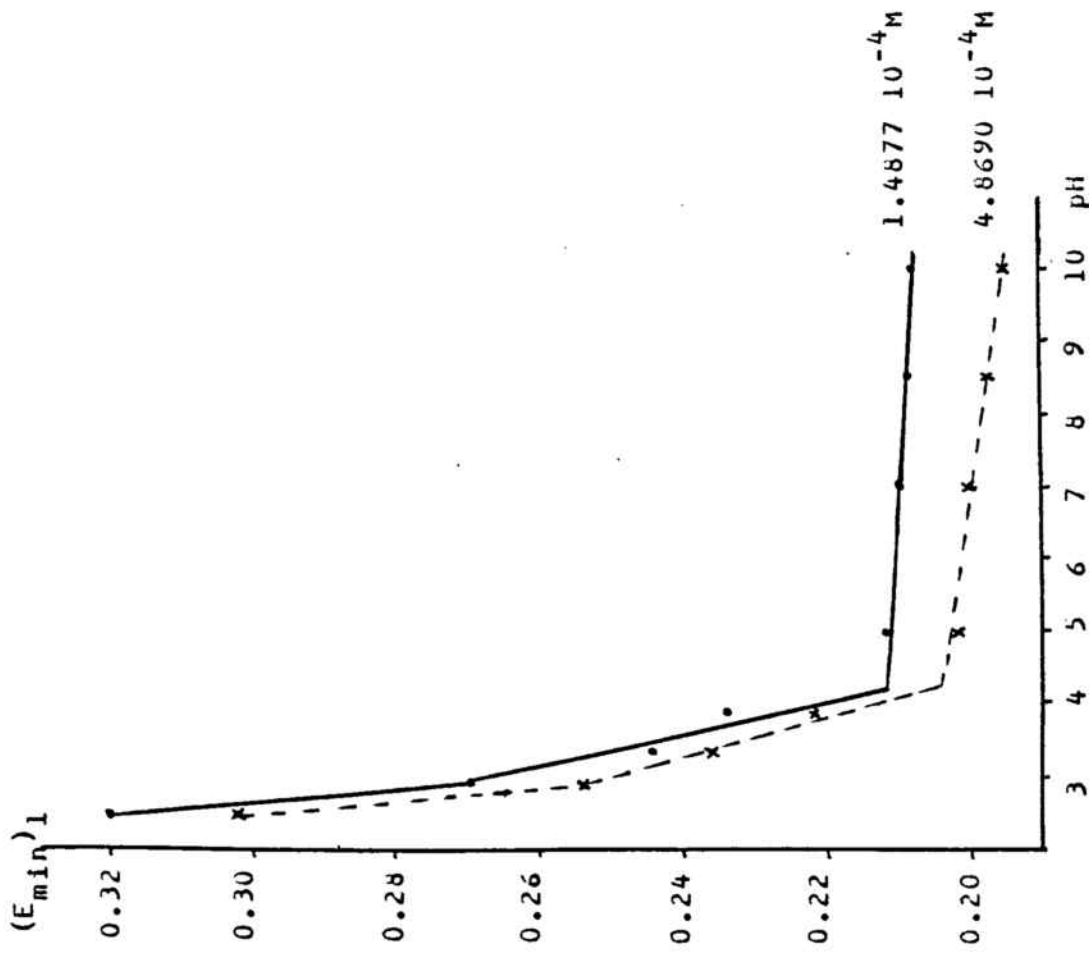


FIG II-24 : INFLUENCIA DEL pH SOBRE $(E_{min})_1$

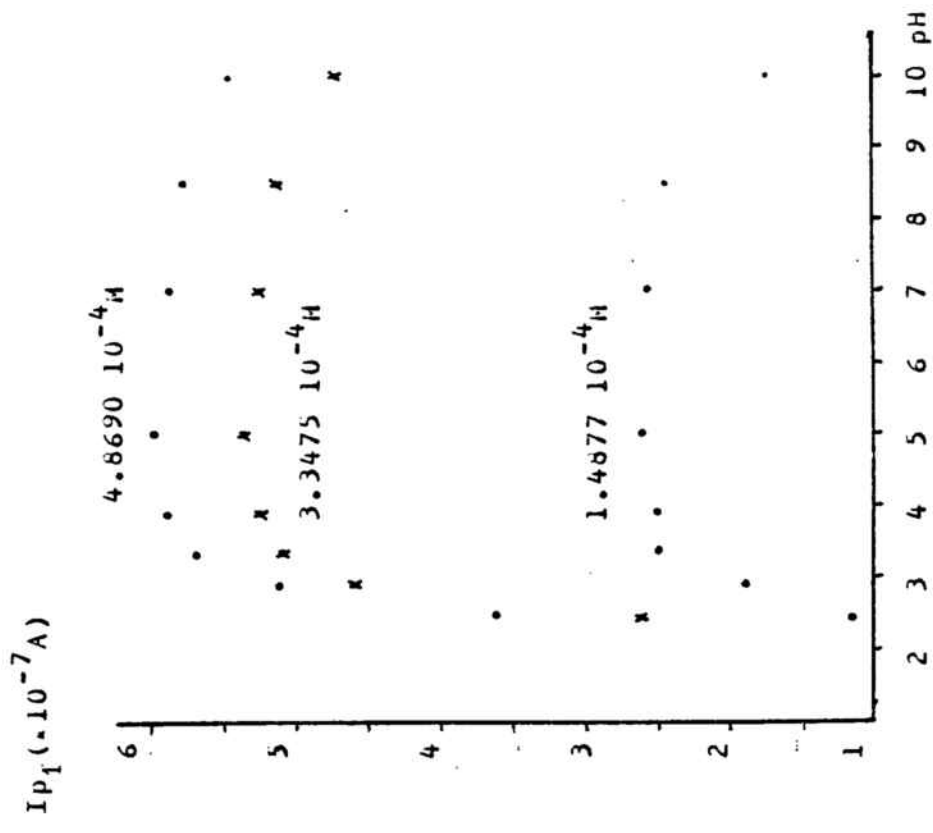


FIG II-25 : INFLUENCIA DEL pH SOBRE IP_1 .

sistema CD ($E_D - E_C$) es manté pràcticament constant, amb valors que oscil·len als voltants de 16 mV.

Els valors de ($E_B - E_A$) són superiors al calculat per Smith amb un sistema reversible (38 mV a 25°C i $\Delta E < 8/n$ mV), mentre que els de ($E_D - E_C$) són molt inferiors al valor calculat. Cal senyalar que s'ha treballat amb $\Delta E = 10$ mV.

1.2 Influència de la concentració de tba. Rectes de calibratge i límits de detecció

S'ha variat la concentració de tba entre $2.5 \cdot 10^{-5}$ M i $9 \cdot 10^{-4}$ M.

El límit de detecció aproximat del tba quan s'utilitza la polarografia AC_2 és de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ M, el mateix que s'ha trobat mitjançant polarografia AC_1 . L'estudi s'ha realitzat a diferents valors de pH, seguint la tècnica experimental descrita en l'apartat I.2.3.

a) Morfologia dels polarogrames

Òbviament, en augmentar la concentració s'obtenen pics cada cop més grans i ben definits pel sistema AB. Respecte al sistema CD no s'observa cap comportament senzill.

b) Influència de la concentració sobre els potencials corresponents a la intensitat de corrent base (E_{min})

Els valors d' E_{min} del sistema AB disminueixen linealment en augmentar $\text{Log} [tba]$, com mostra la Taula II-22.

Quan s'augmenta la concentració de tba, els valors d' E_{min} del sistema CD disminueixen al principi, i posteriorment es mantenen constants.

c) Influència de la concentració sobre les intensitats de pic (I_p)

Els valors d' I_p del sistema AB (I_{p1}) augmenten linealment amb la concentració fins a valors de la concentració de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ M, com mostren la Fig II-26 i la Taula II-23, on vénen donades les equacions de les rectes obtingudes en el tram lineal. A concentracions superiors s'observa un aplanament en les rectes (Fig II-26). Els valors d' I_{p2} (sistema CD) no varien regularment amb la concentració, de forma que no s'ha trobat cap correlació senzilla entre I_{p2} i la concentració.

d) Influència de la concentració sobre la separació entre pics
La separació entre pics corresponent al sistema AB disminueix lleugerament amb la concentració en l'interval que va des de $[t_{ba}] 2 \cdot 10^{-5}$ M fins a $[t_{ba}] 2 \cdot 10^{-4}$ M, on els valors de $(E_B - E_A)$ oscil·len entre 64 mV i 50 mV, respectivament. A $[t_{ba}] 2 \cdot 10^{-4}$ M es manté constant el valor de 50 mV.

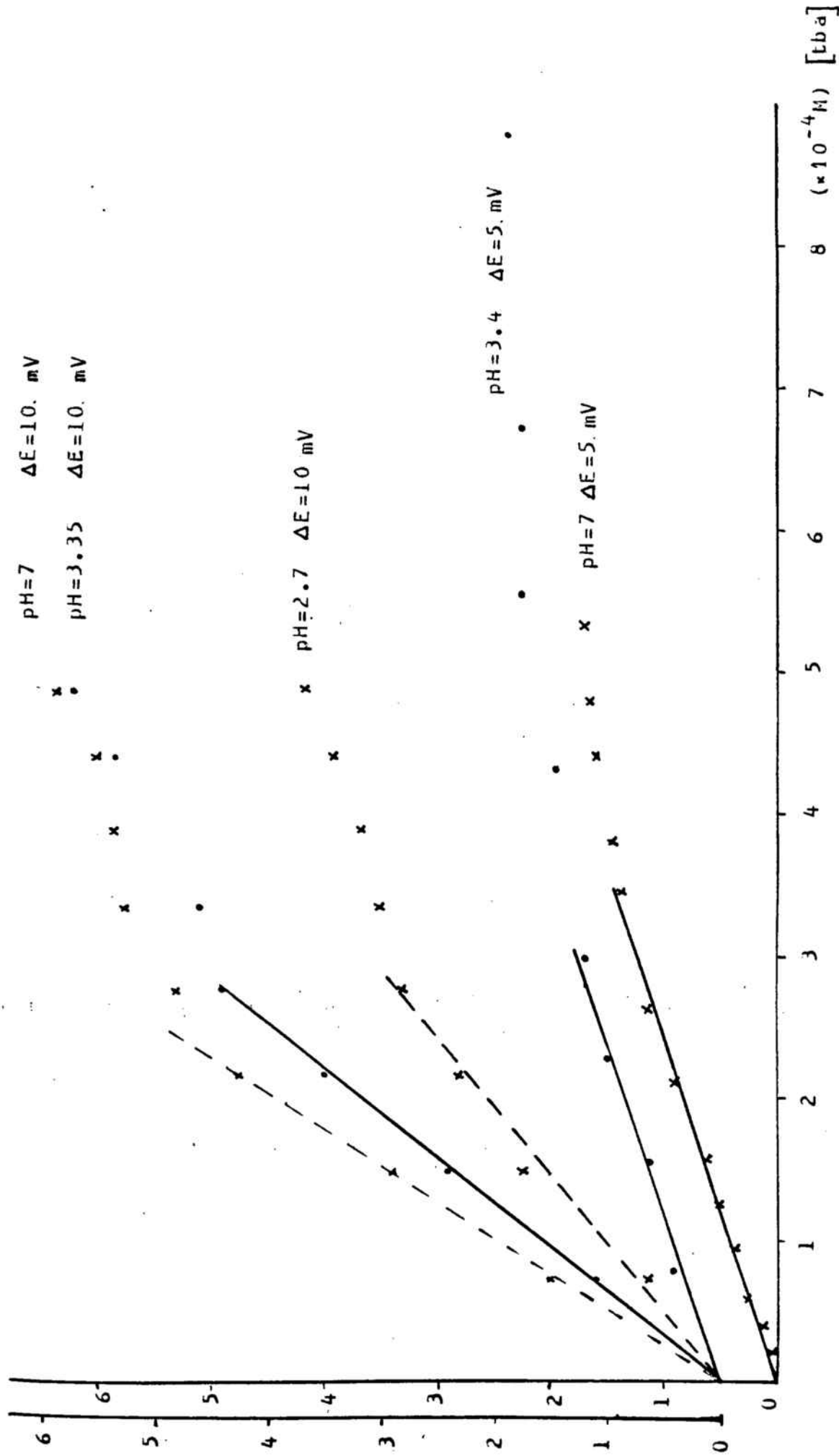
Els valors del sistema CD es mantenen pràcticament constants al voltant de 16 mV.

Els valors corresponents al sistema AB són superiors al valor calculat teòricament per Smith (79), mentre que els valors corresponents al sistema CD són inferiors al valor calculat.

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha variat aquest paràmetre dins de l'interval 40 cm - 80 cm, en experiències realitzades emprant diferents condicions

$I_{P_1} (\times 10^{-7} A)$

 FIG II-26 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE I_{P_1} .

TAULA I-22 : RELACIÓ ENTRE E_{\min} I LA CONCENTRACIÓ DE tba.

Equació : $E_{\min} = a - b \log [tba]$

 E_{\min} i a vénen expressats en v i b en v/u.l.

pH	t(s)	ΔE (mV)	a	b	r^2	n
3.50	1	10	0.132	0.029	0.9899	2.00
3.50	0.6	5	0.122	0.031	0.9644	1.89
3.90	1	10	0.092	0.035	0.9875	1.67
3.90	0.6	5	0.109	0.031	0.9937	1.85
10	1	10	0.089	0.030	0.9954	1.91

TAULA II-23 : RELACIÓ ENTRE I_p I LA CONCENTRACIÓ DE tba.

Equació : $I_p = a' + b' [tba]$

 I_p i a' vénen expressats en μA i b' en $\mu A \cdot M^{-1}$.

pH	t(s)	ΔE (mV)	a'	b'	r^2
2.70	1	10	$2.63 \cdot 10^{-2}$	0.993	0.9612
3.35	1	10	$-4.49 \cdot 10^{-3}$	1.618	0.9992
3.40	0.6	5	$5.16 \cdot 10^{-3}$	0.396	0.9938
7	0.6	5	$-9.04 \cdot 10^{-4}$	0.416	0.9969
7	1	10	$1.16 \cdot 10^{-2}$	1.791	0.9941

TAULA II-24 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI
SOBRE EL SISTEMA AB

H (cm)	E_{\min} (v)	$(E_B - E_A)$ (mV)	I_p (μA)
40	0.213	53	0.17
50	0.213	53	0.20
60	0.213	53	0.22
70	0.213	53	0.24
80	0.213	53	0.27

$$I_p = -6.9619 \cdot 10^{-2} + 3.8082 \cdot 10^{-2} \cdot H^{1/2} \quad r^2 = 0.9978$$

de pH i concentració.

L'alçada de la columna de mercuri no afecta ni als valors d' E_{\min} ni als de la separació entre pics de cap dels dos sistemes de pics (Taules II-24 i II-25).

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre els valors de I_{p_1} (sistema AB) i les arrels quadrades de les alçades de la columna de mercuri (Taula II-34). Aquesta linealitat indica, com és sabut, que el procés està regit per la difusió del tba cap a l'elèctrode.

Respecte al sistema CD s'observa que en representar I_{p_2} vs $h^{1/2}$ el primer tram (alçades de 40, 50 i 60 cm) és lineal, i que en augmentar més l'alçada, la recta es va aplanant.

2.2 Temps de goteig

S'ha variat el temps de goteig de l'E.G.M. dins de l'interval 0.4 s - 1.2 s.

L'estudi s'ha realitzat a diferents condicions de concentració i pH.

El temps de goteig no afecta als valors d' E_{\min} de cap dels dos pics ni a la separació entre pics ($E_B - E_A$) i ($E_D - E_C$).

S'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre I_{p_1} i el temps de goteig, com mostra la Taula II-26, on vénen donades les equacions de les rectes I_{p_1} vs t a diferents pHs.

Els valors de I_{p_2} , en canvi, es mantenen invariables amb el temps de goteig.

2.3 Amplitud de l'impuls sinusoidal aplicat (ΔE)

S'ha realitzat l'estudi de la influència de ΔE dins de l'interval 5 mV - 30 mV.

Els valors d' E_{\min} dels dos sistemes, així com la separació

entre pics ($E_B - E_A$) i ($E_D - E_C$) no vénen afectats per ΔE . Els valors de I_{p_1} augmenten linealment amb el quadrat de l'amplitud, com mostra la Taula II-27. En algun cas, com mostra la Taula II-27, els valors de I_{p_2} també són lineals respecte a ΔE^2 , però generalment no succeeix aixó.

TAULA II-25 : INFLUÈNCIA DE L'ALÇADA DE LA COLUMNA DE MERCURI
SOBRE EL SISTEMA CD.

H (cm)	E_{\min} (v)	$(E_D - E_C)$ (mV)	I_p (μ A)
40	0.369	26	0.0100
50	0.369	26	0.0125
60	0.369	26	0.0150
70	0.369	26	0.0156
80	0.369	26	0.0162

$$I_p = -4.7476 \cdot 10^{-3} + 2.4215 \cdot 10^{-3} H^{1/2} \quad r^2 = 0.9665$$

TAULA II-26 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG SOBRE I_{p1} .

$$t_{ba} \ 3.3475 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

pH	EQUACIÓ	r^2
2.45	$I_{p1} = 1.2903 \cdot 10^{-9} + 5.2258 \cdot 10^{-7} t$	0.9986
2.90	$I_{p1} = 3.0675 \cdot 10^{-7} + 5.4875 \cdot 10^{-7} t$	0.9929
7.00	$I_{p1} = 1.5202 \cdot 10^{-7} + 4.0737 \cdot 10^{-7} t$	0.9948
10.00	$I_{p1} = 4.0085 \cdot 10^{-8} + 4.6864 \cdot 10^{-7} t$	0.9940

(Els valors de I_{p1} estan expressats en Ampers.)

TAULA II-27 : INFLUÈNCIA DE ΔE SOBRE ELS VALORS DE I_p .

$t_{ba} \ 3.3475 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, excepte en a on el valor
de t_{ba} és de $3.8874 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

pH	EQUACIÓ	r^2
2.45	$I_{p1} = 5.6610 \cdot 10^{-8} + 3.6199 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9982
2.90	$I_{p1} = 1.0113 \cdot 10^{-7} + 6.2141 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9987
7.00	$I_{p1} = 1.1223 \cdot 10^{-7} + 4.1448 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9972
10.00 ^a	$I_{p1} = 1.1792 \cdot 10^{-7} + 3.8171 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9894
2.90	$I_{p1} = 3.0672 \cdot 10^{-7} + 5.7771 \cdot 10^{-9} \Delta E^2$	0.9864

II.8 ESTUDI DE LA REVERSIBILITAT DEL SISTEMA MITJANÇANT LES DIFERENTS TÈCNIQUES POLAROGRÀFIQUES EMPRADES

1. Polarografia DC

1.1 Anàlisi semilogarítmica

Un cop fixades les millors condicions de treball, s'han registrat polarogrames en aquestes condicions, i realitzat a continuació les seves anàlisis logarítmiques partint de tres supòsits teòrics diferents:

a) El procés electròdic correspon a la formació del complex soluble tba-Hg(I) o tba-Hg(II) d'estequiometria (1:2).

La dependència lineal esperada és:

$$- E \text{ vs } \log \frac{I}{(I_d - I)^2}$$

b) El procés electròdic correspon a la formació del complex soluble tba-Hg(II) o tba-Hg(I) d'estequiometria (1:1).

La dependència lineal esperada és:

$$- E \text{ vs } \log \frac{I}{I_d - I}$$

c) El procés electròdic correspon a la formació del complex insoluble tba-Hg(I) d'estequiometria (1:1), i la dependència lineal esperada és:

$$- E \text{ vs } \log \frac{1}{I_d - I}$$

Els resultats obtinguts experimentalment s'adapten perfectament al primer cas, com mostra la Fig II-27. A partir del pendent es pot calcular el nombre d'electrons inter-

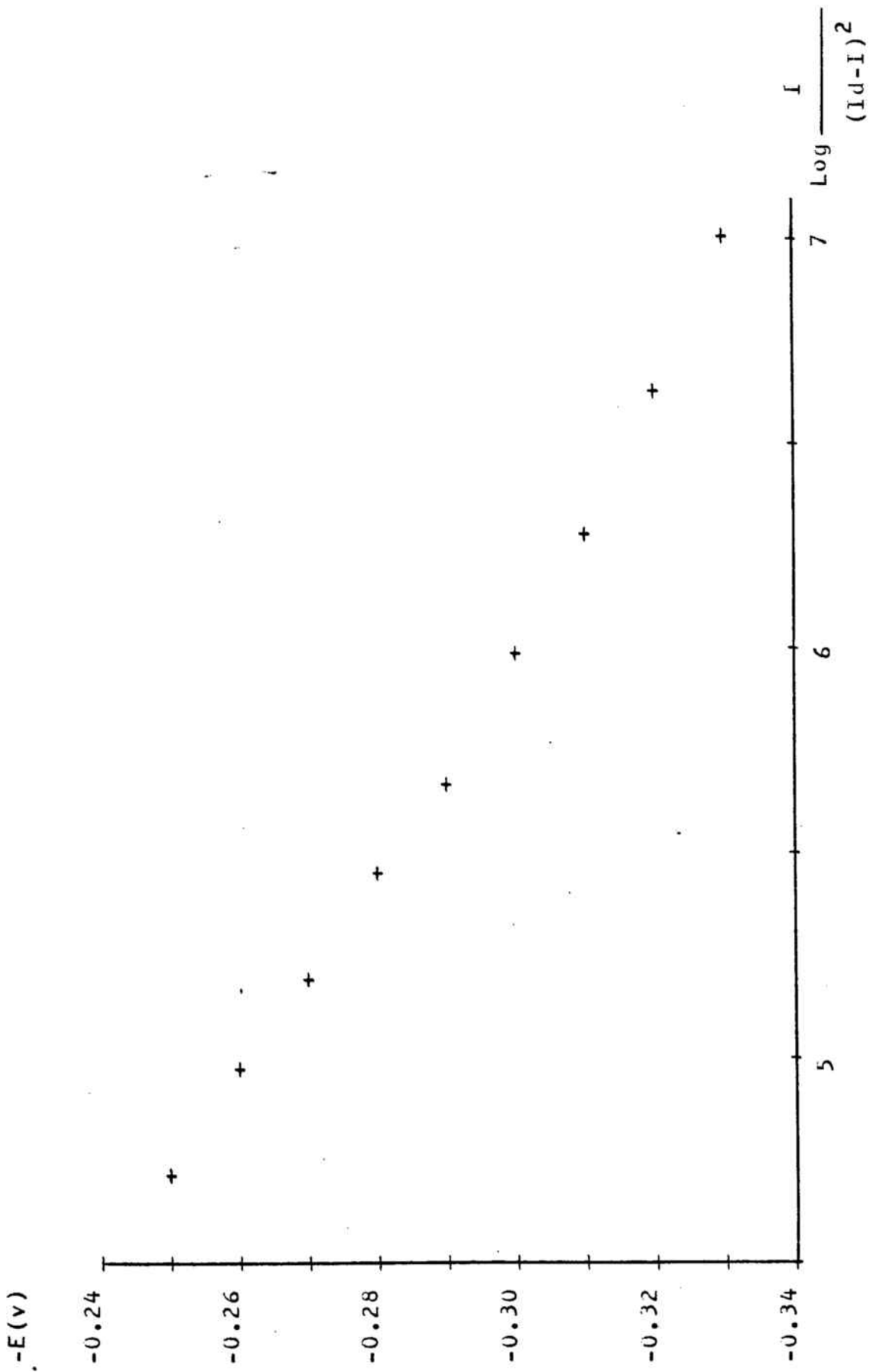


FIG II-27 : ANALISI LOGARITMICA D'UN POLARUGRAMA DC.

canviats en el procés, que en tots els casos ha estat de 2 o molt pròxim a 2.

Degut a les seves característiques, no s'ha pogut realitzar satisfactòriament l'anàlisi logarítmica de la segona onda.

1.2 Influència del sentit de l'escombratge del potencial

S'ha comprovat, mitjançant experiències realitzades a diferents condicions de concentració i pH, que els polarogrames obtinguts en fer l'escombratge anòdic i l'escombratge catòdic, (fet aquest immediatament després de l'anòdic i entre els mateixos potencials) són idèntics. Aquesta és, com és sabut, una condició necessària (encara que no suficient) per a poder considerar un procés reversible.

1.3 Discussió dels resultats

En base als estudis realitzats anteriorment, i comentats en l'apartat II.4, a l'anàlisi logarítmica i a l'escombratge del potencial en sentit catòdic, hom creu que l'onda principal, que apareix en primer lloc, correspon a un procés controlat per difusió i amb transferència de càrrega reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia DC; o sigui que és un procés DC reversible.

Contràriament, la segona onda-mur no verifica cap de les característiques atribuïdes a la primera onda.

2. Polarografia DP

2.1 Aplicació dels criteris de reversibilitat

a) Amplada de pic a mitja alçada ($W_{1/2}$)

Els valors de ($W_{1/2}$) són de l'ordre dels calculats per

Parry i Osteryoung per al supòsit d'un procés reversible amb intercanvi de 2 electrons, com mostren les Taules II-8, 10, 11 i 12.

En canvi els valors de $(W_{1/2})_2$, quan apareix el segon pic, són molt inferiors als valors calculats i als valors corresponents al primer pic, com mostra la Fig II-10.

b) Intensitat de pic (I_p)

Els valors de I_{p1} són funció lineal de $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, com mostra la Taula II-14, encara que l'extrapolació d'aquestes rectes no sempre passa per l'origen de coordenades, Fig II-16. Respecte al segon pic, degut a les seves característiques en els casos en que apareix, no ha estat possible realitzar aquest estudi.

c) Influència del temps de goteig sobre I_p

S'ha comprovat que la relació I_{p1} vs $t^{2/3}$ és lineal i passa per l'origen de coordenades. Aixó, i el fet que la dependència de I_{p1} vs $h_{Hg}^{1/2}$ sigui lineal, indica que el primer pic correspon a un procés controlat per difusió i exempt d'adsorció, que és la condició necessària perquè un procés sigui reversible.

No s'ha trobat cap relació senzilla de I_{p2} vs $t^{2/3}$ i de I_{p2} vs $h_{Hg}^{1/2}$, la qual cosa indica que el segon pic no està controlat per difusió, és a dir, no pot correspondre a un procés reversible.

d) Potencial de pic (E_p)

Els resultats obtinguts (apartat II.5.2.3) per a la relació entre E_{p1} i ΔE compleixen l'equació:

$$E_{p1} = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

expressió idèntica a la proposta per Parry i Osteryoung. Els valors de $E_{1/2}$ calculats a partir dels valors experimentals de E_p són aproximadament iguals als valors de $E_{1/2}$ trobats mitjançant polarografia DC en les mateixes condicions. Segons aquest criteri el procés corresponent al primer pic és reversible. Respecte al segon pic, la relació entre E_{p_2} i ΔE és també lineal, encara que amb uns coeficients de regressió pitjors i amb una ordenada a l'origen que no concorda amb els valors d' $E_{1/2}$ obtinguts mitjançant polarografia DC.

e) Influència del signe i de la magnitud de l'impuls aplicat
S'ha realitzat l'estudi de la influència del signe i de la magnitud de l'impuls aplicat per als valors de ± 40 i ± 60 mV, en experiències realitzades emprant solucions de diferent concentració i pH.

Com mostra la Taula II-15, on hi ha expressats alguns dels resultats obtinguts per al primer pic, els valors de $|E_{p_1^a} - E_{p_1^c}|$ són pràcticament iguals als valors de ΔE , condició necessària perquè un procés sigui reversible. Les petites diferències observades no són molt significatives, ja que en les condicions de treball emprades en aquest cas l'error absolut de mesura és de 2 mV.

Respecte al segon pic, degut a que apareix poques vegades, no es pot fer cap afirmació conclouent.

Els valors de $I_{p_1^c}/I_{p_1^a}$ són, en tots els cassos, 1 o molt propers a 1, com mostra la Taula II-16, on vénen donats alguns dels valors trobats.

Respecte al segon pic, no hi ha dades suficients per fer cap

afirmació segura.

En base als resultats obtinguts es pot afirmar que el primer pic compleix exactament les condicions calculades per Birke i col. (64) per a un procés de transferència de càrrega reversible. Respecte al segon pic no es pot fer cap assignació del tipus de procés.

f) Influència del sentit de l'escombratge

S'ha comprovat, mitjançant experiències realitzades a diferents condicions de concentració, pH i paràmetres instrumentals, que els polarogrames obtinguts en ambdós sentits de l'escombratge (anòdic i catòdic) del potencial són idèntics. Aquest és el resultat teòricament esperat per a un procés reversible.

g) Anàlisi logarítmica dels polarogrames.

S'ha realitzat l'anàlisi logarítmica de polarogrames obtinguts emprant diferents condicions experimentals i instrumentals. La Fig II-28 mostra els resultats obtinguts en un dels casos estudiats, on s'aprecia que la dependència lineal de:

$$E \text{ vs } \log \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$$

es compleix, la qual cosa confirma la reversibilitat del procés corresponent al primer pic, ja mostrada mitjançant els criteris anteriors.

Degut a les seves característiques, del segon pic, no se n'ha pogut realitzar l'anàlisi logarítmica, però és evident que correspon a un procés no reversible.

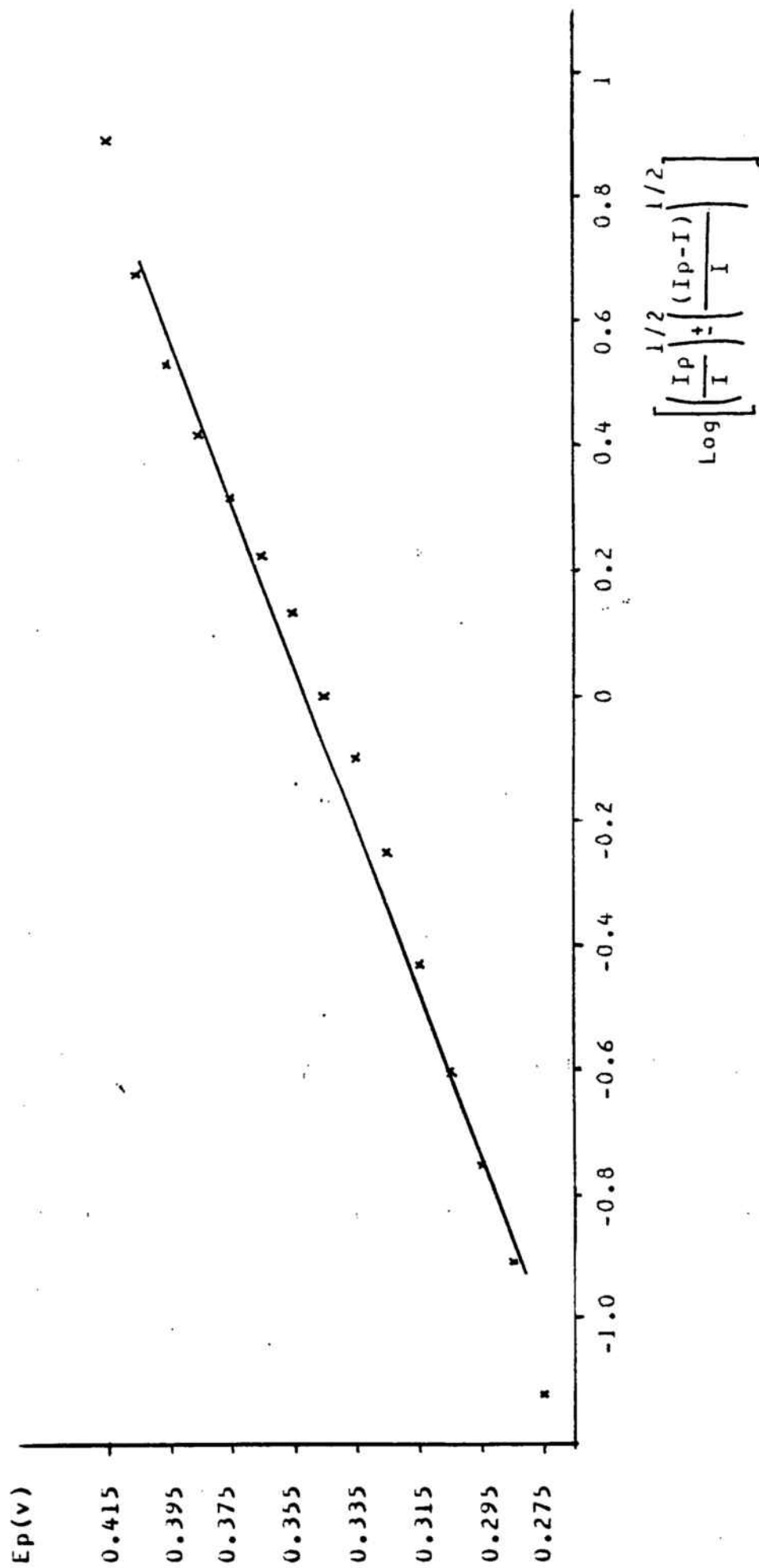


FIG II-28 : ANALISI LOGARITMICA D'UN POLAROGRAMMA DP.

tba $1.0651 \cdot 10^{-4} \text{M}$ pH=3.3 $\Delta E = -40 \text{ mV}$ $t = 1 \text{ s}$ $V = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

2.2 Discussió dels resultats

L'estudi detallat del primer pic mitjançant els diferents criteris mostra que aquest correspon a un procés controlat per difusió i amb una transferència de càrrega reversible respecte a l'escala de temps de la polarografia DP.

El segon pic no verifica cap d'aquestes característiques.

3. Polarografia AC₁

3.1 Aplicació dels criteris de reversibilitat

a) Potencial de pic (E_p)

Els valors d' $E_{1/2}^r$, obtinguts mitjançant polarografia DC, són sempre més positius que els valors d' E_p , essent la diferència variable, però generalment als voltants de 80 mV. Aquests resultats no són els esperats teòricament per a un procés AC₁ reversible, segons el criteri nº 4 de la Taula A.

Respecte al segon pic s'han trobat resultats molt similars als del primer pic, però la diferència entre $E_{1/2}$ i E_p encara és més variable.

b) Amplada de pic ($W_{1/2}$)

En les condicions en les quals el primer pic i el segon pic estan ben diferenciats (concentracions petites de tba) els valors de $(W_{1/2})_1$ són lleugerament superiors als valors calculats (Taula II-17).

Els valors de $(W_{1/2})_2$ són sempre molt inferiors als valors corresponents al primer pic i als calculats.

c) Forma del pic o anàlisi logarítmica

S'ha realitzat l'anàlisi logarítmica del primer pic, obtingut en molt diverses condicions experimentals. La Fig II-29 mostra un cas típic, on la primera recta (superior esquerra) correspon a la part creixent del pic, fins al punt màxim d'aquest. El valor del pendent d'aquesta recta és de 64 mV, molt proper al valor teòric esperat de 59 mV, que és el corresponent a un procés AC_1 reversible amb bescanvi de dos electrons.

La segona recta (inferior dreta), molt diferenciada de la primera, correspon a la part decreixent del pic, que està molt distorsionada respecte a la forma ideal, com a conseqüència de l'existència del segon pic. Aquesta segona recta té un pendent molt superior (150 mV) al pendent de la primera.

Per les seves característiques és evident que el segon pic correspon a un procés irreversible.

d) Sentit de l'escombratge del potencial

S'ha comprovat que els polarogrames obtinguts en fer els escombratges anòdic i catòdic del potencial són idèntics, la qual cosa és condició necessària (però no suficient) de reversibilitat.

3.2 Discussió dels resultats

L'estudi detallat dels diferents paràmetres que afecten a la polarografia AC_1 (Apartat II.6) i l'aplicació dels criteris de reversibilitat donen resultats poc definits, però que en la seva aproximació, en certs casos, al comportament reversible, semblen donar suport a l'atribució del caràcter quasi-reversible al primer pic, i d'irreversibilitat total al segon pic.

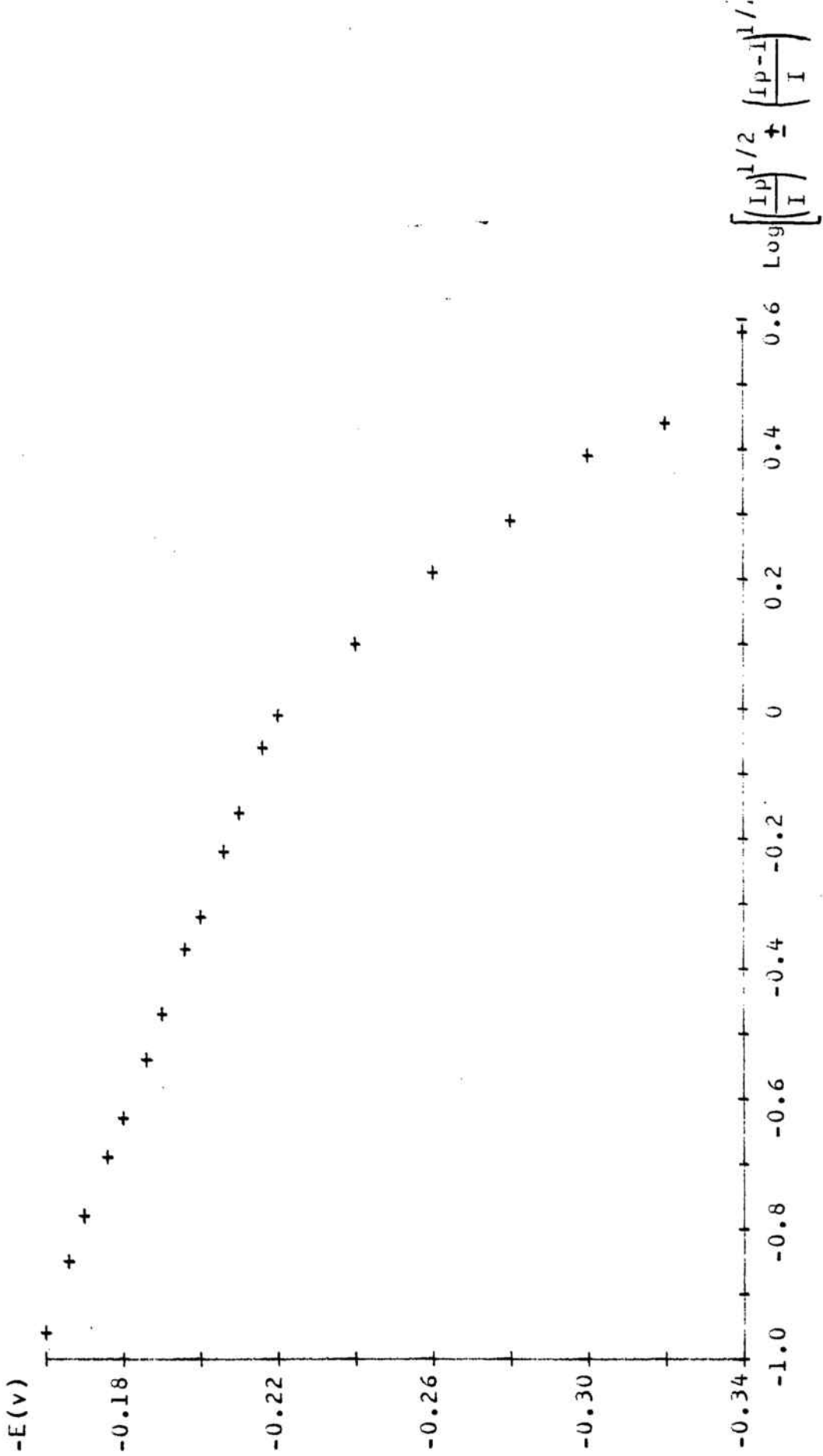


FIG II-29 : ANALISI LOGARITMICA D'UN POLAROGRAFIA AC₁.

tba 4.0157 10⁻⁴M pH=5.1 ΔE=10 mV t=1 s V=2. mV s⁻¹

4. Polarografia AC₂

4.1 Aplicació dels criteris de reversibilitat

a) Potencial mínim (E_{\min})

En tots els casos, els valors d' $E_{1/2}^r$, obtinguts mitjançant polarografia DC, són més positius que els valors d' E_{\min} , essent la diferència d'uns 120 mV, encara que si es comparen les ordenades a l'origen de les equacions de les rectes $E_{1/2}^r$ vs $\log [tba]$ amb les d' E_{\min} vs $\log [tba]$, la diferència és menor. En cap cas aquests resultats concorden amb els esperats per a un procés AC₂ reversible, descrits en el criteri nº 3 de la Taula D. Per al segon pic els valors d' $E_{1/2}^r$ són també més positius que els d' E_p , però la diferència és molt variable.

b) Potencials de pic i separació entre pics

La separació entre els dos primers pics (sistema AB) oscil·la entre 48 mV i 63 mV, i depèn de la concentració i el pH essent en tots els casos superior als 34 mV esperats per a un procés reversible que bescanvia dos electrons.

La separació entre els dos següents pics (sistema CD) varia dins de l'interval 12 mV - 26 mV, inferior al valor esperat teòricament de 34 mV.

Si hom compara qualitativament les ondes esperades per a un procés reversible amb les obtingudes amb el tba (Fig II-23) es comprova que a petites concentracions la semblança és major, però tot i així les dues branques de la primera onda (sistema AB) no són simètriques respecte al punt corresponent a la intensitat de corrent base.

En realitzar l'estudi de $I(2wt)$ vs E s'ha vist que la dependència és lineal en la zona compresa entre E_{pA} i E_{pB} i entre E_{pC} i E_{pD} , però amb un pendent molt més elevat en aquest segon cas.

d) Influència del sentit de l'escombratge del potencial.

S'ha comprovat que els polarogrames obtinguts en fer l'escombratge anòdic i l'escombratge catòdic, aquest immediatament després de l'anòdic i entre els mateixos potencials, són idèntics, la qual cosa és condició necessària de reversibilitat.

4.2 Discussió dels resultats

L'aplicació dels criteris de reversibilitat, juntament amb la dependència respecte a les variables comunes (Apartat II-7), donen resultats poc definits, que semblen donar suport a l'atribució del caràcter de quasi-reversibilitat a la primera onda (sistema CD), anàlogament al que s'observa mitjançant polarografia AC_1 .

II.9 ESTUDI COULOMBIMÈTRIC

1. Introducció

S'ha realitzat l'estudi coulombimètric del tba de la mateixa forma que es portà a terme el del mta (Apartat I.9).

En aquest cas, al poc temps d'iniciar l'electròlisi també s'observa un entorboliment de la solució, i posteriorment l'aparició d'un precipitat de color blanc, d'aspecte brut, el qual s'ha estudiat de forma molt similar a com s'estudià el precipitat obtingut en l'electròlisi del mta.

2. Resultats de l'electròlisi

La instrumentació i la tècnica experimental emprades han estat les mateixes que les utilitzades en l'estudi del mta.

La Taula II-28 mostra alguns dels resultats obtinguts, els quals demostren de forma indubtable que el procés electròdic besca via dos electrons per cada molècula de tba.

3. Estudi del producte de l'electròlisi

3.1 Caracterització química del producte de l'electròlisi

a) Purificació del producte

Per tal d'identificar el precipitat blanc, d'aspecte brut, obtingut coulombimètricament, s'ha seguit amb ell la mateixa tècnica experimental de purificació amb dissolvents orgànics que es va seguir en l'estudi del mta. En ambdós casos s'han obtingut resultats similars.

b) Anàlisi elemental

L'anàlisi elemental, tant del precipitat obtingut directament de la coulombimetria com del precipitat tractat amb dissolvents orgànics, ha donat resultats que no concorden amb cap estequiometria concreta de les teòricament probables. A més, els resultats no han estat sempre els mateixos i depenen fonamentalment del temps que transcorre entre la seva síntesi i la seva anàlisi. En alguns casos s'ha observat la presència de gotes molt petites de mercuri elemental barrejades amb el precipitat. L'anàlisi elemental mostra també la presència de nitrogen en el precipitat coulombimètric.

En base a aquests resultats es pot afirmar amb tota seguretat que el producte obtingut no és un compost pur, sinó una barreja de diferents espècies, entre elles mercuri elemental, que segurament prové de la dismutació del Hg(I) del complex.

3.2 Espectroscopia IR del tba

La Fig II-30 mostra un espectre típic del tba, on s'observen clarament les bandes $\nu_{as}COOH$, ν_sCOOH i $\nu(C-S)$ que apareixen a 1690 cm^{-1} , $1420-1390\text{ cm}^{-1}$ i 650 cm^{-1} , respectivament, similars, encara que lleugerament inferiors, a les descrites per Podlaha i Podlahovà (119): 1742 , 1380 i 726 cm^{-1} , respectivament.

3.3 Espectroscopia IR del precipitat coulombimètric

Les Fig II-31 i II-32 mostren els espectres IR obtinguts en KBr i en Nujol-Polietile, respectivament, on les bandes $\nu_{as}COO^-$ i ν_sCOO^- apareixen a 1590 cm^{-1} i 1385 cm^{-1} , respectivament, és a dir, separades entre si 205 cm^{-1} . Aquest valor,

comparat amb l'observat pel tba, que és de 270-300 cm^{-1} , indica que els grups àcid carboxílic es troben enllaçats al mercuri mitjançant un enllaç bidentat (89), de forma similar a com s'ha descrit pel compost cristal·lí $\text{Hg}(\text{tba}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (118).

La banda deguda a la vibració C-S, que en el tba apareix a 650 cm^{-1} , no es veu clarament en la Fig II-31, però hom suposa que lògicament hauria d'ésser la banda que apareix a 660 cm^{-1} o a 700 cm^{-1} .

Pel complex cristal·lí $\text{Hg}(\text{tba}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ha estat assignada a aquesta vibració una banda que apareix a 705 cm^{-1} (118).

En la Fig II-32 s'observa una banda molt intensa a 255 cm^{-1} , que hom creu que és deguda a la vibració Hg-S, que en el cas del complex $\text{Hg}(\text{tba}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ apareix a 293 cm^{-1} .

TAULA II-28 : ESTUDI COULOMBIMÈTRIC DEL tba

tba (mg)	pH	E (v)	Q_{exp} (C)	$Q_{\text{calc } n=a}$ (C)
14.70	4	0.360	18.54	18.92
14.70	7	0.360	19.26	18.92
14.80	5	0.335	19.09	18.92
7.78	6	0.300	10.87	10.01

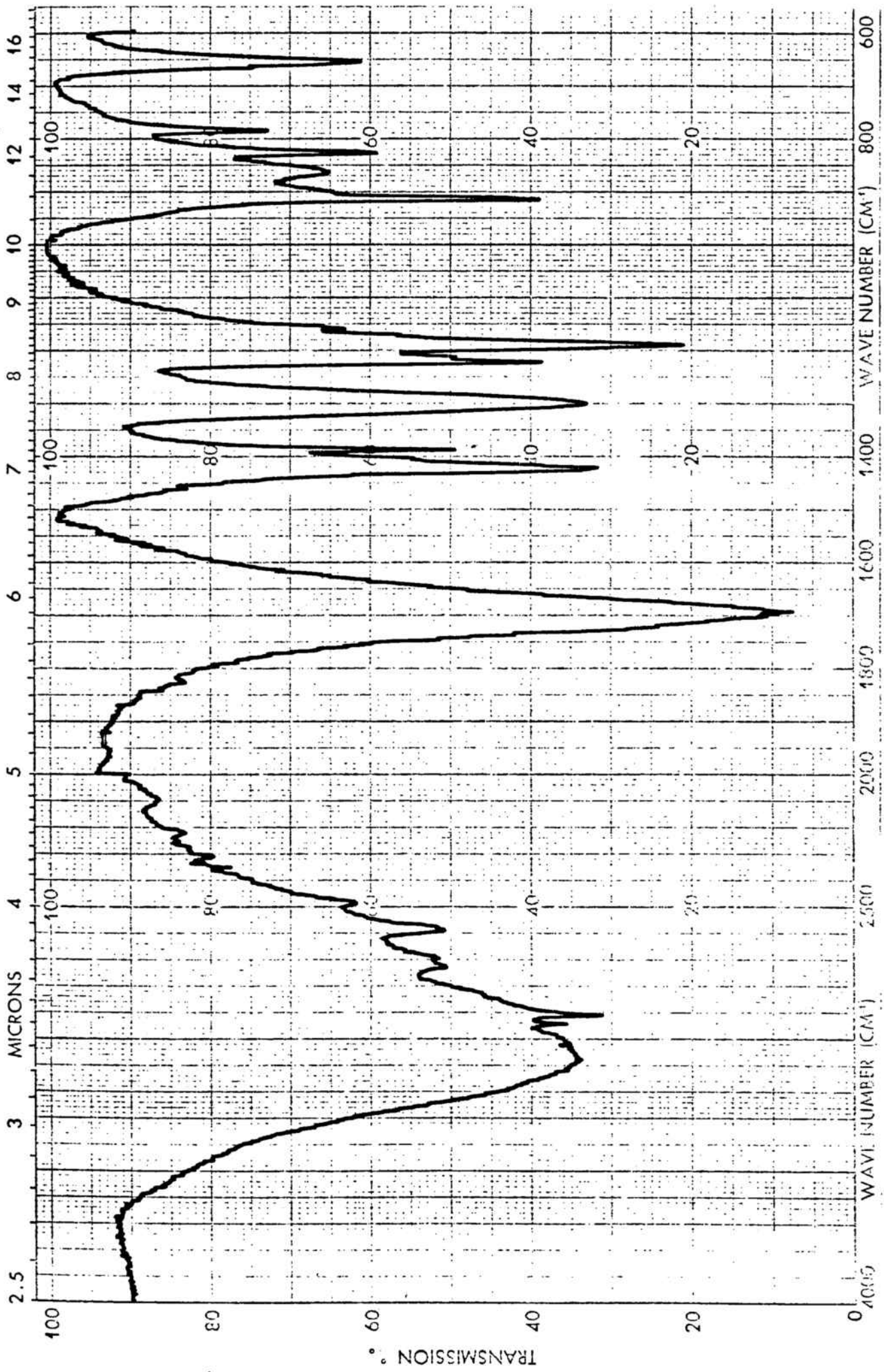


FIG II-30 : ESPECTRE IR DEL TBA

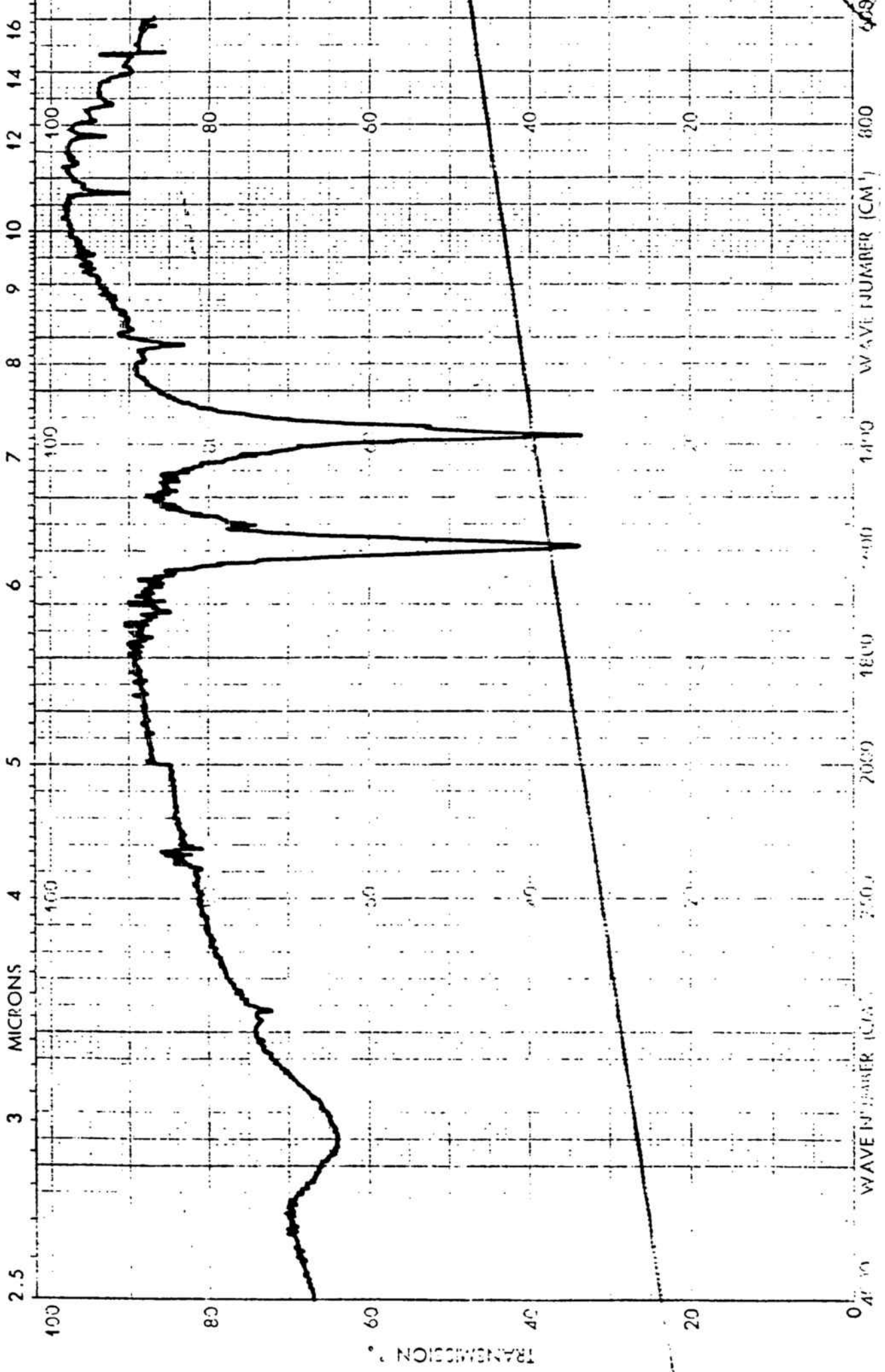


FIG II-31 : ESPECTRE IR DEL PRECIPITAT COULOMBIMETRIC.

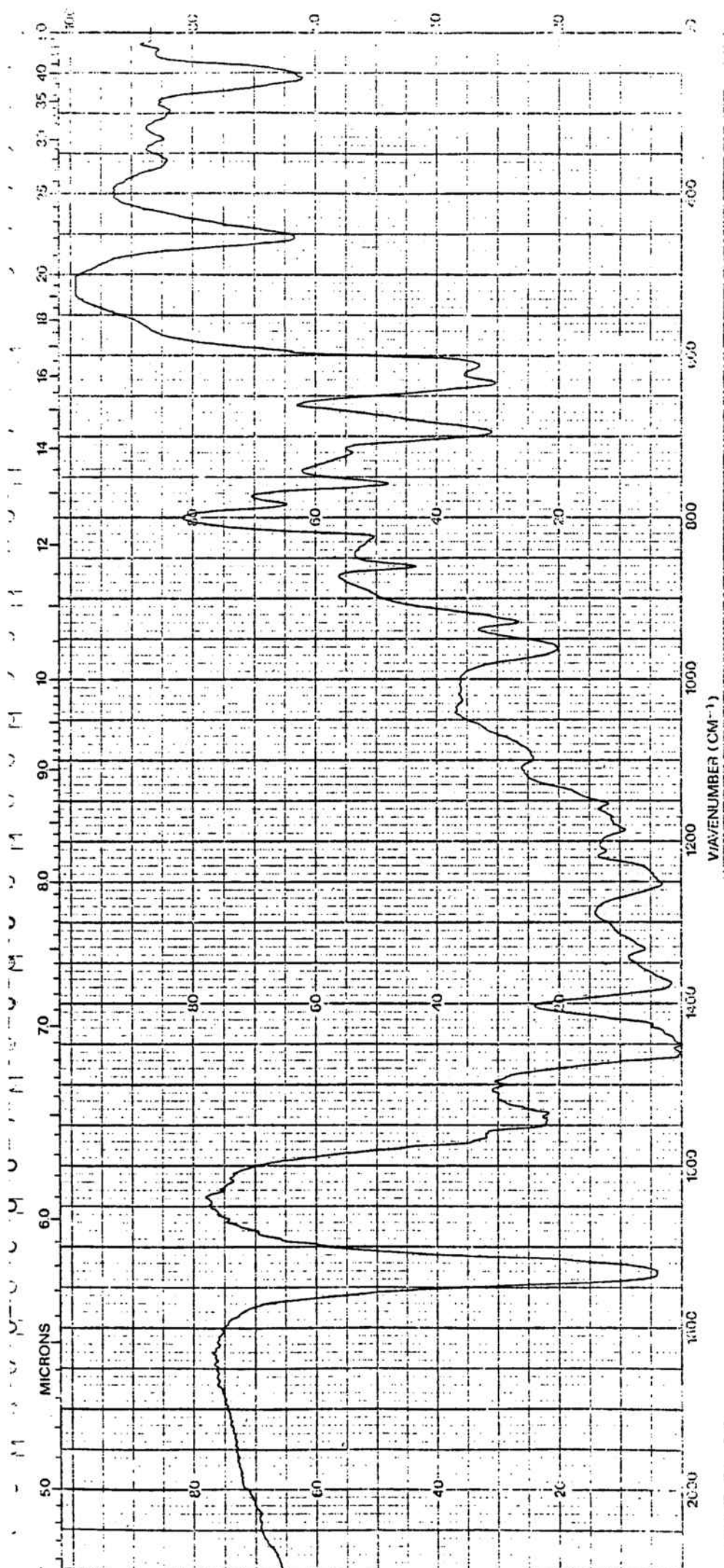


FIG II-32: ESPECTRE IR DEL PRECIPITAT OBTINGUT EN FER LES COULOMBIMETRIES.

II.10 PROCEDIMENTS POLAROGRÀFICS PER A LA DETERMINACIÓ DEL tba

Com a conseqüència de l'estudi realitzat en el present capítol es proposen nous mètodes polarogràfics per a la determinació del tba, emprant les tècniques polarogràfiques DC_{rapid}, DP, AC₁ i AC₂.

1. Procediment

El mateix que s'ha proposat per a la determinació de mta (Apartat I.10.1) .

2. Límit de detecció

El límit de detecció aproximat del tba, en les condicions esmentades i per cada una de les tècniques emprades, ha estat el següent:

Polarografia DC: $8 \cdot 10^{-5}$ M

Polarografia DP, AC₁ i AC₂ : $2 \cdot 10^{-5}$

3. Interval de concentració on té validesa el mètode

s'ha comprovat la validesa de la relació lineal entre I_p o I_d i [tba] en els següents intervals de concentració:

Polarografia DC: $8 \cdot 10^{-5}$ M - $4 \cdot 10^{-3}$ M

Polarografia DP: $2 \cdot 10^{-5}$ M - $4.5 \cdot 10^{-4}$ M

Polarografia AC₁: $2 \cdot 10^{-5}$ M - $5 \cdot 10^{-4}$ M

Polarografia AC₂: $2,5 \cdot 10^{-5}$ M - $9 \cdot 10^{-4}$ M

Les rectes de calibratge obtingudes en diferents condicions experimentals vénen donades en la Taula II-1 i en la Fig II-7, per a la polarografia DC, en la Taula II-6, per la polarografia DP, en la Taula II-19, per la polarografia AC₁ i en la Fig II-26 i en la Taula II-23 per la polarografia AC₂.

4. Sensibilitats

En la Taula II-29 s'han reunit part dels valors de les sensibilitats obtingudes mitjançant les diverses tècniques en diferents condicions instrumentals i experimentals.

