

*Universidad Nacional Autónoma de México*  
*Escuela Nacional de Ciencias Químicas*

Investigación de los posibles Métodos Polarográficos  
para la determinación cuantitativa del Molibdeno

*TESIS*  
*que para su examen*  
*profesional de*  
**QUIMICO**  
*presenta*  
**IRMA SCHROEDER**

*México - 1949*

4

6

3



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis padres con gran cariño.*

*A mi querida hermana Esperanza.*

*Al Ing. Químico Carlos B. Beristáin,  
quien dirigió este trabajo.*

*Al Ing. Ricardo Monjes López,  
agradeciendo las facilidades que dió  
para hacer el trabajo práctico de esta  
Tesis en el Instituto de Geología.*

*A mis maestros.*

## SUMARIO:

- I.—Principios generales del análisis polarográfico.
- II.—Deficiencia de los métodos usados hasta hoy para la determinación polarográfica del molibdeno.
- III.—Empleo del ácido perclórico como electrolito soporte en el análisis polarográfico del molibdeno. Técnica recomendada. Empleo de supresores de máximos.
- IV.—Resultados obtenidos en el cuanteo del molibdeno en soluciones puras y en presencia de otros cationes. Comparación con los métodos químicos usuales.
- V.—Marcha adoptada para la determinación del molibdeno en minerales y aleaciones, mediante el nuevo método.

# I

## PRINCIPIOS GENERALES DEL ANALISIS POLAROGRAFICO

El análisis polarográfico fué inventado hace más de veinte años por el profesor Jaroslav Heyrovsky y está basado en la interpretación de curvas de intensidad contra fuerza electromotriz, obtenidas cuando soluciones de substancias que puedan ser reducidas catódicamente u oxidadas anódicamente son electrolyzadas en una celda, en la que un electrodo está constituido por mercurio que cae gota a gota de un tubo de vidrio capilar.

Tales curvas pueden obtenerse mediante un instrumento llamado "polarógrafo", el cual permite la investigación cualitativa y la determinación cuantitativa de diferentes substancias (algunas veces hasta 5 ó 6) en una solución, cuyo volumen puede ser muy pequeño y su concentración sumamente baja, comprendida entre  $10^{-6}$  y  $10^{-2}$  molar.

Este método tiene la ventaja adicional de suministrar un récord permanente del análisis efectuado y de no alterar la solución que puede usarse posteriormente para otras investigaciones o para una verificación.

El principio del polarógrafo pudiera representarse esquemáticamente como vemos en la figura No. 1; en dicho esquema: **A** es la celda de electrólisis que contiene la solución por analizar, **B** es el electrodo de gotas de mercurio, **C** es una cantidad de mercurio que cubre el fondo de la celda y que actúa como segundo electrodo. La celda está conectada en serie con un galvanómetro calibrado **G** a una batería y un reóstato por medio de los cuales se aplica una fuerza electromotriz que se va aumentando gradualmente y se anota la corriente registrada en el galvanómetro.

Generalmente es necesario burbujear un gas inerte antes de empezar la electrólisis, para eliminar el oxígeno que puede ser reducido en el cátodo.

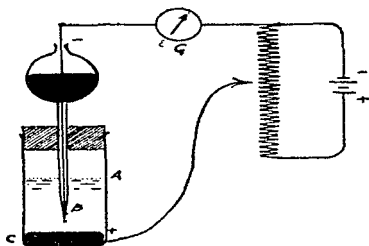


Fig. 1.

El electrodo de gotas consiste en un tubo capilar cuyo diámetro en la extremidad es de más o menos 0.03 mm., y está conectado con un recipiente de mercurio, saliendo las gotas por el capilar a razón de una gota por cada tres segundos y teniendo éstas un diámetro máximo de 0.5 mm.

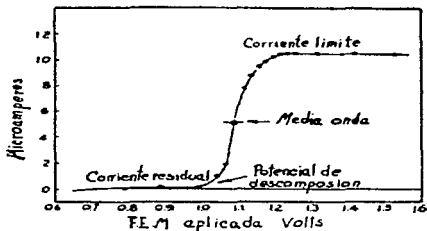


Fig. 2.

La curva catódica típica que se reproduce en la figura No. 2, se obtuvo electrolizando una solución libre de aire de  $\text{ZnSO}_4$  0.0013 M. con  $\text{KCl}$  0.1 N. como electrolito soporte, la fuerza electromotriz aplicada se representa en la abscisa y la corriente correspondiente en la ordenada.

Se nota que la corriente no aumenta indefinidamente con el incremento de la fuerza electromotriz aplicada después que se excedió el potencial de descomposición, sino que después de un

valor límite se vuelve constante. En condiciones ideales y con todos los demás factores constantes, la corriente límite es directamente proporcional a la concentración de la substancia reducible, como resultado del proceso de descarga, la concentración de la substancia reducible es disminuída al rededor de la gota de mercurio. Esta disminución es compensada por difusión del material reducible del seno de la solución, originándose una corriente de difusión que aumenta al incrementar la fuerza electromotriz aplicada hasta que llega un momento en que es constante. Desde este momento la cantidad de substancia reducible y por lo tanto la corriente de difusión, son constantes e independientes de la fuerza electromotriz aplicada.

La corriente media observada con el cátodo de gotas de mercurio es independiente del tiempo de electrólisis, ya que debido al crecimiento de la gota, una superficie nueva está siempre siendo expuesta. Una curva obtenida incrementando la fuerza electromotriz, retrocederá del mismo modo exactamente si ésta es disminuída gradualmente hasta cero.

A cada substancia electroreducible corresponde un potencial de descomposición característico. Más característico aún es el llamado "POTENCIAL DE MEDIA ONDA", que es el punto medio entre los valores límite de la corriente de difusión y es independiente de la concentración de la substancia. Por comparación del potencial de media onda de una curva desconocida con las de valores conocidos de varias substancias, puede ser identificada aquella a la cual la curva pertenece y por la magnitud de la corriente de difusión puede ser determinada su concentración.

Cuando varias substancias electroreducibles están en la solución, cada una produce una curva característica con tal que los potenciales de media onda no estén tan cercanos que las curvas se confundan. La concentración de cada substancia en la mezcla, puede ser determinada por la altura de la onda, siendo así posible obtener un análisis cualitativo y cuantitativo simultáneamente.

Agregando a las soluciones sales que formen iones complejos, el valor del potencial de media onda puede, ser variado, aprovechándose este hecho para separar curvas de iones que en otra forma coincidirían. El mismo resultado puede obtenerse por ajuste del pH de la solución, sobre todo en el caso de substancias orgánicas.

Las curvas de corriente-voltaje no tienen siempre la forma ideal descrita sino que están frecuentemente desfiguradas por los llamados "MAXIMOS". Esto consiste en que, la curva de descarga tiene un aumento abrupto, pero en lugar de llegar gradualmente a una corriente límite, dicha corriente aumenta en una



forma anormal y prácticamente lineal con la fuerza electromotriz aplicada hasta llegar a cierto potencial crítico, disminuyendo entonces con mayor o menor rapidez, resultando así un máximo o pico más o menos agudo.

**TEORIA DE LA CORRIENTE DE DIFUSION.**—El fenómeno de la corriente límite que resulta con el electrodo de gotas de mercurio, es originado por la disminución de concentración de la substancia electrolizable en la superficie del electrodo. Cuando se alcanza una corriente límite, la substancia electrolizable es oxidada o reducida tan pronto como llega a la superficie del electrodo, de modo que la concentración en dicha superficie permanece constante y es casi nula en comparación con la concentración de la solución. En estas condiciones la corriente resultante en el electrodo, es independiente dentro de ciertos límites de la fuerza electromotriz aplicada, dependiendo únicamente de la corriente de difusión que es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo.

La ecuación fundamental de la corriente de difusión con el electrodo de gotas de mercurio es la de Ilkovic:

$$i_d = 605 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

en donde:  $i_d$  es la corriente media en microamperes mientras dura la gota;  $n$  es el número de faradays requerido por la molécula en la reacción electrolítica;  $D$  es el coeficiente de difusión de la substancia oxidable o reducible en centímetros cuadrados por segundo;  $C$  es la concentración en milimoles por litro;  $m$  es el peso del mercurio que fluye por el capilar por segundo;  $t$  es el tiempo de goteo en segundos.

