

Analysis of the wave shape shows current peaks for the reduction process of nioxime complexes different from those with dimethylglyoxime ligand [2], and differences between nickel and cobalt. Applying Laviron's expression for the reduction of irreversibly adsorbed reactants [3]:

$$i = -Z(\sigma t)nFA\sigma\Gamma_c$$

where $Z(\sigma t)$ is a current function, $\sigma = (nF/RT)v$, Γ_c is the surface concentration and other symbols have their usual meaning, gives a reasonably good fit for the main part of the peak if values of $\alpha n=1.2$ for Ni and 0.65 for Co are assumed, and which corresponds to calculated coverages of 0.19 and 1.7 nmol cm⁻² respectively. The less good fit at the tail end of the peak can be attributed to the fact that the metal reaction product is confined to the thin mercury film. Unlike the dm_g case where αn values of approximately 1.5 were found corresponding to a pre-equilibrium followed by a rate-determining step, here addition of the first electron appears to be included in the rate-determining step. The difference in the calculated Γ_c values of an order of magnitude is probably due to the catalytic enhancement of the Co signal such that the Ni value is the correct one.

It is not at present clear how the catalytic regeneration of Co(II) occurs. Apart from catalysis by ammonia buffer, this has been found in the presence of nitrite, where it was deduced that the reduction of this species caused reoxidation of Co(I) [4]. The formula and structure of HEPES (Fig.1) suggest that its involvement in this regeneration process should be considered.

Acknowledgement. This work was carried out in the framework of contract CBNM/ST/88-98 with the EEC Joint Research Centre in Geel, Belgium.

REFERENCES

1. C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett and J.L.C. Pereira, *Electroanalysis*, in press.
2. B. Pihlar, P. Valenta and H.W. Nürnberg, *J.Electroanal.Chem.*, 1986, 214, 157; W. Jin and K. Liu, *J.Electroanal.Chem.*, 1987, 216, 181.
3. E. Laviron, *J.Electroanal.Chem.*, 1974, 52, 355.
4. A. Bobrowski, *Anal.Chem.*, 1989, 61, 2178.

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE LOS COMPLEJOS Cd-LIGANDOS INORGANICOS A BAJAS CONCENTRACIONES

E. Barrado, R. Pardo, M. Herguedas y M. Vega

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47005. Valladolid. SPAIN

INTRODUCCION

Las vías fluviales son unos de los cauces más importantes de dispersión de los metales pesados en el medio ambiente. Por esto y por su carácter tóxico y no biodegradable, lo que les confiere propiedades acumulativas y en muchos casos carcinogénicas, es de suma importancia conocer su comportamiento medioambiental. Entre dichos metales y por su gran toxicidad el Cd ha originado algunos problemas graves, como la enfermedad del itai-itai, por lo que su estudio es de primordial importancia. Para su determinación pueden utilizarse técnicas polarográficas o voltamperométricas, aunque a los niveles en que se encuentra en las aguas de río ($\mu\text{g/l}$) se escogerá la última de ellas. Con relación al tipo de complejos que forma, pueden agruparse en dos categorías límites: lábiles e inertes. Limitaremos este estudio a los complejos lábiles que forma el Cd con los diferentes ligandos inorgánicos predominantes en el río Pisuerga: HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^- y SO_4^{2-} .

Puesto que el Cd se reduce reversiblemente sobre mercurio, si forma un complejo que lo hace de acuerdo con la reacción



la determinación de la constante de estabilidad y del número de ligandos puede hacerse mediante la expresión:

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_f = - RT/nF \ln (\beta_{\text{MX}_j} [X]^j)$$

Cuando se producen equilibrios sucesivos la determinación de las constantes y el número de ligandos se realiza a través del método de De Ford y Hume, mediante la ecuación generalizada

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_f = - RT/nF \ln \sum \beta_j [X]^j$$

cuya reordenación da lugar a las funciones de Leden:

$$F_o(x) = \sum \beta_j [X]^j = \exp(-RT/nF E_{1/2}) + \ln I_m/I_o = \\ \beta_0 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots$$

Un ajuste polinómico por mínimos cuadrados de $F_o(x)$ en función de la concentración de ligando nos permitirá obtener la estquimetría y las constantes de los complejos.

