

universidad nacional autónoma de méxico
facultad de química
división de estudios superiores

ELECTRODOS DE AMALGAMA EN
POTENCIOMETRIA Y AMPEROMETRIA

tesis que para obtener el título de
maestría en ciencias en química analítica

presenta

LUZ ELENA VERA AVILA

méxico d. f.

VERA_AVILA_LUZ_ELENA

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

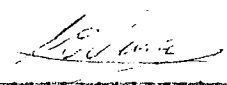
Jurado asignado según el tema:

PRESIDENTE.	Dr. ALAIN QUERE.
1er. VOCAL.	Dr. HELEUT PITSCHE.
SECRETARIO.	Dra. MA. ANTONIA DOSAL.
SUPLENTE.	Dra. LILIANA SALDIVAR.
SUPLENTE.	Dr. FOUAD CHOUAIB.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica, División de Estudios Superiores
Facultad de Química. U.N.A.M.

Sustentante:

LUZ ELFA VERA AVILA. 

Asesor de la tesis:

Dr. ALAIN QUERE. 

Agradezco al Doctor Alain QUERE, profesor de la Maestría en Química Analítica de la Facultad de Química, su valiosa colaboración como director de esta tesis.

Deseo expresar, además, mi reconocimiento y gratitud a todos aquellos que han contribuido a mi formación profesional, en especial a los profesores: A. LEGER, H. PITSCH y A. VAILLANT. Así mismo, agradezco al Doctor Francisco J. GARFIAS, jefe de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, quien hizo posible la realización y publicación del presente estudio.

I N D I C E

<u>PLANTEAMIENTO.</u>	<u>1</u>
<u>CAPITULO PRIMERO</u>	
DESARROLLO Y CLASIFICACION DE LOS ELECTRODOS DE AMALGAMA.	<u>2</u>
<u>CAPITULO SEGUNDO</u>	
ESTUDIO TEORICO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LOS ELECTRODOS DE AMALGAMA LIQUIDA.	<u>6</u>
1. Establecimiento de las curvas I-E para los electrodos de amalgama.	
A.- Ecuación de la curva I-E para el sistema $M^{n+}/M(Hg)$.	6
B.- Variación de las curvas I-E durante el transcurso de las valoraciones complejométricas y por precipitación.	12
C.- Influencia del pH.	18
2. Aplicaciones a los métodos electrométricos de valoración.	
A.- Métodos potenciométricos.	24
B.- Métodos amperométricos a potencial impuesto.	30
3. Limitaciones en el uso de los electrodos de amalgama.	36
<u>CAPITULO TERCERO</u>	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ALGUNOS ELECTRODOS DE AMALGAMA LIQUIDA.	<u>38</u>
1. Preparación de amalgamas líquidas concentradas.	38
2. Electrodo de amalgama de plomo.	
A.- Trazo de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de Pb^{2+} con diferentes reactivos.	41
B.- Comprobación de la reversibilidad del sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$.	49
C.- Valoraciones por potenciometría de corriente nula.	51
D.- Valoraciones por potenciometría a corriente impuesta.	55

E.- Valoraciones por amperometría a potencial impuesto.	63
F.- Estudio estadístico del intervalo de confianza sobre la determinación del punto de equivalencia.	66
3. Electrodo de amalgama de cadmio.	
A.- Trazo de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de Cd^{2+} con diferentes reactivos	68
B.- Comprobación de la reversibilidad del sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$.	77
C.- Valoraciones por potenciometría de corriente nula.	79
D.- Valoraciones por potenciometría de corriente impresa.	82
E.- Valoraciones por amperometría a potencial impuesto.	87
4. Electrodo de amalgama de cobre.	
A.- Generalidades.	90
B.- Trazo de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de Cu^{2+} con EDTA.	90
C.- Valoraciones potenciométricas a corriente nula. Efecto de la concentración de metal en la amalgama.	92
D.- Comprobación de la reversibilidad del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$.	94
<u>CONCLUSIONES GENERALES.</u>	97
<u>ANEXO.</u>	
1. Cálculos estadísticos efectuados para la recta:	
$E = f(\log C_{M^{2+}})$	99
2. Equipo utilizado para el desarrollo del trabajo experimental.	102
3. Lista de reactivos utilizados en el trabajo experimental.	103
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</u>	104

P L A N T E A M I E N T O

EN ESTE TRABAJO SE HA ESTUDIADO, MEDIANTE EL TRAZO DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL Y SU ANALISIS, EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS DE AMALGAMA DE PLOMO, CADMIO Y COBRE. EN BASE A LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTE ESTUDIO FUNDAMENTAL, SE HAN DESARROLLADO DIVERSAS TECNICAS AMPEROMETRICAS Y POTENCIOMETRICAS DE VALORACION DE CATIONES Y ANIONES.

SE HA INTENTADO ADEMAS, COMPROBAR LA POSIBLE UTILIZACION DE LOS ELECTRODOS MENCIONADOS EN LA DETERMINACION DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS Y DE PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.

C A P I T U L O P R I M E R O

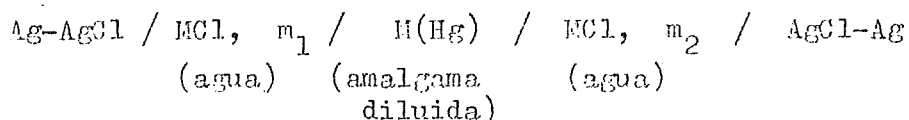
DESARROLLO Y CLASIFICACION DE
LOS ELECTRODOS DE AMALGAMA.

1. DESARROLLO HISTORICO.

En el estudio de las interacciones ion-ion y solvente-ion, la Electroquímica ha proporcionado algunos de los datos cuantitativos más precisos, especialmente mediante medidas de la fuerza electromotriz de celdas reversibles. Muchos iones metálicos son estudiados en dichas celdas con electrodos constituidos por la disolución de un metal en mercurio, lo cual libera al metal de las tensiones del estado sólido y proporciona una reproducibilidad termodinámica mayor. El uso de estos electrodos de amalgama ha estado limitado, hasta cierto punto, por los problemas experimentales, sin embargo muchos de ellos han empezado a resolverse.

Las primeras demostraciones notables sobre la utilidad de las celdas constituidas con electrodos de amalgama fueron debidas a G. N. Lewis y colaboradores ⁽¹⁾. Estos investigadores observaron que las disoluciones diluidas de metales alcalinos en mercurio resultaban poco reactivas al agua, lo que les permitió determinar potenciales estándar de electrodo para sodio, potasio y litio en celdas con uniones líquidas.

Posteriormente, D.A. Mac Innes y K. Parker ⁽²⁾ introdujeron el uso de una "celda doble" del tipo:



que fue muy utilizada para medidas con las amalgamas de metales alcalinos y alcalinotérreos. En especial se obtuvieron resultados excelentes en las determinaciones de coeficientes de actividad de los cloruros de metales alcalinos en disolución acuosa. También se llevaron a cabo estudios de los halogenuros de metales menos reactivos como zinc, cadmio y plomo en celdas sencillas, pero se encontraron algunas dificultades en la interpretación de los resultados debido a la tendencia de estos iones a asociarse en disolución.

Por otro lado, varios investigadores se interesaron en el estudio del comportamiento polarográfico de los electrodos de amalgama. El primer reporte que se tiene es el de la curva catódica-anódica obtenida por J.J. Lingane ⁽³⁾ con el electrodo de amalgama -

diluida de cadmio. Un estudio más extenso fue llevado a cabo por J. Heyrovsky y M. Kalousek ⁽⁴⁾, quienes dedujeron una ecuación para la curva Intensidad-Potencial (I-E) de un electrodo de goteo de amalgama diluida. M. v. Stackelberg y H. v. Freyhold ⁽⁵⁾ estudiaron las corrientes anódicas de difusión en las curvas I-E de los electrodos de goteo de amalgama. Finalmente, se cuenta también con un estudio experimental cuantitativo muy detallado sobre el comportamiento polarográfico de las amalgamas simples y compuestas de zinc, cadmio, talio, plomo y cobre llevado a cabo por H.N. Purman y C.W. Cooper ⁽⁶⁾.

A pesar de los éxitos iniciales, no se ha seguido un estudio continuo de los electrodos de amalgama. Particularmente, han sido muy escasos los trabajos reportados sobre su utilización como electrodos indicadores en potenciometría y amperometría.

2. LOS ELECTRODOS INDICADORES.

Los factores que determinan la estabilidad de un potencial de electrodo no son, hasta ahora, comprendidos claramente. La estructura de la interfase amalgama-disolución es, seguramente, muy importante pero se tienen muy pocos datos al respecto. En el trabajo de un electrodo es esencial que el equilibrio se establezca a través de la interfase antes de que la amalgama haya reaccionado apreciablemente con el disolvente. Entre los factores determinantes para obtener potenciales de electrodo reproducibles se encuentran: la concentración del ion metálico en disolución, la concentración del metal en la amalgama, el tamaño y forma de la superficie del electrodo, etc...

Se puede considerar una clasificación de los electrodos de amalgama en dos categorías:

- a) El metal en la amalgama es reactivo al agua.
- b) Los efectos de hidrólisis sobre el metal en la amalgama son insignificantes.

Dentro del primer grupo se encuentran los electrodos de amalgama de metales alcalinos y alcalinotérreos. Para este grupo se ha determinado que para un funcionamiento apropiado de los electrodos

es imprescindible trabajar en atmósfera libre de oxígeno.

En el segundo grupo se incluyen los electrodos de zinc, cadmio plomo, cobre, talio e indio que se utilizan principalmente en la forma de "capa estacionaria". Las amalgamas de estos metales son relativamente estables. Se han utilizado con preferencia las amalgamas saturadas o de "dos fases" que consisten de una disolución de metal en mercurio en equilibrio isotérmico con una disolución de mercurio en el metal (lo que permite mantener constante la actividad de éste).

En la Tabla I se encuentra un resumen de los resultados que han sido obtenidos en las medidas de potencial de electrodo en disoluciones acuosas para algunos electrodos de amalgama.

TABLA I. Resultados obtenidos en las medidas de potencial de electrodo (7).

Metal	Concentración del metal en la amalgama ⁴	Tipo de electrodo	Intervalo de concentración de los electrolitos (mol/kg)	Precisión (mV)
Li	diluido	vena de amalgama	0.04-0.30	0.2
Na, K, Rb y Cs	diluido	vena de amalgama	0.02-0.20	0.05
Ca	diluido	de goteo	-----	-----
Sr	diluido	poza con flujo	0.03-0.20	0.5
Ba	diluido	poza con flujo	0.03-0.20	0.2
Mg	diluido	de goteo	-----	-----
Cd	saturado o diluido	poza estacionaria o con flujo	0.0005-sat.	0.01
Zn	saturado o diluido	poza estacionaria	0.0005-sat.	0.01
Pb	saturado	poza estacionaria	0.0004-sat.	-----
In	concentrado o diluido	poza estacionaria	-----	-----

TABLA I. (Continuación).

Metal	Concentración del metal en la amalgama(#)	Tipo de electrodo	Intervalo de concentración de los electrolitos. (mol/Kg)	Precisión (mV)
Tl	concentrado o diluido	poza estacionaria	-----	-----
Cu	saturado	poza estacionaria	0.05-0.40	0.5 (?)

(#) Se considera amalgama diluida a una concentración del orden de 0.005 mol/Kg.

