

00577

3
2ej.



Universidad Nacional
Autónoma

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO
EN MEDIOS NO ACUOSOS, DE UN LIGANTE SNO Y DE SUS
COMPLEJOS CON METALES DE TRANSICION (Cu Y V)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)
PRESENTA
JOSE ANTONIO MANZANILLA CANO

TEJIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	1
RESUMEN.....	3
INTRODUCCION.....	4
CAPITULO I. GENERALIDADES.....	8
I.1 El cobre.....	8
I.2 Complejos de cobre(II).....	9
I.3 Electroquímica del cobre.....	11
I.4 El vanadio.....	14
I.5 Especies de oxovanadio.....	16
I.6 Electroquímica del vanadio.....	17
I.7 Tiosemicarbazonas.....	18
I.8 Electroquímica de tiosemicarbazonas.....	20
CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION.....	23
II.1 Estudio electroquímico en DMSO.....	23
II.1.1 Complejo Cu(PhSNO).....	23
II.1.2 Acetato de cobre(II).....	32
II.1.3 Complejos de V (V y IV).....	44
II.1.4 Perclorato de vanadilo.....	58
II.1.5 Tiosemicarbazona PhSNO.....	67
II.2 Estudio electroquímico en la mezcla AcOH/Ac ₂ O (3:4)...	74
II.2.1 Complejo Cu(PhSNO).....	74
II.2.2 Acetato de cobre(II).....	85
II.2.3 Complejos de V (V y IV).....	92
II.2.4 Perclorato de vanadilo.....	95
II.2.5 Tiosemicarbazona PhSNO.....	103
CAPITULO III. DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES.....	118
III.1 DMSO.....	118
III.1.1 Compuestos de cobre.....	118
III.1.2 Compuestos de vanadio.....	120
III.1.3 Tiosemicarbazona PhSNO.....	124
III.2 Mezcla AcOH/AC ₂ O (3:4).....	127
III.2.1 Compuestos de cobre.....	127
III.2.2 Compuestos de vanadio.....	128
III.2.3 Tiosemicarbazona PhSNO.....	129

CAPITULO IV. ANEXOS.....	133
IV.1 Disolventes no acuosos.....	133
IV.1.1 El dimetilsulfóxido.....	134
IV.1.2 Acido acético y anhídrido acético.....	135
IV.2 Reactivos y equipo utilizados en la parte experimental.....	138
IV.2.1 Reactivos.....	138
IV.2.2 Preparación de disoluciones.....	138
IV.2.3 Equipo.....	140
IV.3 Estudio preliminar y dominios de electroactividad.....	141
IV.3.1 Estudio preliminar.....	141
IV.3.2 Dominios de electroactividad.....	141
IV.4 Estudio comparativo de escalas de potencial de los medios no acuosos utilizados.....	145
IV.5 Criterios de Nicholson-Shain.....	152
IV.6 Culombimetría.....	165
IV.7 Cálculos de parámetros determinados en la sección experimental.....	172
BIBLIOGRAFIA.....	175

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Area
C	Concentración
D	Coefficiente de difusión
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ECS	Electrodo de calomel saturado
EGDAu	Electrodo giratorio de disco de oro
EGDC	Electrodo giratorio de disco de carbono
EGDpt	Electrodo giratorio de disco de platino
EGM	Electrodo de gotas de mercurio
E_p	Potencial de pico
E_p^a	Potencial de pico anódico
E_p^c	Potencial de pico catódico
$E^{o'}$	Potencial normal condicional
$E_{i/2}$	Potencial de media onda
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico
ΔE_p	Diferencia de potenciales de pico
F	Faraday
F^*	Formal (concentración)
F_c	Ferroceno
F_c^+	Ion ferricinio
h	Altura de la columna de mercurio
ΔH	Cambio de entalpía
i	Intensidad de corriente límite
i_k	Intensidad de corriente cinética
i_o	Intensidad de corriente de intercambio
i_p^a	Intensidad de pico anódico
i_p^c	Intensidad de pico catódico
j_o	Densidad de corriente de intercambio
K_c'	Constante de disociación condicional
K^o	Constante intrínseca heterogénea de transferencia de carga
k_b	Constante heterogénea de transferencia de carga para el proceso de oxidación

kr	Constante heterogénea de transferencia de carga para el proceso de reducción
m	Flujo másico de mercurio
M	Molar (concentración)
n	Número de electrones intercambiados por molécula oxidada o reducida
ox	Forma oxidada de una especie electroactiva
PhSNO	4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído
Q	Cantidad de electricidad
R. A.	Reactivo analítico
rad	Radianes
red	Forma reducida de una especie electroactiva
s	Segundos
SNO	Átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno en un ligante, que coordinan a un átomo ó catión metálico.
t	Tiempo de goteo
TBAI	Ioduro de tetrabutilamonio
TBAP	Perclorato de tetrabutilamonio
TEAB	Borato de tetraetilamonio
TEABF ₄	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
TEAN	Nitrato de tetraetilamonio
V	Voltio
v	Velocidad de barrido de potencial
α	Coefficiente de transferencia de carga para el proceso de reducción
β	Coefficiente de transferencia de carga para el proceso de oxidación
δ	Densidad
η	Viscosidad termodinámica
ν	Viscosidad cinemática
ω	Velocidad angular
Ω	Ohmio

RESUMEN

En los últimos años la Electroquímica ha experimentado un gran desarrollo, lo que ha ampliado su aplicación en diversas áreas, entre las que destaca el estudio de compuestos de coordinación de interés biológico.

Las tiosemicarbazonas y sus complejos con metales de transición poseen actividad biológica y los átomos de coordinación (S, N, O) presentes en su estructura son similares a los observados en residuos del petróleo y en moléculas complejas presentes en sistemas biológicos.

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico de la 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído (PhSNO) y sus complejos con vanadio (IV y V) y cobre (II) en dos medios no acuosos : el dimetilsulfóxido (DMSO) y la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4).

El comportamiento electroquímico de la tiosemicarbazona PhSNO en DMSO concuerda con los datos encontrados en la literatura para compuestos similares, donde se pone de manifiesto su reducción; en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) se observa su inestabilidad y su capacidad de oxidarse, hecho no mencionado en la literatura.

Los complejos de vanadio presentan un comportamiento electroquímico similar en cada uno de los disolventes empleados, dicha similitud permite establecer que el complejo de V(IV) contiene en realidad una mezcla de grados de oxidación (IV y V). Al igual que la tiosemicarbazona, estos complejos son inestables en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4).

El complejo de cobre (II) presenta un comportamiento diferente en los medios de estudio considerados; en DMSO se observa la estabilización del cobre (I) complejado, pero en la mezcla de AcOH/Ac₂O (3:4) el Cu (II) se reduce directamente a Cu (0).

Se presenta un análisis comparativo de las escalas de potencial en ambos disolventes. Se observa que en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) están favorecidas las oxidaciones y en DMSO las reducciones.

Se indican valores de algunos parámetros electroquímicos de los compuestos estudiados y se discute sobre las constantes de disociación condicionales para los complejos de vanadio y cobre.

INTRODUCCION

Una de las áreas de investigación más interesantes en química moderna, es el estudio de compuestos de coordinación de interés biológico¹, que contienen en su gran mayoría metales de transición, entre los que se encuentran vanadio, molibdeno, manganeso, fierro, cobalto y cobre.

El grado de oxidación del metal central tiene una gran influencia sobre las propiedades del complejo, razón por la cual la Electroquímica resulta fundamental para la comprensión de sus características. La posibilidad de aislamiento de compuestos de coordinación con el metal en estados de oxidación inusuales y la influencia de substituyentes sobre los potenciales redox, conduce a una amplio campo de investigación y aplicaciones a través de una gran variedad de reacciones interesantes y novedosas.

Inicialmente, la aplicación de la Electroquímica al estudio de los complejos y compuestos organometálicos de metales de transición^{2,3}, fué limitada y se basaba casi exclusivamente en trabajos de polarografía; sin embargo, en los últimos veinte años la Electroquímica⁴ ha experimentado un gran desarrollo, tanto en los aspectos teóricos como en el área práctica-tecnológica, lo que ha permitido que sus aportaciones al conocimiento de las características y al del comportamiento de los metales de transición y sus derivados, hayan sido considerables y permitan vislumbrar más y mejores resultados.

Entre las principales características que han convertido a la Electroquímica en una excelente vía de estudio de estos compuestos, se pueden mencionar:

- La información que permite obtener sobre los mecanismos de reacción, ya sea que se trate de reacciones heterogéneas (transferencia electrónica entre la especie química y el electrodo) u homogéneas (reacciones en disolución).
- La posibilidad de determinar parámetros cinéticos relacionados con los mecanismos de reacción antes mencionados.
- Las oxidaciones y reducciones pueden efectuarse a potencial

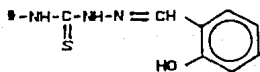
controlado, lo que implica efectuar electrólisis selectiva (sin interferencia de otras especies electroactivas y con control de energía).

- La síntesis electroquímica permite obtener por separado, en forma independiente, los productos de oxidación y de reducción; además, muchas veces puede competir en especificidad y rendimiento con las síntesis químicas convencionales e incluso permitir la obtención de productos que no hayan podido ser sintetizados químicamente.

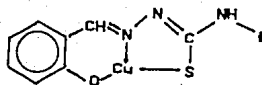
En la actualidad, en los estudios de Electroquímica Analítica con derivados de metales de transición, se utiliza aún la polarografía clásica como técnica de trabajo; sin embargo, se recurre también a otros métodos, como las técnicas polarográficas perfeccionadas (métodos por impulsos y de tensión alterna) , voltamperometría lineal con otros electrodos (Au, Pt, C), culombimetría, voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría.

La gran variedad de técnicas electroquímicas, su posibilidad de acoplamiento con otros métodos fisicoquímicos (espectroscópicos o de separación) y la gran diversidad de medios de reacción que pueden utilizarse, hacen que el estudio de los derivados de metales de transición, a través de la Electroquímica Analítica, tome caminos muy amplios con perspectivas de llegar a diferentes etapas, en que se vislumbran siempre aportaciones al conocimiento teórico y aplicaciones directas⁵.

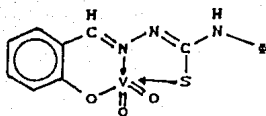
En este contexto, el presente trabajo pretende estudiar, por vía electroquímica, algunos compuestos de coordinación de Cu^{II} , V^{V} y V^{IV} con el ligante 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído (estructuras I a IV). La coordinación que presenta el metal central con átomos de S, N y O se asemeja a la observada en estructuras de moléculas mucho más complejas de sistemas biológicos e hidrocarburos del petróleo. Las tiosemicarbazonas y sus complejos de coordinación con metales de transición, han sido



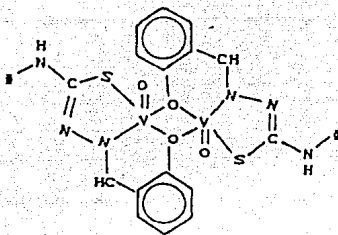
I



II



III



IV

I. - 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehido.

II. - Salicilaldehido 4-feniltiosemicarbazonato de Cu(II).

III. - Salicilaldehido 4-feniltiosemicarbazonato de V(V).

IV. - Salicilaldehido 4-feniltiosemicarbazonato de V(IV).

empleados como fármacos; entre las características que determinan su actividad biológica destaca su comportamiento redox (facilidad o dificultad para oxidarse o reducirse).

La mayoría de los estudios mencionados en la literatura sobre la caracterización de este tipo de compuestos, presentan principalmente el uso de técnicas espectroscópicas.

Sin embargo, dado que los compuestos objeto de estudio en este trabajo, son especies susceptibles de oxidarse o reducirse, las técnicas electroquímicas son adecuadas y presentan ventajas sobre otro tipo de procedimientos analíticos, para distinguir entre diferentes estados de oxidación de una misma especie electroactiva.

Los medios de reacción a utilizar en esta investigación son disolventes no acuosos, de características diferentes : el dimetilsulfóxido (aprótico, polar y muy disociante) y un medio ácido suministrado por la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) (prótico, poco polar y poco disociante).

Por tanto, de acuerdo con lo planteado anteriormente, se propone :

- El estudio del comportamiento electroquímico de complejos de coordinación con un ligante SNO, que pueden ser considerados como moléculas modelo de las presentes en los sistemas biológicos y en asfaltenos.
- Aportar información sobre las características redox de las tiosemicarbazonas libres y de sus complejos con metales de transición.
- Comparar el comportamiento electroquímico de los compuestos estudiados, en los diferentes medios de reacción.

CAPITULO I.- GENERALIDADES

I.1.- EL COBRE

El cobre, elemento 29 en la tabla periódica⁶, tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Las estabildades relativas de las especies Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+} son muy sensibles al entorno. Los cálculos muestran que el equilibrio:



en la fase gaseosa, favorecen fuertemente al Cu^{1+} dado que el valor de ΔH es + 208.5 Kcal/mol. Sin embargo, en cristales y disoluciones, donde la interacción de los iones cobre con su entorno es principalmente electrostático, la energía de interacción del ión Cu^{2+} es a menudo lo suficientemente más grande que la de los iones Cu^{1+} , como para invertir la relación de estabilidad⁷.

El cobre es uno de los elementos esenciales para la vida de muchas plantas y animales^{8,9}; usualmente está presente como el grupo prostético de enzimas oxidantes¹⁰, en las cuales el cobre está enlazado fuertemente a sitios ligantes mediante los átomos O, S ó N. Estas oxidasas participan en procesos de oxidación y reducción en donde el cobre experimenta cambios cíclicos entre las especies Cu^{1+} y Cu^{2+} . Existen evidencias que sugieren una participación del cobre en la fijación de nitrógeno (por ejemplo en tréboles y algarrobas), en fotosíntesis y posiblemente, en la producción de clorofila¹¹.

Los sistemas respiratorios de ciertos crustáceos y animales

inferiores presentan el pigmento azul hemocianina, que contiene cobre. En mamíferos, una deficiencia del cobre puede causar anemia, ya que dicho elemento participa en la síntesis de hemoglobina⁹.

El cobre es utilizado en el tratamiento contra la artritis reumatoide¹² y se conoce que algunos de sus quelatos metálicos, derivados del ácido ditiocarbáxico, $H_2NNHCSSR$, exhiben actividad anticancerígena¹³.

Actualmente, alrededor del 80 % del cobre se obtiene de minerales de bajo grado, que contienen 2 % o menos del metal¹⁴. Las dos principales clases de minerales son óxidos y sulfuros; estos últimos constituyen los de mayor importancia comercial. Otros elementos presentes, además del oxígeno y del azufre, incluyen fierro, níquel, arsénico, antimonio, bismuto, molibdeno, plata, oro y platino.

Pequeñas cantidades de cobre son también obtenidas comercialmente lixiviando minerales; el cobre en disolución es extraído por electrólisis o por adición de fierro metálico¹⁵.

I.2. - COMPLEJOS DE COBRE(II)

En este estado de oxidación el cobre tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$. Los números de coordinación usuales adoptados por el cobre(II) son cuatro, cinco y, más comúnmente, seis. La coordinación octaédrica regular es, sin embargo, muy rara debido a la presencia de los nueve electrones 3d, los cuales causan una distorsión del arreglo octaédrico del ligante (efecto de Jahn-Teller).

Los números usuales de ligantes monodentados encontrados por átomo de cobre en complejos sólidos son 4, 2, 5 y 6; el número particular de ligantes depende de la capacidad del anión para enlazar al cobre y completar una coordinación octaédrica distorsionada alrededor del metal¹⁶.

El amoníaco, típico de ligantes nitrógeno monodentados¹⁷, forma

aminas del tipo $CuX_2.nNH_3$, en las que el valor de n es usualmente 2, 4, 5 ó 6.

La piridina y piridinas sustituidas forman complejos similares al amoníaco, excepto que bajo circunstancias normales se requieren un máximo de 4 moléculas de piridina para complejar al cobre (II)^{18,19}.

En forma similar, las alquilaminas²⁰ y anilinas²¹ forman complejos con varias sales cúpricas. Las fuerzas del ligante amino hacia el Cu(II) son en el orden: $NH_3 > RNH_2 > R_2NH > R_3N$.

El tipo de complejos formados por el cobre (II) con ligantes nitrógeno bidentados depende tanto de la disposición espacial de los dos átomos donadores como de los requerimientos estéricos de la molécula del ligante; entre los ligantes bidentados con nitrógeno que quelatan al cobre se pueden mencionar, entre otros, a la 1,2 etilendiamina (en)²², 2-aminoalquilpiridinas²³, dimetilgloxima²⁴, biuret ($H_2NCONHCONH_2$)²⁵.

Muchos ligantes polidentados que contienen nitrógeno y otros átomos donadores han sido complejados con cobre pentacoordinado. Un ejemplo es N,N'-etilenbis(acetilacetoininato)cobre (II)²⁶.

El cobre divalente tiene una afinidad mayor que el cobre monovalente por ligantes oxígeno; a menudo el Cu(I) es inestable en la presencia de tales ligantes (como por ejemplo, el agua).

El reemplazamiento de algunas o todas las moléculas de agua ocurre cuando el ión $Cu(H_2O)_6^{2+}$ se disuelve en alcohol o acetona²⁷ o cuando se adiciona amoníaco²⁸ a su disolución acuosa. Inversamente, muchos complejos pueden ser solvatados cuando son disueltos en agua.

Las disoluciones de perclorato cúprico en DMSO, probablemente también contienen iones metálicos hexasolvatados²⁹, $Cu(DMSO)_6^{2+}$, aunque el complejo azul pálido $Cu(DMSO)_4(ClO_4)_2$ se obtiene al cristalizar la disolución. El DMSO se enlaza al ion cúprico mediante el oxígeno.

El cobre divalente tiene una afinidad relativamente grande por el azufre y, en ciertos casos, los ligantes que contienen oxígeno

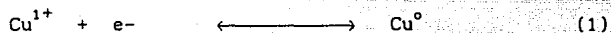
y azufre se enlazan mediante este último al cobre, como ocurre con el 1,4 tioxano³⁰ y la 2,6-dimetil-4-tiopirona³¹.

Similarmente, los complejos de cobre con el ligante tiosemicarbazida ($\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NHNH}_2$) son más estables que los de la análoga semicarbazida de oxígeno³².

El complejo cúprico dietilditiocarbamato de cobre, tiene esencialmente cobre(II) pentacoordinado³³.

I.3 ELECTROQUIMICA DEL COBRE³⁴

En la literatura se encuentran tres potenciales de equilibrio, que pertenecen a las reacciones al electrodo :



Se han encontrado diferencias de varios milivoltios en los valores presentados por diferentes autores³⁵.

La adición de agentes complejantes a la disolución que contiene iones Cu^{1+} y Cu^{2+} afecta la actividad de los dos iones en diferente medida, dependiendo de los valores de las constantes de estabilidad³⁶ para los complejos cuproso y cúprico. Un incremento en el potencial redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$, como resultado de la formación de complejo, indica estabilización preferencial del Cu^{1+} , mientras que una disminución muestra que los complejos con Cu^{2+} son más estables.

Uno de los aspectos más peculiares del comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones acuosas es que el

potencial estándar de la reacción (1) es mayor que el de la reacción (3). Como una consecuencia, las disoluciones de Cu(I) son inestables, y el Cu(II) se reduce directamente a cobre metálico. Esto se debe principalmente a la elevada energía de solvatación de Cu^{2+} en el disolvente.

Iwamoto y colaboradores³⁷⁻⁴⁰ han estudiado ampliamente este tópico y encontrado disolventes donde la energía de solvatación de Cu^{2+} es mucho más pequeña, lo que conduce a desplazamientos positivos considerables en los potenciales de equilibrio para la reacción (3), sin mucho efecto sobre la reacción (1). Un disolvente que exhibe este efecto es el nitrometano, donde el Cu^{2+} se comporta como un agente oxidante fuerte. En las amidas³⁸, por el contrario, los cambios en la posición relativa de las reacciones (1) y (3) son esencialmente debidos a la mayor energía de solvatación del Cu^{+} en estos disolventes. La estabilidad de los dos estados de oxidación del cobre ha sido estudiada también en DMSO⁴¹.

El comportamiento polarográfico del cobre es dominado por dos características: su fácil oxidación con respecto a la mayoría de los otros metales y la existencia de iones de dos valencias en disolución. La primera característica favorece su estudio electroquímico, pero puede causar interferencia en la detección de otros iones. La segunda característica da origen a una variedad de efectos, dependiendo de la estabilidad termodinámica y labilidad cinética de los complejos de los iones de cobre en disolución.

En disoluciones acuosas donde están presentes aniones no coordinantes, tales como percloratos, nitratos y sulfatos, el cobre se encuentra predominantemente en el estado divalente y los polarogramas muestran solamente una onda correspondiente a la reducción del Cu^{2+} al metal, debido a que el Cu^{1+} formado como un intermediario, es inmediatamente reducido⁴².

Por la adición de agentes complejantes, tales como amoníaco o iones halogenuro, las disoluciones pueden estabilizarse y contener casi exclusivamente iones Cu^{1+} . En el estudio polarográfico de estas disoluciones se observan dos ondas, una catódica y una

anódica⁴³.

En presencia de diversos ligantes, las disoluciones que contienen iones Cu^{2+} exhiben dos ondas polarográficas, correspondientes a la reducción por etapas $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{1+}$ y $\text{Cu}^{1+} \longrightarrow \text{Cu}^0$. Este comportamiento se observa con amoníaco y un grupo de aminas⁴⁴. Las dos ondas se observan también en disoluciones de carbonato y tiocianato⁴⁵.

Se han investigado los complejos de Cu^{2+} con salicilato⁴⁶, que muestran la existencia de diferentes formas de complejos como una función del pH.

El tartrato, citrato y oxalato^{42,47} han sido utilizados como electrolitos soportes en el estudio polarográfico del cobre; en su presencia se observa una onda simple cuyo potencial de media onda depende del pH.

La polarografía oscilográfica, de corriente alterna y de onda cuadrada^{48,49}, se ha aplicado a la determinación del cobre en medios acuosos, y con frecuencia se ha observado que la sensibilidad y selectividad con respecto al método tradicional se ha superado.

El cobre se ha investigado también, mediante varios métodos voltamperométricos, tales como cronopotenciometría, voltamperometría de barrido triangular, redisolución anódica y la técnica del electrodo de disco-anillo⁵⁰⁻⁵⁵.

Los estudios polarográficos en disolventes no acuosos se han justificado sobre la base de requerimientos y ventajas analíticas, o bien se han efectuado para investigar los efectos de propiedades del disolvente tales como constante dieléctrica o fuerza de solvatación⁵⁶.

Las tendencias complejantes de un disolvente particular pueden estabilizar uno u otro de los estados de oxidación del cobre. De hecho, en algunos sistemas, particularmente disolventes que contienen nitrógeno, solamente la forma cuprosa puede ser estudiada.

Entre los disolventes que se han estudiado se encuentran el amoníaco líquido⁵⁷, etilendiamina⁵⁸ (donde se observan dos

ondas), benzonitrilo y acetonitrilo⁵⁹: (donde sólo el Cu^{1+} es estable) y N,N' dimetilformamida^{60,61} (donde el cobre divalente se reduce a cobre metálico). Los complejos cloruro se han estudiado en metanol, etanol, 2-propanol, 2-butanol y acetona⁶². Dado que en estos estudios se han empleado diferentes electrodos de referencia, es difícil hacer un examen crítico de los valores de potenciales de media onda.

El comportamiento de Cu^{1+} y Cu^{2+} en ácido acético anhidro ha sido estudiado por varios autores⁶³⁻⁶⁶, pero sus resultados no coinciden, lo que indica las dificultades experimentales. En general, se observa que la reducción del Cu^{2+} ocurre en dos etapas y los resultados muestran que el Cu^+ tiene una menor tendencia a dismutar en este disolvente que en agua.

La cronoculombimetría ha sido empleada en acetonitrilo para medir los coeficientes de difusión para las reacciones de reducción del cobre⁶⁷. Los resultados corresponden a los siguientes valores: $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para la reducción de $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{1+}$, $D = 1.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^0$ y $D = 1.64 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^0$. Es importante resaltar que, en agua, los coeficientes de difusión mayores parecen estar asociados con las especies monovalentes. Dado que el cobre divalente no puede ser estudiado sobre electrodos de mercurio en ciertos disolventes, sus características de reducción se han examinado al electrodo giratorio de disco en varios alcoholes y en acetona⁶².

I.4 EL VANADIO

El vanadio es un elemento de transición perteneciente al grupo 15 de la tabla periódica.

Aunque se conocen compuestos de vanadio que lo contienen en sus estados de oxidación de 0, II+, III+, IV+ y V+ (su configuración electrónica ¹⁸[Ar] 3d³4s² permite la existencia de múltiples

estados de oxidación), los dos últimos son los más estables⁶⁸.

De los diferentes estados de oxidación, el vanadio(V) tiene importancia desde el punto de vista industrial porque el óxido, V_2O_5 , se utiliza como catalizador en oxidaciones con oxígeno atmosférico; por ejemplo, en el proceso de contacto para la fabricación del ácido sulfúrico⁶⁹.

El vanadio (III) y el vanadio (II) son reductores más o menos fuertes⁷⁰. Químicamente se utiliza al VCl_2 como agente reductor de diferentes compuestos orgánicos; sin embargo, el número de compuestos de vanadio en estos estados de oxidación es más bien pequeño.

En la química del vanadio se observa que el estado de oxidación más estable es el IV y en este estado, casi todos los compuestos contienen al vanadio como vanadilo (VO^{II}), donde el enlace $V=O$ es tan estable que puede persistir a través de diferentes reacciones químicas. El número de coordinación del vanadio (IV)⁷¹ varía entre 5 y 6.

A pesar de ser un elemento de abundancia moderada (aproximada - mente 0.02 % de la corteza terrestre), se encuentra muy difundido y se conocen más de 60 minerales de vanadio (patronita, rizopatronita, asphaltita, vanadita, etc.); ninguno de estos minerales contiene el metal nativo sino combinado, principalmente en forma de sulfuro u óxido⁷².

El vanadio tiene gran importancia en metalurgia,⁷³ específicamente en la fabricación de aceros especiales; el "ferrovanadio" es el más utilizado.

El vanadio también ocupa un lugar importante en bioquímica. Diversas publicaciones establecen su presencia como oligoelemento en plantas y animales.⁷⁴⁻⁷⁸

En algunos peces, el vanadio se haya en porcentajes muy elevados (1000 ppm. en materia seca) y se le encuentra en su sangre bajo forma de pigmento: la hemovanadina.⁷⁹

La existencia de vanadio en petróleo y particularmente en residuos del petróleo, está bien documentada.⁸⁰⁻⁸⁵

Aunque la concentración de vanadio en petróleo es usualmente

pequeña (varía de 0 a 600 ppm.), su efecto sobre el proceso de fragmentación del petróleo es relativamente grande. Por tanto, es de suma importancia caracterizar, tanto como sea posible, la naturaleza química de las especies de vanadio presentes en los hidrocarburos del petróleo⁸².

La tendencia actual de la química del vanadio se enfoca principalmente a la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación, y se utilizan principalmente métodos espectroscópicos^{86,87} para la determinación de su composición y estructura.

I.5.- ESPECIES DE OXOVANADIO⁸⁸

Muchas especies oxometálicas han sido caracterizadas, y se ha observado que las más estables son las de los iones uranilo (UO_2^{2+}) y vanadilo (VO^{2+}). Se puede considerar a este último como el ión diatómico más estable que se conoce. Forma una amplia variedad de complejos estables, que pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos y en los que domina la química del vanadio (IV)⁸⁹. Este estado de oxidación es obtenido por reducción suave del ión VO_2^+ o por oxidación de las disoluciones de V^{3+} . Casi todos los compuestos que contienen el ión vanadilo son azules.

La mayoría de los complejos de oxovanadio (IV) son de los tipos $[VOL_5]^{n+}$, $[VOL_4]^{n+}$, $[VOLxL's-x]^{n+}$ ó $[VOLxL'4-x]^{n+}$, por ejemplo, $R_3[VOF_5]$, $R_2[VOF_4]$, $VOC1_2.3DMSO$ y $VOC1_2.2CsH_5N$, aunque también se conocen algunos complejos diméricos^{90,91}.

El catión VO^{2+} se enlaza con mayor efectividad a los átomos más electronegativos, como F, Cl, O ó N, pero también a S y P⁷¹.

Entre los tipos de coordinación presentados por los complejos de VO^{2+} se encuentran la pirámide tetragonal, octaédrica y bipirámide trigonal⁹².

El vanadio (V) se presenta en diferentes formas : óxido de vanadio (V) (V_2O_5), vanadatos (VO_4^{3-} , $V_{10}O_{28}^{6-}$, MVO_3 , $PV_{14}O_{42}^{9-}$) y oxohalogenuros (VOX_3 , VO_2F Y $VOC1_2$)⁹³.

En medios muy ácidos, el vanadato se encuentra en la forma de

ión $\text{cis-}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, el cual produce complejos por desplazamiento de moléculas de agua⁹⁴, por ejemplo : $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{EDTA})]^{3-}$ y $[\text{VO}_2(\text{OX})_2]^{3-}$.

I.6.- ELECTROQUIMICA DEL VANADIO⁹⁵

En lo que concierne a la electroquímica del vanadio, numerosas investigaciones han permitido conocer un poco mejor el comportamiento de este elemento^{96,97}; sin embargo, debido a sus múltiples estados de oxidación y a las polimerizaciones que algunas de sus especies presentan en disolución, existen aún dudas y confusiones sobre su verdadero comportamiento.

Desde los primeros trabajos analíticos⁹⁸ se determinaron los potenciales normales de los diferentes sistemas redox en que interviene el vanadio en disolución acuosa. Los valores de potenciales prácticamente no se han modificado por trabajos posteriores, pero sí ha habido variaciones en la asignación de las especies involucradas.

En otros disolventes, el comportamiento electroquímico del vanadio se ha estudiado casi exclusivamente con el electrodo de mercurio. El vanadio (II) no se ha estudiado directamente, sino sólo como producto de reducción de estados de oxidación superiores. El V (III) se reduce reversiblemente en V (II) y no se encuentra ninguna información relativa a su correspondiente oxidación a V (IV).

El V (IV) presenta ondas de reducción pero no de oxidación; puede reducirse directamente a V (II) o pasar por uno o varios intermediarios según el medio de trabajo. Existen sobretensiones, tanto en oxidación como en reducción, para el sistema V(IV)/V(III). Como el vanadio(V) es un oxidante más fuerte que el Hg(II), no ha sido posible estudiarlo polarográficamente.

Por su importancia, son de mencionar los trabajos realizados por G. Gutmann y colaboradores⁹⁹ y sobre todo C.W. Manning y W.C. Purdy¹⁰⁰ con sales de vanadilo en DMF y DMSO; en ellos se menciona la existencia de una reacción química acoplada a la reducción de

V(IV) en V(II), que pudiera producir el dímero (VOV)⁴⁺, el cual se descompondría en el monómero V(III)¹⁰¹. Además se comenta la reactividad de V(II), ya sea con trazas de agua, con el electrolito o con el disolvente.

Headridge y Pletcher han realizado estudios similares en ácido acético y acetonitrilo¹⁰².

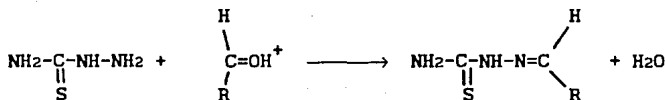
Bauer¹⁰³ y Lal et al.¹⁰⁴ han investigado varias mezclas de agua con otros disolventes.

Los pocos datos que se tienen respecto a la cinética de las reacciones redox sobre Hg¹⁰⁵, indican que, en medio ácido, el sistema V(III)/V(II) es quasi-reversible (k° del orden de 10⁻³ cm s⁻¹), el de V(IV)/V(III) tiende a la irreversibilidad (k° 10⁻⁶ cm s⁻¹) y la reducción de V(V) en V(IV) es completamente irreversible (k° 10⁻⁹ cm s⁻¹). No se cuenta con datos cinéticos en otros medios que no sean acuosos ácidos o en la mezcla fundida KCl-LiCl.

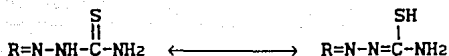
La electroquímica de complejos de coordinación con el vanadio no ha sido un tema de investigación muy prolífico y, aún en revisiones recientes sobre la electroquímica de metales de transición, la información sobre el comportamiento electroquímico de estos derivados del vanadio no es muy abundante. Es evidente la preferencia de compuestos organometálicos (enlace C-V presente), sobre los de coordinación; ejemplos de ambos se citan a continuación: derivados de ciclopentadienilo, complejos de 8-quinolinol, complejos de ditiocarbamato y sus derivados, haluros de araquilo, entre otros.¹⁰⁶⁻¹¹²

I.7.- TIOSEMICARBAZONAS

Las tiosemicarbazonas^{113,114} son ligantes derivados de las tiosemicarbazidas (presentan un enlace C=S). Se obtienen por la condensación de un aldehído o β-dicetona y una tiosemicarbazida:



En disolución, las tiosemicarbazonas se encuentran en el equilibrio tautomérico tiona-tiol que se indica a continuación :



El ligante se comporta como neutro o aniónico, dependiendo del pH del medio de reacción.

Se ha demostrado que los complejos con metales de transición son muy estables. Generalmente presentan estructuras cuadrado planas y octaédricas, y en algunas ocasiones se forman complejos pentacoordinados.

El interés en la química de estos ligantes surgió a raíz del informe presentado por Domagk¹¹⁵, acerca de la acción antituberculosa mostrada por algunas de las tiosemicarbazonas. Se inició así la síntesis de un gran número de estos compuestos¹¹⁶, que presentan actividad biológica¹¹⁷, la cual está relacionada con la capacidad para quelatar metales traza¹¹⁸.

Por otro lado, en la literatura se encuentra información de síntesis de diversas semicarbazonas, las cuales pueden actuar como agentes potencialmente antifungicidas, antimicrobianos, antivirales, antitumorales o pueden ser utilizados en la determinación analítica de ciertos metales¹¹⁹. Uno de los ligantes derivados de semicarbazonas más estudiado (desde el punto de vista de la química de coordinación), ha sido la semicarbazona del salicilaldehído, así como compuestos análogos.

Es importante mencionar que el tipo de átomos donadores presentes en las tiosemicarbazonas (SNO), es el que más comúnmente se observa en moléculas extremadamente complejas presentes en sistemas biológicos, y aún en residuos del petróleo (asfaltenos); en estos compuestos naturales, los ligantes con átomos de S, N y O pueden actuar como ligantes di, tri o tetradentados, según el tipo de átomo metálico al cual se enlazan.

Existe en la literatura información interesante sobre

compuestos de vanadio (IV) (en su forma de vanadilo) con ligantes tridentados que presentan la combinación S, N y O como átomos donadores¹²⁰⁻¹²². Igualmente, existen antecedentes de complejos mono y poliméricos con este tipo de ligantes y cobre divalente^{123,124}. En su gran mayoría, estos estudios presentan la síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos obtenidos. Existen pocas publicaciones donde se empleen las técnicas electroquímicas.

I. 8. - ELECTROQUIMICA DE TIOSEMICARBAZONAS

Estudios electroquímicos previos sugieren la existencia de propiedades redox en las tiosemicarbazonas y en sus complejos. Los estudios polarográficos¹²⁵ realizados para elucidar el comportamiento electroquímico de las tiosemicarbazonas han mostrado, en la mayoría de los casos, un intercambio de cuatro electrones para la reducción del grupo tiosemicarbazona en el electrodo de gotas de mercurio; sin embargo, respecto a esta cuestión, existe aún cierta discrepancia en las opiniones de diversos autores.

En algunos de estos compuestos, el número de electrones necesarios para su reducción es menor de cuatro. Este fenómeno puede ser atribuido, según Fleet y Zuman¹²⁶ a varias causas: a) pH no suficientemente ácido; b) generación parcial de la tiosemicarbazida; c) dificultades en obtener la intensidad de difusión.

Souchay y Graizon¹²⁷ consideraron que en la reducción de la semicarbazona de la benzofenona se involucran dos electrones.

Lund¹²⁸ demostró un mecanismo de cuatro electrones para la reacción al electrodo con ruptura inicial del enlace N-N en la semicarbazona del benzaldehído, así como con la semicarbazona de la benzofenona en disolución ácida.

En la reducción de la semicarbazona de la benzofenona en una disolución tamponada a pH 4, se ha aislado la 1-bencidrilsemicarbazida, como producto de la adición de dos electrones, con 30 % de

rendimiento. Las semicarbazonas del cinnamaldehído y benzalacetona pueden ser reducidas tanto en la forma protonada como desprotonada; se requieren cuatro electrones en disolución alcalina, pero no ha sido posible determinar el número de electrones requeridos en disolución ácida debido a la hidrólisis de los compuestos.

Kitaev¹²⁹ y colaboradores han publicado una serie de artículos sobre polarografía de semi y tiosemicarbazonas, que contienen una gran cantidad de material experimental acerca del comportamiento, al electrodo de gotas de mercurio, de más de 50 compuestos alifáticos, alicíclicos, aromáticos y alifáticos-aromáticos.

Estos compuestos son reducidos en la forma de complejos protonados. Con el incremento del valor de pH se observa que las corrientes limitantes son gradualmente más gobernadas por la protonación precedente. En disoluciones con pH cercano a 6, el número de electrones requeridos para la reducción es aproximadamente de dos con derivados alifáticos y alicíclicos, así como para la reducción de semi y tiosemicarbazonas aromáticas y alifáticas-aromáticas.

En una investigación posterior de la estructura y mecanismo de la reacción al electrodo en semi y tiosemicarbazonas, fué demostrado que : a) en disolución ácida la carbazona protonada se reduce con consumo de cuatro electrones, b) el mecanismo puede cambiar con un incremento en el valor del pH, y c) la adsorción al electrodo de gotas de mercurio, afecta el comportamiento polarográfico variando la forma de las ondas para estos compuestos.

Laviron¹³⁰ y colaboradores han investigado las propiedades de semi y tiosemicarbazonas en series heterocíclicas. Proponen una reducción de dos electrones con derivados de piridina y de cuatro electrones con derivados de benceno y compuestos heterocíclicos neutros. En disoluciones alcalinas, sin embargo, los últimos requieren dos electrones y son convertidos a sus correspondientes hidrazinas substituidas.

En estudios recientes de tiosemicarbazonas, se utilizan

técnicas electroquímicas diferentes a la polarografía, y se emplean electrodos de diferente naturaleza, al igual que disolventes no acuosos.

Bjelica y Jovanovic^{131,132} han estudiado complejos quelato de Fe (III) con la tiosemicarbazona del salicilaldehído y diversos ligantes tetradentados, con el electrodo de carbono vítreo en un sistema DMF + LiCl. Las reacciones asociadas a los procesos de transferencia de electrones, dificulta la interpretación del comportamiento global de los compuestos .

Gómez Nieto et al¹³³ han estudiado el comportamiento polarográfico de la 2-benzoilpiridina tiosemicarbazona. Entre los métodos electroquímicos utilizados se encuentran la polarografía clásica y la polarografía diferencial de pulsos. Los resultados obtenidos permiten sugerir un nuevo mecanismo para explicar el proceso electródico, contrario a otros mecanismos propuestos en trabajos previos.