La tècnica que presenta una menor sensibilitat és la polarografia AC_2 , conseqüència de la no reversibilitat del seu procés de transferència de càrrega, mentre que les tècniques que han demostrat ésser més sensibles, i per tant més favorables per l'estudi analític, són les polarografies DP i AC_1 .

TAULA II-29 : SENSIBILITATS DE LES DIFERENTS TÈCNiques
POLAROGRAFiques EMPRADES.

TÈCNICA	pH	t(s)	ΔE (mV)	SENSIBILITAT (mA.M ⁻¹)
DC	4.55	1	-	2.75
	7.00	0.8	-	2.76
DP	3.50	1	-40	2.47
	3.50	1	-60	3.12
	3.50	1	40	5.15
	3.50	1	60	6.51
	6.00	1	-40	2.65
	6.00	1	-60	6.51
	7.30	1	-40	1.95
	7.30	1	-60	3.80
	AC ₁	2.45	1	10
2.90		1	10	5.65
3.35		1	10	6.82
4.10		1	10	7.31
7.00		1	10	8.05
10.50		1	10	6.49
AC ₂	2.70	1	10	0.99
	3.35	1	10	1.61
	3,40	0.6	5	0.39
	7.00	0.6	5	0.41
	7.00	1	10	1.79

5. Conclusió

Es pot recomanar un nou procediment polarogràfic de determinació analítica del tba en solució aquosa, que es realitza òptimament segons la tècnica de la polarografia de corrent altern de l'harmònic fonamental (AC_1), dins de l'interval de pH de 3 a 7, millor a 7, emprant un impuls de 10 mV. La sensibilitat del mètode és 8.05 mA M^{-1} , el límit de detecció és de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i el camp de validesa del mètode de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ a $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

C A P I T O L III

ESTUDI POLAROGRÀFIC DE LES ONDES ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ
DEL MERCURI EN PRESENCIA DELS ÀCIDS 3,3'-TIÒBISPROPÀNIC,
2,2'-[1,1-METANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC I
2,2'-[1,2-ETANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC.

III.1 INTRODUCCIÓ

L'àcid 3,3'-tiobispropanoic (tbp) ha estat objecte d'un ampli estudi com agent complexant, fonamentalment mitjançant tècniques potenciomètriques. Larsson (130) estudià, mitjançant l'elèctrode de plata, el complex de Ag(I), Campi i col. (97) determinaren les constants dels seus complexos de Cu(II), així com Suzuki i col. (131), Laing i Pettit (95) i Aplincourt i col. (108) ho feren amb els complexos de Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) i Ag(I). Koul i col. (132) determinaren les constants de formació dels complexos (1:1) i (1:2) de Hg(II), i Aruga (133) determinà les entalpies i les entropies de formació dels complexos de Ni(II), Zn(II) i Cd(II) a partir dels valors, ja coneguts, de les constants de formació. Més recentment, Shelke i Jahagirdar (134) han estudiat els complexos mixtos de UO_2^{2+} i altres àcids dicarboxílics, Garg i Madhavan (135) han preparat i caracteritzat els complexos d'alguns lantànids, James i McWhinnie (136) els de Zn(II) i Cu(II) del tipus $ML.nH_2O$, a més d'estudiar els seus espectres IR, Mössbauer i les seves propietats magnètiques, i Prout i Hernández (137) realitzaren el seu estudi cristal·logràfic. J.M^a.Vallès (3) calculà, mitjançant les tècniques potenciomètriques habituals, les seves constants de dissociació àcida, i obtingué els valors de: $pK_1 = 3.80$ i $pK_2 = 4.78$. Realitzà també l'estudi de la seva reaccionabilitat amb diversos ions metàl·lics, on observà que forma complexos estables amb Hg(II) i Cd(II), i més febles amb altres ions metàl·lics. Calculà, també, les constants d'estabilitat dels complexos (1:1) formats amb Cu(II) i Cd(II), així com una constant

aparent de formació del complex de Hg(II). Mitjançant tècniques espectrofotomètriques confirmà els valors de les esmentades constants.

Cerdá, Casassas, Borrull i Esteban (28) han determinat l'entalpia de neutralització d'aquest àcid, i a partir d'aquesta i del valor del pK_a han calculat els paràmetres termodinàmics de dissociació ΔG° , ΔH° i ΔS° . Posteriorment, Mongay i col. (123) calcularen de nou l'entalpia de neutralització a partir de valoracions termomètriques, mitjançant el mètode d'ajust lineal per mínims quadrats.

S.Hernández (138) efectuà un ampli estudi sobre el tbp, determinant la seva estructura cristallina (136), on posà de manifest l'existència de ponts d'hidrogen intermoleculars, Estudià la seva reaccionabilitat general amb ions metàl·lics, i determinà les constants de dissociació àcides del tbp mitjançant l'aplicació de tècniques potenciomètriques i la del programa de càlcul LETAGROP, així com les constants de formació dels complexos de Ag(I). Proposà mètodes per a la determinació espectrofotomètrica del Pd(II) basats en la formació dels complexos $Pd(tbp)_2$ i $Pd(tbp)_2Cl_2$.

El nombre d'estudis voltamètrics dedicats a l'àcid 3,3'-tio-bispropanoic és notablement inferior al d'estudis potenciomètrics i espectrofotomètrics.

Rawat i Gupta (139,140,141) determinaren polarogràficament les constants de formació dels complexos de Pb(II) i Cd(II) d'estequiometries (1:1), (1:2) i (1:3) i del complex de Zn(II) (1:1), en medi aquós i en medi hidroalcohòlic. Els resultats han estat obtinguts a partir de l'aplicació del mètode de

De Ford i Hume a les ondes polarogràfiques de reducció dels ions metàl·lics estudiats.

Gupta i Kaur (128) estudiaren les ondes polarogràfiques DC de reducció del tbp, comprovant el seu caràcter irreversible en l'interval de pH 2.30 - 4.98.

Parkinson i Anson (129) han observat que el tbp mostra poca tendència a adsorbir-se damunt del mercuri, mentre que els complexos que forma amb ions metàl·lics presenten una major tendència a adsorbir-se, depenent aquesta tendència de l'ió metàl·lic. En el cas del Pb(II) s'ha observat una extraordinària tendència a l'adsorció.

L'àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)]bis-acètic (mda) no ha estat tan estudiat com el tbp. Larsson (130) estudià el seu complex de Ag(I), Aplincourt i Hugel (142) determinaren les seves constants de dissociació àcida, obtenint els valors de $pK_1 = 3.16$ i $pK_2 = 3.96$, i estudiaren, també, el complex de Ni(II). Ostacoli i col. (143) estudiaren els complexos de Cu(II), Challenger i Miller (144) citaren la sal insoluble de Fe(III), Napoli (96) estudià de nou el complex de Ag(I) i Tiwari i col. (145) els complexos de Co(II), Ni(II) i Cu(II), així com els complexos mixtos del tipus $ML(py)_2$ amb derivats de la piridina. J.M^a.Vallès (3) determinà potenciomètricament llurs constants de dissociació àcida, així com les constants de formació dels complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Hg(II). No s'ha trobat cap referència sobre estudis voltamètrics del mda.

Molt més estudiat ha estat l'àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)]-bis-acètic (eda), que fou preparat per primera vegada per Ramberg i Tiberg (146). Larsson (130) va estudiar el seu complex de Ag(I), Saiñi i col. (147) els seus complexos amb Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Ca(II), mentre Suzuki i Yamasaki (148) ho feren amb els de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Zn(II), James i Williams (149) amb els de Cu(I) i Cu(II), Ford i col. (150) amb els de Ag(I), Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Zn(II), i Podlaha i Podlahova (151) amb els de Co(II), Cr(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) i V(II).

Veselinović i col. (152) estudiaren els complexos de Cu(II), Hg(II) i Ag(I) mitjançant mesures conductimètriques i potenciomètriques, mentre que Jansen i Hoogland (153) determinaren les constants de formació, les composicions dels complexos, els coeficients d'activitat i altres paràmetres electroquímics dels seus complexos de Ag(I).

Més recentment, Aplin-court i Hugel (142), i Grenthe i Gardhammer (154) determinaren potenciomètricament les seves constants de dissociació àcides, Napoli (155) determinà espectrofotomètricament les constants de formació amb Hg(II), i indicà que en medi àcid es formen complexos molt estables, amb diferents graus de protonació, i amb una relació metall:lligand de 1:2. Aquest estudi fou ampliat pel mateix autor mitjançant tècniques potenciomètriques (156), que, a més, estudià també el complex de Ag(I) i el de Pb(II) (96,157).

Procházková i col. estudiaren els complexos de Zn(II) i Cd(II) (120) i Hg(II) (118), Pitombo i Cesario (158) han estudiat l'aplicació analítica de l'eda a la determinació conductimètrica de Ag(I) i Hg(II) i espectrofotomètrica de Cu(II).

Augustin i col. (100) han estudiat el complex de Cu(II), Napoli (159) els de U(VI), mentre que Shkol'nikova i col. (160) determinaren la seva estructura cristal·lina i Gerresheim i Stam (161) la de diversos complexos de Ni(II).

J.M^a.Vallès (3) determinà potenciomètricament els valors de les constants de dissociació àcides de l'eda, que resultaren ser de $pK_1 = 3.32$ i $pK_2 = 3.98$. També determinà les constants d'estabilitat dels complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Cd(II).

La primera referència sobre estudis voltamètrics de l'eda és de Suznjević i col. (162), que estudiaren l'oxidació anòdica del mercuri en presència d'eda, mitjançant polarografia DC clàssica, observant una onda ben definida controlada per difusió. A continuació estudiaren les ondes de reducció del sistema Hg(II)-eda, observant que presenten les mateixes característiques que les ondes anòdiques estudiades anteriorment. Mitjançant valoracions amperomètriques determinaren la composició del quelat format, que té una relació molar metall:lli-gand de 1:2. En fer l'anàlisi logarítmica de les ondes anòdiques i catòdiques observaren que ambdós tipus d'ondes corresponen a processos reversibles amb una transferència electrònica de dos electrons. La reversibilitat dels processos electròdics fou comprovada mitjançant mesures oscil·loscòpiques. A partir de la dependència $E_{1/2}$ vs pH calcularen la constant d'estabilitat del quelat $Hg(eda)_2$, que va ésser de: $\text{Log } K = 13.82 \pm 0.2$. Posteriorment el mateix autor determinà les constants d'estabilitat dels complexos de Cu(II) (163) i estudià cronoamperomètricament aquests sistemes (164), així com l'estructura de la doble capa del DME en presència d'eda

(165). Kotek i col. (125) observaren que les corbes oscil·loscòpiques $dE/dt = f(E)$ de l'eda en front de l'oxidació anòdica del mercuri mostren un senyal anòdic-catòdic reversible (corresponent a l'onda polarogràfica) i senyalaren una forta adsorció de l'eda sobre la superfície de mercuri, que es posa de manifest en un ample senyal d'adsorció observat a potencials menys positius. Estudis efectuats pels mateixos autors mostren que els complexos de l'eda amb metalls no són molt estables, excepte en el cas del Cu, Mitjançant valoracions amperomètriques demostraren que el complex de Cu que es forma és el $Cu(eda)_2^{3-}$ (corresponent a Cu(I)), i que la seva constant d'estabilitat és de: $pK = 11.1$.

III.2 PART EXPERIMENTAL

1. Reactius

Àcid 3,3'-tiobispropanoic

Fluka

Es determinà la seva puresa acidimètricament, la qual va resultar ser del 99.4%.

Àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)] bis-acètic

Fluka

La seva riquesa va resultar ser del 98% (per acidimetria)

Àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)] bis-acètic

Fluka

La seva riquesa va resultar ser del 91% (per acidimetria)

Àcid acètic

Probus

Acetat de Sodi

Probus Recristallitzat

Bòrax

Probus

Àcid Bòric

Probus

2. Instrumentació

La mateixa que s'ha citat en l'apartat I.2.1.2.

3. Tècniques de treball

La tècnica de treball emprada per a l'estudi descrit en aquest capítol és similar a l'emprada en els capítols I i II.

En els estudis del mda i de l'eda sí que ha estat possible l'utilització de solucions amortidores del pH.

Les més adients són les descrites en l'estudi preliminar (Apartat I.3.2), és a dir, les basades en les combinacions HAcO - NaAcO i Bòrax - Àcid bòric.

S'ha treballat sempre a una força iònica 0.1 M i a la temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

III.3 ESTUDI DE L'ÀCID 3,3'-TIOBISPROPANOIC

S'ha realitzat un estudi amb l'àcid 3,3'-tiobispropanoic (tbp), no tan exhaustiu com el realitzat amb el mta i amb el tba, mitjançant les tècniques polarogràfiques DP, AC₁ i AC₂, completades amb llur estudi coulombimètric.

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2.5 - 11, mitjançant les tècniques DP, AC₁ i AC₂. En tots els casos estudiats s'observa la presència de dos pics en tot l'interval de pH.

Tant els valors dels potencials de pic (E_p), en les tècniques DP i AC₁, com els valors dels potencials corresponents a la intensitat de corrent de base (E_{min}), en la tècnica AC₂, varien amb el pH de la forma que indica la Fig III-1, on es mostren alguns dels resultats obtinguts mitjançant polarografia AC₂. El comportament és pràcticament idèntic per a ambdós pics. S'observa una primera zona (a pH < 4) on els valors dels pendents d'E vs pH són de l'ordre de 60 mV/pH, una segona zona (a pH comprés entre 4 i 5.5) on els valors dels pendents són de l'ordre de 30 mV/pH, i una tercera zona (a pH > 5.5) on els valors d'E_p i d'E_{min} es mantenen pràcticament constants, com mostra la Taula III-1 on estan reunits els valors dels pendents obtinguts en diversos casos estudiats.

No s'observa cap variació important amb el pH en els valors tant d'I_p com de W_{1/2} i de la separació entre pics, per a

cap dels dos pics observats.

Els valors de $W_{1/2}$ (DP i AC_1) i de la separació entre pics (AC_2) observats per a ambdós pics i ondes han estat als voltants de 40 mV, 52 mV i 56 mV, respectivament.

1.2 Influència de la concentració

S'ha estudiat la influència de la concentració de tbp en l'interval $7 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ mitjançant la polarografia DP i en l'interval $9 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ mitjançant les polarografies AC_1 , AC_2 i DP.

Es pot afirmar que en els intervals de concentració estudiats els valors d' E_p i d' E_{\min} disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració de tbp, amb valors dels pendents de l'ordre de 30 mV, com mostra la Taula III-2. S'ha comprovat també que hi ha una relació lineal entre els valors d' I_p d'ambdós pics i la concentració de tbp, al menys en els intervals estudiats, com mostra la Taula III-3. No s'ha observat cap variació apreciable amb la concentració dels valors de $W_{1/2}$ (polarografies DP i AC_1) i de la separació entre pics (polarografia AC_2).

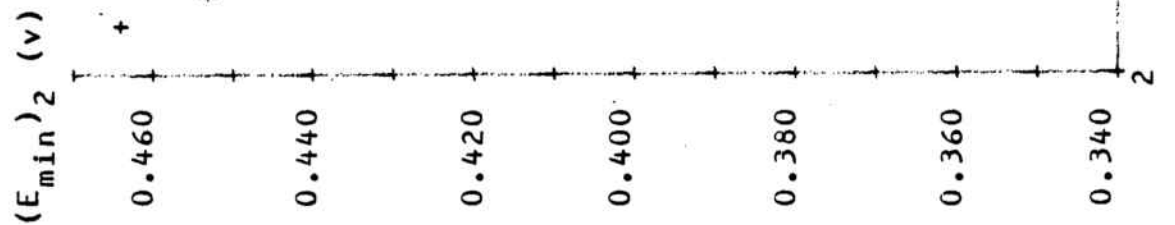
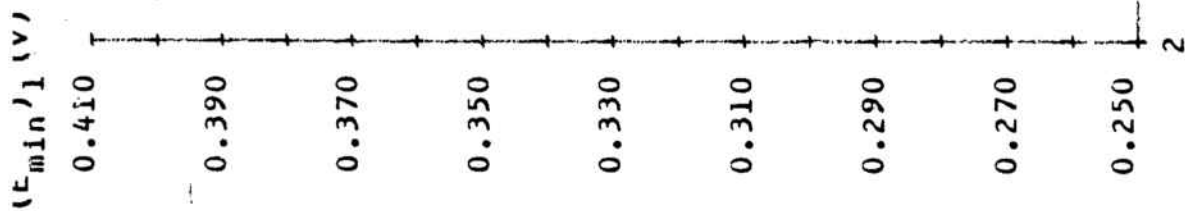


FIG III-1: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS VALORS D' E_{min} OBTINGUTS MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC_2 .

tbp: $3.0556 \cdot 10^{-3} M$ + $9.9264 \cdot 10^{-4} M$

TAULA III-1: VALORS DELS PENDENTS DE LES REPRESENTACIONS
DELS POTENCIALS EN FRONT DEL pH.

tbp	Interval pH	Pic	DP	AC ₁	AC ₂
9.9264 10 ⁻⁴ M	2.6 - 3.7	1 ^{er}	59.10	64.73	66.21
	4.2 - 4.8	1 ^{er}	-	37.14	35.00
	4.2 - 4.8	2 ^{on}	27.50	-	31.42
3.0556 10 ⁻³ M	2.6 - 3.2	1 ^{er}	54.28	61.42	68.57
	4.0 - 4.8	1 ^{er}	-	32.50	27.50
	2.6 - 3.2	2 ^{on}	57.14	54.28	57.14
	4.2 - 4.8	2 ^{on}	30.00	32.50	30.00

Nota: Els valors dels pendents són expressats en mV/pH.

TAULA III-2: INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE tbp SOBRE ELS
VALORS D'E_p I D'E_{min}.

$$\text{Equació: } (E_p \text{ o } E_{min}) = A - B \cdot \text{Log} [tbp]$$

TÈCNICA	PIC	pH	A	B	r ²
DP	1 ^{er}	4.40	223	26.01	0.9839
	1 ^{er}	4.40	176	30.97	0.9818
	2 ^{on}	4.40	323	25.58	0.9861
AC ₁	1 ^{er}	4.50	208	32.88	0.9879
	1 ^{er}	6.40	197	29.17	0.9900
	2 ^{on}	4.50	351	27.57	0.9814
AC ₂	1 ^{er}	4.50	205	31.58	0.9916
	1 ^{er}	6.40	185	25.79	0.9809
	1 ^{er}	6.80	181	27.81	0.9974
	2 ^{on}	4.50	308	27.48	0.9912

Nota: Els valors d'E_p, d'E_{min}, A i B són donats en mV.

DP: ΔE=±40 mV AC₁: ΔE= 5 mV AC₂: ΔE= 10 mV

TAULA III-3: INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE tbp SOBRE ELS VALORS D' I_p . RECTES DE CALIBRATGE.

Equació: $I_p = A + B [tbp]$ on A (μA) i B ($mA \cdot M^{-1}$)

PIC	TÈCNICA	pH	A	B	r^2
$tbp: 7 \cdot 10^{-5} M - 5 \cdot 10^{-4} M$					
1 ^{er}	DP ^a	2.40	-0.173	1.03	0.9982
		3.55	-0.097	0.91	0.9807
	DP ^c	2.40	-2.271	6.16	0.9845
		3.55	-2.324	6.09	0.9905
	AC ₁	2.40	-1.475	2.99	0.9873
		3.55	-0.300	2.51	0.9866
		4.40	0.348	3.16	0.9832
		6.80	0.570	4.11	0.9816
	AC ₂	4.40	0.074	0.65	0.9817
		6.40	0.053	0.63	0.9956
		6.80	0.185	0.73	0.9810
	$tbp: 9 \cdot 10^{-4} M - 5 \cdot 10^{-3} M$				
2 ^{on}	DP ^c	4.50	0.010	2.63	0.9801
	AC ₁	4.50	-0.032	0.81	0.9943
	AC ₂	4.50	0.016	1.56	0.9934

Nota: Mateixes condicions instrumentals que en la Taula III-2.

a: impuls anòdic (positiu)

c: impuls catòdic (negatiu)

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha estudiat la influència de l'alçada de la columna de mercuri mitjançant la polarografia AC_1 dins de l'interval 40 cm - 80 cm. Aquest paràmetre no afecta als valors d' E_p ni als de $W_{1/2}$, però sí ho fa sobre els valors d' I_p , com mostra la Fig III-2 per al primer pic.

2.2 Temps de goteig

S'ha estudiat la influència del temps de goteig mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 dins de l'interval 0.4 s - 2 s. Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ d'ambdós pics (AC_1) i d' E_{min} i de la separació entre pics d'ambdues ondes (AC_2) no són alterats per la variació del temps de goteig.

Els valors d' I_p d'ambdós pics i ondes augmenten amb el temps de goteig de forma lineal, com mostra la Fig III-3 per al primer pic obtingut mitjançant polarografia AC_1 .

2.3 Magnitud de l'impuls aplicat

S'ha estudiat la influència de la magnitud de l'impuls aplicat mitjançant la polarografia DP, dins de l'interval que va des de -5 mV fins a -50 mV, i mitjançant la polarografia AC_1 , dins de l'interval 5 mV - 30 mV.

En fer l'estudi mitjançant la polarografia DP s'han comprovat els següents fets:

a) Els valors d' E_p varien amb ΔE de forma que es verifica l'equació proposada per Parry i Osteryoung (70), és a dir:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

b) Hi ha una relació lineal d' I_p vs $(1-\delta)/(1+\delta)$ en l'interval de ΔE que va des de -5 mV fins a -30 mV. A valors de $|\Delta E| > 30$ mV s'obtenen valors d' I_p inferiors als corresponents a la linealitat observada per a $|\Delta E| < 30$ mV, i en alguns casos s'observen, també, desdoblaments dels pics.

c) Els valors de $W_{1/2}$ obtinguts en tots els casos són inferiors als valors calculats per Parry i Osteryoung (70).

En fer el mateix estudi mitjançant la polarografia AC_1 s'han observat els següents fets:

a) Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ es mantenen pràcticament invariables respecte a ΔE

b) Els valors d' I_p augmenten de forma lineal amb ΔE .

Aquest comportament concorda globalment amb l'observat en els estudis del mta i del tba.

3. Estudi coulombimètric

S'ha determinat el nombre d'electrons bescanviats en el procés electròdic, mitjançant l'estudi coulombimètric de l'oxidació anòdica del mercuri en presència del tbp, de forma similar a com es realitzà la mateixa determinació en els casos del mta i del tba. La Taula III-4 mostra alguns dels resultats obtinguts experimentalment, els quals posen de manifest que el procés electròdic bescanvia 2 electrons per molècula de tbp present.

TAULA III-4: ESTUDI COULOMBIMÈTRIC DEL tbp

tbp (mg)	pH	E (v)	Q_{exp} (C)	Q_{calc} (n=2) (C)
17.32	5.60	0.360	17.28	18.76
173.24	5.60	0.340	188.35	187.60
51.97	3.75	0.400	56.35	56.28

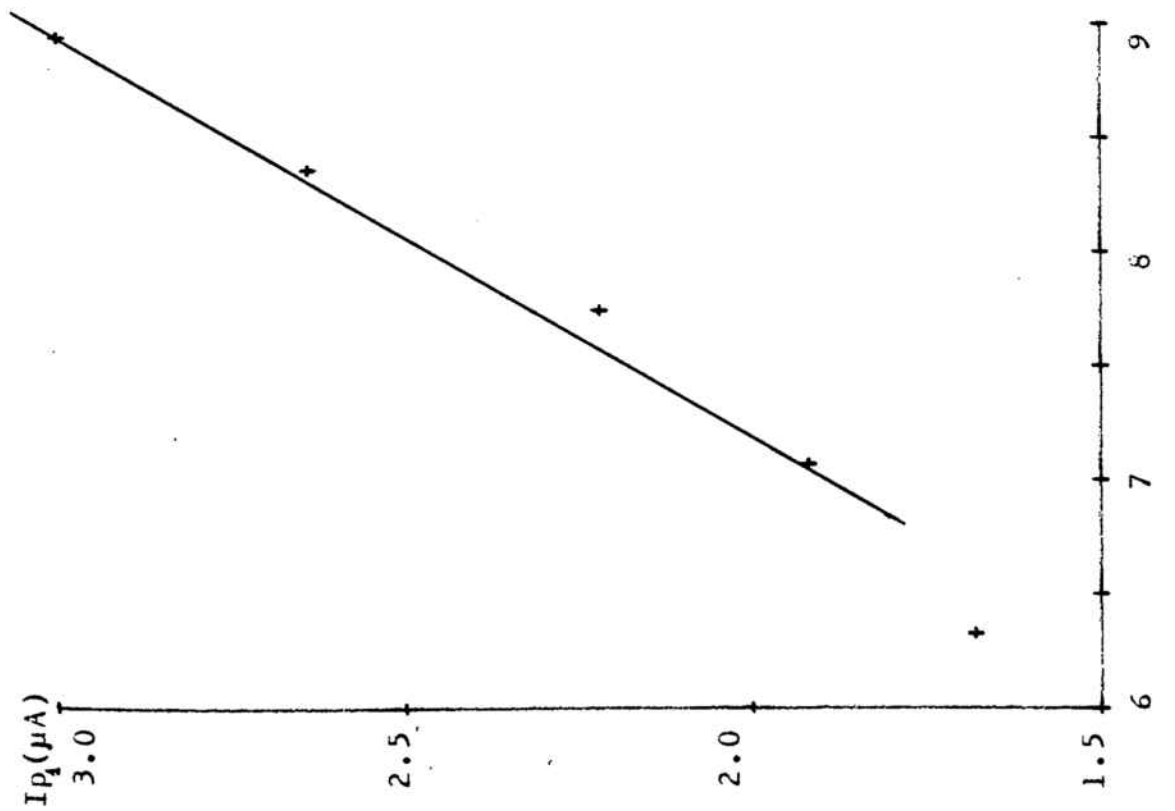


FIG III-2 : INFLUÈNCIA DE L'ALCADA DE MERCURI.

tbp: $5.7431 \cdot 10^{-4} M$ pH=6.8 $\Delta E=10 \text{ mV}$

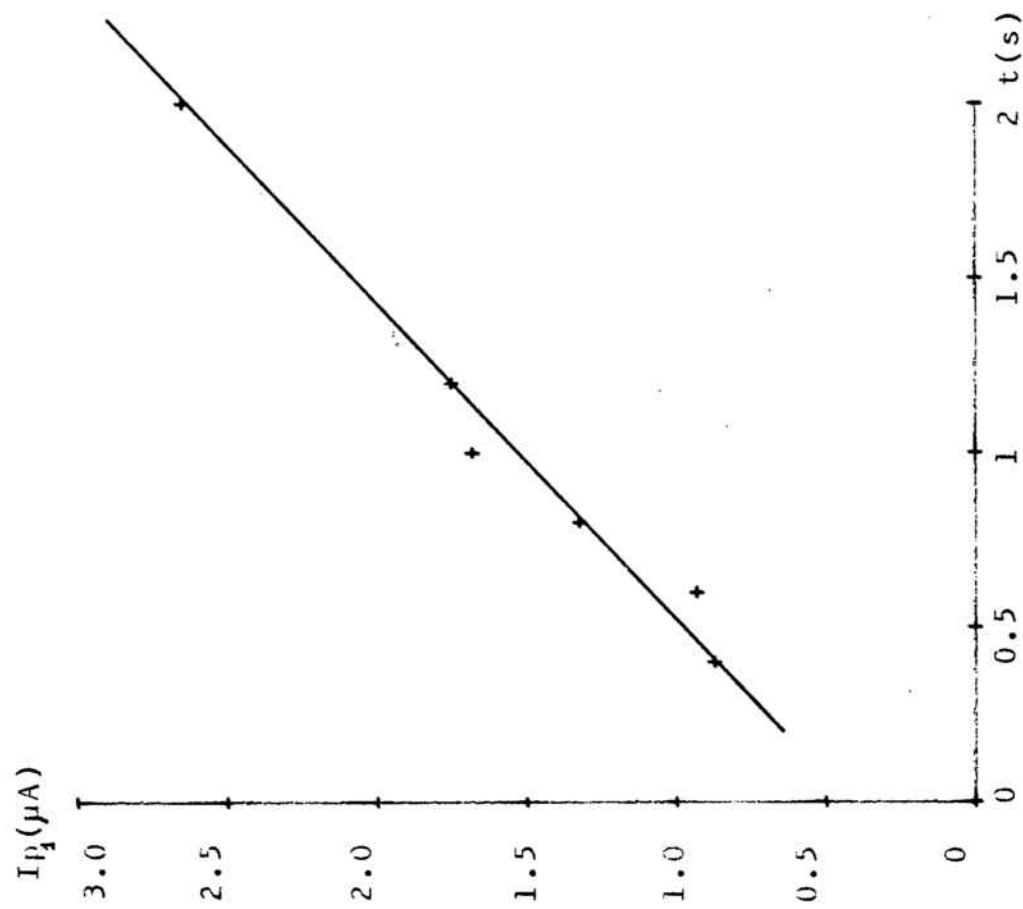


FIG III-3 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG.

tbp: $5.7431 \cdot 10^{-4} M$ pH=6.8 $\Delta E=10 \text{ mV}$
 $H_{Hg}=40 \text{ cm}$ $V=2 \text{ mV s}^{-1}$

III.4. ESTUDI DE L'ÀCID 2,2'-[1.1-METANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC

L'àcid 2,2'-[1.1-metandiïlbis(tio)]bis-acètic (mda), ha estat estudiat mitjançant les tècniques polarogràfiques DP, AC₁ i AC₂, a més de la determinació coulombimètrica del nombre d'electrons bescanviats en el procés electròdic. L'estudi realitzat és bàsicament el mateix que s'efectua amb el tbp.

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2 - 11, mitjançant les tècniques DP, AC₁ i AC₂. S'observa la presència de dos pics en tot l'interval, excepte a pH 11 on només s'observa el segon pic.

Els valors d'E_p i d'E_{min} varien amb el pH de la forma que mostren la Taula III-5 (DP), la Taula III-6 (AC₁) i la Taula III-7 (AC₂). Com mostra la Fig III-4, per a les tres tècniques, hi ha tres zones de comportament, com era d'esperar teòricament en base a les característiques del mda i als fets observats en els altres àcids tioèters estudiats.

Aquestes zones són:

- a) Zona a $\text{pH} < \text{pK}_1$ on s'obtenen valors dels pendents d'E vs pH de l'ordre de 60 mV/pH.
- b) Zona a $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$ on els valors dels pendents d'E vs pH són de l'ordre de 30 mV/pH.
- c) Zona a $\text{pH} > \text{pK}_2$ on els valors d'E es mantenen pràcticament constants.

En la Taula III-8 vénen donats els valors dels pendents

de les dues primeres zones trobats en cada cas.

Com ja era d'esperar teòricament les dues primeres zones de comportament són molt difícils de diferenciar en moltes ocasions, com mostra la Fig III-4, degut a que els dos pKs del mda estan separats només per 0.8 unitats de pH (142). No s'observen variacions importants, en els valors d' I_p , de $W_{1/2}$ i de la separació entre pics, amb el pH, com mostren les Taules III-5, III-6 i III-7.

1.2 Influència de la concentració

S'ha estudiat la influència de la concentració de mda en l'interval $7 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ mitjançant les tres tècniques polarogràfiques esmentades.

En l'interval estudiat els valors d' E_p i d' E_{\min} disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració de mda, amb valors dels pendents de l'ordre de 30 mV, com mostra la Taula III-9.

S'ha comprovat també que hi ha una relació lineal entre els valors d' I_p d'ambdós pics i la concentració de mda fins a valors d'aquesta de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. A concentracions de mda superiors s'observa un aplanament de les esmentades rectes, les equacions de les quals vénen donades en la Taula III-10.

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha estudiat la influència de l'alçada de la columna de mercuri mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 dins de l'interval 40 cm - 80 cm. Aquest paràmetre no influeix

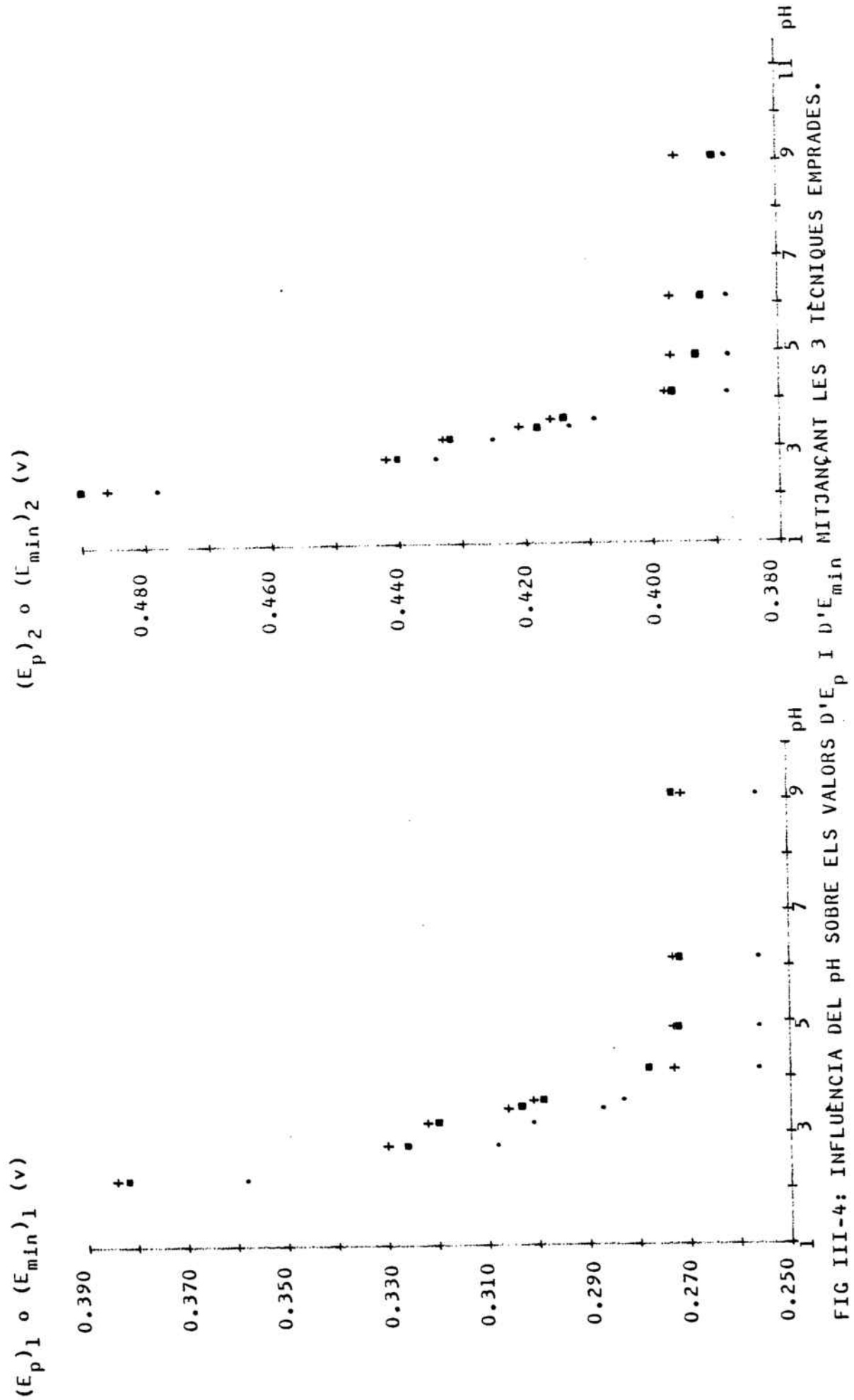


FIG III-4: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS VALORS D'E_p I D'E_{min} MITJANÇANT LES 3 TÈCNiques EMPRADES.

mda 6.2997 10⁻⁴M (•) DP (+) AC₁ (■) AC₂

TAULA III-8: VALORS DELS PENDENTS, EN ELS DIFERENTS TRAMS, DE LES REPRESENTACIONS DELS POTENCIALS EN FRONT DEL pH.

mda $6.2997 \cdot 10^{-4}$ M $t=1$ s DP: $\Delta E=40$ mV $AC_1: \Delta E=5$ mV $AC_2: \Delta E=10$ mV

TÈCNICA	INTERVAL DE pH	PIC O ONDA	PENDENT (mV/pH)
DP	pH < pK ₁	1 ^{er}	59.07
		2 ^{on}	54.60
	pK ₁ < pH < pK ₂	1 ^{er}	26.66
		2 ^{on}	26.66
AC ₁	pH < pK ₁	1 ^{er}	64.21
		2 ^{on}	54.60
	pK ₁ < pH < pK ₂	1 ^{er}	33.33
		2 ^{on}	33.33
AC ₂	pH < pK ₁	1 ^{er}	64.47
		2 ^{on}	60.00
	pK ₁ < pH < pK ₂	1 ^{er}	26.66
		2 ^{on}	26.66

TAULA III-5: INFLUÈNCIA DEL pH. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DP.

mda $6.2997 \cdot 10^{-4}$ M $t = 1$ s $\Delta E = 40$ mV

pH	E_{p1} (v)	I_{p1} (μ A)	$w_{1/2}$ (mV)	E_{p2} (v)	I_{p2} (μ A)	$w_{1/2}$ (mV)
2.20	0.358	0.225	36	0.478	10.00	20
2.80	0.308	0.220	38	0.434	5.49	22
3.20	0.301	0.200	40	0.425	5.00	20
3.45	0.287	0.190	42	0.413	5.12	23
3.60	0.283	0.150	42	0.409	4.64	23
4.15	0.256	0.150	34	0.388	4.20	26
4.90	0.256	0.125	34	0.389	4.32	26
6.15	0.256	0.135	34	0.388	4.27	26
9.10	0.256	0.530	24	0.388	4.20	26
11.10	-	-	--	0.367	0.69	38

TAULA III-6: INFLUÈNCIA DEL pH. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC₁.

mda 6.2997 10⁻⁴ M ΔE= 5 mV

pH	EP ₁ (v)	IP ₁ (μA)	W _{1/2} (mV)	EP ₂ (v)	IP ₂ (μA)	W _{1/2} (mV)
2.20	0.384	2.10	42	0.486	3.50	26
2.80	0.330	2.15	52	0.442	2.80	30
3.20	0.322	2.40	56	0.433	2.64	26
3.45	0.306	2.34	56	0.421	2.34	30
3.60	0.301	2.34	56	0.416	2.22	28
4.15	0.273	2.65	50	0.395	2.45	28
4.90	0.273	2.64	50	0.397	2.50	28
6.15	0.274	2.70	48	0.398	2.50	28
9.10	0.274	2.32	36	0.396	2.76	30
11.10	-	-	--	0.368	1.65	92

TAULA III-7: INFLUÈNCIA DEL pH. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC₂.

mda 6.2997 10⁻⁴ M ΔE= 10 mV

pH	Ep ₁ (v)	Ip ₁ (μA)	Sep. (mV)	Ep ₂ (v)	Ip ₂ (μA)	Sep. (mV)
2.20	0.382	0.77	39	0.490	1.47	20
2.80	0.326	0.67	53	0.440	1.06	16
3.20	0.320	0.73	50	0.432	1.10	22
3.45	0.303	0.71	50	0.418	0.87	23
3.60	0.299	0.75	50	0.414	0.91	22
4.15	0.278	0.87	46	0.397	0.67	18
4.90	0.272	1.00	44	0.393	0.65	20
6.15	0.272	0.95	40	0.392	0.65	20
9.10	0.272	0.92	38	0.390	0.63	26
11.10	-	-	--	0.363	0.20	68

TAULA III-9: INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE mda SOBRE ELS VALORS D' E_p I D' E_{min} .

$$\text{Equació: } (E_p \text{ o } E_{min}) = A - B \text{ Log [mda]}$$

TÈCNICA	PIC	pH	A	B	r^2
DP	1 ^{er}	4.50	200	31.05	0.9965
	2 ^{on}	4.50	293	41.41	0.9965
AC ₁	1 ^{er}	3.60	218	38.47	0.9941
	1 ^{er}	4.50	191	27.34	0.9951
	2 ^{on}	4.50	267	40.11	0.9991
	1 ^{er}	6.50	190	36.98	0.9916
AC ₂	1 ^{er}	9.30	190	31.45	0.9965
	1 ^{er}	4.50	177	31.05	0.9965
	2 ^{on}	4.50	297	31.05	0.9965
	2 ^{on}	4.50	297	31.05	0.9965

Nota: Mateixes condicions instrumentals i unitats que la Taula III-2.

TAULA III-10: INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE mda SOBRE ELS VALORS D' I_p . RECTES DE CALIBRATGE.

$$\text{Equació: } I_p = A + B [\text{mda}] \text{ on } A (\mu\text{A}) \text{ i } B (\text{mA} \cdot \text{M}^{-1})$$

PIC	TÈCNICA	pH	A	B	r^2
1 ^{er}	DP	4.50	0.5334	0.22	0.9927
2 ^{on}	DP	4.50	0.1629	6.09	0.9927
1 ^{er}	AC ₁	2.55	2.4058	0.21	0.9850
2 ^{on}	AC ₁	2.55	1.2360	3.04	0.9841
1 ^{er}	AC ₂	2.55	0.6442	0.22	0.9837
2 ^{on}	AC ₂	2.55	0.1777	1.51	0.9894

Nota: Mateixes condicions instrumentals que la Taula III-2.

sobre els valors d' E_p o d' E_{min} ni de $W_{1/2}$ o de la separació entre pics, d'ambdós pics o ondes, però sí ho fa sobre els valors d' I_p , com mostra la Fig III-5, la qual il·lustra el cas corresponent a una solució $5.7374 \cdot 10^{-4}$ M en mda de pH 3.6, on s'han obtingut mitjançant polarografia AC_1 les següents dependències:

$$I_{p_1} = -2.7153 \cdot 10^{-6} + 1.0378 \cdot 10^{-6} h^{1/2} \quad r^2 = 0.9997$$

$$I_{p_2} = 2.0026 \cdot 10^{-7} + 5.1353 \cdot 10^{-7} h^{1/2} \quad r^2 = 0.9919$$

on els valors d' I_p vénen expressats en Ampers.

En el cas de la polarografia AC_2 s'ha observat una dependència d' I_p vs $h^{1/2}$ lineal, encara que amb una correlació no tan favorable com la obtinguda mitjançant polarografia AC_1 , mentre que la dependència d' I_p vs $h^{1/2}$ no ha estat lineal.

2.2 Temps de goteig

S'ha estudiat la influència del temps de goteig mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 dins de l'interval 0.4 s - 2 s. Ni els valors d' E_p o d' E_{min} ni els de $W_{1/2}$ o de la separació entre pics, d'ambdós pics o ondes, són alterats pel temps de goteig. En canvi, els valors d' I_{p_1} augmenten linealment en créixer el temps de goteig, com mostra la Fig III-6, per a la polarografia AC_1 , cosa que no succeeix amb el segon pic obtingut mitjançant polarografia AC_1 ni amb la segona onda obtinguda mitjançant polarografia AC_2 .

2.3 Magnitud de l'impuls aplicat (ΔE)

S'ha estudiat la influència de la magnitud de l'impuls aplicat, mitjançant les tècniques AC_1 i AC_2 , dins de l'interval 5 mV - 30 mV.

No s'ha observat variació ni en els valors d' E_p o d' E_{\min} ni en els de $W_{1/2}$ o de la separació entre pics, encara que en el cas del segon pic o onda s'observen algunes fluctuacions.

Els valors d' I_p d'ambdós pics o ondes augmenten linealment en creixer ΔE , com mostra la Taula III-11.

3. Estudi coulombimètric

S'ha determinat el nombre d'electrons bescanviats en el procés electròdic de forma similar a com es realitzà amb els àcids tioèters estudiats fins ara (mta, tba i tbp).

La Taula III-12 mostra alguns dels resultats obtinguts experimentalment, els quals demostren que el procés electròdic bescanvia 2 electrons per molècula de mda present.

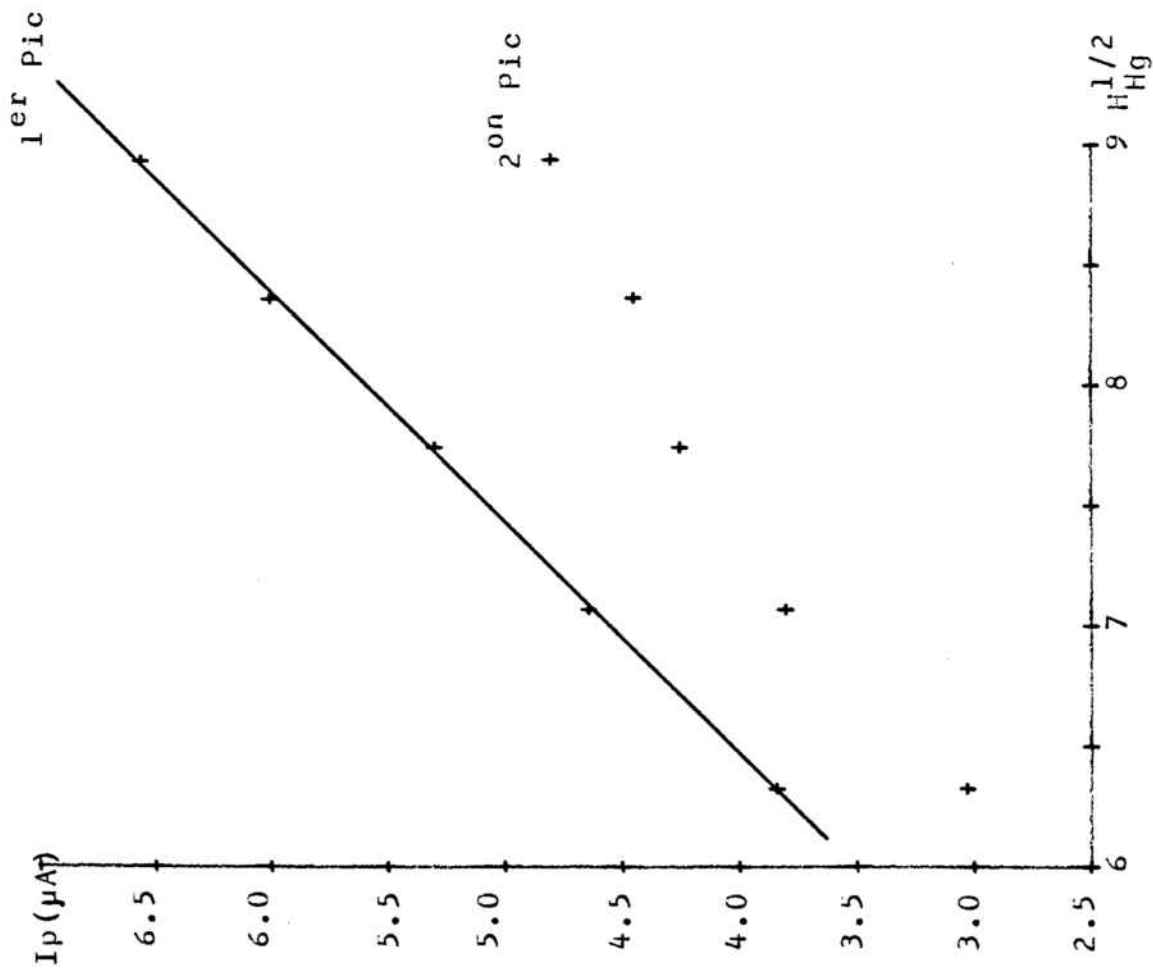


FIG III-5 : INFLUÈNCIA DE L'ALCADA DE MERCURI.

mda $5.7374 \cdot 10^{-4} M$ pH=3.6 $\Delta E=10. mV$ $t=1 s$

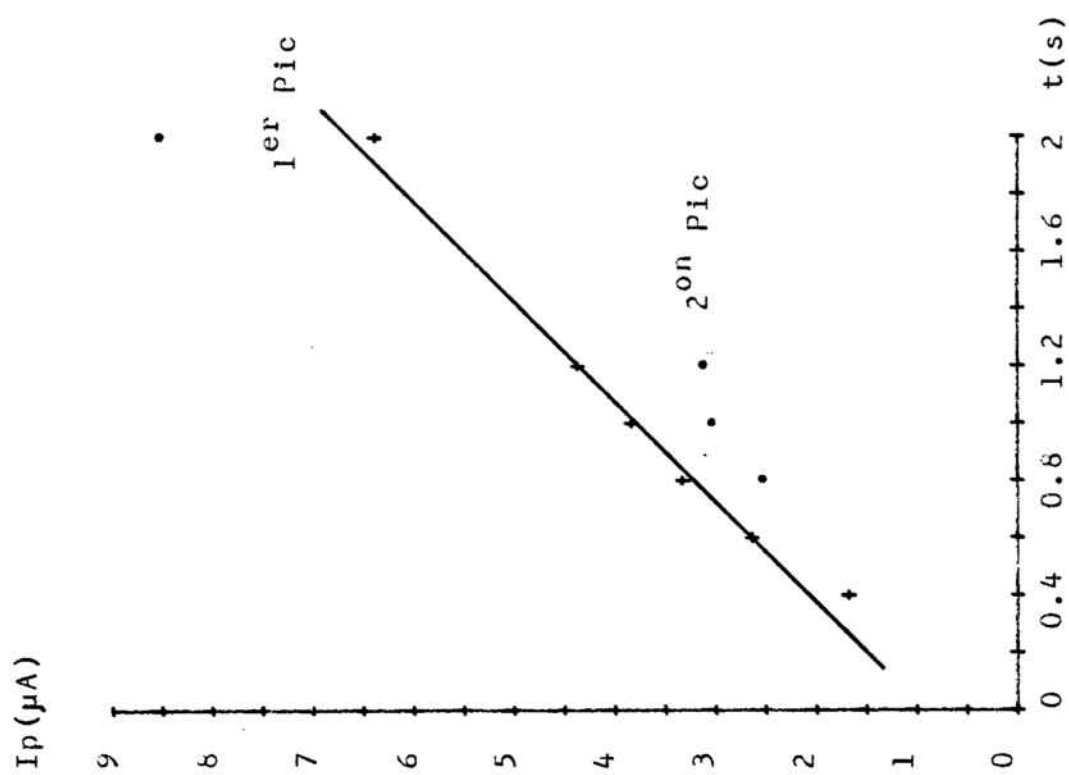


FIG III-6 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG.

mda $5.7374 \cdot 10^{-4} M$ pH=3.6

$\Delta E=10. mV$ $H_{Hg}=40 cm$

TAULA III-11: INFLUÈNCIA DE LA MAGNITUD DE L'IMPULS SINUSOIDAL
SOBRE ELS VALORS D' I_p .

mda $5.7374 \cdot 10^{-4}$ M pH=3.6 t=1 s H= 40 cm

TÈCNICA	EQUACIÓ	r^2
AC ₁	$I_{p1} = 9.00 \cdot 10^{-7} + 2.90 \cdot 10^{-7} \Delta E$	0.9919
	$I_{p2} = 9.50 \cdot 10^{-7} + 2.52 \cdot 10^{-7} \Delta E$	0.9926
AC ₂	$I_{p1} = 3.36 \cdot 10^{-1} + 5.15 \cdot 10^{-3} \Delta E^2$	0.9941
	$I_{p2} = 3.34 \cdot 10^{-1} + 2.37 \cdot 10^{-3} \Delta E^2$	0.9778

Nota: I_{p1} i I_{p2} vénen expressats en Ampers.

TAULA III-12: ESTUDI COULOMBIMÈTRIC DEL mda.

mda (mg)	pH	$Q_{exp.}$ (C)	$Q_{calc. n=2}$ (C)	Error (%)
24.10	8.3	19.85	22.51	11
76.65	6.6	75.16	75.37	0.26

III.5. ESTUDI DE L'ÀCID 2,2'-[1.2-ETANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC
 L'àcid 2,2'-[1.2-etandiïlbis(tio)]bis-acètic (eda) ha estat estudiat de forma similar a com ho foren el tbp i el mda, és a dir, mitjançant les polarografies DP, AC₁ i AC₂, complementades amb llur estudi coulombimètric.

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2 - 11, mitjançant les polarografies DP ($\Delta E = \pm 40$ mV) i AC₁ ($\Delta E = 5$ mV i $\Delta E = 10$ mV).

S'observa la presència d'un sol pic, ben definit, en l'interval 2 - 7, mentre que en medi bàsic, i a concentracions superiors a $3 \cdot 10^{-4}$ M, s'observen dos pics, el segon dels quals apareix molt ben desenvolupat mitjançant les tècniques AC₁ i AC₂, i no tan definit mitjançant polarografia DP.

Els valors d'Ep varien amb el pH de la forma que mostra la Fig III-7, en la qual s'observen 3 zones de comportament, com era d'esperar teòricament, i de forma similar a l'observat en el mda:

- a) Zona a $\text{pH} < \text{pK}_1$ on s'obtenen valors dels pendents d'Ep vs pH de l'ordre de 58 mV/pH.
- b) Zona a $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$ on els valors dels pendents d'Ep vs pH són de l'ordre de 28 mV/pH.
- c) Zona a $\text{pH} > \text{pK}_2$ on els valors d'Ep es mantenen pràcticament invariables amb el pH.

En la Taula III-13 vénen donats els valors dels pendents trobats en cada cas.

De forma similar a l'observat per al mda, la separació entre les tres zones de comportament no és clara, com a conseqüència de la petita separació existent entre els dos pK (0.70) (142).

Els valors d' I_p obtinguts mitjançant polarografia DP disminueixen lleugerament en augmentar el pH, mentre que mitjançant polarografia AC_1 aquesta disminució és molt accentuada, com mostra la Fig III-8.

Els valors de $W_{1/2}$ no sofreixen canvis apreciables amb el pH excepte en medis molt àcids, on s'observen valors superiors als valors usuals.

1.2 Influència de la concentració

S'ha estudiat la influència de la concentració d'eda en l'interval $7 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ mitjançant les tres tècniques polarogràfiques (DP, AC_1 i AC_2).

Dins de l'interval estudiat els valors d' E_p disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració d'eda, amb valors dels pendents de l'ordre de 28 mV, com mostra la Taula III-14. Els valors d' E_{\min} presenten un comportament similar, encara que amb irregularitats. No s'ha observat cap dependència senzilla ni d' E_{p_2} vs $[eda]$ ni d' $(E_{\min})_2$ vs $[eda]$. En aquest mateix interval de concentracions s'ha comprovat que hi ha una relació lineal entre I_p i $[eda]$, per a les tres tècniques emprades, encara que la polarografia AC_2 dóna uns coeficients de correlació lineal menys favorables. (Taula III-15). No s'ha trobat cap relació senzilla entre I_{p_2} i la concentració d'eda.

No s'observen canvis apreciables amb la concentració en els valors de $W_{1/2}$ i de la separació entre pics.

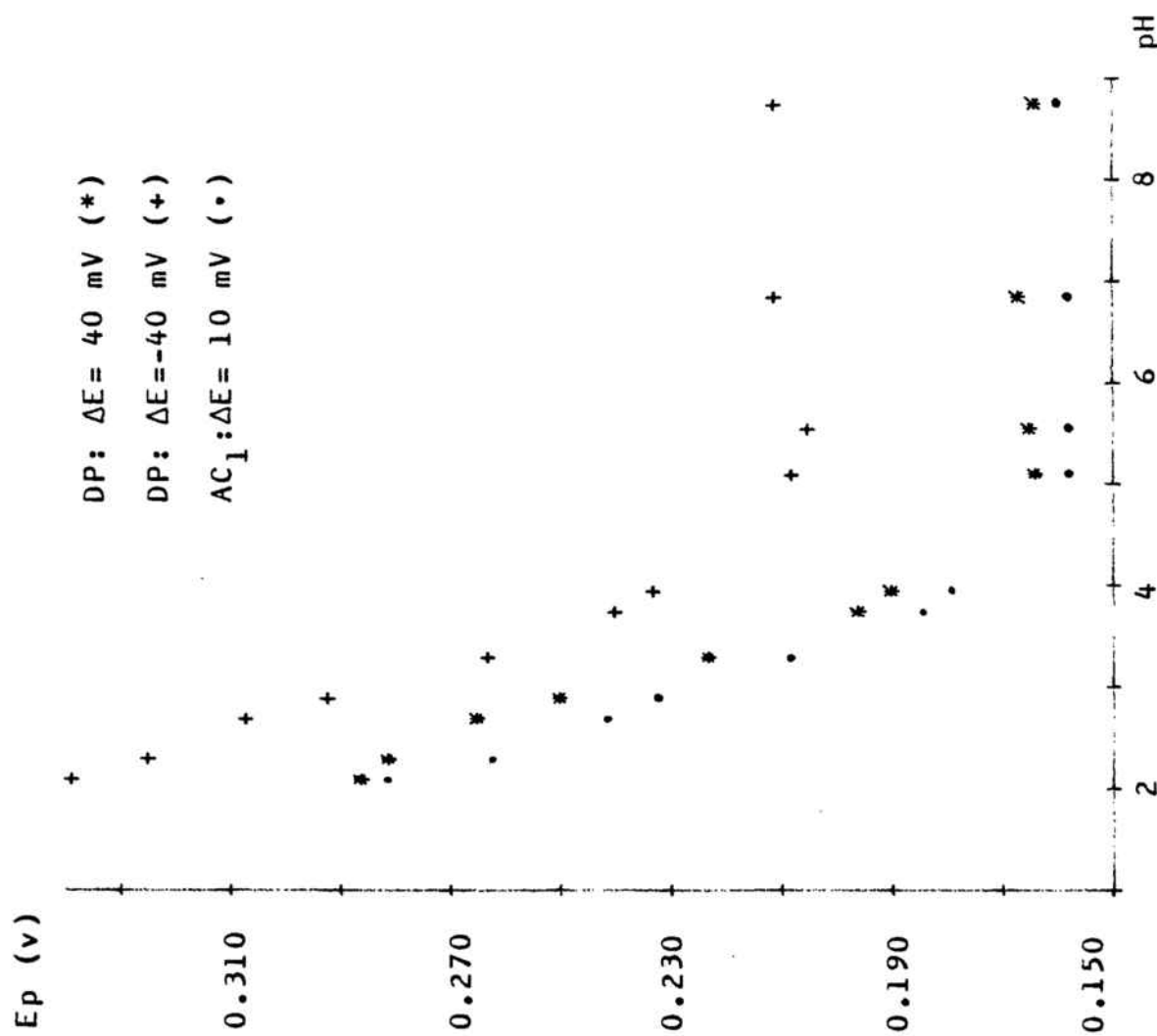


FIG. III-7: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS VALORS D'Ep.

eda 2.0591 10⁻⁴M

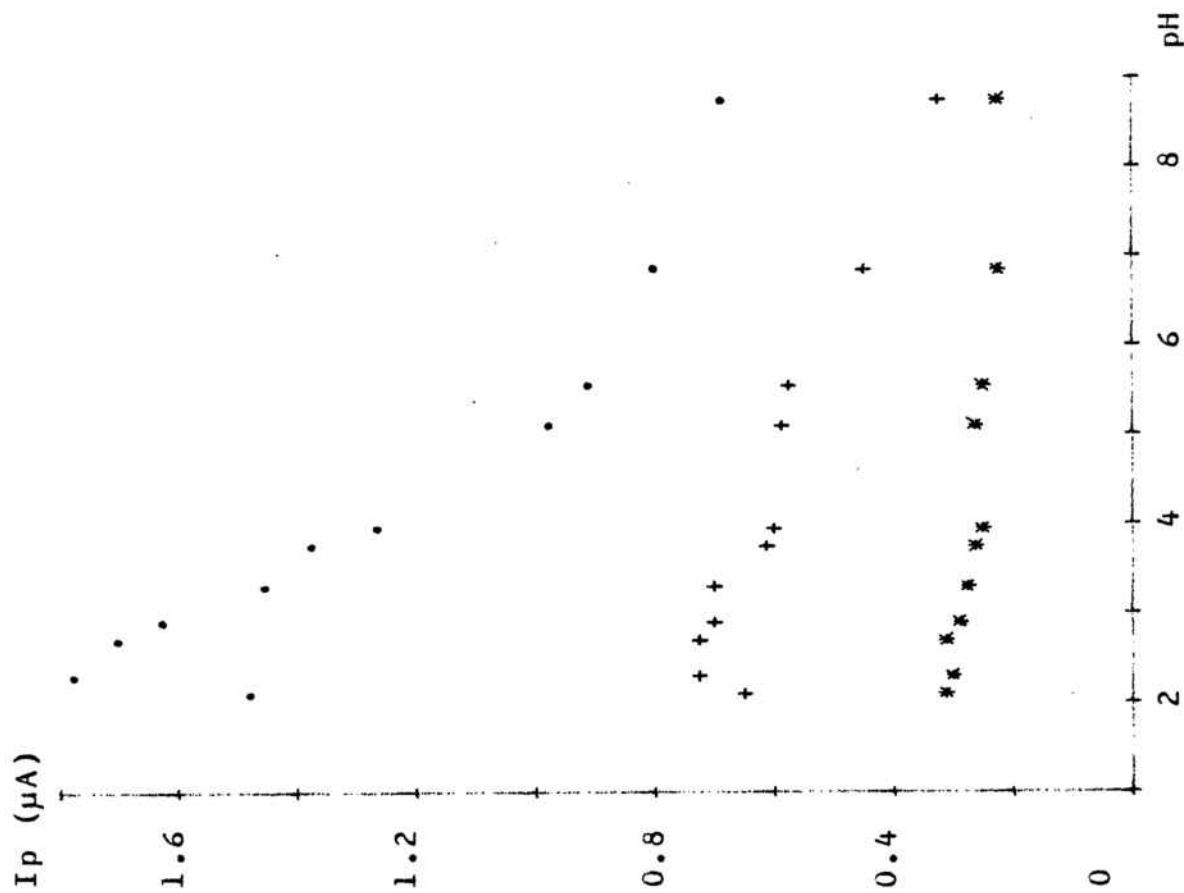


FIG III-8: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS VALORS D'I

eda 2.0591 10⁻⁴M

TAULA III-13: VALORS DELS PENDENTS DE LES REPRESENTACIONS D' E_p RESPECTE AL pH.

eda $2.0591 \cdot 10^{-4}$ M $t=1$ s $h=40$ cm

TÈCNICA	ΔE (mV)	INTERVAL DE pH	PENDENT (mV/pH)
DP	-40	2.0 - 3.3	57.69
		3.3 - 5.1	28.68
		5.1 - 9.0	1.50
DP	40	2.0 - 3.3	58.65
		3.3 - 5.1	30.36
		5.1 - 9.0	0.77
AC ₁	10	2.0 - 3.3	58.37
		3.3 - 5.1	25.51
		5.1 - 9.0	0.51

TAULA III-14: RELACIÓ ENTRE E_p I LA CONCENTRACIÓ D'eda.