CAPITULO SEGUNDO

ESTUDIO TEORICO DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUIMICO DE LOS ELECTRODOS
DE AMALGAMA LIQUIDOS.

1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CURVAS I-E PARA LOS ELECTRODOS DE AMALGAMA.

A.- Ecuación de la curva I-E para el sistema $M^{n+}/M(Hg)$ (4)

Cuando una barra de un metal M es sumergida en una disolución de sus iones M^{n+} , se establece una diferencia de potencial metal-disolución que recibe el nombre de potencial de electrodo y depende de la concentración de los iones metálicos en la vecindad de la barra. La expresión para el potencial de electrodo dada por la Ley de Nernst es la siguiente:

$$E_{el} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|_{el}}{|Red|_{el}} \quad (1)$$

en donde, para el sistema M^{n+}/M , se tiene:

$|Ox|_{el}$ es la concentración de los iones metálicos en la interfase electrodo-disolución.

$|Red|_{el}$ es una constante, puesto que el metal se encuentra en su estado puro. Si se toma como estado de referencia el metal puro, esta constante es igual a la unidad.

En el caso en el cual la barra metálica es sustituida por un electrodo de amalgama líquida $M(Hg)$, el potencial de electrodo para el sistema $M^{n+}/M(Hg)$ se expresa por:

$$E_{el} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|M^{n+}|_{el}}{|M(Hg)|_{el}} \quad (2)$$

$|M(Hg)|_{el}$ representa la concentración del metal en la interfase electrodo-disolución.

A continuación se deduce la ecuación de la curva I-E obtenida para este sistema de óxido-reducción.

Se hacen las hipótesis siguientes:

- a) En presencia de un electrolito soporte los cationes metálicos M^{n+} no participan prácticamente en la migración.
- b) La transferencia de corriente a través de la interfase elec

-trodo-disolución es debida casi exclusivamente a la difu-
sión de las especies que se disuelven o depositan.

- μ) El intercambio de electrones es más rápido que la difusión de las especies electroactivas (sistema electroquímico rápido o reversible).
- ζ) El régimen de difusión es estacionario de modo que el flujo de sustancias electroactivas es constante.

Estas condiciones aseguran que las concentraciones de las especies oxidante y reductor son constantes para cada valor de intensidad de corriente de modo que el potencial de electrodo permanece constante.

En el razonamiento siguiente se va a considerar la parte de la curva correspondiente a la corriente anódica.

La corriente anódica depende de la velocidad de difusión de los átomos metálicos desde el interior de la amalgama hasta su superficie y de la velocidad de difusión de los iones metálicos desde la superficie del electrodo hacia la disolución. Estas dos velocidades deben ser iguales.

La intensidad de corriente, i , depende del número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y de la velocidad a la cual los átomos metálicos llegan a la superficie de la amalgama, la cual a su vez es función del gradiente de concentración $([M(Hg)] - [M(Hg)]_{el})$. Esto se expresa por la ecuación:

$$i = nk_1 (c - c_{el}) \quad (3)$$

donde:

n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

k_1 es el coeficiente de difusión del metal en mercurio.

c es la concentración del metal en mercurio.

c_{el} representa la concentración del metal en la interfase electrodo disolución.

La misma intensidad está determinada por la velocidad a la cual los iones metálicos, formados por la disolución anódica del metal, se difunden desde la superficie del ánodo. Por tanto se tiene también:

$$i = nk_2 (C_{el} - C) \quad (4)$$

donde:

k_2 es el coeficiente de difusión de los iones metálicos en la di solución.

C representa la concentración de los iones M^{n+} en disolución.

C_{el} es la concentración de los iones metálicos en la interfase.

De las ecuaciones (3) y (4) se deduce:

$$|Red|_{el} = c_{el} = c - i/nk_1 \quad |Ox|_{el} = C_{el} = C + i/nk_2$$

Sustituyendo en la ecuación original para el potencial de electrodo se obtiene:

$$E_{el} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{nk_2 C + i}{nk_1 c - i}$$

La intensidad de la corriente anódica alcanza su límite cuando en la superficie de la amalgama la concentración del metal disuelto es nula ($c_{el} = 0$). La corriente límite de difusión anódica se expresa por:

$$i_1 = nk_1 c \quad (5)$$

Similarmente, cuando la concentración de cationes metálicos es nula en la vecindad del electrodo se alcanza la corriente límite de difusión catódica.

$$i_2 = -nk_2 C \quad (6)$$

Haciendo las sustituciones correspondientes se obtiene la ecuación de la curva $I-E$, incluyendo la polarización anódica y catódica:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_2}{i_1 - i} \quad (7)$$

La curva que representa esta ecuación tiene la forma de una on da polarográfica típica (Figura 1).

El potencial de media onda se alcanza cuando:

$$i = \frac{i_1 + i_2}{2}$$

o sea:

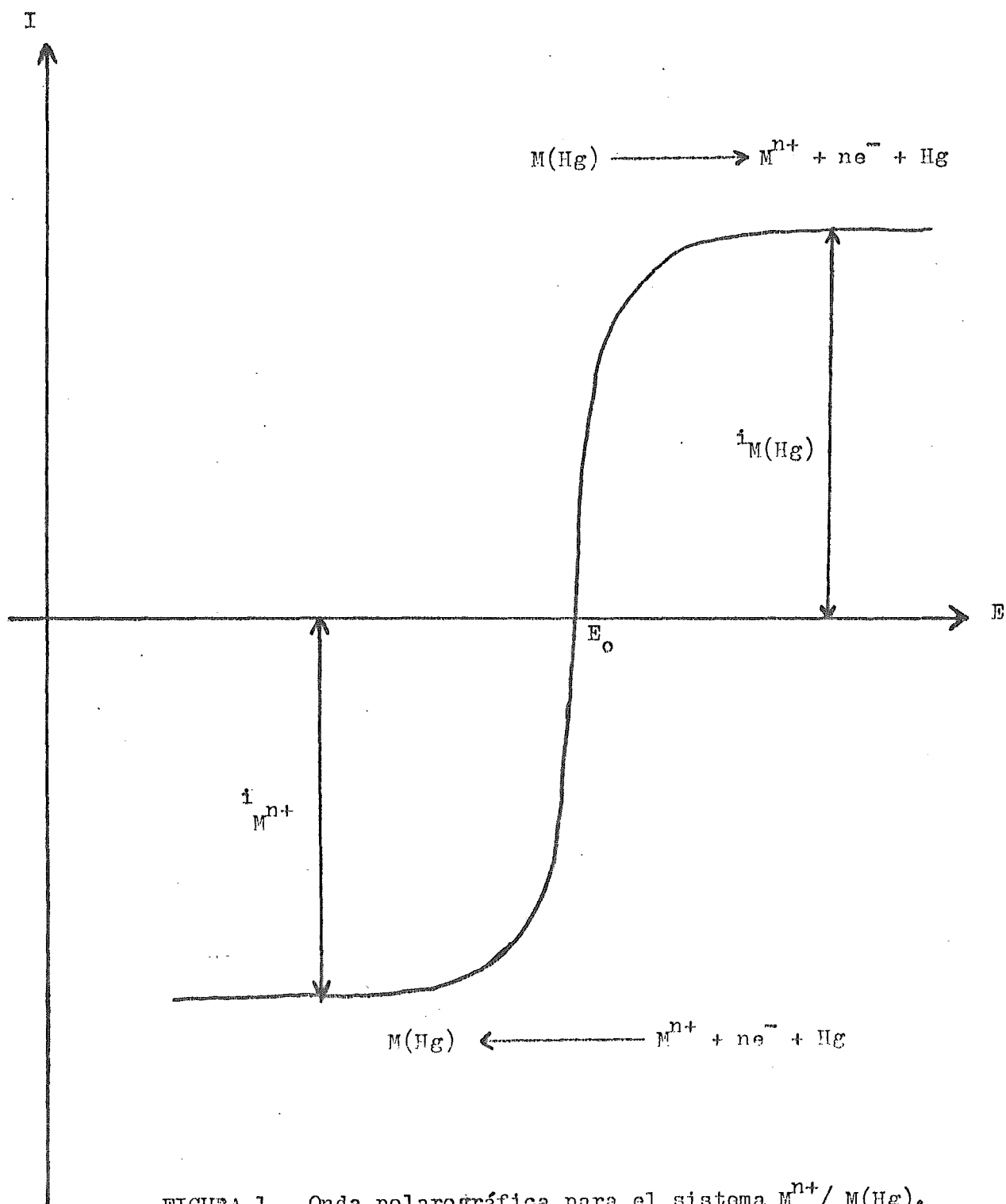


FIGURA 1. Onda polarográfica para el sistema $M^{n+}/M(Hg)$.

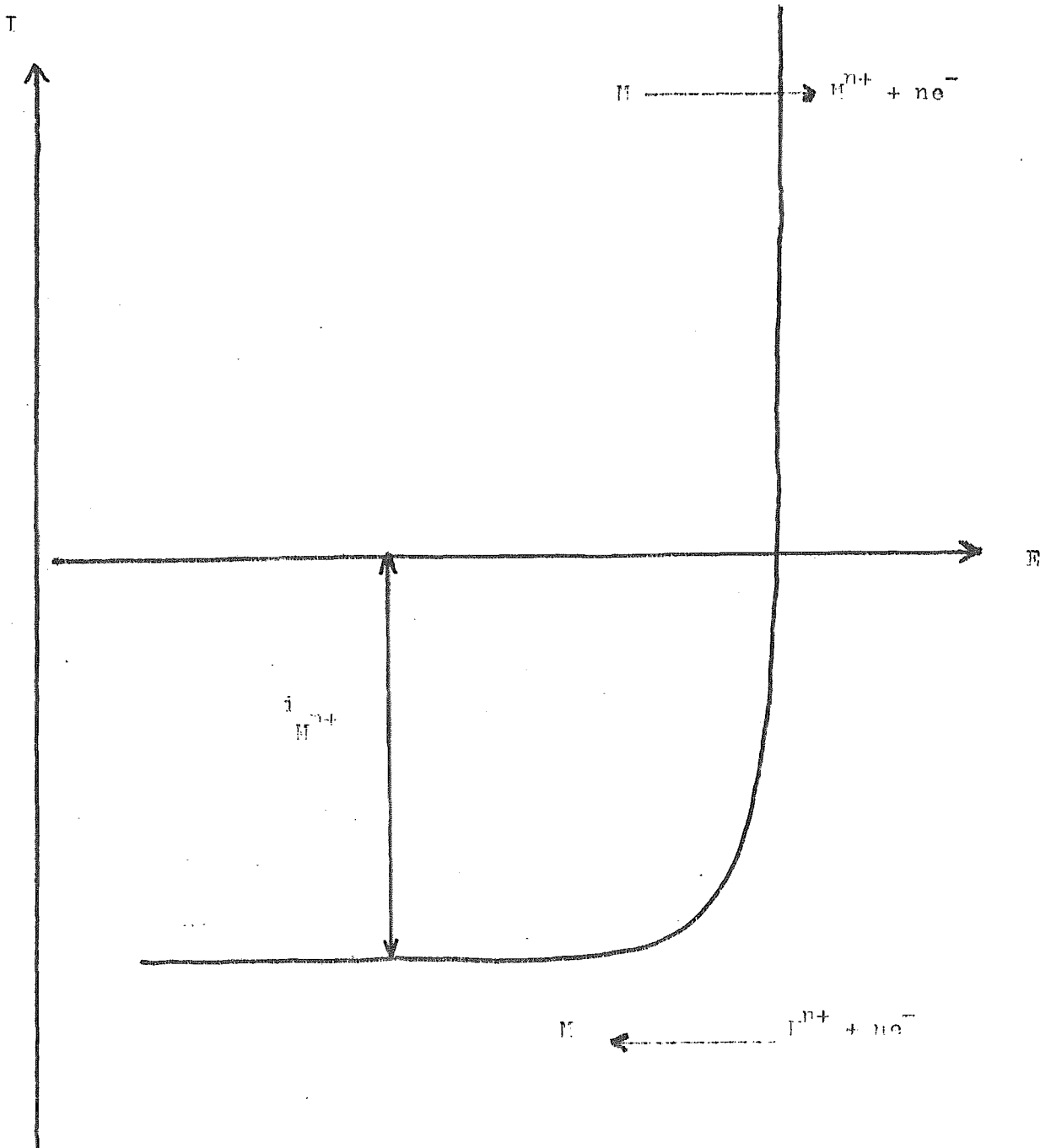


FIGURA 2. Onda polarográfica para el sistema $M^{n+} / M(Hg)_{sat.}$.
(Se representa por E a la analina saturada)

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (8)$$

El potencial de media onda es una constante característica y depende solo del tipo de proceso de óxido-reducción. Este valor es muy cercano al potencial normal E_0 puesto que se ha encontrado que los coeficientes de difusión de metales en mercurio son del mismo orden que los coeficientes de difusión de los iones metálicos correspondientes en disolución. (5)

Caso de las amalgamas concentradas y saturadas.

