



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUIMICO DE In(III) Y Ge(IV) EN MEDIOS
ACIDOS CONCENTRADOS (HCl Y H_2SO_4) POR
METODOS POLAROGRAFICOS.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JULIO CESAR AGUILAR CORDERO



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FEBRERO 1994



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 está 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.



EXAMENES PROFESIONALES
FAB. DE QUIMICA

JURADO

<i>Presidente</i>	Dr. Miguel Saloma Terrazas
<i>Vocal</i>	Dra. María Antonia Dosal Gómez
<i>Secretario</i>	Dra. Josefina De Gyves Marciniak
<i>1er Suplente</i>	Dr. Joan Genescá LLongueras
<i>2do Suplente</i>	M. en C. Aurora Ramos Mejía

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113 del departamento de Química Analítica de la
División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química,
UNAM.

Asesor

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

Sustentante

Julio César Aguilar Cordero

Con especialísimo tono dedico este trabajo a mi familia toda. A mi mamá le agradezco su vigor y fortaleza, a mis hermanos, sus formas y maneras de ser. A mi papá le ofrezco una enormísima disculpa. A todos ellos y a mi tío por su preocupación, gracias.

Para Mónica.

En prenda por los tiempos regalados quiero hacer patente la gratitud enorme que me ata a Ustedes, a quienes dedico lo aquí expuesto.

Gracias, de manera única:

A Estrella, con la esperanza de su eterno perdón y de su comprensión.

A Pati, porque la y no puede engalanarle más.

A Xochitl, sin acento, pero con muchísimo cariño.

Y a los demás:

A Rubén, Hugo, Toño y Ernesto les digo: jamás podré pagar lo que les debo. No vayan a molestarse por cobrarlo.

Dentro de estas dedicatorias vaya un apartado no muy lejano para Julia, Norma y Monserrat.

Esta página estaría incompleta si no incluyera a todos los personajes del laboratorio 113 de la Dra. Josefina de Gyves, especialmente a Eduardo, Kira, Juan Pablo y César.

Agradezco al H. Jurado el tiempo que empleó para la revisión del trabajo escrito y los comentarios que tuvieron a bien hacer sobre el mismo.

A la Dra. Josefina de Gyves no puedo menos que agradecerle todo su apoyo y esfuerzo y especialmente el haber confiado en mí desde un principio.

El presente trabajo se llevó a cabo gracias a la ayuda brindada por la Unión Europea de Naciones (proyecto CEE C11*/0552 MEX (JR)) y por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM (proyecto IN303589).

Igualmente agradezco el apoyo con que me distinguió la Secretaría de Actualización y Superación Académica (SASA), a través del subprograma 127 de formación de investigadores.

Partes del trabajo descrito a continuación se presentaron en los congresos XXVI de la Sociedad Química de México, VII Nacional de Electroquímica de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y VIII de la Asociación Mexicana de Química Analítica, celebrados en Monterrey, N.L. (septiembre de 1990), en Tequesquitengo, Mor. (julio de 1992) y en Querétaro, Qro. (junio de 1993), respectivamente.

Contenido

<i>Símbolos y abreviaturas</i>	iii
<i>Tablas y figuras</i>	v
<i>Introducción</i>	viii
<i>I. Generalidades</i>	
<i>I.1. El indio</i>	
I.1.1. Historia	1
I.1.2. Estado natural	1
I.1.3. Usos	1
I.1.4. Electroquímica del indio	3
<i>I.2. El germanio</i>	
I.2.1. Historia	5
I.2.2. Estado natural	5
I.2.3. Usos	6
I.2.4. Electroquímica del germanio	7
<i>Objetivos</i>	8
<i>II. Principios de la instrumentación</i>	
<i>II.1. Electrólisis y reacciones electroquímicas</i>	9
<i>II.2. Teoría de la electrólisis</i>	
II.2.1. Tratamiento semiempírico. Transporte de masa en estado estacionario	12
II.2.2. Reducción de compuestos de coordinación de cationes metálicos	14
<i>II.3. Polarografía</i>	14
<i>III. Trabajo experimental</i>	
<i>III.1. Procedimiento</i>	
III.1.1. Equipo y material	18

Contenido

III.1.2. Reactivos	18
III.1.3. Procedimiento polarográfico	18
III.2. Resultados y discusión	
III.2.1. Indio	
A) Medio HCl	
i) Polarografía clásica	19
ii) Polarografía diferencial de pulsos	24
B) Medio H ₂ SO ₄	
i) Polarografía clásica	25
ii) Polarografía diferencial de pulsos	27
III.2.2. Germanio	
A) Medio HCl	
i) Polarografía clásica	30
ii) Polarografía diferencial de pulsos	35
B) Medio H ₂ SO ₄	
i) Polarografía clásica	37
ii) Polarografía diferencial de pulsos	42
 <i>Conclusiones</i>	 50
 <i>Bibliografía</i>	 51

Símbolos y Abreviaturas

A	Ampere
A	Area del electrodo
β_j	Constante global de formación de la especie MX_j
cm	Centímetro
C	Capacitancia
C_i^*	Concentración de la especie <i>i</i> en el seno de la solución
$C_i(x,t)$	Concentración de la especie <i>i</i> , función de distancia y tiempo
C	Coulomb
D	Coefficiente de difusión
DME	Dropping Mercury Electrode (Electrodo gotéante de mercurio)
DPP	Differential Pulse Polarography (Polarografía Diferencial de Pulsos)
E	Diferencia de potencial eléctrico
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
$E_{O/R}^0$	Potencial normal o estándar del par redox O/R
ECS	Electrodo de calomel saturado
F	Faraday
g	Constante gravitacional
γ	Tensión interfacial
Γ_i	Exceso superficial de la especie <i>i</i>
h	Altura de la columna de mercurio
HMDE	Hanging Mercury Dropping Electrode (Electrodo de gota suspendida de mercurio)
i	Intensidad de corriente eléctrica
i_p	Intensidad de corriente de pico (DPP)
i_l	Intensidad de corriente límite
j	Densidad de corriente, i/A
Kg	Kilogramo
L	Litro
L	Ligante (pirogalol)
m	Metro
m	Flujo másico de mercurio
m_i	Coefficiente de transferencia de masa de la especie <i>i</i>
M	Molaridad
μ_i	Potencial químico de la especie <i>i</i>
$\bar{\mu}_i$	Potencial electroquímico de la especie <i>i</i> , definido como $\mu_i + z_i F E$
n	Número de electrones intercambiados
O	Oxidante
Q	Cantidad de carga eléctrica
q^M	Exceso superficial de carga en el electrodo

Símbolos y abreviaturas

r_c	Radio del capilar
R	Reductor
s	Segundo
SMDE	Static Mercury Dropping Electrode (Electrodo goteante estático de mercurio)
t	Tiempo
t_{max}	Tiempo de vida de la gota de mercurio
v	Velocidad de reacción
v_{tm}	Velocidad de transferencia de masa
V	Volt
x	Distancia
X	Ligante

Para facilitar a los interesados el acceso a la bibliografía disponible sobre los temas tratados en el presente trabajo, se ha preferido usar las siglas en idioma inglés con que se conocen las técnicas y dispositivos utilizados en la parte experimental.

Tablas y figuras

<i>Página</i>	<i>Tabla o figura</i>
2	Tabla 1. Contenido de indio en algunos minerales.
3	Tabla 2. Consumo estimado de indio en 1985 en el mundo occidental.
5	Tabla 3. Minerales con mayores contenidos de germanio.
7	Tabla 4. Mercado mundial de germanio en 1986.
17	Figura 1. Imposición del potencial en la polarografía diferencial de pulsos.
20	Figura 2. Polarogramas de In(III) 10^{-4} M en 3 medios a diferentes concentraciones de HCl.
21	Figura 3. Verificación de la Ley de Nernst para el sistema del In(III) en HCl 1 M. Figura 4. Determinación de la naturaleza de la intensidad de corriente límite para la reducción de In(III) en HCl 1 M.
22	Tabla 5. Variación del potencial de media onda de reducción de In(III) respecto a la concentración de ácido clorhídrico.
23	Figura 5. Variación del potencial de media onda del In(III) en función del logaritmo de la concentración de HCl. Tabla 6. Comparación de valores de constantes de formación globales de complejos In(III)-Cl ⁻ reportados por diversos autores.
24	Figura 6. Curvas de calibración para In(III) en HCl 1 y 5 M.
25	Figura 7. Método de adiciones estándar para la cuantificación de In(III) en HCl 5 M en presencia de Cd(II) 0.1 mM. Figura 8. Separación de los picos de reducción (DPP) de In(III) y Cd(II) en HCl 3 M. [In(III)] = [Cd(II)] = 10^{-4} M.
26	Figura 9. Polarograma de In(III) 1 mM en H ₂ SO ₄ 5 M.

<i>Página</i>	<i>Tabla o figura</i>
27	Figura 10. Análisis logarítmico del polarograma mostrado en la figura 9.
28	Figura 11. Polarogramas (DPP) de In(III) 0.5 mM en H ₂ SO ₄ 3 M.
29	Figura 12. $i_p = f([In(III)])$ en H ₂ SO ₄ para dos medios de concentraciones diferentes.
30	Figura 13. Análisis logarítmico de Ge(IV) 4*10 ⁻⁴ M en HCl 1 M. Pirogalol 0.01 M.
31	Figura 14. Polarograma de Ge(IV) 2*10 ⁻⁴ M en HCl 1 M. Pirogalol 5mM. Figura 15. Polarogramas de A.- una solución de Ge(IV) 0.4 mM en HCl 1 M en presencia de pirogalol 0.1 M y B.- la misma solución tras añadir 0.9 mL de Tritón X-100 al 0.002 %.
32	Figura 16. Polarograma de Ge(IV) 2*10 ⁻⁴ M en HCl 5 M. Pirogalol 0.01 M.
33	Figura 17. Variación de la intensidad límite de reducción de Ge(IV) en HCl 1 M en presencia de pirogalol 0.01 y 0.10 M con cambios de la altura de la columna de mercurio.
34	Tabla 7. Parámetros de regresión para la variación de i_l en función de la altura de la columna de mercurio a dos concentraciones diferentes de pirogalol. Tabla 8. Coeficientes de correlación de regresiones lineales para $i_l = f(h)$.
35	Figura 18. Polarograma (DPP) de Ge(IV) 5 μM en HCl 1 M en presencia de pirogalol 50 mM.
36	Figura 19. Efecto de la concentración de pirogalol sobre la i_p en soluciones de Ge(IV) 10 ⁻⁵ M en HCl 1 M. Tabla 9. Curvas de calibración para Ge(IV) (DPP) en HCl presencia de pirogalol 0.1 M.
37	Figura 20. Curvas de calibración para Ge(IV) en HCl en presencia de pirogalol 0.1 M.

<i>Página</i>	<i>Tabla o figura</i>
38	Figura 21. Polarograma de reducción de Ge(IV) 0.4 mM en H ₂ SO ₄ 2 M. [Pirogalol] = 0.02 M.
39	Figura 22. Análisis logarítmico de la reducción de Ge(IV) 5*10 ⁻⁵ M en H ₂ SO ₄ 0.5 M. [Pirogalol] = 0.08 M.
40	Figura 23. Curvas electrocapilares HCl-pirogalol.
41	Figura 24. Curvas electrocapilares H ₂ SO ₄ -pirogalol.
43	Figura 25. Curvas $q^M = f(-E)$ para HCl en ausencia y presencia de pirogalol.
44	Figura 26. Curvas $q^M = f(-E)$ para H ₂ SO ₄ en ausencia y presencia de pirogalol.
45	Tabla 10. Variación de la corriente de pico observada con la concentración de pirogalol en solución. Figura 27. Variación de i_p en función de la concentración de pirogalol en tres medios diferentes.
46	Figura 28. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la corriente de pico observada a concentración de pirogalol constante (0.08 M). Tabla 11. Límite de detección y parámetros de regresión para la determinación de Ge(IV) en H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de pirogalol 0.08 M.
47	Figura 29. Curvas de calibración para Ge(IV) en H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de pirogalol 0.08 M.
48	Figura 30. Efecto de la adición de sales sobre la corriente de pico observada para la reducción de Ge(IV) en H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de pirogalol 0.08 M.
49	Figura 31. Método de adiciones estándar para la determinación de Ge(IV) en presencia de Cd(II) 7*10 ⁻⁴ M.

INTRODUCCION

Junto con elementos tales como el silicio, el fósforo y el galio, el indio y el germanio forman uno de los grupos de elementos más importantes en el área de las tecnologías de la óptica y la electrónica. Su empleo para la fabricación de dispositivos semiconductores y lentes utilizados en aparatos emisores y receptores de luz infrarroja (por ejemplo) los hace materias primas comercialmente muy atractivas.

México cuenta con yacimientos de minerales sulfurados de zinc -esfaleritas- que contienen cantidades potencialmente aprovechables de indio y germanio, las cuales normalmente deben separarse de la matriz mineral tras un tratamiento hidrometalúrgico (lixiviación) de los residuos originados por la refinación del zinc que puede llevarse a cabo usando ácidos sulfúrico, nítrico o clorhídrico [25, 26], medios de donde el indio y el germanio son recuperados aprovechando métodos de intercambio iónico o de extracción líquido-líquido. Evidentemente, para estimar si el aprovechamiento de estos recursos es económicamente viable se requiere antes conocer el contenido de indio y germanio en los residuos mencionados. Debido a los medios tan ácidos en que se lleva a cabo la lixiviación, la determinación *in-situ* de las concentraciones presentes en solución de ambos elementos durante dicho tratamiento es una empresa difícil de realizar. Entre las técnicas más utilizadas con este fin se encuentran la espectrofotometría de absorción atómica de flama y horno de grafito [27, 28, 31, 32] y la espectrofotometría UV-visible [30], si bien las técnicas electroquímicas pueden ofrecer alternativas interesantes. Y entre estas últimas, las polarografías clásica y diferencial de pulsos son dos de las técnicas voltamperométricas de mayor difusión con fines analíticos, siendo posible complementar una con la otra: la primera da una idea de la complejidad de los procesos involucrados en las reacciones electroquímicas y permite evaluar la posibilidad de aplicación de un método polarográfico, mientras que la segunda permite obtener una mejor respuesta de tipo cuantitativo.

Como parte del proceso que conduce al establecimiento de métodos electroanalíticos, el estudio de los electrolitos y agentes complejantes permite proponer las mejores condiciones de trabajo, siendo particularmente importante

Introducción

cuando se presentan limitaciones en el empleo de algún medio reaccional dado o en la capacidad de detección de uno de los posibles estados de oxidación de un elemento químico. El presente trabajo no pretende sino dar una guía para la eventual aplicación de métodos polarográficos al análisis de In(III) y Ge(IV) en medios ácidos (HCl y H₂SO₄) concentrados, analizando algunos de los factores que más influyen sobre la respuesta que para ambas especies se obtiene con las dos técnicas voltamperométricas utilizadas.

I Generalidades

I.1 El indio

I.1.1 HISTORIA

El indio (número atómico 49, masa atómica 114.82) es un elemento metálico del grupo 13 de la tabla periódica. Fue descubierto en 1863 por F. Reich - profesor de física en la Escuela de Minas de Freiberg, en Alemania- y su asistente, H. T. Richter, quienes lo identificaron como un nuevo elemento a partir de una línea espectral color índigo -que posteriormente dio el nombre al elemento- nunca antes observada, que fue revelada durante los análisis espectrográficos de licores de $ZnCl_2$ obtenidos a partir de muestras de esfaleritas (ZnS), de las que originalmente intentaban extraer talio (elemento que se había descubierto 2 años atrás).