Equació: $(E_p \text{ o } E_{\min}) = A + B \log[\text{eda}]$ (en mV)

TÈCNICA	pH	ΔE (mV)	A	B	r^2
DP	2.60	-40	197	27.81	0.9893
		40	158	25.28	0.9826
	3.65	-40	140	29.12	0.9891
		40	93	30.63	0.9857
	7.00	-40	107	28.08	0.9757
		40	60	28.67	0.9876
	8.85	-40	128	22.49	0.9915
		40	87	21.46	0.9847
AC ₁	2.60	10	134	28.26	0.9814
	3.65	10	93	24.21	0.9982
	7.00	10	81	19.69	0.9931
	8.85	10	69	16.49	0.9863
AC ₂	2.60	10	169	16.75	0.9889
	3.65	10	138	35.93	0.9776
	7.00	10	101	28.24	0.9856
	8.85	10	82	11.73	0.9937

TAULA III-15: INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ D'eda SOBRE ELS VALORS D' I_p . RECTES DE CALIBRATGE.

$$\text{Equació: } I_p = A' + B' [\text{eda}]$$

(A' en μA i B' en mV M^{-1})

TÈCNICA	pH	ΔE (mV)	A'	B'	r^2
DP	2.60	-40	-0.0598	5.04	0.9991
		40	0.0259	2.00	0.9989
	3.65	-40	-0.2894	4.16	0.9991
		40	-0.0411	1.60	0.9992
	7.00	-40	-0.2454	3.84	0.9981
		40	-0.0109	1.73	0.9941
	8.85	-40	-0.3327	3.90	0.9956
		40	-0.0742	1.58	0.9916
AC_1	2.60	10	0.5420	5.41	0.9756
	3.65	10	0.8537	4.32	0.9820
	7.00	10	0.0951	4.56	0.9909
	8.85	10	-0.0923	3.02	0.9945
AC_2	2.60	10	0.0747	0.64	0.9848
	3.65	10	0.0367	0.40	0.9785
	7.00	10	0.0178	0.49	0.9921
	8.85	10	-0.0066	0.56	0.9832

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Alçada de la columna de mercuri

S'ha estudiat la influència de l'alçada de la columna de mercuri mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 , dins de l'interval 40 cm - 80 cm. Aquest paràmetre no afecta als valors d' E_p i d' E_{min} , ni als de $W_{1/2}$ i de la separació entre pics.

En canvi, els valors d' I_p augmenten de forma lineal en créixer l'alçada de la columna de mercuri, com mostra la Fig III-9, corresponent a una experiència realitzada mitjançant polarografia AC_1 .

2.2 Temps de goteig

S'ha estudiat la influència del temps de goteig mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 , dins de l'interval 0.4 s - 2 s. Els valors d' E_p , d' E_{min} , de $W_{1/2}$ i de la separació entre pics no vénen afectats per aquesta variable. En canvi, els valors d' I_p augmenten de forma lineal en créixer el temps de goteig, com mostra la Fig III-10.

2.3 Magnitud de l'impuls aplicat (ΔE)

S'ha estudiat la influència de la magnitud de l'impuls aplicat (ΔE), mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 , dins de l'interval 5 mV - 30 mV.

S'ha comprovat que la variació de ΔE no afecta als valors d' E_p , d' E_{min} , de $W_{1/2}$ i de la separació entre pics.

Mitjançant polarografia AC_1 s'ha comprovat que la dependència I_p vs ΔE és lineal (Fig III-11), mentre que mitjançant

polarografia AC_2 la dependència lineal observada és I_p vs ΔE^2 (Fig III-12). En ambdós casos, però, l'extrapolació d'ambdues rectes no passa per l'origen de coordenades.

3. Estudi coulombimètric de l'eda

S'ha determinat el nombre d'electrons bescanviats en el procés electròdic de forma similar a com ha estat determinat en la resta d'àcids tioèters estudiats fins ara. La Taula III-16 mostra alguns dels resultats obtinguts experimentalment, els quals demostren que el procés electròdic bescanvia un electró per molècula d'eda present.

TAULA III-16: ESTUDI COULOMBIMÈTRIC DE L'eda

eda (mgrs)	pH	$Q_{calc} (n=1) (C)$	$Q_{exp} (C)$
103.6	5.8	47.57	48.91
34.8	6.5	15.96	16.02

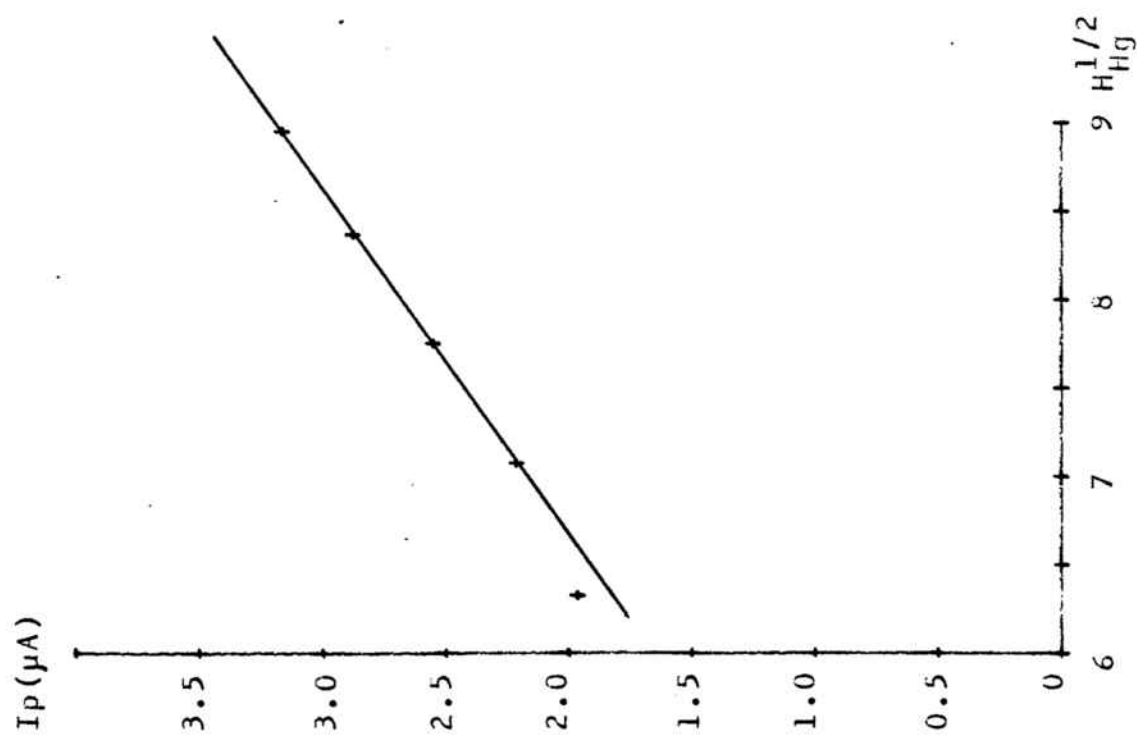


FIG III-9 : INFLUÈNCIA DE L'ALCADA DE MERCURI.

eda 5.7374 10⁻⁴ M pH=6.85 ΔE=10 mV t=1.s

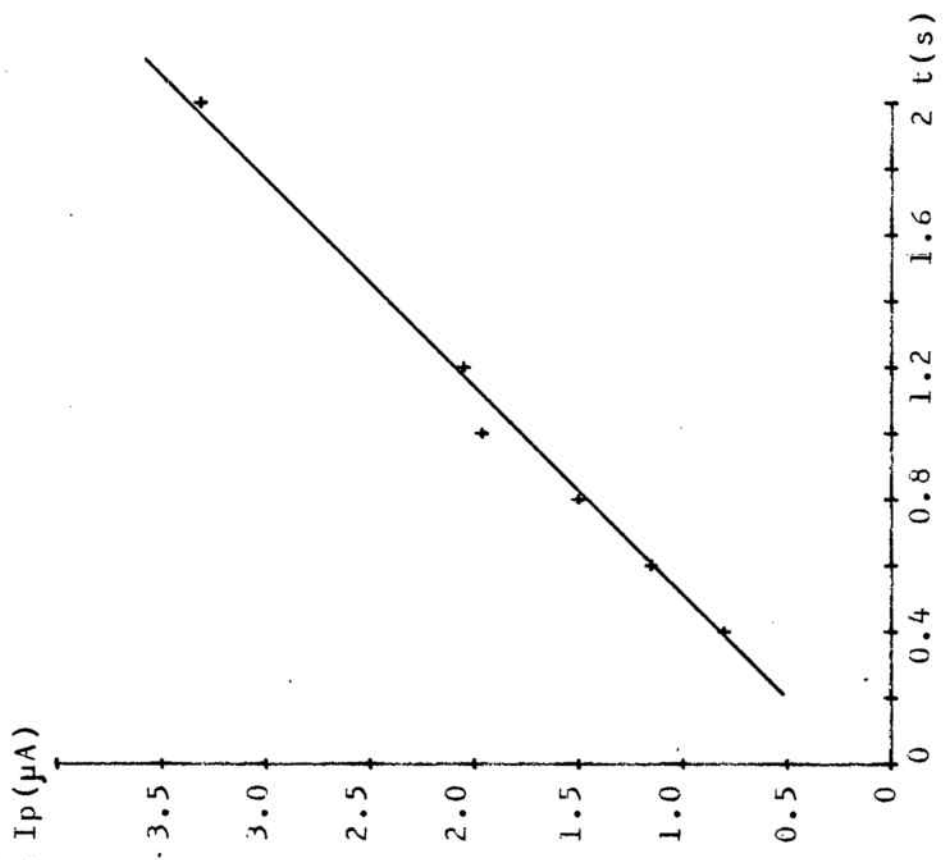


FIG III-10: INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE GOTEIG.

eda 5.7374 10⁻⁴ M pH=6.85 ΔE=10 mV

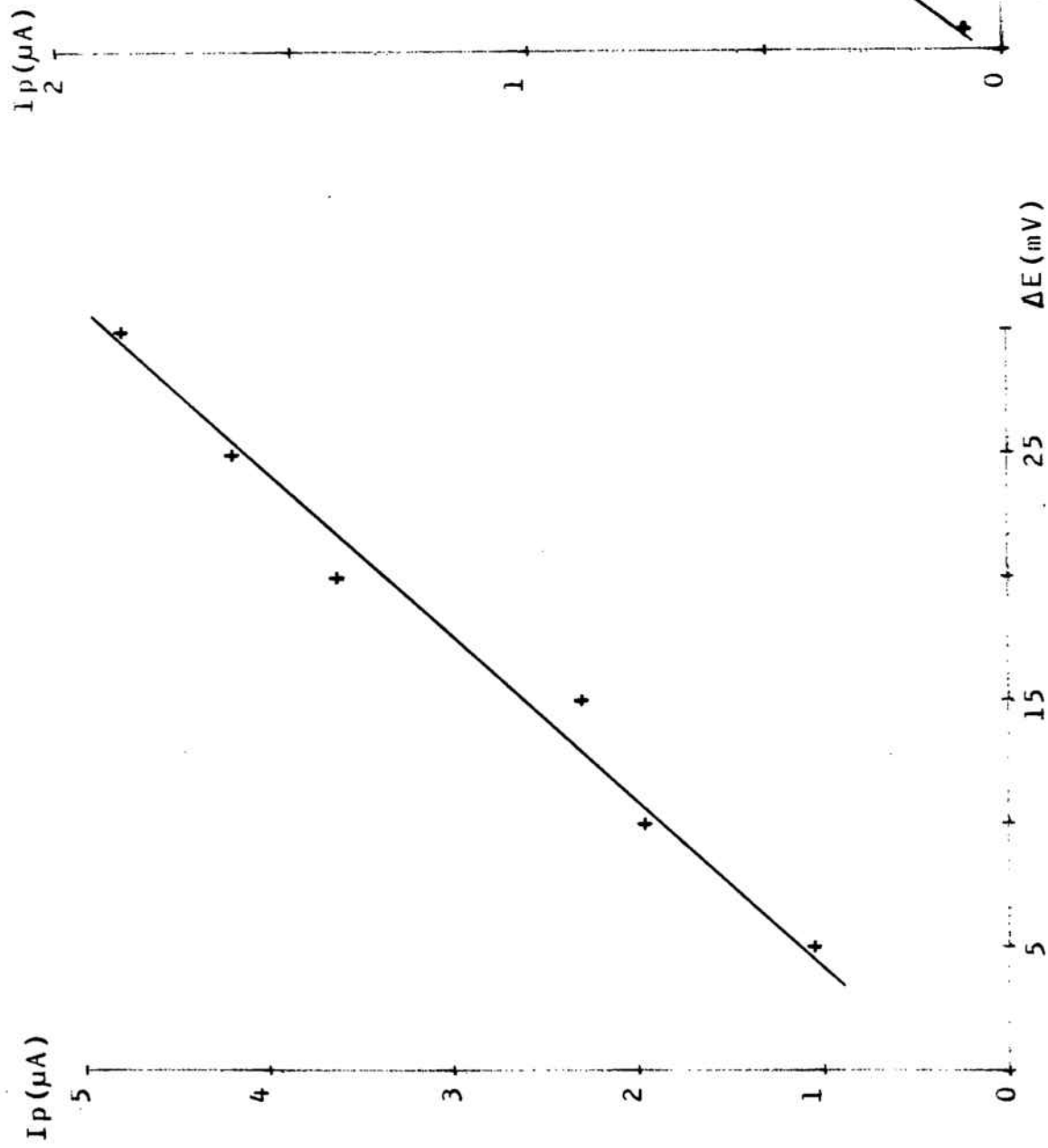


FIG III-11: INFLUÊNCIA DE ΔE SOBRE I_p .

AC_1 eda $5.7374 \cdot 10^{-4}$ M pH=8.85

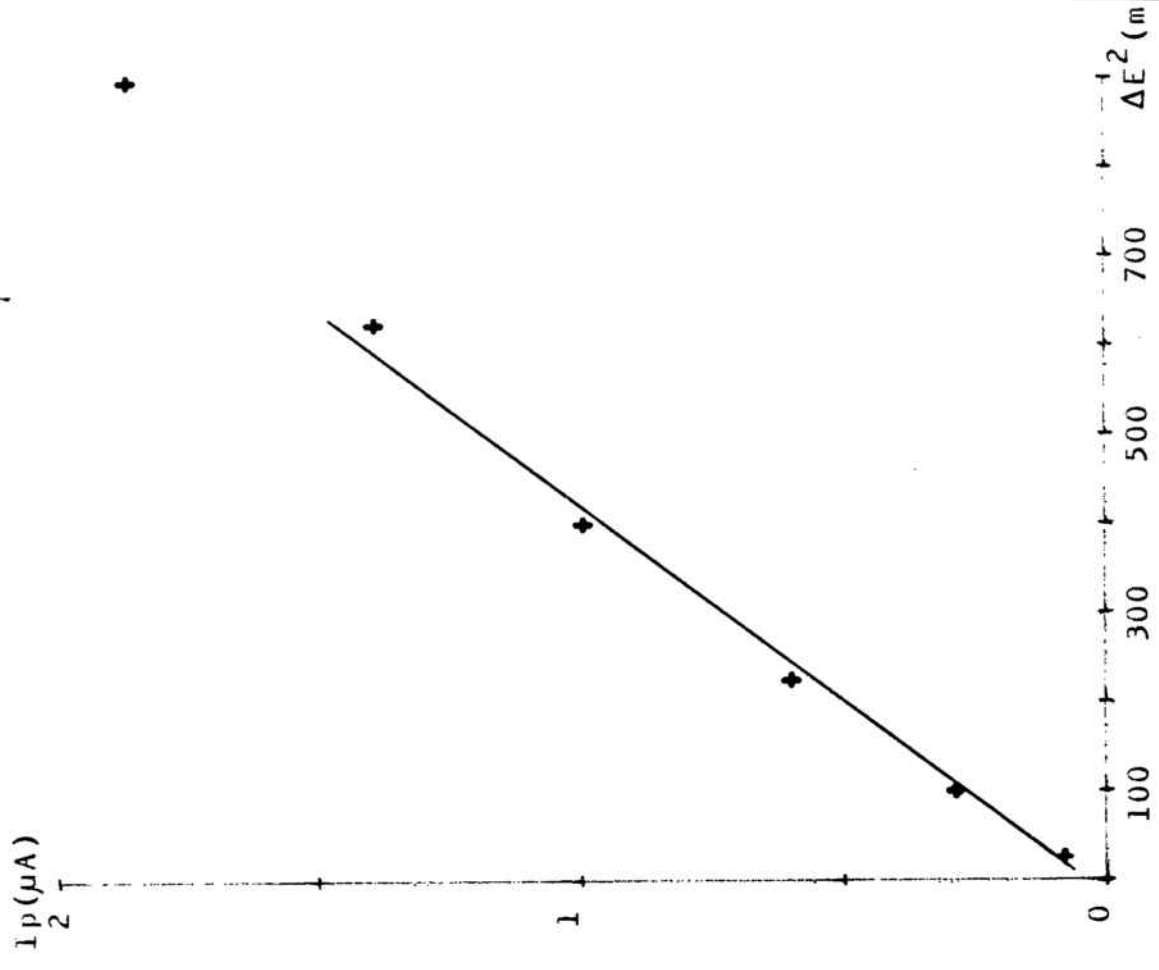


FIG III-12: INFLUÊNCIA DE ΔE SOBRE I_p .

AC_2 eda $5.7374 \cdot 10^{-4}$ M pH=8.85

4. Comparació dels resultats obtinguts mitjançant les diferents tècniques emprades

S'han registrat els polarogrames DC, DP, AC₁ i AC₂ d'una sèrie de solucions d'eda diferents, per tal de comparar els resultats obtinguts amb cadascuna de les tècniques.

La Taula III-17 mostra un dels casos estudiats, els resultats del qual mostren la gran semblança entre els valors d'E_{1/2} de les diferents tècniques, i la gran resposta d'intensitat de corrent de les tècniques DP i AC₁.

TAULA III-17: ESTUDI COMPARATIU DELS RESULTATS OBTINGUTS MITJANCANT LES DIVERSES TÈCNiques
POLAROGRAFÍQUES EMPRADES.

eda 1.6433 10^{-2} M pH=5.8 t=1 s h=40 cm v=2 mV s⁻¹
 DP: $\Delta E = \pm 40$ mV AC₁: $\Delta E = 5$ mV AC₂: $\Delta E = 10$ mV

TÈCNICA	E _p (v)	E _{1/2} (v)	I _d o I _p (μA)	W _{1/2} (mV)	I _p ^a /I _p ^c	E _p ^a -E _p ^c (mV)
DC	-	0.112	4.2	-	-	-
DP ^a	0.095	0.115	29	86	1	36
DP ^c	0.131	0.111	29	90	-	-
AC ₁	0.103	0.103	10.3	114	-	-
AC ₂	-	0.112	1.9	125	-	-

C A P I T O L I V

VOLTAMETRIA DE REDISSOLUCIÓ CATÒDICA DELS ÀCIDS
S-METILTIOACÈTIC I 2,2'-TIOBISACÈTIC.

IV.1. INTRODUCCIÓ

Les anomenades voltametries de redissolució (Stripping Voltammetry) en les seves dues variants, anòdica (ASV) i catòdica (CSV), han esdevingut les més sensibles de totes les tècniques electroanalítiques desenvolupades fins ara, degut al fet que són tècniques que comporten la pre-concentració damunt de la superfície d'un microelèctrode de les traces d'elements o de compostos a analitzar. Cronològicament l'ASV fou la primera en ésser àmpliament estudiada i en gaudir d'uns models físic-matemàtics coherents i ben establerts. Posteriorment començà a ésser emprada la CSV que, en els darrers deu anys, ha sofert un espectacular increment en el seu camp d'acció (166,167), malgrat que encara no té uns models teòrics tan desenvolupats com l'ASV.

Bàsicament les dues tècniques consten de dues etapes:

- a) Etapa d'electrodeposició o pre-concentració de l'espècie electroactiva, o d'un producte de reacció d'aquesta espècie, sobre un elèctrode, mitjançant l'aplicació d'un potencial elèctric constant durant un interval de temps adequat.
 - b) Etapa de redissolució de l'espècie dipositada sobre l'elèctrode a l'etapa anterior, mitjançant l'aplicació d'un escombratge del potencial. Si la redissolució de l'espècie implica un procés d'oxidació l'escombratge del potencial s'ha d'aplicar en sentit anòdic (ASV), si és de reducció a l'inrevés (CSV).
- Entre aquestes dues etapes s'acostuma a deixar un petit interval de temps (1 - 3 min) de repòs de l'elèctrode.
- Hi ha un ampli camp en l'elecció de l'elèctrode a emprar,

éssent fins ara el més utilitzat l'elèctrode de gota penjant de Hg (HMDE), el qual permet la formació d'amalgames metàl·liques en el cas de l'ASV, i de compostos de Hg, que queden adsorbits en l'elèctrode, en el cas de CSV. Degut a això s'ha emprat normalment l'ASV en la determinació de metalls, a nivell traça, i la CSV en la determinació d'anions (halurs, cianurs, etc.) i de molècules d'importància biològica (mercaptans, pèptids, penicil·lines, barbitúrics, etc).

En la segona etapa, el procés de redissolució es pot realitzar, o bé mitjançant un escombratge de potencial del tipus DC, que és el clàssic, i dóna lloc a la DC-ASV i a la DC-CSV. o bé del tipus d'impulsos diferencial (DP), i les tècniques reben llavors els noms de DP-ASV i DP-CSV. Si l'escombratge del potencial és del tipus de corrent altern (AC), les tècniques reben llavors els noms de AC-ASV i AC-CSV.

La voltametria de redissolució catòdica (CSV), malgrat no ésser tan estudiada com l'ASV també ha estat objecte d'investigació, fonamentalment en la seva aplicació a la determinació d'anions inorgànics i de molècules orgàniques.

Dins del grup dels anions inorgànics els més estudiats han estat els halurs (168-174), i els sulfurs (175-177).

Més recentment l'interés s'ha decantat cap a l'estudi de molècules orgàniques d'importància farmacèutica i ambiental (166,167).

Així, Berge i Jeroschewski (178) i Brand i Fleet (179) determinaren mercaptans i Davidson i Smyth (180,181) tioamides en fluxos biològics utilitzant el HMDE, a nivells de concentració de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ M.

Smyth i Osteryoung (182) determinaren tiourea i alguns dels seus derivats en pesticides, mitjançant DC-CSV i DP-CSV en el HMDE. Csejka i col. (183) determinaren la sal de sodi del N-òxid-2-mercaptopiridina a nivells de $8 \cdot 10^{-10}$ M.

Moore i Gaylor (184) determinaren mercaptoacetat de sodi en medi aquós amb un límit de detecció de 1 ppb. Florence (185) determinà compostos orgànics que contenen sofre, flavines i porfirines a nivells sub-micromolar, emprant una microcel·la dissenyada per ell.

Stock i Larson (186) determinaren sis mercaptans en medi acetat, Hepel i Osteryoung (187) determinaren 2-tiouracil en un elèctrode de disc rotatori de Ag, Anisimova i Katiukhin (188) sulfurs de dialquil utilitzant un elèctrode de pel·lícula de Hg sobre un suport de Ag, amb límits de detecció compresos entre $1 \cdot 10^{-7}$ M i $4 \cdot 10^{-8}$ M.

Foorsman determinà quatre tipus de penicil·lines i pèptids (190), mitjançant l'utilització del HMDE, mentre que Bond i col. (191) estudiaren el comportament de la homocisteïna i de la homocistina. Kalvoda (192) ha fet una avaluació crítica de l'aplicació de DP-CSV a diferents tipus de substàncies.

L'única referència bibliogràfica a les molècules aquí estudiades és la de Florence (185), que no observà cap pic del tba a la concentració de $1 \cdot 10^{-6}$ M i en medi de borat de sodi 0.1 M i clorur de sodi 0.02 M, després de 5 min d'electrodeposició. Indicà també que els tioèters de mides moleculars petites com la metionina, són inactius a aquesta tècnica, mentre que els tioèters de mida més gran donen ondes molt poc desenvolupades.

IV.2. PART EXPERIMENTAL

1. Reactius

Àcid aminoacètic (H_2N-CH_2-COOH)	Scharlau R.A.
L-cisteïna ($H_2C(HS)-CH(NH_2)-COOH$)	Carlo Erba R.A.
2,2'-tiobisacetamida $S(CH_2-CONH_2)_2$	Fluka purum
2,2'-tiobisetanol $S(CH_2CH_2OH)_2$	Fluka puriss
2,3-dimercaptopropanol $H_2C(SH)-HC(SH)-CH_2OH$	Koch-Light R.A.
2-mercaptoetanol $HS-CH_2-CH_2OH$	Merck R.A.

A més de mta, tba, KNO_3 , KOH i HNO_3 , les característiques dels quals ja han estat citades en els capítols I i II.

2. Instrumentació

A més de la instrumentació citada en el capítol I, s'ha emprat la següent:

Elèctrode de gota penjant de mercuri (HMDE)	Metrohm EA 290
Agitador magnètic de velocitat constant	Metrohm E 504
Barra agitadora (de 2 cm) coberta de Teflon	
Cronòmetre de precisió	Ilona

3. Tècnica de treball

S'introdueixen 20 ml de la solució a estudi en la cel·la polarogràfica termostatada a $25^\circ C \pm 0.5^\circ C$ i es desoxigenen mitjançant el pas de nitrogen durant un mínim de 15 min. A continuació es passa el flux de nitrogen per damunt de la solució, se selecciona la grandària de l'elèctrode mitjançant el micròmetre, i amb agitació de la solució, s'aplica el potencial elèctric adient durant el temps

necessari. Un cop transcorregut aquest temps, s'atura l'agitació i es deixa d'aplicar el potencial elèctric durant un minut, passat el qual s'inicia l'escombratge del potencial vers potencials més catòdics, amb la solució en repós.

Els paràmetres instrumentals emprats en cada cas seràn especificats oportunament.

IV.3. ESTUDI DE L'ÀCID S-METILTIOACÈTIC

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 2 - 11, mitjançant dos tipus d'escombratge del potencial: DC i DP.

A concentracions de mta inferiors a $6 \cdot 10^{-7}$ M s'observa la presència d'un sol pic, mentre que a concentracions superiors s'observen dos pics. Dels dos pics presents en medis àcids, el primer (el més anòdic) desapareix a pH 5.4. El segon pic es manté en tot l'interval de pH estudiat. A pH superior a 5.5 apareix un tercer pic a potencial molt més catòdic. Els valors d' E_{p1} disminueixen linealment en augmentar el pH, amb valors del pendent de l'ordre de 47 mV/pH, com mostra la Fig IV-1.

En canvi, la dependència d' E_{p2} vs pH presenta dos tipus de comportaments, com mostra la Fig IV-1:

a) A $pH < 4$ la relació E_{p2} vs pH és lineal amb valors del pendent de 66 mV/pH i 57 mV/pH per als escombratges DC i DP, respectivament.

b) A $pH > 4$, E_{p2} és pràcticament independent del pH. En realitat, hi ha un increment lineal, però amb valors del pendent de 10 mV/pH (DC) i 8 mV/pH (DP).

El valor d' E_{p3} és pràcticament constant, independent del pH [els valors del pendent E vs pH són de 4.21 mV/pH (DC) i 5.83 mV/pH (DP)].

No s'ha trobat cap relació senzilla entre els valors d' I_{p1} i d' I_{p2} i el pH, però s'observa que es mantenen aproximadament

constants en l'interval de pH 2 - 4, i que disminueixen lleugerament a $\text{pH} > 4$. Els valors d' I_{p_3} tendeixen a disminuir amb el pH en tot l'interval estudiat.

En la zona àcida, tan els valors de $(W_{1/2})_1$ com els de $(W_{1/2})_2$ augmenten lleugerament en créixer el pH. En canvi, en la zona bàsica els valors de $(W_{1/2})_2$ tendeixen a minvar, mentre que els de $(W_{1/2})_3$ es mantenen constants.

1.2 Influència de la concentració. Rectes de calibratge

S'ha estudiat la influència de la concentració de mta dins de l'interval $4 \cdot 10^{-9} \text{ M} - 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, mitjançant les tècniques DC-CSV i DP-CSV en solucions de pH inferior a 5.5. No es detecta senyal voltamètric a concentracions de mta inferiors a $1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ quan la tècnica emprada és DC-CSV, mentre que si la tècnica utilitzada és DP-CSV s'obté senyal voltamètric en tot l'interval estudiat, encara que a concentracions de mta inferiors a $6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ els resultats són molt poc reproduïbles, com a conseqüència de l'existència d'un gran soroll de fons. Independentment de la tècnica emprada, a concentracions de mta superiors a $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ s'observa la presència dels dos pics descrits abans, mentre que a concentracions inferiors només apareix un sol pic, el més catòdic.

Els valors d' E_{p_1} disminueixen linealment en augmentar el logaritme de la concentració de mta, dins d'un ampli interval d'aquesta, amb valors del pendent de 15 mV (DC) i 22 mV (DP) per unitat logarítmica de concentració, com mostra la Fig IV-2. Els valors d' E_{p_2} ho fan de forma similar, però amb valors del pendent de 23 mV (DC) i 27 - 32 mV (DP),

com mostra la Fig IV-3. Aquests darrers valors són del mateix ordre que els obtinguts per Florence (185) en l'estudi de la cisteïna, i són els corresponents a un procés electròdic amb bescanvi de dos electrons.

No s'ha observat cap canvi d' E_{p_3} amb la concentració de mta. Els valors d' I_{p_1} es mantenen pràcticament constants en l'interval de concentracions $4 \cdot 10^{-5}$ M - $1.3 \cdot 10^{-3}$ M. A concentracions inferiors a $4 \cdot 10^{-5}$ M s'obtenen valors d' I_{p_1} inferiors, però no s'observa cap correlació senzilla vers la concentració.

S'ha comprovat que en l'interval de concentracions de mta $4 \cdot 10^{-6}$ M - $6 \cdot 10^{-4}$ M la dependència d' I_{p_2} vs [mta] és lineal, tant si l'escombratge és del tipus DC (Fig IV-4) com si ho és del tipus DP (Fig IV-5). Com també mostren les mateixes figures, a concentracions superiors a $6 \cdot 10^{-4}$ M s'obtenen valors d' I_{p_2} inferiors als corresponents a la linealitat esmentada.

En l'interval de concentracions $4 \cdot 10^{-8}$ M - $5 \cdot 10^{-6}$ M els valors d' I_{p_2} presenten moltes fluctuacions respecte a la concentració de mta, per la qual cosa no ha estat possible traçar rectes de calibratge d' I_{p_2} vs [mta] fiables.

En aquest interval de concentració és preferible la utilització, per a la quantificació del mta, del mètode de l'addició estàndard (vegeu més endavant).

No s'han observat canvis apreciables en els valors de $W_{1/2}$ respecte a la concentració de mta.

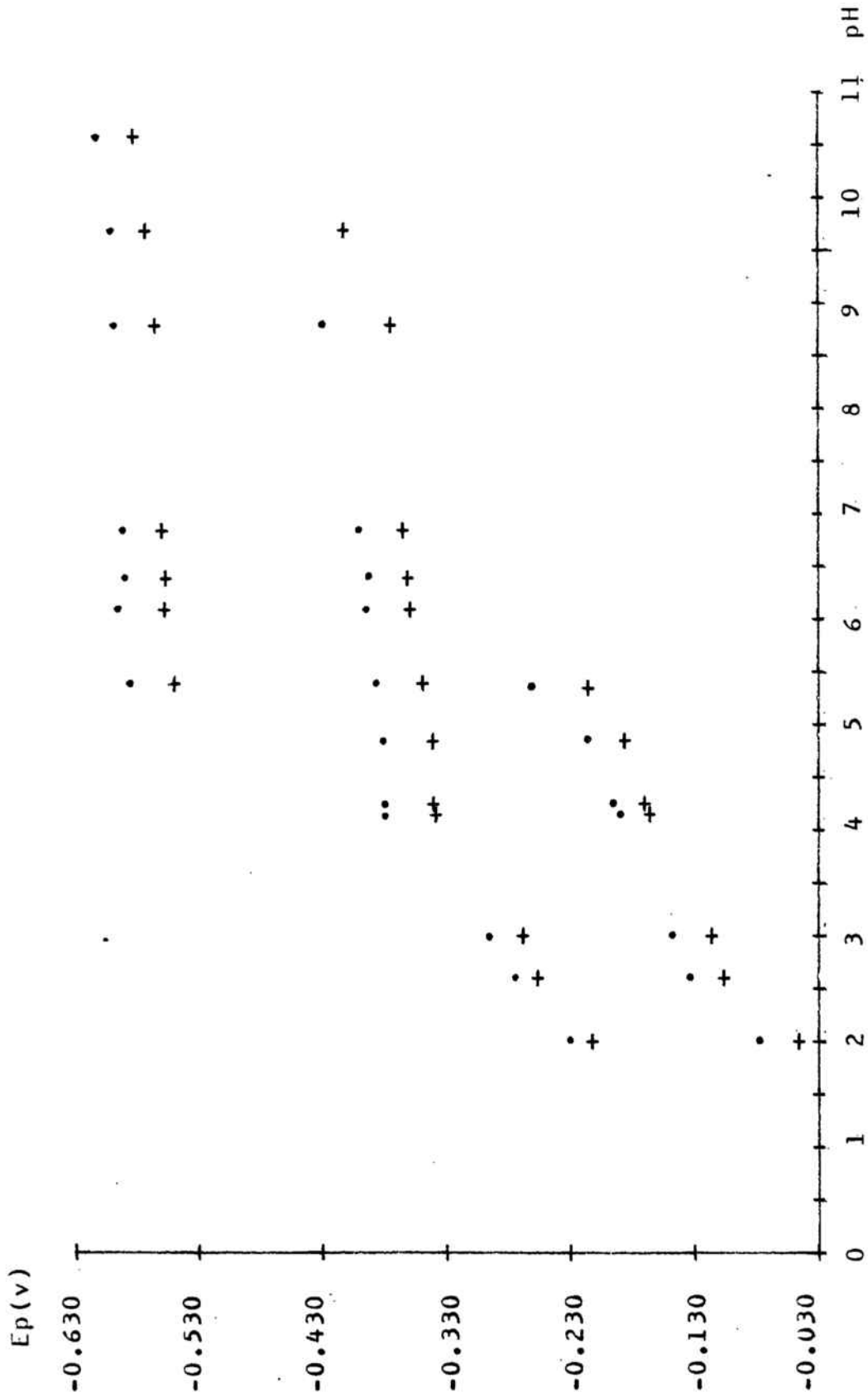


FIG IV-1 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE ELS E_p .

m ta $9.3078 \cdot 10^{-5} M$ DC(\bullet) DP($+$) $E_{pre}=0.25$ v $T_{pre}=3$ min $T_r=1$ min

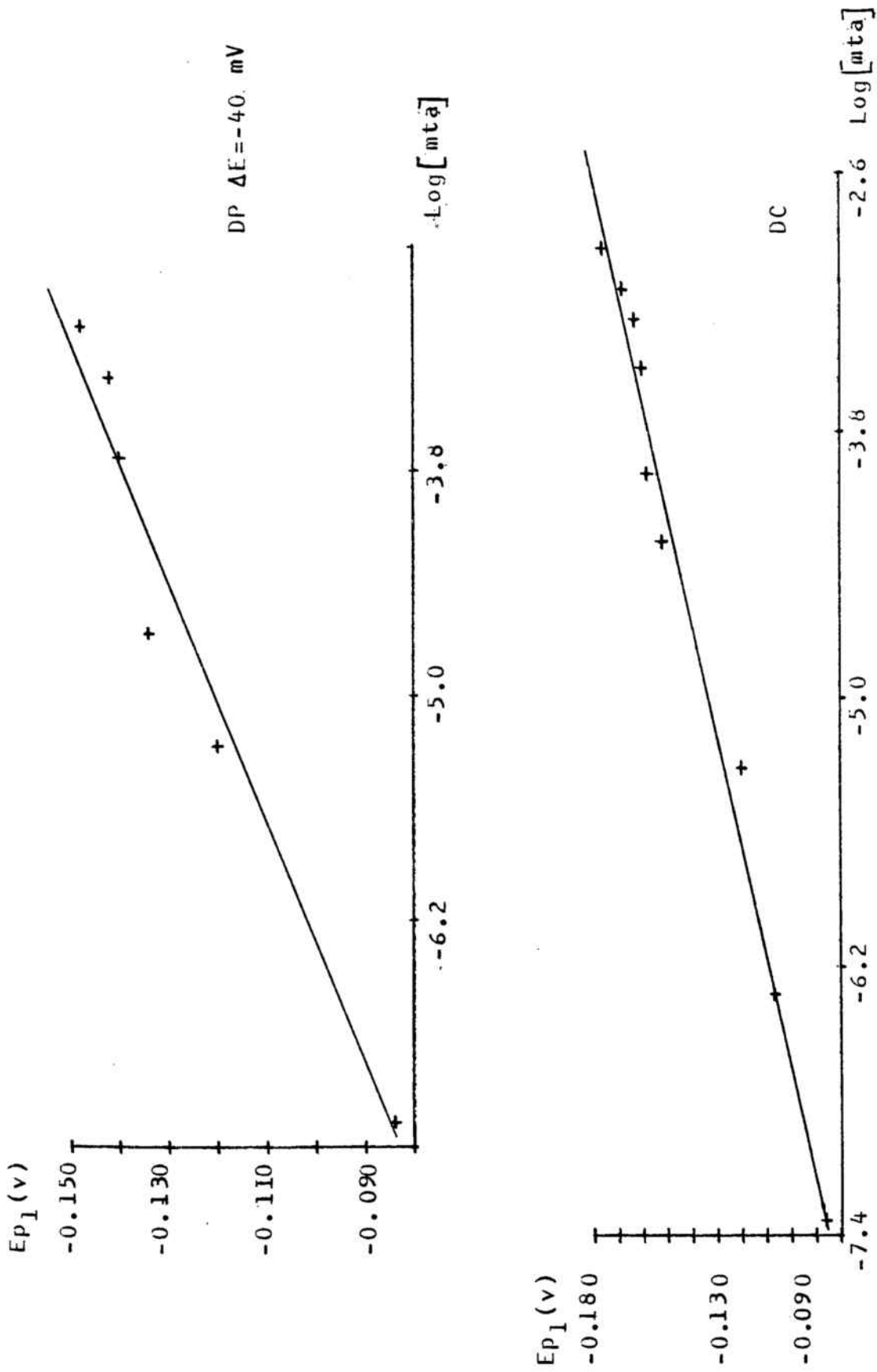


FIG. IV-2 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ SOBRE E_{p1} .

pH=2.8 $E_{pre}=0.25$; $T_{pre}=3$ min $T_r=1$ min $V=10$ mV s^{-1} $D=0.84$ mm

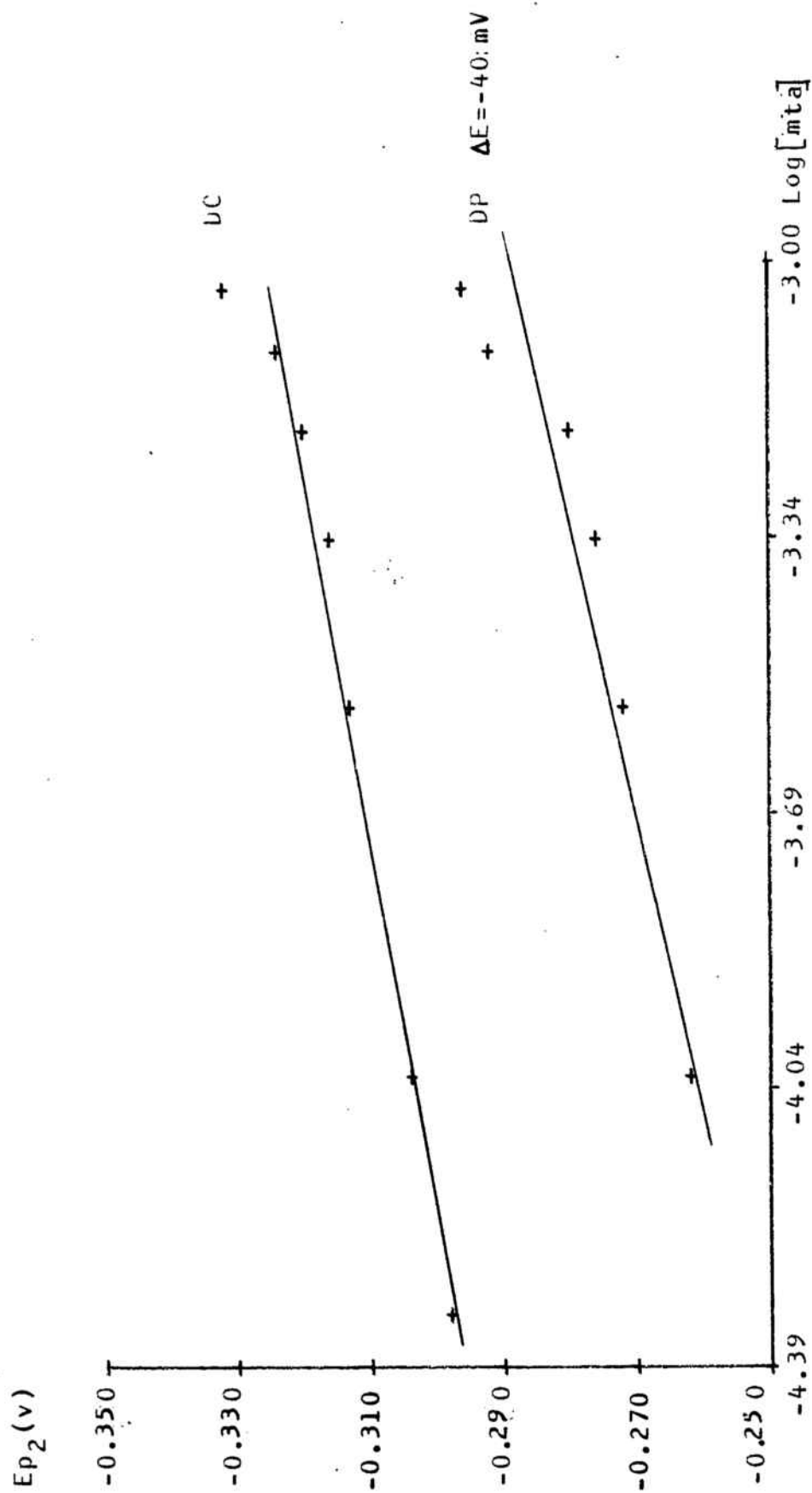


FIG. IV-3 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA SOBRE EP_2 .

pH=2.8 $E_{pre}=0.25 \text{ v}$ $T_{pre}=3 \text{ min}$ $T_r=1 \text{ min}$ $D=0.84 \text{ mm}$ $V=10. \text{mV s}^{-1}$

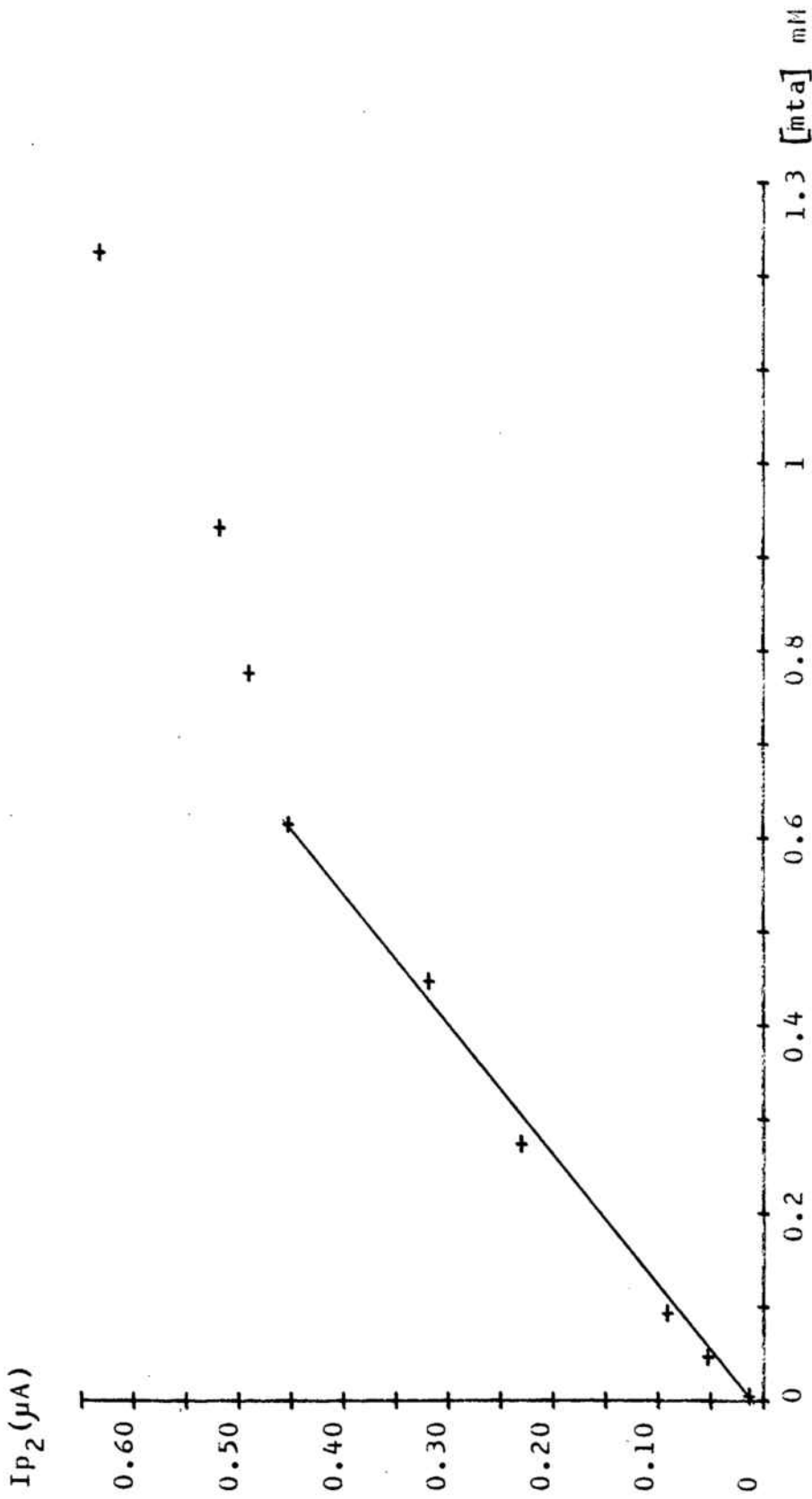


FIG. IV-4 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE HTA SOBRE I_{p2} .

Mateixes condicions experimentals que en Fig. IV-3.

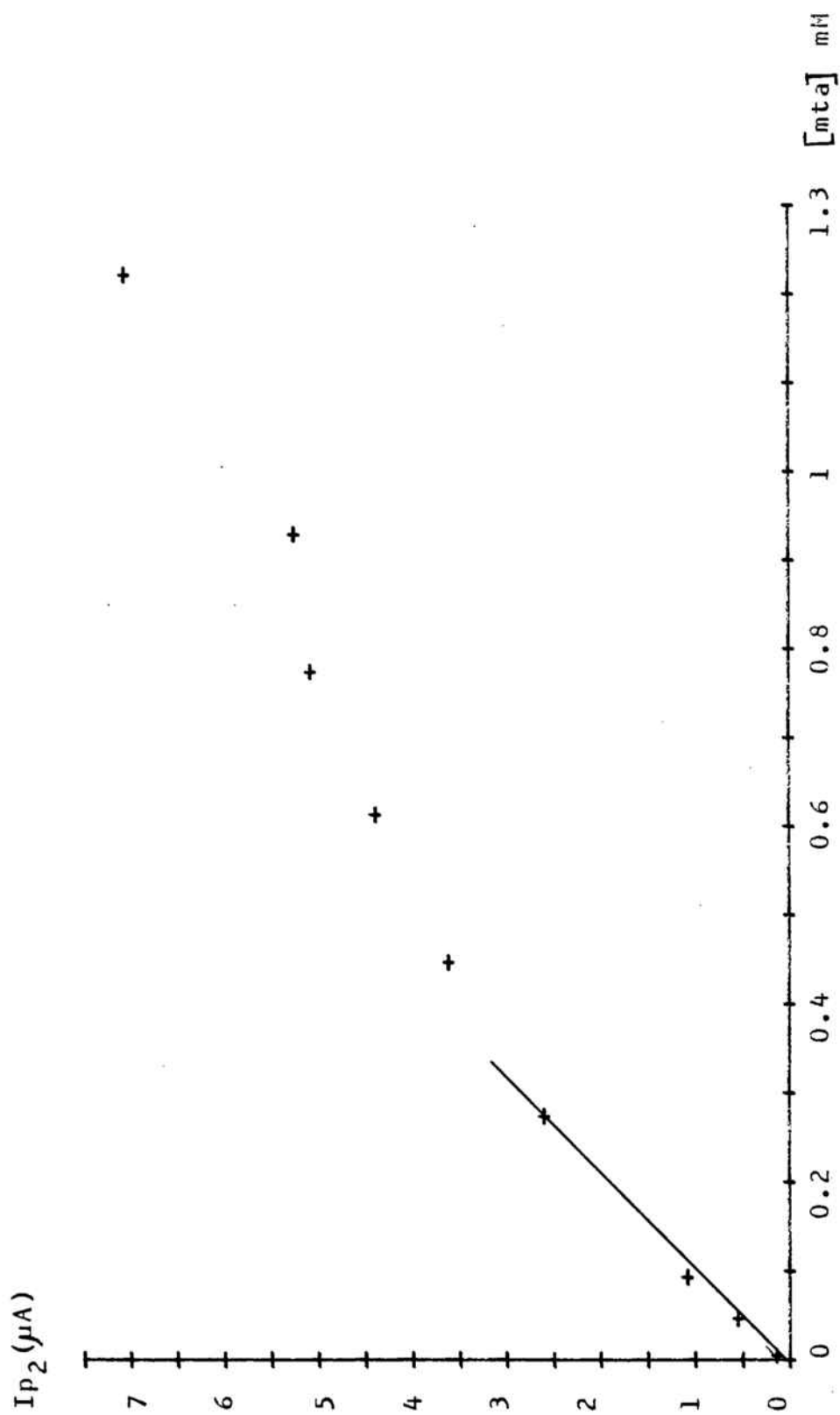


FIG. IV-5 : INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MTA SOBRE I_{p_2} .

$E = -40\text{mV}$ (DP) Mateixes condicions experimentals que en Fig. IV-3.

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Potencial de preelectròlisi (E_{pre})

El potencial de preelectròlisi (E_{pre}) és, potser, el paràmetre instrumental més important en CSV. Generalment es prenen valors d' E_{pre} més positius que els d' $E_{1/2}$ de l'espècie a estudi, encara que hi ha autors (180,181) que creuen més adient prendre valors d' E_{pre} iguals als d' $E_{1/2}$.

En aquest treball s'ha estudiat la influència d' E_{pre} dins de l'interval 0 v - 0.45 v, és a dir, s'han pres valors d' E_{pre} inferiors, superiors i iguals al $E_{1/2}$ del mta, que és al voltant de 0.3 v. No es poden aplicar potencials gaire més alts perquè s'entra dins de la zona de l'ascens ràpid de la corba polarogràfica.

En medi àcid s'observa la presència de dos pics de redissolució, als voltants de 0.2 v i de 0.35 v, mentre que a pH bàsic apareix un tercer pic cap a 0.570 v.

Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ d'aquests pics es mantenen constants amb E_{pre} , encara que s'observen certes fluctuacions en llurs valors.

En canvi, els valors d' I_p varien amb E_{pre} de la forma que mostra la Fig IV-6. Dependències d'aquest tipus són freqüents, i han estat observades per altres autors, entre ells Kemula i col. (193) i Galús (194).

En tots els casos els valors d' I_p tendeixen al valor del corrent residual en fer-se molt positiu E_{pre} . Bewick i col. (168) ho expliquen com a conseqüència del fet que l'electrodeposició es una reacció superficial d'interacció entre l'elèctrode i l'espècie formada; a petits sobrepotencials

la velocitat de creixement del cristall format ve determinada per la lenta incorporació de ions mercuriosos a la xarxa cristal·lina, mentre que a sobrepotencials superiors la velocitat de formació de ions mercuriosos és superior a la velocitat de llur incorporació a la xarxa cristal·lina. D'aquesta manera els ions mercuriosos es desadsorbeixen de l'elèctrode, i es difonen cap a la solució, amb la qual cosa no formen sals mercurioses en la superfície de l'elèctrode sinó a certa distància d'ell. Kemula i col. (193) han donat la mateixa explicació, mentre que Baranski i Galús (195) donen una explicació diferent en el cas de la formació d'halurs mercuriosos.

En base a aquest estudi s'ha seleccionat el valor d' E_{pre} de 0.25 v com el valor més favorable per als estudis a realitzar posteriorment.

2.2 Temps de preelectròlisi (T_{pre})

S'ha estudiat la influència del temps de preelectròlisi dins de l'interval 0.5 min - 10 min.

Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ d'ambdós pics obtinguts en medis àcids són independents de T_{pre} , mentre que els valors d' I_p varien amb T_{pre} de la manera que mostra la Fig IV-7. Comportaments similars, és a dir, dependències lineals d' I_p vs T_{pre} per a T_{pre} petits i limitació en els valors d' I_p a temps grans, han estat descrits en la bibliografia (170,193). En la majoria dels casos s'ha observat una dependència lineal fins a $T_{pre} = 7$ min, encara que en certs casos s'ha verificat fins a temps superiors (Fig IV-8).

En la Taula IV-1 vénen donades algunes de les equacions trobades experimentalment.

En base a aquest estudi s'han seleccionat valors de T_{pre} de 3 - 5 min com els més adients per a obtenir un senyal voltamètric apreciable en un interval de temps raonable.

2.3 Velocitat de l'escombratge del potencial (v)

S'ha estudiat la influència de la velocitat de l'escombratge del potencial en el procés de redissolució dins de l'interval 2 mV s^{-1} - 20 mV s^{-1} , a dos valors diferents del diàmetre de l'elèctrode: $D = 0.53 \text{ mm}$ i $D = 0.84 \text{ mm}$.

En augmentar la velocitat de l'escombratge els pics es deformen progressivament.

Els valors d' E_p es mantenen pràcticament constants amb v , encara que amb fluctuacions, de forma similar a com ha estat descrit per Florence (185). En canvi, els valors de $W_{1/2}$ augmenten en créixer v , encara que de forma no regular.

En tots els casos estudiats s'ha observat que la dependència d' I_p d'ambdós pics vs $v^{1/2}$ és lineal, com mostren la Fig IV-9 i la Taula IV-2. Aquesta relació lineal indica, segons Perchard i col. (170) que el procés electroquímic està controlat per la difusió del mta cap a l'elèctrode.

2.4 Grandària de l'elèctrode

S'ha estudiat la influència de la grandària de l'elèctrode a dos valors de v (6 i 15 mV s^{-1}) i als quatre valors del diàmetre de la gota de Hg especificats pel fabricant de l'elèctrode.

Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ no vénen influïts per la grandària

de l'elèctrode, mentre que els d' I_p augmenten linealment amb l'àrea de la gota de Hg, com mostren la Fig IV-10 i la Taula IV-3, on vénen donades les equacions de les rectes I_p vs A . Aquesta relació indica, segons Perchard i col. (170), que el producte que es forma degut a l'apropament del mta a l'elèctrode queda dipositat en la superfície d'aquest i no es difon cap al seu interior.