La ecuación de Ilkovic es de gran importancia en el análisis polarográfico, porque no solamente indica los factores que gobiernan la corriente de difusión, sino que predice cuantitativamente la influencia exacta de cada uno de ellos.

**Corriente Residual.**—Antes de llegar al potencial de descomposición, existe una pequeña corriente residual debida a una capacidad inicial más una corriente resultante de huellas de impurezas accidentales en la solución. Para obtener exactamente la corriente de difusión de una substancia debe hacerse la corrección para eliminar el error debido a esta pequeña corriente. Esta corrección es más importante entre menor sea la concentración de la substancia por determinar.

Cuando solamente es una la substancia por determinar y se obtiene por lo tanto una sola curva, el mejor medio de eliminar el error por corriente residual, es determinando ésta en una solución de electrolito soporte solo, en una operación previa hecha

exactamente en las mismas condiciones en que va a ser tomado el polarograma de la substancia por determinar. Una vez obtenido el valor de la corriente residual, es restado éste del valor de la corriente de difusión total obtenido en el polarograma de la substancia, como podemos ver en la figura No. 3, en donde la curva 1 es el polarograma producido por una solución libre de aire de  $\text{KCl}$  0.1 N. y  $2 \times 10^{-5}$  M. de rojo de metilo (supresor de máximos), que actúa como electrolito soporte y la curva 2 es el polarograma de la misma solución más  $5 \times 10^{-4}$  M. de  $\text{CdCl}_2$ . La corriente de difusión perteneciente al cadmio es la indicada por  $i_d$ . La corriente residual es mayor entre más negativo es el potencial de reducción de la substancia por determinar.

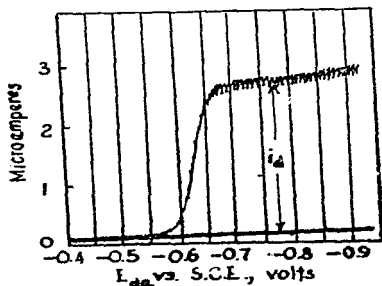


Fig. 3.

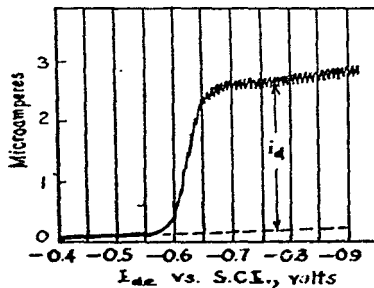


Fig. 4.

Como la corriente residual generalmente aumenta proporcionalmente a la fuerza electromotriz aplicada, es posible hacer la corrección por simple extrapolación de la sección  $d$  de la curva abajo del potencial de descomposición que pertenece a la corriente de difusión, midiendo después la distancia entre esta línea extrapolada y la corriente de difusión total, como podemos ver en la figura No. 4.

El método de extrapolación es útil cuando en el polarograma tenemos curvas pertenecientes a varios compuestos, como podemos ver en la figura No. 5 en donde la corriente de difusión del ion  $\text{Mn}^{++}$  puede ser medida por simple extrapolación de la curva de la corriente de difusión del ion anterior, y medición de la distancia entre la línea extrapolada y la perteneciente a la corriente de difusión del ion manganeso.

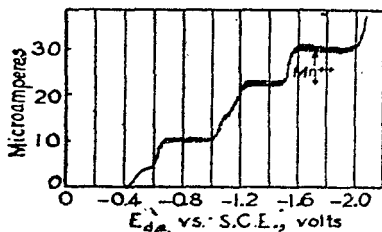


Fig. 5.

**Influencia de la temperatura en la corriente de difusión.**—La influencia de la temperatura en la corriente de difusión puede ser determinada también por la ecuación de Ilkovic

$$i_d = K n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

El análisis de la influencia de la temperatura sobre los diferentes términos, indica la importancia de mantenerla constante durante las determinaciones para poder obtener resultados concordantes. Este análisis y la comprobación experimental que se ha hecho en él, indican que la temperatura no debe variar en más de medio grado centígrado, si la precisión de la determinación quiere mantenerse dentro del 1%.

**Efecto de la formación de iones complejos.**—El coeficiente de difusión de iones complejos, es diferente al de los iones simples y en consecuencia la corriente de difusión es también diferente. Hay muy pocos datos exactos sobre esto, a pesar de que los electrolitos soportes que forman complejos, son tan usados en los trabajos polarográficos. Los efectos en la corriente de difusión debidos a la formación de complejos, deben ser determinados empíricamente en cada caso.

**Influencia del tiempo en que cae la gota.**—El tiempo  $t$  que tarda en caer la gota de mercurio, depende del medio en que se forma y del potencial del electrodo. Debido a la disminución de tiempo, la corriente de difusión tiende a descender suavemente a potenciales más negativos de -1 volt. Sin embargo este efecto es muy pequeño debido a que el tiempo sólo influye en la raíz sexta de su valor sobre la corriente de difusión.

**Influencia de la concentración del electrolito soporte.**—Los iones reducibles llegan a la superficie del electrodo sumergido debido a dos fuerzas independientes: una fuerza de difusión proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo y una fuerza eléctrica proporcional al gradiente de potencial del electrodo. La corriente límite en una solución de iones reducibles es proporcional a la razón del acercamiento de iones a la superficie del electrodo, que es debido a la fuerza eléctrica y a la fuerza de difusión.

La fuerza eléctrica de los iones reducibles es nulificada si está presente en la solución un exceso de electrolito soporte, ya que éste prácticamente transporta toda la corriente y el gradiente de potencial es reducido a una región tan pequeña sobre la superficie del electrodo, que no es capaz de atraer iones y la corriente límite es debida únicamente a la corriente de difusión. Se da el nombre de **Corriente de Emigración** a la fracción de corriente límite debida a la emigración eléctrica de los iones reducidos.

Experimentalmente se ha visto que la corriente límite sin haber agregado electrolito soporte, es más o menos el doble de cuando se ha agregado un exceso de éste. Cuando se agregan pequeñas cantidades de una sal indiferente a la solución de una sal de un catión reducible, la corriente límite decrece rápidamente con las primeras adiciones, cada vez lo hace menos, hasta que se vuelve constante e independiente de la concentración de dicha sal (electrolito soporte), lo cual sucede cuando ésta es más o menos 50 veces la de la sal cuyos iones se reducen, como se puede ver en la siguiente tabla, donde tenemos la corriente límite debida a los iones  $Pb^{++}$  de una solución 0.00095 M. de  $PbCl_2$  en diversas concentraciones de  $KCl$  y  $KNO_3$  como electrolito soporte.

Electrolito soporte equiv./lt.	Corriente límite en microamperos	
	KCl	$KNO_3$
0.	17.6	17.6
0.0001	16.3	16.2
0.0002	14.9	15.0
0.0005	13.3	13.4
0.001	11.8	12.0
0.005	9.8	9.8
0.1	8.35	8.45
1.0	8.00	8.45

En cambio en la reducción de aniones, la corriente límite sin electrolito soporte es mucho más pequeña que cuando éste está presente.

Teniendo en cuenta todos estos datos se ha llegado a la conclusión de que la corriente límite total  $i_l$  es la suma algebraica de la corriente de difusión  $i_d$  más la corriente de emigración  $i_m$ .

En el caso de cationes la corriente es incrementada por la emigración eléctrica  $i_l = i_d + i_m$ .

Como en el caso de aniones la dirección del campo eléctrico es tal que los iones son repelidos por el electrodo, la corriente límite es reducida debido a la corriente de emigración

$$i_l = i_d - i_m$$

Desde el punto de vista práctico es evidente que la concentración del electrolito soporte debe ser cuando menos 25 veces mayor que la del ion reducible para eliminar completamente la corriente de emigración, ya que está probado que si hay un exceso de electrolito soporte relativamente grande aunque haya variaciones considerables en su concentración, no influye apreciablemente en la corriente de difusión y no se necesita controlar el exceso empleado en una precisión mayor de 25 a 50%.

Por otro lado la corriente límite de substancias no cargadas será debida solamente a la corriente de difusión, ya que moléculas neutras no pueden ser influenciadas por la emigración eléctrica y la corriente límite será constante e independiente de la presencia de una sal extraña.

### Influencia de la Curva Electrocapilar en los Trabajos Polarográficos

La curva electrocapilar es la que expresa la relación entre el potencial del mercurio y la tensión superficial en la interfase entre el mercurio y la solución del electrolito.