En estos casos, la concentración del metal en la amalgama es muy grande y se puede despreciar la pequeña cantidad consumida o producida durante la microelectrólisis en el electrodo, por tanto:

$$c_{el} = c$$

Se obtiene para la amalgama concentrada:

$$E_{el} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln c + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_2}{nk_2} \quad (9)$$

En las amalgamas saturadas la actividad del metal en la amalgama es igual a la del metal en su estado puro, para el cual la actividad es unitaria (estado de referencia metal puro). La ecuación de la curva es:

$$E_{el} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_2}{nk_2} \quad (10)$$

La curva correspondiente a estas ecuaciones se muestra en la Figura 2.

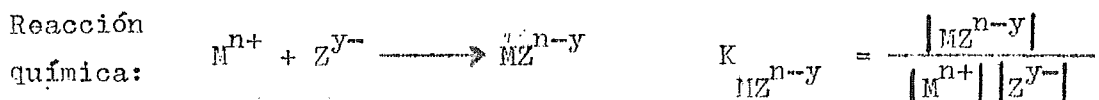
B.- Variación de las curvas I-E durante el transcurso de las valoraciones complejométricas y por precipitación.

(Caso de los electrodos de amalgama saturada).

Por medio de las curvas I-E es posible caracterizar el estado de una disolución que contiene inicialmente iones metálicos, M^{n+} , cuando se añade poco a poco un reactivo que da lugar a una reacción química con dichos iones.

En el siguiente tratamiento se considerará el caso de un electrodo de amalgama saturada utilizado como electrodo indicador durante la valoración. Se supondrá que las reacciones electroquímicas son rápidas (sistema reversible) y que las reacciones químicas son también lo suficientemente rápidas para que en el seno de la disolución el equilibrio se alcance en un tiempo razonable.

a) Valoraciones complejométricas.



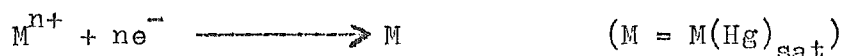
(Los iones M^{n+} y MZ^{n-y} son electroactivos sobre el electrodo de amalgama saturada).

Inicialment.- La curva I-E está definida por la ecuación:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{M^{n+}}}{nk_{M^{n+}}} \quad (11)$$

con $i_{M^{n+}} = -nk_{M^{n+}} C$

Esta ecuación corresponde a la reacción electroquímica:



El potencial de equilibrio, para $i=0$, se obtiene por la ecuación:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (12)$$

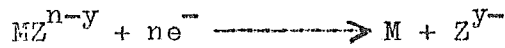
donde C es la concentración inicial de M^{n+} en disolución.

Durante la valoración.- Al añadir el complejante Z^{y-} se produce la reacción química de complejación. Llamando x a la fracción de M^{n+} que ha reaccionado se tendrá:

α) Antes del punto de equivalencia ($x < 1$).- Si la reacción es cuantitativa, todo el complejante añadido habrá reaccionado. La disolución contiene M^{n+} sobrante y MZ^{n-y} formado en concentraciones $C(1-x)$ y xC respectivamente.

En reducción se tienen dos ondas. La primera correspondiente al sistema M^{n+}/M está limitada por $i_{M^{n+}} = -nk_{M^{n+}} C(1-x)$ y sigue la ecuación (11).

La segunda onda corresponde al sistema de óxido-reducción:



y sigue la ecuación:

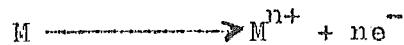
$$E_{el} = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{Z^{y-}}}{k_{MZ^{n-y}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{MZ^{n-y}}}{i} \quad (13)$$

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{MZ^{n-y}} \quad i_{MZ^{n-y}} = -nk_{MZ^{n-y}} xC$$

Esta onda tiene lugar a potenciales más negativos y con una corriente límite de difusión superior a la de la primera onda.

Suponiendo que los coeficientes de difusión son similares, $k_{M^{n+}} = k_{MZ^{n-y}}$, la suma de las corrientes límites de difusión permanecerá constante durante la adición de Z^{y-} a la disolución de M^{n+} y su valor será aproximadamente igual a $k_{M^{n+}} C$.

En la parte anódica de la curva se tiene una barrera de potencial correspondiente a la oxidación de la amalgama saturada:



El potencial de equilibrio está definido por el par M^{n+}/M . Su ecuación es:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C(1-x) \quad (14)$$

β) En el punto de equivalencia ($x=1$).- La disolución contiene únicamente MZ^{n-y} a concentración C .

La onda de reducción sigue la ecuación (13) y está limitada por:

$$i_{MZ^{n-y}} = -nk_{MZ^{n-y}} C$$

En la parte anódica se tiene la barrera de potencial debida a la oxidación de la amalgama.

El potencial de equilibrio está mal definido y corresponde a un valor de potencial máxto. La expresión teórica del potencial de equilibrio es:

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{MZ^{n-y}}^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln C^{1/2} \quad (15)$$

M) Después del punto de equivalencia ($x > 1$).— La disolución contiene MZ^{n-y} y Z^{y-} a concentraciones C y $C(x-1)$ respectivamente.

En la zona anódica aparece una onda correspondiente a la reacción electroquímica:



esta onda está limitada por la difusión de Z^{y-} , $i_{Z^{y-}} = nk_{Z^{y-}}(x-1)C$

En la zona catódica se tiene la onda debida a la reducción de MZ^{n-y} limitada por $i_{MZ^{n-y}} = -nk_{MZ^{n-y}} C$

La ecuación de la curva que incluye las ondas catódica y anódica es:

$$E = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{Z^{y-}}}{k_{MZ^{n-y}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{MZ^{n-y}}}{i_{Z^{y-}} - i} \quad (16)$$

En la zona anódica se tiene también la barrera de potencial debida a la oxidación de la amalgama saturada.

El potencial de equilibrio está determinado por el par MZ^{n-y}/M y se obtiene por la ecuación:

$$E_{eq} = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{x-1} \quad (17)$$

A medida que el exceso de complejante añadido aumenta, las ondas se desplazan hacia potenciales más negativos.

Las curvas correspondientes a esta valoración se observan en la Figura 3.

b) Valoraciones por precipitación.

Reacción

química



$$K_s = [M^{n+}] [Q^{n-}]$$

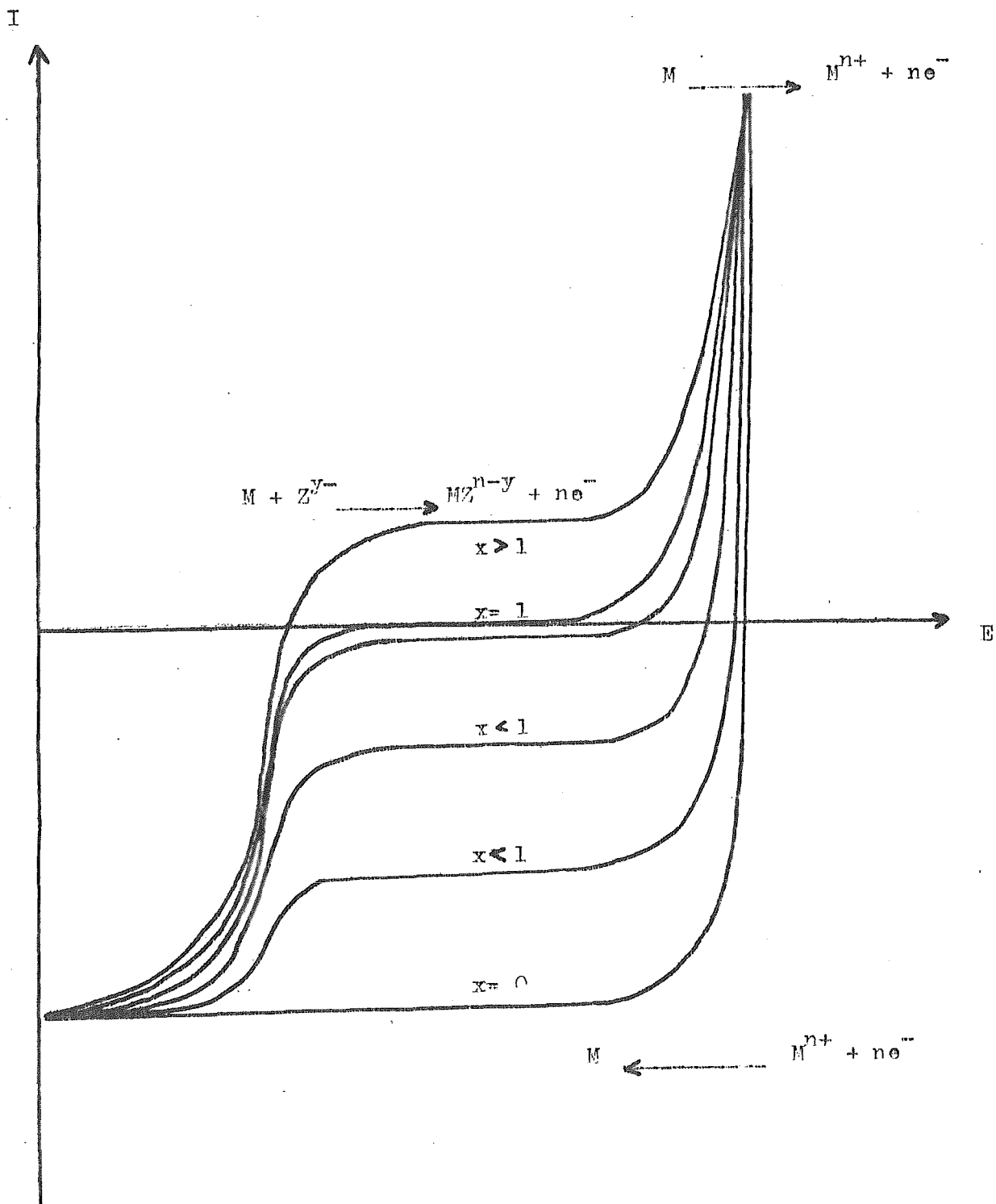


FIGURA 3. Variación de las curvas I-E durante una valoración complejométrica.