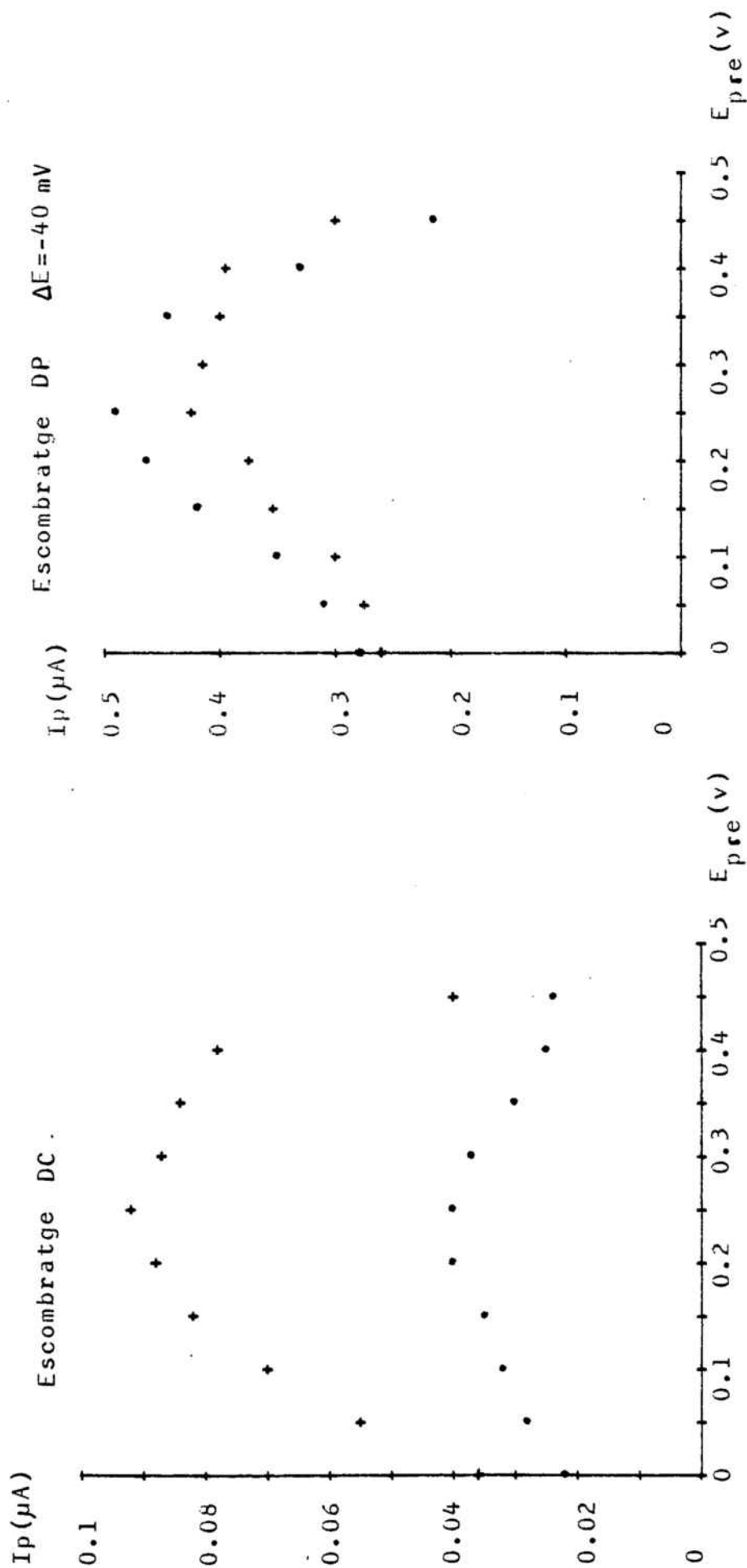


FIG. IV-6 : INFLUÈNCIA DEL POTENCIAL DE PRE-ELECTRÒLISI SOBRE I_p .

1^{er} pic (•); 2^{on} pic (+); $T_{pre} = 5$ min $T_r = 1$ min $D = 0.84$ mm $V = 6$ mV s^{-1}

mta $4.3610 \cdot 10^{-5}$ M pH=5

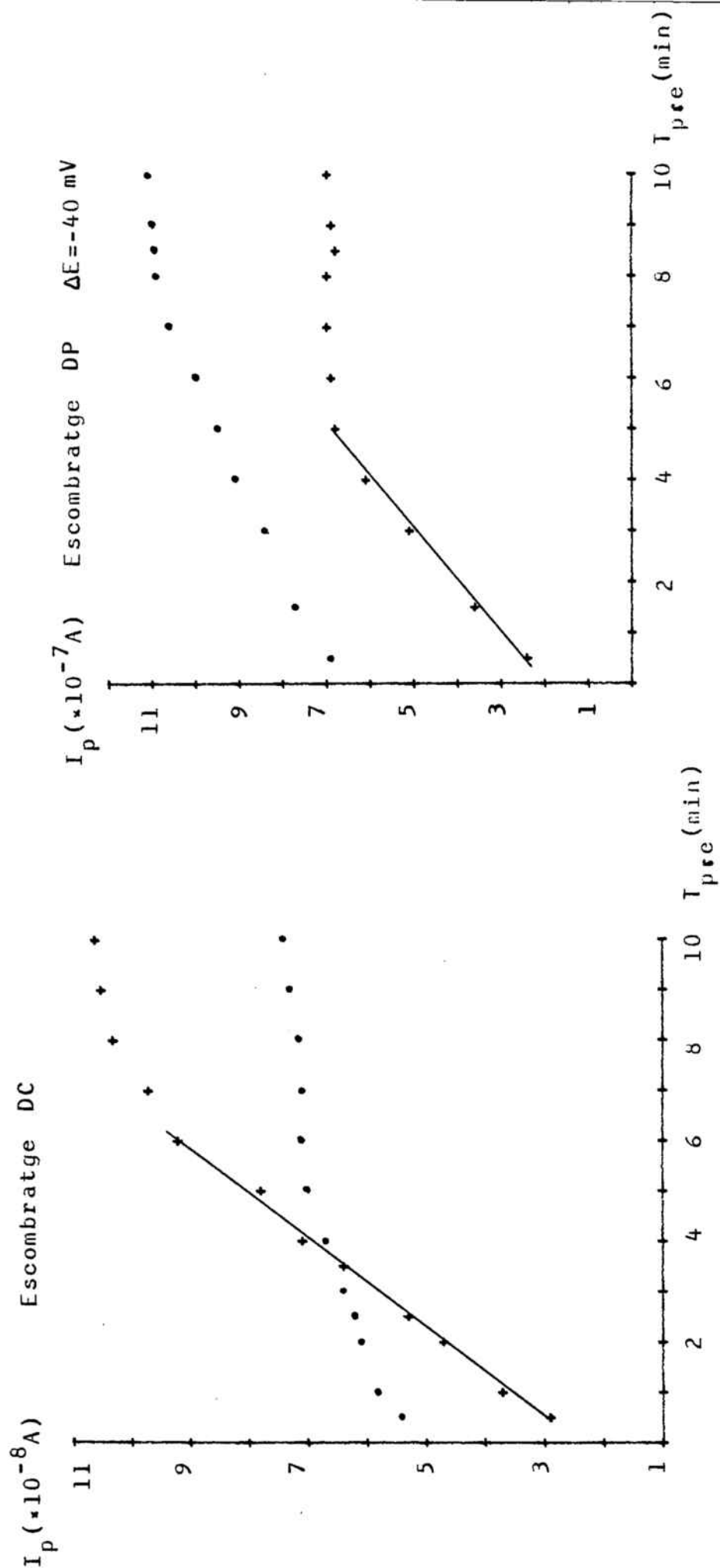


FIG. IV-7 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE PRE-ELECTRÒLISI SOBRE I_p .

mta $4.6539 \times 10^{-4} M$ pH=5.2 $E_{pre}=0.25 v$ $D=0.84 mm^2$ $T_r=1 min$ $V=6 mV s^{-1}$

1er Pic (•); 2on Pic (+)

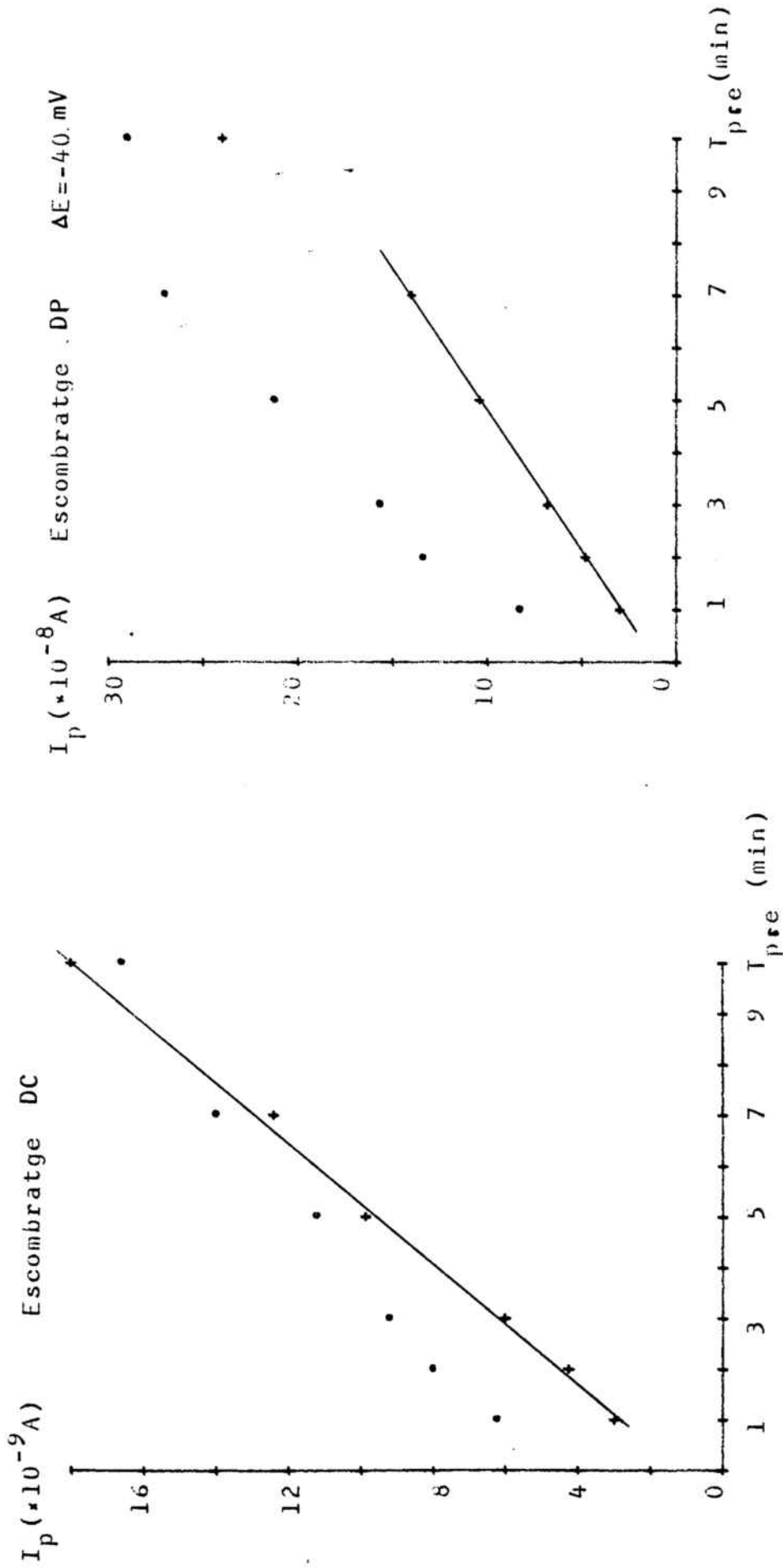


FIG. IV-8 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE PRE-ELECTRÒLISI SOBRE I_p .

1^{er} Pic (•); 2^{on} Pic (+) mta $6.8946 \times 10^{-5} M$ pH=4.85

TAULA IV-1: INFLUÈNCIA DE T_{pre} SOBRE ELS VALORS D'IP. EQUACIONS DE LES RECTES.

$E_{pre} = 0.25$ v $v = 6$ mV s⁻¹ $D = 0.84$ mm $T_r = 1$ min.

TÈCNICA	EQUACIÓ	r^2
	mta $6.8946 \cdot 10^{-5}$ M pH=4.85	
DCCSV	$IP_1 = 5.67 \cdot 10^{-9} + 1.13 \cdot 10^{-9} T_{pre}$	0.9896
	$IP_2 = 1.23 \cdot 10^{-9} + 1.64 \cdot 10^{-9} T_{pre}$	0.9968
DPCSV	$IP_1 = 6.54 \cdot 10^{-8} + 2.97 \cdot 10^{-8} T_{pre}$	0.9900
	$IP_2 = 1.15 \cdot 10^{-8} + 1.85 \cdot 10^{-8} T_{pre}$	0.9999
	mta $4.6539 \cdot 10^{-4}$ M pH=5.20	
DCCSV	$IP_1 = 4.33 \cdot 10^{-8} + 3.30 \cdot 10^{-9} T_{pre}$	0.9834
	$IP_2 = 1.53 \cdot 10^{-8} + 1.12 \cdot 10^{-8} T_{pre}$	0.9910
DPCSV	$IP_1 = 6.69 \cdot 10^{-7} + 5.64 \cdot 10^{-8} T_{pre}$	0.9937
	$IP_2 = 2.09 \cdot 10^{-7} + 9.71 \cdot 10^{-8} T_{pre}$	0.9957

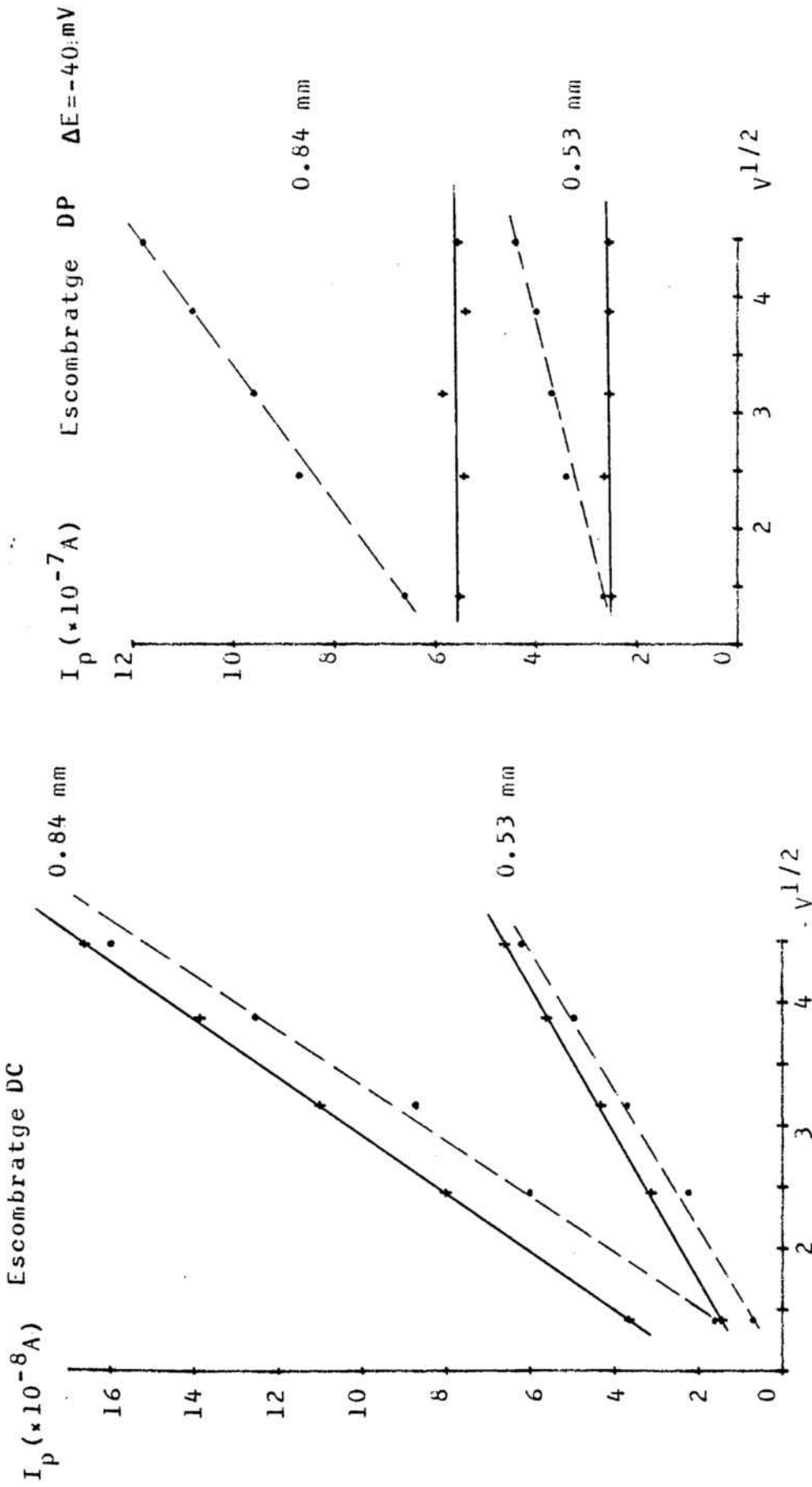


FIG. IV-9 : INFLUÈNCIA DE LA VELOCITAT DE L'ESCOBRATGE SOBRE I_p .

mta $4.6559 \cdot 10^{-4} M$ $pH=5.2$ $E_{pre}=0.25 V$ $T_{pre}=3 min$ $T_R=1 min$ $D=0.84$ i $0.53 mm$

1^{er} pic (•); 2^{on} pic (+)

TAULA IV-2: INFLUÈNCIA DE LA VELOCITAT DE L'ESCOMBRATGE DEL POTENCIAL SOBRE I_p .

mta $4.6559 \cdot 10^{-4}$ M pH=5.2

TÈCNICA	D (mm)	EQUACIÓ	r^2
DCCSV	0.53	$I_{p1} = -2.03 \cdot 10^{-8} + 1.82 \cdot 10^{-8} v^{1/2}$	0.9977
		$I_{p2} = -9.86 \cdot 10^{-9} + 1.69 \cdot 10^{-8} v^{1/2}$	0.9997
	0.84	$I_{p1} = -5.34 \cdot 10^{-8} + 4.65 \cdot 10^{-8} v^{1/2}$	0.9964
		$I_{p2} = -2.31 \cdot 10^{-8} + 4.20 \cdot 10^{-8} v^{1/2}$	0.9998
DPCSV	0.53	$I_{p1} = 1.94 \cdot 10^{-7} + 5.47 \cdot 10^{-8} v^{1/2}$	0.9935
	0.84	$I_{p1} = 4.37 \cdot 10^{-7} + 1.66 \cdot 10^{-7} v^{1/2}$	0.9975

TAULA IV-3: INFLUÈNCIA DE L'ÀREA DE L'ELÈCTRODE SOBRE I_p .

mta $6.8946 \cdot 10^{-4}$ M pH=4.85

TÈCNICA	v (mV s^{-1})	EQUACIÓ	r^2
DCCSV	6	$I_{p1} = 1.07 \cdot 10^{-9} + 4.55 \cdot 10^{-9}$ A	0.9992
		$I_{p2} = 1.65 \cdot 10^{-9} + 3.76 \cdot 10^{-9}$ A	0.9994
	15	$I_{p1} = 1.88 \cdot 10^{-9} + 1.04 \cdot 10^{-8}$ A	0.9995
		$I_{p2} = 4.94 \cdot 10^{-10} + 8.95 \cdot 10^{-9}$ A	0.9985
DPCSV	6	$I_{p1} = 1.00 \cdot 10^{-9} + 8.40 \cdot 10^{-8}$ A	0.9980
		$I_{p2} = -3.51 \cdot 10^{-9} + 6.91 \cdot 10^{-8}$ A	0.9991
	15	$I_{p1} = 1.19 \cdot 10^{-8} + 7.83 \cdot 10^{-8}$ A	0.9992
		$I_{p2} = 1.83 \cdot 10^{-8} + 4.77 \cdot 10^{-8}$ A	0.9997

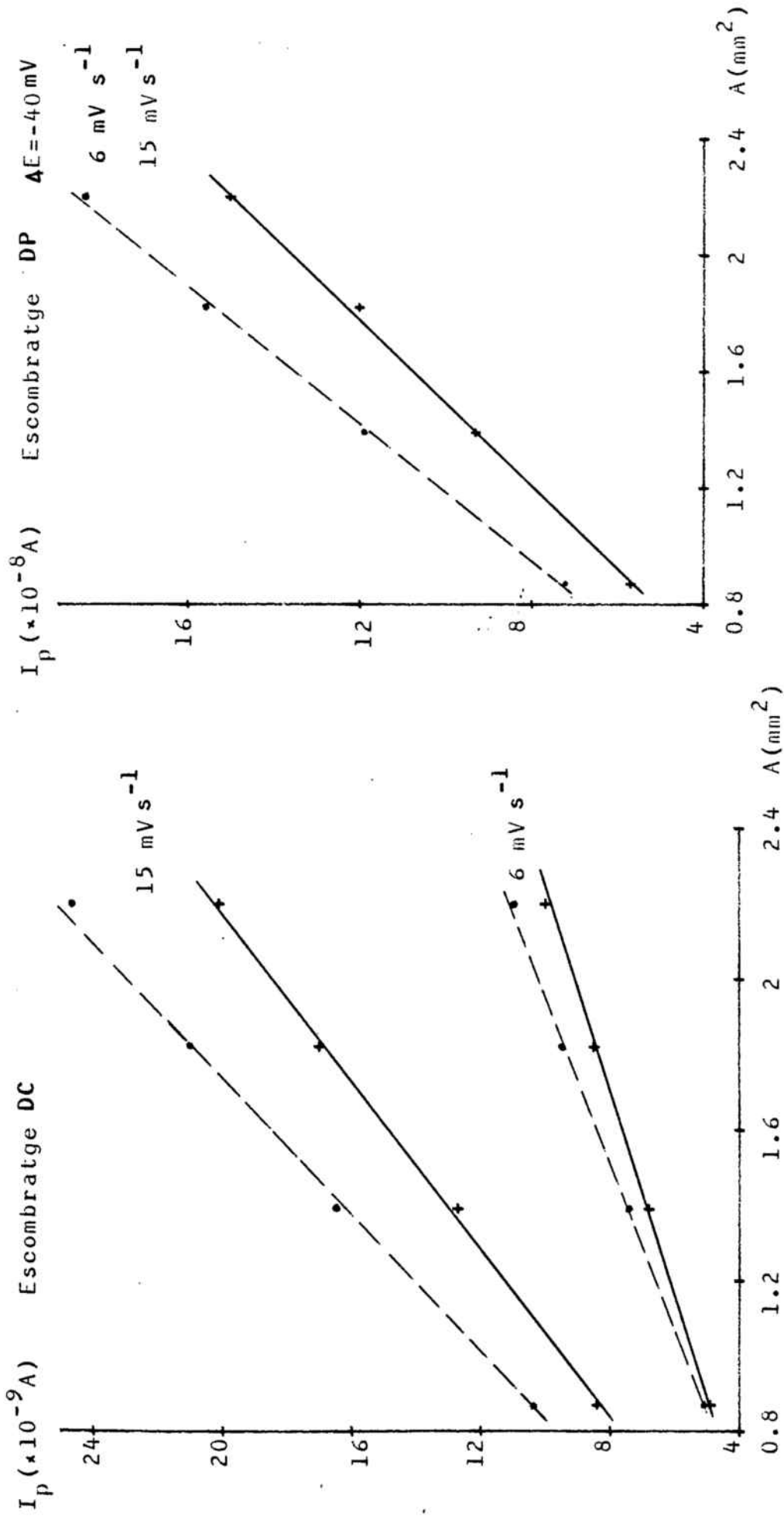


FIG. IV-10 : INFLUÈNCIA DE L'ÀREA DE L'ELECTRODE SOBRE I_p .

mta $6.8946 \times 10^{-4} \text{ M}$ pH=4.85 $E_{pre}=0.25 \text{ v}$ $T_{pre}=5 \text{ min}$ $T_r=1 \text{ min}$

1er Pic (•); 2on Pic (+)

2.5 Nombre d'escombratges del potencial

S'ha estudiat la influència del nombre d'escombratges del potencial en el procés de redissolució catòdica, realitzats successivament després d'un sol procés d'acumulació electro-lítica en l'elèctrode de Hg.

En augmentar el nombre d'escombratges del potencial els valors d' E_p es fan menys catòdics, i els de $W_{1/2}$ més petits.

S'observa, també, una progressiva deformació en els pics, que és especialment important a partir del quart escombratge.

Com es pot veure en la Fig IV-11, els valors d' I_p disminueixen notablement amb el nombre d'escombratges. Així, quan l'escombratge és del tipus DC, en el segon procés de redissolució hi ha una disminució d' I_p d'un 66.4% (primer pic) i d'un 95.8% (segon pic) respecte al valor d' I_p mesurat en el primer procés de redissolució. Si l'escombratge del potencial és del tipus DP les disminucions observades són del 65.4% i del 87.1% respectivament.

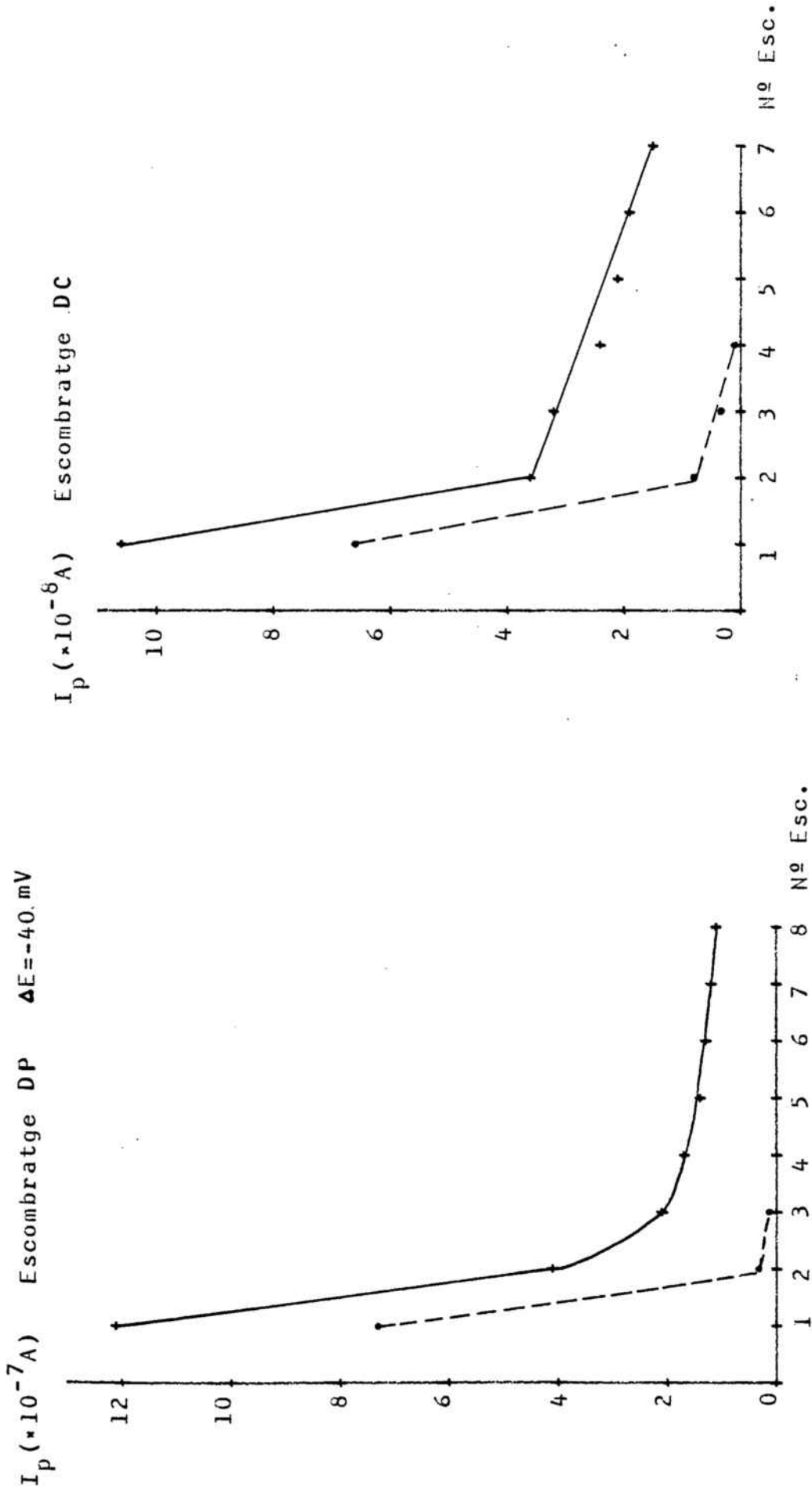


FIG. IV-11 : INFLUÈNCIA DEL NOMBRE D'ESCOBRATGES SOBRE I_p .
 mta $9.3078 \cdot 10^{-5} M$ pH=4.2 1^{er} pic (♦); 2^{on} pic (•)

3. Aplicació analítica a la determinació de l'àcid S-metiltio- acètic

3.1 Procediment analític

a) Instrumentació i reactius. Manipulació del material emprat. La instrumentació i els reactius emprats han estat descrits en la part experimental (Apartat IV.2).

Com que el procediment analític que es descriu a continuació es pot aplicar al nivell submicromolar cal que les substàncies utilitzades per a la preparació de totes les solucions, en particular el KNO_3 electròlit suport i l'aigua emprada com a dissolvent, siguin de la màxima puresa.

L'aigua utilitzada per a la preparació de totes les solucions ha estat, en primer lloc, desmineralitzada i a continuació destil·lada dues vegades sobre permanganat de potassi.

S'ha estudiat la qualitat de l'aigua així obtinguda mitjançant la seva anàlisi segons el mètode proposat per a la determinació de mta i tba (vegeu més endavant), i s'ha comprovat que la seva puresa és satisfactòria per a l'estudi a realitzar.

De la mateixa manera s'ha determinat la puresa del KNO_3 obtingut per birecristal·lització, sense cap tractament posterior, així com la del KNO_3 obtingut després d'un tractament de purificació mitjançant una electròlisi sobre càtode de mercuri, (de forma similar a la descrita per Florence (185) per a l'estudi dels mercaptans).

Cal assenyalar que no s'ha observat una millora considerable del KNO_3 purificat per preelectròlisi respecte al KNO_3 només birecristal·litzat, el qual dóna uns voltamogrames

que mostren que és exempt d'impureses a un nivell que pugui interferir a la determinació de mta i de tba, ja que aquestes condicions fan pràcticament negligible la presència de traces metàl·liques en el KNO_3 .

Per a la preparació i manipulació de totes les solucions s'ha emprat el material volumètric de precisió adient (classe A), així com altre material de vidre d'ús freqüent, tot ell netejat de la forma que recomana Wänninen (196) per a l'anàlisi de traces. És a dir, netejat durant 24 hores amb $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (1:1), esbandit amb aigua desionitzada, rentat tres vegades amb aigua bidestil·lada i finalment tornat a rentar amb aigua bidestil·lada just moments abans de la seva utilització.

b) Solucions patrons

Totes les solucions patrons han estat preparades a partir del mta sintetitzat en el nostre laboratori, les característiques del qual reactiu han estat descrites en el Capítol I. Aquest compost ha estat emprat com a substància patró, com si es tractés d'un patró primari usual.

En primer lloc es prepara, per dissolució en aigua d'una quantitat de mta pesada en la balança analítica de precisió a ± 0.01 mg, una solució patró de mta de concentració de l'ordre de 10^{-3} M.

A partir d'aquesta solució patró de mta es preparen totes les solucions de mta de concentracions inferiors per dilucions successives, amb un factor de dilució sempre inferior a 1:20. En tots els casos s'ha tingut molta cura en homogenitzar perfectament cada solució abans de realitzar la seva dilució,

especialment, si cap, en les solucions de concentració inferior a 10^{-5} M.

Totes les solucions, tant la patró com, especialment, les diluïdes han estat preparades just abans de llur utilització.

c) Procediment

A un volum mesurat de la solució a estudi que conté mta se li addicionen les gotes de KOH dil. i/o HNO_3 dil. necessàries per a conseguir una solució de pH comprés dins de l'interval 3 - 5, i s'arrasa fins a un volum exacte amb KNO_3 0.1 M o 0.01 M, de forma que la força iònica final sigui propera a un d'aquests dos valors. Com a solucions de fons (electròlit suport) s'ha emprat KNO_3 0.1 M o 0.01 M en els casos de concentracions de mta superiors o inferiors, respectivament, a 10^{-5} M.

Es col·loca en la cel·la polarogràfica, termostatada a $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, una alíquota de 25 ml de la solució preparada de mta, i es desoxigena mitjançant el pas d'un corrent de nitrogen purificat, al menys durant 15 min. A continuació es desvia la direcció del flux de nitrogen, el qual es manté per damunt de la superfície de la solució.

Seguidament, amb la solució en agitació contínua, es forma una gota de mercuri del HMDE d'un diàmetre de 0.84 mm (corresponent a l'avenç de 4 divisions del micròmetre).

Es fa caure aquesta gota i se'n forma una altra d'idèntica.

A continuació se selecciona un potencial de preelectròlisi de 0.25 v vs Ag/AgCl, el qual és aplicat a la gota de mercuri durant 5 min, passats els quals s'atura l'agitació i, alhora, es deixa d'aplicar el potencial elèctric indicat.

Durant 1 min es deixa tot el sistema en repòs, temps que s'aprofita per a escollir el tipus d'escombratge del potencial (DC o DP) i la sensibilitat d'enregistrament. A continuació es registra el voltamograma corresponent al procés de redissolució. Es mesura el valor de la intensitat de corrent corresponent al pic que apareix a potencials més catòdics (segon pic, en la terminologia emprada fins aquí).

A continuació s'addiciona 1 ml de la solució patró (de concentració superior en un ordre de magnitud a la concentració suposada de la solució problema).

Es torna a desoxigenar la solució i es repeteix tot el procés de forma idèntica a com s'ha descrit. Es mesura el nou valor de la intensitat de corrent corresponent al segon pic, i a partir dels dos valors de la intensitat del corrent, dels dos volums de la solució (l'inicial i l'afegit) i de la concentració de solució patró afegida es calcula, de la forma habitual, la concentració de mta en la alíquota estudiada.

3.2 Aplicació del mètode de l'addició estàndard. Límits de detecció

En fer l'estudi de la influència de la concentració de mta s'ha observat que el pic que apareix a potencials més anòdics (primer pic) no és vàlid per a la quantificació. Sí que ho és, en canvi, el segon pic, especialment en l'interval $4 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 10^{-4} \text{ M}$, on les rectes de calibratge I_{p2} vs [mta] són molt satisfactòries. A concentracions inferiors, però, com és el cas de l'interval $4 \cdot 10^{-8} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, l'aplicació de les rectes de calibratge per a la determinació del mta

no ha donat resultats prou bons. Es per això que s'ha estudiat l'aplicació del mètode de l'addició estàndard a la determinació de mta a concentracions inferiors a $4 \cdot 10^{-6}$ M, seguint el procediment analític descrit en l'apartat anterior. Ha resultat que aquesta determinació és possible a concentracions superiors i iguals a $1 \cdot 10^{-6}$ M (amb escombratge DC) i a $8 \cdot 10^{-8}$ M (amb escombratge DP), nivells als quals la precisió de la mesura és del 10% i del 8%, respectivament. És possible detectar la presència de mta en solucions aquoses des de concentracions de $1 \cdot 10^{-8}$ M (DC) i $6 \cdot 10^{-9}$ M (DP), però no es pot quantificar amb precisió acceptable. S'ha estudiat també l'aplicació del mètode de l'addició estàndard mitjançant el procediment de la doble determinació (pràctica molt freqüent en voltametria de redissolució anòdica). S'ha comprovat que a nivells de concentració de mta petits ($< 4 \cdot 10^{-6}$ M) aquest procediment no dóna resultats satisfactoris. Hom creu que la causa d'això està en el fet que en el primer procés de redissolució l'eliminació de les espècies dipositades en l'elèctrode, encara que molt gran, no és total, i la petita quantitat no eliminada pot provocar resultats falsejats en el segon procés d'acumulació-redissolució, especialment en el cas de concentracions de mta petites.

3.3 Interferències

S'ha completat l'estudi de la determinació quantitativa del mta amb la investigació de les possibles interferències de substàncies d'interès biològic i d'estructura semblant.

Per a aquest estudi s'han escollit dos aminoàcids, un sense sofre (l'àcid aminoacètic) i l'altre sulfurat (L-cisteïna); dos mercaptans, un amb una sola funció mercapto (2-mercapto-etanol) i l'altre amb dues (2,3-dimercaptopropanol); un tioèter amb funcions alcohol (2,2'-tiobisetanol) i un altre amb funcions amida (2,2'-tiobisacetamida).

L'estudi de les interferències d'aquests compostos orgànics ha estat realitzat, en tots els casos, mitjançant les dues tècniques: DCCSV i DPCSV.

La Taula IV-4 mostra la relació mínima (mta: substància estranya) per damunt de la qual aquesta substància no interfereix en la determinació del mta.

Com era d'esperar lògicament, la funció que provoca una major interferència és la funció mercapto; la interferència del 2,3-dimercaptopropanol és especialment forta. La funció tioèter, en canvi, tant si està associada al grup -OH com si ho està al $-\text{CONH}_2$ no provoca interferència fins a trobar-se a concentracions elevades.

TAULA IV-4: INTERFERÈNCIA DE DIVERSES SUBSTÀNCIES ORGÀNIQUES EN LA DETERMINACIÓ DEL mta.

mta 1.6580 10^{-4} M pH=5 $E_{pre} = 0.250$ v $T_{pre} = 3$ min. D= 0.84 mm $T_r = 1$ min.

SUBSTÀNCIA INTERFERENT (R)	CONCENTRACIÓ	RELACIÓ (mta:R) INTERF.	NOTES
2,3-dimercaptopropanol	$1.4027 \cdot 10^{-6}$ M	118 : 1	S'observa un gran canvi en la morfologia dels voltamogrames.
2-mercaptoetanol	$2.4242 \cdot 10^{-5}$	7 : 1	
L-cisteïna	$1.5883 \cdot 10^{-4}$	1 : 1	Només hi ha canvis en les Ip.
Àcid aminoacètic	$6.9437 \cdot 10^{-3}$	0.025 : 1	Canvis en Ip i Ep!
2,2'-tiobisetalol	$7.6765 \cdot 10^{-3}$	0.022 : 1	Canvis molt petits en els voltamogrames.
2,2'-tiobisacetamida	$8.1159 \cdot 10^{-3}$	0.020 : 1	

IV.4. ESTUDI DE L'ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC

1. Estudi de les variables comunes

1.1 Influència del pH

S'ha estudiat la influència del pH dins de l'interval 1.8 - 9.7, mitjançant dos tipus d'escombratge del potencial: DC i DP.

S'observa la presència de dos pics de redissolució, dels quals el més anòdic (primer pic) només existeix fins a pH 5.5 aproximadament, mentre que el més catòdic (segon pic) existeix en tot l'interval de pH estudiat.

Els valors d' E_{p_1} esdevenen més catòdics en augmentar el pH, i varien linealment amb aquest, tal com mostra la Fig IV-12, amb valors del pendent de l'ordre de 67.0 mV/pH (DC) i 58.6 mV/pH (DP). En canvi, la dependència d' E_{p_2} vs pH presenta dues zones de comportament clarament definides, com mostra la Fig IV-12;

a) A $pH < 7.2$, on la relació E_{p_2} vs pH és lineal amb valors del pendent de 66 mV/pH i 65 mV/pH quan els escombratges són DC i DP, respectivament.

b) A $pH > 7.2$, on E_{p_2} és aproximadament constant (en realitat) la relació E_{p_2} vs pH és lineal, amb valors petits del pendent, de 14 mV/pH (DC) i 10 mV/pH (DP).

Els valors d' I_{p_1} augmenten en créixer el pH fins a pH 3.6, i disminueixen a $pH > 3.6$, com mostra la Taula IV-5.

Els valors d' I_{p_2} augmenten fins a pH 3.6, i es mantenen més o menys constants, però amb moltes fluctuacions, a $pH > 3.6$, com mostra la Taula IV-6.

No s'observa cap dependència dels valors de $W_{1/2}$, d'ambdós pics, respecte al pH (Taules IV-5 i IV-6).

1.2 Influència de la concentració. Rectes de calibratge

S'ha estudiat la influència de la concentració de tba dins de l'interval $1 \cdot 10^{-9} \text{ M} - 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, mitjançant les tècniques DC-CSV i DP-CSV.

S'ha observat que apareixen dos pics només a concentracions superiors a $3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, mentre que a concentracions inferiors només s'observa el segon pic (més catòdic).

No s'han obtingut resultats reproduïbles a concentracions inferiors a $3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, com a conseqüència de l'existència d'un gran soroll de fons.

Els valors d' E_{p_1} esdevenen més catòdics en augmentar el logaritme de la concentració de tba, amb dependència lineal, al menys en l'interval $3 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, amb valors del pendent de l'ordre de 36 mV (DP) i 33 mV (DC). Els valors d' E_{p_2} presenten una dependència similar, encara que a les concentracions més elevades ($[tba] > 4 \cdot 10^{-5}$) s'observa un aplanament en les representacions d' E_{p_2} vs $\log [tba]$.

Els valors d' I_{p_1} augmenten linealment en créixer la concentració de tba en l'interval $4 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. A concentracions superiors a $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ s'obtenen valors d' I_{p_1} diferents als corresponents a la linealitat, tal com mostren les Fig IV-13 i IV-14 per als escombratges DC i DP, respectivament.

En canvi, la dependència I_{p_2} vs $[tba]$ és lineal en un interval de concentracions molt més ampli, com també mostren les

mateixes figures, interval que va, si més no, des de $4 \cdot 10^{-6}$ M fins a $1.5 \cdot 10^{-4}$ M. En l'interval $4 \cdot 10^{-8}$ M - $4 \cdot 10^{-6}$ M les dependències d' I_{p_2} vs $[tba]$ són també lineals, però amb coeficients de correlació pitjors i amb valors del pendent no totalment concordants amb els de l'interval superior (Fig IV-14b).

No s'ha observat cap influència de la concentració de tba sobre els valors de $W_{1/2}$, al menys fins a concentracions de $1 \cdot 10^{-4}$ M.

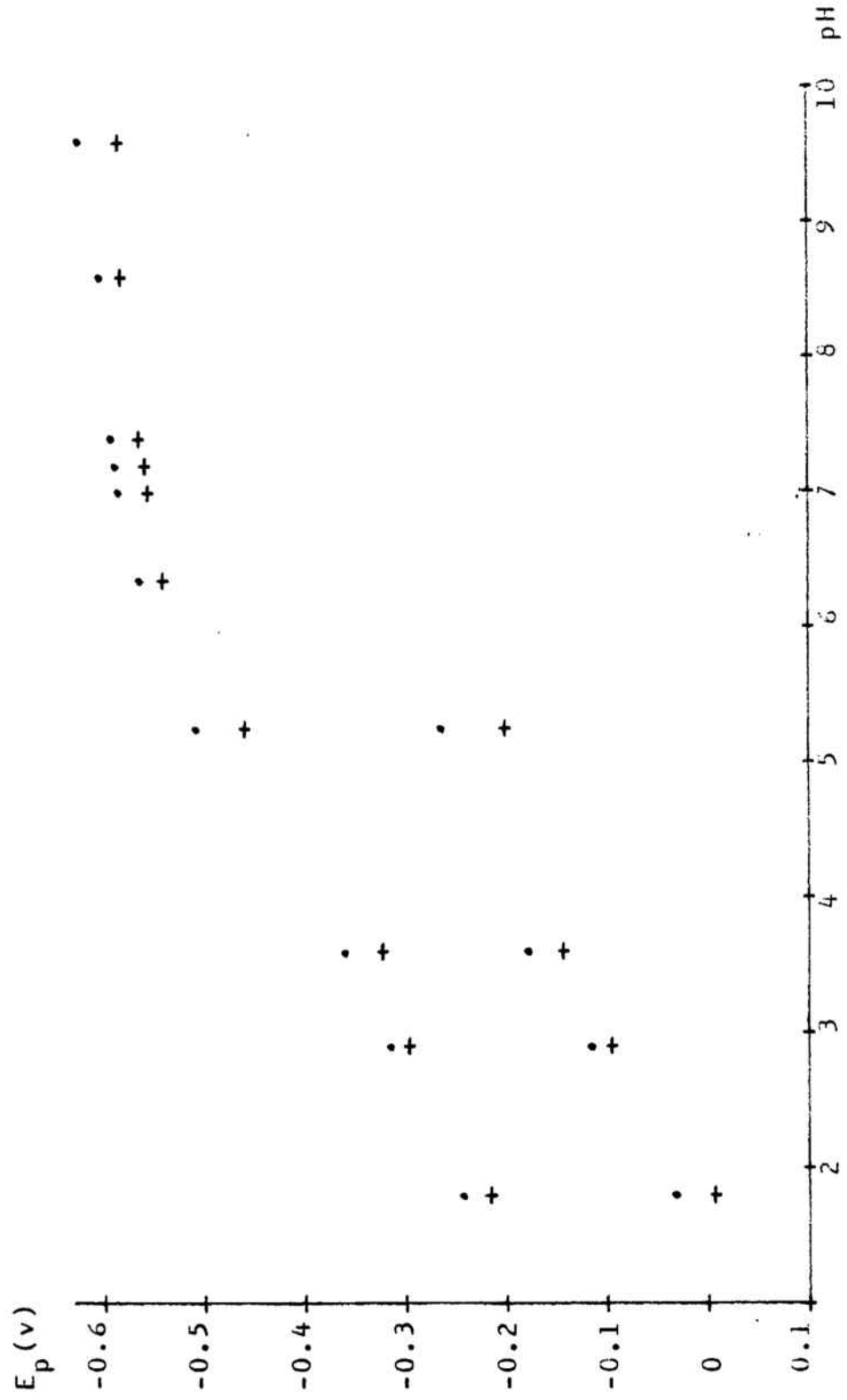


FIG. IV-12 : INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE E_p .

Escombratges: DC (•) i DP (+) tba $4.0515 \cdot 10^{-5} M$ $T_{pre} = 3 \text{ min.}$

$E_{pre} = 0.25 \text{ v}$ $v = 6 \text{ mV s}^{-1}$ $D = 0.84 \text{ mm}$ $DP: \Delta E = 40 \text{ mV}$

TAULA IV-5: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE EL PIC MÉS ANÒDIC (PRIMER PIC).

tba $4.0515 \cdot 10^{-5}$ M $T_{pre} = 3$ min. $T_r = 1$ min. $E_{pre} = 0.25$ v $D = 0.84$ mm DP: $\Delta E = -40$ mV

pH	DCCSV				DPCSV			
	Ep(v)	Ip(A)	$W_{1/2}$ (mV)	$W_{1/2}$ (mV)	Ep(v)	Ip(A)	$W_{1/2}$ (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
1.80	-0.032	$1.02 \cdot 10^{-8}$	120	120	0.007	$6.5 \cdot 10^{-8}$	75	75
2.90	-0.116	$2.52 \cdot 10^{-8}$	100	100	-0.095	$3.1 \cdot 10^{-7}$	76	76
3.60	-0.179	$2.85 \cdot 10^{-8}$	98	98	-0.143	$3.2 \cdot 10^{-7}$	76	76
5.25	-0.263	$1.44 \cdot 10^{-8}$	108	108	-0.200	$1.6 \cdot 10^{-7}$	102	102

DCCSV: $EP_1 = 0.079 - 6.70 \cdot 10^{-2}$ pH $r^2 = 0.9917$

DPCSV: $EP_1 = 0.090 - 5.86 \cdot 10^{-2}$ pH $r^2 = 0.9663$

TAULA IV-6: INFLUÈNCIA DEL pH SOBRE EL PIC MÉS CATÒDIC (SEGON PIC).

Mateixes condicions que en la Taula IV-5.

pH	DCCSV				DPCSV				
	Ep (v)	Ip (A)	$W_{1/2}$ (mV)	Ep (v)	Ip (A)	$W_{1/2}$ (mV)	Ep (v)	Ip (A)	$W_{1/2}$ (mV)
1.80	-0.242	$3.42 \cdot 10^{-8}$	33	-0.215	$6.78 \cdot 10^{-7}$	30			
2.90	-0.314	4.55	30	-0.296		30		8.82	
3.60	-0.359	4.90	30	-0.322		40		9.12	
5.25	-0.506	2.55	33	-0.458		49		1.75	
6.35	-0.563	2.40	33	-0.539		50		2.72	
7.00	-0.584	3.36	36	-0.554		52		3.84	
7.20	-0.587	3.90	36	-0.557		52		5.20	
7.40	-0.591	3.00	36	-0.563		51		4.20	
8.60	-0.602	2.58	33	-0.581		48		3.56	
9.60	-0.623	1.90	33	-0.584		48		4.28	

A	pH ≤ 7.20:	DCCSV	$Ep_2 = -0.126 - 6.66 \cdot 10^{-2}$ pH	$r^2 = 0.9933$
		DPCSV	$Ep_2 = -0.099 - 6.58 \cdot 10^{-2}$ pH	$r^2 = 0.9950$

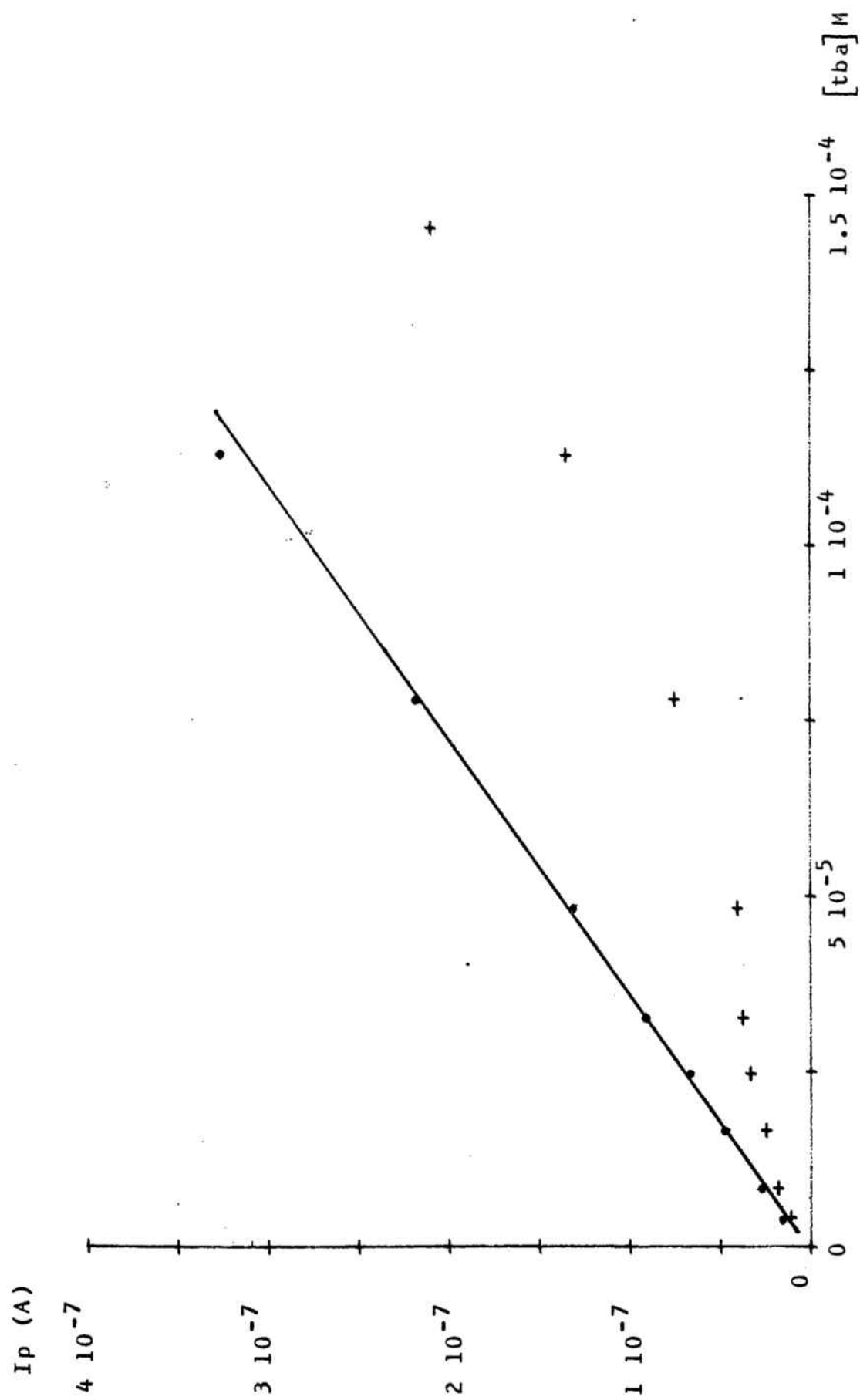


FIG IV-13: RECETES DE CALIBRATGE MITJANÇANT DCCSV.

1^{er} Pic: (+) 2^{on} Pic: (•)

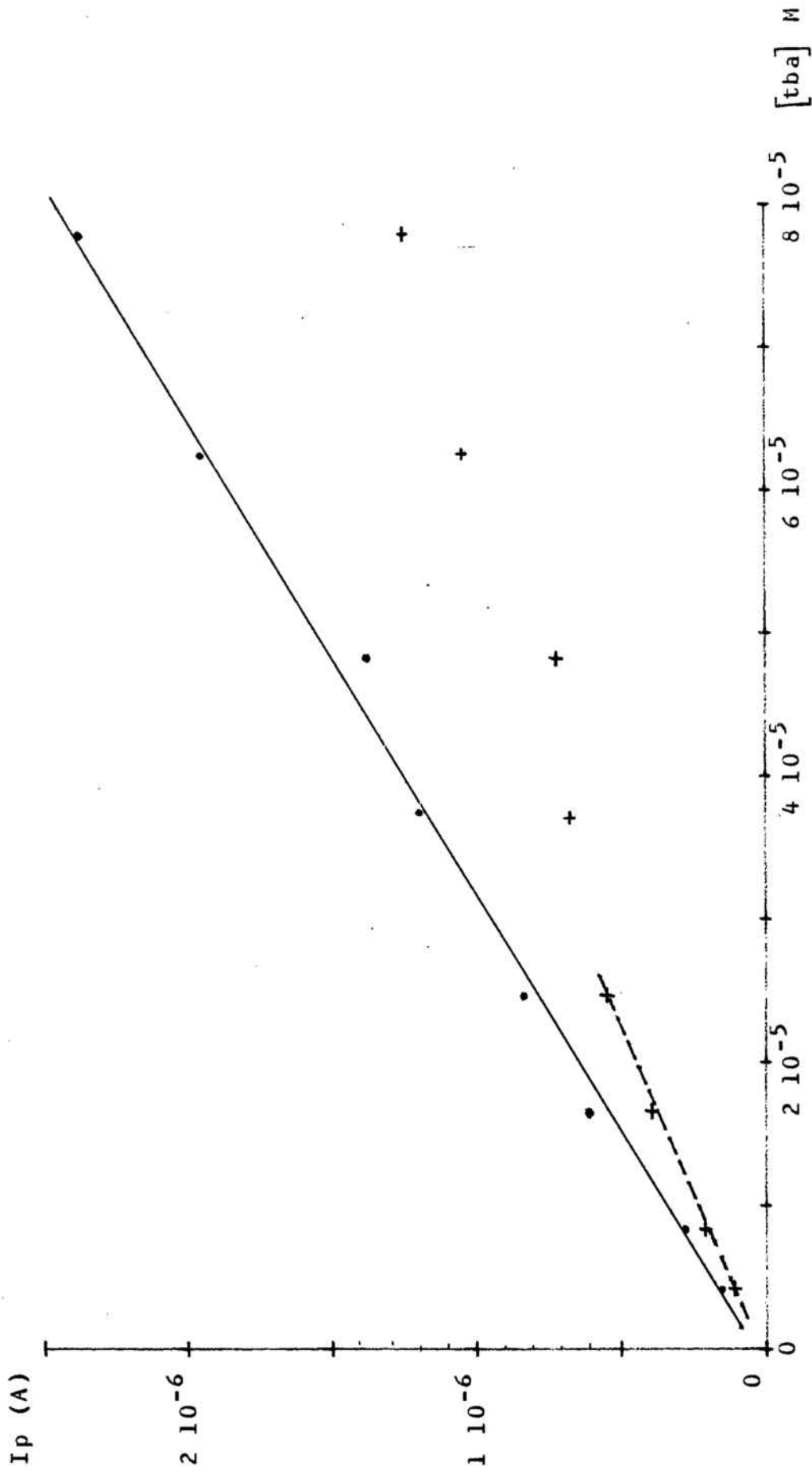


FIG IV-14: RECTES DE CALIBRATGE MITJANÇANT DPQSV.

1^{er} Pic: (+) 2^{on} Pic: (•) DP: $\Delta E = -40$ mV

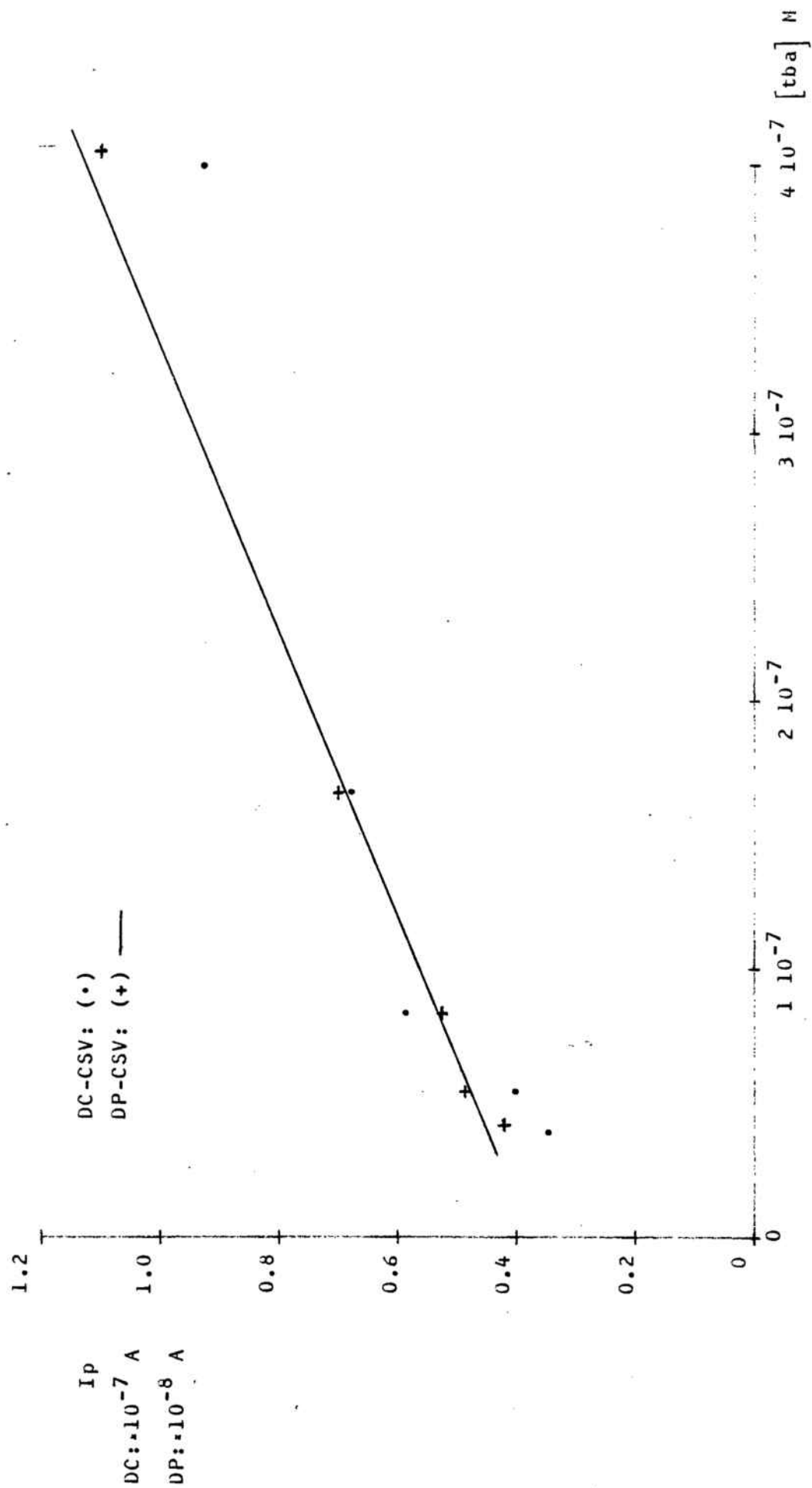


FIG IV-14 bis: RECTES DE CALIBRATGE DEL tba A CONCENTRACIONES PEQUENES.
 (Les condicions instrumentals són les mateixes de les Fig IV-13 i IV-14.)