I.1.2 ESTADO NATURAL

En la superficie terrestre el indio se encuentra disperso en muchos minerales pero en cantidades pequeñas, siendo su abundancia comparable a la de la plata (0.1 ppm). No se le encuentra en estado nativo ni existe un mineral que pueda considerársele propio. De entre todos aquellos minerales que lo contienen, las esfaleritas son los más importantes, seguidos por algunos sulfuros de plomo y cobre, sin embargo, la cantidad de indio presente en tales minerales varía incluso en un mismo depósito. Típicamente es posible encontrarlo en concentraciones que van de 10 a 20 ppm (tabla 1), aunque se conocen ciertos minerales que contienen hasta 10 000 ppm (1 %).

I.1.3 USOS

Se han encontrado un gran número de usos para el indio (tabla 2). Es particularmente valioso en el desarrollo de aleaciones, pues con metales como el plomo, el cobre, el aluminio y el zinc pequeñas cantidades de indio producen materiales de alta dureza y resistencia a la corrosión. Algunas de estas aleaciones poseen un bajo punto de fusión, característica que se aprovecha para construir fusibles, reguladores térmicos y otros sistemas de seguridad. Existen soldaduras de alto contenido de indio que funcionan bien como selladores en aparatos de alto vacío.

Con metales no-ferrosos es posible fabricar materiales resistentes a la fragmentación y a la corrosión agregando un poco de indio. Asimismo es posible elaborar metales decorativos de alta dureza, durables y resistentes a la corrosión creando aleaciones del metal con oro (25 - 55 % Au), plata (10 - 33 % Ag), paladio (2 - 25 % Pd) y cobre (10 - 25 % Cu). Una aleación de oro, plata e indio (75, 20 y 5 %) se usa con fines decorativos (oro verde).

Tabla 1. Contenido de indio en algunos minerales [1]

MINERAL	COMPOSICIÓN	CONTENIDO DE In (ppm)
Esfalerita	ZnS	0.5 a 10 000
Galena	PbS	0.5 a 100
Calcopirita	CuFeS ₂	hasta 1 500
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	hasta 100
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	1- 1 000
Tetrahedrita	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.1 a 160
Covelita	CuS	hasta 500
Calcocita	Cu ₂ S	hasta 100
Pirita	FeS ₂	hasta 50
Estanita	Cu ₂ FeSnS ₄	hasta 1 500
Casiterita	SnO ₂	0.5 a 13 500
Wolframita	(Fe,Mn)WO ₄	hasta 16
Arsenopirita	FeAsS ₃	0.3 a 20

Como recubrimiento de metales, el indio ha mostrado buenas propiedades protectoras, disminuyendo el desgaste y previniendo la corrosión. En forma de filamentos puede emplearse en resistencias, termopares, galvanómetros y como rejilla en miras telescópicas.

Siendo sensible a la radiación neutrónica, el indio se utiliza también en barras de control en reactores nucleares y como indicador en dosímetros para trabajadores expuestos a radiaciones.

En ingeniería de radio y tecnología de semiconductores también existen aplicaciones para el indio. Se le destina para la producción de cristales de germanio utilizados como rectificadores y amplificadores, pues funciona como un agente que provoca una conductividad intermitente en el germanio. Asimismo es de particular importancia en transistores de germanio del tipo p-n-p. Por otro lado, el desarrollo de la segunda generación de sistemas de comunicación por fibras ópticas en 1980 llevó a la creación de nuevos dispositivos semiconductores laser y fotodetectores que funcionan a longitudes de onda comprendidas entre 1.3 y 1.6 μm .

Con el indio es posible fabricar también pantallas electroluminiscentes y de cristal líquido, empleándose para tales efectos películas delgadas de óxido de indio y estaño.

Tabla 2. Consumo estimado de indio en 1985 en el mundo occidental [1]

USO	CONSUMO (toneladas)
Aleaciones de bajo punto de fusión	12
Rodamientos	9
Aleaciones dentales	7
Barras de control en reactores nucleares	3.3
Lámparas de sodio de baja presión	4-5
Contactos eléctricos	8
Baterías alcalinas secas	6.8 (1987)
Fósforos	6 (1986, Japón)
Semiconductores (láseres, fotodetectores, circuitos integrados)	5
Dispositivos acoplados de carga (cámaras de video de infrarrojo)	3.5
Pantallas de cristal líquido	7

1.1.4 ELECTROQUÍMICA DEL INDIO [7]

1.1.4.a Potenciales estándar y formales en solución acuosa

De acuerdo con la literatura disponible, el potencial estándar del par In^{3+}/In fue determinado midiendo la fuerza electromotriz (emf) de celdas sin transferencia en soluciones de iones cloruro, sulfato y de mezclas sulfato-perclorato. La medición del valor exacto del E^0 se complica por la reacción



debido a la formación de cantidades apreciables de iones monovalentes inestables que afectan el potencial de equilibrio del indio y son fácilmente oxidados por iones H^+ . Al mismo tiempo, las mediciones de E^0 en medios débilmente ácidos pueden distorsionarse por la hidrólisis de iones In^{3+} . En soluciones de sulfatos hay complicaciones debidas a la disociación incompleta del sulfato de indio, mientras en soluciones de concentraciones comparables de iones cloruro los problemas surgen por la formación de complejos indio-cloruro. Los resultados más confiables ($E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}^0 = -0.582 \text{ V vs. ECS}$) parecen ser los obtenidos por Covington, Hakeen y Wyne-Jones [20], basados en la

medición de la emf de la celda $\text{In(Pt)}|\text{InCl}_3, \text{AgCl}|\text{AgCl}$ en soluciones de concentraciones suficientemente bajas de iones Cl^- (0.002 a 0.02 molKg⁻¹). Los valores de E° de los pares In^0/In^+ , $\text{In}^+/ \text{In}^{2+}$ e $\text{In}^{2+}/\text{In}^{3+}$ calculados mediante determinaciones titrimétricas de concentraciones de iones indio de grados de oxidación bajos en el sistema $\text{In}^0/\text{In}^{3+} + \text{HClO}_4$ 0.1 M, para los cuales se obtuvieron los valores de -0.14, -0.40 y -0.49 V respectivamente, deben estar alejados de los reales, pues el sistema $\text{In}^0/\text{In}^{3+}$ no está en equilibrio en el medio en el cual fueron realizadas las mediciones debido, entre otras razones, a la oxidación de los iones In(I) por los iones H^+ .

I.1.4.b Comportamiento electroquímico

En soluciones ácidas no complejantes, el In(III) se reduce irreversiblemente sobre el EGM (en medio HClO_4 0.1 M el potencial de media onda medido contra el ECS es -1.0 V). Si el pH se incrementa, la onda se desplaza hacia potenciales anódicos y continúa siendo irreversible hasta un pH = 2, donde a $E = -0.55$ V aparece una corriente límite bien definida que aumenta si el pH aumenta. Finalmente, a un valor de pH igual a 3 aparece una onda reversible en el polarograma ($E_{1/2} = -0.52$ V) y hay una corriente límite de difusión. La aparición de la onda polarográfica reversible se observa también cuando se añaden aniones polarizables (halogenuros, tiocianatos, acetatos) o algunos compuestos orgánicos. El comportamiento del In(III) en estos medios se ve afectado por fenómenos de formación de complejos o de adsorción. Asimismo, en presencia de las sustancias mencionadas, es posible observar en el polarograma de reducción del In(III) un mínimo. La corriente límite en estas condiciones es de naturaleza catalítica.

Como se dijo anteriormente, una de las características del comportamiento electroquímico del indio es su corriente de intercambio, relativamente pequeña en soluciones ácidas y en ausencia de agentes complejantes. El indio existe entonces como el complejo $\text{In(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ y la velocidad de intercambio de moléculas de agua de esta especie es pequeña, por lo que la reducción electroquímica total incluye pasos químicos que conducen a la labilización de la esfera de hidratación del catión como resultado de la formación de intermediarios reactivos a partir del complejo hexaacuoindico (3+), siendo ésta una de las principales razones de la irreversibilidad del proceso electródico en el que interviene el indio en dichas soluciones.

1.2 El germanio

1.2.1 HISTORIA

El germanio (número atómico 32 y peso atómico 72.59) es un elemento semiconductor que se encuentra ubicado en el cuarto período del grupo 14 (IV A) de la tabla periódica. El descubrimiento del germanio es un hecho particular que representa para la historia de la Química algo semejante a lo que significa el hallazgo del planeta Neptuno para la Astronomía [5]. Siguiendo las predicciones elaboradas como parte de la formulación y construcción de la Ley y la tabla periódicas por D. Mendeleev en 1871, el químico alemán C. A. Winkler aisló en 1886 un nuevo elemento -al que llamó germanio- a partir de muestras de un mineral conocido como argirodita (Ag_8GeS_6), que se había obtenido de una mina en Sajonia. Winkler no pudo saber inmediatamente si el elemento por él descubierto era el eka-silicio o el eka-antimonio, ambos previstos por Mendeleev, debido a la imperfección de algunos métodos analíticos de la época, pero posteriormente y gracias a sugerencias hechas por Von Richter y Lothar Meyer, el mismo Winkler reconoció en el germanio al eka-silicio [4].

1.2.2 ESTADO NATURAL

El germanio no se encuentra libre en la naturaleza y existen un sinnúmero de minerales que lo contienen en pequeñas cantidades (0.1-29 % en peso). En la tabla 3 se ennumeran los minerales más importantes de entre aquellos que lo contienen.

Tabla 3. Minerales que contienen germanio en mayores cantidades [2]

<i>MINERAL Y COMPOSICION</i>	<i>CONTENIDO DE Ge (% en peso)</i>
Stottita, $\text{FeGe}(\text{OH})_6$	29
Schauerteita, $\text{Ca}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14
Briarita, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{GeS}_4$	13 - 17
Germanita, $\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$	5 - 10
Renierita, $(\text{Cu,Fe,Ge,Zn,As})\text{S}$	6.3 - 7.7
Argirodita, $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$	1.8 - 6.9
Canfeldita, $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot (\text{Sn,Ge})\text{S}_2$	0.1

El potencial iónico (razón entre la carga y el radio de un ion) del germanio(IV) es muy semejante al de un gran número de otros iones y es por ello que existen tan pocos minerales "distintivos" del germanio.

Por otra parte, aunque no es escaso (su abundancia promedio en la corteza terrestre -6.7 ppm- es del orden de las del zinc y el plomo), sí se le halla muy disperso en la naturaleza. Dieciséis minerales contienen de 0.1 a 1 % en peso de germanio; otros 700 lo contienen desde 0.0001 hasta un 0.1 % y los silicatos presentan, en general, las menores cantidades de germanio entre los minerales.

1.2.3 USOS

El germanio se emplea en la manufactura de una vasta gama de productos de alta tecnología (tabla 4). En la actualidad, el área más importante dentro de las industrias consumidoras de germanio es la fabricación de materiales ópticos, pues representa cerca del 50 % del consumo mundial. El germanio es material primario para la producción de lentes y ventanas usados en el desarrollo de visores térmicos (IR) que funcionan en el intervalo de longitudes de onda que va de 8 a 12 μm . El remplazo de silicio por germanio como catión en vidrios ópticos lleva su transmitancia hacia longitudes de onda mayores e incrementa su índice de refracción. Esta última propiedad se aprovecha para confinar señales dentro del alma de fibras ópticas empleadas en telecomunicación.

Con As, Sb, y Se el germanio forma vidrios anóxicos que sirven en dispositivos ópticos infrarrojos.

El segundo campo en importancia de empleo del germanio es aquel de los catalizadores de polimerización de poliésteres (como el PET) y de fibras textiles sintéticas. El catalizador de germanio, por su precio elevado, se usa sólo cuando el producto final debe ser incoloro, como en el caso de las películas fotográficas.

Algunos germanatos cristalizan como fósforos típicos y reemiten la energía absorbida como radiación visible. Los germanatos y fluorogermanatos de Mg (por ejemplo el $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{10}\text{O}_{48}$ y el $\text{Mg}_{56}\text{Ge}_{15}\text{O}_{66}\text{F}_{20}$) se usan en lámparas como recubrimiento fluorescente.

En el área de la electrónica, el interés por el germanio se basa en las ventajosas características de movilidad de acarreadores de carga que se tienen en él. Algunas aplicaciones típicas son los dispositivos de alto poder con pequeña pérdida energética y los fotodetectores. De estos últimos, los de mayor demanda son los detectores espectroscópicos de rayos γ [4].

Tabla 4. Mercado mundial de Ge en 1986 (no se incluye al bloque oriental) [2]

APLICACION	PRODUCTO	CONSUMO (Ton)	CRECIMIENTO ANUAL (%)
Óptica de infrarrojo	Ge monocristalino, policristalino y grado óptico	35	15
Fibras ópticas	GeCl ₄ de alta pureza	13	10
Catálisis	GeO ₂	13	5
Electrónica, optoelectrónica	Monocristales dopados	2	5
Detectores de radiación de alta energía	Monocristales de alta pureza	1	5
Luminiscencia	GeO ₂	1	5
Vidrios, aleaciones e implementos médicos	GeO ₂ , Ge en polvo y pastillas	5	
	TOTAL	70	11

1.2.4 ELECTROQUÍMICA DEL GERMANIO [8]

Existen pocos trabajos sobre sistemas electrodo-electrolito que involucren al germanio. Entre ellos se cuentan estudios sobre la reducción polarográfica del Ge(IV) en soluciones ácidas de catecol donde se postulan como especies electroactivas a diversos complejos mixtos Ge-OH-catecol. El catecol se añadió para aumentar el grado de reversibilidad de la reducción del Ge(IV). En ausencia de catecol, según se observó, el potencial polarográfico de media onda ($E_{1/2}$) se desplaza -en la mayoría de los electrolitos- cerca de 1.0 V del valor reversible. Algunos valores característicos de estos potenciales irreversibles de media onda van de -1.3 V (vs. ECS) en Na₂EDTA 0.1 M hasta -1.6 V (vs. ECS) en KCl 0.1 M. La adición del catecol al electrolito lleva el $E_{1/2}$ a un valor cercano a -0.4 V (vs. ECS).

La reducción polarográfica de Ge(II) en soluciones ácidas de iones perclorato y cloruro presenta diferencias claras. En HClO₄ el Ge²⁺ es inestable y ello dificulta la adquisición de datos confiables a partir de los fenómenos observados; en cambio, en presencia de iones cloruro, la reducción del Ge(II) se produce como un proceso reversible de intercambio de dos electrones cuyo valor de $E_{1/2}$ depende de la concentración de iones cloruro presentes en el electrolito.

Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- ✓ Caracterizar los fenómenos involucrados en la reducción polarográfica de In(III) y Ge(IV).
- ✓ Describir las diferencias de comportamiento electroquímico de cada catión en los ácidos clorhídrico y sulfúrico.
- ✓ Comparar los factores que influyen en las reducciones polarográficas de In(III) y Ge(IV).
- ✓ Evaluar la posibilidad de desarrollo de metodologías de análisis para los elementos de interés mediante el uso de la polarografía diferencial de pulsos.
- ✓ Sugerir los medios más apropiados para la determinación polarográfica de In(III) y Ge(IV).
- ✓ Estudiar algunas probables interferencias para la cuantificación de In(III) y Ge(IV) en los medios sugeridos para tal fin.