Según la ecuación de Ilkovic, la corriente de difusión es proporcional a la raíz sexta del tiempo en que cae la gota, éste es proporcional a su vez a la tensión superficial del mercurio en la interfase, que depende del potencial del electrodo de gotas de mercurio y de la presencia en la solución de substancias capilarmente activas.

La tensión superficial se debe en general a dos efectos:

1.—A la fuerza de Van der Waals en las moléculas o átomos de la superficie que tiende a reducir el área de ésta.

2.—Una energía eléctrica debida a la fuerza repulsiva de Coulomb entre las cargas de los iones, que tiende a incrementar

el área de la superficie y está por lo tanto en contraposición a la fuerza de Van der Waals, dando como resultado una disminución en la tensión superficial total.

El cambio en la tensión superficial según la curva electrocapilar, en ausencia de substancias capilarmente activas se debe enteramente al cambio en magnitud y signo de las fuerzas eléctricas que cambian el potencial aplicado. Al principio de la curva, cuando el potencial aplicado es cero, el mercurio tiene carga positiva que disminuye la tensión superficial. Con la polarización catódica del mercurio, disminuye la carga positiva aumentando la tensión superficial, hasta que cuando el mercurio carece de carga, la tensión superficial alcanza su punto máximo, como podemos ver en la figura No. 6.

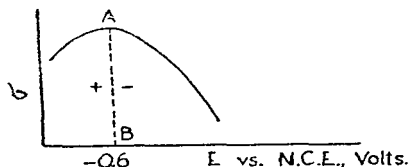


Fig. 6.

En soluciones del electrolitos capilarmente inactivos, este punto llamado MAXIMO ELECTROCAPILAR o PUNTO ISOELECTRICO del mercurio, se alcanza a un potencial de  $-0.56$  volts en comparación con un electrodo normal de calomel.

Cuando el potencial del mercurio tiene un valor más negativo que  $-0.56$  volts, el metal adquiere carga negativa y en consecuencia la tensión superficial decrece formando una curva parabólica.

Una curva exactamente igual se tiene si se toma el tiempo que tarda en caer la gota  $t$  en vez de la tensión superficial  $\sigma$  contra el potencial del electrodo, por lo que se concluye que, entre mayor sea la tensión superficial, mayor será el tiempo que tarda en caer la gota.

**Iones capilarmente activos.**—Algunos aniones inorgánicos y muchos cationes y aniones orgánicos abaten la tensión superficial del mercurio porque se absorben en su superficie causando un cambio en el cero electrocapilar, teniéndose que aplicar un potencial más negativo para alcanzarlo.

Los cationes inorgánicos son capilarmente inactivos, pero al-

gunos aniones como: bromuros, tiocianatos, cianuros, yoduros y sulfuros sí son capilarmente activos. En general los aniones que forman sales ligeramente solubles o iones complejos estables con el mercurio, son los ines capilarmente activos más fuertes.

Los cationes orgánicos capilarmente activos cambian el cero electrocapilar a un potencial menos negativo.

**Efecto de sustancias capilarmente activas no disociadas por electrolisis en la curva electrocapilar.**—Algunos neoelectrolitos orgánicos son capilarmente activos en la interfase, disminuyendo la tensión superficial y cambian por lo tanto la forma de la curva electrocapilar en diferentes maneras:

A).—El máximo electrocapilar no es afectado por la sustancia capilarmente activa y la forma de la curva permanece constante, pero a un potencial dado la tensión superficial es más pequeña en presencia de dicha sustancia que en la ausencia de ella; como se ve en la figura No. 7, en donde la curva 1 es debida a una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.N. y la curva 2 a la misma solución en presencia de sacarosa.

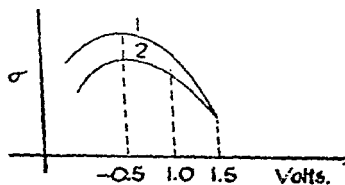


Fig. 7.

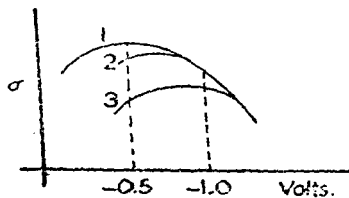


Fig. 8.

B).—Las sustancias absorbidas son dipolos que se dirigen hacia el lado negativo del mercurio. En este caso dichas sustancias inducen una carga positiva en el mercurio y el máximo en la curva electrocapilar es movido a un potencial más negativo, como vemos en la figura No. 8 en donde para obtener las curvas 2 y 3 se añadió thiourea a la solución original. Muchas sustancias orgánicas que contienen azufre, tienen este efecto.

C).—Las sustancias absorbidas se dirigen al lado positivo del mercurio y el máximo es movido a un potencial menos negativo.

Todas las curvas coinciden con la curva normal a un potencial más o menos negativo, indicando que las sustancias capilarmente activas se vuelven nulas a dichos potenciales.

Como los iones y no electrolitos capilarmente activos cambian el tiempo de goteo del mercurio y éste tiene influencia en la corriente de difusión, ésta será menor en presencia de dichas sustancias.

### Características de los Máximos en las Curvas de Corriente-voltaje

En las curvas de corriente-voltaje con electrodo de gotas de mercurio se presentan con frecuencia máximos más o menos pronunciados que deben ser evitados. Las formas de estos máximos varían desde picos muy agudos con un decrecimiento rápido de la corriente, a ascensos con máximos redondeados y un gradual decrecimiento de la corriente. Los máximos de las curvas formados por los iones  $Pb^{++}$ ,  $Tl^+$  y  $Ni^{++}$ , los podemos ver en la figura No. 9.

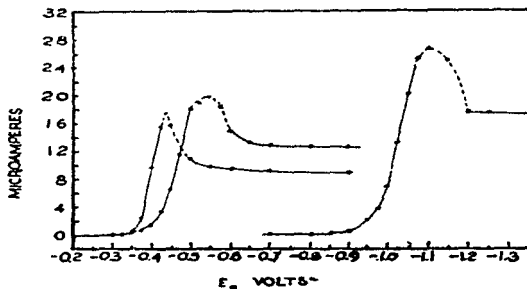


Fig. 9.

Dichas formas son independientes de la dirección en que se aplica la fuerza electromotriz y si ésta se hace decrecer gradualmente después de que el máximo ha sido alcanzado, en la mayoría de los casos la curva retrocede exactamente sobre el máximo.

Como en otras partes de las curvas de corriente-voltaje, también la corriente en el máximo es prácticamente independiente del tiempo de electrólisis. Si la fuerza electromotriz aplicada se mantiene constante a un valor cerca del pico del máximo, la corriente permanece constante indefinidamente.

El máximo correspondiente a una sustancia electroreducible, puede ser más o menos pronunciado según la composición



de la solución; haciendo pruebas con oxígeno en soluciones de KCl se encontró que el máximo era más pronunciado a una concentración intermedia del cloruro, y que en agua destilada y en solución concentrada el máximo desaparecía.

La altura del máximo de una substancia electrorreducible depende en gran parte de su concentración. Iones de un metal reducible en un cloruro alcalino, generalmente no producen máximo si la concentración del metal es muy pequeña, pero el máximo crece conforme se aumenta la concentración del ion metálico. Se puede decir que existe una relación entre el alto del máximo y la concentración de la substancia reducible. En electrólisis de  $\text{NiCl}_2$  sin otra sal presente se obtuvieron las siguientes relaciones de  $i_{\text{máx}}$  a  $i$ :

1 a 1	en solución	0.0005 N.
2.7 a 1	" "	0.0025 N.
6 a 1	" "	0.0062 N.
6.5 a 1	" "	0.01 N.

La magnitud del máximo depende también del tiempo en que cae la gota, siendo más pequeño entre mayor es éste.

**Eliminación de máximos.**—Los máximos pueden ser positivos o negativos según se formen del lado izquierdo o derecho de la curva electrocapilar, que en ausencia de substancias capilarmente activas es a -0.6 volts. Si el potencial es menos negativo de -0.6 v. el mercurio está cargado positivamente y si es más negativo estará cargado negativamente.

El máximo puede ser eliminado en muchos casos añadiendo a la solución huellas de iones de electrolitos y de coloides con carga. Ya que la propiedad que tienen estas substancias de suprimir máximos depende de su carga y también del potencial del mercurio.