2. Influència dels paràmetres instrumentals

2.1 Potencial de preelectròlisi (E_{pre})

S'ha estudiat la influència del potencial de preelectròlisi dins de l'interval que va des de -0.3 v fins a -0.3 v.

Els valors d' E_p no varien apreciablement amb E_{pre} en l'interval que va des de -0.05 v fins a 0.25 V, mentre que a potencials més negatius o més positius, respectivament, sí que s'observen canvis en els valors d' E_p (Taula IV-7). En canvi, els valors de $W_{1/2}$ no són tan afectats per la variació d' E_{pre} (Taula IV-7). Els valors d' I_p d'ambdós pics varien amb E_{pre} de la forma que mostra la Fig IV-15, que és similar a l'observada en l'estudi del mta.

2.2 Temps de preelectròlisi (T_{pre})

S'ha estudiat la influència del temps de preelectròlisi dins de l'interval 0.5 min - 12 min.

Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ d'ambdós pics són independents de T_{pre} . La dependència dels valors d' I_p en funció de T_{pre} és diferent segons de quin pic es tracti, tal com mostra la Fig IV-16.

Els valors d' I_{p1} es mantenen aproximadament constants amb T_{pre} , mentre que la relació I_{p2} vs T_{pre} és lineal fins a valors de T_{pre} de 7 min. A T_{pre} superiors s'obtenen valors d' I_{p2} inferiors als corresponents a la linealitat, per la qual cosa tots els estudis efectuats posteriorment han estat realitzats amb T_{pre} compresos en l'interval 3 min - 7 min.

TAULA IV-7: INFLUÈNCIA DEL POTENCIAL DE PREELECTRÒLISI SOBRE ELS VALORS D'EP I DE $W_{1/2}$.

tba 4.0515 10^{-5} M pH=6.2 $T_{pre} = 3$ min. D= 0.84 mm DP: $\Delta E = -40$ mV

E_{pre} (v)	DCCSV					DPCSV				
	EP_1 (v)	$(W_{1/2})_1$ (mV)	EP_2 (v)	$(W_{1/2})_2$ (mV)	EP_1 (v)	$(W_{1/2})_1$ (mV)	EP_2 (v)	$(W_{1/2})_2$ (mV)		
-0.300	-0.390	86	-0.603	63	-0.366	84	-0.606	94		
-0.200	-0.381	84	-0.600	63	-0.365	90	-0.608	96		
-0.100	-0.360	80	-0.580	60	-0.361	84	-0.610	94		
-0.050	-0.267	90	-0.501	72	-0.192	90	-0.456	93		
0	-0.265	90	-0.508	70	-0.199	93	-0.450	90		
0.050	-0.269	90	-0.527	78	-0.197	90	-0.452	90		
0.100	-0.270	93	-0.509	84	-0.203	96	-0.448	90		
0.125	-0.272	93	-0.507	78	-0.205	96	-0.450	90		
0.150	-0.253	96	-0.506	76	-0.202	90	-0.445	82		
0.200	-0.263	98	-0.497	70	-0.209	90	-0.437	84		
0.250	-0.270	90	-0.490	70	-0.215	94	-0.441	90		
0.300	-0.289	96	-0.550	96	-0.253	96	-0.551	90		

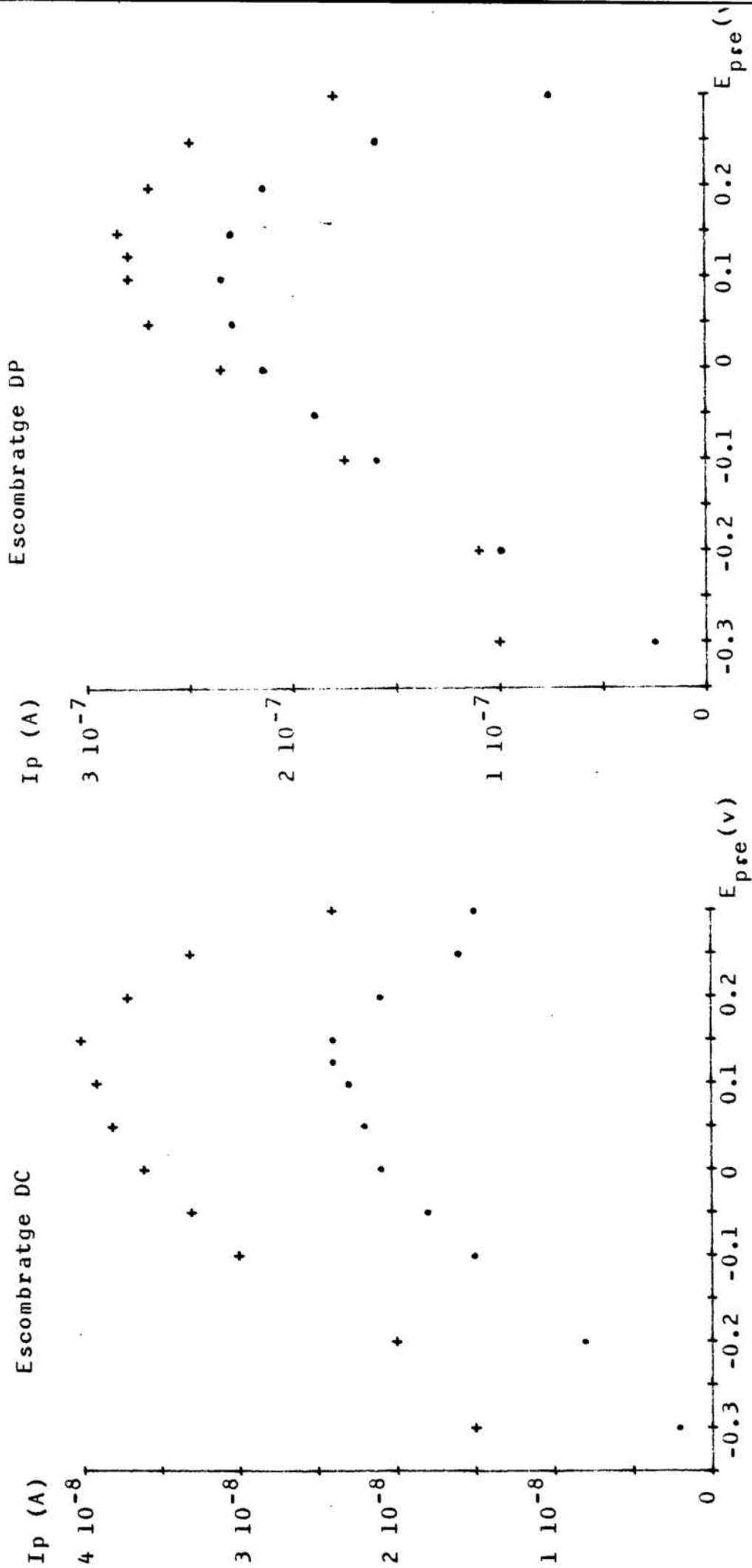


FIG IV-15: INFLUÈNCIA DEL POTENCIAL DE PREELECTRÒLISI SOBRE Ip.

tba 4.0515 10⁻⁵M pH=6.2 T_{pre}= 3 min. D= 0.84 mm DP: ΔE=-40 mV 1^{er} Pic (•) 2^{on} Pic (+)

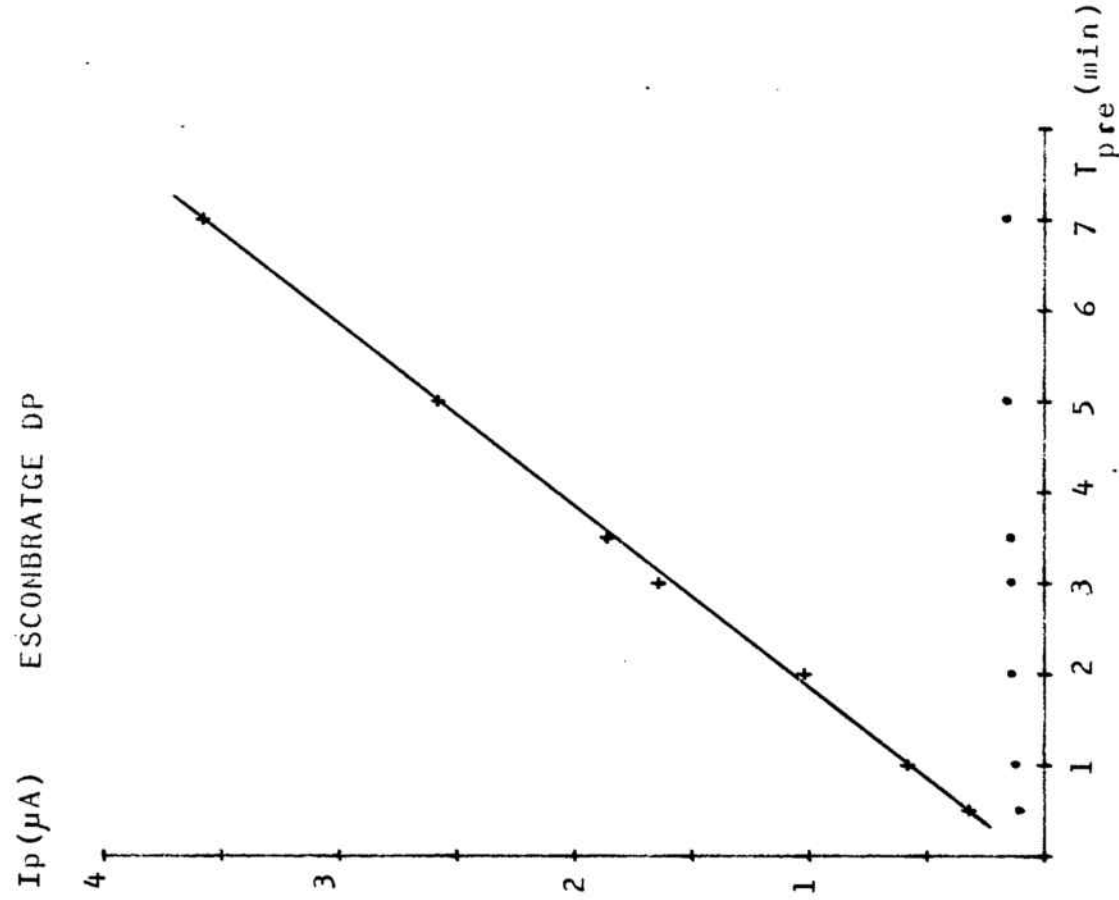
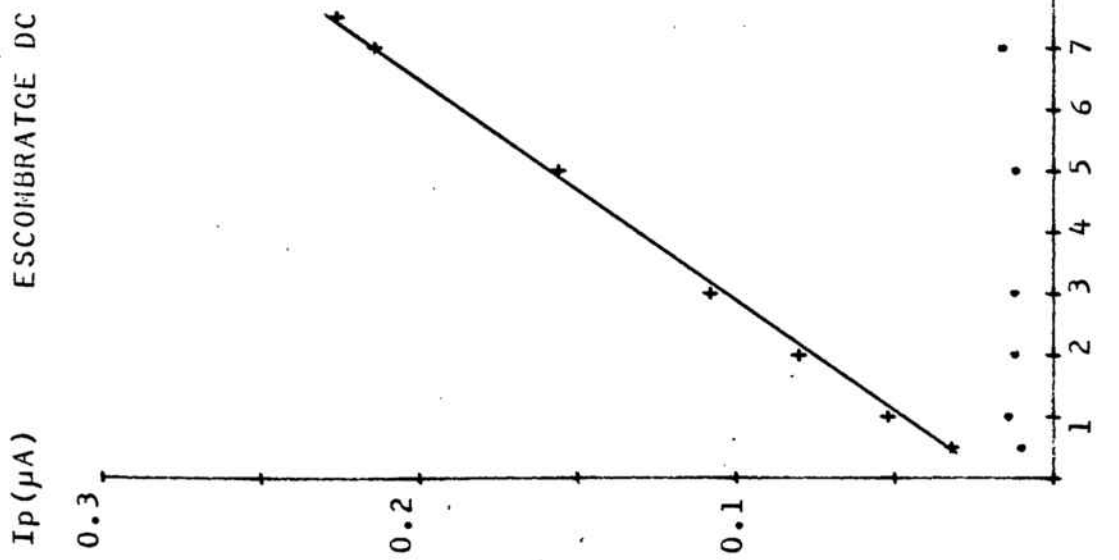


FIG. IV-16 : INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE PRE-ELECTRÒLISI SOBRE I_p .

tba $7.8029 \cdot 10^{-5}$ $E_{pre} = 0.15$ v $D = 0.84$ mm $DP(\Delta E = -40$ mV) 1^{er} Pic (•) 2^{on} Pic (+)

2.3 Velocitat de l'escombratge del potencial (v)

S'ha estudiat la influència de la velocitat d'escombratge dins de l'interval 2 mV s^{-1} - 25 mV s^{-1} a diferents concentracions de tba i a dos valors de la grandària de l'elèctrode ($D = 0.67 \text{ mm}$ i $D = 0.84 \text{ mm}$).

En augmentar la velocitat de l'escombratge creix la deformació dels pics, la qual és molt apreciable a velocitats superiors a 20 mV s^{-1} .

En augmentar la velocitat d'escombratge els valors d' E_p es fan més catòdics, com mostra la Taula IV-8, mentre que els valors de $W_{1/2}$ augmenten de forma no regular. A velocitats elevades en moltes ocasions s'observen desdoblaments dels pics. Els valors d' I_p dels dos pics, a les dues mides d'elèctrode assajades, varien linealment amb $v^{1/2}$, encara que els valors del pendent són diferents, segons els casos, com mostren les Fig IV-17 i IV-18.

2.4 Grandària de l'elèctrode

S'ha estudiat la influència de la grandària de l'elèctrode a quatre valors diferents del diàmetre de la gota de Hg. Els valors d' E_p i de $W_{1/2}$ no vénen influïts per la grandària de l'elèctrode, mentre que els d' I_p augmenten linealment en créixer l'àrea de l'elèctrode, com mostra la Fig IV-19. Aquesta dependència indica, segons Perchard i col. (170), que el producte format com a conseqüència de l'apropament del tba a l'elèctrode queda dipositat en la superfície d'aquest, i no es difon cap el seu interior.

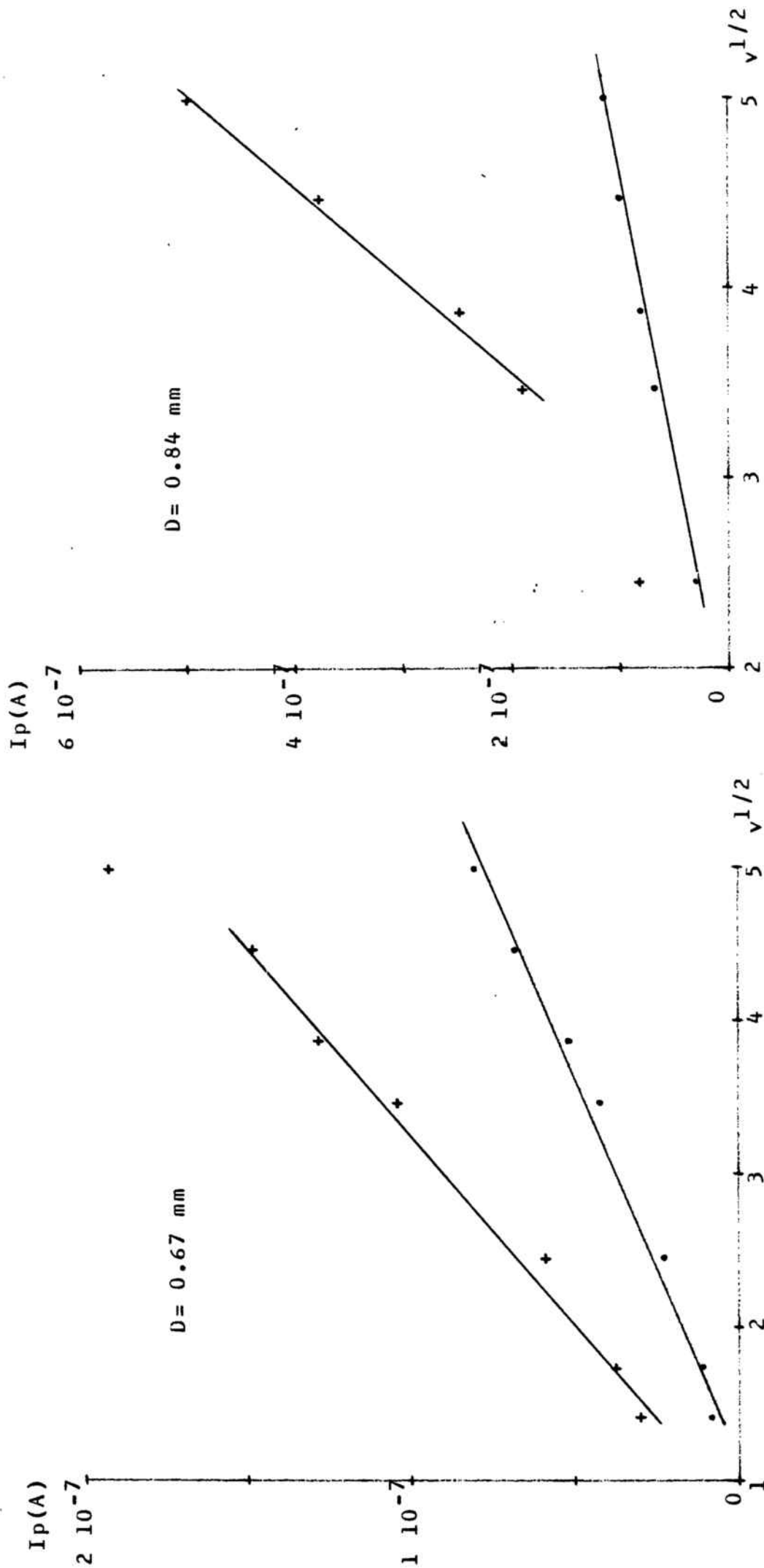


FIG IV-17: INFLUÈNCIA DE LA VELOCITAT DE L'ESCOMBRATGE SOBRE I_p .

DCCSV 1.7556×10^{-4} M pH=4.9 $E_{pre} = 0.15$ v $T_{pre} = 3$ min. 1^{er} Pic (•) 2^{on} Pic (+)

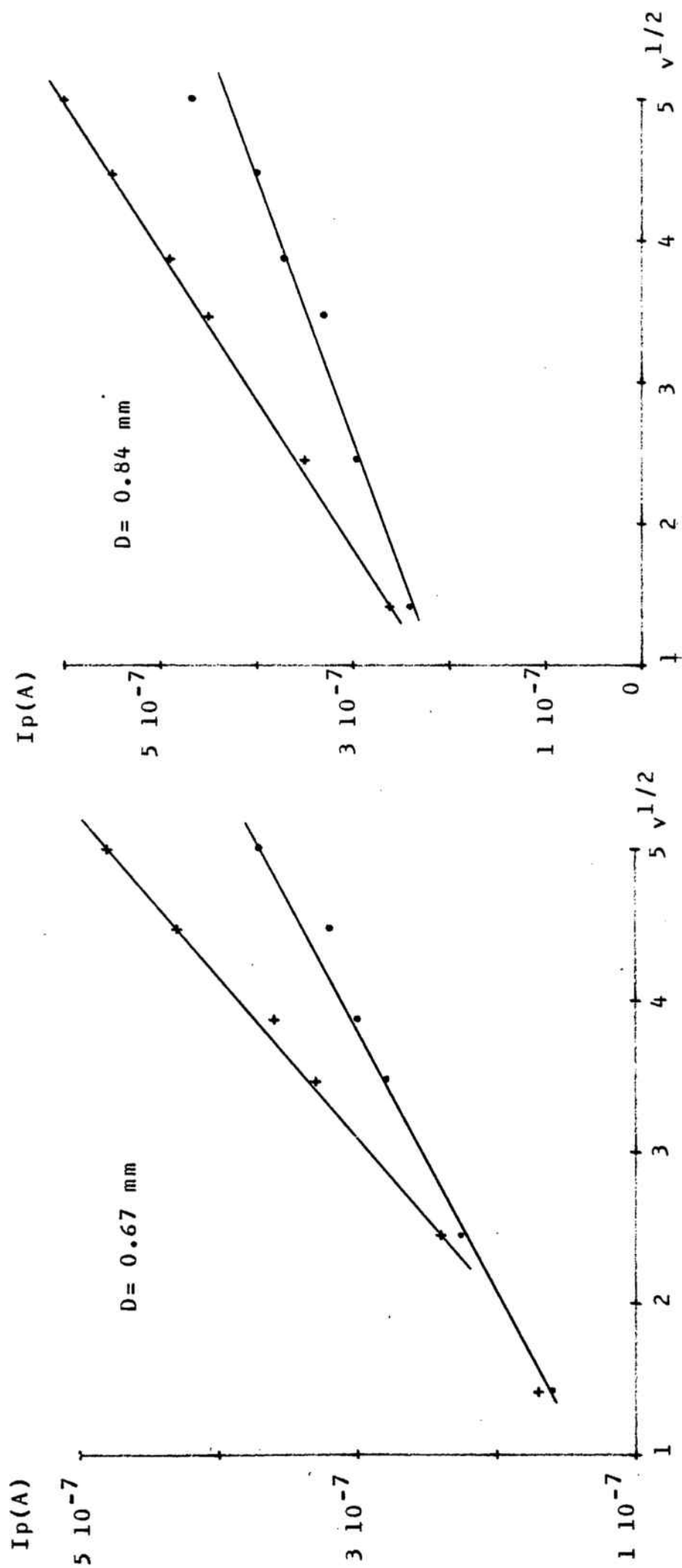


FIG IV-18: INFLUÈNCIA DE LA VELOCITAT DE L'ESCOMBRATGE SOBRE I_p .

DPCSV $2.0654 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pH=5 1^{er} Pic (\bullet) 2^{on} Pic ($+$) $\Delta E = -40 \text{ mV}$

Paràmetres instrumentals: Idem que Fig IV-17.

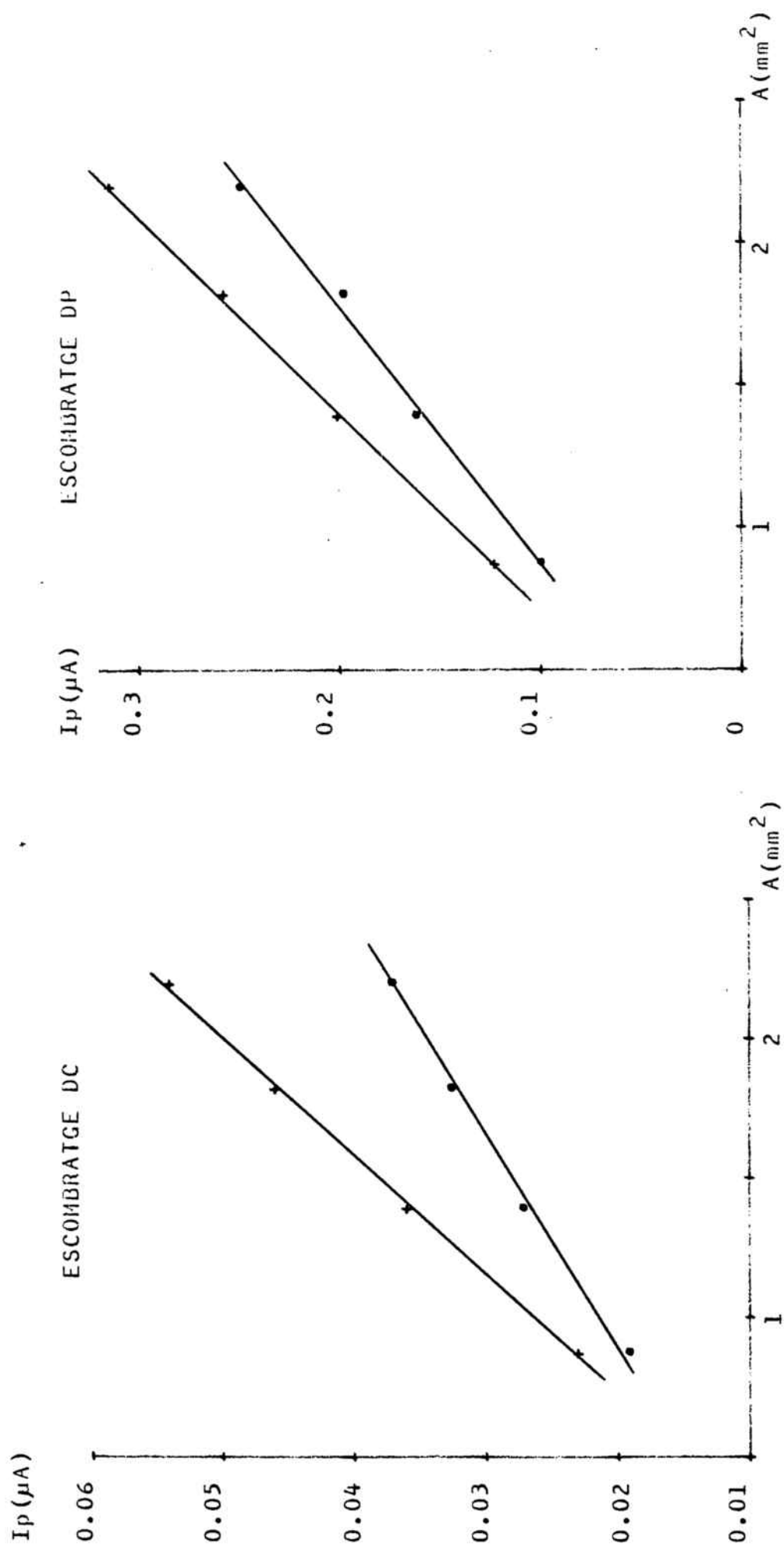


FIG. IV- 19: INFLUÈNCIA DE LA GRANDÀRIA DE L'ELÈCTRODE

tba $2.0654 \cdot 10^{-5} M$ pH=5 $V=15 \text{ mV s}^{-1}$ 1^{er} Pic (•) 2^{on} Pic (x)

2.5 Nombre d'escombratges del potencial

S'ha estudiat la influència del nombre d'escombratges del potencial en el procés de redissolució, realitzats successivament després d'un sol procés d'acumulació electrofítica en l'elèctrode de mercuri.

En augmentar el nombre d'escombratges del potencial els valors d' E_p es fan menys catòdics i els de $W_{1/2}$ més petits.

S'observa també una progressiva deformació dels pics, que és especialment important a partir del quart escombratge.

Els valors d' I_p disminueixen notablement amb el nombre d'escombratges, com mostra la Fig IV-20. Aquesta disminució és especialment gran en el cas del segon pic, que correspon, ja en el primer escombratge a la redissolució de pràcticament la totalitat de l'espècie dipositada en l'elèctrode.

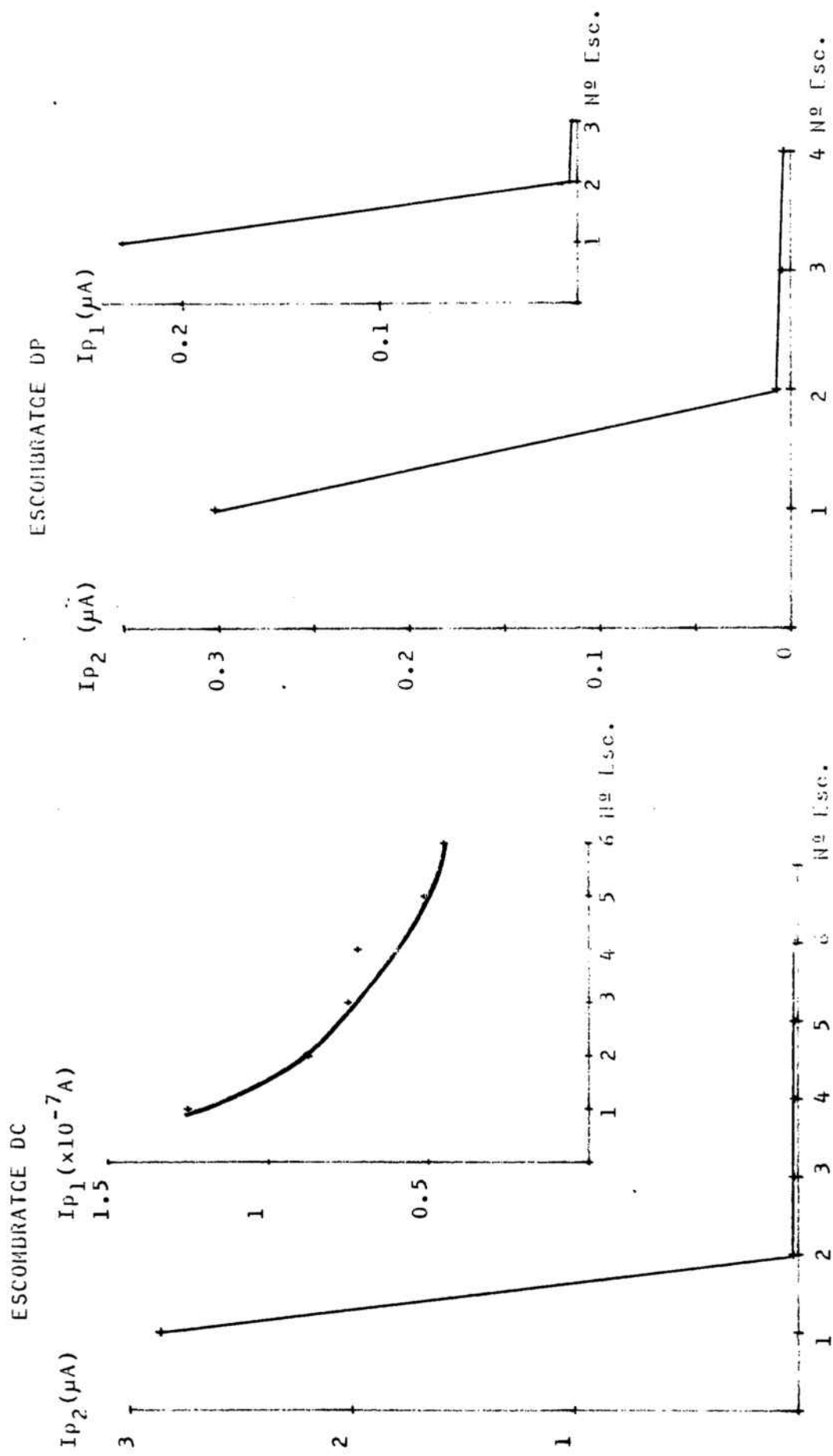


FIG.IV- 20: INFLUENCIA DEL NOMBRE D'ESCOMBRATGES SOBRE I_{p1}

tba $4.5015 \cdot 10^{-5} M$ $E_{pre} = 0.1 V$ $v = 1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ $v = 0.1 V \cdot s^{-1}$

3. Aplicació analítica a la determinació de l'àcid 2,2'-tiobisacètic

3.1 Procediment analític

La instrumentació, manipulació del material emprat, manera de preparar les solucions patrons i el procediment analític són els mateixos que s'ha descrit en estudiar el mta (Aparat IV.3.3.1).

3.2 Aplicació del mètode de l'addició estàndard. Límits de detecció

En fer l'estudi de la influència de la concentració de tba s'ha observat que el pic que apareix a potencials més anòdics (primer pic) no és vàlid per a la quantificació. Si que ho és, en canvi, el segon pic, especialment en l'interval $4 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, on les rectes de calibratge I_{p2} vs [tba] són molt satisfactòries. A concentracions inferiors, però, com és el cas de l'interval $4 \cdot 10^{-8} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, l'aplicació de les rectes de calibratge per a la determinació del tba no ha donat resultats tan bons com en l'interval de concentracions superior. Es per això que s'ha estudiat l'aplicació del mètode de l'addició estàndard a la determinació de tba a concentracions inferiors a $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Ha resultat que aquesta determinació és possible a concentracions superiors i iguals a $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (amb escombratge DC) i a $4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ (amb escombratge DP), nivells als quals la precisió de la mesura és del 10% i del 9%, respectivament. És possible detectar la presència de tba en solucions

aquoses des de concentracions de $3 \cdot 10^{-9}$ M per a ambdós tipus d'escombratge, però no ha estat possible la seva quantificació amb precisió acceptable.

S'ha completat l'estudi de la determinació quantitativa del tba amb la investigació de les possibles interferències de substàncies d'interés biològic i d'estructura semblant.

Per a aquest estudi s'han emprat els mateixos compostos estudiats en el cas del mta i les mateixes dues modalitats d'escombratge catòdic (DC i DP).

La Taula IV-9 mostra la relació mínima (tba:substància estranya) per damunt de la qual aquesta substància no interfereix en la determinació del tba. Com era d'esperar lògicament, la funció que provoca una major interferència és la funció mercapto.

TAULA IV-9: INTERFERÈNCIA DE DIVERSES SUBSTÀNCIES ORGÀNIQUES EN LA DETERMINACIÓ DEL tba.

tba 4.3554 10^{-5} M pH=5 $E_{pre} = 0.200$ v $T_{pre} = 3$ min. D= 0.84 mm

SUBSTÀNCIA INTERFERENT (R)	CONCENTRACIÓ	RELACIÓ (tba:R) INTERF.	NOTES
2,3-dimercaptopropanol	1.4036 10^{-6} M	31 : 1	S'observa un gran canvi en la morfologia dels voltamogrames.
2-mercaptoetanol	1.2098 10^{-5}	3.6: 1	
L-cisteïna	4,3550 10^{-5}	1 : 1	S'observen petits desplaçaments en els valors d'Ep.
Àcid aminoacètic	1.8292 10^{-3}	0.023: 1	
2,2'-tiobissetanol	2.1494 10^{-3}	0.020: 1	Canvis molt petits en els voltamogrames.
2,2'-tiobisacetamida	2.1742 10^{-3}	0.020: 1	

C A P Í T O L V

VOLTAMETRIA CÍCLICA DELS DIVERSOS ÀCIDS TIOÈTERS ESTUDIATS

V.1. INTRODUCCIÓ

En els capítols anteriors s'han descrit les experiències realitzades, i els resultats obtinguts, en l'estudi dels diversos àcids tioèters objecte d'aquesta Tesi mitjançant quatre tècniques polarogràfiques diferents.

Cadascuna de les tècniques emprades té unes determinades característiques que la diferencien de la resta, però totes elles tenen un fet comú: el temps de l'escombratge del potencial és molt superior al temps de vida de la gota de mercuri, i per tant l'interval de potencial aplicat en cada gota és només de l'ordre de milivolts o, àdhuc, més petit.

Com a conseqüència d'aquesta característica, els resultats únicament polarogràfics, no són suficients per al diagnòstic fiable i definitiu de la reversibilitat d'un procés electròdic, així com per a l'establiment del seu mecanisme de reacció.

Es necessari completar, doncs, el coneixement que es té del procés electròdic mitjançant l'utilització de tècniques electroquímiques en les quals el temps de l'escombratge del potencial sigui molt més petit que el temps de la vida d'una gota. Aquest és el cas de la voltametria d'escombratge lineal (Linear Sweep Voltammetry (LSV)) i de la Voltametria Cíclica (CV).

En aquestes tècniques l'escombratge del potencial és tan ràpid que fa necessària l'utilització d'un oscil·loscopi, d'un dispositiu digital o d'un registre X-Y ràpid, per la

qual cosa a vegades hom pot trobar referències a aquestes tècniques sota el nom de polarografia oscil·logràfica.

En aquesta Tesi s'ha completat l'estudi polarogràfic de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de diversos àcids tioèters amb l'estudi del mateix procés mitjançant voltametria cíclica.

La voltametria cíclica consisteix en l'aplicació, a un elèctrode estacionari, d'una rampa contínua de potencial, el sentit de la qual pot ésser canviat en qualsevol punt, amb la qual cosa hom passa a realitzar l'escombratge del potencial en sentit invers a l'inicial. D'aquesta manera el potencial inicial i final és el mateix.

L'elèctrode emprat no ha d'ésser necessàriament un elèctrode estacionari, ja que en les condicions de treball de la voltametria cíclica l'escombratge del potencial és tan ràpid que el creixement de l'elèctrode en un interval de temps tan petit és negligible.

Aquest canvi en el sentit de l'escombratge del potencial, i el retorn al potencial inicial, s'aconsegueix normalment mitjançant l'aplicació a l'elèctrode d'un senyal triangular amb el mateix pendent en ambdues rampes.

Com a conseqüència d'això l'escala de temps en la voltametria cíclica és molt petita i variable, i ve definida per la magnitud de la velocitat de l'escombratge, que és el paràmetre instrumental més important.

És, per tant, fonamentalment a partir de l'estudi de la variació dels voltamogrames registrats amb la velocitat de l'escombratge del potencial d'on hom pot treure una valuosa informació sobre les característiques del procés electròdic (197,198).

V.2. PART EXPERIMENTAL

1. Reactius

Els reactius emprats són els mateixos que s'han descrit en els tres primers capítols.

2. Instrumentació

A més de la instrumentació usual, ja esmentada anteriorment, s'ha emprat la següent:

Oscil·loscopi Tektronix model 5115 equipat amb la Unitat Digitalitzadora Tektronix model 5D10.

Generador de senyals Metrohm model VA-Scanner E612.

Registre X-Y Hewlett-Packard model 7040A

3. Tècnica experimental

S'introdueixen 20 ml de la solució a estudi en la cel·la polarogràfica termostatada a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ i es desoxigenen mitjançant el pas de nitrogen durant un mínim de 15 min. A continuació es passa el flux de nitrogen per damunt de la solució i se selecciona la grandària de l'elèctrode mitjançant el micròmetre. Es connecta l'agitació magnètica durant 1 min, de forma que l'elèctrode s'equilibri amb la solució a estudi. Durant aquest temps se seleccionen els potencials inicial i final i la velocitat de l'escombratge. A continuació es deixa la solució en repós durant 1 min i es registra el voltamograma.

Si interessa registrar un voltamograma diferent de la mateixa solució, es fa caure la gota i s'en forma una altre d'identica, i a continuació es repeteix tot el procés de nou.

Els paràmetres instrumentals emprats seran indicats en cada cas.

V.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

1. Àcid S-metiltioacètic

El voltamograma cíclic típic del mta mostra la presència de dos pics en ambdós sentits de l'escombratge del potencial. Com mostra la Fig V-1, en fer l'escombratge del potencial en el sentit anòdic apareix un primer pic als voltants de +0.33 v i un segon pic als voltants de +0.5 v.

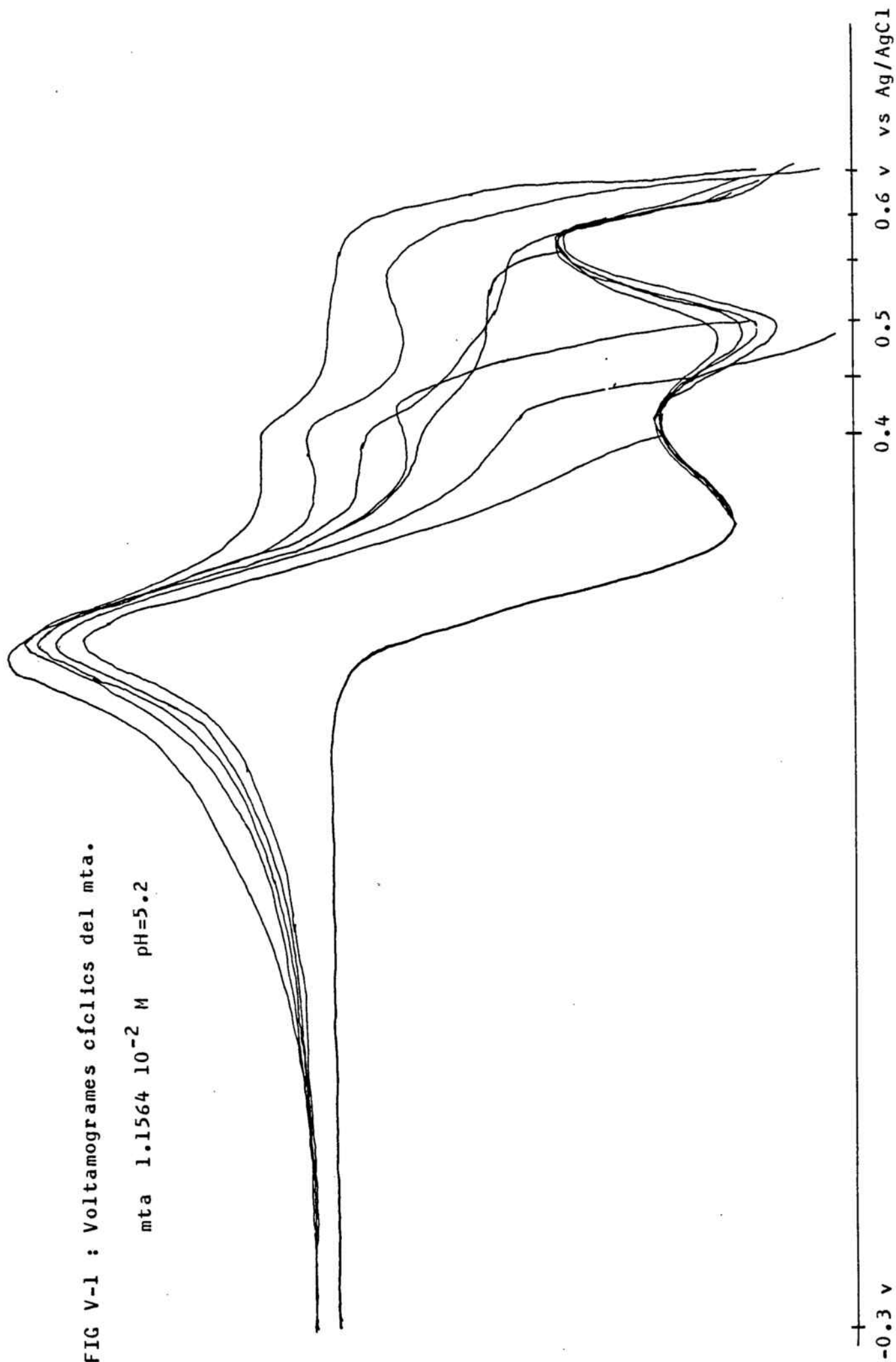
En fer l'escombratge invers el pic catòdic corresponent al segon pic anòdic apareix als voltants de +0.425 v, mentre que el corresponent al primer pic anòdic ho fa cap a +0.25 v.

El primer pic anòdic i el seu revers apareixen molt ben definits en tots els casos, mentre que el revers del segon pic anòdic ho fa d'una forma irregular.

En realitzar l'estudi del primer pic anòdic respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial, s'ha comprovat que la dependència d' I_p vs $v^{1/2}$ és lineal (Fig V-2), la qual cosa indica que el procés corresponent a aquest pic està controlat per la difusió del mta cap a l'elèctrode. Els valors de $\Delta E_p = |E_{p_a} - E_{p_c}|$ del primer pic augmenten amb v (Taula V-1), contràriament al cas teòric reversible, en el qual els valors de ΔE_p són constants i no depenen de v .

FIG V-1 : Voltamogrames cíclics del mta.

mta $1.1564 \cdot 10^{-2}$ M pH=5.2



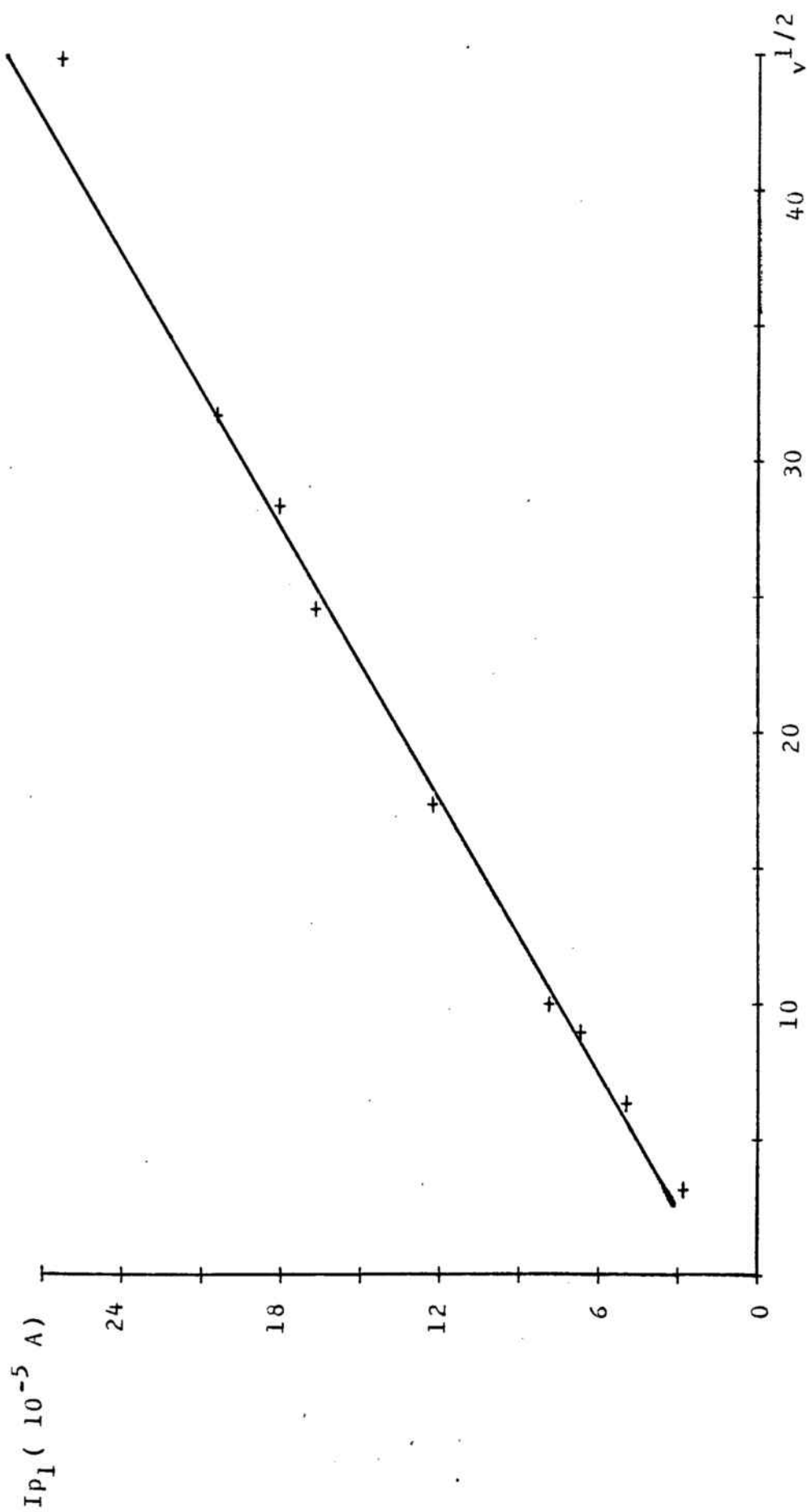


Fig V-2 : Dependència d' I_{P1} respecte a la velocitat de l'escombratge

mta $1.1564 \cdot 10^{-2}$ M

pH = 5.50

A més, els valors de ΔE_p han estat sempre superiors als $(57/n)$ mV corresponents a un procés reversible (197,198). Si hom compara els valors d' E_p i les característiques d'aquest primer pic voltamètric amb els valors d' $E_{1/2}$ i les característiques de la primera onda polarogràfica DC, veu que les coincidències són apreciables. En ambdós casos els valors d' E_p i d' $E_{1/2}$ són molt similars i els processos són controlats per difusió. El punt on hi ha certa divergència de comportaments és el referent a la reversibilitat del procés. La primera onda polarogràfica és o bé reversible, o molt propera a la reversibilitat respecte a l'escala de temps de la polarografia DC. En canvi, el primer pic voltamètric està lluny de la reversibilitat respecte a l'escala de temps emprada, que depèn en cada cas de la velocitat de l'escombratge. La diferència respecte a la reversibilitat augmenta, lògicament, en augmentar la velocitat d'escombratge (Taula V-1).

Respecte al segon pic anòdic, no s'ha observat cap dependència senzilla entre I_p i v . Aquest fet, juntament amb les característiques del pic, sembla confirmar els resultats polarogràfics, segons els quals la segona onda polarogràfica és deguda a fenòmens relacionats amb la formació i el trencament de capes d'adsorció damunt l'elèctrode.

2. Àcid 2,2'-tiobisacètic

Els voltamogrames cíclics del tba depenen en gran part del potencial final de l'escombratge anòdic, com mostra la Fig V-3.

TAULA V-1 : Dependència del primer pic anòdic respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial

mta $1.1564 \cdot 10^{-2}$ M

pH = 5.50

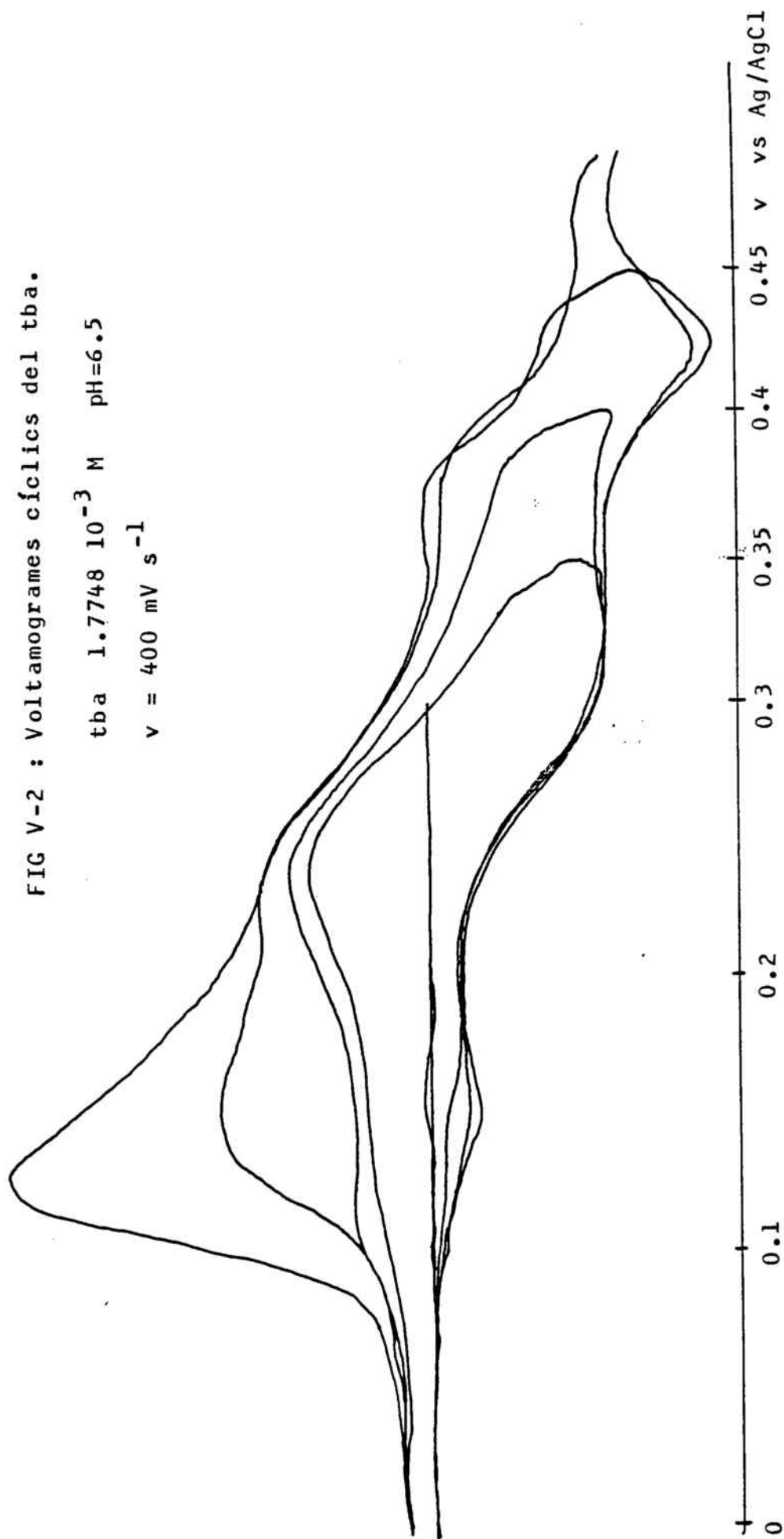
D = 0.84 mm

v (mV s ⁻¹)	I_{p_a} (10^{-5} A)	ΔE_p (mV)
10	2.8049	72
40	4.9456	76
80	6.6802	108
100	7.8736	108
300	12.30	156
600	16.73	184
800	18.10	188
1000	20.47	216
2000	26.37	260

FIG V-2 : Voltamogrames cíclics del tba.

tba $1.7748 \cdot 10^{-3}$ M pH=6.5

v = 400 mV s⁻¹



En fer l'escombratge anòdic fins a 0.40 v apareix un sol pic, ben definit, en ambdós sentits de l'escombratge. En fer-ho fins a potencials més positius s'observen, a més, un segon pic anòdic. El revers d'aquest apareix a potencials menys positius que el corresponent al primer pic anòdic, i a més se superposa a aquest.

En realitzar l'estudi del primer pic anòdic respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial s'ha comprovat que la dependència d' I_p vs $v^{1/2}$ és lineal (Fig V-4).

Els valors de ΔE_p d'aquest pic augmenten amb v , com mostra la Taula V-2.

Les característiques d'aquest primer pic anòdic són similars a les de l'onda polarogràfica DC que apareix a la mateixa zona de potencials, i ambdós corresponen al procés de formació del complex $Hg(I)$ -tba controlat per difusió. Anàlogament al que s'ha dit en referir-se al mta, les característiques del procés de transferència electrònica són diferents en ambdues tècniques.

Els valors de ΔE_p superiors als $(57/n)$ mV teòrics, i llur variació amb v mostren que el procés no és reversible respecte a l'escala de temps de la voltametria cíclica, i que s'allunya més de la reversibilitat en augmentar v .

Per altre part, les característiques del segon pic anòdic, així com les del seu pic catòdic corresponent, estan en concordança amb els resultats obtinguts polarogràficament ja que aquest pic no presenta control ni per difusió ni per adsorció.

Això ve confirmat, a més, pel fet que el pic catòdic correspo-

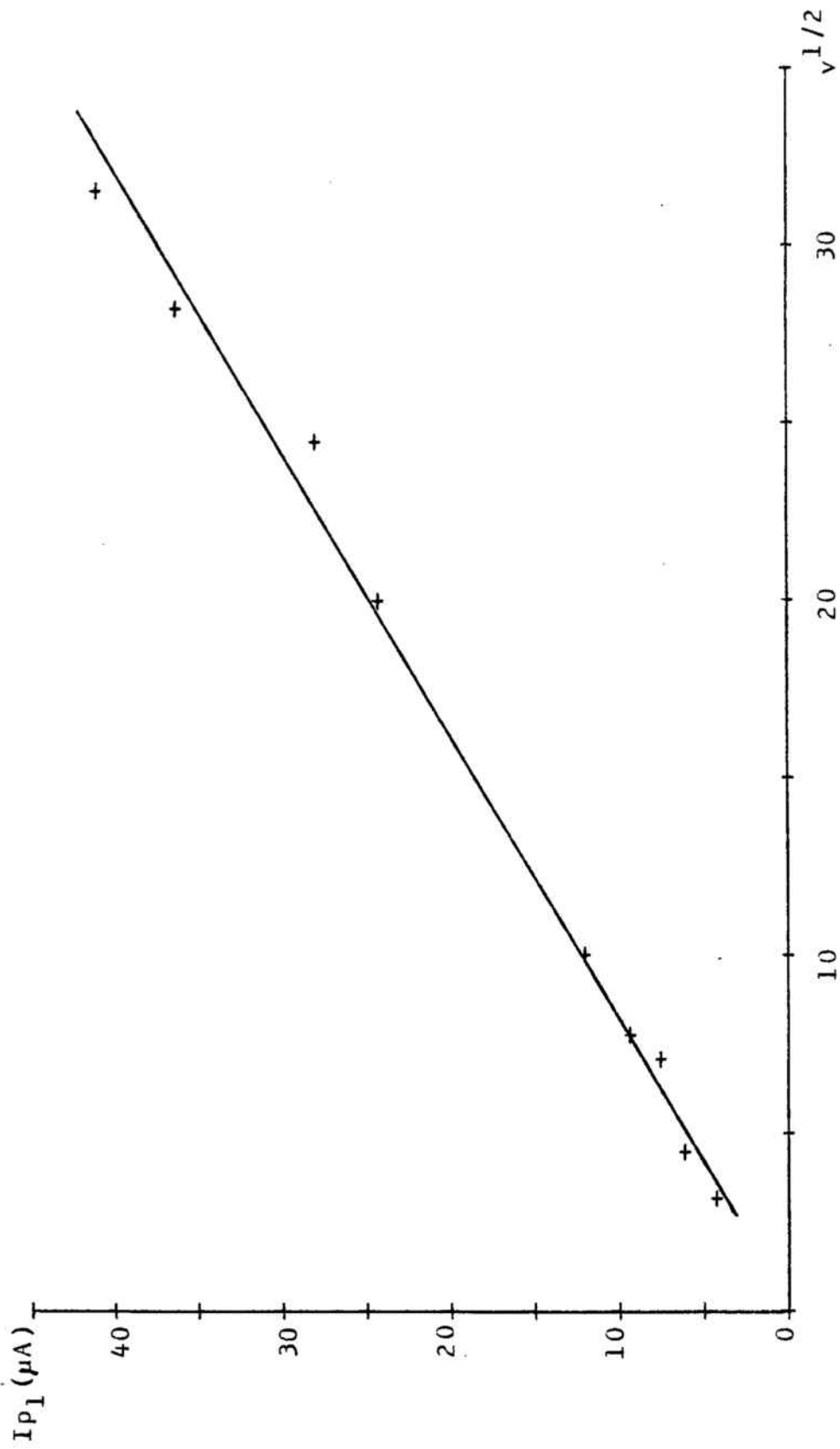


Fig V-4 : Dependència d' I_{p1} respecte a la velocitat d'escombratge

tba $1.7748 \cdot 10^{-3}$ N

pH = 6.5

ment al segon pic anòdic aparegui a potencials molt catòdics, la qual cosa indica que l'espècie o l'estructura formada damunt de l'elèctrode es difícilment reductible.