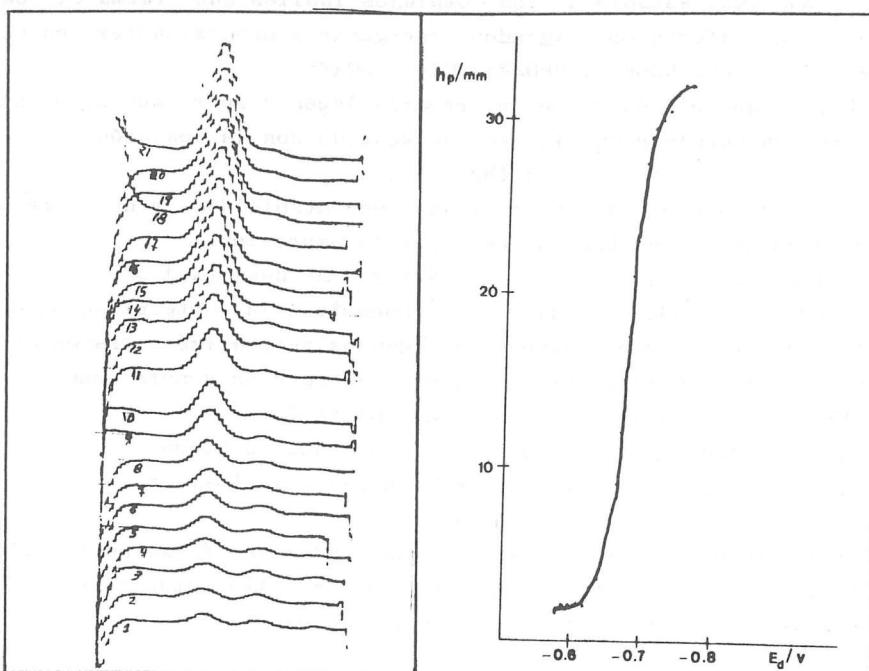
Esta metodología es útil polarográficamente cuando la concentración de ión metálico es del orden de 10^{-5} M, pero para las concentraciones de las aguas fluviales (10^{-8} M), al no obtener un polarograma utilizable, hemos tenido que recurrir a la técnica del pseudopolarograma de Bubic y Branica (1).

EXPERIMENTAL

Para la realización práctica se prepara un "agua modelada", tomando 5 ml de KNO_3 0,091 M + y ml de ligando X, enrasando a 50 ml con agua desionizada.

De estas disoluciones se toman 20 ml donde se comprueba la cantidad de Cd presente como impureza mediante un método de adiciones patrón de una disolución de concentración conocida. A otros 20 ml se les completa la cantidad de Cd hasta 5 $\mu\text{g/l}$ (cantidad máxima permitida por la legislación vigente) y en esta disolución se realiza el trazado del pseudopolarograma, que nos permite obtener los datos necesarios para las ecuaciones de Leden.

La Fig. 1 muestra los voltamperogramas a distintos potenciales de deposición y el pseudopolarograma que se obtiene al representar la altura del pico frente al potencial de deposición.



Debido a la morfología de las curvas, la obtención de los potenciales de onda media, se ha realizado analíticamente, ajustando por mínimos cuadrados la función

$$\log \frac{i_d - i_i}{i_i} = \frac{-nF}{2,303 \text{ RT}} [E_{1/2}] + \frac{nF}{2,303 \text{ RT}} E_i$$

para lo cual se minimiza $S = \sum w_i e_i^2$

donde e_i es la parte estocástica de la función y w_i es el peso que se asigna a cada punto debido a la heterocedasticidad de la misma, y que de acuerdo con la teoría de propagación de errores viene dado por:

$$w_i = \frac{(i_d - i_i)^2}{1 + (i_d/i_i)^2}$$

pudiendo obtenerse así los parámetros de la línea y a partir de ellos, el potencial de onda media mediante la expresión:

$$E_{1/2} = - \text{ordenada en el origen} / \text{pendiente}$$

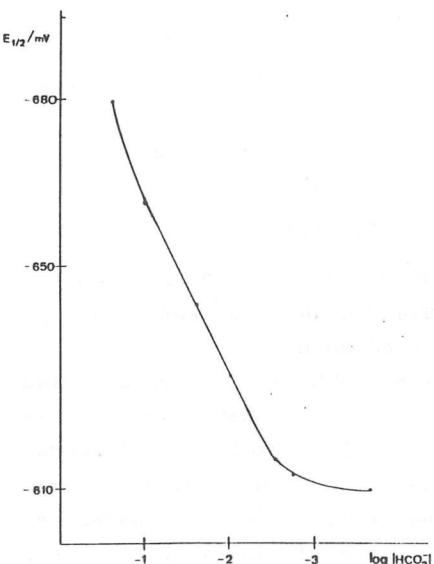
En la tabla 1 se recogen los valores obtenidos para el caso del Cd- HCO_3^- . Puede observarse que $E_{1/2}$ va tomando valores más negativos a medida que disminuye la concentración de ligando, hasta alcanzar un valor estable que corresponde al del cadmio sin complejar. Debido a la existencia de reacciones parásitas del ligando con los protones, se ha evaluado el coeficiente $\alpha_{L(H)}$ para establecer la concentración real de ligando en la forma deseada. En la tabla puede observarse también los valores de la intensidad de difusión del ión metálico complejado, que coinciden con las alturas máximas alcanzadas por los pseudopolarogramas y la intensidad de difusión del metal sin complejar.

Tabla 1

$[\text{HCO}_3^-]_t$	$\alpha_{L(H)}$	$[\text{HCO}_3^-]_r$	$E_{1/2}$ (mV)	$E_{1/2}$	I_c
0,250	1,035	0,241	-679,53	-70,16	15,00
0,100	1,035	0,0970	-661,10	-51,73	13,00
0,0250	1,035	0,0240	-643,15	-33,78	12,25
0,0100	1,035	9,70e-3	-630,38	-21,01	8,50
3.00e-3	1,034	2,90e-3	-615,00	-5,63	2,25
2.00e-3	1,036	1,93e-3	-612,22	-2,85	4,75
2.50e-4	1,200	2,08e-4	-609,37	--	4,50

La representación gráfica de $E_{1/2} = f ([\text{HCO}_3^-])$, Fig. 2, muestra claramente la disminución antes indicada.

Para la determinación de las constantes de complejamiento se ha procedido mediante un ajuste polinómico por mínimos cuadrados del tipo $y = p(1)x + p(2)x^2 + p(3)x^3 + \dots$ de la función $F_o(x) - 1 = \exp[-nF/RT E_{1/2}] + \ln I_m/I_c = \beta_1 [HCO_3^-] + \beta_2 [HCO_3^-]^2 + \dots$



considerando como modelo válido aquel que proporciona la mínima suma de cuadrados.

Para el sistema del carbonato básico el modelo adoptado es

$$y = p(1)x + p(2)x^2$$

dando origen a dos constantes, $\beta'_1 = 129.64$ y $\beta'_2 = 660.36$.

Estas constantes son condicionales, por lo que para la obtención de los valores aparentes es necesario evaluar el coeficiente $\alpha_{Cd(OH)}$. Con ello y mediante la expresión:

$$\log \beta = \log \beta' + \log \alpha_{Cd(OH)}$$

se han encontrado los valores de la Tabla 2.

Tabla 2

Ligando	Ajuste	Estequiometría	$\beta_{Cd(L)}$	$\log \beta$
HCO_3^-	$y = p(1)x + p(2)x^2$	$Cd(HCO_3)^+$	129.64	2.12
		$Cd(HCO_3)_2$	660.36	2.81
HPO_4^{2-}	$y = p(1)x$	$Cd(HPO_4)$	2678.90	3.43
Cl^-	$y = p(1)x + p(2)x^2$	$CdCl^+$	5.74	0.76
		$CdCl_2$	43.28	1.64
SO_4^{2-}	$y = p(2)x^2$	$Cd(SO_4)_2^{2-}$	12.14	1.08

Referencias:

- (1) Bubic, S. and Branica, M., Thalassia Juloslavica 9 (1/2) 47-53 (1973)
AGRADECIMIENTO: Los autores agradecen a la DGICYT (PB87-0903) la ayuda prestada para la realización del trabajo.