Considerando en primer lugar el efecto de iones capilarmente inactivos, se nota que hay una estrecha relación entre la carga del mercurio y el signo y las valencias de los iones. En la supresión de máximos positivos se nota que los aniones divalentes son más efectivos que los monovalentes y los trivalentes lo son aún más, mientras que los cationes carecen de efecto sobre ellos. La valencia de los cationes es la que tiene efecto sobre los máximos negativos.

En la práctica el efecto de los iones capilarmente activos es mucho más importante que el de los inactivos. Aniones de colorantes ácidos y coloides negativos dan muy buen resultado para la supresión de máximos positivos, mientras que los cationes de colorantes básicos y coloides positivos, suprimen los máximos ne-

gativos. Usando por ejemplo la sal de sodio del indicador rojo de metilo en varias pruebas vemos que, en medio neutro el máximo de una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{KCl}$  0.1 N. con 1% de rojo de metilo, es totalmente suprimido, según vemos en la figura No. 10, pero en solución ácida, dicho máximo no es alterado en ninguna forma.

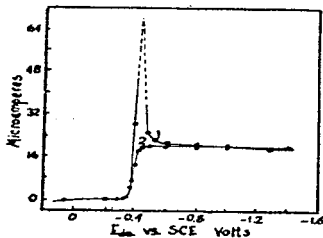


Fig. 10.

Por otro lado, el máximo negativo del níquel en medio neutro no fué afectado absolutamente por el rojo de metilo, pero en medio ácido fué totalmente eliminado por el catión del colorante.

El rojo de metilo es reducido en parte por el electrodo de gotas, pero como la concentración usada es tan pequeña, no tiene efecto apreciable sobre la corriente de difusión.

Una misma substancia capilarmente activa no puede suprimir los máximos en toda la serie de voltajes, ya que la absorbabilidad de estas substancias alcanza un valor máximo a cierto potencial del mercurio; así por ejemplo el oxígeno que en su propia electroreducción da un máximo muy pronunciado, suprime los de varios iones metálicos como el del níquel.

La gelatina en concentraciones muy pequeñas puede suprimir máximos de varios iones metálicos en una serie de potenciales bastante amplia.

Probando el efecto de la gelatina como supresor de máximos en la curva del plomo como vemos en la figura No. 11 cuyas curvas son debidas a una solución 0.001 M. de nitrato de plomo en solución 0.1 N. de  $\text{KCl}$  como electrolito soporte, vemos que con 0.02% de gelatina se suprimió totalmente el máximo, según la curva 2 y cuando la concentración es mayor de 0.1%, decrece la corriente de difusión según las curvas 3 y 4 esto es

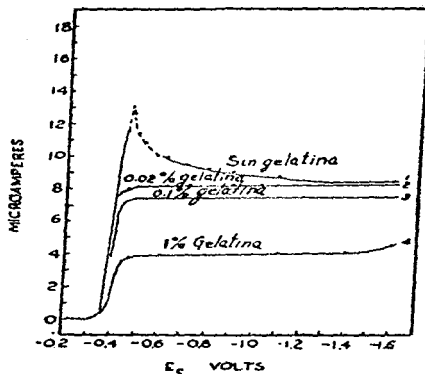


Fig. 11.

porque disminuye el coeficiente de difusión de los iones reducibles.

Se ha comprobado que la gelatina elimina máximos de iones metálicos como el níquel aún en medios neutros o amoniacales.

### POTENCIAL DE MEDIA ONDA

Las "ondas polarográficas" son elevaciones pronunciadas en las curvas de corriente-voltaje que se forman entre el potencial de descomposición y el potencial al cual se alcanza el límite constante o la corriente de difusión, existiendo una relación entre el potencial del electrodo de gotas de mercurio y la corriente correspondiente a cada punto en la onda polarográfica.

Al hacer el análisis de las ondas polarográficas de los iones metálicos, es necesario saber si la reducción se efectúa con iones simples o con iones complejos.

Bajo el término de "iones metálicos simples" se comprenden iones de una misma clase, aunque en realidad en solventes polares los iones metálicos están combinados con mayor o menor cantidad de moléculas del solvente; por ejemplo los iones crómi-

cos que se encuentran siempre combinados con seis moléculas de agua ( $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ ), en la práctica se consideran sin embargo como si fueran iones libres  $\text{Cr}^{+++}$ .

Al estudiar las curvas polarográficas de iones metálicos simples, tenemos que la magnitud de la onda depende directamente de la concentración del ion reducible si se mantiene la concentración del electrolito soporte y la temperatura constantes, por lo que a un potencial dado, la altura de la elevación de la onda es más grande entre mayor sea la concentración del ion que se reduce.

Mientras el potencial inicial y final de la onda depende de la concentración del ion reducible, Heyrovsky e Ilkovic han demostrado que el punto medio de la onda polarográfica está a un potencial que corresponde a la mitad del valor de la corriente de difusión total, a este punto medio se le llama **Potencial de Media Onda**.

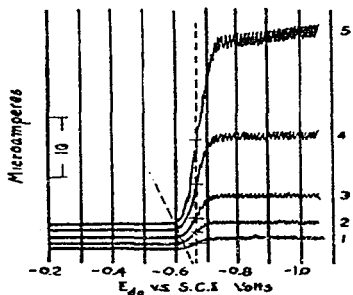


Fig. 12.

La característica más importante del potencial de media onda es que, "es constante e independiente de la concentración de los iones metálicos reducibles, si la concentración del electrolito soporte y la temperatura se mantienen constantes".

En la figura No. 12 tenemos los polarogramas debidos a diversas concentraciones del ion cadmio en solución de KCl a la misma concentración, en los cuales entre mayor es la concentración del ion, la curva empieza antes pero termina después, de

mánera que, el potencial medio permanece constante. El potencial de media onda de un ion metálico, generalmente no es afectado por las descargas anteriores de otros iones o sustancias reductibles y por regla general los valores del potencial medio de varios iones en una misma solución son los mismos que en soluciones puras.

Está demostrado experimentalmente que el potencial de media onda es constante e independiente de: la capilaridad particular usada, de la velocidad con que cae la gota de mercurio y de la sensibilidad del galvanómetro.

El potencial medio depende del coeficiente de actividad del metal, en la amalgama con el electrodo y al de los iones metálicos en la solución.

La amalgama formada en el electrodo de gotas es tan diluída, que su influencia puede considerarse como nula. Como la actividad de los iones metálicos en la solución, depende de la actividad total de ellos, cuando ésta decrece, el potencial medio será cambiado a un valor más negativo, lo que se puede provocar incrementando la concentración del electrolito soporte según vemos en la siguiente tabla:

Electrolito soporte	E <sub>1/2</sub>			
	Tl <sup>+</sup>	Zn <sup>++</sup>	Pb <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>
KNO <sub>3</sub> 0.02 N.	-0.451	-0.988	-----	-0.572
" 0.1 N.	-0.459	-0.997	-0.388	-0.578
" 1.0 N.	-0.477	-1.012	-0.405	-0.586
KCl 0.02 N.	-----	-0.988	-0.377	-0.578
" 0.1 N.	-0.459	-0.995	-0.396	-0.599
" 0.25 N.	-0.466	-----	-0.402	-----
" 1.0 N.	-0.480	-1.022	-0.435	-0.642

en donde el potencial de media onda de los iones talio es el mismo en solución de KNO<sub>3</sub>, que en solución de KCl a la misma concentración. Pero con otros metales el potencial medio es bastante mayor en KCl que en KNO<sub>3</sub>. Esto es aparentemente debido a la formación de iones complejos del metal divalente con los iones Cl o a la disociación incompleta de los cloruros de los metales pesados. En el caso del ion Pb<sup>++</sup> el excesivo cambio del potencial medio en la solución de cloruros, está de acuerdo con los valores conocidos para la constante de disociación del ion PbCl<sup>+</sup>. De esto se deduce que la cantidad y concentración del electrolito soporte, deben ser tomados en cuenta al determinar

potenciales de media onda, aunque dicho electrolito sea una sal cuyos iones no intervienen directamente en la reacción del electrodo.