TAULA V-2 : Dependència de ΔE_p respecte a la velocitat de l'escombratge

v (mV s ⁻¹)	ΔE_p (mV)
50	64
100	72
300	88
500	120
1000	160
2000	212

3. Àcid 3,3'-tiobispropanoic

El voltamograma cíclic típic del tbp mostra la presència d'un sol pic anòdic, als voltants de 0.380 v, i la del pic catòdic corresponent, que apareix cap a 0.320 v (Fig V-5). L'estudi del pic anòdic respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial indica una dependència lineal d' I_p vs $v^{1/2}$, com mostra la Fig V-6, i la Taula V-3. Aquesta dependència és la corresponent a un procés controlat per difusió (197,198). El mateix estudi mostra que els valors de ΔE_p augmenten amb v (Taula V-3), i que en tots els casos són superiors als $(57/n)$ mV corresponents a un procés reversible.

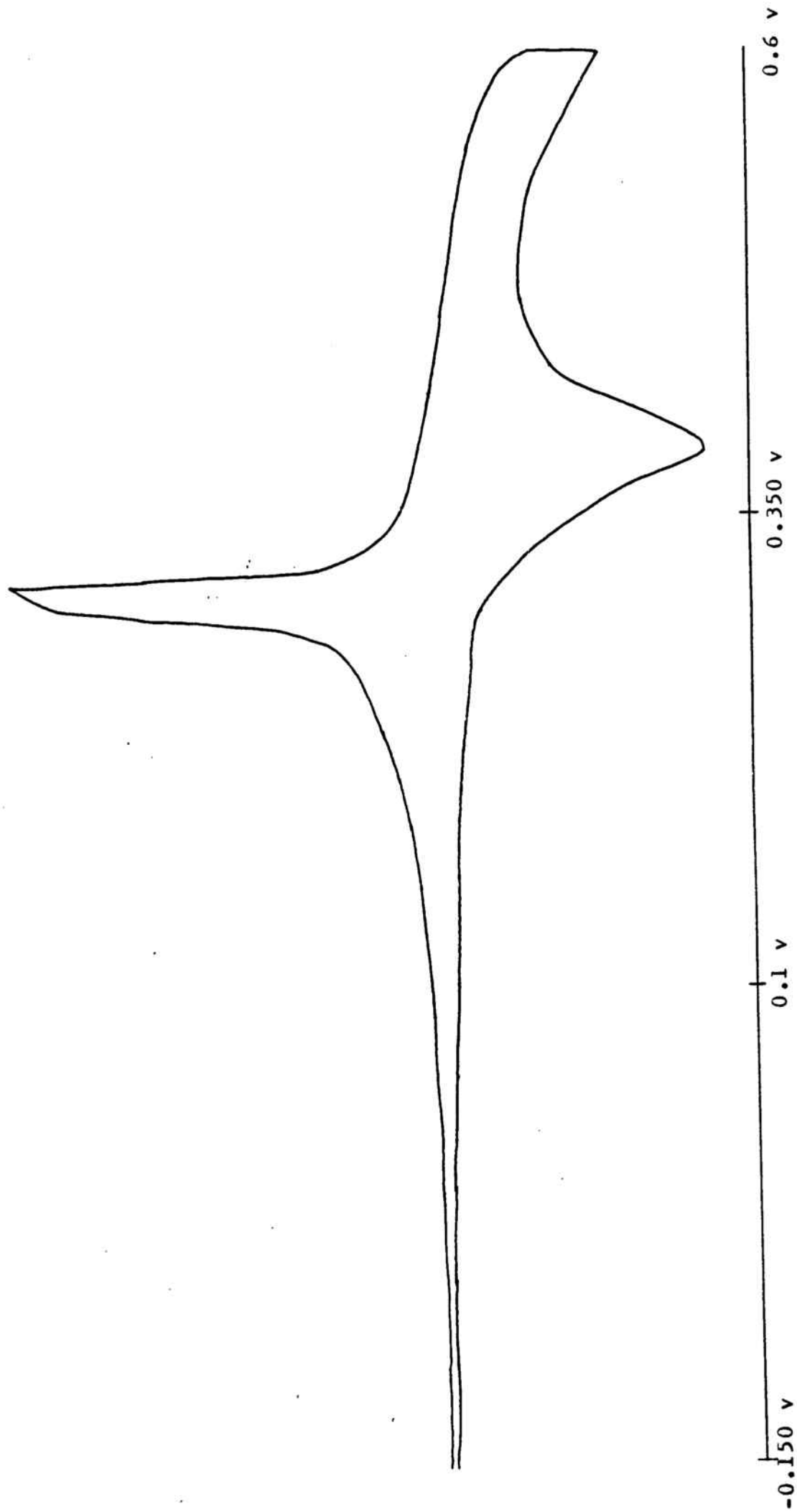


FIG V-5: Voltamograma cíclic de l'acid 3,3'-tiobispropanoic.

tbp 1.4780 mM $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

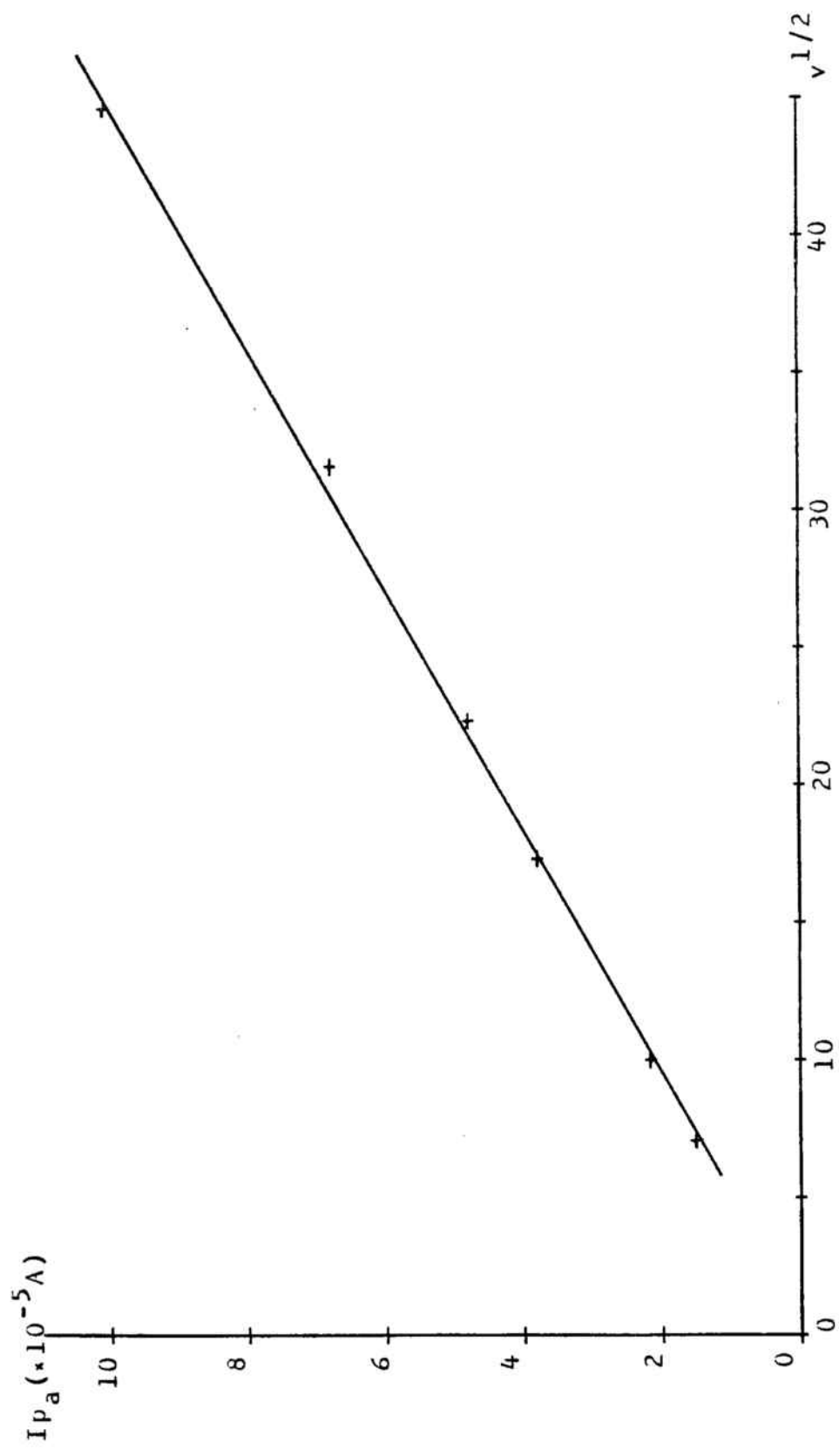


FIG. V-6: Dependència d' I_{p_a} respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial.

tbp $1.4780 \cdot 10^{-3}$ M , pH=5

TAULA V-3 : Influència de la velocitat de l'escombratge
del potencial sobre el pic anòdic

tbp $1.4780 \cdot 10^{-3}$ M

pH = 5

v (mV s ⁻¹)	I_{p_a} (10^{-5} A)	ΔE_p (mV)
50	1.5156	64
100	2.1652	72
300	3.7891	88
500	4.7764	120
1000	6.7601	160
2000	10.0380	212

4. Àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)] bis-acètic

El voltagrama típic del mda mostra la presència de dos pics en ambdós sentits de l'escombratge, com es pot veure en la Fig V-7.

Les característiques d'ambdues parelles de pics són molt diferents, com ja indiquen les respectives morfologies.

Per al primer pic, la intensitat del corrent augmenta linealment en créixer l'arrel quadrada de la velocitat de

l'escombratge del potencial, fins a valors d'aquesta de 1 v s^{-1}

(Fig V-8). A valors superiors a 1 v s^{-1} s'observa una desviació en els valors d' I_{p1} respecte als valors corresponents

a la linealitat, la qual cosa podria indicar un altre tipus de dependència d' I_{p1} respecte a la velocitat d'escombratge

a aquestes escales de temps, corresponents a valors de v grans.

Respecte al segon pic, la dependència lineal trobada és d' I_{p2} vs v , fins a valors de v de 800 mV s^{-1} (Fig V-9).

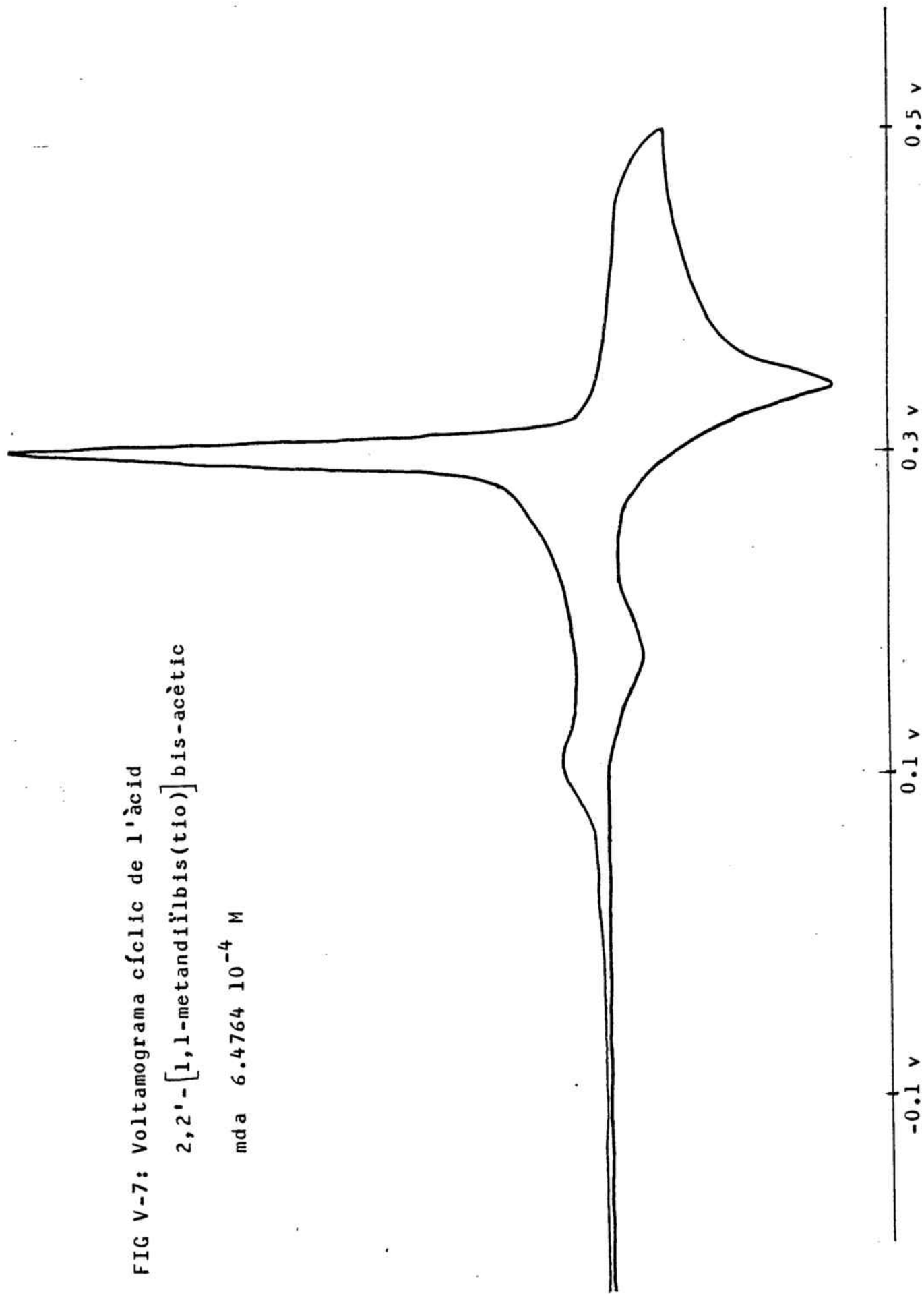
A valors de v superiors s'obtenen intensitats de corrent que no compleixen aquesta dependència.

Les discrepàncies observades, en ambdós pics, entre els resultats obtinguts a v petites ($v < 1 \text{ v s}^{-1}$) i els obtinguts

a v grans ($v > 1 \text{ v s}^{-1}$) semblen indicar que la naturalesa del procés global que té lloc és més complicada que l'aparentment indicada per les dependències d' I_{p2} respecte a v i d' I_{p1} respecte a $v^{1/2}$.

S'ha comprovat també que els valors de ΔE_p d'ambdós pics són superiors als $(57/n) \text{ mV}$ esperats per a un procés teòricament reversible, i que aquests valors augmenten en créixer

FIG V-7: Voltamograma cíclic de l'àcid
2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)]bis-acètic
mda $6.4764 \cdot 10^{-4}$ M



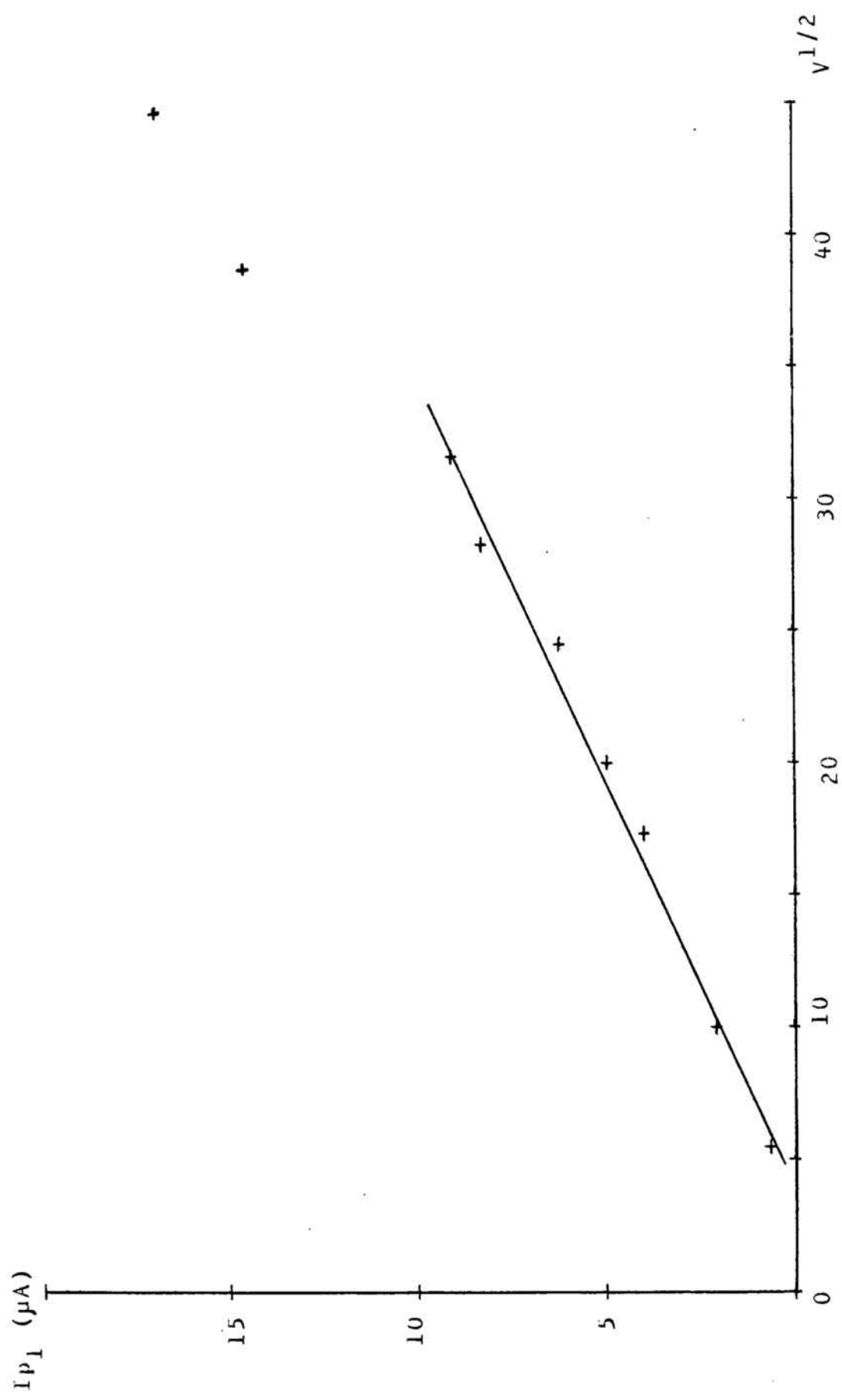


FIG.V-8: Dependència d' I_{p1} respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial.

mda 6.4764 10^{-4} H pH=4.50

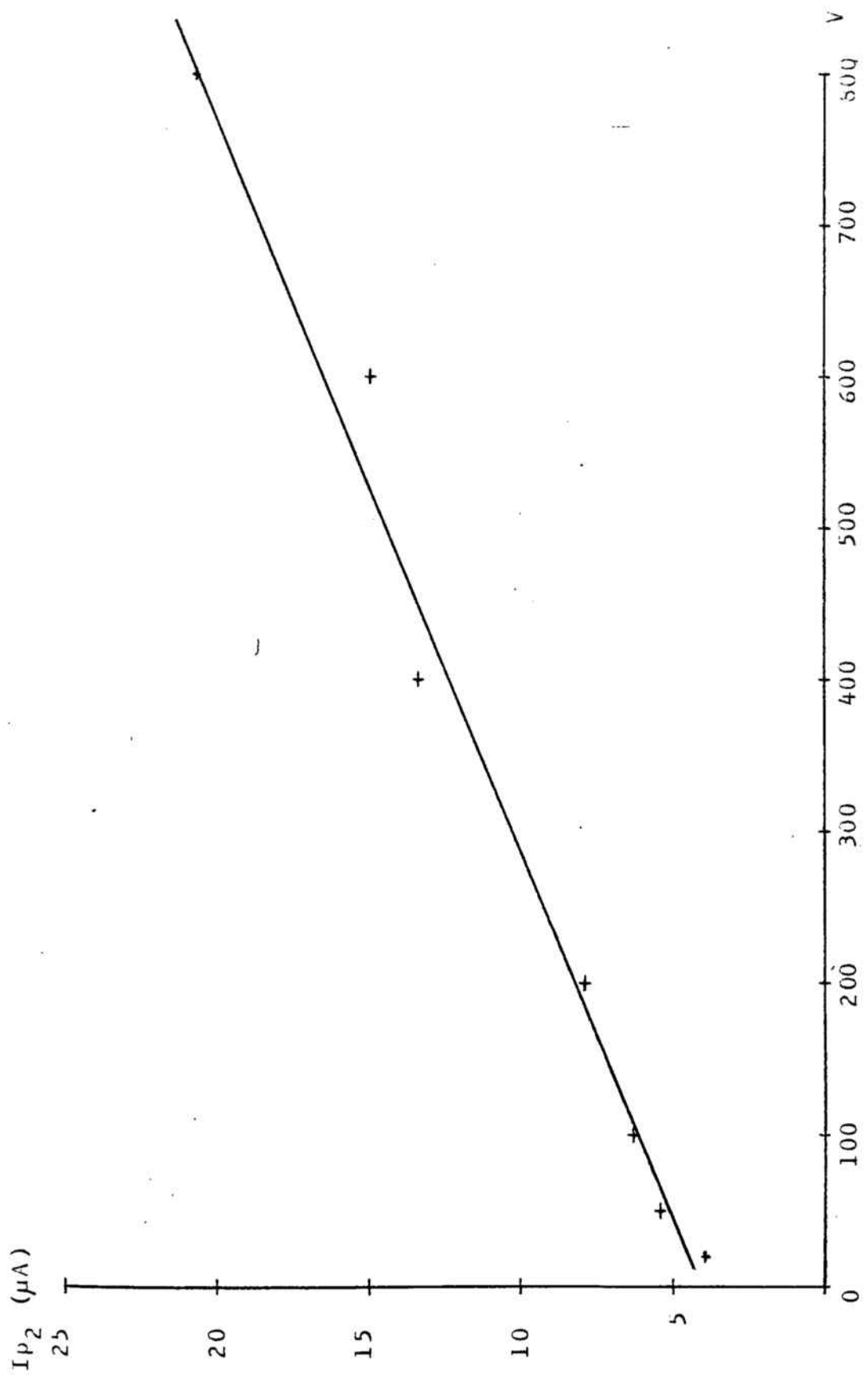


FIG. V-9: Dependència d' I_{p2} respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial.

mda $6.4764 \cdot 10^{-4}$ M pH=4.50

la velocitat de l'escombratge del potencial. Aquest darrer fet indica que cap dels dos pics anòdics té les característiques corresponents a un procés totalment reversible.

5. Àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)]bis-acètic

Els voltamogrames cíclics obtinguts en l'estudi de l'eda són morfològicament similars als obtinguts amb el mda, i amb unes característiques anàlogues. Així, per al primer pic anòdic s'ha observat una dependència d' I_{p_1} vs $v^{1/2}$ lineal (Fig V-10), mentre que per al segon pic la dependència lineal observada ha estat d' I_{p_2} vs v (Fig V-11).

Per a ambdós pics anòdics els valors de ΔE_p augmenten en créixer v . Els valors de ΔE_p del primer pic oscil·len als voltants de 60 mV, és a dir els corresponents a un procés reversible que bescanvia un sol electró, com és el cas de l'eda. Respecte al segon pic, els valors de ΔE_p són de l'ordre de 100 - 120 mV.

En augmentar la concentració d'eda els valors d' I_{p_1} créixen linealment, mentre que els d' I_{p_2} disminueixen (Taula V-4). Aquest darrer fet sembla indicar que el segon pic anòdic (que segons l'estudi respecte a v ve controlat per adsorció) correspon a un procés més complicat que un procés d'adsorció simple.

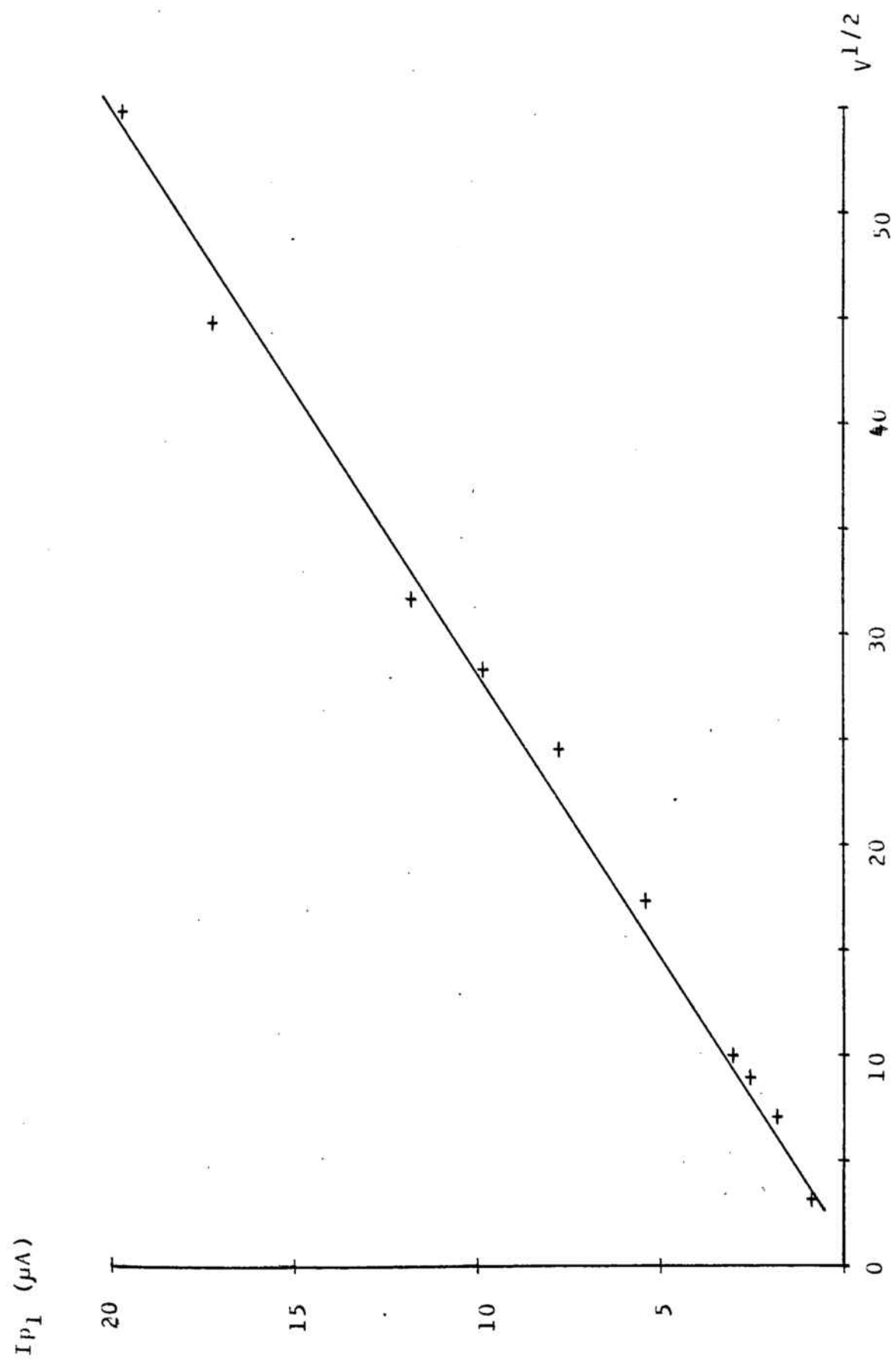


FIG. V-10: Dependència d' I_{p1} respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial.
eda $4.3846 \cdot 10^{-4}$ M pH=5

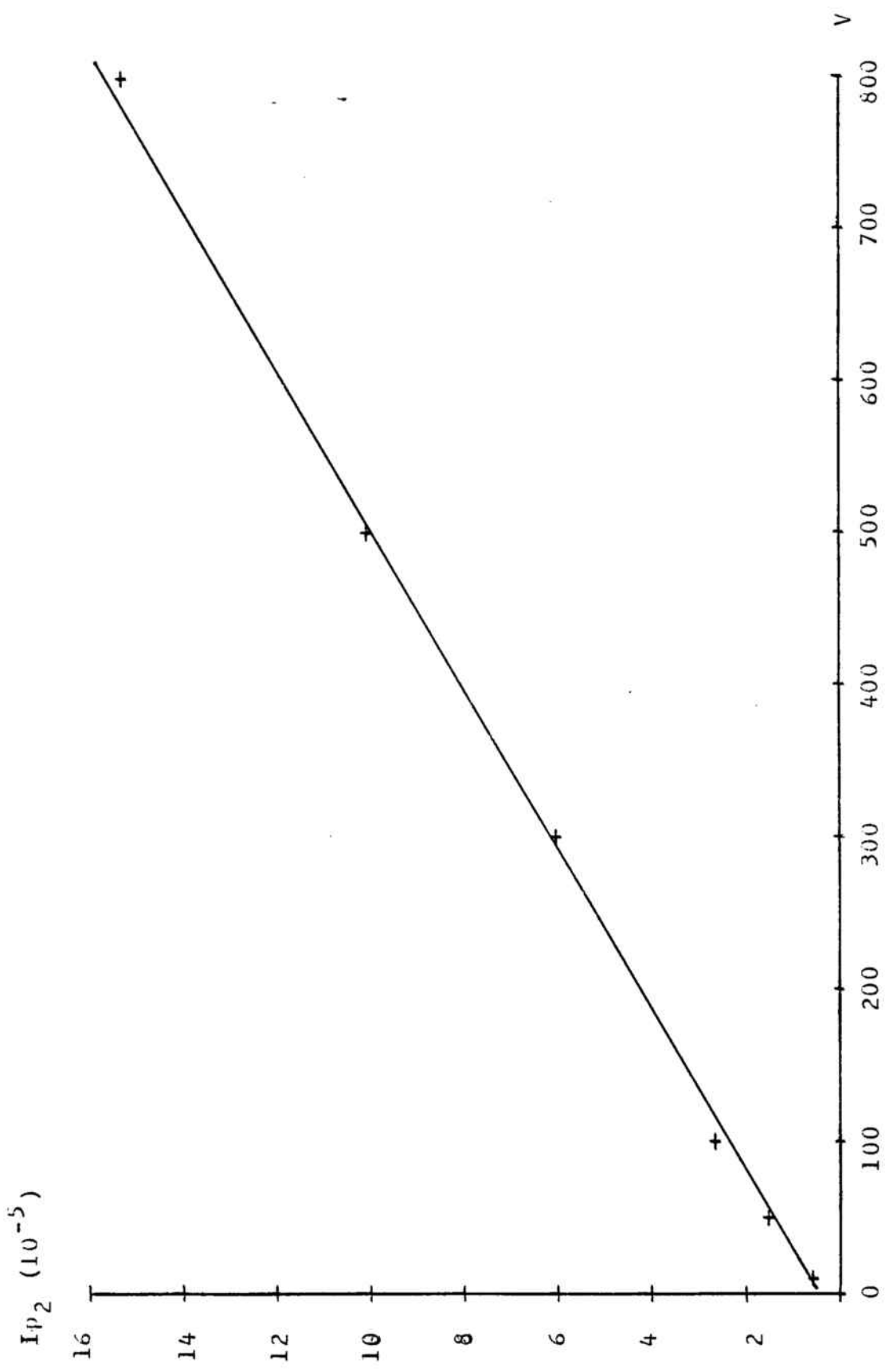


FIG.V-11: Dependència d' I_{p2} respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial.

eda 4.3846 10^{-4} M pH=5

TAULA V-4 : Influència de la concentració d'eda sobre
les intensitats de corrent

pH = 5		v = 50 mV s ⁻¹	
[eda] M	I _{p1} (μA)	I _{p2} (μA)	
1.7538 10 ⁻⁴	0.8267	36.759	
4.3846 10 ⁻⁴	2.0914	14.5170	
8.7692 10 ⁻⁴	3.8137	11.195	
4.3846 10 ⁻⁴	17.420	-	

C A P Í T O L VI

INTERPRETACIÓ GENERAL DELS DIVERSOS PROCESSOS ELECTRÒDICS.

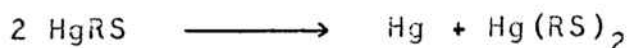
VI.1. ÀCID S-METILTIOACÈTIC

Introducció

Com ja s'ha indicat en la introducció del capítol I (Aparat I.1) no hi ha cap referència sobre estudis voltamètrics del mta. La referència més propera que s'ha trobat és de Parkinson i Anson (129), els quals demostraren, mitjançant l'estudi de diversos tioèters, entre ells l'etiltioacetat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COO}^-$), que els compostos amb agrupació tioèter mostren una tendència molt feble a adsorbir-se en el mercuri. Aquesta tendència augmenta molt quan es troben complexats amb un ió metàl·lic, i és extremadament gran en el cas del complex de Pb(II).

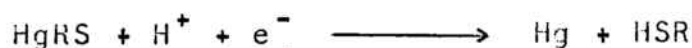
No s'ha trobat tampoc cap estudi exhaustiu sobre el comportament de la funció tioèter en front del procés d'oxidació anòdica del mercuri. Sí que s'han realitzat, en canvi, estudis molt complets sobre el comportament electroquímic de la funció tiol en aquestes condicions. Dins d'aquest camp el compost que ha estat estudiat amb més detall ha sigut la cisteïna $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{SH}]$.

Miller i Teva (199) observaren que el cisteïnat de mercuri pot ésser de Hg(I) i/o de Hg(II), i que de fet ambdós coexisteixen en la superfície de mercuri, encara que concentracions elevades de cisteïna afavoreixen la formació del cisteïnat de Hg(II). Això s'explica pel fet que a la superfície de l'elèctrode es forma el cisteïnat de Hg(I) (controlat per difusió), el qual forma una monocapa que cobreix l'elèctrode. Posteriorment aquest compost de Hg(I) es dismuta segons:

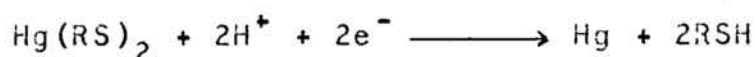


En el procés de reducció dels cisteïnats de mercuri formats apareixen dos pics de redissolució:

a) El menys catòdic, que correspon al procés:

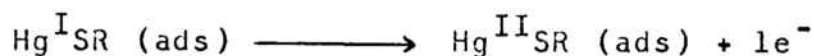


b) El més catòdic (100 mV més catòdic que el pic anterior) que correspon al procés:



Stankovich i Bard (200) confirmaren els resultats de Miller i Teva i assenyalaren la presència de pics molt estrets, aguts i que decauen molt ràpidament, tant en l'escombratge anòdic com en el catòdic. Assignaren aquests pics a la formació i posterior trencament d'una monocapa hermètica que recobreix l'elèctrode.

Bond i col. (191), en un estudi molt recent, confirmaren els mateixos fets, tant per a la cisteïna com per a la homocisteïna. Aquests resultats són similars als observats per Leussing i Kolthoff (201), en un treball clàssic, per a l'àcid tioglicòlic ($\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$) i que foren confirmats per Lawton i Yacynych (202), segons el qual es forma primer el mercaptur de Hg(I), el qual, adsorbit sobre l'elèctrode és oxidat a mercaptur de Hg(II):



Aquest mateix procés ha estat observat per Birke i Mazorra (76) i Peter i Rosset (75) per a altres tiols.

Discussió dels resultats

Com a experiència prèvia a l'estudi polarogràfic del mta s'han traçat les corbes electrocapil·lars del DME en presència d'aquest àcid (Apartat I.3.3). Les corbes obtingudes confirmen el fet, demostrat per Parkinson i Anson (129) amb altres tioèters similars, que el mta té una tendència molt petita a adsorbir-se en el DME, mentre que quan està lligat a un ió metàl·lic aquesta tendència augmenta. En el cas del mta aquest fet queda reflectit en el petit desplaçament, cap a potencials més catòdics, del màxim electrocapil·lar i en la disminució del temps de gota observada a potencials d'elèctrode positius. En alguns casos, conjuntament amb aquesta disminució, apareix un segon màxim electrocapil·lar molt petit i a potencials molt positius. Aquest tipus de comportament generalment va lligat amb fenòmens de trencament de capes adsorbides damunt de l'elèctrode.

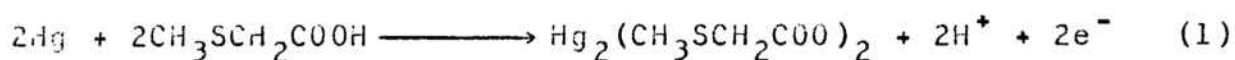
L'estudi de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de mta, mitjançant polarografia DC ràpid, posa de manifest la formació d'un complex soluble de mercuri. Hom descriu a continuació, i per separat, el tipus de procés elèctròdic que té lloc a pH inferior i superior al pK_a del mta:

a) Comportament a $pH < pK_a$

En solucions de pH inferior al pK_a del mta s'observa la presència d'una sola onda en tot l'interval de concentracions de mta estudiat.

Degut a llurs característiques (ondes molt poc definides),

no ha estat possible l'estudi de la dependència d' I_d respecte al temps de goteig i respecte a l'alçada de la columna de mercuri. L'anàlisi semilogarítmica d'aquests polarogrames mostra la formació d'un complex soluble de mta amb Hg(I) o amb Hg(II), d'estequiometria 1:1, la qual cosa ve confirmada per la independència d' $E_{1/2}$ respecte a la concentració de mta. L'estudi del precipitat obtingut coulombimètricament indica que en l'oxidació anòdica del mercuri en presència de mta es forma una espècie, no identificada totalment, de Hg(I). En base a aquests resultats l'únic procés electròdic que pot tenir lloc és el següent:



Segons aquesta reacció en el procés electròdic hauria d'intervenir 1 electró per molècula de mta present, la qual cosa ha estat efectivament demostrada per l'estudi coulombimètric. A més, com que en la reacció electròdica plantejada participen 2H^+ i 2e^- , la dependència d' $E_{1/2}$ vs pH hauria d'ésser lineal amb un valor del pendent de 59 mV/pH, com també s'ha comprovat que succeeix (Fig I-4).

No ha estat possible aïllar i caracteritzar el complex $\text{Hg}_2(\text{mta})_2$, però la banda d'absorció IR que el precipitat obtingut coulombimètricament presenta a 250 cm^{-1} , per analogia amb la detectada a 262 cm^{-1} per Ohashi i col. (16) a l'espectre del complex $\text{Cu}(\text{mta})_2$, pot ésser assignada a l'enllaç Hg-S.

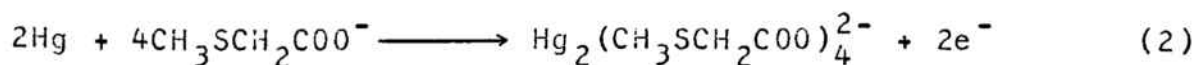
b) Comportament a $\text{pH} > \text{pK}_a$

En solucions de pH superior al pK_a del mta s'observa que, a concentracions de mta superiors a un determinat valor, que depèn del pH , apareixen dues ondes. La primera d'elles és molt similar a l'observada a valors de $\text{pH} < \text{pK}_a$, i la segona, que apareix a potencials més positius, té unes característiques molt diferents (Fig I-3).

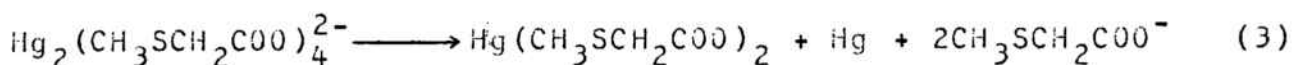
La dependència lineal d' I_p respecte a $t^{1/6}$ i respecte a $h_{\text{Hg}}^{1/2}$ indica que la primera onda correspon a un procés controlat per difusió. No s'ha trobat, en canvi, cap dependència senzilla d' I_{d_2} respecte a t i respecte a h_{Hg} , la qual cosa indica que la segona onda no té característiques d'ésser controlada ni per difusió ni per adsorció.

L'anàlisi semilogarítmica de la primera onda mostra que correspon a la formació d'un complex soluble de mta amb Hg(I) o amb Hg(II) d'estequiometria 1:2. Aquesta estequiometria ve confirmada pel fet que la dependència d' I_{d_t} vs $[\text{mta}]$ és lineal amb un valor del pendent que és aproximadament la meitat del valor del pendent de la representació lineal d' I_{d_1} vs $[\text{mta}]$ quan només apareix una onda (Fig I-6), condicions aquestes en les quals es forma el complex 1:1. L'estequiometria 1:2 ve confirmada, també, per la dependència lineal d' $E_{1/2}$ vs $\log[\text{mta}]$ amb un valor del pendent de 30 mV.

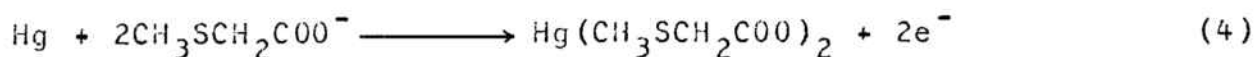
Com que l'estudi del precipitat coulombimètric indica la formació d'una espècie de Hg(I) , el procés que té lloc és:



El producte format es pot dismutar, de forma similar a com s'ha comprovat que fan els mercapturs de Hg(I), seguint el procés:



Amb la qual cosa el procés global és:



Aquest procés de dismutació implica un canvi en el recobriment de l'elèctrode; és a dir, la ruptura de la capa adsorbida formada per l'espècie de Hg(I) per a poder donar una espècie de Hg(II) i Hg . Aquesta ruptura, de forma similar a allò observat per Stankovich i Bard (200) amb el cisteïnat de Hg(I), dóna lloc a la segona onda polarogràfica, que té una morfologia i unes característiques especials, ja que no ve controlada ni per adsorció ni per difusió (Fig I-3). El segon màxim electrocapil·lar, observat a concentracions de mta elevades, és també conseqüència d'aquest fenomen de trencament de capa.

Segons la reacció electròdica total 4, en el procés electròdic hauria d'intervenir 1 electró per molècula de mta present, com ha demostrat l'estudi coulombimètric i no s'hauria d'observar cap dependència d'E_{1/2} respecte al pH, com també ha estat demostrat (Fig I-4).

L'existència de la banda IR a 250 cm⁻¹ del precipitat coulombimètric porta a postular l'existència d'una interacció

directa entre el Hg(II) i el S tioèter. És a dir, el complex format ha d'ésser un carboxilat de mercuri (II) que tanca un cicle de cinc baules amb un enllaç coordinat S-Hg.

L'aplicació dels criteris de reversibilitat, referits a l'escala de temps de la polarografia DC, indica que el procés electròdic que té lloc és, sinó totalment reversible, molt proper a la reversibilitat, al menys en les condicions experimentals en que s'ha treballat.

L'estudi mitjançant voltametria cíclica mostra l'existència de dos pics en ambdós sentits de l'escombratge del potencial (Fig V-1).

El primer pic anòdic, que apareix als potencials corresponents a la primera onda polarogràfica, presenta una dependència lineal del tipus I_p vs $v^{1/2}$, la qual cosa indica que està controlat per la difusió del mta cap a l'elèctrode.

En canvi, el segon pic no presenta les característiques d'ésser controlat ni per difusió ni per adsorció, anàlogament al que s'observa en la segona onda polarogràfica.

La voltametria cíclica confirma, per tant, els fets observats mitjançant polarografia DC. La diferència entre els potencials anòdic i catòdic del primer pic ($\Delta E_p = |E_{p_a} - E_{p_c}|$) augmenta en créixer la velocitat de l'escombratge i és sempre superior als 56 mV corresponents a un procés totalment reversible.

Aquests resultats indiquen, per tant, que el procés electròdic que té lloc no és totalment reversible respecte a l'escala de temps de la voltametria cíclica (que ve fixada per la velocitat de l'escombratge del potencial).

S'ha realitzat l'estudi del procés electròdic mitjançant polarografia DP en les condicions en les que s'observen dues ondes polarogràfiques DC, i s'ha comprovat l'existència d'un primer pic molt ben definit. En certs casos, a més, s'observa la presència d'un segon pic petit, molt agut i asimètric (Fig I-9).

El comportament del primer pic respecte a les variables comunes és pràcticament idèntic al observat en l'onda principal que apareix en polarografia DC (Fig I-10 i Taula I-11). La dependència lineal d' I_{p_1} respecte a $h^{1/2}$ i respecte a $t^{2/3}$ indica que el pic principal correspon a un procés controlat per difusió. En canvi, l'inexistència d'una relació senzilla d' I_{p_2} respecte a h i respecte a t indica que el segon pic no té característiques ni de difusió ni d'adsorció.

L'anàlisi semilogarítmica dels polarogrames DP, així com l'aplicació dels diversos criteris de reversibilitat proposats per Birke i col. (64), han demostrat que el procés electròdic que té lloc és, o bé, reversible o bé molt proper a la reversibilitat.

L'estudi dels diversos paràmetres polarogràfics respecte a la magnitud i al signe de l'impuls aplicat ha donat els resultats esperats teòricament. En particular, la concordança entre els valors d' E_p i els d' $E_{1/2}$ del primer pic ha estat molt bona.

L'única discrepància que s'ha observat és la corresponent a la dependència d' I_{p_1} vs $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, que, encara que lineal, no passa per l'origen de coordenades, com és d'esperar per a un procés reversible. Malgrat aquest fet, l'aplicació de

la polarografia DP confirma, en conjunt, els resultats obtinguts mitjançant polarografia DC i no mostra cap contradicció important amb aquests.

S'ha realitzat l'estudi mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 en les mateixes condicions que s'ha fet i l'estudi amb polarografia DP. S'ha comprovat l'existència d'un primer pic i onda molt ben definits, els quals han confirmat totes les dependències, respecte a les variables comunes i respecte a les instrumentals, corresponents a un procés controlat per difusió, i observades anteriorment en els estudis mitjançant polarografies DC i DP.

A potencials més positius que el primer pic apareixen un segon pic i onda, molt més petits i aguts, que no presenten característiques ni d'adsorció ni de difusió.

Tant aquests segon pic i onda com el segon pic obtingut en polarografia DP tenen la morfologia i les característiques, senyalades per Stankovich i Bard (200), d'un pic i onda corresponents al trencament d'una capa hermètica dipositada en l'elèctrode. Aquests segon pic i onda són, per tant, els equivalents en polarografies DP i AC a la segona onda polarogràfica DC.

L'anàlisi semilogarítmica i l'estudi d'alguns dels criteris de reversibilitat de les polarografies AC_1 i AC_2 han mostrat que el procés que dóna lloc al primer pic i onda té les característiques de quasi-reversibilitat. Aquest resultat, freqüent com indica Bond, en processos que segons altres

tècniques podrien ésser presos com a reversibles, és conseqüència del fet que l'escala de temps en polarografia AC és molt més restrictiva que en les altres tècniques, degut al seu caràcter dual.

VI.2. ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC

Introducció

Com s'ha indicat en el capítol II (Apartat II.1) existeixen algunes referències sobre el comportament electroquímic del tba. Bàsicament la informació de la qual hom disposa es pot resumir en els següents fets:

Parkinson i Anson (129) han comprovat que el tba té una tendència molt petita a adsorbir-se en l'elèctrode de mercuri, mentre que quan està lligat a un ió metàl·lic aquesta tendència augmenta.

Kotek i col. (125) detectaren una onda anòdica polarogràfica molt poc desenvolupada i un senyal anòdic-catòdic, mitjançant polarografia oscil·loscòpica, amb característiques de difusió, i que només era detectable a $\text{pH} < 4.5$.

Florence (185) no detectà senyal voltamètric en una solució $1 \cdot 10^{-6}$ M de tba en realitzar el seu estudi mitjançant CSV.

Discussió dels resultats

Les corbes electrocapil·lars del DME en presència de tba (Fig II-2) han confirmat els resultats de Parkinson i Anson (129); és a dir, que no hi ha adsorció del tba mentre que sí que s'adsorbeix el seu complex mercuriós i/o mercúric.

Les corbes electrocapil·lars indiquen també que, a concentracions de tba elevades, hi ha fenòmens de trencament de capes adsorbides en l'elèctrode.

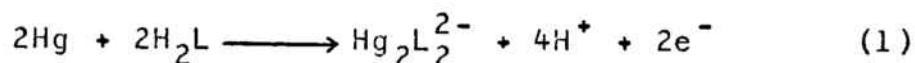
L'estudi de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de tba, mitjançant polarografia DC rapid, posa de manifest la formació d'un complex soluble de mercuri. Hom descriu a continuació, i per separat, el tipus de procés electròdic que té lloc a pH més àcids que el valor del pK_1 , a pH intermedis entre el pK_1 i el pK_2 , i a pH superiors al pK_2 del tba:

a) Comportament a $pH < pK_1$

En solucions de pH inferior al pK_1 del tba s'observa la presència d'una sola onda poc desenvolupada, en concordància amb l'onda anòdica observada per Kotek i col. (125) a $pH=2$. Degut a aquesta característica, no ha estat possible l'estudi de la dependència d' I_d respecte al temps de goteig ni respecte a l'alçada de la columna de mercuri.

L'anàlisi semilogarítmica d'aquests polarogrames no ha donat uns resultats inequívocs, però sembla indicar la formació d'un complex soluble d'estequiometria 1:1. Aquest resultat ve confirmat per l'aparent independència d' $E_{1/2}$ respecte a la concentració de tba.

L'estudi del precipitat obtingut coulombimètricament indica la formació d'una espècie, no identificada totalment, de Hg(I). En base a aquests resultats l'únic procés electròdic que pot tenir lloc és:



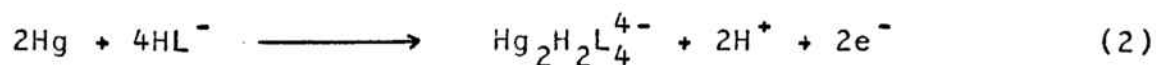
on H_2L representa a $S(CH_2COOH)$.

Com que en la reacció electròdica plantejada participen 4H^+ i 2e^- , la dependència d' $E_{1/2}$ vs pH hauria d'ésser lineal amb un valor del pendent de 120 mV/pH, com també s'ha comprovat que succeeix.

b) Comportament a $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$

En solucions de pH comprés entre 3 i 4.25 s'observa la presència de dues ondes. La primera d'elles és molt similar a l'observada a $\text{pH} < \text{pK}_1$, i la segona, que apareix a potencials més positius té unes característiques molt diferents (Fig II-3). La dependència lineal d' Id_t respecte a $t^{1/6}$ i respecte a $h_{\text{Hg}}^{1/2}$ indica que la primera onda correspon a un procés controlat per difusió. Per a la segona onda, no s'ha trobat, en canvi, cap dependència senzilla d' Id_2 respecte a t i respecte a h_{Hg} , la qual cosa indica que aquesta onda no té característiques d'ésser controlada ni per difusió ni per adsorció.

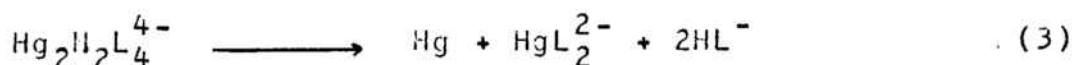
L'anàlisi semilogarítmica de la primera onda mostra que correspon a la formació d'un complex soluble d'estequiometria 1:2, la qual cosa ve confirmada per la dependència lineal d' $E_{1/2}$ vs $\log [\text{tba}]$ amb un valor del pendent de 30 mV. Com que l'estudi del precipitat coulombimètric indica la formació d'una espècie de Hg(I), el procés electròdic que té lloc és:



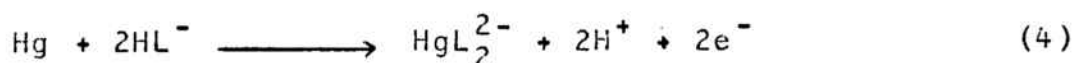
on HL^- representa al tba parcialment desprotonat.

El complex format es pot dismutar, de forma similar a com

s'ha comprovat que fan els mercapturs de Hg(I), seguint el procés:



Amb la qual cosa el procés global és:



Aquesta reacció es l'única que explica una dependència lineal d' $E_{1/2}$ vs pH amb un valor del pendent d'aproximadament 60 mV, que és el valor observat experimentalment en la majoria dels estudis fets mitjançant les diverses tècniques.

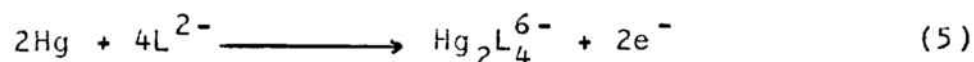
El procés de dismutació implica un canvi en el recobriment de l'elèctrode; és a dir, la ruptura de la capa adsorbida formada per l'espècie de Hg(I) per a poder donar una espècie de Hg(II) i Hg. Aquesta ruptura dóna lloc a la segona onda polarogràfica, que té les mateixes característiques que l'onda observada per Stankovich i Bard (200) amb el cisteïnat de Hg(I). Aquest comportament concorda, també, amb les característiques de les corbes electrocapil·lars obtingudes.

c) Comportament a $\text{pH} > \text{pK}_2$

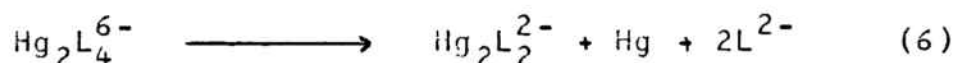
En solucions de pH superior a 4.25 s'ha observat la presència de dues ondes de característiques similars a les descrites a l'apartat anterior (a $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$).

El comportament observat és globalment anàleg al que s'acaba de descriure, però amb una diferència molt significativa: els valors d' $E_{1/2}$ no varien pràcticament amb el pH (Fig II-4).

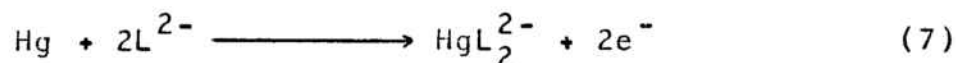
Aquest resultat porta a formular el següent procés electròdic:



que a continuació sofreix un procés de dismutació:



amb la qual cosa el procés global és:



Aquesta reacció és l'única que explica l'independència d' $E_{1/2}$ vs pH descrita abans.

L'existència del complex HgL_2^{2-} , que és soluble i perfectament estable, fou establerta per Procházkova i col. (118) que el cristal·litzaren en la forma $\text{Na}_2[\text{HgL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

L'estudi mitjançant voltametria cíclica mostra l'existència de dos pics en ambdós sentits de l'escombratge del potencial (Fig V-3).

El primer pic anòdic, que apareix als potencials corresponents a la primera onda polarogràfica, presenta una dependència d' I_p vs $v^{1/2}$ lineal, la qual cosa indica que el procés està controlat per la difusió del tba cap a l'elèctrode. En canvi, el segon pic no presenta les característiques d'ésser controlat ni per difusió ni per adsorció; a més,

l'aparició del pic catòdic que li correspon a potencials molt catòdics indica la formació d'una espècie i/o d'una estructura difícilment reduïbles.

La voltametria cíclica confirma, per tant, els resultats obtinguts mitjançant polarografia DC.

La diferència entre els potencials anòdic i catòdic del primer pic augmenta en créixer la velocitat de l'escombratge i és sempre superior als $(57/n)$ mV teòrics corresponents a un procés reversible. Aquests resultats indiquen, per tant, que el procés electròdic que té lloc no és totalment reversible respecte a l'escala de temps de la voltametria cíclica.

En l'estudi del procés mitjançant polarografia DP apareix sempre un primer pic molt ben definit. En certs casos, apareix també un segon pic, petit, molt agut i asimètric (Fig II-10). El comportament del pic principal respecte a les variables comunes és pràcticament idèntic al comportament observat en l'onda principal que apareix en polarografia DC (Fig II-11 i II-12). La dependència lineal d' I_{p1} respecte a $h_{Hg}^{1/2}$ i respecte a $t^{2/3}$ indica que el pic principal correspon a un procés controlat per la difusió del tba cap a l'elèctrode. En canvi, com que no existeix una dependència senzilla d' I_{p2} respecte a h_{Hg} ni respecte a t , el segon pic no té característiques ni de difusió ni adsorció.

Els resultats obtinguts mitjançant les polarografies AC_1 i AC_2 confirmen els anteriors, però amb la particularitat

adicional que aquestes dues tècniques resalten les magnituds del segon pic i onda, que en tots els casos presenten les característiques senyalades per Stankovich i Bard (200).

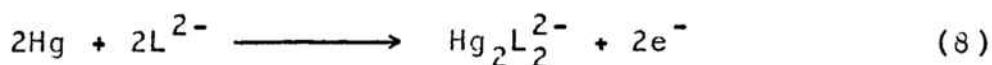
L'anàlisi semilogarítmica dels polarogrames DC indica que l'onda principal presenta unes característiques molt properes a la reversibilitat, mentre que la sogona onda, evidentment, no presenta aquestes característiques.

En realitzar l'anàlisi semilogarítmica dels polarogrames DP s'han obtingut resultats similars, mentre que el mateix tipus d'anàlisi aplicat als polarogrames AC₁ i AC₂ dóna resultats més propers als corresponents a un procés quasi-reversible, que és el cas més freqüent en aquestes tècniques.

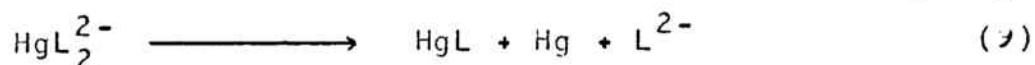
Els resultats de l'estudi coulombimètric (Taula II-28) mostren clarament que el procés electròdic, en les condicions experimentals en les quals es realitzen les coulombimetries, bescanvia dos electrons per molècula de tba present.

Si hom repassa les equacions 7, 4 i 1 pot comprovar ràpidament que aquestes equacions no concorden amb els resultats coulombimètrics, ja que en totes elles hi ha un bescanvi d'un electró per molècula de tba present.

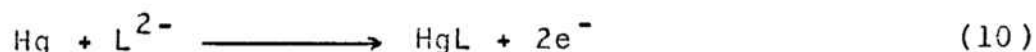
En l'estudi del precipitat obtingut coulombimètricament es comprova la presència de Hg(I), per la qual cosa el procés més probable que té lloc és:



el qual, seguit d'una reacció de dismutació com la següent:



donaria un procés global:



on s'ha expressat el procés com si el tba estigués totalment desprotonat. Segons la zona de pH a la qual vulgui aplicar-se caldrà expressar-lo de forma similar, però incloent les espècies H_2L i/o HL^- en lloc de L^{2-} . En resum, la coulombimetria s'ha d'interpretar mitjançant la formació del complex 1:1. Aquest complex fou preparat químicament i aïllat en la forma $\text{HgL} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, per Procházková i col. (118), els mateixos autors que identificaren l'espècie HgL_2^{2-} en solució.

Com ja s'ha comentat en l'apartat II.9.3.3 les característiques espectroscòpiques IR del $\text{HgL} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i del precipitat coulombimètric són força similars (les petites diferències observades es deuen a que en un cas es tracta d'un producte pur i en l'altre d'una barreja d'espècies). En ambdós casos s'observa la presència de l'enllaç Hg-S i d'un enllaç carboxil-metall covalent.