II. Principios de la instrumentación [9, 10, 14-16, 19]

II.1. Electrólisis y reacciones electroquímicas

La electrólisis es el proceso de intercambio de carga que se lleva a cabo entre un conductor iónico y uno electrónico, bien sea en el sentido espontáneo, desde el punto de vista termodinámico, o en el que no lo es. Los conductores electrónicos son llamados electrodos, y éstos, en contacto con una solución conductora, llamada electrolito (el conductor iónico) permiten medir cantidades de corriente o diferencias de potencial eléctricas existentes en el sistema. Bajo ciertas condiciones un electrodo sumergido en una solución de una especie oxidante puede ceder electrones, como puede tomarlos de una solución donde existe alguna especie reductora. Cuando cualquiera de tales procesos ocurre se dice que se lleva a cabo una reacción electroquímica. El electrodo sobre el cual se produce la reducción se conoce como cátodo, mientras que aquel donde se realiza una oxidación es llamado ánodo. Cada uno de ellos sumergido en una solución de electrolito forma lo que se conoce como media celda y el resultado de la unión de dos medias celdas es una celda electroquímica con dos terminales, el ánodo y el cátodo. En condiciones denominadas faradaicas (corriente eléctrica neta distinta de cero) la celda electroquímica puede producir o consumir energía eléctrica, mediante electrólisis interna (vía una transformación química de las especies presentes en el electrolito, en cuyo caso se tiene una pila galvánica) o a través de la imposición de una diferencia de potencial entre las terminales distinta a la de equilibrio de la celda electroquímica (a la que entonces se conoce también como celda electrolítica). La corriente que se produce en el sistema es proporcional a la velocidad de electrólisis según:

$$i = dQ/dt \quad (\text{II.1.1})$$

$$\frac{Q}{nF} = N \quad (\text{II.1.2})$$

$$v = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (\text{II.1.3})$$

Debido a que las reacciones electroquímicas son de naturaleza heterogénea es necesario considerar la magnitud de la interfase y es por ello que sus velocidades de reacción generalmente se expresan en unidades de $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, es decir:

$$v = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{II.1.4})$$

Los procesos electródicos involucran la transferencia de carga (electrones) a través de la interfase entre dos fases adyacentes. Estas transferencias serán posibles sólo cuando la especie electroactiva se encuentre a una distancia de magnitud molecular cercana a la superficie del electrodo, e incluso puede necesitarse la existencia de un enlace entre el electrodo y el reactivo.

Obviamente la conversión continua del reactivo a producto requiere un suministro del reactivo al lugar donde ocurre la reacción y el transporte del producto hacia el seno del electrolito o al interior del electrodo (cuando se usan electrodos líquidos o de gas y tal fenómeno puede ocurrir). De esta manera, un análisis muy simplificado de la transformación electroquímica de una especie oxidante O puede asegurarse que ésta ocurre a través de tres pasos básicos:

- i) $O_{sol} \xrightarrow{\text{transporte de masa}} O_d$
- ii) $O_d \xrightarrow{\text{transferencia de electrones}} R_d$
- iii) $R_d \xrightarrow{\text{transporte de masa}} R_{sol}$

donde cada uno se realiza a velocidades distintas, por lo cual aquel más lento determina el valor de la velocidad del proceso completo. La reacción electroquímica más sencilla es aquella en la cual las cinéticas de transferencia electrónica y de las reacciones químicas asociadas son muy rápidas comparadas con la velocidad del proceso de transferencia de masa. La velocidad neta de la reacción electroquímica está entonces impuesta por la rapidez con la cual las especies electroactivas llegan a la superficie del electrodo. Los fenómenos de transporte (movimiento de material de un sitio a otro dentro de un sistema) involucrados en las reacciones electroquímicas pueden ser de tres tipos:

Migración, durante la cual partículas cargadas (iones) son puestas en movimiento debido a la influencia de un campo o un gradiente de potencial eléctricos,

Difusión, que es el movimiento de especies (sean neutras o no) debido a la presencia de un gradiente de potencial químico (por ejemplo, producido por un gradiente de concentración); y finalmente

Convección, fenómeno al cual se le conoce también como transporte hidrodinámico o de agitación y que ocurre natural (por gradientes de densidad) o artificialmente.

Sin embargo, en la práctica difícilmente se presentan condiciones bajo las cuales no deban considerarse otras reacciones y diferentes procesos acoplados a la reacción electroquímica, tales como:

Formación de fases: Un sinnúmero de reacciones electroquímicas dan como productos sustancias que pueden depositarse sobre el electrodo. La nucleación de sólidos metálicos y cristalinos y el crecimiento de dichas fases son ejemplos comunes de este fenómeno.

Reacciones químicas: Estas pueden ocurrir tanto en medio homogéneo -a medida que el reactivo avanza hacia el electrodo o conforme los intermedios o productos se desplazan hacia el seno de la solución- como en medio heterogéneo (donde las sustancias reaccionan entre sí adsorbidas sobre el electrodo).

Adsorción: La naturaleza heterogénea de las reacciones electroquímicas permite la observación de interacciones entre la superficie del electrodo y las especies presentes en el electrolito originalmente o como resultado de la electrólisis. Dos tipos de adsorción son los que interesan en el campo de la electroquímica, el primero de ellos involucra especies iónicas cercanas al electrodo que se ven perturbadas en su distribución por fuerzas electrostáticas de largo alcance, y se conoce como **adsorción no específica**. El otro provoca la formación de una capa (que puede cubrir la superficie del electrodo parcial o totalmente) de adsorbato fuertemente ligada al electrodo y es llamado **adsorción específica** o **superequivalente**. En cualquier caso, los adsorbatos pueden presentar o no electroactividad y la diferencia entre la adsorción específica y no específica radica (como ocurre en el caso de la comparación entre la presencia en solución de un ion en medio de una atmósfera iónica de iones de la carga opuesta y de la formación de un complejo mediante la creación de un enlace) en la magnitud de las interacciones de las especies adsorbidas con la superficie del electrodo.

El estudio de la interfase electrodo-electrolito es evidentemente una de las bases de la Electroquímica, puesto que ésta no se entiende sin comprender la naturaleza de la región donde se llevan a cabo las reacciones electródicas. La formación de la interfase es en cierta manera consecuencia de la existencia de una diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito. Esta diferencia de potencial produce un ordenamiento espacial distinto al existente en cualquiera de las fases puras, en el cual puede existir una separación de cargas, que constituye lo que se conoce como la doble capa electroquímica. El arreglo estructural de la doble capa influye en el comportamiento cinético de los procesos de electrodo y por ello ha sido objeto de innumerables trabajos experimentales y teóricos. Unas de las herramientas primarias de estudio de adsorción en la interfase son las curvas electrocapilares, que muestran como varía la tensión interfacial en función del potencial aplicado a la celda electroquímica. La facilidad con la que se mide γ en el caso de dos fases líquidas ha conducido a que el trabajo con electrodos de mercurio dominen el área. Con el DME es posible obtener de manera sencilla las curvas electrocapilares, puesto que justo en el momento en el que la gota cae (t_{max}), γ se opone al peso de la gota, que está dado por el producto $mg t_{max}$. La relación explícita entre γ y t_{max} es:

$$t_{\max} = \frac{2\pi c}{mg} \gamma \quad (\text{II.1.5})$$

Por otra parte, la variación de la tensión interfacial con el potencial aplicado y con la composición de la disolución está dada por la llamada isoterma de adsorción de Gibbs o ecuación electrocapilar:

$$-d\gamma = q^M dE + \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i \quad (\text{II.1.6})$$

De la forma de las curvas electrocapilares es posible obtener información acerca de algunos de los fenómenos que se presentan en las interfaces electrodo-disolución que puede explicar el comportamiento de los procesos electródicos.

II.2. Teoría de la electrólisis

La teoría de la electrólisis puede estudiarse desde dos puntos de vista: uno pragmático, cuasiestático basado en el establecimiento del proceso electródico reversible expresado en términos termodinámicos mediante la ecuación de Nernst, y otro cinético, más dinámico, que permite considerar los casos reversible e irreversible a partir del paso de una corriente a través del sistema. Sin embargo, dados los alcances del presente trabajo, a continuación se tratará a manera de rápida introducción a la teoría de la electrólisis únicamente el primero.

II.2.1. Tratamiento semiempírico. Transporte de masa en estado estacionario

Considérese la reducción (en el cátodo de la celda electrolítica) de una especie oxidante O:



En ausencia de migración de la especie electroactiva, asegurada por la presencia de un electrolito soporte, la velocidad de transporte de masa es proporcional al gradiente de concentración existente cerca de la superficie del electrodo siempre y cuando no exista flujo en la solución, según la 1ª Ley de Fick:

$$v_{tm} \propto \left(\frac{\partial C_O(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{II.2.2})$$

La relación II.2.2 puede aproximarse a la ecuación siguiente:

$$v_{tm} = -m_O [C_O^* - C_O(x=0)] \quad (\text{II.2.3})$$

donde la constante de proporcionalidad m_O es un coeficiente de transferencia de masa en ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Combinando las ecuaciones II.1.4 y II.2.3 obtenemos para la corriente de reducción (negativa, por convención) la relación:

$$\frac{i}{nFA} = m_O [C_O(x=0) - C_O^*] \quad (\text{II.2.4})$$

En condiciones de reacción catódica neta se produce R al electrodo, de manera tal que $C_R(x=0) > C_R^*$ (C_R^* es la concentración de R en el seno de la solución). Por lo tanto, y siguiendo la convención de una corriente catódica negativa se tiene:

$$\frac{i}{nFA} = -m_R [C_R(x=0) - C_R^*] \quad (\text{II.2.5})$$

Los valores de $C_O(x=0)$ y de $C_R(x=0)$ son funciones de la diferencia de potencial existente en la celda electrolítica, E . La velocidad del transporte de masa de O se incrementa conforme $C_O(x=0)$ tiende a ser nula, y alcanza su máximo valor en el momento en que $C_O(x=0)$ es tal que $C_O^* - C_O(x=0) \approx C_O^*$. Bajo estas circunstancias el valor observado de corriente es conocido como corriente límite y está dado por:

$$i_{l,O} = -nFA m_O C_O^* \quad (\text{II.2.6})$$

que en el caso de la oxidación de un reductor es

$$i_{l,R} = nFA m_R C_R^* \quad (\text{II.2.6'})$$

Así, puesto que el proceso electródico ha alcanzado su mayor velocidad, O es reducido tan pronto llega a la superficie del electrodo y la concentración $C_O(x=0)$ puede calcularse usando las ecuaciones II.2.4 y II.2.6:

$$\frac{C_O(x=0)}{C_O^*} = 1 - \frac{i}{i_{l,O}} \quad (\text{II.2.7})$$

Como puede verse, la concentración de O en la superficie del electrodo es directamente proporcional a la corriente y varía desde C_O^* hasta valores prácticamente despreciables cuando se alcanza el valor de corriente límite.

Si la cinética de transferencia de electrones es rápida, puede considerarse que las concentraciones al electrodo de O y R están en equilibrio (asumiendo que ambas especies son solubles) tal como se expresa mediante la ecuación de Nernst para el par:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)} \quad (\text{II.2.8})$$

a partir de la cual es posible obtener la forma de las curvas $i=f(E)$, combinándola con las ecuaciones II.2.4, II.2.5, II.2.6 y II.2.6':

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{l,O} - i}{i - i_{l,R}} \quad (\text{II.2.9})$$

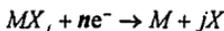
El potencial que se ha aplicado cuando la intensidad de corriente alcanza la mitad del valor correspondiente a la i_l , es una característica propia de cada sistema puesto que:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} \quad (\text{II.2.10})$$

Por lo general, las magnitudes de los coeficientes de transferencia de masa m_R y m_O , también conocidos como coeficientes de difusión, son muy semejantes, de modo que el potencial de media onda es aproximadamente igual al valor del E^0 del sistema considerado.

II.2.2 Reducción de compuestos de coordinación de cationes metálicos

La adición de un reactivo complejante a una solución de cationes metálicos produce la aparición de una curva i - E a un valor de potencial más catódico que el de reducción del catión libre, puesto que la reducción de la nueva especie



es una reacción electroquímica más difícilmente realizable. La corriente debida a la reducción del complejo será proporcional a la concentración de MX_j presente en la solución, según la ecuación II.2.6. El potencial normal del par MX_j/M puede calcularse restando del valor de potencial normal del par M^{n+}/M el término $(-0.06/n)\beta_j$. Aplicando todo esto y utilizando la ecuación de Nernst puede obtenerse la ecuación de la curva i - E de reducción del complejo MX_j :

$$E = E^0 - \frac{0.06}{n} \beta_j - \frac{0.06j}{n} \log[X] + \frac{0.06}{n} \log \frac{i_{MX_j} - i}{i}$$

Si ahora se incluye al término de concentración de ligante en la definición de potencial de media onda tendremos:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{m_M}{m_{MX_j}} - \frac{0.06}{n} (\beta_j + j \log[X])$$

donde se puede notar la influencia que tiene la concentración del ligante sobre el potencial de media onda. Si se obtienen los valores de $E_{1/2}$ a diferentes valores de $[X]$, una gráfica de éstos en función de la concentración de ligante será una línea recta de pendiente con valor igual a $-j(0.06/n)$ y ordenada al origen (llevando a $[X] = 1 \text{ M}$) $E_{1/2} - (0.06/n)\beta_j$. Este método de determinación de constantes fue desarrollado por J.J. Lingane en 1941 [15], y en los casos en que existe formación de complejos sucesivos, permite la evaluación de los diferentes valores de j y β_j a partir de las ecuaciones anteriores (pendiente y ordenada al origen) obtenidas de los varios segmentos de recta que se presentan en la gráfica de $E_{1/2} = f(\log[X])$.

II.3. Polarografía

En general, los métodos electroquímicos de análisis pueden separarse en dos grandes grupos, dependiendo de la presencia o no de una corriente neta de electrólisis en la celda, conocidos como métodos faradaicos y métodos no faradaicos. Dentro de estos últimos se cuentan los análisis conductimétricos

(donde se miden los cambios en la conductividad de una solución de electrolitos bajo condiciones dadas) y los potenciométricos (mediante los cuales es posible determinar la concentración de una sustancia midiendo en las celdas la diferencia de potencial que se establece entre los electrodos indicador y de referencia. Entre los métodos faradaicos más importantes se tienen a la electrogravimetría -que involucra la medición de la cantidad de un elemento depositado sobre un electrodo inerte (tal como una rejilla de platino) mediante electrólisis a potencial fijo o a corriente constante-, la coulombimetría -con la cual es posible cuantificar la cantidad de coulombios que se requieren para transformar una sustancia mediante electrólisis- y la voltamperometría -que permite obtener curvas de intensidad de corriente eléctrica en función del potencial aplicado a la celda-. La medición del cambio en la corriente de electrólisis con respecto al potencial aplicado a la celda electrolítica utilizando un electrodo de mercurio (DME) como electrodo de trabajo se conoce como polarografía. La polarografía fue inventada en 1920 por J. Heyrovsky (quien ganó el Premio Nobel de Química en 1959). Básicamente la polarografía permite registrar la corriente directa que se genera en la celda con la aplicación lenta de una diferencia de potencial creciente entre el DME y un electrodo de referencia. La reducción del hidrógeno sobre el DME se lleva a cabo a potenciales muy negativos, y gracias a ello es posible seguir reacciones de reducción en un amplio intervalo de potenciales (0.0 a -2.2 V en los mejores casos). Por otra parte a causa de la oxidación eventual del mercurio, la polarografía está limitada a un intervalo de potenciales positivos muy corto (0.6 a 0.0 V). El hecho de emplear un electrodo líquido permite usar electrodos no estacionarios (donde la superficie de trabajo cambia con el tiempo) y electrodos estacionarios sin modificaciones esenciales de uno al otro. El primero de estos grupos se caracteriza por el hecho de que los riesgos de contaminación son pequeños y entre los electrodos dinámicos más utilizados está el electrodo goteante de mercurio de Heyrovsky, que está constituido por un tubo capilar de unas pocas décimas de milímetro de diámetro interno por donde fluye el mercurio, en forma de gotitas esféricas, a la solución. El flujo está asegurado por la presión de una columna de mercurio de una altura suficiente para que el tiempo de formación de una gota -o tiempo de goteo- esté comprendido entre dos y seis segundos. Actualmente existen montajes que permiten controlar el tiempo de goteo mediante martillos mecánicos, pudiéndose alcanzar tiempos de vida de gota de hasta 5 ms. Dentro de los electrodos polarográficos no estacionarios se tienen variaciones del DME tales como el electrodo de gota estática de mercurio (SMDE) y el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE). Mediante el uso de estos electrodos es posible realizar experimentos donde el barrido de potencial es muy rápido y que prácticamente son muy difíciles de llevar a cabo con el DME, así como es posible lograr depósitos anódicos o catódicos de sustancias que permiten mejorar la sensibilidad de la técnica en varios órdenes de magnitud.