Para obtener una exactitud máxima en la determinación del potencial de media onda es necesario controlar la temperatura. Haciendo pruebas con talio en solución de  $KCl$  0.1 N, como electrolito soporte, se encontró que, el potencial medio se hacía 0.7mv. más positivo con la disminución de cada grado de temperatura. Haciendo pruebas con otros iones metálicos en solución 0.1 N. de  $KCl$ , se encontraron cambios desde décimos de millivolt hasta un millivolt por grado de temperatura. En todos los casos excepto en el talio, se encontró que el potencial medio se desplaza hacia el lado positivo al aumentar la temperatura. En la práctica, el coeficiente de temperatura del potencial de media onda es lo suficientemente pequeño para ser despreciado.

#### APARATOS Y TECNICA EN EL ANALISIS POLAROGRAFICO

Poco tiempo después de descubrirse que era posible el análisis por medio de electrólisis, Heyrovsky inventó el POLAROGRAFO, por medio del cual las curvas de corriente-voltaje son reproducidas automáticamente en papel fotográfico.

El principio del polarógrafo de Heyrovsky, cuyo esquema tenemos en la figura No. 13, en la cual: **D** es la celda de electrólisis que contiene la solución por analizar; **B** es un puente potenciométrico que consiste en un cilindro de material aislante enrollado con un alambre de poca resistencia (15 ohms, 20 vueltas), por medio del cual se aplica a la celda una fuerza electromotriz variable. La corriente para el puente se obtiene de una batería **H** y el potencial total de la gota a través del alambre, puede ajustarse exactamente a cualquier valor deseado (generalmente 2 a 4 volts) mediante una resistencia reguladora y es indicado mediante un voltmetro montado permanentemente en el aparato. Para obtener mayor exactitud en el ajuste del potencial de la gota a través del puente, hay un arreglo especial para conectar una celda Weston standard en el circuito, en vez de la celda de electrólisis, con lo cual se balancea el puente en la forma común tomando el galvanómetro registrador como instrumento de ajuste a cero, cada vuelta del alambre del puente corresponde por lo tanto a un incremento conocido de la fuerza electromotriz aplicada (100 a 200 mv.). El puente se hace girar mediante un motor eléctrico **A** cuya velocidad puede variarse. Hay un sistema para desconectar el puente del motor y hacerlo mover en dirección contraria; **C** es un cilindro que lleva un rollo de papel fotográfico y se encuentra encerrado dentro de una cámara oscura, este cilindro se encuentra conectado al puente mediante

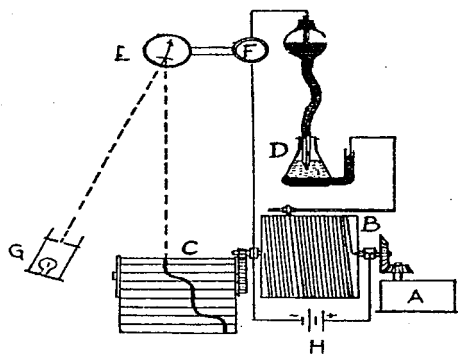


Fig. 13.

un sistema de engranes de modo que los dos dan vueltas simultáneamente, el paso del engrane es tal que una vuelta completa del puente corresponde a un movimiento de un centímetro en el papel fotográfico; **G** es la lámpara del galvanómetro que proyecta un rayo de luz muy fino sobre el espejo **E** del cual es reflejado sobre el papel fotográfico en movimiento. El galvanómetro está provisto de un shunt **F** para regular su sensibilidad. Cuando pasa la corriente por el galvanómetro, el rayo de luz traza en el papel fotográfico una línea delgada y paralela a los ejes del rollo. El tambor fotográfico está encerrado en una cámara provista de una estrecha abertura colimadora a través de la cual pasa el rayo de luz proyectado por el espejo del galvanómetro. Cada vez que el rollo se mueve un centímetro (que corresponde de 100 a 200 mv.), se enciende automáticamente una luz auxiliar que se encuentra en la esquina del tambor potenciométrico e ilumina toda la abertura, marcando una línea delgada en el papel. Estas líneas marcan el incremento de la fuerza electromotriz aplicada.

Teniendo la celda lista y el electrodo de gotas en acción, se da vuelta hacia atrás al puente hasta que el contacto está en cero, se pone el motor en movimiento y el deslizamiento del contacto a través del alambre del puente aplica una fuerza electromotriz creciente a la celda. Mientras la fuerza electromotriz aplicada sea menor que el potencial de descomposición de los iones en la so-

lución, la corriente a través del circuito de la celda es muy pequeña (corriente residual) y el rayo de luz reflejado por el espejo del galvanómetro permanece prácticamente sin movimiento, de modo que por la rotación del tambor se traza una línea sobre la circunferencia del rollo fotográfico. Cuando se alcanza el potencial de descomposición y se excede, el incremento de la corriente a través del circuito de la celda desvía el galvanómetro y el rayo de luz traza una curva de descarga (onda polarográfica) tomando después una posición constante que corresponde a la corriente límite.

Al empezar la electrólisis de la solución, hay que tener en cuenta que el oxígeno es fácilmente reducible en el electrodo de gotas, por lo cual el aire disuelto en la solución generalmente debe ser expulsado antes, haciendo burbujear en ella hidrógeno o nitrógeno. Durante la electrólisis debe suspenderse el paso del gas, porque de otro modo la agitación producida sería causa de irregularidad en la caída de gotas del capilar y por lo tanto de variación en la corriente.

El hidrógeno o nitrógeno debe ser pasado por un frasco lavador con agua antes de llegar a la celda para ser saturado de vapor y evitar la evaporación del agua de la solución por electrolizar. Si la solución contiene sustancias volátiles, el gas debe ser lavado con dichas sustancias antes de llegar a la celda. El tiempo requerido para expulsar el aire de la solución depende de las condiciones de la celda, su volumen y la rapidez de burbujeo del gas, pero generalmente 10 a 15 minutos son suficientes.

El oxígeno puede ser también eliminado de soluciones neutras y alcalinas añadiendo pequeñas cantidades de sulfito de sodio sólido a la solución (0.01 g.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  por ml.). Por este método la eliminación del oxígeno tarda solamente unos 10 minutos y es más completa que con el hidrógeno o nitrógeno, por lo que es muy útil en la práctica cuando su presencia no interfiere. Como el ion  $\text{SO}_3^{2-}$  no es reducible por el electrodo de gotas, generalmente no presenta inconveniente alguno el que se encuentre en la solución.

Cuando la onda de reducción del oxígeno no interfiere con la del ion que se investiga, no es necesario eliminar el aire disuelto en la solución.

Para el análisis polarográfico cuantitativo, cada electrodo de gotas debe ser calibrado con una solución de concentración conocida de la substancia que se va a determinar. El método más común es hacer polarogramas de varias concentraciones conocidas de la substancia desecada bajo las mismas condiciones en



que se hace el análisis y los resultados obtenidos son puestos en gráficas.

Para esto, según tenemos en la figura No. 14, se toman las corrientes de difusión como ordenadas y las concentraciones conocidas como abscisas de modo que la concentración desconocida correspondiente a una corriente de difusión, pueda ser leída directamente.

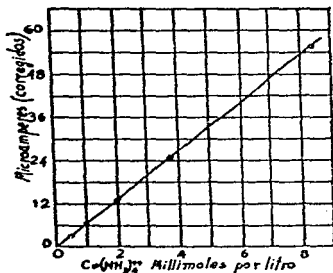


Fig. 14.

Cuando se sabe que la corriente de difusión es una función lineal de la concentración como sucede generalmente, es suficiente la medida de sólo una concentración para hacer la calibración.

**METODO DEL ION PILOTO.**—Este método se basa en que la corriente de difusión obtenida con igual concentración de varias sustancias (constantes de la corriente de difusión relativa) es independiente de la capilaridad particular que se use, con tal que la naturaleza y concentración del electrolito soporte y la temperatura se mantengan constantes. Por esto, cuando las constantes de corriente de difusión relativa de varias sustancias se conocen exactamente, una de ellas puede servir como **Substancia Piloto** en la calibración de un capilar dado para la determinación de las otras. Por ejemplo: cuando se han determinado exactamente las constantes de corriente de difusión relativa de los iones  $\text{I}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$  en solución de  $\text{KCl}$  0.1 N. como electrolito soporte y a  $25^\circ\text{C}$ ., el ion talio puede ser usado como

ION PILOTO en la determinación de los otros tres. De la medida de la corriente de difusión de una sola concentración conocida del ion talio obtenida con determinado capilar, puede ser computada la constante de corriente de difusión con este capilar para los otros tres elementos. La ventaja de este método es que sólo se necesita una solución standard para varias sustancias, en vez de una para cada una.

