

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**



**ESTUDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS MICRO-  
ELECTRODOS DE PLATA Y DE CAPA FINA DE MERCURIO**



**TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR:**

**ASUNCION ELENA CHAROLA**

**PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
(ORIENTACION ANALITICA)**

**1974**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Estudio sobre el comportamiento de los micro-electrodos  
de plata y de capa fina de mercurio

Trabajo de Tesis presentado por:

Asunción Elena Charola

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas (Orientación Analítica)

1974

Señor Delegado Interventor,

Señores Profesores,

Presento este "Estudio sobre el comportamiento de los micro-electrodos de plata y de capa fina de mercurio", que fue realizado bajo la dirección del Dr. Raúl J. Manuele, como trabajo de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Quiero expresar en particular mi agradecimiento al Dr. Manuele por su valiosa ayuda y agradezco además la colaboración prestada por el Dr.V. Vetere.-

**A mi Profesor y Maestro**

**Dr. Raúl J. Manuele**

## Sumario

- I.- Introducción
- II.- Estudio y experiencias con el micro-electrodo de plata
  - II.1.- Introducción
  - II.2.- Condiciones generales de trabajo
    - II.2.1.- Electrodo de trabajo
    - II.2.2.- Celda de electrólisis
    - II.2.3.- Instrumental
    - II.2.4.- Reactivos
    - II.2.5.- Lectura de gráficos
  - II.3.- Comportamiento del micro-electrodo de plata en soluciones de cloruros.
    - II.3.1.- Voltametría anódica
    - II.3.2.- Voltametría cíclica
  - II.4.- Comportamiento del micro-electrodo de plata en soluciones de bromuros.
    - II.4.1.- Voltametría anódica
    - II.4.2.- Voltametría cíclica
  - II.5.- Comportamiento del micro-electrodo de plata en soluciones de yoduros.
    - II.5.1.- Voltametría anódica
    - II.5.2.- Voltametría cíclica
    - II.5.3.- Disolución catódica galvanostática con acumulación previa.
    - II.5.4.- Disolución catódica voltamétrica con acumulación previa
  - II.6.- Comportamiento del micro-electrodo de plata en soluciones de mezclas de halogenuros
    - II.6.1.- Soluciones de cloruros y yoduros
    - II.6.2.- Soluciones de bromuros y yoduros
  - II.7.- Interpretación
  - II.8.- Estudio de la conversión del BrAg en IAg
    - II.8.1.- Antecedentes
    - II.8.2.- Parte experimental
      - II.8.2.1.- Preparación del electrodo de trabajo
      - II.8.2.2.- Ensayos de metátesis
    - II.8.3.- Interpretación.

III.- Estudio y experiencias con el micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio

III.1.- Introducción

III.2.- Condiciones generales de trabajo

III.2.1.- Electrodo de trabajo

III.2.1.1.- Preparación del electrodo

III.2.1.2.- Análisis del electrodo

III.2.2.- Celda de electrólisis

III.2.3.- Reactivos

III.3.- Comportamiento del micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio en soluciones de plomo (II)

III.3.1.- Disolución anódica voltamétrica con acumulación previa

III.3.2.- Disolución anódica galvanostática con acumulación previa.

III.4.- Comportamiento del micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio en soluciones de plomo (II) - mercurio (II)

III.4.1.- Disolución química del plomo amalgamado en acumulación previa

III.4.2.- Disolución anódica voltamétrica con acumulación previa

III.5.- Interpretación.

IV.- Conclusiones

## I.- Introducción

La aplicación de técnicas electroquímicas para el análisis químico, se inicia a principios del siglo IXX con los ensayos de Cruikshank (1) de electrólisis gravimétrica para la determinación de plata y cobre en el año 1801.

A partir de la enunciación de las leyes de Faraday (2) sobre la electrólisis en 1834, se produjeron sucesivamente nuevos conocimientos teóricos y experimentales de los fenómenos asociados con este proceso. Kohlrausch (3), Arrhenius (4)(5) y Ostwald (6), entre los años 1879 y 1889, analizaron los fenómenos de conductividad de los electrolitos y realizaron las primeras determinaciones de la concentración de los iones en las soluciones.

También en el mismo siglo, Nernst (1889) dedujo las relaciones entre el potencial de electrodo y la concentración de los iones en solución (7). Haber (1898) demostró la posibilidad de utilizar la electrólisis a potencial de electrodo controlado para separaciones analíticas y preparación de compuestos electroquímicamente (8).

Hacia el final del siglo IXX existían tres técnicas electroquímicas bien diferenciadas, que eran: electrogravimetría, conductometría y potenciometría de titulación. Esta última fue sugerida por Behrend (9) en 1893. Los principios de estas tres técnicas fueron los únicos que se aplicaron hasta el primer cuarto del siglo XX.

Al comenzar este siglo, Sand (1901) demuestra por medio de procesos de electrólisis a corriente constante las relaciones que se cumplen entre la corriente, el tiempo y el potencial de los electrodos (10). En sus investigaciones aplicó las leyes de difusión de Fick y proporcionó las bases para las técnicas cronopotenciométricas. Sand (11) y Fischer (12) en 1907, fueron los primeros en utilizar la electrólisis a potencial de electrodo controlado para la electrogravimetría selectiva, con las limitaciones propias del instrumental de la época.

La electrólisis coulombimétrica como primera aplicación analítica de la ley de Faraday, probablemente fue realizada por Grower (13) en 1917 para determinar el espesor de las capas de estaño depositadas sobre chapas de cobre. Estas experiencias representan el primer antecedente para el análisis químico por disolución anódica de material acumulado sobre superficie de metales.

El descubrimiento de Cremer (1906) sobre las membranas de vidrio como electrodo (14) y el estudio sistemático de dichos electrodos por Haber y Klemenciewicz (1919) para las medidas del pH (15), son los antecedentes de los modernos electrodos de membrana selectiva para iones.

Heyrovsky (16) en 1922 descubrió la polarografía y con ella

se inaugura un período que incorpora nuevos métodos voltamétricos de análisis. La polarografía representa la iniciación del uso de métodos cuya aplicación requiere la interpretación de los procesos de transferencia de masa por difusión y convección. Consecuencia inmediata de la técnica polarográfica fue la aparición de las titulaciones amperométricas, llevadas a cabo por Foulk y Bawden (17) en 1926, cuyas observaciones empíricas fueron interpretadas mucho tiempo después.

A las titulaciones potenciométricas a corriente cero se agregaron en 1925 las titulaciones potenciométricas con corriente impresa. Van Name y Fenwick (18) usaron esta técnica empíricamente y posteriormente, Reilley, Cooke y Furman (1951) la colocaron sobre bases racionales (19). Estas técnicas representan la combinación operacional de la electrólisis con la potenciometría.

Zbinden (1931) es el pionero del análisis por la técnica del "stripping" (20). Este investigador determinó cobre en soluciones muy diluidas depositándolo sobre platino en cantidades que no era posible pesar, y la medida del depósito la efectuó por disolución anódica. La cantidad de cobre se deducía por la cantidad de electricidad gastada en el proceso anódico.

Campbell y Thomas (1939) utilizaron la coulombimetría anódica a corriente constante para determinar espesores de películas de sulfuro de plata y óxido de plata (21). Películas formadas por mezclas de diferentes compuestos pueden ser reconocidas por este procedimiento, siempre que los constituyentes sean reducibles a diferentes potenciales.

Szebelledy y Somogyi (1938) realizaron un nuevo tipo de titulación que se caracteriza por generar el titulante por una reacción electroquímica a corriente controlada y constante, combinando así las técnicas coulombimétricas con las técnicas de titulación (22).

Después del éxito práctico de las técnicas polarográficas con el electrodo gotero de mercurio y del análisis teórico de las bases del fenómeno efectuado por Ilkovic (23) en 1934, la polarografía experimentó algunos progresos técnicos de carácter operacional.

Matheson y Nichols (1938) desarrollaron la polarografía oscillográfica superponiendo al barrido rápido de potencial (30 a 60 ciclos por segundo) una señal de voltaje en diente de sierra (24). Las posibilidades de esta técnica en aplicación analítica recién fueron desarrolladas años más tarde.

Laitinen y Kolthoff (1941) demostraron que sobre electrodos sólidos rotatorios o electrodos fijos en soluciones agitadas, se producen curvas voltamétricas similares a las que se obtenían con el electrodo gotero de mercurio (25). También reconocieron que las manifestaciones voltamétricas sobre estos electrodos producían medidas útiles para el análisis químico.

Durante la década el cuarenta la electroquímica analítica recibe el apoyo de los progresos de la instrumentación electrónica y empieza la época de la automatización. A la polarografía de Heyrovsky se agrega la polarografía con aplicación de corriente alterna sobreimpresa que MacAleavy patentó en 1941.

Hickling (1942) desarrolló un instrumento electrónico automático, que llamó potencióstato, para el control del potencial de los electrodos (26). A partir de entonces las operaciones de electrólisis y voltametrías automáticas se han visto facilitadas por la fabricación de los bancos electrónicos comerciales que permiten aplicar a la práctica los principios de orden electroquímico que caracterizan a los fenómenos electródicos.

Las facilidades de los registros oscilográficos fueron utilizadas por Airey, Randles y Sevcik (1947-48) procediendo por aplicación de cambios rápidos de potenciales en un momento de la vida de la gota del electrodo de mercurio. (27) (28) (29) (30). Los picos de corriente de los voltagramas resultan proporcionales a la raíz cuadrada de las concentraciones de los iones determinados.

Barker (1952) desarrolló un circuito electrónico para polarización de electrodo que aplica sobre el barrido uniforme de los potenciales un voltaje de onda cuadrada (31). Los alcances de la sensibilidad de la polarografía de onda cuadrada superan los conocidos hasta esa época en virtud de que con esta nueva técnica se salva la interferencia del efecto de capacidad de electrodos. El mismo construyó en 1958 el polarógrafo por impulsos con el propósito de alcanzar una mayor sensibilidad y selectividad para detección y determinación polarográfica.

En la década del 50 al 60, se completaron los conocimientos concretándose las bases teóricas y experimentales de todas las diferentes técnicas de análisis químico por vía de la metodología electroquímica.

En la década siguiente (60 al 70) se hace una de las últimas grandes contribuciones de la electroquímica al análisis químico. Esta fue el desarrollo de los electrodos de membrana selectivos de iones, cuyas posibilidades han sido demostradas para varios cationes y aniones. Estos electrodos son los sucesores del clásico electrodo de vidrio y se reconoce a Marshall (32) como uno de los pioneros de esta línea.

El perfeccionamiento de la instrumentación por vía de las aplicaciones de los circuitos electrónicos ha sido seguramente la causa que impulsó las investigaciones básicas de los progresos de la cinética de las reacciones electroquímicas y que de paso se han proyectado hacia las aplicaciones analíticas. Así como las aplicaciones del electrodo de vidrio como instrumento de análisis químico, se di-

vulgaron en 1940 gracias a los voltímetros a válvulas, así también la utilización de las voltimetrías y amperometrías tendrán su lugar de importancia en el laboratorio de análisis químico gracias a los bancos electroquímicos que ya están en el comercio de instrumentos.

Esta sucinta crónica de la metodología electroquímica aplicada al análisis químico pone en evidencia como se han ido mezclando en el curso del tiempo los conocimientos empíricos con los racionales y las operaciones manuales con las instrumentales para producir las técnicas de análisis que hoy se ofrecen en el capítulo del análisis electroquímico.

Desde otro punto de vista la evolución de las prácticas electroquímicas de análisis ha resultado en una mayor sensibilidad. En la electrólisis clásica de precipitación la sensibilidad se limita por la sensibilidad de las balanzas. En las coulombimetrías la posibilidad de determinar pequeñas cantidades de sustancia está facilitada por la precisión de las medidas de tiempo y de cantidad de electricidad. En la polarografía se opera, para el máximo de sensibilidad, a niveles de concentración del orden de  $10^{-5}$ - $10^{-7}$ M, sin consumo ni destrucción de la solución que se ensaya. En la voltimetría o coulombimetría con acumulación previa de material por electrólisis se puede lograr potencialmente, definir concentraciones del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$ M.

Los trabajos de voltimetría con acumulación previa se han practicado casi exclusivamente sobre electrodos de mercurio: electrodo gotero, gota de mercurio, mercurio sobre platino y mercurio sobre oro. En este trabajo hemos utilizado un electrodo de plata fijo para acumulación de halogenuros de plata sobre su superficie, en operación anódica y luego ensayado el comportamiento del respectivo halogenuro en procesos de disolución catódica del depósito, en lo que corrientemente se conoce como "stripping analysis". También ensayamos un electrodo de mercurio sobre oro en capa fina, fijo, no convencional, en operaciones de acumulación catódica de plomo en soluciones cuya concentración no alcanza al umbral de sensibilidad de la polarografía clásica.

El trabajo es esencialmente experimental y nos hemos propuesto reconocer el comportamiento de dichos electrodos en las potenciales posibilidades para aplicación al servicio del análisis químico aplicado.

De los resultados de las experiencias efectuadas sobre el microelectrodo de plata consideramos que hemos logrado el conocimiento del comportamiento del mismo en un tipo de operaciones electroquímicas no exploradas. Además se contribuyó a las informaciones ya existentes sobre la conversión del bromuro de plata en yoduro de plata, por medio de observaciones potenciométricas.

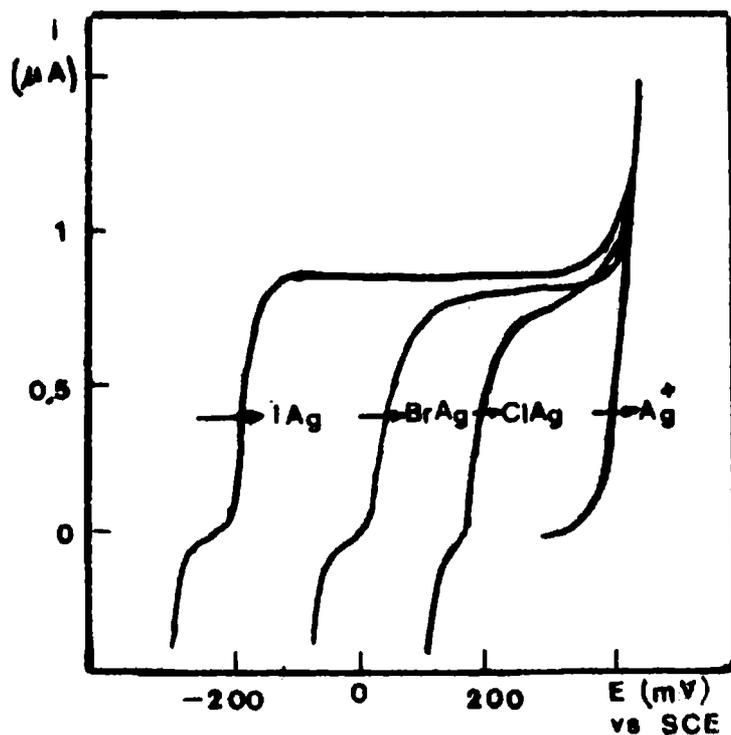
En cuanto a las experiencias practicadas con el electrodo original de mercurio plano, fijo, de capa fina, hemos alcanzado normalizar las condiciones de preparación del mismo y su utilización para las prácticas voltamétricas. Con este electrodo se propone una nueva técnica de titulación, que hemos denominado: titulación coulombimétrica por acumulación previa. Este modo operatorio no está registrado en la literatura consultada.

## II.- Estudio y experiencias con el micro-electrodo de plata

### II.1.- Introducción

La disolución electroquímica de plata en presencia de halogenuros fue estudiada por Jaenicke, Tischer y Gerischer (36) y por Badoz-Lambling (37). Esta última comprobó experimentalmente la correspondencia entre las curvas voltamétricas trazadas y las calculadas a partir de consideraciones de cinética electroquímica. Encontró que la parte final de la curva (que corresponde a la disolución libre de la plata), pasada la meseta, coincide para los tres halogenuros e incluso para una solución del electrolito soporte sin halogenuro. En la Figura 1 se representan los voltagramas obtenidos para soluciones de halogenuro de concentración  $10^{-3}M$  en solución de  $ClO_4H$  1 M sobre un electrodo de plata de  $1\text{ cm}^2$  de superficie.

Figura 1



Que las curvas obtenidas no tengan la misma altura se debe al hecho que es difícil obtener una superficie de plata reproducible y además a la diferente movilidad de los iones.

Estas curvas deberían cruzar el eje de potenciales en línea recta, la curvatura que se observa se debe posiblemente al hecho que para bajas densidades de corriente no se alcance el producto de solubilidad de la sal en cuestión.

El depósito obtenido introduce una resistencia óhmica, pequeña, pero que se incluye en el valor de los potenciales medidos (38). A densidades de corriente pequeñas, se forman capas de halogenuros de

plata bien adherentes de relativamente alta resistencia específica, y cuya conductividad se debe a la movilidad de cationes a lo largo de la superficie de interfase. A altas densidades de corriente (mayores a  $20 \text{ mA/cm}^2$ ) se forman capas porosas de menor resistencia específica que además son permeables a iones hidratados. Capas de halogenuros de plata de espesores inferiores a los  $4 \mu$  son siempre porosas y por lo tanto de baja resistencia específica (36).

De acuerdo a los datos obtenidos por Meyer (37), la reacción de formación de  $\text{ClAg}$  sobre un electrodo de plata no puede considerarse como un sistema reversible idealmente, sino como uno quasi-reversible.

Es de hacer notar, sin embargo, que el electrodo de plata en soluciones de halogenuros adquiere rápidamente potenciales reproducibles y que la reproducción de datos, tanto en voltametrías como en técnicas galvanostáticas, es satisfactoria para fines analíticos.

En la bibliografía consultada, la técnica voltamétrica anódica y de voltametría cíclica no figuran como técnicas de determinación analítica de uso corriente.

Las experiencias realizadas y que se describen a continuación, son una revisión experimental del comportamiento de un microelectrodo de plata, fijo, en soluciones de halogenuros, en operaciones electroquímicas no usuales y con un instrumental que hasta hace poco no existía en los laboratorios de análisis químico.

Casi todas las experiencias comprenden una etapa previa de acumulación de halogenuro de plata sobre el electrodo en condiciones controladas.

## II.2.- Condiciones generales de trabajo

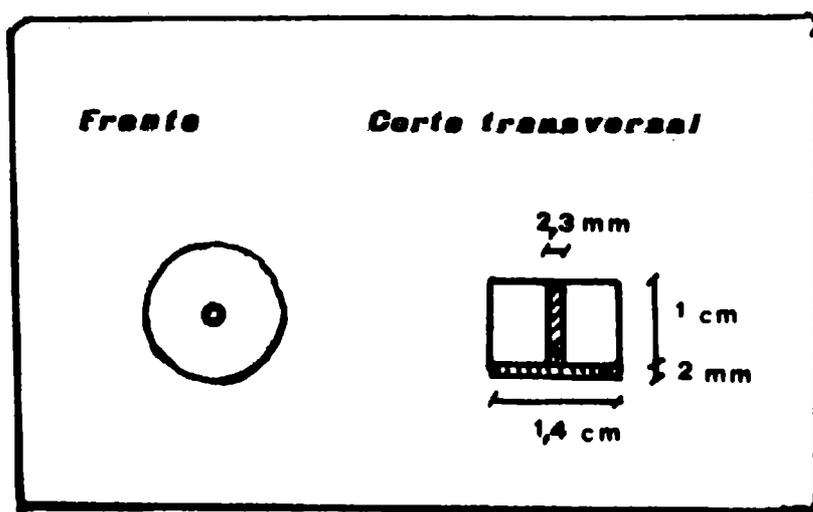
Las experiencias fueron llevadas a cabo con el microelectrodo de plata diseñado por Manuele y Clinkspoor (40) y la celda de electrólisis original de Manuele (41). Todas las experiencias fueron realizadas a temperatura ambiente ( $19^{\circ}$ - $21^{\circ}\text{C}$ ). Los ensayos se realizaron sobre soluciones mantenidas en turbulencia controlada mediante un agitador mecánico regulable (2.200 rpm) y se burbujeó  $\text{N}_2$  durante todo el tiempo que duraron las experiencias. Las soluciones de halogenuros que se utilizaron tenían como electrolito soporte  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 M ( $\text{pH} \sim 1$ ) ó  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,1 M ( $\text{pH} \sim 7$ ).

### II.2.1.- Electrodo de trabajo

Para construir el electrodo, se suelda a la base de un

alambre de plata de 2,30 mm de diámetro y de 1 cm de largo al centro de un disco de plomo de 1,4 cm de diámetro y de 2 mm de espesor. Esta pieza se coloca dentro de un tubo de 1,5 cm de diámetro y 4 cm de alto que sirve de molde. Se prepara en un vaso una solución al 10% de parafina en metacrilato de metilo (monómero libre de inhibidores separados por destilación). Se favorece la disolución calentando a 60°C. Luego se agrega peróxido de benzóilo 0,5% en relación al monómero. Se calienta en Baño María hasta polimerización incipiente (consistencia siruposa). Se vierte la solución en el molde, cuidando de no dejar burbujas de aire incluidas y se deja estacionar el molde durante 48 horas a 50°-60°C en estufa. Una vez fraguado, se rompe el molde, se tornea el frente del acrílico para dejar descubierta la superficie del perfil del alambre de plata y finalmente se pule con abrasivos hasta dejar la superficie de aspecto especular. Se obtiene así un área geométrica de 4,14 mm<sup>2</sup>. La Figura 2 muestra el esquema del electrodo:

Figura 2

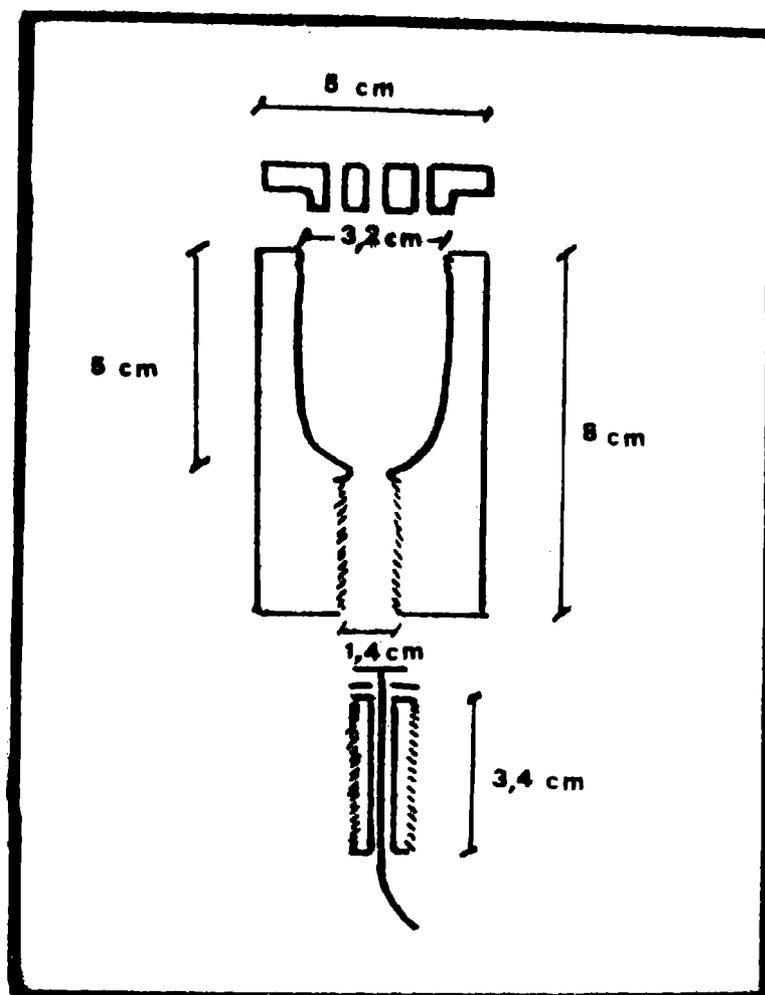


### II.2.2.- Celda de electrólisis

La celda consiste en un recipiente de acrílico cuya forma y dimensiones se detallan en el esquema de la Figura 3.

Tiene un orificio en su parte inferior con un reborde que permite apoyar la pastilla del electrodo de trabajo. Dicho reborde se lubrica con una solución de ácido esteárico 1% en 50 ml de alcohol y 50 ml de éter etílico. Por medio de un pistón de acrílico roscado con una perforación en el centro, se ajusta el electrodo a la celda. Entre el pistón y la pastilla se coloca un disco de plomo de 1,3 cm de diámetro, que lleva soldado un conductor de cobre en el centro, y que sirve luego como conexión eléctrica del electrodo. A su vez, entre este disco y el pistón se coloca una arandela de poli-

Figura 3



etileno para asegurar el correcto ajuste del electrodo con el pistón.

La celda permite colocar 20 ml de la solución de ensayo, y está provista de una tapa roscada de acrílico que tiene perforaciones para poder colocar: a) el contra-electrodo (macro electrodo de calomel saturado); b) el electrodo de referencia (un micro electrodo de calomel saturado); c) el agitador y d) el tubo burbujeador para el  $N_2$ .

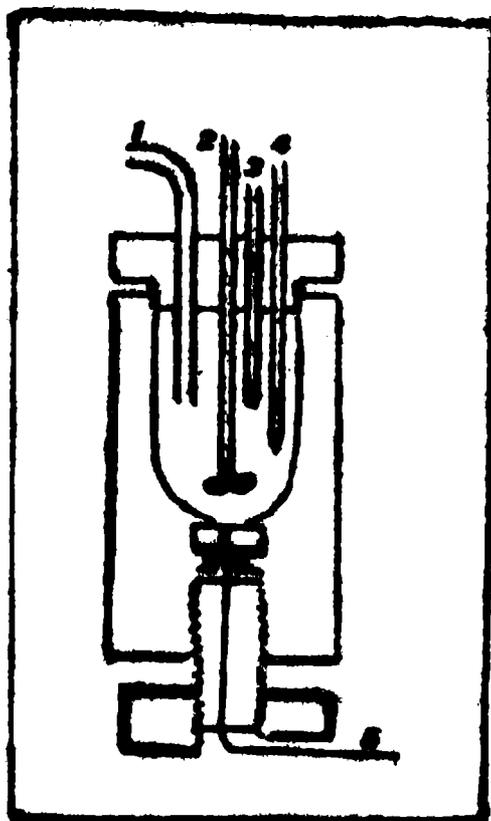
El agitador es una hélice de acrílico de 1,5 cm de diámetro, con cuatro paletas de 0,5 cm de largo cada una.

La celda se mantiene vertical por un pie de bronce que se enrosca sobre el extremo libre del pistón roscado. En la Figura 4 se muestra un esquema de la celda armada para trabajar:

Los números en la figura corresponden a:

- (1) puente salino para el contra electrodo
- (2) agitador
- (3) puente salino para el electrodo de referencia
- (4) tubo burbujeador para el  $N_2$
- (5) conector para el electrodo de trabajo.

Figura 4



### II.2.3.-- Instrumental

Para las medidas de las prácticas electroquímicas se utilizó el Electroscan 30 de Beckman. Este instrumento es un banco para operaciones electroquímicas especialmente diseñado para análisis químico.

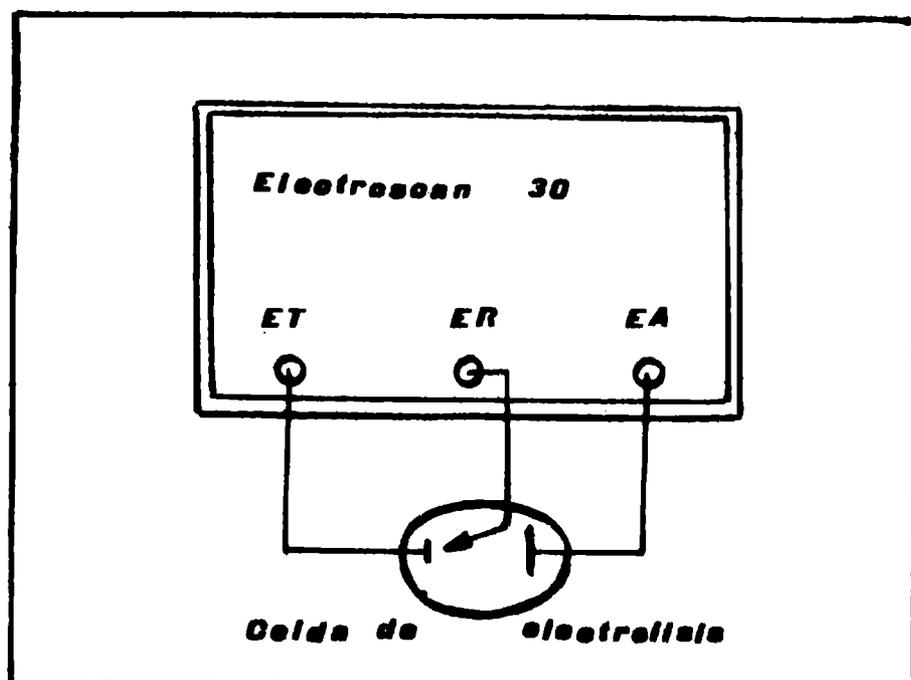
En lo esencial eléctrico, el instrumento consiste en un módulo para electrólisis con circuitos para trabajar a potencial de electrodo constante (potenciostato) y otro para trabajar a corriente constante (galvanostato). Las operaciones que se realizaron en la parte experimental de nuestro trabajo ocupan ambos sistemas de trabajo, el galvanostático y el potenciostático, como así también el modo potenciocinético (voltametría).

El sistema de medidas de potenciales y corriente se realiza por medio de un potenciómetro registrador de alta impedancia y alta velocidad.

Todos los ensayos se realizaron con celda de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia (calomel saturado) y contra-electrodo o electrodo auxiliar para las electrólisis.

Esquemáticamente se indica en la Figura 5 las conexiones entre el instrumental y la celda de electrólisis:

Figura 5



donde: ET : electrodo de trabajo

ER : electrodo de referencia

EA : electrodo auxiliar o contra-electrodo

Para las prácticas potencioestáticas el instrumento proporciona posibilidades para aplicar potenciales al electrodo de trabajo en un rango de  $\pm 5$  voltios. Cuando se opera de este modo, el registrador indica las corrientes de electrólisis. Las posibilidades de medir corriente cubre los valores desde  $0,7 \mu\text{A}$  hasta  $140 \text{ mA}$  por  $25,6 \text{ cm}$  de desplazamiento del indicador sobre la escala de lectura que está dividida en 14 divisiones grandes ( $1,83 \text{ cm}$  cada una) y cada una de ellas subdividida en 10 divisiones pequeñas. Una llave de control de 17 posiciones agrupa en rangos más pequeños el total de corriente que es posible medir. El límite inferior de detección de corriente es de  $0,005 \mu\text{A}$ .