INTERACTION OF 6-AMINOPURINE (ADENINE) AND OF 6-DIMETHYLAMINOPURINE WITH COPPER IONS IN AQUEOUS MEDIUM. FORMATION OF Cu (I) COMPLEXES

J.E. Simão and H.M. Tavares

Centro de Química Pura e Aplicada - Universidade do Minho
4719 BRAGA CODEX - PORTUGAL

ABSTRACT

Differential pulse polarography (DPP) has been used to elucidate the interaction of adenine with copper and the interaction of 6-dimethyladenine with copper using sulphuric acid 0.1 M as supporting electrolyte.

As has been verified with other purines in this and other media, copper (II) ions are reduced at the mercury electrode in two stages via an intermediate valency state, and two reduction peaks may be observed.

Taking into account the variation of the differences (ΔE_p) between the peak potential of each complex and the metal ion with the logarithm of concentration of adenine and the 6-dimethyladenine, respectively, we can conclude that the numbers of the ligands are equal in the two cases and the stability constants are of the same order of magnitude.

INTRODUCTION

In aqueous solution purines can exist in a variety of tautomeric and ionic forms. Information about the species present under particular conditions is of great importance in the interpretation of biochemical processes. Under the experimental conditions of pH adenine and 6-dimethyladenine can exist in one of three forms:

the neutral (AdH and 6-Dim AdH)

the protonated (AdH_2^+ and 6-Dim AdH_2^+) or

the anionic (Ad^- and 6-Dim Ad^-)

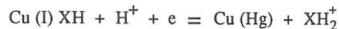
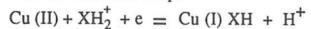
Under our experimental conditions 6-aminopurine (adenine) and 6-dimethylaminopurine (6-dimethyladenine) exist in the protonated forms (AdH_2^+ and 6-Dim AdH_2^+) (1) with principal site of protonation (N1) (2).

The voltammetry of the copper (II) in complexing solutions indicates that in some complexing solutions reduction proceeds straight to the metal, but in others via the +1 state. Ligands which sterically or electronically destabilize tetragonal Cu (II) and/or enhance the stabilization of the Cu (I) can shift the formal Cu (II) - Cu (I) reduction potential to more positive values (3,4), inversely the Cu (I) - Cu (Hg) reduction potential is shifted to more negative values.

This is verified with the copper (II) in adenine solutions or in 6-dimethyladenine solutions.

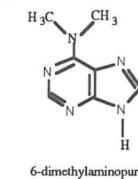
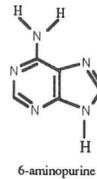
The normal pulse polarography (NPP) has shown there is no adsorption for the experimental conditions used.

Analysis of the cyclic voltammetric responses with scan rates ≤ 200 mV/s gives evidence for a reversible electron transfer for each reduction step.



XH_2^+ denotes the protonated form of adenine or 6-dimethyladenine

The aim of this work is to describe the equilibria between purines and copper ions and to determine the stability constants of these complexes. A reaction mechanism has been proposed by comparing the complexation of the adenine with copper ions, with the complexation of the 6-dimethyladenine.



EXPERIMENTAL

Instrumentation

Differential pulse polarography and normal pulse polarography were carried out with a PAR 174 A polarographic analyzer coupled to a PAR 303 static mercury dropping electrode (SMDE) assembly. Polarograms were recorded using a Philips 8041 XY recorder. The potentials were reported vs silver/silver chloride. A PAR model 175 universal programmer was used for cyclic voltammetry. A three electrode cell was used with the mercury electrode (HMDE) operating as the working electrode, a platinum wire as counter electrode and the potentials were reported vs saturated calomel electrode.