En el siguiente tratamiento se supone que el precipitado MQ no se adhiere sobre el electrodo indicador de amalgama saturada. Inicialmente.- La curva I-E está determinada por el sistema de óxido reducción M^{n+}/M . La ecuación de la curva y del potencial de equilibrio han sido dadas en el estudio anterior, ecuaciones (11) y (12) respectivamente.

Durante la valoración.- Al añadir el ion precipitante Q^{n-} se produce la reacción química de precipitación. Sea x la fracción de M^{n+} que ha reaccionado:

α) Antes del punto de equivalencia ($x < 1$).- En la zona anódica se tiene la barrera de potencial debida a la oxidación de la amalgama. En la zona catódica se tiene la onda de reducción de M^{n+} . La ecuación de la curva y la expresión del potencial de equilibrio han sido dadas anteriormente, ecuaciones (11) y (14) respectivamente.

β) En el punto de equivalencia ($x=1$).- Todo el M^{n+} presente inicialmente ha reaccionado. Se tiene solamente la barrera de potencial anódica por la oxidación de la amalgama. El potencial de equilibrio es un potencial mixto, mal definido, que depende de la corriente residual. El valor teórico del potencial de equilibrio es:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K_s^{1/2} \quad (18)$$

γ) Después del punto de equivalencia ($x > 1$).- Aparece una onda en oxidación correspondiente al sistema:



su ecuación es:

$$E_{el} = E_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{nk \cdot Q^{n-}}{i_{Q^{n-}} - i} \quad (19)$$

$$i_{Q^{n-}} = nk \cdot Q^{n-} \cdot C(x-1)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K_s$$

La barrera de potencial anódica debida a la oxidación de la amalgama aparece a potenciales más oxidantes.

El potencial de equilibrio se obtiene por la expresión:

$$E_{eq} = E_2 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C(x-1)} \quad (20)$$

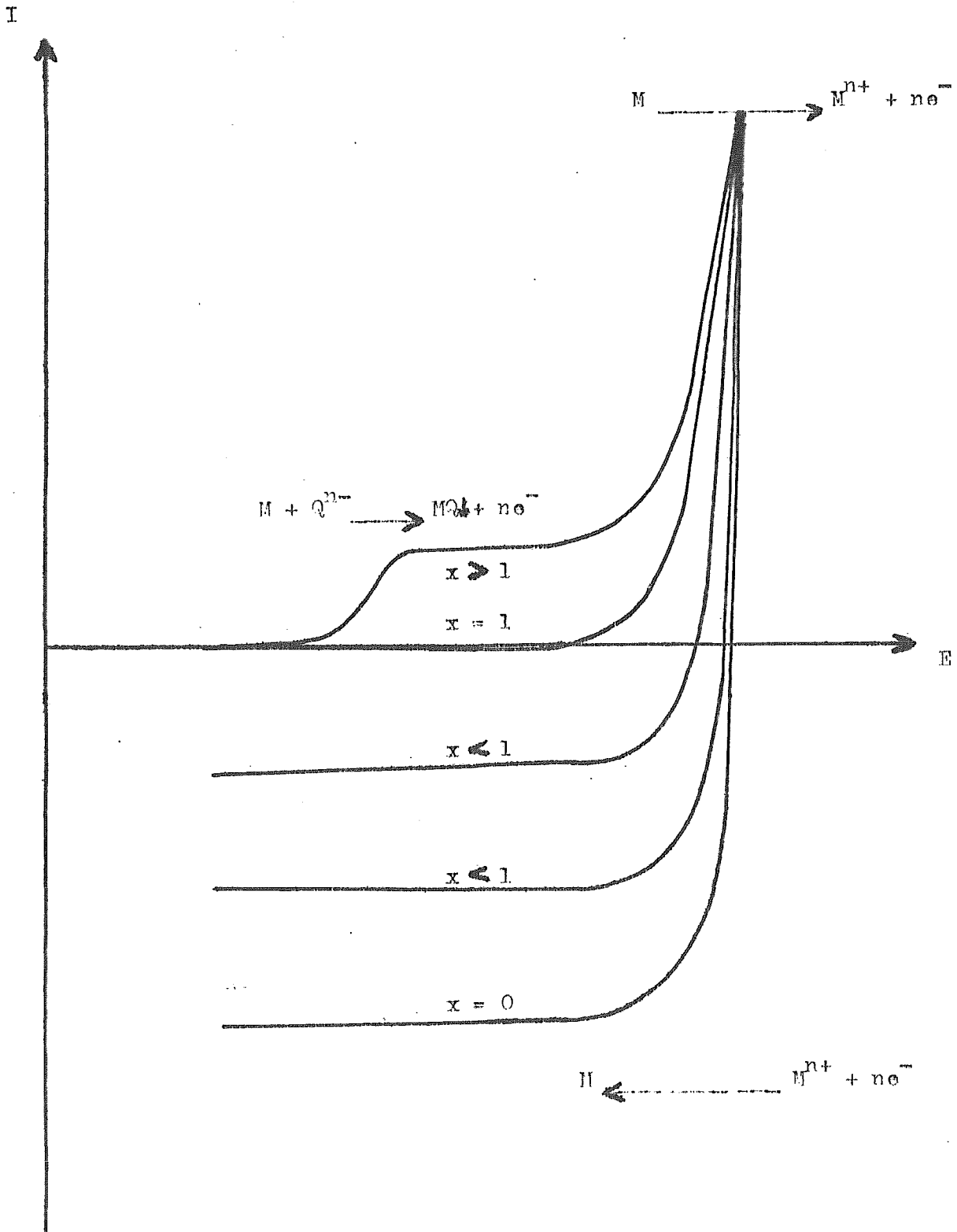


FIGURA 4. Variación de las curvas I-E durante una valoración por precipitación. (El precipitado no se adhiere sobre el electrodo).

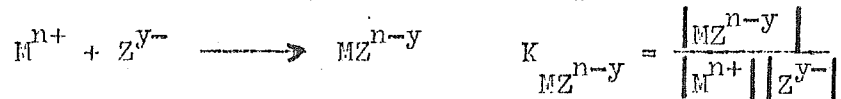
A medida que aumenta el exceso de ion precipitante, las ondas se desplazan hacia potenciales más negativos.

En la Figura 4 se observan las curvas I-E correspondientes a esta valoración.

C.- Influencia del pH

a) Efecto del pH sobre las reacciones de complejación y de precipitación. (8)

Sea una reacción de complejación del tipo:



Las concentraciones de las especies M^{n+} , Z^{y-} y MZ^{n-y} pueden verse afectadas por reacciones parásitas que conducen a expresiones muy complicadas de la constante termodinámica del complejo.

Este problema puede simplificarse por la introducción de las "constantes condicionales", que dan la relación entre las concentraciones totales de producto formado MZ^{n-y} y las de metal y ligando que no han participado en la reacción principal, M^{n+} y Z^{y-} . Se tendrá así la expresión:

$$K'_{MZ^{n-y}} = \frac{|MZ^{n-y}|}{|M^{n+}| |Z^{y-}|} \quad (K'_{MZ^{n-y}} = K_{M', Z' (MZ)'})$$

Estas constantes pueden trabajarse de la misma manera que las constantes de equilibrio termodinámicas. De este modo, la influencia de las reacciones parásitas conducirá únicamente a un cambio en el valor numérico de la constante sin que su forma matemática cambie.

Para el cálculo de las constantes condicionales se utilizan los coeficientes α de Schwarzenbach, definidos por:

$$\alpha_M = \frac{|M^{n+}|}{|M^{n+}|} \quad \alpha_Z = \frac{|Z^{y-}|}{|Z^{y-}|} \quad \alpha_{MZ} = \frac{|MZ^{n-y}|}{|MZ^{n-y}|}$$

En ausencia de reacciones parásitas, los coeficientes tienen-

valor unitario, en caso contrario se tendrá $\alpha > 1$.

De las definiciones anteriores se deduce la relación entre la constante termodinámica y la constante condicional :

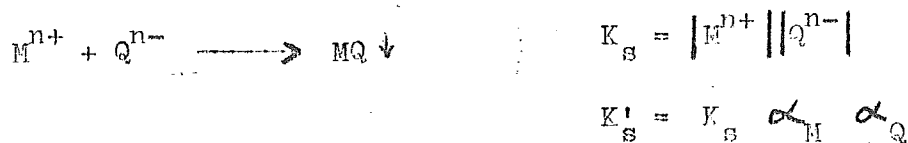
$$K'_{MZ}{}^{n-y} = K_{MZ}{}^{n-y} \frac{\alpha_{MZ}}{\alpha_M \alpha_Z}$$

En el caso de que se presenten varias reacciones parásitas sobre las especies involucradas en la reacción principal, se pueden calcular coeficientes globales a partir de los coeficientes individuales de los diferentes sistemas reaccionantes, mediante la ecuación:

$$\alpha_{(global)} = \alpha_{(x_1)} + \alpha_{(x_2)} + \dots + \alpha_{(x_p)} + (1-p)$$

en donde x_1, x_2, \dots, x_p representan las especies interferentes que dan reacciones parásitas y "p" representan el número de estas especies.

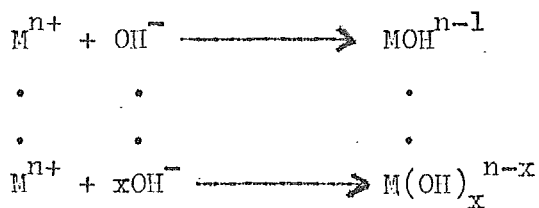
Es necesario enfatizar que el uso de las constantes condicionales no está limitado a las reacciones de complejación, sino que puede extenderse a las reacciones de precipitación, neutralización y óxido-reducción. Por ejemplo, se puede definir el producto de solubilidad condicional para una reacción de precipitación:



Entre las reacciones parásitas más comunes se encuentran las causadas por los iones H^+ y OH^- , por lo cual el efecto del pH es un factor muy importante que debe considerarse en cualquier tipo de valoración en la que intervengan sustancias con propiedades ácido-base.

Por ejemplo, en una valoración por complejación son comunes las reacciones ácido-base siguientes:

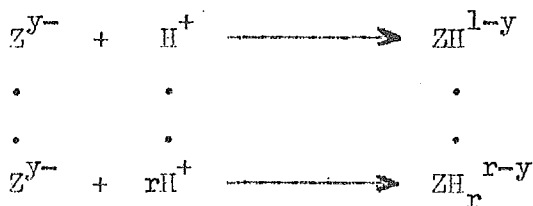
Sobre el ion metálico



$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum_{i=1}^x \beta_i |OH^{-}|^i$$

β_i representa a las constantes globales de formación de los complejos $M^{n+} \text{---} OH^{-}$.

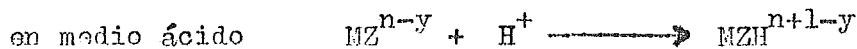
Sobre le ligando.