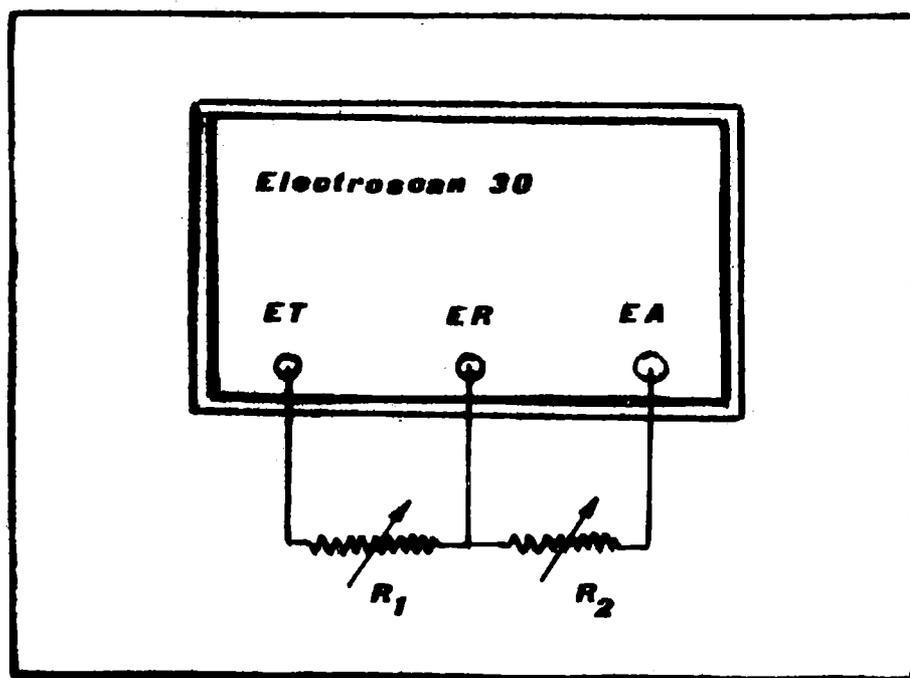
Para las operaciones voltamétricas el aparato dispone de un potenciómetro que fija los rangos de potenciales dentro de los cuales se pueden efectuar las corridas. Estas pueden practicarse dentro de los siguientes rangos de potenciales: 5, 2, 1 y 0,5 Volt. Cada uno de esos rangos de potenciales se obtiene sobre igual desarrollo de la escala del registrador. Utilizando uno u otro rango se obtienen las diferentes expansiones de la escala del registro en las prácticas voltamétricas. Cada uno de estos rangos se puede recorrer a diferente velocidad: 60, 30, 12, 6, 1,2 y 0,6 pulgadas por minuto. Combinando los rangos de potenciales a cubrir en las voltametrías con las velocidades de barrido, se pueden obtener velocidades de cambio del potencial del electrodo de trabajo desde  $500 \text{ mV/seg}$  a  $0,5 \text{ mV/seg}$ .

Cada barrido o recorrido de potenciales en las voltametrías

puede iniciarse al potencial que se seleccione dentro del ámbito de los 5 Volt de polarización que se dispone en el aparato. Los potenciales que se controlan están referidos al nivel cero del electrodo de referencia de la celda de electrólisis. Los barridos de los potenciales pueden ser en sentido anódico o catódico, y por medio de una llave inversora del recorrido del potenciómetro polarizador se pueden practicar técnicas de voltametría cíclica.

Para verificar el funcionamiento correcto del sistema potencioestático del instrumento, se practicaron ensayos de control. Para ello se sustituyen los elementos de la celda de electrólisis por resistencias óhmicas conocidas, con lo que se elimina cualquier circunstancia de los elementos de la celda como factor de interferencia en el funcionamiento del aparato. Se conecta a la entrada del aparato dos resistencias variables de  $10^4$  ohm (caja de resistencias en décadas de 1000-100-10-1 Leeds & Northrup) según se muestra en la Figura 6:

Figura 6



Se procede a efectuar medidas de corriente para diferentes valores de  $R_1$  y  $\Delta E$  (controles potencioestáticos). La relación  $I.R = \Delta E$  debe cumplirse como prueba del correcto funcionamiento del instrumento. Las diferencias que se obtienen deben estar comprendidas dentro de las tolerancias que especifica el fabricante.

Las partes potenciocinéticas del instrumento se controlan practicando corridas de potenciales a través de la resistencia  $R_1$ . Si todo el equipo funciona bien (ensayo global) la imagen del registro es una línea recta cuya pendiente define el valor de la resistencia  $R_1$  utilizada en el ensayo.

Los diferentes alcances de los controles de intensidad de corriente de las operaciones potencioestáticas se verifican midiendo la corriente producida sobre  $R_1$  con diferentes rangos de control de la medida de corriente. Las diferencias no deben ser mayores a las especificadas por el fabricante.

Para las operaciones galvanostáticas el instrumento posee cinco rangos de corriente: 0-10  $\mu$ A; 0-100  $\mu$ A; 0-1 mA; 0-10 mA y 0-100 mA. Cada uno de estos rangos puede fraccionarse en cualquier porcentaje por medio de un sistema de ajuste a tal efecto. El sentido de la corriente puede invertirse "instantáneamente" por medio de una llave inversora y cambiar la polaridad de los electrodos.

En los procesos galvanostáticos el registrador produce la medida del potencial del electrodo de trabajo.

Para verificar las condiciones de funcionamiento de las partes del sistema galvanostático procedimos por colocar a la entrada del instrumento dos resistencias variables de  $10^4$  ohm, como se hizo para el ensayo de las partes del potencioestato.

El ensayo consiste en enviar corrientes de diferente intensidad a través de  $R_1$ , en cantidades definidas por los controles del aparato y leer los valores de los potenciales producidos ( $\Delta E$ ). Nuevamente la relación  $\Delta E = I.R$  debe verificarse como prueba del correcto funcionamiento del instrumento.

Las variaciones de la resistencia  $R_2$  no deben producir ningún efecto sobre la corriente que circula por  $R_1$ , y por lo tanto  $\Delta E$  del registrador no se debe modificar. La resistencia  $R_2$  en este caso representa al contra-electrodo y sirve para verificar que los cambios de la "resistencia de polarización" del contra-electrodo no afecten la operación galvanostática. En nuestras experiencias el contraelectrodo se materializó con un macro-electrodo de calomel saturado. Los efectos de polarización sobre este electrodo a las intensidades de corriente de nuestros ensayos son insignificantes.

Las medidas de los tiempos se efectuaron con un cronómetro digital de la Cramer Controls Corp.

Para regular la velocidad del agitador mecánico se contó con un sistema electrónico que controla la velocidad de agitación entre 500 y 10.000 rpm.

La medida de la velocidad de agitación se hizo con un taquímetro "Jaquet's Indicator".

#### II.2.4.- Reactivos

Todos los reactivos que se utilizaron para preparar las soluciones de ensayo son de uso analítico.

$\text{ClO}_4\text{H}$  p.a. Merck. Las soluciones 0,1 M se prepararon por dilución de una solución madre 1 M que se obtuvo por dilución del ácido concentrado.

La solución de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  se preparó a partir de NaOH en lentejas de "uso electrónico" Carlo Erba y el  $\text{ClO}_4\text{H}$  mencionado. Se preparó una solución madre 1 M de pH  $\approx$  7 a partir de la cual se efectuaron las diluciones necesarias.

Las soluciones de cloruros se prepararon por dilución a partir de una solución madre 0,1 M preparada por pesada directa de  $\text{ClK}$  p.a. Baker Analysed.

Las soluciones de bromuros y yoduros también se prepararon de la misma manera y las soluciones madres 0,1 M se obtuvieron por pesada de la droga respectiva. Se utilizó  $\text{BrK}$  p.a. Merck y  $\text{IK}$  p.a. Coleman & Bell.

#### II.2.5.- Lectura de gráficos

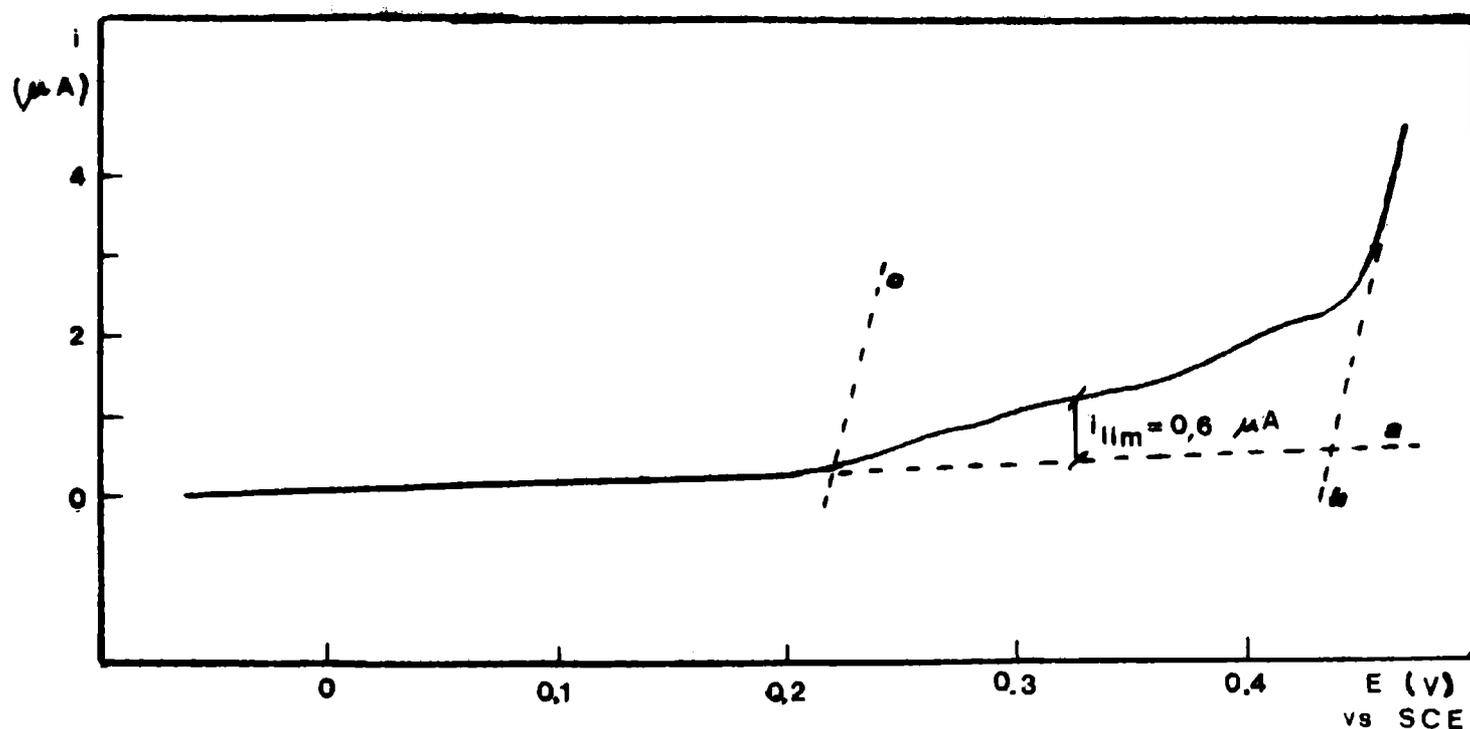
Para leer las corrientes límites de las voltametrías anódicas, obtenidas por el registrador, se procedió de la manera convencional, cuando la meseta de corriente límite que se obtenía se definía bien. Para el caso en que la meseta de corriente no se definía bien (caso para las soluciones de halogenuros muy diluidas) se aplicó un método gráfico para definir la corriente límite.

Este método consiste en: a) trazar la prolongación de la línea base de corriente; b) trazar la prolongación de la línea de corriente de disolución libre de la plata; c) trazar una paralela a esta última por el potencial de comienzo de la disolución anódica de la plata y medir la corriente límite en el punto medio entre las dos paralelas. Este criterio es empírico y se eligió por producir resultados comparables con los procesos a mayor concentración.

En la Figura 7 se da un ejemplo que corresponde a la voltametría anódica de una solución de  $\text{BrK } 10^{-5}\text{ M}$  en  $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1\text{ M}$ .

Las áreas obtenidas de las curvas de voltametría cíclica se integraron con un planímetro, haciendo luego la relación de superficie a cantidad de corriente.

Figura 7



### II.3.- Comportamiento del microelectrodo de plata en soluciones de cloruros

#### II.3.1.- Voltametría anódica

La voltametría anódica se ensayó para soluciones de ClK de concentraciones de  $10^{-3}\text{M}$  a  $10^{-5}\text{M}$  en  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 M y también en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,1 M. La reacción electroquímica correspondiente a este ensayo es la disolución de la plata del electrodo con la obtención de una corriente límite que está en relación con la concentración de cloruro de la solución. En la Tabla 1 se dan los valores de las corrientes límites obtenidas. Todos los datos consignados se obtuvieron con una velocidad de barrido de 10 mV/seg. Es de hacer notar que velocidades de barrido comprendidas entre 5 y 10 mV/seg producen los mismos resultados. A velocidades de 50 mV/seg, aparece una corriente residual mayor debido a efectos de capacidad.

Tabla 1

(ClK) $\text{ClO}_4\text{H}$ 0,1M	$E_1$ (V)	$I_1$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_1$ ( $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ )
$10^{-3}$	+ 0,29	40	9,65
$10^{-4}$	+ 0,32	4	0,96
$10^{-5}$	+ 0,25	0,4	0,09

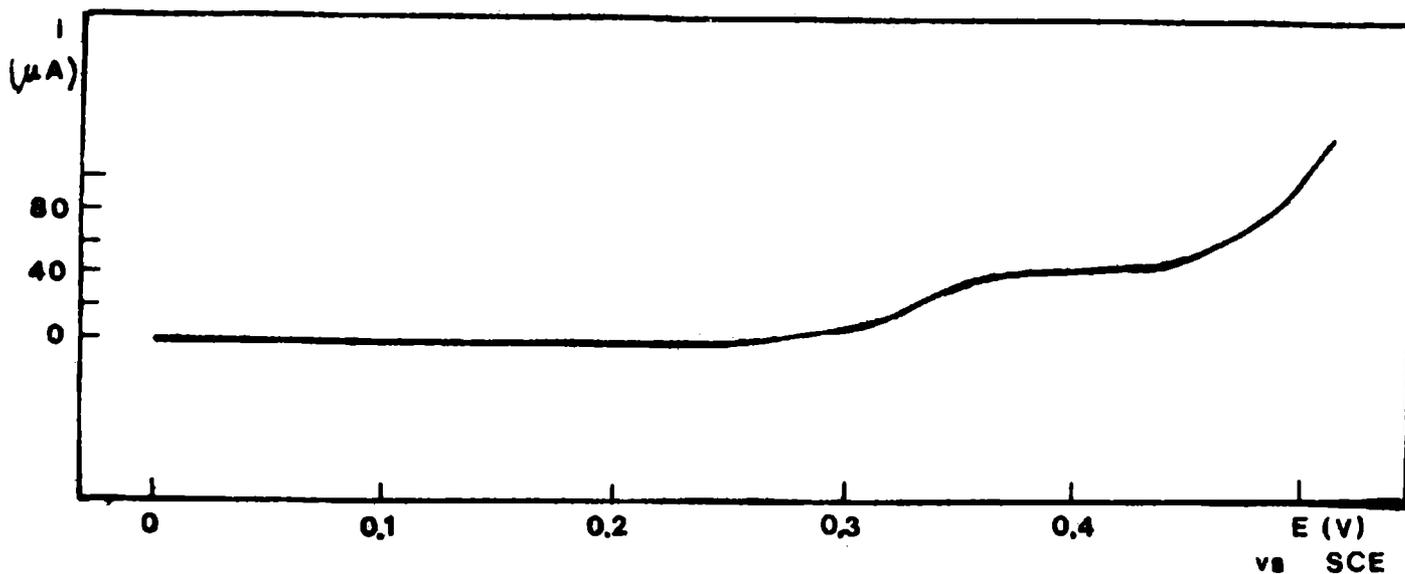
(ClK) ClO <sub>4</sub> Na 0,1M	E <sub>i</sub> (V)	I <sub>l</sub> (μA)	i <sub>l</sub> (μA/mm <sup>2</sup> )
10 <sup>-3</sup>	+ 0,29	40	9,65
10 <sup>-4</sup>	+ 0,33	3,7	0,89
10 <sup>-5</sup>	+ 0,25	0,25	0,06

Los potenciales de iniciación de despolarización (E<sub>i</sub>) del electrodo varían según la concentración de cloruros. Para concentraciones de cloruro de 10<sup>-5</sup>M, ya no se obtiene un potencial de acuerdo a lo que se podía esperar teóricamente. También se puede observar que en soluciones con ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M como base, no se obtiene tanta sensibilidad como con un soporte ácido respecto a las corrientes límites.

El límite de sensibilidad para este método está dado por ClK 10<sup>-5</sup>M en una solución de pH ≈ 1, y 10<sup>-4</sup>M en una solución de pH ≈ 7 (lo que corresponde a 0,35 mg/l y 3,5 mg/l respectivamente). La densidad de corriente límite (i<sub>l</sub>) obtenida para el primer caso es de 0,09 μA/mm<sup>2</sup> y de 0,9 μA/mm<sup>2</sup> en el segundo.

En la Figura 8 se muestra la curva voltamétrica anódica que se obtiene para una solución de ClK 10<sup>-3</sup>M en ClO<sub>4</sub>H 0,1M

Figura 8



### II.3.2.- Voltametría cíclica

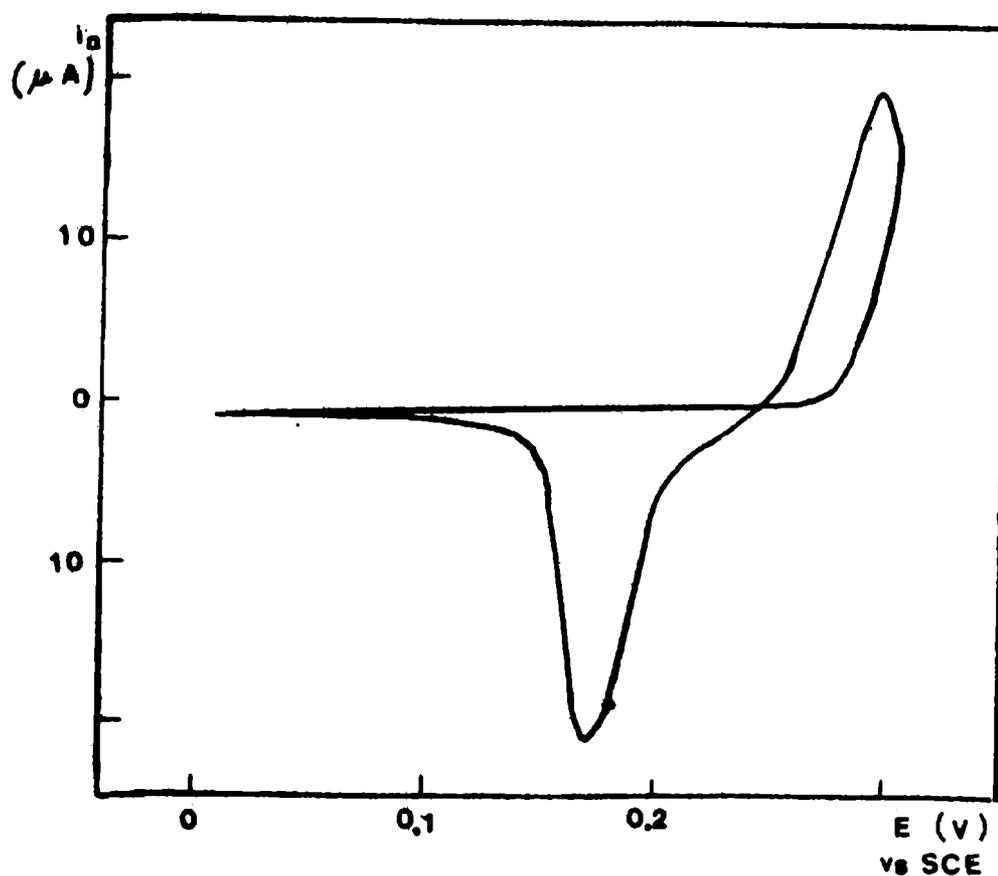
Se hicieron ensayos de voltametría cíclica, para soluciones de ClK de concentraciones de 10<sup>-3</sup>M a 10<sup>-5</sup>M, tanto con ClO<sub>4</sub>H 0,1 M como electrolito soporte como con ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M.

La voltametría cíclica se practicó por medio de un barrido uniforme de potenciales anódicos desde 0 V hasta + 0,3 V (ó +0,5 V según la concentración de la solución) y retorno al potencial inicial. La velocidad de barrido empleada fue de 10 mV/seg.

En el barrido catódico aparece un máximo de corriente que corresponde a la disolución del ClAg acumulado en el hemiciclo anódico. Para las soluciones ensayadas este pico se ubicó en +0,17 V.

En la Figura 9 se muestra la curva de voltametría cíclica obtenida para una solución de ClK  $10^{-3}$  M en ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M.

Figura 9



También se observó que las áreas determinadas por las reacciones anódicas (disolución de la Ag y precipitación del ClAg sobre el electrodo) y catódicas (disolución del ClAg y deposición de Ag sobre el electrodo) guardan una relación coulombimétrica para el caso de soluciones de ClK  $10^{-3}$  M. La estimación del ClAg formado se hizo por la suma de las áreas de la etapa anódica ascendente y de la etapa anódica descendente.

Para las soluciones más diluidas se observa que la relación de áreas anódica/catódica es mayor que la unidad, de donde se puede concluir que no se alcanza a depositar como cloruro de plata toda la plata que se disuelve del electrodo.

En la Tabla 2 se dan los valores de las áreas medidas y las relaciones entre ellas.

Tabla 2

(ClK) ClO <sub>4</sub> H 0,1M	Area anódica A <sub>a</sub> (μC)	Area catódica A <sub>k</sub> (μC)	A <sub>a</sub> /A <sub>k</sub>
10 <sup>-3</sup>	71,6	71,6	1,0
10 <sup>-4</sup>	215,0	47,7	4,5
10 <sup>-5</sup>	48,7	17,4	2,8
(ClK) ClO <sub>4</sub> Na 0,1 M			
10 <sup>-3</sup>	69,5	69,5	1,0
10 <sup>-4</sup>	365,0	97,5	3,7
10 <sup>-5</sup>	78,6	24,0	3,2

#### II.4.- Comportamiento del microelectrodo de plata en soluciones de bromuros

##### II.4.1.- Voltametría anódica

La voltametría anódica se ensayó para soluciones de BrK de diferentes concentraciones (10<sup>-3</sup> a 10<sup>-5</sup> M) en medio ácido (ClO<sub>4</sub>H 0,1 M) o en medio neutro (ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M).

La reacción electroquímica correspondiente a este ensayo es la disolución de la plata del electrodo con la obtención de una corriente límite difusional que está en relación con la concentración de bromuro en la solución. En la Tabla 3 se dan los valores de las corrientes límites obtenidas en los dos medios citados. Todos los datos corresponden a voltametrías realizadas con velocidad de barrido comprendida entre 5 y 10 mV/seg.

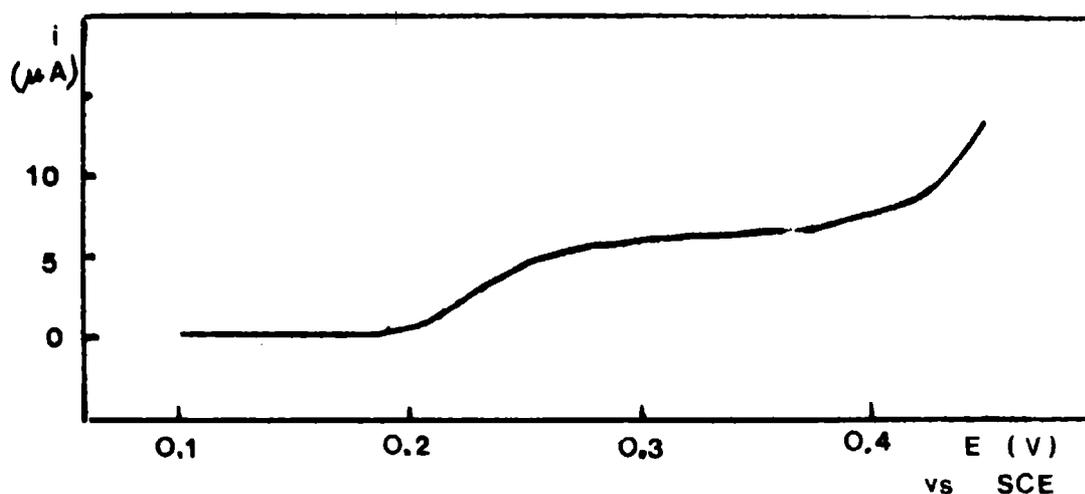
Tabla 3

(BrK) ClO <sub>4</sub> H 0,1M	E <sub>i</sub> (V)	I <sub>l</sub> (μA)	i <sub>l</sub> (μA/mm <sup>2</sup> )
10 <sup>-3</sup>	+ 0,14	55	13,3
10 <sup>-4</sup>	+ 0,20	5,5	1,3
10 <sup>-5</sup>	+ 0,23	0,55	0,13

(BrK) ClO <sub>4</sub> Na 0,1M	E <sub>i</sub> (V)	I <sub>l</sub> ( $\mu$ A)	i <sub>l</sub> ( $\mu$ A/mm <sup>2</sup> )
10 <sup>-3</sup>	+ 0,15	52	12,6
10 <sup>-4</sup>	+ 0,20	5,1	1,23
10 <sup>-5</sup>	+ 0,24	0,51	0,12

En la Figura 10 se muestra una curva voltamétrica correspondiente a una solución de BrK 10<sup>-4</sup>M en ClO<sub>4</sub>H 0,1 M.

Figura 10



El potencial de iniciación de despolarización (E<sub>i</sub>) es el que corresponde al momento en que la corriente aparece en exceso a la corriente base. Se puede observar que los potenciales obtenidos varían con la concentración de bromuro de la solución y que cumplen aproximadamente con el equilibrio de electrodo según la ley de Nernst.

Este método no es aplicable para soluciones de BrK 10<sup>-6</sup>M ya que no se define una corriente límite. Por lo tanto el límite de sensibilidad para esta técnica está dado para soluciones de BrK 10<sup>-5</sup>M (lo que corresponde a 0,8 mg/l de bromuro). La densidad de corriente límite obtenida a esta concentración es de 0,1  $\mu$ A/mm<sup>2</sup>.

#### II.4.2.- Voltametría cíclica

Se hicieron ensayos de voltametría cíclica para soluciones de BrK de diferentes concentraciones (10<sup>-3</sup> a 10<sup>-6</sup>M) tanto en ClO<sub>4</sub>H 0,1 M como electrolito soporte como en ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M. Los barridos de potenciales fueron realizados desde -0,1 V a + 0,3 V y vuelta a -0,1 V, siempre con velocidad de barrido uniforme de 10 mV/seg.

En el barrido catódico aparece un máximo de corriente de disolución del BrAg formado y acumulado sobre el electrodo en el hemiciclo anódico y cuya ubicación en la escala de potenciales depende de la concentración del bromuro en la solución. A medida que la concentración del bromuro aumenta el máximo se corre hacia potenciales menos positivos. En la Tabla 4 se dan los valores de los potenciales de los máximos de corriente.

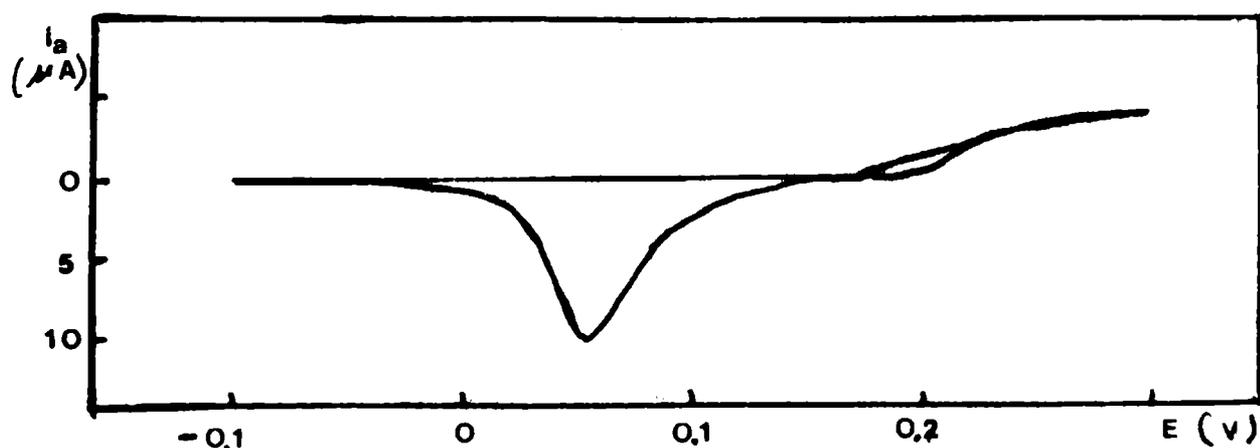
Tabla 4

(BrK)	ClO <sub>4</sub> H 0,1 M	ClO <sub>4</sub> Na 0,1 M
	E <sub>max</sub> (V)	E <sub>max</sub> (V)
10 <sup>-3</sup>	+ 0,02	+ 0,02
10 <sup>-4</sup>	+ 0,06	+ 0,06
10 <sup>-5</sup>	+ 0,10	+ 0,10
10 <sup>-6</sup>	+ 0,16	no se define

Como para la determinación de cloruro se observa que se obtienen mejores resultados con soluciones de bromuro en medio ácido. Esto se pone de manifiesto fundamentalmente en las soluciones diluídas.

La Figura 11 muestra la curva de voltametría cíclica obtenida con una solución de BrK 10<sup>-4</sup> M en ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M.

Figura 11



Las áreas determinadas por las reacciones anódicas (disolución de plata y precipitación del BrAg sobre el electrodo) y catódicas (disolución del BrAg y deposición de plata sobre el electrodo) guardan una relación coulombimétrica dentro de cierto rango de con-

centraciones. En la Tabla 5 se dan los valores obtenidos de las áreas y de su relación, para todas las soluciones ensayadas.

