

## DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA.

### POLAROGRAFIA OSCILOGRAFICA DE LA SAL SODICA DEL 1,2-BENCISOZIATOL-3-(2H)-ONA 1,1 DIOXIDO

P. Mallol; R.M. González; L. Crovetto y J. Thomas.

#### RESUMEN

Se ha estudiado la reducción electroquímica del 1,2-Bencisotiazol-3-(2H)-ona 1,1 dióxido sobre electrodo de gota de mercurio. Los datos oscilopolarográficos ponen de manifiesto que el producto de la reacción catódica se adsorbe intensamente sobre la superficie del electrodo indicador.

#### SUMMARY

The electrochemical reduction of 1,2-Benzisothiazol-3-(2H)-one 1,1 dioxide in the dropping Hg electrode is studied. Oscillopolarographic data reveal that the products of the cathodic reaction is strongly adsorbed at the mercury drop.

#### INTRODUCCION

Continuando con el estudio del comportamiento electroquímico de la sal sódica dihidratada del 1,2 Benzisotiazol-3-(2H)-ona 1,1 dióxido (1), abordamos ahora, en el presente trabajo, la caracterización oscilográfica así como el estudio de las curvas electrocapilares de referida sustancia.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos: Como reactivos se han utilizado sacarina sódica  $C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$ ; ácido acético, ácido fosfórico, ácido bórico, hidróxido sódico y glicina. Todos de calidad analítica.

Para desoxigenar la muestra se ha utilizado Nitrógeno C-48 con un contenido inferior a 2 p.p.m. de  $O_2$ .

Instrumental: Polarógrafo oscilográfico Chemtrix SSP-3. Termostato Selecta (  $\pm 0,05^\circ C$ ). Calculadora HP-55. Ordenador Toshiba, MSX. Potenciómetro Radiometer PHM-64.

## RESULTADOS

Se registraron los oscilopolarogramas correspondientes a disoluciones de sacarina sódica  $6,8 \cdot 10^{-4}M$  en amortiguador B-R y glicina en cloruro sódico-hidróxido sódico para valores de pH comprendidos entre 1,74 y 11,01.

En la Fig. 1 se muestra el oscilopolarograma correspondiente a pH 1,74. Las condiciones experimentales fueron: rango de barrido 2V, velocidad de barrido 0,1 s/div., tiempo de retraso 2,2 s,  $h = 60,5$  cm.  $T = 25.^\circ C$ .

En la Tabla I se muestran las intensidades y potenciales de pico correspondientes de disoluciones  $6,8 \cdot 10^{-4}M$  correspondientes a los valores de pH que se indican.

Se registraron los oscilopolarogramas de disoluciones de sacarina sódica  $6,8 \cdot 10^{-4}M$  a diferentes velocidades de barrido en los medios anteriormente indicados para valores de pH 1,74 y 8,29.

Las dependencias entre las intensidades de pico y las raíces cuadradas de las velocidades de barrido de potencial se muestran en la Fig. 2 para un pH de 1,74.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas fueron:

$$\text{pH} = 1,74 \quad i_p = 2,64 + 2,57 v^{1/2} \quad (r^2 = 1,000)$$

$$\text{pH} = 8,29 \quad i_p = 1,83 + 1,68 v^{1/2} \quad (r^2 = 0,998)$$

Se registraron asimismo las curvas intensidad-tiempo de disoluciones de sacarina sódica  $6,8 \cdot 10^{-4}M$  en los mismos amortiguadores utilizados en las experiencias precedentes, para distintos potenciales aplicados y diferentes sensibilidades de corriente. Así se obtuvieron las dependencias logarítmicas entre intensidad y tiempo. La representación correspondiente para un pH de 1,82 se muestra en la Fig. 3.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas fueron:

$$\text{pH} = 1,82 \quad -\log i = 1,550 - 0,469 \log t \quad (r^2 = 0,991) \quad E = -1,0V$$

$$\text{pH} = 1,82 \quad -\log i = 0,491 - 0,040 \log t \quad (r^2 = 0,981) \quad E = -1,4V$$

$$\text{pH} = 8,65 \quad -\log i = 1,830 - 0,620 \log t \quad (r^2 = 0,992) \quad E = -1,7V$$

$$\text{pH} = 8,65 \quad -\log i = 1,570 - 0,149 \log t \quad (r^2 = 0,973) \quad E = -2,0V$$

