

UCH-FC  
Mag-Q  
C781  
C.1

UNIVERSIDAD DE CHILE  
Facultad de Ciencias



"EFECTO DEL MEDIO EN LA OXIDO-REDUCCION DE COBRE.  
COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL ELECTRODO  
DE COBRE AMALGAMADO EN SOLVENTES NO ACUOSOS"

01-0206427

SYLVIA VIOLETA COPAJA CASTILLO

"EFECTO DEL MEDIO EN LA OXIDO-REDUCCION DE COBRE.  
COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL ELECTRODO  
DE COBRE AMALGAMADO EN SOLVENTES NO ACUOSOS"

Tesis presentada a la Universidad de Chile  
en cumplimiento de los requisitos para optar al grado de  
Magister en Ciencias Químicas  
Facultad de Ciencias

por

SYLVIA VIOLETA COPAJA CASTILLO

Profesor Patrocinante: Dr. Guillermo González M.

Diciembre - 1985

Facultad de Ciencias  
Universidad de Chile

INFORME DE APROBACION  
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato

SYLVIA VIOLETA COPAJA CASTILLO

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para optar al Grado de Magister en Ciencias con mención en Química Inorgánica.

Director Patrocinante de Tesis

Dr. Guillermo González M.

Comisión Informante de Tesis

Dr. Carlos Andrade

Dr. Mario Bodini

Dr. Juan Costamagna

Handwritten signatures in blue ink on horizontal lines. The signatures correspond to the names listed on the left: Guillermo González M., Carlos Andrade, Mario Bodini, and Juan Costamagna.

A mis hijos

A mi esposo

A mis padres

A mis amigos

## INDICE DE MATERIAS

	Pág.
LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS	viii
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUCCION	1
2. MATERIALES Y METODOS	8
2.1. Mediciones polarográficas	8
2.1.1. Procesos catódicos	8
2.1.2. Procesos anódicos	9
2.1.3. Procesos anódico-catódico	9
2.2. Diseños de celdas electroquímicas	9
2.3. Preparación de electrodos de trabajo	10
2.3.1. Mercurio	10
2.3.2. Cobre amalgamado	12
2.4. Purificación y síntesis de reactivos	14
2.4.1. Perclorato de cobre (II) hexahidratado	14

	Pág.
2.4.2. Perclorato de tetracetonitrilo-cobre(I)	14
2.4.3. Perclorato de Rubidio	15
2.4.4. Perclorato de tetraetilamonio	15
2.4.5. N,N'-Tiobisaminas	16
2.4.6. N,N-Dimetilbenceno-sulfenamida	16
2.5. Purificación de solventes	17
2.5.1. Acetonitrilo	17
3. RESULTADOS	19
3.1. Naturaleza del proceso polarográfico	19
3.1.1. Factores que afectan la corriente lí mite	20
3.1.2. Factores que afectan el potencial de media onda	21
3.1.3. Relaciones corriente-potencial	23
3.1.4. Electrodo amalgamados	25
3.2. Interacción ión-solvente	26
3.2.1. Sistema de referencia	23
3.2.2. Mezclas de solventes	29

	Pág.
3.3. Efecto del medio en la óxido-reducción de cobre	29
3.3.1. Selección de sistemas de referencia interna	30
3.3.2. Comportamiento de soluciones de perclorato de cobre(II) frente a un electrodo de mercurio .	32
3.3.3. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado	37
3.3.4. Soluciones de perclorato de cobre(II) frente al electrodo de cobre amalgamado	50
3.3.5. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de compuestos de azufre	53
- N,N'-Tiobisaminas	
- N,N-Dimetilbenceno-sulfenamida	
4. DISCUSION	61
4.1. Efecto de los solventes puros en la oxidación y reducción de cobre	61
4.2. Comportamiento de perclorato de cobre(II) en un electrodo de gota de mercurio en solventes binarios conteniendo acetonitrilo	68

	Pág.
4.3. Comportamiento del electrodo de gota amalgamado	84
4.4. Soluciones que contienen cobre(II) frente a un electrodo de cobre amalgamado	94
4.5. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado frente a compuestos de azufre	95
4.5.1. N,N'-Tiobisaminas	95
4.5.2. N,N-Dimetilbenceno-sulfenamida	99
4.6. Modelo de coordinación iónica	104
5. CONCLUSIONES	109
6. BIBLIOGRAFIA	113

## ABREVIATURAS EMPLEADAS

### Compuestos

Perclorato de tetraetilamonio	PTEA
N,N-Dimetilbenceno-sulfenamida	DMBSA
N,N'-Tiobismorfolina	TbMf
N,N'-Tiobispiperidina	TbPp

### Electrodos

Electrodo saturado calomelano	ESC
Electrodo gota de mercurio	EGM
Electrodo gota de cobre amalgamado	EGA

### Solventes

Acetona	Ac
Acetonitrilo	AN
N,N -Dimetilformamida	DMF
Dimetilsulfóxido	DMSO
1,2-Propanodiol carbonato	PDC
Trimetilfosfato	TMP

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
1. Purificación de solventes	18
2. Potenciales de media onda del par Rb(I)/Rb(0) y energía de solvatación del ión rubidio en solventes puros	31
3. Características polarográficas de la reducción de soluciones de cobre (II) en solventes puros	34
4. Características polarográficas de la oxidación de cobre amalgamado en solventes puros	41
5. Efecto de solvatación preferencial del acetonitrilo en el proceso de oxidación de cobre amalgamado a cobre (I) en sistemas binarios	49
6. Características polarográficas de procesos catódicos-anódicos en solventes puros	51
7. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de N,N'-Tiobismorfolina con DMF como solvente	56
8. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de N,N'-Tiobismorfolina con PDC como solvente	57
9. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de N,N'-Tiobispiperidina con PDC como solvente	59

	Pág.
10. Puntos de isosolvatación del par Cu(I)/Cu(0) en mezclas con AN expresados en fracción molar	70
11. Valores máximos para las constantes del equilibrio: $\text{Cu(II)} + 1/2 \text{Hg(0)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} + 1/2 \text{Hg(II)}$ encontrados a fracción molar 0,4 de AN	82
12. Relación porcentual de altura de ondas de oxidación Cu(0)/Cu(I) ( $id_2$ ) y Cu(II)/Cu(II) ( $id_1$ ) en función de la fracción molar de AN	92
13. Constantes de estabilidad de complejos de Cu(I) y Cu(II) con N,N-Dimetilbenceno-sulfenamida en Ac y PDC como solventes	103
14. Constantes de estabilidad ( $\beta_n$ ) para el equilibrio $\text{Cu(H}_2\text{O)}_n^{2+} + n \text{Solv} \rightleftharpoons \text{Cu(Solv)}_n^{2+} + n \text{H}_2\text{O}$ en procesos de reducción y oxidación de cobre	107

## LISTA DE FIGURAS

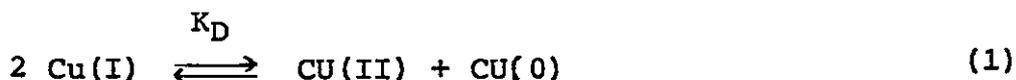
	Pág.
1. Esquema de la celda utilizada para las mediciones polarográficas	11
2. Esquema de la celda utilizada en la preparación del electrodo de cobre amalgamado	13
3. Curvas polarográficas de reducción de cobre(II) en N,N-Dimetilformamida y acetona	33
4. Curvas polarográficas para la reducción en acetonitrilo de soluciones de cobre(II) y cobre(I)	36
5. Curvas polarográficas para la reducción de cobre (II) en el sistema N,N-Dimetilformamida-acetonitrilo	38
6. Desplazamiento de los potenciales de media onda para la reducción de cobre(II) en sistemas binarios con acetonitrilo	39
7. Desplazamiento de los potenciales de media onda para la oxidación de cobre amalgamado en sistemas binarios con agua	43
8. Desplazamiento de los potenciales de media onda para la oxidación de cobre amalgamado en el sistema AN/DMF en función de la concentración de AN	46
9. Desplazamiento de los potenciales de media onda para la oxidación de cobre amalgamado en sistemas binarios con AN	47

	Pág.
10. Desplazamiento de los potenciales de media onda compuestos en sistemas binarios con PDC	52
11. Curvas polarográficas para la oxidación de cobre amalgamado en presencia de N,N-Dimetilbenzeno-sulfenamida	60
12. Curvas polarográficas de la reducción y oxidación de cobre en DMF y PDC	64
13. Desplazamiento de los potenciales de media onda de procesos catódico-anódicos en función del número dador del solvente	65
14. Inducción de carga desde moléculas de agua hacia un ión metálico	66
15. Diagrama de distribución de especies iónicas en sistemas binarios con AN	76
16. Valores de la constante de equilibrio ( $K_e$ ) para la reacción	79
$\text{Cu(II)} + 1/2 \text{Hg(0)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} + 1/2 \text{Hg(II)}$	
en sistemas binarios con AN	
17. Cambio de energía libre de transferencia de $\text{Cu(II)}$ desde $\text{H}_2\text{O}$ a DMSO y PDC	86
18. Cambio de energía libre de transferencia de $\text{Cu(I)}$ desde el co solvente a AN	89
19. Cambio de energía de transferencia de $\text{Cu(I)}$ en mezclas co solvente/AN en función del número dador del co solvente.	91

	Pág.
20. Cambio de energía libre de transferencia de Cu (II) en procesos catódico-anódicos desde PDC a DMSO <sub>2</sub> y TMP	96
21. Curvas polarográficas de oxidación de cobre(Hg) en presencia de N,N'-tiobis piperidina	100
22. Valores de constantes de solvatación ( $\ln\beta_n$ ) para la transferencia de Cu(II) desde H <sub>2</sub> O - solvente en función del número dador del solvente	108

## RESUMEN

Las características óxido-reductoras de las especies de cobre que cumplen un rol importante, tanto en algunos procesos hidrometalúrgicos como en el comportamiento de un metaloproteínas que contienen este elemento, pueden ser representadas por el equilibrio

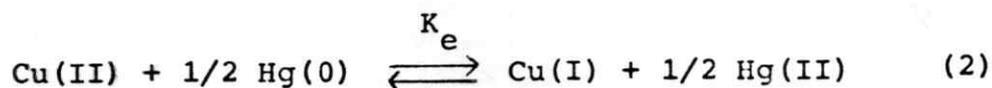


La estabilidad de las especies en solución, y por lo tanto la constante de ese equilibrio, se encuentra fuertemente influenciada por la naturaleza del medio.

En esta tesis se describe un estudio polarográfico del efecto de diferentes solventes y de algunos sustratos básicos en las propiedades óxido-reductoras del cobre utilizando, además del electrodo tradicional de gota de mercurio, un electrodo de cobre amalgamado que es especialmente útil para estudiar el proceso de oxidación de cobre. La observación del efecto del medio en los desplazamientos de los potenciales de media onda correspondiente, tanto a la reducción de soluciones de cobre(II) como a la oxidación de cobre amalgamado y a los procesos compuestos catódico-anódico, ha permitido establecer que:

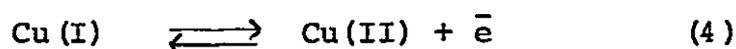
- Los desplazamientos de potencial de media onda en solventes puros correspondientes a los procesos mencionados correlacionan linealmente con la basicidad (número dador) de los solventes (Fig. 13 ). La gran afinidad de cobre(I) por acetonitrilo debida a las interacciones específicas (retrodonación) hace que el comportamiento de ese solvente se aleje de tal correlación.

- En mezclas binarias con AN las propiedades oxidantes del Cu(II) aumentan al crecer la concentración de ese solvente en la mezcla llegando a reaccionar con el electrodo de acuerdo al equilibrio:



El desdoblamiento de la onda originado por la estabilización de cobre(I) al agregar acetonitrilo y la dependencia de la concentración de las intensidades de las ondas generadas, han permitido evaluar las concentraciones relativas de las especies y la constante de ese equilibrio en las diferentes mezclas. Las concentraciones relativas de las especies Cu(II), Cu(I) y Hg(II) dependen, tanto de la concentración de acetonitrilo como de la basicidad del cosolvente.

- Para la oxidación de cobre amalgamado en sistemas binarios con un contenido no muy alto de acetonitrilo ( $\chi_{AN} < 0,3$ ) se observan dos ondas de oxidación atribuibles a los procesos



a concentraciones mayores de acetonitrilo, un proceso de adsorción en la superficie del electrodo impide la observación del proceso (4). Los valores de energía de transferencia de cobre(I) desde el cosolvente a acetonitrilo, calculados de los potenciales correspondientes al proceso (3), muestran que este es un proceso energéticamente favorable ( $\Delta G_{tr} < 0$ ) siendo la transferencia más favorable en solventes de baja basicidad (Fig. 19).

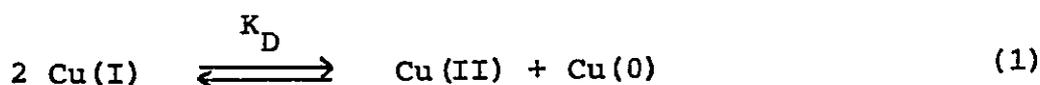
- La oxidación de cobre amalgamado en sistemas binarios con agua ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{PDC}$ ) muestra un comportamiento característico de solvatación preferencial, siendo el solvente de mayor número dador el preferido. Los valores de energía de transferencia de cobre(II) desde  $\text{H}_2\text{O}$  a DMSO es exergónica mientras la transferencia desde  $\text{H}_2\text{O}$  a PDC es endergónica.

- Para la oxidación y reducción de cobre en mezclas binarias con PDC (PDC/DMSO y PDC/TMP), los valores de energía de transferencia obtenidos de los procesos catódico-anódico, son negativas para ambos sistemas, dependiendo su magnitud de la basicidad del solvente.

- El comportamiento de cobre amalgamado frente a N,N'-tiobisaminas es poco claro, debido probablemente a procesos de adsorción. En cambio frente a la presencia de N,N-dimetilbencenosulfenamida se observan dos ondas de oxidación. Los desplazamientos de potenciales de media onda en solventes de baja basicidad como PDC y Ac han permitido calcular las constantes de estabilidad y el número de ligantes para los complejos Cu(I) - DMBSA y Cu(II) - DMBSA. Estos estudios no son posibles en presencia de iones cobre(II) en solución e ilustran algunas de las garantías del uso de electrodos amalgamados.

## ABSTRACT

The redox properties of copper species play an important role in hydrometallurgic processes as well as in the behaviour of copper-containing metalloproteins. They may be represented by



where the equilibrium constant is greatly influenced by the nature of the medium.

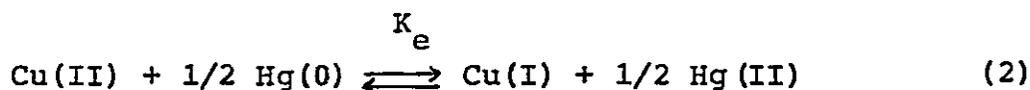
We herein describe a polarographic study of the effect of solvent and of substrate structure on the redox properties of copper. We have employed both a dropping mercury electrode and an electrode of amalgamated copper which is particularly useful for studying the oxidation of copper.

Medium effects on half-wave potentials both for the reduction of Cu(II) and for the oxidation of amalgamated copper and of complex cathodic-anodic processes, have lead to following conclusions:

- Half-wave potentials in pure solvents correlate linearly with solvent donor number (Fig.13). The deviation of acetonitrile from the correlation is attributed to an enhanced

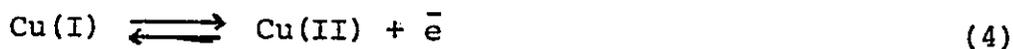
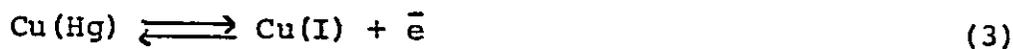
affinity of Cu(I) to acetonitrile caused by retrodonation.

- In binary mixtures containing acetonitrile, the oxidizing character of Cu(II) increases with the molar fraction of this solvent: it may even react with the electrode according to



The stabilization of Cu(I) species by acetonitrile caused a split of the wave into two. The effect of acetonitrile content on the intensities of these two waves allowed the determination of the equilibrium constant for processes (2). These constants depend on the concentration of acetonitrile and on the basicity of the co-solvent.

- At low acetonitrile content ( $X_{\text{AN}} < 0.3$ ) two oxidation waves are observed corresponding to



At higher acetonitrile content, adsorption at the electrode surface prevents the observation of process (4).

The free energies of transfer of Cu(I) from the co-solvent to acetonitrile, calculated from the potentials corresponding to (3), show that this process is spontaneous ( $\Delta G_{tr} < 0$ ). Transfer is favoured by low basicity solvents. (Fig. 19).

- Oxidation of amalgamated copper in water-containing solvents ( $H_2O/DMSO$  and  $H_2O/PDC$ ) reveals preferential solvation to the higher donor number solvent. Transfer of Cu(II) from  $H_2O$  to DMSO is exergonic while transfer from  $H_2O$  to PDC is endergonic.

- In binary mixtures containing PDC ( $PDC/DMSO$  and  $PDC/TMP$ ) the free energies of transfer obtained from cathodic-anodic processes were negative for both systems and dependent on the basicity of the solvent.

- The behavior of amalgamated copper towards N,N-thiobisamines was complicated by adsorption processes. However, in the presence of N,N-dimethylbenzenesulfonamide, two oxidation waves were observed.

Stability constants and composition of Cu(I)-DMBSA and Cu(II)-DMBSA complexes were determined from half wave

potentials in low basicity solvents such as PDC and Ac. These processes can not be studied in the presence of Cu(II) ions in solution. The results described constitute a unique use of amalgamated electrodes.

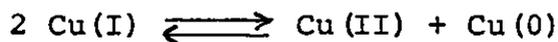
## INTRODUCCION

En la problemática de la química del cobre relacionada tanto con algunos problemas de la hidrometalurgia (1), como con procesos industriales (2), o con el comportamiento de numerosas metaloproteínas (3), aparece como fundamental el conocimiento de las estabilidades relativas de las distintas especies iónicas que el cobre puede generar en solución.

Uno de los hechos interesantes en la química del cobre en medio acuoso es el orden de los potenciales de reducción de los pares redox de cobre (4,5)



Este orden de potenciales no es el esperado ya que para un metal se espera que el segundo potencial de ionización sea mayor que el primero. Debido a esto el proceso de dismutación asociado a tal fenómeno se puede representar por el equilibrio:



La estabilidad de las especies iónicas de cobre es muy sensible al efecto del medio; así por ejemplo, este equilibrio en fase gas se encuentra desplazado hacia la formación de cobre (I) ( $\Delta H = + 208,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ). Sin embargo, en solución y, en especial en aquellos medios en que las interacciones de iones cobre y sus entornos pueden tener una fuerte componente electrostática, la estabilización de cobre(II) es lo suficientemente grande como para que las especies de cobre(I) prácticamente desaparezcan. Un ejemplo de esto son los valores de calores de hidratación  $-507$  y  $-139 \text{ Kcal}$  para cobre(II) y cobre(I), respectivamente; el valor del calor de hidratación de cobre(II) compensa la energía correspondiente al segundo potencial de ionización produciéndose así, la desestabilización de cobre(I) en solución acuosa (6).

En soluciones no acuosas, o en soluciones con agentes complejantes donde la energía de solvatación de cobre(II) es más pequeña que en agua, el estado cuproso es el más estable. Se ha encontrado que el estado cuproso se hace más estable a medida que el carácter covalente del enlace Cu-X aumenta; ello ocurre con ligantes polarizables, especialmente cuando éstos son capaces de aceptar electrones de los orbitales "d" del cobre (retrodonación). Evidencia esto el aumento de estabilidad del cobre (I) cuando en los haluros de cobre X cambia desde fluoruro a yoduro; así, el yoduro cuproso puede obtenerse por la reacción



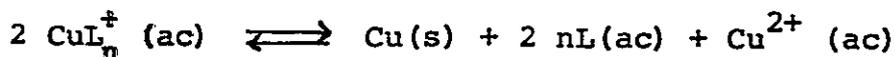
El anión perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) no da sales cuprosas; sin embargo, al aumentar la estabilización del estado cuproso a través de la presencia de aminas o nitrilos es posible preparar complejos cuprosos, entre ellos el  $\text{Cu(py)}_2\text{ClO}_4$  y el  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ . Este último compuesto ha sido utilizado como fuente de cobre(I) en la reconstrucción de la apoceruplasmina (7).

En relación al comportamiento del cobre en moléculas de interés biológico se ha establecido que por medio de ligantes adecuados en el sitio activo de ellas se puede estabilizar cobre(II) y/o cobre(I), así por ejemplo, en estudios realizados con plastocianina que contiene varios centros de cobre(II) estaría ligado a través del grupo imidazol de la histidina, mientras que el cobre(I) se encontraría estabilizado a través del átomo de azufre de cisteína y metionina (8).

La importancia de cobre(II) como catalizador en reacciones de oxidación con oxígeno molecular es conocida, el mecanismo de acción catalítica en tales casos es atribuido, generalmente a la rápida regeneración de cobre(II) debido a la facilidad de oxidación de cobre(I) por oxígeno (9).

En presencia de ligantes, que tienen diferentes afinidades por cobre(I) y por cobre(II), el valor de la constante

de dismutación puede variar sustancialmente. Así, es posible estabilizar cobre(I) en presencia de ciertos ligantes como haluros, cianuros, tioaminas, acetonitrilo, etc. Las sales de cobre(II) son poderosos agentes oxidantes en agua cuando contienen tales ligantes estabilizadores de cobre(I) que se comportan como bases fuertes frente a ese ión y como bases más débiles que el agua frente a cobre(II). La remoción de este tipo de ligantes por destilación o acidificación permite la dismutación de cobre (I) en agua



Este hecho ha sugerido nuevos métodos de refrigeración de cobre, así se puede obtener cobre muy puro en mezclas agua-acetonitrilo por dismutación de sulfato de cobre(I) la cual se produce al destilar el 80% del azeótropo AN/H<sub>2</sub>O (1, 10, 11). El incremento del poder oxidante de cobre(II) en mezclas AN/H<sub>2</sub>O al 30% (E° ≈ 0.6 V (ESC) también induce la oxidación de Cu, Fe, Ni, Ag, etc., siendo este efecto importante en procesos de corrosión (12, 13).

Como ya se mencionó en soluciones acuosas no complejantes, cobre(I) se encuentra totalmente ausente de la solución (K<sub>D</sub> = 10<sup>6</sup>) (14), pero en dimetilsulfóxido se encuentra en concentración apreciable, (K<sub>D</sub> = 10<sup>0,64</sup>) (15) y es predominante en acetonitrilo (K<sub>D</sub> = 10<sup>-20</sup>) (15). La variación de los potencia-

les estándar de los pares redox involucrados en la dismutación de cobre producen cambios drásticos en la constante de dismutación. Así, por medidas polarográficas se ha observado una onda de reducción de cobre(II) aproximadamente 0 V (ESC) en soluciones acuosas no complejantes atribuida al proceso de reducción total



este comportamiento también ha sido observado en otros solventes. Sin embargo, en solventes como acetonitrilo, nitrobenzeno, benzonitrilo, nitrometano, etc. (17, 18) se han observado procesos de reducción de cobre en dos pasos como consecuencia de la estabilización de cobre(I) en estos solventes; tal estabilidad ha sido interpretada como debida a la disminución de energía de solvatación de cobre(II) con respecto a agua y/o a un aumento de la energía de solvatación de cobre(I) con respecto a aquella en agua. Estudios con soluciones de perclorato de cobre(II) utilizando un electrodo de gota de mercurio y un electrodo rotatorio de platino en solventes no acuosos, muestran que los potenciales de media onda están relacionados con la basicidad del solvente (número dador), excepto en aquellos solventes donde hay una interacción específica (retrodonación) (18).