Tabla 5

(BrK) ClO <sub>4</sub> H 0,1 M	Area anódica A <sub>a</sub> (μC)	Area catódica A <sub>k</sub> (μC)	A <sub>a</sub> /A <sub>k</sub>
10 <sup>-3</sup>	126	126	1,0
10 <sup>-4</sup>	152	152	1,0
10 <sup>-5</sup>	74,5	26,1	2,8
10 <sup>-6</sup>	8,2	6,3	1,3
(BrK) ClO <sub>4</sub> Na 0,1 M			
10 <sup>-3</sup>	109	109	1,0
10 <sup>-4</sup>	60,6	60,6	1,0
10 <sup>-5</sup>	21,7	13,0	1,6
10 <sup>-6</sup>	5,3	3,6	1,4

## II.5.- Comportamiento del microelectrodo de plata en soluciones de yoduros

### II.5.1.- Voltametría anódica

La voltametría anódica se ensayó para soluciones de yoduro de diferentes concentraciones (10<sup>-3</sup> a 10<sup>-6</sup> M) en medio ácido (ClO<sub>4</sub>H 0,1 M) y en medio neutro (ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M). Todas las voltametrías se realizaron a velocidades de barrido de 10 mV/seg. En la Tabla 6 se dan los valores de las corrientes límites obtenidas y de los potenciales de iniciación de despolarización.

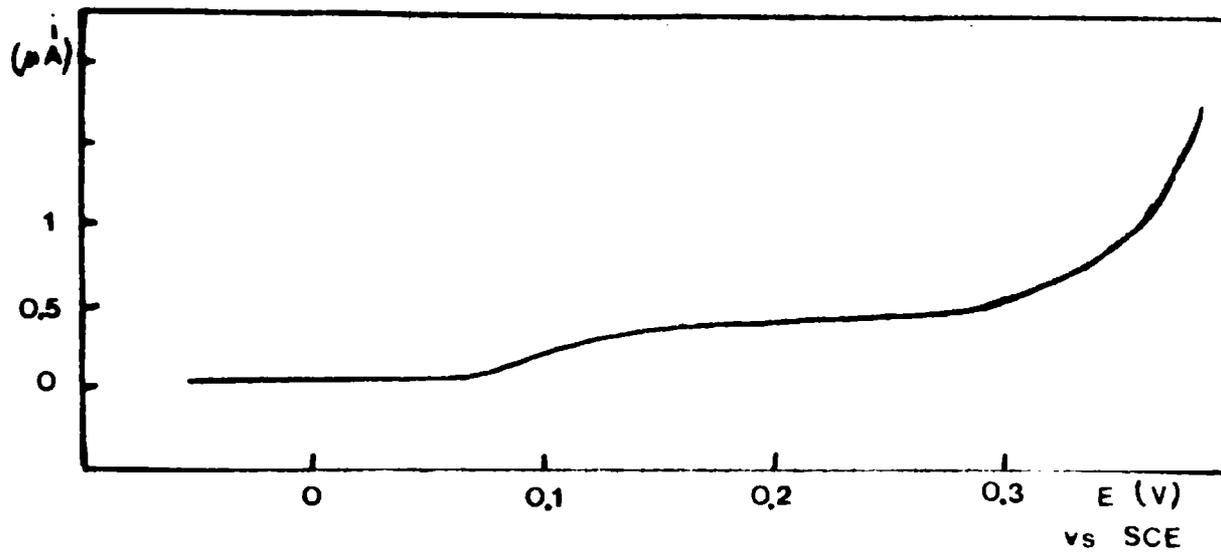
Tabla 6

(IK) ClO <sub>4</sub> H 0,1M	E <sub>i</sub> (V)	I <sub>l</sub> (μA)	i <sub>l</sub> (μA/mm <sup>2</sup> )
10 <sup>-3</sup>	- 0,06	30	7,25
10 <sup>-4</sup>	+ 0,02	3,0	0,72
10 <sup>-5</sup>	+ 0,08	0,30	0,07
10 <sup>-6</sup>	+ 0,14	0,03	0,007

(IK) ClO <sub>4</sub> Na 0,1M	E <sub>1</sub> (V)	I <sub>1</sub> (μA)	i <sub>1</sub> (μA/mm <sup>2</sup> )
10 <sup>-3</sup>	- 0,06	28	6,76
10 <sup>-4</sup>	+ 0,02	3,3	0,79
10 <sup>-5</sup>	+ 0,07	0,3	0,07
10 <sup>-6</sup>	+ 0,12	0,03	0,007

En la Figura 12 se muestra una de las curvas de voltametría anódica obtenidas. Corresponde a una solución de IK 10<sup>-5</sup>M en ClO<sub>4</sub>Na 0,1 M.

Figura 12



Para determinar el límite de sensibilidad para la determinación de yoduro, se preparó una escala de soluciones desde 5.10<sup>-6</sup>M hasta 5.10<sup>-7</sup>M en ClO<sub>4</sub>H 0,1 M. En la Tabla 7 se dan los valores de las corrientes límites obtenidas.

Tabla 7

(IK)	E <sub>i</sub> (V)	I <sub>1</sub> (μA)	i <sub>1</sub> (μA/mm <sup>2</sup> )
5.10 <sup>-6</sup>	+ 0,09	0,15	0,036
2.10 <sup>-6</sup>	+ 0,13	0,07	0,016
1.10 <sup>-6</sup>	+ 0,14	0,03	0,007
8.10 <sup>-7</sup>	+ 0,15	0,02	0,004
5.10 <sup>-7</sup>	+ 0,17	0,015	0,003

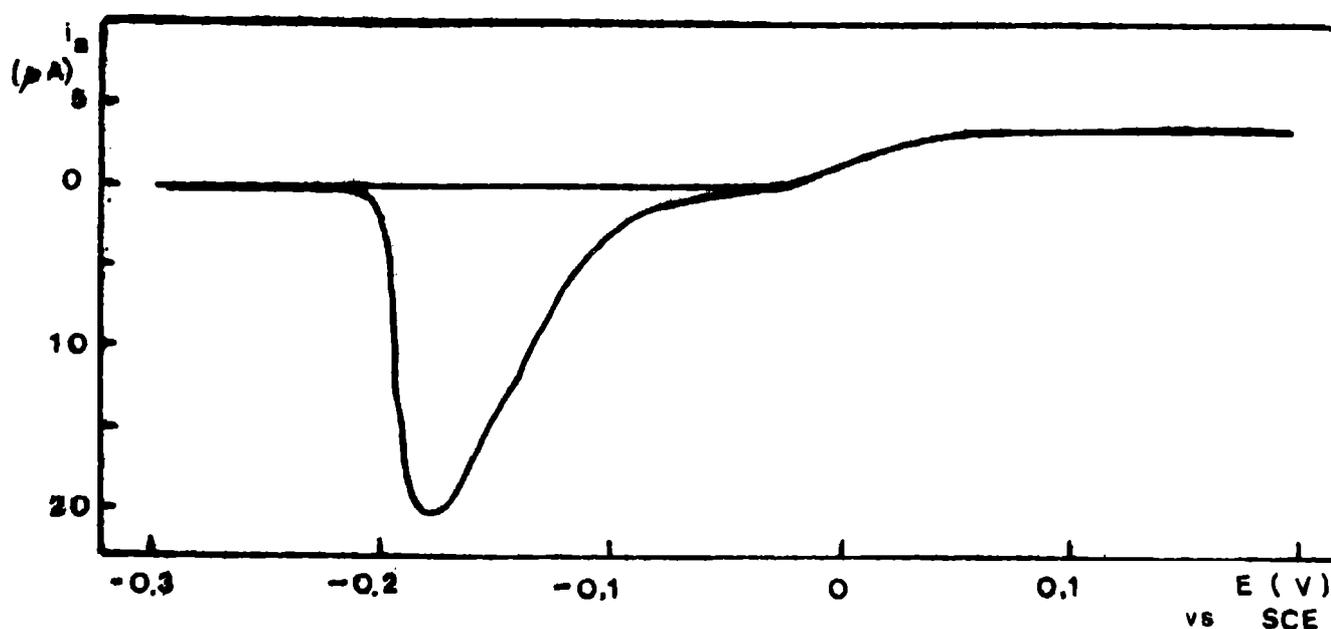
La sensibilidad del registro utilizada para la última lectura ( $0,015 \mu\text{A}$ ) es de  $0,005 \mu\text{A/división}$  de la escala del registrador.

El límite de sensibilidad logrado con este método para soluciones de yoduro corresponde a una concentración de  $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  (lo que equivale a una concentración de yoduro de  $0,06 \text{ mg/l}$ ). A concentraciones inferiores no se puede determinar el aumento de corriente con relación a la corriente base de electrólisis.

### II.5.2.- Voltametría cíclica

Se practicaron ensayos de voltametrías cíclicas con soluciones de IK de diferentes concentraciones ( $10^{-3} \text{ M}$  a  $10^{-7} \text{ M}$ ) tanto en  $\text{ClO}_4\text{H } 0,1 \text{ M}$  como en  $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1 \text{ M}$ . Los barridos de potencial se efectuaron a  $10 \text{ mV/seg}$  y desde  $-0,2 \text{ V}$  hasta  $+0,3 \text{ V}$  y vuelta al potencial inicial. En la Figura 13 se muestra la curva obtenida para una solución de IK  $10^{-4} \text{ M}$  en  $\text{ClO}_4\text{H } 0,1 \text{ M}$ .

Figura 13



En los voltagramas obtenidos el potencial de corriente cero ( $E_1$ ) no se define con precisión aceptable como para poder tomarlo en cuenta. Los potenciales de los máximos de corriente catódica son preferibles para estimar el desplazamiento de los voltagramas correspondientes a los cambios de concentración de los halogenuros. Los máximos de corriente de disolución del IAg en el ciclo catódico se ubican en la escala de potenciales de la manera indicada en la Tabla 8

Tabla 8

(IK)	$\text{ClO}_4\text{H } 0,1 \text{ M}$	$\text{ClO}_4\text{Na } 0,1 \text{ M}$
	$E_{\text{max}} \text{ (V)}$	$E_{\text{max}} \text{ (V)}$
$10^{-3}$	- 0,16	- 0,18
$10^{-4}$	- 0,15	- 0,17
$10^{-5}$	- 0,08	- 0,07
$10^{-6}$	+ 0,03	0,00
$10^{-7}$	+ 0,11	+ 0,08

Se puede observar que estos máximos se corren a potenciales más positivos a medida que se diluye la solución de yoduro. El potencial de los máximos cambia en las soluciones diluidas aproximadamente conforme al equilibrio de electrodo según la ecuación de Nernst

La relación de las áreas de los hemiciclos anódicos y catódicos se da en la Tabla 9.

Tabla 9

(IK) $\text{ClO}_4\text{H } 0,1\text{M}$	Area anódica $A_a \text{ (}\mu\text{C)}$	Area catódica $A_k \text{ (}\mu\text{C)}$	$A_a/A_k$
$10^{-3}$	63	63	1,0
$10^{-4}$	170	170	1,0
$10^{-5}$	36	36	1,0
$10^{-6}$	11,2	11,2	1,0
$10^{-7}$	5,0	4,55	1,1
(IK) $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1\text{M}$			
$10^{-3}$	54,5	54,5	1,0
$10^{-4}$	80,3	80,3	1,0
$10^{-5}$	28,3	26,0	1,09
$10^{-6}$	6,25	4,55	1,37
$10^{-7}$	4,65	3,4	1,53

De los datos de la tabla precedente se puede apreciar nuevamente como en solución ácida, se obtienen mejores depósitos para las soluciones más diluidas de yoduro.

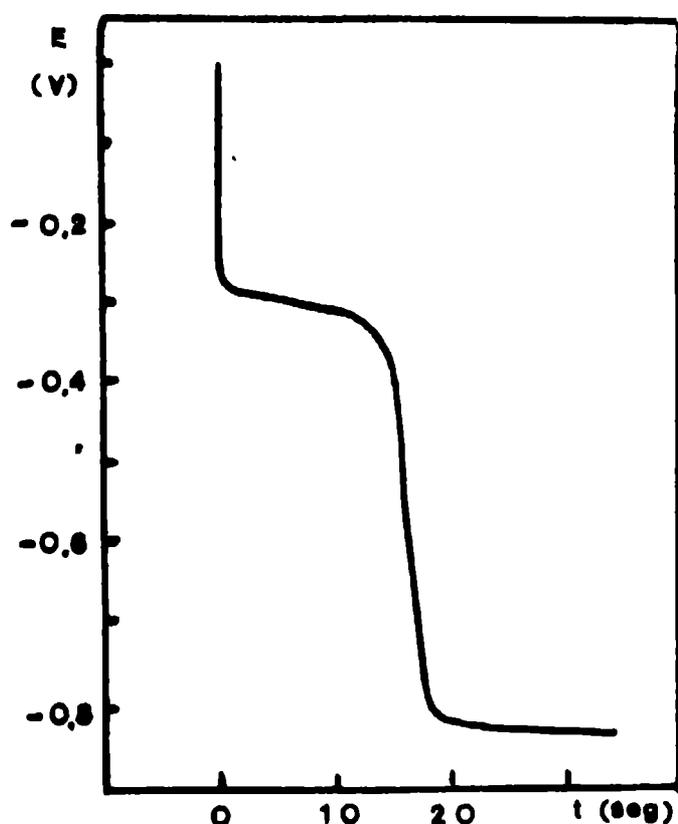
### II.5.3.- Disolución catódica galvanostática con acumulación previa

La acumulación de IAg sobre el electrodo se efectúa por una electrólisis a potencial controlado. Este potencial se elige en la zona de corriente límite de acuerdo a la curva voltamétrica obtenida para esa solución. El potencial se fija durante períodos de tiempo variables (desde 1 minuto hasta 12 minutos). Transcurrido ese tiempo se procede a electrolizar catódicamente con intensidad de corriente constante, registrándose el potencial que ocurre durante la disolución del precipitado de IAg formado durante el período de acumulación previa.

En el momento de iniciar la electrólisis catódica, el potencial se ubica en un valor (que depende de la concentración de yoduro en la solución y de la intensidad de corriente aplicada) y se estaciona en ese valor hasta que se haya disuelto todo del precipitado depositado sobre el electrodo. En ese momento se produce un cambio de potencial hasta alcanzar el potencial de desprendimiento de  $H_2$  (- 0,8 V vs SCE).

En la Figura 14 se muestra una curva típica obtenida en este tipo de ensayo correspondiente a una solución de IK  $10^{-5}M$  en  $ClO_4H$  0,1M.

Figura 14



#### Acumulación previa:

- tiempo de pre-electrólisis: 360 seg
- potencial aplicado: + 0,15 V vs. SCE
- corriente límite correspondiente:  $0,4 \mu A$

#### Disolución del IAg

- intensidad de corriente aplicada:  $10 \mu A$
- tiempo medido: 14 segundos

Del tiempo que se mantiene el potencial de disolución del IAg y de la corriente aplicada, se obtiene la cantidad de electricidad total de la reacción electroquímica catódica. A su vez, la cantidad de electricidad total de la reacción electroquímica anódica, se computa a partir del tiempo que se realiza la pre-electrólisis y de la corriente límite que corresponde al potencial aplicado.

En la Tabla 10 se dan los datos obtenidos experimentalmente. El potencial aplicado en la acumulación previa es de + 0,15 V. La intensidad de corriente aplicada en la disolución es de  $10 \mu\text{A}$  lo que equivale a una densidad de corriente de  $2,4 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ .

Tabla 10

(IK) $\text{ClO}_4\text{H}$ 0,1 M	acumulación previa			disolución catódica			
	$i_1$ ( $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ )	$t_{\text{apl.}}$ (seg)	$Q_a$ ( $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ )	$t$ (seg)	E (V)	$Q_k$ ( $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ )	$Q_a/Q_k$
$10^{-4}$	1	60	60	26	-0,26	62	0,96
		120	120	50		120	1,00
		180	180	72		173	1,04
$5 \cdot 10^{-5}$	0,6	60	36	14	-0,25	33	1,09
		90	54	20		48	1,10
		120	72	30		72	1,00
		150	90	30		72	1,20
		180	108	44		105	1,02
$10^{-5}$	0,1	60	6	1	-0,24	2,4	2,50
		130	13	4		9,6	1,35
		180	18	6		14,4	1,25
		360	36	14		33,6	1,10
		720	72	32		76,8	0,94

Se puede observar que la relación de las cantidades de electricidad anódica/catódica ( $Q_a/Q_k$ ) mantienen una relación coulombimétrica (dentro del 95% para soluciones de IK de concentraciones comprendidas entre  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  M. Para esta última concentración la relación se verifica para tiempos de pre-electrólisis comprendidos entre 3 y 12 minutos. Para tiempos inferiores, la respuesta catódica es inferior al 90%, lo que implica una adherencia imperfecta del depósito de IAg formado sobre el electrodo.

Para soluciones de IK  $10^{-6}$  M los resultados obtenidos son fluctuantes y no guardan relación coulombimétrica satisfactoria.

#### II.5.4.- Disolución catódica voltamétrica con acumulación previa.

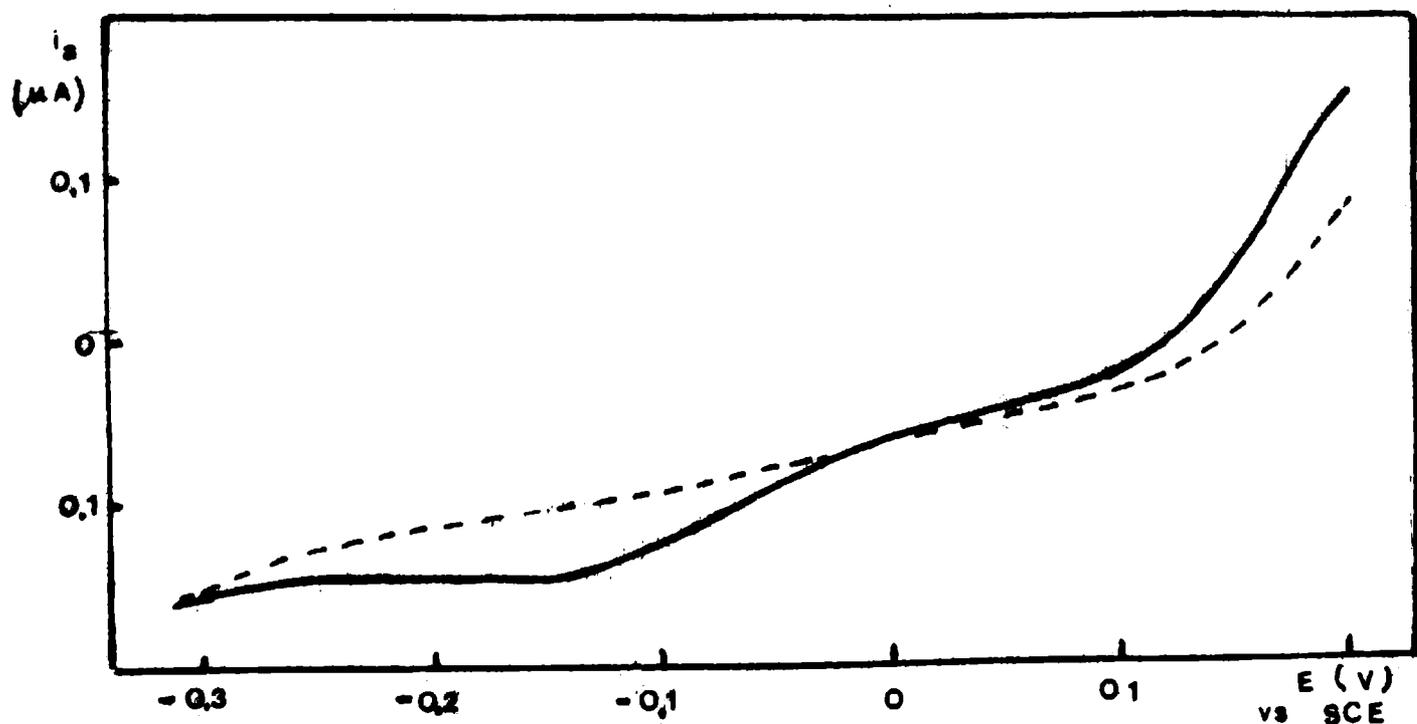
Este tipo de ensayo se basa en practicar una electrólisis anódica a potencial controlado y posterior disolución del depósito de IAg formado por un barrido voltamétrico catódico.

Fue ensayado para soluciones de IK  $10^{-7}$  M en  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 M que por voltametría cíclica no daba ninguna señal y se obtuvo para este caso una respuesta fluctuante del orden de diez veces inferior a la señal esperada. Los tiempos de pre-electrólisis variaron entre 2 y 8 minutos. Se aplicaron potenciales de + 0,2 V vs. SCE para efectuar la pre-electrólisis.

Variando la velocidad de barrido del hemiciclo catódico (de 5 mV/seg a 50 mV/seg) varía la ubicación del máximo de corriente de disolución del IAg en la escala de potenciales.

En la Figura 15 se muestra una de las curvas obtenidas y superpuesta la curva del blanco de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 M. La velocidad de barrido es de 50 mV/seg. Se hizo acumulación previa a + 0,2 V durante 120 segundos.

Figura 15



La curva punteada corresponde al blanco de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 M, y la curva de trazo lleno a la solución de IK  $10^{-7}$  M en  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 M.

Considerando que la corriente límite estimada para soluciones de IK  $10^{-7}$  M es de  $0,003 \mu\text{A}$ , para los 120 seg de pre-electrólisis corresponden  $36 \mu\text{C}$ . A esto se le debe sumar la parte que corresponde a corriente anódica durante el retorno voltamétrico y

que es de  $0,07 \mu\text{C}$ . De modo que en total se tendrían  $0,43 \mu\text{C}$  de cantidad de electricidad correspondiente a la acumulación previa.

En la disolución voltamétrica, se obtiene midiendo el área catódica una cantidad de corriente de  $0,13 \mu\text{C}$ . El rendimiento es por lo tanto del 30%, siendo la relación entre ambas cantidades de electricidad ( $Q_a/Q_k$ ) de 3,3.

## II.6.- Comportamiento del microelectrodo de plata en soluciones de mezclas de halogenuros

### II.6.1.- Soluciones de cloruros y yoduros

Para estudiar este sistema se aplicó el método de disolución galvanostática con acumulación previa. En este caso la acumulación previa se efectuó a corriente anódica constante y luego, por inversión de la corriente se procedió a la disolución del precipitado formado. Se usaron soluciones de mezclas de ambos aniones (variando su concentración) en  $\text{ClO}_4\text{H}$   $0,1 \text{ M}$ .

Los cronovoltogramas obtenidos en la disolución de las mezclas de los halogenuros de plata, presentan distintas mesetas de potenciales que caracterizan a cada uno de los halogenuros que se disuelven.

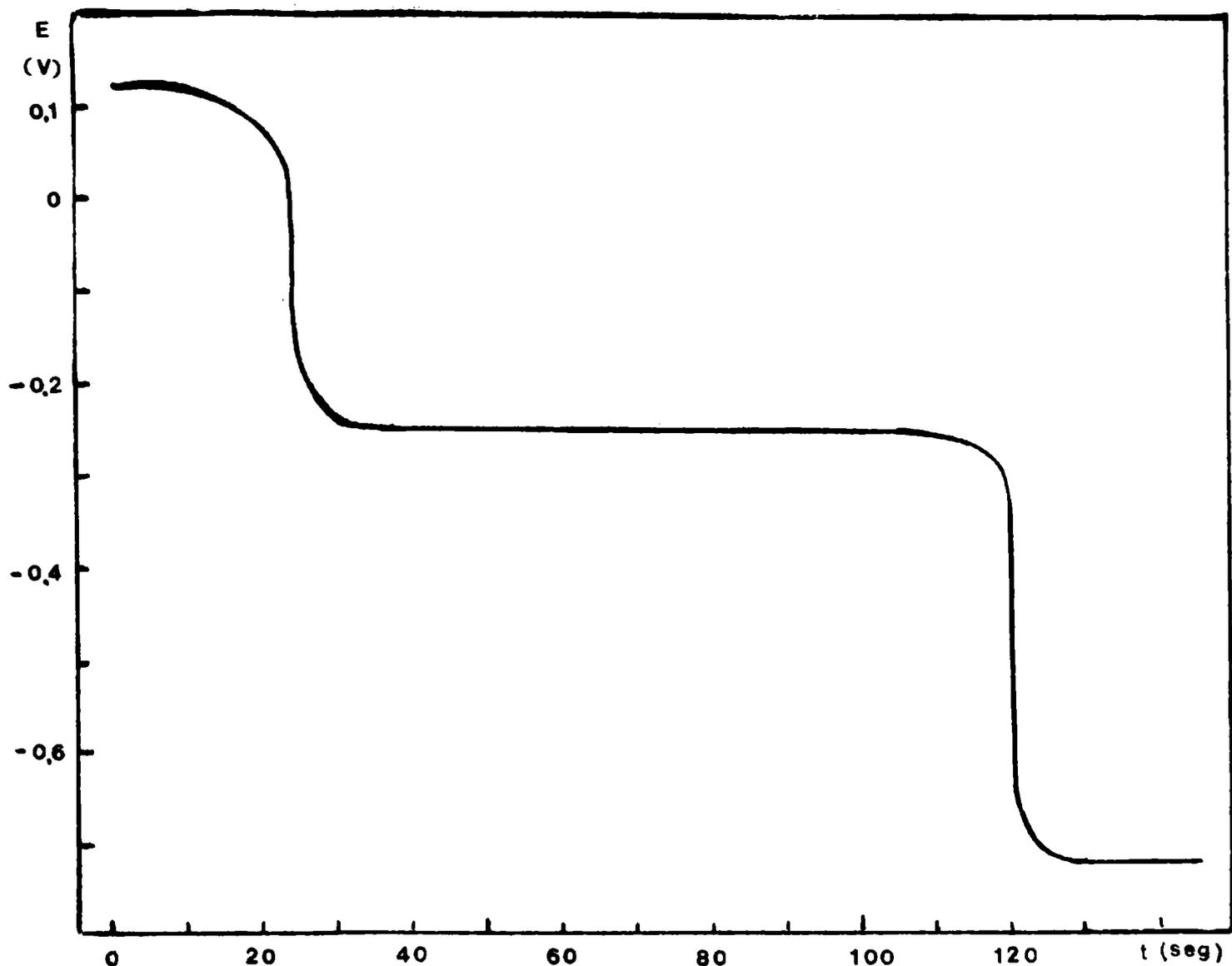
Para soluciones de  $\text{ClK } 10^{-3} \text{ M} - \text{IK } 10^{-3} \text{ M}$ , en la disolución catódica sólo aparece la meseta correspondiente al  $\text{IAg}$  debido a que el depósito de  $\text{ClAg}$  sufre la metátesis con el yoduro. Pero la cantidad de  $\text{IAg}$  que se disuelve corresponde a la cantidad de electricidad puesta en juego en la pre-electrólisis.

Para soluciones de  $\text{ClK } 10^{-4} \text{ M} - \text{IK } 10^{-4} \text{ M}$ , aparece algo de  $\text{ClAg}$  (meseta correspondiente en el cronovoltagrama) en la disolución catódica, lo que implica que aún no se completó la conversión.

En la Figura 16 se muestra la curva de disolución catódica que se obtiene para una solución de  $\text{ClK } 10^{-4} \text{ M} - \text{IK } 10^{-4} \text{ M}$  en  $\text{ClO}_4\text{H}$   $0,1 \text{ M}$ , luego de una pre-electrólisis de 120 segundos aplicando una corriente de  $10 \mu\text{A}$ . Para la disolución catódica también se aplicaron  $10 \mu\text{A}$ .

Se puede observar que el potencial se estaciona primeramente a  $+ 0,12 \text{ V}$  durante 24 segundos (lo que correspondería a la disolución del  $\text{ClAg}$ ) y luego pasa a  $- 0,25 \text{ V}$  estacionándose a ese potencial (disolución del  $\text{IAg}$ ) durante 116 segundos. La suma de los dos tiempos da los 120 segundos, indicando que se disolvió una cantidad de sustancia igual a la que fue depositada durante la pre-electrólisis.