CAPITULO II.- PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION

II.1.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO EN DMSO

El dimetilsulfóxido es un compuesto particularmente útil como un disolvente electrolítico debido a su alta constante dieléctrica, a su versatilidad para disolver tanto compuestos orgánicos como inorgánicos y a su resistencia a la oxidación y la reducción, lo que permite que se obtenga un dominio de electroactividad bastante amplio.

II.1.1.- COMPLEJO Cu(PhSNO)

El complejo Cu(PhSNO) es un polvo de color café intenso, que se solubiliza rápidamente en DMSO dando lugar a disoluciones de color verde oscuro.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

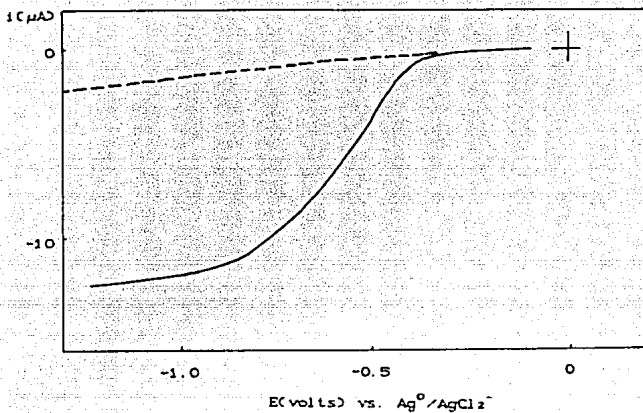
El complejo Cu(PhSNO) produce una onda de reducción con un potencial de media onda próximo a -0.58 V. (fig. II.1), y cuya pendiente se extiende 180 mV ($E_{3/4} - E_{1/4}$).

La reducción parece estar controlada por difusión convectiva pues la intensidad de corriente límite varía linealmente en función de la concentración y de la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo (figs. II.2 y II.3).

La ecuación de Levich (ver anexo, sección IV.7), establece una relación lineal entre la intensidad de corriente límite y la raíz cuadrada de la velocidad de giro; la pendiente de la recta obtenida al representar gráficamente $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ permite el cálculo del coeficiente de difusión que, para el complejo Cu(PhSNO) en el medio de reacción en el que se efectuó el estudio, es $D \approx 1.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

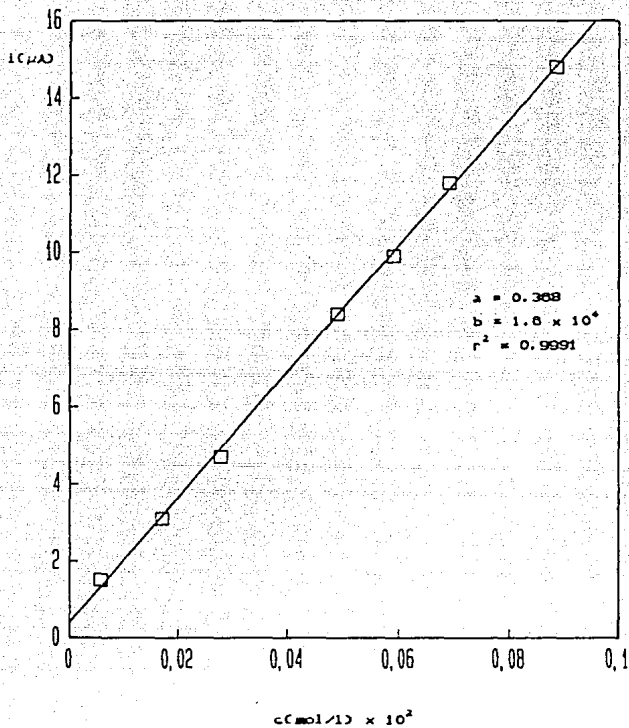
Un método bastante generalizado para determinar el número de electrones intercambiados por mol de especie electroactiva (n) en un proceso de reducción o de oxidación es la coulombimetría (ver sección IV.6), en donde la cantidad de electricidad (Q) consumida en el proceso es directamente proporcional a n y al número de moles de la especie electroactiva.

Al efectuar el estudio coulombimétrico a potencial impuesto del complejo Cu(PhSNO), se consumieron aproximadamente 9.5×10^4 culombios por cada mol



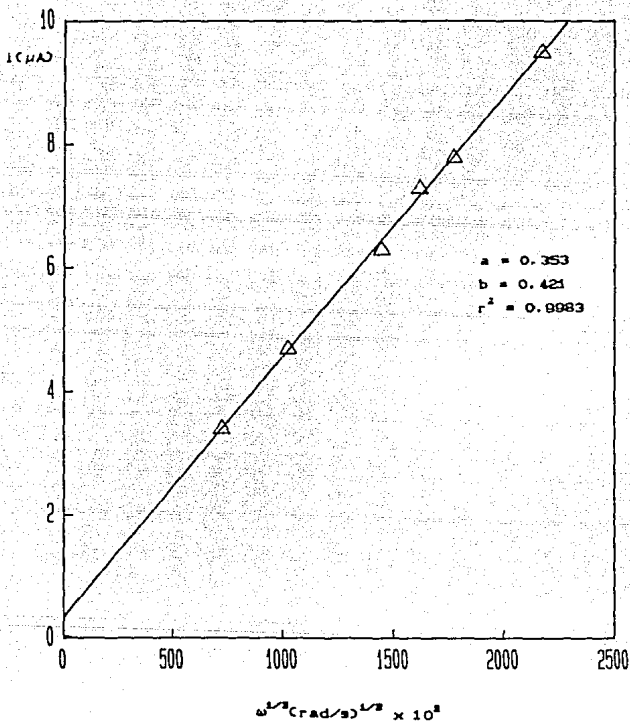
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSIÓN CONVECTIVA
 DE UNA DISOLUCIÓN 6.9×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{SiO})$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ($S = 0.07088 \text{ cm}^2$).
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.1



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 CONCENTRACION, PARA UNA DISOLUCION DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PPhSNO})$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.2



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA UNA DISOLUCION 3.85×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PhSMe})_2$ EN DMSO. ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M. ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO. ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$. ELECTRODO AUXILIAR: Pt. VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.3

de complejo (fig. IV.18), lo que permite establecer que se intercambia un electrón en el proceso electroquímico.

A partir de la curva de Tafel modificada (ver anexo , sección IV.7) se pueden evaluar los parámetros cinéticos αn (ó βn) y k^0 ; la pendiente de la región rectilínea permite el cálculo del coeficiente de transferencia de carga (αn ó βn). La zona asintótica sirve de referencia para estimar un valor del potencial normal condicional ($E^{0'}$), a partir del cual se puede determinar el valor de la constante heterogénea de transferencia de carga (k^0).

Empleando este método, se evaluaron los valores de αn y k^0 para el complejo $\text{Cu}(\text{PhSNO})$ (fig. II.4) :

$$\alpha n \approx 0.23.$$

$$k^0 \approx 7.2 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1} (E^{0'} \approx -0.30 \text{ V.})$$

Estudio en régimen de difusión pura.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos presentan un pico de reducción ($E_p^c \approx -0.56 \text{ V}$) y otro de oxidación ($E_p^a \approx -0.40 \text{ V}$), cuyas intensidades de corriente son muy similares (fig. II.5a); al efectuar el barrido hacia potenciales más positivos se observa un pico en oxidación (fig. II.5b) mal definido ($E_p^{a2} \approx 0.85 \text{ V.}$), que puede ser asociado a la oxidación del grupo tiosemicarbazona complejoado, puesto que aparece a un potencial más positivo que el que corresponde a la oxidación de la tiosemicarbazona libre (ver sección II.1.5).

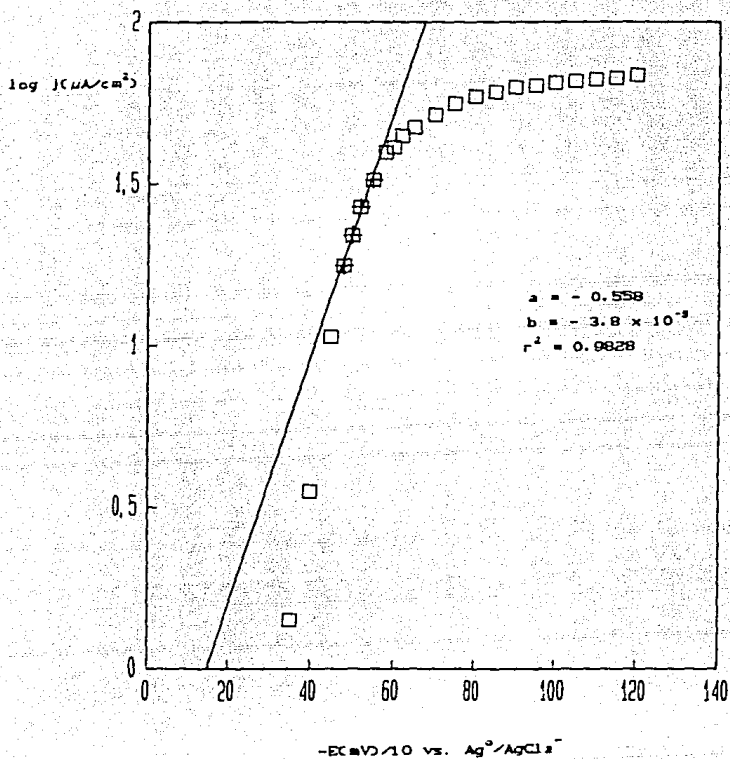
Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección del anexo IV.5 (tabla I) al sistema $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO}) / \text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhSNO})$ (fig. IV.8) se obtienen los siguientes resultados :

PARAMETRO	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^a / i_p^c	creciente	$E_q, ERcI, ERcK$ E_qCi
$i_p^c / v^{1/2}$	decreciente	$E_q, CRER, CREI, ERcI$ $ERcK, EICk, E_qCi$

PARAMETRO	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
E_p^c	variable	$E_0, E_1, E_{RCR}, E_{IC}, C_{RER}$ $C_{REI}, E_{RCI}, E_{RCk}, E_{ICk}$ E_{0CI}
ΔE_p	creciente	E_0, C_{RER}, E_{0CI}
$E_p^c - E_p/2^c$	creciente	$E_0, C_{RER}, C_{REI}, E_{RCI}, E_{0CI}$

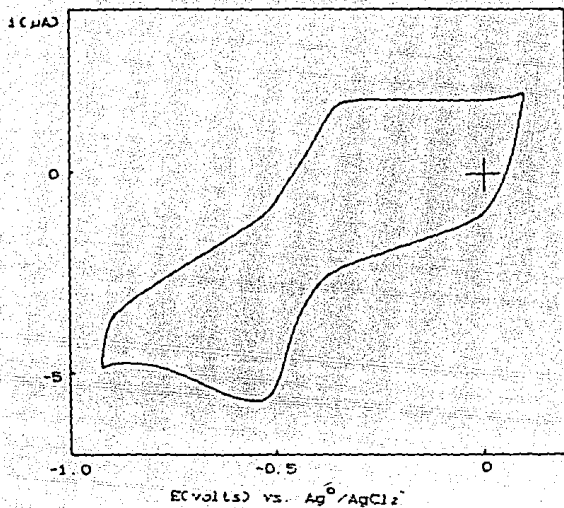
MECANISMOS PROBABLES: E_0 ó E_{0CI} .

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos corresponden a un sistema quasi-reversible, que puede estar asociado probablemente a un proceso químico irreversible posterior, lo que sugiere la estabilización del cobre (I) en este medio.



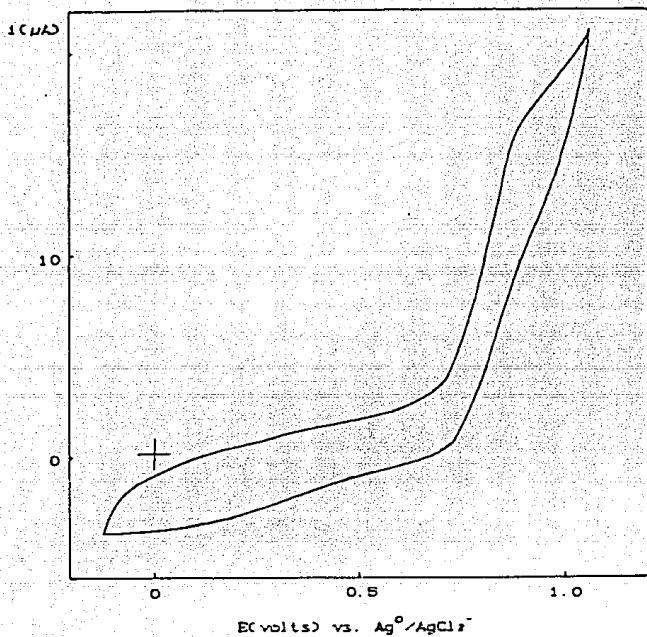
GRAFICA DE TAFEL MODIFICADA PARA LA RAMA CATODICA DE UNA
 DISOLUCION 3.85×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $Cu(PPh_3)_2$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgCl_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 104.72 rad/s.

FIG. II.4



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION 1×10^{-3} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{SiO})_2$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE . LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO . DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA . $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR . Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO . 34.33 mV/s.

FIG. II.5a



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGION DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION 1×10^{-3} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{NO})_2$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE . LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO . DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR . PL.
 VELOCIDAD DE BARRIDO . 105 mV/s.

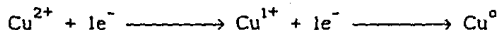
FIG. II.5b

II.1.2.- ACETATO DE COBRE

El acetato de cobre es una sal de color azul verdoso que se solubiliza rápidamente en DMSO, dando lugar a una disolución de color verde esmeralda.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

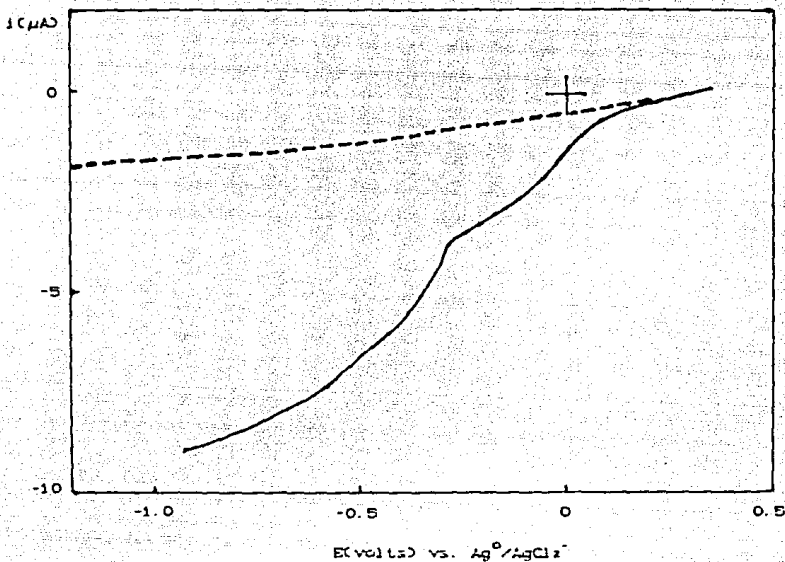
Una disolución de acetato de cobre (II) produce dos señales en reducción (fig. II.6), que indican la reducción sucesiva de este compuesto, probablemente acorde con el siguiente esquema:



Al realizar el estudio coulombimétrico a potencial impuesto, se consumieron cerca de 1.8×10^5 culombios por cada mol de acetato de cobre reducido (fig.IV.19), lo que corresponde aproximadamente a dos electrones involucrados en el proceso redox global.

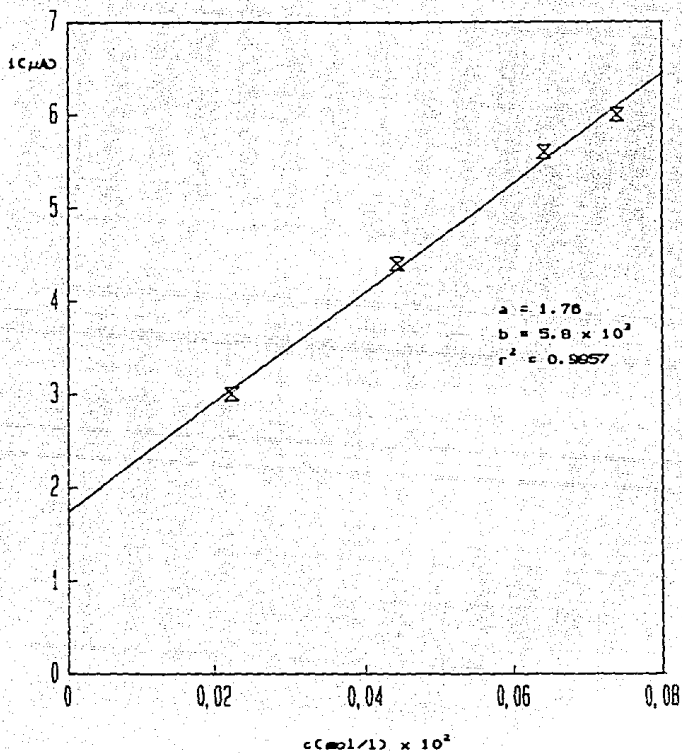
La primera señal de reducción presenta un potencial de media onda cercano a -0.08 V. y al efectuar el estudio de $i_{lim} = f(c)$ se observa un comportamiento lineal (fig. II.7) aunque con un valor elevado de la ordenada al origen. Por otro lado, el estudio de $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$, para esta primera señal de reducción, presenta un comportamiento diferente al que se tiene en sistemas controlados por difusión convectiva (fig. II.8), ya que a velocidades de giro elevadas se observa que los valores de corriente límite tienden a un valor constante. Esta desviación sugiere alguna etapa cinética involucrada en la reacción de transferencia electrónica.

En estos casos, el procedimiento convencional mediante el uso de la ecuación de Levich, no puede ser aplicado y se utiliza un método alternativo (ver anexo, sección IV.7). Se observa que la gráfica de $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ (a diferentes valores de potencial) presenta un comportamiento lineal (fig. II.9), y de aquí se deduce el valor del coeficiente de difusión del Cu^{2+} , $D \approx 5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La ordenada al origen (i_k) de la recta obtenida al representar gráficamente $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ representa la corriente en ausencia de cualquier efecto de transferencia de masa, por ejemplo, al pie de la onda de la transferencia electrónica. La determinación de los valores de k_r o k_b a partir de los valores de i_k a diferentes valores de potencial (ver anexo, sección IV.7), permite la determinación de los parámetros cinéticos αn y k^0 . (fig. II.10).



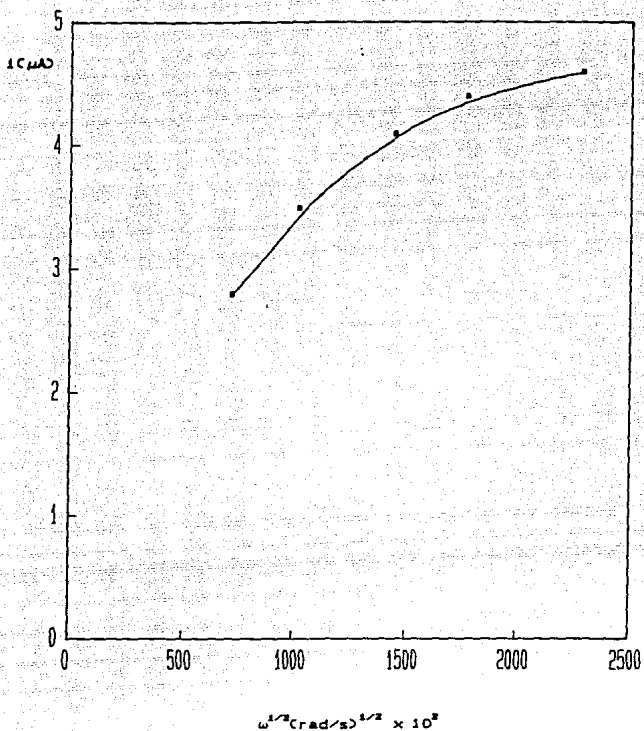
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 DE UNA DISOLUCION 2.29×10^{-4} M. DE ACETATO DE COBRE EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE . LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO . DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ($S = 0.07068$ cm²).
 ELECTRODO DE REFERENCIA . Ag⁰/AgCl₂⁻.
 ELECTRODO AUXILIAR . Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO . 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR . 209.44 rad/s.

FIG II.6



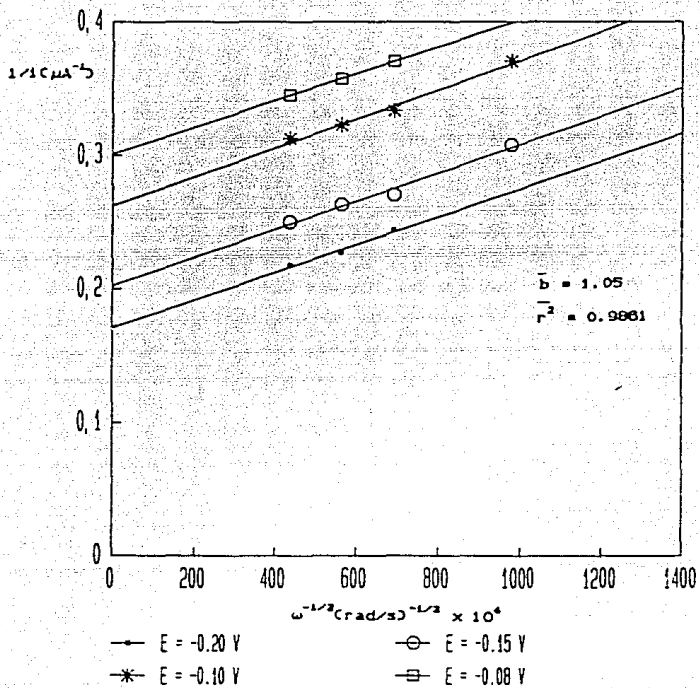
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 CONCENTRACION, PARA LA PRIMERA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION
 DE ACETATO DE COBRE EN DNMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.7



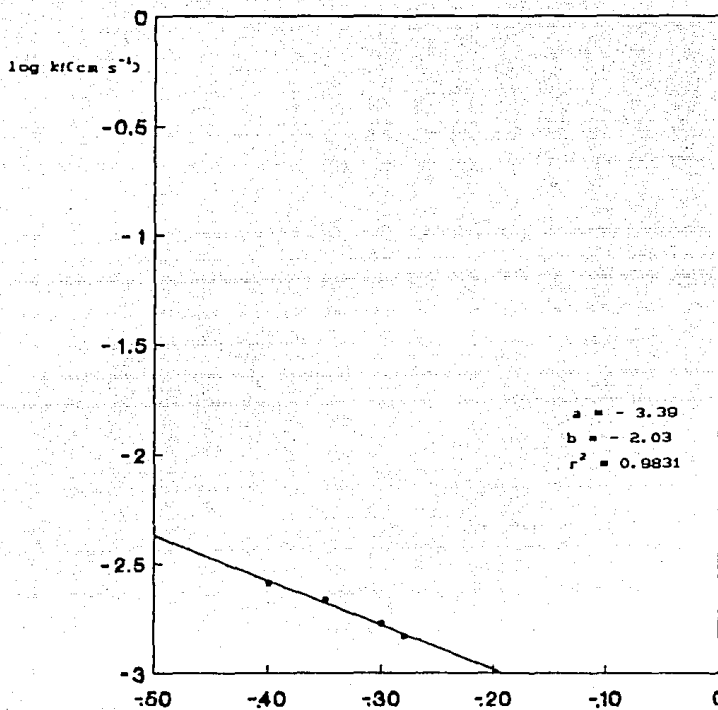
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA LA PRIMERA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION 3.31×10^{-4} N. DE ACETATO DE COBRE EN DMCO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 N.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.8



VARIACION DE i/i_{c1} CON $\omega^{-1/2}$ A DIFERENTES VALORES DE POTENCIAL, PARA LA PRIMERA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION $3.31 \times 10^{-4} \text{ M}$. DE ACETATO DE COBRE EN DISCO. ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M. ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO. ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$. ELECTRODO AUXILIAR: Pt. VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s .

FIG. II.9



η (V) vs $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$

VARIACION DE $\log k_i$ CON η (E-E⁰), PARA LA PRIMERA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION 3.31×10^{-4} M. DE ACETATO DE COBRE EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.10

El valor de k^0 (para un valor estimado de E^0 , a partir de la curva de Tafel modificada igual a 0.20 V. \pm 20 mV.) determinado es de $k^0 \approx 4.1 \times 10^{-4}$ cm s⁻¹, y el del coeficiente de transferencia de carga, $\alpha n \approx 0.12$.

La segunda onda ($E_{1/2} \approx -0.32$ V.), correspondiente al proceso de reducción del cobre monovalente, se ajusta más al comportamiento de un sistema controlado por difusión simple, ya que los estudios matemáticos de $i_{lim} = f(c)$ e $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$, presentan un comportamiento lineal en el intervalo de valores estudiado (figs. II.11 y II.12).

El valor del coeficiente de difusión calculado para el catión Cu^{1+} es de $D \approx 2.8 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹, cuyo orden de magnitud es similar al determinado para el cobre divalente.

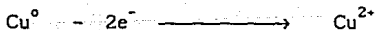
Al utilizar la ecuación de Tafel modificada (fig. II.13), se obtuvieron los valores de αn y k^0 para la segunda onda de reducción:

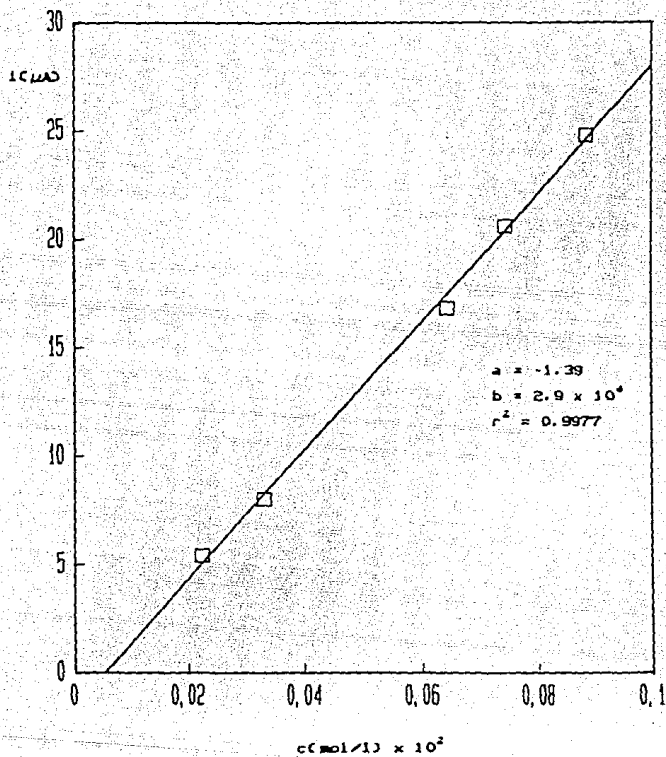
$$\alpha n = 0.25 \quad k^0 = 2.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \quad (E^0 = -0.28 \text{ V}).$$

Estudio en régimen de difusión pura.

Los voltamperogramas cíclicos (fig.II.14) obtenidos en DMSO para el acetato de cobre(II), presentan dos picos de reducción ($E_p^{c1} \approx -0.15$ V.; $E_p^{c2} \approx -0.60$ V.) y uno de oxidación ($E_p^a \approx 0$ V.). La intensidad de corriente para el pico de oxidación es mayor que la intensidad de corriente global correspondiente a los picos de reducción.

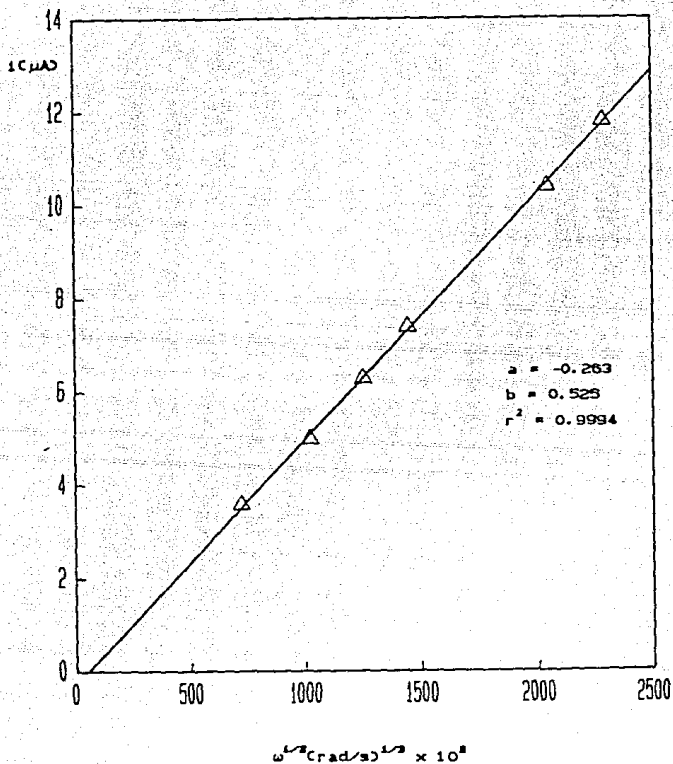
Los dos picos obtenidos al efectuar el barrido catódico, corresponden al proceso de reducción, en dos etapas, del acetato de cobre; la presencia de un depósito metálico sobre la superficie del electrodo de carbono, observado a simple vista, corrobora tal afirmación. El cobre metálico depositado en la superficie del electrodo se oxida hasta Cu (II), al efectuar el barrido inverso (ánodico), sin resolución de las etapas sucesivas :





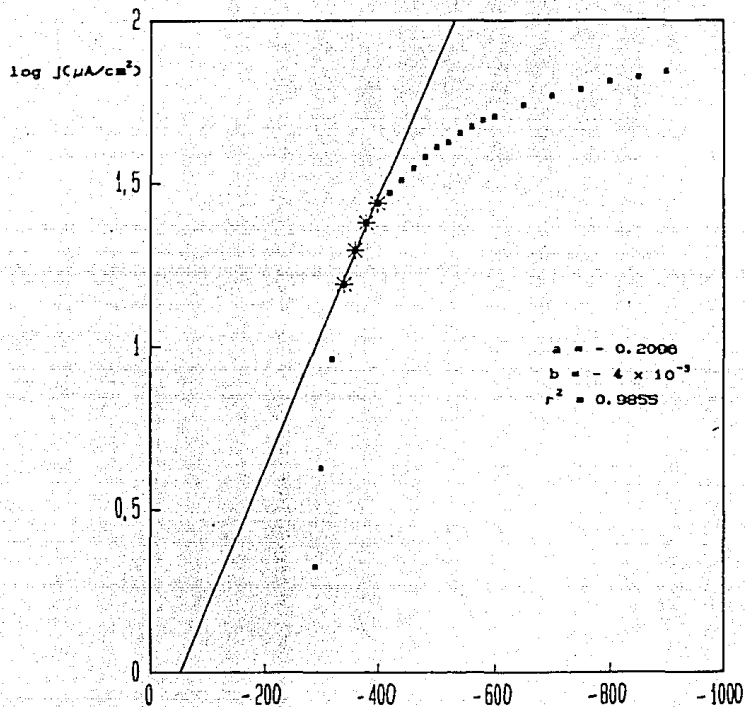
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 CONCENTRACION, PARA LA SEGUNDA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION
 DE ACETATO DE COBRE EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁺/AgCl₂.
 ELECTRODO AUXILIAR: PL.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.11



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA LA SEGUNDA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION DE ACETATO DE COBRE 3.31×10^{-6} M. EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

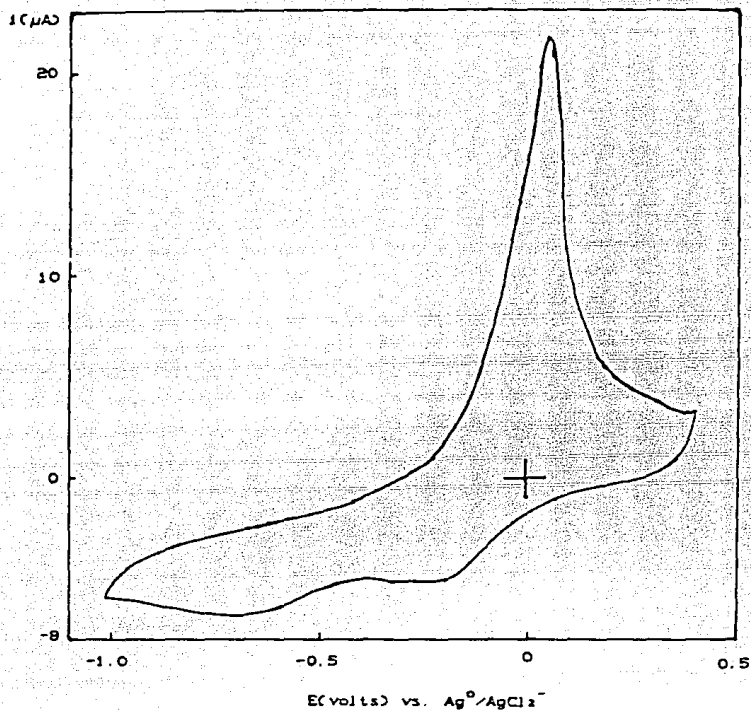
FIG. II.12



$E(\text{mV}) \text{ vs } \text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$

GRAFICA DE TAFEL MODIFICADA PARA LA RAMA CATODICA
 (SEGUNDA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION 3.31×10^{-4} M. DEL
 ACETATO DE COBRE EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 104.72 rad/s.

FIG. II.13



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION 8.85×10^{-4} M. DE ACETATO DE COBRE EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag⁰/AgCl₂⁻.
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 46.66 mV/s.

FIG. II.14

Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección del anexo IV.5 (tabla I) al sistema Cu (II) / Cu⁰ (fig. IV.9), se obtienen los siguientes resultados :

VARIABLE	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^a/i_p^c	decreciente (> 1)	ERCr (< 1)
$i_p^c/v^{1/2}$	variable (creciente)	ERCr
E_p	variable	E ₀ , E ₁ , ER _{Cr} , E _{1C} CR _{ER} , CR _{E1} , ER _{CI} ER _{Ck} , E _{1Ck} , E _{0CI}

MECANISMO PROBABLE: ER_{Cr}.

Por tanto, se establece que el mecanismo probable involucrado en el proceso redox del acetato de cobre en DMSO, es ER_{Cr} . Este comportamiento no se modifica al utilizar los valores de intensidad de corriente parciales en vez de las globales.

II.1.3.- COMPLEJOS DE V (V y IV)

El complejo de V(V) es un sólido de color naranja que da lugar a una disolución de color amarillo intenso en DMSO.

El complejo de V(IV) es un sólido de color verde intenso que forma una disolución de color verde amarillento con el DMSO.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

El complejo de V(V) produce dos ondas de reducción ($E_{1/2}^1 = -1.40$ V; $E_{1/2}^2 = -1.65$ V) cuyas alturas son similares (fig. II.15), cuando se utiliza como electrodo de trabajo el disco giratorio de carbono vítreo. Para ambas ondas se observa un comportamiento lineal, en el estudio efectuado de la variación de la corriente límite en función de la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo (figs. II.16 y II.17), por lo que se puede utilizar la ecuación de Levich para calcular el valor del coeficiente de difusión para ambos casos. Se encontraron valores similares para las dos especies de vanadio que producen las señales mencionadas anteriormente : $D \approx 5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la primera señal de reducción y $D \approx 4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la segunda.

Cuando se emplea el electrodo de gotas de mercurio, los polarogramas obtenidos presentan tres ondas de reducción (fig. II.18), cuyos potenciales de media onda son cercanos a los siguientes valores de potencial : $E_{1/2}^1 \approx -1.35$ V.; $E_{1/2}^2 \approx -1.53$ V.; $E_{1/2}^3 \approx -1.79$ V. Las dos primeras ondas son de altura similar; la tercera onda de reducción presenta una corriente mayor (aproximadamente el doble) que cada una de las anteriores. Las dos primeras señales de reducción pueden atribuirse a la reducción por etapas del V(V) complejo a V(IV) y V(III) sucesivamente. El origen de la tercera onda de reducción se discute en párrafos posteriores (capítulo III).

Por comparación de las alturas de corriente límite de las ondas de reducción, obtenidas en condiciones similares, del complejo de V(V) y del perclorato de vanadilo (donde se comprobó por coulombimetría el número de electrones intercambiados) y considerando que los coeficientes de difusión son similares, se dedujo que participa un electrón en las dos primeras etapas reductivas, y dos electrones en la tercera.

El complejo de vanadio (IV) presenta un comportamiento electroquímico similar al del complejo de V(V) (con los electrodos de trabajo ya mencionados); sin embargo, en este caso la corriente límite para la primera señal es menor que para la segunda, (figs. II.19a y II.19b), lo que puede indicar dos cosas:

- a) el número de electrones involucrados en el proceso es diferente.
b) la disolución contiene diferentes especies; en este caso puede sugerirse una mezcla de grados de oxidación: la posible presencia del complejo de vanadio (V) (como impureza) en el complejo de vanadio (IV).

Un análisis detallado de las curvas obtenidas permite confirmar la segunda posibilidad. En efecto, en la figura II.19b se presenta un polarograma de una mezcla de los complejos, donde se observa que los valores de potencial de media onda de las etapas sucesivas coinciden para ambos complejos, lo que confirma la presencia de las mismas especies en solución (complejos de V(V) y V(IV)); por otro lado, al adicionar el complejo de V(IV) se observa un incremento mayor en la intensidad de corriente límite de la segunda onda de reducción comparada con la primera; esto permite sugerir que la proporción de concentraciones V(IV)/V(V) es poco mayor que la unidad. En la sección II.2.3 se amplía la información respecto a esta cuestión.

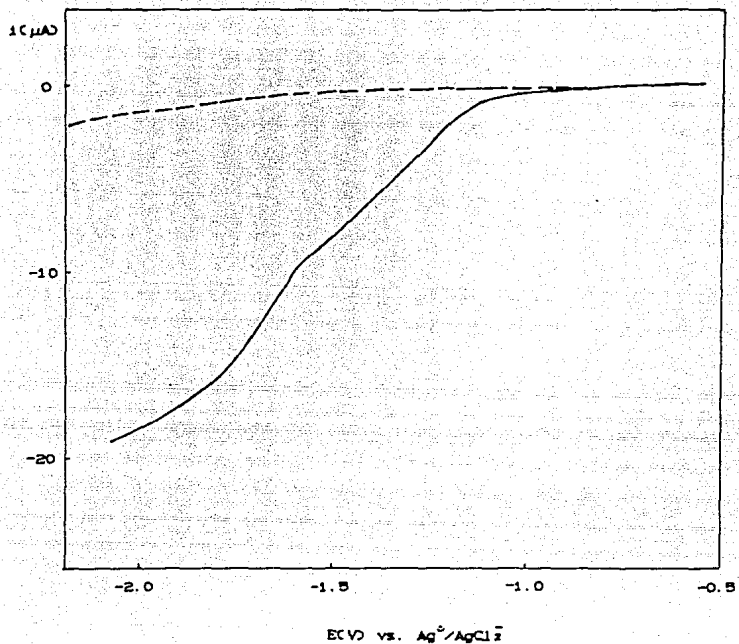
Al utilizar la ecuación de Tafel modificada (figs. II.20 y II.21) y aplicarla a las curvas voltamperométricas obtenidas [para cada disolución independiente de los complejos de V(V) y V(IV)], se calcularon los valores de los parámetros cinéticos αn y k^0 para ambos complejos. Cabe señalar que las mediciones se realizaron seleccionando las curvas experimentales con mejor resolución (que no necesariamente son las presentadas en las figuras).

