

1

**TRANSFERENCIA DE FENILHIDRAZONIO ENTRE DOS FASES LÍQUIDAS INMISCIBLES
AGUA-NITROBENCENO:**

Polarografía con el electrodo de electrolito goteante y voltamperometría: con barrido de potencial y con barrido de corriente.

Citlalli Gama, Margarita Ramírez, J.Luis Ortiz, Alejandro Baeza

(1)Departamento de Química Analítica, Fac. Química;
UNAM CU DF Del. Coyoacán CP 04510, Tel. 622-37-50

Introducción

En 1976 J. Koryta, P. Vanysek y M. Brezina [1] reportan la transferencia de especies cargadas entre disoluciones iónicas acuosas y orgánicas (nitrobenceno) poniendo en contacto la disolución acuosa por medio de un capilar similar al usado con el goteo de Hg en polarografía clásica. La aplicación de una diferencia de potencial entre las fases genera una interfase cargada que se despolariza cuando las especies alcanzan su valor de ΔG y $\Delta\phi$ de transferencia entre los dos medios. A partir de tales trabajos se han reportado un gran número de trabajos que aplican las metodologías electroanalíticas habituales en las interfases metal-disolución: polarografía clásica, electrodo de gota suspendida, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, cronopotenciometría y ultramicrointerfases [2-4], con sistemas de dos, tres o cuatro electrodos.

Las potenciales analíticas de las reacciones de transferencia de carga a través de interfases líquidas son muy amplias [5-7]: determinación de constantes de reparto, determinación de constantes condicionales de extracción K_E' , determinación de iones semihidrofóbicos, quelatos metálicos, amino-acidos, fármacos y metabolitos, estudio y diseño de nuevos electrodos selectivos de iones.

En general gran parte del éxito de la experimentación radica en la construcción de la celda adecuada y en la técnica empleada para minimizar la influencia de la caída óhmica [8].

Hemos reportado previamente [11] los resultados obtenidos como inicio de esta línea de investigación en nuestro laboratorio con las condiciones disponibles de trabajo: interfase agua-nitrobenceno, sistema de tres electrodos y diseño de miniceldas para minimizar la caída óhmica. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos ya con la utilización de un sistema de cuatro electrodos y cuatro técnicas diferentes para sondear el tipo de señales obtenidas con este montaje experimental. Se emplea al clorhidrato de fenil hidrazina (II) para ilustrar el empleo de las técnicas de polarografía clásica y voltamperometría cíclica tanto con barrido de potencial como con barrido de corriente [12].

Parte experimental

Se empleó un potenciostato-galvanostato Radiometer-Tacussel PGP 201 y el programa Voltmaster 1 para la captura y el procesamiento de datos cronoamperométricos. La voltamperometría y la polarografía fueron registradas analógicamente con un graficador XY PAR. La fase acuosa estuvo compuesta por una disolución de KNO_3 1F y la fase orgánica por una disolución 0.1F de perclorato de terbutilamonio (TBAP) en nitrobenceno. Se usó un alambre de Au como electrodo auxiliar (*en fase orgánica*), dos alambres de acero inoxidable como contraelectrodos y dos alambres de $\text{Ag}^0/\text{AgCl(s)}$ como electrodos de referencia, dentro de un capilar de Lugin que contenía TBAP 0.1F en nitrobenceno. Se emplea un circuito eléctrico adecuado para conectar los electrodos de referencia a la entrada de la referencia del potenciostato [8].

Se diseñó una celda polarográfica adecuada a volúmenes de trabajo pequeños ($v=5$ mL), que permitió eliminar la disolución acuosa que se acumulaba en la superficie del nitrobenceno como consecuencia del goteo hacia arriba (la disolución acuosa es menos densa que la disolución orgánica). La celda para los métodos no estacionarios fué construida con un tubo de vidrio de 1.5 cm de diámetro. El septum se introdujo de tal manera que los electrodos quedaran lo más cerca posible (aproximadamente 0.1 cm) de la interfase formada por el septum.

Resultados y discusión.

La figura 1 muestra los polarogramas de barrido de potencial ($v=10$ mV/s), obtenidos para las disoluciones de electrolito soporte y clorhidrato de fenilhidrazina 50 mM. Se observa una onda de transferencia con respecto al electrolito soporte. La "barrera catódica" corresponde a la transferencia: $\text{TBA}^+(\text{org}) \rightarrow \text{TBA}^+(\text{ac})$ y la "barrera anódica" a la transferencia: de $\text{ClO}_4^-(\text{ac}) \rightarrow \text{ClO}_4^-(\text{org})$ y en menor extensión a la transferencia $\text{K}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{K}^+(\text{org})$. [2]. Se observa la aparición de una onda que puede asociarse a la transferencia $\text{PheNH}_2^+\text{NH}_3^+(\text{ac}) \rightarrow \text{PheNH}_2^+\text{NH}_3^+(\text{org})$ [9].