Figura 16



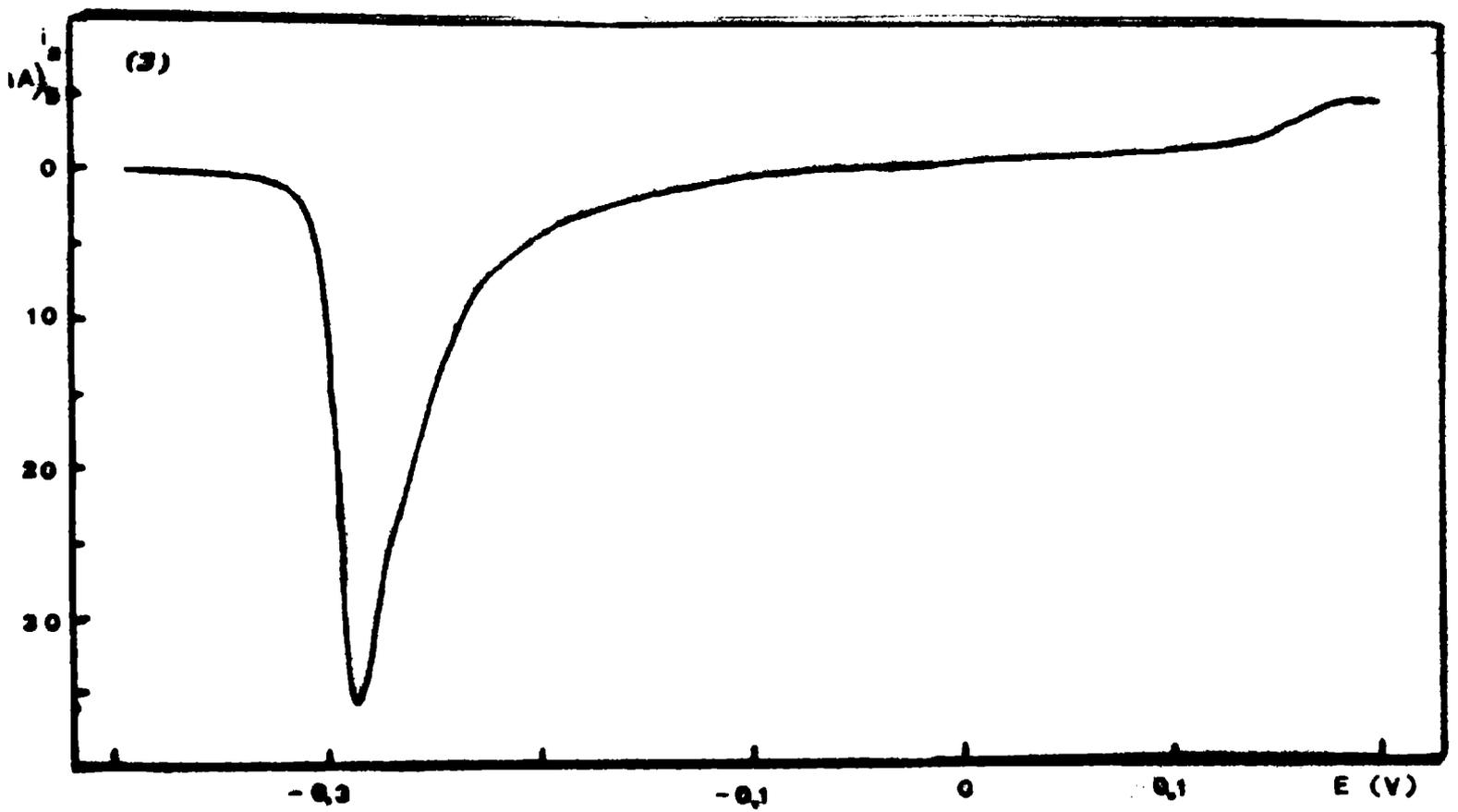
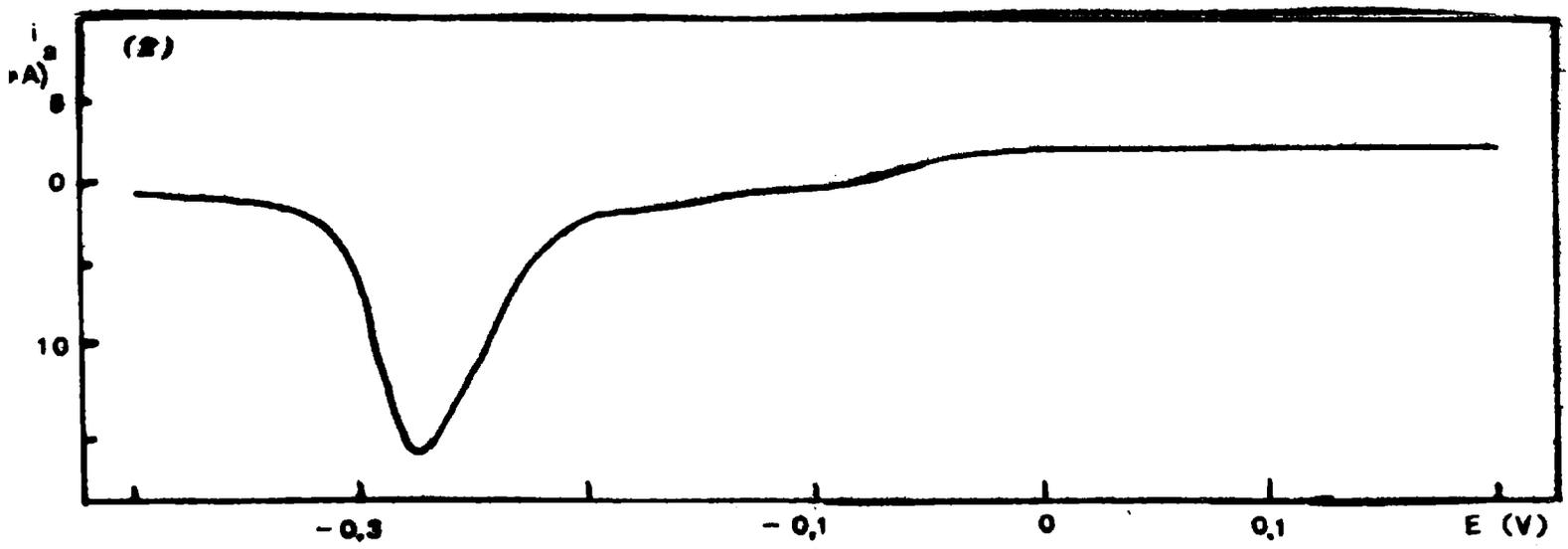
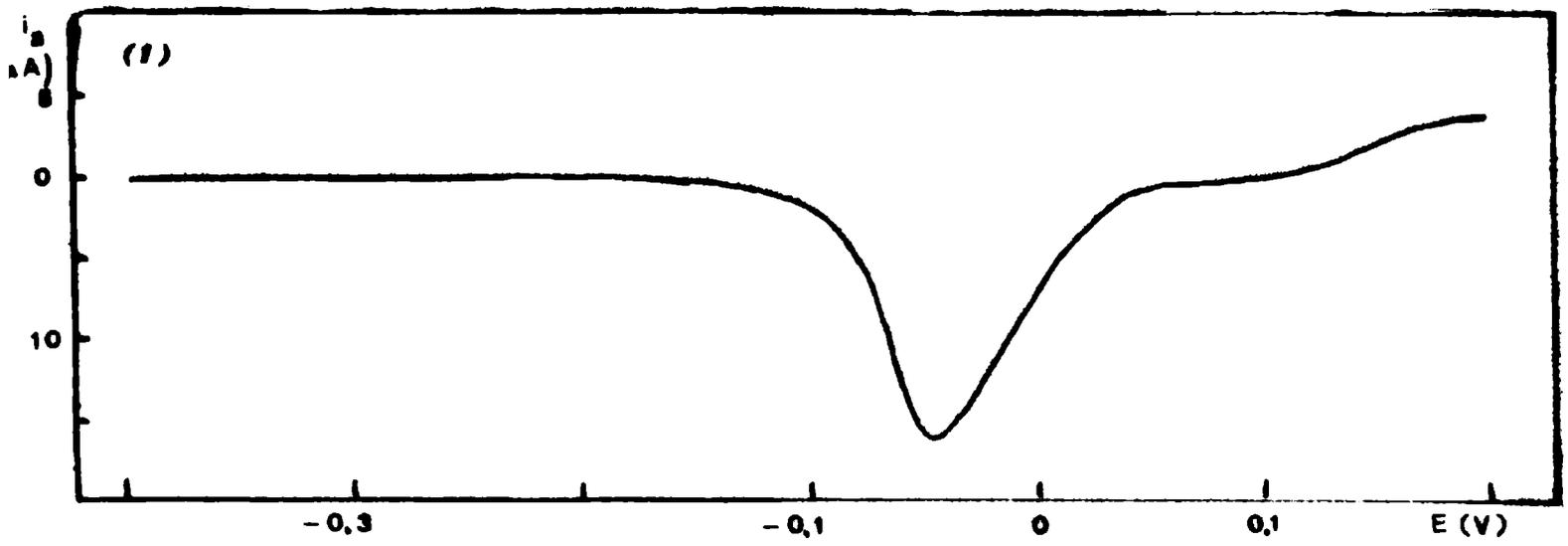
### II.6.2.- Soluciones de bromuros y yoduros

Estas soluciones se estudiaron efectuando una disolución voltamétrica catódica después de una acumulación previa. La acumulación previa se hizo en este caso fijando un potencial (elegido en base a las curvas de voltametría anódica) durante un tiempo dado.

En la Figura 17 se muestran las curvas correspondientes a la disolución catódica voltamétrica (velocidad de barrido 10 mV/seg) luego de una pre-electrólisis de 30 segundos a + 0,2 V para las soluciones:

- BrK  $10^{-4}$  M- ClO<sub>4</sub>H 0,1 M      curva (1)  
 IK  $10^{-4}$  M- ClO<sub>4</sub>H 0,1 M      curva (2)  
 BrK  $10^{-4}$  M- IK  $10^{-4}$  M- ClO<sub>4</sub>H 0,1 M      curva (3)

Figura 17



Para el caso representado ( $\text{BrK } 10^{-4}\text{M} - \text{IK } 10^{-4}\text{M}$ ), no se alcanza a observar en la disolución voltamétrica el máximo correspondiente a la disolución del  $\text{BrAg}$  formado, pero se ve que aumenta el máximo correspondiente a la disolución del  $\text{IAg}$ , lo que se explica por la metátesis sufrida por el depósito de  $\text{BrAg}$  con el yoduro de la solución.

Calculando la cantidad de electricidad para hacer el depósito durante la pre-electrólisis e incluyendo la correspondiente al área anódica en la curva de disolución, y midiendo el área catódica de las curvas representadas, se obtienen los siguientes datos:

Curva (1) ( $\text{BrK } 10^{-4}\text{M}$ )	$Q_a = 124,5 \mu\text{C}$ $Q_k = 117,3 \mu\text{C}$	$Q_a/Q_k = 1,06$
Curva (2) ( $\text{IK } 10^{-4}\text{M}$ )	$Q_a = 130,0 \mu\text{C}$ $Q_k = 130,4 \mu\text{C}$	$Q_a/Q_k = 0,99$
Curva (3) ( $\text{BrK } 10^{-4} - \text{IK } 10^{-4}\text{M}$ )	$Q_a = 221,3 \mu\text{C}$ $Q_k = 200,0 \mu\text{C}$	$Q_a/Q_k = 1,1$

Para calcular la cantidad de electricidad correspondiente a la pre-electrólisis, se utilizó la medida de la corriente límite de voltametrías realizadas para cada una de las soluciones. Estas son:

( $\text{BrK } 10^{-4}\text{M}$ )	$i_1 = 3,5 \mu\text{A}$
( $\text{IK } 10^{-4}\text{M}$ )	$i_1 = 2,5 \mu\text{A}$
( $\text{BrK } 10^{-4}\text{M} - \text{IK } 10^{-4}\text{M}$ )	$i_1 = 6,0 \mu\text{A}$

La velocidad de barrido de las disoluciones voltamétricas es de  $10 \text{ mV/seg.}$

En la Figura 18 se representa la disolución catódica voltamétrica para una solución de  $\text{BrK } 10^{-4}\text{M} - \text{IK } 10^{-5}\text{M}$  en  $\text{ClO}_4\text{H } 0,1 \text{ M}$ , luego de una pre-electrólisis de 30 segundos a  $+ 0,2 \text{ V}$ . La curva (1) representa el voltagrama correspondiente a la disolución inmediata después de la pre-electrólisis. La curva (2) es el voltagrama que se obtiene si luego de la pre-electrólisis se espera 460 segundos antes de hacer la disolución.

Como se puede observar en la disolución catódica voltamétrica inmediata a la pre-electrólisis (Curva (1)), aparecen dos máximos, uno del bromuro y otro del yoduro, pero que no se definen bien. Si después de hacer la acumulación, se deja el depósito un cierto tiempo (Curva (2)), se obtiene sólo el máximo que corresponde a la disolución del  $\text{IAg}$ , debido a la conversión del  $\text{BrAg}$  por el yoduro de la solución.

Figura 18

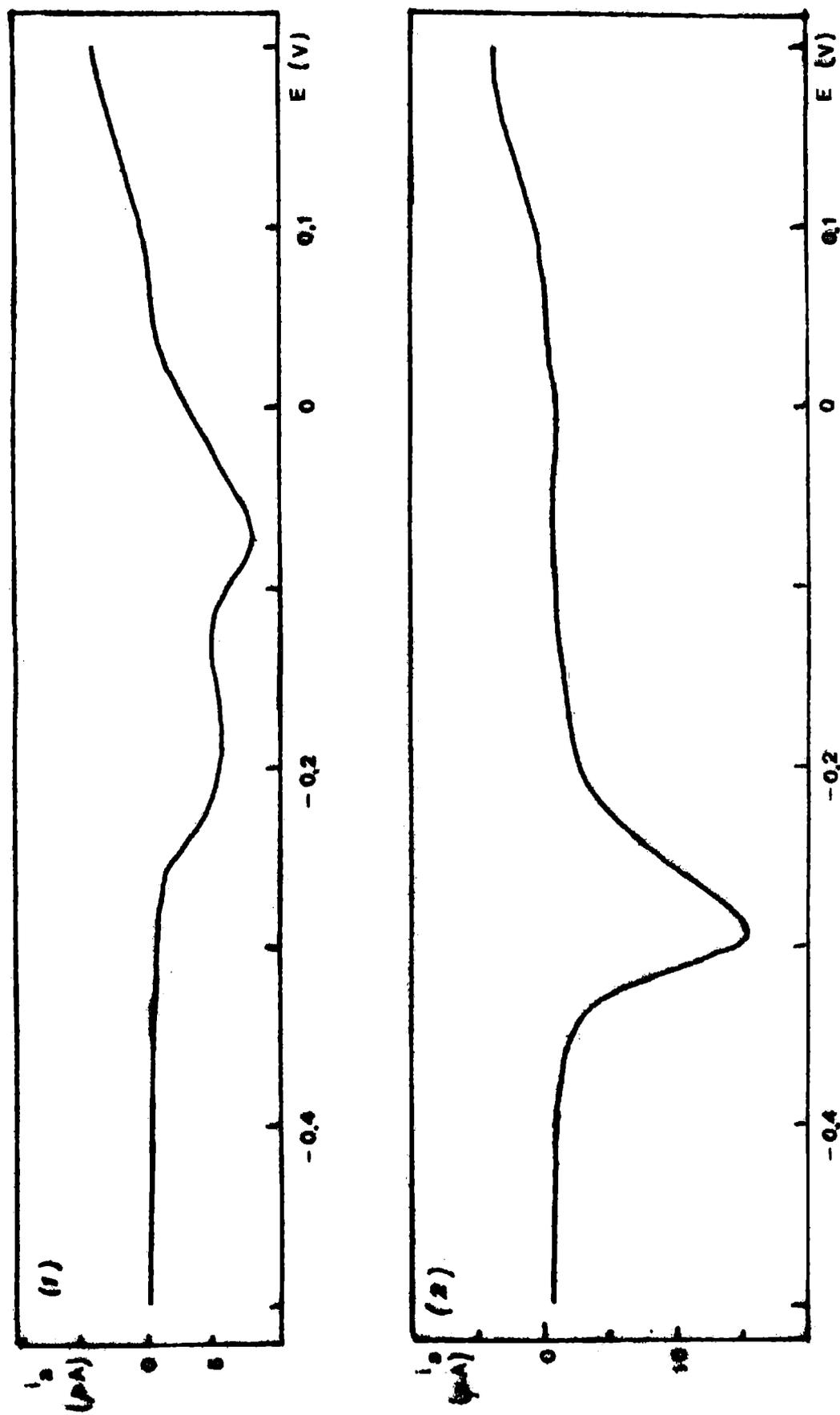


Figura 19



En la Figura 19 se muestran las curvas que se obtienen para una solución de  $\text{BrK } 10^{-4} - \text{IK } 10^{-6} \text{ M}$  en  $\text{ClO}_4\text{H } 0,1 \text{ M}$ , en la disolución catódica voltamétrica después de 30 segundos de pre-electrólisis a  $+ 0,2 \text{ V}$ .

Para el caso de esta solución, ocurre lo mismo que para el caso citado anteriormente. La diferencia estriba en que para esta solución se debe esperar mucho más tiempo para que ocurra la metátesis, y aún después de 18 horas queda todavía algo de  $\text{BrAg}$  en el depósito.

La curva (1) corresponde a la disolución inmediata posterior a la pre-electrólisis. La curva (2) corresponde a la disolución catódica voltamétrica después de dejar estacionado el depósito 18 horas.

Las áreas catódicas medidas de ambas curvas son iguales (equivalen a  $210 \mu\text{C}$ ) lo que indica que el depósito es bien adherente y únicamente se ha producido la conversión del depósito de  $\text{BrAg}$  en  $\text{IAg}$ .

El máximo de corriente de disolución del  $\text{IAg}$  (luego de la conversión total del depósito) aparece siempre al mismo potencial independientemente de la concentración de yoduro, para las concentraciones ensayadas ( $\text{IK } 10^{-4} \text{ M}$  a  $10^{-6} \text{ M}$ ) en presencia de una concentración de bromuro de  $10^{-4} \text{ M}$ .

## II.7.- Interpretación

El microelectrodo de plata y las condiciones operacionales de la celda y la agitación empleadas, demuestran ser aptos para las operaciones voltamétricas anódicas aplicadas a soluciones de halogenuros ( $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{I}^-$ ) en soluciones soporte de ácido perclórico o en perclorato de sodio décimo molar. Esta apreciación surge de la comparación de las corrientes límites medidas en cada caso.

Los ensayos practicados entre concentraciones de  $10^{-3} \text{ M}$  a  $10^{-5} \text{ M}$  de cada halogenuro demuestran que en el caso de los cloruros las concentraciones del orden de  $10^{-5} \text{ M}$  no alcanzan a producir la corriente límite esperada. Esto se debe a que la disolución de la plata del electrodo supera la concentración de cloruros sobre el mismo, por lo que la corriente producida no está definida por la difusión del cloruro.

En las soluciones de bromuro la correspondencia entre concentración y corriente límite se ajustan rigurosamente a la proporcionalidad lineal tanto en solución de ácido perclórico como en la

de perclorato de sodio. La concentración  $10^{-5}$ M de bromuro produce una corriente límite cien veces inferior a la de la concentración  $10^{-3}$ M.

Las soluciones de yoduro producen corrientes límites proporcionales a la concentración en el rango  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$ M.

El método voltamétrico es mucho más sensible para el yoduro que para el bromuro, y éste más que para el cloruro. Esto era de esperar teniendo en cuenta los productos de solubilidad de los halogenuros de plata respectivos. Las mesetas de corriente límite que se obtienen para el yoduro son más extensas que las obtenidas para el bromuro y para el cloruro, comparando siempre soluciones de los tres halogenuros de igual concentración.

Las experiencias de voltametría cíclica de las soluciones de halogenuros dan manifestaciones de corriente catódica bien definidas para los tres halogenuros.

Las cantidades de electricidad que se ponen de manifiesto en el proceso de disolución de plata y en el proceso de disolución del halogenuro de plata se diferencian según sea la concentración del halogenuro.

Las soluciones de cloruro  $10^{-3}$ M producen recuperaciones del orden del 100%. Para concentraciones más bajas, la recuperación es inferior (alrededor del 30%).

Las soluciones de bromuro producen 100% de recuperación de la cantidad de electricidad empleada en el hem ciclo anódico, para soluciones de concentración  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$ M. Para soluciones más diluidas el rendimiento baja, obteniéndose recuperaciones del 75% o inferiores.

Para las soluciones de yoduro se obtienen recuperaciones del 100% para concentraciones de  $10^{-6}$ M en medio perclórico, y este límite se reduce si el soporte es perclorato de sodio.

En la Tabla 11 se dan los límites de concentración para los cuales es aplicable analíticamente la técnica de voltametría anódica y también los límites de concentración para los cuales es unitaria la relación de las cantidades de electricidad de los hem ciclos anódicos y catódicos.

Se puede observar que la sensibilidad es mayor para el caso de la voltametría anódica, aún cuando la señal que aparece en voltametría cíclica (máximo de disolución) es más evidente aún a concentraciones más bajas.

Tabla 11

Solución	Límite de concentración	
	Voltametría anódica	Voltametría cíclica
ClK-ClO <sub>4</sub> H 0,1M	10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-3</sup> M
ClK-ClO <sub>4</sub> Na 0,1M	10 <sup>-4</sup> M	10 <sup>-3</sup> M
BrK-ClO <sub>4</sub> H 0,1M	10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-4</sup> M
BrK-ClO <sub>4</sub> Na 0,1M	10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-4</sup> M
IK-ClO <sub>4</sub> H 0,1 M	5.10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-6</sup> M
IK-ClO <sub>4</sub> Na 0,1 M	10 <sup>-6</sup> M	10 <sup>-5</sup> M

El proceso de voltametría cíclica representa una forma combinada de acumulación y luego disolución de los halogenuros con barridos uniformes de potenciales anódicos y catódicos.

La técnica de acumulación previa es una variante de la voltametría cíclica. En vez de acumulación por barrido anódico, se acumula por polarización a un potencial anódico durante un tiempo determinado y luego se practica la disolución catódica del halogenuro de plata formado.

Las disoluciones del halogenuro de plata acumulado se hicieron galvanostáticamente o por barrido de potenciales catódicos. La corriente de acumulación se verá controlada por la difusión del halogenuro. Estos ensayos se practicaron únicamente con soluciones de yoduros por entender que este halogenuro ofrece mayores perspectivas de aplicación analítica para estas técnicas.

Se ha comprobado fehacientemente que la técnica de disolución galvanostática previa acumulación del yoduro de plata, se comporta satisfactoriamente desde el punto de vista coulombimétrico para tiempos de pre-electrólisis acumulativas de alrededor de 60 segundos para concentraciones entre 10<sup>-4</sup> y 10<sup>-5</sup>M.

La técnica de disolución por barrido catódico voltamétrico previa acumulación, produce manifestaciones más sensibles que la voltametría cíclica. Esto se comprende porque el tiempo de acumulación se puede variar a voluntad. Esta técnica la consideramos potencialmente la más sensible para la identificación y determinación de yoduro entre las técnicas experimentadas.

En las experiencias con soluciones de mezclas de cloruro y yoduro por la técnica de acumulación previa y disolución galvanostática del producto acumulado, se pone en evidencia la naturaleza compuesta del depósito a través de los cambios del potencial del electrodo.

Se tiene que tener en cuenta que simultáneamente a la disolución electroquímica opera la conversión del  $\text{ClAg}$  en  $\text{IAg}$ .

En los ensayos con mezclas de bromuro y yoduro las manifestaciones de la disolución del depósito por vía voltamétrica dependen del tiempo de barrido, ya que la metátesis ocurre simultáneamente. Si después de la acumulación se espera un tiempo, solamente aparece la manifestación del yoduro de plata.

En cuanto al balance de electricidad que se pone en juego, cualquiera sea el tiempo que transcurra entre la acumulación y el barrido catódico, se obtiene la cantidad que corresponde a la suma de yoduro y bromuro acumulado. Lo que cambia es la proporción de la cantidad de electricidad que se manifiesta como bromuro de plata y como yoduro de plata.

Es de hacer notar que cuando el depósito de  $\text{BrAg}$  está totalmente convertido en  $\text{IAg}$ , y se procede a su disolución catódica voltamétrica, el potencial que adquiere el máximo de corriente (correspondiente a la disolución del  $\text{IAg}$ ) es el mismo potencial que se obtiene si la concentración del yoduro en la solución fuese igual a la del bromuro. Esta observación indicaría que los potenciales de disolución del  $\text{IAg}$  están controlados por la concentración de bromuro. Para confirmar esta afirmación se estudió la metátesis del  $\text{BrAg}$  en  $\text{IAg}$  en particular.

## II.8.- Estudio de la conversión del $\text{BrAg}$ en $\text{IAg}$

### II.8.1.- Antecedentes

Los equilibrios físico-químicos entre las sales insolubles de plata y las soluciones de aniones que producen sales más insolubles, ha sido materia de interés analítico desde que las argentimetrías gravimétricas y volumétricas han sido empleadas.

Las reacciones de metátesis entre las sales de plata y los aniones de las soluciones constituyen métodos de eliminación de cloruros de las soluciones con sulfato de plata sólida, se asocian con las reacciones de titulación de halogenuros, se instalan en la fase sólida del electrodo indicador de plata en los procesos de titulación de mezclas de halogenuros y ofrece además la perspectiva de

aplicaciones no ensayadas todavía, como sería la eliminación del yoduro del agua por metátesis con cloruro de plata, para preparar blancos del ensayo de yoduro por sus efectos catalíticos (42).

El conocimiento de la composición de la fase sólida de la precipitación parcial de una mezcla de cloruro y bromuro, por medio de nitrato de plata, se obtuvo a través de los trabajos de Küster(43), Thiel (44) y Kolthoff y Yutzy (45).

Küster estudió el sistema heterogéneo formado por la fase solución y las sales de plata sólidas. En el caso de soluciones de bromuro en contacto con cloruro de plata sólido, la reacción es:



El procedimiento de trabajo consistía en agregar una cantidad conocida (en defecto) de solución valorada de nitrato de plata a una mezcla de cloruro y bromuro. Después de la precipitación, la solución se diluía a volumen, y la suspensión se agitaba hasta alcanzar el equilibrio. Luego se analizaba la solución y el precipitado.

Los resultados de Yutzy y Kolthoff, demostraron que el sistema cloruro-bromuro en solución y el sólido de la precipitación de las sales de plata verificaba el equilibrio representado por la siguiente relación:

$$K = \left( \frac{a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{Cl}^-}} \right)_{\text{cristal}} \left( \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Br}^-}} \right)_{\text{solución}}$$

lo que prueba que en el equilibrio la fase sólida está realizada por una solución sólida de ClAg-BrAg. Estos resultados confirman los obtenidos por Küster y Thiel.

Schwab (46) estudió por rayos X la estructura del sólido formado durante esta transformación y encontró que si la reacción procedía en el sentido indicado se formaban cristales mixtos inestables, pero que si procedía en forma inversa, los cristales mixtos que se obtenían eran estables, pero que siempre la relación molar del sólido dependía de la relación de concentraciones de los halogenuros en la solución.

Flood (47) y Flood y Bruun (48) califican a la solución sólida de estos halogenuros como soluciones "regulares" mientras que las experiencias realizadas por Yutzy y Kolthoff (45) demuestran que solamente a 98°C el sistema en consideración produce equilibrios que permiten calificarlo como solución ideal. Por otra parte las experiencias de Vaslow y Boyd (49) demuestran que la solución de BrAg-ClAg no es ni ideal ( $\Delta \bar{F}_{\text{BrAg}} = 0$ ) ni regular ( $\Delta \bar{S}_{\text{BrAg}} = 0$ ) para fracciones molares de BrAg superiores a 0,17. Sin embargo se puede concluir que el sistema ClAg-BrAg no se desvía demasiado de la idealidad y forma una serie completa de soluciones sólidas (50) dando

cristales mixtos isomorfos (51).

El criterio para considerar la posibilidad de formación de cristales mixtos es que las constantes de red de los componentes no difieran en más del 5% (52), siempre que ambas sales cristalicen en el mismo sistema.

En la Tabla 12 se dan las constantes de red para los tres halogenuros de plata (53)

Tabla 12

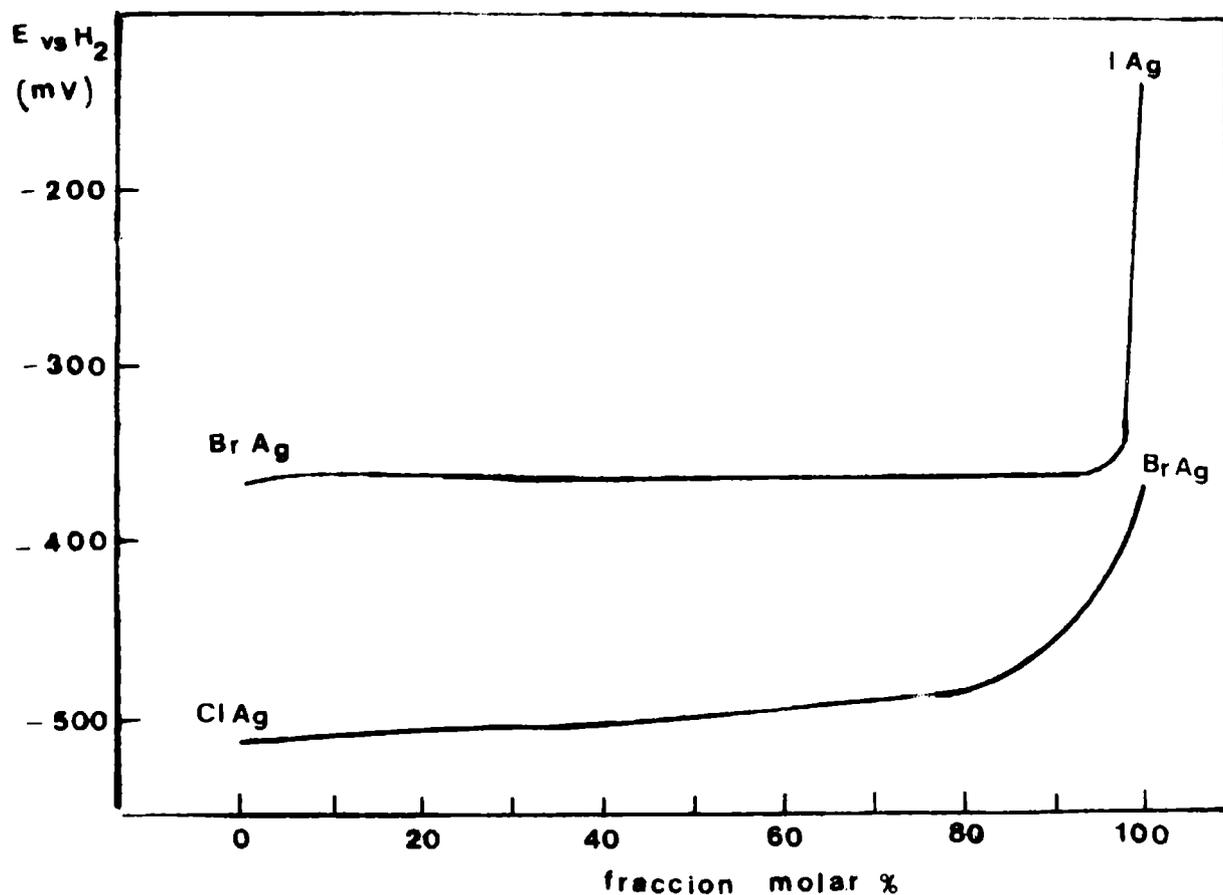
Compuesto	Sistema cristalino	Constante de red
ClAg	cúbico	5,545
BrAg	cúbico	5,755
IAg	cúbico hexagonal	6,47 (a) 4,58- (c) 7,49

Es interesante hacer notar, que un factor importante para definir la composición de la solución sólida es la cinética del proceso hasta llegar al equilibrio final de ésta. Este hecho ya fue tenido en cuenta por Flood (47) y Kubli, Hepenstrick y Treadwell (54). Kolthoff y Eggertsen (55) midieron experimentalmente y calcularon los resultados de una precipitación de  $\text{Br}^-$  de una mezcla equimolecular de  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$  y observaron que si el precipitado se mantenía disperso coloidalmente se obtenía un precipitado homogéneo mientras que si existían en el medio agentes coagulantes se obtenía un precipitado que se aproximaba a un precipitado heterogéneo. Importa también la presencia de factores que impidan el envejecimiento del precipitado (56). Los resultados obtenidos por Hoffman y Goldman (57) confirman la importancia de los factores cinéticos, ya que por cronopotenciometría anódica sobre electrodo de plata en solución de bromuro y cloruro, no se observa un depósito homogéneo.

