

- 124 -

There are still problems in the application of Pitzer equations, specially at higher concentrations, since some of the coefficients are not known. This method does not seem very appropriate in determining all Pitzer coefficients, as the potential differences, caused by the exchange of some  $Cl^-$  ions by  $H_2PO_4^$ or  $HPO_4^{2-}$  are quite small and need to be evaluated very accurately.

### References

- 1-K.S. Pitzer. Theory: ion interaction approach. In: R.M. Pytkovitz, ed. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. F.L. Boca Raton, USA: CRC Press (1979)
- 2 A.K. Covington and M.I.A. Ferra, 12<sup>th</sup> IUPAC Meeting on Chemical Thermodynamics, Snowbird, UTAH, USA, 1992

### STUDY OF LIQUID JUNCTION POTENTIALS WITH MIXED BRIDGE SOLUTIONS

CRISTINA OLIVEIRA, M.J.F.REBELO, M.F.C.G.C.CAMÕES C.E.C.U.L.-FACULDADE DE CIÊNCIAS DE LISBOA

Summary:Liquid junction potentials between 0,099 mol  $kg^{-1}$  HCl and 0,100 mol  $kg^{-1}$ KCl were measured without and with bridge solutions. Ag,AgCl electrodes of the thermal electolytic type and a novel cell design with liquid junction formed in a capilary tube with cylindrical geometry were used. The results were compared with calculated and experimental values obtained with a similar system but more complicated then the present one.

Fizeram-se determinações experimentais de potenciais de junção l<u>í</u> quida em sistemas com ponte salina mista, com o intuito de se implemen tarem as condições para o estabelecimento de junções deste tipo que p<u>u</u> dessem contribuir de forma bem definida para determinanações potenciométricas em sistemas que as envolvam.

O sistema estudado foi o seguinte:

AgKClKCl (3,5-x) mol dm''HCl'AgCl0,100+0,099AgClAgClAgClmol  $k\tilde{g}^1$ KNO3 x mol dm³mol  $k\tilde{g}^1$ .

e os resultados obtidos foram comparados quer com os já publicados por Finkelstein utilizando um sistema semelhante [1], quer com os calculados pelas equações de Henderson [2] e de Harper [3].

# COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DE FINKELSTEIN

O nosso estudo baseou-se no de Finkelstein [1] embora tenham sido introduzidas algumas modificações, com o objectivo de melhorar o sist<u>e</u> ma, nomeadamente, no que diz respeito ao vaso da célula e aos eléctrodos.

No vaso da célula utilizado neste trabalho (que corresponde ao ob tido por Rebelo [4]), a junção também é de simetria cilindrica mas tor nava-se mais funcional devido ao seu design mais simples.

Quanto aos eléctrodos, optou-sepelos de prata-cloreto de prata em vez dos de calomelanos, e consequentemente os sistemas atingiam o equi líbrio muito mais rapidamente (4 h em vez de 8,5 h, referidas em [1]).

Portugaliæ Electrochimica Acta, 11 (1993) 125-128

Na TABELA I apresentam-se os resultados agora obtidos e os publicados que lhes serviram de termo de comparação [1].

	TABELA				
	Este trabalho		FINKELSTEIN [1]		10;[Ē exp.
<pre>% de KCl na ponte salina</pre>	10' Ēj/ V	N° de deter- minações (n)	10, Ē <sup>j</sup> /A	N° de deter- minações (n)	È Finkel.] / V
100	2,02	4	2,80	19	-0,78
75	3,25	3	3,42	5	-0,17
50	3,47	3	4,18	5	-0,71
25	4,50	3	5,12	5	-0,62
0		. <del>.</del>	6,10*	-	
sem ponte salina	27,75	5	27,98	5	-0,23

\* obtido por interpolação gráfica.

Da leitura desta tabela verifica-se que, todos os nossos resultados são sistematicamente inferiores aos de Finkelstein, sendo as diferencas em todos os casos menores que 0,78 mV, não tendo sido possível identificar as causas de tal discrepância .

# COMPARAÇÃO COM OS VALORES CALCULADOS PELA EQUAÇÃO DE HENDERSON

A equação de Henderson constitui uma forma de cálculo relativamen te acessível para valores de potenciais de junção líquida. No entanto, embora assente numa série de pressupostos [2] que facilitam o tratamen mento matemático, tem limitações do ponto de vista físico-químico. De facto. Henderson por um lado assume idealidade ignorando coeficientes de actividade das espécies e tomando como mobilidade dos iões os valores da diluição infinita; por outro, considera que as soluções de composição intermédia têm concentrações que correspondem a uma combinação linear das concentrações das soluções extremas. Qualquer destas condições se torna tanto mais gravosa quanto mais concentradas forem as socões em estudo.

Apesar destas limitações resolvemos usá-la, ainda que conscientes entes de que os nossos sistemas, sendo de concentração elevada, não es tariam à partida nas condicões ideais de aplicabililidade do modelo.

Recorrendo à equação de Henderson na sua forma:

$$E_{D} = - \frac{RT}{F} \frac{\sum_{i} \frac{|z_{i}| |u_{i}|}{z_{i}} (C_{i}^{B} - C_{i}^{A})}{\sum_{i} |u_{i}| |z_{i}| (C_{i}^{B} - C_{i}^{A})} \ln \frac{\sum_{i} C_{i}^{B} |z_{i}| |u_{i}|}{\sum_{i} C_{i}^{A} |z_{i}| |u_{i}|}$$

onde  $C_{i}^{X}$  - concentração do ião i em x ; z - carga do ião i

u - mobilidade do ião i ; R - constante dos gases perfeitos

T- temperatura absoluta: F- constante de Faradav

calcularam-se os valores dos potenciais de junção líquida para cada um sistemas em estudo e os resultados obtidos encontram-se na TABELA II onde se podem comparar com os experimentais.