Complejo de V(V) (para la primera señal de reducción) :

$$\alpha n \cong 0.15 \quad k^0 \cong 5 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1} \quad (E^0, \cong -0.92 \text{ V}).$$

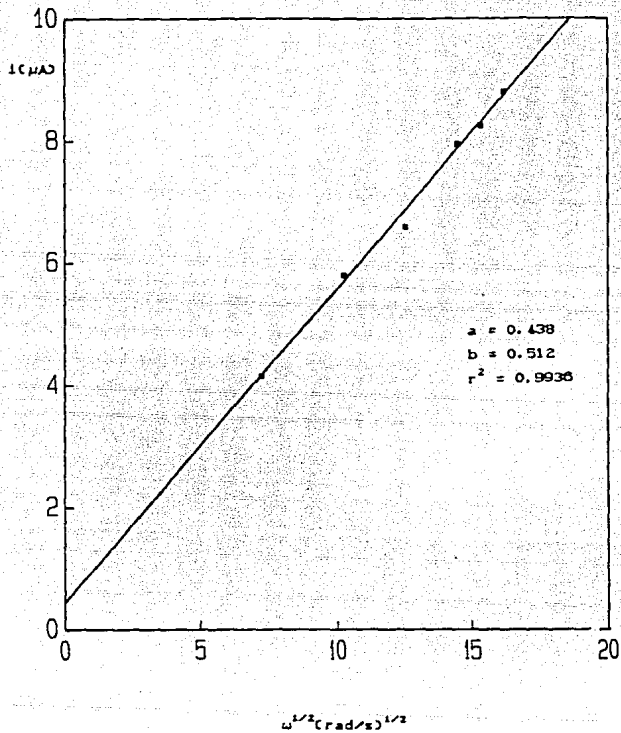
Complejo de V(IV) (para la segunda señal de reducción) :

$$\alpha n \cong 0.13 \quad k^0 \cong 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \quad (E^0, \cong -1.3 \text{ V}).$$



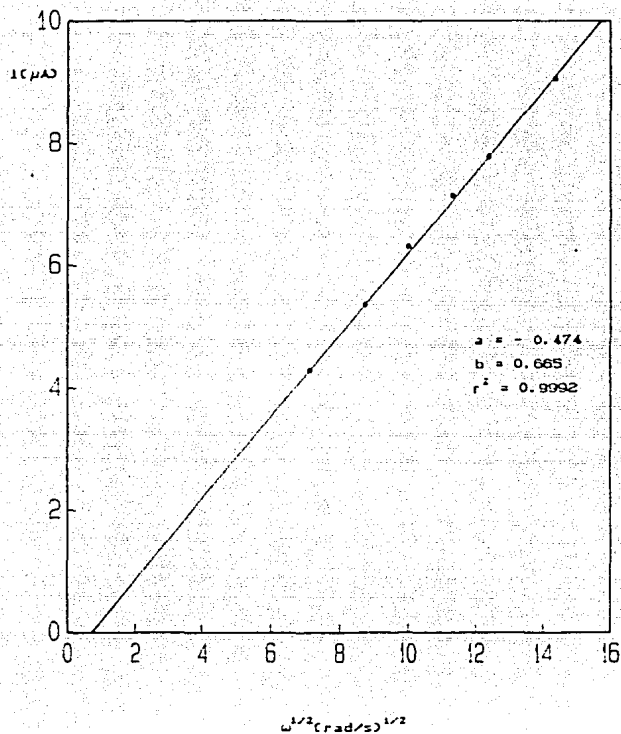
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 1.00×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $\text{VOC}(\text{PhSN}_2)_3\text{H}_2\text{O}$ EN
 DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 201.8 rad/s.

FIG. II.15



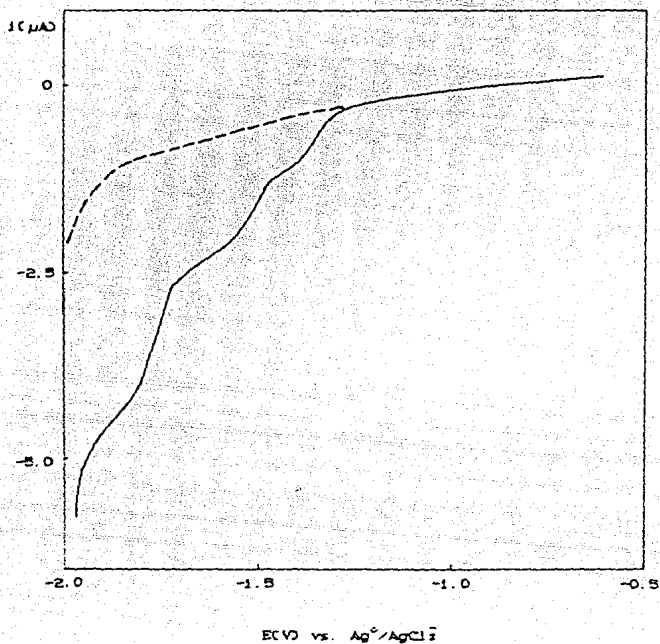
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO PARA LA PRIMERA ONDA DE REDUCCION DEL COMPLEJO $\text{VO}(\text{PhSMO})_3$ EN DMF ($C = 1.00 \times 10^{-4}$ M).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgCl .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 2 mV/s.

FIG. II.10



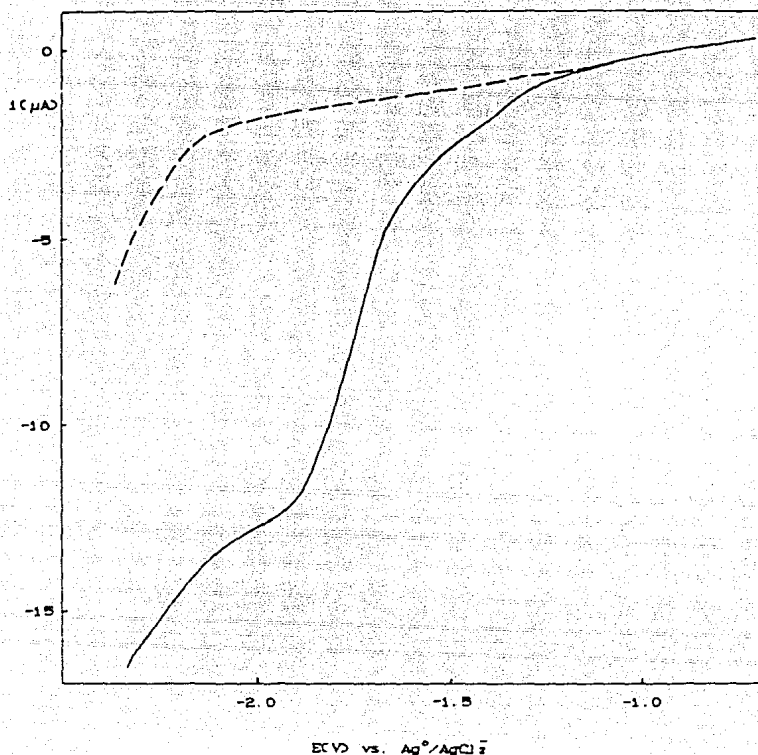
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 RAZA CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO PARA LA
 SEGUNDA ONDA DE REDUCCION DEL COMPLEJO VOCPHSNO_2 EN DMF
 $C = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgCl .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt .
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.17



POLAROGRAMA PARA UNA DISOLUCION 4.2×10^{-4} M. DEL
 COMPLEJO $\text{VO}(\text{PhSNO})_2\text{H}_2\text{O}$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE GOTTA DE MERCURIO.
 ($h = 79$ cm; $t = 2$ s; $m = 2$ mg/s; diámetro del capilar = 80 μm).
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.18



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA PARA UNA DISOLUCION 3.6×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $\text{VOCl}_2\text{Ph}_2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ EN DMF .

ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.

ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.

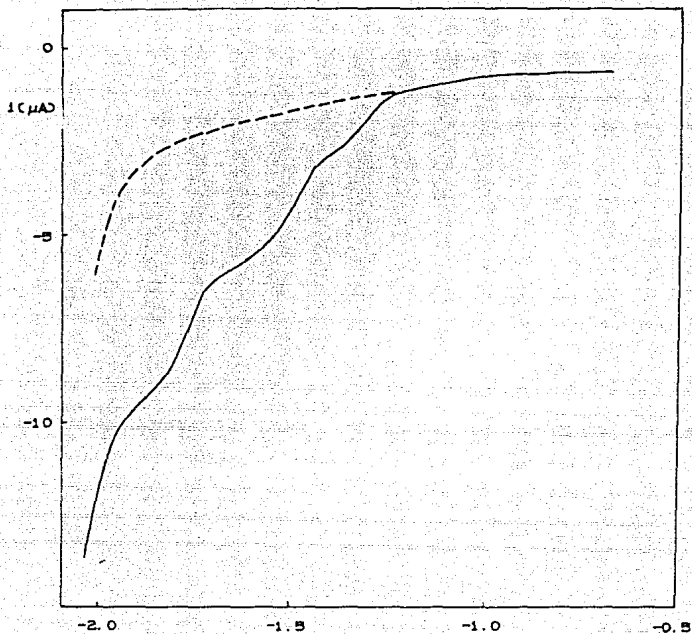
ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.

ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.18a



ECV vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$

POLAROGRAMA PARA UNA MEZCLA DE LOS COMPLEJOS
 $\text{VO}(\text{PhSMO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Y $\text{VO}(\text{PhSMO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ EN DMSO, CADA UNO EN CONCENTRACION
 7.5×10^{-4} M.

ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.

ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO.

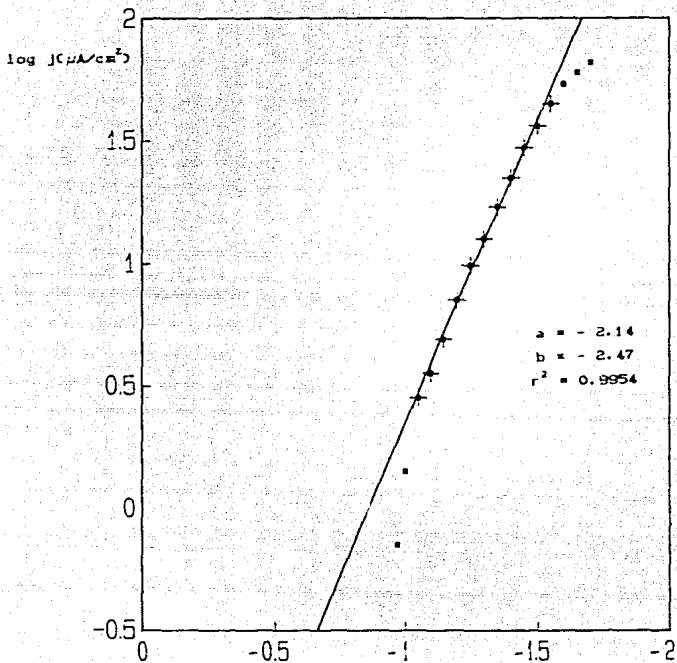
($h = 79$ cm; $t = 2$ s; $m = 2$ mg/s; diámetro del capilar = 80 μm).

ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$.

ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

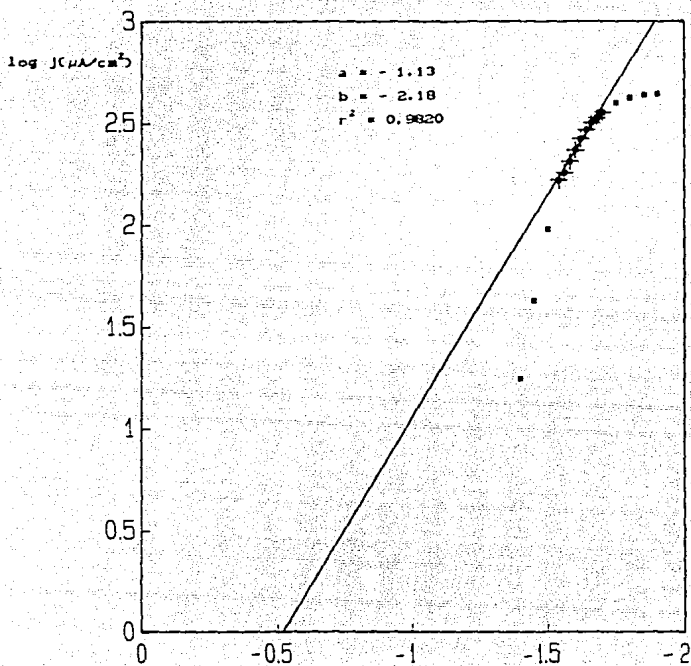
FIG. II.19b



E(V) vs $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$

GRAFICA DE TAFEL MODIFICADA PARA LA RAMA CATODICA
 (PRIMERA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION 2.0×10^{-4} M. DEL
 COMPLEJO $\text{VO}(\text{PMSO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$.
 ELECTRODO AUXILIARI: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 2 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 419.99 rad/s.

FIG. II.20



E(V) vs $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$

GRAFICA DE TAFEL MODIFICADA PARA LA RAMA CATODICA
 (SEGUNDA ONDA DE REDUCCION DE UNA DISOLUCION 3.6×10^{-4} M DEL
 COMPLEJO $\text{VO}(\text{PhSMO})_2$ EN DMF .
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: PL.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.21

Estudio en régimen de difusión pura.

En el estudio de voltamperometría cíclica se observan básicamente tres picos de reducción, para ambos complejos (figs. II.22 y II.23) cuyos potenciales de pico aparecen próximos a los siguientes valores de potencial: $E_{p1}^c \cong -1.5 \text{ V.}$; $E_{p2}^c \cong -1.65 \text{ V.}$ y $E_{p3}^c \cong -2.0 \text{ V.}$

De nueva cuenta, la proporción de alturas de corriente de pico, permiten sugerir que el complejo de vanadio(V) se reduce por etapas pasando sucesivamente a V(IV) y V(III). Por otro lado, el primer pico de reducción del complejo de vanadio(IV), presenta una intensidad de corriente proporcionalmente menor a la del segundo pico de reducción, lo que coincide con la observación mencionada en el estudio en régimen de difusión convectiva.

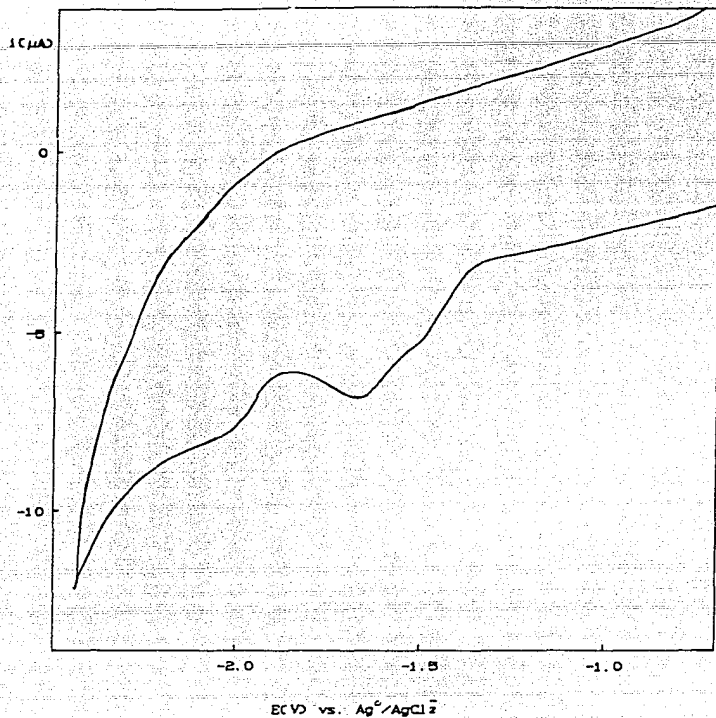
Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección IV.5 del anexo (tabla I) a los sistemas V(V) /V(IV) y V(IV) / V(III) (figs. IV.10a y IV.10b), se obtienen los siguientes resultados : a) Para los dos primeros picos de reducción: $ip^c = ip_1^c + ip_2^c$ y $E_p = E_{p1}$ ó E_{p2} .

b) Para el tercer pico de reducción : $ip^c = ip_3^c$ y $E_p = E_{p3}$.

VARIABLE	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
ip^a/ip^c	0	E_1, E_1C, CRE_1 E_1C_k
$ip^c/v^{1/2}$	Decreciente (> 1)	E_0, CRE_R, CRE_1, ER_C1 ER_Ck, E_1Ck, E_0C_1
$E_p/v^{1/2}$	Variable	$E_0, E_1, ER_Cr, E_1C, CRE_R$ $CRE_1, ER_C1, ER_Ck, E_1Ck$ E_0C_1

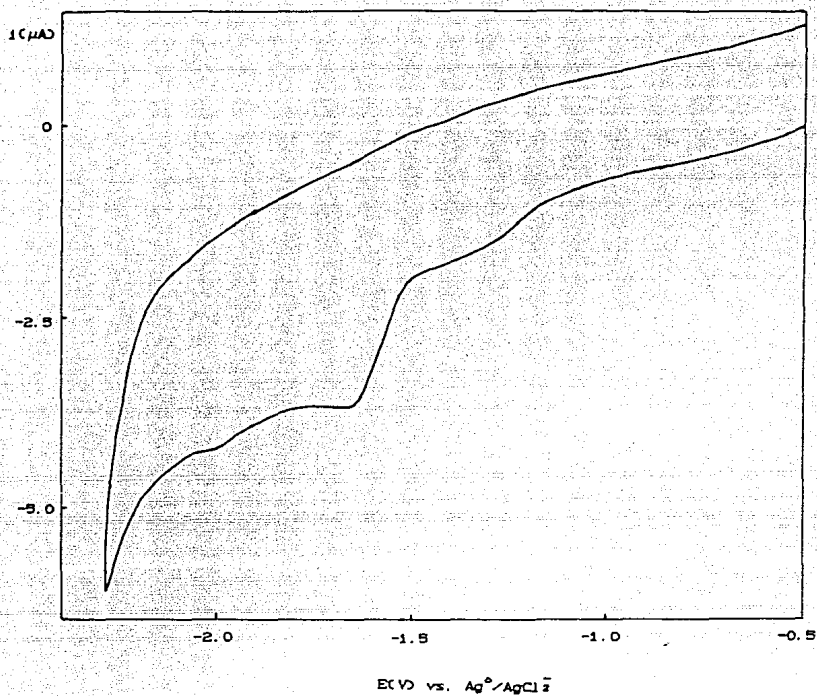
MECANISMO PROBABLE : CRE_1 .

De acuerdo a los resultados presentados se obtiene un mecanismo de reacción irreversible, posiblemente precedido de una reacción química reversible. Este mecanismo de reacción es similar al evaluar los dos primeros picos de reducción (asociados al vanadio complejado) y el tercer pico de reducción (asociado a la tiosemicarbazona complejada), por lo que se puede considerar un mecanismo de reacción para la reducción global del complejo.



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA PARA
 UNA DISOLUCION 1.05×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $VCl_2(PhSNO)_2 \cdot 3H_2O$ EN
 DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgCl_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 115 mV/s.

FIG. II.22



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA PARA
 UNA DISOLUCION 3.5×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $\text{VO}(\text{Ph}_3\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 108.2 mV/s.

FIG. 11.23

II.1.4.- PERCLORATO DE VANADILIO

El perclorato de vanadilo es una sal de color azul claro que se solubiliza rápidamente en el medio de trabajo (LiClO_4 0.1 M. en DMSO), formando una disolución de color verde olivo.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

Se observa una onda de reducción con el electrodo de gotas de mercurio, con un potencial de media onda próximo a -1.08 V. y con el electrodo de disco de carbono, cercano a -1.25 V. (figs. II.24 y II.25).

Se gastaron 9.5×10^4 culombios por cada mol de perclorato de vanadilo (fig. IV.20), lo que equivale a un electrón involucrado en la etapa de reducción de esta especie :



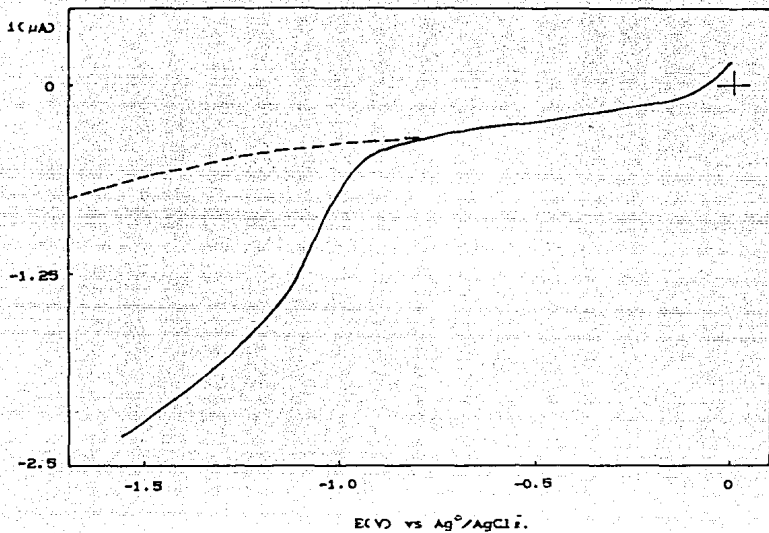
Se observa una relación lineal de la función $\text{lim} = f(c)$; sin embargo, el comportamiento obtenido con la variación de $\omega^{1/2}$, donde la ordenada al origen presenta un valor muy grande, hace suponer que la onda de reducción no está controlada por difusión y que se presentan fenómenos asociados al proceso electroquímico (figs. II.26 y II.27). Este comportamiento ha sido descrito con anterioridad en este trabajo (sección II.1.2), por lo que el tratamiento matemático efectuado sobre las curvas I/E es similar (figs. II.28 y II.29).

Los valores obtenidos para los parámetros cinéticos son los siguientes :

$$k^0 \cong 4.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (E^0 \cong -1.0 \text{ V.} \pm 20 \text{ mV.})$$

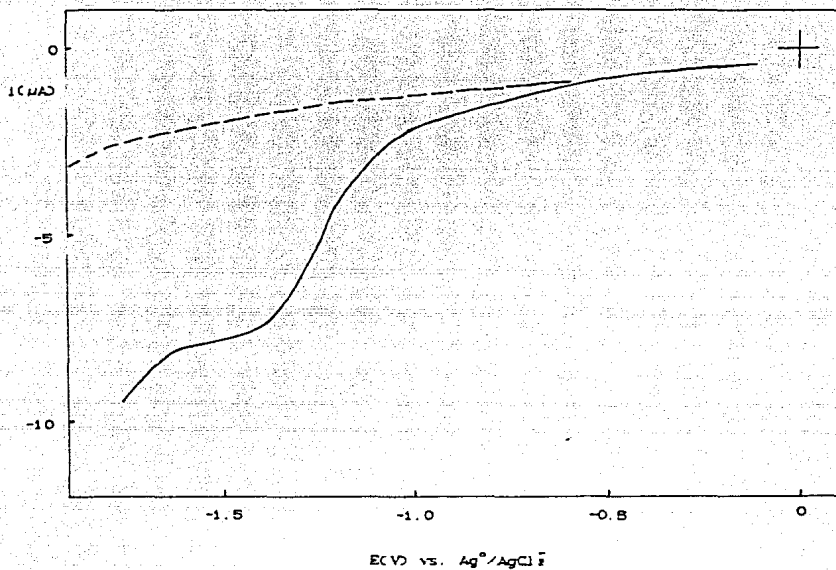
$$\alpha n \cong 0.17.$$

$$D \cong 3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$



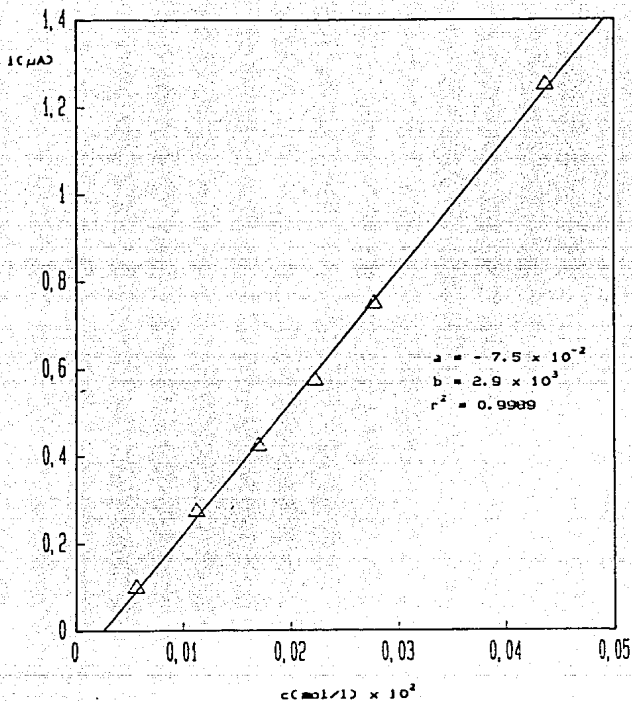
POLAROGRAMA PARA UNA DISOLUCION 5.4×10^{-4} M. DE
 PERCLORATO DE VANADILIO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO.
 C = $h = 79$ cm; $t = 2$ s; $m = 2$ mg/s; diámetro del capilar = $80 \mu m$.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgCl_2$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.24



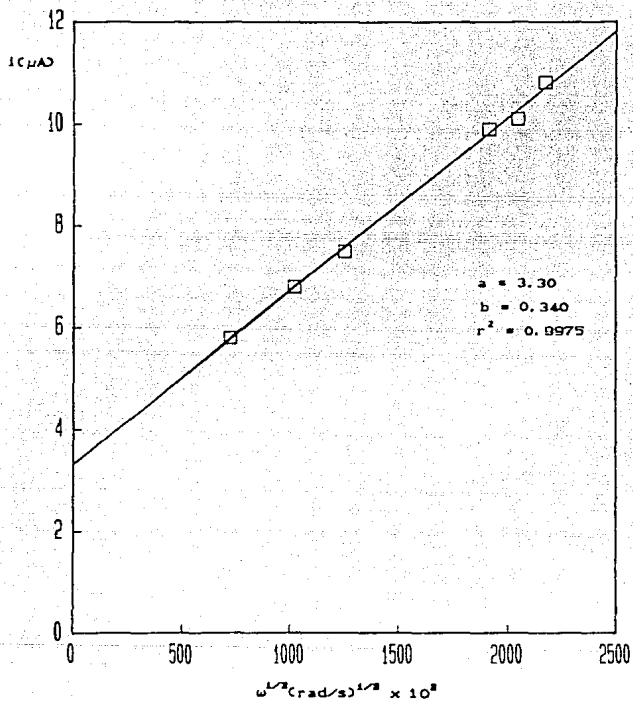
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 4.37×10^{-4} M. DE PERCLOATO DE VANADIO EN
 DMSO
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgCl .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 104.72 rad/s.

FIG. II.25



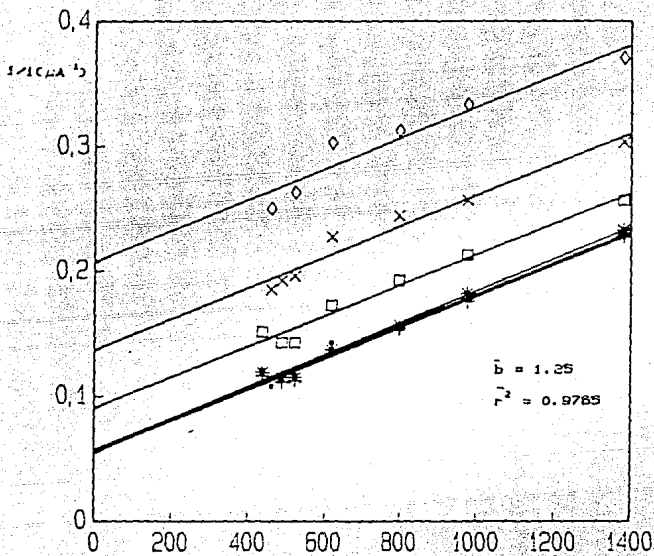
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CONCENTRACION, PARA LA REDUCCION DE UNA DISOLUCION DEL PERCLORATO DE VANADILIO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO.
 $h = 79 \text{ cm}$; $t = 2 \text{ s}$; $\mu = 2 \text{ mg/s.}$; DIAMETRO DEL CAPILAR = $80 \mu\text{m}$.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.26



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA LA REDUCCION DE UNA DISOLUCION 4.37×10^{-4} M. DEL PERCLORATO DE VANADIO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.27

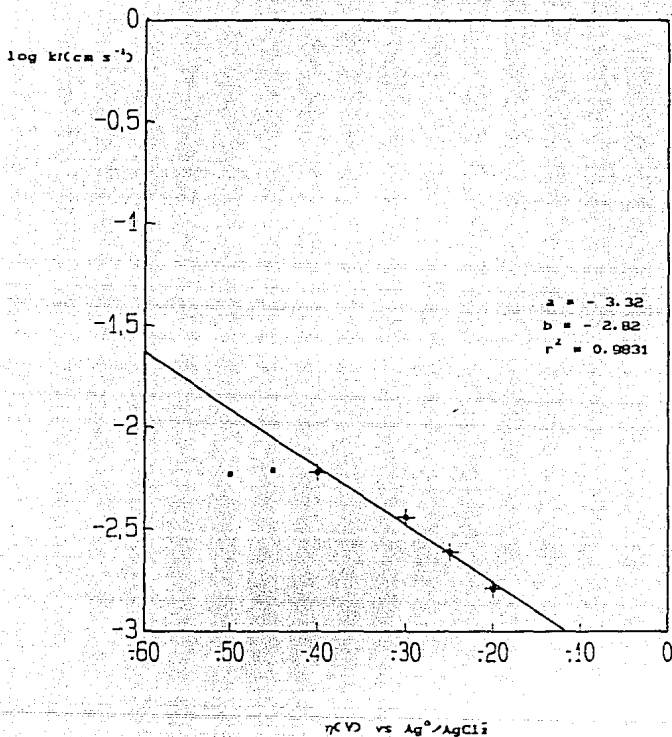


—○— E = -1.50 V + E = -1.45 V * E = -1.40 V
 —□— E = -1.30 V × E = -1.25 V ◊ E = -1.20 V

$\omega^{-1/2} (\text{rad/s})^{-1/2} \times 10^4$

VARIACION DE i/i CON $\omega^{-1/2}$ A DIFERENTES VALORES DE POTENCIAL, PARA LA REDUCCION DE UNA DISOLUCION 4.37×10^{-4} M. DE PERCLORATO DE VANADILO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.28



VARIACION DE $\log k_i$ CON η ($E-E^0$), PARA LA REDUCCION
 DE UNA DISOLUCION 4.37×10^{-4} M. DE PERCLORATO DE VANADILIO EN
 DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.29

Estudio en régimen de difusión pura.

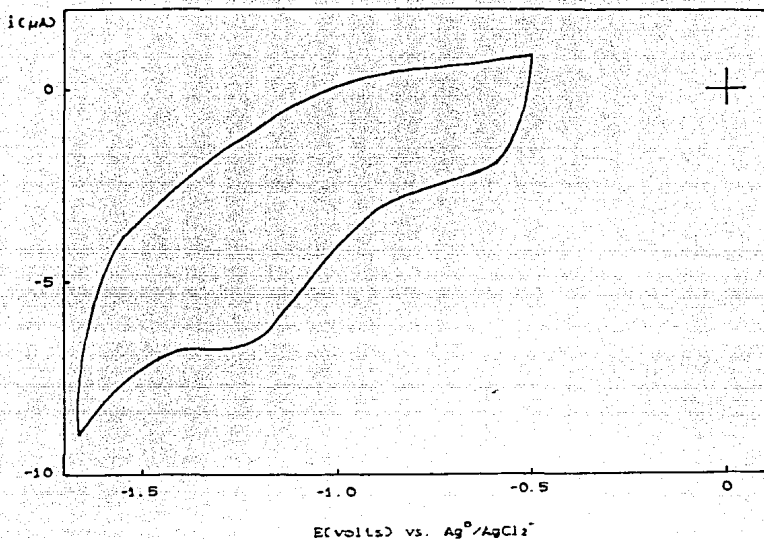
Al utilizar el electrodo de disco de carbono vítreo, se observa un pico de reducción con $E_p^c \cong -1.30$ V. (fig. II.30), correspondiente a un sistema irreversible en el intervalo de velocidades de barrido estudiado (< 700 mV/s).

Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección IV.5 (tabla I) al sistema V(IV)/V(III) (fig. IV.11) se obtienen los siguientes resultados :

VARIABLE	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^a / i_p^c	cero	E1, E1C, CrE1 E1Ck
$i_p^c / v^{1/2}$	constante	ER, E1, E1C
E_p^c	variable	E0, E1, ERcr, E1C CRER, CrE1, ERc1 ERck, E1Ck, E0c1

MECANISMO PROBABLE: E1, E1C

De acuerdo a los resultados obtenidos, existe la posibilidad de que se presente un proceso químico posterior al proceso electroquímico irreversible.



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION: 1.25×10^{-3} M. DE PERCLORATO DE VANADILIO EN DMSO
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag⁰/AgCl₂⁻
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 27.5 mV/s.

FIG. II.30

II.1.5.- TIOSEMICARBAZONA PhSNO

La tiosemicarbazona PhSNO es un sólido cristalino blanco, muy soluble en DMSO, que forma una disolución de color amarillo tenue que se intensifica con el transcurso del tiempo.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

La tiosemicarbazona PhSNO produce una señal de reducción con potencial de media onda próximo a -1.42 V. (fig. II.31); se observa un comportamiento lineal al estudiar la variación de la corriente límite en función de la concentración y de la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo (figs. II.32 y II.33).

El número de electrones involucrados en el proceso de reducción de la tiosemicarbazona y su coeficiente de difusión, fueron deducidos a partir de un procedimiento matemático en el cual se relacionan dos expresiones que contienen el producto nD , pero elevado a diferentes potencias; en este caso específico, se emplearon las ecuaciones de Levich ($nD^{2/3}$) y de Randles - Sevcik ($nD^{1/2}$) (ver sección IV.6). Los valores estimados fueron los siguientes : $n = 1$ y $D = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Como compuesto de referencia para los cálculos se utilizó el ferroceno.

A partir de la ecuación de Tafel modificada (fig. II.34) se calcularon los parámetros cinéticos αn y k^0 :

$$\alpha n \cong 0.21$$

$$k^0 \cong 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}. (E^0 \cong -1.10 \text{ V.})$$

Estudio en régimen de difusión pura.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos presentan dos picos de reducción de forma e intensidad muy similares (fig. II.35) cuyos potenciales se aproximan a los siguientes valores : $E_p^{c1} \cong -1.45$ V; $E_p^{c2} \cong -1.65$ V.

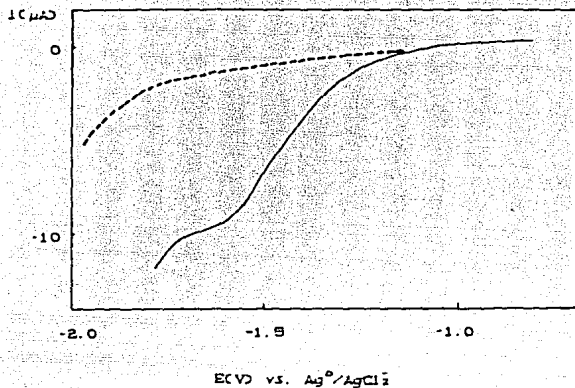
Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección IV.5 (tabla I) al sistema PhSNO / PhSNO_{red.} (fig. IV.12), se obtienen los siguientes resultados :

VARIABLE	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^a/i_p^c	0	E ₁ , E ₁ C, CrE ₁ E ₁ Ck
$i_p^c/v^{1/2}$	constante	E _R , E ₁ , E ₁ C
E_p^c	creciente	E _Q , E ₁ , E _R Cr, E ₁ C CrE _R , CrE ₁ , E _R C ₁ E _R Ck, E ₁ Ck, E _Q C ₁

MECANISMO PROBABLE: E₁, E₁C.

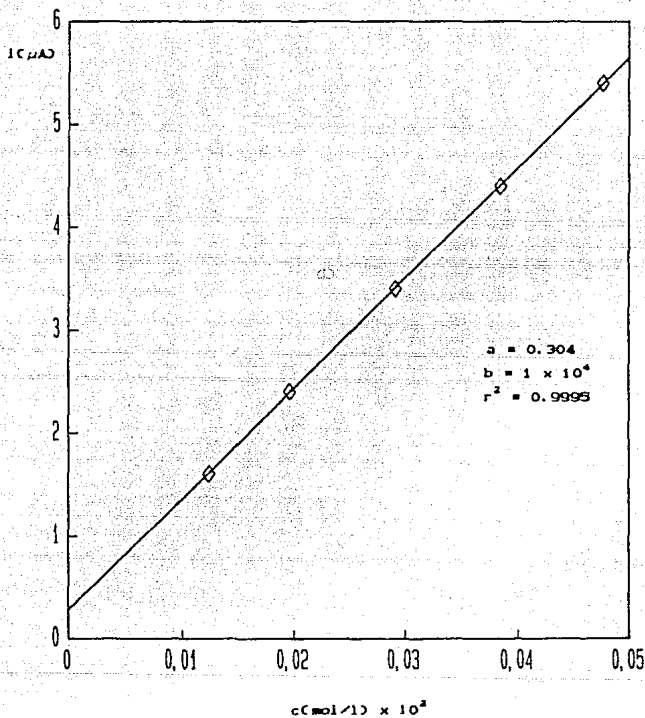
El mecanismo probable de reacción para la reducción de la tiosemicarbazona en este medio de estudio es una reacción electroquímica irreversible, posiblemente seguida de un proceso químico.

El mecanismo de reacción que se sugiere para la reducción de la tiosemicarbazona no se modifica si se utilizan las corrientes de pico parciales o la corriente de pico global de reducción. Lamentablemente, limitaciones de tipo técnico no permiten obtener velocidades de barrido superiores a 700 mV/s, lo que impide obtener mayor información en este caso particular. Sin embargo, este mecanismo propuesto coincide con el sugerido recientemente por Purohit et al¹⁵⁴ para complejos de esta misma tiosemicarbazona con molibdeno en DMSO y DMF.



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 4.78×10^{-4} M. DE LA 4-FENILTIOSENI CARBAZONA
 DEL SALICILALDEHIDO EN DMCO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 (A = 0.0707 cm²).
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁰/AgCl₂.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 471.2 rad/s.