El estudio en función de la concentración se efectuó a partir de los oscilopolarogramas de disoluciones de sacarina sódica de concentraciones comprendidas entre  $6,8 \cdot 10^{-4}M$  y  $1,51 \cdot 10^{-3}M$ . Las dependencias  $i_p-c$  se presentan en la Fig. 4.

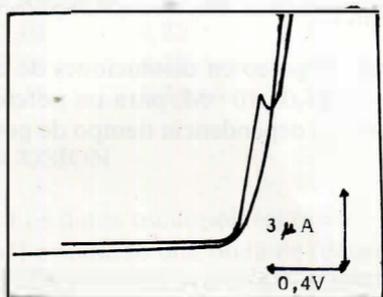


Fig. 1.-

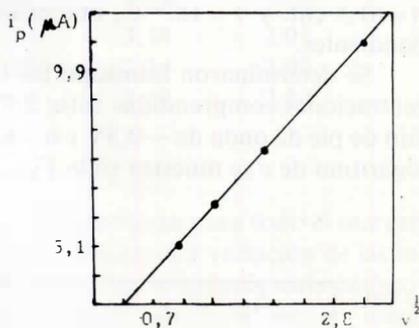


Fig. 2.-

Fig. 1.- ● oscilopolarograma de sacarina sódica  $6,8 \cdot 10^{-4} M$  en B-R, pH = 1,74. ● = 0V.

Fig. 2.- Intensidad de pico en función de  $v^{1/2}$  en una disolución  $6,8 \cdot 10^{-4} M$ . pH = 1,74.

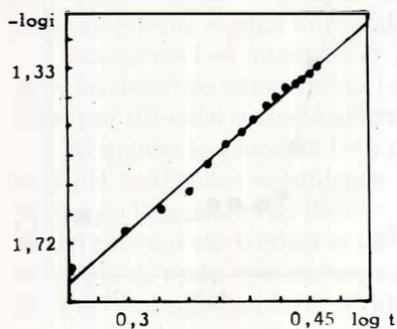


Fig. 3.-

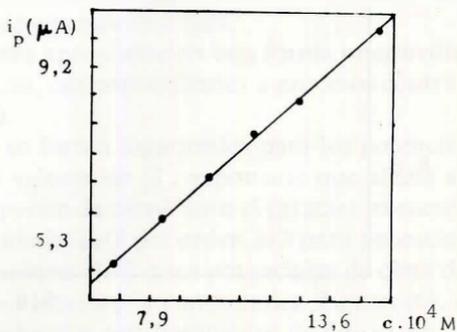


Fig. 4.-

Fig. 3.- Dependencia  $\log i - \log t$  en una disolución  $6,8 \cdot 10^{-4} M$ . pH = 1,82.

Fig. 4.- Dependencia de las intensidades de pico con la concentración para disoluciones de sacarina sódica en amortiguador B-R.

La ecuación de la recta obtenida fue:

$$\text{pH} = 1,74 \quad i_p = 0,491 + 0,642 c \quad (r^2 = 0,999)$$

Se han determinado los tiempos de goteo a distintos potenciales para el medio B-R y una disolución de sacarina sódica  $10^{-2}\text{M}$ , para un  $\text{pH} = 1,93$ ,  $h = 61,5 \text{ cm.}$  y  $T = 18.^\circ \text{ C}$ , obteniendo así las curvas electrocapilares correspondientes.

