

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

POLAROGRAFIA DE COMPLEJOS
DE ACIDO ACETILSALICILICO CON Zn(II)

Martinez, F., Quintero, B., Orte, J.C., Sánchez, M. y Thomas, J.

RESUMEN

Se ha realizado un estudio polarográfico de complejos del ácido acetilsalicílico con Zn(II) en Clk 1 M (ph = 6,5). El proceso de reducción del catión metálico es analizado por medidas polarográficas convencionales y oscilopolarográficas. Se han calculado los valores de las constantes de formación de los complejos (ASA) Zn⁺ y (ASA)₂ Zn.

SUMMARY

Polarographic waves of Zn(II) and acetylsalicylic acid Zn(II) complexes in Clk 1 M (ph = 6,5) are reported. Electrochemical reduction of metallic cation has been analyzed by means conventional and oscilopolarographic methods. The formation constants of complexes (ASA)Zn⁺ and (ASA)₂ Zn have been calculated.

Keyphrase: Polarographic study. Acetylsalicylic-Zn(II). Complexes.

INTRODUCCION

La metodología polarográfica resulta ser altamente ventajosa para el estudio de complejos con iones metálicos, siempre que los procesos de reducción que afectan al ión metálico complejoado sean reversibles en el electrodo de gota de mercurio.

Deford y Hume (1) describen un método para el estudio polarográfico de complejos de disolución. Los mismos autores aplican este método de análisis matemático para la determinación de constantes consecutivas de formación de complejos de cadmio con tiocianato (2). Gaur y otros (3) evalúan las constan-

tes de estabilidad de varios complejos de ácido acetilsalicílico con indio a partir del tratamiento descrito por los autores anteriores (4).

En el presente trabajo se ha realizado un estudio polarográfico de complejos del ácido acetilsalicílico con $Zn(II)$, determinándose las constantes de estabilidad de dichos complejos. Previamente han sido estudiadas las características de la onda polarográfica de este ión en el medio utilizado.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un polarógrafo PO4 Radiometer diseñado para polarografía de precisión con corriente continua, previsto de un electrodo de calomelanos y un electrodo de gota de mercurio y oscilopolarógrafo Chemtrix SSP-3 de tres electrodos con un sistema digital de lectura de intensidades. La temperatura se controló con un termostato Selecta a $\pm 0,1^{\circ}C$.

Todos los reactivos utilizados han sido de "grado químico". La fuerza iónica se ha mantenido constante en todos los casos por adición de cloruro potásico. Como supresor de máximos, se ha utilizado Triton-X 100. El nitrógeno purificado se ha usado para eliminar el oxígeno disuelto en las disoluciones.

Se ha operado con disoluciones de $SO_4 Zn$ de concentraciones comprendidas entre $0,05 \cdot 10^{-3}M$ y $0,30 \cdot 10^{-3}M$ en ClK 1 M y $pH = 6,5$, registrándose los polarogramas a partir de los cuales se han obtenido las intensidades de las ondas polarográficas.

Para disoluciones que contienen $0,8 \cdot 10^{-3}M$ en ión metálico se han registrado los polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio. Las alturas del reservorio de mercurio fueron corregidas teniendo en cuenta la presión de retroceso y la altura de la disolución respecto al extremo del capilar.

Asimismo se ha registrado el oscilopolarograma de una disolución $0,8 \cdot 10^{-3}M$ en ión metálico tal como se indica en la fig. 1.

Posteriormente se ha operado con disoluciones 0,8 mM en ión metálico y 0,12; 0,16; 0,20; 0,24; 0,32 y 0,36 mM en ácido acetilsalicílico, registrándose los correspondientes polarogramas. La fuerza iónica se ajustó a 1,00 en todos los casos por adición de ClK .