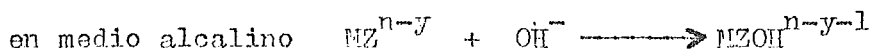
$$\alpha_{Z(H)} = 1 + \sum_{j=1}^r \beta_j |H^{+}|^j$$

β_j representa las constantes globales de formación de los complejos $Z^{y-} \text{---} H^{+}$.

Sobre el complejo.



$$\alpha_{MZ(H)} = 1 + K_{MZ}^{H^{+}} |H^{+}|$$



$$\alpha_{MZ(OH)} = 1 + K_{MZ}^{OH^{-}} |OH^{-}|$$

En base a los razonamientos anteriores se deduce que mediante cambios en el pH de una disolución es posible disminuir el valor de una constante condicional hasta llegar incluso a suprimir, casi por

completo, una reacción. Por ejemplo, la complejación de Zn^{2+} por EDTA es casi nula en medios muy alcalinos debido a la interferencia de los iones hidróxido que dan lugar a la formación de iones ZnO_2^{2-} . La disminución de una constante condicional por medio de reacciones parásitas recibe el nombre de "enmascaramiento".

El enmascaramiento efectuado por cambios en el pH ha sido utilizado extensamente en valoraciones de soluciones que contienen varios iones metálicos. Como ejemplo se tienen las valoraciones amperométricas de mezclas multicomponentes, utilizando EDTA como valorante y controlando cuidadosamente el pH, que fueron llevadas a cabo por C. N. Reilley et al. (9). Estos investigadores lograron efectuar valoraciones sucesivas en mezclas: bismuto-plomo-calcio, fierro-manganeso y cobre-calcio utilizando únicamente los efectos enmascarantes provocados por el pH.

b) Desplazamiento de las curvas I-E.

Las curvas I-E de un sistema óxido-reductor se desplazan sobre la escala de potencial según las reacciones parásitas en que participan las especies electroactivas. Esto es debido a que las actividades de los iones libres del sistema varían.

Se tiene así el caso del sistema:



con potencial de equilibrio:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln |M^{n+}|$$

Cuando el pH de la disolución aumenta, pueden producirse las reacciones químicas de complejación de M^{n+} con OH^- , cuyo coeficiente de reacción parásita es:

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum_{i=1}^x \beta_i |OH^-|^i = \frac{|M^{n+}'|}{|M^{n+}|}$$

Sustituyendo $|M^{n+}'|$ en la expresión de potencial de equilibrio se obtiene:

$$E_{eq} = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln |M^{n+}'| \quad (21)$$

$$E_0' = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{M(OH)}$$

Por efecto del pH, el potencial de equilibrio está desplazado hacia potenciales más reductores puesto que $\alpha_{M(OH)} > 1$.

En el caso del sistema:



$$E_{eq} = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|MZ^{n-y}|}{|Z^{y-}|} \quad \text{con} \quad E_1 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{MZ^{n-y}}$$

Las reacciones parásitas debidas al pH disminuyen las actividades de MZ^{n-y} y de Z^{y-} . Introduciendo los coeficientes se tendrá:

$$E_{eq} = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_Z}{\alpha_{MZ}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|MZ^{n-y}'|}{|Z^{y-}'|}$$

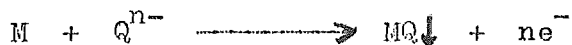
o bien:

$$E_{eq} = E_0' - \frac{RT}{nF} \ln K'_{MZ^{n-y}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|MZ^{n-y}'|}{|Z^{y-}'|} \quad (22)$$

El desplazamiento del potencial de equilibrio y por lo tanto de la curva I-E depende de la relación α_Z / α_{MZ} . Generalmente, la influencia del pH sobre Z^{y-} es mayor que sobre MZ^{n-y} y la curva se desplaza hacia potenciales más oxidantes.

Se puede llegar a la misma conclusión mediante el siguiente razonamiento: Por efecto de las reacciones parásitas, la constante condicional del complejo, $K'_{MZ^{n-y}}$, disminuye de valor, lo cual significa que el complejo pierde estabilidad por lo que se requieren potenciales menos reductores para lograr su reducción.

Finalmente se tiene el caso del sistema:



$$E_{eq} = E_2 - \frac{RT}{nF} \ln |Q^{n-}| \quad \text{con} \quad E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K_s$$

Al introducir el coeficiente α_Q por las reacciones parásitas sobre Q^{n-} debidas al pH, se obtiene:

$$E_{eq} = E_2 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_Q - \frac{RT}{nF} \ln |Q^{n-}'|$$

o bien:

$$E_{eq} = E'_O + \frac{RT}{nF} \ln K'_S - \frac{RT}{nF} \ln |Q^{n-1}| \quad (23)$$

Como $\alpha_Q > 1$, la constante condicional del producto de solubilidad aumenta y el precipitado se vuelve más soluble. Esto ocasiona que la oxidación del metal sea más difícil y la curva se desplaza hacia potenciales más oxidantes.

2. APLICACIONES A LOS METODOS ELECTROMETRICOS DE VALORACION.

A.- Métodos potenciométricos.

El potencial de un electrodo por el cual pasa una corriente i (se incluye el caso en que $i=0$) es función de la concentración de las especies electroactivas. Por ello, la determinación del potencial de electrodo permite seguir las variaciones de concentración de las especies durante una valoración.

Estas determinaciones se pueden efectuar con dos fines:

- α) Análisis químico.- Para conocer concentraciones de sustancias en una disolución desconocida, mediante el uso de reactivos -valorantes y la determinación del punto de equivalencia sobre la curva potenciométrica.
- β) Para determinar coeficientes estequiométricos en una reacción desconocida, o bien para determinar constantes de equilibrio de algunas reacciones químicas bajo condiciones controladas. En estos casos se requiere conocer las concentraciones de las disoluciones reaccionantes.

Cualquier metal que dé potenciales de electrodo bien definidos puede ser usado como electrodo indicador en valoraciones complejométricas y por precipitación. Se ha encontrado que los electrodos de amalgama, en general, se comportan reversiblemente y dan valores de potencial reproducibles para los sistemas de óxido-reducción $M^{n+}/M(Hg)$ (7).

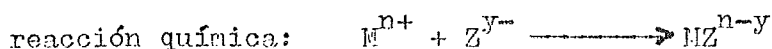
Las posibilidades de valoración utilizando electrodos de amalgama no se limitan al catión metálico correspondiente al metal del cual está constituido el electrodo. Así, pueden llevarse a cabo valoraciones indirectas en las cuales el sistema $M^{n+}/M(Hg)$ se comporta únicamente como indicador de fin de reacción para la valoración de otro catión metálico M_1^{m+} . En estos casos es necesario tomar en cuenta las estabilidades de los compuestos formados por M^{n+} y M_1^{m+} con el reactivo valorante.

Para preveer las variaciones de potencial en el transcurso de las reacciones químicas es necesario remitirse a las curvas I-E -

(Figuras 3 y 4). A intensidad constante (se incluye $i=0$) las variaciones de potencial se obtienen por el desplazamiento de las intersecciones de una recta paralela al eje de potenciales con las curvas. Si la corriente es nula, esta recta es el eje de potenciales mismo. A lo largo de la valoración el potencial varía muy poco presentándose solo un cambio brusco en la cercanía del punto de equivalencia. En el análisis químico por potenciometría lo que importa es poner en evidencia esta variación brusca de potencial por lo que se deben multiplicar las medidas cerca del punto equivalente.

a) Potenciometría de corriente nula.

En la valoración complejométrica de un catión del tipo M^{n+} , se tienen las siguientes expresiones para el potencial de equilibrio de un electrodo indicador de amalgama saturada.



sea C la concentración inicial del catión metálico en disolución.

Inicialmente

se tiene:
$$E_{eq} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad \text{con} \quad E'_0 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M$$

antes del punto
equivalente:

$$E_{eq} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln C(1-x)$$

en el punto de
equivalencia:

$$E_{eq} = E''_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K'}{MZ^{n-y}}^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln C^{1/2}$$

$$E''_0 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M \alpha_Z$$

después del punto
equivalente:

$$E_{eq} = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{x-1}$$

$$E_1 = E'_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K'}{MZ^{n-y}}$$

(En estas expresiones no se ha considerado el efecto de la fuerza

iónica).

En la Figura 5 se presenta la curva $E = f$ (volumen de titulante agregado) correspondiente a esta valoración.

La medida del volumen de titulante requerido para alcanzar el punto de equivalencia permite conocer la concentración de M^{n+} en la disolución desconocida.

Por otra parte (según muestran las ecuaciones de potencial de equilibrio), si se conocen las concentraciones en las disoluciones reaccionantes y la valoración se lleva a cabo bajo condiciones controladas (pH, temperatura, etc...) es posible, mediante el uso de los puntos de la curva, alcanzar ciertas magnitudes:

a) E_0 del sistema M^{n+}/M .

Si existen reacciones parásitas sobre M^{n+} , se obtiene el valor de E'_0 , válido únicamente para el medio considerado.

En el caso de que la amalgama del electrodo no esté saturada, el valor que se obtiene es: $E'_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{M(Hg)}$

donde $a_{M(Hg)}$ representa la actividad del metal en el mercurio.

b) Constantes de estabilidad de complejos.

Si se conocen todas las reacciones parásitas sobre las especies involucradas (M^{n+} , Z^{y-} y MZ^{n-y}), se pueden obtener valores de constantes termodinámicas. En caso contrario, se pueden determinar solamente valores de constantes condicionales.

Un estudio similar se puede efectuar para las valoraciones de precipitación por potenciometría a corriente nula. En este caso se pueden determinar productos de solubilidad condicionales y termodinámicos.

b) Potenciometría a intensidad impuesta.

Este método se aplica con muy buenos resultados en muchos casos en que la potenciometría de corriente nula es impracticable -- porque los potenciales de equilibrio se establecen lentamente. Por ejemplo:

a) En los sistemas lentos, que se caracterizan porque la velocidad del proceso electroquímico en el electrodo no está limitada por la difusión de la especie electroactiva, sino por la --

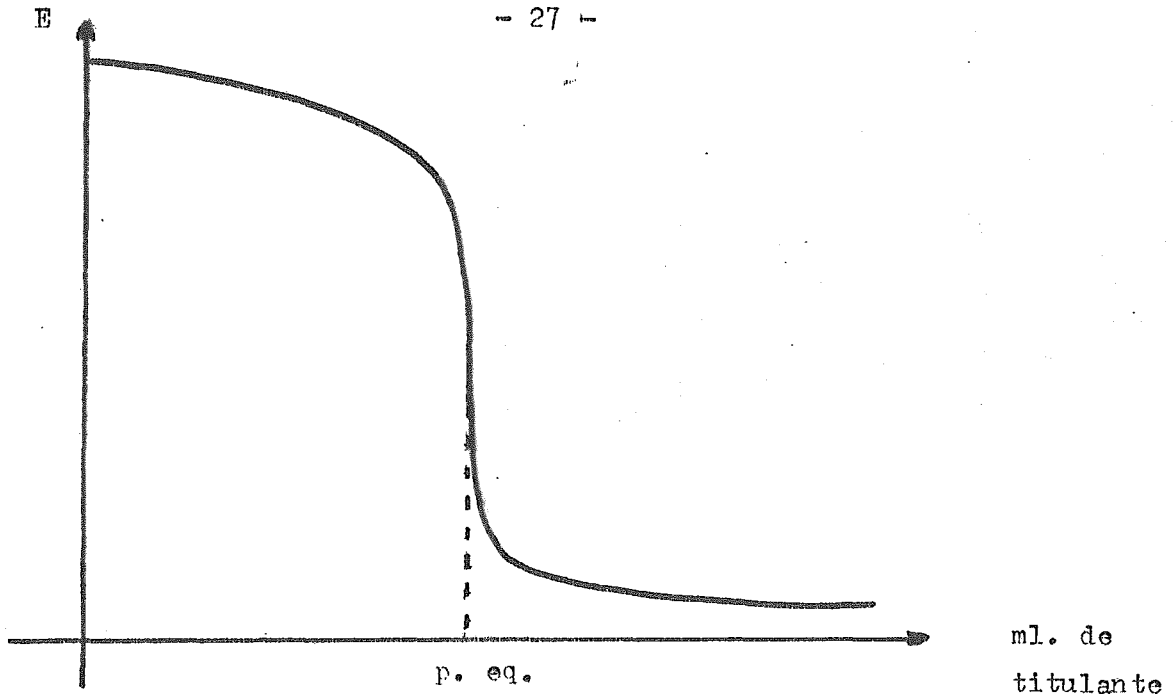


Figura 5. Curva potenciométrica a corriente nula con un electrodo indicador de amalgama saturada.