Se determinaron asimismo los tiempos de goteo en disoluciones de concentraciones comprendidas entre  $2,77 \cdot 10^{-6}$  y  $54,05 \cdot 10^{-6}\text{M}$ , para un potencial fijo de pie de onda de  $-0,5\text{V}$  y  $h = 62,5 \text{ cm.}$  La dependencia tiempo de goteo-logaritmo de  $c$  se muestra en la Fig. 5.

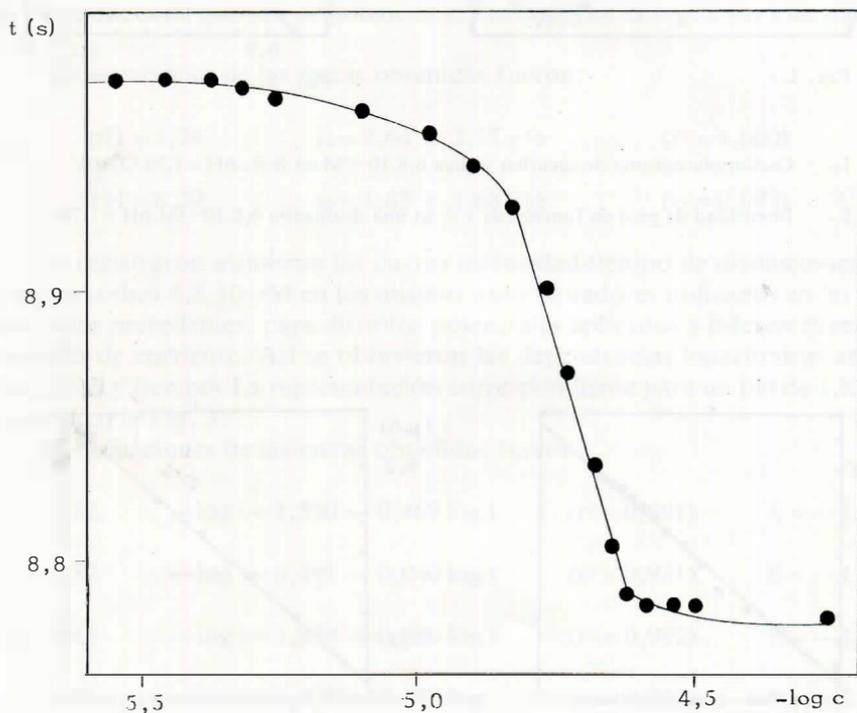


Fig. 5.- Representación del tiempo de goteo frente al logaritmo de las concentraciones. Medio B-R.E =  $-0,5 \text{ V}$ .

Valores de intensidad y potencial de pico correspondientes a disoluciones  $6,8 \cdot 10^{-4}M$ , a diferentes valores de pH.

pH	$i_p(\mu A)$	$-E_p(V)$	pH	$i_p(\mu A)$	$-E_p(V)$
1,74	5,08	1,32	8,29	3,62	1,98
1,83	4,61	1,32	8,94	3,62	1,98
2,01	4,22	1,36	9,34	3,14	2,02
2,06	4,22	1,36	10,02	2,34	2,02
2,18	3,38	1,36	11,01	2,03	2,10

## DISCUSION

Los datos oscilopolarográficos ponen de manifiesto para todo el margen de pH estudiado una onda de reducción bien definida. La variación de las intensidades de pico con el pH es análoga a la descrita en polarografía convencional en un trabajo anterior (1). Asimismo se ponen de manifiesto un incremento de los potenciales de pico hacia valores más negativos al aumentar la basicidad del medio. La ausencia de picos anódicos al polarizar en sentido inverso indica la irreversibilidad del proceso (2).

El estudio en función de las velocidades de barrido de potencial indica un **desplazamiento de los  $E_p$  hacia valores más negativos al incrementar  $v$ , tanto a pH 1,74 como a pH 8,29**, y asimismo no se observa pico anódico al polarizar el sentido inverso, lo que confirma el comportamiento irreversible del proceso electródico (3).