FIG. II.31



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CONCENTRACION, PARA LA REDUCCION DE LA TIOSEMICARBAZONA PhSMO EN DMSO.

ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.1 M.

ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE DISCO DE CARBONO VITREO.

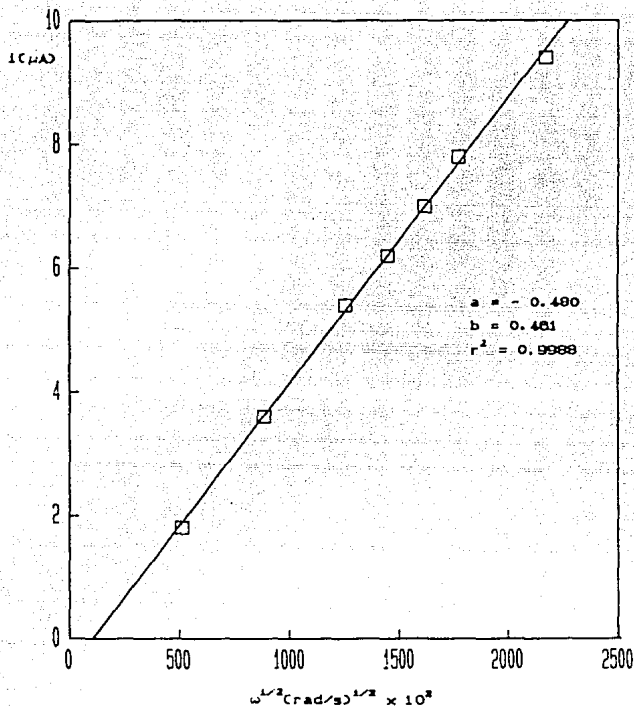
ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁺/AgCl₂.

ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

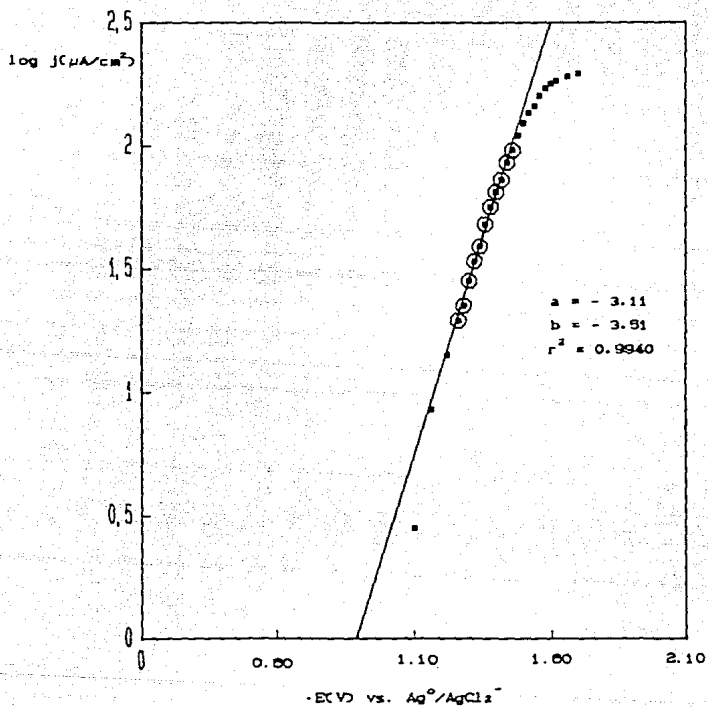
VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.32



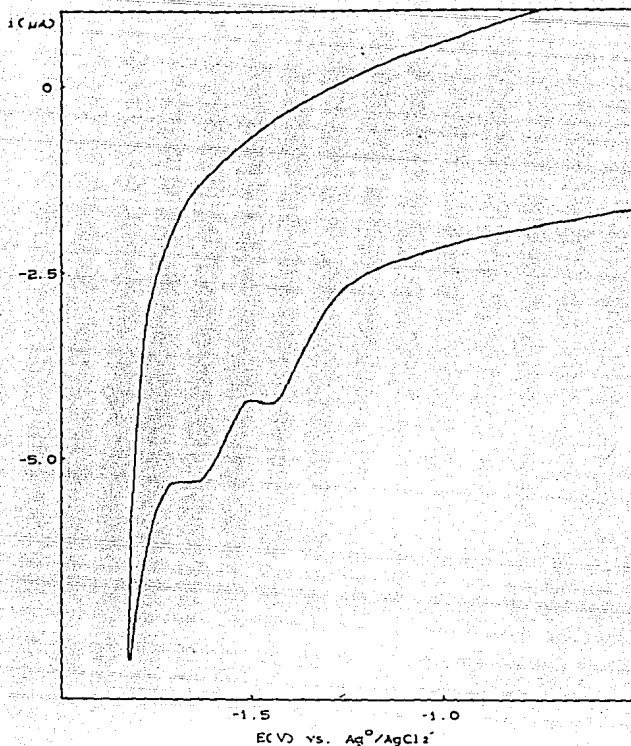
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO PARA LA
 REDUCCION DE LA TIOSMICARBAZONA PhSMO EN DMSO.
 CONCENTRACION: 4.78×10^{-4} M.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.33



GRAFICA DE TAFEL MODIFICADA PARA LA RAMA CATODICA DE UNA
 DISOLUCION 4.78×10^{-4} M. DE LA TIOSEMICARBAZONA PhSMO EN DMF.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁰/AgCl₂⁻.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.34



VOLTAHEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION 4.76×10^{-4} M. DE LA 4-FENILTIOSEMI CARBAZONA DEL
 SALICILALDEHIDO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.1 M
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag⁰/AgCl₂⁻
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 23.2 mV/s.

FIG. 11.35

II.2.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO EN LA MEZCLA ACIDO ACETICO/ANHIDRIDO ACETICO (3:4)

La obtención y conservación del DMSO anhidro presenta diversas dificultades; por esta razón se decidió utilizar un disolvente (o mezcla de disolventes) que evitara o atenuara la presencia del agua en el medio de reacción estudiado, y que además permitiera el estudio electroquímico de las sustancias de interés.

Por otro lado, el DMSO es un disolvente aprótico y disociante, por lo que para efectuar un estudio más completo de los compuestos elegidos, un disolvente prótico no disociante presenta gran interés.

Existe información en la literatura de que tanto el ácido acético (disolvente prótico no disociante) como el anhídrido acético y sus mezclas, han sido utilizados en diversos estudios analíticos; esta información es escasa respecto al empleo de éstas mezclas en estudios electroquímicos¹³⁶.

Se efectuó un estudio preliminar con cada disolvente puro y posteriormente con mezclas de ambos en diferentes proporciones, y se llegó a la conclusión de que la proporción más adecuada para fines del estudio electroquímico (dominio de electroactividad más amplio), es el de ácido acético/anhídrido acético (3:4).

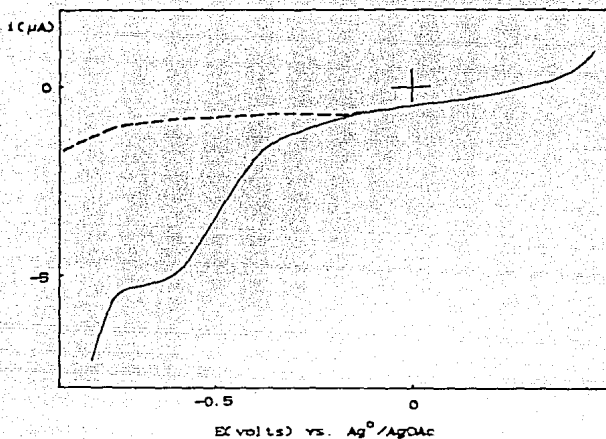
II.2.1.- COMPLEJO Cu(PhSNO)

Una disolución del complejo de cobre (II) con la mezcla ácido acético/anhídrido acético (3:4) presenta un color verde azulado.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

Con el electrodo giratorio de disco de carbono vítreo utilizado como electrodo de trabajo, se observa una onda de reducción (fig. II.36) cercana a la barrera, con potencial de media onda próximo a -0.49 V. La pendiente de la curva I/E es mayor de 60mV/n , por lo que se descarta la posibilidad de que el complejo CuPhSNO presente un comportamiento reversible simple.

Es interesante señalar que después de la adición del complejo Cu(PhSNO) a la disolución del electrolito soporte, ocurre un desplazamiento de la barrera catódica hacia valores de potencial mayores; al aumentar la concentración del complejo de 10^{-4} M. a 10^{-3} M. se observa un pico de adsorción que deforma la señal de reducción (ambos fenómenos se observan también con el acetato de cobre). El fenómeno de adsorción se corrobora por



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION LINEAL
 DE UNA DISOLUCION DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PhSNO})$ 1.82×10^{-3} M. EN LA
 MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO_4 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO
 ($S = 0.07068 \text{ cm}^2$).
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag^0/AgOAc
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR : 209.44 rad/s.

FIG. 11.36

la presencia de impurezas detectadas en la superficie del electrodo. Después de someter a limpieza el electrodo, se define mejor la señal; tales adsorciones no se observan con disoluciones diluidas.

Al hacer variar la velocidad de giro del electrodo, en forma creciente, se observa en principio un incremento de la corriente límite, la cual permanece constante a velocidades de giro mayores ($\omega^{1/2} > 21.7 \text{ (rad/s)}^{1/2}$); esto implica que el proceso electroquímico no está controlado solamente por la difusión, sino también por otros fenómenos (fig. II.37).

Al efectuar un análisis matemático similar al descrito en la sección II.1.2 (acetato de cobre en DMSO) se determinaron los valores de D, k^0 y αn para el complejo Cu(PhSNO) (figs. II.38 y II.39) en esta mezcla :

$$D \cong 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$k^0 \cong 7.9 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}. \quad (E^0 \cong -0.30 \text{ V} \pm 20 \text{ mV.})$$

$$\alpha n \cong 0.10.$$

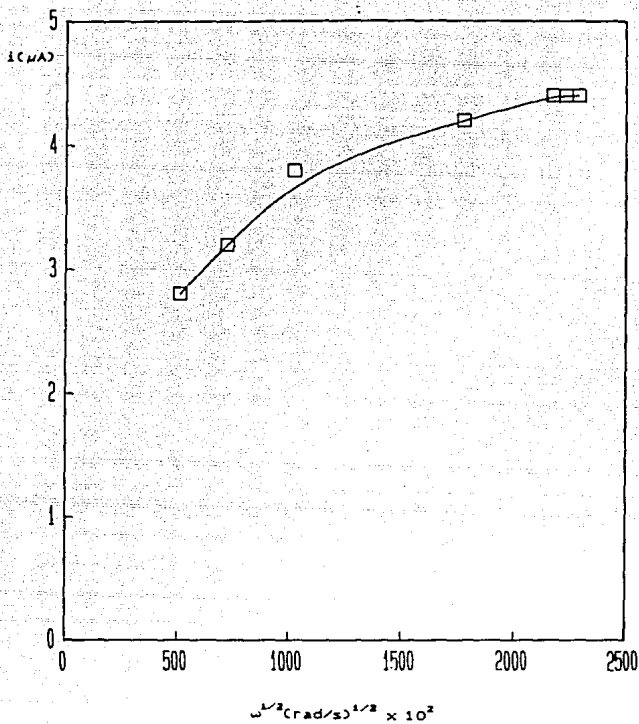
Al relacionar las alturas de las curvas I/E del complejo Cu(PhSNO) y del acetato de cobre (para el cual se efectuó el estudio coulombimétrico) y considerar que no hay diferencias notables en los valores de los coeficientes de difusión, se deduce que en el proceso de reducción se intercambian dos electrones, lo que indica que el complejo $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhSNO})$ no es estable en esta mezcla, y que la reducción del complejo se efectúa pasando directamente a Cu^0 :



Este planteamiento se confirma con la observación física del depósito de cobre metálico sobre la superficie del electrodo de trabajo y explica el comportamiento anteriormente mencionado, en el estudio de la ecuación de Levich.

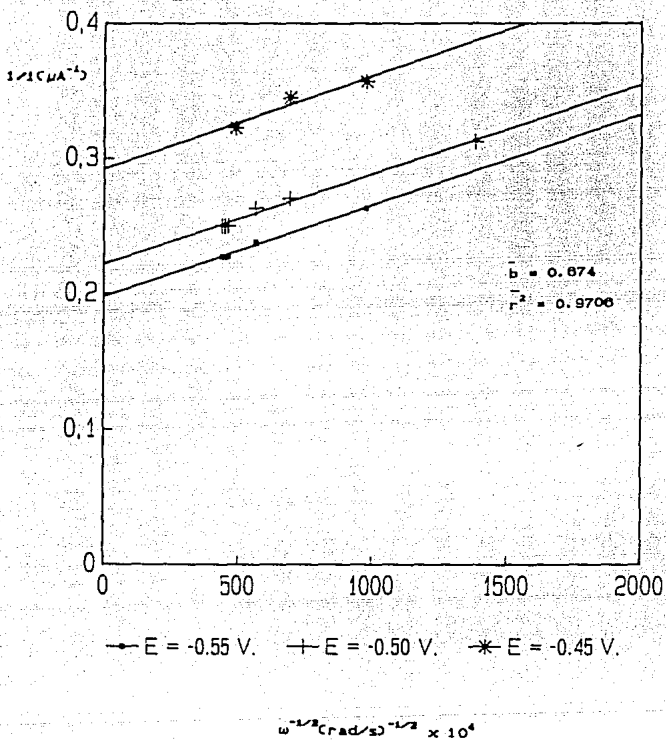
Estudio en régimen de difusión pura.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos al utilizar el electrodo de disco de carbono vítreo, presentan las siguientes señales: un pico de reducción cercano a -0.60 V . y tres picos de oxidación aproximadamente a -0.25 , 0.16 y 0.65 V . (fig. II.40). Los voltamperogramas cíclicos presentados en las figuras II.41a y II.41b corresponden a barridos parciales del potencial, que



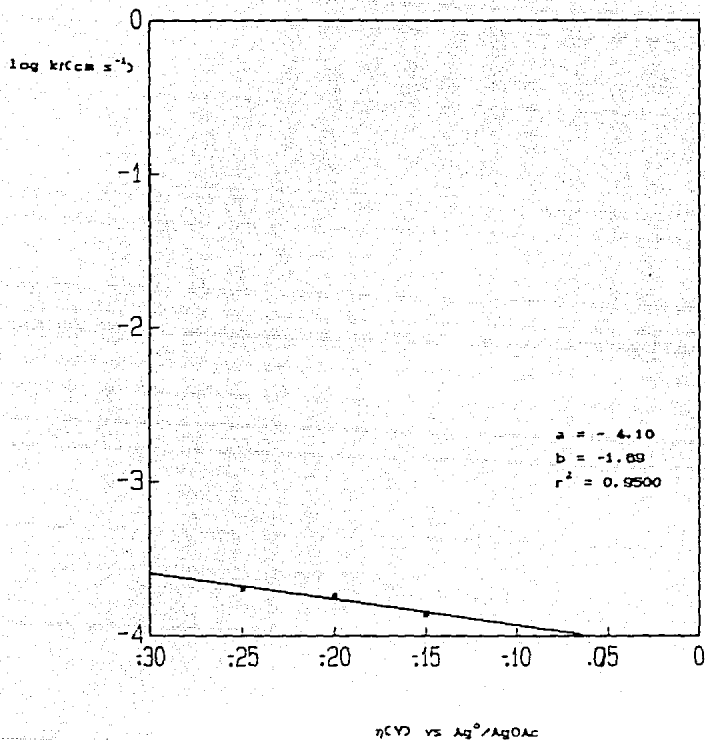
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA UNA DISOLUCION 1.82×10^{-3} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{SNO})$ EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.37



VARIACION DE i/i CON $\omega^{1/2}$ A DIFERENTES VALORES DE POTENCIAL, PARA LA REDUCCION DE UNA DISOLUCION 1.82×10^{-3} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PhSMO})$ EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4). ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.066 M. ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO. ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgOAc . ELECTRODO AUXILIAR: Pt. VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.38



VARIACION DE $\log k$ CON $\eta (E-E^0)$, PARA LA REDUCCION
 DE UNA DISOLUCION 1.82×10^{-3} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PhSMO})$ EN LA
 MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.098 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.39

muestran que hay dependencia de los dos primeros picos de oxidación ($E_p^{a1} \approx -0.25$ V.; $E_p^{a2} \approx 0.16$ V.) con el pico de reducción (fig. II.41a), ya que al desplazar el potencial de inversión a valores mayores que el potencial de pico de la señal de reducción (potenciales mayores de -0.60 V), ambas señales disminuyen en intensidad, hasta desaparecer; el tercer pico de oxidación ($E_p^{a3} \approx 0.65$ V.) no presenta modificación al efectuar tal desplazamiento (fig. II.41b), lo que indica que no depende de los productos de la reducción, sino que corresponde a la especie en disolución.

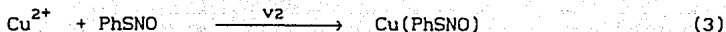
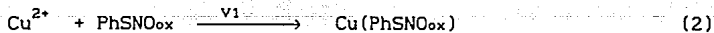
De acuerdo a los voltamperogramas obtenidos , tanto en régimen de difusión convectiva como en régimen de difusión pura, es posible plantear la siguiente serie de reacciones :

El pico de reducción es debido a la reducción del cobre complejado a Cu^0 , lo que produce la liberación simultánea del ligante PhSNO.

El primer pico de oxidación puede atribuirse al proceso inverso, a la reoxidación del cobre metálico depositado en la superficie del electrodo hasta Cu^{II} .

Se descarta que el segundo pico de oxidación corresponda a alguna especie de cobre, ya que en los voltamperogramas cíclicos de las sales de cobre, dicho pico no se presenta.

Por tanto, es factible que tal señal sea atribuida a la oxidación del ligante PhSNO liberado en el proceso de reducción. Una posibilidad es la oxidación del ligante en presencia del Cu^{II} (producto de la reoxidación del Cu^0), que produciría el complejo $Cu^{II}(PhSNO_{ox})$; esta posibilidad se cumpliría siempre y cuando el pKc y la velocidad de complejación de $Cu^{II}(PhSNO)$ sean menores a las de $Cu^{II}(PhSNO_{ox})$, de acuerdo a las siguientes reacciones :



donde $v_2 \ll v_1$.

Lo que daría por resultado :



Otra posibilidad es que el ligante PhSNO se oxide en otra especie, en cuya reacción no participe el Cu^{II} . Se requeriría de un estudio más profundo para establecer las especies involucradas en ese proceso de oxidación.

El último pico de oxidación, a potencial más positivo, es debido a la oxidación del ligante en el complejo CuPhSNO presente en disolución, ya que, como se mencionó con anterioridad, dicha señal no se modifica con las variaciones del potencial de inversión en la zona donde aparecen las otras señales. En régimen de difusión convectiva no se observa señal de oxidación, pero sí un desplazamiento de la barrera anódica hacia valores menores, que permite presuponer su presencia confundida con la barrera .

Al aplicar los criterios de Nicholson - Shain, descritos en la sección IV.5 (tabla I) al sistema $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})/\text{Cu}^{\text{0}}$ (fig. IV.13), se obtienen los siguientes resultados :

PARAMETRO	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^a/i_p^c	Crecente (> 1)	CrEr
$i_p^c/v^{1/2}$	Decrecente	$E_0, \text{CrEr}, \text{CrEi}, \text{ERCI}$ $\text{ERcK}, \text{EiCk}, \text{EoCi}$
E_p^c	Crecente	$E_0, E_i, \text{ERCr}, \text{EiC}, \text{CrEr}$ $\text{CrEi}, \text{ERCI}, \text{ERcK}, \text{EiCk}$ EoCi
ΔE_p	Crecente	CrEr

MECANISMO PROBABLE: CrEr

Por tanto, el mecanismo más probable para la reducción de este sistema es un proceso electroquímico reversible, precedido por un proceso químico reversible.

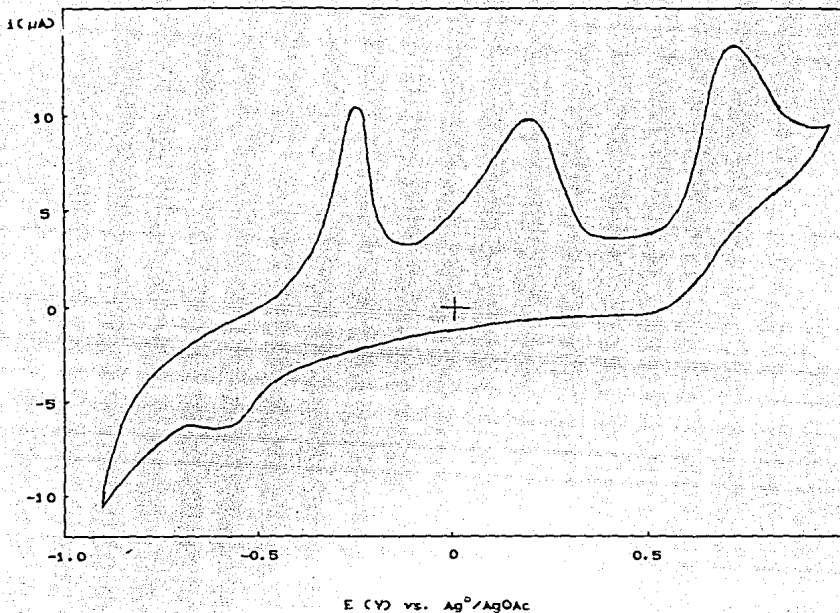
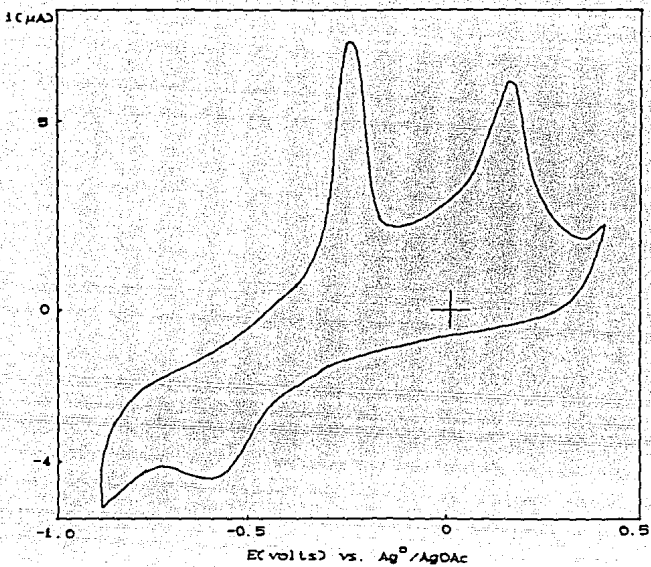


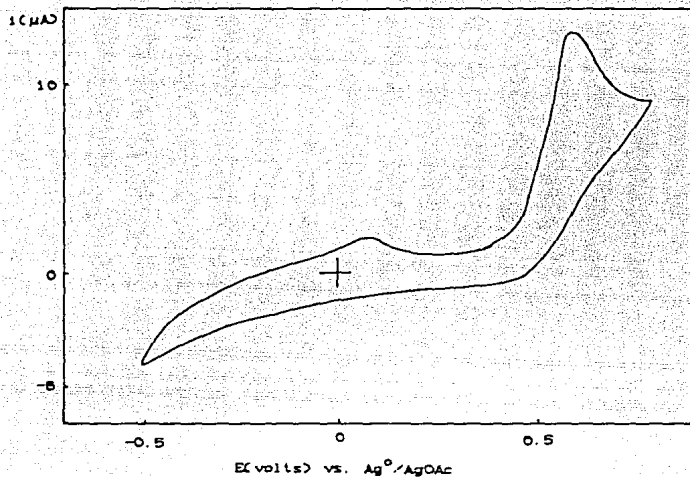
FIG. II. 40

VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE UNA DISOLUCION 1.82×10^{-3} M. DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PhSMO})$ EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO_4 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag^+/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR : PL.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 40 mV/s.



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{P}h\text{SNO})_2$ 8.45×10^{-4} M. EN LA MEZCLA
 $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO_4 0.060 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO ($S = 0.07088 \text{ cm}^2$)
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag^0/AgOAc
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 13 mV/s.

FIG. II.41a



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE UNA
 DISOLUCION DEL COMPLEJO $\text{Cu}(\text{PhSNO})$ 1.82×10^{-3} M. EN LA MEZCLA
 $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO_4 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO ($S = 0.07068 \text{ cm}^2$)
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 21.54 mV/s

FIG. II.41b

II.2.2.- ACETATO DE COBRE(II)

El acetato de cobre(II) forma disoluciones de color azul intenso con la mezcla ácido acético/anhidrido acético (3:4), solubilizándose muy fácilmente a concentraciones menores de 2×10^{-2} M.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

En el estudio efectuado con el EGDC, se observa una onda de reducción, con potencial de media onda de -0.36 V. (fig. II.42). Según el estado de la superficie del electrodo y de la concentración de la sal, puede presentar, a potencial más negativo, un pico de adsorción.

Esta señal de reducción presenta características similares a las presentadas por el complejo $\text{Cu}(\text{PhSNO})$.

Al variar la velocidad de giro del electrodo se observa una disminución de la intensidad de corriente límite a valores de $\omega^{1/2}$ mayores, comportamiento contrario al observado comúnmente para sistemas controlados por difusión convectiva (fig. II.43). Al efectuar el estudio coulombimétrico (fig. IV.21) se establece que el acetato de cobre (II) se reduce en una sola etapa a cobre metálico, hecho que se apoya por el depósito metálico observado sobre el electrodo de trabajo.

Se decidió utilizar otra sal de cobre, para descartar la posible influencia de los iones acetato en el comportamiento anormal, anteriormente mencionado para el acetato de cobre.

El comportamiento electroquímico del sulfato de cobre es muy similar al presentado por el acetato de cobre en DMSO (sección II.1.2); se observan dos ondas de reducción con potenciales de media onda cercanos a -0.05 V. y -0.43 V., respectivamente (fig. II.44).

En ocasiones, se presentaban ondas de adsorción que deformaban el voltamperograma y dificultaban las mediciones de intensidades de corriente límite.

Estudio en régimen de difusión pura.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para una disolución de acetato de cobre, con el electrodo de disco de carbono (fig. II.45), presentan dos picos de reducción ($E_{p1}^C \cong -0.40$ V.; $E_{p2}^C \cong -0.60$ V.) y un pico de oxidación ($E_p^A \cong -0.28$ V.).

Los voltamperogramas cíclicos del sulfato de cobre (fig. II.46) presentan tres picos de reducción ($E_{p1}^C \cong -0.05$ V.; $E_{p2}^C \cong -0.36$ V. y $E_{p3}^C \cong -0.65$

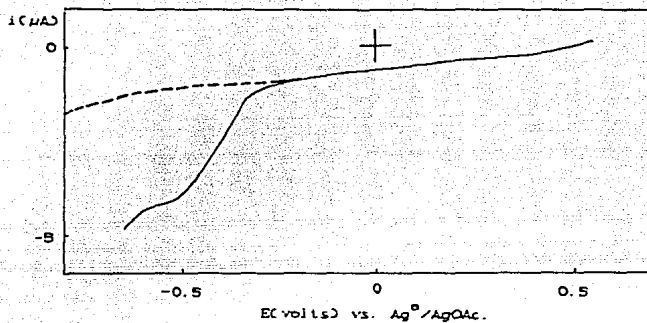
V.), y un pico de oxidación ($E_p^a \approx -0.18$ V.). Es factible que el segundo pico de reducción sea debido a fenómenos de adsorción.

Al aplicar los criterios de Nicholson - Shain, descritos en la sección IV.5 (Tabla I), al sistema Cu^{II} / Cu^0 (fig. IV.14), se obtienen los siguientes resultados :

VARIABLE	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^a / i_{pg}^c	Crecente (> 1)	CrEr
$i_{pg}^c / \nu^{1/2}$	Decreciente (> 1)	$E_0, CrEr, CrEi, ErCi$ $ErCk, EiCk, E_0Ci$
VARIABLE	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
E_p	Variable	$E_0, Ei, ErCr, EiC, CrEr$ $CrEi, ErCi, ErCk, EiCk$ $E_0Ci.$

MECANISMO PROBABLE : CrEr.

La reducción del cobre presenta un mecanismo similar al del complejo $Cu^{II}(PhSND)$, un proceso electroquímico reversible, antecedido por un proceso químico reversible.



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA DE UNA DISOLUCION DE ACETATO DE COBRE 2×10^{-3} M. EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).

ELECTROLITO SOPORTE : LiClO_4 0.086 M.

ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
($S = 0.07008 \text{ cm}^2$).

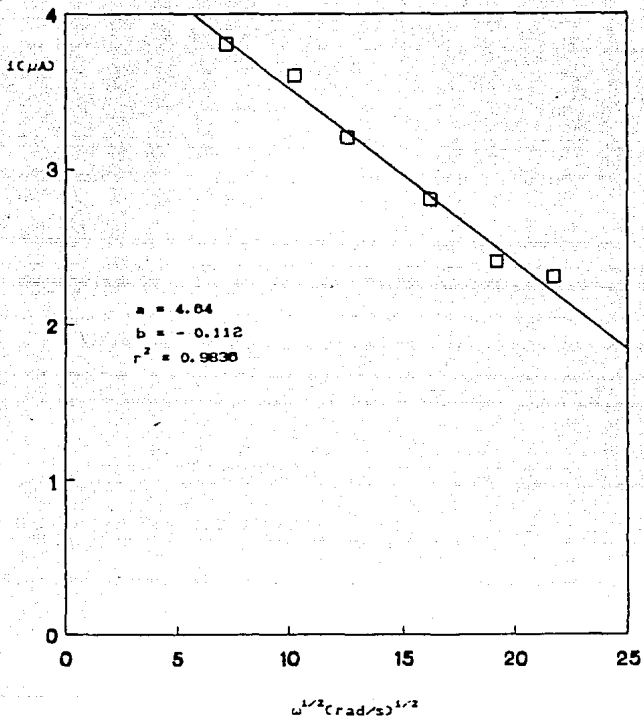
ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag^0/AgOAc .

ELECTRODO AUXILIAR : Pt.

VELOCIDAD DE BARRIDO : 4 mV/s.

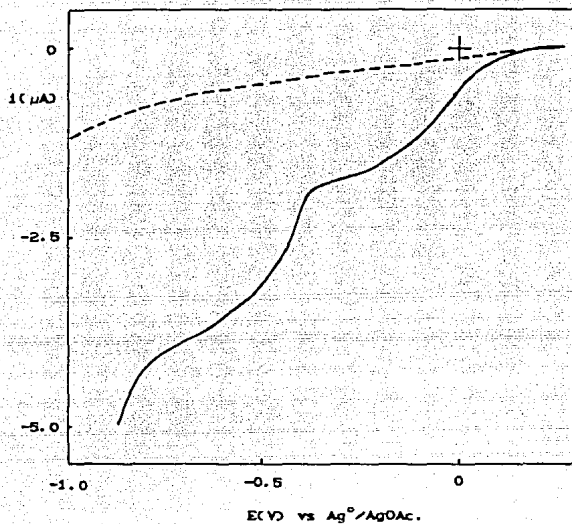
VELOCIDAD ANGULAR : 209.44 rad/s.

FIG. II.42



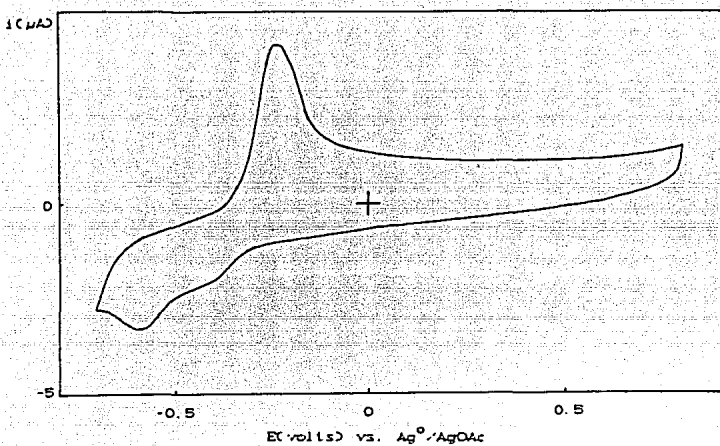
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO PARA LA REDUCCION DEL ACETATO DE COBRE EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 $C = 1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.096 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.43



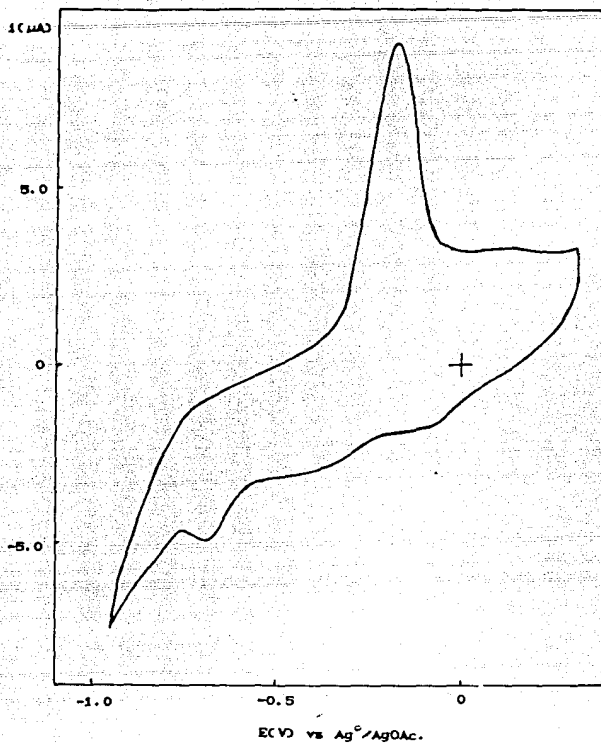
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 1.8×10^{-3} M. DE SULFATO DE COBRE EN LA MEZCLA
 AcOH/Ac₂O (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.098 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁰/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 200.44 rad/s.

FIG. II.44



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE
 UNA DISOLUCION DE ACETATO DE COBRE 1×10^{-3} M. EN LA MEZCLA
 AcOH/Ac2O (3.4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag⁰/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 37.5 mV/s.

FIG. II.45



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA PARA
 UNA DISOLUCION 1.8×10^{-2} M. DE SULFATO DE COBRE EN LA MEZCLA
 $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.066 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 43.23 mV/s.

FIG. II. 45

II.2.3.- COMPLEJOS DE VANADIO (V Y IV)

Las disoluciones de los complejos de V(V) y V(IV) en la mezcla ácido acético/anhidrido acético (3:4) presentan un color café oscuro. Se observa la aparición de un precipitado de color gris verdoso, después de cierto tiempo de preparadas las disoluciones.

Al efectuar adiciones de cualquiera de los dos complejos de vanadio se observa un desplazamiento de la barrera anódica hacia valores menores (mismo desplazamiento que es observado cuando se adicionan el ligante libre y los otros complejos estudiados, pero no cuando se adicionan las sales de los cationes sin complejar, por lo que pudiera asociarse a la presencia del ligante). Desafortunadamente, al efectuar el estudio con el electrodo de disco de carbono, no se obtuvieron voltamperogramas reproducibles, por lo que no se presentan curvas de estos compuestos.

Al utilizar el electrodo de gotas de mercurio se observa un comportamiento electroquímico similar de estos compuestos al observado en dimetilsulfóxido.

Ambos compuestos presentan dos señales de reducción ($E_{1/2}^1 \approx -0.62$ V.; $E_{1/2}^2 \approx -1.15$ V.); las alturas de las corrientes límites para las ondas de reducción del complejo de V(V) son similares (fig. II.47), lo que permite sugerir que se intercambia el mismo número de electrones en cada etapa.

Al comparar las alturas de dichas ondas de reducción con la presentada por la onda de reducción del perclorato de vanadilo [cuyo estudio coulombimétrico había permitido determinar el número de electrones que participan en el proceso de reducción (sección II.2.4)] se infiere que es un electrón el involucrado en cada etapa de reducción para este complejo. Se consideró que no existen diferencias notables en los valores de los coeficientes de difusión de los compuestos comparados.

El complejo de vanadio (IV) presenta dos señales de reducción de diferente altura (fig. II.48), lo que implica las mismas posibilidades mencionadas con anterioridad en el estudio efectuado en DMSO, es decir, la presencia de una mezcla de grados de oxidación. Un análisis de las intensidades de corriente límite de las curvas presentadas en la figura II.48, para el complejo de V(IV), permite estimar la proporción de ambas especies. La primera onda de reducción es asociada a la reducción de V(V) (en disolución) a V(IV) y la segunda es debida a la reducción del V(IV) en disolución y al V(IV) generado al electrodo. Un sistema de ecuaciones que involucre las intensidades de corriente límite, para ambas ondas, permite estimar el porcentaje de cada complejo en la mezcla : % V(IV) \approx 60 % ; % V(V) \approx 40 %

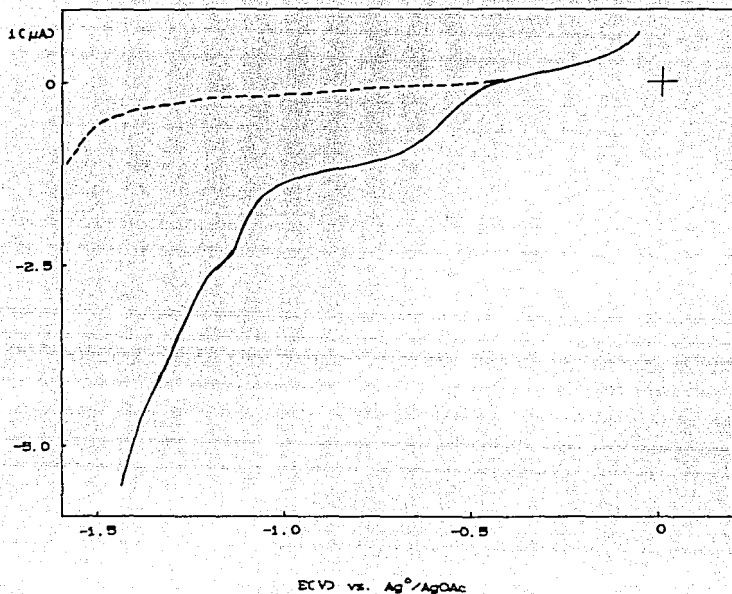


FIG. II.47

POLAROGRAMA PARA UNA DISOLUCION 2.78×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $VO_2(PhSMO)_2 \cdot 3H_2O$ EN LA MEZCLA $AcOH/Ac_2O$ (3:4). ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.086 M. ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO. $C_h = 79 \text{ cm.}$; $t = 2 \text{ s.}$; $m = 2 \text{ mg/s.}$; diámetro del capilar = $50 \mu m$. ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgOAc$. ELECTRODO AUXILIAR: Pt. VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

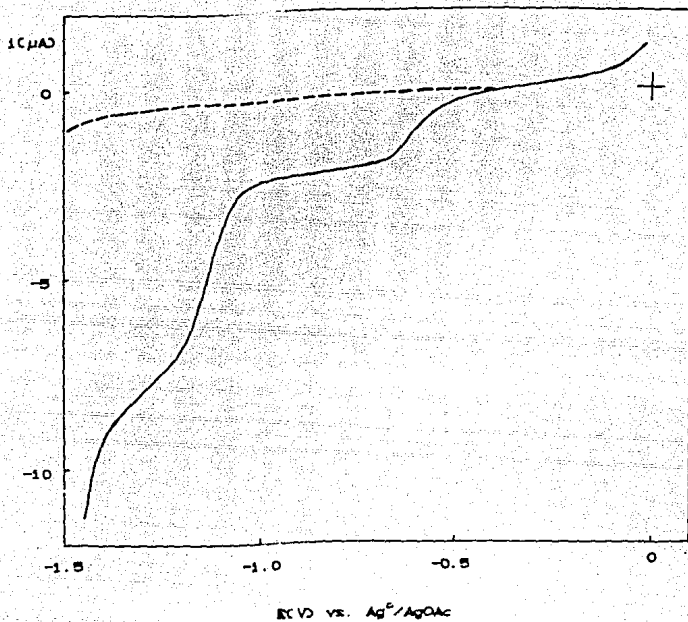


FIG. II.48

POLAROGRAMA PARA UNA DISOLUCION 4.1×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $VOCPHSNO$, H_2O EN LA MEZCLA $AcOH/Ac_2O$ (3:4). ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.066 M. ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO. $C_h = 79 \text{ cm}$; $t = 2 \text{ s}$; $Q = 2 \text{ mg/s}$; diámetro del capilar = 60 μm . ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^+/AgOAc$. ELECTRODO AUXILIAR: Pt . VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s .