Els resultats obtinguts en condicions polarogràfiques i en condicions coulombimètriques no necessàriament han d'ésser totalment concordants. S'observen discrepàncies, sinó molt freqüentment, algunes vegades en cert tipus de processos

complicats, com és el cas de l'oxidació anòdica del mercuri. La causa d'això està en la diferent magnitud d'alguns dels paràmetres experimentals, com és el cas del temps, de la superfície de l'elèctrode i de la intensitat de corrent que circula, tots ells molt superiors en les condicions coulombimètriques.

En aquest cas, a més, la gran quantitat de ions de mercuri formats afavoreixen la formació d'espècies Hg-tba d'estequiometria 1:1 respecte a les d'estequiometria 1:2, com s'ha pogut comprovar.

VI.3. ÀCID 3,3'-TIOBISPROPANOIC

Introducció

Com ja ha estat indicat en la introducció del capítol III (Apartat III.1), els equilibris de complexació de l'àcid 3,3'-tiobispropanoic (tbp) amb diversos ions metàl·lics han estat ja estudiats polarogràficament (139-141), així com també les ondes polarogràfiques de reducció del tbp en absència d'ions metàl·lics (128). A part d'aquests treballs només s'ha trobat referència sobre el comportament electroquímic del tbp en l'estudi de Parkinson i Anson (129) ja esmentat en els apartats anteriors, en el qual es posa de manifest la petita tendència del tbp a adsorbir-se damunt de l'elèctrode de mercuri.

Discussió dels resultats

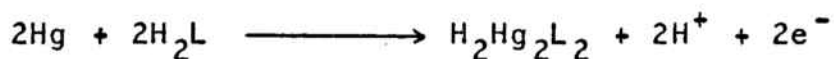
En aquesta tesi, l'àcid 3,3'-tiobispropanoic no ha estat objecte d'un estudi tant exhaustiu com ho ha estat el mta i el tba, ja que s'ha cregut innecessari realitzar molts dels experiments d'oxidació anòdica del mercuri en presència d'aquest àcid quan s'ha vist que el comportament d'aquest presenta moltes analogies amb el dels dos compostos estudiats prèviament. Gràcies a aquestes analogies hom pot proposar una interpretació del procés electroquímic que és coherent amb els fets observats experimentalment.

Hom descriu a continuació, i per separat, el tipus de procés

electròdic que té lloc en cada interval de pH.

a) Comportament a $\text{pH} < \text{pK}_1$

En fer l'estudi d' E_p vs pH (DP i AC_1) i d' E_{min} vs pH (AC_2) en la zona de pH inferior al pK_1 s'ha observat una relació lineal amb un pendent de 60 mV/pH (Fig III-1). Si a aquest fet s'afageix la semblança estructural entre el tba i el tbp hom proposa com a molt probable la formació del complex d'estequiometria 1:1, segons el següent procés electròdic:

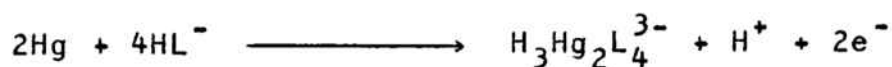


on H_2L representa $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

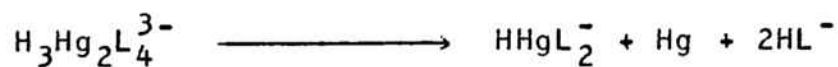
Aquesta reacció, que implica la formació d'una espècie de Hg(I), no està en contradicció amb el fet observat en l'estudi coulombimètric, segons el qual es forma mercuri monovalent, encara que sí que està en contradicció amb el resultat coulombimètric del nombre d'electrons que es bescanvien en el procés electròdic. Aquest mateix fet ha estat observat en l'estudi del tba i tot el que s'ha dit en aquell apartat és aplicable a aquest cas.

b) Comportament a $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$

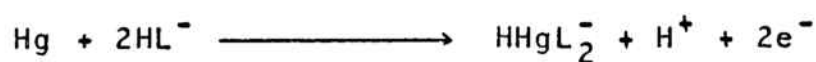
En solucions de pH comprés entre 4 i 5.5 s'ha observat una dependència lineal d' E_p vs pH i d' E_{min} vs pH (polarografies DP, i AC_1 i polarografia AC_2 , respectivament), amb un pendent de 30 mV/pH, la qual cosa indica que té lloc una reacció tal com:



que a continuació va seguida d'un procés de dismutació:



amb la qual cosa el procés global és:



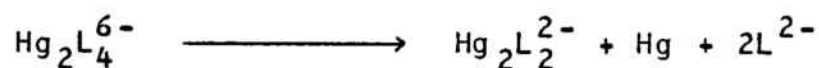
que correspon a la formació d'un complex de Hg(II) de la mateixa estequiometria que el format pel tba en condicions anàlogues.

c) Comportament a $\text{pH} > \text{pK}_2$

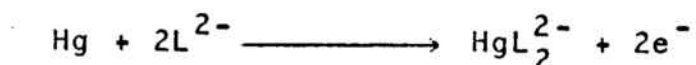
S'ha observat que en solucions a pH superiors a 5.5 els valors d' E_p i d' E_{min} es mantenen constants, la qual cosa porta a plantejar la reacció:



que, seguida d'un procés de dismutació ràpid:



dóna el procés global següent:



idèntic al plantejat en el cas de l'estudi del tba.

L'estudi del procés, mitjançant les polarografies DP, AC_1 i AC_2 , respecte a les variables comunes i instrumentals ha donat resultats similars als obtinguts en els estudis anàlegs realitzats amb el tba, per la qual cosa es pot afirmar que ambdós àcids tioèters tenen un comportament molt semblant en front de l'oxidació anòdica del mercuri. Aquesta similitud ha estat observada també en l'estudi coulombimètric, on s'ha obtingut un resultat que indica un bescanvi de 2 electrons per molècula de tba, resultat que no concorda amb les equacions plantejades en base a les dades polarogràfiques. Hom suposa que les causes d'aquest comportament són les mateixes que s'han enumerat en l'estudi del tba.

L'estudi mitjançant voltametria cíclica mostra l'existència d'un sol pic en ambdós sentits de l'escombratge (Fig V-5). El pic anòdic, que apareix als potencials corresponents al pic polarogràfic, presenta una dependència d' I_p vs $v^{1/2}$ lineal, la qual cosa indica que correspon a un procés controlat per difusió. L'estudi de la dependència de ΔE_p respecte a v indica que el procés electròdic no és totalment reversible.

Si hom compara els valors d' $E_{1/2}$, d' E_p i d' E_{min} obtinguts en solucions de tba i de tba, de similars concentració i pH, comprova que els valors corresponents al tba són sempre més catòdics que els corresponents al tba. És a dir, que el desplaçament provocat en el potencial d'oxidació anòdica del

del mercuri a ió lliure és més gran en presència de tba que en presència de tbp. Això indica que el complex format en el cas del tba és més estable que el format en el cas del tbp.

Si hom relaciona aquest fet amb l'estructura molecular d'ambdós tioèters arriba a conclusions interessants. L'estructura molecular del tba permet si hom accepta la formació d'un enllaç entre l'àtom de S tioèter i l'ió metàl·lic la formació d'un cicle quelat de cinc baules mentre que la del tbp permet la formació d'un cicle quelat de sis baules.

Com és ben sabut els cicles quelats de cinc baules solen ésser més estables que els de sis baules, i això queda ben reflectit en els resultats polarogràfics obtinguts aquí.

Aquests resultats posen clarament de manifest l'existència de cicles de cinc i de sis baules per al tba i per al tbp, respectivament, i per tant l'existència de l'enllaç S-Hg.

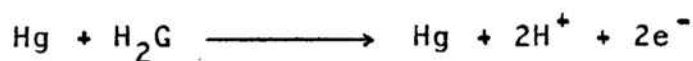
VI.4. ÀCID 2,2'-[1,1-METANDIÏLBIS(TIO)] BIS-ACÈTIC

Discussió dels resultats

A diferència de l'àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)] bis-acètic (eda), l'àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)] bis-acètic (mda) no ha estat estudiat en absolut mitjançant tècniques polarogràfiques. A continuació es descriuen els resultats obtinguts en l'estudi realitzat segons el mateix esquema de l'epígraf anterior amb el tbp.

a) Comportament a $\text{pH} < \text{pK}_1$

En fer l'estudi d'Ep vs pH en la zona de $\text{pH} < \text{pK}_1$ s'observa una dependència lineal amb un pendent de 60 mV/pH (Fig III-4), la qual cosa, porta a formular el següent procés electròdic:



on H_2G representa a l'àcid 2,2'-[1,1-metandiïl(tio)] bis-acètic. Aquest procés, que segons tots els resultats obtinguts polarogràficament i coulombimètricament dóna directament Hg(II), com el procés observat amb eda, ben estudiat clàssicament (125,162), difereix del dels àcids tio-carboxílics estudiats abans, que donaven en aquesta zona de pH complexos de Hg(I).

Aquest procés concorda amb els resultats obtinguts coulombimètricament.

b) Comportament a $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$

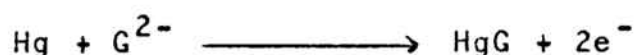
L'estudi realitzat a l'interval de pH 3.1 - 4.0, dins de

la incertesa dels resultats obtinguts en un marge de pH tan restringit, mostra que hi ha una dependència d' E_p vs pH que és lineal, amb un pendent de l'ordre de 30 mV/pH. Això correspon al procés electròdic:



c) Comportament a $\text{pH} > \text{pK}_2$

A valors del pH superiors a 4 s'observa que els valors d' E_p i d' E_{\min} són pràcticament independents del pH, la qual cosa indica un procés del tipus:



L'estudi de la influència dels paràmetres comuns i instrumentals sobre el procés electròdic, mostra que aquest té les característiques corresponents a un procés controlat per difusió.

La concordança entre els valors d' $E_{1/2}$ obtinguts mitjançant les diferents tècniques polarogràfiques (DC, DP, AC_1 i AC_2) és molt bona, la qual cosa indica que el procés electròdic o bé és reversible o bé és molt proper a la reversibilitat, segons les escales de temps d'aquestes tècniques.

L'estudi coulombimètric ha mostrat que en el procés electròdic hi ha un bescanvi de 2 electrons per molècula de mda present, la qual cosa concorda amb les reaccions plantejades.

L'estudi mitjançant voltametria cíclica mostra l'existència de dos pics en ambdós sentits de l'escombratge. El primer pic anòdic, que apareix als potencials corresponents al primer pic polarogràfic, presenta les característiques d'ésser controlat per difusió, mentre que el segon les d'ésser controlat per adsorció. Ambdós tipus de comportament, però, s'observen només fins a velocitats de l'escombratge de 1 v s^{-1} . A velocitats superiors les dependències d' I_{p1} i d' I_{p2} respecte a v són més complicades que les corresponents a aquests comportaments senzills, i indiquen que la naturalesa del procés electròdic és més complicada.

L'estructura molecular del mda i la formació del complex Hg(II)-mda 1:1 semblen indicar la formació d'un quelat amb tres cicles de cinc, cinc i quatre baules, amb l'existència de dos enllaços Hg-S.

VI.5. ÀCID 2,2'-[1,2-ETANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC

Introducció

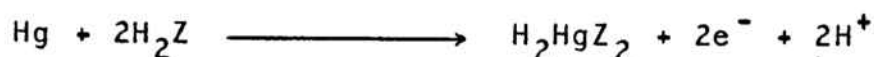
De tots els àcids tioèters estudiats en aquesta Tesi l'àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)]bis-acètic (eda) és l'únic del qual s'ha trobat referència a la literatura que tracti del seu efecte sobre l'oxidació anòdica del mercuri. Com ja s'ha indicat en la introducció del Capítol III (Apartat III.1) Suznjević i col.(162) demostraren que en l'esmentat procés es forma un complex de Hg(II) del tipus HgZ_2^{2-} , la reversibilitat del qual procés fou comprovada mitjançant polarografia oscillogràfica. Posteriorment Kotek i col. (125) observaren una forta adsorció de l'eda sobre la superfície del mercuri, a partir de mesures oscillopolarogràfiques.

Discussió dels resultats

A continuació es descriuen, per separat, els resultats obtinguts en les diferents zones de pH.

a) Comportament a $\text{pH} < \text{pK}_1$

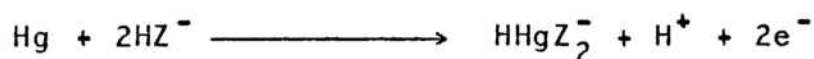
En fer l'estudi d'Ep vs pH en la zona de $\text{pH} < \text{pK}_1$ s'observa una dependència lineal, essent el pendent de l'ordre de 58 mV/pH, la qual cosa correspon a la formació del complex HgZ_2^{2-} segons la reacció:



La qual cosa confirma el resultat obtingut coulombimètricament segons el qual el procés electròdic bescanvia 1 electró per molècula de H_2Z , on per H_2Z es vol representar a l'àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)]bis-acètic (eda).

b) Comportament a $pK_1 < pH < pK_2$

L'estudi de la dependència d'Ep vs pH dins de l'interval 3.10 - 3.90 és lineal amb un valor del pendent de l'ordre de 30 mV/pH, dins de la incertesa dels resultats obtinguts en un interval tan reduït (Fig III-7). Aquesta dependència és la corresponent al procés:



que també correspon al bescanvi d'un electró per molècula d'eda.

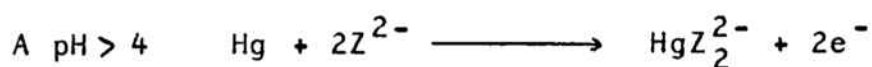
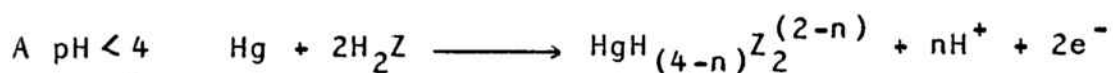
c) Comportament a $pH > pK_2$

A pH superiors a 3.90 s'ha observat que els valors d'Ep es mantenen pràcticament constants, la qual cosa correspon al procés:



Aquests resultats coincideixen perfectament amb els obtinguts mitjançant polarografia DC per Suznjević i col. (162).

Aquests autors indicaren que els processos electròdics que tenen lloc són:



L'estudi, mitjançant les polarografies DP, AC₁ i AC₂, de la influència de les variables instrumentals ha demostrat que el procés de formació del complex d'estequiometria 1:2 ve controlat per difusió, com anteriorment havien demostrat Suznjević i col. mitjançant polarografia DC.

La concordança entre els valors d'E_{1/2} obtinguts mitjançant les diferents tècniques polarogràfiques (DC, DP, AC₁ i AC₂) està en acord amb la reversibilitat del sistema demostrada pels mateixos autors (162) i Kotek i col. (125).

L'estudi mitjançant voltametria cíclica mostra l'existència de dos pics en ambdós sentits de l'escombratge. El primer pic anòdic, que apareix als potencials corresponents al primer pic polarogràfic, presenta les característiques d'ésser controlat per difusió, mentre que el segon les d'ésser controlat per adsorció. La presència de fenòmens d'adsorció ja havia estat assenyalada en treballs anteriors (125,162).

L'estudi de la dependència dels pics anòdics respecte a la velocitat de l'escombratge del potencial indica que el primer pic té les característiques corresponents a un procés reversible, la qual cosa no succeeix amb el segon pic.

L'estudi de la variació d'aquests pics amb la concentració d'eda confirma tot el que s'ha dit respecte al primer pic,

mentre que sembla indicar que el segon pic anòdic correspon a un procés més complicat que un procés d'adsorció simple.

C A P Í T O L VII

COMPLEXOS DELS ÀCIDS TIOÈTERS AMB IONS METÀLLICS ALTRES
QUE ELS DE MERCURI. DETERMINACIÓ POLAROGRAFICA DE LLURS
CONSTANTS D'ESTABILITAT.

VII.1. INTRODUCCIÓ

La determinació polarogràfica de les constants d'estabilitat successives dels complexos metàl·lics es realitza generalment mitjançant el mètode de De Ford i Hume (203), generalitzat per Irving (204), a partir del desplaçament del potencial de semionda de la reducció catòdica de l'ió metàl·lic en presència d'un excés d'agent complexant, en el ben entès que aquest ha d'ésser inert polarogràficament o no reduïble als potencials als quals és reduït l'ió metàl·lic.

L'equació de De Ford i Hume, deduida per als processos catòdics reversibles i per a les reaccions de complexació en les que s'estableix l'equilibri ràpidament, ha estat aplicada posteriorment a la formació de complexos moleculars 1:1 per Peover (205) i adaptada al cas de complexos mixtos per Schaap i McMasters (206).

El mètode de De Ford i Hume ha estat àmpliament utilitzat. L'equació ha estat resolta generalment mitjançant mètodes d'extrapolació gràfica, amb tots els problemes que això comporta (207), fins a l'introducció de diversos mètodes computeritzats (208,209,210), la majoria dels quals estan basats en l'aplicació del mètode dels mínims quadrats a les equacions derivades de les dades experimentals. Heath i Hefter (211) i Gómez-Nieto i col. (212) han proposat modificacions del mètode de De Ford i Hume aplicables als casos en que l'estudi dels processos es faci mitjançant la polarografia d'impulsos diferencial.

Un enfocament diferent és l'adoptat per Casassas i Eek (213)

per als casos en què el lligand és més fàcilment reductible que l'ió metàl·lic. Aquests autors basen el seu mètode en els desplaçaments dels potencials de semionda de les ondes de reducció del lligand, en lloc de les de l'ió metàl·lic. Si els processos són irreversibles els mètodes a aplicar són més restrictius. Els més importants són els de Schwarzenbach i col. (214,215) i Ringdom i Eriksson (216,217). Complementàriament a aquests mètodes n'hi ha una sèrie d'altres, aplicables a processos reversibles i irreversibles, que es basen en la variació dels corrents de difusió associada als processos de complexació. El mètode de Kacena i Matousek (218) és aplicable només quan existeix una sola espècie en solució, mentre que el mètode de Crow (219) té una aplicació més general, però requereix una sèrie d'aproximacions que disminueixen la seva aplicabilitat. Més recentment Tur'yan i col. (220) han desenvolupat un mètode aplicable a sistemes influïts per la cinètica de la formació de complexos. En general aquests mètodes són, però, de precisió deficient i no gaire utilitzats.

Casassas (221) formulà teòricament un nou mètode per a la determinació polarogràfica de les constants d'estabilitat dels complexos metàl·lics a partir del desplaçament que provoca un excés de l'ió metàl·lic en estudi en les ondes anòdiques d'oxidació del mercuri obtingudes en presència del lligand.

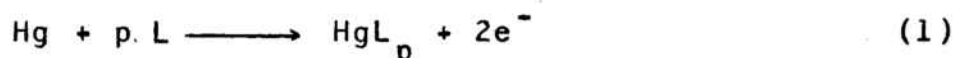
La validesa d'aquest mètode no ha estat, fins a aquest moment, comprovada experimentalment.

En el present treball s'ha revisat la formulació matemàtica del mètode, la qual cosa ha permès la deducció d'una expressió matemàtica més general, a partir de la qual s'ha obtingut l'equació corresponent a la formació del complex 1:1. La validesa d'aquesta darrera equació ha estat comprovada experimentalment mitjançant l'estudi de sistemes de constants de formació conegudes, i càlcul dels $\log K$ a partir de dos mètodes gràfics proposats. Un cop comprovada la validesa del mètode, s'ha aplicat a alguns dels complexos dels lligands objecte d'aquesta Tesi.

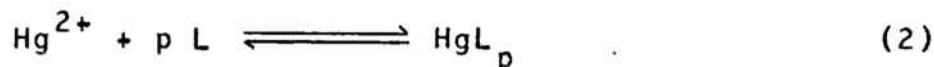
VII.2 NOU PROCEDIMENT DE DETERMINACIÓ DE LES CONSTANTS
D'ESTABILITAT DE COMPLEXOS METÀL·LICS A PARTIR DEL
DESPLAÇAMENT DE LES ONDES ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ
DEL MERCURI

1. Deducció de l'equació general

Si hom suposa que el lligand L pot formar una sèrie de complexos successius amb el Hg^{2+} , de fórmula general HgL_p , amb $p=1, 2, \dots, N'$, la reacció anòdica d'oxidació del mercuri en presència del lligand vindrà donada per (ometent les càrregues iòniques per a major simplicitat):



La reacció de formació de cadascun dels complexos serà:



amb una constant d'estabilitat:

$$\beta_p = \frac{[\text{HgL}_p]}{[\text{Hg}^{2+}] [\text{L}]^p} \quad (3)$$

La concentració de Hg^{2+} a la superfície de l'elèctrode vindrà donada per (si hom ignora els efectes d'activitat):

$$[\text{Hg}^{2+}]_e = \frac{\sum_1^{N'} [\text{HgL}_p]_e}{\sum_1^{N'} \beta_p [\text{L}]_e^p} \quad (4)$$

Si hom suposa un procés reversible, i substitueix aquest valor a l'equació del potencial de l'elèctrode, obté:

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Hg(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}^{2+}]_e \\
 &= E_{\text{Hg(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sum_1^{N'} [\text{HgL}_p]_e}{\sum_1^{N'} \beta_p [\text{L}]_e^p} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Si el corrent anòdic és controlat per la difusió del lligand L vers l'elèctrode:

$$-i = K ([\text{L}] - [\text{L}]_e) = -i_d - K [\text{L}]_e \quad (6)$$

d'on

$$[\text{L}]_e = \frac{i - i_d}{K} \quad (7)$$

Com que les espècies formades es difonen des de l'elèctrode cap al cos de la solució, hom tindrà per a cada espècie formada:

$$-i = K' [\text{HgL}_p]_e \quad (8)$$

per al conjunt de les espècies:

$$-i = \sum_1^{N'} K' [\text{HgL}_p]_e = K'_{\text{exp}} \sum_1^{N'} [\text{HgL}_p]_e \quad (9)$$

on K'_{exp} és la mitjana ponderada de les constants del corrent de difusió corresponents als diversos complexos mercúrics.

Per tant, substituint a l'equació 5:

$$E = E_{\text{Hg(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{K'_{\text{exp}}} \frac{-i}{\sum_{j=1}^p \beta_j \frac{(i-i_d)^p}{K^p}} \quad (10)$$

Per tal de trobar el potencial de semionda, hom posa en aquesta equació $i = i_d/2$. Si, a més, hom té en compte que $-i_d = K[L]$, i que, segons l'equació d'Ilkovic les constants del corrent de difusió valen:

per al lligand

$$K = 0.627 \cdot \frac{2}{p} \cdot F \cdot (D)^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (11)$$

i per als complexos

$$K'_{\text{exp}} = 0.627 \cdot 2 \cdot F \cdot (D')^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (12)$$

on D' és la mitjana ponderada dels coeficients de difusió corresponents als diversos complexos mercúrics, l'equació 10 queda de la forma:

$$E_{1/2} = E_{\text{Hg(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(D)^{1/2}}{(D')^{1/2}} - \frac{RT}{2F} \ln \sum_{j=1}^p \beta_j \frac{[L]^{(p-1)}}{2^{(p-1)}} \quad (13)$$

Aquesta equació, aplicable a solucions del lligand en estudi en absència d'altres lligands o d'ions metàl·lics complexables altres que els de mercuri, permet de calcular les constants d'estabilitat successives dels complexos mercúrics, sempre que hom pugui substituir $[L]$ per C_L .

Es pot veure en l'equació 13 que $E_{1/2}$ resulta independent de la concentració de lligand si $p=1$, i funció d'aquesta concentració si $p>1$.

En el primer cas, del valor de $E_{1/2}$ hom pot deduir directament la constant d'estabilitat del complex mercuric 1:1 (β_1)

En el segon cas ($p > 1$), el potencial de semionda varia amb la concentració del lligand. Hom pot posar l'equació 13 en la forma:

$$E_{1/2} = K + \frac{RT}{2F} \ln \sum_1^{N'} \frac{2^{(p-1)}}{\beta_p} - \frac{RT}{2F} \ln \sum_1^{N'} [L]^{(p-1)} \quad (14)$$

o bé, més desenvolupada:

$$E_{1/2} = K + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{2}{\beta_2} + \dots + \frac{2^{(N'-1)}}{\beta_{N'}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln (1 + [L] + \dots + [L]^{(N'-1)}) \quad (15)$$

que posa de manifest la relació entre $E_{1/2}$ i $[L]$ en el cas general, però que se simplifica molt en el cas de sistemes senzills de formació d'un sol complex o de dos complexos.

En general, en absència d'altres ions metàl·lics complexables, hom pot posar la concentració de lligand lliure $[L]$ igual a la seva concentració estequiomètrica total C_L , tota vegada que, encara que els complexos de mercuri siguin molt estables, només ha estat complexat el lligand present a la capa de difusió que envolta la gota de mercuri, i la quantitat de lligand així complexat és negligible respecte

a la quantitat present en la resta de la solució.

Ara bé, si la solució que es polarografia conté un excés d'un ió metàl·lic M complexable, la major part del lligand present a la solució hi està formant part dels complexos M_jL . Tot i que l'equació 14 continua essent vàlida, hom ha de calcular, doncs, la concentració de lligand lliure en el cos de la solució. Aquesta concentració ve donada per l'equació:

$$[L] = \frac{\sum_0^N C_{M_jL}}{\sum_0^N \beta_j^* [M]^j} \quad (16)$$

on $j = 0, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots, \frac{1}{p}, \dots, \frac{1}{N}$

deduida per Casassas i Eek (213) i on β_j^* és una "pseudo-constant d'estabilitat" definida pels mateixos autors de la forma:

$$\beta_j^* = \frac{a_{M_jL}}{a_L \cdot a_M^j} \quad (17)$$

corresponent al procés de formació de complexos entre el lligand i el metall present expressat en la forma:



i relacionada amb la constant d'estabilitat usual, β_p (que correspon a la formació del complex ML_p on $p = 1/j$), per les expressions:

$$C_{M_jL} = p \cdot C_{ML_p} \quad (18)$$

i

$$\beta_j^* = \beta_{p \cdot p \cdot a_L^{(p-1)} \cdot a_M^{(p-1)j}} \quad (19)$$

En presència d'un excés notable de M (com és sempre l'emprat en aquest tipus d'experiments) la suma del numerador de l'equació 16 és aproximadament igual a la concentració estequiomètrica total del lligand, C_L , i es pot substituir l'una per l'altra. Si hom substitueix el valor donat per 16 a l'equació 14, aquesta es transforma en:

$$E_{1/2} = K + \frac{RT}{2F} \ln \left[\sum_1^{N'} \frac{2^{(p-1)}}{\beta_p} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\sum_1^{N'} \left(\frac{C_L}{\sum_0^N \beta_j^* [M]^j} \right)^{(p-1)} \right] \quad (20)$$

si hom resta l'equació 20 de l'equació 14 obté, finalment:

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2} &= (E_{1/2})_{\text{sense M}} - (E_{1/2})_{\text{amb M}} \\ &= - \frac{RT}{2F} \ln \left[\sum_1^{N'} \left(\sum_0^N \beta_j^* [M]^j \right)^{(p-1)} \right] \quad (21) \end{aligned}$$

on $p = 1, 2, \dots, N'$ i $j = 0, 1, 1/2, \dots, \frac{1}{N}$

que és l'equació més general que es pot plantejar ja que engloba la possibilitat de formació de diversos complexos HgL_p i M_jL .

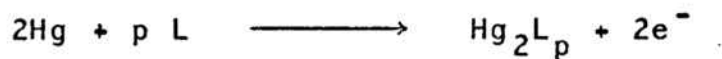
En aquesta equació la concentració d'ió metàl·lic lliure $[M]$ es pot substituir per la concentració estequiomètrica C_M si es treballa en presència d'un excés prou gran d'ió metàl·lic.

Si la deducció anterior s'hagués fet emprant les activitats iòniques en lloc de les concentracions, l'equació final contindria els coeficients d'activitat de les espècies L i M, però no els de les espècies complexes, els quals s'anul·len en fer la substracció final que porta a l'equació 21.

En aquest cas l'equació 21 vindria substituïda per la següent:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_L \left[\sum_1^{j'} \left(\sum_0^{j''} \beta_j^* c_M^j \gamma_M^j \right)^{(p-1)} \right] \quad (21')$$

Si hom suposa que el lligand L pot formar una sèrie de complexos estables amb l'ió Hg_2^{2+} , la reacció anòdica d'oxidació del mercuri vindrà donada, en aquest cas, per:



i la reacció de formació de cadascun dels complexos serà:



Si hom fa la deducció teòrica corresponent a aquest supòsit teòric s'arriba a la mateixa equació (21 o 21') a que s'arriba en el cas de la formació de complexos de Hg^{2+} .

Evidentment, si el complex de Hg_2^{2+} no és estable i es dismuta ràpidament segons la reacció:



les equacions deduides són també vàlides per aquest cas.

2. Discussió de l'equació general

Si $p=1$, la presència d'un excés de M no produeix cap desplaçament del potencial de semionda de l'onda d'oxidació del mercuri a complexos mercúrics.

Si $p>1$, la mesura dels desplaçaments d'aquest potencial en funció de $[M]$ o de C_M permet trobar, d'acord amb l'equació 21, els valors de les constants d'estabilitat dels complexos successius de l'ió metàl·lic M.

Si hom treballés en presència d'un gran excés de lligand L, s'arribaria a formar el complex màxim de la sèrie M_jL , i naturalment tots els intermedis, de forma similar a com succeeix quan es treballa segons el mètode de De Ford i Hume, la qual cosa obligaria a aplicar laboriosos procediments de càlcul per trobar les constants β_j^* i consecuentment β_p . En canvi, si hom treballa amb un gran excés de metall afavoreix la formació del complex mínim ML, de forma similar a com succeeix quan es treballa segons el mètode de Casassas i Eek. Aleshores, com en aquest darrer, el nou mètode és especialment útil per a la determinació dels valors de β_1 . En aquest cas, com que $j=1$, l'equació 21 queda de la forma:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln \left[\sum_1^p (\beta_1^* [M])^{(p-1)} \right] \quad (22)$$

Si amb anterioritat, en fer l'estudi de l'oxidació anòdica del Hg en presència del lligand L, s'ha comprovat que es forma el complex HgL_2 , o sigui $p=2$, (com succeeix en els casos que aquí s'estudien), l'equació 21 queda de la forma

següent, extraordinàriament simplificada:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln (1 + \beta_1^* [M]) \quad (23)$$

que, si hom té en compte la relació existent entre β_j^* i β_p , es pot escriure en la forma:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln (1 + \beta_1 [M]) \quad (24)$$

L'equació 24 permet fer un càlcul ràpid i senzill del valor de β_1 a partir d'una sèrie de valors experimentats de $E_{1/2}$ vs $[M]$, o bé C_M , mitjançant l'aplicació de qualsevol dels dos mètodes gràfics descrits a continuació:

a) Mètode A

Si hom defineix la funció C de la manera següent:

$$C = \exp \left[\frac{2F}{RT(p-1)} (-\Delta E_{1/2}) \right] \quad (25)$$

l'equació 24 queda de la forma:

$$C = 1 + \beta_1 [M] \quad (26)$$

i el pendent de la representació lineal de C vs $[M]$ dóna el valor de β_1 .

b) Mètode B

En presència d'un gran excés de metall el producte de $\beta_1 \cdot [M]$ es pot fer molt més gran que la unitat. Aleshores, es pot fer la següent simplificació sense cometre un error significatiu:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln (1 + \beta_1 [M]) \cong - \frac{RT}{2F} \ln \beta_1 [M] \quad (27)$$

que passat a logaritme decimal, i per experiències fetes a 25° C, queda de la forma:

$$\Delta E_{1/2} = -0.02958 \log \beta_1 - 0.02958 \log [M] \quad (28)$$

Per experiments realitzats a 25° C, en fer la representació lineal de $E_{1/2}$ vs $\log [M]$, l'ordenada a l'origen pren el valor de $0.02958 \log \beta_1$, que permet calcular β_1 , mentre que el pendent pren un valor de 0.02958.

3. Aplicació als processos irreversibles

Fins aquí hom ha suposat que el procés electròdic és reversible i que la velocitat d'establiment dels equilibris és pràcticament infinita.

Aquestes condicions són rigorosament certes en poques ocasions, especialment en els processos d'oxidació anòdica del mercuri en presència d'un lligand.

Malgrat aquest fet es pot aplicar l'equació general, deduida anteriorment, als processos d'oxidació anòdica irreversible introduint la correcció adient, de forma similar a com ho han fet en els seus tractaments Biernat (222) i Casassas i Eek (213).

Segons aquesta correcció, l'equació general (eq.21') queda de la forma:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \gamma_L \left[\sum_1^{N'} \left(\sum_0^{N'} \beta_j^* c_M^j \gamma_M^j \right)^{(p-1)} \right] \quad (29)$$

o bé, si no es consideren els efectes d'activitat, de la forma:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left[\sum_1^{N'} \left(\sum_0^{N'} \beta_j^* [M]^j \right)^{(p-1)} \right] \quad (30)$$

on α és l'anomenat coeficient de transferència de la reacció electròdica, que ha d'ésser determinat experimentalment a partir de l'anàlisi logarítmica de cadascuna de les ondes polarogràfiques obtingudes a diferents valors de $[M]$. Aquestes equacions només són rigorosament aplicables a aquells sistemes que donen ondes irreversibles en què el valor de α es manté constant i independent de la concentració de M.

4. Aplicació als processos no controlats per difusió

Si el corrent no ve controlat per difusió, és a dir, si l'establiment dels equilibris de complexació no és suficientment ràpid, l'equació general (eq.21) ha d'ésser modificada de forma similar a la correcció introduïda per Korita (223) a la equació de De Ford i Hume, afegint un terme de la forma:

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{i_e}{i_\infty}$$

on i_e és el corrent límit experimental, i i_∞ el valor

hipotètic del corrent si la velocitat de reacció fos infinita. Generalment, es pot considerar que el terme i_e / i_∞ és aproximadament igual al terme K'_{exp} / K , per la qual cosa l'equació 21, si s'ignoren els efectes de l'activitat, es pot escriure de la forma:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K'_{exp}}{K} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\sum_1^{j'} \left(\sum_0^{j''} \beta_j^* [M]^j \right)^{(p-1)} \right] \quad (31)$$

Hom no aprofundeix més en aquest aspecte, que ha estat àmpliament descrit en la literatura (224-226).

En aquest sentit, les limitacions d'aquest mètode són les mateixes que les dels altres mètodes clàssics basats en la variació del potencial de semionda, les quals es poden superar en part mitjançant la introducció de factors de correcció.

5. Aplicació del mètode a altres tècniques polarogràfiques (polarografies DP i AC)

Tot el desenvolupament teòric precedent és rigorosament cert referit a la polarografia DC clàssica, ja que pren com a base les equacions fonamentals d'aquesta tècnica, igual que els mètodes de De Ford i Hume, i Casassas i Eek. Malgrat això, aquests mètodes tenen un camp d'aplicació més ampli, com han demostrat Heath i Hefter (211) i Gómez-Nieto i col. (212), entre altres autors, que han proposat petites modificacions al mètode de De Ford i Hume per a la seva aplicació a la

polarografia DP, i han comprovat llur validesa.

Similarment, Casassas i Ariño (227) han comprovat, mitjançant l'estudi dels sistemes Cd(II)-halurs, la validesa del mètode de De Ford i Hume quan s'aplica a dades experimentals obtingudes mitjançant les polarografies DP i de corrent altern (AC).

En el cas de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de lligands que formen complexos febles de mercuri, la utilització de les polarografies DP i AC permet la mesura dels potencials característics amb molta més precisió que la polarografia DC, com ha estat demostrat en els capítols anteriors. S'ha plantejat per tant, l'adaptació del mètode aquí desenvolupat a les dades obtingudes mitjançant polarografia DP i AC, de forma similar a com han fet altres autors (211,212) amb el mètode de De Ford i Hume.

En aquests casos, caldrà comprovar que es pot aplicar la mateixa equació general 21, però substituint-hi $E_{1/2}$ per E_p quan es treballi amb polarografies DP i AC₁, i per E_{min} quan es treballi amb polarografia AC₂.

A continuació es discuteix la validesa d'aquestes modificacions.

VII.3. COMPROVACIÓ DE LA VALIDESA DEL MÈTODE PROPOSAT

1. Part experimental

1.1 Reactius

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck p.a.
Cd	Merck p.a.
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Scharlau p.a.
Pd	SEMPSA purissim

Les solucions mares d'aquestes sals s'han preparat en aigua bidestil·lada, i se n'ha determinat la concentració per tècniques gravimètriques usuals. Els altres reactius i solucions són els ja esmentats.

1.2 Instrumentació

Polarògraf Metrohm descrit en l'epígraf I.2.2.

1.3 Procediment

Segons el mètode de treball general descrit a I.2.3 s'obtenen els polarogrames (amb les tècniques DP, AC₁ i AC₂) de les solucions següents:

- Solució de lligand (mta o tba) de concentració coneguda.
- Solució que conté lligand de la mateixa concentració i ió metàl·lic (Cu(II), Cd(II) o U(VI)) en excés conegut.

Les concentracions emprades d'aquests ions metàl·lics, de lligand, el pH i altres condicions d'aquestes solucions es descriuen a cadascun dels apartats següents.

Es mesuren els potencials de pic i els ΔE_p per a cada concentració d'ió metàl·lic i a partir d'aquests darrers valors es calcula $\log \beta_1$ del complex corresponent segons

els mètodes descrits a VII.2.2.

2. Resultats i discussió

Per verificar experimentalment l'equació obtinguda anteriorment (equació 21), s'ha procedit a la determinació polarogràfica de constants de formació conegudes de diferents complexos metàl·lics.

Els complexos estudiats han estat els de l'àcid 2,2'-tiobisacètic amb Cu(II), Cd(II) i U(VI) i els de l'àcid metiltioacètic amb Cu(II) i Cd(II). Ha estat determinada també la constant de formació del complex de l'àcid metiltioacètic amb U(VI), de la qual no s'ha trobat referència en la bibliografia.

S'ha procedit a l'estudi d'aquests sistemes degut a que l'oxidació anòdica del mercuri en presència del mta i del tba és l'objecte principal d'aquesta tesi i se n'han arribat a determinar totes les característiques. En tots els casos, s'ha procedit a la determinació dels E_p o dels E_{min} corresponents a la formació dels complexos de mercuri a partir de l'oxidació anòdica d'aquest en les condicions experimentals i instrumentals més adients i a continuació s'han determinat, en les mateixes condicions, els E_p o els E_{min} del mateix procés, però en presència d'un excés conegut del nou ió metàl·lic. A partir d'aquestes dades es troben els valors de ΔE corresponents a cada valor de $[M]$ estudiat. En aplicar els mètodes A i B, descrits en la part teòrica, a la sèrie de parells de valors $\Delta E, [M]$ s'obtenen els valors de β_1 de

cada sistema. Els resultats han estat comparats amb els valors donats en els compendis usuals de constants d'estabilitat (228-231).

a) Complexos de l'àcid 2,2'-tiobisacètic amb Cu(II), Cd(II) i U(VI)

Les determinacions han estat efectuades en medi aquós de KNO_3 0.1 M, a 25°C .

Per a les determinacions fetes en absència d'ió metàl·lic, hom ha realitzat l'escombratge polarogràfic en l'interval 0 v - 0.5 v de les solucions de tba $1.0362 \cdot 10^{-3}$ M (en el cas de l'estudi dels complexos de Cu(II) i U(VI)) i $1.0335 \cdot 10^{-3}$ M (en el cas del Cd(II)), a pH comprés dins de l'interval 3.3 - 3.7, per tal de minimitzar la formació dels hidroxocomplexos, però sense perdre la bona resolució i definició dels pics polarogràfics. En el cas dels complexos de Cu(II) i de Cd(II) la determinació s'ha realitzat mitjançant polarografia AC_1 ($\Delta E = 5 \text{ mV}$, $\varphi = 0^\circ$) i en el cas de U(VI) amb la polarografia AC_2 ($\Delta E = 10 \text{ mV}$, $\varphi = 0^\circ$). En tots els casos s'ha treballat amb un temps de goteig de 1.0 s, una alçada de mercuri de 50 cm i una velocitat de l'escombratge del potencial de 2 mV s^{-1} .

En realitzar les determinacions polarogràfiques en les condicions esmentades amb solucions que contenen l'ió metàl·lic en estudi, s'observa un desplaçament dels valors d' E_p i d' E_{min} en el sentit anòdic respecte a quan l'ió metàl·lic és absent de la solució.

Com a conseqüència de l'estudi realitzat sobre l'oxidació del mercuri en presència de tba, es pot afirmar que en les condicions de treball seguides es forma el complex de mercuri d'estequiometria 1:2 i, per tant, l'equació general 21 queda simplificada a la següent:

$$\Delta E_p = - \frac{0.059}{2} \log(1 + \beta_1 [M]) \quad (32)$$

La validesa d'aquesta equació ha estat estudiada a partir de les dades experimentals mitjançant els dos mètodes gràfics indicats en la part teòrica.

Els valors de $\log \beta_1$ calculats per aquests dos mètodes, en els tres casos estudiats, vénen donats en la Taula VII-1, on s'inclouen per a comparació els valors acceptats per les Taules.

Els valors de β_1 calculats demostren la validesa del mètode polarogràfic emprat per a llur determinació, i proposat en aquest estudi, ja que concorden acceptablement entre ells i amb els valors publicats per altres autors. Cal tenir en compte que certes condicions experimentals de treball han estat diferents, com és per exemple el cas del U(VI), en el qual cas el valor donat en les Taules ha estat determinat a 20° C i a una força iònica 1 M. En aquest cas, els valors trobats aquí estan en major concordança amb el valor recentment trobat per Shelke i Jahagirdar (114) de $\log \beta_1 = 3.055 \pm 0.02$, a la força iònica de 0.1 M en NaClO₄. Cal assenyalar que en aquest

TAULA VII-1 : Valors del $\log \beta_1$ dels complexos de tba amb Cu(II), Cd(II) i U(VI).

$AC_1 \quad \Delta E = 5 \text{ mV} \quad t = 1 \text{ s}$

COMPLEX	tba-Cu(II)	tba-Cd(II)	tba-U(VI)
MÈTODE A	4.52	2.29	3.11
MÈTODE B	4.53	2.19	2.79
TAULES	4.1 - 5.1	2.34 - 3.14	3.16

mateix cas s'han observat resultats de ΔE_p anòmals a concentracions d'ió UO_2^{2+} molt elevades, essent els valors de ΔE_p més petits del que era d'esperar en relació amb els observats a concentracions de UO_2^{2+} intermèdies, com mostren les Figures VII-1 i VII-2 per als mètodes A i B, respectivament. Aquest és el motiu per el qual els valors de β_1 del complex UO_2^{2+} són els menys favorables de tots els estudiats.

Les Figures VII-3 i VII-4 mostren les rectes experimentals obtingudes en aplicar els mètodes A i B, respectivament, en el cas del sistema Cu(II)-tba.

Tal com ja ha estat dit, les condicions experimentals emprades faciliten la formació del complex 1:1 de forma predominant, per la qual cosa hom ha suposat que en les solucions estudiades només hi és present el complex 1:1, i que es pot negligir la contribució dels complexos superiors als desplaçaments d' E_p . Aquesta hipòtesi ha estat verificada en els casos dels complexos tba-Cu(II) i tba-Cd(II) calculant els valors dels ΔE_p que s'haurien d'obtenir si hi hagués contribució dels complexos 1:2, és a dir, aplicant l'equació:

$$\Delta E_p = - \frac{0.059}{2} \log (1 + \beta_1 [M] + \beta_2 [M]^2) \quad (33)$$

amb els valors de β_1 i β_2 trobats en la literatura. Els valors de ΔE_p trobats d'aquesta manera són molt superiors als valors determinats experimentalment.

De manera similar als mètodes de De Ford - Hume i Casassas - Eek la precisió i l'exactitud dels resultats depenen de la

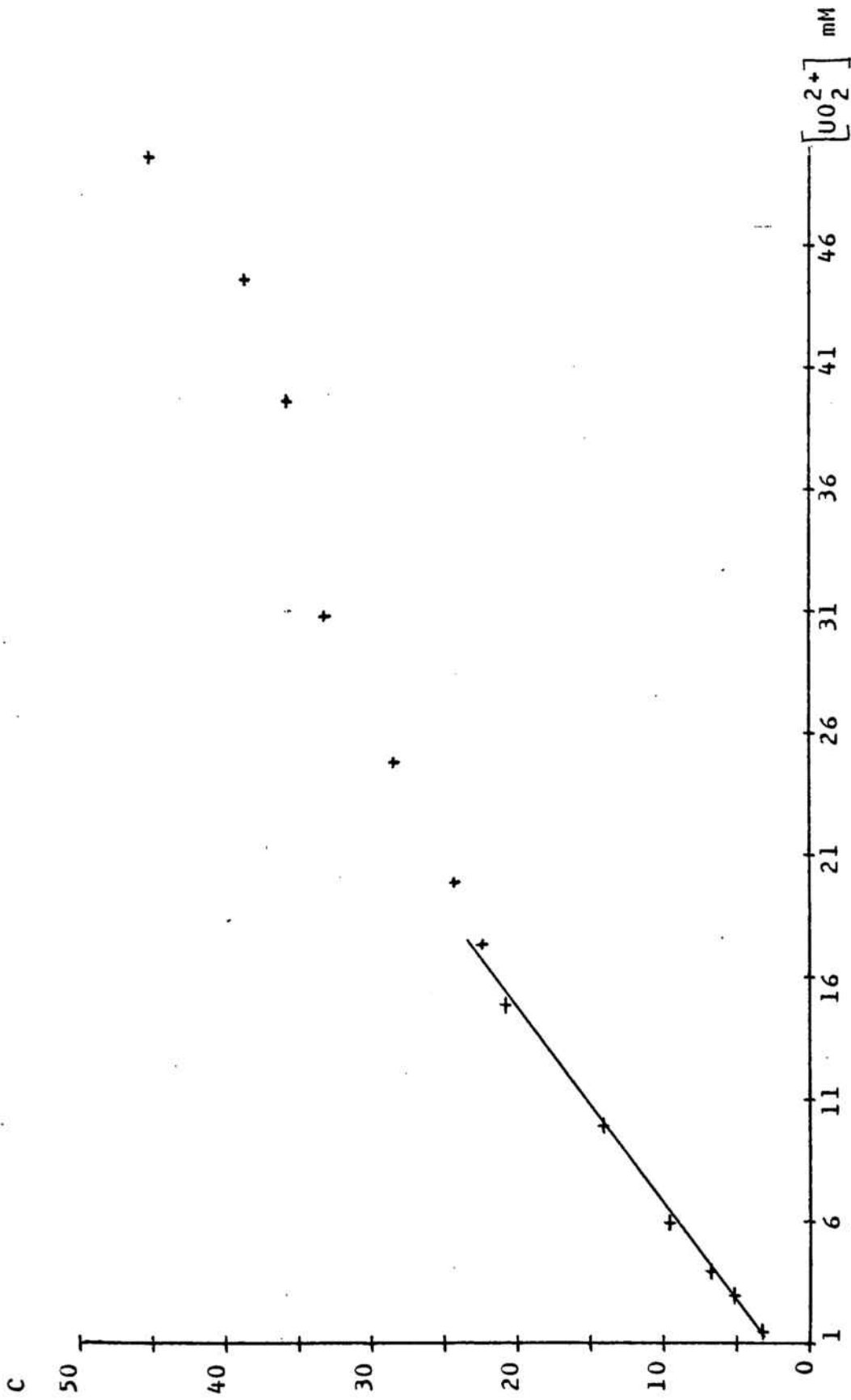


FIG VII-1 : Determinació del $\log \beta_1$ del sistema tba-U(VI) mitjançant el mètode A.

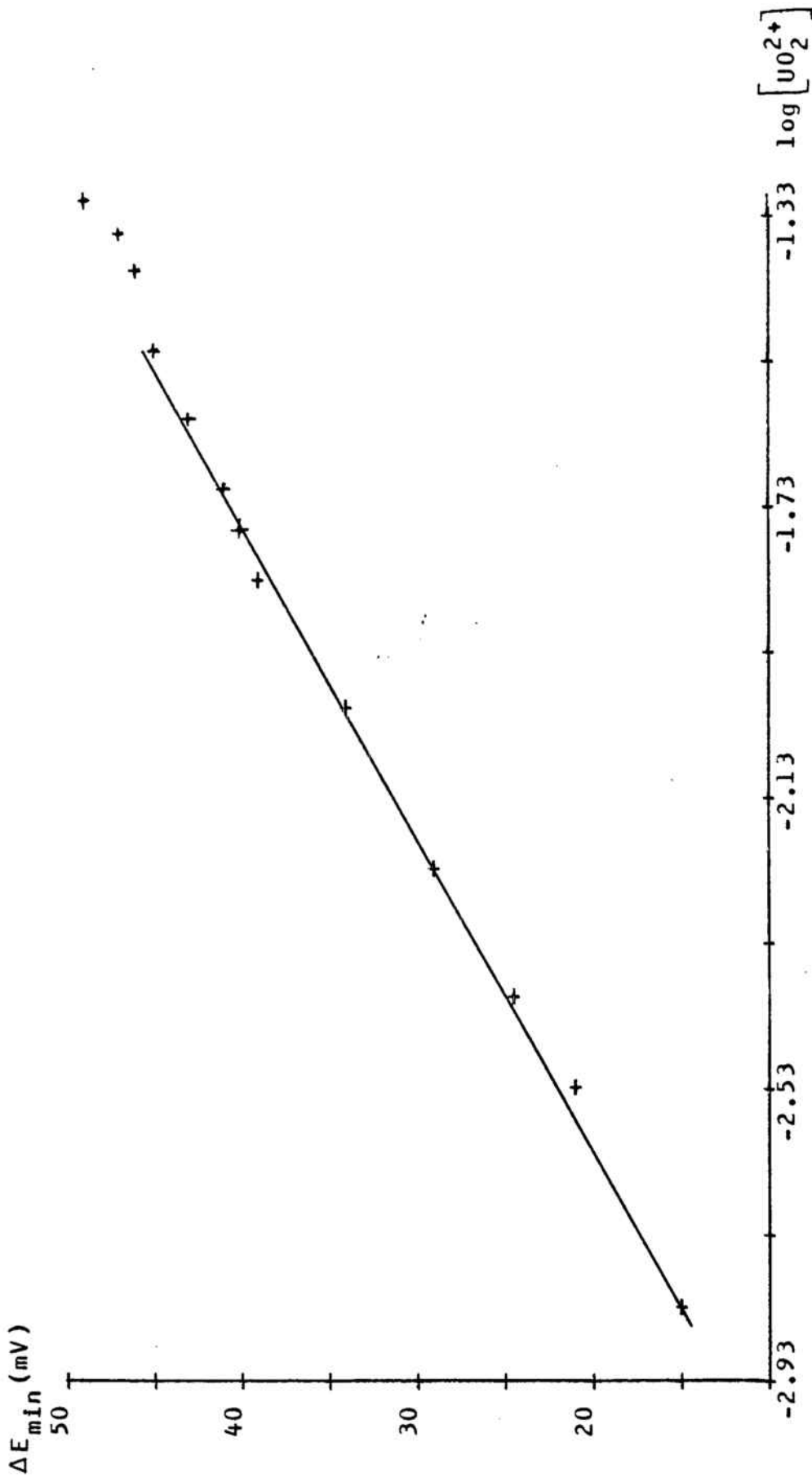


FIG VII-2: Determinació del $\log\beta_1$ del sistema tba-U(VI) mitjançant el mètode B.

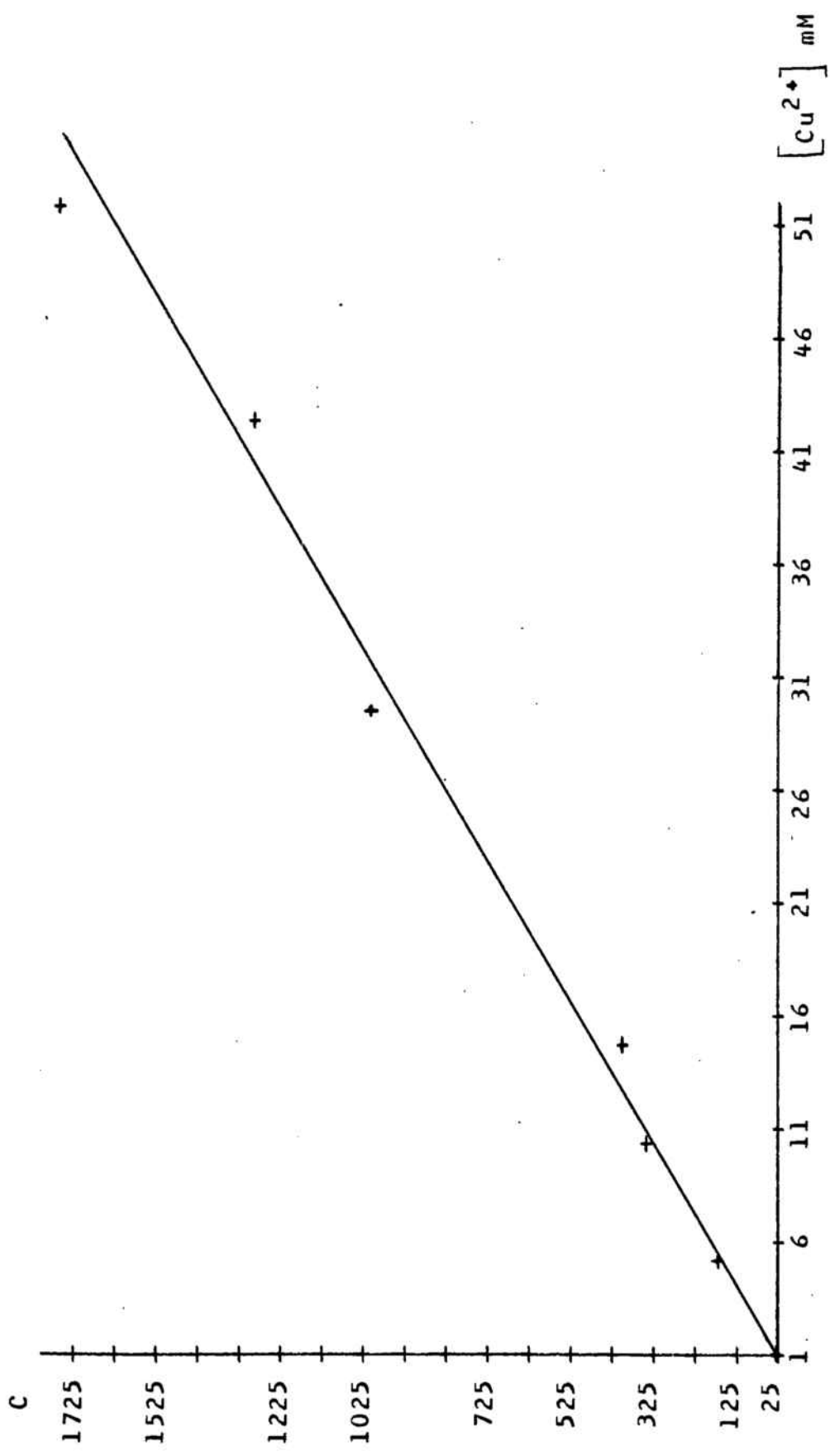


FIG VII-3: Determinació del $\log\beta_1$ del sistema tba-Cu(II) mitjançant el mètode A.

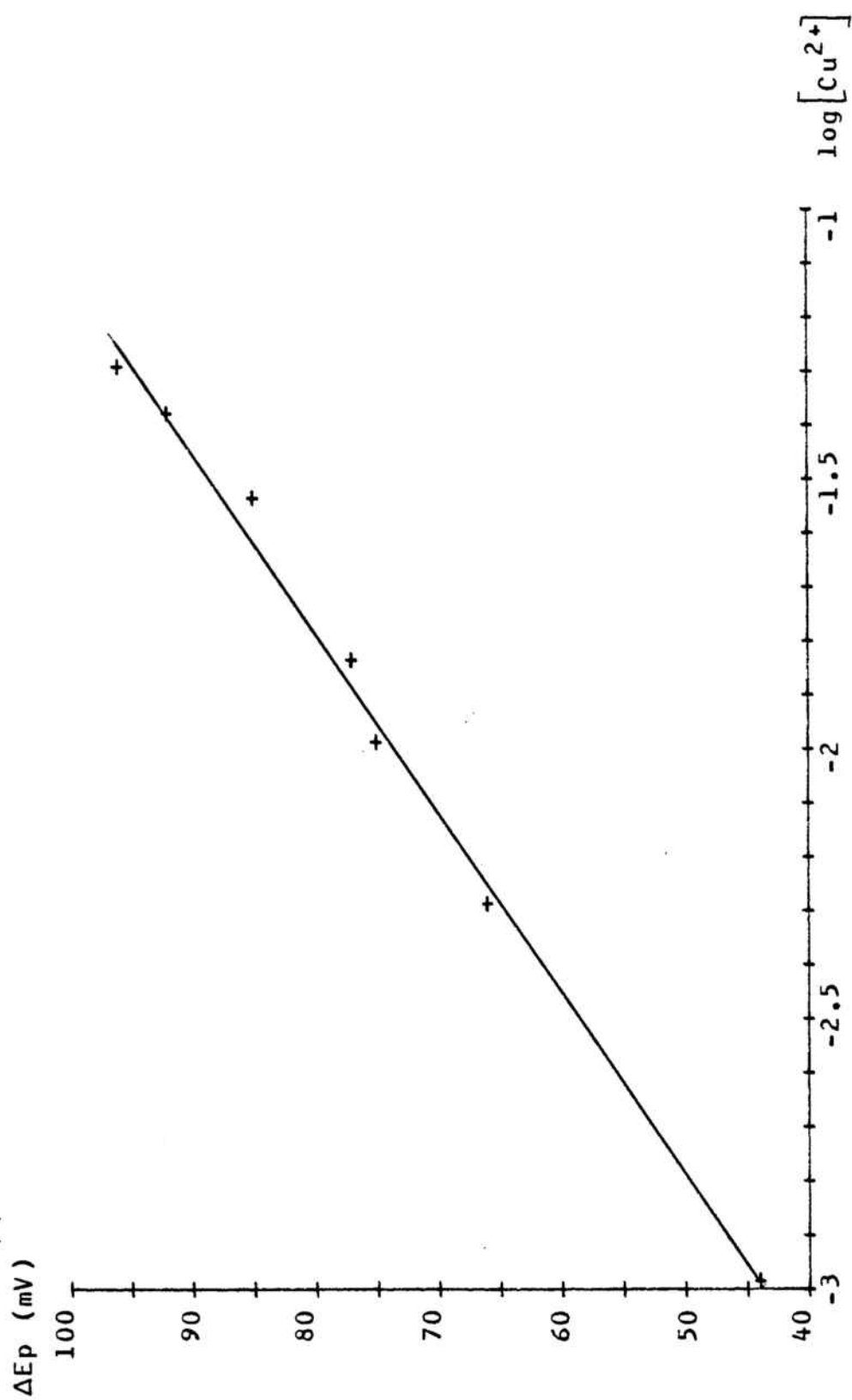


FIG VII-4: Determinació del $\log \beta_1$ del sistema tba-Cu(II) mitjançant el mètode B.

precisió i de l'exactitud de les mesures d' E_p . Així, per al sistema tba-Cu(II) on els valors de ΔE_p són de l'ordre de 70 - 100 mV, un error de 1 mV produeix una variació de 0.03 unitats en el valor de $\log \beta_1$, calculat en l'interval de concentracions de Cu(II) $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 5.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. En el cas del complex tba-Cd(II), la constant de formació és menor, i per a valors de ΔE_p de l'ordre de 10 - 30 mV, que són els habituals, un error de 1 mV produeix una variació de 0.04 - 0.06 unitats en el valor de $\log \beta_1$, calculades en l'interval de concentracions de Cd(II) $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 5.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. En el cas del complex tba-U(VI), per a uns valors de ΔE_p als voltants de 40 mV, un error de 1 mV produeix també una variació de 0.03 unitats en el valor de $\log \beta_1$, calculat a una concentració de U(VI) de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Això posa de manifest que la influència de l'error en la mesura de ΔE_p és tant més gran com més petit és el $\log \beta_1$. Això vol dir que el mètode és tant menys exacte com més feble és el complex, de la mateixa manera que succeeix amb els mètodes de De Ford - Hume i Casassas - Eek.

b) Complexos de l'àcid metiltioacètic amb Cu(II), Cd(II)
i U(VI)

Per a verificar fins a quin punt el mètode és aplicable a la determinació de les constants de formació de complexos febles, s'han estudiat els de l'àcid metiltioacètic (mta) amb Cu(II) i amb Cd(II), També s'ha determinat la constant de formació del complex mta-UO_2^{2+} , de la qual no s'ha trobat

cap referència en la literatura. S'han escollit aquests casos desfavorables per a comparar els resultats obtinguts mitjançant les polarografies DP, AC_1 i AC_2 .