La dependencia lineal entre  $i_p - v^{1/2}$  indica que el paso de reducción es de naturaleza fundamentalmente difusiva. Si bien la existencia de una ordenada en el origen hacen suponer de acuerdo con las observaciones realizadas por Delahay (4) que existen implicados mecanismos cinéticos.

Las curvas  $i-t$  muestran en primera aproximación una forma intermedia entre las descritas como curvas  $i-t$  típicas, correspondientes a procesos controlados por difusión o cinéticamente (5).

Al aplicar la ecuación  $i = k \cdot t^\beta$  en su forma logarítmica para los potenciales y pH analizados se obtienen unos valores de  $\beta$ , exponente que afecta al tiempo en la ecuación de Ilkovic, que ponen de manifiesto el carácter irreversible del proceso electródico al ser los valores de  $\beta$  del orden  $2/3$  para potenciales de pie de onda. Sin embargo, los valores de  $\beta$  para potenciales de cima de onda no son significativos debido posiblemente, y como indica Zuman (6), a que a menudo las medidas están complicadas por fenómenos de adsorción.

El estudio oscilopolarográfico en función de la concentración indica que las intensidades de pico aumentan de forma lineal con la concentración. La buena definición del pico de reducción en las condiciones experimentales descritas permitiría tras la observación de la gráfica de calibrado, la determinación cuantitativa de sacarina sódica.

El valor de la anchura de pico ( $\delta$ ), a mitad de la intensidad de pico aumenta desde un valor de 80 mV ( $c = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) a 120 mV ( $c = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). El valor teórico de  $\delta$  fue de 43,9 mV a 16.° C, y se obtuvo aplicando la expresión dada por Laviron (7).

El aumento del valor de  $\delta$  con la concentración es indicativo de la existencia de una fuerza de repulsión entre las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo. Este proceso de adsorción confirma el resultado obtenido en el registro de las curvas electrocapilares.

Del estudio de las curvas electrocapilares se deduce para una concentración de sustancia  $10^{-2} \text{M}$  una adsorción apreciable.

Las medidas del tiempo de goteo en disoluciones de sacarinaa sódica de diferente concentración, a potencial fijo, pone de manifiesto la formación de micelas y permite calcular la sección de la molécula adsorbida mediante la aplicación de la isoterma de adsorción de Gibbs (8).

La tensión mercurio-agua en ausencia de oxígeno es 427 dinas  $\text{cm}^{-1}$ .

Para disoluciones de sacarina sódica de concentraciones comprendidas entre  $2,77 \cdot 10^{-6} \text{M}$  y  $54,05 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $E = -0,5 \text{V}$ , y con tiempo de gota del amortiguador B-R de 9,015 s, se obtuvo que:

$$\gamma = - \left( \frac{1}{2,3 RT} \right) \left( \frac{d \gamma}{d \log c} \right) \quad \text{de donde}$$

$$\gamma = 5,56 \cdot 10^{-10} \text{mol/cm}^2 \quad (T = 18.^\circ \text{C})$$

$$\text{Area} = \frac{1}{\gamma N} = 29,86 \text{ \AA}^2$$

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) GONZALEZ, R. M.: MALLOL, P.: CROVETTO, L. y THOMAS J. *Ars Pharm.*, en prensa.
- (2) KALVODA, R., "Progress in Polarography", Interscience Pub., John Wiley Sons, New York, II, Chap. XXI 472 (1962).
- (3) BROWN, R. E., LARGE, R. F., "Physical Methods of Chemistry". Part II-A. Electrochemical Methods, A Wessberger and B.W. Rossiter. Wiley-Interscience. New York 423 (1971).
- (4) DELAHAY, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1190 (1953).
- (5) ZUMAN, P., "The elucidation of organic electrode processes", Academic Press, New York 10 (1969).
- (6) ZUMAN, P., "The elucidation of organic electrode processes", Academic Press, New York, 16 (1969).
- (7) LAVIRON, E. *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 52, 395 (1974).
- (8) MÜLLER, E. und Dörfler, H.D., *Tenside detergents*, 14, 75 (1977).