Como una consecuencia de la geometría particular del DME, la teoría de la electrólisis descrita antes debe sufrir algunos cambios. Estos fueron

desarrollados por Ilkovic en 1934, colaborando estrechamente con Heyrovsky, y se expresan en la ecuación de Ilkovic:

$$i_t = 0.732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C^* \quad (\text{II.3.1})$$

A partir de ésta se obtienen las expresiones para las corrientes anódica y catódica:

$$i_a = 0.732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}[C_R^* - C_R(x=0)] \quad (\text{II.3.2})$$

$$i_c = -0.732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}[C_O^* - C_O(x=0)] \quad (\text{II.3.3})$$

Si $F = 96487$ coulombs, la concentración C se expresa en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ y m toma las unidades $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$, la ecuación (II.3.1) queda escrita como

$$i_t = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C^* \quad (\text{II.3.4})$$

La polarografía clásica, la cual se ha tratado hasta ahora en esta sección, no permite (en general) el análisis de concentraciones de analito menores a $\sim 10^{-4}$ M. Para realizarlo se emplean técnicas polarográficas más sensibles, entre las cuales se encuentra la polarografía diferencial de pulsos. Esta consiste en la comparación entre mediciones de corriente hechas justo antes de la caída de la gota y poco antes de la aplicación de un pulso de potencial que puede ir desde $5 \leq \Delta E \leq 100$ mV y que es impuesto sobre una rampa de potencial linealmente creciente (ver figura 1). Las medidas de Δi resultantes se presentan en forma de picos en una gráfica de las mismas en función del potencial aplicado, en los cuales el máximo se presenta cercano al valor de $E_{1/2}$ cuando se utilizan pulsos de potencial pequeños (cercanos a 10 mV). La corriente residual se presenta en esta técnica como una interferencia menor, debido a que la sustracción de una medida de corriente de la otra se produce entre dos valores de potencial que difieren muy poco entre sí. De este modo es posible alcanzar límites de detección del orden de $0.01 \mu\text{M}$.

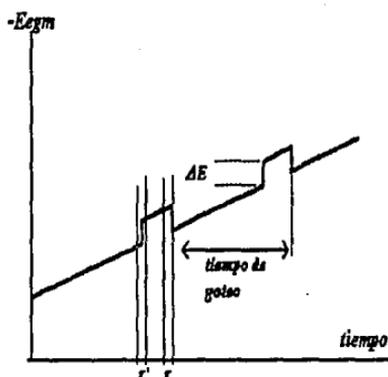


Figura 1. Imposición del potencial en la polarografía diferencial de pulsos.

La relación existente entre la corriente de pico y el potencial aplicado puede obtenerse como

$$\Delta i = \frac{(nF)^2}{RT} AC(-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P}{(1+P)^2} \quad (\text{II.3.5})$$

para el caso de amplitudes de pulso pequeñas, donde $P = e^{(nF/RT)(E-E_V)}$ y t_m es el intervalo de tiempo de espera entre la aplicación del pulso y la medición de la corriente, y en general

$$E_{pico} = E'_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2} \quad (\text{II.3.6})$$

donde el signo depende del proceso que se estudia (positivo para una oxidación y negativo para una reducción).

III. Trabajo experimental

III.1 Procedimiento

III.1.1 EQUIPO Y MATERIAL

Las experiencias que dieron lugar al presente trabajo se realizaron con dos equipos potencióstáticos: un polarógrafo E.G.&G. PARC modelo 174-A (acoplado a un registrador XY HoustonRE0074) y un Analizador Polarográfico E.G.&G. PARC modelo 264 (acoplado a un registrador XY E.G.&G. PARC). Se utilizaron como electrodos de trabajo un electrodo goteante de mercurio (DME) con un martillo mecánico E.G.&G. PARC modelo 174/70 para controlar el tiempo de goteo y un electrodo estático goteante de mercurio (SMDE) E.G.&G. PARC modelo 303A. Con la primera columna la celda polarográfica empleada debía contener al menos 40 mL de solución; en el segundo caso, las celdas permitieron usar un volumen más pequeño de solución (10 mL). Como electrodos de referencia se utilizaron electrodos de Ag/AgCl, calomel saturado y de Hg/Hg₂SO₄ (inmersos en soluciones de KCl, HCl y K₂SO₄ 0.1 M para evitar la contaminación de los electrodos). Los valores de potencial que se encontrarán en adelante están referidos al electrodo de calomel saturado, a menos que se mencione algo diferente. Finalmente cuando fue necesario utilizar montajes de tres electrodos se empleó un electrodo de platino de superficie mucho mayor que la del electrodo de trabajo como electrodo auxiliar.

III.1.2 REACTIVOS

Todos los reactivos empleados fueron de calidad R.A., a menos que se mencione su pureza. Para la preparación de las disoluciones de indio se usó bien InCl₃ Merck disuelto en agua desionizada o In₂O₃ Aldrich (99.99 % de pureza), disuelto en HNO₃ aproximadamente 1 M. Las soluciones de germanio se prepararon tras disolver la cantidad apropiada para el caso de GeO₂ Aldrich (99.999 % de pureza) en un volumen pequeño (cerca de 5 mL) de NaOH al 2 %.

III.1.3 PROCEDIMIENTO POLAROGRAFICO

De cada solución se colocó el volumen necesario en una celda polarográfica, a través de la cual se hizo pasar una corriente de nitrógeno durante 8 minutos a fin de eliminar el oxígeno disuelto (para establecer el tiempo indicado se siguió la magnitud de las corrientes residuales). Durante el trabajo con Ge(IV) en medios que contenían pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno), éste fue añadido en forma sólida en las celdas después de los 8 minutos mencionados, tras de los cuales se permitió el paso de nitrógeno dentro de la solución por otros 4 minutos, hasta la disolución completa del reactivo. Para los experimentos realizados en condiciones faradaicas se trabajó con un sistema de tres electrodos. En las determinaciones del tiempo de goteo en función del potencial aplicado, al igual que en aquellas de intensidad de corriente límite en función de

la altura de la columna de mercurio, se permitió la caída libre de las gotas de mercurio; en las primeras además se usaron los electrodos de referencia adecuados para el medio estudiado (ECS para HCl y de mercurio-sulfato mercurioso para H_2SO_4).

III.2. Resultados y discusión

III.2.1 Indio

A) Medio HCl

i) Polarografía clásica

En polarografía clásica se observa que el dominio de electroactividad del electrolito se reduce a medida que aumenta la concentración de HCl, extendiéndose desde aproximadamente 0.200 (muro de oxidación del mercurio) hasta -0.927 y -0.780 V para medios 0.1 y 5 M en HCl, respectivamente, para una sensibilidad de 20 μA . Las señales correspondientes a soluciones de $In(III)$ 10^{-4} M, introducido como cloruro de indio(III) en soluciones de diferente concentración en HCl presentan potenciales de media onda que se desplazan hacia valores más negativos a medida que la cantidad de ion cloruro se incrementa en las soluciones. En la figura 2 se representan tres polarogramas de la reducción del indio(III) en diversos medios, ejemplificando los desplazamientos observados del potencial de media onda. Este comportamiento se debe, de acuerdo a los datos existentes en la literatura, a la formación de diversos complejos indio(III)-ion cloruro. Los valores dados en la literatura para las diferentes constantes de formación de dichos complejos son disímiles y ello llevó a considerar la posibilidad de determinar algunos de los valores mencionados utilizando el método propuesto por J.J. Lingane que se mencionó anteriormente. Este método sólo es aplicable a procesos reversibles controlados por difusión.

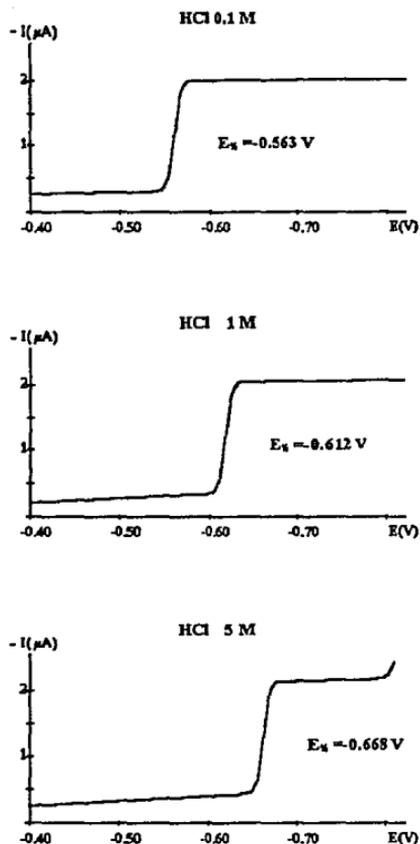


Figura 2. Polarogramas de $\text{In(III)} 10^{-4} \text{ M}$ en tres diferentes soluciones de HCl. Tiempo de goteo 1 s, velocidad de barrido 5 mV/s.

Para examinar si el sistema cumplía con los requisitos anteriormente citados, se procedió a estudiar el proceso de reducción del In(III) en los medios de interés mediante el cálculo de las pendientes de las curvas de potencial aplicado en función de $\log\{(i_0 - i)/i\}$ (figura 3). En todos los casos se obtuvieron valores de pendiente cercanos al valor correspondiente al de la expresión de la Ley de Nernst, $0.0591/n \text{ V}$ por unidad logarítmica ($0.020 \pm 0.003 \text{ V}$), por lo cual se

asume que los procesos electroquímicos observados son reversibles. Por otra parte, de la ordenada al origen de estas mismas curvas se evaluó el potencial de media onda del sistema redox estudiado. Para determinar si el proceso está controlado por la difusión de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, se estudió la influencia que tiene la altura de la columna de mercurio sobre la intensidad de la corriente límite. Haciendo variar la altura de la columna de mercurio es posible saber si la corriente límite observada corresponde a un proceso controlado por difusión, cinética de reacción o adsorción de las especies electroactivas [14].

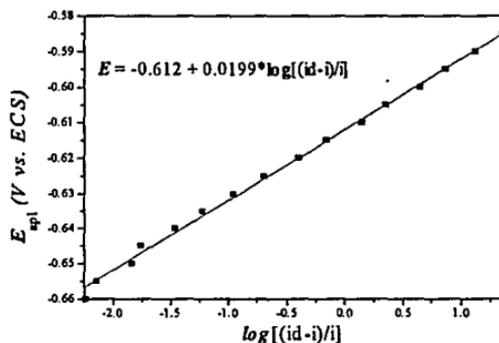


Figura 3. Verificación de la Ley de Nernst para el sistema del In(III) en HCl 1 M.

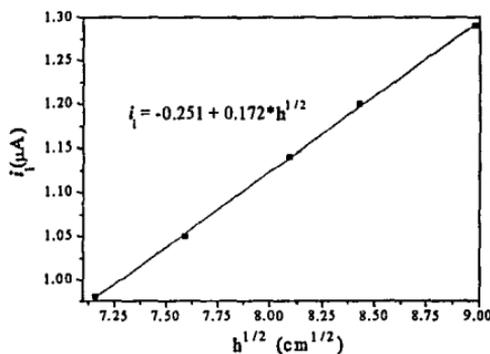


Figura 4. Determinación de la naturaleza de la intensidad de corriente límite en la reducción de In(III) en HCl 1 M.

La relación lineal existente entre la intensidad de corriente límite y la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio indica que la difusión del In(III) es el fenómeno de transporte predominante durante el proceso de reducción (figura 4).

En la tabla 5 se dan valores del potencial de media onda de reducción del In(III) medidos en medios con diferentes concentraciones de HCl. Con estos datos se obtuvo el gráfico de variación de $E_{1/2}$ en función del logaritmo de la concentración de HCl (figura 5). El diagrama permite establecer la existencia de dos regiones bien definidas representadas por dos rectas, la primera, de pendiente $m = -0.05$ V por unidad logarítmica y ordenada al origen igual a $y_0 = -0.613$ V (del análisis de regresión lineal, que da un coeficiente de correlación $r^2 = 0.99816$), corresponde a medios con concentraciones de HCl menores a 2.5 mol/L.

Tabla 5. Variación del potencial de media onda de reducción de In(III) en función de la concentración de ácido clorhídrico.

C_{HCl} (mol/L)	$-E_{1/2}$ (V)
-	0.582
0.10	0.563
0.20	0.579
0.50	0.600
1.00	0.612
1.50	0.620
2.00	0.627
2.25	0.630
2.50	0.632
2.75	0.635
3.00	0.640
3.25	0.645
3.75	0.653
4.00	0.657
5.00	0.668

La segunda recta presenta valores de pendiente y ordenada al origen $m = -0.126$ V por unidad logarítmica y $y_0 = -0.580$ V, respectivamente (con $r^2 = 0.99647$).

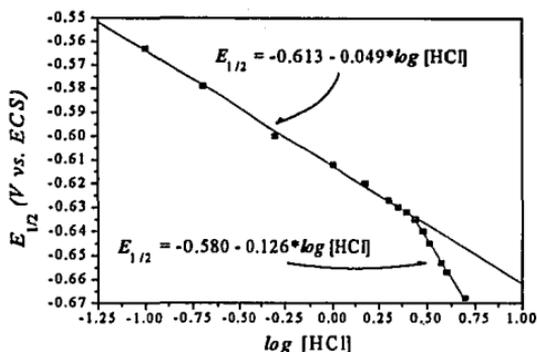


Figura 5. Variación del potencial de media onda del In(III) en función del logaritmo de la concentración de HCl.

Con los datos anteriores se calcularon, para las dos regiones de la gráfica mostrada en la figura 5, el número de ligantes (iones Cl^-) coordinados al catión metálico - j - y el valor de $\log \beta_j$ correspondiente. Para concentraciones de HCl comprendidas dentro del intervalo $0.1 \leq C_{\text{HCl}} < 2.5$ M, la especie predominante es el complejo InCl_3 , para el cual se calculó un valor $\log \beta_3 = 1.55$. Al aumentar la concentración y entre los valores $2.5 \leq C_{\text{HCl}} \leq 5$ M la estequiometría que se determinó a partir de la ordenada al origen es la del complejo $[\text{InCl}_6]^{3-}$, para el que $\log \beta_6 = -0.04$. Debe señalarse que el método de Lingane es aplicable para el cálculo de constantes globales de formación de complejos que difieren al menos en una potencia de 10. Así, los valores dados por los dos segmentos podrían englobar la formación de complejos con relaciones estequiométricas menores a la 1:3 en el primer caso o mayores a la 1:3 y menores a la 1:6 en el segundo. En la tabla 6 se comparan algunos valores para las constantes de formación globales de los complejos In(III)-Cl^- dadas en diversas fuentes bibliográficas con los valores obtenidos en el presente trabajo.