El comportamiento de la reducción de cobre(II) en distintas soluciones ha sido ampliamente estudiado (17, 18, 19); sin embargo, la información para procesos de reducción en mezclas de solventes es poco conocida a pesar de la importante aplicación encontrada, utilizando mezclas AN/H<sub>2</sub>O en procesos de refinación de cobre mencionada anteriormente, se conocen también algunos estudios de los procesos de oxidación de cobre utilizando un electrodo de cobre amalgamado. Sin embargo, éstos se han restringido a la interpretación del proceso de oxidación de la amalgama; es decir, a estudios de reversibilidad, de efectos de concentración de electrolito soporte, a la formulación de leyes de la difusión, etc. (20, 21). Los estudios del comportamiento de este electrodo frente a especies acomplejantes son escasos y restringidos sólo a soluciones acuosas(22,23).

En esta tesis se describe un estudio sistemático del efecto del medio, fundamentalmente mezclas de solventes y algunos sustratos básicos, en las propiedades óxido-reductoras de cobre mediante métodos polarográficos utilizando electrodo de mercurio y un electrodo de cobre amalgamado.

Así, a través de este estudio sobre el efecto del medio en las propiedades óxido-reductoras de cobre, se espera contribuir:

i) Al conocimiento necesario para gobernar la naturaleza y distribución de especies de cobre en solución mediante la elección del medio adecuado.

ii) Al conocimiento y evaluación de la naturaleza de diferentes tipos de bases de Lewis y de su capacidad para estabilizar iones en diferentes estados de oxidación.

iii) A un mayor conocimiento del comportamiento de electrodos amalgamados en diferentes medios.

## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Mediciones polarográficas

Las medidas polarográficas fueron hechas en un polarógrafo Princeton Applied Research (PAR) modelo 174 A. Para el registro de las curvas polarográficas se utilizó un inscriptor Watanabe WX 4301. Las celdas y electrodos especialmente diseñados se describen más adelante.

#### 2.1.1. Procesos catódicos

Los procesos catódicos o de reducción de soluciones de cobre (II) 0,5 mM fueron estudiados usando perclorato de tetraetilamonio 0,1 M como soporte electrolítico y perclorato de rubidio 0,5 mM como referencia interna. El electrodo de trabajo usado fué un electrodo de gota de mercurio puro (capilar Radiometer); el reservorio de mercurio se mantuvo a una altura constante de 64 cm. En los estudios con mezclas de solventes las condiciones fueron análogas. En estos últimos, la composición del medio fué variando por adiciones sucesivas de uno de los solventes. La concentración de cobre en solución se mantuvo constante (0,5 mM).

### 2.1.2. Procesos anódicos

Los procesos anódicos o de oxidación fueron estudiados en soluciones de los distintos solventes puros o mezclas de solventes usando perclorato de tetraetilamonio 0,1 M como electrolito soporte y perclorato de rubidio 0,5 mM como referencia interna. Como electrodo de trabajo se usó cobre amalgamado con una concentración de cobre aproximadamente constante (0,5 mM).

Utilizando el mismo electrodo y condiciones análogas se estudió el efecto de algunos compuestos de azufre en la oxidación de cobre. El rango de concentración de sustrato agregado fué  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2}$  M.

### 2.1.3. Procesos catódico - anódico

Los procesos catódico - anódico en solventes puros y mezclas de ellos pueden ser estudiados, en condiciones similares a las recién descritas, usando cobre amalgamado como electrodo de trabajo en soluciones con una concentración de cobre (II) similar a la concentración de cobre en el electrodo.

## 2.2. Diseño de celdas electroquímicas

Se diseñó una celda adecuada para el trabajo con sol

ventes no acuosos y en atmósfera inerte. La celda diseñada que se ilustra en la Figura 1, contempla un arreglo de tres electrodos:

Electrodo de trabajo: Un electrodo de mercurio puro o de cobre amalgamado.

Electrodo auxiliar o contra electrodo: Electrodo de malla de platino - aproximadamente un centímetro de superficie.

Electrodo de referencia: Electrodo saturado de calomel (Radiometer K-401) que se acerca a la gota de mercurio o de amalgama mediante un capilar de Luggin-Haber.

## 2.3. Preparación de electrodos de trabajo

### 2.3.1. Mercurio

El mercurio usado como electrodo de trabajo fué purificado de acuerdo al siguiente método: Primero se deja caer el mercurio a través de un papel filtro con un pequeño orificio, ésto permite retener impurezas sólidas. Después se deja el mercurio en solución alcalina por 24 horas; luego se lava varias veces con agua tridestilada hasta pH neutro. Posteriormente se hace pasar por una columna vigreaux de 80 cm de largo llena con ácido nítrico al 10%. Este procedimiento se repitió dos o tres veces. Utilizando la misma columna se lava el mercurio con agua tridestilada varias veces, hasta

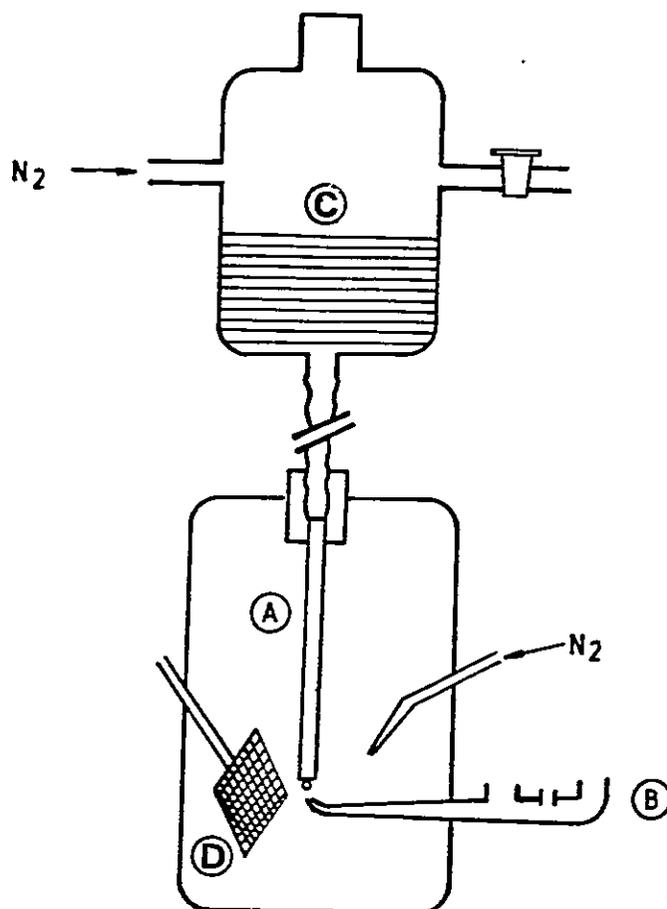


Figura 1

Esquema de celda electroquímica para polarografía

- A: Electrodo de trabajo: electrodo de gota de mercurio puro o cobre amalgamado
- B: Electrodo de referencia: electrodo de calomelano, capilar de Luggin
- C: Reservorio de mercurio puro o cobre amalgamado
- D: Electrodo auxiliar: electrodo de platino

pH neutro. Finalmente, se destila dos veces a presión reducida.

### 2.3.2. Cobre amalgamado

La amalgama de cobre para el electrodo de trabajo se prepara electrolíticamente. Para ello se introduce una cantidad conocida de mercurio, en el compartimento A de una celda tipo H como la ilustrada en la Fig.2; después se añade sobre el mercurio un volumen medido de una solución ácida de perclorato de cobre (II) 0,1 M. En el otro compartimento de la celda se agrega una solución de perclorato de sodio 0,5 M el cual se usa como electrolito soporte. La electrólisis se realiza a potencial constante de -1,0 volts (ESC) durante aproximadamente 20 horas manteniendo burbujeo de argón. Una vez finalizada la electrólisis, lo que se comprueba por pruebas de la solución con amoníaco, se recibe la amalgama formada en una celda de lavado. Se lava varias veces con agua tridestilada hasta pH neutro y luego con acetona desoxigenada. Todo el proceso de lavado se realiza en atmósfera inerte. La amalgama de cobre preparada por el procedimiento descrito con un contenido de cobre de aproximadamente  $1,0 \times 10^{-2}$  M se almacena en un recipiente adecuado bajo atmósfera inerte. Para su utilización como electrodo de trabajo se realizan sucesivas diluciones con mercurio puro.

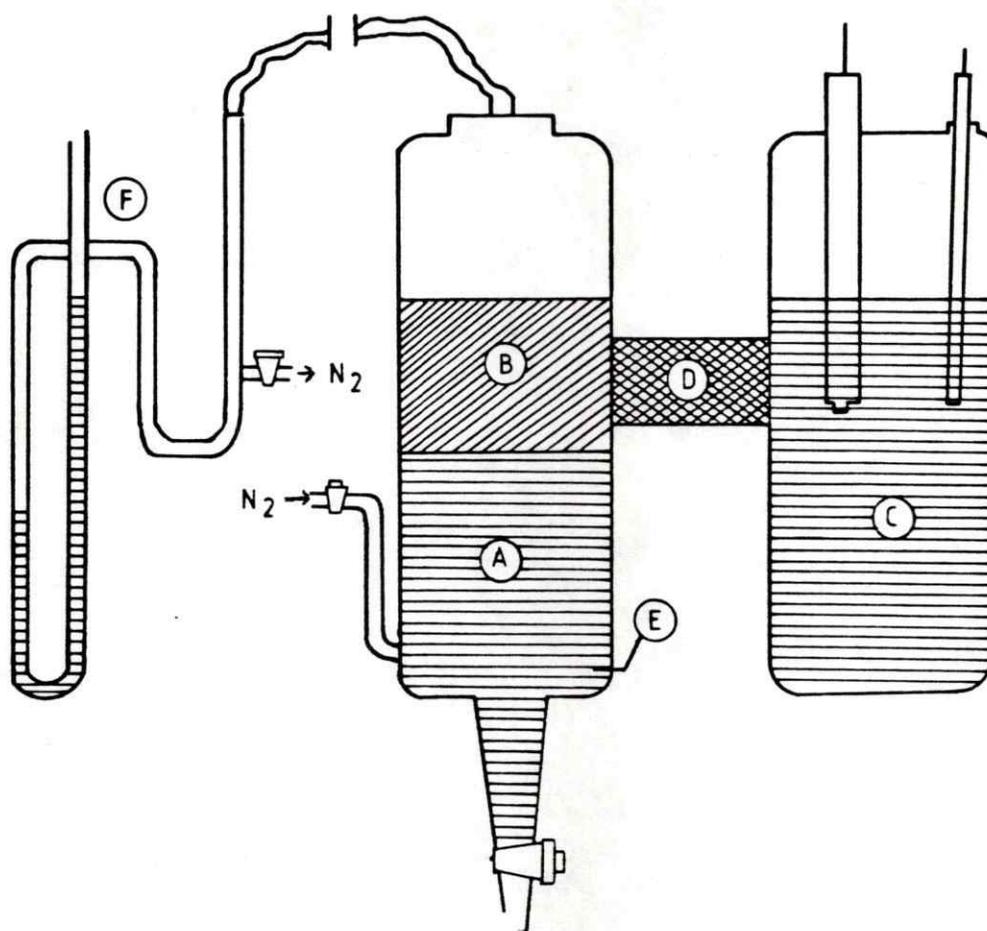


Figura 2

Esquema de celda para preparación de electrodo de cobre amalgamado

- A: Depósito de mercurio (cátodo) B: Solución ácida de sal de cobre electrorreducible. C: Compartimiento anódico: contiene un electrolito soporte D: Tabique de gelatina Agar-Agar saturada con un electrolito. E: Conexiones a culombímetro. F: Dispositivo regulador de la presión de nitrógeno sobre la amalgama.



## 2.4. Purificación y síntesis de reactivos

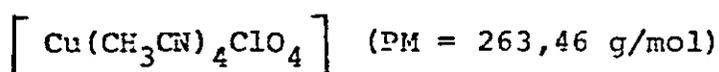
### 2.4.1. Perclorato de cobre (II) hexahidratado,



El perclorato de cobre (II) hexahidratado se sintetizó a partir de óxido de cobre (II) (Merck p.s.) y ácido perclórico 70% (Mallincrod) en cantidades estequiométricas. La sal de color azul se obtiene por evaporación del agua de la solución bajo vacío de trompa de agua a 60°, se recristaliza dos o tres veces con agua tridestilada y finalmente, se seca manteniéndola a 60°- 70° durante 48 h. El contenido de cobre en la sal fué analizado por el método yodométrico.

Contenido de cobre calculado: 17,14%; encontrado: 17,11%.

### 2.4.2. Perclorato de tetra-acetonitrilo cobre (I).



El perclorato de tetra-acetonitrilo cobre (I) fué sintetizado por reacción en cantidades estequiométricas de una solución de perclorato de cobre (II) en acetonitrilo con polvo de cobre (Merck). La sal blanca obtenida se filtra y se recristaliza varias veces en acetonitrilo (Aldrich 99%). Luego, se seca en atmósfera inerte a presión reducida. El contenido

de cobre en el compuesto fué analizado por el método yodométrico.

Contenido de cobre calculado: 19,40%; encontrado: 19,21%

#### 2.4.3. Perclorato de rubidio, $[Rb ClO_4]$

(PM = 184,91 g/mol)

El perclorato de rubidio se sintetizó a partir de carbonato de rubidio (Merck suprapur) y ácido perclórico 70% (Mallincroñ) en cantidades estequiométricas; la sal se recristalizó dos veces en agua tridestilada y luego se secó a 60° - 70° durante 48 horas.

#### 4.4.4. Perclorato de tetraetilamonio $[(CH_3CH_2)_4NClO_4]$

(PM = 229,71 g/mol).

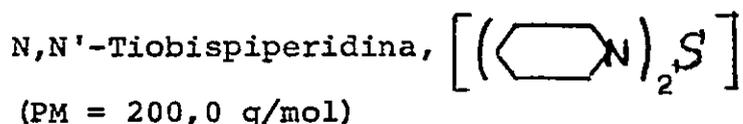
El perclorato de tetraetilamonio (G.F. Smith Chemical Co.) fué purificado mediante recristalizaciones sucesivas con agua tridestilada y luego secado a 60° por 48 horas.

#### 2.4.5. N,N'-Tiobisamidas:

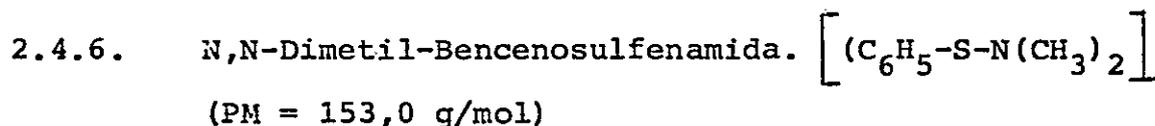
N,N'-Tiobismorfolina,  $[(\text{Q-N})_2S]$ .

(PM = 204,0 g/mol)

La N,N'-Tiobismorfolina fué sintetizada de acuerdo a métodos descritos (24). Por reacción de cantidades estequiométricas de morfolina (Merck p.s.) con dicloruro de diazufre (Aldrich p.s.) en éter de petróleo (Merck p.s.) como solvente. El compuesto se recristaliza en una mezcla etanol-agua al 50%.



La N,N'-Tiobispiperidina se sintetizó por un método similar al usado en la preparación de la N,N'-tiobismorfolina.



La N,N-dimetil-bencenosulfenamida fué sintetizada de acuerdo a métodos descritos (25). Por reacción del tiofenol cloro gaseoso se preparó el cloruro de bencenosulfenilo, el que luego por condensación con dimetilamina llevó al producto; se utilizó éter etílico (Merck p.s.) como solvente. Después de evaporar el solvente el producto fué purificado mediante dos destilaciones sucesivas a presión reducida.

## 2.5. Purificación de solventes

Todos los solventes excepto acetonitrilo, fueron purificados por destilación fraccionada en una columna vigreux adiabática de 100 cm de altura. Los solventes destilados fueron recibidos sobre tamices moleculares y vueltos a destilar. El contenido de agua fué determinado por el método Karl Fischer.

### 2.5.1. Acetonitrilo

El acetonitrilo, cuando se quiere utilizar como solvente en trabajos polarográficos, requiere de una purificación especial, ya que algunas impurezas reaccionan con el metal del electrodo de trabajo (26). Su purificación se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: A 1,5 litros de acetonitrilo se agregaron 150 ml de una solución 0,3 M de octanolato de sodio en etanol. La mezcla se calentó a reflujo por dos horas y luego se destiló rápidamente a una velocidad de 500 ml/h. Al destilado de la etapa anterior se agregaron 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla resultante fué destilada en una columna vigreux manteniendo el líquido en vigorosa agitación. Finalmente, se sometió a un tratamiento semejante al utilizado por los otros solventes. Los puntos de ebullición, contenido de agua y tamices utilizados en la purificación de los distintos solventes se indican en la Tabla 1.

TABLA 1. Purificación de Solventes.

Solvente (Procedencia)	Pto. de ebullición (°C) (Pto. de eb. informado) <sup>a</sup>	Tamiz molecular utilizado	Contenido agua 10 <sup>3</sup> Mb
Acetona (Idapquim)	56/760 torr (56,2/760 torr)	3 Å	1,19
Acetonitrilo (Aldrich 99%)	80/760 torr (81,6/760 torr)	3 Å	0,85
N,N-Dimetil- Formamida (Merck p.a.)	46/20 torr (39,9/10 torr)	4 Å	0,49
Dimetilsulfóxido (Merck p.a.)	41/0,6 torr (189/760 torr)	3 Å	0,53
1,2-Propanodiol (Aldrich 99%)	75/1 torr (110/10 torr)	4 Å	0,62
Trimetilfosfato (Aldrich 97%)	50/0,01 torr (197,2/760 torr)	3 Å	0,74

<sup>a</sup> Handbook of Chemistry and Physics 54th Edition, GRC Press. (1973-1974)

<sup>b</sup> Determinado por Karl Fischer

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Naturaleza del proceso polarográfico

La polarografía corresponde a una electrólisis, la cual involucra un estudio de las relaciones corriente potencial en un electrodo de gota de mercurio, el que usualmente funciona como cátodo, excepto cuando forma parte de una solución con otro metal (electrodos amalgamados), en que funciona como ánodo. Una onda polarográfica es la respuesta a la variación de corriente que ocurre en el electrodo cuando se aplica un potencial variable.

La curva polarográfica puede ser caracterizada por dos variables; corriente límite y potencial de media onda.

La corriente límite corresponde a la corriente máxima alcanzada cuando una especie electroactiva, por ejemplo cobre, se oxida o reduce en la superficie del electrodo.



Si la corriente límite de un proceso polarográfico se encuentra condicionada solamente por la velocidad de difusión de la especie electroactiva, entonces esta corriente lla

mada de difusión puede ser representada por la ecuación de Ilkovic ( 27 ).

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad [3 - 1]$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso de reducción,  $m$  es la velocidad de flujo del mercurio expresada en  $\text{mgs}^{-1}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $t$  es el tiempo de goteo expresado en segundos, y  $C$  es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución en  $\text{mmoles lt}^{-1}$ . Cuando se usan estas unidades la corriente observada ( $i_d$ ) queda expresada en microampères.

### 3.1.1. Factores que afectan la corriente límite

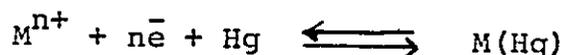
La corriente resultante de la oxidación o reducción de una especie electroactiva es proporcional a su concentración en la solución siempre que se cumpla con dos condiciones. (i) Que la especie electroactiva no se vea afectada por algún proceso físico o químico, por ejemplo, por alguna clase de reacción química muy lenta, o por un proceso de adsorción o catálisis en la superficie del electrodo. El que se cumpla con esta condición depende preponderantemente de la naturaleza del sistema en estudio. (ii) Que el proceso de transporte de

carga sea independiente de la concentración de la sustancia electroactiva. Para cumplir con esta condición se trabaja normalmente en presencia de un electrolito (electrolito soporte) en una concentración relativamente alta.

Como se aprecia en la ecuación de Ilkovič mencionada anteriormente, la corriente de difusión depende de parámetros característicos, tanto de la solución (número de electrones transferidos, coeficiente de difusión y concentración de la especie electroactiva), como del capilar (velocidad de flujo de mercurio, tiempo de goteo). Estos últimos, a su vez, varían con la presión ejercida por la columna de mercurio, siendo la velocidad de flujo de la gota directamente proporcional y el tiempo de goteo inversamente proporcional a tal presión. De acuerdo a esto, para una solución dada la corriente difusional puede ser expresada como  $i_d = kh^{1/2}$  en que  $K$  es una constante que incluye los parámetros característicos de la solución y  $h$  la altura del reservorio de mercurio; esta relación puede ser utilizada como criterio de difusionalidad.

### 3.1.2. Factores que afectan al potencial de media onda

El potencial de media onda para la reducción de un ión metálico simple como:

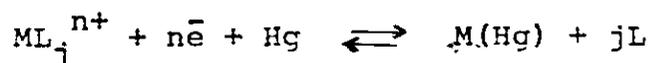


puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left( - \frac{k_s}{k_a} \right) \quad [3-2]$$

donde  $E^{\circ}$  es el potencial estándar del par  $M^{n+}/M(Hg)$  y  $k_s$  y  $k_a$  son constantes que difieren entre sí solamente en los coeficientes de difusión  $D_s$  y  $D_a$  de las especies  $M^{n+}$  y  $M(Hg)$ , respectivamente. Generalmente, los coeficientes de difusión de la especie oxidada y reducida de un par redox se consideran similares, de modo que, el potencial de media onda resulta ser una medida del potencial estándar. ( $E_{1/2} \approx E^{\circ}$ ), en las condiciones del experimento.

La expresión del potencial de media onda en procesos de reducción u oxidación acompañados de formación de complejos contiene también la constante asociada a la formación o disociación de tales complejos. Así, la reacción de reducción en el electrodo, de un ión complejo a su estado metálico puede ser expresada por:



La ecuación para el potencial de media onda en exceso de ligante  $L$  corresponde a:

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_c}{D_{M^{n+}}} \right)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln K_c - \frac{RT}{nF} \ln [L]^j \quad [3-3]$$

en que  $K_c$  es la constante de formación del complejo  $ML_j^{n+}$  y  $[L]^j$  es la concentración del ligante en el seno de la solución. La diferencia entre  $E_{1/2}$  de un ión acomplejado y un ión simple resulta ser ( 28 ):

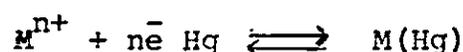
$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = \Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{nF} \ln K_c - \frac{RT}{nF} \ln [L]^j \quad [3-4]$$

### 3.1.3. Relaciones corriente - potencial

Las reacciones de electrodo pueden ser reversibles o irreversibles. Reacciones reversibles son aquellas en que al variar el potencial el equilibrio se restablece en forma rápida; las reacciones de electrodo son tan rápidas que el equilibrio termodinámico permanece casi invariante; en estas reacciones las variaciones de corriente con el potencial reflejan la variación de la posición de equilibrio, lo cual puede ser descrito por la ecuación de Nernst. En las reacciones irreversibles la velocidad del proceso de transferencia de electrones y la forma en que ésta es influenciada por el potencial del electrodo, gobiernan la relación entre la corriente y el potencial.

En condiciones de reversibilidad, la relación entre la corriente y el potencial del electrodo puede ser descritos por las siguientes ecuaciones:

(i) Para procesos simples en que ocurre una reducción. Procesos catódicos:



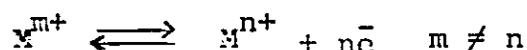
$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{(i_d)c^{-i}} \quad [3-5]$$

(ii) Para procesos simples en que ocurre una oxidación en el electrodo. Procesos anódicos:



$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_d)a^{-i}}{i} \quad [3-6]$$

(iii) Para procesos en que ocurre una reducción y una oxidación en el electrodo. Procesos catódicos - anódicos:



$$E_{1/2} = E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - (i_d)a}{(i_d)c^{-i}} \quad [3-7]$$

donde  $i$  es la corriente correspondiente al potencial  $E$ ,

$(i_d)_a$  e  $(i_d)_c$  son las corrientes límites de difusión anódica y catódica respectivamente. El factor  $RT/nF$  a  $25^\circ$  adquiere el valor  $0,05915/n$ . Si las ondas obedecen las ecuaciones planteadas, la pendiente  $0,05915/n$  puede ser utilizada como un criterio de reversibilidad permitiendo, además, calcular el número de electrones involucrados en el proceso.