	TABELA II				
-	Valores experimentais	Valores calculados	10 <sup>3</sup> [ <sup>-</sup> <sub>E</sub> exp		
% de KCl na ponte salina	10' Ē <sub>j</sub> / V	10' E <sub>j</sub> / V	E Hend.] J / V		
100	2,02	3,24	- 1,22		
75	3,26	3,45	- 0,21		
50	3,47	3,66	- 0,19		
25	4,52	3,88	+ 0,64		
0	60 60 pp 6p	4,10			
sem ponte salina	27,75	26,74	+ 1,01		

Observando os valores da tabela II verifica-se que para as pontes de concentração de KCl mais elevadas se obtêm valores calculados superiores aos experimentais, invertendo-se a tendência para a ponte de 25% KCl e para a célula sem ponte salina.

Para a ponte de 75% de KCl verifica-se em ambos os casos a menor discrepância, o que poderá representar uma situação favorável para esta composição.

# COMPARAÇÃO COM OS VALORES CALCULADOS PELA EQUAÇÃO DE HARPER

Um outro tratamento matemático bastante mais complexo, capaz de de ultrapassar as limitações referidas para o de Henderson seria a equação de Harper. Para a elaboração da sua equação, Harper a partir da relação de  $\lambda$ , e de ln  $\gamma$ , com I<sup>1/3</sup> e considerando a dependência da concentração de cada ião na zona de junção como uma combinação linear das concentrações extremas, chegou a expressões para  $\lambda$  e ln  $\gamma$ . Depois, procedendo às substituições convenientes na eguação que permite o cálculo do potencial de junção líquida, obteve a seguinte expressão:



- 128 -

 $\left\{ \left[ \left( \frac{\left( \ln \gamma_{1}^{B} - \ln \gamma_{1}^{A} \right) \left( I^{B} - I^{A} \right)}{\left( I^{B} - I^{A} \right) 3 \left[ I^{A} + x \left( I^{B} - I^{A} \right) \right]^{2/3}} \right] \left[ M_{1}^{A} + x \left( M_{1}^{B} - M_{1}^{A} \right) \right] \right\} + \left( M_{1}^{B} - M_{1}^{A} \right) \right] dx$ 

Para a resolução da equação desenvolveu um programa computacional que recorre a integrações numéricas. Para aplicação deste programa é necessário um tratamento preliminar dos dados onde deparámos com grande número de dificuldades de ordem prática.

Dada a incapacidade de ultrapassar estas limitações,em tempo útil não foi possível prosseguir o referido tratamento.

A ausência de dados bibliográficos posteriores ao trabalho original sobre a aplicação da equação de Harper, limitou as nossas possibilidades de interpretação dos resultados, sendo neste momento difícil fazer recomendações sobre qual a metodologia experimental ou teórica a seguir para a obtenção de valores de potencial de junção líquida de me lhor qualidade em sistemas de pontes mistas.

## BIBLIOGRAFIA:

- Finkelstein, N.P., Verdier, E.T., Trans. Far. Soc., 53 (12), 1618 (1957).
- 2. Henderson, P., Z. Phys. Chem., 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).
- 3. Harper, H.W., J. Phys. Chem., 89, 1659 (1985).
- Rebelo, M.J. "Study of factors influencing the precision of pH measurements", Tese de Doutoramento, Newcastle, 1981.

### ELECTROCHEMICAL STUDY OF A GROUP OF ANTI-CANCER DRUGS

A.M. Oliveira Brett', M.M.M. Grazina', T.R.A. Macedo<sup>2</sup> and D. Raimundo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, <sup>2</sup> Faculdade de Medicina, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Fortugal

#### ABSTRACT

The electrochemical oxidation mechanism of a group of dimeric *Vinca* alkaloid type antineoplastic agents showed that homogeneous chemical reactions are coupled with a multistep electron transfer process that is also dependent on pH. The irreversibility of the process leads to final products that form an unreactive film that strongly adsorbs on the electrode surface. The differences encountered in the anodic oxidation mechanisms of the compounds studied can be explained in relation to their toxic effects.

### INTRODUCTION

The search for new anti-cancer drugs through chemical synthesis and the isolation of plant extracts has yielded many unusual cytotoxic compounds, but few of these products have had significant impact on clinical chemotherapy due to their very high toxicity. The group of chemotherapeutic drugs studied are used in the treatment of various neoplastic diseases, e.g., Hodgkin's disease, leukemia and solid tumours. They are dimeric indole alkaloid type compounds.

Two of them, vincristine and vinblastine, are naturally occurring alkaloids [1,2] extracted from the ornamental shrub *Vinca rosea* and the other two, 4-desacetylvinblastine and 5'-noranhydrovinblastime are semisynthetic derivatives of vinblastine [3,4]. They were synthesised using a biomimetic-type reaction between the two likely biogenetic precursors of the vinblastine-type compounds, i.e. catharanthine and vindoline [5]. They are linked together in a basic structure comprising an indole and a dihydroindole nucleus and, although the compounds are

Portugaliæ Electrochimica Acta, 11 (1993) 129-132