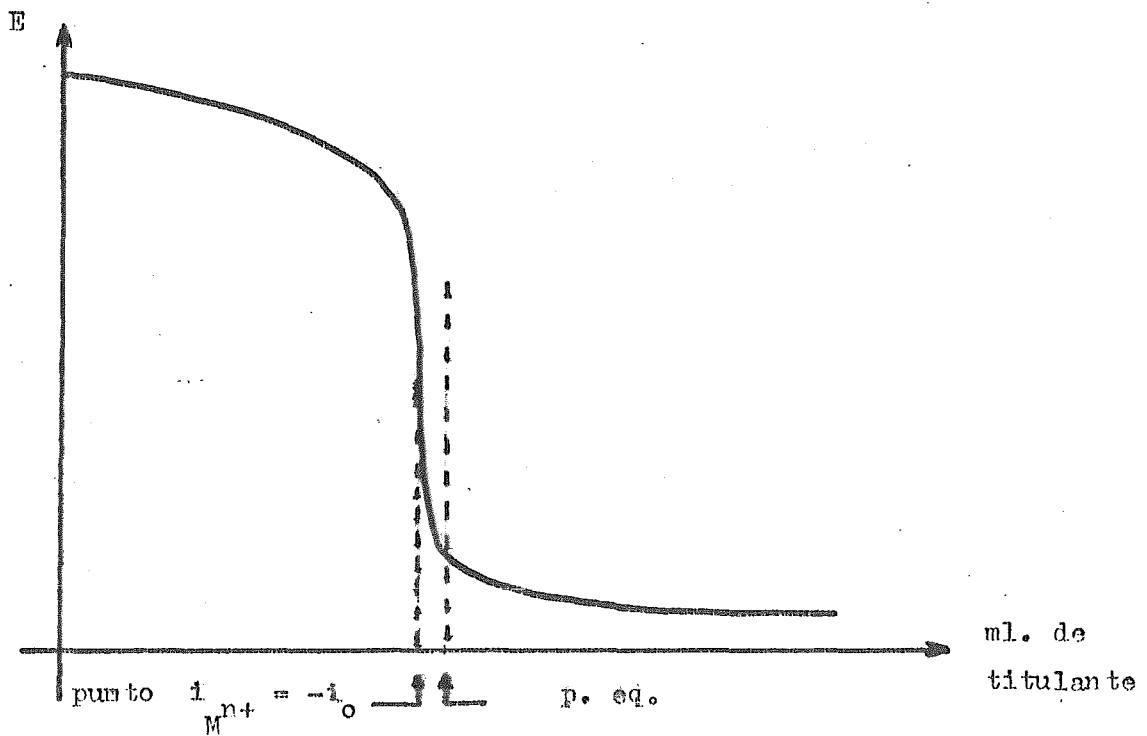


Figura 7. Curva potenciométrica a corriente impuesta con un electrodo indicador de amalgama saturada.

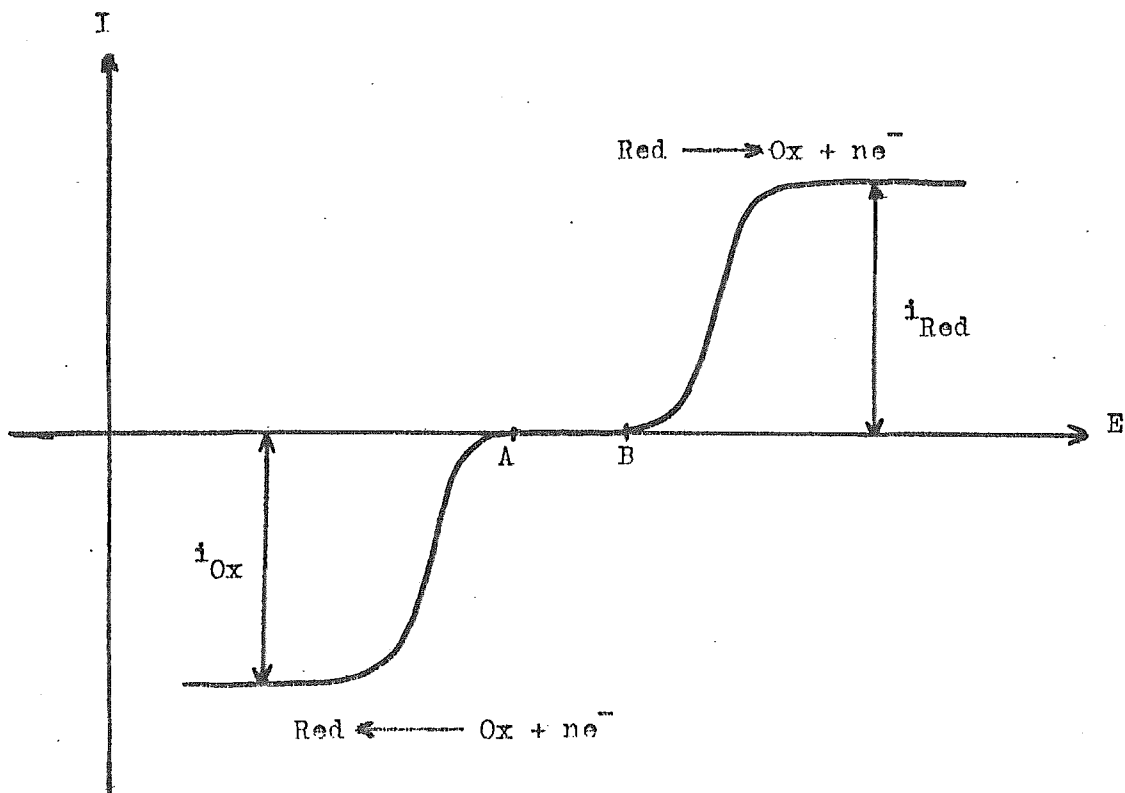


FIGURA 6. Curva I-E para un sistema lento.
La zona de potencial entre A y B se llama
"Zona de potenciales mixtos".

velocidad de intercambio de los electrones. Las curvas I-E de estos sistemas son del tipo representado en la Figura 6.

β) Los sistemas rápidos en los que únicamente el oxidante o el reductor están presentes en la disolución y el potencial de equilibrio corresponde a un potencial mixto, o potencial límite, que en ocasiones se establece muy lentamente.

Aplicando una intensidad de corriente constante y pequeña para que la cantidad de sustancia electroactiva consumida por la electrolisis sea despreciable con respecto a la cantidad total por determinar, el potencial que toma el electrodo se estabiliza muy rápidamente.

Al igual que en el caso de la potenciometría de corriente nula, las variaciones de potencial pueden predecirse por el estudio de las curvas I-E. El punto de equivalencia va acompañado por una variación brusca de potencial.

Para una valoración complejométrica del tipo:



Las expresiones de potencial de electrodo cuando se aplica una intensidad de corriente $-i_0$ al electrodo indicador de amalgama saturada son:

$$\text{Para } i_{M^{n+}} < -i_0 \quad E_{el} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln C(1-x)$$

$$\text{Para } i_{M^{n+}} = -i_0 \quad E_{el} = E''_0 - \frac{RT}{nF} \ln K' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{MZ^{n-y}}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (24)$$

$$\text{Cuando } i_{M^{n+}} > -i_0 \quad E_{el} = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{x-1}$$

La curva potenciométrica $E = f$ (volumen de titulante agregado) es semejante a la obtenida en la valoración potenciométrica de corriente nula y esta semejanza es mayor a medida que el valor de la corriente impuesta sea más pequeño. (Figura 7).

B.- Métodos amperométricos a potencial impuesto.

Los métodos amperométricos para detectar el punto de equivalencia se basan en que las intensidades límites de difusión de las especies electroactivas varían, durante el curso de la valoración, como consecuencia de las reacciones químicas con el reactivo valorante.

Se han reportado tres métodos para la valoración amperométrica, con un electrodo indicador, de iones metálicos por formación de complejos.

El primer método utiliza la disminución en la altura de la onda de reducción del ion metálico no complejado durante el transcurso de la titulación. La elección del potencial apropiado que debe aplicarse al electrodo indicador (con respecto al electrodo de referencia) se facilita a medida que el complejo formado es más estable, pues en este caso la diferencia de potenciales de media onda entre las ondas de reducción del metal libre y el metal complejado es mayor.

El segundo método, conocido por el nombre de "método del indicador amperométrico", utiliza la adición de un ion indicador que permite las valoraciones amperométricas en los casos en que el ion metálico que se desea valorar no es electroactivo. Por ejemplo, en la valoración de Ca^{2+} por EDTA, se puede añadir Zn^{2+} que da una onda polarográfica adecuada y al mismo tiempo forma un quelato menos estable que el calcio a pH 13.

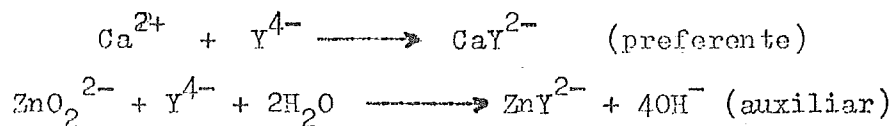
El tercer método está basado en la aparición de la onda anódica del agente complejante después del punto de equivalencia.

El método que debe escogerse en cada caso particular depende de las características de las curvas I-E. A continuación se muestran algunos ejemplos:

1°. El primer método es conveniente cuando solo la sustancia por valorar es electroactiva sobre el electrodo. Las curvas I-E y la curva $i = f$ (volumen de reactivo agregado), para este ejemplo, se presentan en la Figura 8.

2°. Para el segundo método, se ha dado anteriormente un ejemplo. En este caso las reacciones que se tienen son:

Reacción
química:



Reacción electroquímica sobre un electrodo de amalgama saturada de zinc:

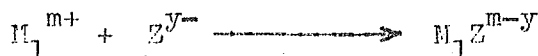


En la Figura 9 se presentan las curvas J-E y la curva $i = f$ (volumen de titulante agregado).

3°. Para el tercer método se puede tomar como ejemplo el caso de un catión metálico M_1^{m+} no electroactivo sobre un electrodo de amalgama saturada de otro metal, M(Hg) . La valoración es llevada a cabo por un complejante que es capaz de dar también complejos con el ion metálico M^{n+} correspondiente al metal del cual está constituida la amalgama.