### 3.1.4. Electrodo amalgamado

Los electrodos amalgamados se diferencian del electrodo tradicional de gota de mercurio en que se obtienen ondas de oxidación del metal amalgamado. Se ha encontrado que para estos electrodos rigen, en general, las mismas leyes que gobiernan la difusión en los procesos catódicos. Sin embargo, para las corrientes anódicas la diferencia fundamental consiste en que la difusión ocurre dentro de la gota. En una región muy cercana a la superficie de la gota se encuentra una ecuación semejante a la ecuación de Ilkovic (Ec. 3-1) excepto por el signo del coeficiente de difusión: (21, 29).

$$i_d = - knD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad [3-8]$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión del metal en el mercurio. Si los parámetros involucrados en la ecuación conservan las mismas unidades establecidas para la ecuación de

Ilkovic, entonces a la constante  $k$  se le puede asignar el valor 607, considerando una amalgama muy diluida, de tal modo que la densidad de la amalgama corresponda a un valor semejante a la densidad del mercurio puro a 25°.

### 3.2. Interacción ión-solvente

El potencial estándar redox de un sistema en solución depende de la naturaleza del solvente en el cual es medido, por lo que cambios en el potencial estándar serán una consecuencia de la interacción del medio con las especies disueltas.

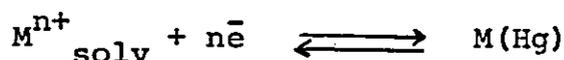
Se han intentado numerosos modelos para tratar la interacción ión-solvente. Entre ellos cabe destacar el modelo de Born en el que se considera a las interacciones de los iones con el solvente como de carácter netamente electrostático. ( 30 )

Una aproximación diferente en el estudio de las interacciones ión-solvente es a través de las propiedades básicas de este, expresadas por su número dador. El número dador corresponde a la entalpía (con signo opuesto) para la reacción de formación del aducto 1:1 entre el pentacloruro de antimonio y el solvente, en soluciones diluidas de 1,2-dicloroetano ( 31 ).



$$-\Delta H_{D \cdot \text{SbCl}_5} \equiv \text{DN}$$

Se ha encontrado que para cationes que son reducidos a metal o metal amalgamado, la interacción con el solvente ocurre principalmente a través de la forma oxidada



Siendo tal interacción una función de las propiedades dadoras del solvente. Sin embargo, interacciones de cationes en estado de oxidación bajo (con configuración electrónica  $d^{10}$ ), con solventes cuyos centros dadores poseen orbitales  $\pi$  desocupados de no muy alta energía presentan un comportamiento diferente. Tales interacciones pueden ser explicadas por el principio de ácidos y bases "duras y blandas" establecido por Pearson (32); según este principio ácidos considerados "blandos" interactúan, preferentemente, con bases "blandas"; así, cationes en estados de oxidación bajo considerados "blandos" van a interactuar fuertemente con solventes con una cierta capacidad como aceptores  $\pi$ , los que pueden ser considerados bases "blandas".

La polarografía puede ser usada para obtener información acerca del efecto de los solventes en las propiedades redox de especies electroactivas. El potencial de media onda es aproximadamente igual al potencial estándar para reacciones reversibles.

### 3.2.1. Sistemas de referencia

En la comparación de potenciales de media onda en diferentes medios la utilización de electrodos de referencia, por ejemplo de un electrodo saturado de calomelano, es problemática debido a las diferencias entre los potenciales de unión líquida involucrados en cada caso. Para tales situaciones se hace necesario utilizar un sistema de referencia que, siendo invariante frente al medio permita, al ser utilizado como una referencia interna, obtener valores de potenciales redox de la especie estudiada comparables en los diferentes medios. Tal sistema podría consistir en un par redox cuyos componentes cumplan con las siguientes características: carga eléctrica pequeña, tamaño (radio iónico) grande, polarizabilidad baja y simetría alta. Tales características hacen que el sistema sea bastante independiente de la naturaleza del solvente (33,34). La energía de solvatación de tales iones de referencia sería casi idéntica en todos los solventes, permitiendo esto que el potencial formal pueda ser considerado constante e independiente del medio.

Entre los sistemas de referencia más usados se encuentran los pares bisbifenilcromo (O)/bisbifenilcromo (I); ferroceno/ión-ferrocinium; rubidio (I) - rubidio (O).

### 3.2.2. Mezclas de solventes

La solvatación de un ión en mezclas de solventes puede ser interpretada en términos de "solvatación preferencial" por uno de los solventes componentes de la mezcla. La magnitud de la solvatación preferencial puede ser caracterizada por la posición del punto de "isosolvatación", el cual corresponde a una composición del solvente a la que propiedades coordinantes de la mezcla hacia un determinado soluto son un valor promedio de las propiedades de los componentes puros (35).

### 3.3. Efecto del medio en la óxido-reducción de cobre

Se propone estudiar el efecto del medio- solventes y sustratos básicos - en las propiedades redox de cobre. Se puede sistematizar el comportamiento de las diferentes especies iónicas de cobre a través de estudios polarográficos utilizando un sistema de referencia adecuado. Procesos de reducción en los distintos medios de soluciones de cobre(II) fueron estudiados utilizando un electrodo de gota de mercurio como electrodo de trabajo. Procesos de oxidación de cobre en los diferentes medios fueron estudiados utilizando un electrodo de cobre amalgamado. Procesos de oxidación y reducción fueron estudiados con un electrodo de cobre amalgamado en presencia de soluciones de cobre(II).

### 3.3.1. Selección de sistema de referencia interna

En este trabajo se eligió utilizar el par rubidio (I)/rubidio (0) como sistema de referencia, debido a que éste, además de cumplir con las características anteriormente mencionadas, no presenta dificultad para ser también utilizado en soluciones acuosas ( 36 ).

Una idea aproximada de la constancia del comportamiento redox del par Rb (I)/Rb (0) elegido como referencia se puede lograr observando los potenciales de media onda (respecto al electrodo saturado de calomelano) y las energías de solvatación en solventes puros que se muestran en la Tabla 2. Las diferencias observadas son del orden de magnitud de las diferencias esperadas provenientes de los diferentes potenciales de unión líquida involucrados.

TABLA 2. Potenciales de media onda del par Rb(I)/Rb(O) y energías de solvatación del ión rubidio en solventes puros.

Solvente	$-E_{1/2}$ (ESC) <sup>a</sup> (V)	$\Delta G$ solv <sup>b</sup> (Kcal mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	2,120	48,89
Ac	1,990	45,90
AN	2,000	46,13
DMF	2,080	47,51
DMSO	2,080	47,97
PDC	2,000	46,13
TMP	2,060	47,97

(a) La incerteza en la medición de los potenciales es  $\pm 5$  mV

(b) Energía de solvatación fué calculada considerando  $E_{1/2} = E^\circ$ , para un mismo ión metálico en diferentes medios se cumple que:  $\Delta G$  solv =  $\Delta G_{red} = -nFE^\circ$

3.3.2. Comportamiento de soluciones de perclorato de cobre (II) frente a un electrodo de mercurio

a) Solventes puros

El proceso de reducción de soluciones de cobre (II) en casi todos los solventes puros estudiados produce cobre(0); sin embargo, en acetona y dimetilsulfóxido se observa una pequeña inflexión de la curva sugiriendo que el proceso ocurre en dos pasos (Fig. 3). En la caracterización del proceso de reducción se estableció que éste es difusional; esto es, se observa una relación lineal entre la corriente límite y la altura del reservorio de mercurio. Los coeficientes de difusión (D) se calcularon utilizando la ecuación de Ilkovic; valores para tales coeficientes se indican en la Tabla 3.

La reversibilidad del proceso fué establecida considerando el valor de la pendiente ( $0,059/n$ ) encontrada en la ecuación corriente-potencial para las ondas catódicas ( $E_c^{3-5}$ ).

El potencial de media onda se desplaza hacia valores menores al aumentar el número dador de los solventes (37) (Tabla 3); ello implica una dificultad creciente para el proceso de reducción al aumentar el carácter básico de los solventes. Sin embargo, un comportamiento anómalo se observa para  $H_2O$  Y AN ; en el conjunto de solventes estudiados,

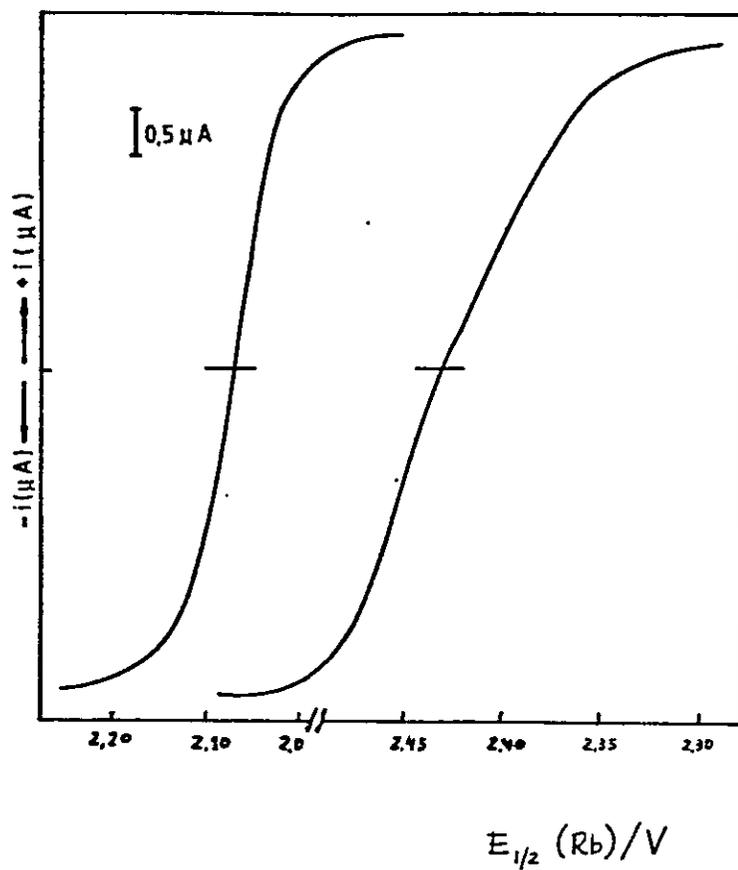


Figura 3

Curvas polarográficas de reducción de cobre (II) en:

(a) N,N-dimetilformamida,  $E_{1/2}(\text{Rb}) = 2,05\text{V}$ ;  $[E_{1/2}(\text{ESC}) = -0,03\text{V}]$

(b) Acetona,  $E_{1/2}(\text{Rb}) = 2,30-2,43\text{V}$ ;  $[E_{1/2}(\text{ESC}) = 0,31-0,44\text{V}]$

TABLA 3. Características polarográficas de la reducción de soluciones de cobre (II) en solventes puros.

Solvente	DN	$E_{1/2}(\text{Rb})^a$ (V)	$D \times 10^5$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$0,059/n$ (mV)
AN	14,1	1,630	$5,39^b$	60
PDC	15,1	2,390	0,34	50
Ac	17,0	2,430 2,300	2,88	60 50
H <sub>2</sub> O	18,0	2,140	2,39	30
TMP	23,0	2,270	0,41	65
DMF	26,6	2,050	0,87	35
DMSO	29,8	2,060 1,940	0,32	65 50

a) La incerteza en la medición de los potenciales de media onda referidos a rubidio es  $\pm 6$  mV.

b) Coeficiente de difusión de cobre en acetonitrilo fué calculado utilizando soluciones de cobre (I).

Acetonitrilo tiene el número dador más bajo (14,1) y, a pesar de ello, el potencial de media onda para la reducción del cobre es el menor de todos. Además, en este último solvente el proceso correspondería, considerando el valor de la pendiente de la curva (60 mV), a la reducción de cobre(I) a cobre (0). Esto se confirma comparando el potencial observado con aquel del proceso de reducción de una solución de perclorato de cobre(I). En la figura 4 se muestra la similitud de los polarogramas obtenidos, utilizando soluciones de cobre (II) y de cobre(I) en acetonitrilo.

b) Mezclas de solventes

El comportamiento anómalo de acetonitrilo motivó el estudio del proceso de reducción de soluciones de perclorato de cobre en mezclas binarias de solventes con acetonitrilo.

En todos los sistemas estudiados se observó un comportamiento similar; la onda original en el cosolvente, correspondiente a la reducción total desde cobre(II) a cobre (0), se desdobra en dos ondas al aumentar la concentración de acetonitrilo; además, mientras una de las ondas se desplaza hacia valores de potencial menores, la otra lo hace en sentido inverso; esta última se desplaza a tal punto hacia potenciales mayores que pierde su base transformándose en una prolongación

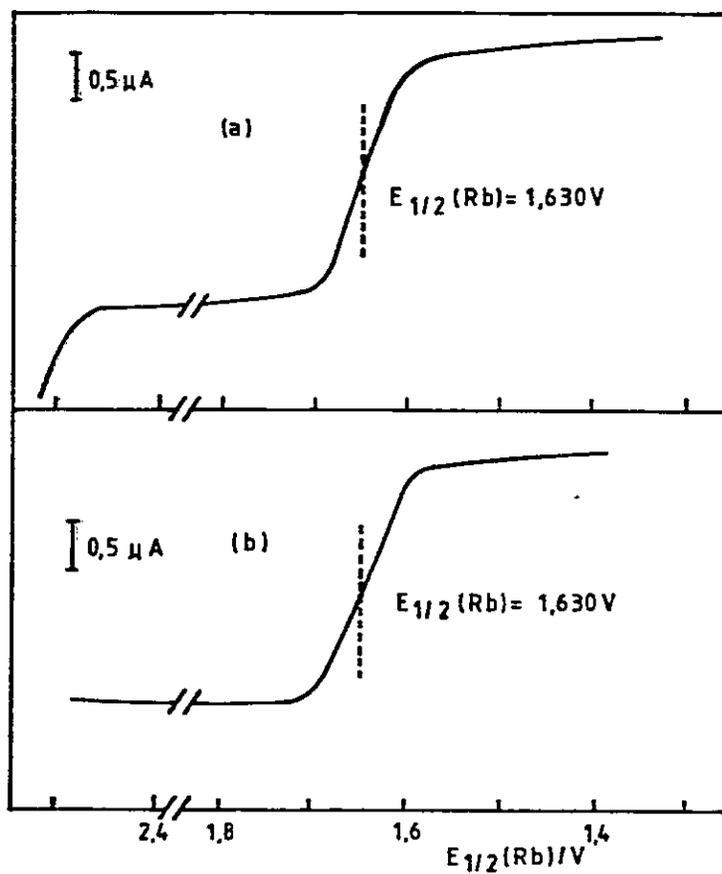


Figura 4

Curvas polarográficas de reducción en acetonitrilo de: (a) soluciones de cobre(II) y (b) soluciones de cobre(I).

catódica de la onda de oxidación de mercurio; un ejemplo de este desplazamiento se muestra en la figura 5. La observación de dos ondas de reducción sugiere la presencia de más de una especie electroactiva. El desplazamiento de los potenciales de ambas ondas, además de depender de la concentración de acetonitrilo, estaría influenciado por la naturaleza del co-solvente. En la figura 6 se muestra el efecto del aumento de la concentración de acetonitrilo (expresada en términos de fracción molar) sobre los potenciales de media onda de ambas ondas de reducción observados para los distintos sistemas estudiados.

### 3.3.3. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado

#### a) Solventes puros

El uso de un electrodo de cobre amalgamado permite observar ondas correspondientes a procesos de oxidación de cobre a sus especies iónicas (Cu(I) y/o Cu(II)).

En casi todos los solventes se observa una sola onda de oxidación; sin embargo, en acetona y dimetilsulfóxido al igual que en los procesos catódicos, el comportamiento es diferente. En la Tabla 4 se indican datos relativos a la caracterización polarográfica de los procesos de oxidación de cobre amalgamado. La difusionalidad del proceso fué compro-

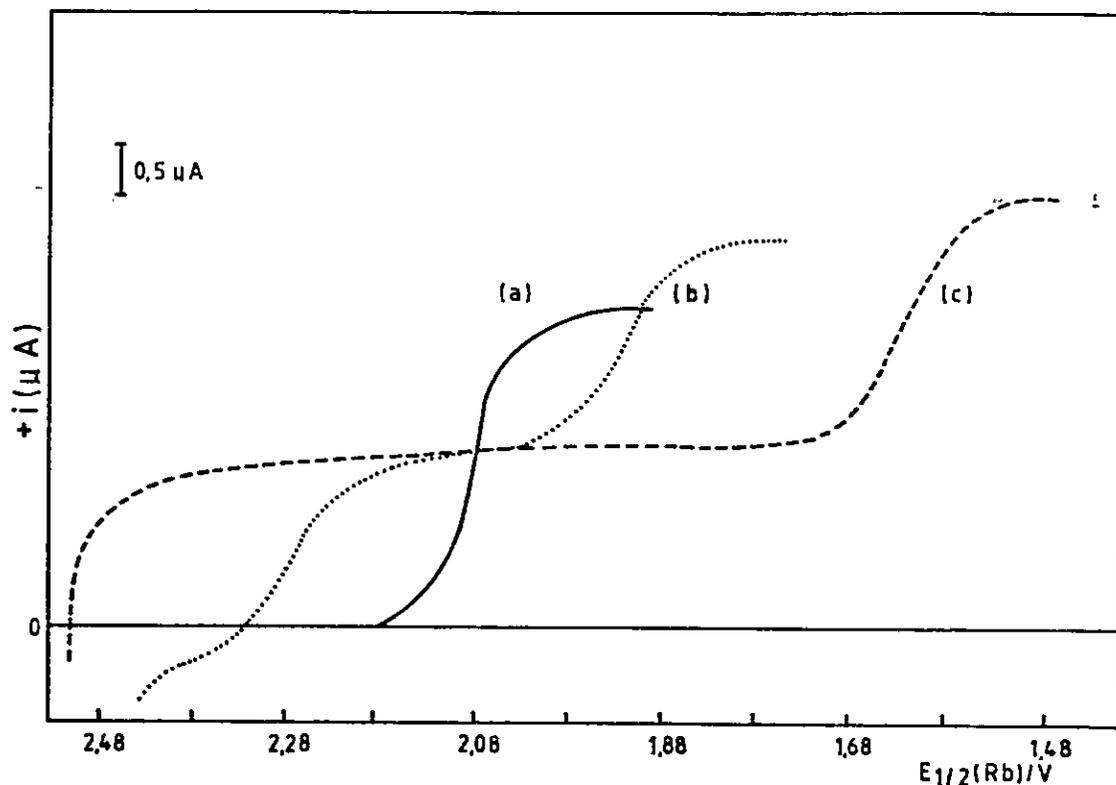


Figura 5

Curvas polarográficas para la reducción de cobre(II) en el sistema N,N-dimetilformamida-acetonitrilo.

- a)  $x_{AN} = 0,0$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 2.05 \text{ V}$ ;  $[E_{1/2}(ESC) = -0.03 \text{ V}]$
- b)  $x_{AN} = 0.1$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 2.26 - 1.80 \text{ V}$   $[E_{1/2}(ESC) = + 0.20 \text{ V}; - 0.26 \text{ V}]$
- c)  $x_{AN} = 1.0$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 2.50 - 1.63 \text{ V}$   $[E_{1/2}(ESC) = -0.36 \text{ V}; + 0,50 \text{ V}]$

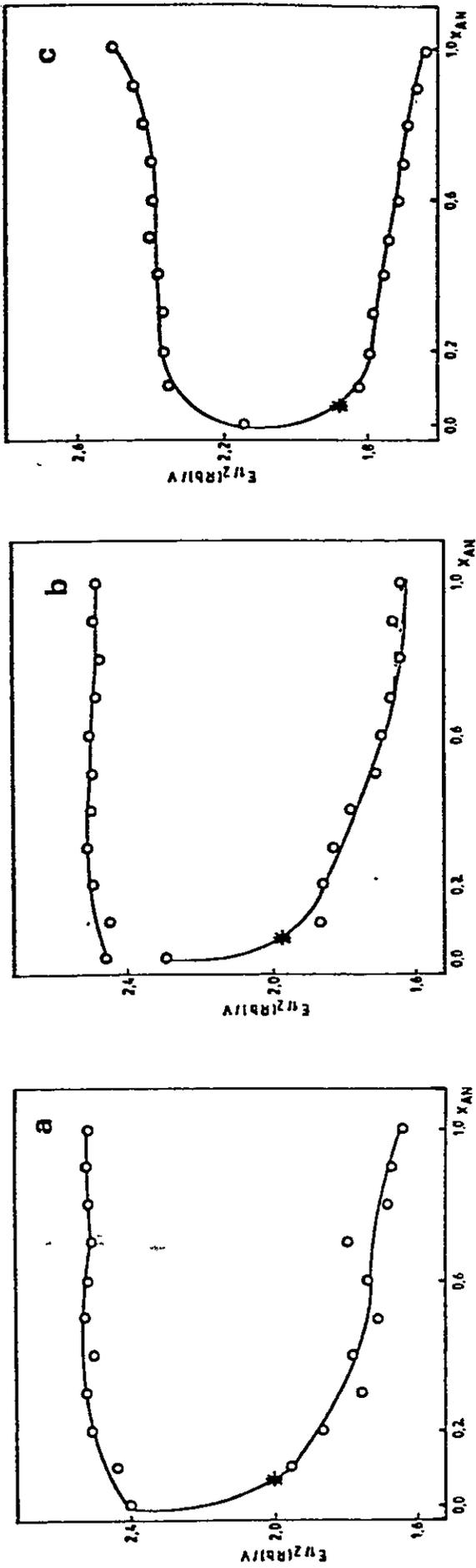


Figura 6

Desplazamientos de potenciales de media onda para la reducción de co-bre(II) en sistemas binarios con acetonitrilo (Electrodo de trabajo; EGM; Electrolyto soporte: PTEA 0,1 M; Referencia: Rb(I) 0,5mM)

(a) AN/PDC; (b) AN/AC; (c) AN/H<sub>2</sub>O

(\*) Punto de isosolvatación

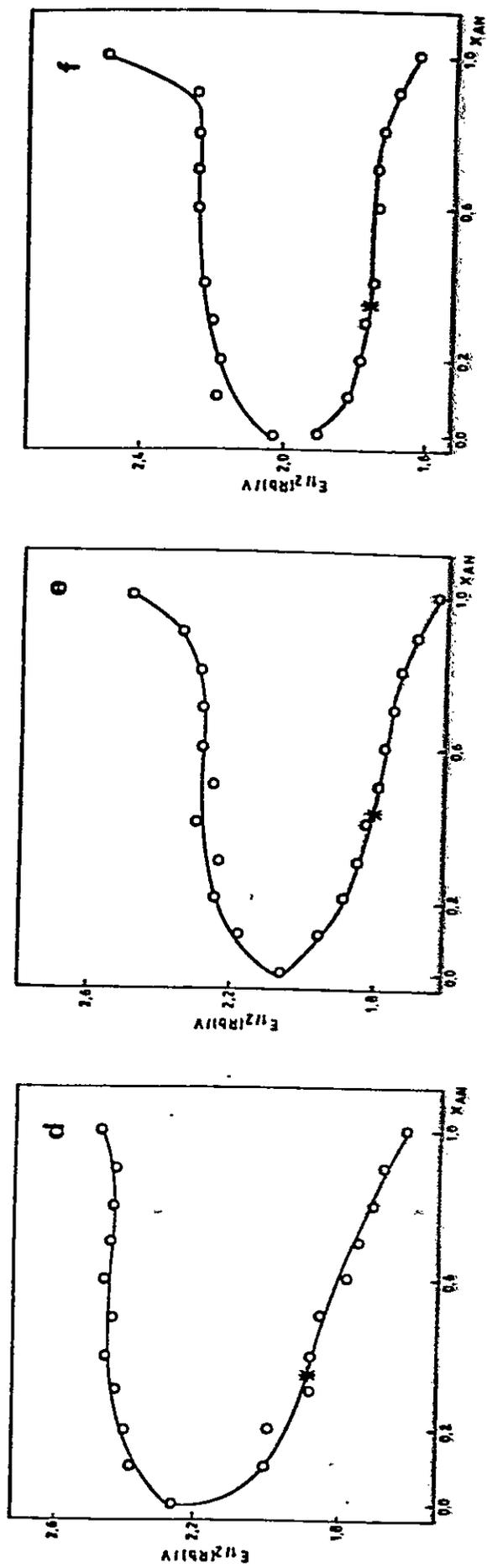


Figura 6  
(d) AN/TMP; (e) AN/DMF; (f) AN/DMSO

TABLA 4. Características polarográficas de la oxidación de cobre amalgamado en solventes puros.