Las cantidades de corriente de difusión relativa de una serie de sustancias diferentes, varían con la naturaleza del electro-lito soporte y la temperatura, por esto para obtener resultados exactos es necesario controlar estos factores.

Como la corriente de difusión es función de la temperatura y crece en la mayoría de los casos de 1.5% a 2% por cada grado centígrado, es necesario que la temperatura de la solución que contiene la sustancia por analizar sea controlada por lo menos a 0.5°C. Como este control no tiene que ser excesivamente preciso, un vaso grande con agua sirve en la mayoría de los casos como termostato, ya que su temperatura puede ser fácilmente mantenida dentro de unos décimos de grado por simple adición de agua fría o caliente. Cuando se hace un gran número de determinaciones es mejor usar un termostato controlado automáticamente y que caliente por electricidad. Se recomienda hacer todas las mediciones a 25°C., por ser la temperatura standard generalmente aceptada para mediciones físicoquímicas.

La altura de la onda polarográfica depende también de la sensibilidad que se dé al aparato, que puede ser de: 1, 1/2, 1/5, 1/10, 1/20, 1/50, 1/100, 1/200, 1/500 y 1/1000. Para ello el polarógrafo está provisto de un botón especial que permite ajustar a la sensibilidad conveniente.

## II

### DEFICIENCIA DE LOS METODOS USADOS HASTA HOY PARA LA DETERMINACION POLAROGRAFICA DEL MOLIBDENO

Varios investigadores han estudiado sobre la determinación polarográfica del molibdeno sin llegar a resultados satisfactorios.

Uhl, haciendo pruebas para reducir el molibdeno polarográficamente en soluciones diluidas de ácido nítrico conteniendo ácidos oxálico y láctico, encontró que se producían dos curvas a potenciales medios de -0.35 y -0.5 volts. Esto es debido a que la reducción se efectúa en dos fases, según el estado de oxidación en que se encuentre el ion (estos valores coinciden bastante bien con los que yo he obtenido usando el ácido perclórico como electrolito soporte como se verá más adelante). Este método se ha seguido para la determinación indirecta de fosfatos en fertilizantes, pero sus resultados son poco satisfactorios.

En soluciones neutras o alcalinas el molibdeno no es reducible.

Stackelberg encontró que, en ácido sulfúrico 18 N. se obtiene una curva para el molibdeno bastante definida cuyo potencial de media onda es -0.26 v. y la corriente de difusión es directamente proporcional a la concentración del ion molibdeno trivalente ( $\text{Mo}^{+++}$ ). Este método tiene el inconveniente de que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 18 N., es un ácido demasiado concentrado que no disuelve los metales alcalinotérreos ni muchos otros como el plomo; de modo que al hacer determinaciones de molibdeno en materiales que contengan elementos que produzcan sulfatos insolubles, se forma un residuo que suele estorbar las manipulaciones por su gran volumen. Además el empleo de tal cantidad de ácido sulfúrico resulta oneroso cuando se hacen gran cantidad de determinaciones.

En solución clorhídrica, de acuerdo con Stackelberg, la curva polarográfica del molibdeno está muy mal definida y por lo tanto inutilizable.

En vista de los resultados poco satisfactorios de los métodos

hasta hoy estudiados, el autor del presente trabajo se propuso encontrar un método adecuado utilizando un electrolito soporte que presente las mayores ventajas posibles, ya que la determinación del molibdeno por vía gravimétrica es larga y requiere especial cuidado en su ejecución, debiendo separarse generalmente del vanadio, elemento que se usa simultáneamente al molibdeno en muchos aceros especiales o que se encuentra asociado a él en la mayoría de los minerales.

### III

#### EMPLEO DEL ACIDO PERCLORICO COMO ELECTROLITO SOPORTE EN EL ANALISIS POLAROGRAFICO DEL MOLIBDENO. TECNICA RECOMENDADA. USO DE SUPRESORES DE MAXIMOS

El ácido perclórico de gran pureza se encuentra en el comercio a un precio muy moderado. En frío es sumamente estable y no manifiesta sus propiedades oxidantes aún frente a las sales ferrosas. Es un ácido fuertemente disociado, teniendo todas las características de un ácido muy enérgico.

Tiene la ventaja adicional de que todos los percloratos, excepción hecha de los de amonio y potasio, son muy solubles y algunos hasta delicuescentes. Además no forma sales básicas.

Comparado con el ácido sulfúrico, como electrolito soporte presenta las siguientes ventajas:

- 1o.—No forma sales insolubles con los metales alcalinotérreos.
- 2o.—No hay necesidad de emplear una cantidad tan grande de ácido (0.5 N. en vez de 18 N.).

3o.—Onda sencilla y mejor definida que la del ácido sulfúrico. Al emplear el ácido perclórico como electrolito soporte, se producen curvas bien definidas para el molibdeno. Son dos los potenciales a los cuales estas curvas se producen, según el grado de oxidación en el cual se encuentre el metal. El molibdeno al estado exavalente produce una onda a  $-0.48$  v., mientras que si es reducido al estado trivalente dicha onda es obtenida a  $-0.3$  v. Ambas ondas se producen a los potenciales señalados a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ .

El ácido perclórico usado debe ser perfectamente puro y sobre todo exento de iones  $\text{Cl}^-$ , por producir estos una subida brusca en el momento en que la fuerza electromotriz aplicada alcanza el valor cero. En las experiencias hechas se ha encontrado que; con un 5% de ácido perclórico en la solución de molibdeno se obtienen los mejores resultados.

Cuando la determinación del molibdeno se hace en presencia de fierro, lo cual sucede con gran frecuencia por usarse generalmente en aleaciones con este metal y el separarlo requeriría una operación larga, el fierro se debe encontrar en estado ferroso ya que, en estado férrico ataca con gran rapidez el mercurio de los electrodos, siendo prácticamente imposible el obtener una curva definida. La reducción del fierro puede hacerse con aluminio o zinc, ya que los potenciales de reducción de estos dos elementos son muy diferentes a los del molibdeno. Pero como uno de los objetos principales del análisis polarográfico es la rapidez, esta reducción que se efectúa con relativa lentitud traería como consecuencia una pérdida de tiempo que en algunos casos es perjudicial.

Por este motivo resulta más conveniente el usar un reductor que efectúe la reacción con rapidez como la hidroxilamina. Esta substancia se encuentra en el comercio solamente como clorhidrato, teniendo por esto el inconveniente de introducir iones cloro en la solución, los cuales deben ser eliminados, ya que, como se encuentran en una concentración muy grande con respecto al molibdeno, al hacer el polarograma se produciría un ascenso sumamente grande en el principio.

Al hacer la eliminación de iones  $\text{Cl}^-$  con plata, es conveniente no hacerlo con  $\text{AgNO}_3$ , sino con  $\text{AgClO}_4$ , para evitar la presencia de iones nitrato en la solución.

Para que la precipitación del cloro sea completa, lo mejor es llevar la solución a un volumen determinado en un matraz aforado, tomar de allí una alícuota donde se determina la cantidad de cloro (para hacer esta determinación rápidamente, lo mejor es efectuarla con un titulómetro). Una vez conocida la cantidad de cloro existente en la solución, puede ser precipitado éste mediante perclorato de plata de concentración conocida, se agrega el ácido perclórico, se afora el matraz y una vez asentado el precipitado se procede a la determinación polarográfica. El tiempo requerido para esta operación, desde la reducción del fierro hasta que la solución está lista para la determinación polarográfica, no es mayor de veinte minutos.

Es conveniente dejar una cantidad de cloro, lo suficientemente pequeña para que el ascenso en el principio del polarograma carezca de importancia, con el objeto de evitar toda posibilidad de presencia de iones  $\text{Ag}^+$ , que aun en mínima cantidad tienen como consecuencia la formación de enormes máximos en el principio de la curva de molibdeno.

De la electrólisis de la solución así preparada se obtiene un polarograma con una curva para el molibdeno perfectamente definida que, a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . es producida a un po-

tencial de media onda característico de  $-0.3$  v., ya que al hacer la reducción del hierro se ha efectuado simultáneamente la del molibdeno que ha pasado al estado trivalente.

En caso de que no haya hierro presente como sucede muchas veces en los minerales de molibdeno, únicamente se disuelve la muestra, se agrega el ácido perclórico, se lleva a un volumen determinado y se procede a efectuar el polarograma, obteniéndose una onda cuyo potencial medio es a  $-0.48$  v. por encontrarse en este caso el molibdeno al estado exavalente.