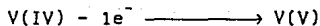
II.2.4. - PERCLORATO DE VANADILIO

El perclorato de vanadilo, $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{DMSO}$, se solubiliza en caliente en la mezcla ácido acético/anhidrido acético (3:4), formando una disolución de color azul cielo.

Estudio en régimen de difusión convectiva.

La adición de la sal de vanadilo a la disolución de electrolito soporte produce una onda de oxidación con potencial de media onda cercano a 0.77 V. (fig. II.49).

El número de electrones intercambiados en el proceso de oxidación se determinó mediante coulombimetría (fig. IV.22), obteniéndose un valor de un electrón para cada mol electrolizada de vanadio (IV), por lo que el proceso redox presente es el paso simple de V(IV) a V(V) en una sola etapa :



Los resultados obtenidos después de efectuar los estudios de $i_{lim} = f(c)$ y de $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$, (figs. II.50 y II.51) permiten descartar la posibilidad de control por difusión, ya que se observa un comportamiento similar al de otros compuestos, mencionados en las secciones II.1.2, II.1.4 y II.2.1.

Mediante el análisis gráfico de $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ y $E-E^0$ vs $\log k_b$ (figs. II.52 y II.53) se calcularon los valores de algunos parámetros cinéticos:

$$D \cong 3.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$k^0 \cong 4 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}. \quad (E^0 \cong 0.5 \text{ V. } \pm 20 \text{ mV}).$$

$$\beta n \cong 0.13.$$

Estudio en régimen de difusión pura.

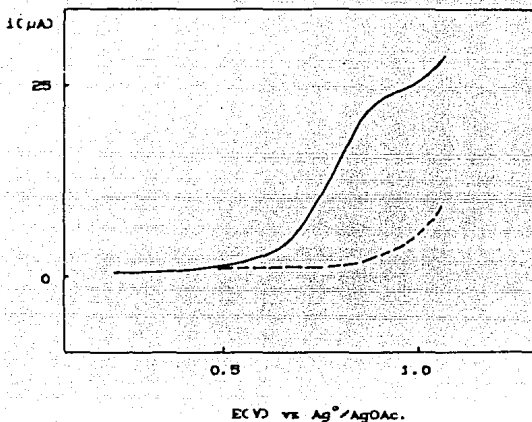
En los voltamperogramas cíclicos (fig. II.54) se observan un pico de oxidación ($E_p^a \cong 0.80 \text{ V.}$) y un pico de reducción ($E_p^c \cong 0.05 \text{ V.}$), que coincide bastante bien con lo observado en régimen de difusión convectiva.

Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección IV.5 (Tabla I) al sistema V(V)/V(IV) (fig. IV.15), se obtienen los siguientes resultados:

PARAMETRO	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^c/i_p^a	Creciente (< 1)	$E_0, CrER, ERcI, ERcK$ E_0cI
$i_p^a/\nu^{1/2}$	Decreciente	$E_0, CrER, CRcI, ERcI$ $ERcK, EICk, E_0cI$
E_p^a	Creciente	$E_0, E_1, ERcR, EIC, CrER$ $CRcI, ERcI, ERcK, EICk$ E_0cI
ΔE_p	Creciente	$E_0, CrER$
$E_p^a - E_{p/2}^a$	Variable	E_0

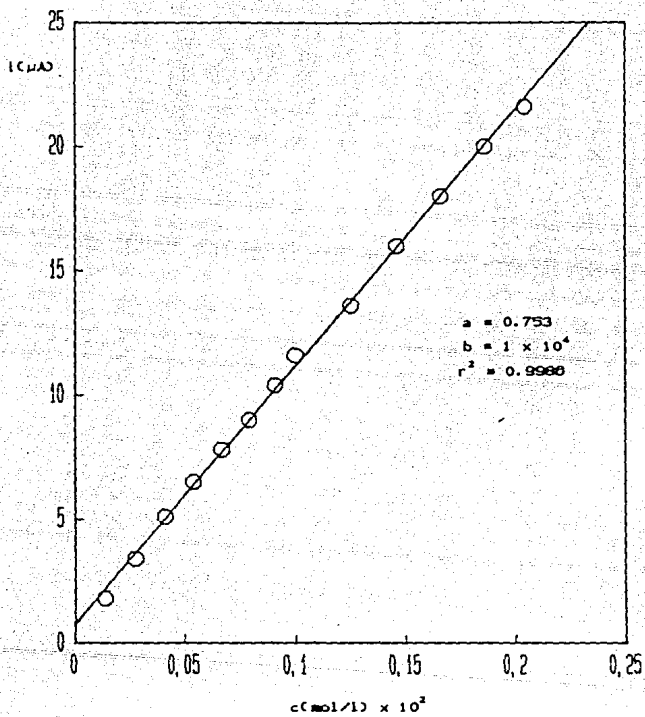
MECANISMO PROBABLE: E_0

Los resultados obtenidos confirman que el tipo de mecanismo que corresponde a la oxidación del perclorato de vanadilo, en las condiciones de estudio, es quasi-reversible.



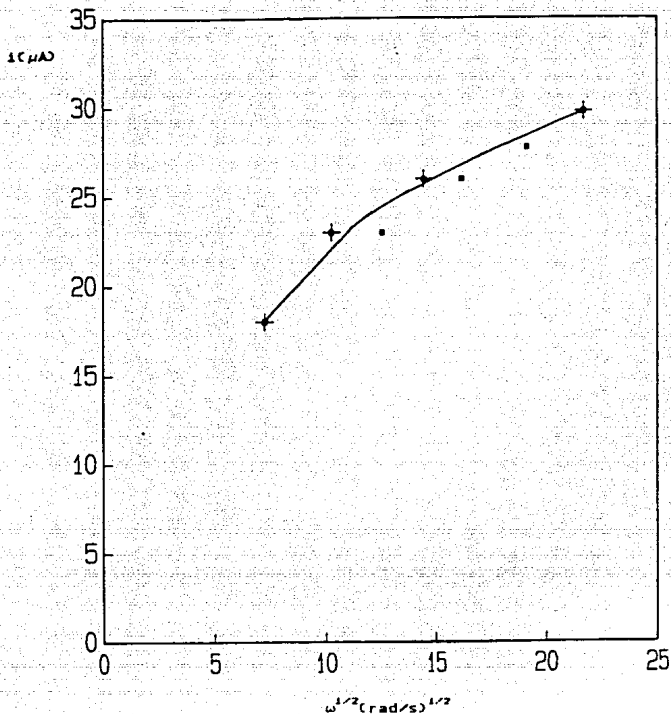
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 2×10^{-3} M. DE PERCLORATO DE VANADILIO EN LA
 MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.095 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 104.72 rad/s.

FIG. II.49



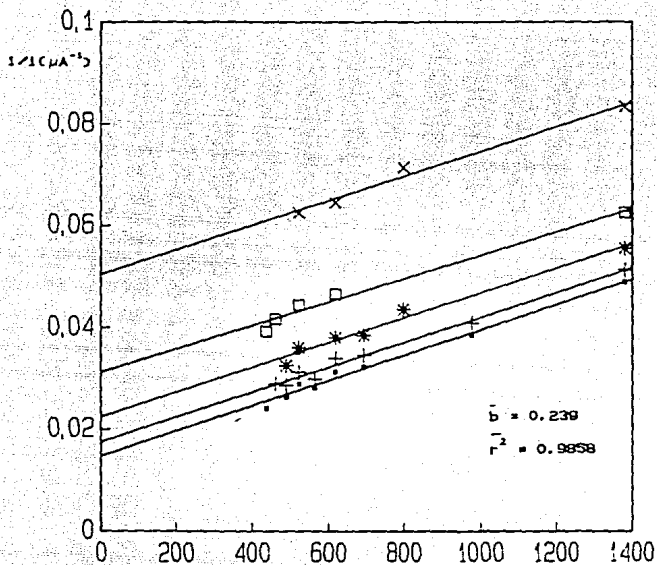
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 CONCENTRACION, PARA LA OKIDACION DE UNA DISOLUCION DE PERCLORATO
 DE VANADILO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.088 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II.90



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA LA OXIDACION DE UNA DISOLUCION 2×10^{-3} M. DEL PERCLORATO DE VANADIO EN LA MEZCLA $AcOH/Ac_2O$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^+/AgOAc$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt .
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s .

FIG. II.51

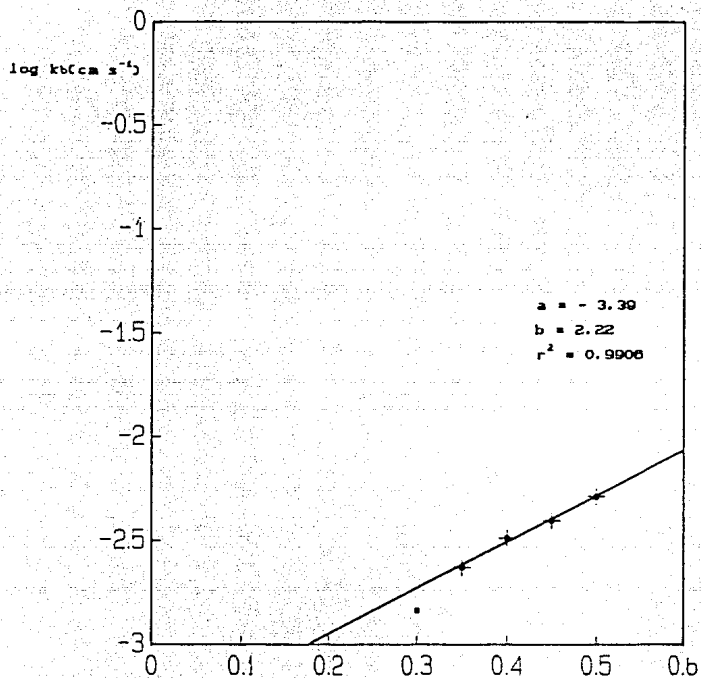


● E = 1.00 V + E = 0.95 V * E = 0.90 V.
 □ E = 0.85 V × E = 0.80 V.

$\omega^{1/2} (\text{rad/s})^{-1/2} \times 10^4$

VARIACION DE i/i_0 CON $\omega^{1/2}$ A DIFERENTES VALORES DE
 POTENCIAL, PARA LA OXIDACION DE UNA DISOLUCION 2×10^{-3} M. DE
 PERCLORATO DE VANADILIO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.098 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

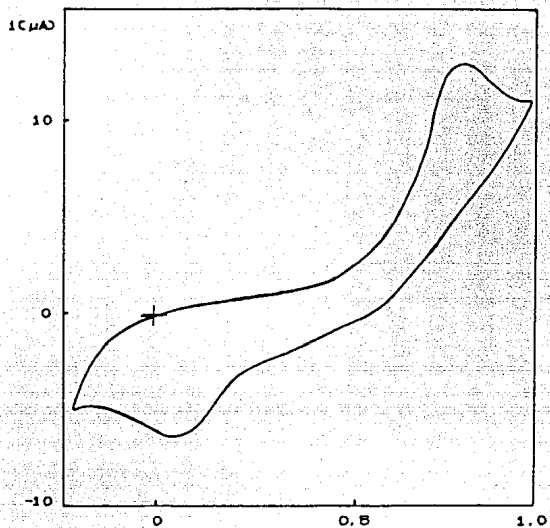
FIG. II.52



$\eta(V)$ vs $Ag^0/AgOAc$

VARIACION DE $\log k_b$ CON η ($E-E^0$), PARA LA OXIDACION
 DE UNA DISOLUCION 2×10^{-2} M. DE PERCLORATO DE VANADILIO EN LA
 MEZCLA $AcOH/Ac_2O$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.096 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgOAc$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.53



ECVD vs. $Ag^0/AgOAc$

VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA PARA
 UNA DISOLUCION 2×10^{-3} M. DE PERCLORATO DE VANADIO EN LA MEZCLA
 $AcOH/Ac_2O$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO. DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgOAc$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 50 mV/s.

FIG. II.54

II.2.5.- TIOSEMICARBAZONA (PhSNO)

La 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído (PhSNO) forma una disolución de color amarillo tenue en la mezcla de ácido acético/anhidrido acético (3:4), que se intensifica con el transcurso del tiempo. Esta evolución del color, se relaciona aparentemente con las especies electroactivas presentes en disolución, ya que se observan modificaciones en las señales obtenidas en el estudio electroquímico (tanto en régimen de difusión convectiva, como en difusión pura).

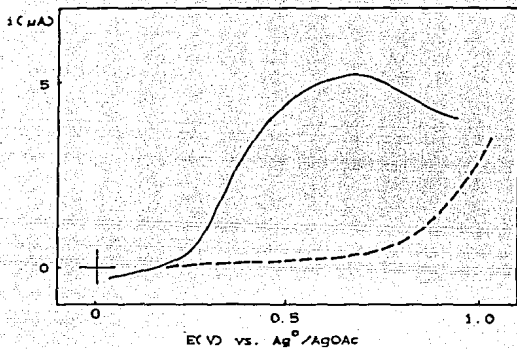
Estudio en régimen de difusión convectiva.

Disolución fresca.- Una disolución de la tiosemicarbazona PhSNO recientemente preparada presenta una señal de oxidación aproximadamente a 0.35 V., seguida de un pico de adsorción a un potencial cercano a 0.70 V., que no desaparece ni aún después de someter a limpieza el electrodo de trabajo (fig. II.55).

Por otro lado la presencia de la tiosemicarbazona, PhSNO, en la disolución que contiene el electrolito soporte, origina desplazamiento de la barrera anódica hacia valores de potencial más positivos.

Al efectuar el estudio de la variación de la intensidad de corriente límite en función de la concentración y del valor de $\omega^{1/2}$, se observa un comportamiento no lineal, lo que indica que no existe control por difusión. En efecto, a velocidades de barrido menores de 209.44 rad/s, se observa un comportamiento lineal con una pendiente grande positiva y a velocidades mayores la pendiente disminuye y existe la tendencia a la estabilización de los valores de intensidad de corriente límite (figs. II.56 y II.57). Tal fenómeno ha sido descrito con anterioridad (secciones II.1.2, II.1.4, II.2.1, II.2.4), por lo que el tratamiento matemático es similar al efectuado para los compuestos descritos en dichas secciones.

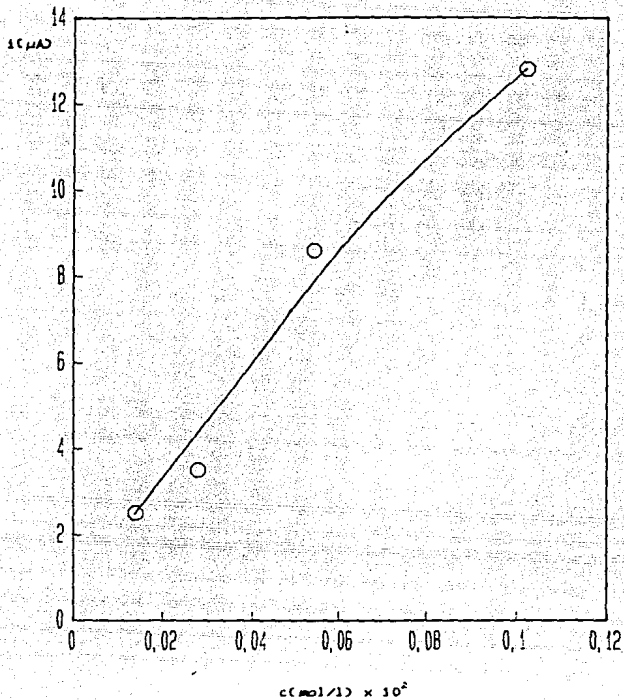
El número de electrones involucrados en el proceso de oxidación se determinó por analogía de alturas con la corriente límite de la onda de oxidación, en este mismo medio, de la especie presente en la disolución vieja; los coeficientes de difusión de las especies comparadas tienen valores similares. El número de electrones corresponde a 0.5 por mol de especie electroactiva, lo que sugiere la posibilidad de la formación de un dímero, donde se involucra un electrón en el proceso global. Es factible que esta especie se descomponga con el transcurso del tiempo a la especie monomérica, también electroactiva, que es la detectada en la disolución envejecida.



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE
 DIFUSION CONVECTIVA DE UNA DISOLUCION FRESCA
 2.77×10^{-4} M. DE LA 4-FENILTIOSEMI CARBAZONA
 DEL SALICILALDEHIDO EN LA MEZCLA AcOH/Ac₂O
 (3:4).

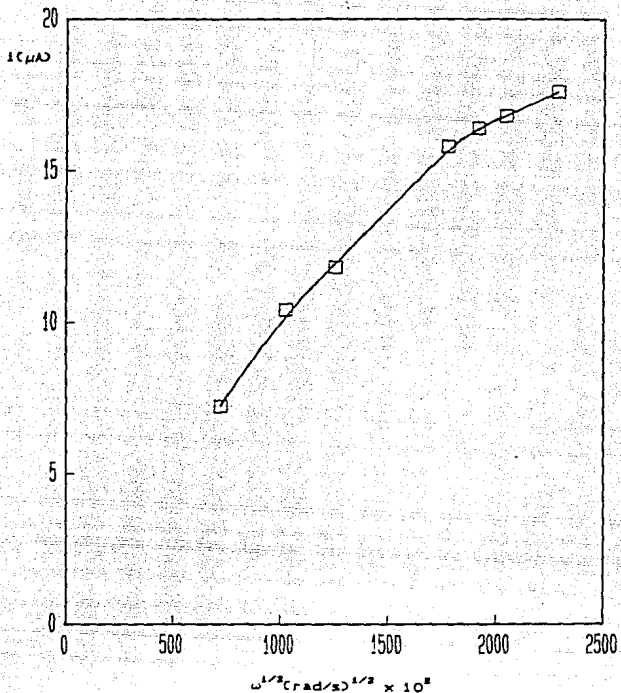
ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO GIRATORIO DE
 CARBONO VITREO
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag⁰/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR : 209.44 rad/s.

FIG. II.55



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CONCENTRACION, PARA LA OXIDACION DE UNA DISOLUCION FRESCA DE LA TIOSEMICARBAZONA PHSMO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 200.44 rad/s.

FIG. II.56



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA LA OXIDACION DE UNA DISOLUCION FRESCA 3×10^{-5} M. DE LA TIOSEMICARBAZONA PhSMO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}_3$ (4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: ELECTRODO DE DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.57

Los valores obtenidos de D , k^0 y βn , mediante el estudio gráfico de $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ y $E-E^0$, vs. k_b (figs. II.58 y II.59) son:

$$D \approx 2 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$k^0 \approx 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}. \quad (E^0 \approx 0.21 \text{ V.} \pm 20 \text{ mV.})$$

$$\beta n \approx 0.26.$$

Disolución vieja. - Una disolución envejecida de la PhSNO presenta una onda de oxidación a un potencial de media onda próximo a 0.58 V., y no se observa adsorción ni desplazamiento de la barrera anódica (fig. II.60).

La concentración mínima detectada para este compuesto, en la disolución envejecida, se encuentra alrededor de 3×10^{-5} M. En este medio de trabajo no se observa reducción del compuesto (en ninguna de las dos disoluciones).

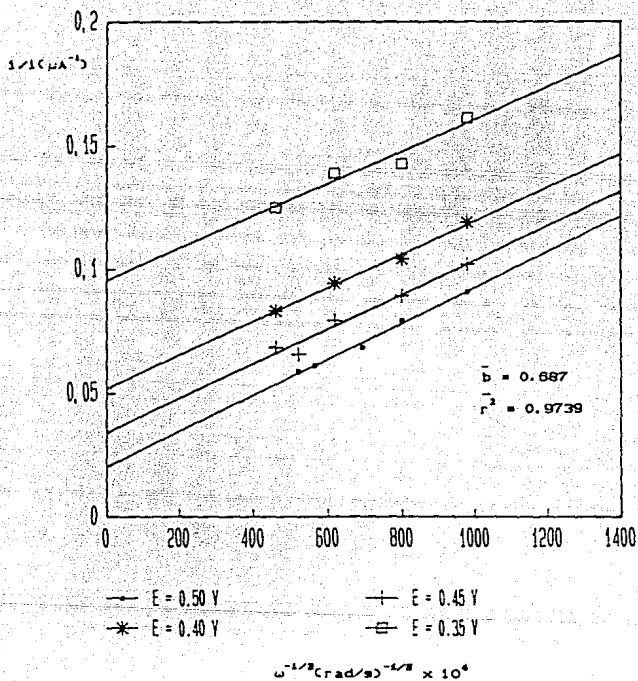
Los estudios de $i_{lim} = f(c)$ y de $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ permiten establecer una relación lineal entre estas variables y, por tanto, concluir que la onda de oxidación a 0.58 V. está controlada por difusión convectiva (figs. II.61 y II.62).

El número de electrones participantes en la oxidación de este compuesto y el valor de D se determinaron mediante el método descrito en las secciones II.1.5 y IV.6; se utilizó como especie electroactiva de referencia el ferroceno, en este mismo medio de estudio. Se determinó que $n = 1$ y el valor del coeficiente de difusión, $D = 1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Mediante la curva de Tafel modificada se calcularon los valores de βn y k^0 (fig. II.63) :

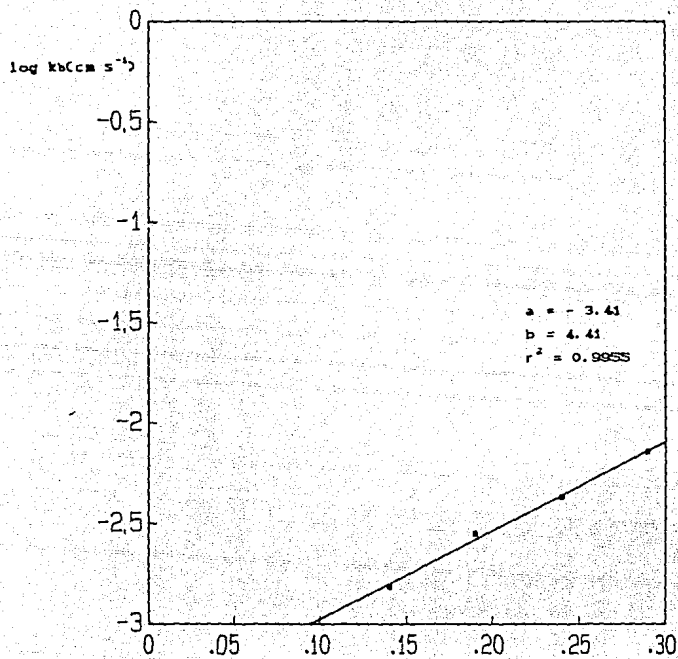
$$\beta n = 0.55$$

$$k^0 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1} \quad (E^0 \approx 0.39 \text{ V.})$$



VARIACION DE i/i_0 CON $\omega^{-1/2}$ A DIFERENTES VALORES DE POTENCIAL, PARA LA OXIDACION DE UNA DISOLUCION FRESCA 1×10^{-3} M. DE LA TIOSMICARBAZONA PhSNO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.080 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

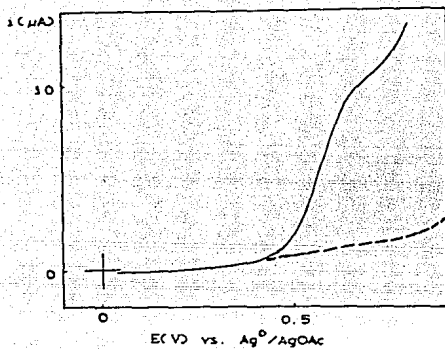
FIG. II.58



η (CV) vs Ag^0/AgOAc

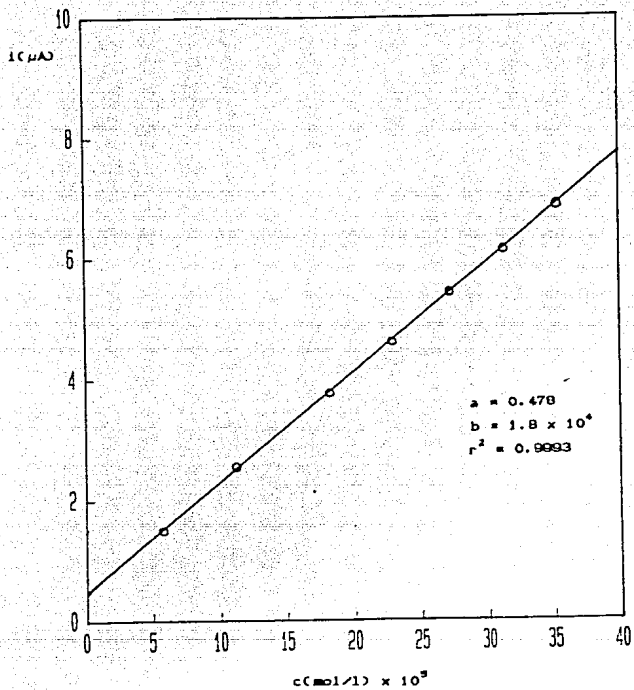
VARIACION DE $\log k_b$ CON η ($\text{E}-\text{E}^0$), PARA LA
 OXIDACION DE UNA DISOLUCION FRESCA 1×10^{-3} M. DE LA
 TIOSEMICARBAZONA PHSMO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0,098 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.59



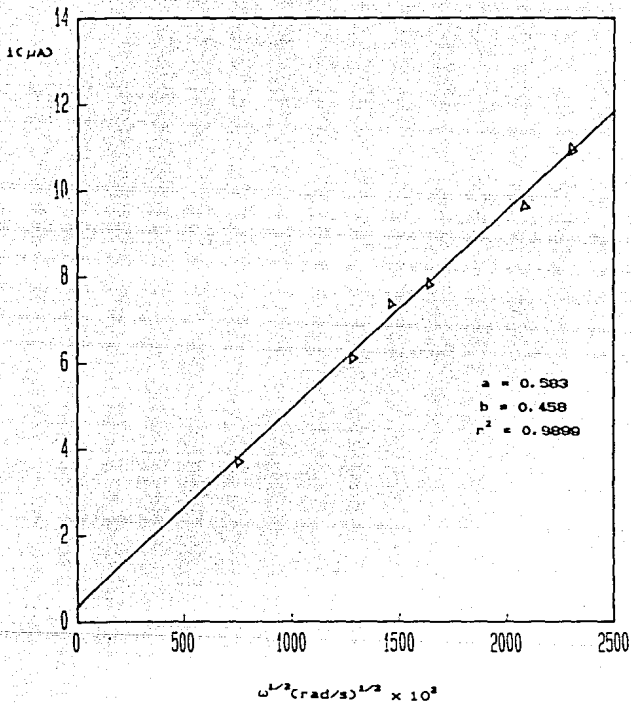
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE
 DIFUSION CONVECTIVA DE UNA DISOLUCION ENVEJE-
 CIDA 3.5×10^{-4} M DE LA 4-FENILTIOSEMI CARBA-
 ZONA DEL SALICILALDEHIDO EN LA MEZCLA
 AcOH/Ac₂O (3.4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO DISCO GIRATORIO DE
 CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag⁰/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO : 4 mV/s
 VELOCIDAD ANGULAR 205.44 rad/s.

FIG. II.60



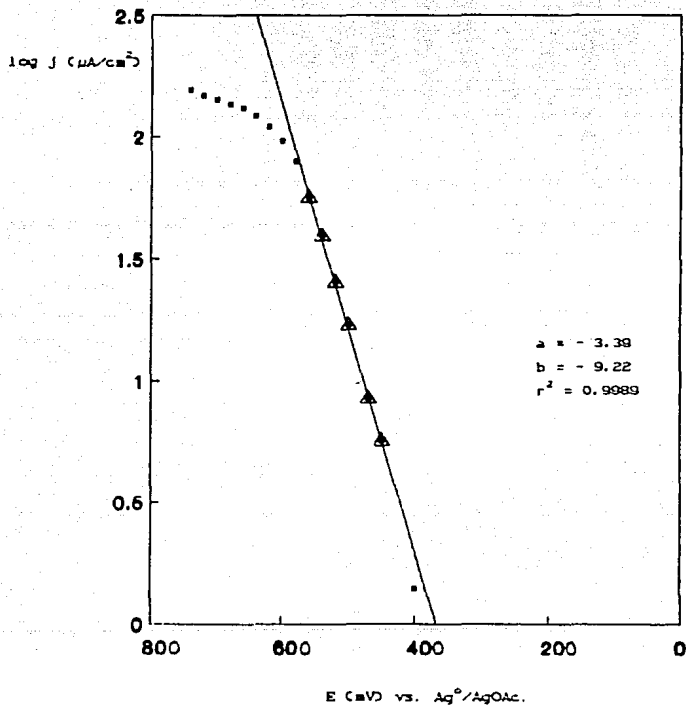
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 CONCENTRACION, PARA LA OXIDACION DE UNA DISOLUCION ENVEJECIDA DE
 LA TIOSENICARBAZONA PhSNO EN LA MEZCLA $AcOH/Ac_2O$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.09M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgOAc$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. II. 61



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA
 RAIZ CUADRA DE LA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO, PARA LA
 OXIDACION DE UNA DISOLUCION ENVEJECIDA 3.5×10^{-4} M. DE LA
 TIOSEMICARBAZONA PhSMO EN LA MEZCLA AcOH/Ac₂O (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.098 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁺/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.

FIG. II.62



GRAFICA DE TAFEL MODIFICADA PARA LA RAMA ANODICA DE UNA
 DISOLUCION ENVEJECIDA 3.5×10^{-4} M. DE LA 4-FENILTIOSEMI CARBAZONA
 DEL SALICILALDEHIDO EN LA MEZCLA AcOH/Ac₂O (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.080 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁰/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 200.44 rad/s.

FIG. II.53

Estudio en régimen de difusión pura.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos presentan cambios con el transcurso del tiempo en las disoluciones de la PhSNO, hecho que indica la inestabilidad de este compuesto.

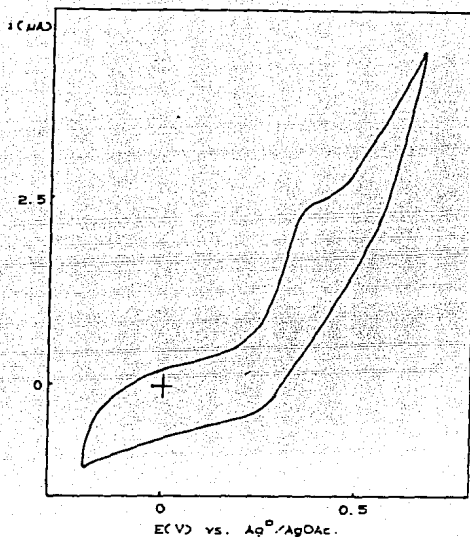
Disolución fresca.- Una disolución de preparación reciente de la PhSNO presenta un pico de oxidación aproximadamente a 0.36 V. y uno de reducción alrededor de 0.30 V. (con intensidad de corriente menor que el pico de oxidación) (fig. II.64). La región en que se observan ambos picos concuerdan con la señal de oxidación obtenida para esta disolución en régimen de difusión convectiva.

Al aplicar los criterios de Nicholson-Shain, descritos en la sección IV.5 (Tabla I), al sistema PhSNO / PhSNO_{red} (disolución fresca) (fig. IV.16), se obtienen los siguientes resultados :

PARAMETRO	COMPORTAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^c/i_p^a	Decreciente	ERCR
$i_p^a/\nu^{1/2}$	Decreciente	E ₀ , CrER, CrE ₁ , ERC ₁ ERCK, EtCK, E ₀ C ₁
E_p^a	Creciente	E ₀ , E ₁ , ERCR, EtC, CrER CrE ₁ , ERC ₁ , ERCK, EtCK E ₀ C ₁
ΔE_p	Creciente	E ₀ , CrER
$E_p^a - E_{p/2}^a$	Creciente	CrER, CrE ₁ , ERC ₁ , E ₀ C ₁

MECANISMO PROBABLE: CrER

El tipo de mecanismo que rige a este sistema es CrER, en base al análisis efectuado sobre los resultados presentados : procesos reversibles en que el proceso químico precede al electroquímico.



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE UNA DISOLUCION FRESCA 1.5×10^{-2} M. DE LA 4-FENILTIOSEMI CARBAZONA DEL SALICILALDEHIDO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3.4).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO_4 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA : Ag^0/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR : Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO . 11 mV/s.

FIG. II.84

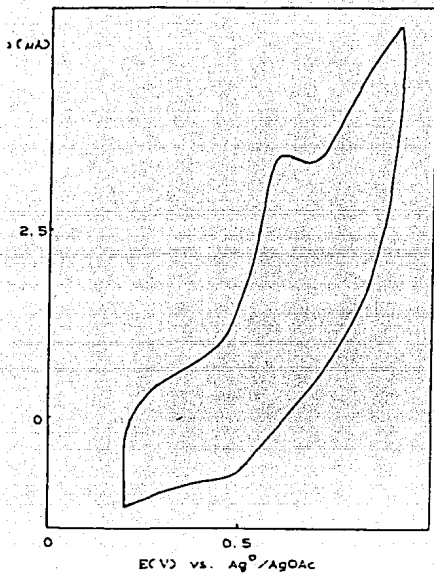
Disolución vieja.- La disolución envejecida de la PhSNO presenta, al igual que la disolución fresca, un pico de oxidación y otro de reducción (con intensidad de corriente menor que el pico de oxidación), a valores de potencial más positivos : $E_p^a \approx 0.60$ V.; $E_p^c \approx 0.51$ V. Los valores de potencial de pico concuerdan con el potencial de media onda de la señal de reducción en régimen estacionario, que es de 0.58 V. (fig II.65).

Al aplicar los criterios de Nicholson - Shain, descritos en la sección IV.5 (tabla I), al sistema PhSNO / PhSNO_{red} (disolución envejecida) (fig. IV.17) se obtienen los siguientes resultados:

PARAMETRO	COMPORTEAMIENTO	MECANISMOS POSIBLES
i_p^c / i_p^a	Crecente (entre 0 y 1)	Eq, CrEr, ErCi, ErCk EqCi
$i_p^a / \nu^{1/2}$	Decreciente	Eq, CrEr, CrEi, ErCi ErCk, EiCk, EqCi
E_p^a	Crecente	Eq, Ei, ErCr, EiC, CrEr CrEi, ErCi, ErCk, EiCk EqCi
ΔE_p	Crecente	CrEr, Eq
$E_p^a - E_{p/2}^a$	Crecente	CrEr, CrEi, ErCi, EqCi

MECANISMO PROBABLE: CrEr

Este sistema presenta probablemente el mismo tipo de mecanismo que la especie electroactiva presente en la disolución fresca.



VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA DE UNA DISOLUCION ENVEJECIDA 3.5×10^{-4} M. DE LA 4-FENILTIOSENI CARBAZONA DEL SALICILALDEHIDO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:1).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^0/AgOAc
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 35 mV/s.

FIG. II.65

CAPITULO III.- DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES

III.1.- DIMETILSULFOXIDO

III.1.1.- El complejo $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})$ se reduce, en una sola etapa monoeléctrica, con control por difusión. Los estudios voltamperométricos realizados muestran que se trata de un sistema quasi-reversible, en donde el complejo de $\text{Cu}(\text{I})$ se encuentra relativamente estabilizado.

Los parámetros electroquímicos determinados para este sistema son:
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO}) + 1e^- \longrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhSNO}) \quad E_{1/2} = - 0.58 \text{ V.}$

$$D = 1.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

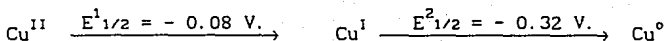
$$\alpha n = 0.23$$

$$k^0 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$$

$$E^{0'} = -0.26 \text{ V.}$$

El coeficiente de difusión determinado es del mismo orden de magnitud que para otros complejos similares en este medio y la constante de transferencia de carga corresponde bien a un sistema quasi-reversible.

Por su lado, una sal simple de Cu^{II} muestra en este disolvente dos señales de reducción monoeléctricas que corresponden a las reacciones:



En la primera reducción hay complicaciones cinéticas, pero en la segunda solo hay control por difusión. Los parámetros electroquímicos obtenidos se encuentran en la siguiente tabla:

SISTEMA	$\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$	$\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$
$E_{1/2}$ (V.)	-0.08	- 0.32
$E^{0'}$ (V.)	0.20	- 0.28
D_{ox} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	5.7×10^{-6}	2.8×10^{-6}
αn	0.12	0.25
$k^0_{\text{ox/red}}$ (cm s^{-1})	4.1×10^{-4}	2.8×10^{-4}

El comportamiento del acetato de cobre es similar al encontrado por otros autores¹³⁴, para diferentes sales de cobre e indica que el cobre divalente se encuentra no complejado. Además, estos resultados confirman los estudios de autores que han puesto de manifiesto el alto poder coordinante del DMSO y la posibilidad de estabilizar el cobre monovalente.

Al comparar los resultados obtenidos para el complejo $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})$ y observar que su reducción es más difícil, se pueden considerar dos posibilidades:

- a) El Cu^{II} se mantiene complejado en disolución y el Cu^{I} no está complejado.
- b) Ambos estados de oxidación del cobre forman complejo con PhSNO pero el de Cu^{II} es más estable.

La diferencia entre los potenciales de media onda del Cu^{II} y de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})$ indican, en el caso a) el valor de pK_c del sistema $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})/\text{Cu}^+$ y en el caso b) la diferencia entre los pK_c de ambos complejos [$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})$ y $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhSNO})$].

Si ocurriese lo propuesto en a), la segunda reducción que corresponde a $\text{Cu}^{\text{I}} \longrightarrow \text{Cu}^0$ se observaría al mismo valor de potencial; es decir, que para valores menores a - 0.58 V. el producto de la reducción sería en todo caso Cu^0 . Puesto que solo se observa una reducción monoeléctronica y ningún depósito de Cu^0 , se deduce que el caso b) es más factible.