Solvente	DN	$E_{1/2}$ (Rb) (V)	$-D \times 10^5$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$0,050/n$ (mV)
AN	14,1	1,650	5,76	60
PDC	15,1	2,460	0,36	50
Ac	17,0	2,450 2,320	2,94	70 60
H <sub>2</sub> O	18,0	2,180	2,60	30
TMP	23,0	2,270	0,44	65
DMF	26,6	2,100	1,16	35
DMSO	29,8	2,100 1,960	0,34	70 55

bada del mismo modo que en los procesos catódicos. Para la aplicación de criterios de reversibilidad se utilizó la ecuación correspondiente a la onda anódica (Ec.3-6). Los coeficientes de difusión se calcularon de la ecuación de Ilkovic anteponiéndoles un signo negativo para indicar que el proceso corresponde a la difusión del metal en el mercurio. La concentración de cobre en la amalgama fué determinada por comparación de alturas de ondas catódicas y anódicas, siendo conocida la concentración de cobre (II) en la solución. Del mismo modo que en los procesos catódicos, los potenciales de media onda en los procesos anódicos están relacionados con la basicidad del solvente, de tal manera que el potencial de media onda disminuye al aumentar el número dador del solvente, siendo el acetonitrilo un solvente que presenta un comportamiento diferente.

#### b) Mezclas de solventes

Se estudiaron mezclas binarias con agua y con acetonitrilo.

##### - Mezclas binarias con agua.

Se estudiaron dos sistemas binarios con agua: agua/1,2-propanodiol carbonato y agua/dimetilsulfóxido. En ambos sistemas se observó una sola onda de oxidación, aparentemente de cobre (0) a cobre (II). En la figura 7 se

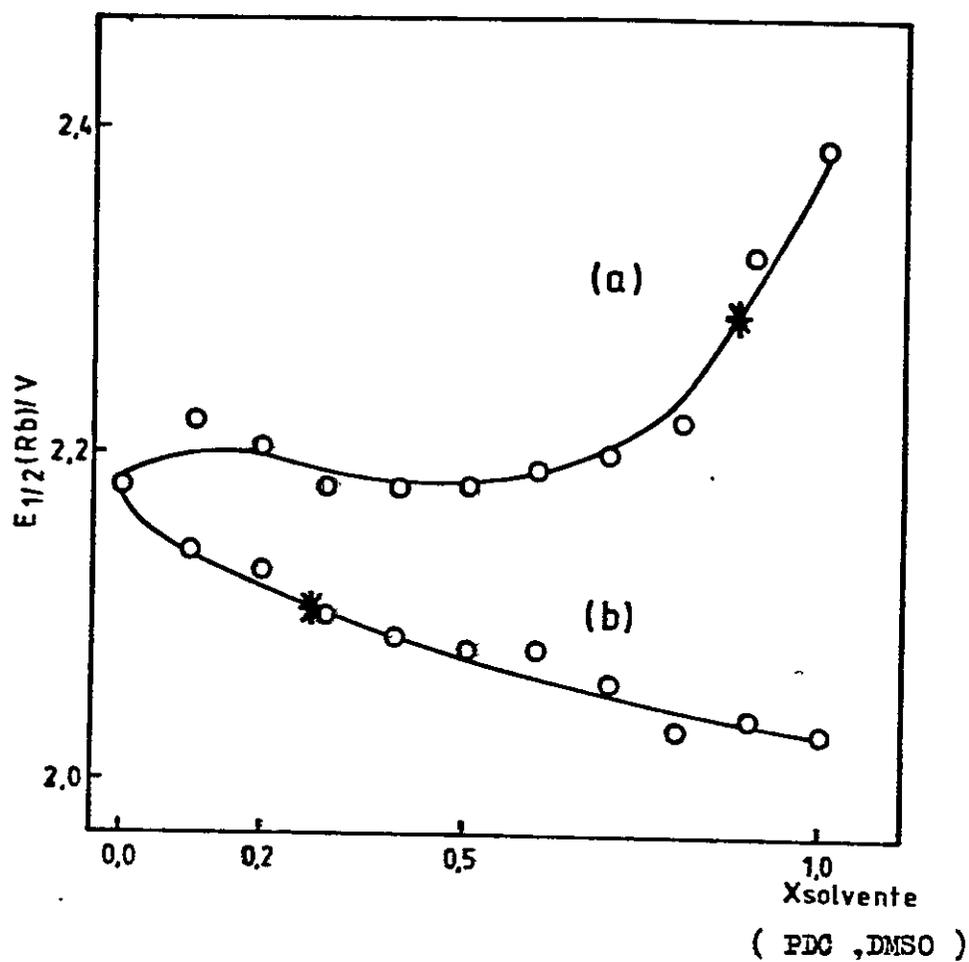


Figura 7

Desplazamientos de potenciales de media onda para la oxidación de cobre amalgamado en sistemas binarios con agua

(a)  $\text{H}_2\text{O}/\text{PDC}$  ; (b)  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$

(\*) Puntos de isosolvatación

muestran las curvas correspondientes al desplazamiento del potencial de media onda provocado por el aumento de concentración de agua en ambos sistemas. La curva correspondiente al sistema agua/1,2-propanodiol carbonato muestra un comportamiento característico de solvatación preferencial en que el agua es el solvente preferido, ya que, es necesaria una fracción molar de PDC 0,87 para ser este el solvente dominante en el entorno del ión metálico. En cambio, en el sistema agua/dimetilsulfóxido se necesita una concentración molar de dimetilsulfóxido inferior a 0,30 para predominar en la esfera de solvatación del cobre. Este comportamiento tan disímil se debería a la diferencia de basicidad de los dos solventes puros.

- Mezclas binarias con acetonitrilo.

Análogamente a lo estudiado en los procesos catódicos, se estudió el comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en mezclas binarias de varios solventes con acetonitrilo. En casi todos los sistemas se observó que al agregar acetonitrilo se produce un desdoblamiento de la onda de oxidación de cobre. Al ir aumentando la concentración de acetonitrilo, las ondas producto del desdoblamiento se desplazan, una hacia potenciales menores, la otra hacia potenciales mayores. La altura de esta última va disminuyendo con el

incremento de la cantidad de acetonitrilo llegando finalmente a desaparecer. Un ejemplo de tal efecto se puede observar en la figura 8. La onda que se desplaza hacia potenciales menores pudo ser identificada, por analogía con la onda observada en procesos catódicos, como la onda de oxidación de cobre amalgamado a cobre (I). Aún cuando el desplazamiento de los potenciales de esta onda depende fundamentalmente de la concentración de acetonitrilo en el medio, el otro solvente también parece tener alguna participación. Esto se puede observar en la figura 9 donde se muestra la variación del potencial de oxidación en función de la fracción molar de acetonitrilo; el efecto del otro solvente sobre los desplazamientos de potenciales puede ser caracterizado por la posición de los puntos de isosolvatación. Estos varían en forma más o menos paralela con el poder dador del cosolvente, como se puede observar en la tabla 5. La onda que se desplaza hacia potenciales mayores, cuya altura además, va disminuyendo al aumentar la concentración de acetonitrilo, parece depender de la naturaleza del cosolvente. En efecto, en los solventes acetona y trimetilfosfato esta onda no se observa; en cambio, cuando el cosolvente es 1,2-propanodiol carbonato, el potencial de esta onda se desplaza hacia valores menores (figura 9).

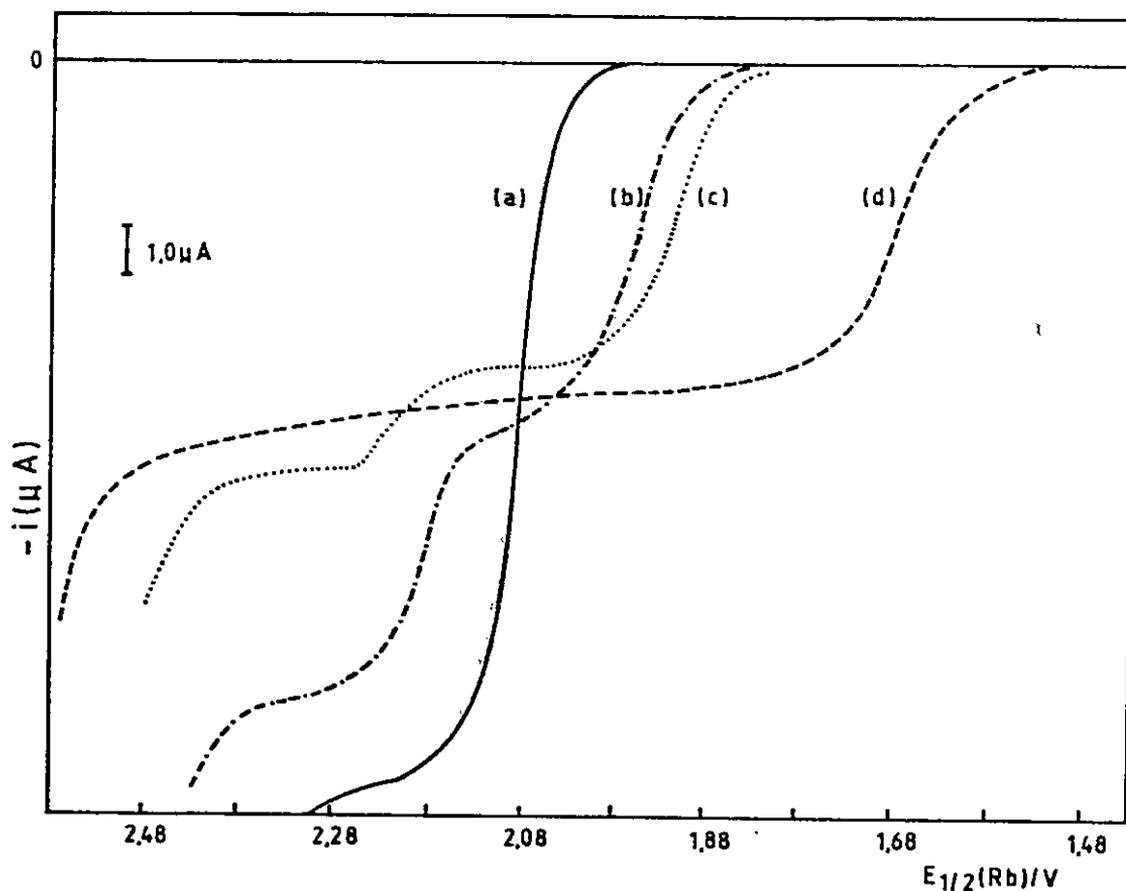


Figura 8

Desplazamiento de los potenciales de media onda para la oxidación de cobre amalgamado en el sistema DMF/AN en función de la concentración de acetonitrilo.

- a)  $X_{AN} = 0.0$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 2.10 \text{ V}$  [ $E_{1/2}(ESC) = + 0.02 \text{ V}$ ]
- b)  $X_{AN} = 0.1$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 2.19-1.96 \text{ V}$  [ $E_{1/2}(ESC) = + 0.13 \text{ V}$ ,  
- 0.10 V]
- c)  $X_{AN} = 0.2$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 2.21-1.92 \text{ V}$  [ $E_{1/2}(ESC) = + 0.19 \text{ V}$ ;  
- 0.20 V]
- d)  $X_{AN} = 1.0$ ;  $E_{1/2}(Rb) = 1.63 \text{ V}$  [ $E_{1/2}(ESC) = -0.36 \text{ V}$ ]

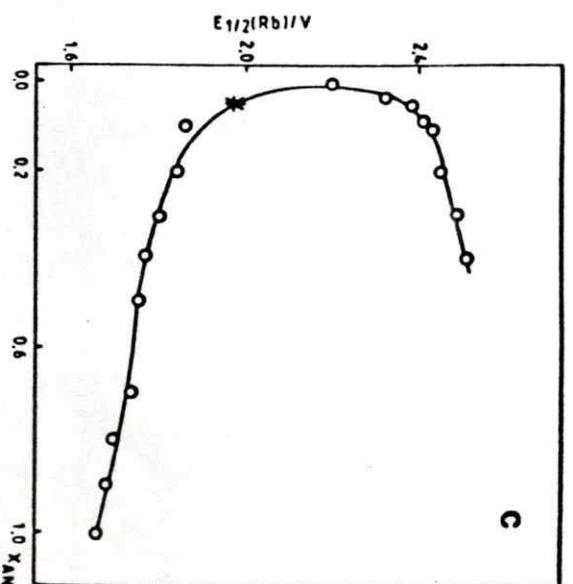
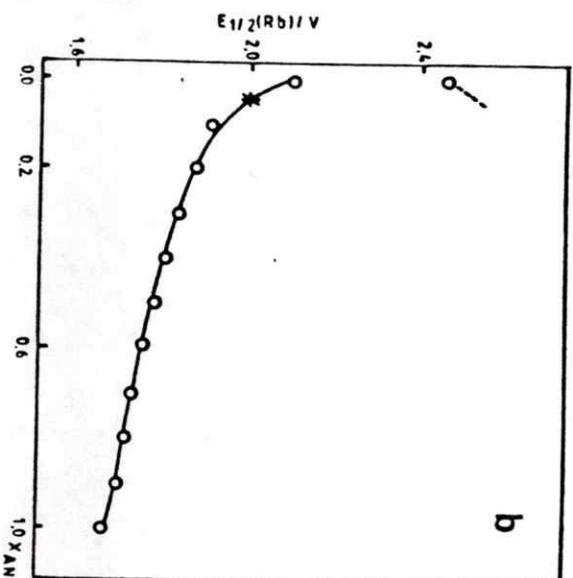
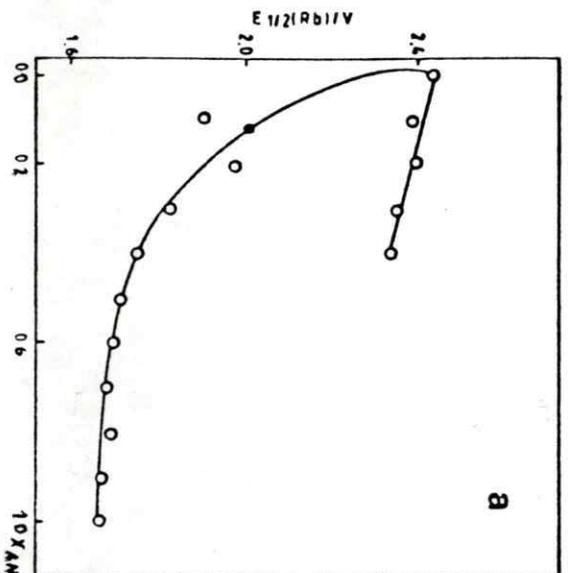


Figura 9

Desplazamientos de potenciales de media onda de la oxidación de cobre amalg-

gamado en sistemas binarios con acetonitrilo (Electrodo de trabajo: EGA;

Electrolito soporte: PTEA 0,1 M; Referencia: Rb(I) 0,5 mM

(a) AN/PDC; (b) AN/Ac; (c) AN/H<sub>2</sub>O

(\*) Punto de isosolvatación

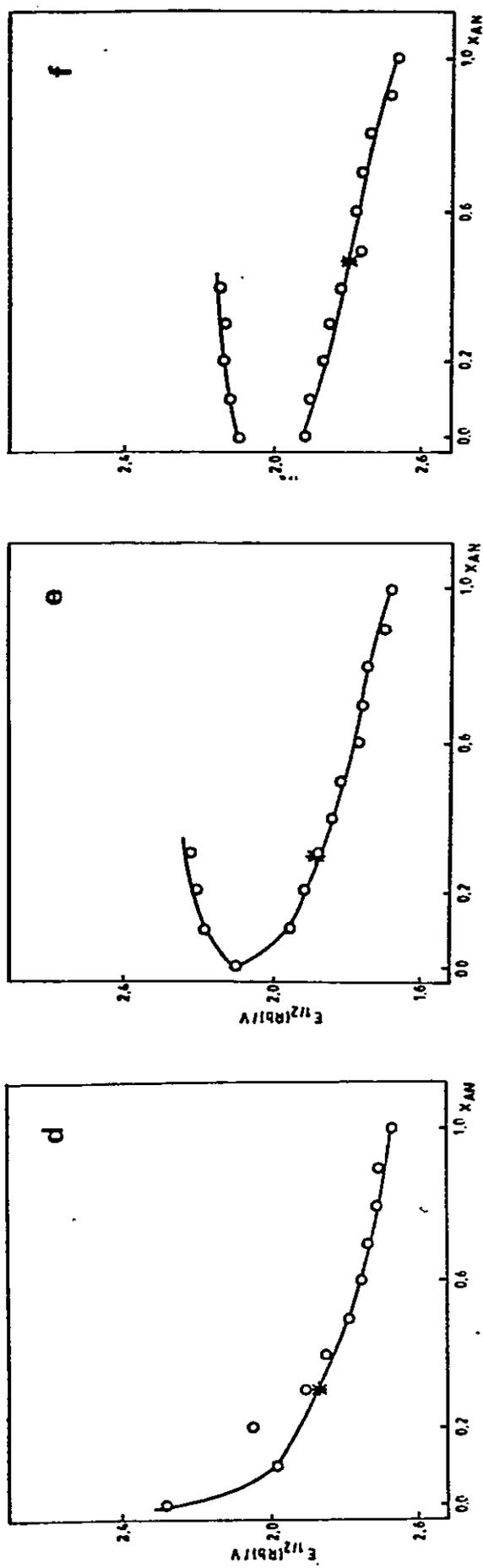


Figura 9  
(d) AN/TMP; (e) AN/DMF; (f) AN/DMSO

TABLA 5. Efecto de solvatación preferencial del acetonitrilo en el proceso de oxidación de cobre amalgamado a cobre (I) en sistemas binarios.

Solvente	DN ( cosolvente)	Pto. isosolvatación $E_{1/2}(\text{Rb})/\text{V}$	Frac. Molar AN $X_{\text{AN}}$
PDC/AN	15,1	2,040	0,10
Ac/AN	17,0	1,990	0,04
H <sub>2</sub> O/AN	18,0	1,910	0,06
TMP/AN	23,0	1,940	0,30
DMF/AN	26,6	1,880	0,30
DMSO/AN	29,8	1,780	0,47

3.3.4. Comportamiento de soluciones de perclorato de cobre (II) frente a electrodo de cobre amalgamado.

a) Solventes puros.

Es posible obtener ondas compuestas catódicas-anódicas con un electrodo de cobre amalgamado en una solución de perclorato de cobre (II) de concentración similar. La forma de las curvas compuestas puede ser utilizada como un criterio de reversibilidad; es decir, aquellas ondas compuestas que cruzan el cero de corriente sin inflexión corresponden a procesos reversibles. Un criterio de reversibilidad cuantitativo se obtiene de la ecuación correspondiente (Ec.3-7) para la onda compuesta. En la tabla 6 se muestran las características polarográficas de las ondas compuestas observadas en los diferentes solventes puros estudiados.

b) Mezclas binarias con 1,2-propanodiol carbonato.

Se estudiaron ondas compuestas en mezclas de solventes 1,2-propanodiol carbonato/trimetilfosfato y 1,2-propanodiol carbonato/dimetilsulfóxido. Las curvas correspondientes se muestran en la Fig. 10. Se puede apreciar que en el sistema PDC/DMSO la curva corresponde a un comportamiento característico de solvatación preferencial, siendo dimetilsulfóxido el solvente preferido (punto de isosolvatación

$$X_{\text{DMSO}} = 0.05)$$

TABLA 6. Características polarográficas de procesos catódicos - anódicos en solventes puros.

Solvente	$E_{1/2}$ (Rb) (V)	$0,059/n$ mV
AN	1,640	60
PDC	2,430	60
Ac	2,380	140
H <sub>2</sub> O	2,150	30
TMP	2,250	85
DMF	2,070	35
DMSO	1,980	120

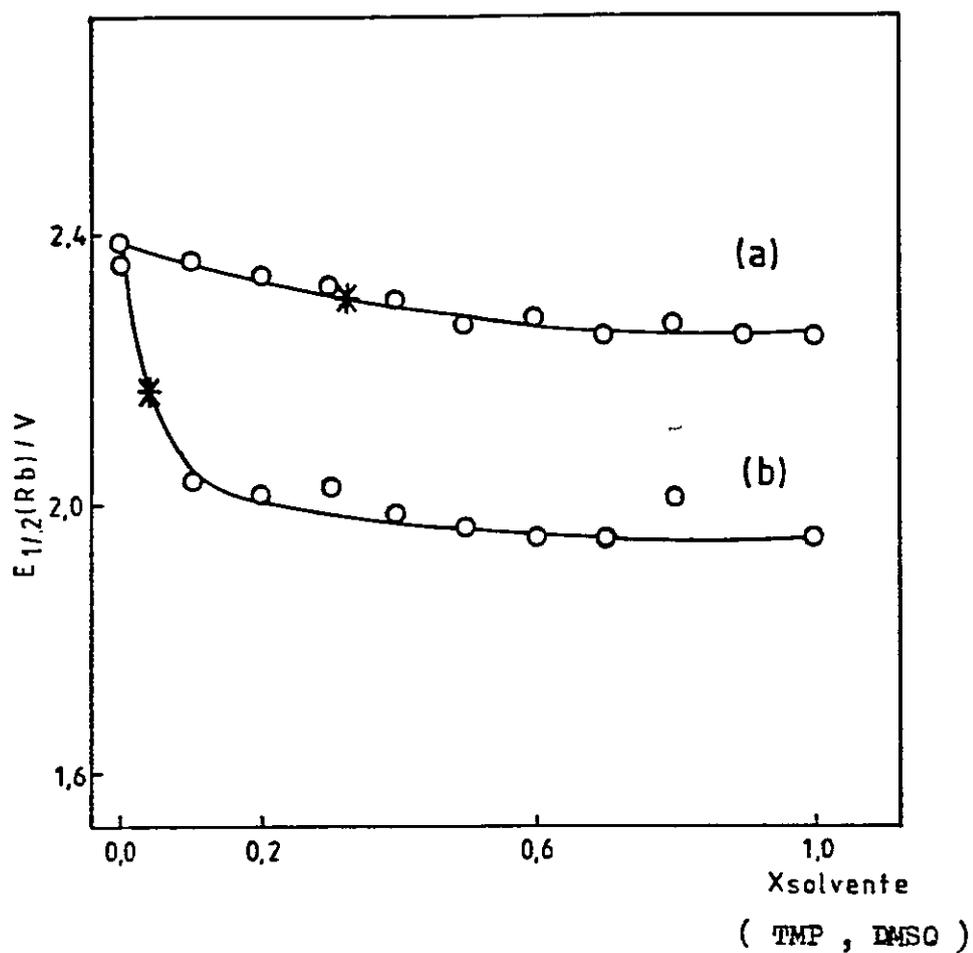


Figura 10

Desplazamiento de potenciales de media onda  
de ondas compuestas en sistemas binarios con  
1,2-propanodiolcarbonato

(a) PDC/TMP; (b) PDC/DMSO

(\*) Puntos de isosolvatación

En el otro sistema PDC/TMP la tendencia es menos clara y el punto de isosolvatación corresponde a una concentración de trimetilfosfato más alta ( $X_{\text{TMP}} = 0,32$ ).