En ambos casos la altura de la onda es perfectamente proporcional a la concentración de molibdeno en la solución, como puede observarse en los polarogramas y tablas que se encuentran a continuación:

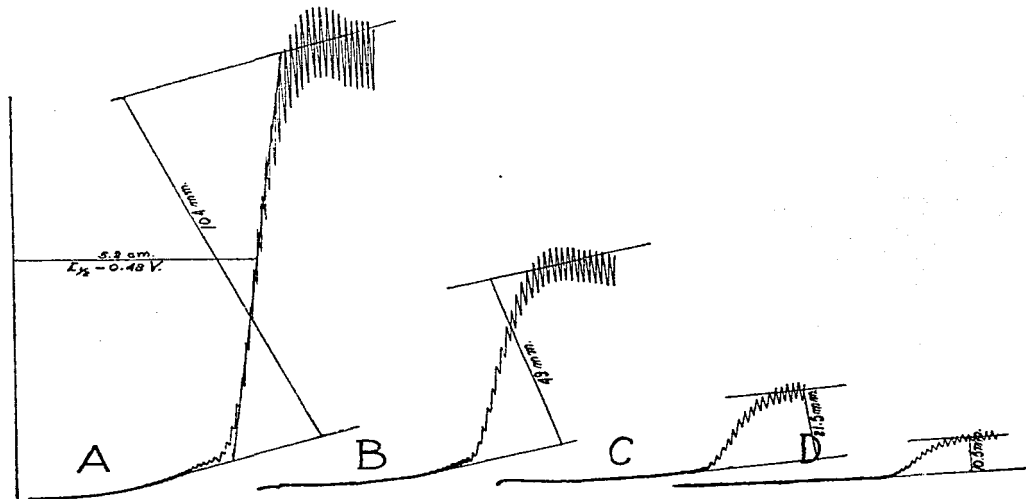


Lámina No. 1.

En la tabla siguiente que corresponde a la lámina No. 1 en donde tenemos los polarogramas obtenidos de soluciones de diversas concentraciones de molibdeno exavalente ( $\text{Mo}^{+6}$ ), con un 5% de  $\text{HClO}_4$ , tomadas a 1/10 de sensibilidad y a  $25^\circ\text{C}$ ., se

ve claramente que las concentraciones de las soluciones corresponden exactamente a las alturas de las ondas correspondientes

Curva	Alturas en mm.	Conc. en mg. por litro
A	104.	9.6
B	49.	4.5
C	21.5	2.0
D	10.5	0.96

Los polarogramas A y B de la lámina No. 2 fueron producidos por soluciones de  $\text{Mo}^{+++}$  en presencia de fierro reducido con clorhidrato de hidroxilamina, con un 5% de ácido perclórico como electrolito soporte, fueron tomados a 1/50 de sensibilidad y a 25°C. Las alturas de las curvas corresponden perfectamente con las concentraciones de las soluciones correspondientes, pues el polarograma A es debido a una solución con 9.6 mg. de molibdeno por litro y tiene una altura de 22.5 mm.; el polarograma B fué obtenido con una solución de 5 mg. por litro de molibdeno y su altura es de 11.7 mm.

El ácido perclórico como electrolito soporte requiere la ausencia de sales de amonio y potasio, por formar con ellos los correspondientes percloratos que son poco solubles y muy voluminosos.

Con el empleo del ácido perclórico como electrolito soporte en el análisis polarográfico, se tiene además la ventaja de que, salvo que haya iones plata en la solución, no hay formación de máximos y por lo tanto no hay necesidad de agregar supresores de ellos, tales como: gelatina, anaranjado de metilo, etc.



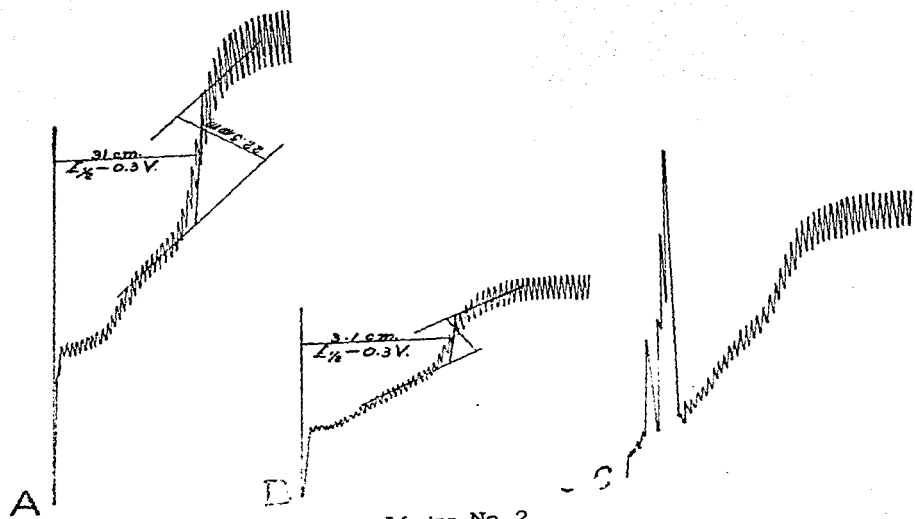


Lámina No. 2

#### IV

### RESULTADOS OBTENIDOS EN EL CUANTEO DEL MOLIBDENO EN SOLUCIONES PURAS Y EN PRESENCIA DE OTROS CATIONES. COMPARACION CON LOS METODOS QUIMICOS USUALES

Al hacer polarogramas de soluciones puras de molibdato de amonio (preparado por concentración de una solución de anhídrido molibídico en amoníaco) en diversas concentraciones de ácido perclórico, se produjeron curvas a un potencial de media onda de  $-0.48$  v., pero una vez excedido el potencial de reducción se producía un marcado descenso en la corriente. Dicho descenso aumentaba al aumentar la concentración del ácido perclórico. Se trató de eliminar con amaranjado de metilo y gelatina que son las substancias generalmente usadas para la supresión de máximos, pero no tuvieron efecto alguno sobre este polarograma, lo cual se explica puesto que no eran máximos.

Por otra parte cuando se disminuye la concentración en ácido perclórico a menos de un 5%, el potencial de media onda de la curva del molibdeno se aumenta notablemente.

La disminución en la corriente de saturación tiene importancia en la práctica si además del molibdeno se quieren determinar en el mismo polarograma otros elementos cuyo potencial de reducción sea más negativo. Este inconveniente queda eliminado porque en presencia de otros cationes dicho descenso desaparece totalmente.

Con excepción de los iones  $Ag^+$  que producen enormes máximos en el principio de la curva del molibdeno como podemos ver en el polarograma C de la lámina No. 2, en general los otros cationes no tienen influencia marcada sobre ella.

Para el análisis químico del molibdeno en aceros, el método que produce mejores resultados es el de su precipitación con benzoinoxima. Para esto se prepara una solución que contenga 2 gr. de benzoinoxima en 100 ml. de alcohol, de los cuales se

agregan 10 ml. a la disolución de la muestra del acero en ácido sulfúrico, la que previamente se ha tratado con  $H_2SO_4$  para reducir los venadatos y cromatos que generalmente se encuentran presentes; esta solución debe estar además enfiada entre 5 y  $10^\circ C.$  y debe mantenerse a esta temperatura unos 15 minutos después de haber agregado el reactivo y agua de bromo hasta dar un tinte amarillo a la solución; se filtra el precipitado formado en papel de poro fino y se lava con solución diluida del reactivo. Se calcina después el precipitado a una temperatura no mayor de  $525^\circ C.$  hasta peso constante. Si la muestra contiene sílice es mejor eliminarla antes de hacer la precipitación.

El óxido después de la calcinación debe disolverse en hidróxido de amonio y si además de tungsteno contiene otras impurezas, éstas quedan sin disolver, hay que filtrarlas, calcinarlas y substraer su peso del peso del  $MoO_3$ .

Para separar el tungsteno es necesario acidular con HCl la solución del óxido en amoníaco, agregar cinconina, dejar en digestión toda la noche, filtrar el precipitado, calcinarlo y substraer su peso junto con el de las impurezas del peso del óxido total.