En estas experiencias de precipitación de mezcla de cloruro-bromuro se debe comprender que el cloruro es termodinámicamente insoluble en presencia de bromuro de plata, es decir que la solubilidad del cloruro disminuye al existir la posibilidad de formar una solución sólida, aún cuando el cloruro sería normalmente soluble en cuanto se refiere a ClAg puro (58)

De las curvas potencial de electrodo-fracción molar del compuesto reemplazado que se representan en la Figura 20, y que fueron obtenidas por Thiel (44) midiendo el potencial que adquiriría un electrodo de plata en sistemas similares a los utilizados por Küster en sus ensayos, se puede observar:

Figura 20



que la mezcla ClAg-BrAg forma soluciones sólidas, completas, mientras que el sistema BrAg-IAg forma, según Thiel, solución sólida limitada.

Se debe tener en cuenta que compuestos de tipo cristalográficos diferentes también pueden formar solución sólida pero tienen en ese caso una miscibilidad inferior. Estos compuestos formados se pueden considerar como cristales mixtos anómalos (52). Una diferencia apreciable en tamaño y forma de los iones y moléculas ( $\sim 15\%$ ) introduce en el cristal una tensión considerable con la consiguiente distorsión de la red. La imposibilidad de pasar de una estructura a otra en forma continua no permite una serie completa de soluciones sólidas, y hace inevitable la miscibilidad limitada (51).

De acuerdo a las experiencias de Watson y Yee (59), el IAg que entra como reemplazante, en este caso, de una estructura de ClAg, es hexagonal, según fue observado por difracción de rayos X.

Jaenicke (60) prosiguió las investigaciones de conversión del bromuro de plata por el yoduro, haciendo electrolíticamente un depósito de bromuro de plata sobre un ánodo de plata, y luego colocando este electrodo en una solución de yoduro. Registró luego los cambios de potencial con el tiempo a medida que transcurría la transformación.

Los conocimientos obtenidos por las investigaciones hasta la fecha pueden resumirse en los siguientes puntos:

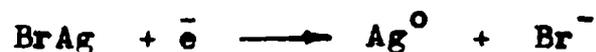
- 1) el cloruro de plata y el bromuro de plata forman soluciones sólidas ilimitadas, mientras que el bromuro de plata y el yoduro de plata forman soluciones sólidas limitadas.
- 2) El tiempo de conversión de un halogenuro de plata por la acción de un anión que forma una sal más insoluble, puede conocerse por observación de los cambios de potencial del electrodo de plata-membrana de plata en la solución del anión.
- 3) La velocidad de metátesis del cloruro de plata por el bromuro es igual a la del bromuro de plata por el yoduro en ensayos con capa de igual espesor (siempre que éste sea inferior a  $4 \mu$ ) y para la misma concentración del halogenuro reemplazante en la solución. Esto demuestra que el proceso está controlado por la difusión del halogenuro (60) (61) .
- 4) El proceso de conversión ocurre por recristalización a expensas de la movilidad del ión  $Ag^+$ . Se descarta la participación del intercambio de los aniones directamente, por las diferencias entre los volúmenes molares relativos del cloruro, bromuro y yoduro de plata que son: 25,8; 28,0 Y 41,4 respectivamente. Se considera que los aniones están fijos en la red cristalina. La sustitución de los halogenuros en la parte exterior de la capa produciría sino una barrera y pasaría el proceso de metátesis.

Comparando los antecedentes expuestos es evidente que las conclusiones obtenidas por Kúster, Thiel y Kolthoff se refieren a sistemas en equilibrio, mientras que los ensayos de Jaenicke están operando sin el compromiso de una definición de equilibrio de metátesis.

Con estas prevenciones es fácil comprender algunas de las divergencias que producen las experiencias de Jaenicke con respecto a las de Thiel, sobre la existencia de formación de cristales mixtos.

Del punto de vista del equilibrio electroquímico del electrodo de plata-bromuro de plata en soluciones de yoduro se pueden hacer las siguientes consideraciones para interpretar las variaciones del potencial de dicho electrodo en las circunstancias de la conversión.

La reacción electroquímica de un electrodo de plata-bromuro de plata es:



y el potencial de esta hemireacción es:

$$E = E_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^{+}} = E_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{ps_{BrAg}} - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^{-}}$$

En las condiciones como opera la conversión del bromuro de plata en contacto con soluciones de yoduros, se infiere que el potencial de un electrodo de plata-bromuro de plata experimenta cambios al ser colocado en una solución de yoduro, cuyo valor momentáneo se puede calcular. Para ello consideraremos los equilibrios que se verifican en la interfase del depósito de bromuro de plata:

$$\begin{aligned} a_{Br^{-}} \cdot a_{Ag^{+}} &= K_{ps_{BrAg}} \cdot a_{BrAg} \\ a_{I^{-}} \cdot a_{Ag^{+}} &= K_{ps_{IAg}} \cdot a_{IAg} \end{aligned}$$

Sumando, reemplazando las actividades de los halogenuros por concentraciones y considerando coeficientes de actividad unitaria y sustituyendo las actividades de los sólidos por su fracción molar, se tiene:

$$a_{Ag^{+}} (C_{Br^{-}} + C_{I^{-}}) = K_{ps_{BrAg}} (1-N) + K_{ps_{IAg}} N$$

Considerando que los fenómenos de recristalización son más rápidos que los de difusión, se tiene que la velocidad de reacción está dada por la velocidad de difusión de los dos aniones:

$$v = \frac{D_{Br^{-}}}{\delta} (C_{Br}^{\circ} - C_{Br}) = \frac{D_{I^{-}}}{\delta} (C_{I^{-}} - C_{I}^{\circ})$$

donde:  $C_{Br}^{\circ}$  y  $C_{I^{-}}^{\circ}$  son las concentraciones en el seno de la solución.

Si tenemos en cuenta que los dos coeficientes de difusión son muy semejantes, se puede aceptar que:

$$C_{Br}^{\circ} - C_{Br} = C_{I^{-}} - C_{I}^{\circ}$$

y como la concentración de bromuro en el seno de la solución ( $C_{Br}^{\circ}$ ), dado que solo proviene de la disolución del depósito, es depreciable, queda:

$$C_{I^{-}}^{\circ} = C_{I^{-}} + C_{Br}$$

Se puede reemplazar la suma de estas concentraciones, de la cual el término relevante es la concentración de bromuro en la interfase ( $C_{Br}$ ), por la concentración de yoduro en la solución ( $C_{I^{-}}^{\circ}$ ), en la ecuación que expresa la actividad del ión  $Ag^{+}$ :

$$a_{Ag^{+}} = \left[ K_{ps_{BrAg}} (1-N) + K_{ps_{IAg}} N \right] \frac{1}{C_{I^{-}}^{\circ}}$$

y conocida ésta, se puede calcular el potencial que adquirirá un electrodo de plata-bromuro de plata en una solución de yoduro:

$$E = E_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[ K_{ps_{BrAg}} (1-N) + K_{ps_{IAg}} N \right] - \frac{RT}{F} \ln C_{I^{-}}^{\circ}$$

El potencial cambia desde  $N=0$  a  $N=1$ , con lo cual se darán los valo-

res de potencial desde el de plata-bromuro de plata hasta el de plata-yoduro de plata, en el caso que la miscibilidad fuese ilimitada y se tratase de sistemas en equilibrio.

## II.8.2.- Parte experimental

### II.8.2.1.- Preparación del electrodo de trabajo

Los ensayos se llevaron a cabo en la celda descrita anteriormente. También se utilizó el mismo electrodo de plata de  $4,14 \text{ mm}^2$  de superficie. Este fue sometido al siguiente pretratamiento, antes de cada serie de ensayos: la superficie se pule mediante un esmeril fino, se lava con agua, se trata con un algodón embebido en solución de CNK 1 M, se vuelve a lavar y se seca con un papel de celulosa absorbente. Para los depósitos realizados con soluciones de BrK  $10^{-3} \text{ M}$  y  $10^{-4} \text{ M}$ , este procedimiento se puede obviar si previo al depósito, en la misma solución del ensayo, se hace pasar una corriente, primero anódica y luego catódica, diez veces superior a la que se utilizará luego en el ensayo. Estas corrientes se aplican durante 1 a 2 segundos, y luego se espera a que el potencial se estabilice. Con ambos pre-tratamientos se obtiene buena reproducibilidad en los datos.

Una vez realizado el pretratamiento, se procede a hacer el depósito de BrAg. Esto se hace anodizando el electrodo galvanostáticamente, en la solución de BrK. Todas las soluciones utilizadas tenían como electrolito soporte  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,1 M. Durante el proceso, la solución se agitaba y se burbujeaba  $\text{N}_2$  durante todo el ensayo. En la Tabla 13 se dan los datos experimentales de la preparación del depósito de BrAg.

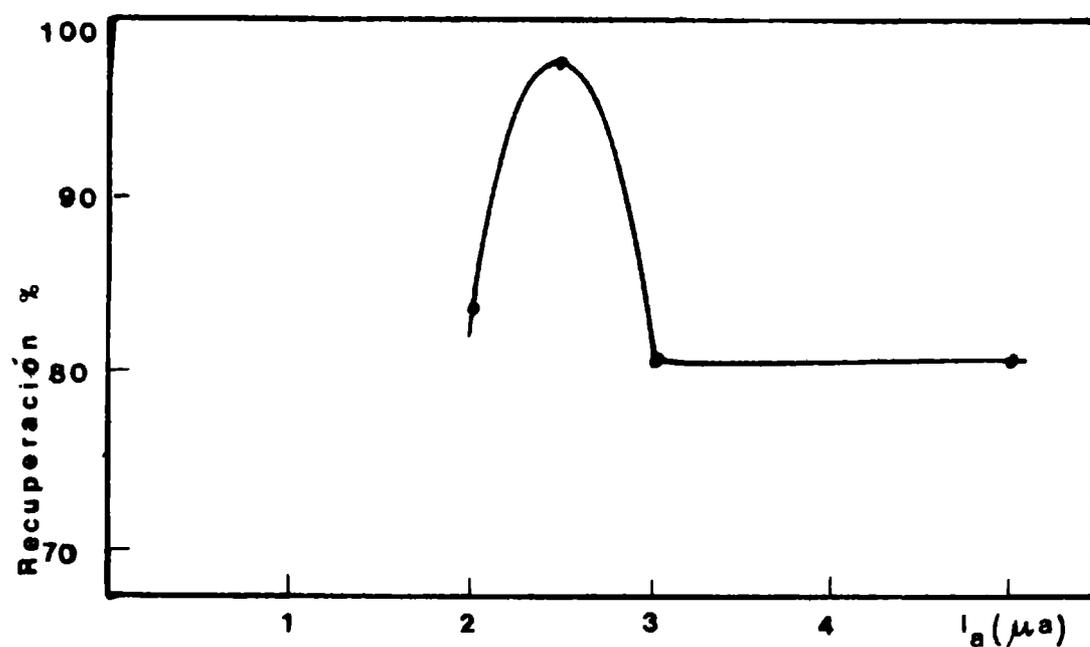
Tabla 13

(BrK) M	$I_{\text{lim}}$ ( $\mu \text{ A}$ )	$I_{\text{apl.}}$ ( $\mu \text{ A}$ )	$i_a$ ( $\mu \text{ A/mm}^2$ )	t (seg)	espesor ( $\mu$ )
$10^{-2}$	-	500	120,5	60	2,18
		250	60,2	60	1,09
$10^{-3}$	60	25	6,0	100	0,18
				60	0,10
$10^{-4}$	6	2,5	0,6	100	0,018
				60	0,010

La intensidad de corriente aplicada ( $I_{\text{apl}}$ ) es siempre

inferior a la corriente límite ( $I_{lim}$ ) que se obtiene para esa concentración de bromuro en ensayos voltamétricos anódicos. Se encontró que esa densidad de corriente escogida ( $i_a$ ) (que disminuye proporcionalmente con la concentración de bromuro en la solución, daba los depósitos más adherentes y el mayor rendimiento en la recuperación catódica. En la Figura 21 se graficó la recuperación porcentual en función de la intensidad de corriente para una de las concentraciones de BrK utilizadas. Este ensayo fue repetido para todas las diferentes concentraciones. Los datos de la curva pertenecen a ensayos realizados sobre una solución de BrK  $10^{-4}$  M- $ClO_4Na$  0,1 M, para 100 segundos de pre-electrólisis acumulativa de bromuro de plata.

Figura 21



Siempre se trabajó con espesores de depósitos inferiores a  $2 \mu$ . porque de esa manera se obtienen depósitos porosos, independientemente de la densidad de corriente utilizada. Las densidades de corriente utilizadas en las experiencias ( $120 \mu A/mm^2$  a  $0,6 \mu A/mm^2$ ) están dentro del rango de corriente ensayadas por Jaenicke(36). La ventaja de trabajar con depósitos porosos es que la velocidad de difusión de los iones es prácticamente igual dentro de la capa que en la solución.

El depósito obtenido es bien adherente, lo que se confirmó cambiando la solución y lavando el vaso con el electrodo y luego procediendo a su disolución galvanostática. Aún dejando el depósito en soluciones agitadas durante varias horas, se obtenía la misma recuperación. La eficiencia de la electrólisis para la formación del BrAg (preparación del electrodo) se mide por disolución catódica gal-

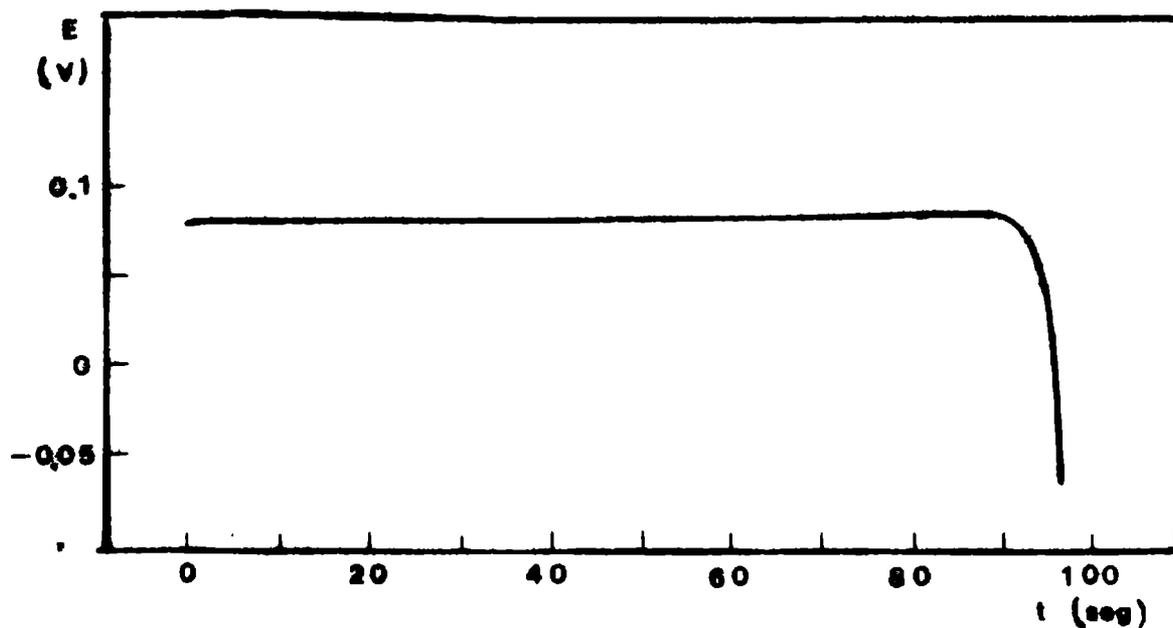
vanostática del depósito formado. En la Tabla 14 se consignan los valores obtenidos para diferentes concentraciones y espesores de película.

Tabla 14

espesor ( $\mu$ )	$I_K$ ( $\mu A$ )	$i_K$ ( $\mu A/mm^2$ )	t (seg)	recuperación %
1,09	250	60,5	59 $\pm$ 1	98 $\pm$ 2
0,18	25	6,0	97 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2
0,01	2,5	0,6	95 $\pm$ 2	95 $\pm$ 2

El tiempo que tarda en disolverse el depósito mientras se aplica la corriente catódica ( $I_K$ ) se define por el cambio de potencial que sufre el electrodo. En la Figura 22 se representa una de las curvas que se obtienen durante la disolución galvanostática del depósito de BrAg. Esta curva corresponde a la disolución de un depósito de  $0,18\mu$  en solución de  $BrK 10^{-3} M - ClO_4Na 0,1 M$  con una corriente catódica aplicada de  $25\mu A$ .

Figura 22



#### II.8.2.2.- Ensayos de metátesis

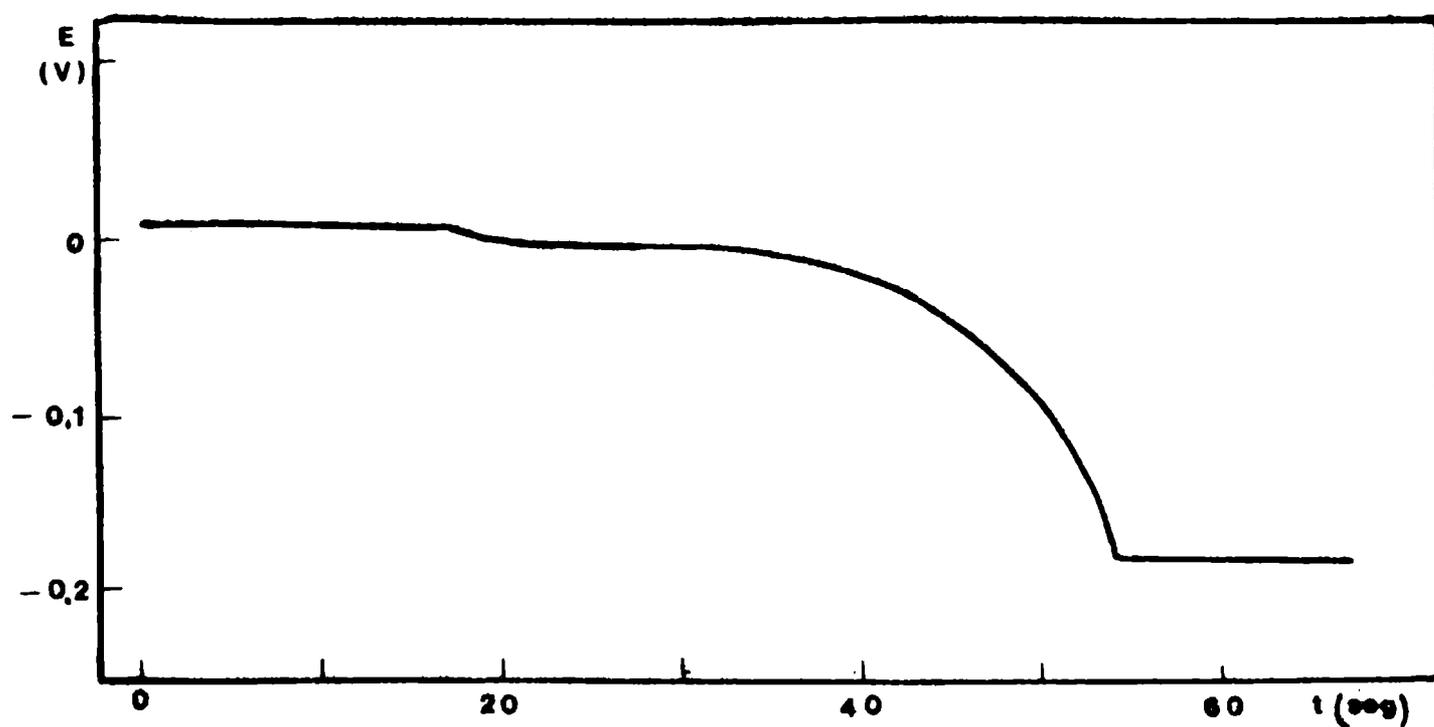
Para efectuar la metátesis del depósito de BrAg se colocó en el vaso de electrólisis, una vez preparado el electrodo como ya se explicó, la solución de yoduro a ensayar. Todas las soluciones de IK utilizadas tenían como solución base  $ClO_4Na 0,1 M$ . Durante los

ensayos se mantuvo una agitación uniforme de 2.200 rpm y se burbujeó  $N_2$ . La conversión del BrAg en IAg fue observada por medio del registro de los potenciales del electrodo de trabajo en función del tiempo.

Se hicieron ensayos variando el espesor de la película de BrAg para la misma concentración de yoduro y también se ensayaron soluciones de IK de concentración de  $10^{-2}M$  a  $10^{-5}M$ .

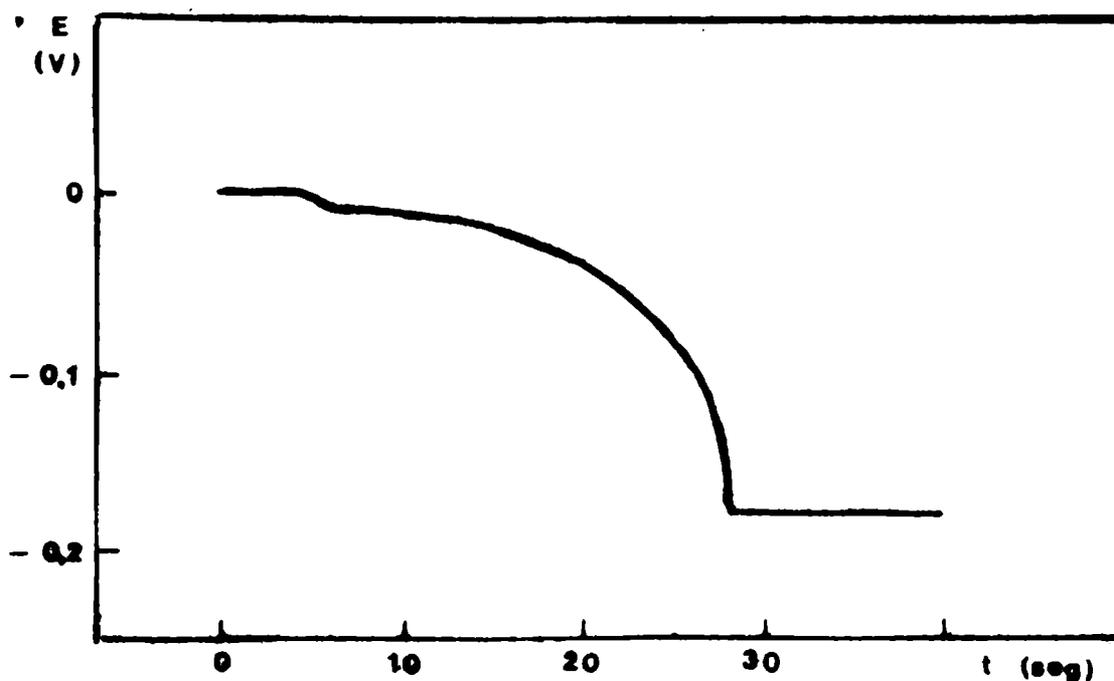
En la Figura 23 se muestra la curva obtenida para la variación del potencial con el tiempo para un depósito de BrAg de  $2,18\mu$  en solución de IK  $10^{-2}M$ .

Figura 23



En la Figura 24 se muestra la curva obtenida para la misma solución de IK  $10^{-2}M$  pero actuando sobre un depósito de BrAg de  $1,09\mu$

Figura 24



Las Figuras 25 y 26 muestran las curvas correspondientes para la conversión de depósitos de BrAg de  $1,09\mu$  de espesor por soluciones de IK  $10^{-3}M$  y  $10^{-4}M$  respectivamente.

Figura 25

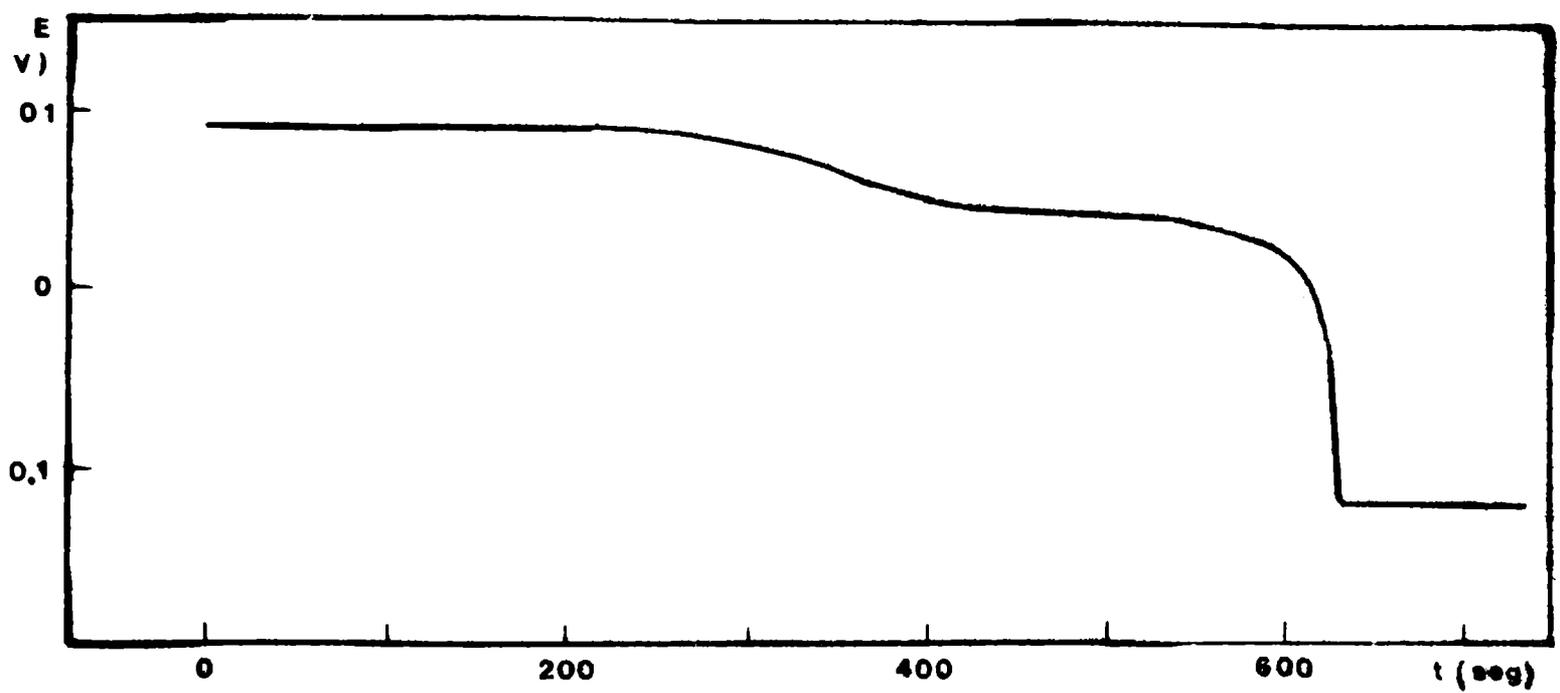
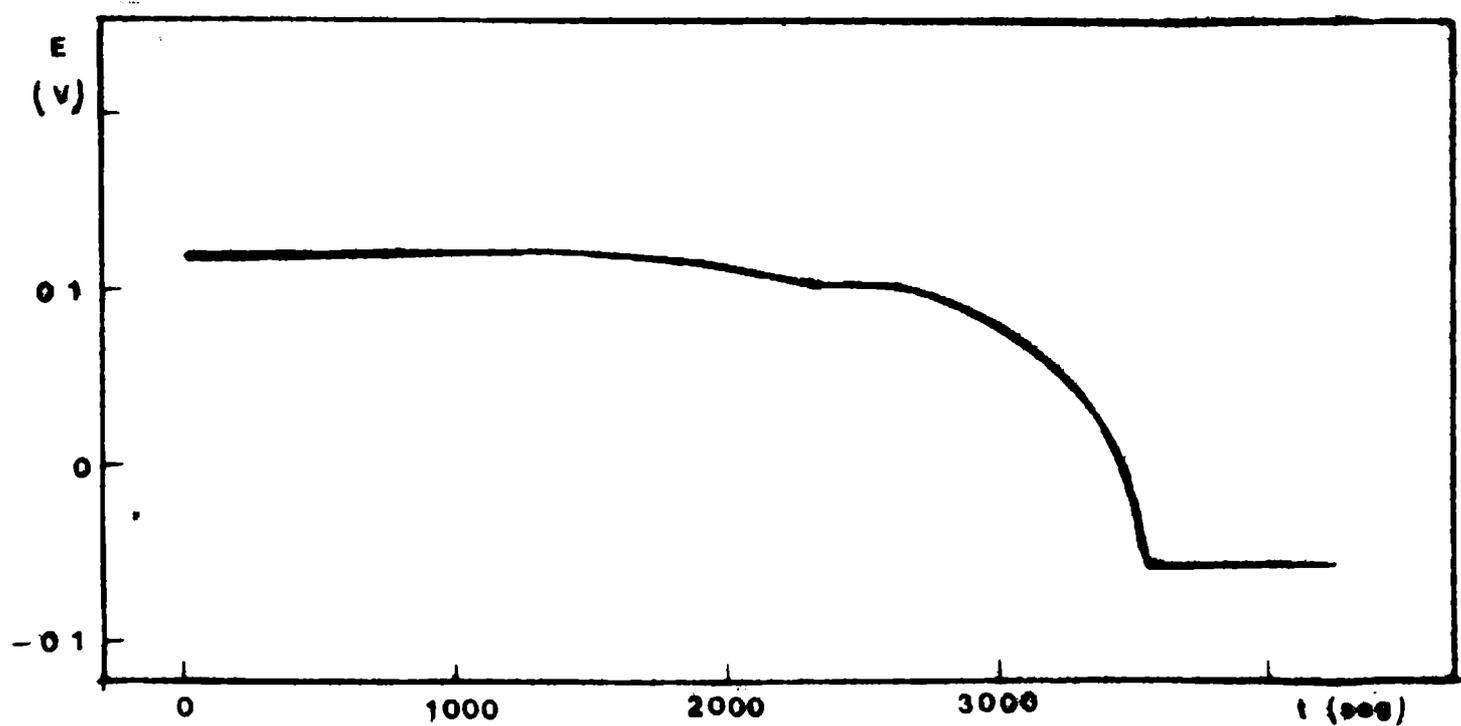


Figura 26



Las Figuras 27 y 28 muestran la conversión por solución de IK  $10^{-4}M$  de depósitos de BrAg de espesores de  $0,18\mu$  y  $0,10\mu$  respectivamente.