Las reacciones correspondientes son:

Reacción
química:



Reacción

electroquímica: $\text{M(Hg)}_{\text{sat}} + \text{Z}^{y-} \longrightarrow \text{MZ}^{n-y} + \text{ne}^-$

(la reacción electroquímica se verifica solo para $x > 1$, siendo x la fracción de M_1 que ha reaccionado).

Las curvas correspondientes a este ejemplo se presentan en la Figura 10.

Si el potencial impuesto al electrodo indicador es adecuado y las reacciones químicas son cuantitativas, las curvas amperométricas, $i = f$ (volumen de titulante agregado), están formadas por líneas rectas cuando el régimen de difusión es estacionario, porque las intensidades leídas son proporcionales a las concentraciones.

Los métodos amperométricos para la detección del punto de equivalencia pueden aplicarse incluso en algunos casos en que intervienen sistemas lentos. Por ejemplo en el caso siguiente:

Reacción
química:



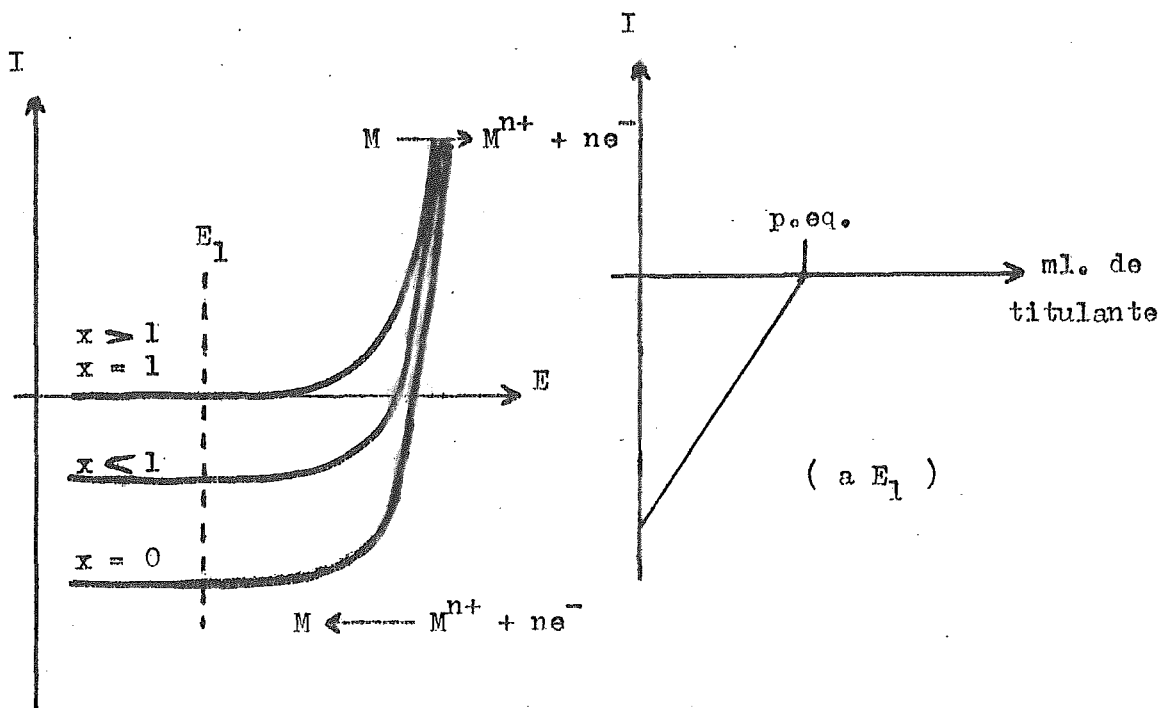


FIGURA 8.

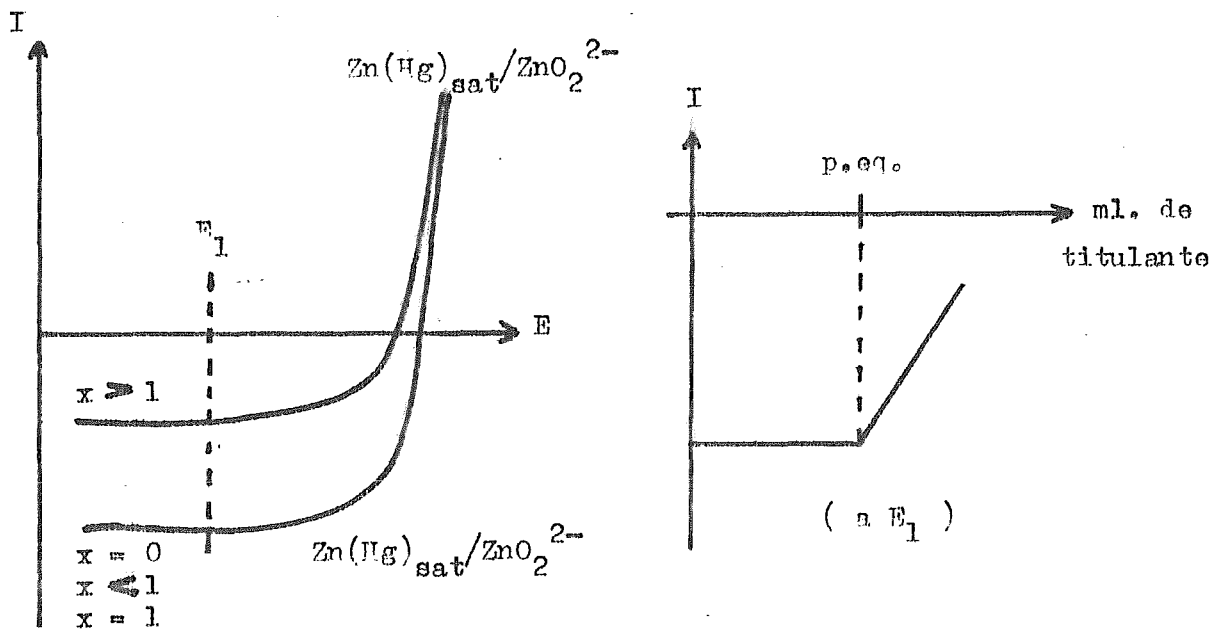
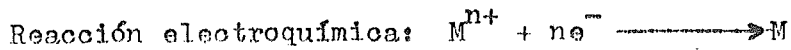
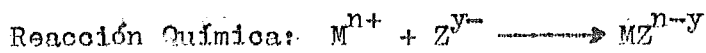


FIGURA 9.

Método del indicador amperométrico.

(x se refiere a la fracción de Ca^{2+} que ha reaccionado).

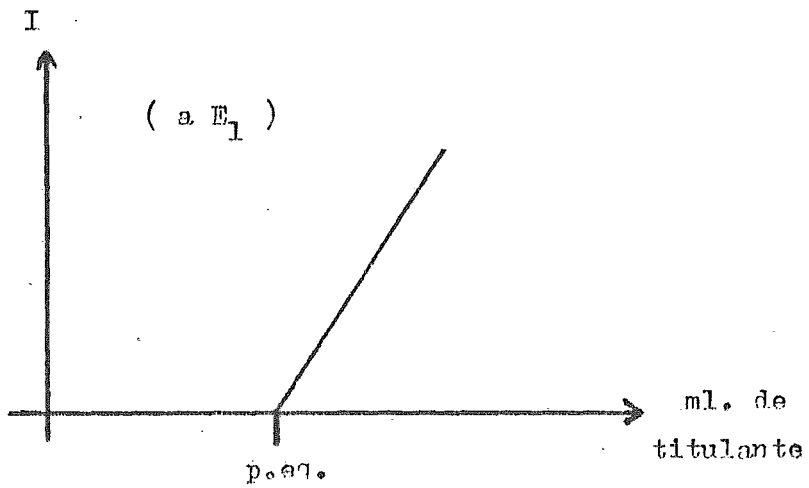
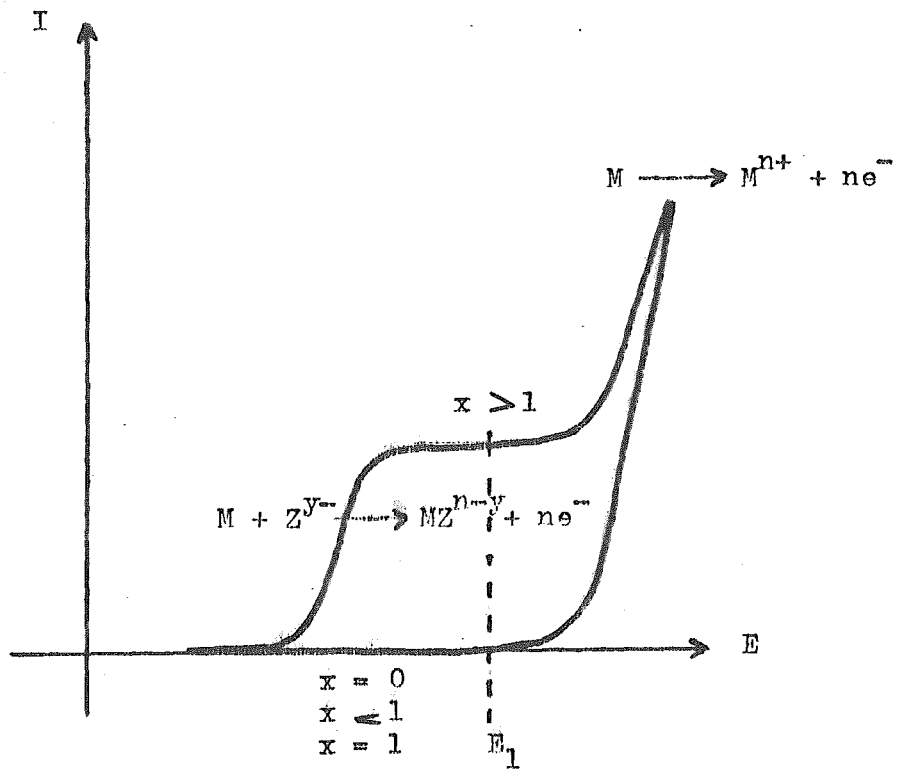
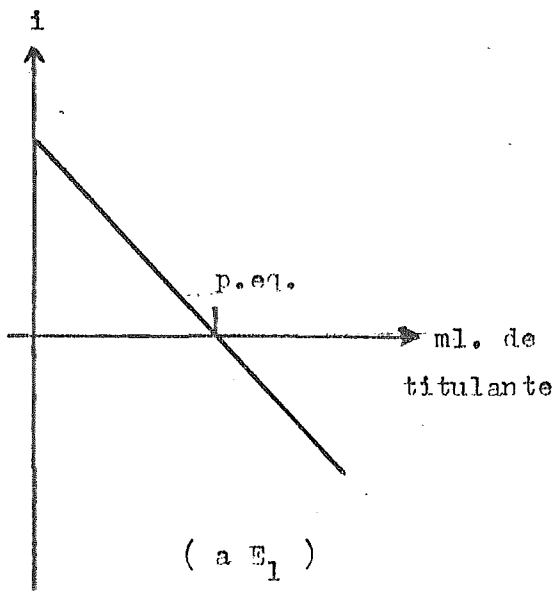
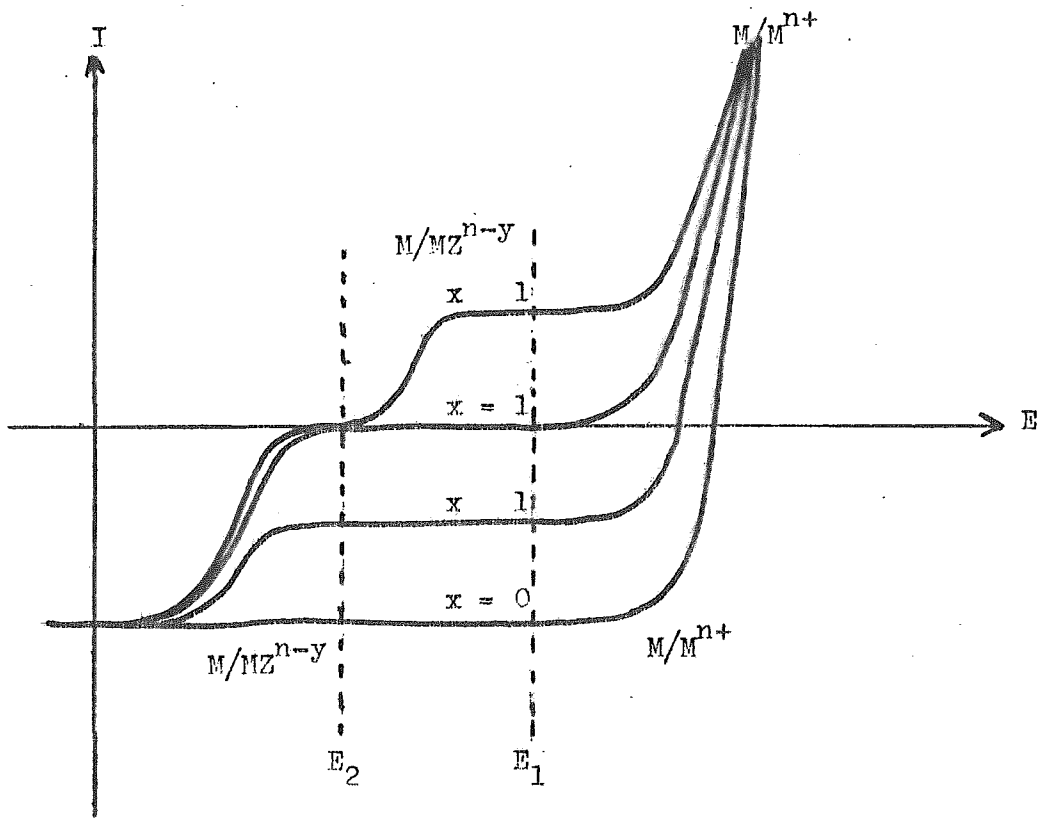
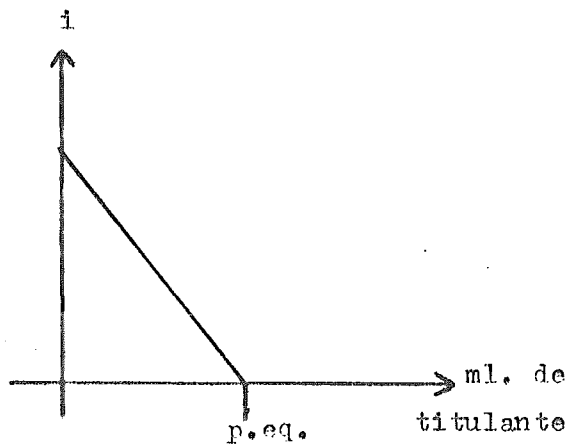