La determinación del molibdeno en sus minerales (wulfenita y molibdenita) por vía química, consiste en disolver la muestra en  $HNO_3$ , y agregar  $H_2SO_4$  para precipitar el plomo en el caso de la wulfenita, el cual es filtrado junto con la sílice que contenga. A la solución hay que agregarle sulfato férrico en suficiente cantidad para retener todo el arsénico que como impureza se encuentra casi siempre en los minerales de molibdeno. Una vez agregado el fierro se casi neutraliza con amoníaco, se calienta la solución y se vacía en agua también caliente que contenga un 15% de  $NH_4OH$ , para precipitar todo el fierro como  $Fe(OH)_3$ , que retiene cuantitativamente el arsénico presente. Después de filtrar y lavar el precipitado, se pasa a la solución una corriente de  $H_2S$ , antes debe agregarse ácido tártrico para prevenir la precipitación del tungsteno y vanadio junto con el molibdeno que con el hidrógeno sulfurado pasa a  $(NH_4)_2MoS_4$ , que permanece en solución. Se agrega  $H_2SO_4$  hasta acidular ligeramente la solución, con lo cual el molibdeno pasa a sulfuro de molibdeno que precipita, se filtra y se pasa junto con el papel a un vaso donde se evapora con  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ , hasta que toda traza de papel haya desaparecido. Se agrega después granalla de zinc con lo cual el molibdeno se reduce parcialmente y el cobre que se encuentra como impureza precipita. Después de filtrar y lavar el precipitado, es necesario pasar rápidamente la solución por un reductor de zinc, con el objeto de que todo el molibdeno pase al estado trivalente. La solución es recibida en

un matraz y se titula inmediatamente con permanganato de potasio hasta color rosa permanente.

Como se puede ver, estos análisis sobre todo el de la wulfenita y molibdenita son sumamente largos, requiriendo gran número de filtraciones y evaporaciones que llevan además el peligro de una pérdida de molibdeno que, por mínima que fuese, teniendo en cuenta la pequeña proporción que de él se encuentra en sus minerales y aleaciones, perjudicaría enormemente a la industria.

Si se nota además, que en el análisis polarográfico no existen estos inconvenientes, ya que si hay formación de precipitado como en el caso de los ines cloro, no hay necesidad de filtrarlos sino sólo de dejarlos asentarse y si quedan partículas en suspensión, éstas no tienen efecto alguno sobre el polarograma, además de la poca importancia que tiene la presencia de otros cationes difíciles de separar como son: el tungsteno, vanadio, cromo, etc., se ve claramente que además de poderse hacer en un período de tiempo, 10 veces menor que el necesario en el método químico, se tiene una mayor probabilidad de exactitud.

## V

### MARCHA ADOPTADA PARA LA DETERMINACION DEL MOLIBDENO MEDIANTE EL NUEVO METODO

Para la determinación del molibdeno en aceros, el método que dió mejores resultados es como sigue:

Se disuelve un peso determinado del acero en limaduras (de acuerdo con su riqueza probable en molibdeno, de tal modo que la muestra contenga de 3 a 6 mg.) en ácido sulfúrico, si es necesario se agrega ácido nítrico que debe ser después eliminado por evaporación hasta la producción de humos blancos de  $\text{SO}_3$ . Se agrega después en caliente la cantidad de clorhidrato de hidroxilamina necesaria para reducir el fierro al estado ferroso. Como en el comercio es difícil de encontrar el sulfato de hidroxilamina, es generalmente necesario emplear el clorhidrato, habiendo entonces necesidad de eliminar después el ion cloro, para lo que se enfría la solución después de reducida y se lleva a 50 cc. en un matraz alorado donde se ha agregado además el ácido perclórico necesario para que haya un 5% de él. De allí se toman 10 cc. en los cuales se cuantea por medio del potenciómetro la cantidad de cloro; una vez determinada se agrega la cantidad de perclorato de plata necesario para precipitar la casi totalidad de iones cloro en los 40 cc. restantes. Se afora el matraz a 50 cc., se pasa la solución a la celda de electrólisis donde se le hace pasar una corriente de hidrógeno para eliminar el oxígeno que se encuentre en ella y se toma después el polarograma, en el cual después de revelado se mide la altura de la onda y por comparación con las curvas de soluciones cuya concentración de molibdeno trivalente son conocidas, se calcula la concentración de éste.

La curva del molibdeno del polarograma A de la lámina No. 3, pertenece a una muestra de acero al molibdeno suministrada por LA CONSOLIDADA, S. A.

El polarograma fué hecho por el método descrito y fué tomado a una sensibilidad de  $1/20$  y a  $25^\circ\text{C}$ . de temperatura; la curva tiene una altura de 39 mm., lo que comparando con las curvas conocidas señala una concentración en molibdeno de 0.31%, valor que concuerda con el del análisis gravimétrico efectuado por el autor y el obtenido en los laboratorios de LA CONSOLIDADA.

Para cuantear el molibdeno en la wulfenita y molibdenita, después de secar y moler el mineral, se pesa 1 gr. que se disuelve en ácido nítrico, se agrega después ácido sulfúrico que precipita al plomo y se calienta para eliminar el ácido nítrico. Se lleva la solución a un volumen conocido, por ejemplo 100 cc. de donde se toma centésima parte y se diluye a 100 cc., se agrega el ácido perclórico necesario para que se encuentre en un 5% de concentración y se pasa la solución a la celda de electrólisis, se hace pasar una corriente de hidrógeno y en seguida la corriente eléctrica, se grava el polarograma y después de revelar se hace la comparación con las curvas conocidas de molibdeno exavalente.

El polarograma B de la lámina No. 3 que fué hecho siguiendo el método arriba descrito, pertenece a un mineral de wulfenita; la onda debida al molibdeno tiene una altura de 19 mm. y el polarograma fué tomado a una sensibilidad de 1/50. Comparando con las curvas de valores conocidos se encuentra que hay un 8% de molibdeno en el mineral. Este mismo valor encontré haciendo el análisis por el método gravimétrico, solamente que, mientras éste necesitó dos días para ser efectuado, el polarográfico pudo ser terminado en dos horas.

Con este modesto trabajo espero haber contribuido a demostrar las ventajas que presenta el análisis polarográfico sobre los otros métodos, deseando que investigaciones posteriores perfeccionen el método esbozado.

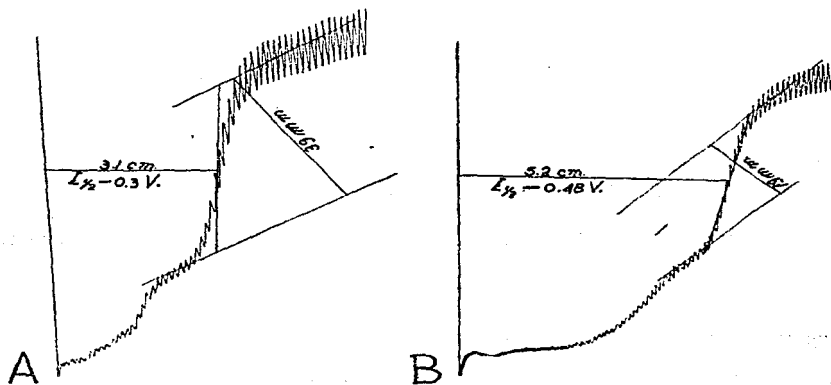


Lámina No. 3.

## BIBLIOGRAFIA

### POLAROGRAPHY

By I. M. Kolthoff and J. J. Lingane.  
Interscience Publishers, INC. (1941).  
New York, N. Y.

### STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS

By Scott.  
D. Van Nostrand Company, Inc.  
Fifth Edition.

### POTENTIOMETRIC TITRATIONS

By Kolthoff and Furman.  
John Wiley and Sons, Inc. (1931).  
New York.  
London Chapman and Hall, Limited 1931.

### MAXIMA ON CURRENT-VOLTAGE CURVES

By N. V. Emelianova and J. Heyrovsky  
Trans. Faraday Soc. (1928).

### POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF MOLYBDATE AND PHOSPHATE IONS

By F. A. Uhl.  
Z. anal. Chem. (1937).

### LIMITING CURRENTS IN ELECTROLYSIS WITH THE DROPPING MERCURY CATHODE

By J. Heyrovsky.  
Arhiv. Hem. Farm. (1934).

### TEXTBOOK OF MINERALOGY

By Edward S. Dana.  
John Wiley and Sons, Inc. New York.  
London Chapman and Hall, Limited.