### 3.3.5. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de compuestos de azufre.

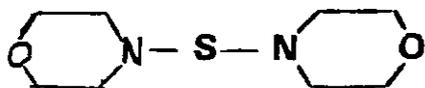
Compuestos con enlace S - N como tiobisaminas y sulfenamidas pueden ser potencialmente buenos agentes ligantes por poseer pares de electrones libres, sin embargo, el medio puede tener un rol fundamental en este comportamiento (38,39). El comportamiento del electrodo de azufre fué estudiado en N,N-tiobisaminas y N,N-Dimetilbencenosulfenamida.

#### a) N,N'-Tiobisaminas

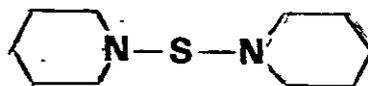
Las N,N'-tiobisaminas son compuestos de fórmula general  $(R_2N)_2S$ . Estos compuestos presentan una reactividad

relativamente baja frente a iones metálicos especialmente en condiciones anhidras, pero reaccionan con agua en presencia de estas ( 38 ).

Se estudió el comportamiento de dos de estos compuestos, N,N'-tiobismorfolina y N,N'-tiobispiperidina en los solventes 1,2-propanodiol carbonato y N,N'-dimetilformamida.



tiobismorfolina



tiobispiperidina

#### N,N'-Tiobismorfolina.

En un medio con N,N'-dimetilformamida como solvente se fué agregando solución de N,N'-tiobismorfolina en un rango de concentración de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,22 \times 10^{-2}$  M, el potencial de la onda de oxidación se mantiene casi constante, igual al del solvente puro; sin embargo, la altura de la onda va disminuyendo hasta alcanzar un mínimo; ésto ocurre a una concentración de tiobismorfolina de aproximadamente  $3,24 \times 10^{-3}$  M. Luego, al aumentar la concentración del compuesto azufrado la onda comienza a crecer hasta recobrar su altura original; si-

multáneamente a tal crecimiento va apareciendo una nueva onda de oxidación muy pequeña a potenciales menores. La Tabla 7 muestra tanto los potenciales de media onda, como las corrientes límites de las ondas observadas.

Con 1,2-propanodiol carbonato como solvente el comportamiento de tiobismorfolina fué similar. El rango de concentración utilizado fué en este caso  $1,03 \times 10^{-4}$  a  $0,42 \times 10^{-2}$  M; la altura mínima de la onda se alcanza cuando la concentración de tiobismorfolina es de  $9,36 \times 10^{-4}$  M. En la Tabla 8 se muestran los potenciales de media onda y las corrientes límites de las ondas de oxidación observadas.

#### N,N'-Tiobispiperidina

En dimetilformamida como solvente se estudió el comportamiento de la N,N'tiobispiperidina en un rango de concentración de  $2,11 \times 10^{-4}$  a  $0,89 \times 10^{-2}$  M. En todo el rango de concentración utilizado no se observó cambio aparente en la onda de oxidación de cobre. En cambio, en experimentos realizados en 1,2-propanodiolcarbonato como solvente y para un rango de concentración de la tiobisamina de  $1,95 \times 10^{-4}$  a  $0,82 \times 10^{-2}$  M se observa que el potencial de media onda se desplaza levemente hacia potenciales mayores.

Cuando la concentración de tiobispiperidina aumenta has-

TABLA 7. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de N,N'-tiobismorfolina con N,N-dimetilformamida como solvente.

Conc. Tbmf ( $\mu\text{moles lt}^{-1}$ ) $\times 10^{-4}$	$E_{1/2}$ (Rb) (V)	$E_{1/2}$ (Rb) (V)	$id_1$ ( $\mu\text{A}$ )	$id_2$ ( $\mu\text{A}$ )
1,00	2,110		11,1	
2,00	2,220		11,1	
7,30	2,110		10,7	
12,00	2,110		10,2	
17,70	2,110		10,0	
22,60	2,110		9,0	
32,40	2,110		8,7	
63,50	2,090	1,970	9,2	0,9
78,50	2,095	1,970	9,5	1,4
94,80	2,095	1,970	9,7	1,7
108,90	2,095	1,970	10,5	2,0
122,00	2,095	1,970	11,0	2,5

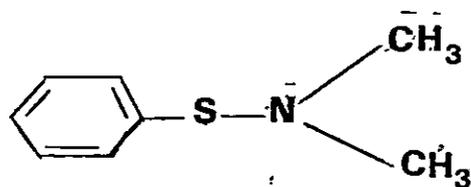
TABLA 8. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de N,N'-tiobismorfolina con 1,2-propanodiol carbonato como solvente.

Conc. Tbmf (moles $lt^{-1}$ ) $\times 10^{-4}$	$(E_{1/2})_1$ (V)	$(E_{1/2})_2$ (V)	$id_1$ ( $\mu A$ )	$id_2$ ( $\mu A$ )
1,04	2,40		8,2	
3,12	2,40		7,7	
5,20	2,40		8,0	
7,20	2,40	1,95	4,6	0,1
9,36	3,40	1,94	5,5	0,2
11,44	2,40	1,94	6,0	0,2
15,60	2,39	1,96	6,1	0,3
19,76	2,39	1,95	7,2	0,4
23,92	2,40	1,93	8,0	0,3
32,24	2,40	1,95	8,1	0,4
43,64	2,40	1,95	8,2	0,4
53,04	2,39	1,93	8,0	0,5

ta aproximadamente  $1,14 \times 10^{-3}$  M, aparece una nueva onda de oxidación a valores menores de potencial; la altura de esta última onda va aumentando, aparentemente a expensas de la disminución de la primera onda, llegando ambas a tener una altura comparable. En la Tabla 9 se muestra la dependencia, tanto del potencial de media onda, como de la corriente límite, con la concentración de N,N'-tiobispiperidina.

b) N,N-Dimetil-Bencenosulfenamida.

N,N-Dimetil-Bencenosulfenamida es un compuesto análogo de las tiobisaminas en el que se ha reemplazado un grupo  $R_2N$  por un grupo fenilo, esto podría conferirle un mejor carácter como ligante.



El compuesto se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, siendo las soluciones preparadas por pesada en los últimos solventes respectivos. Se utilizaron solventes de bajo número dador como: 1,2-propanodiol carbo-

TABLA 9. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en presencia de N,N'-tiobispiperidina con 1,2-propanodiol carbonato como solvente.

Conc. TbPp (moles $\text{lt}^{-1}$ ) $\times 10^{-4}$	$(E_{1/2})_1$ (V)	$(E_{1/2})_2$ (V)	$i_{d_1}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{d_2}$ ( $\mu\text{A}$ )
1,95	2,46		9,5	
3,89	2,45		8,7	
7,70	2,44		8,1	
11,44	2,42	2,26	8,0	0,36
15,11	2,43	2,27	8,2	0,80
18,71	2,45	2,26	7,1	1,10
22,24	2,45	2,30	6,3	1,50
27,41	2,46	2,31	5,6	1,80
34,09	2,48	2,30	5,4	1,80
40,53	2,50	2,32	4,8	3,00
49,76	2,52	2,34	4,3	3,20
64,12	2,54	2,35	4,2	3,20
82,32	2,55	2,33	3,0	3,20

nato y acetona. El compuesto fué agregado en concentración que varió desde  $7,6 \times 10^{-4}$  hasta  $2,21 \times 10^{-2}$  M en propano-diol carbonato y  $4,73 \times 10^{-4}$  hasta  $1,61 \times 10^{-2}$  en acetona. En ambos solventes el comportamiento observado fué similar, esto es, un desdoblamiento de la onda original en el solvente puro al agregar cantidades crecientes de sulfenamida. La altura de ambas ondas observadas es comparable, desplazándose una de ellas hacia potenciales mayores, mientras la otra lo hace en sentido inverso. La Fig. 11 muestra la variación de potencial de media onda de las dos ondas observadas en función del incremento de la concentración de sulfenamida.

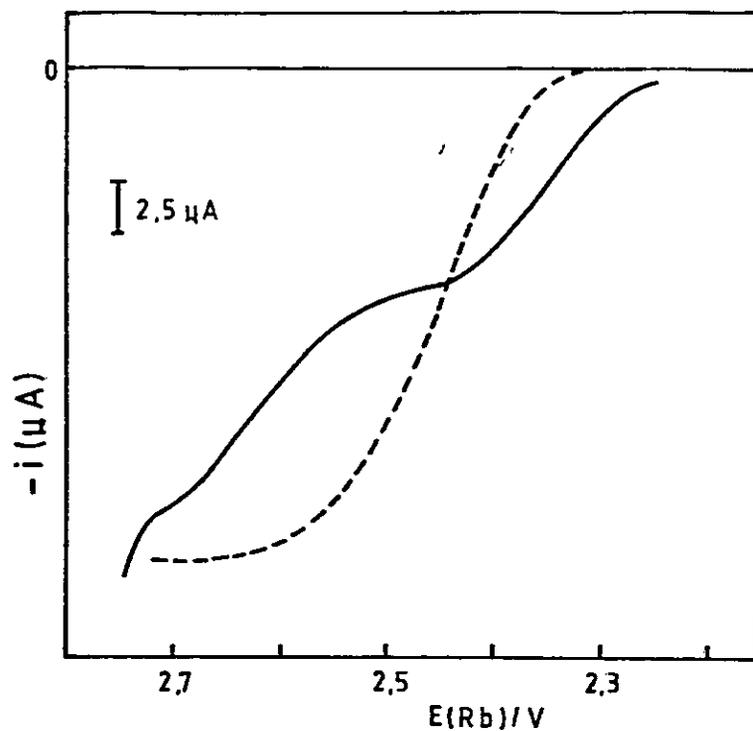


Figura 11

Curvas polarográficas de la oxidación de Cu(Hg) en presencia de N,N-dimetilbencenosulfenamida en PDC como solvente

- a)  $[DMBSA] = 0 \text{ M}; E_{1/2}(\text{Rb}) = 2.46 \text{ V} [E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0.46 \text{ V}]$
- b)  $[DMBSA] = 2.21 \times 10^{-2} \text{ M}; E_{1/2}(\text{Rb}) = 2.63 - 2.38 \text{ V}$   
 $[E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0.63 - + 0.38 \text{ V}]$

## 4. DISCUSION

### 4.1. Efecto de solventes puros en la oxidación y reducción de cobre

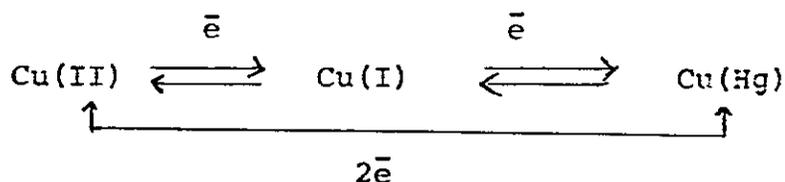
En la aproximación de que el potencial de media onda polarográfico en procesos reversibles es aproximadamente igual al potencial estándar es posible determinar la magnitud de las interacciones del medio con el soluto a partir de los desplazamientos de potencial de media onda medidos con respecto a un sistema de referencia apropiado.

Los potenciales de media onda del sistema de referencia seleccionado para este trabajo,  $Rb(I)/Rb(0)$ , corresponden a valores muy negativos con respecto al electrodo saturado de calomelano (Tabla 2), de tal manera que los potenciales de media onda de las especies de cobre muestran valores más positivos que el potencial de media onda del rubidio.

Tanto frente a un electrodo de mercurio como frente a un electrodo de cobre amalgamado, el comportamiento polarográfico de soluciones de perclorato de cobre (II) en solventes puros presentó características similares (Tabla 3, y 4).

En los procesos de oxidación, al igual que en los

de reducción, se observó una sola onda en todos los solventes excepto en acetona y dimetilsulfóxido en que una inflexión de la curva junto con los valores de  $E_{1/2}$  catódico ( $A_c = 130$  mV y DMSO = 120 mV) y de  $E_{1/2}$  anódico ( $A_c = 130$  mV y DMSO = 140 mV) sugieren procesos redox parciales atribuibles a una probable estabilización de cobre (I) en estos solventes



Los coeficientes de difusión en procesos de reducción reflejan la capacidad de difusión del ión solvatado desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Los coeficientes de difusión calculados (Ec.3-1) en los distintos solventes siguen el orden  $AN > Ac > H_2O > DMF > TMP > PDC > DMSO$ ; en procesos de oxidación, a los valores de coeficientes de difusión se les asigna un valor negativo para indicar que el metal amalgamado difunde desde el seno del electrodo hacia la superficie (Ec.3-8). Los valores calculados para ambos procesos fueron similares (Tabla 3 y 4).

El criterio de reversibilidad basado en valores de la pendiente  $0,059/n$  determinados a partir de las respectivas ecuaciones es coincidente para los procesos de oxidación y

reducción. La aplicación de tales criterios muestra claramente que el proceso de transferencia de electrones es reversible en agua y en dimetilformamida habiendo involucrado en él dos electrones; en AN, el proceso también reversible correspondería a la transferencia de un electrón. De acuerdo a este análisis, el proceso en los demás solventes sería irreversible. Sin embargo, de acuerdo a la similitud de los valores de potencial de las ondas catódicas y anódicas, los sistemas podrían ser considerados como cuasi reversibles; esta cuasi reversibilidad estaría apoyada por la forma de las ondas compuestas, como se puede observar en la Fig.12. Una vez establecida la reversibilidad o cuasi reversibilidad de los sistemas estudiados fué posible establecer una eventual relación entre el desplazamiento de los potenciales de media onda de las ondas compuestas catódico-anódico y la basicidad del solvente expresada como su número dador. Como se puede apreciar en la Fig.13, existe una tendencia que indica que el potencial de media onda disminuye con el aumento del número dador; esto es coincidente con lo observado en los procesos de oxidación y reducción independientemente. El desplazamiento de potencial de media onda hacia valores menores al aumentar la basicidad del solvente indica una dificultad creciente para el proceso de reducción y decreciente para el proceso de oxidación, que es lo esperado al ir incrementándose la interacción cobre-solvente (37).

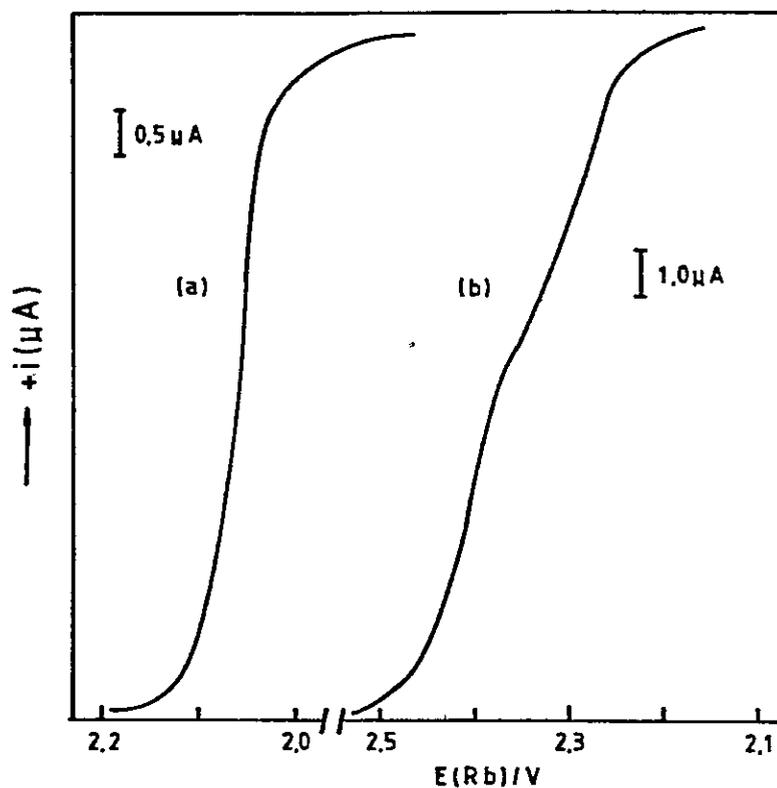


Figura 12

Curvas polarográficas de la reducción y oxidación de cobre en:

(a) N,N-Dimetilformamida;  $E_{1/2}$  (Rb) anódico = 2,10V

$[E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0,024\text{V}]$

$E_{1/2}$  (Rb) catódico = 2,05V,  $[E_{1/2}(\text{ESC}) = - 0,034 \text{ V}]$

(b) 1,2 Propanodiol carbonato;  $E_{1/2}$  (Rb) anódico = 2,46V

$[E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0,46 \text{ V}]$

$E_{1/2}$  (Rb) catódico = 2,39 V,  $[E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0,39 \text{ V}]$

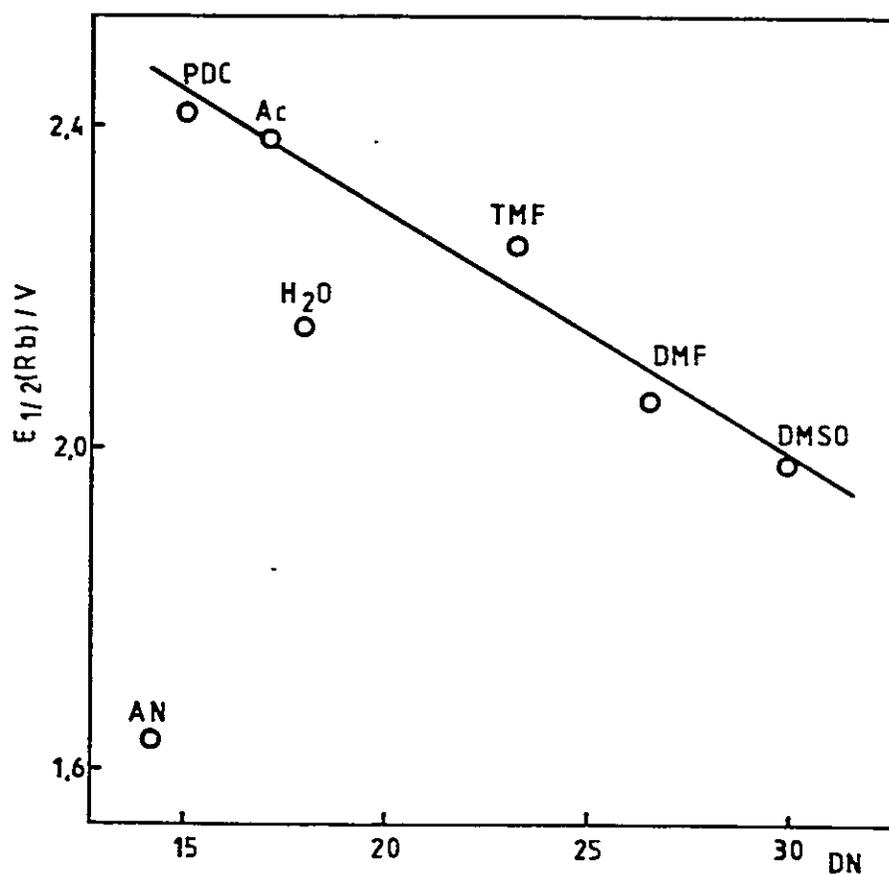


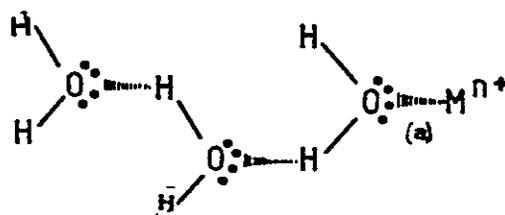
Figura 13

Desplazamiento de potenciales de media onda de procesos catódicos - anódicos de cobre en función del número dador del solvente.

Aunque la relación es aproximadamente lineal, el agua y el acetonitrilo se alejan de la tendencia observada. La desviación del agua puede ser racionalizada en términos de la estructura en fase líquida del agua, producto de las interacciones por enlace de hidrógeno entre las moléculas de este solvente. Tales interacciones producen desplazamientos de carga que, tal como se muestra en la Fig.14, son similares

Fig.14

Inducción de carga desde moléculas de agua hacia un ión metálico.



y cooperativos con la inducción de carga producida por la presencia de un ión metálico. La carga se desplaza a través del enlace hidrógeno-oxígeno hacia el catión, produciendo un incremento de la densidad de carga en la ligadura oxígeno - metal (a). La magnitud de la interacción solvente-ión metálico estaría entonces fundamentalmente determinada por las propiedadesceptoras del ión metálico. Una consecuencia de lo anterior es que el agua aparece, como se observa en la Fig.13, con una basicidad mayor que la esperada por su número dador. Esto es coincidente con otras estimaciones del número dador (DN) del agua pura que resulta ser aproximadamente 33(40)

Como se ha descrito anteriormente, en acetonitrilo se observan potenciales de reducción y oxidación muy diferentes a los esperados según su número dador (14,1), correspondiendo las ondas observadas a procesos de reducción de Cu(II) a Cu(Hg) o de oxidación de Cu(Hg) a Cu(I). Esta afinidad de cobre (I) por acetonitrilo puede racionalizarse considerando que solventes como los nitrilos con orbitales  $\pi$  antienlazantes pueden aceptar electrones provenientes de orbitales ocupados de simetría adecuada del ión metálico. En efecto, es un hecho bastante generalizado que iones en estado de oxidación bajo con configuración electrónica  $d^{10}$  como cobre (I) interactúen con ligantes por enlaces retrodonadores  $\pi$  (18). Así, en acetonitrilo, la estabilización de iones cobre (I) es mayor que la de iones cobre (II). De hecho, se ha observado en un electrodo rotatorio de platino que la reducción de cobre (II) a Cu (I) ocurre a un valor de potencial de +1,00.V (ESC) (17). Esto implica que en un electrodo de gota de mercurio la curva de reducción de Cu (II) a Cu (I) no se observaría, puesto que excedería el límite de potencial del polarograma impuesto por la oxidación del mercurio (0,6 V) (ESC). Lo anterior significa que en esas condiciones las soluciones de cobre (II) en acetonitrilo son muy oxidantes, pudiendo, incluso oxidar el mercurio del electrodo. Algunos de los resultados descritos anteriormente, indican tam-

(II) sea relativamente mayor, se espera que tal equilibrio se vaya desplazando hacia la derecha hasta llegar a un punto en que ambas especies iónicas de cobre sean polarográficamente distinguibles.

Una solución de perclorato de cobre (II) preparada en una mezcla binaria con acetonitrilo permitió de hecho, observar dos ondas de reducción. Los potenciales de media onda de tales ondas se desplazan en sentido contrario al aumentar la concentración de acetonitrilo. (Figura 6)

La onda que se desplaza hacia potenciales menores se puede asignar, por la comparación con el polarograma de una solución de cobre (I) que se mostró en la Fig.4, a un proceso de reducción de  $\text{Cu(I.)/Cu(0)}$ . La variación del potencial de media onda con la composición del solvente para este proceso presenta un comportamiento típico de solvatación preferencial, resultando ser el acetonitrilo el solvente preferido especialmente en aquellos sistemas en que el cosolvente posee un número dador bajo. Esto puede ser observado en la Tabla 10.