Tabla 6. Comparación de valores de las constantes de formación globales de complejos In(III)-cloruro reportados por diversos autores.

$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_6$	Fuerza iónica	Referencia
1.40	2.20	3.20		1.00	17
2.20	3.56	4.20		1.00	21
1.00	1.50	1.55		0.00	22
		1.55	-0.04	1.00	Presente trabajo

ii) Polarografía diferencial de pulsos

Haciendo uso de la polarografía diferencial de pulsos, utilizando el DME, se determinó que en el medio HCl la relación $i_p = f(C_{In})$ es lineal en un intervalo de concentraciones de indio comprendido entre $2 \cdot 10^{-7}$ y 10^{-4} M para todas las concentraciones de ácido estudiadas. Por ello es posible decir que en el medio clorhídrico se presentan condiciones tales que permiten la cuantificación del In(III) dentro del intervalo de concentraciones señalado, aunque la sensibilidad del método cambia evidentemente de HCl 1 M al medio HCl 5 M. Las desviaciones estándar de las pendientes obtenidas para las rectas de la figura 6 no son significativamente diferentes ($s_{1M} = 5.44 \cdot 10^{-3}$ y $s_{5M} = 4.73 \cdot 10^{-3}$), y sin embargo las pendientes si lo son.

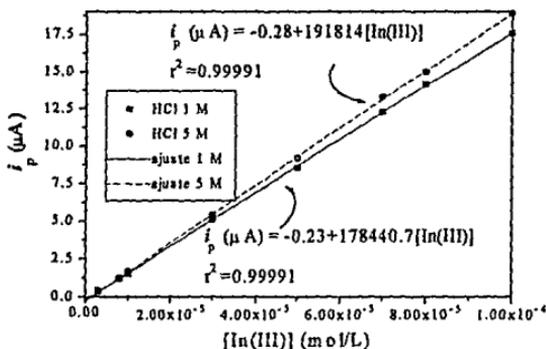


Figura 6. Curvas de calibración para In(III) en HCl 1 y 5 M.

Una vez caracterizadas las condiciones de trabajo que permiten la mejor respuesta de la técnica para la determinación de In(III) en HCl, se procedió a evaluar cómo influye sobre la corriente de reducción del indio la presencia de Cd(II), una de las posibles interferencias en la cuantificación de dicho elemento, debido a que el valor de su potencial de media onda es muy cercano al del indio (-0.670 y -0.612 V en HCl 1 M, respectivamente) y a que comúnmente se les encuentra juntos en muestras minerales. En los medios más concentrados (5 M) las señales se separan más y es posible cuantificar In(III) en presencia de Cd(II) 20 veces más concentrado ($[In(III)] = 5 \cdot 10^{-6}$ M), utilizando un ΔE de -25 mV (figura 7). En los medios menos concentrados (1, 2 M) una solución posible sería el empleo de pulsos de potencial pequeños (-5 mV), que aún cuando disminuyen la sensibilidad de la técnica permiten una mejor resolución de las señales (figura 8).

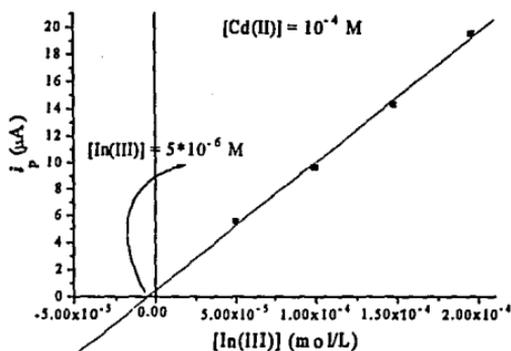


Figura 7. Método de adiciones estándar para la cuantificación de In(III) en HCl 5 M en presencia de Cd(II) 0.1 mM.

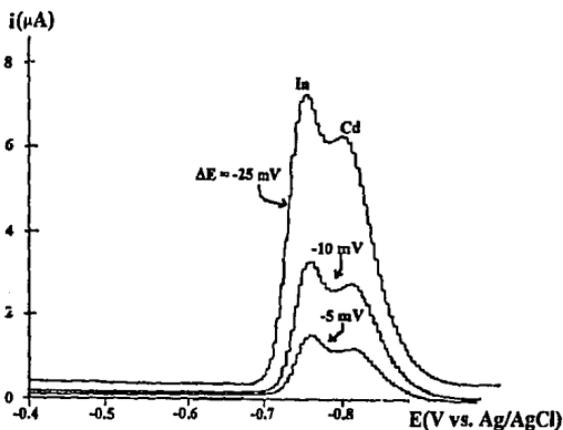


Figura 8. Separación de los picos de reducción (DPP) de In(III) y Cd(II) en HCl 3 M. $[In(III)] = [Cd(II)] = 10^{-4} M$. Sensibilidad $20 \mu A$.

B) Medio H_2SO_4

i) Polarografía clásica

La detección de una onda de reducción de In(III) en concentraciones menores a 1 mM se dificulta en las soluciones de trabajo más diluidas (concentraciones de ácido menores a 3 M), pues la intensidad de corriente producida por la reacción electroquímica del In(III) es mucho menor que la señal debida al electrolito soporte. Sin embargo la onda polarográfica que se obtiene en soluciones más

concentradas permite afirmar que la reducción del In(III) en estas condiciones es un proceso lento (figura 9).

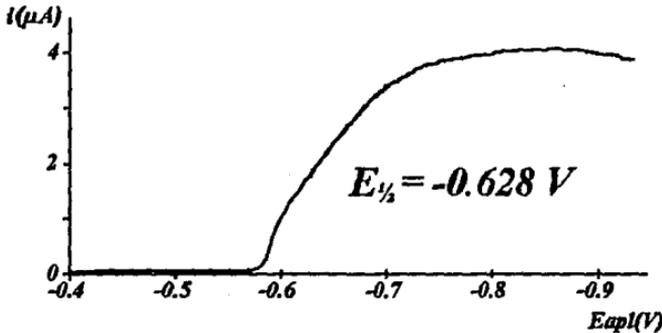


Figura 9. Polarograma de In(III) 1 mM en H_2SO_4 5 M. Tiempo de goteo 1 s, velocidad de barrido 5 mV/s.

En la figura 10 se muestra el análisis logarítmico de un polarograma de In(III) 1 mM en H_2SO_4 5 M, de donde es evidente la relación no-lineal existente entre el potencial aplicado y el término logarítmico de la ecuación intensidad de corriente-potencial (ecuación II.2.9) aplicada al caso del oxidante solo. La diferencia en el comportamiento electroquímico del In(III) determinada así para los dos medios estudiados puede explicarse con base en la naturaleza de los ligantes presentes en solución. Las razones de esta diferencia pueden ser las interacciones entre los ligantes y el núcleo metálico (es decir, la estructura de la esfera de coordinación) y las interacciones entre los ligantes libres y unidos al catión con el electrodo de mercurio [34, 35]. De estos dos, es el segundo caso el que se relaciona más directamente con los experimentos realizados: la adsorción específica de los iones Cl^- sobre la superficie del electrodo es más fuerte que la correspondiente de los iones SO_4^{2-} [19]. Podría suceder que, en vista de lo anterior, la energía de activación del complejo indio-cloruro intermedio en la reducción del In(III) en ácido clorhídrico fuera considerablemente menor que la del complejo activado producido en el medio sulfúrico. De hecho, tal como se menciona en la introducción a este trabajo, el indio se reduce reversiblemente sólo en presencia de sustancias polarizables, que fácilmente se adsorben específicamente sobre el DME (tiocianatos, compuestos orgánicos, etc.).

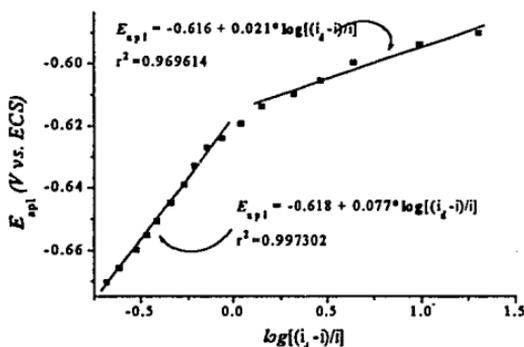


Figura 10. Análisis logarítmico del polarograma mostrado en la figura 9.

ii) Polarografía diferencial de pulsos

Empleando la polarografía diferencial de pulsos puede notarse que a medida que la concentración de ácido se incrementa, los potenciales de pico sufren desplazamientos hacia valores de potencial más catódicos (desde -0.491 hasta -0.526 V vs. Ag/AgCl para H_2SO_4 1 y 5 M respectivamente). Además, la forma de los picos (figura 11) parece corresponder a dos señales casi totalmente traslapadas. Cuando se utiliza un pulso de potencial pequeño ($\Delta E = -5$ mV) aparentemente se presentan dos picos, contrariamente a lo que resulta al emplear un $\Delta E = -25$ mV. Ello puede deberse a la formación de complejos In(III)-SO_4^{2-} de estabilidades diferentes a medida que aumenta la concentración de aniones en la solución [17].

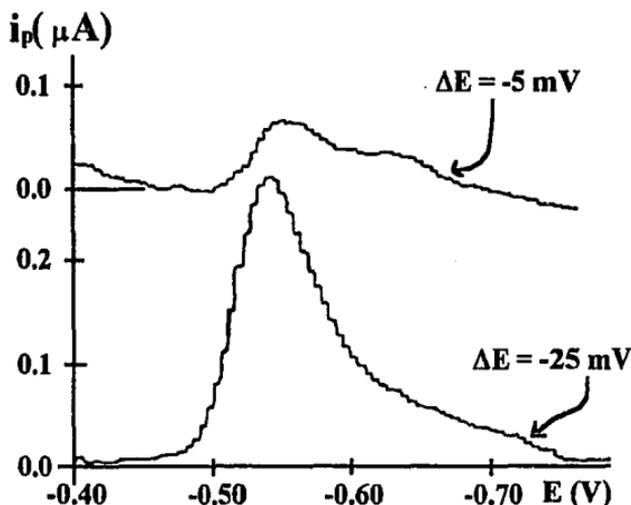


Figura 11. Polarogramas (DPP) de In(III) 0.5 mM en H_2SO_4 3 M. Tiempo de goteo 1 s, velocidad de barrido 5 mV/s.

En el H_2SO_4 la corriente máxima de pico medida no está relacionada linealmente con la concentración de In(III) presente en la solución (figura 12). Debido a esto y a la bajísima sensibilidad que se presenta, aún en los medios más concentrados, no es recomendable el uso del ácido sulfúrico (en ausencia de posibles catalizadores de la reducción del indio) como electrolito soporte para el análisis cuantitativo de In(III). Cuando al medio se le añade KCl, la reducción del indio se observa como un proceso electrodrómico rápido. Así, en H_2SO_4 1 M se alcanza un límite de detección de $8 \cdot 10^{-7}$ M en presencia de KCl 0.5 M.

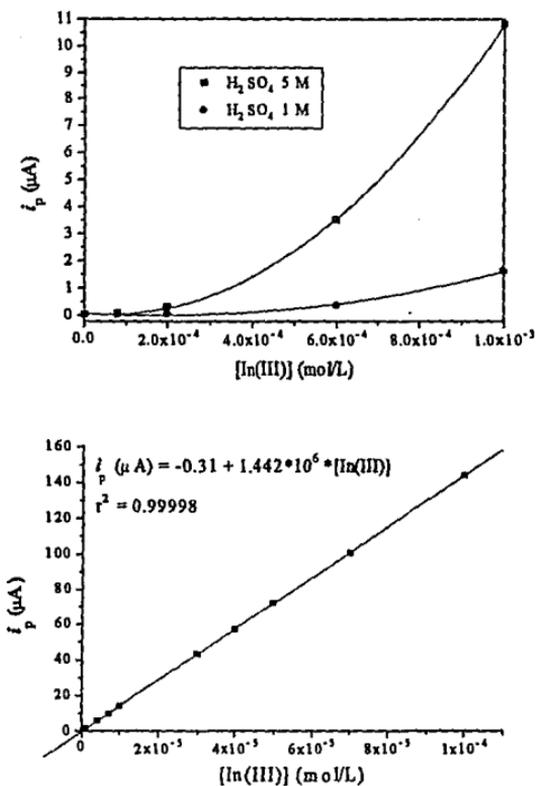


Figura 12. $i_p = f([\text{In(III)}])$ en ácido sulfúrico. Arriba para dos medios de concentración diferente (1 y 5 M). Abajo, curva de calibración en H_2SO_4 1 M en presencia de KCl 0.5 M.

III.2.2. Germanio

A) Medio HCl

i) Polarografía clásica

En soluciones concentradas de HCl el germanio(IV) no es electroactivo, pues se reduce a potenciales más catódicos que el potencial de evolución de hidrógeno sobre el DME. Agregando pirogalol a la solución se obtiene una onda polarográfica bien definida, de cuyo análisis logarítmico (figura 13) se determina que la reducción del Ge(IV) en estas condiciones es un proceso electroquímico lento. La gráfica de $E_{apl} = f[\log\{(i_d - i)/i\}]$ no es lineal, como sería si la reducción del Ge(IV) sobre el DME fuese una reacción electroquímica rápida. La pendiente máxima de la curva correspondería al intercambio de un número de electrones menor a cuatro, puesto que es mucho mayor que el valor ideal (para la reacción de intercambio de cuatro electrones) de 0.015 unidades por década. Para concentraciones de germanio del orden de 10^{-4} M, en HCl 1 M y en presencia de pirogalol $5 \cdot 10^{-3}$ M, se observa en la onda polarográfica una disminución en la intensidad de corriente de difusión aproximadamente 0.28 V después del potencial de media onda (medido como -0.401 V), que se debe muy probablemente a la desorción del pirogalol (ver figura 14).

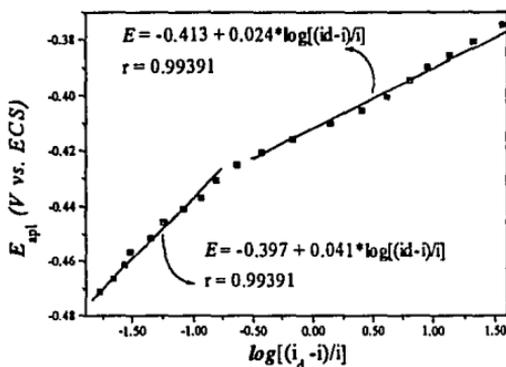


Figura 13. Análisis logarítmico de un polarograma de Ge(IV) $4 \cdot 10^{-4}$ M en HCl 1 M. Pirogalol 0.01 M.

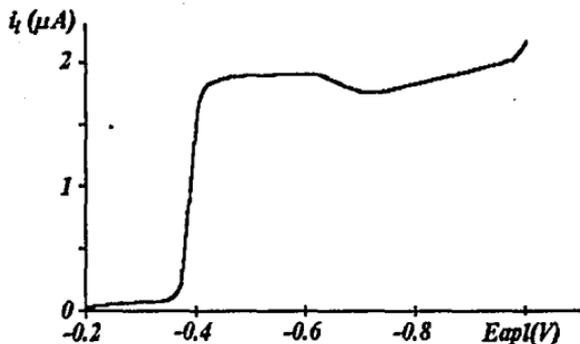


Figura 14. Polarograma de $Ge(IV)$ $2 \cdot 10^{-4}$ M en HCl 1 M. Pirogalol 5 mM.