Figura 27

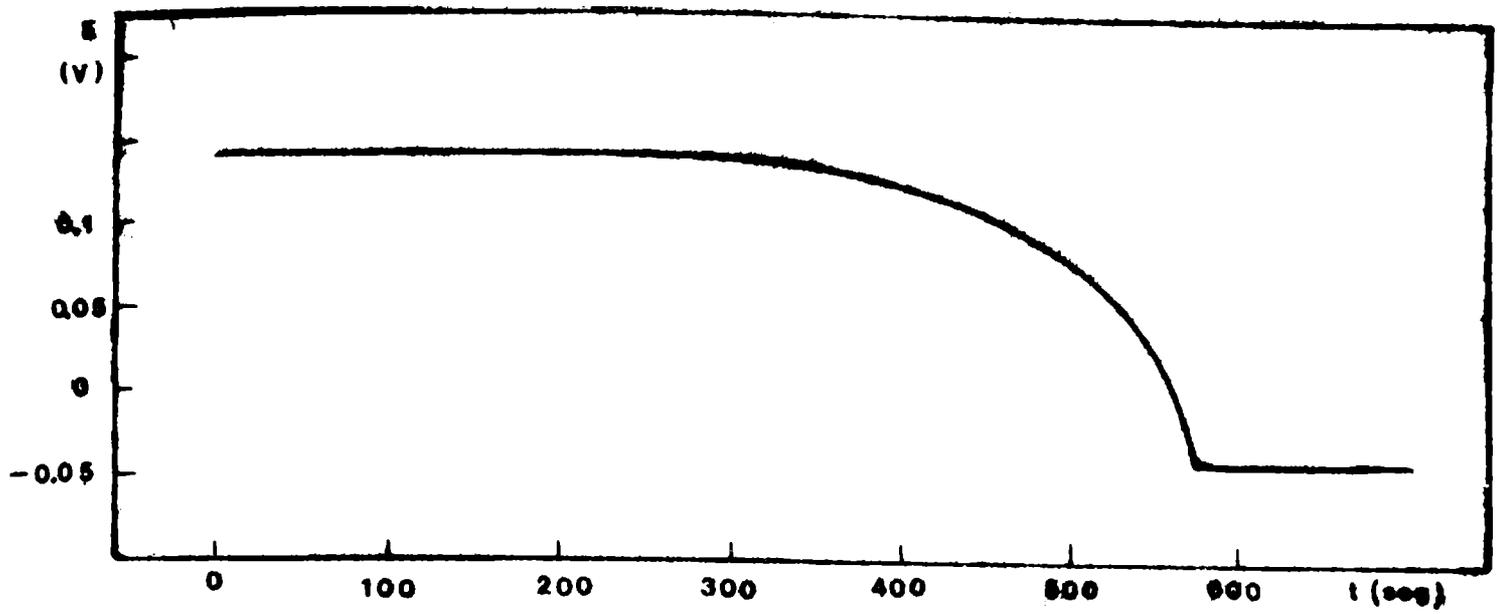
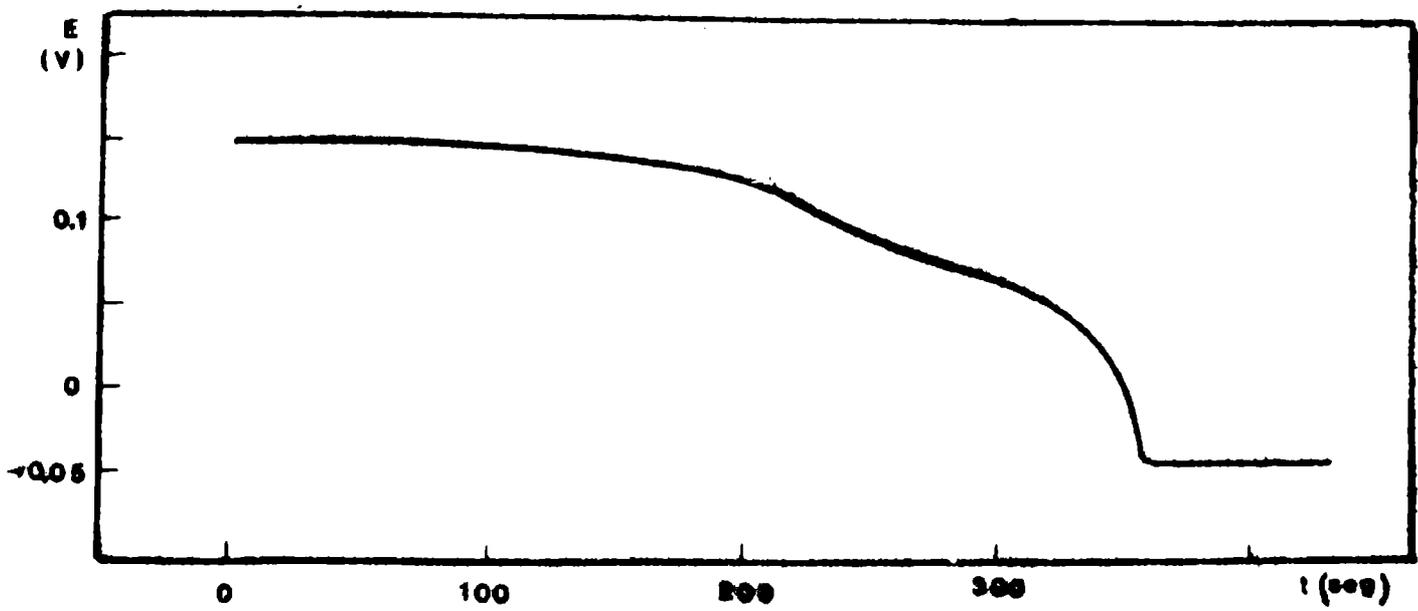
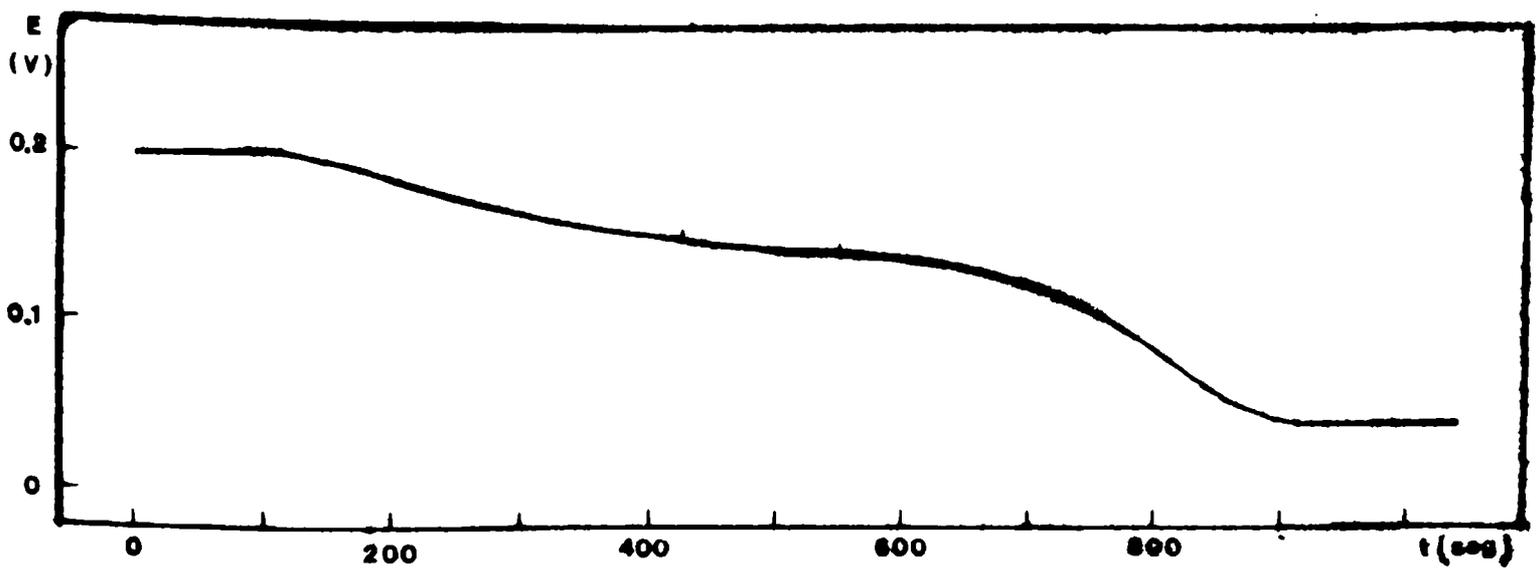


Figura 28



La Figura 29 representa la variación del potencial del electrodo de trabajo durante la conversión de un depósito de 0,01 en solución de  $IK 10^{-5}M$ .

Figura 29



En la Tabla 15 se dan los valores de los potenciales inicial ( $E_i$ ), final ( $E_f$ ) y el correspondiente a la formación de la meseta que se observa en casi todas las curvas ( $E_m$ ).

Tabla 15

espesor ( $\mu$ )	(IK) M	$E_i$ (V)	$E_m$ (V)	$E_f$ (V)
2,18	$10^{-2}$	+ 0,01	0,00	-0,18
1,09		0,00	-0,01	-0,18
1,09	$10^{-3}$	+ 0,08	+0,04	-0,12
1,09	$10^{-4}$	+0,12	+0,10	-0,06
0,18		+0,14	-	-0,04
0,10		+0,15	+0,09	-0,04
0,01	$10^{-5}$	+0,20	+0,14	+0,02

La definición de los potenciales se desvía en las repeticiones en  $\pm 0,02$  V. Los datos dados en esta tabla corresponden a promedios de diez ensayos para cada una de las experiencias. Todos los potenciales están referidos con respecto al electrodo de calomel saturado.

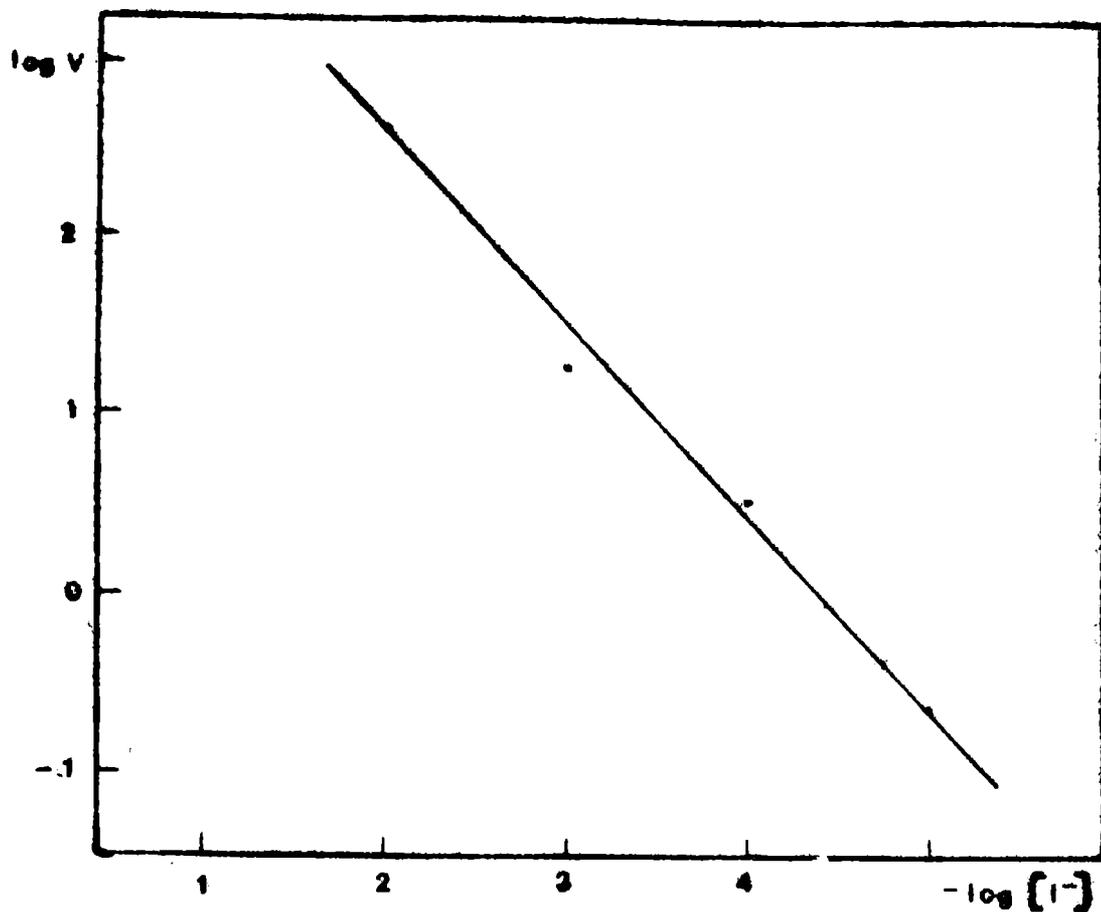
En la Tabla 16 se encuentran los tiempos de conversión total medidos en las experiencias. En base a esos tiempos y considerando el espesor de la película convertida se calcula la velocidad de metátesis.

Tabla 16

espesor ( $\text{\AA}$ )	(IK) M	$t_m$ (seg)	velocidad ( $\text{\AA}/\text{seg}$ )
21.800	$10^{-2}$	52	418
10.900		26	418
10.900	$10^{-3}$	625	17,4
10.900	$10^{-4}$	3.280	3,32
1.800		570	3,28
1.090		329	3,31
180	$10^{-5}$	850	0,21

En la Figura 30 se representa logarítmicamente la relación entre la velocidad de metátesis y la concentración de yoduro.

Figura 30



### II.8.3. Interpretación

En el sistema de microelectrodo de bromuro de plata fijo, en solución de yoduro se producen cambios de potencial como consecuencia del proceso de conversión del BrAg en IAg.

La velocidad de metátesis es proporcional a la concentración de yoduro en la solución (para espesores de película inferiores a  $2 \mu$  y concentraciones de yoduro superiores a  $10^{-6} M$ ).

Los potenciales experimentan un cambio singular en el curso de la transformación, que se manifiesta en la curva como una meseta.

De acuerdo a la interpretación de Jaenicke, este potencial representa una composición de "cristales mixtos" de IAg-BrAg. Se puede calcular la fracción molar de esta composición por la relación del tiempo de aparición de la meseta al tiempo total de metátesis. Se ha aplicado el criterio de Jaenicke de apreciación y cálculo de la composición de cristales mixtos por medio del potencial de inflexión de la curva de conversión del bromuro de plata por el yoduro y aplicando la ecuación deducida:

$$E = E_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[ K_{Ps_{BrAg}} (1-N) + K_{Ps_{IAg}} \cdot N \right] - \frac{RT}{F} \ln C_{I^-}$$

En el caso particular examinado de la conversión del bromuro de plata en yoduro de plata, sobre nuestro microelectrodo de bromuro de plata y en las condiciones experimentales de los ensayos, se obtienen diferentes fracciones molares para las composiciones de los "cristales mixtos".

Se observa que la fracción molar de los cristales mixtos varía según la concentración de yoduro en la solución y el espesor de la capa de BrAg.

En las experiencias realizadas se obtuvieron las siguientes fracciones molares para la composición de los "cristales mixtos":

Tabla 17

espesor ( $\mu$ )	(IK) M	$N_{I\text{Ag}} = t_m/t_{\text{total}}$
2,18	$10^{-2}$	0,26
1,09		0,17
1,09	$10^{-3}$	0,56
1,09	$10^{-4}$	0,63
0,18		0,57
0,10		0,74
0,01	$10^{-5}$	0,52

De los datos de la tabla anterior se puede observar que la fracción molar de los cristales mixtos, definida por la relación de tiempos, tiende a aumentar para un mismo espesor de película cuando disminuye la concentración de yoduro de la solución. No se observa tanta discrepancia para las fracciones molares obtenidas con una sola concentración de yoduro en la solución y diferentes espesores de película de BrAg.

Hay que mencionar además, que la aparición de esta meseta no se observa en algunas experiencias practicadas en las mismas condiciones (comparar Figura 27 con Figura 28). Los resultados obtenidos (con respecto a la composición de los "cristales mixtos") son inciertos y fluctuantes.

Los "cristales mixtos" del sistema bromuro de plata-yoduro de plata, no representan un estado de equilibrio ya que al proceso de la metátesis se le superpone la descomposición de los cristales mixtos. Es razonable suponer que cuando se trabaja con solución de baja concentración de yoduro, la velocidad de metátesis es lenta y el fenómeno de la descomposición de los "cristales mixtos" sea entonces más rápido que la metátesis, y por lo tanto no aparezca esa inflexión en la curva cronopotenciométrica de la metátesis.

Los potenciales que adquiere el electrodo de plata-bromuro de plata, durante la conversión del bromuro en yoduro, se puede calcular aplicando la ecuación ya deducida. Calculando los valores de los potenciales que tomaría el electrodo para la fracción molar de los "cristales mixtos" obtenida a partir de los cronovoltagramas y comparandolos con los potenciales del punto de inflexión de los mismos voltagramas, se obtienen los datos que se consignan en la Tabla 18.

Tabla 18

(IK) M	$N_{I\text{Ag}}$	$E_{\text{calc.}}$ (V)	$E_{\text{exp.}}$ (V)	$\Delta E$ (V)
$10^{-2}$	0,26	-0,057	0,00	- 0,05
	0,17	-0,065	-0,01	
$10^{-3}$	0,56	-0,011	+0,04	- 0,05
$10^{-4}$	0,63	+0,044	+0,10	- 0,05
	0,57	+0,047	+0,12	
	0,64	+0,041	+0,09	
$10^{-5}$	0,52	+0,110	+0,14	- 0,03

Las diferencias obtenidas por Jaenicke entre el valor del potencial calculado y el medido son de 60 a 78 mV. Para el caso del potencial inicial, obtiene una diferencia entre los valores calculados y experimentales de 10 mV.

En nuestras experiencias obtuvimos siempre una diferencia de 50 mV, tanto para el caso del potencial inicial como para los dados en la tabla.

La velocidad de metátesis, calculada en base a los tiempos de conversión total del bromuro de plata en yoduro de plata por soluciones de yoduro de diferente concentración, varía con esta última de acuerdo a un coeficiente de cambio constante. Esta característica del fenómeno se ha comprobado entre concentraciones de yoduro de  $10^{-2}$  M a  $10^{-5}$  M.

Se obtiene también evidencia experimental de que el espesor de la película de BrAg no modifica la velocidad de metátesis. Con esto se confirma de que el fenómeno se halla bajo un control difusional.

Este resultado importa desde un punto de vista analítico práctico porque demuestra que a los niveles de concentraciones de yoduro inferiores a  $10^{-6}$  M, la velocidad de reemplazo de este anión en otro halogenuro de plata, puede ser tan lenta que la eliminación del yoduro de una solución por este método resulte ineficaz.

### III.- Estudio y experiencias con el micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio.

#### III.1.- Introducción

El mercurio como material de electrodo tiene características bien conocidas que no hace falta repetir. En química analítica es relevante en las prácticas polarográficas, en las cuales el electrodo gotero de mercurio es la pieza esencial. Para las prácticas voltamétricas de acumulación y disolución, y en las voltametrías cíclicas se utiliza con frecuencia el electrodo de gota de mercurio. Los macro-electrodos de mercurio se emplean como cátodos para las separaciones preparatorias previas a las determinaciones químicas (62). Menos usuales son los electrodos de mercurio rotatorio y "streaming". Los electrodos de gota de mercurio se realizan suspendiendo una gota de mercurio por simple adhesión a un alambre de oro o platino, o de gota suspendida desde un capilar.

Los electrodos de mercurio de superficie plana son realizados con tubos de pequeño diámetro colocados en posición vertical de manera que la superficie del electrodo quede hacia arriba y se mantenga estacionaria (63).

Otros tipos de electrodo de mercurio son los que se preparan por plaqueado de mercurio sobre metales nobles. Los metales utilizados frecuentemente son: platino, oro, plata\* y tungsteno (64). El revestimiento puede ser practicado por depositación catódica (caso del platino) o por contacto directo entre el metal y el mercurio (caso del oro). Estos electrodos de capa fina obtenidos por revestimiento con mercurio sobre metales nobles se adaptan para operar tanto como electrodo rotatorio como electrodo fijo.

Los electrodos de mercurio planos, preparados por depositación del mercurio sobre metal están poco desarrollados en las prácticas analíticas (65).

En investigaciones anteriores hemos utilizado un electrodo de amalgama de plata, plano y fijo (66) (67), para servir de indicador en titulaciones amperométricas. En este tipo de operación analítica electroquímica, la única exigencia de servicio del electrodo era que se obtuvieran corrientes proporcionales a las concentraciones de las especies electroactivas. Se probó por esas experiencias que la celda utilizada con ese electrodo reúne las condiciones de carácter hidrodinámico para la práctica de técnicas voltamétricas y también para la aplicación de técnicas de "stripping".

El micro-electrodo que se ha investigado pertenece a la categoría de electrodo de mercurio plano, fijo y de capa fina. Este

\* níquel, grafito,

electrodo ubicado en la celda de electrólisis y operando en soluciones de convección forzada, se lo presenta como nuevo en las condiciones de operación tales como las utilizadas en este trabajo. Las condiciones de trabajo de nuestras experiencias, corresponden a las que caracterizan los procesos de transporte de materia por difusión convectiva.

Está fuera de nuestros objetivos toda especulación del carácter de la cinética de los procesos electródicos y de los mecanismos de las reacciones electroquímicas. Las observaciones empíricas efectuadas se pueden interpretar por la hipótesis de Nernst de la capa de difusión y las aplicaciones analíticas que se pueden deducir se bastan por las verificaciones de las relaciones entre la concentración y los parámetros electroquímicos medidos.

### III.2.- Condiciones generales de trabajo

Todos los ensayos realizados fueron llevados a cabo a temperatura ambiente ( $19^{\circ}$ - $21^{\circ}$ C). Las soluciones utilizadas se mantuvieron en agitación controlada (2.200 rpm) con el mismo sistema de agitador mecánico ya descrito en las experiencias realizadas con el micro-electrodo de plomo. Durante todos los ensayos se burbujeó  $N_2$  en la solución.

#### III.2.1.- Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo es un electrodo plano, fijo, circular, de platino recubierto electrolíticamente por una capa de oro y finalmente plaqueado con mercurio.

La base del electrodo de trabajo es un electrodo plano, circular de platino de 1,62 mm de diámetro.

Su construcción es similar a la detallada para el caso del electrodo de plata. Un alambre de platino del diámetro mencionado se empotra en una pastilla de acrílico y su parte inferior se suelda a un disco de plomo que sirve de contacto eléctrico. Una vez pulida la superficie de la pastilla, el área geométrica que presenta la superficie libre de platino es de  $2,06 \text{ mm}^2$ .

##### III.2.1.1.- Preparación del electrodo

Para hacer el depósito de oro, se electrolizó una solución

de  $(\text{CN})_2\text{AuK}$  6 g/l en un buffer de fosfato de  $\text{pH} \sim 7$ , aplicando una corriente de 0,1 mA durante 5 minutos. Una vez obtenido el depósito de oro, se lavó el electrodo y se pulió con papel de celulosa, colocando luego en la celda de electrólisis la solución de mercurio ( $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$  0,1 M- $\text{ClO}_4\text{H}$  0,05 M). El depósito de mercurio se hizo aplicando una corriente de 0,5 mA durante 3 minutos.

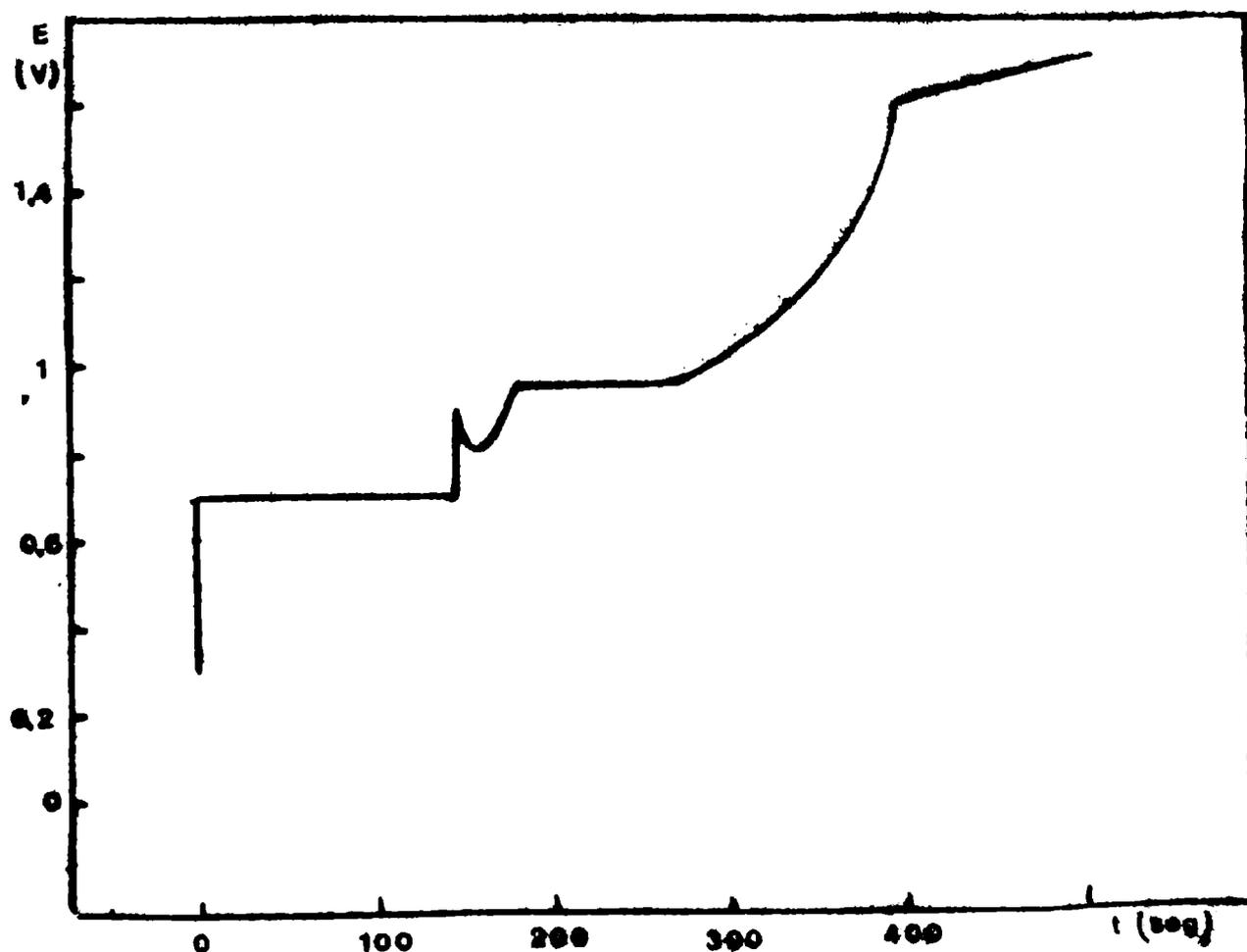
Ambas electrólisis se hicieron en la celda ya descrita para el electrodo de plata. Se utilizó como contraelectrodo un electrodo de platino rotatorio de manera de agitar la solución durante la electrólisis.

### III.2.1.2.- Análisis del electrodo

El electrodo fue analizado después de cada serie de ensayos practicada, lo que representa unas 4 horas a partir de la preparación del electrodo. El análisis consiste en la disolución anódica a corriente constante del mercurio libre y amalgamado sobre el electrodo. El contra-electrodo utilizado es un macro-electrodo de calomel saturado y el electrodo de referencia es un micro-electrodo de calomel saturado.

En la Figura 31 se muestra una de las curvas obtenidas. La corriente anódica aplicada es de 0,5 mA.

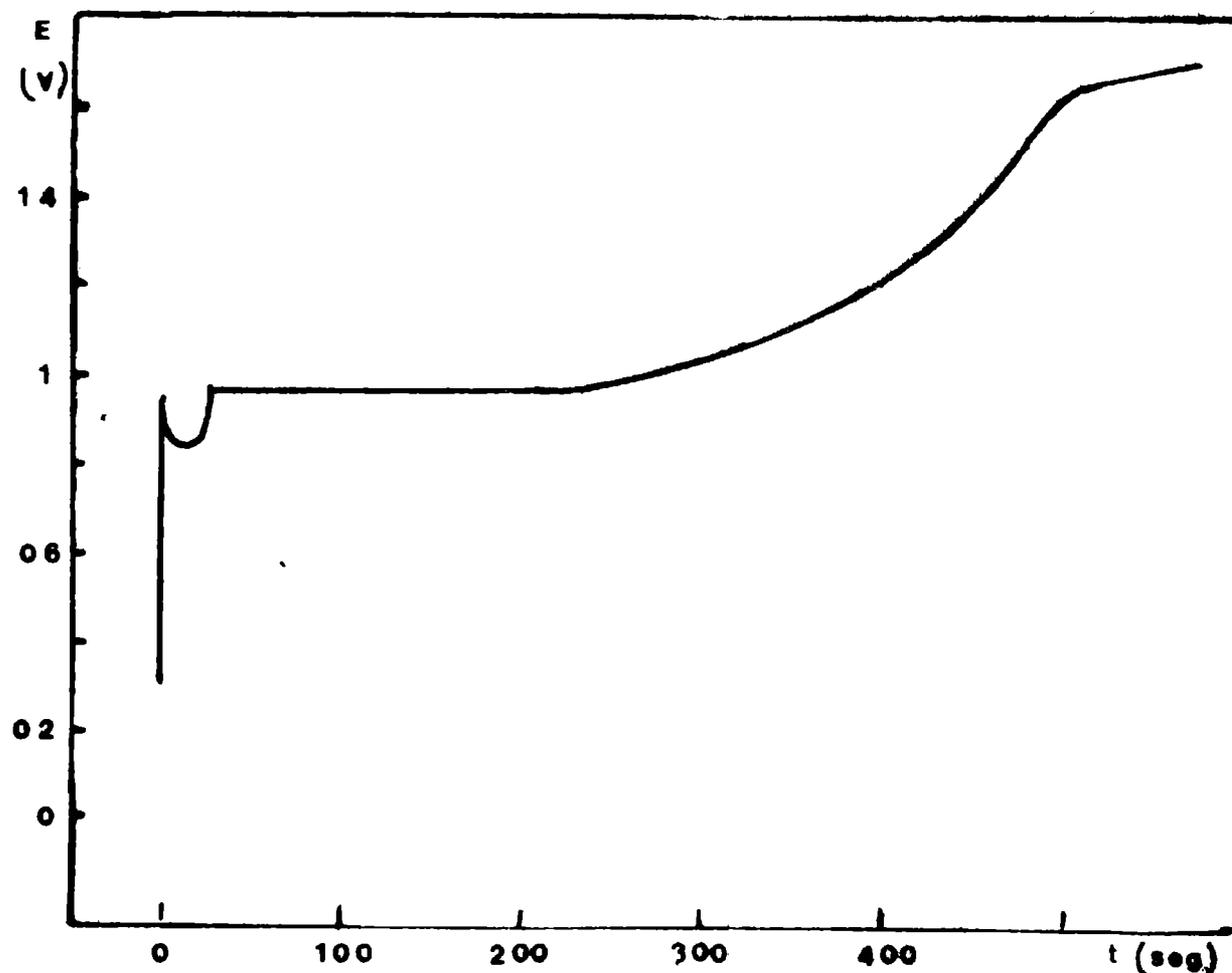
Figura 31



Se pueden observar tres etapas a distintos potenciales: la primera es una meseta a  $+0,7$  V y corresponde a la disolución de mercurio libre, la segunda, una semi-meseta a  $+0,8$  V y la tercera, una meseta a  $+0,96$  V, corresponden a diferentes amalgamas de oro y a la oxidación parcial del oro. La curva ascendente final corresponde al desprendimiento de oxígeno.