Se consideran los siguientes criterios para los planteamientos posteriores:

- K_c' es la constante de disociación condicional para el complejo en cuestión.

- Los sistemas estudiados, en su mayoría son quasi-reversibles; sin embargo, se efectúa el análisis matemático aplicado a sistemas reversibles, para mayor claridad de las ideas que se exponen en este trabajo y porque no se determinaron valores de coeficientes de transferencia de carga para todos los compuestos estudiados.

Es obvio que un análisis riguroso requiere considerar los valores de los coeficientes de transferencia de carga (α o β), en la ecuación de Nernst.

Dado que solo se intentan discutir los desplazamientos de potencial de media onda observados entre un catión M y su complejo ML, y no el cálculo riguroso de las constantes de disociación, se considerarán los sistemas estudiados como reversibles.

Al considerar el caso b):

Asumiendo que $E_{1/2} = E^{\circ}$.



$$pKc'_{\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{L}}} = pKc'_2, \quad pKc'_{\text{Cu}^{\text{I}}_{\text{L}}} = pKc'_1.$$

$$E^{\circ}_1 = E^{\circ}_3 + 0.06 (pKc'_2 - pKc'_1)$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_3 = 0.06 (pKc'_2 - pKc'_1); \quad \Delta pKc' = pKc'_2 - pKc'_1.$$

$$\Delta pKc' = \Delta E^{\circ}_{1-3} / 0.06 = (-0.08 + 0.58) / 0.06 = 8.3$$

Dado que no se observa la reducción del complejo $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhSNO})$, se infiere que el potencial de media onda presenta un valor menor a -2.0 V. (barrera catódica en este disolvente), por lo que se puede establecer para el Cu^{I} :

$$E^{\circ}_2 = E^{\circ}_4 + 0.06 pKc'_1$$

$$E^{\circ}_4 < -2.0 \text{ V.}$$

$$\Delta E^{\circ}_{2-4} < 0.06 pKc'_1$$

$$pKc'_1 > (-0.32 + 2.0) \text{ V.} / 0.06 > 28.$$

Por tanto, el valor de pKc'_1 es mayor o igual a 28 y el de pKc'_2 igual o mayor a 36.3. Estos valores coinciden con las ondas voltamperométricas observadas, ya que la onda del complejo $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})$ se encuentra desplazada hacia valores de potencial menores en comparación a la señal correspondiente al catión Cu^{II} libre.

Un cálculo similar para este último sistema, pero considerando los valores de αn , proporciona un valor de $pKc'_1 > 6.5$, lo que no modifica la conclusión obtenida, aunque sí los valores numéricos calculados.

III.1.2.- Los complejos $\text{VO}_2(\text{PhSNO})^-\text{Na}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [complejo de V(V)] y $\text{VO}(\text{PhSNO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [complejo de V(IV)], presentan un comportamiento electroquímico similar en este disolvente.

El complejo de vanadio (V) se reduce en dos etapas monoeléctricas al

electrodo de disco de carbono, lo que indica la estabilización de V(IV) y la posible estabilización de V(III), como especies complejadas (la reducción del ion vanadilo sin complejar se presenta a potenciales mayores).

Por otro lado, el estudio polarográfico de este complejo permite observar tres ondas de reducción ($E_{1/2}^1 = -1.35$ V.; $E_{1/2}^2 = -1.53$ V. ; $E_{1/2}^3 = -1.79$ V) cuya relación de alturas es 1:1:2 (las dos primeras ondas involucran un electrón y la segunda dos).

Las dos primeras ondas polarográficas de reducción (a potenciales mayores), pueden atribuirse a los procesos electroquímicos indicados arriba (que coinciden con los observados sobre EGDC). La tercera señal de reducción requiere de un análisis más riguroso, pero probablemente está relacionada a la reducción de la tiosemicarbazona complejada, si se descarta la reducción de V(III) a V(I).

Los parámetros electroquímicos determinados para la primera onda de reducción del complejo de V(V) son:

$$D = 5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\alpha n = 0.15$$

$$k^0 = 5 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$E^0 = -0.92 \text{ V.}$$

A partir de estos valores y del comportamiento observado en régimen de difusión pura, se concluye que el proceso electroquímico para este complejo es irreversible.

Como se ha mencionado anteriormente, el complejo de V(IV) presenta un comportamiento electroquímico similar al complejo de V(V) (dos ondas de reducción al EGDC y tres ondas de reducción al EGM); se ha discutido ya la posible causa de la relación de alturas de las dos ondas de reducción a potenciales mayores, lo que permite concluir que el compuesto sólido estudiado es en realidad una mezcla de complejos de V(V) y de V(IV), y que este último está en mayor proporción ($V(IV)/V(V) \cong 3/2$).

Los parámetros electroquímicos evaluados para este complejo son:

$$D = 4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\alpha n = 0.13$$

$$k^0 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$E^0 = -1.3 \text{ V.}$$

Al igual que el sistema V(V)/V(IV), la reducción de V(IV) a V(III) presenta un comportamiento irreversible.

Por otra parte, la sal de vanadio (IV) - perclorato de vanadilo- presenta una sola onda de reducción monoeléctronica a - 1.25 V. (EGDC) ó a - 1.08 V. (EGM), no controlada por difusión.

Los parámetros electroquímicos determinados para este sistema de VO^{2+}/V^{3+} son:

$$D = 3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\alpha n = 0.17$$

$$k^o = 4.7 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$E^{o'} = -1.0 \text{ V}.$$

A las velocidades de barrido estudiadas, se observa un comportamiento irreversible de la sal de vanadilo en este disolvente, en régimen de difusión pura.

Dado que sólo se efectuó el estudio de la sal de V(IV), en principio se puede estimar el valor de la constante de formación del complejo de vanadio (IV), asumiendo que la reducción del complejo de V(IV) produce la liberación de V(III) y PhSNO (L). En caso contrario se evalúa el valor de $\Delta pK_c'$ de los complejos de V(IV) y V(III).

Para discernir entre las posibilidades planteadas, se requiere conocer el potencial de reducción del ligante libre (tiosemicarbazona), cuyo comportamiento posteriormente se plantea.

En la siguiente tabla se presentan los valores de potencial de media onda para los compuestos de vanadio y la tiosemicarbazona, al EGDC y EGM en DMSO :

Compuesto	EGDC	EGM	$\Delta E_{1/2}$
VO^{2+}	-1.25 V.	-1.08 V.	-0.17 V.
$V^V L$	-1.40 V.	-1.35 V.	-0.05 V.
$V^{IV} L$	-1.65 V.	-1.53 V.	-0.12 V.
L	-1.42 V.		

Al reconsiderar el planteamiento anterior se tiene que : si se liberara V^{3+} y L al reducirse el complejo de $V(IV)$, se deberían observar la reducción del V^{3+} y de L, la cual no ocurre.

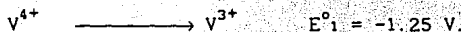
Por otra parte, la posibilidad de que la tercera onda polarográfica de reducción sea debida a la reducción del complejo $V^{III}L$, requiere aclarar si la reducción se efectúa sobre el catión o el ligante.

A pesar de que con la sal de vanadilo no se observa reducción del V^{3+} , la señal podría ser atribuida a la reducción del catión si permanecieran complejados el V^{3+} y el V^{1+} con L y que $pKc'_{V^{1+}} \gg pKc'_{V^{3+}}$; este suceso es poco probable.

De lo anterior se deduce que es más factible que se presente la reducción del ligante complejado. Existen otras reacciones posibles (por ejemplo, la reducción de $V^{III}L$ a $V^{II}L$ ó la reducción combinada de $V^{III}L$ a $V^{II}L$ y L a L red.), que se pueden relacionar con la tercera onda de reducción, pero en este caso no se consideran.

La discusión anterior permite plantear el cálculo del valor estimado del $\Delta pKc'$ de los complejos de V^{IV} y V^{III} .

a) Si se consideran valores de $E_{1/2} = E^{\circ}$ al EGDC.



$$pKc'_{V^{IV}L} = pKc'_{2}; \quad pKc'_{V^{III}L} = pKc'_{1}.$$

$$E^{\circ}_1 = E^{\circ}_2 + 0.06 (pKc'_{2} - pKc'_{1}) \quad \Delta pKc' = pKc'_{2} - pKc'_{1}.$$

$$\Delta pKc' = (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) / 0.06 = (-1.25 + 1.65) \text{ V.} / 0.06 = 6.67.$$

b) Si se consideran valores de $E_{1/2} = E^{\circ}$ al EGM.

$$E^{\circ}_1 = -1.08 \text{ V.}; \quad E^{\circ}_2 = -1.53 \text{ V.};$$

$$\Delta pKc' = (-1.08 + 1.53) \text{ V.} / 0.06 = 7.5$$

Por lo que el valor de $\Delta pKc'$ promedio es 7.1

Se puede establecer que $pKc'2 = pKc'1 + \Delta pKc' = pKc'1 + 7.1$

El valor de $\Delta pKc'$ nos permite concluir que el complejo de V(IV) es más estable que el complejo de V(III), con una diferencia de 7.1 unidades, aproximadamente.

Con base en los valores presentados en la tabla anterior, se puede estimar el valor del potencial de media onda para la reducción de la tiosemicarbazona al EGM; al considerar un valor promedio de $\Delta E_{1/2} \cong -0.10$ V., para los diferentes compuestos estudiados en ambos electrodos, se obtiene que L tendría un valor de $E_{1/2} \cong -1.32$ V. al EGM.

Al relacionar este valor de potencial de media onda estimado, con el potencial de media onda de la tercera señal de reducción, se puede evaluar $pKc'_{V^{III}_L}$ ó el $\Delta pKc'$ (de los complejos V^{III}_L y $V^{III}_{L_{red}}$).

Si se considera que el complejo V^{III}_L red es estable:



$$pKc'_{V^{III}_L} = pKc'2; \quad pKc'_{V^{III}_{L_{red}}} = pKc'1; \quad \Delta pKc' = pKc'2 - pKc'1.$$

$$E^{\circ}_3 = E^{\circ}_4 + 0.03 \Delta pKc' ; \quad \Delta pKc' = \Delta E^{\circ}_{3-4} / 0.03 = 15.6$$

Este valor significa que el complejo de V(III) formado con el oxidante es más estable que el formado con el reductor, ya que la diferencia es apreciable en unidades de pKc' .

III.1.3.- La 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído se reduce en una sola etapa monoelectrónica, controlada por difusión y sus parámetros electroquímicos determinados son:

$$D = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\alpha n = 0.21$$

$$k^{\circ} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$E^{\circ}_1 = -1.10 \text{ V.}$$

El valor de k° corresponde a un sistema que tiende a la irreversibilidad, lo que coincide con el comportamiento observado en régimen de difusión pura, donde no se detectan señales de oxidación que se relacionen con la tiosemicarbazona.

A velocidades de barrido elevadas (régimen de difusión pura) se observan claramente en reducción dos señales de igual altura, que no se logran definir en régimen de difusión convectiva (donde se observa una sola señal).

Este comportamiento de la tiosemicarbazona concuerda con datos encontrados en la literatura, donde se pone de manifiesto la reducción del grupo tiosemicarbazona involucrando un número variable de electrones, que dependen de varios factores, como pH, substituyentes y medio de estudio, entre otros.

La reducción en una etapa monoeléctrica posiblemente implica un mecanismo que involucre radicales libres de vida media muy breve, lo que explica la reducción en una sola etapa en régimen de difusión convectiva (velocidades de barrido bajas). En este mecanismo es posible la participación de protones presentes en el medio, suministrados por trazas de agua. Se requiere de un análisis más profundo y un control más riguroso de las condiciones de estudio para considerar este mecanismo como el más viable.

Otro mecanismo probable es vía la formación de compuestos cíclicos, donde no participan protones; si se considera que el medio de estudio es aprótico y las impurezas de agua son insuficientes para suministrar los protones necesarios para el primer mecanismo propuesto.

Al evaluar el comportamiento de los compuestos estudiados en DMSO, se pueden considerar los siguientes puntos:

1.- El dominio de electroactividad es mayor al utilizar el EGDC (1.0 V. a -2.0 V.) que el EGM (0.1 V a - 2.0 V.), pero con el primero se reduce la barrera catódica a un valor próximo a -1.8 V., en presencia de substancia electroactiva, lo que no se observa con el EGM.

2.- Todos los compuestos estudiados se reducen, pero no se oxidan.

3.- Los compuestos de cobre son más fáciles de reducir que los compuestos de vanadio. Este comportamiento parece estar generalizado en diversos medios de estudio, según los datos que se pueden encontrar en la literatura.

4.- Los estados de oxidación menores se estabilizan en DMSO en presencia del ligante estudiado.

5.- Los valores de los coeficientes de difusión no varían mucho al complejarse los cationes libres.

6.- Las constantes intrínsecas de transferencia de carga presentan, en la mayoría de los casos, valores cercanos a 10^{-5} , lo que corresponde a sistemas quasi-reversibles que tienden a la irreversibilidad.

III.2.- MEZCLA AcOH/Ac₂O (3:4)

III.2.1.- El complejo Cu^{II}(PhSNO) se reduce en una sola etapa bielectrónica a -0.49 V, con una pendiente mayor de 60 mV/n y que presenta complicaciones cinéticas. Los parámetros electroquímicos determinados para este compuesto son los siguientes:

$$D = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\alpha n = 0.10$$

$$k^{\circ} = 7.9 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}.$$

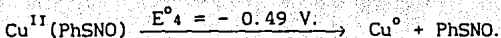
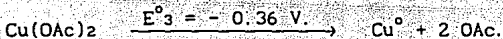
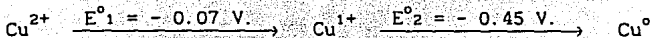
$$E^{\circ} = -0.30 \text{ V}.$$

Se observa un comportamiento electroquímico reversible asociado a un proceso químico que le precede. El hecho de que se presente el paso directo de Cu^{II} a Cu⁰ es indicativo de la inestabilidad del cobre monovalente complejado en este medio.

El acetato de cobre se presenta como complejo en este medio, estabilizando al cobre divalente, al igual que el ligante PhSNO. Dadas las características del medio (poco disociante) es razonable esta asociación de los acetatos con el cobre (II).

Una sal de cobre menos complejante - el sulfato - se reduce en dos etapas monoeléctricas; el aspecto de las curvas concuerda con estudios anteriores en otros disolventes.

Por tanto, se pueden establecer los siguientes equilibrios, para la sal de cobre y los complejos Cu(OAc)₂ y Cu^{II}(PhSNO) :



Para evaluar, como una primera aproximación, los valores de los pK^c de los complejos mencionados, se requiere conocer en primera instancia el potencial de media onda del sistema Cu²⁺/Cu⁰ (E⁰s), el cual se evalúa de la siguiente manera:

$$E^{\circ}_s = \frac{E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2}{2} = \frac{(-0.07 - 0.45) \text{ V.}}{2} = -0.26 \text{ V.}$$

Es importante enfatizar que en estos casos se evalúan las constantes de disociación condicionales de los complejos y no $\Delta pKc'$, ya que, como se ha mencionado, los complejos con Cu^{1+} no son estables en este medio y se asume que el Cu° no forma complejos (hecho que se verifica por el depósito de cobre metálico en la superficie del electrodo de trabajo).

$$Kc'_{\text{Cu}(\text{OAc})_2} = Kc'1, \quad Kc'_{\text{Cu}(\text{PhSNO})} = Kc'2.$$

$$E^{\circ}_s = E^{\circ}_3 + 0.03 \text{ pKc}'1.$$

$$E^{\circ}_s = E^{\circ}_4 + 0.03 \text{ pKc}'2.$$

$$\text{pKc}'1 = E^{\circ}_s - E^{\circ}_3 / 0.03 = (-0.26 + 0.36) \text{ V.} / 0.03 = 3.33$$

$$\text{pKc}'2 = E^{\circ}_s - E^{\circ}_4 / 0.03 = (-0.26 + 0.49) \text{ V.} / 0.03 = 7.67$$

Si se compara el valor de pKc encontrado en la literatura¹³⁵ para el complejo $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ en H_2O ($\text{pKc} = 1$) con el estimado en este trabajo, se puede concluir, con las reservas del caso, la mayor estabilidad del complejo en este medio de estudio que en agua.

Dada la afinidad del cobre divalente por los átomos de S, N y O, es razonable el valor de pKc' obtenido para el complejo $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PhSNO})$.

III.2.2.- Los complejos de vanadio en este medio son inestables y precipitan a las pocas horas de estar en disolución.

En los polarogramas obtenidos de disoluciones recientemente preparadas se observan dos ondas de reducción monoelectrónicas, para el complejo de vanadio (V); de manera similar a lo planteado en DMSO, se considera que el V(V) complejado se reduce en etapas a V(IV) y V(III).

El complejo de V (IV) presenta dos ondas de reducción de diferente altura (la segunda mayor que la primera); este comportamiento contribuye favorablemente a la teoría expuesta anteriormente (mezcla de V(V) y V(IV) en este complejo).

Lamentablemente el estudio efectuado con los complejos de vanadio en este medio no fué lo suficientemente completo y permanecen algunos puntos por estudiar.

La sal de vanadilo en este medio no se reduce, pero sí da lugar a una onda

de oxidación monoeléctrica, a un potencial cercano a 0.77 V. (EGDC) que involucra fenómenos cinéticos asociados.

Los parámetros electroquímicos determinados para esta sal son:

$$D = 3.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$k^{\circ} = 4 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$\beta n = 0.13$$

$$E^{\circ} = 0.50 \text{ V}.$$

El mecanismo de reacción correspondiente a este sistema es un proceso quasi-reversible.

III.2.3.- La tiosemicarbazona PhSNO es electroactiva pero inestable en este medio; sin embargo, su producto de descomposición (probablemente por reacción de solvolisis, donde se favorece la formación de la estructura monomérica, en vez de la probable estructura dimérica inicial propuesta) también es electroactivo.

La primera especie (presente en una disolución de preparación reciente) presenta una onda de oxidación monoeléctrica (considerando una estructura dimérica) a un potencial próximo a 0.35 V. con una post-onda de adsorción; no existe control por difusión. Los parámetros electroquímicos obtenidos para este compuesto son:

$$D = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\beta n = 0.26$$

$$k^{\circ} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$E^{\circ} = 0.21 \text{ V}.$$

que corresponden a un proceso electroquímico reversible asociado a un proceso químico.

La segunda especie se oxida a un potencial mayor ($E_{1/2} = 0.58 \text{ V}.$) y presenta una onda de oxidación monoeléctrica controlada por difusión.

También se determinaron parámetros electroquímicos para esta especie:

$$D = 1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\beta n = 0.55$$

$$k^{\circ} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}.$$

$$E^{\circ} = 0.39 \text{ V}.$$

Al igual que para la primera especie, este compuesto presenta un proceso electroquímico reversible asociado a un proceso químico.

Al evaluar el comportamiento de los compuestos estudiados en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) se pueden considerar los siguientes puntos:

1.- Se observa un dominio de electroactividad más amplio con el EGDC (1.0 a -1.3 V) que con EGM (0.1 a -1.7 V.), aunque se observa una barrera catódica más amplia con este último.

2.- Los compuestos de cobre y los complejos de vanadio se reducen, pero el ión vanadilo y la tiosemicarbazona se oxidan.

3.- En este medio se observa inestabilidad de los complejos de vanadio y de la tiosemicarbazona y un comportamiento poco esperado del acetato de cobre.

4.- La presencia de agentes complejantes (específicamente los estudiados) estabilizan al cobre divalente, pero no al cobre monovalente.

Al considerar el comportamiento electroquímico de los compuestos estudiados en ambos medios de estudio se puede comentar lo siguiente :

a) El complejo Cu^{II}(PhSNO) presenta un comportamiento diferente en los medios de estudio considerados; en DMSO se observa la estabilización del Cu(I) complejoado, pero en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) no. Los valores de pK' estimados en DMSO son mayores que los calculados en la mezcla. Por tanto, se puede considerar que el disolvente es un factor determinante en la estabilización de especies complejadas del cobre.

b) Los complejos de vanadio presentan características redox similares en ambos medios de estudio, lo que indica que el disolvente , en este caso, no influye mucho en la estabilización de los grados de oxidación (aunque las especies presentes en cada medio sí sean diferentes). Es importante destacar también, que en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) precipitan los complejos de V(V), comportamiento no observado en DMSO.

c) Por otra parte, la sal de vanadilo y la tiosemicarbazona coinciden en su comportamiento redox, ya que ambas especies se reducen en DMSO y se oxidan en la mezcla. La tiosemicarbazona es más difícil de reducir, pero el vanadilo es más difícil de oxidar.

d) El comportamiento observado en estos últimos compuestos es compatible con la posición de las escalas de potencial de ambos disolventes estudiados, referidas a un sistema redox común, el par ferricinio/ ferroceno (fig. III.1).

e) Destaca el hecho de que en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) el dominio de electroactividad anódico es más amplio en comparación al presentado por el DMSO. Justamente lo opuesto se observa en la región catódica. Esto indica la posibilidad de estabilizar oxidantes más fuertes en la mezcla y reductores más fuertes en el DMSO.

f) Los compuestos estudiados presentan una mayor estabilidad en el DMSO.

g) El dominio de electroactividad global entre ambos disolventes es amplio, y se genera la posibilidad de estudiar compuestos con propiedades fuertemente reductoras u oxidantes.

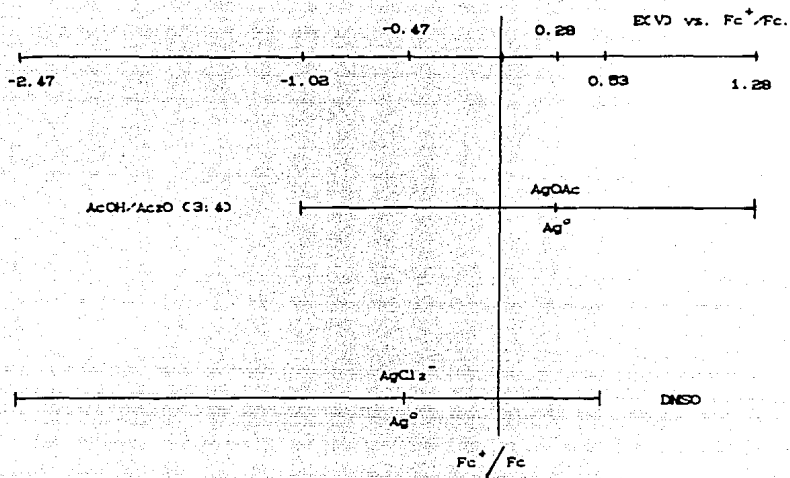


FIG. III.1

COMPARACION DE ESCALAS DE POTENCIAL PARA DOS DISOLVENTES NO ACUOSOS: DMSO Y LA MEZCLA AcOH/Ac₂O (3:4). LOS VALORES DE POTENCIAL FUERON MEDIDOS CONTRA UNA REFERENCIA DEL SISTEMA FERROCENO/FERRICINIO.

CAPITULO IV.- ANEXOS

IV.1.- DISOLVENTES NO ACUOSOS

En años recientes, el interés en los disolventes no acuosos, en el área de electroquímica, se ha visto notablemente incrementado¹³⁶.

Esto ha ocurrido debido a que el uso de ciertos disolventes ha aumentado la variedad de reacciones electroquímicas posibles. También se presenta la posibilidad de variar las condiciones de reacción para facilitar la evaluación de mecanismos.

Específicamente, algunos líquidos no acuosos (dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, carbonato de propileno, ácidos, alcoholes, anhídridos, cetonas etc.) son disolventes mucho más efectivos que el agua, especialmente para compuestos orgánicos y organometálicos. Muchos de ellos se oxidan o reducen más difícilmente que el agua y por lo tanto ofrecen un intervalo de potencial útil más amplio. Un número significativo de compuestos, los cuales son electroquímicamente inertes en agua, pueden reaccionar en otros disolventes. Similarmente, compuestos que reaccionan con el agua, por ejemplo, los metales alcalinos, pueden ser estables en otros disolventes.

El cambiar las condiciones de reacción es de particular interés en electroquímica inorgánica, ya que permite una evaluación de efectos de solvatación y disociación. Cuando se consideran reacciones químicas acopladas, como es usualmente el caso en reacciones electroquímicas orgánicas, puede ser útil la capacidad para alterar la acidez del disolvente, o variar la tendencia del disolvente para conducir a reacciones iónicas o de radicales libres, según sea el caso.

Al considerar la gran variedad de aplicaciones electroquímicas de los disolventes no acuosos, es evidente que no existe un comportamiento ideal. Sin embargo, existen algunas propiedades físicas y químicas que pueden ser consideradas para la elección de un disolvente, y que varían ampliamente de compuesto a compuesto. Entre esas propiedades se encuentran: constante dieléctrica, presión de vapor, viscosidad, toxicidad y solubilidad de compuestos de interés en el disolvente considerado.

IV.1.1.- EL DIMETILSULFOXIDO

El dimetilsulfóxido, es un líquido en un amplio intervalo de temperatura (18.5 a 189° C.). Es una molécula polar con un enlace S-O fuertemente iónico, por lo que resulta un excelente disolvente para compuestos polarizables (compuestos orgánicos con enlaces covalentes o de compuestos minerales con enlaces iónicos).

El dimetilsulfóxido es uno de los disolventes que tiene mayor poder coordinante y favorece sobre todo la solvatación de cationes.

En la mayoría de los casos, se ha utilizado como electrodo de referencia, el electrodo de calomel saturado (ECS) acuoso¹³⁷, con un puente adecuado para evitar la contaminación por agua. Los halogenuros de plata son lo bastante solubles en este disolvente, y pueden ser utilizados como electrodos de referencia si se mantiene constante la concentración del halogenuro.

Por otro lado, la fuerza disolvente del dimetilsulfóxido es suficiente para hacer la selección del electrolito soporte mucho menos restringida que en otros disolventes no acuosos. Entre las sales que pueden ser incluidas se encuentran NaClO₄, LiCl, NaNO₃, KClO₄, NaOAc, TEAB, TBAP, TBAI y TEAN.

A continuación aparece una tabla en la cual se mencionan algunas propiedades fisicoquímicas del DMSO¹³⁸:

Propiedad:	Valor:
Masa molecular	78.13 g
Punto de ebullición	189° C (760 mm Hg).
Presión de vapor	0.6 mm Hg (25° C)
Punto de fusión	18.5° C
Densidad (δ)	1.096 g/cm ³ (25° C)
Viscosidad (η)	1.95 cP
Constante dieléctrica	46.6 (25° C)
Momento dipolar	3.9 ± 0.1 D
Conductividad	3 x 10 ⁻⁸ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Tensión superficial	42.90 dinas/cm
Viscosidad cinemática (ν)	1.78 x 10 ⁻² cm ² s ⁻¹

IV.1.2.- ACIDO ACETICO Y ANHIDRIDO ACETICO

- El ácido acético es usualmente utilizado cuando ofrece alguna ventaja sobre otros disolventes. Ha sido usado en tres diferentes aplicaciones electroquímicas¹³⁶: titulaciones ácido-base, polarografía y como disolvente en reacciones de acetoxilación anódica. Comparándolo con otros ácidos comunes que podrían ser usados, ofrece las mejores propiedades. Su constante dieléctrica es baja pero permite las mediciones electroquímicas.

Es un disolvente moderadamente bueno para varios cationes inorgánicos y ha sido usado para polarografía con electrodo de gotas de mercurio para muchos de ellos, así como para compuestos orgánicos¹³⁹.

Aunque presenta una constante dieléctrica baja, son varias las sales que se pueden utilizar como electrolitos soportes en el ácido acético: LiCl, HCl, KCl, ZnCl₂, NaClO₄, HClO₄, NaOAc y NH₄OAc¹³⁶.

El electrodo de cloranilo (tetraclorobenzoquinona) es estable y reversible en ácido acético¹⁴⁰, al igual que el electrodo de hidrógeno; ambos han sido utilizados como electrodos de referencia. Otros electrodos de referencia que también han sido reportados son los siguientes:

Hg-Hg₂Cl₂(s), LiCl(s), HOAc

Hg-Hg₂(OAc)₂(s), NaClO₄(s), HOAc

Ag-AgCl(s), KCl(s), HOAc

El intervalo de potencial accesible en la dirección catódica medido con el electrodo de gotas de mercurio contra una referencia de cloranilo y dado en términos del electrodo de calomel saturado (ECS) acuoso, es de -1.7 V. Presumiblemente la reacción limitante podría ser la reducción del hidrógeno, si son utilizados electrolitos soportes difíciles de reducir.

- El anhídrido acético presenta algunas propiedades interesantes. Su constante dieléctrica es suficientemente elevada para efectuar mediciones electroquímicas razonablemente fáciles, y tiene un conveniente intervalo de temperatura en que es líquido (-73.1 a 140° C) y en condiciones adecuadas, presenta un amplio intervalo de potencial accesible. Ha sido usado para titulaciones coulombimétricas de bases débiles y polarografía de cationes.

Los electrolitos soporte que, por su solubilidad, han sido empleados más comúnmente en anhídrido acético son NaClO₄ y LiClO₄.

Los electrodos de referencia más utilizados en este disolvente son:

Hg-Hg₂(OAc)₂(s), NaClO₄(s), HOAc

Ag/AgClO₄ 10⁻² M, LiClO₄ 10⁻¹ M, Ac₂O.

El valor del intervalo de potencial accesible varía en función del

electrodo de trabajo y del contenido de ácidos o bases en el disolvente puro, pudiéndose observar intervalos de potencial mayores de 3 V (Electrodo de platino vs. Ag/AgClO_4 0.01 F^o, LiClO_4 0.1 F^o; +2.1 a -1.1 V) y menores de 1 V (Electrodo de Hg vs Ag/AgClO_4 0.01 F^o, LiClO_4 0.1 F^o + LiOAc 0.005 F^o; +0.1 a -0.5 V).

A continuación se presentan algunas propiedades fisicoquímicas del ácido acético y del anhídrido acético¹³⁸ :

Acido acético

Propiedad	valor
Masa molecular	60.65 g
Punto de ebullición	118.10° C.
Punto de fusión	16.63° C.
Viscosidad	1.23 cP (20° C.)
Constante dieléctrica	6.13 (20° C.)
Conductancia específica	$1.12 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Densidad	1.049 g/cm ³ (20° C.)

Anhídrido acético

Propiedad	Valor
Masa molecular	102.09 g
Punto de ebullición	140.0° C.
Punto de fusión	-73.1° C.
Viscosidad	1.10 cP (18° C.)
Constante dieléctrica	20.7 (18.5° C.)
Conductancia específica	$4 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Densidad	1.08 g/cm ³ (20° C.)

Mezcla AcOH/Ac₂O (3:4)

Para el cálculo de la viscosidad cinemática ($\nu = \frac{\eta}{\rho}$), presente en la ecuación de Levich, se calcularon la viscosidad termodinámica y la densidad de la mezcla, considerando la proporción de cada disolvente (valores ponderados) :

Propiedad	Valor
Viscosidad	1.12 cP
Densidad	1.07 g/cm ³
Viscosidad cinemática	1.045 x 10 ⁻² cm ² s ⁻¹ .

IV.2. - REACTIVOS Y EQUIPO UTILIZADOS EN LA PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1. - REACTIVOS

Los reactivos analíticos utilizados en los experimentos efectuados son los siguientes:

DMSO (J.T. Baker; 0.2% de H₂O reportado).

DMSO (Aldrich; 0.03% de H₂O reportado).

Acido acético glacial (J.T. Baker).

Anhidrido acético (J.T. Baker).

LiClO₄ anhidro (Fluka AG)

LiClO₄.3H₂O (Aldrich).

LiCl (Aldrich).

AgNO₃ (J.T. Baker).

AgOAc (Merck).

Acido perclórico (J.T. Baker).

Acetato de cobre monohidratado (Beckman).

Sulfato de cobre (Técnica química).

Ferroceno (Aldrich).

Las síntesis de los demás compuestos estudiados se indica en otras publicaciones :

- Complejo de V(IV)¹⁴¹ : VO(PhSNO-2H).H₂O *

- Complejo de V(V)¹⁴² : VO₂(PhSNO-2H)⁻Na⁺.3H₂O *

- Complejo de Cu(II)¹¹⁷ : Cu(PhSNO-2H) *

- Tiosemicarbazona PhSNO¹⁴³ : ϕ -NH-CS=N-N=CH- ϕ -OH *

- Perclorato de vanadilo¹⁴⁴ : VO(ClO₄)₂.5DMSO **

NOTA: Todos los reactivos en grado R.A. se utilizaron directamente, excepto donde se especifique otra cosa.

* Estos compuestos fueron sintetizados en el laboratorio de Química Inorgánica del Instituto de Química (UNAM), y fueron proporcionados gentilmente por el Dr. Jesús Valdés Martínez.

** Compuesto sintetizado en el laboratorio en donde se efectuó este trabajo.

IV.2.2. - PREPARACION DE DISOLUCIONES

- LiClO₄ 0.1 M. en DMSO.- Se pesan 1.0639 g (10 mmoles) de perclorato de litio anhidro^a, y se disuelven posteriormente en 100 ml de DMSO^b, hasta completa solubilización.

- LiClO₄.3H₂O 0.086 M. en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4).- Se pesan 3.2088 g (20

mmoles) del $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, disolviéndolo y llevándolo al aforo con ácido acético glacial^c a un volumen final de 100 ml. De la disolución así preparada (concentración final: 0.2 M) se toman 30 ml y se mezclan con 40 ml de anhídrido acético, dejándose en agitación durante 12 h^d. La concentración final de esta mezcla es de 0.086 M.

- Complejo de dicloruro de plata (AgCl_2^- 2×10^{-3} M.) en DMSO.- Se pesan 0.0085 g (0.05 mmoles) de AgNO_3 y 0.106 g (1 mmol) de LiCl . Se disuelve esta última sal^e en la disolución de electrolito soporte (LiClO_4 0.1 M), y se adiciona posteriormente el AgNO_3 , llevando al aforo a un volumen final de 25 ml. Esta disolución se pone en contacto con un alambre de plata metálica, lo que constituye el electrodo de referencia utilizado durante los experimentos realizados en DMSO.

- AgOAc 2×10^{-3} M. en la mezcla $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).- Se pesan 8.3 mg (0.05 mmoles) del AgOAc , se disuelve en el mínimo volumen de ácido perclórico concentrado, y se lleva al aforo con la disolución de electrolito soporte [$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.086 M. en la mezcla $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4)] a un volumen final de 25 ml. Esta disolución se pone en contacto con un alambre de plata metálica, lo que constituye el electrodo de referencia utilizado en los experimentos realizados en la mezcla $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).

- Compuestos estudiados.- Todos los compuestos estudiados se prepararon inicialmente a una misma concentración (1×10^{-2} M.) y de una manera similar, como a continuación se detalla:

Se pesan 0.1 mmoles del compuesto a estudiar, se disuelven y se llevan al aforo con la disolución de electrolito soporte, hasta un volumen final de 10 ml.

Compuesto	0.1 mmoles equivalen a:
$\text{VO}(\text{PhSNO}-2\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.4 mg
$\text{VO}_2(\text{PhSNO}-2\text{H})^- \text{Na}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42.9 mg
$\text{Cu}(\text{PhSNO}-2\text{H})$	33.4 mg
$\phi\text{-NH-CS=N-N=CH-}\phi\text{-OH}$	27.1 mg
$\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{DMSO}$	65.6 mg
$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.9 mg
CuSO_4	15.9 mg

a.- Para purificar el perclorato de litio utilizado se lavó con metanol y se recrystalizó.

b.- El DMSO utilizado se conservó sobre tamiz molecular (perlas de 2 mm de

diámetro, con malla molecular de 4 Å) activado mediante calentamiento (600-800° C. durante 24 hrs.).

c.- Se observó una mejor solubilización de la sal de litio en el ácido acético glacial que en el anhídrido acético, por lo que se decidió disolverlo en el orden mencionado.

d.- La adición del anhídrido acético al ácido acético glacial tiene el efecto de eliminar el contenido de agua presente en éste último, pero el equilibrio final se establece después de cierto tiempo; en los ensayos experimentales se observó que al trabajar con mezclas con poco tiempo de agitación, no se obtenía el mismo dominio de electroactividad que con mezclas sometidas a agitación durante mayor tiempo.

e.- La sal de plata se solubiliza mejor en presencia de iones cloruro (LiCl), de acuerdo a lo observado experimentalmente.

IV.2.3.- EQUIPO

- Potenciostato tipo PRG-5. Tacussel.
- Milivoltímetro tipo S6N. Tacussel.
- Generador de señales triangulares tipo GSTP3. Tacussel.
- Graficador tipo 3036 X-Y .YEW
- Tanque con nitrógeno gaseoso AGA.
- Balanza analítica Mettler AE 240
- Estufa Heraeus.
- Mufla
- Celda electrolítica de vidrio con cinco bocas (capacidad = 100 ml).
- Electrodo:
 - a) Electrodo de trabajo :
 - Electrodo giratorio de disco con punta de carbono vítreo ($A = 0.07068 \text{ cm}^2$), con control de velocidad de giro (0 a 5000 rpm). Tacussel.
 - Electrodo de gotas de mercurio (diámetro de capilar = 60 μm).
 - Electrodo de malla de platino (para efectuar la coulombimetría).
 - b) Electrodo de referencia:
 - $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^- (2 \times 10^{-3} \text{ M})/\text{LiCl}(0.1 \text{ M.})$ en DMSO.
 - $\text{Ag}^0/\text{AgOAc}(2 \times 10^{-3} \text{ M.})$ en AcOH/Ac₂O (3:4).
 - c) Electrodo auxiliar:
 - Alambre de platino.

IV.3.- ESTUDIO PRELIMINAR Y DOMINIOS DE ELECTROACTIVIDAD

IV.3.1.- ESTUDIO PRELIMINAR

El estudio preliminar consistió en el montaje del equipo a utilizar durante los experimentos, preparación de electrodos, trampas para disolventes, conexiones varias y pruebas de respuesta eléctrica de los diversos aparatos. En figuras subsecuentes (figs. IV.1 y IV.2) se describen los diferentes componentes del equipo y celda electrolítica utilizados para la realización del trabajo experimental.

En las primeras pruebas experimentales efectuadas, se utilizaron diferentes electrodos indicadores (EGDC, EGDAu, EGDpt, EGM) y varias sales como electrolitos soporte (LiClO_4 anhidro, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TEABF_4), con la finalidad de elegir los que presentaran el mejor dominio de electroactividad (tanto en la región anódica como en la catódica). Ya han sido mencionados en la sección anterior los electrodos y electrolitos soporte seleccionados finalmente.

IV.3.2.- DOMINIOS DE ELECTROACTIVIDAD

A.- DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD EN DMSO.

1.- El dominio de electroactividad obtenido con el EGDC fué el siguiente:

Barrera anódica.- +1.0 V. vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^- (2 \times 10^{-3} \text{ M})/\text{LiCl} (0.1 \text{ M})$.