En cambio, cuando se utiliza una concentración de pirogalol mayor a la citada, se puede ver la aparición de un máximo polarográfico, el cual desaparece por completo con la adición de 0.9 mL de Tritón X-100 (al 0.002 %) a 50 mL de la solución (figura 15).

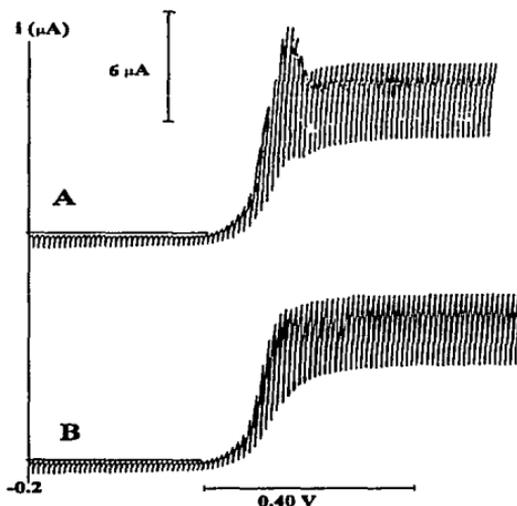


Figura 15. Polarogramas de A.- una solución de $Ge(IV)$ 0.4 mM en HCl 1 M, en presencia de pirogalol 0.1 M y B.- la misma solución, tras añadir 0.9 mL de Tritón X-100 al 0.002 %.

Cuando se añade mayor cantidad del surfactante se puede observar una disminución paulatina de la intensidad de corriente límite.

Por otro lado, conforme el medio se vuelve más concentrado en HCl (figura 16), aparece en los polarogramas una preonda debida posiblemente a la adsorción del producto de la reacción [14], ya que a partir de un valor dado (que se encuentra entre 1.1 y 0.8 μA) la corriente límite se mantiene constante al añadir mayores concentraciones de Ge(IV) o pirogalol. Estos hechos ponen de manifiesto que la reducción del Ge(IV) sobre el DME en medios concentrados en HCl, en presencia de pirogalol, involucra fenómenos de adsorción sobre el electrodo de trabajo.

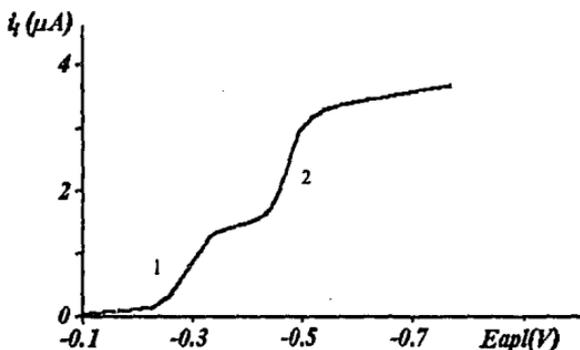


Figura 16. Polarograma de Ge(IV) $2 \cdot 10^{-4}$ M en HCl 5 M. Pirogalol 0.01 M.

A partir de un análisis de regresión lineal de la relación existente entre la altura de la columna de mercurio y la intensidad de corriente límite (figura 17), se determinó que para concentraciones de pirogalol mayores a 0.1 M en HCl 1 M, la adsorción de la especie electroactiva es tan o más importante que su transporte por difusión al electrodo. Los valores de r^2 correspondientes al ajuste de los datos experimentales se muestran en la tabla 7.

Como se mencionó, en los medios más concentrados ($[\text{HCl}] > 2$ M) aparece una señal adicional a la de reducción. Particularmente, cuando se trabaja en HCl 5 M la corriente límite de la preonda es directamente proporcional a la altura de la columna de mercurio y la corriente límite de la segunda onda polarográfica es proporcional a la raíz cuadrada del mismo parámetro, tal como se muestra en la tabla 8. La corriente límite total (es decir, la suma de las dos anteriores) se comporta como la corriente límite observada en el caso de una alta concentración de pirogalol (0.1 M) en HCl 1 M, siendo proporcional a la altura de la columna de mercurio.

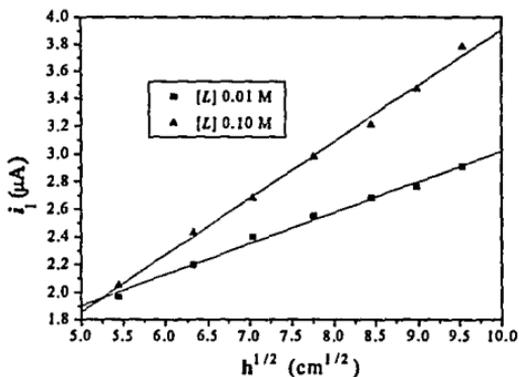
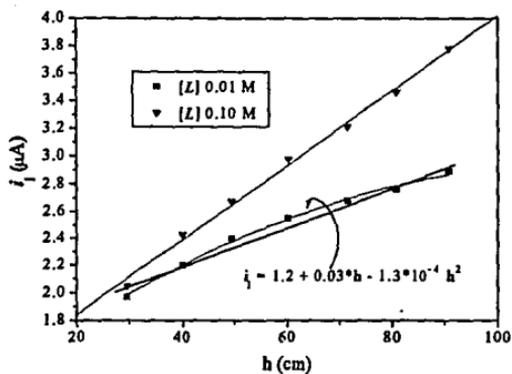


Figura 17. Variación de la intensidad límite de reducción del Ge(IV) en HCl 1 M , en presencia de pirogalol 0.01 y 0.10 M , con cambios de la altura de la columna de mercurio. Arriba i_l vs. h ; abajo, i_l vs. $h^{1/2}$.

Tabla 7. Parámetros de regresión para la variación de i_1 en función de la altura de la columna de mercurio a dos concentraciones diferentes de pirogalol (L). $\text{Ge(IV)} 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{HCl } 1 \text{ M}$.

h(cm)	$h^{1/2}(\text{cm}^{1/2})$	$i_1(\mu\text{A})$	
		[L] = 0.01 M	[L] = 0.10 M
91.0	9.54	2.91	3.78
80.7	8.98	2.76	3.47
71.6	8.46	2.68	3.21
60.2	7.76	2.56	2.98
49.6	7.04	2.40	2.63
40.0	6.32	2.20	2.43
29.7	5.45	1.97	2.05
Ajuste vs. $h^{1/2}$	y_0	0.7898	-0.1931
	m	0.2232	0.4096
	r^2	0.99152	0.99571
Ajuste vs. h	y_0	1.6104	1.2985
	m	0.0147	0.0272
	r^2	0.97418	0.99570

Tabla 8. Coeficientes de correlación de regresiones lineales para $i_1 = f(h)$. $\text{Ge(IV)} 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{HCl } 5 \text{ M}$. Pirogalol 0.01 M.

h(cm)	$h^{1/2}(\text{cm}^{1/2})$	$i_1(\mu\text{A})$		
		1	2	total
91.60	9.57	1.18	1.70	2.88
81.70	9.04	1.10	1.61	2.71
71.60	8.46	1.05	1.55	2.60
61.60	7.85	0.97	1.45	2.42
49.80	7.06	0.87	1.34	2.21
38.40	6.20	0.80	1.18	1.98
29.40	5.43	0.75	1.03	1.78
r^2	Ajuste vs. h	0.99647	0.977511	0.992537
	Ajuste vs. $h^{1/2}$	0.987714	0.993928	0.99896

ii) Polarografía diferencial de pulsos

En HCl, los polarogramas registrados utilizando polarografía diferencial de pulsos sobre un SMDE muestran dos señales de características diferentes (figura 18). La señal menos catódica ($E_p = -0.374$ V vs. Ag/AgCl) es un pico muy ancho cuya i_p aumenta hasta que la concentración de pirogalol en solución es mayor a 0.05 molL^{-1} ($i_{p,\text{max}} = 0.594 \mu\text{A}$, Ge(IV) 10^{-5} M, HCl 1 M). La i_p de esta señal disminuye abruptamente cuando se aumenta más la concentración de pirogalol, hasta que se mantiene constante (para [pirogalol] ≥ 0.06 M). El pico más catódico ($E_p = -0.562$ V vs. Ag/AgCl) es evidentemente asimétrico (la asimetría es característica de las señales debidas a reacciones que se llevan a cabo con algún grado de irreversibilidad) y crece al aumentar la concentración de pirogalol hasta que ésta alcanza un valor de 0.065 molL^{-1} , cuando se mantiene la concentración de germanio constante. A partir de tal valor de concentración de pirogalol, la i_p se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, adiciones de pirogalol que producen concentraciones mayores a 0.15 M provocan la disminución de la intensidad de corriente de pico (figura 19). Este comportamiento puede deberse a que a bajas concentraciones de ligante el gradiente de concentraciones formado por la reducción del complejo Ge(IV)-pirogalol es muy importante, y debido a la gran afinidad que presenta el pirogalol por la superficie del electrodo en este medio, se observa la formación de la capa adsorbida de pirogalol como resultado de la electrólisis. Cuando la concentración de pirogalol aumenta se puede crear una capa de moléculas de pirogalol que recubre por completo el electrodo. A concentraciones muy altas del ligante se produce un bloqueo de la superficie, debida quizás a la adición de más de una capa de pirogalol sobre el electrodo.

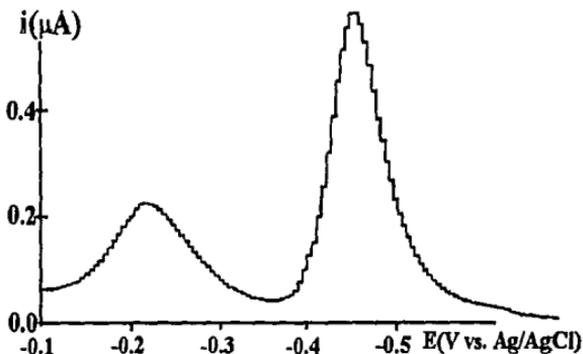


Figura 18. Polarograma (DPP) de Ge(IV) $5 \cdot 10^{-6}$ M en HCl 1 M en presencia de pirogalol 50 mM. Tiempo de goteo 1 s, velocidad de barrido 5mV/s.

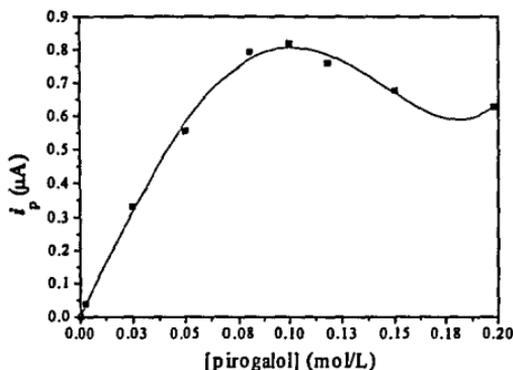


Figura 19. Efecto de la concentración de pirogalol sobre la i_p (medida a -0.562 V vs. Ag/AgCl) en soluciones de Ge(IV) 10^{-5} M. HCl 1 M.

En este medio la relación entre la i_p observada y la concentración de Ge(IV) no es muy útil como herramienta para el análisis cuantitativo del elemento. Las curvas de calibración obtenidas en HCl 1, 2, 3 y 4 M para un intervalo de concentraciones de germanio comprendido entre $0 \leq [Ge(IV)] \leq 2.1 \cdot 10^{-5}$ M, manteniendo la concentración de pirogalol constante e igual a 0.10 M presentan desviaciones significativas de la linealidad (figura 20). En la tabla 9 se presentan los valores de corriente de pico medidos para las distintas concentraciones de Ge(IV) empleadas en los medios antes citados.

Tabla 9. Curvas de calibración para Ge(IV) (DPP) en HCl en presencia de pirogalol 0.1 M

[Ge] (M)	i_p (μA)			
	HCl 1 M	HCl 2 M	HCl 3 M	HCl 4 M
0.00	0.10	0.02	0.04	0.03
9.99E-07	0.25	0.05	0.12	0.13
5.99E-06	0.28	0.05	0.15	0.12
1.10E-05	0.57	0.25	0.25	0.21
1.60E-05	0.89	0.47	0.32	0.32
2.09E-05	1.24	0.65	0.45	0.46

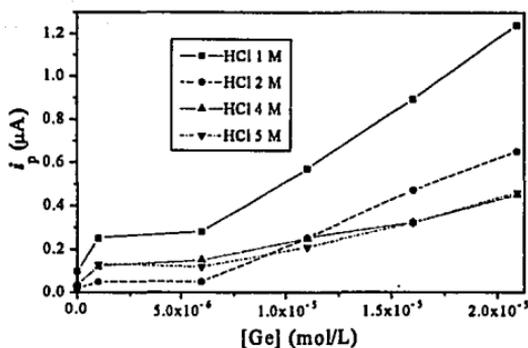


Figura 20. Curvas de calibración para Ge(IV) en HCl en presencia de pirogalol 0.1 M.

B) Medio H₂SO₄

i) Polarografía clásica

En ácido sulfúrico los polarogramas de reducción de germanio en presencia de pirogalol muestran los mismos indicios de adsorción de las especies presentes en la solución (figura 21) que se presentan en el medio HCl. A concentraciones altas de Ge(IV) y de pirogalol se pueden observar en los polarogramas máximos que se eliminan agregando algún tensoactivo, tal como sucede en el HCl. Asimismo se observan depresiones en la corriente límite a concentraciones altas de Ge(IV) (0.1 mM) utilizando concentraciones bajas de pirogalol (0.01 M). En ácido sulfúrico 2 M se puede ver la aparición de una preonda de adsorción sólo cuando la concentración de pirogalol es menor a 0.03 M. A concentraciones de Ge(IV) menores a 0.1 mM no se observan tales efectos, aún en presencia de concentraciones de pirogalol tan altas como 0.12 M. Como se ve en la figura 22, la linealidad de la gráfica de E_{apl} vs. $\log\{(i_d - i)/i\}$ es más evidente que en el caso anterior.

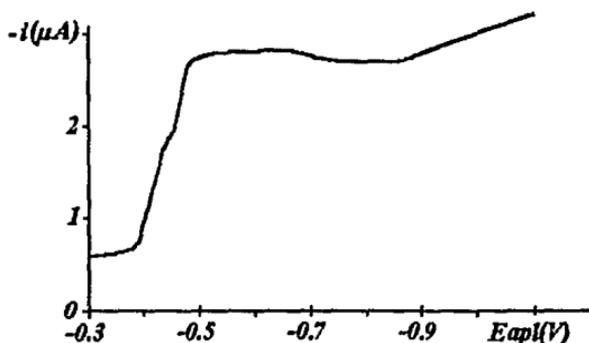


Figura 21. Polarograma de reducción de Ge(IV) $4 \cdot 10^{-4}$ M en H_2SO_4 2 M en presencia de pirogalol 0.02 M.

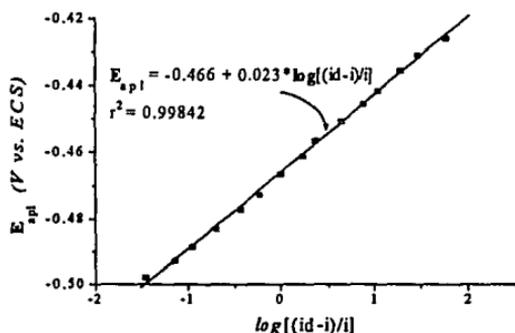


Figura 22. Análisis logarítmico de la reducción de Ge(IV) $5 \cdot 10^{-5}$ M en H_2SO_4 0.5 M. Pirogalol 0.08 M

Para intentar explicar estas diferencias se obtuvieron curvas electrocapilares de los sistemas HCl-pirogalol y H_2SO_4 -pirogalol (figuras 23 y 24) realizando mediciones del tiempo de goteo del DME en función del potencial aplicado medido contra un electrodo no-polarizable con respecto al anión del medio (electrodos de calomel saturado y de mercurio-sulfato mercuroso). Los valores de tiempo de goteo se convirtieron en valores de tensión interfacial tras evaluar el factor de proporcionalidad $mg/2\pi r_c$ midiendo el tiempo de goteo a -700 mV (medidos con respecto a un ECS) en una solución de KCl 0.1 M y aprovechando que se conoce el valor de la tensión interfacial de dicho sistema (427 dinas/cm) [16].