Si el electrodo preparado se deja 24 horas, la curva obtenida en la disolución galvanostática es diferente, ya que pierde la primer meseta y aumenta la tercera, como se puede observar en la Figura 32.

Figura 32



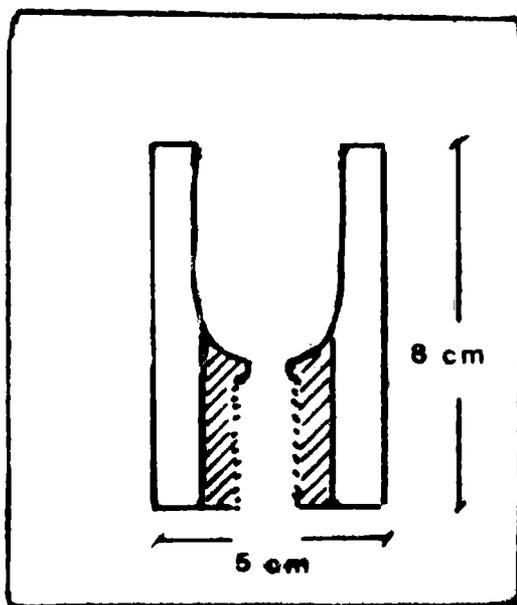
También visualmente se observa un cambio en la apariencia de la superficie del electrodo. Durante las primeras cuatro horas tiene una superficie más o menos uniforme y brillante, pero a las 24 horas presenta un aspecto granular y viscoso.

En base a la cantidad de mercurio libre que se disuelve se puede calcular el espesor de la película de mercurio sobre el electrodo. Este varió en las experiencias realizadas entre  $1\mu$  y  $3\mu$ .

### III.2.2.- Celda de electrólisis

La celda de electrólisis utilizada en todos los ensayos fue la misma que se describió para el electrodo de plata. Se modificó solamente la base de la misma cambiando una parte de acrílico por otra de teflón. La parte cambiada fue el fondo y parte roscada donde se enrosca el pistón que ajusta la pastilla del electrodo. En la Figura 33 se muestra un esquema de la celda, siendo la parte sombreada la que fue reemplazada en teflón.

Figura 33



De esta manera se mejora el ajuste entre el vaso y la pastilla del electrodo.

Los electrodos (auxiliar y de referencia), fueron los mismos utilizados en los ensayos con el electrodo de plata.

### III.2.3.- Reactivos

Todos los reactivos que se utilizaron para preparar las soluciones son de uso analítico.

La solución de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  se preparó a partir de  $\text{NaOH}$  en lentejas de "uso electrónico" Carlo Erba y  $\text{ClO}_4\text{H}$  p.a. Merck. Se preparó una solución madre 1 M de  $\text{pH} \approx 7$  a partir de la cual se efectuaron las diluciones.

La solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$  se preparó a partir del  $\text{ClO}_4\text{H}$  mencionado y  $\text{OHg}$  p.a. Merck. Se preparó una solución madre 0,1 M a partir de la cual se efectuaron las diluciones.

La solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$  se preparó de la misma manera que la de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$ , pero a partir de  $\text{PbO}$  p.a. Merck.

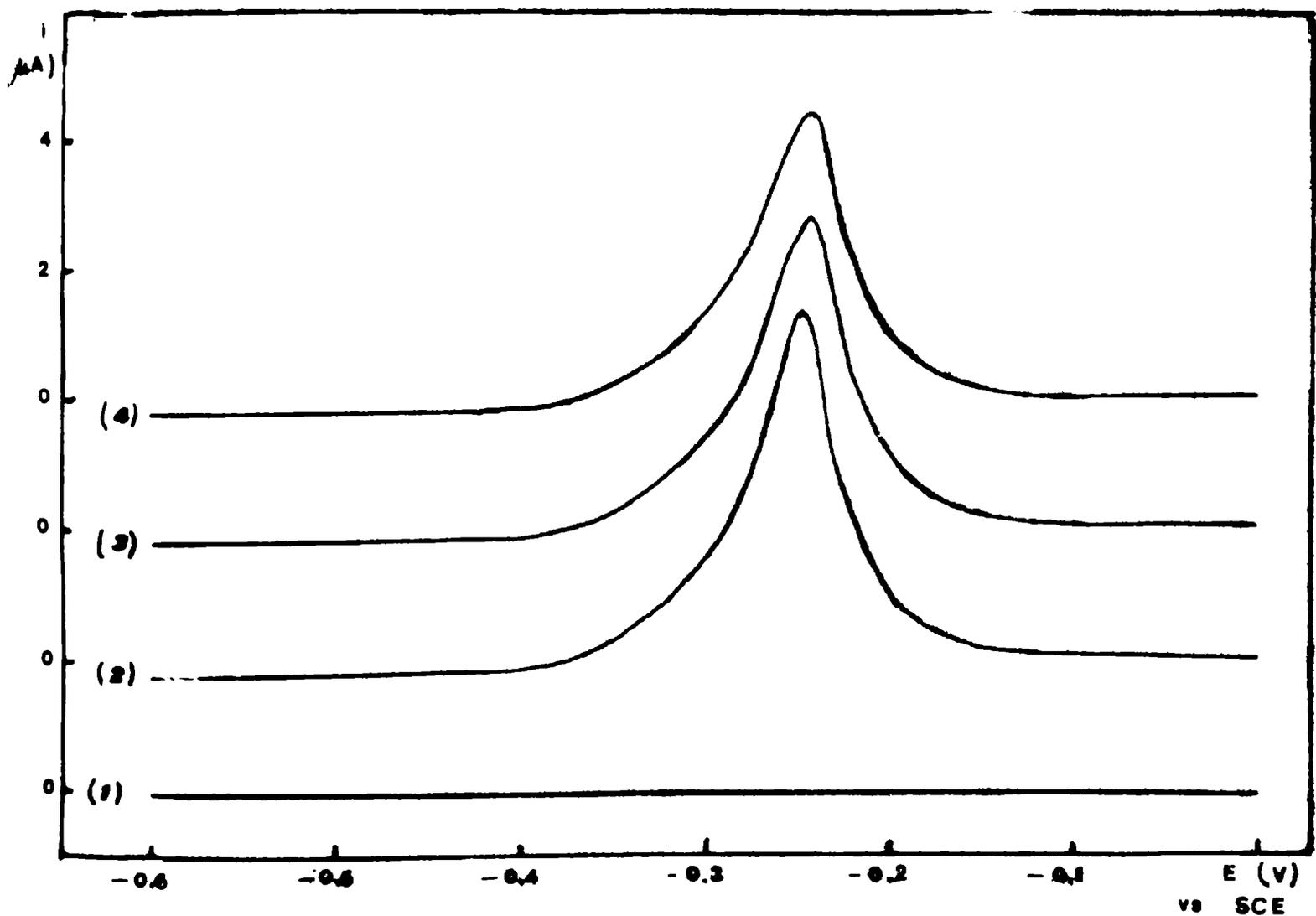
III.3.- Comportamiento del micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio en soluciones de Pb(II)

III.3.1.- Disolución anódica voltamétrica con acumulación previa

Esta técnica se practicó con soluciones de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb } 10^{-5}\text{M}$  en  $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1\text{M}$ . Consiste en realizar una pre-electrólisis a potencial controlado ( $-0,6\text{ V}$ ) durante un tiempo definido (60 segundos) y luego disolver el plomo amalgamado por un barrido anódico de potenciales a  $50\text{ mV/seg}$ .

En la Figura 34 se representa una serie de voltagramas sucesivos de disolución para la solución citada y en las condiciones especificadas. La curva (1) corresponde al ensayo en blanco realizado sobre la solución de  $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1\text{ M}$ .

Figura 34



Se puede observar que los máximos de corriente anódica disminuyen en cada repetición. En la Tabla 19 se dan los valores que corresponden a la cantidad de electricidad producida durante la disolución anódica para cada curva representada, el porcentaje

de recuperación y la relación coulombimétrica catódica/anódica ( $Q_k/Q_a$ ). En la pre-electrólisis, la corriente límite que opera al potencial aplicado es de  $0,2 \mu A$ . La cantidad de electricidad de la pre-electrólisis es por lo tanto  $12 \mu C$  para el tiempo en que se aplicó ese potencial. Además se debe considerar la parte catódica del voltograma que son  $0,8 \mu C$ . En total se tienen  $12,8 \mu C$  de plomo acumulado al momento de iniciarse la disolución.

Tabla 19

Curva	$Q_a (\mu C)$	recuperación %	$Q_k/Q_a$
2	7,65	60	1,67
3	7,15	56	1,79
4	6,38	50	2

Los datos consignados corresponden a un electrodo con un espesor de mercurio libre de  $3,2 \mu$ .

Se observó que las recuperaciones obtenidas variaban con cada electrodo preparado, y que en general, para electrodos con un espesor mayor de mercurio libre (calculado en base a la curva de disolución del electrodo) las recuperaciones eran menores y que las disminuciones progresivas en la recuperación eran mayores.

Cuanto mayor es el espesor de la capa de mercurio libre, mayor es la base del triángulo de la disolución anódica en el voltograma.

Los voltogramas de disolución anódica se diferencian con cada electrodo preparado, variando la forma del triángulo de disolución anódica y su posición en la escala de potenciales.

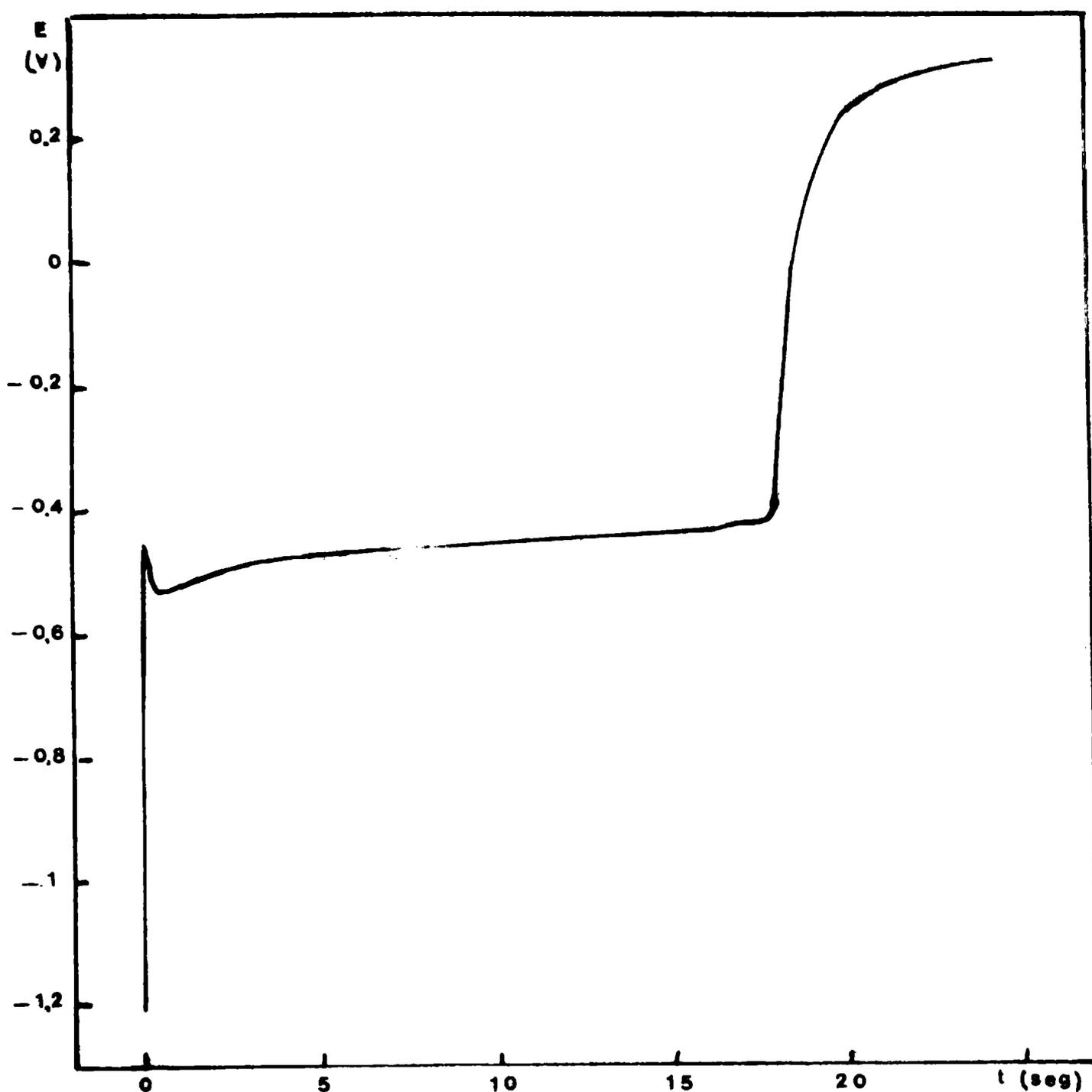
### III.3.2.- Disolución anódica galvanostática con acumulación previa

Se trabajó con la solución de  $(ClO_4)_2Pb \cdot 10^{-5}M - ClO_4Na \cdot 0,1 M$ , efectuando una pre-electrólisis a corriente constante e inmediata disolución a la misma corriente aplicada.

En la Figura 35 se muestra la curva de disolución obtenida para la solución citada luego de aplicar una corriente catódica de  $1 \mu A$  durante 2 minutos. La corriente anódica de disolución es también  $1 \mu A$ . Se trabajó con un electrodo que tenía un espesor de mercurio libre de  $1,5 \mu$ .

El tiempo que permanece el potencial en la zona de  $-0,46 V$  es el tiempo que necesita la disolución del plomo.

Figura 35



Se puede calcular en base a estos datos la cantidad de electricidad de la disolución anódica. Por otra parte, en base a la corriente límite de la solución de plomo, se puede calcular la cantidad de electricidad correspondiente a la acumulación previa. Para la curva representada se tienen los datos dados en la Tabla 20

Tabla 20

pre-electrólisis			disolución			
$i_{lim} (\mu A)$	$t_{apl} (seg)$	$Q_k (\mu C)$	$i_{apl} (\mu A)$	$t_{dis} (seg)$	$Q_a (\mu C)$	$Q_k/Q_a$
0,3	120	36	1	18	18	2

De los ensayos realizados se puede apreciar que el rendimiento aparente aumenta a medida que aumenta el tiempo de pre-electrólisis y que también aumenta a medida que disminuye el espesor de la película de mercurio libre sobre el electrodo utilizado. En la Tabla 21 se dan algunos de los valores obtenidos en la práctica. Los porcentajes del rendimiento corresponden a valores promedio.

Tabla 21

t <sub>p.e.</sub> (seg)	espesor ( $\mu$ )	rendimiento %
30	3,2	15
60	3,2	35
120	3,2	40
60	1,5	55
120	1,5	60

Con un mismo electrodo, el rendimiento disminuye en las repeticiones sucesivas. En la Tabla 22 se dan los datos obtenidos en los ensayos realizados, corresponden a un electrodo con un espesor de mercurio libre de  $1,5\mu$  con una pre-electrólisis de 2 min. siendo la corriente límite para el plomo  $0,3\mu A$ .

Tabla 22

ensayo	$Q_a$ ( $\mu C$ )	recuperación %
1	17,5	48,5
4	15	41,5
8	13,5	37,5

#### III.4.- Comportamiento del micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio en soluciones de Pb(II) + Hg(II)

En los ensayos anteriores de acumulación del plomo sobre el electrodo y la disolución posterior voltamétrica o galvanostática, se observaron incoherencias en la reproductibilidad de los resultados de experiencias realizadas, aparentemente, en iguales condiciones.

Con el objeto de obtener más elementos de juicio sobre el comportamiento de este electrodo, se idearon ensayos para apreciar la acción de la posible presencia de  $Hg^{++}$  en la solución y su efecto sobre el plomo de la amalgama del electrodo.

### III.4.1.- Disolución química del plomo amalgamado en acumulación previa

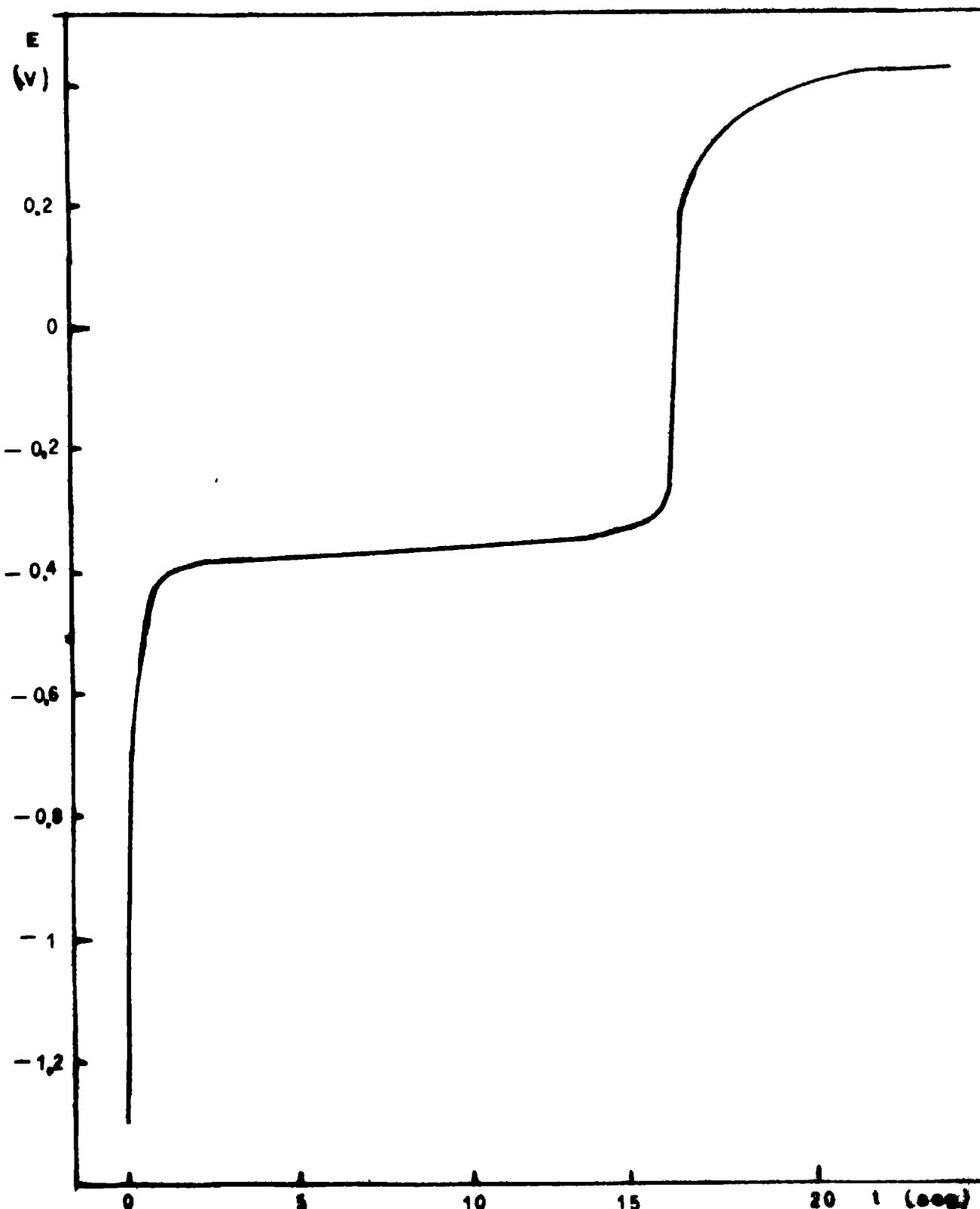
Este ensayo fue realizado sobre una solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$   $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ -  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$   $10^{-4}\text{M}$ -  $\text{ClO}_4\text{Na}$   $0,1\text{M}$ .

La acumulación previa fue llevada a cabo por electrólisis a corriente constante ( $5\ \mu\text{A}$ ) durante tiempos definidos que se iban variando en los sucesivos ensayos (30, 60 y 90 seg). Al término de la pre-electrólisis, se corta la corriente y se observa por potenciometría el proceso de la disolución del plomo amalgamado por la reacción con el  $\text{Hg}^{++}$  de la solución:



En la Figura 36 se puede observar las características de un cronopotenciograma de este proceso. Corresponde a una pre-electrólisis de 30 segundos.

Figura 36



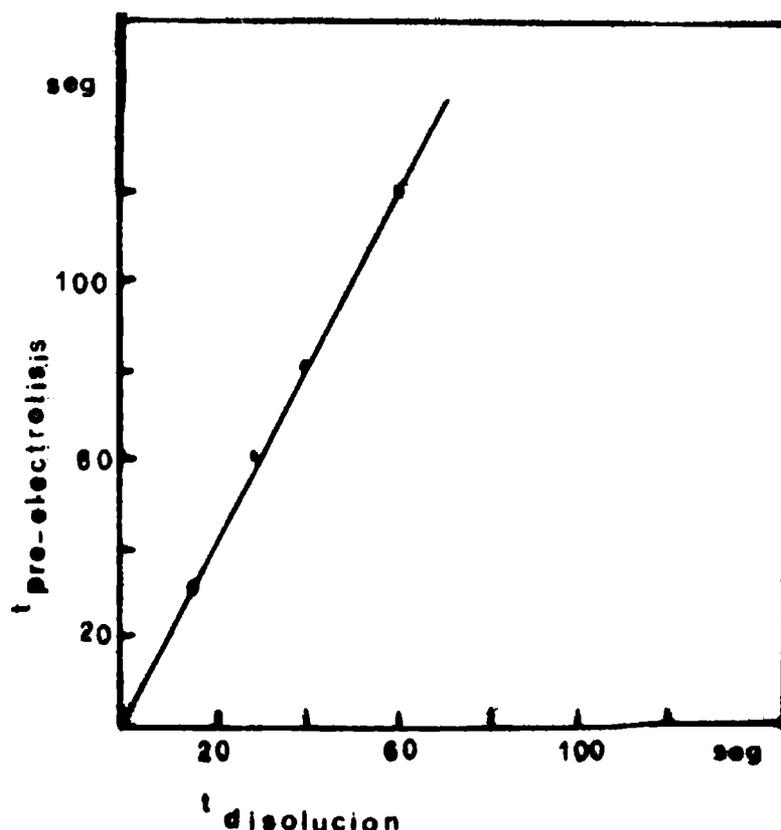
Durante el proceso de depositación a  $5\mu\text{A}$ , el potencial del electrodo se ubica aproximadamente a  $-1,3\text{ V}$  y se producen simultáneamente la depositación de plomo, de mercurio y la reducción de hidrógeno.

Cuando se corta la electrólisis se inicia la disolución del plomo y el potencial se corre rápidamente hasta  $-0,4\text{ V}$  y se mantiene a este nivel por un tiempo, hasta que se corre nuevamente hasta  $+0,44\text{ V}$ . El tiempo transcurrido entre esos dos cambios de potencial, es el tiempo de la oxidación del plomo de la amalgama a  $\text{Pb}^{++}$ . El potencial cambia aproximadamente  $100\text{ mV}$  en el intervalo de la disolución.

Se estima que a la relación de concentración de plomo-mercurio en la solución ( $3 \cdot 10^{-5}\text{ M} - 10^{-4}\text{ M}$  respectivamente), la conversión del plomo depositado en un minuto de pre-electrólisis a  $5\text{ A}$  ocurre aproximadamente en 30 segundos en las condiciones experimentales en que fueron hechas las medidas.

En la Figura 37 se representó tiempo de pre-electrólisis en función del tiempo de disolución. Los datos que se utilizaron para la construcción de este gráfico corresponden a experiencias realizadas sobre un electrodo "curado", es decir que ya había trabajado en otra serie de ensayos similares.

Figura 37



Sobre la base de estas experiencias se ideó un sistema de "titulación" por sobreagregados sucesivos se solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$   $10^{-4}\text{ M}$  a una solución base de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$   $10^{-4}\text{ M} - \text{ClO}_4\text{Na}$   $0,1\text{ M}$ .

Después de cada incremento en la concentración de plomo, se realiza la pre-electrólisis a corriente constante (5  $\mu$ A durante 60 segundos), y una vez terminada la pre-electrólisis, se corta la corriente y se observa por el cambio de potencial que toma el electrodo, el progreso de la reacción de ataque del plomo amalgamado por el mercurio de la solución.

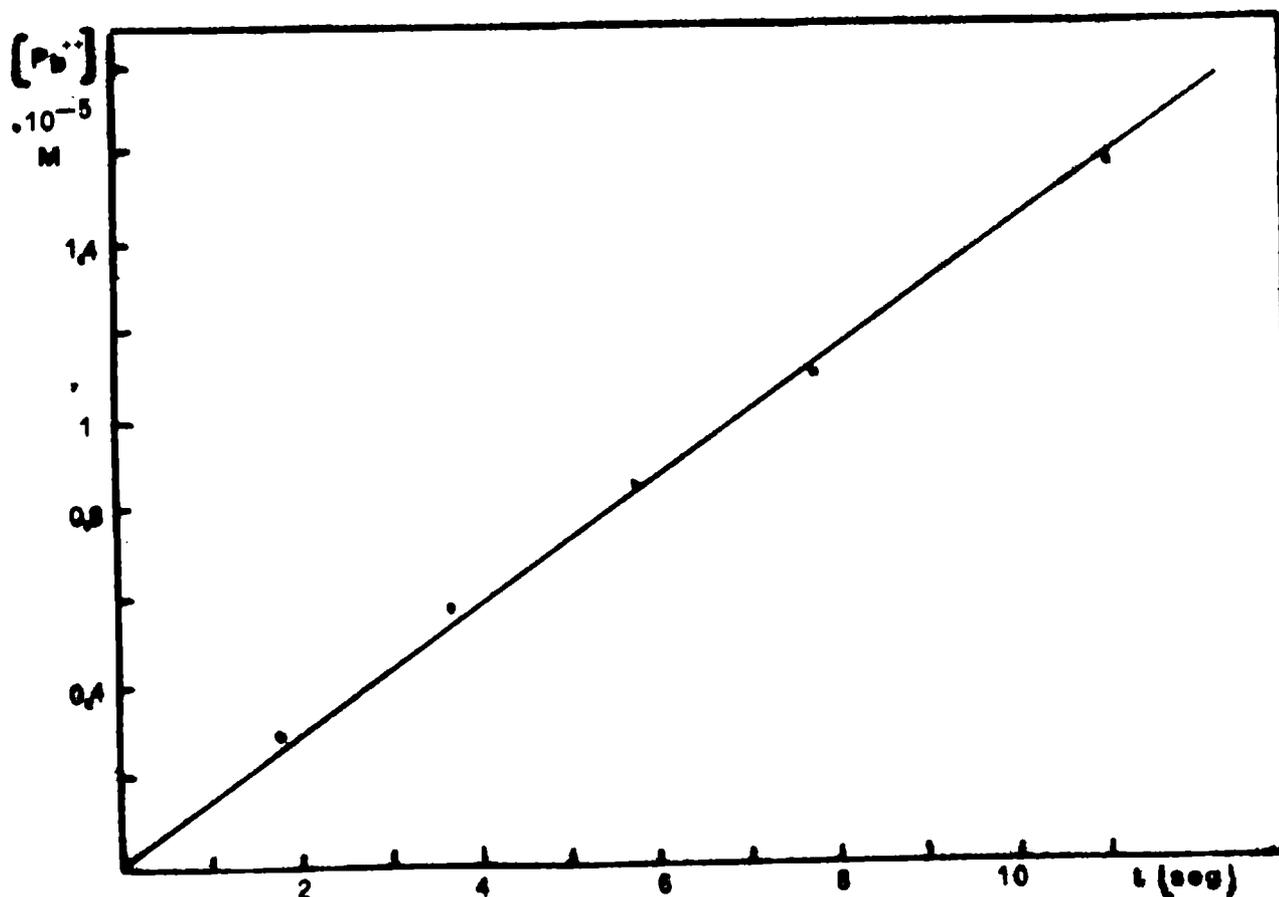
En la Tabla 23 se encuentran los valores experimentales obtenidos en un ensayo típico. El volumen inicial de la solución base de mercurio es 16 ml, y los sobre-agregados se llevaron a cabo en etapas de 0,5 ml.

Tabla 23

Vol (Pb <sup>++</sup> ) agreg. (ml)	(Pb <sup>++</sup> ) .10 <sup>-5</sup> M	(Hg <sup>++</sup> ) .10 <sup>-4</sup> M	tiempo reacción (seg)
0,5	0,30	0,97	1,75
1,0	0,58	0,94	3,65
1,5	0,85	0,91	5,75
2,0	1,10	0,89	7,75
3,0	1,57	0,84	11,0

Con los datos de esta tabla se construyó el gráfico de concentración de plomo en la solución en función del tiempo de reacción, que se representó en la Figura 38.