Les determinacions s'han realitzat en les mateixes condicions instrumentals que s'han citat abans. Quan s'ha treballat amb polarografia DP s'ha fet amb una magnitud de l'impuls $\Delta E = -40$ mV. El medi, la força iònica i el pH han estat els mateixos ja esmentats i s'ha treballat amb unes concentracions de mta de $3.928 \cdot 10^{-3}$ M, en el cas del Cu(II), de $1.0445 \cdot 10^{-3}$ M, en el cas del Cd(II) i de $3.9417 \cdot 10^{-3}$ M en el cas del U(VI).

L'estudi realitzat de l'oxidació anòdica del mercuri en presència del mta, permet afirmar que en les condicions de treball seguides s'ha de verificar l'equació 32.

Els valors de $\log \beta_1$ determinats experimentalment mitjançant les tres tècniques (DP, AC_1 i AC_2) en els casos dels complexos mta-Cu(II) i mta-U(VI) vénen donats en la Taula VII-2.

En el cas del complex mta-Cu(II) la concordança entre els resultats obtinguts mitjançant les tres tècniques és força satisfactòria, així com també ho és amb el valor donat en les Taules, que també és inclòs en la Taula VII-2.

La concordança no ha estat tant satisfactòria en el cas del complex mta-U(VI), on les diferències observades són degudes fonamentalment al mètode gràfic de càlcul de $\log \beta_1$, i no a la tècnica polarogràfica emprada, com es desprèn dels resultats mostrats en la Taula VII-2.

La Fig VII-5 mostra una de les rectes obtingudes experimen-

TAULA VII-2 : Valors del $\log \beta_1$ dels complexos de mta amb Cu(II) i U(VI).

Comparació dels resultats obtinguts mitjançant les diferents tècniques polarogràfiques.

TÈCNICA	DP		AC ₁		AC ₂		TAULES
	A	B	A	B	A	B	
mta-Cu(II)	2.39	2.33	2.40	2.28	2.39	2.33	2.40
mta-U(VI)	1.75	1.47	1.76	1.47	1.73	1.44	—

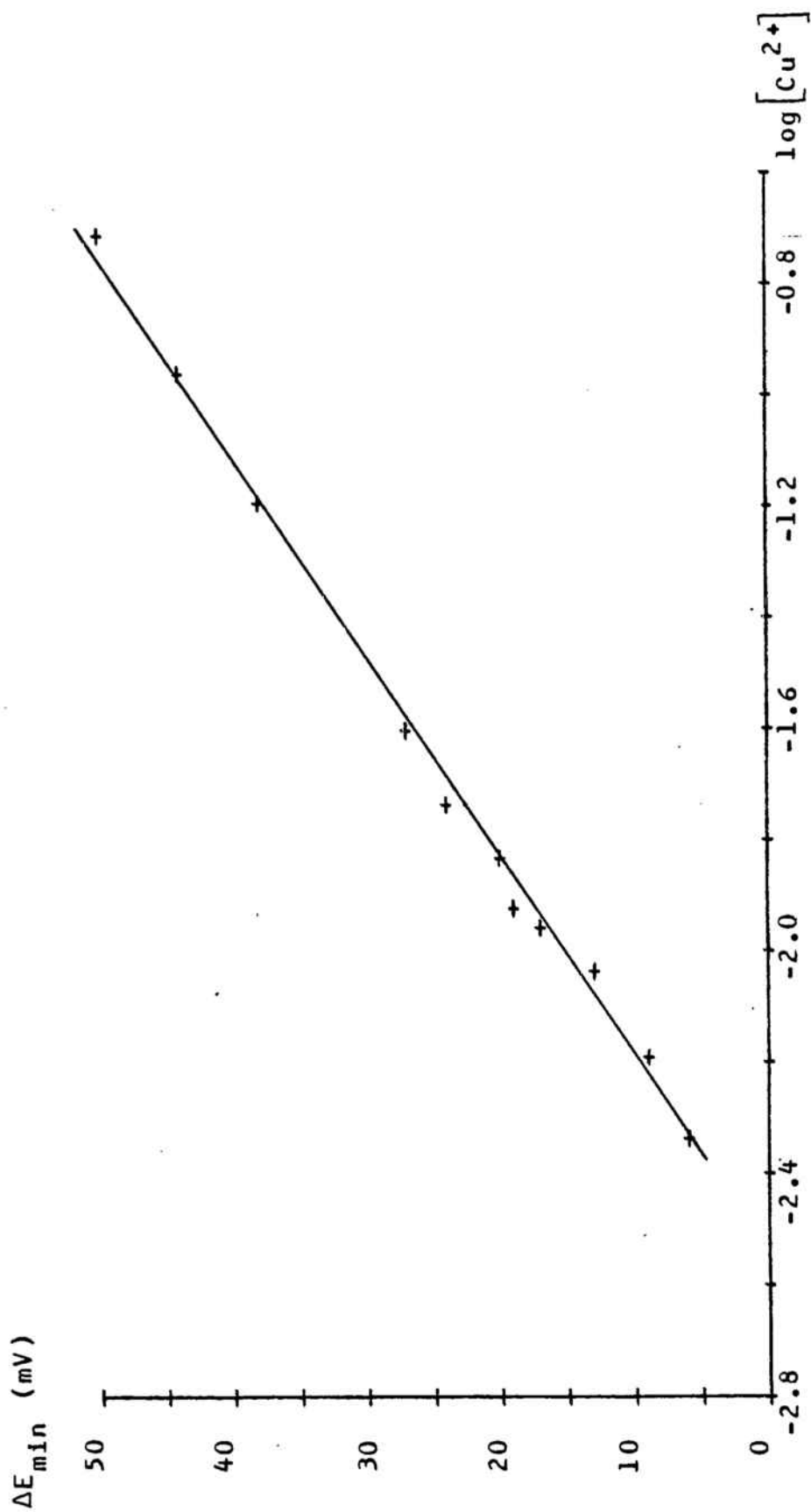


FIG VII-5: Determinació del $\log \beta_1$ del sistema mta-Cu(II) mitjançant el mètode B.

talment, i que correspon al sistema mta-Cu(II) estudiat mitjançant polarografia AC₂ i el mètode de càlcul B. En el cas del complex més feble, mta-Cd(II), els resultats no han estat tan satisfactoris, com mostra la Taula VII-3, on es comparen els valors obtinguts en aquest estudi amb un valor de $\log \beta_1$ determinat potenciomètricament en aquest mateix laboratori (3), ja que no s'ha trobat referència a aquest complex en els compendis habituals de taules de constants d'equilibri (228-231). Cal remarcar que els resultats donats en la Taula VII-3 han estat calculats a partir de les mateixes sèries de dades experimentals, per la qual cosa la diferència obtinguda en els valors de $\log \beta_1$ és de càlcul i no experimental. El mètode A dóna resultats més satisfactoris, com també es pot veure a la Taula VII-2 amb el sistema mta-Cu(II).

Es posa de manifest doncs, que el mètode polarogràfic proposat té limitacions en el càlcul de les constants de formació dels complexos més febles, com és el cas del mta-Cd(II). Amb aquests complexos un error de mesura de ΔE_p de 1 mV pot produir variacions de 0.06 - 0.3 unitats del $\log \beta_1$. Aquesta limitació no és exclusiva d'aquest mètode, sinó de tots els mètodes polarogràfics (207).

c) Discussió sobre els complexos de Pd(II)

S'ha realitzat l'estudi dels sistemes de mta-Pd(II) i tba-Pd(II) en les mateixes condicions instrumentals i d'igual manera que han estat estudiats els sistemes comentats anteriorment.

TAULA VII-3 : Valors del $\log \beta_1$ del complex mta-Cd(II).

AC₁ ΔE = 5 mV t = 1 s v = 2 mV s⁻¹

Mètode A	Mètode B	Bibliografia (Ref 3)
1.10	0.61	1.10 ± 0.10

No s'ha trobat cap referència en la literatura sobre aquests complexos.

No ha estat possible la determinació de $\log \beta_1$ de cap dels dos complexos degut a que s'han obtingut resultats molt poc reproduïbles i totalment incoherents respecte al comportament esperat teòricament, i en base als resultats obtinguts en l'estudi dels complexos estudiats anteriorment. A més, amb totes les solucions que contenien Pd(II) estudiades s'han obtingut valors de les intensitats de pic anormalment petits si comparem amb els estudis realitzats anteriorment. Es creu que aquest comportament anòmal és degut a les especials característiques químiques dels complexos de Pd. Les reaccions de substitució de lligands d'aquests complexos (en els casos estudiats, substitució d'aigua per mta o tba) tenen una cinètica extremadament lenta, i evidentment aquesta és la responsable dels fets anòmals observats (232). Encara que l'estabilitat termodinàmica previsible per als complexos de Pd(II) amb lligands tioèter hauria de produir desplaçaments importants d' E_p i d' E_{min} , els factors cinètics ho impedeixen.

VII.4 CONCLUSIÓ

Proposem en aquest treball un mètode polarogràfic, anàleg als de De Ford - Hume i Casassas - Eek, per a la determinació de les constants d'estabilitat de complexos metàl·lics amb lligands que són capaços de complexar els ions del mercuri i de produir ondes anòdiques d'oxidació del mercuri de l'elèctrode. En les condicions de treball adients (excés d'ió metàl·lic) el mètode és particularment idoni per a la determinació de β_1 , constant de formació del complex 1:1 àdhuc en el cas que aquest sigui el primer d'una sèrie de complexos successius.

L'equació deduïda es pot aplicar directament en els casos de reaccions d'oxidació anòdica del mercuri reversibles i instantànies. Una petita correcció permet aplicar-la als processos irreversibles, mitjançant la utilització del coeficient de transferència introduït per Biernat. També pot ésser emprada en els processos no controlats per difusió, mitjançant correccions empíriques.

La validesa de l'equació deduïda s'ha comprovat emprant les tècniques polarogràfiques DP, AC₁ i AC₂ per a lligands com el mta i el tba amb ions com Cu, Cd, UO₂²⁺, per als complexos dels quals s'han determinat constants que concorden amb les de les Taules. S'ha determinat per primera vegada la constant d'estabilitat del complex mta-UO₂²⁺ que val: $\log \beta_1 = 1.75$.

C O N C L U S I O N S

CONCLUSIONS

1.- Amb l'objecte d'estudiar el comportament de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de compostos que contenen sofre bivalent en forma tioèter juntament amb el grup funcional àcid carboxílic, s'ha cregut oportú d'escollir els següents:

a) Amb 1 grup tioèter i 1 grup carboxil:

Àcid S-metiltioacètic (mta)

b) Amb 1 grup tioèter i 2 grups carboxil:

Àcid 2,2'-tiobisacètic (tba)

Àcid 3,3'-tiobispropanoic (tbp)

c) Amb 2 grups tioèter i 2 grups carboxil:

Àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)]bis-acètic (mda)

Àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)]bis-acètic (eda)

els quals han estat estudiats mitjançant quatre tècniques polarogràfiques diferents:

- Polarografia DC, modalitat ràpida ($DC_{\text{ràpid}}$)

- Polarografia d'impulsos diferencial (DP)

- Polarografia de corrent altern de l'harmònic fonamental sensible a la fase (AC_1)

- Polarografia de corrent altern del segon harmònic sensible a la fase (AC_2)

completades per la voltametria cíclica (CV), la voltametria de redissolució catòdica (CSV) i l'electròlisi a potencial constant.

- 2.- En traçar les corbes electrocapil·lars del mta i del tba s'ha comprovat que ambdós àcids tioèters tenen molt poca tendència a adsorbir-se damunt de l'elèctrode de gotes de mercuri. En canvi, les espècies formades en el procés d'oxidació anòdica sí que tenen una petita tendència a adsorbir-se damunt de l'elèctrode. Aquests resultats concorden amb els fets observats per altres autors (129) mitjançant tècniques diferents.
- 3.- L'estudi, mitjançant polarografia DC_{rapid} , de l'oxidació anòdica del mercuri en presència del mta mostra la formació del complex soluble mta-Hg(I) d'estequiometria 2:1, excepte a concentracions petites de mta, en les quals condicions es forma el complex 1:1. El complex mta-Hg(I) 2:1 es dismuta ràpidament i dóna lloc al complex mta-Hg(II) 2:1. Aquest procés passa per l'adsorció de l'espècie de Hg(I) en l'elèctrode i el trencament posterior de la capa formada, el qual procés està associat al de dismutació.
- 4.- L'estudi del mateix procés mitjançant les polarografies DP, AC_1 i AC_2 confirma bàsicament el que s'ha dit sobre la naturalesa del procés electròdic. El trencament de la capa que recobreix l'elèctrode es posa de manifest amb la presència d'uns pics polarogràfics molt aguts, semblants als observats per altres autors (199,200) en sistemes que contenen el grup tiol. Aquests pics són especialment grans en la polarografia AC.

5.- S'ha estudiat la reversibilitat del procés electròdic mitjançant els criteris de reversibilitat de les diferents tècniques polarogràfiques. Els resultats mostren que el procés electròdic és aproximadament reversible respecte a les escales de temps de les polarografies DC i DP i quasi-reversible respecte a les de les polarografies AC_1 i AC_2 .

6.- La voltametria cíclica confirma el mecanisme proposat per al procés electròdic en base als resultats polarogràfics, i mostra que el procés de formació del complex de Hg(I) ve controlat per la difusió del mta, i no és totalment reversible.

7.- L'electròlisi a potencial constant del mta ha demostrat que en el procés d'oxidació anòdica hi ha un bescanvi d'un electró per molècula de mta. En realitzar l'electròlisi s'ha observat la formació d'un precipitat verd fosc, el qual no és una substància pura sinó una barreja, no totalment identificada, d'espècies de Hg(I), de Hg(II) i de mercuri elemental. La presència de fenòmens de dismutació ha fet que l'anàlisi elemental dongués resultats incoherents.

L'estudi espectroscòpic IR del precipitat sembla mostrar l'existència d'un complex, que bàsicament és un carboxilat de Hg(II) que tanca un cicle de cinc baules amb un enllaç coordinat Hg-S.

8.- Com a resultat de l'estudi realitzat es proposen nous mètodes polarogràfics per a la determinació del mta en solució aquosa, emprant les tècniques polarogràfiques DC_{rapid}, DP, AC₁ i AC₂.

Els límits de detecció per a cadascuna de les tècniques és:

Polarografies DC i DP: $1 \cdot 10^{-4}$ M

Polarografies AC₁ i AC₂: $4 \cdot 10^{-4}$ M

La determinació es realitza òptimament segons la polarografia DP, en l'interval de pH 5 - 7 i emprant un impuls de 60 mV. La sensibilitat del mètode és de 5.30 mA M^{-1} i el camp de validesa de $1 \cdot 10^{-4}$ M fins a $1.7 \cdot 10^{-3}$ M.

9.- L'estudi de l'oxidació anòdica del mercuri en presència del tba indica la formació del complex soluble tba-Hg(I), d'estequiometria 2:1, el qual es dismuta i dóna lloc al complex tba-Hg(II) 2:1. L'existència d'aquest complex soluble, i perfectament estable, ha estat descrita per altres autors (118). Les característiques generals d'aquest procés són similars a les indicades en el cas del mta.

10.- L'electròlisi a potencial constant del tba ha demostrat que en el procés d'oxidació anòdica hi ha un bescanvi de dos electrons per molècula de tba. Aquest nombre d'electrons no concorda amb el nombre que intervenen en la formació del complex d'estequiometria 2:1, però

sí amb els que correspondrien a la formació del complex 1:1. Aquest fet sembla indicar que en les condicions en que es realitza l'electròlisi (prou diferents de les condicions polarogràfiques) el procés predominant és el de formació del complex tba-Hg(I) 1:1.

En realitzar l'electròlisi s'ha observat la formació d'un precipitat blanc brut, el qual no és una substància pura, sinó una barreja d'espècies de Hg(I), de Hg(II) i de mercuri elemental. La seva anàlisi elemental tampoc ha donat resultats coherents. L'estudi espectroscòpic IR del precipitat sembla indicar l'existència d'un complex, que bàsicament és un carboxilat covalent de Hg(II) amb un enllaç Hg-S, i que presenta moltes similituts amb l'espècie del tipus $\text{HgL} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ preparada per via química per altres autors (118).

11.- Com a resultat de l'estudi realitzat es proposen nous mètodes polarogràfics per a la determinació del tba en solució aquosa, emprant les tècniques polarogràfiques DC_{rapid} , DP, AC_1 i AC_2 .

Els límits de detecció per a cadascuna de les tècniques és:

Polarografia DC: $8 \cdot 10^{-5}$ M

Polarografies DP, AC_1 i AC_2 : $2 \cdot 10^{-5}$ M

La determinació es realitza òptimament segons la polarografia AC_1 en l'interval de pH 3 - 7, millor a 7, emprant un impuls de 10 mV. La sensibilitat del mètode és 8.05 mA M^{-1} i el camp de validesa de $2 \cdot 10^{-5}$ M fins a $5 \cdot 10^{-4}$ M.

12.- S'ha realitzat un estudi de l'àcid 3,3'-tiobispropanoic similar al realitzat amb el tba, encara que no tan exhaustiu, ja que s'ha cregut que la semblança entre ambdós tioèters feia innecessària la realització d'un estudi tan ampli.

Els resultats obtinguts mostren que el procés global implica la formació de l'espècie tbp-Hg(II) d'estequiometria 2:1, de forma similar al que s'ha observat en l'estudi del tba. L'estudi mitjançant voltametria cíclica confirma que el procés electròdic està controlat per la difusió del tbp cap a l'elèctrode i que no és totalment reversible. Els valors d' $E_{1/2}$, d' E_p i d' E_{min} obtinguts amb el tbp són sempre més anòdics que els obtinguts amb el tba en condicions similars, la qual cosa indica que el complex de tbp és menys estable que el de tba.

L'estructura molecular del tba permet la formació de cicles quelats de cinc baules, mentre que la del tbp permet la formació dels de sis baules, els quals solen ésser menys estables que els de cinc.

Els resultats obtinguts polarogràficament confirmen la formació dels quelats descrits en cada cas i llur estabilitat relativa.

13.- L'estudi polarogràfic de l'oxidació anòdica del mercuri en presència de mda sembla indicar la formació del complex de Hg(II) d'estequiometria 1:1.

La voltametria cíclica mostra la presència d'un primer

pic anòdic, les característiques del qual concorden amb les del procés esmentat amb una transferència de càrrega que no és totalment reversible. A potencials més positius s'observa un segon pic amb les característiques d'ésser controlat per adsorció a velocitat de l'escombratge inferiors a 1 v s^{-1} . A velocitats superiors, però, el comportament observat és més complicat que el d'un procés senzill d'adsorció.

14.- L'estudi de l'oxidació anòdica del mercuri en presència d'eda, mitjançant les polarografies DP, AC₁ i AC₂, indica la formació del complex soluble de Hg(II) del tipus HgZ_2^{2-} . Aquest mateix resultat va ésser observat per altres autors (162) en un estudi realitzat mitjançant polarografia DC clàssica.

La voltametria cíclica mostra la reversibilitat d'aquest procés electròdic i l'existència d'un segon pic, a potencials més positius, corresponent a un procés complex d'adsorció.

15.- S'ha estudiat l'aplicació de la voltametria de redissolució catòdica (CSV) a la determinació de mta i de tba en medi aquós i a nivell submicromolar. Com a pas previ s'han optimitzat els paràmetres instrumentals i s'ha estudiat la influència de la concentració i del pH. S'ha comprovat la validesa de l'aplicació del mètode de les rectes de calibratge a concentracions superiors a $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

A concentracions inferiors ha estat necessària l'aplicació del mètode de l'addició estàndard. Els límits de detecció obtinguts d'aquesta manera són:

	DC-CSV: $1 \cdot 10^{-6}$ M	(Precisió:10%)
mta	DP-CSV: $8 \cdot 10^{-8}$ M	(Precisió:8%)
	DC-CSV: $1 \cdot 10^{-6}$ M	(Precisió:10%)
tba	DP-CSV: $4 \cdot 10^{-8}$ M	(Precisió:9%)

S'ha completat l'estudi amb l'investigació de la possible interferència de substàncies d'interés biològic, tals com aminoàcids, mercaptans i tioèters.

16.- Es proposa un nou mètode polarogràfic per a la determinació de les constants d'estabilitat de complexos metàl·lics amb lligands que són capaços de complexar els ions del mercuri i produir ondes anòdiques d'oxidació del mercuri de l'elèctrode.

L'equació general deduida és la següent:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_L \left[\sum_1^{N'} \left(\sum_0^{N} \beta_j^* c_M^j \gamma_M^j \right) (p-1) \right]$$

que en les condicions de treball en les quals es forma exclussivament el complex 1:1 (excés d'ió metàl·lic) queda reduida a:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln (1 + \beta_1 [M])$$

que permet calcular de forma relativament senzilla el valor de β_1 .

Es proposen dos mètodes gràfics per a la resolució ràpida d'aquesta equació. L'equació deduida es pot aplicar directament a processos reversibles. Una petita correcció permet aplicar-la als processos irreversibles. També pot ésser emprada en els processos no controlats per difusió.

Es proposa la seva aplicació a altes tècniques polarogràfiques com DP, AC_1 i AC_2 .

17.- S'ha comprovat la validesa de l'equació deduida amb l'estudi, mitjançant les tècniques DP, AC_1 i AC_2 , dels complexos del mta i del tba amb Cu(II), Cd(II) i U(VI). Els resultats són tant més bons com més forts són els complexos formats.

S'ha determinat, per primera vegada, la constant de formació del complex mta- UO_2^{2+} , que ha resultat ésser de:

$$\log \beta_1 = 1.75$$

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- 1) E.CASASSAS: "Sobre el comportamiento frente a iones inorgánicos de algunos mercaptanos alifáticos con grupos -OH ó -COOH contiguos al -SH y sus aplicaciones analíticas." Tesis Doctoral. Barcelona 1962
- 2) E.CASASSAS i F.BUSCARONS: Chim. Anal. 44, 20-4 (1962)
Anales R. Soc. Esp. Fís. Quím. 51(B), 331-40 (1955);
55(B), 655-62 (1959); 55(B), 663-8 (1959); 58(B), 335-8 (1962)
- 3) J.M^a.VALLÉS: "Complexos entre ions metàl·lics i àcids alifàtics amb funció tioèter." Tesis Doctoral. Barcelona 1979.
- 4) K.OHIGASHI, T.TSUNETUSHI, M.UCHIDA i K. ICHIHACA:
J. Biochem. 39, 211-24 (1952)
- 5) T.CREMONA i B.L.HORECKER: J. Biol. Chem. 240, 2485-90 (1960)
- 6) M.M.JONES: J. Inorg. Nucl. Chem. 36 194-6 (1974)
- 7) M.M.JONES, A.J.BANKS i C.H.BROWN: Ibid 36, 1833-6 (1974)
- 8) M.M.JONES, A.J.BANKS i C.H.BROWN: Ibid 37 761-5 (1975)
- 9) T.H.PRATT i M.M.JONES: Ibid 37, 2403-7 (1975)
- 10) W.G.MITCHELL i M.M.JONES: Ibid 40, 1957-61 (1978)
- 11) R.C.F.JONES: Gen. Synth. Methods 6, 154-92 (1983)
- 12) S.G.MURRAY i F.R.HARTLEY: Chem. Rev. 81, 365-414 (1981)
- 13) M.R.SMYTH i W.FRANKLIN SMITH: Analyst 103, 529-567 (1978)
- 14) E.LARSSON: Ber 63, 1349 (1930)
- 15) L.D.PETTIT i C.SHERRINGTON: J.Chem. Soc.(A) 1968, 3078
- 16) Y.OHASHI, T.TAKEUCHI, A.OUCHI i Y.YOSHINO:
Bull. Chem. Soc. Japan. 43, 2845 (1970)
- 17) A.OUCHI, T.TAKEUCHI i Y.OHASHI: Ibid 44, 3461 (1971)
- 18) A.SANDELL: Acta. Chem. Scand. 25, 3172 (1971)
- 19) WUDICH: Monatshefte für Chemie 44, 85 Ref. BEILSTEIN
4^a ed. 2^{on} supl III-IV, 127

- 20) N.HELLSTROM: Z. Physik. Chem. A 177, 339 (1936)
- 21) B.HOLMBERG: Ark. Kemi. 12 A Nr 2, 2 (1936)
Ref. C.Z. 1935 II, 3374
- 22) A.OUCHI et al.: Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo.
25, 73-99 (1975) Ref. C.A. 86, 556lv
- 23) R.H.LANE, F.A.SEDOR, J.M.GILROY i L.E.BENNETT:
Inorg. Chem. 16, 102-8 (1977)
- 24) R.H.LANE, F.A.SEDOR, J.M.GILROY, P.F.EISENHARDT, J.P.BENNETT,
R.X.EWALL i L.E.BENNETT: Ibid 16, 93-101 (1977)
- 25) T.OGAWA, M.SHIMOI i A.OUCHI: Bull. Chem. Soc. Jpn 55, 126 (1982)
- 26) A.OUCHI, M.SHIMOI, T.TAKEUCHI i H.SAITO: Ibid 54, 2290 (1981)
- 27) A.OUCHI, H.HONDA i S.KITAZINA: J. Inorg. Nucl. Chem. 37,
2559-61 (1975)
- 28) V.CERDÀ, E.CASASSAS, F.BORRULL i M.ESTEBAN:
Termochimica Acta 55, 1-10 (1982)
- 29) E.SIGGIA i R.L.EDSBERG: Anal. Chem. 20, 938 (1948)
- 30) "Some laboratory methods" The Royal Institute of Technology
Stockholm 1959
- 31) METROHM: Polarecord E 506. Manual d'Instruccions
- 32) A.M.BOND: J. Electrochem. Soc. 118, 1588 (1971)
- 33) D.R.CANTERFORD: Anal. Chem. 46, 763 (1974)
- 34) S.WOLF: Angew. Chem. 72, 449 (1960)
- 35) G.C.BARKER i I.JENKINS: Analyst 77, 685 (1952)
- 36) P.E.STURROCK i R.J.CARTER: C.R.C. Crit. Rev. Anal. Chem. 5,
201 (1975)
- 37) J.H.CHRISTIE, J.A.TURNER i R.A.OSTERYOUNG: Anal. Chem. 49,
1899 (1977)
- 38) J.A.TURNER, J.H.CHRISTIE, M.VUKOVIC i R.A.OSTERYOUNG :
Anal. Chem. 49, 1904 (1977)

- 39) G.C.BARKER i A.W.GARDNER: AERE C/R-2297 (1961)
- 40) G.C.BARKER i A.W.GARDNER: *Fresenius' Z. Anal.Chem.* 173,
70 (1960)
- 41) G.C.BARKER, A.W.GARDNER i R.L.FAIRCLOTH: AERE C/R-1786 (1958)
- 42) G.C.BARKER: *Anal. Chim. Acta* 18, 118 (1958)
- 43) G.C.BARKER: "Progress in Polarography" Vol.2 pag. 423
P.Zuman i I.M.Kolthoff Ed. Willey-Interscience N.Y. 1962
- 44) A.A.A.M.BRINKMAN i J.M.LOS: *J.Electroanal. Chem.* 7, 171 (1964)
- 45) M.VON STACKELBERG: *Z. Elektrochem.* 45, 466 (1939)
- 46) J.J.LINGANE i B.A.LOVERIDGE: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 438 (1950)
- 47) J.KOUTECKÝ: *Czech. J. Phys.* 2, 50 (1953)
- 48) A.A.A.M.BRINKMAN i J.M.LOS: *J.Electroanal. Chem.* 14, 269 (1967)
- 49) A.A.A.M.BRINKMAN i J.M.LOS: *Ibid* 14, 285 (1967)
- 50) J.GALVEZ i A.SERNA: *Ibid* 69, 133 (1976)
- 51) J.GALVEZ i A.SERNA: *Ibid* 69, 145 (1976)
- 52) J.GALVES i A.SERNA: *Ibid* 69, 157 (1976)
- 53) L.F.LOELEVELD, B.J.C.WETSEMA i J.M.LOS: *Ibid* 75, 839 (1977)
- 54) J.H.CHRISTIE, E.P.PARRY i R.A.OSTERYOUNG:
Electrochimica Acta 11, 1525 (1966)
- 55) K.B.OLDHAM i E.P.PARRY: *Anal. Chem.* 40, 65 (1968)
- 56) K.B.OLDHAM: *Ibid* 40, 1024 (1968)
- 57) K.B.OLDHAM i E.P.PARRY: *Ibid* 42, 229 (1970)
- 58) J.W.DILLARD i K.W.HANCK: *Ibid* 48, 218 (1976)
- 59) J.W.DILLARD, J.J.O'DEA i R.A.OSTERYOUNG: *Ibid* 51, 115 (1979)
- 60) I.RUZIC: *J.Electroanal. Chem.* 75, 25 (1977)
- 61) K.AOKI, J.OSTERYOUNG i R.A.OSTERYOUNG: *Ibid* 110, 1 (1980)
- 62) K.AOKI i J.OSTERYOUNG: *Ibid* 110, 19 (1980)
- 63) R.L.BIRKE: *Anal. Chem.* 40, 1489 (1978)
- 64) R.L.BIRKE, MYUNG-HOON KIM i M.STRASSFELD: *Ibid* 53, 852 (1981)

- 65) H.MATSUDA: Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 3439 (1980)
- 66) J.A.TURNER, R.H.ABEL i R.A.OSTERYOUNG: Anal. Chem. 47,
1343 (1975)
- 67) E.CASASSAS i S.ALIER: Anal. Quim. 75, 238-42 (1979)
- 68) E.CASASSAS i S.ALIER: J. Chim. Phys. 76, 984 (1979)
- 69) L.MEITES: "Polarographic Techniques" pag 95 2^a Ed.
Interscience N.Y. 1965
- 70) E.P.PARRY i R.A.OSTERYOUNG: Anal. Chem. 37, 1634-7 (1965)
- 71) J.H.CHRISTIE, J.OSTERYOUNG i R.A.OSTERYOUNG: Ibid 45, 210 (1973)
- 72) D.R.CANTERFORD i A.S.BUCHANAN: Anal. Chim. Acta 79, 47 (1975)
- 73) F.PETER i R.ROSSET: J.Electroanal. Chem. 44, 291-8 (1973)
- 74) M.YOUSSEFI i R.L.BIRKE: Anal. Chem. 49, 1380 (1977)
- 75) F.PETER i R.ROSSET: Anal. Chim. Acta 79, 47-58 (1975)
- 76) R.L.BIRKE i M.MAZORRA: Anal. Chim. Acta 118, 257-69 (1980)
- 77) A.M.BOND: "Modern polarographic methods in Analytical
Chemistry" pag 288 Cap 7 Marcel Dekker Inc. N.Y. 1980
- 78) B.BREYER i H.H.BAUER: "Alternating current polarography and
Tensammetry" P.J.Elving i I.M.Kolthoff Ed. Interscience 1963
- 79) D.E.SMITH: en "Electroanalytical Chemistry" A.J.Bard Ed. Cap 1
Vol 1 Marcel Dekker N.Y. 1966
- 80) M.SLUYTERS-REHBACH i J.H.SLUYTERS: en "Electroanalytical
Chemistry" A.J.Bard Ed. Vol 4 Marcel Dekker N.Y. 1970
- 81) D.E.SMITH: C.R.C. Crit. Rev. Anal. Chem. 2, 247 (1971)
- 82) D.E.SMITH: Computers in Chemistry and Instrumentation 2,
369 (1972)
- 83) A.M.BOND: Anal. Chem. 44, 315 (1972)
- 84) B.TIMMER, M.SLUYTERS-REHBACH i J.H.SLUYTERS:
J. Electroanal. Chem. 14, 169 i 181 (1967)

- 85) D.E.SMITH i T.G.McCORD: Anal. Chem. 40, 474 (1968)
- 86) M.SENDA i I.TACHI: Bull. Chem. Soc. Jpn. 28, 632 (1955)
- 87) A.M.BOND: J. Electroanal. Chem. 35, 343-361 (1972)
- 88) A.M.BOND i D.E.SMITH: Anal. Chem. 46, 1946 (1974)
- 89) K.NAKAMOTO: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds" 3^a Ed. pag. 232 J.Wiley N.Y. 1977
- 90) H.KAISER: Pure Appl. Chem. 34, 35 (1973)
- 91) E.SCHULZE: Z. Chem. 77 (1865)
- 92) L.R.M.PITOMBO i G.D.O.NETO: Anal. Chim. Acta 75, 391 (1975)
- 93) L.R.M.PITOMBO: Ibid 62, 103 (1972)
- 94) A.NAPOLI: Ann. Chim. 66, 529 (1976)
- 95) D.K.LAING i L.D.PETTIT: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2297
- 96) A.NAPOLI: Ann. Chim. 71, 361-9 (1981)
- 97) E.CAMPI, G.OSTACOLI, N.CIBRARIO i G.SAINI:
Gazz. Chim. Ital. 91, 361 (1961)
- 98) A.SANDELL: Acta Chem. Scand. 15, 190 (1961)
- 99) F.J.C.ROSSOTTI: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 257-61
- 100) M.A.AUGUSTIN, J.K.YANDELL, A.W.ADDISON i K.D.KARLIN:
Inorg. Chim. Acta 55, 35-7 (1981)
- 101) R.M.TICHANE i W.E.BENNETT: J. Am. Chem. Soc. 79, 1293 (1967)
- 102) M.YASUDA, K.YAMASAKI i H.OHTAKI: Bull. Chem. Soc. Jpn. 33,
1067 (1960)
- 103) K.SUZUKI i K.YAMASAKI: J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 473 (1966)
- 104) K.SUZUKI i K.YAMASAKI: Proc. Int. Conf. Coord. Chem. 8th
Vienna 1964, 357-60
- 105) J.PODLAHA i J.PODLAHOVA: Inorg. Chim. Acta 4, 521 (1970)
- 106) K.P.DUBEY, R.K.BAWEJA i M.K.PURI: J. Indian Chem. Soc. 59,
1133-5 (1982)
- 107) K.P.DUBEY, R.K.BAWEJA i M.K.PURI: Indian J. Chem. Sect(A)
22A(5), 450-1 (1983)

- 108) M.APLINCOURT, D.NOIZET i R.HUGEL: Bull. Soc. Chim. France
1972, 26
- 109) A.NAPOLI: Gazz. Chim. Ital. 102, 273-80 (1972)
- 110) A.NAPOLI i P.L.CIGNINI: J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2013 (1976)
- 111) A.NAPOLI i M.PAOLILLO: Ibid 43, 2435-8 (1981)
- 112) I.DELLIEN, I.GRENTHE i G.HESSLER: Acta Chem. Scand. 27,
2431 (1973)
- 113) A.NAPOLI: J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3360 (1973)
- 114) D.N.SHELKE i D.V.JAHAGIRDAR: Ibid 43, 174-7 (1981)
- 115) G.ARENA i V.CUCINOTTA: Inorg. Chim. Acta 52, 275 (1981)
- 116) G.ARENA, R.P.BONOMO, S.MUSUMECI, E.RIZARELLI i S.SAMMARTANO:
Transition Metal Chem. 7, 29-31 (1982)
- 117) D.N.SHELKE: J. Chem. Res. Synop. 4, 92 (1983)
- 118) O.PROCHÁZKOVÁ, J.PODLAHOVA i J.PODLAHA:
Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 1128-36 (1973)
- 119) J.PODLAHA i J.PODLAHOVÁ: Inorg. Chim. Acta 4, 549 (1970)
- 120) O.PROCHÁZKOVÁ, J.PODLAHOVÁ i J.PODLAHA:
Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 1120-7 (1973)
- 121) E.B.GANT i B.R.GANT: Anal. Chim. Acta 21, 221 (1959)
- 122) S.PAUL: Acta Crystallogr. 23, 490 (1967)
- 123) C.MONGAY, M.GARCIA i G.RAMIS: Termochim. Acta 56, 307 (1982)
- 124) V.TRKAL: Chem. Listy 49, 1499 (1955)
- 125) J.KOTEK, H.KLIEROVÁ, J.DOLEZAL i M.KOPANICA:
J. Electroanal. Chem. 31, 451-62 (1971)
- 126) A.C.MISHRA i C.M.GUPTA: Indian J. Chem. 14, 450-1 (1976)
- 127) K.M.SUYAN, S.K.SHAH i C.M.GUPTA: J. Indian Chem. Soc. 56,
923-5 (1979)
- 128) K.C.GUPTA i T.KAUR: J. Electroanal. Chem. 105, 359 (1979)
- 129) B.A.PARKINSON i F.C.ANSON: Anal. Chem. 50, 1886 (1978)

- 130) E.LARSSON: "The Svedberg" (Mem. Vol.), Upsala 1944.
Ref. "Stability Constants of Metal-ion Complexes",
L.G.SILLÉN i A.E.MARTELL, The Chem. Soc. Spec. Publ.
nº 17, London 1964
- 131) K.SUZUKI, G.KARAKI, S.MORI i K.YAMASAKI:
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 167 (1968)
- 132) K.M.KOUL, M.K.PURI i K.P.DUBEY: Chem. Era 14, 151-4 (1978)
Ref. C.A. 91, 97538w
- 133) R.ARUGA: J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 849 (1979)
- 134) D.N.SHELKE i D.V.JAHAGIRDAR: Ibid 43, 757 (1981)
- 135) A.K.GARG i A.MADHAVAN: Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.
13, 459-466 (1983)
- 136) B.S.JAMES i W.R.WHINNIE: Transition Met. Chem. 6, 151 (1981)
- 137) K.PROUT i S.HERNÁNDEZ: Acta Crystallogr. Sect B.
38, 338 (1982)
- 138) S.HERNÁNDEZ: "Estudio acerca de los ácidos 3,3'-tiodipropanoico, 3,3'-ditiodipropanoico, 4,4'-tiodibutanoico y 4,4'-ditiodibutanoico. Estructura, reaccionabilidad, comportamiento en solución y aplicaciones analíticas."
Tesis Doctoral. Bellaterra 1982.
- 139) P.C.RAWAT i C.M.GUPTA: Talanta 19, 706 (1972)
- 140) P.C.RAWAT i C.M.GUPTA: J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 951 (1972)
- 141) P.C.RAWAT i C.M.GUPTA: Ibid 34, 1621 (1972)
- 142) M.APLINCOURT i R.HUGEL: Ibid 35, 345 (1974)
- 143) G.OSTACOLI, E.CAMPI, N.CIBRARIO i G.SAINI:
Gazz. Chim. Ital. 91, 349 (1961)
- 144) F.CHALLENGER i S.MILLER: J. Chem. Soc. 1939, 347
- 145) S.K.TIWARI, S.JAIN, A.KUMAR i K.C.TIWARI:
J. Indian. Chem. Soc. 57, 571-5 (1980)

- 146) L.RAMBERG i A.TIBERG: Ber 47, 730 (1914)
- 147) G.SAINI, G.OSTACOLI, E.CAMPI i N.CIBRARIO:
Gazz. Chim. Ital. 91, 242 (1961)
- 148) K.SUZUKI i K.YAMASAKI: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1093 (1962)
- 149) B.R.JAMES i R.J.P.WILLIAMS: J. Chem. Soc. 1961, 2007
- 150) G.J.FORD, L.D.PETTIT i C.SHERRINGTON:
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 4119 (1971)
- 151) J.PODLAHA i J.PODLAHOVA: Inorg. Chim. Acta. 5, 413 (1971)
- 152) D.VESELINOVIC, L.RAJKOVIC i D.SUZNJEVIC:
J. Electroanal. Chem. 28, 375 (1970)
- 153) L.J.J.JANSEN i J.G.HOOGLAND: Ibid 37, 413 (1972)
- 154) I.GRENTHE i G.GARDHAMMER: Acta Chem. Scand. A28, 125 (1974)
- 155) A.NAPOLI: Ann. Chim. 68, 363-70 (1978)
- 156) A.NAPOLI: Talanta 27, 825-6 (1980)
- 157) A.NAPOLI: Monatsh. Chem. 112, 547-552 (1981)
- 158) L.R.M.PITOMBO i J.M.CESARIO: Rev. Latinoam. Quim. 12, 65 (1981)
- 159) A.NAPOLI: Monatsh. Chem. 112, 1347-51 (1981)
- 160) L.M.SHKOL'NIKOVA, T.N.SAFONOVA, M.A.PORAI-KOSHITS,
N.M.DYATLOVA i J.PODLAHA: Zh. Strukt. Khim. 23, 96 (1982)
Ref. C.A. 97, 154289r
- 161) W.GERRESHEIM i C.H.STAM: Cryst. Struct. Commun. 11,
1647-9 (1982)
- 162) D.Z.SUZNJEVIC, J.DOLEZAL i M.KOPANICA:
J. Electroanal. Chem. 20, 279 (1969)
- 163) D.Z.SUZNJEVIC i L.M.RAJKOVIC: Ibid 38, 203-7 (1972)
- 164) D.Z.SUZNJEVIC i M.V.SUSIC: Ibid 61, 185-90 (1975)
- 165) D.Z.SUZNJEVIC i M.R.ERCEG: Ext. Abstr. Meet-Int. Soc.
Electrochem. 1979 296-300 Ref. C.A. 92, 155024j

- (166) W.FRANKLIN SMYTH: "Polarography of molecules of biological significance" Academic Press London 1979
- (167) W.FRANKLIN SMYTH Ed.: "Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry" Analytical Chemistry Symposia Series Vol 2 Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam 1980
- (168) A.BEWICK, M.FLEISCHMANN i H.R.THIRSK:
Trans. Faraday Soc. 58, 2200 (1962)
- (169) W.KEMULA i Z.KUBLIK: Adv. Anal. Chem. Instr. 2, 123 (1963)
- (170) J.P.PERCHARD, M.BUVET i R.MOLINA:
J. Electroanal. Chem. 14, 57-74 (1967)
- (171) A.BARAN SKI i Z.GALUS: Talanta 19, 761-8 (1972)
- (172) W.KEMULA i J.TARASZEWSKA: Rev. Chim. Minerale 5, 535 (1968)
- (173) G.COLOVOS, G.S.WILSON i J.L.MOYERS: Anal. Chem. 46, 1045-50 (1974)
- (174) G.COLOVOS, G.S.WILSON i J.L.MOYERS: Ibid 46, 1051-4 (1974)
- (175) H.BERGE i P.JEROSCHEWSKI: Z. Anal. Chem. 207, 110 (1965)
- (176) M.ROIZENBLAT i KH.Z.BRAININA: Zh. Analit. Khim. 19, 681 (1964)
- (177) T.MIWA, Y.FUJII i A.MIZUIKE: Anal. Chim. Acta 60, 475 (1972)
- (178) H.BERGE i P.JEROSCHEWSKI: Z. Anal. Chem. 212, 278 (1965)
- (179) M.J.BRAND i B.FLEET: Analyst 93, 498 (1968)
- (180) I.E.DAVIDSON i W.FRANKLIN SMYTH: Anal. Chem. 49, 1195 (1977)
- (181) I.E.DAVIDSON i W.FRANKLIN SMYTH:
Anal. Chim. Acta 147, 53-63 (1983)
- (182) M.R.SMYTH i J.G.OSTERYOUNG: Anal. Chem. 49, 2310 (1977)
- (183) D.A.CSEJKA, S.T.NAKOS i E.W.DuBORD: Ibid 47, 322 (1975)
- (184) W.M.MOORE i V.F.GAYLOR: Ibid 49, 1386-90 (1977)

- (185) T.M.FLORENCE: J. Electroanal. Chem. 97, 219-36 (1979)
- (186) J.T.STOCK i R.E.LARSON: Anal. Chim. Acta 138, 371 (1982)
- (187) M.HEPEL i R.A.OSTERYOUNG: J. Electroanal. Chem. 149,
193-211 (1983)
- (188) L.S.ANISIMOVA i V.E.KATYUKHIN: Zh. Analit. Khim. 38,
1668-71 (1983)
- (189) U.FORSMAN: Anal. Chim. Acta 146, 71-86 (1983)
- (190) U.FORSMAN: Ibid 156, 43-49 (1984)
- (191) A.M.BOND, S.B.THOMSON i D.J.TUCKER: Ibid 156, 33-42 (1984)
- (192) R.KALVODA: Ibid 138, 11-18 (1982)
- (193) W.KEMULA, Z.KUBLIK i J.TARASZEWSKA:
Microchem. J. Symp. 1, 865 (1962)
- (194) Z.GALUS: "Reviews on Analytical Chemistry" (Euroanalysis
Conference II) W.FRESENIUS Ed. p.65
Masson Paris 1977
- (195) A.BARANSKI i Z.GALUS: Talanta 19, 761 (1972)
- (196) E.WÄNNINEN: "Trace analysis and the contamination problem"
en "Euroanalysis IV. Reviews on Analytical Chemistry"
L.NIINISTÖ Ed. pag. 157 Akadémiai Kiadó. Budapest 1982
- (197) R.S.NICHOLSON i I.SHAIN: Anal. Chem. 36, 706 (1964)
- (198) D.H.EVANS, K.M.O'CONNELL, R.A.PETERSEN i M.J.KELLY:
J. Chem. Educ 60, 290 (1983)
- (199) I.R.MILLER i J.TEVA: J. Electranal. Chem. 36, 157 (1972)
- (200) M.T.STANKOVICH i A.J.BARD: Ibid, 75, 487-505 (1977)
- (201) D.L.LEUSSING i I.M.KOLTHOFF: J. Electroanal. Soc. 100,
334-8 (1953)
- (202) R.S.LAWTON i A.M.YACYNYCH: Anal. Chem. 53, 1523-28 (1981)
- (203) D.D.DE FORD i D.N.HUME: J. Am. Chem. Soc. 73, 5321 (1951)

- (204) H.IRVING: en "Advances in Polarography" I.S.Longmuir Ed.
Vol I pags 42-67 Pergamon Press Oxford 1960
- (205) M.E.PEOVER: Trans. Faraday Soc. 60, 417 (1964)
- (206) W.B.SCHAAP i D.McMASTERS: J.Am.Chem.Soc. 83, 4699 (1961)
- (207) J.HÁLA: Folia Fac. Sci. Natn. Univ. Purkynianae Brno 1,
63 (1964)
- (208) D.J.LEGGETT: Talanta 27, 787 (1980)
- (209) K.MOMOKI, H.SATO i H.OGAWA: Anal. Chem. 39, 1072 (1967)
- (210) L.MEITES: Talanta 22, 733 (1975)
- (211) G.A.HEATH i G.HEFTER: J. Electroanal. Chem. 84, 295 (1977)
- (212) M.A.GÓMEZ-NIETO, M.D.LUQUE DE CASTRO, M.VALCARCEL i
J.L.CRUIZ SOTO: Anal. Chim. Acta 156, 77 (1984)
- (213) E.CASASSAS i L.EEK: J. Chim. Phys. 64, 971 (1967)
- (214) G.SCHWARZENBACH i H. ACKERMANN: Helv. Chim. Acta 35,
485 (1952)
- (215) G.SCHWARZENBACH, R.GUT i G.ANDOREGG: Ibid 37, 937 (1954)
- (216) A.RINGBOM i L.ERIKSSON: Acta Chem. Scand. 7, 1105 (1953)
- (217) L.ERIKSSON: Ibid 7, 1146 (1953)
- (218) V.KACENA i L.MATOUSEK: Collect. Czech. Chem. Commun. 18,
294 (1953)
- (219) D.R.CROW: J. Electroanal. Chem. 16, 137 (1968)
- (220) YA.I.TUR'YAN, V.N.GNUSIN i V.S.YATSENKO:
Zh. Neorg. Khim. 23, 2083 (1978)
- (221) E.CASASSAS: "Estudi dels mètodes polarogràfics de deter-
minació de constants d'estabilitat de complexos metàl·lics
especialment dels mètodes basats en mesures del desplaçament
d'onda del lligand" pag 109-189 dins de "Una lleu sorra"
Colec. Ciència Fonamental i Aplicada nº1 Ed 62 Barna 1975

- (222) J.BIERNAT: en "Theory and Structure of Complex Compounds"
pag 627-637 B.Jezowska-Trzebiatowska Ed. Pergamon Press
Oxford 1964
- (223) J.KORITA: Collect. Czech. Chem. Commun 24, 2903 (1959)
- (224) J.HEYROVSKI i J.KUTA: "Principles of Polarography"
Academic Press N.Y. 1966
- (225) J.BIERNAT i J.KORITA: Collect. Czech. Chem. Commun 25,
38 (1960)
- (226) A.A.VLCEK: en "Progress in Inorganic Chemistry"
A.Cotton Ed. Vol.6 pag 211-384 Interscience Publ. N.Y. 1963
- (227) E.CASASSAS i C.ARIÑO: Treball pendent de publicació
- (228) "Critical Stability Constants" A.E.MARTELL i R.M.SMITH (eds)
Plenum Press N.Y. 1974
- (229) "Stability Constants of Metal-ion Complexes" L.G.SILLÉN i
A.E.MARTELL (eds), The Chemical Society. London 1964
- (230) "Stability Constants of Metal-ion Complexes" Supplement
nº1, L.G.SILLÉN i A.E.MARTELL (eds) The Chem. Soc.
Special Publication nº25, London 1971
- (231) "Stability Constants of Metal-ion Complexes" Part B
Organic Ligands. D.D.PERRIN (ed) IUPAC Chemical Data
Series nº22, Pergamon Press, Oxford 1979
- (232) C.K.JORGENSEN: "Adsorption Spectra and Chemical Bonding
in Complexes" Pergamon Press Oxford 1962 pag 266

I N D E X

I N D E X



	Pàgina
<u>OBJECTE DE LA TESI</u>	3
<u>INTRODUCCIÓ</u>	6
 <u>CAPÍTOL I. ESTUDI POLAROGRÀFIC DE LES ONDES</u> <u>ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ DEL MERCURI EN PRESENCIA</u> <u>D'ÀCID S-METILTIOACÈTIC</u>	
1. INTRODUCCIÓ	9
2. PART EXPERIMENTAL	
Reactius	11
Instrumentació	12
Tècniques de treball	13
3. ESTUDI PRELIMINAR	
Electròlit suport	16
Solucions reguladores del pH	17
Corbes electrocapil·lars	18

	Pàgina
4. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA CLÀSSICA	
(VARIANT DC _{rapid})	
Introducció	21
Estudi de les variables comunes	23
Influència dels paràmetres instrumentals	32
5. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA D'IMPULSOS	
DIFERENCIAL (DP)	
Introducció	36
Estudi de les variables comunes	39
Influència dels paràmetres instrumentals	55
6. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DE CORRENT	
ALTERN DE L'HARMÒNIC FONAMENTAL SENSIBLE A	
LA FASE (AC ₁)	
Introducció	76
Estudi de les variables comunes	80
Influència dels paràmetres instrumentals	90
7. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DE CORRENT	
ALTERN DEL SEGON HARMÒNIC SENSIBLE A LA FASE	
(AC ₂)	
Introducció	97
Estudi de les variables comunes	102
Influència dels paràmetres instrumentals	112
8. ESTUDI DE LA REVERSIBILITAT DEL SISTEMA	
MITJANÇANT LES DIFERENTS TÈCNIQUES POLARO-	
GRÀFIQUES EMPRADES	
Polarografia DC	118
Polarografia DP	122

Polarografia AC₁ 133

Polarografia AC₂ 145

9. ESTUDI COULOMBIMÈTRIC

Introducció 152

Part experimental 152

Estudi del producte de l'electròlisi 154

10. PROCEDIMENTS POLAROGRÀFICS PER A LA DETERMINACIÓ DE L'ÀCID S-METILTIOACÈTIC

Procediment 163

Límit de detecció 163

Interval de concentració de validesa del mètode 164

Sensibilitat 164

11. ESTUDI DE LA REDUCCIÓ POLAROGRÀFICA DELS SISTEMES Hg(I)-ÀCID S-METILTIOACÈTIC I Hg(II)-ÀCID S-METILTIOACÈTIC

Part experimental 167

Resultats i discussió 168

CAPÍTOL II. ESTUDI POLAROGRÀFIC DE LES ONDES ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ DEL MERCURI EN PRESENCIA D'ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC

1. INTRODUCCIÓ 171

2. PART EXPERIMENTAL

Reactius 175

Instrumentació 175

Tècniques de treball 175

3. ESTUDI PRELIMINAR

Electròlit suport	176
Solucions reguladores del pH	176
Corbes electrocapil·lars	177

4. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DC_{rapid}

Estudi de les variables comunes	180
Influència dels paràmetres instrumentals	182

5. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA DP

Estudi de les variables comunes	191
Influència dels paràmetres instrumentals	197

6. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC₁

Estudi de les variables comunes	215
Influència dels paràmetres instrumentals	219

7. ESTUDI MITJANÇANT POLAROGRAFIA AC₂

Estudi de les variables comunes	224
Influència dels paràmetres instrumentals	228

8. ESTUDI DE LA REVERSIBILITAT DEL SISTEMA
MITJANÇANT LES DIFERENTS TÈCNIQUES POLARO-
GRÀFIQUES EMPRADES

Polarografia DC	234
Polarografia DP	236
Polarografia AC ₁	241
Polarografia AC ₂	244

9. ESTUDI COULOMBIMÈTRIC

Introducció	246
Resultats de l'electròlisi	246
Estudi del producte de l'electròlisi	246

10. PROCEDIMENTS POLAROGRAFICS PER A LA
DETERMINACIÓ DE L'ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC

Procediment	252
Límit de detecció	252
Interval de concentració de validesa del mètode	252
Sensibilitat	253

CAPÍTOL III. ESTUDI POLAROGRAFIC DE LES ONDES

ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ DEL MERCURI EN PRESENCIA

DELS ÀCIDS 3,3'-TIOBISPROPANOIC,

2,2'-[1,1-METANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC I

2,2'-[1,2-ETANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC

1. INTRODUCCIÓ	257
2. PART EXPERIMENTAL	
Reactius	263
Instrumentació	263
Tècniques de treball	263
3. ESTUDI DE L'ÀCID 3,3'-TIOBISPROPANOIC	
Estudi de les variables comunes	264
Influència dels paràmetres instrumentals	269
Estudi coulombimètric	270
4. ESTUDI DE L'ÀCID 2,2'-[1,1-METANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC	
Estudi de les variables comunes	272
Influència dels paràmetres instrumentals	273
Estudi coulombimètric	281

5. ESTUDI DE L'ÀCID 2,2'-[1,2-ETANDIÍLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC	
Estudi de les variables comunes	284
Influència dels paràmetres instrumentals	289
Estudi coulombimètric	290
Comparació dels resultats obtinguts mitjançant les diferents tècniques emprades	293

CAPÍTOL IV. VOLTAMETRIA DE REDISSOLUCIÓ

CATÒDICA DELS ÀCIDS S-METILTIOACÈTIC I

2,2'-TIOBISACÈTIC

1. INTRODUCCIÓ	286
2. PART EXPERIMENTAL	
Reactius	299
Instrumentació	299
Tècnica de treball	299
3. ESTUDI DE L'ÀCID S-METILTIOACÈTIC	
Estudi de les variables comunes	301
Influència dels paràmetres instrumentals	309
Aplicació analítica a la determinació de l'àcid S-metiltioacètic	322
4. ESTUDI DE L'ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC	
Estudi de les variables comunes	329
Influència dels paràmetres instrumentals	338
Aplicació analítica a la determinació de l'àcid 2,2'-tiobisacètic	349

CAPÍTOL V. VOLTAMETRIA CÍCLICA DELS DIVERSOSÀCIDS TIOÈTERS ESTUDIATS

1. INTRODUCCIÓ	353
2. PART EXPERIMENTAL	
Reactius	356
Instrumentació	356
Tècnica experimental	356
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	
Àcid S-metiltioacètic	357
Àcid 2,2'-tiobisacètic	360
Àcid 3,3'-tiobispropanoic	366
Àcid 2,2'-[1,1-metandiïlbis(tio)]bis-acètic	370
Àcid 2,2'-[1,2-etandiïlbis(tio)]bis-acètic	374

CAPÍTOL VI. INTERPRETACIÓ GENERAL DELS DIVERSOSPROCESSOS ELECTRÒDICS

1. ÀCID S-METILTIOACÈTIC

Introducció	379
Discussió dels resultats	381

2. ÀCID 2,2'-TIOBISACÈTIC

Introducció	389
Discussió dels resultats	389

3. ÀCID 2,2'-TIOBISPROPANOIC

Introducció	398
Discussió dels resultats	398

4. ÀCID 2,2'-[1,1-METANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC
 Discussió dels resultats 403

5. ÀCID 2,2'-[1,2-ETANDIÏLBIS(TIO)]BIS-ACÈTIC
 Introducció 406
 Discussió dels resultats 406

CAPÍTOL VII. COMPLEXOS DELS ÀCIDS TIOÈTERS AMB IONS METÀLLICS ALTRES QUE EL MERCURI. DETERMINACIÓ POLAROGRÀFICA DE LLURS CONSTANTS D'ESTABILITAT

1. INTRODUCCIÓ 411

2. NOU PROCEDIMENT DE DETERMINACIÓ DE LES CONSTANTS D'ESTABILITAT DE COMPLEXOS METÀLLICS A PARTIR DEL DESPLAÇAMENT DE LES ONDES ANÒDIQUES D'OXIDACIÓ DEL MERCURI
 Deducció de l'equació general 414
 Discussió de l'equació general 421
 Aplicació a processos irreversibles 423
 Aplicació a processos no controlats per difusió 424
 Aplicació del mètode a altres tècniques polarogràfiques (DP i AC) 425

3. COMPROVACIÓ DE LA VALIDESA DEL MÈTODE PROPOSAT
 Part experimental 427
 Resultats i discussió 428
 a) Complexos de l'àcid 2,2'-tiobisacètic amb Cu(II), Cd(II) i U(VI) 429

b) Complexos de l'àcid metiltioacètic amb Cu(II), Cd(II) i U(VI)	437
c) Discussió sobre els complexos de Pd(II)	441
4. CONCLUSIÓ	444
<u>CONCLUSIONS</u>	446
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	456