Barrera catódica.- -2.0 V. vs $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^- (2 \times 10^{-3} \text{ M})/\text{LiCl} (0.1 \text{ M})$.

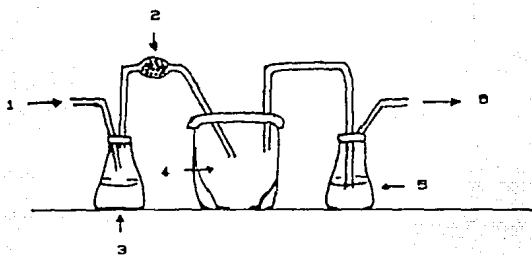
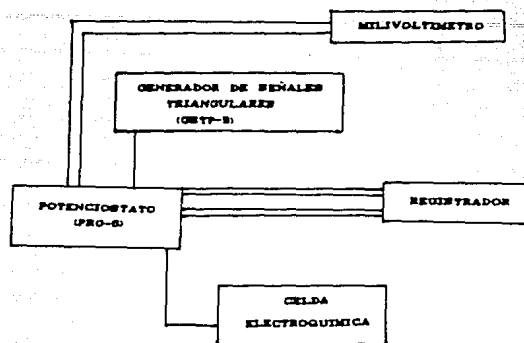
2.- El dominio de electroactividad obtenido con el EGM fué el siguiente:

Barrera anódica.- +0.3 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^- (2 \times 10^{-3} \text{ M})/\text{LiCl} (0.1 \text{ M})$.

Barrera catódica.- -2.0 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^- (2 \times 10^{-3} \text{ M})/\text{LiCl} (0.1 \text{ M})$.

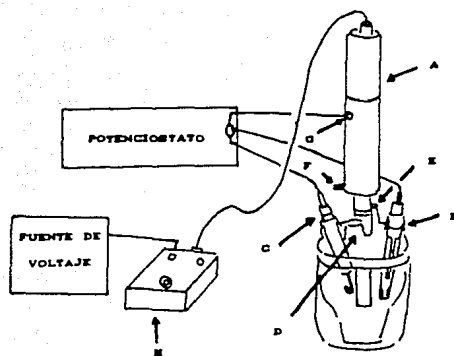
El dominio de electroactividad obtenido con el EGDC es limpio, no observándose señales electroactivas, excepto cuando existe oxígeno disuelto, se observa una onda de reducción a un potencial próximo a -0.5 V., que desaparece cuando se burbujea intensamente nitrógeno gaseoso a la disolución de estudio.

Con el EGM se observa una pequeña señal de reducción próxima a la barrera (-1.8 V), que se mantiene constante. Igualmente se observa una onda de reducción en presencia de oxígeno, cercana a -0.3 V.



- 1, 5 FLUJO DE NITROGENO
 2 TRAMPA CON SILICA GEL
 3 DI SOLVENTE [DMSO O MEZCLA AcOH/Ac₂O (3:4)]
 4 CELDA ELECTROQUIMICA
 5 AGUA

FIG. IV.1



- A. - ELECTRODO GIRATORIO DE DISCO.
- B. - ELECTRODO DE REFERENCIA.
- C. - ELECTRODO AUXILIAR.
- D. - ENTRADA PARA ADICIONAR EL COMPUESTO ELECTROACTIVO.
- E. - ENTRADA Y SALIDA DE NITROGENO EN LA CELDA ELECTROQUIMICA.
- F. - ENTRADA DE NITROGENO AL ELECTRODO DE TRABAJO.
- G. - AREA DE CONTACTO ELECTRICO PARA EL ELECTRODO DE TRABAJO.
- H. - CONTROL DE VELOCIDAD PARA EL ELECTRODO GIRATORIO DE DISCO.
(0 A 5000 rpm).

FIG. IV.2

B. - DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4).

1.- El dominio de electroactividad obtenido con el EGDC fué el siguiente:

Barrera anódica.- +1.0 V. vs. Ag^0/AgOAc (2×10^{-3} M).

Barrera catódica.- -1.3 V. vs. Ag^0/AgOAc (2×10^{-3} M).

2.- El dominio de electroactividad obtenido con el EGM fué el siguiente:

Barrera anódica.- + 0.1 V. vs. Ag^0/AgOAc (2×10^{-3} M).

Barrera catódica.- -1.7 V. vs Ag^0/AgOAc (2×10^{-3} M).

El dominio de electroactividad obtenido con el EGM es totalmente limpio, es decir, no se observa ninguna señal parásita.

Con el EGDC se trazaron diversos voltamperogramas lineales y cíclicos, con la finalidad de descartar posteriormente cualquier señal que se presentara en ausencia del compuesto en estudio.

Durante los diversos estudios efectuados se presentaba un dominio de electroactividad limpio, excepto por una onda de reducción no muy intensa a un potencial próximo a -0.3 V, que en régimen de difusión pura se manifiesta como un pico de reducción ancho con potencial de pico cercano a -0.35 V.

Al trazar los voltamperogramas cíclicos a potenciales de inversión cercanos a la barrera catódica, se presenta un pico de reducción agudo y varios picos de oxidación, que posiblemente se deban a la reducción del protón y la posterior adsorción de H_2 .

Es interesante señalar que la posición de dichos picos es modificada, en mayor o menor grado, después de adicionar cualquiera de las sustancias estudiadas. En efecto, la barrera y las señales anteriormente mencionadas se desplazan hacia valores mayores de potencial (reducción facilitada); este hecho concuerda con el desplazamiento observado de la barrera catódica hacia valores de potencial mayores en régimen de difusión convectiva, cuando se adiciona cualquiera de los compuestos estudiados.

Para evitar estas interferencias, los trabajos experimentales posteriores se efectuaron sin llegar a valores extremos de potencial de barrera.

IV. 4.- ESTUDIO COMPARATIVO DE ESCALAS DE POTENCIAL DE LOS MEDIOS NO ACUOSOS UTILIZADOS

Conocida es la utilidad del par redox ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+) como sistema de referencia, dadas sus características reversibles y su invariabilidad en el potencial normal en diversos medios de estudio.

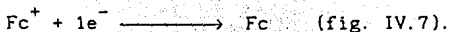
PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon disoluciones de concentración similar de ferroceno en ambos medios de estudio, DMSO y la mezcla $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4), observándose una rápida solubilización del compuesto; el ferroceno forma disoluciones de color amarillo oro (un poco más intenso en DMSO).

Se utilizó como electrodo de trabajo el EGDC, los electrodos de referencia y auxiliar fueron los mismos utilizados para el estudio de los demás compuestos.

Las señales obtenidas, tanto en régimen de difusión convectiva, como en régimen de difusión pura, corresponden a un sistema reversible (figs IV.3, IV.4, IV.5 y IV.6), en ambos disolventes.

Los valores de los coeficientes de difusión del ferroceno en ambos medios de estudio, calculados experimentalmente a partir de la ecuación de Levich, son muy similares, $D_{\text{DMSO}} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{\text{MEZCLA}} = 3.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Es interesante señalar que las disoluciones de ferroceno en la mezcla $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4) son menos estables que en DMSO, pues con el transcurso del tiempo (1-2 h), las disoluciones de ferroceno, amarillas, cambian de color a un azul tenue, característico de las disoluciones de ferricinio y, además, el voltamperograma en régimen estacionario ya no presenta la onda de oxidación de ferroceno, sino una señal de reducción que corresponde al proceso



En la mezcla $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4) se obtiene un potencial de media onda de -0.28 V vs Ag^0/AgOAc y en DMSO de 0.47 V vs $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_2^-$, lo que permite establecer las siguientes escalas de potencial:

1.- En DMSO :

Barrera anódica: + 0.53 V vs. Fc^+/Fc .

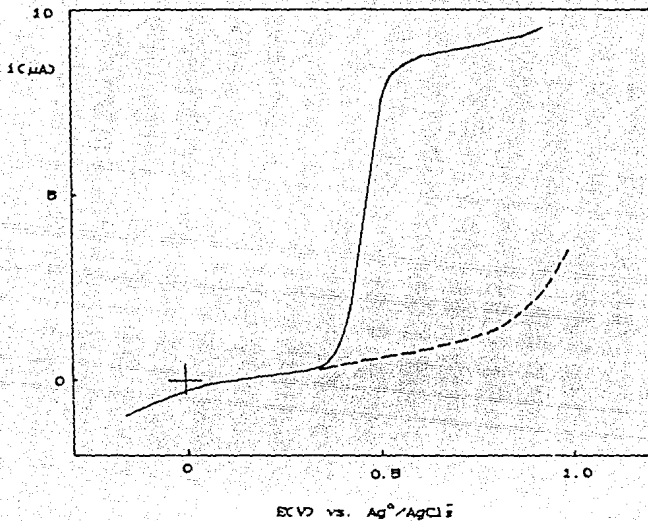
Barrera catódica: - 2.47 V. vs Fc^+/Fc .

2.- En AcOH/Ac₂O :

Barrera anódica: + 1.28 V. vs Fc^+/Fc .

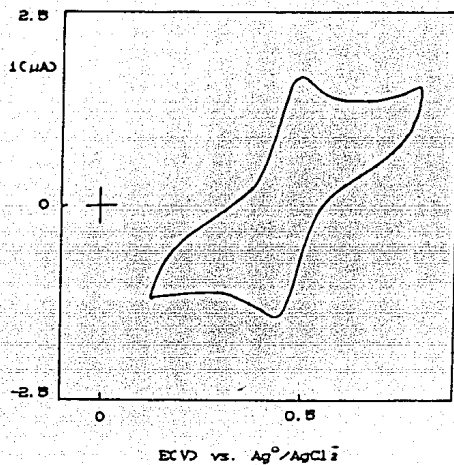
Barrera catódica: - 1.02 V vs Fc^+/Fc .

Al efectuar un análisis comparativo de ambos medios de estudio, se observa que en la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4) están favorecidas las oxidaciones con respecto al DMSO, presentándose la situación contraria en las reducciones, las cuales están más favorecidas en DMSO con respecto a la mezcla AcOH/Ac₂O (3:4). La comparación de escalas se presenta en la sección III (fig. III.1).



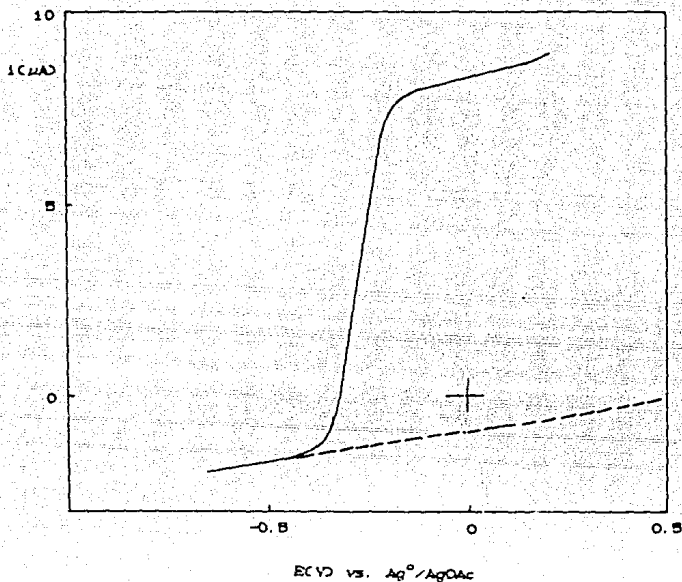
VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 2.8×10^{-4} M. DE FERROCENO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁺/AgCl⁻.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 208.44 rad/s.

FIG. IV.3



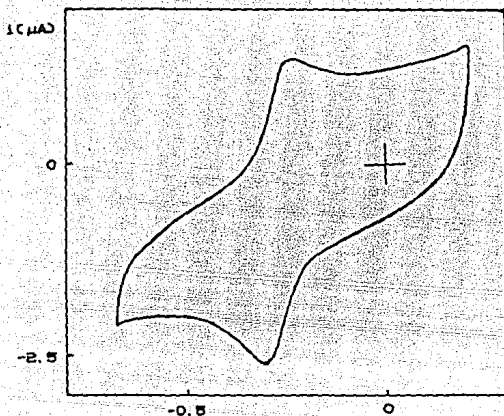
VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA PARA
 UNA DISOLUCION 2.8×10^{-4} M. DE FERROCENO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}_2^{-}$.
 ELECTRODO AUXILIAR. Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 14 mV/s.

FIG. IV.4



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION 2.8×10^{-4} M. DE FERROCENO EN LA MEZCLA
 AcOH/Ac₂O (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.096 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁰/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

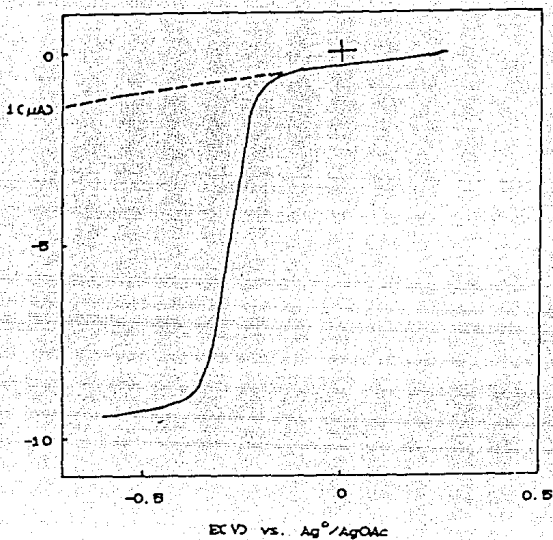
FIG. IV.6



ECV vs. $Ag^+/AgOAc$

VOLTAMPEROGRAMA CICLICO EN REGIMEN DE DIFUSION PURA PARA
 UNA DISOLUCION 2.8×10^{-4} M. DE FERROCENO EN LA MEZCLA AcOH/Ac₂O
 (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^+/AgOAc$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 18 mV/s.

FIG. IV.8



VOLTAMPEROGRAMA LINEAL EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA
 PARA UNA DISOLUCION $2.9 \times 10^{-4} N.$ DE ION FERRICINIO EN LA MEZCLA
 $AcOH/Ac_2O$ (3:4).
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO GIRATORIO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^0/AgOAc$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 4 mV/s.
 VELOCIDAD ANGULAR: 209.44 rad/s.

FIG. IV.7

Nicholson y Shain publicaron en 1964 la solución de las ecuaciones diferenciales complejas que relacionan la intensidad de corriente con parámetros tales como la velocidad de difusión, las reacciones químicas acopladas y el barrido de potencial. Uno de los aspectos que llamó más la atención fué la modificación de los voltamperogramas cíclicos cuando existen reacciones químicas acopladas a las electroquímicas.

La importancia del trabajo de Nicholson y Shain radica en que es posible la elucidación de los mecanismos químicos y electroquímicos que ocurren en una disolución dada, mediante el estudio de la variación de ciertas características voltamperométricas con la velocidad de barrido de potencial. Así pues, la medición de tales características permite obtener mucha información acerca de la naturaleza de los procesos que ocurren al electrodo.

En la siguiente tabla (tabla I) se mencionan dichas características y los valores que toman para diversos mecanismos.

Posteriormente se presentan figuras que ejemplifican la aplicación de los criterios de Nicholson-Shain a los diferentes sistemas estudiados en este trabajo de tesis (figs. IV.8 a IV.17).

Δ $A = f(v)$	i_p^0/i_p^c	$i_p^0/v^{1/2}$	E_p	$E_p - E_{p/s}$	ΔE_p
Es	Cte. (=1)	Cte.	Cte.	56.5/n	Cte. (56.5/n)
Es	Creciente (< 1)	Decre- ciente	Variable	Variable	Variable (Crec.)
Es	0	Cte.	Variable	Cte. (47.7/cn)	————
EsCa	Decre- ciente (< 1)	Variable (Crec.)	Variable	Decre- ciente ($> 56.5/n$)	Decre- ciente ($> 56.5/n$)
EsC	0	Cte.	Variable	Decre- ciente (47.7/cn)	————
CaEs	Creciente (> 1)	Decre- ciente	Variable	Creciente	Creciente
CaEs	0	Decre- ciente	Variable	Creciente	————
EsCs	Creciente (0% a 1)	Decre- ciente	Variable	Creciente ($< 56.5/n$)	Cte. (No def. a v pequeñas)
EsCs	Creciente (< 1)	Decre- ciente	Variable	Cte. (56.5/n)	Cte. (56.5/n)
EsCs	0	Decre- ciente	Variable	Cte (47.7/cn)	————
EsCs	Creciente (0% a 1)	Decre- ciente	Variable	Creciente	No def. o variable

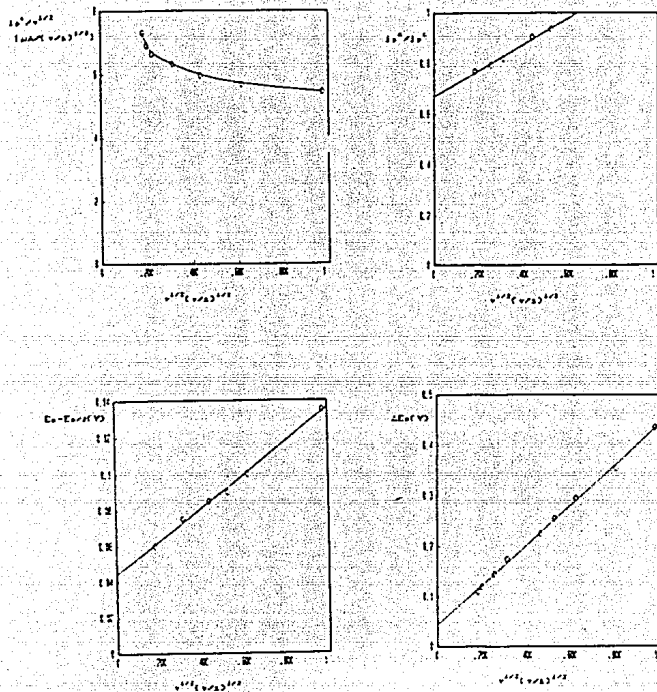
CRITERIOS DE NICHOLSON - SHAIN

Variación de algunos parámetros electroquímicos con la velocidad de barrido de potencial para diferentes mecanismos.

E : Reacción electroquímica.
C : Reacción química.
K : Catalítica.

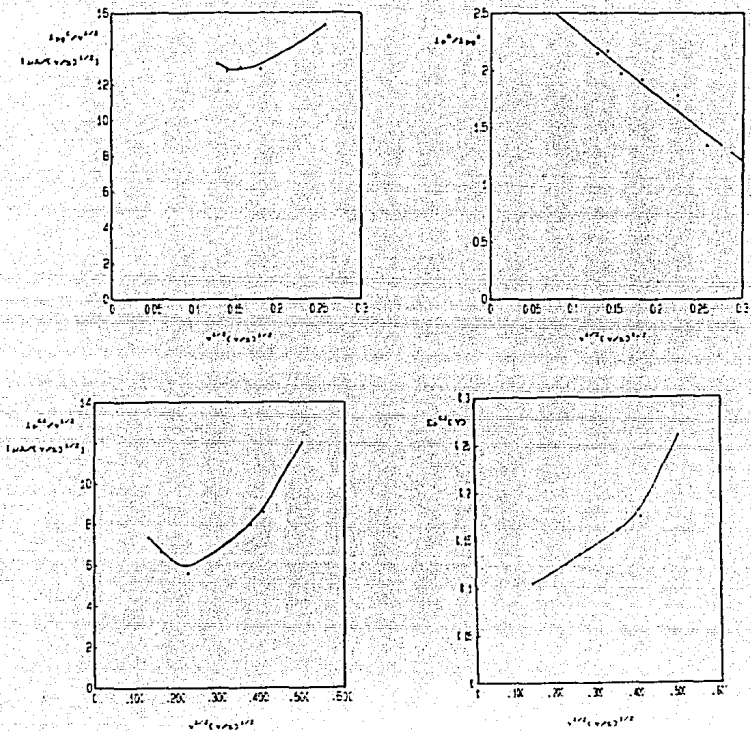
R : Reversible.
Q : Cuasirreversible.
I : Irreversible.

TABLA I



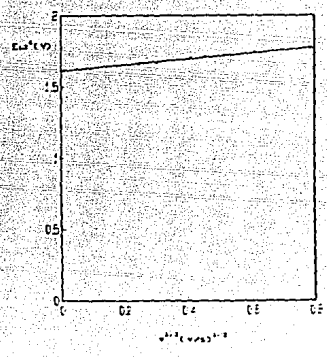
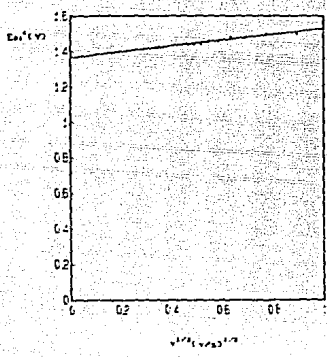
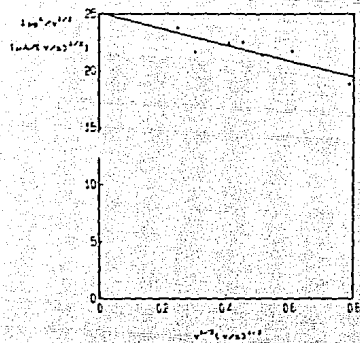
VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION 2.5×10^{-4} M. DEL COMPLEJO $Cu(PSNO)_2$ EN DMSO. ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.1 M. ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO. ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag/AgCl$. ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.8



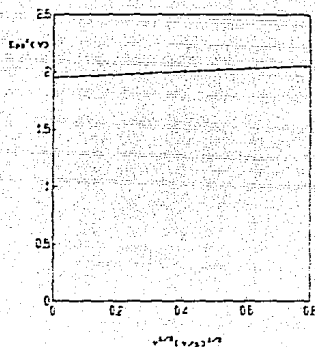
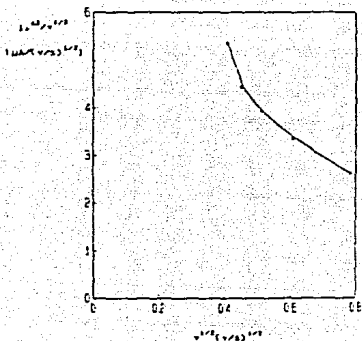
VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION 5.5×10^{-4} M. DE ACETATO DE COBRE EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgCl .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.9



VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA LOS DOS PRIMEROS PICO DE REDUCCION DE LOS COMPLEJOS DE V (V) Y IV) EN DMSC.
 ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^+/AgCl$.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV. 10a



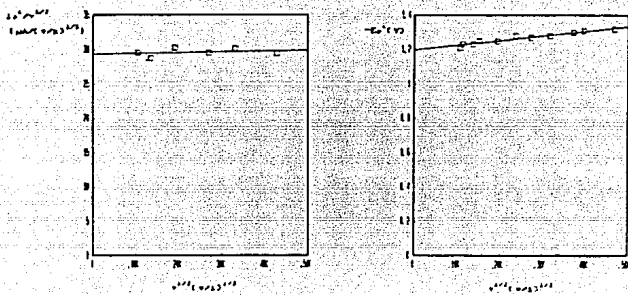
VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA EL TERCER PICO DE REDUCCION DE LOS COMPLEJOS DE V (V Y IV) EN DMSO.
ELECTROLITO SOPORTE: LIQIO. 0.1 M.

ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.

ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag^+/AgCl$.

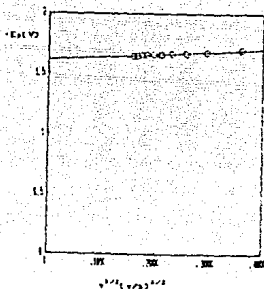
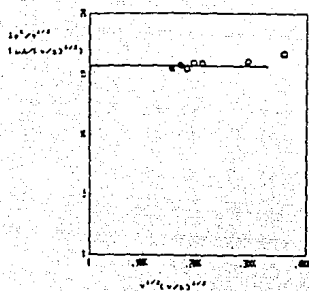
ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.10b



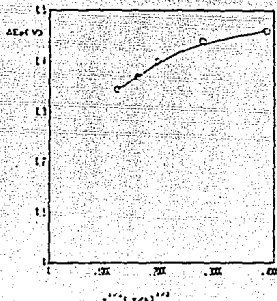
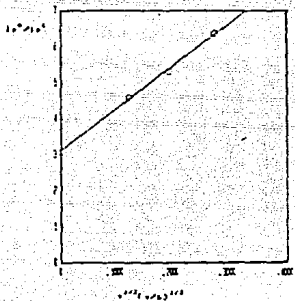
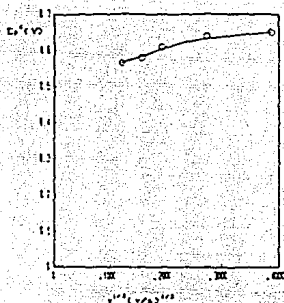
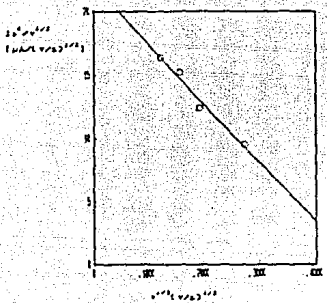
VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION 1.25×10^{-3} M DEL PERCLORATO DE VANADIO EN DMSO.
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}^-$
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.11



VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION DE LA TIOSMICARBAZONA PMSNO 4.76×10^{-4} M. EN DMSO. ELECTROLITO SOPORTE LICID 0.1 M. ELECTRODO DE TRABAJO, DISCO DE CARBONO VITREO. ELECTRODO DE REFERENCIA: $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_2^-$. ELECTRODO AUXILIAR: PL.

FIG. IV.12



VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION 1.82×10^{-3} M DEL COMPLEJO GUPHSNO; EN LA MEZCLA $\text{ACOH}/\text{AC}_2\text{O}$ (3/4).

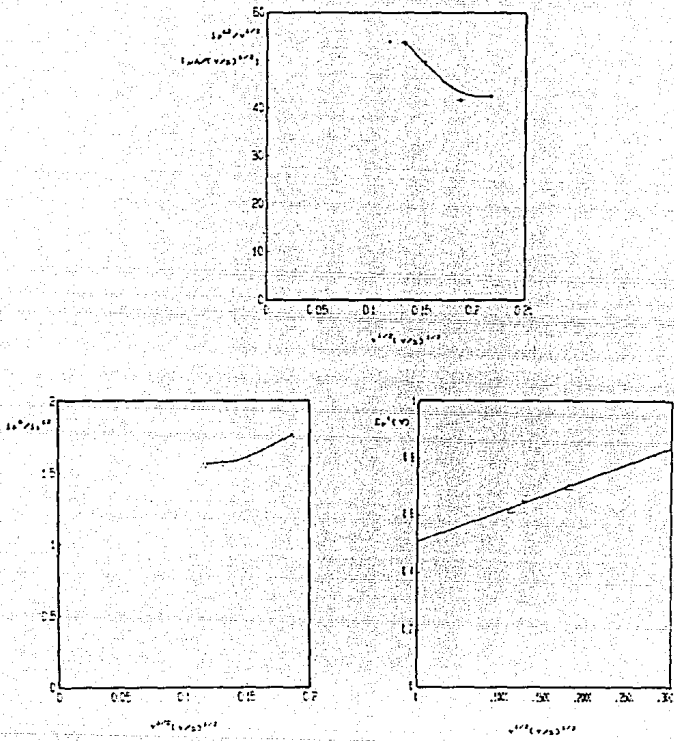
ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.086 M.

ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITRICO.

ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag/AgCl .

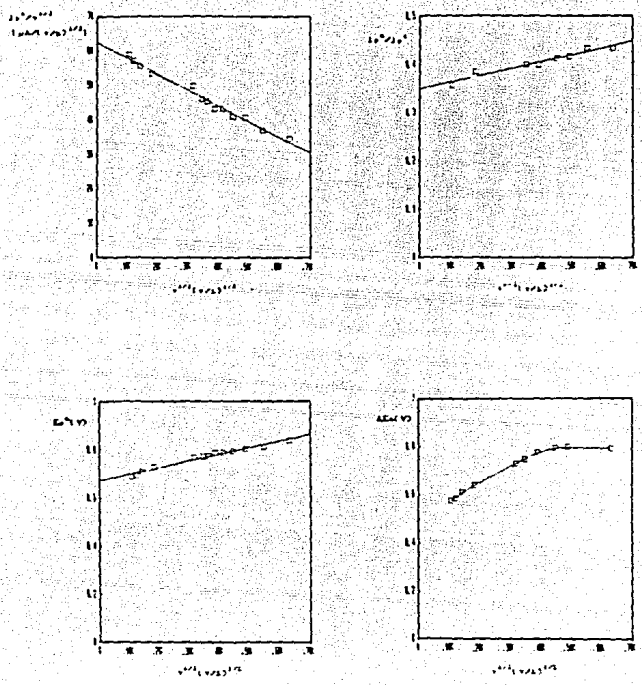
ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.13



VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION I.P X 10^{-2} M. DE ACETATO DE COBRE EN LA MEZCLA ACON/ACSO (E4).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.080 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag₂/AgCl.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

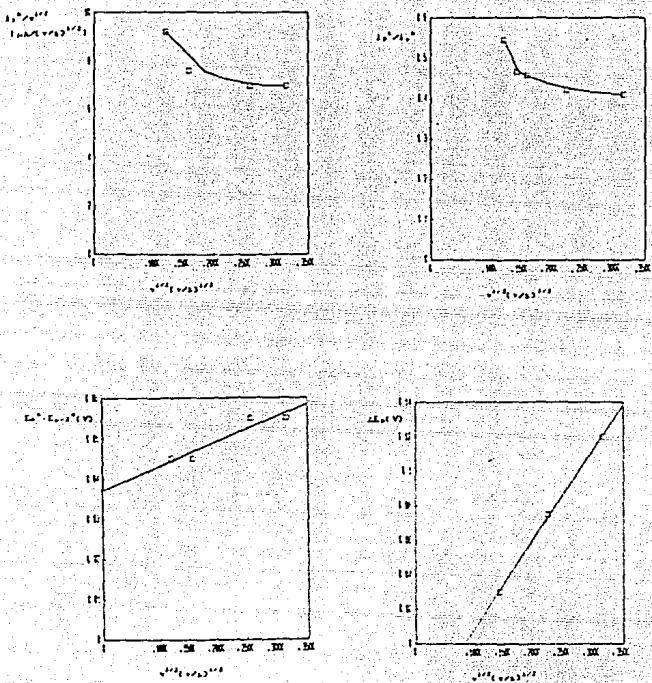
FIG. IV.14



VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION DEL PERCLORATO DE VANADIO 2×10^{-2} M. EN LA MEZCLA ACOH-AC₂O (3.4).

ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.086 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag/AgOAc.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.15



VARIACION DE VARIOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO, PARA UNA DISOLUCION FRESCA DE LA TIOSEMICARBAZONA 1×10^{-3} M. EN $AcOH/Ac_2O$.

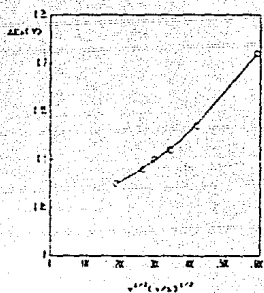
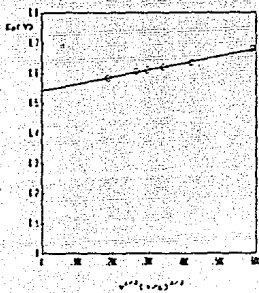
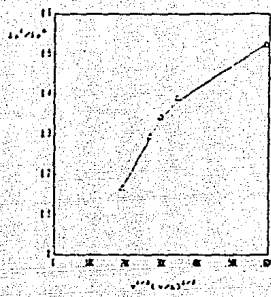
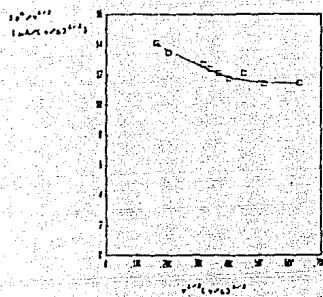
ELECTROLITO SOPORTE. $LiClO_4$ 0.086 M.

ELECTRODO DE TRABAJO. DISCO DE CARBONO VITREO.

ELECTRODO DE REFERENCIA. $Ag/AgCl$.

ELECTRODO AUXILIAR. Pt.

FIG. IV.18



VARIACION DE DIVERSOS PARAMETROS EN FUNCION DE LA RAIZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO. PARA UNA DISOLUCION ENVEJECIDA DE LA TIOSEMICARBAZONA $PhSNO$ 3.5×10^{-4} M. EN $AcOH/Ac_2O$ (2:1).

ELECTROLITO SOPORTE: $LiClO_4$ 0.086 M.

ELECTRODO DE TRABAJO: DISCO DE CARBONO VITREO.

ELECTRODO DE REFERENCIA: $Ag/AgCl$.

ELECTRODO AUXILIAR: Pt .

FIG. IV.17

IV.6. - CULOMBIMETRIA.

Para el estudio culombimétrico de varios de los compuestos estudiados, se empleó como electrodo de trabajo una malla de platino, como electrodos de referencia se utilizaron los mismos que para el trazado de las curvas I/E (sección IV.2.3), y el electrodo auxiliar (contraelectrodo), en todos los casos, fué un alambre de platino colocado en un compartimiento separado, para evitar contaminación de la disolución de estudio.

Se efectuaron las macroelectrólisis a potencial constante, imponiendo un valor de potencial lo más próximo posible a la zona de meseta de la curva I/E del compuesto estudiado.

Dado que no se efectuaron culombimetrías para todos los compuestos, se utilizaron los siguientes tratamientos matemáticos para inferir el número de electrones participantes en los procesos redox de tales compuestos:

A) Cuando los compuestos estudiados presentan valores de coeficientes de difusión del mismo orden de magnitud.

Considerando que $i = n.k.C$

donde: i = intensidad de corriente límite.

k = constante de proporcionalidad que depende del coeficiente de difusión (D) de la especie electroactiva.

C = concentración de la especie electroactiva.

Se puede establecer para dos especies la siguiente relación:

$$i_1/i_2 = n_1.k.C_1/n_2.k.C_2$$

Si para la primera especie se conocen todas las variables (se efectúa experimentalmente la culombimetría), asumiendo que D es similar para ambas especies, y que para la segunda especie se conocen C_2 e i_2 , queda por resolver una ecuación con una incógnita, el número de electrones para esta segunda especie, n_2 :

$$n_2 = \frac{i_2.n_1.C_1}{i_1.C_2}$$

B) Cuando se considera que los valores de los coeficientes de difusión no son del mismo orden de magnitud.

En este caso se pueden determinar los valores de n_1 y D_1 para una especie A, siempre y cuando se conozcan los valores de n_2 y D_2 para una segunda especie B, y se disponga de datos experimentales, para aplicarlos a dos expresiones que relacionen el producto nD , de la siguiente manera :

Considérese que, en un mismo medio de reacción, son válidas las dos siguientes expresiones :

$$i_d = k \cdot n \cdot D^{2/3} \quad (\text{ecuación de Levich})$$

$$\text{y } i_p = k \cdot n \cdot D^{1/2} \quad (\text{ecuación de Randles-Sevick})$$

Si las expresiones dadas se aplican a dos especies A y B, se pueden establecer las siguientes relaciones :

$$i_{dA}/i_{dB} = k_L \cdot n_1 \cdot (D_1)^{2/3} / k_L \cdot n_2 \cdot (D_2)^{2/3} \quad (1)$$

$$i_{pA}/i_{pB} = k_R \cdot n_1 \cdot (D_1)^{1/2} / k_R \cdot n_2 \cdot (D_2)^{1/2} \quad (2)$$

Si :

$$n_1/n_2 = x \quad (3) \quad D_1/D_2 = z \quad (4)$$

$$i_{dA}/i_{dB} = I_L \quad (5) \quad i_{pA}/i_{pB} = I_R \quad (6)$$

Substituyendo (3), (4) y (5) en (1) :

$$I_L = x \cdot z^{2/3} \quad (7)$$

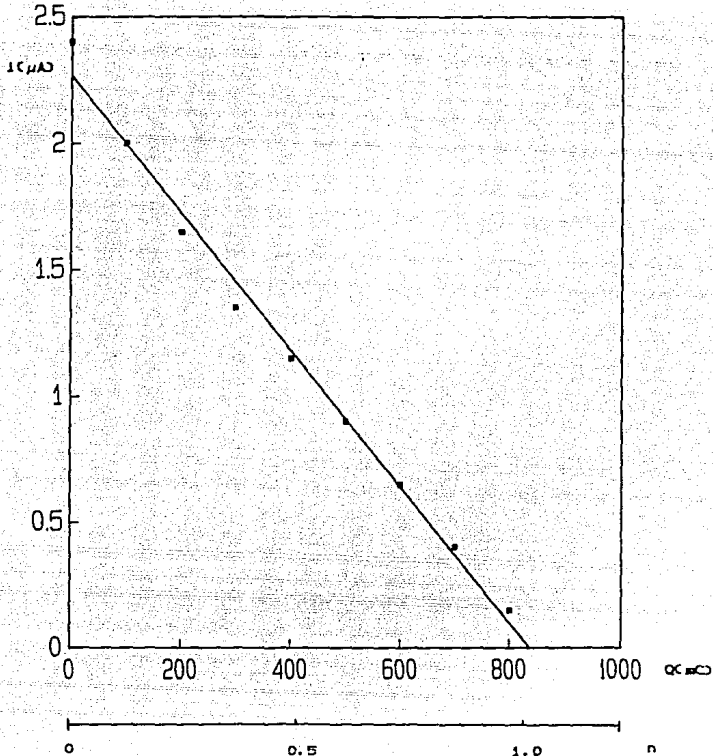
Substituyendo (3), (4) y (6) en (2) :

$$I_R = x \cdot z^{1/2} \quad (8)$$

Por tanto, resolviendo el sistema de ecuaciones (7) y (8), se pueden conocer los valores de x y z y posteriormente los valores de n_1 y D_1 .

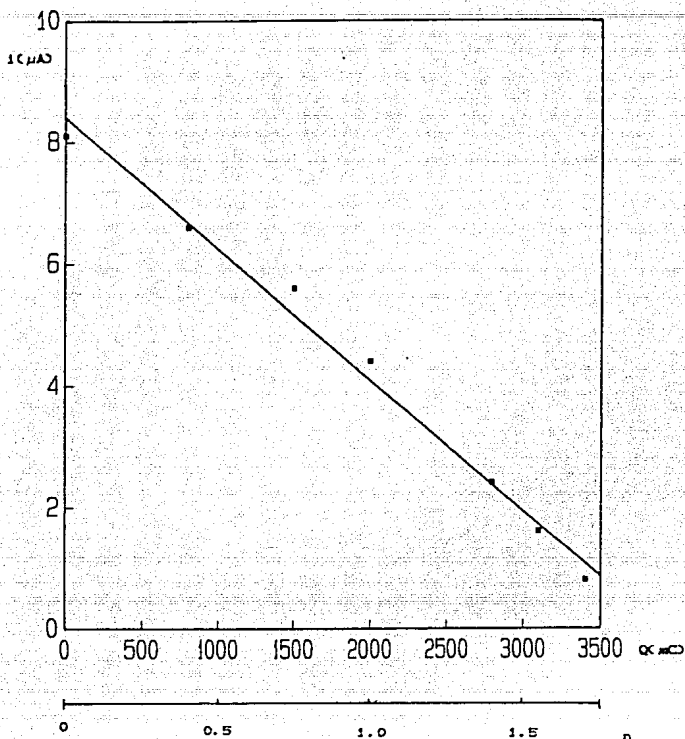
Se considera que las relaciones x y z no varían en un mismo medio de estudio, aún cuando se apliquen en diferentes expresiones.