Figura 38



### III.4.2.- Disolución anódica voltamétrica con acumulación previa

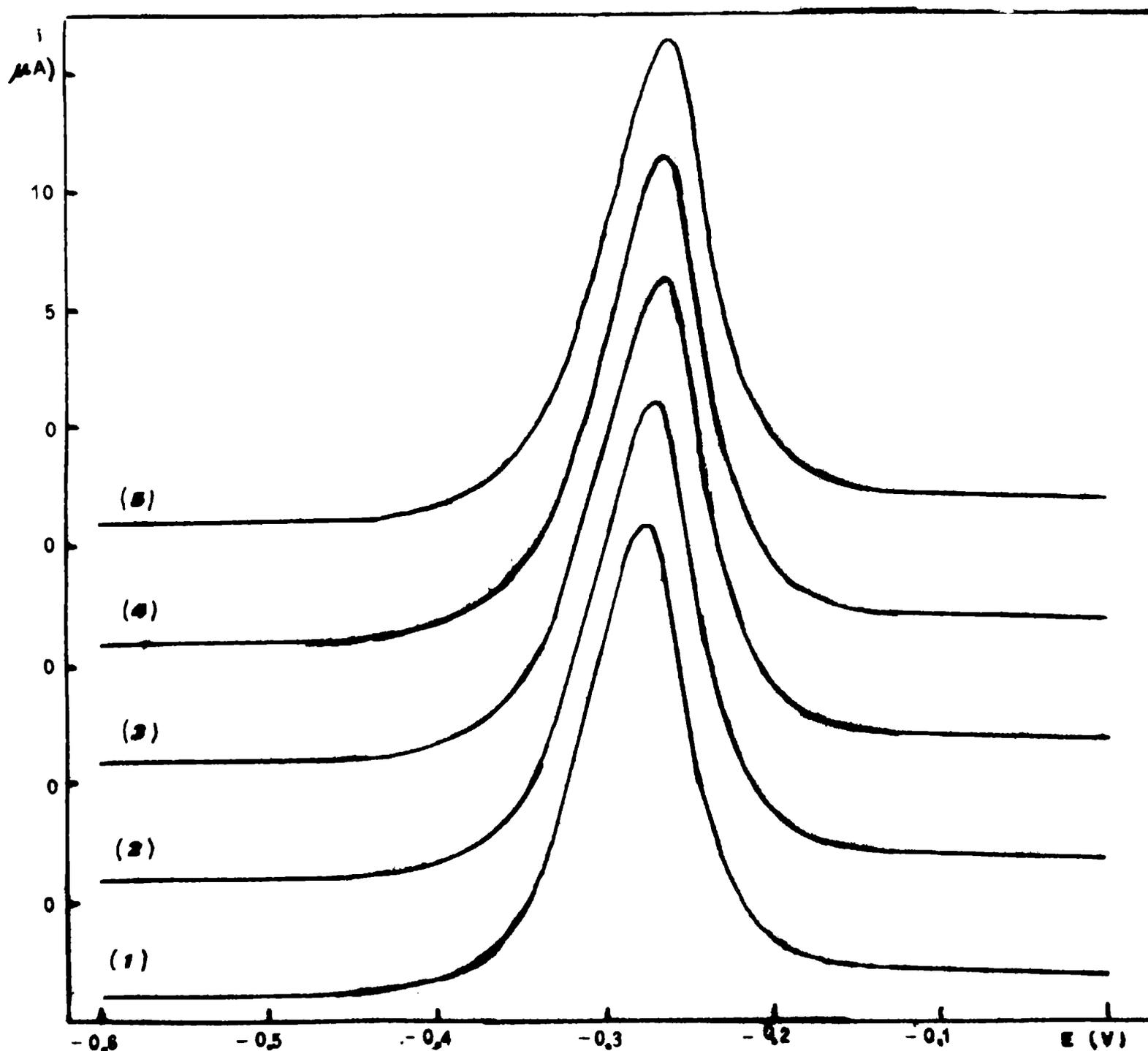
Estos ensayos fueron llevados a cabo sobre una solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb } 10^{-5}\text{M}$ -  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg } 10^{-4}\text{M}$ -  $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1 \text{ M}$ .

La acumulación previa fue realizada por una pre-electrólisis a potencial controlado (-0,6 V) durante 1 minuto.

A la corriente límite del plomo se le suma la del mercurio en estos ensayos, y la disolución anódica del plomo ocurre superpuesta a la disolución química sufrida por el plomo amalgamado. Después de la disolución del plomo, la corriente de la voltametría es la corriente límite correspondiente al mercurio (II).

En la Figura 39 se muestran cinco voltagramas sucesivos que se obtuvieron con la solución citada y en las condiciones de trabajo especificadas. La velocidad de barrido de los potenciales es de 50 mV/seg.

Figura 39



Los voltagramas de disolución anódica presentan un máximo de corriente anódica durante la disolución del plomo, que tiene forma triangular. Estos voltagramas reproducen satisfactoriamente en repeticiones sucesivas, las cantidades de electricidad ( $Q_a = \text{área}$ ); las corrientes ( $h = I_{\text{máx}}$ ) y los potenciales que los caracterizan. Como se trata de áreas triangulares apreciaremos la reproducción del ensayo por las alturas de dichos triángulos ( $h = I_{\text{máx}}$ ). En la Tabla 24 se dan los datos correspondientes a las curvas representadas.

Tabla 24

Curva	h(cm)	$I_a$ ( $\mu\text{A}$ )
1	7,1	19,5
2	7,2	19,75
3	7,3	20,9
4	7,3	20,0
5	7,3	20,0

Otra de las características a señalar es la del incremento del rendimiento aparente en relación con los voltagramas realizados con solución de plomo de la misma concentración, pero sin la base de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg } 10^{-4}\text{M}$ . Por ejemplo, la recuperación anódica ( $Q_a$ ) para las curvas representadas en la Figura 39 es de  $31 \mu\text{C}$ , mientras que la cantidad de electricidad medida para la disolución anódica para una solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb } 10^{-5}\text{M}$  (Figura 34) es  $Q_a = 7,6 \mu\text{C}$ .

También sobre este sistema de trabajo se aplicó una "titulación por sobreagregados sucesivos de solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb } 10^{-4}\text{M}$  a una solución base de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg } 10^{-4}\text{M} - \text{ClO}_4\text{Na } 0,1 \text{ M}$ .

Después de cada sobre-agregado se practicó una pre-electrólisis en las mismas condiciones anteriores ( $-0,60 \text{ V}$  durante 60 segundos). Una vez realizada la acumulación se realiza la disolución anódica voltamétrica.

Es de hacer notar que en los voltagramas obtenidos (semejantes a los de la Figura 39) las corrientes observadas no presentan manifestaciones por efectos de capacidad. La corriente límite es de  $3,7 \mu\text{A}$  y corresponde a la difusión del mercurio (II). En el rango de potenciales entre  $-0,6$  y  $+0,3 \text{ V}$  del recorrido voltamétrico, esta corriente se reduce en  $0,1 \mu\text{A}$ .

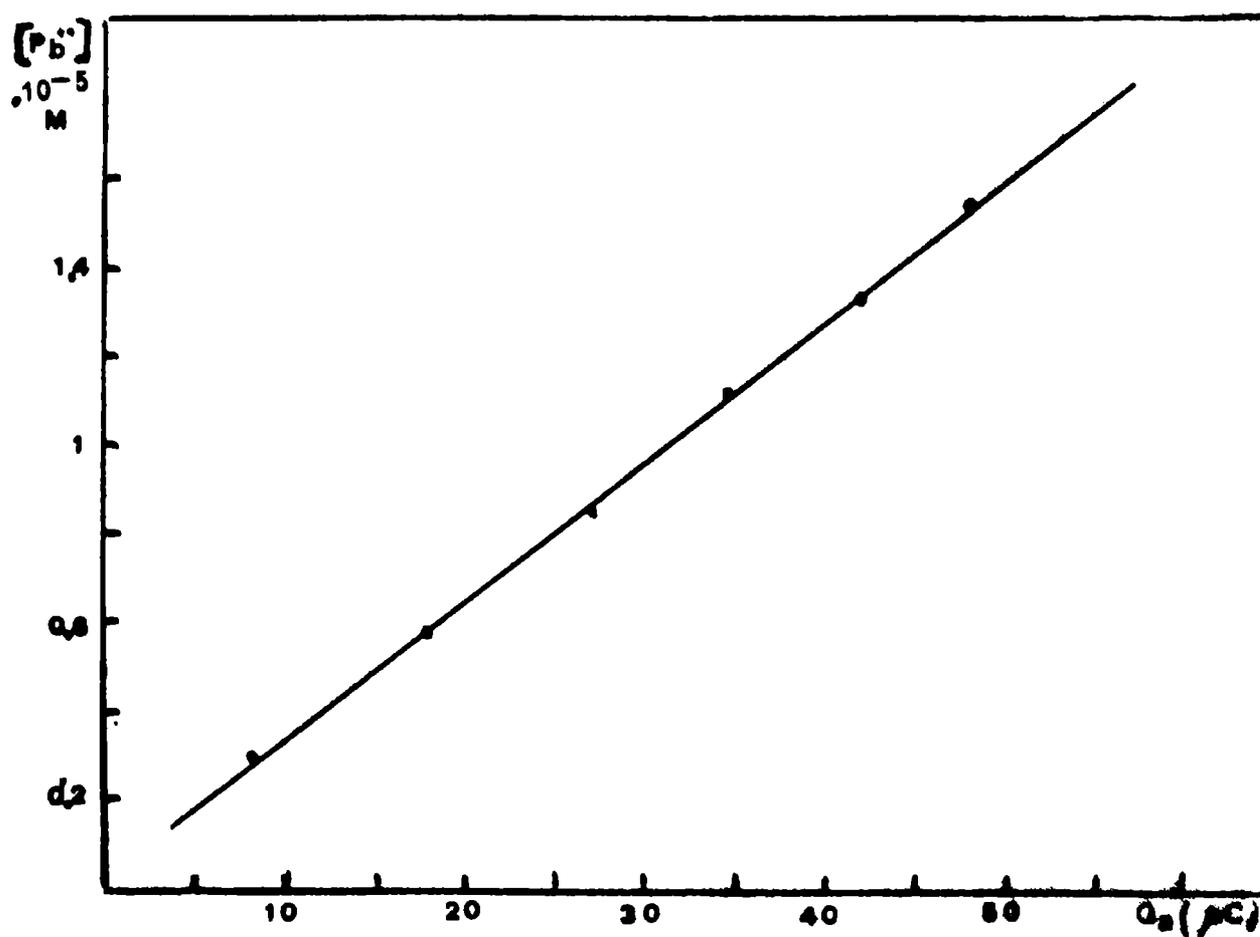
El programa de ensayos y los resultados obtenidos se describen en la Tabla 25. Se parte de 16 ml de la solución base:  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg } 10^{-4}\text{M} - \text{ClO}_4\text{Na } 0,1 \text{ M}$ , procediendo por sobre-agregados de 0,5 ml de solución de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb } 10^{-4}\text{M}$ .

Tabla 25

Vol (Pb <sup>++</sup> ) agreg. (ml)	(Pb <sup>++</sup> ) · 10 <sup>-5</sup> M	Q <sub>a</sub> (μC)	i <sub>a</sub> máx. (μA)
0,5	0,30	8,00	8,50
1,0	0,58	17,96	15,25
1,5	0,85	26,80	22,00
2,0	1,10	34,40	26,50
2,5	1,35	42,26	29,50
3,0	1,57	52,60	32,00

Con los datos de esta tabla se construyó el gráfico de concentración de plomo en la solución en función de la cantidad de electricidad anódica (Q<sub>a</sub>) correspondiente a la disolución del plomo de la amalgama, que se representa en la Figura 40.

Figura 40



De esta manera se demuestra que la relación entre el plomo que se amalgama durante la pre-electrólisis y el plomo que se recupera durante la disolución anódica, guardan una relación constante.

Este procedimiento representa una técnica de titulación coulombimétrica por acumulación previa.

### III.5.- Interpretación

El electrodo de mercurio plano, fijo, de capa fina, que hemos utilizado en nuestras experiencias, se modifica pasando a la categoría de amalgama, ya que por estar adherido a una superficie de oro, se formará con el tiempo, la correspondiente amalgama. El análisis por disolución anódica demuestra que el mercurio libre que forma al electrodo, se va combinando paulatinamente. A las 24 horas de preparado el electrodo, el mercurio está totalmente amalgamado con el oro. Durante nuestras experiencias, que no tomaban más de cuatro horas después de preparado el electrodo, parte del mercurio del electrodo tiene condición de mercurio libre. Un análisis del electrodo apenas preparado, presenta la misma proporción de mercurio libre. La porción de los cronopotenciogramas de disolución que transcurre a + 0,74 V define la cantidad de mercurio libre del electrodo.

Antes de utilizar la base de oro para el mercurio, se ensayó el plaqueado del mercurio directamente sobre el platino. Gardiner y Rogers (68) plaquearon platino con mercurio en experiencias con electrodos estacionarios y rotatorios. Cooke y Perley (69) han indicado a la plata como el mejor metal para electrodos de amalgama fijos o rotatorios.

Con el electrodo de platino-mercurio se producen pérdidas por agitación, y si hay cavitación, se deteriora el relieve de su superficie produciéndose acumulaciones lenticulares. Por estas razones y los fracasos al tratar de obtener reproducción en los datos experimentales, se abandonó su uso.

El electrodo de plata-mercurio sostiene firme la película de mercurio y no ofrece las dificultades señaladas para el caso del electrodo platino-mercurio. Pero el envejecimiento que sufre el electrodo de plata amalgamada se manifiesta por cambios del comportamiento en el tiempo, tanto para prácticas voltamétricas como de "stripping".

El platino también forma amalgamas con el mercurio. A 20°C la solubilidad del platino en mercurio es de 0,0032 átomo %. En los electrodos de mercurio plano, de capa fina, sobre platino se formará esa solución (70).

En el electrodo de oro-mercurio, como el que se utiliza en nuestras experiencias, es indudable que el oro se dispersa en el mercurio y forma compuestos parcialmente o totalmente disociados, según las concentraciones (71) (72).

Los electrodos de mercurio sobre oro o platino, son por lo expresado electrodos de amalgamas. Esta circunstancia modifica en cierta medida las características del mercurio y en especial la sobretensión para la reducción del ión hidrógeno.

En las prácticas de titulaciones amperométricas este hecho no es muy significativo. En las de voltametría cíclica y en las disoluciones anódicas previa acumulación, el cambio del electrodo de mercurio por uno de amalgama, es de mucha significación.

Para ensayar este electrodo se ha elegido al ión plomo por considerarlo exento de las interferencias por combinación con el oro (71)(73) y el mercurio. Sin embargo, por los hechos observados en nuestros ensayos, se han reconocido efectos que interpretamos como debidos a combinaciones oro-plomo.

Las técnicas de las operaciones electroquímicas utilizadas son las de disolución anódica voltamétrica o galvanostática, previa acumulación catódica del ión plomo por electrólisis (a potencial controlado o a corriente constante).

La concentración de las soluciones de plomo ensayadas es del orden de  $10^{-6}$  M a  $10^{-5}$  M. Estas concentraciones están por debajo de la concentración límite inferior en las prácticas polarográficas convencionales.

Los ensayos realizados con soluciones de Pb(II), se manifestaron incoherentes en su reproducción de resultados para experiencias en condiciones aparentemente iguales. Un hecho que se observa sistemáticamente es la disminución progresiva de la cantidad de plomo que se recupera en sucesivas operaciones de disolución, luego de la acumulación del plomo. Esta reducción paulatina que experimenta la recuperación del plomo se interpreta como testimonio de la combinación del plomo con el oro.

Este inconveniente desapareció completamente realizando la operación con soluciones de Pb(II)-Hg(II). Bruckenstein (74) trabajó con sistemas similares para depositar amalgamas de plomo y talio sobre platino.

Las experiencias del comportamiento del electrodo cuando se opera con soluciones de Pb(II)-Hg(II) solamente indicarían que la formación del compuesto plomo-oro sólo se alcanza a concentraciones de plomo por encima de un cierto umbral. La depositación del plomo como amalgama es una manera de impedir que se alcance ese umbral de concentración. Es razonable suponer que la concentración de oro en la amalgama del electrodo influya en el valor de la concentración de plomo que define ese umbral. Esto se confirma al comprobar que con el envejecimiento de los electrodos, la reducción del rendimiento señalado anteriormente aumenta.

La depositación de plomo-mercurio simultáneamente, limita la concentración de la amalgama de mercurio que se forma. A las concentraciones de mercurio de  $10^{-4}$  M y de plomo de  $10^{-5}$  M, las corrientes límites en la etapa acumulativa es de aproximadamente  $3,6 \mu\text{A}$  a  $0,3 \mu\text{A}$  respectivamente. Por lo tanto la concentración de la amalga-

ma del electrodo no puede ser nunca mayor al 10% de átomos de plomo. Luego de la depositación ocurre el fenómeno de dilución de la amalgama.

El espesor aparente de la película de mercurio libre sobre el electrodo, está comprendido entre  $1\mu$  y  $3\mu$ . Los tiempos de pre-electrólisis acumulativa para la amalgama de plomo, fueron del orden de 1 a 2 minutos. En ese tiempo, el plomo de la amalgama depositada no alcanza a difundir mucho hacia el interior del mercurio. El metal es así depositado en una capa muy concentrada. Los voltagramas de disolución anódica confirman la afirmación anterior.

Para todos los ensayos realizados con el sistema Pb(II)-Hg(II), la solución base para el plomo es la de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg } 10^{-4}\text{M}$ - $\text{ClO}_4\text{Na } 0,1\text{ M}$ . La elección de la concentración de la solución de perclorato de mercurio fue hecha en base a ensayos practicados con soluciones de otra concentración. A concentraciones superiores ( $10^{-3}\text{M}$ ) se acelera demasiado el proceso de disolución química del plomo amalgamado. A concentraciones inferiores ( $10^{-5}$ ) la amalgama de plomo depositada es demasiado concentrada.

Las referencias sobre los compuestos de plomo-oro, que según Vasilyeva y Iobst (73) no se forman, fueron deducidas a partir de experiencias con electrodo de gota de mercurio suspendida de un electrodo de oro y no son contradictorias con nuestros resultados e interpretación, ya que sistema y forma de trabajo son completamente diferentes. Kemula (70) encontró comportamiento diferente entre un electrodo de platino plaqueado con una capa fina de mercurio y otro de gota suspendida de un electrodo de platino. El electrodo de capa fina actúa como electrodo de amalgama, mientras que el de gota suspendida actúa como un electrodo de mercurio. Esta misma consideración se puede hacer para el caso en que el soporte del mercurio sea oro, como en nuestro electrodo.

Las experiencias con soluciones de mercurio (II) a las que se agrega solución de plomo (II) en etapas sucesivas, y las determinaciones voltamétricas del plomo acumulado, para concentraciones de plomo del orden de  $10^{-6}\text{M}$  a  $10^{-5}\text{M}$  demuestran ser útiles para titular soluciones de plomo. El carácter del ensayo electroquímico que utiliza esta técnica, que mide la cantidad de electricidad asociada a la disolución voltamétrica del plomo depositado por electrólisis a potencial constante, se puede denominar: titulación coulombimétrica por acumulación previa.

En el caso de las disoluciones químicas del plomo acumulado por pre-electrólisis, los tiempos de disolución se relacionan linealmente con las concentraciones de plomo(II). Las titulaciones realizadas en condiciones similares a las anteriores, pero en las que se mide el tiempo de disolución, se podrían denominar: titulaciones cronovoltamétricas por acumulación previa.

#### IV.- Conclusiones

El trabajo realizado con el micro-electrodo de plata y el micro-electrodo de mercurio plano y de capa fina, en ensayos experimentales no convencionales, nos permite extraer las siguientes conclusiones:

##### Respecto al micro-electrodo de plata:

- El sistema celda-electrodo utilizado en nuestras experiencias demuestra que es adecuado para las prácticas del análisis por técnicas de voltametría cíclica o por disolución de los halogenuros de plata acumulados por electrólisis previa en condiciones controladas.
- La práctica de voltametría cíclica para halogenuros es sensible en diferente grado según el halogenuro ensayado.
- Los ensayos de voltametría de disolución con acumulación previa son tan sensibles como las otras técnicas voltamétricas.
- El alcance de mayor sensibilidad se obtiene para las soluciones de yoduro.
- Las diferencias de sensibilidad entre las técnicas voltamétricas (anódica, cíclica y con acumulación previa) no demuestran ventajas relativas significativas desde el punto de vista analítico.
- El límite de concentración de operación analítico es de  $5 \cdot 10^{-7} M$  para el yoduro;  $10^{-5} M$  para el bromuro y  $10^{-4} M$  para el cloruro, por voltametría anódica.
- El mismo sistema celda-electrodo es apto para apreciar la velocidad de conversión de la reacción  $BrAg + I^{-} \longrightarrow IAg + Br^{-}$
- Se verificó que la velocidad de metátesis es proporcional a la concentración de yoduro en la solución e independiente del espesor de la película de BrAg sobre el electrodo (para espesores menores a  $2 \mu$ ).
- Los cronovoltogramas de la conversión del BrAg en IAg manifiestan una inflexión que se interpreta como la caracterización de la composición de "cristales mixtos".
- No todos los cronovoltogramas presentan esa inflexión, no obstante operar en condiciones aparentemente idénticas.
- La composición de los "cristales mixtos" definidos por la inflexión en el cronovoltograma no es constante.

Respecto al micro-electrodo plano, de capa fina de mercurio:

- Se da un método de preparación de un electrodo de platino, recubierto electrolíticamente por una capa de oro y finalmente plaqueado con mercurio.
- Se demuestra que el sistema celda-electrodo utilizado en nuestras experiencias reúne condiciones hidrodinámicas satisfactorias para las prácticas electroquímicas analíticas empleadas.
- Se ensayaron técnicas de disolución voltamétrica o galvanostática con acumulación previa (a potencial controlado o a corriente constante) con soluciones de plomo(II).
- Estos ensayos demostraron no ser satisfactorios.
- La adición de mercurio(II) a las soluciones de plomo(II), corrige satisfactoriamente los defectos observados con las soluciones de plomo (II) solo.
- Se demostró que la velocidad de oxidación del plomo amalgamado por el mercurio (II) de la solución es proporcional a la concentración de plomo (II).
- Se demostró que la cantidad de plomo recuperado en la disolución voltamétrica, luego de una pre-electrólisis, es proporcional a la concentración de plomo(II).
- Se dan las bases experimentales para la práctica de titulación de plomo por medio de sobreagregados sucesivos de solución de plomo(II) a solución de mercurio (II).
- Estas titulaciones las denominamos: titulación cronovoltamétrica por acumulación previa y titulación coulombimétrica por acumulación previa.

Al  
L

Bibliografía.

- (1) Cruikshank, W.- Ann.Physik, 7 105 (1801)
- (2) Faraday, M.- Researches 1, Series III #8 p.102 y Series VII #11 p. 145.
- (3) Kohlrausch, F.- Ann.Physik, 6 1 (1879) y 26 161 (1885)
- (4) Arrhenius, S.- Z. physik.Chem., 1 631 (1887)
- (5) Arrhenius, S.- Ann.Physik, 30 51 (1887)
- (6) Ostwald, W.- Z.physik.Chem., 3 170, 241, 369 (1889)
- (7) Nernst, W.- Z.physik.Chem., 4 129 (1889)
- (8) Haber, F.- Z. Elektrochem. 4 506 (1898)
- (9) Behrend, R.- Z.physik.Chem. 11 466 (1898)
- (10) Sand, H.J.S.- Phil. Mag. 1 45 (1901)
- (11) Sand, H.J.S.- J.Chem.Soc. 91 373 (1907)
- (12) Fischer, A.- Z.angew. Chem. 20 134 (1907)
- (13) Grower, G.G.- Proc.Am.Soc.Testing Materials 17 129 (1917)
- (14) Cremer, M.- Z. Biol. 47 562 (1906) visto en (35)
- (15) Haber, F.-Klemenciewicz, Z.- Z.physik.Chem. 67 385 (1919)
- (16) Heyrovsky, J.- Chem. Listy 16 256 (1922)
- (17) Foulk, C.W.- Bawden, A.I.- J.Am.Chem.Soc. 48 2045 (1926)
- (18) Van Name, R.G.- Fenwick, F.- J.Am.Chem.Soc. 47 19 (1925)
- (19) Reilley, C.N.- Cooke, W.D.- Furman, N.H.- Anal.Chem. 23  
1223, 1226 (1951)
- (20) Zbinden, C.- Bull.Soc.Chim.Biol. 13 35 (1931)
- (21) Campbell, W.E.- Thomas, U.B.- Trnas.Electrochem.Soc. 76 303 (1939)
- (22) Szabelledy, L.- Somogyi, Z.- Z.Anal.Chem. 112 313, 323 (1938)
- (23) Ilkovic, D.- Collection Czechoslov.Chem.Communs. 6 448 (1934)
- (24) Matheson, L.A.- Nichols, N.- Trnas.Electrochem.Soc. 73 193 (1938)
- (25) Laitinen, H.A.- Kolthoff, I.M.- J.Phys.Chem. 95 1079 (1941)
- (26) Hickling, A.- Trans.Faraday Soc. 38 27 (1942)
- (27) Randles, J.E.B.- Analyst 72 301 (1947)
- (28) Airey, L.- Analyst 72 304 (1947)
- (29) Randles, J.E.B.- Trans.Faraday Soc. 44 322 (1948)
- (30) Sevick, A.- Collection Czechoslov.Chem.Communs. 13 349 (1948)

- (31) Barker, G.C.-Jenkins, I.L.- Analyst 77 685 (1952)
- (32) Marshall, C.E.- J.Phys.Chem. 43 1155 (1939) y 48 67 (1949)
- (33) Thomson, M.- Theoretical and applied electrochemistry.-  
McMillan, N.Y. 1939.
- (34) Delahay, P.- New Instrumental Methods in Electrochemistry.-  
Interscience, N.Y. 1954
- (35) Lingane, J.J.- Electroanalytical Chemistry.- Interscience, N.Y. 1966
- (36) Jaenicke, W.-Tischer R.P.-Gerischer, H.- Z.Elektrochem. 59 448(1955)
- (37) Badoz-Lambling, J.- Bull.Soc.Chim.de France 370 (1954)
- (38) Lal, H.- Thirsk, H.R.- Wynne-Jones, W.- Trans.Faraday Soc.  
47 70 (1951)
- (39) Meyer, R.- Posey, E.- Lante, P.- J. Electroanal. Chem. 19 99 (1968)
- (40) Manuele, R.J.- Clinkspoor, G.- Comunicación a la XII Sesiones  
Químicas Argentinas, Córdoba 1967
- (41) Manuele, R.J.- Industria y Química Vol.24 No 2 (1965)
- (42) Lupano, E.M.- Manuele, R.J.- Comunicación a la XII Sesiones  
Químicas Argentinas, Córdoba 1967
- (43) Küster, F.W.- Z.anorg.allgem.Chem. 19 81 (1899)
- (44) Thiel, A.- Z.Anorg.allgem.Chem. 24 1 (1901)
- (45) Yutzy, H.C.- Kolthoff, I.M.- J.Amer.Chem.Soc. 59 916 (1937)
- (46) Schwab, G.M.- Kolloid Z.- 101 204 (1942)
- (47) Flood, H.- Z.anorg.allgem.Chem. 229 76 (1936)
- (48) Flood, H.- Bruun, B.- Z.anorg.allgem.Chem. 229 85 (1936)
- (49) Vaslow, F.- Boyd, G.E.- J.Amer.Chem.Soc. 74 4697 (1952)
- (50) Laitinen, H.- "Chemical Analysis", McGraw Hill, N.Y. 1960
- (51) Kolthoff-Elving.- "Treatise on Analytical Chemistry" Part I  
Vol 3 pág. 1379.-Interscience, N.Y. 1961
- (52) Ibid. pág 749
- (53) Handbook of Chemistry & Physics.- 44th Ed.-The Chem.Rubber Co.
- (54) Kubli, H.-Hepenstrick, H.-Treadwell, W.D.- Helv.Chim.Acta  
32 723 (1949)
- (55) Kolthoff, I.M.- Eggertsen, F.T.- J.Amer.Chem.Soc. 61 1036 (1939)
- (56) Kolthoff, I.M.-Yutzy, H.C.- J.Amer.Chem.Soc. 59 1634, 2029 (1937)
- (57) Hoffman, A.- Goldman, J.- Anal. Chem. 45 833 (1973)
- (58) Kolthoff-Elving.- "Treatise on Analytical Chemistry" Part I  
Vol 3 pág. 1370.- Interscience, N.Y. 1961

- (59) Watson, D.E.- Yee, D.M.- *Electrochim. Acta* 14 549 (1969)
- (60) Jaenicke, W.- *Z. Elektrochem.* 57 843 (1953)
- (61) Watson, D.E.- Yee, D.M.- *Electrochim. Acta* 14 1143 (1969)
- (62) Charlot, G.- Badoz-Lambling, J.- Trémillon, B.- "Electrochemical Reactions".- Elsevier.- Amsterdam 1962
- (63) Nikelly, J.G.- Cooke, W.D.- *Anal. Chem.* 29 933 (1957)
- (64) Adams, R.N.- "Electrochemistry at solid electrodes".- Dekker, New York, 1969.
- (65) Kolthoff-Elving.- "Treatise on Analytical Chemistry" Part I Vol 4 pág 2396.- Interscience, N.Y. 1963
- (66) Cortinez, V.A.- Tesis, U.N.C.- San Luis 1969
- (67) Vetere, V.F.- Tesis, U.N. La Plata.- 1970
- (68) Gardiner K.W.- Rogers, L.B.- *Anal. Chem.* 25 1393 (1953)
- (69) Cooke, W.D.- Perley.- Com. Priv. (visto en (68) )
- (70) Kemula, W.- Galus, Z.- Kublik, Z.- *Bull. Acad. Pol. Sci. Serie Sci. Chim. Géol. Géogr.*- VII 10 723 (1959)
- (71) Kemula, W.- Kublik, Z.- Galus, Z.- *Nature* 184 BA 56 (1959)
- (72) Kozlovsky, M.- Zebreva, A.- *Progress. Polar.* 3 158 (1972)
- (73) Ibid.- pág. 189
- (74) Bruckenstein, S.- Nagal, T.- *Anal. Chem.* 33 1201 (1961)

Nota: Las citas (1) a (6) fueron obtenidas del libro de Thomson (33)  
Las citas (7)- (37) del libro de Delahay (34)