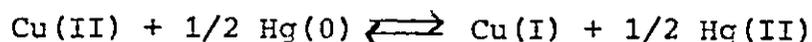
La onda que se desplaza hacia potenciales mayores también es observable en soluciones de cobre (II) en aceto-

TABLA 10. Puntos de isosolvatación del par Cu(I)/Cu(0) en mezclas con acetonitrilo expresados en fracción molar de acetonitrilo

Sistema binario	Punto de isosolvatación (Fracción molar de acetonitrilo) $X_{AN}$
PDC - AN	0,09
Ac - AN	0,06
H <sub>2</sub> O - AN	0,08
TMP - AN	0,36
DMF - AN	0,44
DMSO - AN	0,35

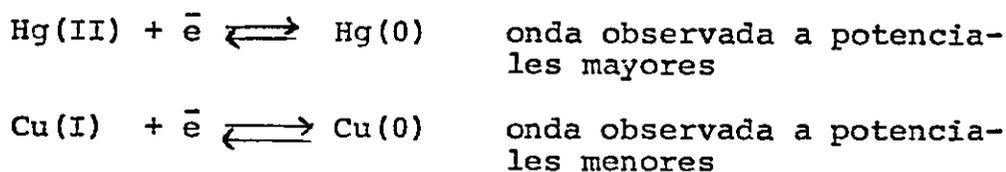
nitriilo puro, apareciendo en este medio como una prolongación catódica de la onda de oxidación del mercurio. Esta onda ha sido clasificada por algunos autores como onda "no verdadera" habiendo sido asignada, en principio a la corriente límite proveniente de la onda de reducción de cobre (II) a cobre (I), que ocurriría a potenciales superiores al potencial de oxidación del mercurio ( 41 ).

Un análisis cualitativo de las soluciones de perclorato de cobre (II) en acetonitrilo, realizado antes de iniciar los barridos polarográficos, indicó sin embargo, la presencia de iones mercurio en solución. Este hecho es consecuente con antecedentes de literatura los cuáles indican que soluciones de cobre (II) en presencia de haluros, con acetonitrilo o dimetilformamida como solventes, reaccionarían con mercurio metálico formando los haluros respectivos  $(\text{CuX}_2)^-$  y  $(\text{Hg(I)X}_2)^-$  en dimetilformamida o  $(\text{Hg(II)X}_4)^{-2}$  en acetonitrilo. Sin embargo, en ausencia de haluros, cobre (II) sería estable frente a la reacción con mercurio en dimetilformamida. En acetonitrilo, en cambio, los iones cobre (II) reaccionarían con mercurio metálico de acuerdo a la siguiente reacción: (42, 43)

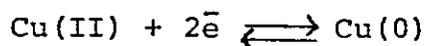


Los antecedentes planteados permiten establecer que en nuestro sistema pueden producirse las siguientes situaciones:

(i) En acetonitrilo puro el cobre (II) se comporta como un oxidante lo suficientemente fuerte como para oxidar al metal del electrodo de trabajo (:44), existiendo así, una reacción química redox previa a la reacción electroquímica. Esta reacción sería posible por la gran estabilidad del cobre (I) en ese solvente ( $K_D = 10^{-20}$ ). Así, en solución de acetonitrilo existirían, al menos, dos especies electroactivas: Cu (I) y Hg (II), por lo que el origen de las dos ondas observadas serían los procesos:

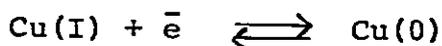
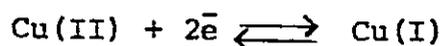
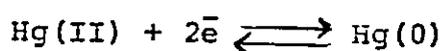


(ii) En solventes en que el cobre (II) es estable, se observa sólo una onda de reducción a dos electrones:



(iii) Si a una solución en algún solvente que estabilice cobre (II) se le va agregando acetonitrilo en cantidades crecientes, los iones cobre (II) van aumentando su poder oxidan-

te estableciéndose el equilibrio ya indicado. Las cantidades relativas de las especies presentes, así como los potenciales a que estos son reducibles, dependen de la composición del medio. Las ondas de reducción observadas en tales sistemas binarios corresponderían a los siguientes procesos de reducción:



Estos dos procesos corresponden a sólo una onda observada a potenciales mayores.

Onda observada a potenciales menores.

Considerando que las ondas son difusionales es posible obtener información acerca de las concentraciones relativas de las especies presentes utilizando la ecuación de Ilkovic (Ec.3-1). Tales concentraciones se pueden expresar en términos de altura de las dos ondas respectivas. La altura de la onda observada a potenciales menores  $i_{d1}$  correspondería a la suma de las concentraciones de  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Hg(II)}$  en solución

$$i_{d1} = [\text{Cu(II)}]_s + [\text{Hg(II)}]_s \quad (\text{a})$$

y la altura de la onda a potenciales menores correspondería a:

$$i_{d2} = [\text{Cu(I)}]_o + [\text{Cu(I)}]_s \quad (\text{b})$$

En que  $[Cu(I)]_e$  es la concentración de cobre (I) generada en el electrodo por reducción de cobre (II), así

$$[Cu(II)]_s = [Cu(I)]_e \quad (c)$$

De acuerdo a la equimolaridad planteada en la reacción, la concentración de mercurio (II) es equivalente, a la concentración de cobre (I) en solución:

$$[Hg(II)]_s = 1/2 [Cu(I)]_s \quad (d)$$

Considerando las relaciones formuladas en a,b,c y d es posible expresar la concentración de cada una de las especies iónicas en función de las alturas de las ondas de reducción.

$$[Cu(I)] = 2(i_{d2} - i_{d1})$$

$$[Cu(II)] = 2 i_{d1} - i_{d2}$$

$$[Hg(II)] = i_{d2} - i_{d1}$$

Con el fin de obtener información acerca de la influencia de la composición del solvente en el equilibrio planteado, se puede analizar la distribución de cobre (I), cobre (II) y mercurio (II) en función de la fracción molar de acetonitrilo en la mezcla. En la Fig.15 se pueden comparar tales

distribuciones de especies para los sistemas estudiados. Para que los valores sean comparables, éstos se han expresado porcentualmente eliminando así la influencia de los coeficientes de difusión en tales magnitudes.

En los gráficos de distribución de la Fig.15, se observa que coexisten las tres especies iónicas en casi todo el rango de concentración de acetonitrilo (desde  $\chi_{AN} = 0,1$  hasta  $\chi_{AN} = 0,9$ ). La distribución de cada uno de los iones depende del sistema en particular; sin embargo, en tres de ellos: Ac/AN, H<sub>2</sub>O/AN y TMP/AN esta distribución es más o menos similar; sólo que en el sistema TMP/AN la concentración de cobre (II) es más baja y la de cobre (I) más alta que en las otras mezclas. Una descripción de la distribución de los iones en los otros tres sistemas estudiados requiere de un análisis individual. En las mezclas PDC/AN se observa una distribución regular de las especies iónicas; a concentraciones mayores de acetonitrilo ( $\chi_{AN} = 0,6$ ) la concentración de cobre (II), que permanecía en un valor inferior al 10%, comienza a aumentar mientras la concentración de cobre (I) disminuye.

En el sistema DMF/AN se observa un aumento regular de la concentración de cobre (I) al crecer la concentración de acetonitrilo con la consiguiente disminución de la con

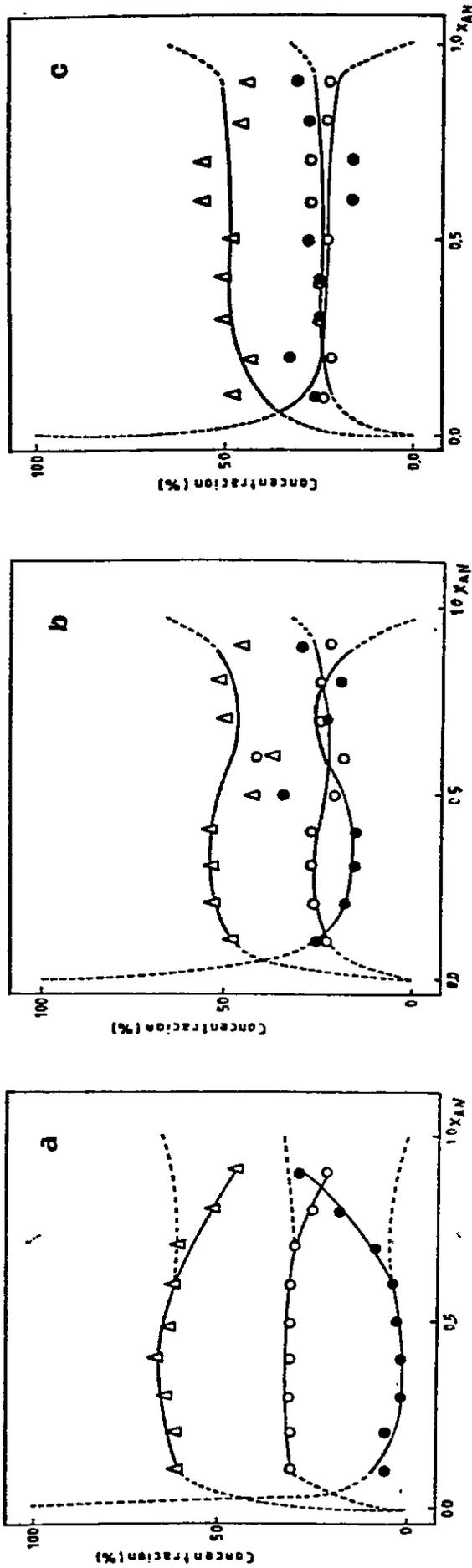


Figura 15

Diagramas de distribución de especies iónicas

en sistemas binarios con acetonitrilo

(a) PDC/AN ; (b) Ac/AN ; (c) H<sub>2</sub>O/AN

$\Delta = \% [Cu(I)]$ ,  $\circ = \% [Hg(II)]$ ,  $\bullet = \% [Cu(II)]$

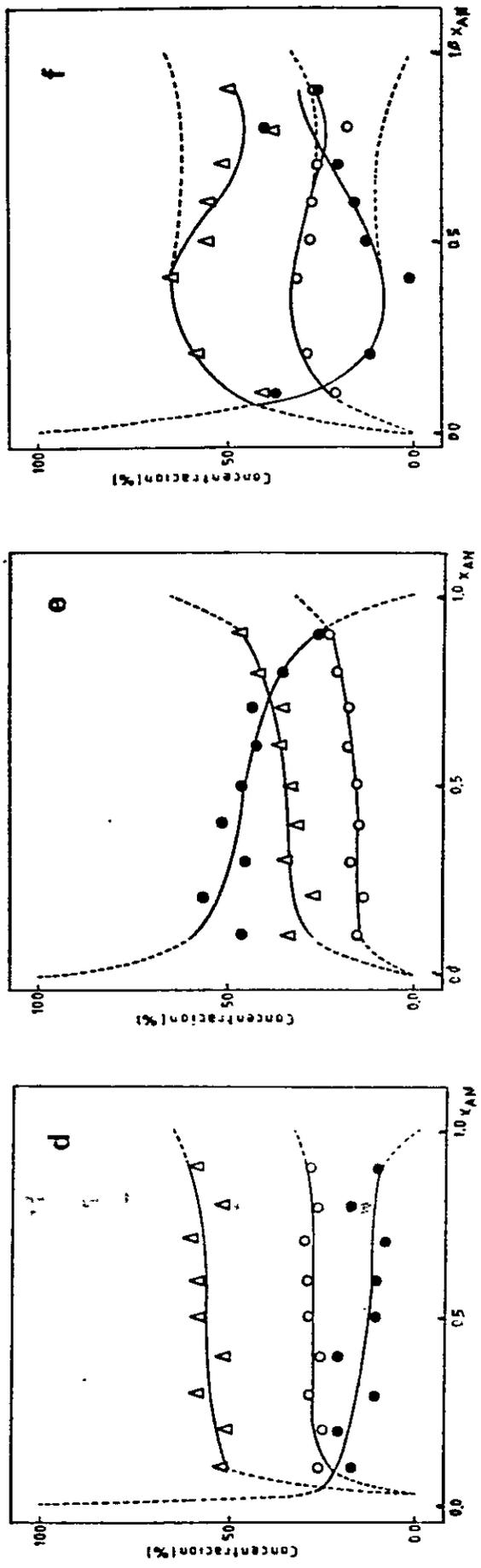


Figura 15

Diagramas de distribución de especies iónicas en sistemas binarios con acetonitrilo

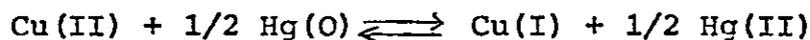
(d) TMP/AN ; (e) DMF/AN ; (f) DMSO/AN

$\Delta$   $\% [Cu(I)]$  ,  $\circ$   $\% [Hg(II)]$  ,  $\bullet$   $\% [Cu(II)]$

concentración de cobre (II) presente en la solución.

- En la mezcla DMSO/AN se observa una disminución de la concentración de cobre (II), alcanzando un valor mínimo a una fracción molar de acetonitrilo 0,5 ( $x_{AN} = 0,5$ ), aumentando luego levemente; paralelamente, los valores de concentración de cobre (I) aumentan y luego disminuyen.

La posibilidad de calcular concentraciones relativas de cada uno de los iones involucrados en el equilibrio planteado en cada uno de los sistemas estudiados, permitió calcular una constante para el equilibrio.



$$K_e = \frac{[\text{Cu(I)}] [\text{Hg(II)}]^{1/2}}{[\text{Cu(II)}]}$$

En la Fig.16 se muestra la variación de la constante de equilibrio en función de la fracción molar de acetonitrilo, en cada una de las mezclas estudiadas.

En los gráficos de la Fig.16 se puede observar que, en todos los sistemas con una pequeña cantidad de acetonitrilo (fracción molar menor que 0,1) se produce un incremento notorio de la constante de equilibrio ( $K_e$ ). Dentro del error de

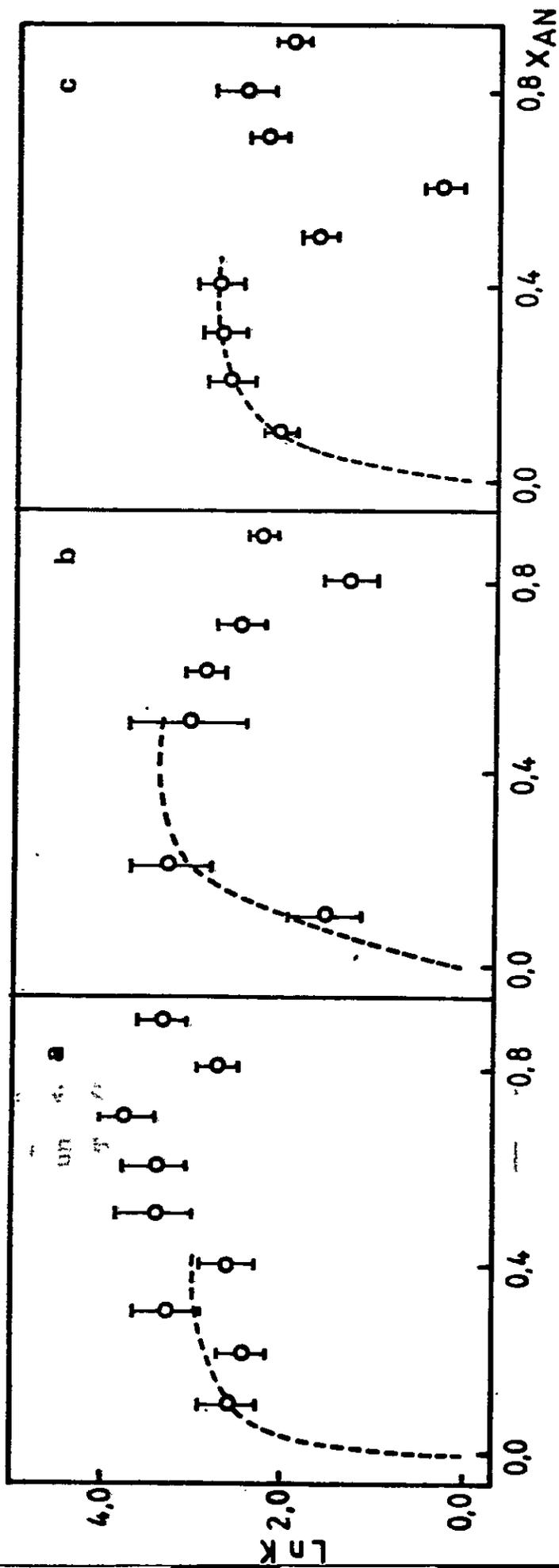


Figura 16

Valores de constantes de equilibrio ( $K_e$ ) para la reacción:  

$$\text{Cu(II)} + 1/2 \text{Hg(0)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} + 1/2 \text{Hg(II)}$$
 en función de la concentración de acetonitrilo.

(a) TMP/AN ; (b) DMSO/AN ; (c) AC/AN

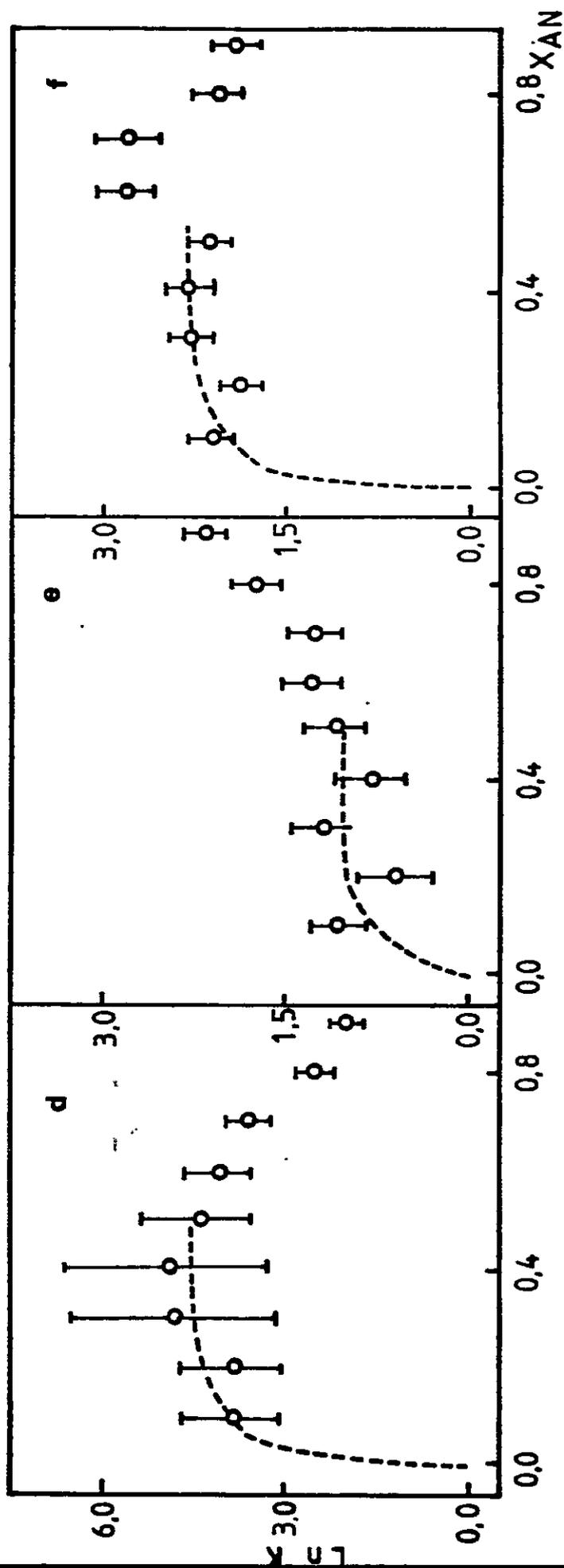


Figura 16

(d) PDC/AN ; (e) DMF/AN ; (f) H<sub>2</sub>O/AN

estas determinaciones que como se observa en los gráficos es grande; para mezclas con contenido bajo de acetonitrilo ( $\chi_{AN} < 0,4$ ), el comportamiento en todos los casos es cualitativamente similar. En la Tabla 11 se indican los valores máximos que alcanza la constante de equilibrio en ese rango (plateaux de las curvas señaladas en los gráficos). Se puede ver que, en general, el orden obtenido corresponde inversamente al número dador del  $\widehat{co}$  solvente, salvo para  $H_2O$  y DMSO. Esto estaría mostrando la influencia del solvente en la estabilización de cobre (II).

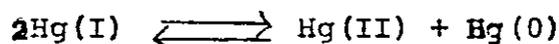
La anomalía observada en dimetilsulfóxido, sería explicada por su tendencia a estabilizar también cobre (I) ya señalada anteriormente (pág. 66), mientras que la anomalía observada en la mezcla con agua se debería a una mayor capacidad dadora del  $\widehat{co}$  solvente (pág. 64).

En el rango superior de fracción molar de AN ( $\chi_{AN} > 0,4$ ) el comportamiento es diferente para cada sistema. La complejidad de estos sistemas, en que las tres especies iónicas presentes pueden ser estabilizadas de diferente manera y grado por cada uno de los solventes, no permite establecer una racionalización simple de los resultados.

TABLA 11. Valores máximos para las constantes de equilibrio  
 $\text{Cu(II)} + 1/2 \text{Hg(0)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} + 1/2 \text{Hg(II)}$   
 estimados para fracción molar 0,4 de AN de acuerdo  
 a curvas en Fig. 16.

Sistema	Ke	ln Ke
PDC - AN	90,00	4,50
Ac - AN	16,44	2,80
H <sub>2</sub> O - AN	8,16	2,10
TMP - AN	14,87	2,70
DMF - AN	2,71	1,00
DMSO - AN	15,64	2,75

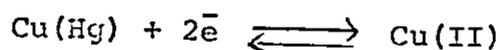
Analizando el efecto que el solvente tiene las otras especies iónicas presentes en solución, se han encontrado antecedentes los cuales indican que mercurio (II) es estabilizado por los mismos solventes que cobre (I), aunque para este el efecto es menos drástico. El hecho de que mercurio (II) sea solvatado preferencialmente por algunos solventes, entre ellos especialmente acetonitrilo, induciría a plantear la posibilidad de un equilibrio de dismutación de mercurio (I) ( ).



El equilibrio de dismutación de mercurio (I), ión proveniente de la oxidación del electrodo de trabajo, se encontraría favorecido a concentraciones altas de acetonitrilo, ayudando a un incremento en la concentración de mercurio (II), la cual aumentaría la altura de la onda asignada al proceso de reducción de mercurio y de cobre (II) ( $i_{d1}$ ) contribuyendo así, a disminuir el valor de la constante  $K_e$ .

#### 4.3. Comportamiento del electrodo de cobre amalgamado

Como se describió en la sección resultados (pág.39) se hizo un estudio acerca del comportamiento del electrodo de cobre amalgamado en sistemas binarios con agua y con acetonitrilo como solventes comunes. En las mezclas binarias de agua con dos solventes con propiedades dadoras bastante diferentes PDC y DMSO, se detecta una sola onda de oxidación cuyo análisis indica que el proceso observado corresponde a la oxidación total del cobre del electrodo:



El potencial a que ocurre este proceso depende de la naturaleza del solvente; en solventes mixtos como los mencionados se observa un comportamiento típico de solvatación preferencial (Fig.7). El grado de preferencia de los iones cobre (II) por uno o por otro componente puede ser expresado mediante los correspondientes puntos de isosolvatación. Una forma algo más cuantitativa para apreciar ese fenómeno lo ofrece la posibilidad de obtener valores para las energías de transferencia para el paso <sup>del ión</sup> de un solvente a otro.

La relación entre potenciales de media onda y energías de transferencias está dada por la relación:

$$\Delta G_{tr} = - nF(E_{1/2 A} - E_{1/2 S}) \quad [4-1]$$

en que  $n$  es el número de electrones del proceso,  $F$  la constante de Faraday con un valor de 96.500 coulombs, y  $E_{1/2A}$  y  $E_{1/2S}$  son los potenciales de media onda de oxidación de cobre (0) en agua y en el cosolvente, respectivamente. Es posible <sup>así</sup> calcular cambios de energías libres de transferencias; sin embargo, éstos se pueden calcular mediante esta relación siempre y cuando se cumpla con dos condiciones:

(i) Que los potenciales de media onda estén referidos a un sistema invariante en los distintos medios.