RESULTADOS Y DISCUSION

Como se poseen de valores de intensidad de onda a distintas concentraciones de ión metálico, se han obtenido los correspondientes gráficos de i_d en función de la concentración, observándose un comportamiento lineal. De la misma manera al disponer de datos de i_d a distintas alturas del depósito de mercurio se han construido las representaciones de i_d en función de $h_{1/2}$ (altura eficaz del depósito de mercurio). Del perfil de las gráficas obtenidas se deduce que se trata de un proceso de reducción controlado por la difusión (5). El valor de la pendiente de la recta resultante al tomado como ordenadas $\log i$ y como abscisas $\log h$, ha sido del orden de 0,5 lo cual es coherente con la afirmación

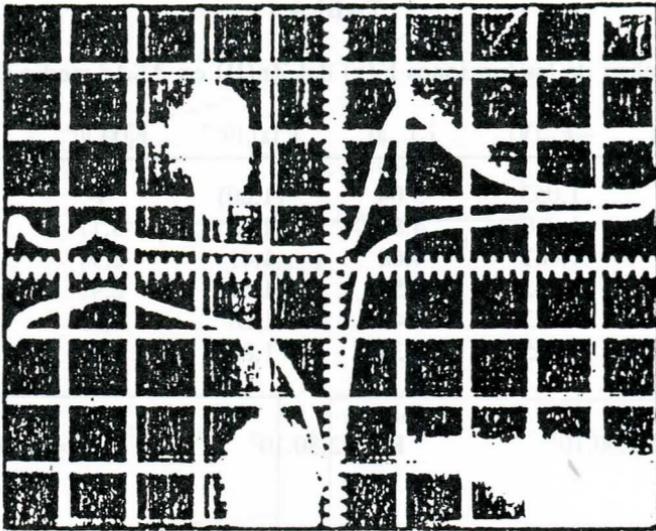


Figura 1.- Oscilopolarograma de una disolución de SO_4Zn , 0,8mM en ClK 1 M. $s = 5 \text{ A/div}$. $v = 0,1 \text{ v/s}$.

antes expuesta de que se trata de un proceso de difusión (6), según se observa en la figura 1. La onda correspondiente al ión metálico presenta una clara simetría, lo que indica el carácter reversible del proceso de reducción de dicho ión. Estos hechos han corroborado al hacerse uso de los métodos convencionales ampliamente descritos en la bibliografía (6). A partir de la representación de Tomes se ha calculado el número de electrones que intervienen en el proceso.

De los polarogramas registrados a expensas de disoluciones 0,8 mM en ión metálico a distintas concentraciones de ligando (ácido acetilsalicílico), se ha obtenido el potencial de semionda, observándose un desplazamiento a valores más negativos a medida que aumenta la concentración de ligando. Asimismo, se ha observado un decrecimiento en la corriente de difusión (Tabla I). Este decrecimiento se produce por causa del incremento del potencial del ión complejo respecto al ión acuoso.

Tal variación en la corriente de difusión y el potencial de semionda, ha sido utilizado en los métodos de determinación de constantes de estabilidad.

Según se deduce de los métodos anteriormente indicados (1), (2), (3) de la extrapolación a $Cx = 0$ de los valores de $F_j(x)$, se puede calcular las constantes de estabilidad de todos los complejos presentes. Los valores de $F_j(x)$ resultantes se indican en la tabla I.

TABLA I

Análisis de las funciones $F_j(x)$ del Zn(II) en ASA; medio ClK.

ASA(mM)	$-E_{1/2}(V)$	i_d (a)	$F_0(x) \cdot 10^{-3}$	$F_1(x) \cdot 10^{-3}$	$F_2(x) \cdot 10^{-3}$
0,00	1,053	5,04	(1,00)	---	---
0,12	1,060	4,80	1,38	3,17	3,08
0,16	1,061	4,68	1,41	2,94	0,87
0,20	1,062	4,50	1,59	2,95	0,75
0,24	1,063	4,42	1,68	2,83	0,12
0,28	1,065	4,36	1,85	3,04	0,56

$$K_0 = 1,00 \cdot 10^3$$

$$K_1 = 2,80 \cdot 10^3$$

$$K_2 = 0,98 \cdot 10^3$$

Al representar estos valores en función de la concentración de ligando se obtiene las líneas que se indican en las gráficas 2 y 3.

En todos los casos se observa que, en el margen de concentración seleccionado (0,20-0,36 mM), la representación es una línea recta, lo que indica que solamente están presentes el ión metálico acuoso, el complejo monoligando y el complejo con dos moléculas de ligando. Se deduce así que la contribución de estos complejos es insignificante. Al extrapolar para $C_x = 0$ se obtiene las constantes de estabilidad que se indican en la tabla I.

En la recta representativa de los valores de $F_2(x)$ en función de C_x , se observa un cierto grado de dispersión en los puntos a partir de los que se obtiene, lo que es atribuible a los posibles errores experimentales cometidos en la determinación de $E_{1/2}$. Referido errores se manifiestan con más significación cuando los desplazamientos en los potenciales de semionda son muy pequeños. De todas formas pueden ser considerados como aceptables, ya que se producen siempre en la misma dirección.