A continuación se presentan las curvas $i_{lim} = f(Q)$, obtenidas a partir de los resultados obtenidos de las macroelectrólisis efectuadas sobre varios de los compuestos estudiados en este trabajo (figs. IV.18 a IV.22).



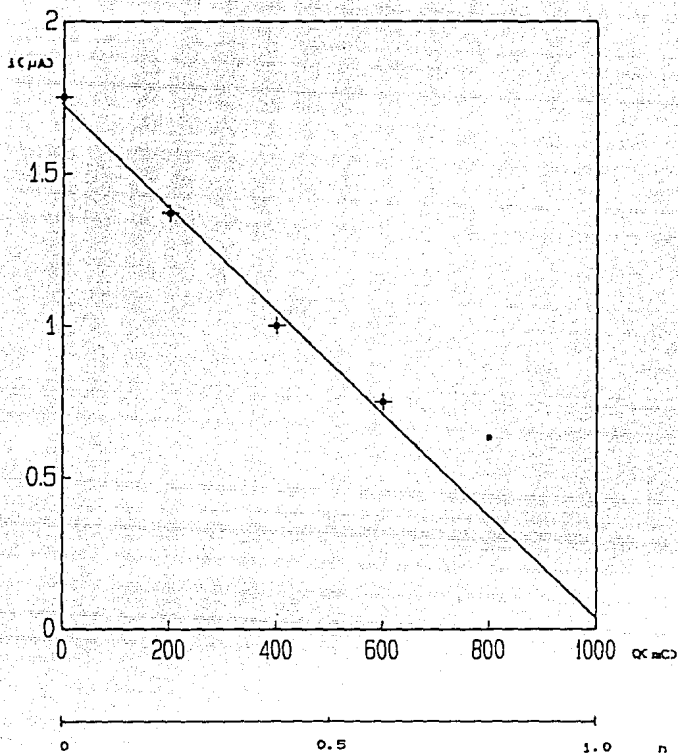
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD (Q) UTILIZADA EN EL CURSO DE LA ELECTROLISIS DEL COMPLEJO $Cu(PPh_3)_2$ EN DMSO. EL SEGUNDO EJE DE ABSCISAS INDICA EL NUMERO DE ELECTRONES (n) INTERCAMBIADOS POR MOL. DE COMPLEJO. (E_{imp.} = -0.8 V.; No. DE MOLES = 8.5×10^{-5}).
 ELECTROLITO SOPORTE: LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: MALLA DE PLATINO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁺/AgCl₂.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.18



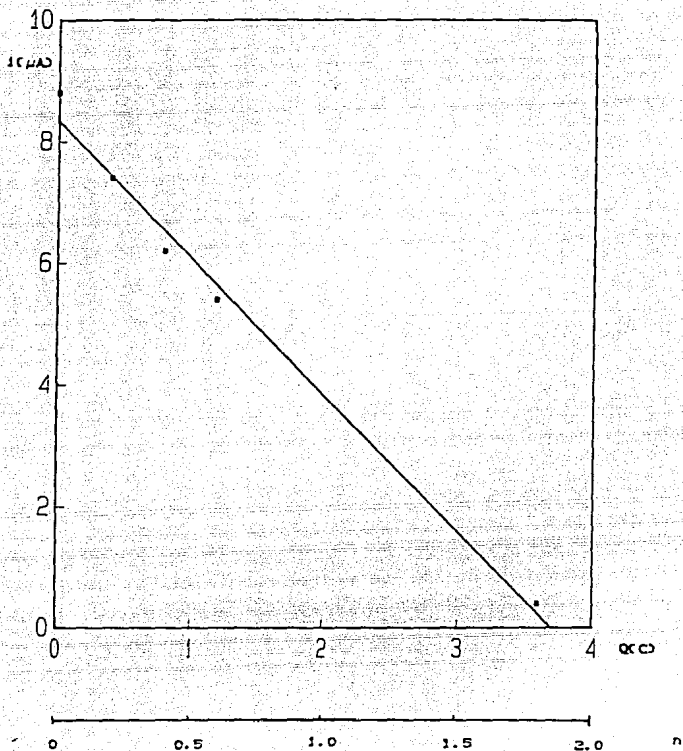
VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD (Q) UTILIZADA EN EL CURSO DE LA ELECTROLISIS DEL ACETATO DE COBRE EN DMSO. EL SEGUNDO EJE DE ABCISAS INDICA EL NUMERO DE ELECTRONES (n) INTERCAMBIADOS POR MOL DE COBRE(II). (E_{aplic} = -0.7 V.; No. DE MOLES = 2×10^{-5}).
 ELECTROLITO SOPORTE : LiClO₄ 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO : MALLA DE PLATINO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag⁰/AgCl₂.
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.19



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD (Q) UTILIZADA EN EL CURSO DE LA ELECTROLISIS DEL PERCLORATO DE VANADILIO EN DMSO. EL SEGUNDO EJE DE ABSCISAS INDICA EL NUMERO DE ELECTRONES (n) INTERCAMBIADOS POR MOL DE VANADILIO. $E_{\text{Emp.}} = -1.3 \text{ V}$; N_{O_2} DE MOLES = 1×10^{-5} .
 ELECTROLITO SOPORTE ; LiClO_4 0.1 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO ; MALLA DE PLATINO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA; $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}_2$.
 ELECTRODO AUXILIAR; Pt.

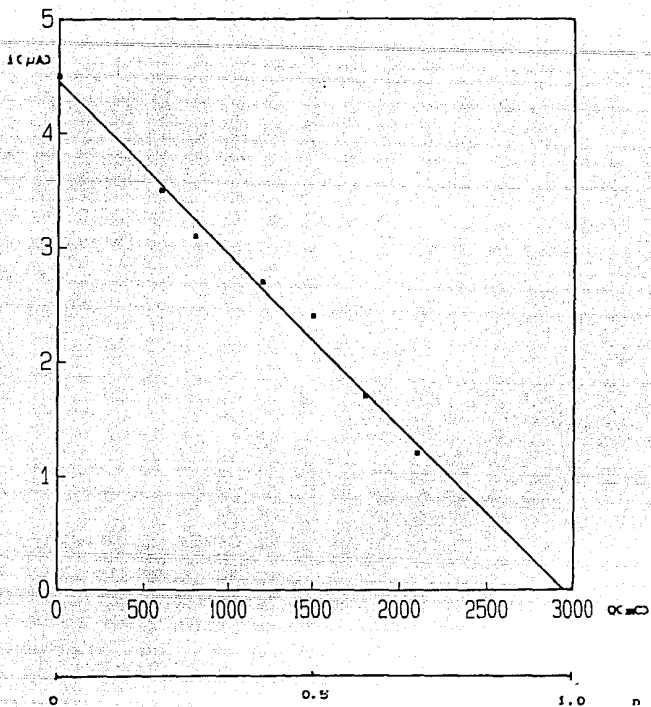
FIG. IV.20



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD (Q) UTILIZADA EN EL CURSO DE LA ELECTROLISIS DEL ACETATO DE COBRE EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4). EL SEGUNDO EJE DE ABSISAS INDICA EL NUMERO DE ELECTRONES (n) INTERCAMBIADOS POR MOL DE COBRE(II). (E_{imp.} = -0.4 V.; No. DE MOLES = 2×10^{-3}).

ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.085 M.
 ELECTRODO DE TRABAJO: MALLA DE PLATINO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.21



VARIACION DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE CON LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD (Q) UTILIZADA EN EL CURSO DE LA ELECTROLISIS DEL PERCLORATO DE VANADILO EN LA MEZCLA $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:4). EL SEGUNDO EJE DE ABCISAS INDICA EL NUMERO DE ELECTRONES (n) INTERCAMBIADOS POR MOL DE VANADILO. ($E_{\text{lim}} = 0.8 \text{ V}$; N_e DE MOLES = 3×10^{-5}).

ELECTROLITO SOPORTE: LiClO_4 0.086 N.
 ELECTRODO DE TRABAJO: MALLA DE PLATINO.
 ELECTRODO DE REFERENCIA: Ag^+/AgOAc .
 ELECTRODO AUXILIAR: Pt.

FIG. IV.22

IV.7.- CALCULOS DE PARAMETROS DETERMINADOS EN LA SECCION EXPERIMENTAL

A continuación se ejemplifican (de manera algebraica), los tratamientos matemáticos utilizados para el cálculo de diferentes parámetros termodinámicos y cinéticos presentados en la sección experimental de este trabajo (capítulo II).

A) Cálculo del coeficiente de difusión (D).

Se emplearon dos métodos diferentes para evaluar el valor del coeficiente de difusión, dependiendo del comportamiento presentado por la especie (si presentaba o no control por difusión).

A.1.- La especie presenta control por difusión convectiva simple.

En este caso, se aplica directamente la ecuación de Levich¹⁵¹, ya que la intensidad de corriente límite es proporcional a la concentración y a la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo ($\omega^{1/2}$):

$$i_{lim} = 0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C.$$

Cuando se representa gráficamente $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$ se tiene la siguiente relación:

$$i_{lim} / \omega^{1/2} = 0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C., \text{ donde:}$$

$$i_{lim} / \omega^{1/2} = \text{Pendiente de la recta (A. s}^{1/2}\text{)}.$$

n = Número de electrones (adimensional).

F = Faraday (96500 C/mol).

A = Area del electrodo (cm^2).

D = Coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

ν = Viscosidad cinemática del medio ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

ω = velocidad angular ($\text{s}^{-1/2}$).

C = concentración (mol/cm^3).

Despejando D de la ecuación anterior :

$$D = [(i_{lim} / \omega^{1/2}) / (0.62 n A F \nu^{-1/6} C)]^{3/2}.$$

A.2.- La especie presenta fenómenos asociados al proceso electroquímico, y no está controlada por la difusión simple.

Este comportamiento ha sido mencionado en diferentes secciones del capítulo II. Se utiliza el siguiente procedimiento^{151,152}:

Al representar gráficamente $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ (a diferentes valores de potencial), el valor promedio de la pendiente obtenida corresponde a:

$$(1/i)/(1/\omega^{1/2}) = 1/0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6}$$

Si $(1/i)/(1/\omega^{1/2}) = \bar{b}$, y se despeja D :

$$D = (\bar{b} 0.62 n F A \nu^{-1/6})^{-3/2}$$

En este caso específico, el valor de i puede corresponder a la corriente límite o a corrientes menores (lo que depende del valor de potencial al cual se efectúa la medición de i).

B) Cálculo de los coeficientes de transferencia de carga (α_n y β_n), k^0 (constante de transferencia de carga) y E^0 , (potencial normal condicional). Al igual que con el cálculo de D, se presentan dos posibilidades.

B.1.- La especie presenta control por difusión convectiva simple.

En este caso se aplica la ecuación de Tafel modificada¹⁵³ a las curvas I/E de la especie que se estudia. Al representar gráficamente $\log j$ vs. E , el valor de la pendiente de la región lineal permite calcular los valores de α_n o β_n . Los puntos que se ubican en la zona asintótica de la curva, permiten estimar un valor de E^0 , para el cual corresponde un valor de $\log j_0$ (ordenada al origen de la recta que interseca a un valor de potencial igual a E^0 estimado).

La variable j es la densidad de corriente (i/A), o sea, la corriente normalizada a unidades de área.

Para el caso particular, de un proceso de reducción, donde solo se encuentra la especie ox en disolución, se tiene que :

m = pendiente de la región lineal.

$$m = - \frac{\alpha_n F}{2.3 RT} \cong - \frac{\alpha_n}{0.06} ; \quad \alpha_n = - 0.06 \text{ (m)}$$

Por otro lado :

$$C_{ox} = C \text{ y } C_{red} = 0$$

$$i_o = n F A k^o C. \quad \text{ó} \quad j_o = n F k^o C.$$

Por lo que: $k^o = j_o / (nFC)$.

Un planteamiento similar se aplica cuando solo se encuentra la especie red en disolución :

$$m = \frac{\beta n F}{2.3 R T} \approx \frac{\beta n}{0.06}; \quad \beta n = 0.06 \text{ (m)}$$

$$C_{red} = C \text{ y } C_{ox} = 0$$

$$k^o = j_o / (nFC)$$

Donde:

R = constante universal de los gases.

Las unidades de k^o son cm s^{-1} .

Las unidades de las otras variables han sido mencionadas con anterioridad.

B.2.- La especie presenta fenómenos asociados al proceso electroquímico y no está controlada por la difusión simple.

Se plantea una situación similar a la presentada en el inciso A.2. A diferentes valores de potencial se obtienen rectas representando gráficamente $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$. Para cada recta se obtiene un valor de ik (intensidad de corriente cinética), que se puede relacionar con kr ó kb (constantes de transferencia de carga para procesos de reducción u oxidación respectivamente) mediante la siguiente expresión :

$$ik = n F A k_h C. \quad \text{donde } h = f, \text{ para una reducción.}$$

$$= b, \text{ para una oxidación.}$$

Obtenidos los valores de k_h a diferentes valores de potencial, se representa gráficamente $\log k_h$ vs. $E - E^o$, y el valor de la ordenada al origen corresponde al valor de k^o . El valor de la pendiente se relaciona de una manera similar que en la ecuación de Tafel modificada, para evaluar los valores de αn ó βn .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- a) Topics in Organic Electrochemistry.
Albert J. Fry y Wayne E. Britton.
Plenum Press. 1986. Pags. 81, 155.
- b) Complex Chemistry and the mimicry of metallo-enzymes.
J. Chart.
Coordination Chemistry 20.
Editor D. Banerjea. Pergamon Press. IUPAC. 1980.
Pags. 9-13.
- 2.- G. Wilkinson.
JACS, 74, 6164 (1952).
- 3.- G. Wilkinson y J.M. Birmingham.
JACS, 76, 4281 (1954).
- 4.- Comprehensive Coordination Chemistry.
The synthesis, reactions, properties and applications of
coordination compounds. Vol 1.
Editor in Chief : Sir Geoffrey Wilkinson, F.R.S.
Executive Editors : Robert D. Gillard, y Jon A. McCleverty.
Pergamon Press. 1987. Pags. 475-477.
- 5.- G. Charlot.
Chimie Analytique Quantitative. I.
Méthodes chimiques et physico-chimiques.
Cap. VI. Pag. 304.
Masson et C^{ie}. Paris. 1974.
- 6.- Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3.
J.C. Bailar Jr., Urbana.
H.J. Hemeleus, F.R.S., Cambridge.
Sir Ronald Nyholm, F.R.S., London.
A.F. Trotman-Dickenson, Cardiff. (Executive Editor).
Pags. 1-3, 6-8, 16-19, 41, 59-73.
- 7.- J.E. Randles.
J. Chem. Soc. (1941) 802. Cit. en ref. 6
- 8.- Trace Elements in Plants.
W. Stiles.
3rd. edition, Cambridge U.P. (1961). Cit. en ref. 6.

- 9.- The Nature of Animal Colours.
H.M. Fox y G. Vevers.
Sidgwick and Jackson, London (1960). Cit. en ref. 6.
- 10.- a) H.J. Evans y G.J. Sorger.
Ann. Rev. Plant. Physiol., 17 (1966) 47.
b) H.S. Mason.
Ann. Rev. Biochem., 34 (1965) 595. Cit. en ref. 6.
- 11.- Plant Physiology, vol. III.
F.C. Steward (ed.).
Academic Press (1963). Cit. en ref. 6.
- 12.- Trends toward the study of low molecular weight complexes in biological systems.
D.R. Williams.
Coordination Chemistry 20.
Editor D. Banerjee. Pergamon Press. IUPAC. 1980.
Pags. 129-139.
- 13.- Metal chelates as anti-cancer agents.
S. E. Livingstone.
Ibid. Pags. 141-148.
- 14.- a) Anon., Copper, its Ores, Mining and Extraction, and Introduction to Copper.
Copper Development Assoc., London.
b) Copper, the Metal, its Alloys and Compounds.
A. Butts (ed.).
Reinhold, New York (1954). Cit. en ref. 6.
- 15.- G. Gerlach, F. Pawlek y D. Rogalla.
Metall., 18 (1964) 1158. Cit. en ref. 6.
- 16.- J. Bjerrum, C.J. Ballhausen y C.K. Jorgenson.
Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1275. Cit. en ref. 6.
- 17.- a) F. Hanic.
Acta Cryst., 12 (1959) 739. Cit. en ref. 6.
b) R.C. Slade, A.A.G. Tomlinson, B.J. Hathaway y D.E. Billing.
J. Chem. Soc. (1968A) 61.

- 18.- a) W.R. McWhinnie.
J. Chem. Soc. (1964) 2959.
b) M. Goldstein.
J. Inorg. and Nuclear Chem., 27 (1965) 2115.
Cit. en ref. 6.
- 19.- a) J. Bjerrum.
Acta Chem Scand. 18 (1964) 843. Cit. en ref. 6.
b) W. Libus y I. Vruska.
Inorg. Chem. 5 (1966) 256.
c) R.V. Blagetti , W.G. Bottjer y H.M. Haendler.
Inorg. Chem. 5 (1966) 379.
- 20.- a) A.R. Burkin.
J. Chem. Soc. (1950) 122.
b) C.W. Davies y V.C. Patel.
J. Chem. Soc. (1963) 4716.
c) A.B.P. Lever .
Inorg. Chem. 4 (1965) 1042.
- 21.- I.S. Ahuja , D.H. Brown, R.H. Nutall y D.W.A. Sharp.
J. Chem Soc. (1966A) 938.
- 22.- a) I.M. Procter , B.J. Hathaway y P. Nicholls.
J. Chem Soc. (1968A) 1678.
b) H.B. Jonassen y T.H. Dexter.
JACS 71 (1949) 1553.
c) L.O. Morgan y P.F. Cox.
JACS 81 (1959) 5043, 6409.
- 23.- a) G.J. Sutton.
Aust. J. Chem. 16 (1963) 371.
b) Ibid 17 (1964) 1360.
c) C.H. Liu y C.F. Liu.
JACS 83 (1961) 4167. Cit. en ref. 6.
- 24.- E. Frason , R. Bardi y S. Bezzi.
Acta Cryst. 12 (1959) 201. Cit. en ref. 6.
- 25.- a) G.A. Melson.
J. Chem Soc. (1967A) 137,669.
b) A.K. Wiersema y J.J. Windle.
J. Phys. Chem. 68 (1968) 2316. Cit. en ref. 6.
- 26.- D.Hall , A.D. Rae y T.N. Waters.
Proc. Chem. Soc. (1962) 148. Cit. en ref. 6.

27. - N.J. Friedman y R.A. Plane.
Inorg. Chem. 2 (1963) 11.
28. - a) L.E. Orgel.
J. Chem Phys. 23 (1955)1004.
b) J. Bjerrum, C.J. Ballhausen y C.K. Jorgensen.
Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1275.
c) W.B. Lewis y M. Alei.
J. Chem. Phys. 44 (1966) 2409. Cit. en ref. 6.
29. - D.W. Meek y S.A. Ehrhardt.
Inorg. Chem. 4 (1965) 584.
30. - P. Hendra y D.B. Powell.
J. Chem. Soc. (1960) 5105.
31. - H.B. Gray, E. Billing, R. Hall y L.C. King.
J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 1089. Cit. en ref. 6.
32. - M.J. Campbell y R. Grzeskowiak.
J. Chem. Soc. (1967A) 396.
33. - M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugnoli, A. Vaciago y L. Zambonelli.
Acta Cryst. 19 (1965) 886.
34. - Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. II.
Editor: Allen J. Bard.
Marcel Dekker, Inc., 1974.
Pags. 384-389, 394-397, 401-409, 411-416, 431-437.
35. - a) A.J. DeBethune, T.S. Licht y N. Swendeman.
J. Electrochem. Soc., 106, 616 (1959).
b) Oxidation Potentials.
W.M. Latimer.
2nd. ed., Prentice-Hall, N.Y. 1952. Cit. en ref. 34.
c) Atlas de D'Équilibres Électrochimiques.
M. Pourbaix.
Gauthier - Villars and C^{ie}. Paris. 1963. Pags. 384-392.
36. - Stability Constants of Metal-Ion Complexes.
L.G. Sillen y A.E. Martell.
London, 1964. Cit. en ref. 34.
37. - F. Farha y R.T. Iwamoto.
J. Electroanal. Chem., 8, 55 (1964). Cit. en ref. 34.
38. - K.W. Boyes y R.T. Iwamoto.
Ibid, 7, 458 (1964). Cit. en ref. 34.

39. - S.E. Manahan y R.T. Iwamoto.
Inorg. Chem., 4, 1409 (1965). Cit. en ref. 34.
40. - R.T. Iwamoto.
Rev. Polarogr. (Japan), 14, 278 (1967). Cit. en ref. 34.
41. - A. Fell, M. Le Demez, y J. Courtot-Coupez.
J. Electroanal. Chem., 35, 41 (1972).
42. - Polarography.
I.M. Kolthoff y J.J. Lingane.
Interscience, New York, 1952. Cit. en ref. 34.
43. - J.A. Altermatt y S.E. Manahan.
Anal. Chem., 40, 655 (1968).
44. - M. von Stackelberg y H. von Freyhold.
Z. Elektrochem., 46, 120 (1940). Cit. en ref. 34.
45. - a) E.L. Colichman.
JACS, 72, 4036 (1950).
b) L. Meites.
Ibid, 73, 4479 (1951).
46. - G.M. Habashy.
J. Electroanal. Chem., 21, 357 (1969).
47. - L. Meites.
JACS, 71, 3269 (1949).
48. - B. Breyer, F. Gutmann y S. Hacobian.
Aust. I. Sci. Res., A4, 595 (1951). Cit. en ref. 34.
49. - P. Delahay y T.J. Adams.
JACS, 74, 5740 (1952).
50. - C.N. Reilley, G.W. Everett y R.H. Johns.
Anal. Chem., 27, 483 (1955).
51. - H.B. Herman y A.J. Bard.
Ibid, 36, 971 (1964).
52. - Inverse Polarographie und Voltammetrie.
R. Neeb.
Verlag Chemie, Weinheim, 1969. Cit. en ref. 34.
53. - Electroanalytical Chemistry, Vol. 2.
E. Bardrecht.
(A.J. Bard, ed.).
Dekker, New York, 1967, pag. 53. Cit. en ref. 34.
54. - H. Specker, G. Schieve y H. Trub.
Z. Anal. Chem., 190, 144 (1962). Cit. en ref. 34.

- 55.- M. Ariel, U. Elsner y S. Gottesfeld.
J. Electroanal. Chem., 7, 307 (1964). Cit. en ref. 34.
- 56.- D.L. McMasters, J.C. Diraimondo y L.H. Jones.
J. Phys. Chem., 66, 249 (1962). Cit. en ref. 34.
- 57.- H.A. Laitinen y C.E. Shoemaker.
JACS, 72, 4975 (1950).
- 58.- W.B. Schaap, A.E. Messner y F.C. Schmidt.
Ibid, 77, 2683 (1955).
- 59.- R.C. Larson y R.T. Iwamoto.
Ibid, 82, 3239, 3526 (1960).
- 60.- G.H. Brown y R. Al-Urfali.
Ibid, 80, 2113 (1958).
- 61.- G.P. Kumar y D.A. Pantony.
J. Polarogr. Soc., 14, 84 (1968). Cit. en ref. 34.
- 62.- S.E. Manahan y R.T. Iwamoto.
J. Electroanal. Chem., 13, 411 (1967). Cit. en ref. 34.
- 63.- P.D. Coulter y R.T. Iwamoto.
J. Electroanal. Chem., 13, 21 (1967). Cit. en ref. 34.
- 64.- G.B. Bachman y M.J. Astle.
JACS, 64, 1303, 2177 (1942).
- 65.- J. Cihalick, J. Simek y J. Ruzicka.
Collect. Czech. Chem. Commun., 23, 1037 (1958).
Cit. en ref. 34.
- 66.- J.B. Headridge y D. Pletcher.
J. Chem. Soc., A, 1966, 757.
- 67.- R.B. Bessette y J.W. Olver.
J. Electroanal. Chem., 21, 525 (1969). Cit. en ref. 34.
- 68.- Advances in Modern Toxicology. Vol. 2.
Toxicology of trace elements.
Robert A. Goyer y Myron A. Mehlman.
John Wiley and sons. 1977. Pag. 148.
- 69.- Standard Methods of Chemical Analysis.
F.J. Welcher Editor.
Volume two. Part A.
Van Nostrand Reinhold Company. 1963. Pag. 539.
- 70.- Química Inorgánica.
Therard Moeller.
Ed. Reverté, S.A. México. 1961

- 71.- Advanced Inorganic Chemistry.
F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson.
John Wiley and sons. 1988. Pags. 668-674.
- 72.- The Metallurgy of Vanadium.
W. Rostoker.
John Wiley and Sons, New York (1958). Cit. en ref.73.
- 73.- Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3.
Editorial Board.
J.C. Bailar Jr., Urbana.
H.J. Hemeleus, F.R.S., Cambridge.
Sir Ronald Nyholm, F.R.S., Cardiff, 19.
Pergamon Press, 1975. Pag. 492.
- 74.- Thomas L. Riechel y Donald T. Sawyer.
Inorganic Chemistry, 14 (8), 1869-75 (1975).
- 75.- Advances in Modern Toxicology. Vol.2.
Toxicology of trace elements.
Robert A. Goyer y Myron A. Mehlman.
John Wiley and sons. 1977. Pags. 150-153.
- 76.- Vanadium: Toxicology and Biological Significance.
Elsevier, New York, N.Y., 1964. Pags. VII y VIII.
- 77.-Ronald Meier, G. Werner y M. Otto.
J. Electroanal. Chem., 251 (1988), 143-150.
- 78.- N.M.Senozan.
Journal of Chemical Education, 51 (1974), 503-505.
- 79.- Bio-inorganic Chemistry.
Robert W. Hay.
Ellis Horwood Limited, 1984. Pag. 112.
- 80.- A.J. Saraceno, D.T. Fanale y N.D. Coggeshall.
Anal. Chem., 33, 500 (1961).
- 81.- Fuel, 48, 191 (1969). Cit. en ref. 83.
- 82.- F. E. Dickson, C.J. Kunesh, E.L. McGinnis y L. Petrakis.
Anal Chem. 44, 1972, 978.
- 83.- Teh Fu Yen, L.J. Boucher, J.P. Dickie, E.C. Tynan y G.B. Vaughan.
J. Inst. Petrol. 55, 87-99 (1969).
- 84- Richard H. Fish y John J. Komlenic.
Anal. Chem., 1984, 56, 510-517.

- 85.- J.F. Muller, J.M. Magar, D. Cagniat, J.M. Mouchot, J. Grimblot y J.P. Bonnelle.
J. Organometal. Chem. 205 (1981), 329-341.
- 86.- E.M. Roberts, R.L. Rutledge, y A.P. Wehmer.
Anal. Chem, 33, 1879-1881 (1961).
- 87.- Madan Mohan, Puranam H. Madhuranath, Alok Kumar, Munesh Kumar y Narendra K. Jha.
Inorg. Chem., 1989, 28, 96-99.
- 88.- Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3.
J.C. Bailar Jr., Urbana.
H.J. Hemeleus, F.R.S., Cambridge.
Sir Ronald Nyholm, F.R.S., London.
A.F. Trotman-Dickenson, Cardiff. (Executive Editor).
Pergamon Press. 1975. Pags. 514-516.
- 89.- a) J. Selbin.
Chem. Rev., 65 (1965) 153.
b) J. Selbin.
Coord. Chem. Rev., 1, (1966) 293. Cit. en ref. 89.
- 90.- The Chemistry of Titanium y Vanadium.
R.J.H. Clark.
Elsevier, Amsterdam (1968).
- 91.- R.E. Tapscott, R.L. Belford y I.C. Paul.
Inorg. Chem., 7, (1968) 356.
- 92.- a) R.P. Dodge, D.H. Templeton y A. Zalkin.
J. Chem. Phys., 35 (1961) 55.
b) P. Klerkegaard y J.M. Longo.
Acta Chem. Scand., 19 (1965) 1906.
c) J.G. Forrest y C.K. Prout.
J. Chem. Soc. (A) (1967) 1312.
d) J.E. Drake, J. Vekris y J.S. Wood.
J. Chem. Soc. (A) (1968) 1000. Cit. en ref. 89.
- 93.- a) H. Funk, W. Weiss y M. Zeising.
Z. anorg. und allgem. Chem., 296 (1958) 36.
b) H.L. Krauss y G.Gnatz.
Chem. Ber., 95 (1962) 1023. Cit. en ref. 89.
- 94.- W.P. Griffith y T.D. Wickins.
J. Chem. Soc. (A) (1968) 400.

95. - Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. VII.
Allen J. Bard.
Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1976. Pags. 294-394.
96. - a) Polarographic Techniques. L. Meites.
2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1965.
Pags. 615-670.
- b) Handbook of Analytical Chemistry.
L. Meites.
McGraw-Hill, New York, 1963, Section 5. Pags. 50-100.
Cit. en ref. 95.
97. - a) C. Dragulescu y M. Pirlea.
J. Anal. Chem. USSR, 22, 1148 (1967).
- b) A.G. Hamza y J.B. Headridge.
Talanta, 12, 1043 (1965).
- c) N.A. Lektorskaya.
Teor. i Prakt. Polyarogr. Anal., Kishinev, 1962, 261;
Chem. Abstr., 59, 220g (1963).
- d) C.S. Nikolov y B.M. Nikolova.
Zh. Neorg. Khim., 16, 383 (1971); Chem Abstr., 74, 80411a
(1971).
- e) L.B. Reznik y P.N. Kovalenko.
Ukr. Khim. Zh., 30, 514 (1964); Chem. Abstr., 61, 6370f
(1964). Cit. en ref. 95.
98. - a) J.E. Page y F.A. Robinson.
Analyst, 68, 269 (1943).
- b) M.v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch y E. Krath.
Forschungsberichte, Tech. Mitt. Krupp. Essen., 2, 59
(1939).
- c) G. Thanheiser y J. Willems.
Arch. Eisenhuettenw., 13, 73 (1939).
- d) M. Voriskova.
Collect. Czech. Chem. Commun., 11, 580 (1939).
- e) B. Zeltzer.
Ibid., 4, 319 (1932). Cit. en ref. 95.

- 99.- a) V. Gutmann y G. Schöber.
Monatsh. Chem., 88, 206 (1957).
b) M. Michlmayr y V. Gutmann.
Inorg. Chim. Acta, 1, 4711 (1967).
c) V. Gutmann, M. Kogeling y M. Michlmayr.
Ibid., 99, 707 (1968). Cit. en ref. 95.
- 100.- a) C.W. Manning y W.C. Purdy.
Anal. Chim. Acta, 51, 483 (1970).
b) Rev. Polarogr., 16, 1 (1959). Cit. en ref. 95.
- 101.- V. Suryanarayana Rao y S. Brahmaji Rao.
J. Electroanal. Chem., 108 (1980) 373-376.
- 102.- a) J.B. Headridge y D. Pletcher.
J. Chem. Soc., 1966, A757.
b) J.B. Headridge y D. Pletcher.
J. Polarogr. Soc., 13, 107 (1967). Cit. en ref. 95.
- 103.- D. Bauer.
Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 944. Cit. en ref. 95.
- 104.- S. Lal, P.S. Jain, S.N. Srivastava y H. Suray.
Rev. Polarogr., 16, 1 (1959).
- 105.- M.D. Morris.
a) Electroanalytical Chemistry (A.J. Bard., ed.) Vol.VII
Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
b) Idem. Vol. XIII (1976). Cit. en ref. 95.
- 106.- Electroanalytical Chemistry. Vol. XIII.
Allen J. Bard.
Marcel Dekker, N.Y., 1976. Pags. 9-11.
- 107.- T.A. Cooper.
JACS, 95, 4158-62 (1973).
- 108.- Robert L. Pecsok y Richard S. Juvet, Jr.
JACS, 75, 1202-05 (1973).
- 109.- M. Michlmayr y V. Gutmann.
Inorganic Chimica Acta, 1, 471-74 (1967).
- 110.- Tetsuo Saji y Shigeru Aoyagui.
Chemistry Letters, 203-06, 1974.
- 111.- R. Meier, G. Werner y M. Otto.
J. Electroanal. Chem., 251, 143-150 (1988).
- 112.- W. Gorski y Z. Galus.
J. Electroanal. Chem., 237, 209-224 (1987).

- 113.- Comprehensive Coordination Chemistry.
The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds. Vol. 2.
Editor in Chief : Sir Geoffrey Wilkinson, F.R.S.
Executive Editors: Robert D. Gillard y Jon A. McCleverty.
Pag. 802.
- 114.- Jorge A. Ramírez Ortiz.
Compuestos de coordinación de vanadio (IV y V) con ligantes S, N y O derivados de tiosemicarbazonas.
Tesis Maestría. Instituto de Química. UNAM. 1989. Pags. 1-27.
- 115.- G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch y H. Schmidt.
Naturwissenschaften, 33, 315 (1946). Cit. en ref. 114.
- 116.- M.J.M. Campbell.
Coord. Chem. Rev., 15, 279 (1975).
- 117.- Laura Cabrera Castillo.
Compuestos de coordinación de cobre, cobalto y níquel con ligandos tridentados SNO y ONO. Tesis, U.A. de Puebla, 1984.
Pag 1.
- 118.- D. H. Petering, W.E. Antholine y L.A. Saryan.
Drugs and the Pharmaceutical Sciences. Vol. 24. Cap. 7.
M. Dekker Inc. New York.
- 119.- R.B. Singh, B.S. Garg y R.P. Singh.
Talanta 25, 619 (1978).
- 120.- V.V. Zelentsov.
Russ. J. Inorg. Chem. 7, 670 (1962).
- 121.- A.P. Ginsberg, E. Koubek y H.J. Williams.
Inorg. Chem. 5, 1656 (1966).
- 122.- C.C. Lee, A. Syamal y J. Theriot.
J. Inorg. Chem. 10, 1669 (1971).
- 123.- G.A. Barclay y B. F. Hoskins.
J. Chem. Soc. 1979 (1963), cit. en:
- 124.- S.E. Livingstone y J.E. Otuka.
Transition Met. Chem. 2, 163 (1977). Cit. en ref. 117.
- 125.- Progress in Electrochemistry of Organic Compounds. 1.
Ed. by A.N. Frumkin y A.B. Ershler.
Plenum Press. London y New York. 1971. Pags. 66-68.

126. - B. Fleet y P. Zuman.
Collect. Czech. Chem. Commun. 32, 2066 (1967). Cit. en ref.
133.
127. - P. Souchay y M. Graizon.
Chim. Analyt., 36 : 85 (1954). Cit. en ref. 125.
128. - H. Lund.
Acta Chem. Scand., 13 : 249 (1959). Cit. en ref. 125.
129. - Kitaev y Budnikov.
Zh. Obsch. Khim., 37 : 1437 (1967). Cit. en ref. 125.
130. - E. Laviron, M. Person y P. Fournari.
Compt. Rend., 255 : 2440 (1962). Cit. en ref. 125.
131. - Luka Bjelica y Ljiljana Jovanic.
J. Electroanal. Chem., 213, 85-110 (1986).
132. - Ljiljana S. Jovanovic y Luka J. Bjelica.
J. Electroanal. Chem., 252, 345-60 (1988).
133. - M. A. Gómez Nieto, M. D. Luque de Castro y M. Valcarcel.
Electrochimica Acta, 27 (3), 435-439 (1982).
134. - L. N. Nekrasov y N. P. Berezina.
Dokl. Akad. Nauk SSSR., 142, 855 (1962).
Citado en: W. J. Albery y M. L. Hitchman.
Ring-disc Electrodes.
Clarendon Press Oxford. 1971. Pag. 79.
135. - Kotry y Sucha.
Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry.
1985. Pag. 156.
136. - Electroanalytical Chemistry. Vol. 3.
Allen J. Bard.
Marcel Dekker, Inc. N. Y., 1969. pags.: 58-60, 102-107, 112-114.
137. - a) I. M. Kolthoff y T. B. Reddy.
J. Electrochem. Soc., 108, 980 (1961).
b) J. L. Jones y H. A. Fritsche, Jr.
J. Electroanal. Chem., 12, 334 (1966).
c) M. C. Giordano, J. C. Bazan y A. J. Arvia.
Electrochim. Acta, 11, 741 (1966).
138. - Janz y Tomkins.
Nonaqueous Electrolytes Handbook. Vol. I
Academic Press. Inc. N. Y. (1973). Pags. 4, 37.

- 139.- a) I. Bergman y J.C. James.
Trans. Faraday Soc., 48, 956 (1952). Cit. en ref. 136.
- b) S.D. Ross, M. Finkelstein y R.C. Petersen.
JACS, 86, 4139 (1964).
- c) L. Ebersson y K. Nyberg.
JACS, 88, 1686 (1966).
- 140.- J.B. Conant y B.F. Chow.
JACS, 55, 3745 (1933).
- 141.- J.M. Fernández-G., J. Ramírez O. y J. Valdés-M.
Rev. Soc. Quím. Méx. 34, 1 (1990).
- 142.- Jorge A. Ramírez Ortiz.
Compuestos de coordinación de vanadio (IV y V) con ligantes S, N y O derivados de tiosemicarbazonas.
Tesis Maestría. Instituto de Química. UNAM. 1989. Pags. 30-32.
- 143.- Jesús Valdés Martínez.
Compuestos de coordinación con ligantes derivados de tiosemicarbazonas.
Tesis Doctoral. Facultad de Química. UNAM. 1985. Pags. 1, 69.
- 144.- D. M. Yost y W. H. Claussen.
JACS 53 (1931) 3349.
- 145.- Rogelio Soto Ayala.
Comportamiento electroquímico de compuestos de estaño en DMSO.
Tesis Maestría. Facultad de Química. DEPg. UNAM. 1986.
Pags. 123-124.
- 146.- Nicholson R.S. y Shain I.
Anal. Chem. 36, 706 (1964).
- 147.- Nicholson R.S.
Anal. Chem. 37, 1351 (1965).
- 148.- Nicholson R.S. y Shain I.
Anal. Chem. 37, 178 (1965).
- 149.- Nicholson R.S.
Anal. Chem. 37, 667 (1965).
- 150.- Polcyn D.S. y Shain I.
Anal. Chem. 38, 370 (1966).
- 151.- Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.
Allen J. Bard y L.R. Faulkner. Cap. 8.

152. - R.W. Zurilla, R.K. Sen y E. Yeager.
J. Electrochem. Soc., 125, (1978), 1103-1109.
153. - Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.
Allen J. Bard y L.R. Faulkner. Cap. 3.
154. - S. Purohit, A. P. Koley, L.S. Prasad, P.T. Manoharan y S. Ghosh.
Inorg. Chem., 28, 3735 (1989).