La figura 2 muestra la variación de $E=f(\log I_d-i/i)$ para la onda polarográfica con barrido de potencial, para la transferencia del fenilhidrazoniol. Se obtiene una relación lineal de ordenada al origen igual a 0.054V, una pendiente de 148.32 mV ($r^2=0.9983$), lo cual indica una transferencia lenta del fenilhidrazoniol en la interfase agua-nitrobenceno.

La figura 3 muestra muestra los polarogramas de barrido lineal de corriente ($v=50$ nA/s) obtenidos para las disoluciones de electrolito soporte y clorhidrato de fenilhidrazina 50 mM. Se observa una onda de transferencia con respecto a los electrolitos soportes. La señal obtenida por polarografía con barrido de corriente esta mejor definida que la obtenida con la polarografía "convencional" de barrido de potencial.

La figura 4 muestra los voltamperogramas de barrido de potencial cíclico obtenidos en presencia de sulfato de fenil hidrazina 100 mM y 200 mM en fase acuosa, con respecto al electrolito soporte. Se observa una señal "anódica" y "catódica" asociadas a la fenilhidrazina. Es conveniente hacer notar que la señal es muy cercana a la transferencia de los componentes de las barreras. Las señales obtenidas mejoran con respecto a aquellas ya reportadas con tres electrodos, sin embargo la resolución de ésta es mala aún a diferentes velocidades de barrido de potencial, por lo que se intenta la obtención de voltamperogramas de barrido de corriente.

La figura 5 muestra la evolución de los voltamperogramas de barrido de corriente en los cuales se demuestran que la onda de transferencia asociada al fenilhidrazonio ocurre en etapas como lo sugiere la literatura [9].

Conclusiones

Las reacciones de transferencia entre fases líquidas iónicas es factible con equipo disponible en un laboratorio de electroquímica. La utilización de cuatro electrodos mejora la obtención de las señales con respecto al sistema de tres electrodos. Los resultados obtenidos sugieren que la utilización de la imposición de corriente favorece la transferencia de carga entre las interfases líquidas

Bibliografía

- 1) J. Koryta, P. Vanysek and M. Brezna, *J. Electroanal. Chem.* 67(1976)263
- 2) J. Koryta, *Electrochimica Acta* 24(1978)293.
- 3) V. Mecerkes and Z. Samec, *Analyt. Chim. Acta* 141(1982)65
- 4) M.C. Osborne, Y. Shao, C.M. Pereira and H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 364(1994)155
- 5) L. M. Yudi, A.M. Baruzzi and V.M. Solis, *J. Electroanal. Chem.* 328(1992)153
- 6) L. M. Yudi, A.M. Baruzzi and V.M. Solis, *J. Electroanal. Chem.* 360(1993)211
- 7) L. M. Yudi and A.M. Baruzzi, *J. Electroanal. Chem.* 362(1993)141
- 8) Miguel Velazquez Manzanares y Dr. Ignacio Gonzalez, *Tesis de maestría en Química* Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México, 1995. Pág. 12
- 9) D. Homolka; V. Marecek and Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 163(1984)159.
- 10) J. Koryta, P. Vanýsek and M. Brezna, *J. Electroanal. Chem.* 75(1977)211
- 11) Citlalli Gama, J. Luis Ortiz, Alejandro Baeza, "Memorias del XI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica" Jalapa Veracruz, (1996)40-44
- 12) P. Zuman, I.M. Kolthoff, "Progress in Polarography". Vol. I, Interscience Publishers. (1962)201-221