(ii) Que los procesos sean reversibles ( $E^0 \approx E_{1/2}$ )

En la Fig.17 se puede observar la forma como varían las energías de transferencia de iones Cu(II) desde agua a diferentes mezclas de H<sub>2</sub>O/PDC y H<sub>2</sub>O/DMSO en función del aumento

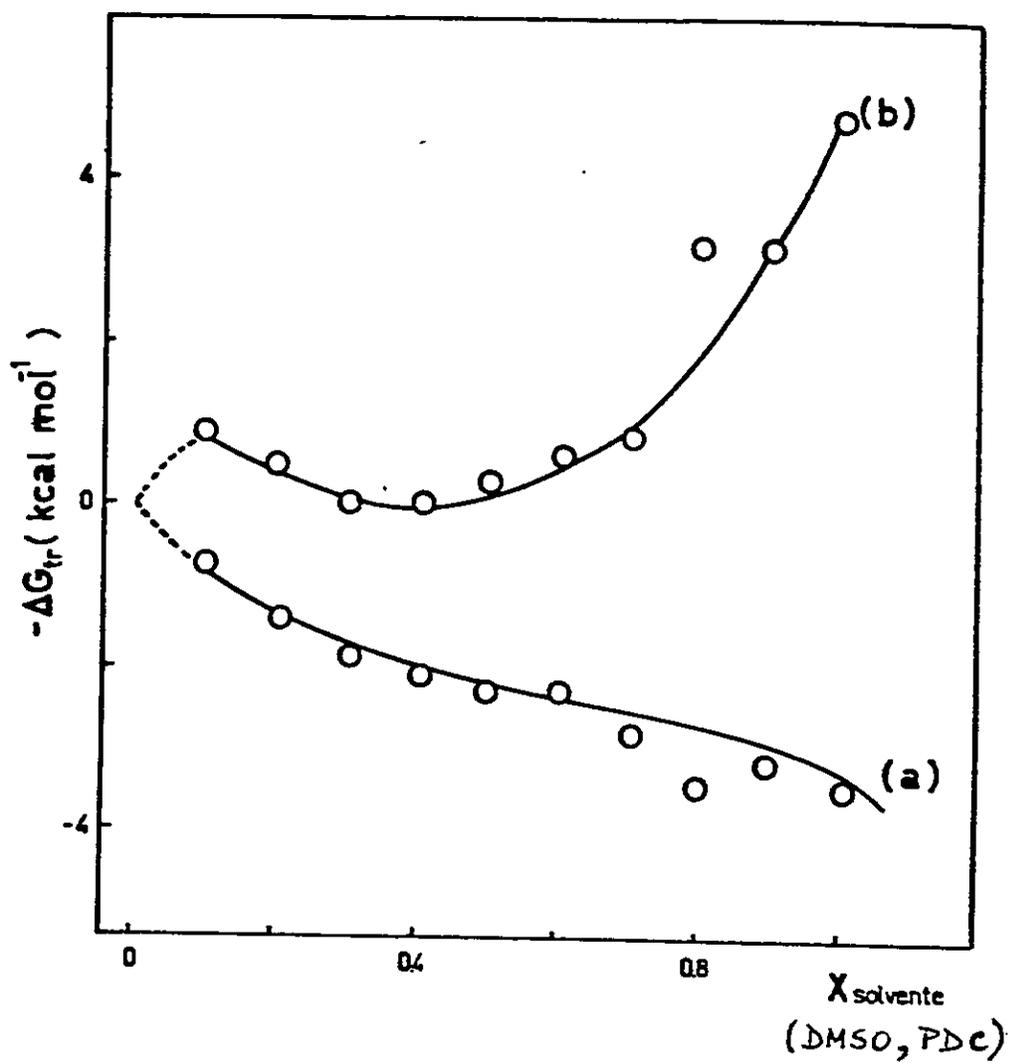


Figura 17

Cambio de energía libre de transferencia de  
 Cu(II) desde agua a:  
 (a) DMSO ; (b) PDC

de la concentración de agua. La transferencia del ión metálico es favorable para el paso desde agua a dimetilsulfóxido, mientras que es desfavorable (valores de energía de transferencia positivos) para el paso desde agua a propanodiol - carbonato. Esto estaría en buen acuerdo, tanto con la ubicación de los puntos de isosolvatación (Fig. 7 ), como con los valores para la interacción observada en procesos de oxidación en estos solventes puros.

El uso de un electrodo de cobre amalgamado en las mezclas con acetonitrilo abre la posibilidad de estudiar el efecto del medio en las distintas especies iónicas de cobre, Utilizando este electrodo es posible estudiar la influencia de la cantidad de acetonitrilo en la mezcla sobre el o los potenciales de oxidación de iones de cobre frente a otro solvente, evitándose en este caso, debido a la ausencia de iones de cobre (II) en la solución, la posibilidad de una reacción química como la que se indicó ocurriría en los procesos catódicos. Como ya se describió anteriormente (Pág. 44), la única onda de oxidación correspondiente a la oxidación de Cu (0) a Cu(II) observada en todos los solventes puros se desdobra al agregar acetonitrilo. Al ir incrementando la cantidad de acetonitrilo, una de las ondas desdobladas se desplaza hacia potenciales menores y la otra, además de desplazarse ha-

cia potenciales mayores, disminuye notablemente de altura (Fig. 8). La onda que se desplaza hacia potenciales menores fué identificada como correspondiente al proceso de oxidación de cobre (Hg) a Cobre (I); este proceso que ocurre con facilidad en acetonitrilo puro, se va haciendo más difícil al agregar el cosolvente tal como lo sugiere el orden de puntos de isosolvatación informados en la Tabla 5. La mayor o menor facilidad con que ocurre esta oxidación depende del número dador del cosolvente. Como ya se vió antes, una idea algo más cuantitativa de la interacción del medio con el ión metálico se puede obtener a través del cálculo de los valores de energías de transferencias para el paso de un ión desde un solvente a otro. Aprovechando que en estos sistemas el proceso de oxidación de cobre,  $\text{Cu (Hg)/Cu(I)}$  es observable en todo el rango de concentración de acetonitrilo, es posible calcular las energías de transferencia desde el co-solvente puro a cada una de las mezclas acetonitrilo-cosolvente. El resultado de tales cálculos se muestra en la Fig. 10, que ilustra las variaciones de las energías de transferencia en cada uno de los sistemas estudiados en función del contenido de acetonitrilo de la mezcla. En todos los casos se observa que el proceso de oxidación es favorecido para el paso desde el cosolvente a acetonitrilo, encontrándose que la naturaleza da-

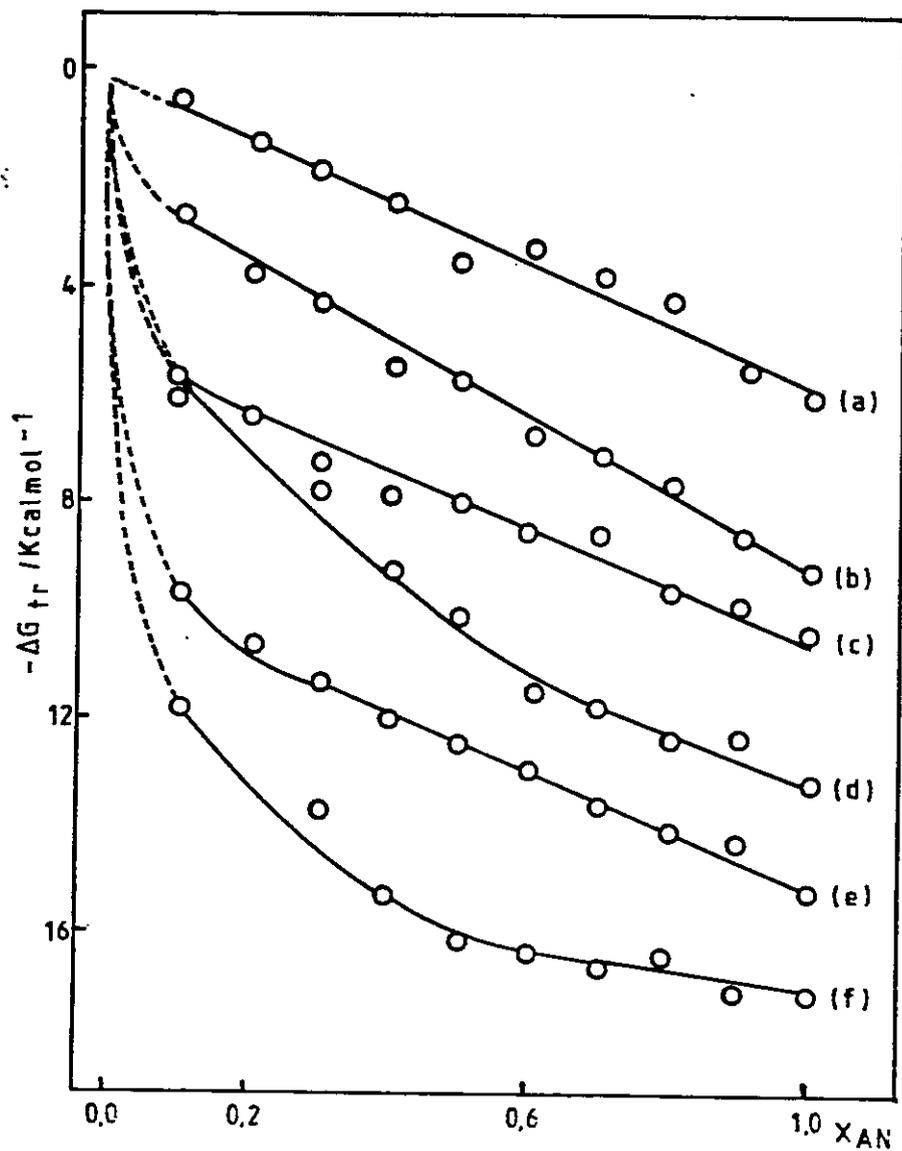


Figura 18

Cambios de energía libre de transferencia de  $\text{Cu}(\text{Hg})/\text{Cu}(\text{I})$  desde el co-solvente a AN

(a) DMSO/AN ; (b) DMF/AN ; (c) TMP/AN ;

(d) H<sub>2</sub>O/AN ; (e) Ac/AN ; (f) PDC/AN

dora del solvente determinaría la magnitud de la transferencia, tal efecto se observa en la Fig.19.

La onda que se observa a potenciales mayores se encuentra en todos los sistemas, excepto en mezclas Ac/AN y TMP/AN. En los sistemas en que fué posible observar esta onda se puede inferir que la naturaleza del solvente estaría determinando el corrimiento del potencial hacia valores mayores, con excepción del propanodiol carbonato, en que el desplazamiento es en sentido contrario. Como se vió en la Fig.8, el efecto de la concentración creciente de acetonitrilo influye en la altura de la onda. Una idea cuantitativa de este efecto se puede observar en la Tabla 12, en que se expresa la altura de la onda en porcentaje de corriente relativo a la corriente de la segunda onda para los distintos sistemas estudiados en función de la concentración de acetonitrilo.

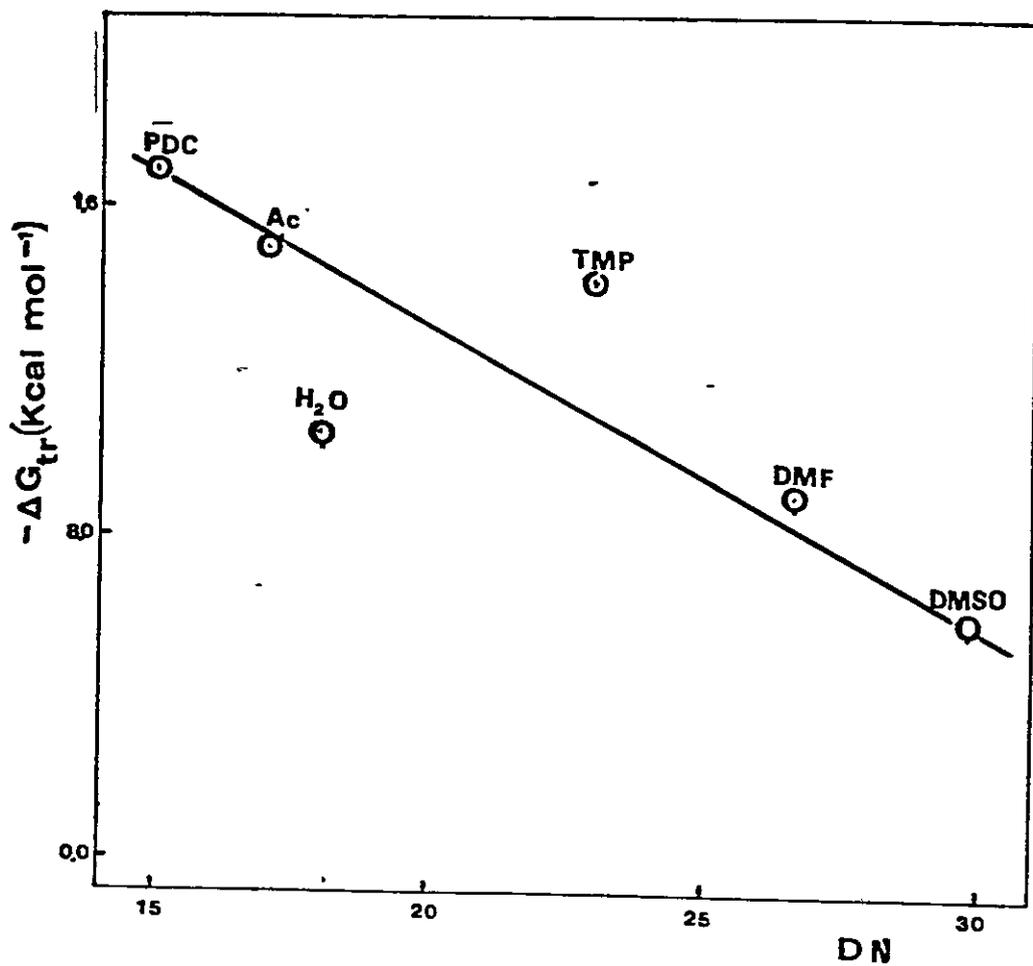


Figura 19

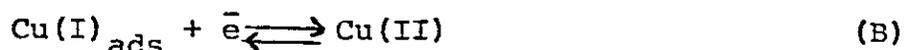
Cambio de energía de transferencia de Cu(I) en mezclas co<sup>^</sup>solvente/AN en función del número dador del co<sup>^</sup>solvente.

TABLA 12. Relación porcentual de altura de ondas de oxidación Cu(0)/Cu(I) ( $i_{d_2}$ ) y Cu(I)/Cu(II) ( $i_{d_1}$ ) en función de la fracción molar de acetonitrilo.

Sistema	Fracción molar de acetonitrilo ( $X_{AN}$ )	Relación corriente límite $i_{d_1}/i_{d_2} \times 100$
PDC - AN	0.1	11.97
	0.2	13.29
	0.3	13.23
	0.4	17.88
H <sub>2</sub> O - AN	0.03	100.00
	0.05	95.59
	0.09	55.55
	0.10	50.00
DMF - AN	0.1	45.33
	0.2	20.00
	0.3	13.00
	0.4	12.00
DMSO - AN	0.1	68.57
	0.2	31.74
	0.4	7.65

La disminución de altura de una de las ondas al aumentar la concentración de acetonitrilo, mientras la altura de la otra onda permanece casi constante, induce a pensar que el proceso de electrodo para la oxidación de cobre amalgamado se encuentra complicado por un fenómeno de adsorción (45,46). El producto adsorbido correspondería a cobre (I) solvatado preferencialmente por acetonitrilo. La relación de alturas observada en la Tabla 12 indica que el recubrimiento del electrodo es total a fracciones molares de acetonitrilo superiores a 0.4

Considerando que los siguientes procesos de electrodo pueden ocurrir en los sistemas estudiados:



El desplazamiento de potenciales de media onda de la onda correspondiente al proceso de oxidación  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}} / \text{Cu(II)}$  (B) hacia valores mayores se encontraría determinado, principalmente, por dos contribuciones:

i) El proceso de oxidación de  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$  a  $\text{Cu(II)}$ , que requiere de mayor energía (potenciales mayores) debido a la estabilización de  $\text{Cu(I)}$  en sistemas binarios con acetonitrilo.

ii) El producto adsorbido  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$  necesita vencer la energía de adsorción para luego oxidarse.

El comportamiento descrito estaría determinado por la presencia de acetonitrilo, el cuál determina el fenómeno de adsorción, y por la presencia del co solvente, el cual solvata preferencialmente a cobre (II) y estaría <sup>a su vez</sup> ayudando a la desorción, sin embargo, a concentraciones mayores de acetonitrilo ( $x_{\text{AN}} > 0,4$ ), la influencia del cosolvente es nula, excepto en el sistema PDC/AN, donde al parecer hay una disminución de la adsorción al aumentar la concentración de acetonitrilo.

#### 4.4. Comportamiento de soluciones de $\text{Cu(II)}$ frente a un electrodo de cobre amalgamado

Las ondas compuestas, correspondientes a los sistemas estudiados 1,2-propanodiol carbonato/trimetilfosfato y 1,2-propanodiol carbonato/dimetilsulfóxido, cruzan el punto cero sin inflexión, siendo la diferencia de potencial catódico-anódico entre 70 y 100 mV. Como se ha descrito antes, el sistema PDC/DMSO tiene un comportamiento característico de solvatación preferencial, siendo el dimetilsulfóxido el solvente preferido; en el sistema PDC/TMP en cambio, la tenden-

cia mostrada por los potenciales es menos clara; no obstante es posible vislumbrar una cierta preferencia por el trimetilfosfato (punto de isosolvatación a  $X_{\text{TMP}} = 0,32$ ). Una idea de la magnitud relativa de la interacción de un ión con diferentes solventes, puede obtenerse de los valores de la energía libre asociada a la transferencia del ión desde un solvente de referencia a cada uno de los otros solventes. Algunas consideraciones necesarias para el cálculo de energías de transferencia a partir de potenciales obtenidos polarográficamente se han indicado anteriormente (pág. 85 ). En la Fig. 20 se muestra la variación de energía de transferencia ( $\Delta G_{\text{tr}}$ ) de cobre (II) desde 1,2-propanodiol carbonato a DMSO y TMP. Aún cuando tal transferencia es energéticamente favorable, las transferencias hacia las mezclas que contienen dimetilsulfóxido son más exergónicas que aquellas hacia solventes con TMP; ésto estaría en buen acuerdo con la diferencia de números dadores de TMP ( $\text{DN} = 23,0$ ) y DMSO ( $\text{DN} = 29,8$ ).

4.5. Comportamiento de un electrodo de cobre amalgamado frente a compuestos de azufre

4.5.1. N,N'-Tiobisaminas

La baja reactividad de N,N'-tiobisaminas ha sido frecuentemente explicada por el bajo poder como nucleófilo,

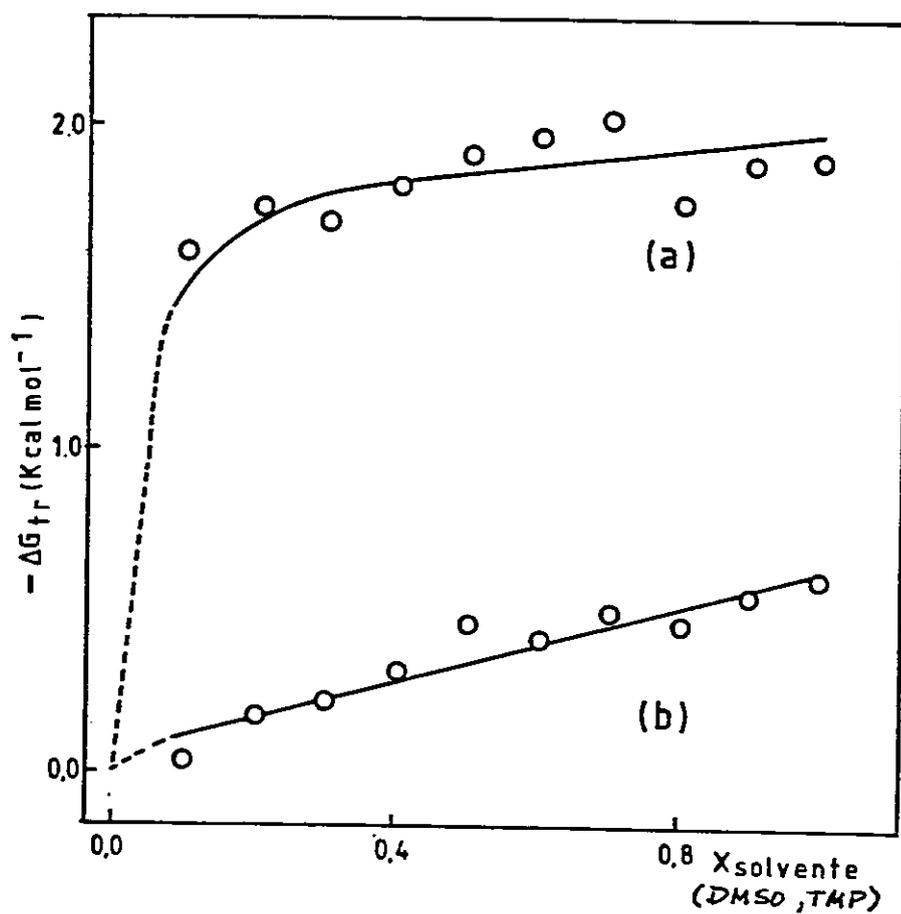


Figura 20

Cambios de energía libre de transferencia de iones Cu(II) en procesos catódico,-anódicos desde propanodiol carbonato a;

(a) DMSO ; (b) TMP

tanto del átomo de azufre como de los átomos de nitrógeno que provendría en parte de un cierto carácter de doble enlace de la ligadura S-N. Tiobisaminas son inertes frente a iones metálicos en condiciones anhidras; sin embargo, su reactividad se ve incrementada por la presencia de pequeñas cantidades de agua, comportándose en estos casos como un agente reductor ( 38 ). Debido a esto último, un estudio de la interacción ión tiobisamina mediante polarografía de soluciones conteniendo tales iones metálicos es dificultosa. Esta dificultad no se presentaría en un electrodo amalgamado, ya que en tal electrodo las especies iónicas se generan en su superficie y hacia ella difunden los componentes de la solución - solvente u otros sustratos básicos - que participan en el proceso.

El comportamiento de tiobismorfolina en los dos solventes estudiados fué análogo (pág. 54 ). El descenso de la corriente límite de la onda de oxidación del cobre puede ser interpretado en términos de un fenómeno de adsorción en el electrodo provocado por la presencia del compuesto azufrado, el cual disminuiría la capacidad de oxidación del electrodo amalgamado.

Cuando se alcanza las siguientes relaciones de concentración:

Cu(Hg) : Tbmf = 2:1            y

Cu(Hg) : Tbmf = 2:10            en PDC y DMF, respectivamente, se observa <sup>luego de la disminución inicial</sup> un aumento de altura de la onda de oxidación de cobre hasta su altura *original*, siendo ésta dependiente de la concentración de tiobismorfolina, como ya fué indicado (pág. 56), y al mismo tiempo se observa la presencia de otra onda más pequeña a potenciales menores (Tabla 7 y 8). Este comportamiento es poco claro, sin embargo podría ser tentativamente racionalizado en términos de una desorción provocada por una reacción química del compuesto adsorbido y una reacción electroquímica parcial con el metal del electrodo produciendo una nueva onda que se observa a potenciales menores, cuya asignación no fué posible de establecer. El efecto del solvente estaría reflejado en la distinta concentración de tiobismorfolina necesaria para iniciar la desorción, lo cual sugiere que cobre-solvatado participaría en los procesos involucrados.

El comportamiento de N,N'-tiobispiperidina se explicaría por una situación análoga, sólo que con este compuesto la reacción con cobre es casi total debido probablemente a la mayor reactividad del compuesto azufrado. Las características polarográficas (Tabla 9) de esta onda que no pudo ser

asignada con mayor precisión debido, entre otros, a que la curva polarográfica está poco definida (Fig.21) estarían indicando que la estabilidad del compuesto formado es tal, que tendería a anular, parcialmente, el efecto del solvente.