El número de coordinación (j) se determina haciendo uso de la ecuación $\Delta E_{1/2} / \Delta \log C_x = (-j/n) \cdot 0,059$ y, representando $E_{1/2}$ frente a $\log C_x$, se obtiene una recta segmentada (fig.4). A partir de la pendiente se deduce el número de coordinación que ha resultado ser cercano a 0 y 1 respectivamente para cada uno de los dos tramos de la representación, lo que indica que la forma (ASA) Zn^+ es más estable que el complejo con dos moléculas de ligando (ASA: ácido acetilsalicílico).

CONCLUSIONES

Se ha comprobado la reversibilidad del proceso de reducción del catión por polarografía convencional y oscilopolarografía. Asimismo se observa un

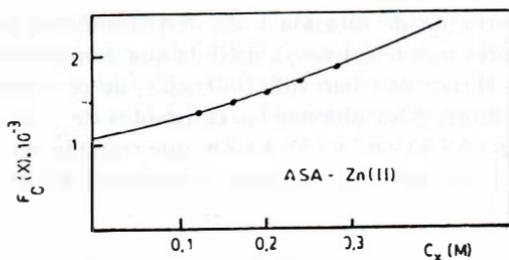


Fig. 2

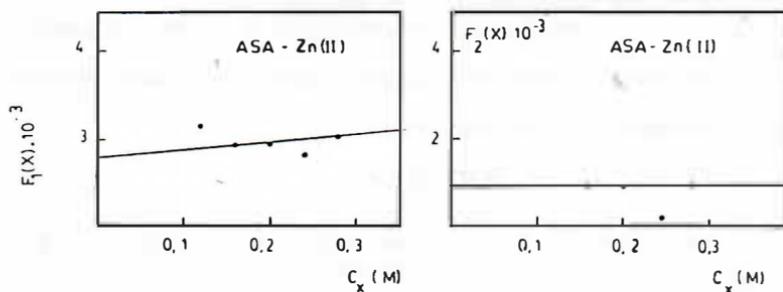


Fig. 3

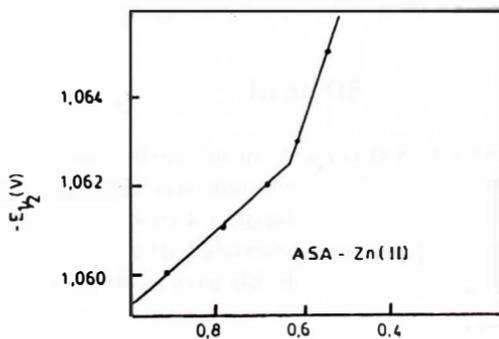


Fig. 4

Figura 2.- Variación de $F_0(X)$ de disoluciones ligando-ión metálico, con la concentración de ligando.

Figura 3.- Variación de $F_1(X)$ y $F_2(X)$ de disoluciones ligando-ión metálico, con la concentración de ligando.

Figura 4.- Variación del potencial de semionda de disoluciones ligando-ión metálico, con la concentración ligando.

decrecimiento en la corriente de difusión y un desplazamiento del potencial de semionda hacia valores más negativos, a medida que aumenta la concentración de ligando. Tales variaciones han sido utilizadas, de conformidad con el método de Deford y Hume, para obtener las constantes de formación de los complejos en disolución (ASA) Zn^{+} y (ASA) $_2Zn$, que resultan ser $k_1 = 2,8.10^3$ y $k_2 = 0,98.10^3$ lo que es indicativo de la mayor estabilidad del primero de los complejos citados.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Deford, D.D. and Hume, D.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5321 (1951).
- (2) Deford, D.D. and Hume, D.N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5323 (1951).
- (3) Gaur, J.N., Jain, D.J. and Palrecha, M.M., *J. Chem. Soc.*, 2201 (1968).
- (4) Gellings, P.J., *Z. Electrochem. Ber. Bunsengesellschaft. Phys. Chem.* 66, 477, 481, 799; (1962); 67, 167 (1963).
- (5) Heyrovsky, J., and Zuman, P. "Practical Polarography". Academic Press. London y New York, (1968).
- (6) Almagro, V. "Polarografía". Ed. Alhambra (1971).