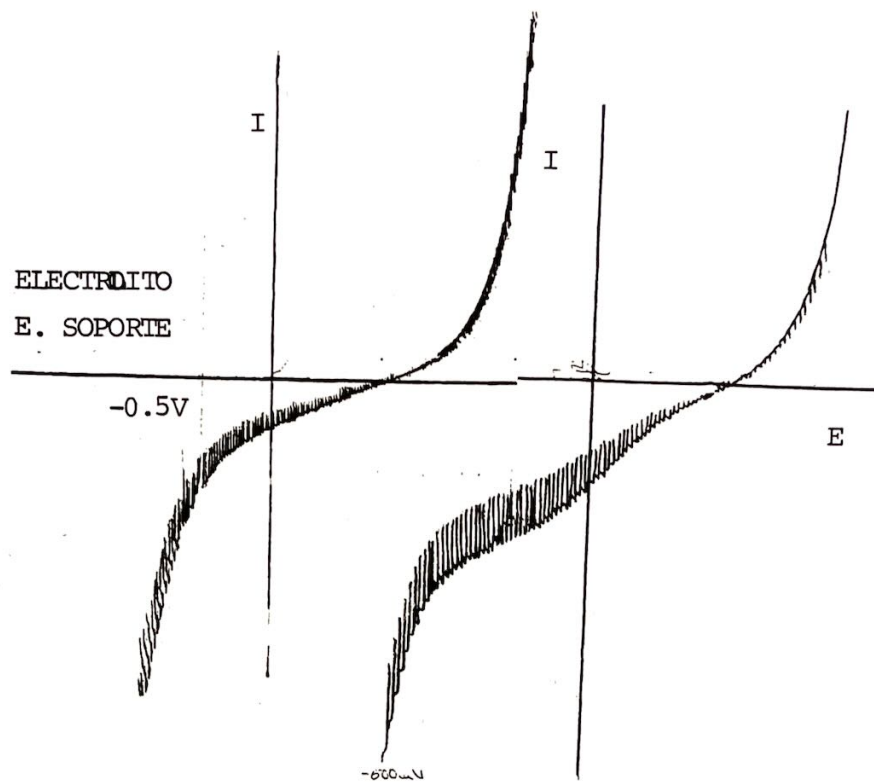


Figura 1 Polarogramas típicos de barrido de potencial ($v=10$ mV/s), obtenidos para las disoluciones de electrolito soporte (KNO_3 1M y TBAP 100 mM en nitrobenceno) y clorhidrato de fenilhidrazina 50 mM acuoso.

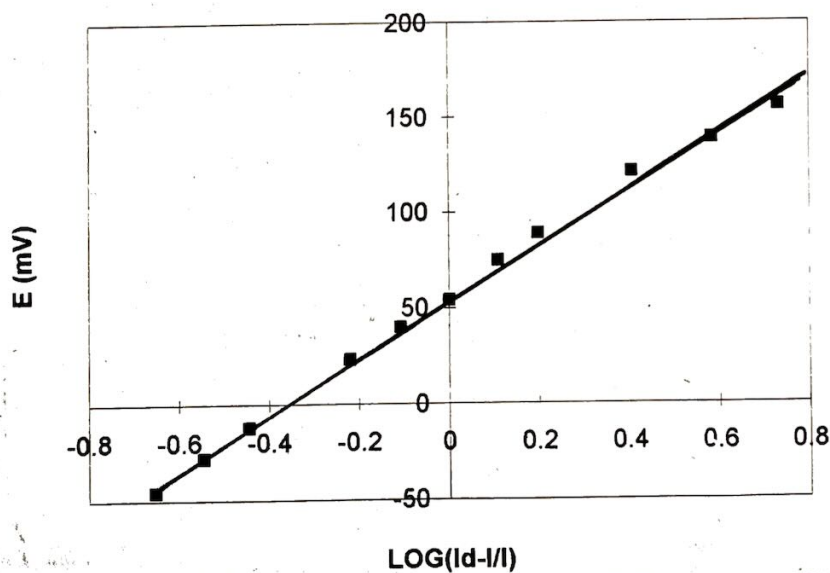


Figura 2 Variación de $E=f(\log Id-i/i)$ para la onda polarográfica con barrido de potencial, para la transferencia del fenilhidrazonio de agua a nitrobenceno. $b=54.8$; $m=148.32$; $r^2=0.9983$.