En las representaciones gráficas donde se muestran las curvas mencionadas pueden notarse disimilitudes marcadas (como se esperaba) entre los medios clorhídrico y sulfúrico respecto a la adsorción del pirogalol sobre el electrodo de mercurio. Primeramente debe hacerse hincapié en el hecho de que todas las mediciones se hicieron en estados de equilibrio del sistema, donde la corriente que cruzaba la interfase electrodo-electrolito era prácticamente despreciable. Es por ello que, debido a la formación de compuestos entre los iones cloruro y mercurio (I) en el medio HCl la región de potenciales explorada es menor a la correspondiente en ácido sulfúrico. Por otro lado, en este último, el valor de la tensión interfacial mercurio-electrolito disminuye evidentemente hasta que la concentración del pirogalol en la solución alcanza un valor de 0.08 M. Adiciones posteriores de pirogalol no producen diferencias apreciables sobre la tensión interfacial en ninguno de los medios estudiados. De las mismas curvas se puede ver que la tensión interfacial se ve afectada principalmente en la rama anódica, donde el exceso de carga superficial del electrodo es positivo, y dado que el potencial de carga cero se desplaza hacia regiones más catódicas conforme se incrementa la concentración del pirogalol puede pensarse que existe una fuerte interacción entre la nube π del anillo aromático del pirogalol con la superficie del electrodo [23, 24]. En HCl no se llega a presentar -en el intervalo de concentraciones que se estudió- una "barrera" de tensión interfacial en ninguno de los medios evaluados, aunque el potencial de carga cero también sufre desplazamientos hacia valores más catódicos. La fuerte adsorción específica de los aniones cloruro parece provocar una competencia entre éstos y las moléculas de pirogalol por sitios sobre la superficie del electrodo de trabajo. La adsorción de pirogalol se efectúa tras remover iones Cl^- y es por ello que se requiere una mayor concentración de pirogalol en el seno de la disolución para formar una capa de moléculas de pirogalol sobre la gota de mercurio.

Utilizando como una primera aproximación la ecuación II.1.6, es posible profundizar un poco en el fenómeno de adsorción del pirogalol sobre el electrodo en los medios estudiados. Derivando parcialmente con respecto a E se obtiene la expresión siguiente:

$$q^M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_\mu$$

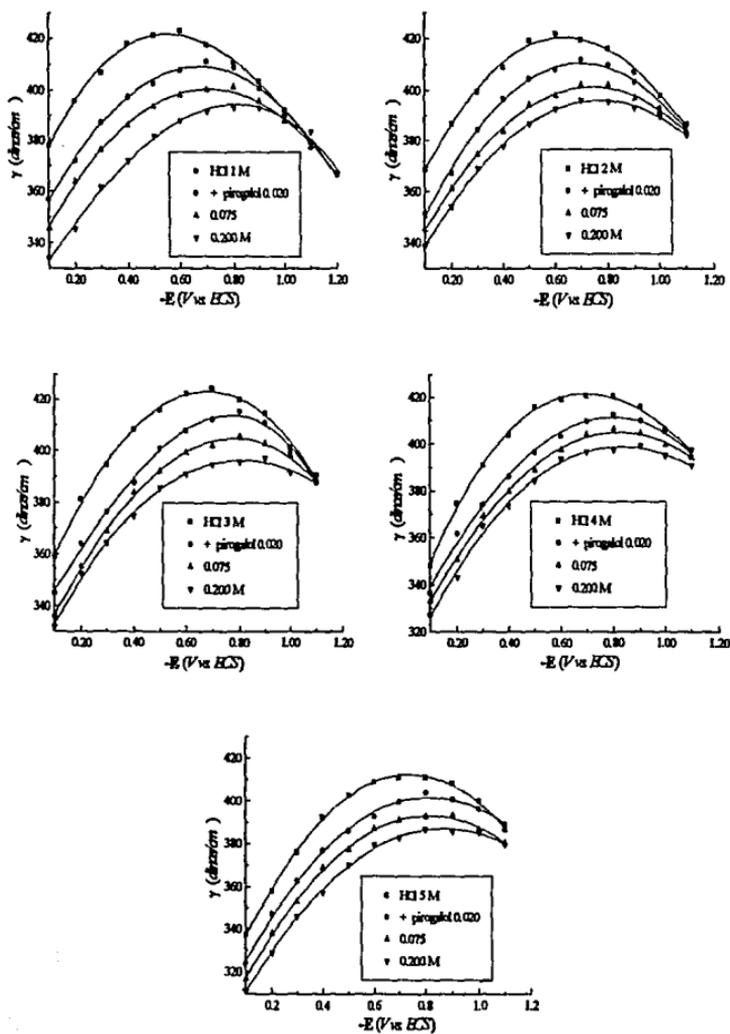


Figura 23. Curvas electrocapilares HCl-pirogalol

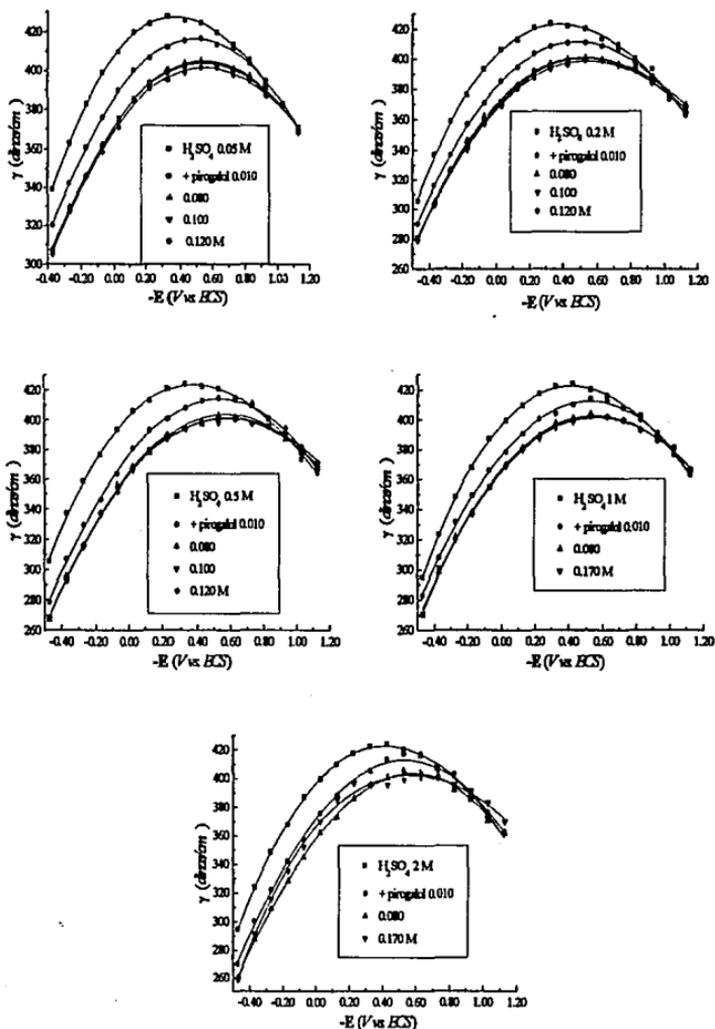


Figura 24. Curvas electrocapilares H_2SO_4 -piropagalol

la cual puede emplearse para calcular el exceso de carga superficial sobre el electrodo, manteniendo los potenciales químicos del sistema constantes, si se conoce la relación funcional existente entre la tensión superficial y el potencial aplicado. A partir de las curvas electrocapilares se obtuvieron ajustes polinomiales de mínimos cuadrados (tomando en todos los casos curvas cúbicas) con los cuales se evaluó el cambio en q^M con el potencial aplicado a las distintas concentraciones de pirogalol empleadas. En las figuras 25 y 26 se presentan los resultados de este tratamiento en forma de curvas $q^M = f(E)$. En todos los casos se observa que al añadir el compuesto orgánico disminuye la capacitancia de la doble capa cuando el potencial aplicado es mayor a -200 mV para HCl y a -170 mV para el H_2SO_4 . Esto se debe a que en estas zonas de potenciales la adsorción de aniones se ve mermada por la presencia del adsorbato orgánico. Puede verse además en dichas figuras que para HCl los cambios en el exceso de carga superficial cuando no existe pirogalol en el medio tienden hacia el establecimiento de una relación lineal entre las dos variables consideradas. Esto equivale a tener en la interfase un arreglo del tipo de un condensador de placas paralelas para el cual $q^M = CE$, donde C corresponde a la capacitancia total de la doble capa. Por el contrario, en H_2SO_4 las curvas para las soluciones de ácido en ausencia de pirogalol muestran una relación no-lineal entre el exceso de carga superficial y el potencial. Al añadir pirogalol al HCl se observan cambios evidentes en el caso del medio 1 M, donde a medida que se incrementa la concentración de pirogalol la carga de exceso superficial toma valores más positivos, siendo notable la convergencia de las curvas para los valores de potencial más negativos. En los medios más concentrados en HCl las curvas correspondientes a una concentración de ácido particular divergen de manera marcada en la zona catódica, posiblemente debido a la presencia simultánea de los equilibrios de adsorción de los iones cloruro y de las moléculas de pirogalol. Las curvas electrocapilares obtenidas en este medio se comportan de manera semejante, pues para el intervalo de potenciales permitido por las soluciones de trabajo sólo se observa convergencia de las curvas en los medios HCl 1, 2 y 3 M, siendo muy clara en el primero. En el caso del H_2SO_4 , aún para concentraciones altas de pirogalol (0.17 M) parece que las curvas $q^M = f(E)$ tienden a presentar un mismo valor, a excepción de las correspondientes al medio 2 M.

Así, parece que el medio con más posibilidades de ser suficientemente adecuado para la cuantificación de Ge(IV) a través de métodos polarográficos es el H_2SO_4 .

ii) Polarografía diferencial de pulsos

Ya se ha insistido en que el germanio(IV) no produce respuesta polarográfica alguna en ninguno de los medios estudiados ($[H_2SO_4]$)

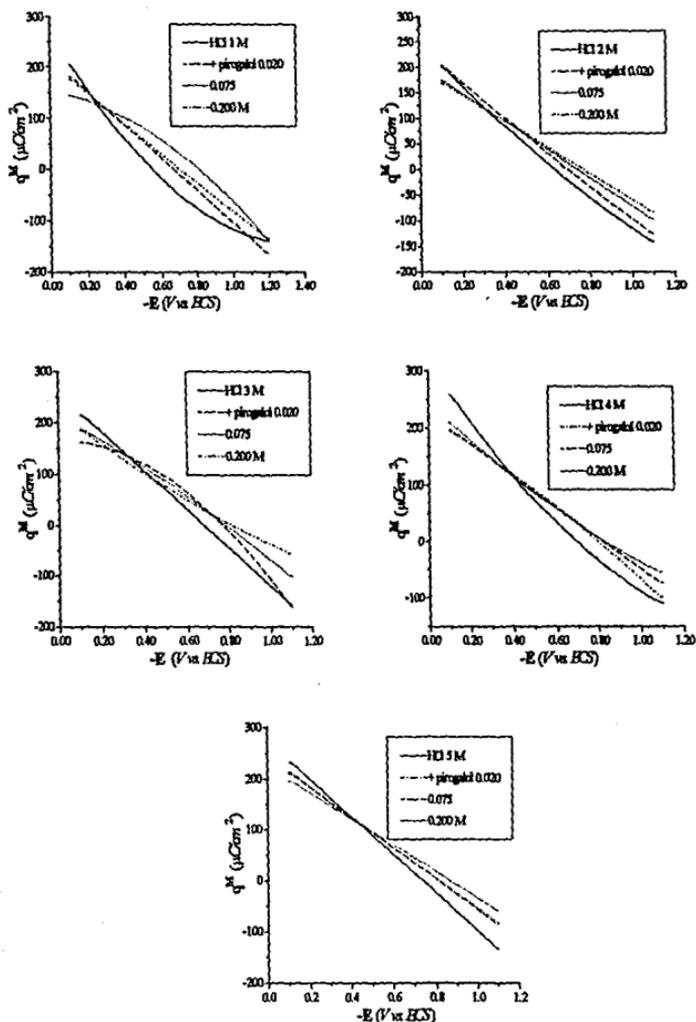


Figura 25. Curvas $q^M = f(-E)$ para HCl en ausencia y en presencia de pirogalol a distintas concentraciones.

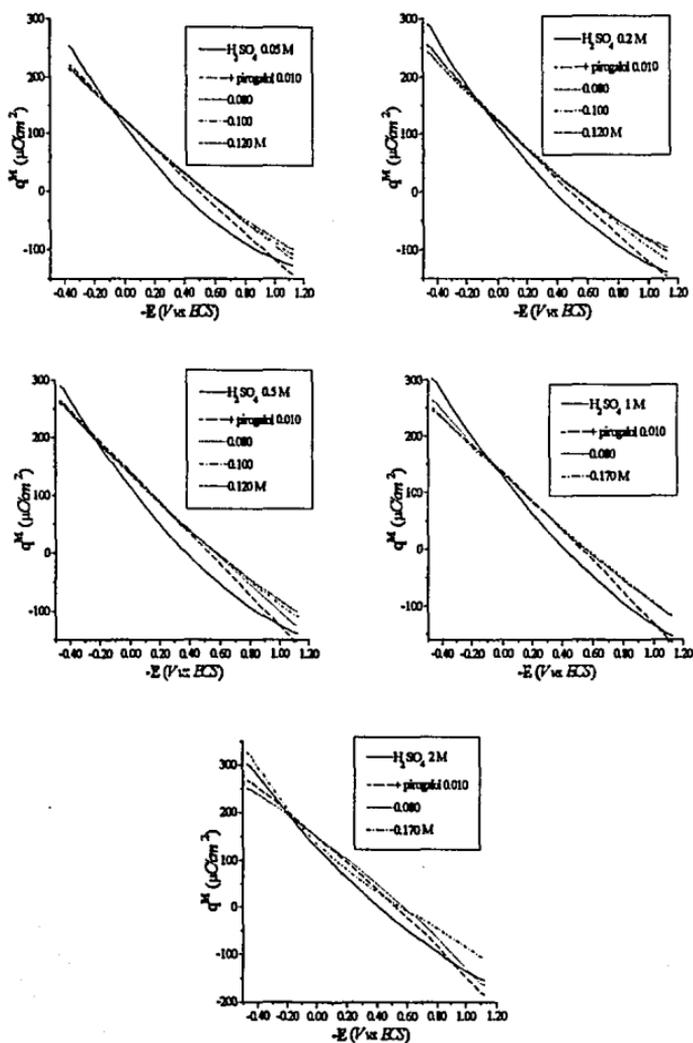


Figura 26. Curvas $q^M = f(-E)$ para ácido sulfúrico en ausencia y en presencia de pirogalol a distintas concentraciones.

comprendidas entre 0.05 y 2 M) en ausencia de pirogalol. La adición del compuesto orgánico produce la aparición de un pico a un valor de potencial de -0.600 V cuya corriente máxima crece conforme aumenta la concentración de pirogalol (a concentraciones de ácido y Ge(IV) fijas) hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual posteriores adiciones de pirogalol producen sólo la disminución de la corriente de pico observada (tabla 10, figura 27).