#### 4.5.2. N,N-Dimetil-bencenosulfenamida

Entre los compuestos que contienen enlace azufre-nitrógeno, se encuentran las sulfenamidas, compuestos de fórmula general  $R-S-NR_2$ ; estos compuestos podrían ser considerados como derivados del ácido sulfénico  $R-S-OH$ , el cual se postula como hipotético.

El enlace S-N de las sulfenamidas se caracteriza por la presencia de los pares de electrones libres del azufre y nitrógeno, por la polarización del enlace en base a las diferencias de electronegatividad de azufre y nitrógeno y por la posibilidad de una donación del par de electrones libres desde el nitrógeno al azufre, formando un enlace p-d  $\Pi$  (47).

El comportamiento de sulfenamida en los solventes estudiados, PDC y  $Ac_2F_2$ , como se indicó anteriormente (pág. 58), fué similar, el desplazamiento de los  $E_{1/2}$  de ambas ondas indicaría formación de compuestos complejos cobre-sulfenamida.

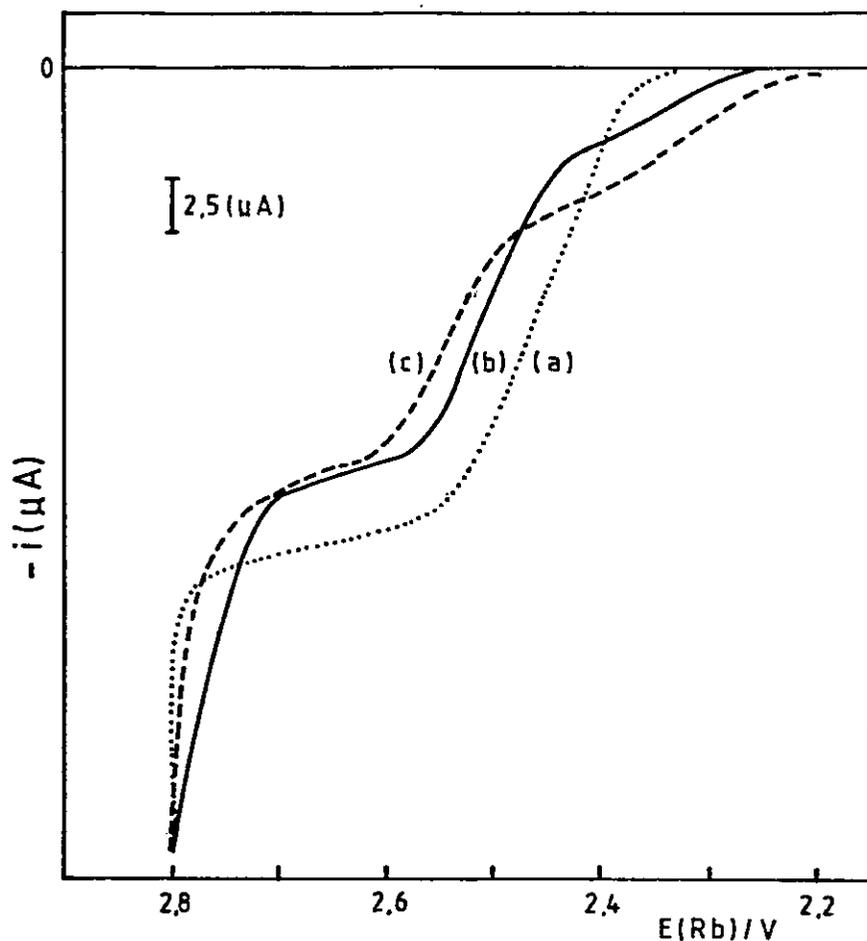
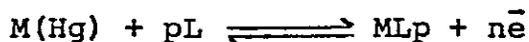


Figura 21

Curvas polarográficas de oxidación de cobre (Hg) en presencia de N,N'-tiobispiperidina en PDC como solvente

- a)  $[TbPp] = 0 \text{ M}; E_{1/2}(\text{Rb}) = 2.46 \text{ V}; [E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0.46 \text{ V}]$
- b)  $[TbPp] = 2.74 \times 10^{-3} \text{ M}; E_{1/2}(\text{Rb}) = 2.50 - 2,31 \text{ V};$   
 $[E_{1/2}(\text{ESC}) = + 0,50 \text{ V} - + 0,31 \text{ V}.]$
- c)  $[TbPp] = 0,82 \times 10^{-2} \text{ M}; E_{1/2}(\text{Rb}) = 2.55 - 2.33 \text{ V}; [E_{1/2}(\text{ESC}) =$   
 $+ 0.55 - + 0.33 \text{ V}]$

La oxidación anódica de un metal amalgamado en un EGA en presencia de un agente acomplejante se puede representar por la reacción global



Cuando la oxidación ocurre en dos pasos a través de un estado de valencia intermedio, es posible observar dos ondas de oxidación. Se han derivado ecuaciones para procesos de transferencia de electrones parciales que permiten estimar los valores de constante de estabilidad para complejos de cobre(I) y cobre(II) (48).

El desplazamiento de potencial de media onda para la oxidación de cobre (Hg)/cobre (I) con el aumento de la concentración de ligante corresponde a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} (\Delta E_{1/2})_1 &= (E_{1/2})_{s,\text{Cu}} - (E_{1/2})_c(\text{Cu(I)}) \\ &= q \frac{RT}{F} \ln[L] - \frac{RT}{F} \ln \beta_{\text{Cu(I)}} \end{aligned} \quad [4-4]$$

El desplazamiento de potencial de media onda para la oxidación de Cu(I)/Cu(II) con el aumento de concentración de ligante corresponde a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 (\Delta E_{1/2})_2 &= (E_{1/2})_{s, \text{Cu(II)}} - (E_{1/2})_{c, \text{Cu(II)}} \\
 &= (p-q) \frac{RT}{F} \ln[L] - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{\text{Cu(I)}}}{\beta_{\text{Cu(II)}}} [4 - 5]
 \end{aligned}$$

$\beta_{\text{Cu(I)}}$  y  $\beta_{\text{Cu(II)}}$  son las constantes de los complejos de cobre(I) y cobre(II) mientras q y p representan los números de coordinación de los complejos de cobre(I) y cobre(II), respectivamente.

Los valores de constantes de estabilidad y número de ligantes estimados a partir de estas expresiones, se muestran en la Tabla 13.

Aún cuando las concentraciones del compuesto azufrado agregado fueron similares en ambos solventes, los valores, tanto de la constante de estabilidad como del número de ligantes fueron distintos. La estabilidad del ligante (DMBSA) en acetona fué menor que en propanodiol carbonato, indicando una coordinación más débil a cobre. Esto también se reflejaría en el número de ligantes que son capaces de coordinarse con el ión. Por lo tanto, un solvente como acetona cuya basicidad (DN = 17) es sólo un poco mayor que la del propanodiolcarbonato (DN = 15,1), presentaría una mayor competencia por los sitios de coordinación del cobre. Así entonces, en un solvente muy básico, como N,N-Dimetilformamida (DN = 26,6) no se observó ningún cambio en la onda de oxidación de cobre amalgamado al agregar N,N-Dimetil-bencenosulfenamida.

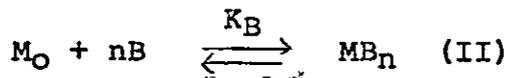
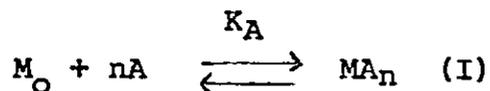
TABLA 13. Constantes de estabilidad de complejos de Cu(I) y Cu(II) con N,N-Dimetil-bencenosulfenamida en Ac y PDC como solventes.

Solvente	Compuesto	log	$\beta$	Número ligantes
PDC	Cu(I)-DMBSA	5,08	$1,21 \times 10^5$	$2,42 \approx 2$
	Cu(II)-DMBSA	7,50	$3,19 \times 10^7$	$4,28 \approx 4$
Ac	Cu(II)-DMBSA	3,02	$1,05 \times 10^3$	$0,81 \approx 1$
	Cu(II)-DMBSA	5,60	$3,98 \times 10^5$	$1,60 \approx 2$

#### 4.6. Modelo de coordinación iónica

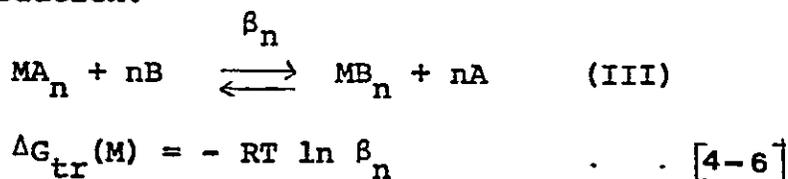
Los cambios en la energía de solvatación de un ión con los cambios del medio, pueden ser tratados en términos de coordinación del ión por las moléculas del solvente. Si las diferencias en las interacciones específicas determinan una parte significativa de la energía de transferencia de iones en distintos medios, esto podría reflejarse en el comportamiento de los iones en mezclas de solventes, donde las distintas moléculas de los solventes pueden competir por los sitios de coordinación del ión (49).

Considerando que las interacciones del ión con moléculas de solvente fuera de la primera esfera de coordinación son independientes del medio. La solvatación de un ión  $M$ , con un número de coordinación  $n$ , en los solventes A y B puede ser considerada en términos de dos equilibrios:



donde  $M_O$  representa el ión no solvatado (por ejemplo en el vacío) y  $MA_n$  y  $MB_n$  sería el ión  $M$  coordinado por A y B, respectivamente.

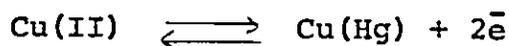
La energía de transferencia de M desde A a B  $[\Delta G_{tr}(M)]$  es simplemente la diferencia en los cambios de energía libre estándar para los equilibrios I y II; lo que es igual al cambio de energía libre para el equilibrio III, dado por la ecuación:



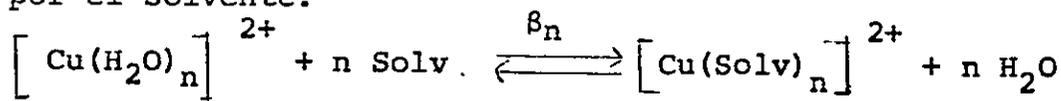
en que  $\beta_n$  correspondería:

$$\beta_n = \frac{[MB_n]}{[MA_n]} \left( \frac{\phi_A}{\phi_B} \right)^n = \frac{K_A}{K_B}$$

donde  $\phi_A$  y  $\phi_B$  es la fracción de concentración del solvente puro presente en la mezcla. Utilizando como solvente de referencia el agua se determinaron las energías de transferencia, para transferir el ión Cu (II)-hidratado a ión Cu (II)-solvatado, tanto en procesos de reducción como de oxidación de cobre:



Las energías libres de transferencia calculadas permitieron estudiar los valores de la constante de estabilidad del compuesto de coordinación Cu(II)-solvente. El equilibrio planteado correspondería al reemplazo del agua de coordinación del ión por el solvente:



En la Tabla 14 se muestran los valores de constantes del equilibrio de transferencia ( $\beta_n$ ) obtenidos para procesos catódicos-anódicos.

El reemplazo del agua coordinada a cobre (II) sería desfavorable en PDC, Ac y TMP mientras que sería más favorable para DMF y DMSO. Los valores calculados para ambos procesos fueron semejantes, aunque los valores para los procesos anódicos fueron levemente mayores, excepto para PDC en que el valor fué menor. Las constantes de estabilidad encontradas estarían relacionadas con la basicidad de los solventes. En la Fig.22 se muestra la relación del logaritmo de la constante con el número dador del solvente.

La relación observada puede ser racionalizada considerando un número dador para el agua cercano a 25 como ha sido discutido anteriormente (pág. 66), ya que aproximadamente a este valor de DN se observa el punto de inflexión de la curva. Esta inflexión sugiere que solventes con un número dador mayor que 25 se coordinarían más fuertemente a cobre (II) que el agua, mientras que solventes con número dador menor que 25 no podrían desplazar al agua de la esfera de coordinación del ión.

TABLA 14. Constantes de estabilidad ( $\beta_n$ ) para el equilibrio:

en procesos de reducción y oxidación de cobre.

Solvente	Procesos catódicos	Procesos anódicos
PDC	$3,95 \times 10^{-9}$	$3,88 \times 10^{-10}$
Ac	$2,74 \times 10^{-8}$	$1,29 \times 10^{-7}$
TMP	$4,26 \times 10^{-5}$	$9,43 \times 10^{-4}$
DMF	$1,06 \times 10^3$	$4,88 \times 10^2$
DMSO	$5,08 \times 10^4$	$1,10 \times 10^5$

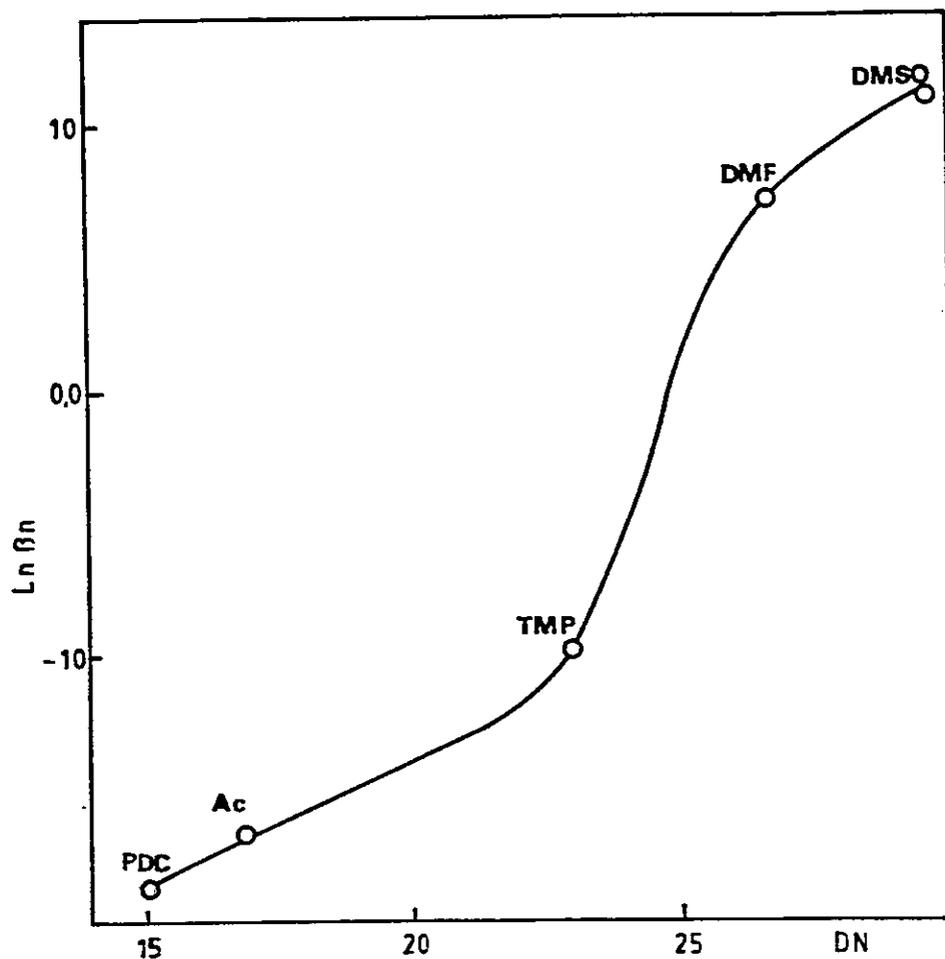


Figura 22

Valores de constantes de solvatación ( $\ln \beta_n$ ) para  
 de  $\omega(\pi)$   
 la transferencia desde  $H_2O$ -Solv en función del  
 número dador del solvente.

## CONCLUSIONES

De los experimentos descritos y discutidos en esta tesis se pueden extraer, entre otros, las siguientes conclusiones:

i) La naturaleza de las especies iónicas de cobre en solución dependerían de la composición del medio. En ausencia de aniones fuertemente coordinantes la naturaleza y distribución de las especies presentes son dependientes del solvente. Esta dependencia fué posible establecerla a partir de los desplazamientos de los potenciales de media onda para los procesos de óxido-reducción de cobre en distintos solventes.

La estabilización de cobre (II) estaría determinada por la basicidad de los solventes (Fig.13) en cambio, la estabilidad de cobre (I) dependería, básicamente, de la capacidad aceptora  $\pi$  del solvente (base "blanda"). De acuerdo con los efectos observados, acetonitrilo podría considerarse una base blanda por estabilizar preferentemente a cobre (I), y otros solventes, como Ac y DMSO, tendrían también un cierto carácter de base intermedia por estabilizar cobre(I) y cobre (II) simultáneamente.

ii) En el estudio de mezclas binarias de solventes de caracter "duro" (sistemas binarios con agua y sistemas binarios con propanodiolcarbonato) se observan efectos de solvatación preferencial, en que el grado de preferencia por alguno de los solventes depende del caracter básico. La magnitud de las interacciones de cobre (II) con los componentes de la mezcla pudo estimarse a partir de los valores de energías de transferencia (Fig. 17), encontrándose que el proceso es energéticamente favorable para aquellos solventes más básicos.

iii) En procesos de reducción de cobre (II) en mezclas binarias con acetonitrilo, fué posible observar una estabilización de cobre (I). La interacción con el solvente sería de tal magnitud que induciría a un aumento de las propiedades oxidantes de cobre (II). En estos sistemas las especies iónicas presentes en la solución, dependerían básicamente de la concentración de acetonitrilo. (Fig.15)

iv) Procesos de oxidación con cobre amalgamado en sistemas binarios con acetonitrilo, permitieron estimar la magnitud de la solvatación a partir del cambio de energía libre de transferencia. Para estos sistemas la estabilización de cobre (I) no sólo dependería del caracter de base blanda del AN sino también, del caracter básico del cosolvente. (Fig.19)

Por otra parte, la oxidación a cobre (II) en estos sistemas presentaría un fenómeno de adsorción en el electrodo.

v) El efecto observado en mezclas de solventes "dureblando" también se puede lograr por la adición de sustratos capaces de estabilizar cobre (I) como serían las sulfanamidas, siempre que el solvente no neutralice, totalmente, la acción del sustrato como base. Así entonces, eligiendo un solvente adecuado se podría utilizar el electrodo de cobre amalgamado para obtener información acerca de la magnitud de las interacciones sustrato-cobre en ausencia de iones cobre en solución, las que a menudo inducen otras reacciones.

vi) Utilizando el modelo iónico de coordinación de moléculas de solventes en la primera esfera de coordinación del ión, fué posible estimar las constantes de formación de los complejos cobre-solvente a partir de las respectivas energías de transferencia (Tabla 14).

El estudio acerca del efecto del medio en las especies iónicas de cobre que se ha descrito en esta tesis, contribuiría a aumentar el poder de predicción acerca del tipo de interacciones que diferentes sustratos pueden presentar

frente a especies de cobre, y además esto permitiría inferir el efecto del medio sobre el comportamiento de otros iones metálicos.

BIBLIOGRAFIA

1. D.M. Muir, A.J. Parker, J.H. Sharp y W.E. Waghorne, Hydrometallurgy, 1, 61, 155 (1975).
2. B. Krotochvil y K.R. Betty, J. Electrochem. Soc. 121, 851 (1974).
3. R. Lontie, "Copper Proteins and Copper Enzymes". G. R. C. Press, Inc. Boca Raton, Florida (1984).
4. W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice - Hall, New York, 2nd ed. (1952), p. 185.
5. J.J. Lingane, Electroanal. Chem., New York, 2nd ed. (1958), p. 27.
6. A.G. Massey, "Comprehensive Inorganic Chemistry". (J.C. Bailar, Jr., H.J. Emeléus, eds.), Vol 3, Pergamon Press, New York (1975), p. 1.
7. P. Hemmerich in "The Biochemistry of Copper", J. Peisach, P. Aisen y W.E. Blumberg, eds., Academic Press, New York, N.Y., 1965, p. 15
8. P.M. Colman, H.C. Freeman, J.M. Guss, M. Murata, V.A. Norris, J.A.M. Ramshaw y M.P. Venkatappa, Nature, 272, 319 (1978).

9. R. D. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 56 (1969).
10. A.J. Parker, *Search* 4, 426 (1973).
11. I.D. Macleod, D.M. Muir, A.J. Parker y P. Singh, *Aust. J. Chem.* 30, 1423 (1977).
12. J. Hughes, J. M. Ritchie y Pritam Singh, *Aust. J. Chem.* 37, 903 (1984).
13. D.M. Muir, A.J. Parker y D.E. Giles, *Hydrometallurgy* 2, 127 (1976).
14. S. Ahrland y I. Persson, *Acta Chem. Scand.*, A 34, 645 (1980).
15. S. Ahrland, *Pure & Appl. Chem.* 54, 1451 (1982).
16. I.M. Kollhoff y J.F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 870 (1957).
17. I.M. Kollhoff y J.F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1825 (1957).
18. O. Duschek y V. Gutmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 394, 243 (1972).
19. G. Gritzner, K. Danlesagmuller y V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.* 72, 177 (1976).
20. Y. Okinaka, I.M. Kolthoff y T. Murayama, *J. Am. Chem. Soc.* 87(3), 423 (1965).
21. N.H. Furman y W.C. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5667 (1950).

22. S. Tanaka y H. Yoshida, J. Electroanal. Chem. 149, 213 (1983).
23. A. Sánchez Pérez , F. Lucena Conde y J. Hernández Méndez, J. Electroanal. Chem. 74, 339 (1976).
24. E.S. Blake, J. Am. Chem. Soc. 65, 126 (1943).
25. Houben-Weyl, "Methoden Der Organischen Chemie". Goerg Thieme Verlag, Stuttgart (1955), p. 276.
26. L. Carlsen, Anal. Chem. Soc. 65, 126 (1943).
27. D. Ilkovič, J. Chim. Phys. 35, 129 (1938).
28. J.J. Lingane, Chem. Rev. 26, 1 (1941).
29. D. Mac Gillvary y E.K. Rideal, Rec. Trav. Chim. 56, 1013 (1937).
30. M. Born, Z. Physik 1, 45 (1920).
31. V. Gutmann y E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 257 (1966).
32. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
33. H.M. Koepp, H. Wendt y H. Strehlow, Z. Elektrochem. 64, 483 (1960).
34. H. Von Strehlow, "The Chemistry of Non-aqueous solvents". J.J. Lagowski, Ed. Academic Press, New York (1966), p. 129.

35. L.S. Frankel, T.R. Stengle y C.H. Langford, Chem. Comm. 393 (1965).
36. D.A. Owensby, A.J. Parker y J.W. Diggle, J. Am. Chem. Soc. 96, 2682 (1974).
37. V. Gutmann, "The Donor-acceptor approach to molecular interactions", Plenum Press, New York, London (1978), p. 121.
38. G. González, C. Díaz y S. Copaja, Monatsh. Chem. 114, 177 (1983).
39. C. Díaz, S. Copaja y G. González, Phosphorus and Sulfur 22, 317 (1985).
40. T. Fujisawa, N. Tanaka y H. Yokoi, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 2759 (1976).
41. J.F. Coetzee, D.K. McGuirre y J.L. Hendrick, J. Am. Chem. Soc. 67, 1814 (1963).
42. C. Furlani, L. Sesteli, A. Ciana y F. Garbassi, Electrochim. Acta 12, 1393 (1967).
43. C. Furlani y L. Sesteli, Scienze Chimiche 36, 819 (1966).
44. I.D. MacLeod, A.J. Parker y P. Singh, J. Solution Chem. 10, 751 (1981).
45. M.D. Levi, A.V. Shlepakov, B.B. Damaskin y I.A. Bogotskaya, J. Electroanal. Chem. 138, 1 (1982).

46. F. Pergola, M.R. Moncelli y R. Guidelli, J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem. 177, 295 (1980).
47. A. Davis, Int. J. Sulfur Chem. 8, 71 (1973).
48. M. von Stockelberg y H. von Freyhold, Z. Elektrochem. 46, 120 (1940).
49. B.G. Cox, A.J. Parker y W.E. Waghorne, J. Phys. Chem. 78, 1731 (1974).