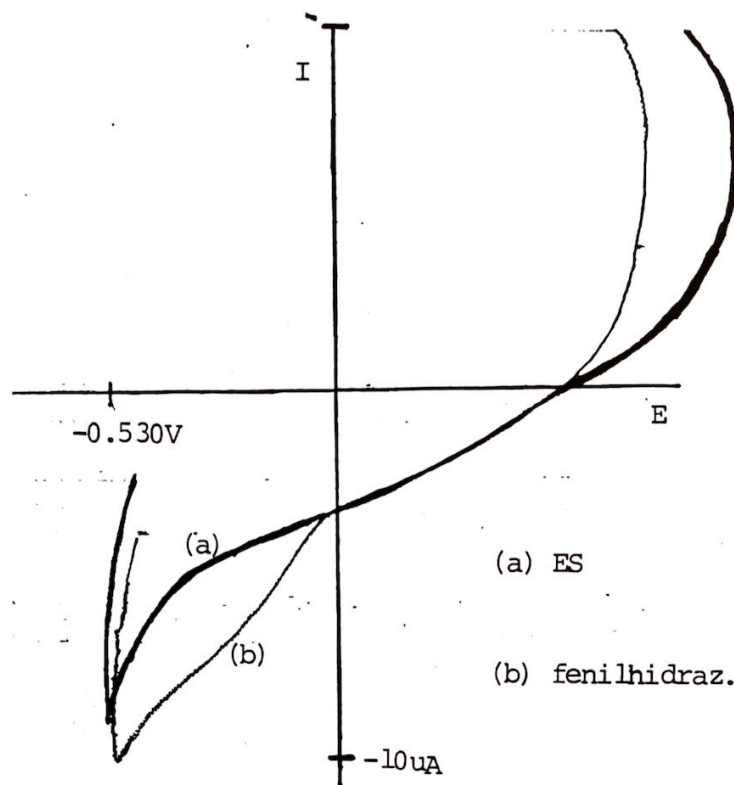


Figura 3 Polarogramas de barrido lineal de corriente ($v=50$ nA/s) obtenidos para las disoluciones de electrolito soporte (KNO_3 1M y TBAP 100 mM en nitrobeneno) y clorhidrato de fenilhidrazina 50 mM.

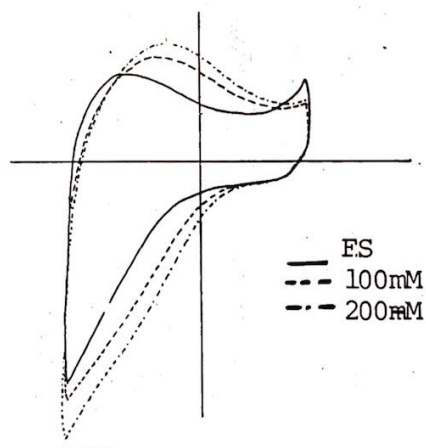


Figura 4 Voltamperogramas típicos de barrido de potencial cíclico obtenidos en presencia de sulfato de fenil hidrazina 100 mM y 200 mM en fase acuosa, con respecto al electrolito soporte KNO_3 1M y TBAP 100 mM en nitrobeneno.

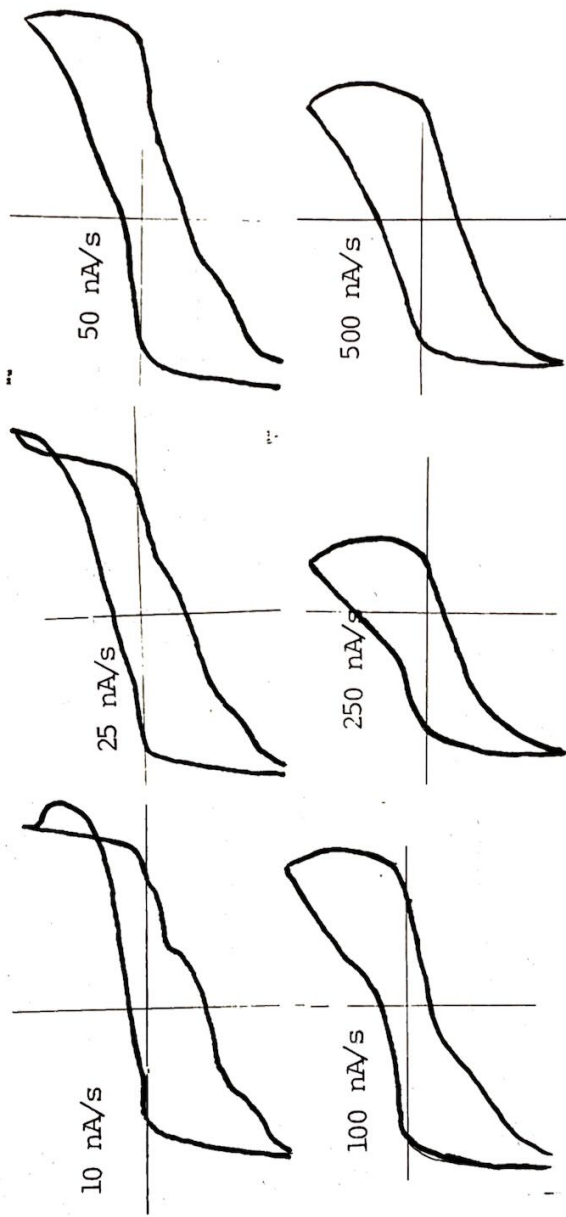


Figura 5 Evolución de los voltamperogramas de barrido de corriente de la transferencia de fenilhidrazonio acuoso a fase orgánica iónica. Se indica la velocidad de barrido de corriente.