Tabla 10. Variación de la corriente de pico observada con la concentración de pirogalol en solución.

[H ₂ SO ₄]					
2 M		1 M		0.5 M	
[L] (M)	<i>i_p</i> (μA)	[L] (M)	<i>i_p</i> (μA)	[L] (M)	<i>i_p</i> (μA)
0.03	3.15	0.03	3.94	0.03	4.14
0.04	3.25	0.04	4.38	0.04	4.60
0.05	3.34	0.05	4.63	0.05	4.87
0.06	3.35	0.06	4.82	0.06	5.07
0.07	3.35	0.07	4.92	0.07	5.17
0.08	3.35	0.08	4.92	0.08	5.17
0.09	3.31	0.10	4.92	0.10	5.17
0.13	3.15	0.12	4.70	0.12	4.82

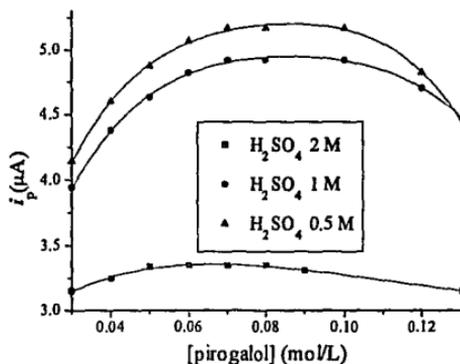


Figura 27. Variación de i_p en función de la concentración de pirogalol en tres medios diferentes.

Este comportamiento se debe probablemente a que la adsorción del pirogalol sobre el electrodo de trabajo forma un recubrimiento que bloquea la difusión del complejo electroactivo dificultando así el proceso electroquímico de reducción. Cambiando en condiciones controladas (las demás variables fijas) las concentraciones de ácido (figura 28) y pirogalol se estableció el mejor medio de análisis para el sistema estudiado.

En ácido sulfúrico 2 M puede verse que el pico de reducción se desdobra paulatinamente en dos más, el primero de los cuales probablemente corresponde a la adsorción posterior a la reacción electroquímica de las moléculas de pirogalol unidas al catión.

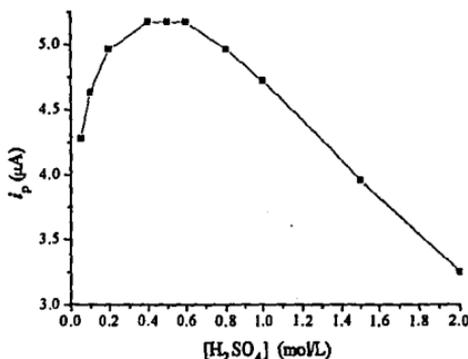


Figura 28. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la corriente de pico observada a concentración de pirogalol constante e igual a 80 mM.

En este medio se obtuvieron curvas de calibración para concentraciones de Ge(IV) comprendidas en un intervalo que va de 10^{-7} a 10^{-4} M (ver figura 29). En la tabla 11 se resumen los parámetros de regresión más significativos (calculados para un nivel de significancia del 95 %). A partir de los resultados obtenidos se calculó la concentración mínima detectable (límite de detección-*l*_{dd}), la cual resultó ser igual a 2 ppb ($3 \cdot 10^{-8}$ M).

Tabla 11. Límite de detección y parámetros de regresión para la determinación de Ge(IV) [33].

Intervalo de concentraciones (M)	Composición electrolito	Pend. \pm desv. std. (AL/mol)	Ord. al origen \pm desv. std. (nA)	Error std. (nA)	Límite de detección
1E-7 a 1E-6	H ₂ SO ₄ 0.5M	0.105 \pm .001	0.6 \pm 0.3	1	3E-8 M
1E-6 a 1E-5	pirogalol 0.09M	Coef. de corr.		4	(2 ppb)
1E-5 a 1E-4		r ² = 0.9995		9	

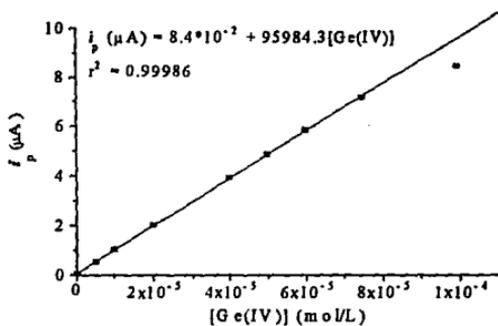
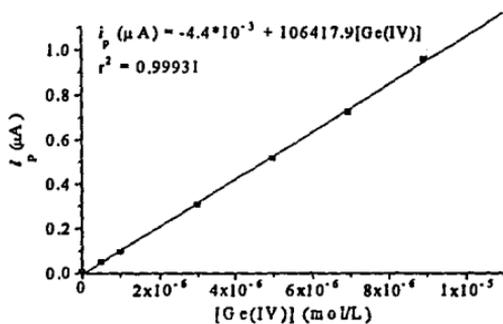
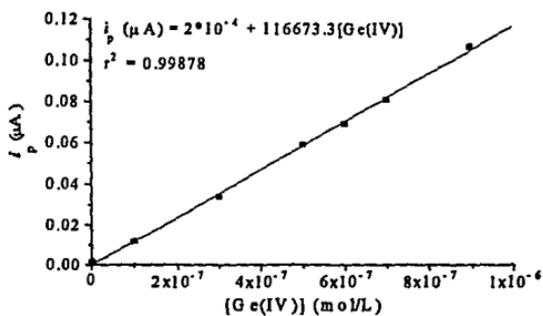


Figura 29. Curvas de calibración para Ge(IV) en H_2SO_4 0.5 M en presencia de pirogalol 0.08 M.

Es evidente que cuando la concentración de germanio alcanza un valor igual a 0.1 mM la relación i_p -[Ge(IV)] deja de ser lineal. El comportamiento que se observa entonces corresponde (una vez más) al de una reacción controlada por adsorción.

Como se mencionó anteriormente, puesto que uno de los objetivos del presente trabajo es determinar la plausibilidad de la cuantificación polarográfica de Ge(IV) en el medio sulfúrico, y dado que se hallaron las condiciones de trabajo que permiten la mayor sensibilidad del método hacia la reducción del Ge(IV), se estudiaron los efectos producidos por la presencia de diversos electrolitos y cationes metálicos sobre la reducción del Ge(IV) en el medio H_2SO_4 0.5 M-piragalol 0.08 M. Las sales empleadas para esta parte del trabajo fueron NH_4NO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, NaCl y $NaClO_4$, que fueron elegidas por contener aniones de los ácidos más usados en ataques de muestras minerales y debido a su disponibilidad en el laboratorio. Como puede verse en la figura 30, el efecto que producen sobre la corriente de pico observada es en general despreciable en el caso de concentraciones menores a 0.1 M. Sin embargo, al aumentar la concentración de electrolito en la solución la corriente de pico disminuye apreciablemente, particularmente cuando se utiliza $(NH_4)_2HPO_4$. La técnica empleada es sensible a los cambios en la viscosidad de la solución, pues afectan seriamente a las constantes de difusión, y probablemente dichos cambios sean provocados por las concentraciones salinas altas.

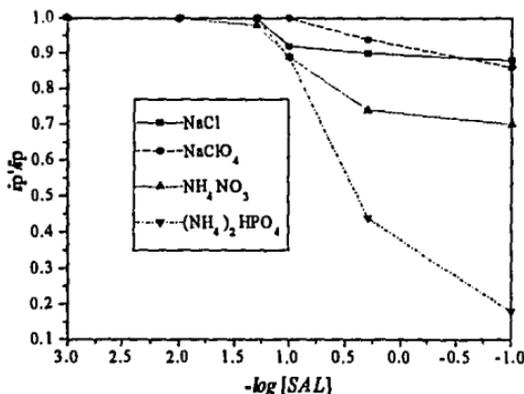


Figura 30. Efecto de la adición de diferentes sales sobre la corriente de pico observada. Se presenta la razón de corrientes medidas en presencia (i_p') y en ausencia (i_p) del electrolito.

En la misma línea de interés, se determinó que en presencia de In(III) y Ga(III) no hay cambios apreciables sobre la corriente de pico en un amplio intervalo de concentraciones. De entre los cationes cuya actividad fue evaluada

aquellos que producen un efecto mayor sobre la corriente de pico medida son el Cd(II) y el Pb(II). Aunque fue posible determinar mediante un método de adiciones patrón Ge(IV) en presencia de Cd(II) 40 veces más concentrado (figura 31), debido a que la señal del Cd(II) se traslapa poco, sólo en la parte final del pico de reducción con la de Ge(IV), una especie que interfiere -al parecer gravemente- la reducción del Ge(IV) en estos medios es el Pb(II). La eliminación de esta dificultad puede ser tema de interesantes estudios posteriores.

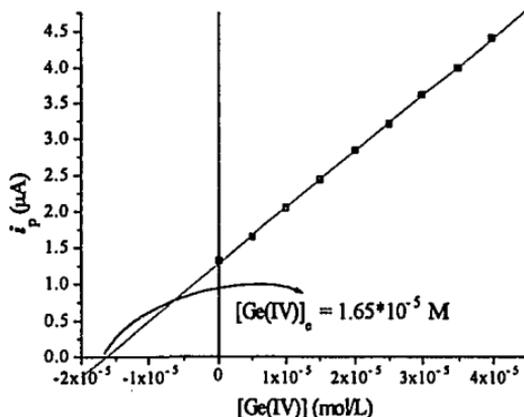


Figura 31. Método de adiciones estándar para la determinación de Ge(IV) en presencia de Cd(II) $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Conclusiones

En el presente trabajo se nota especialmente la naturaleza heterogénea de las reacciones electroquímicas. Los fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo goteante de mercurio intervienen de manera importante en la reducción de los cationes estudiados y son evidentes en el caso particular del germanio.

Para el indio se encontró que la reducción se lleva a cabo reversiblemente en HCl e irreversiblemente en el H_2SO_4 . En cambio, el germanio se reduce en ambos casos con diversos grados de cuasirreversibilidad.

Se determinaron constantes globales de formación de los complejos $In(III)-Cl^-$ predominantes en soluciones concentradas de HCl. Sobre esto debe hacerse notar que no se toma en cuenta que la posible contribución de la adsorción del ligante sobre el proceso de reducción puede afectar la determinación de dichas constantes.

Aunque no se profundizó en ello, se propone una metodología de análisis para indio en medios concentrados en HCl, encontrándose que el $Cd(II)$ se presenta en este caso como una interferencia importante.

En el caso del germanio, el empleo del pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno) permite observar la reducción del $Ge(IV)$ en los medios ácidos estudiados. La adsorción del pirogalol, que actúa como un "catalizador" electroquímico, es el principal factor involucrado en el proceso electródico, el cual se lleva a cabo de manera cuasirreversible sobre el DME.

Las características inherentes a los electrolitos empleados (HCl y H_2SO_4) producen diferencias notables en la reducción de $Ge(IV)$ en presencia de pirogalol entre ambos medios. La adsorción específica que se presenta en HCl provoca serios efectos sobre la adsorción del ligante y la eventual del complejo germanio pirogalol. El medio que parece ser el más adecuado para el uso de la polarografía diferencial de pulsos en la determinación de $Ge(IV)$ es, de entre los estudiados en este trabajo, el H_2SO_4 0.5 M.

Debido a la naturaleza del fenómeno, la reducción del $Ge(IV)$ sobre el DME en H_2SO_4 0.5 M en presencia de pirogalol seguida mediante polarografía diferencial de pulsos es potencialmente aprovechable para cuantificar germanio en un amplio intervalo de concentraciones ($\sim 10^{-8} < [Ge(IV)] < \sim 10^{-4}$).

BIBLIOGRAFÍA

1. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Tomo A14, 5ª edición, VCH, Verlagsgesellschaft, 1989.
2. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Tomo A12, 5ª edición, VCH, Verlagsgesellschaft, 1989.
3. *Enciclopedia Kirk-Othmer de tecnología química*. Tomo 8, 1ª edición, UTEHA, 1962.
4. *Enciclopedia Kirk-Othmer de tecnología química*. Tomo 10, 1ª edición, UTEHA, 1962.
5. *Nouveau traité de Chimie Minérale*. Tomo VIII, Masson et Cie, éditeurs, 1963.
6. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol. 2, A.F. Trotman (Ex. Editor), 1ª edición, Pergamon Press, 1975.
7. *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Vol. VI, Allen J. Bard editor. Marcel Dekker Inc., N.Y., 1976.
8. *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Vol. V, Allen J. Bard editor. Marcel Dekker Inc., N.Y., 1976.
9. E.A.M.F. Dahmen. *Electroanalysis*. Elsevier Science Publishers B.V., 1986
10. G.W.C. Milner. *The principles and applications of polarography*. Longmans, Green and Co., 1957.
11. Derek Pletcher. *A first course in electrode processes*. The Electrochemical Consultancy, 1991.
12. Allen J. Bard y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods*. John Wiley & Sons, 1980.
13. P.W. Atkins. *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 3ª edición, 1991.
14. A.M. Bond. *Modern polarographic methods in analytical chemistry*. Marcel Dekker, 1990.
15. J.J. Lingane, Chem. Rev., **29**, 1, 1941.
16. D. Marin y F. Mendicutti, J. Chem. Educ., **65**, 649, 1988.
17. A. Ringbom. *Formación de complejos en química analítica*. Ed. Alhambra, 1979.

18. N.G. Elenkova y T.K. Nedelcheva. *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 395, 1976.
19. Bockris, J. O'M. y Reddy, A. K. Modern Electrochemistry. Plenum, N.Y., 1972.
20. Covington, A. K., Hakeem, M. A. y Wynne-Jones, W. F. K., *J. Chem. Soc.*, 4394, 1963.
21. Robert M. Smith y Arthur E. Martell. Critical Stability Constants. V. 4, Plenum Press, 1976.
22. Lourié, Y. Aide-memoire de chimie analytique, Editions Mir, Moscou, 1975.
23. Damaskin, B. B., Petrii, O. A. y Valerii, V. B. Adsorption of organic compounds on electrodes, Plenum Press, N.Y., 1971.
24. Delahay, P. Double Layer and Electrode Kinetics, Wiley-Interscience, 1965.
25. K. Inoue, Y. Baba y K. Yoshizuka, *Hydrometallurgy*, **19**, 393, 1988.
26. G. M. Ritcey, Chemical Separations. Vol. II, C. J. King and A. James Editors, Navratil Livtaryan Lit., 1986.
27. E. M. Donaldson, CANMET Report 84-4E, 1983.
28. Y. Q. Shan, Z.M. Ni y Z. N. Yuan, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 269, 1985.
29. H. Yamada, I. Kojima y M. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 35, 1970.
30. H. Shen, Z. Wang y G. Xu, *Analyst*, **112**, 887, 1987.
31. Ludwick Halicz, *Analyst*, **110**, 943, 1985.
32. Y. Sokrin, K. Isshiki y T. Kuwamoto, *Talanta*, **34** (3), 341, 1987.
33. J. C. Miller y J. N. Miller, Estadística para Química Analítica, Addison-Wesley Iberoamericana, 2ª edición, 1993.
34. Ya. I. Tur'yan, *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 1, 1992.
35. R. Kalvoda, W. Anstine y M. Heyrovsky, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 93, 1970.