FIGURA 10.

Valoración amperométrica de un metal, M_1 , no electroactiva.



(a E_1)

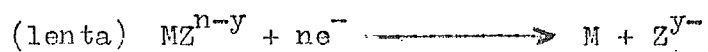


(a E_2)

FIGURA 11. Métodos amperométricos aplicados a un sistema lento.

Reacciones electroquímicas sobre un electrodo de amalgama saturada

M(Hg) :



Las curvas correspondientes se presentan en la Figura 11.

También es posible realizar la valoración amperométrica de mezclas multicomponentes utilizando agentes enmascarantes (complejos, efectos de pH, etc...). Trabajos de este tipo han sido efectuados por Reilley et al. utilizando únicamente cambios del pH para valorar mezclas de 2 o 3 componentes ⁽⁹⁾.

3. Limitaciones en el uso de los electrodos de amalgama.

Estas limitaciones provienen de muy diversos factores y cubren desde la preparación y conservación de las amalgamas hasta las respuestas de los electrodos en diversos medios.

En efecto, se han tenido dificultades tanto para reproducir la composición de la amalgama, como para encontrar las condiciones adecuadas de concentración del metal en mercurio y de preparación (disolución del metal puro en mercurio o electrólisis). Una vez preparadas las amalgamas es necesario estudiar la forma de conservarlas adecuadamente puesto que muchas de ellas se oxidan en presencia del aire e incluso se han observado formaciones de precipitados sobre su superficie (7).

En lo que se refiere a la respuesta del electrodo, su aplicación se encuentra limitada por la reversibilidad de los sistemas óxido-reductores que entran en juego en la reacción electroquímica. Los estudios polarográficos realizados por H.F. Furman y C.N. Cooper (6) y por J.J. Lingane (3), han demostrado que, en general, el sistema $M^{n+}/M(Hg)$ es reversible y da valores de potencial reproducibles sobre electrodos poco hidrolizables.

Por otra parte, no se han reportado datos sobre la reversibilidad de sistemas del tipo $MZ^{n-y}/M(Hg)$ o $MZ/M(Hg)$. En estos casos se pueden hacer analogías con trabajos realizados por algunos investigadores con el electrodo de gota de mercurio:

C.N. Reilley y R.W. Schmid reportaron que el electrodo de gota de mercurio sumergido en una disolución de complejos metal-EDTA estables, como PbY^{2-} , CuY^{2-} y NiY^{2-} , daba un potencial de electrodo muy inestable, observándose además la aparición de un precipitado sobre su superficie. Este fenómeno fue atribuido a la formación de compuestos poco solubles del tipo $Hg HgY$ y $Hg_2 HgY$ (11). Sales insolubles análogas como $Co^{II} Co^{III} Y_2$ y $Pb PbY$ han sido descritas por Schwarzenbach (12) y Brinzingler, H. (13).

R.L. Fecsok (14), reportó no haber obtenido ondas de reducción en el electrodo de gota de mercurio para los complejos PbY^{2-} , ZnY^{2-} y CdY^{2-} .

Si se supone que este tipo de anomalías se presenta también - en los electrodos de amalgama, se deduce que es imposible obtener valores de constantes de complejos a partir de las curvas potenciométricas.

Se podría llegar a la comprensión de este tipo de fenómenos - por el estudio de la adsorción de iones y moléculas sobre la superficie del electrodo. En efecto, en todos los procesos de electrodo se realiza una interacción electrónica entre reactivos y superficie, la cual puede ser alterada notablemente por la presencia de iones y moléculas adsorbidos. De esta forma algunas reacciones de electrodo pueden ser incrementadas o eliminadas.

Una discusión cualitativa de la adsorción de iones y moléculas sobre el electrodo de mercurio fue llevada a cabo por F.C. Anson ⁽¹⁵⁾. En su estudio, este investigador relaciona la adsorción con la magnitud y signo del exceso de carga electrónica presente en la superficie del electrodo.

Desafortunadamente, no se tienen datos de estudios realizados sobre la adsorción en los electrodos de amalgama, de modo que los fenómenos que se producen en la interfase amalgama-disolución, responsables del comportamiento frecuentemente impredecible del electrodo, no han podido ser decifrados.

C A P I T U L O T E R C E R O

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUIMICO DE ALGUNOS ELECTRODOS
DE AMALGAMA LIQUIDA.

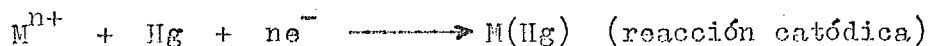
1. PREPARACION DE AMALGAMAS LIQUIDAS CONCENTRADAS.

La preparación de estas amalgamas fue llevada a cabo por electrólisis a intensidad constante sobre una disolución, ligeramente ácida, del nitrato del catión metálico cuya amalgama se deseaba obtener. En todas las disoluciones, la concentración del catión metálico fue de 10g/100ml.

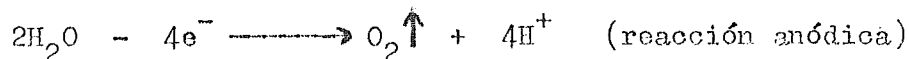
El mercurio utilizado fue destilado una vez y posteriormente purificado por lavados sucesivos con HNO_3 diluido (aproximadamente 10^{-1} N) y agua destilada. Luego se filtró y se secó con acetona purificada.

El circuito de electrólisis estuvo integrado por un potenciótato Tacussel tipo PRT 20-2, un miliamperímetro Tacussel tipo MAL 242, una resistencia de referencia Rex Rheostat y la celda de electrólisis. (Figura 12).

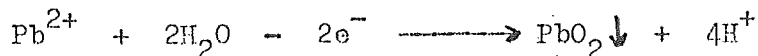
En la celda de electrólisis, (Figura 13), se utilizó como cátodo una capa de mercurio sobre la cual se efectuó la reducción y disolución de los metales para la formación de la amalgama, según la reacción electroquímica:



En el ánodo, constituido por una hoja de platino, se produjo la oxidación del agua:



En el caso de la preparación de la amalgama de plomo se produjo también la reacción anódica siguientes:



El óxido de plomo (IV) formado se depositó sobre la hoja de platino. Debido a esta segunda reacción anódica, fue necesario utilizar compartimientos separados para las reacciones anódica y catódica - con el objeto de evitar que por desprendimiento del PbO_2 del electrodo de platino, se produjera una reacción química de oxidación - de la amalgama según:



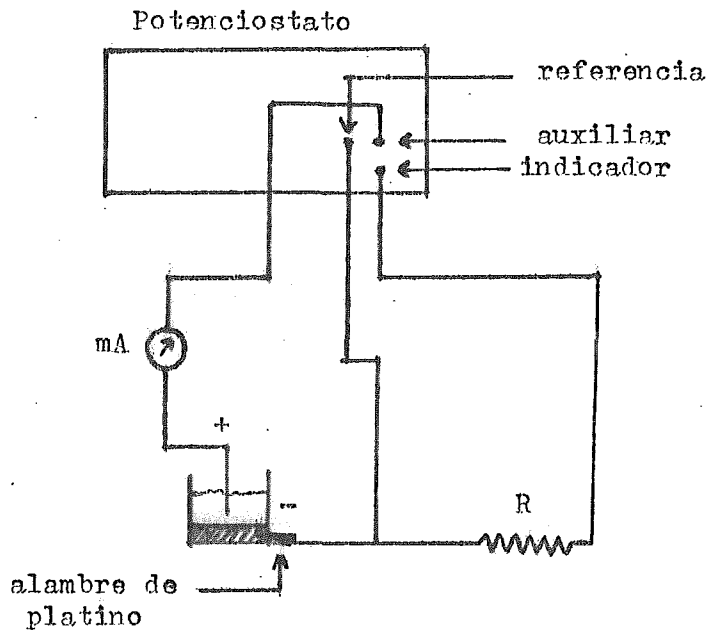


FIGURA 12. Diagrama del circuito de electrólisis.

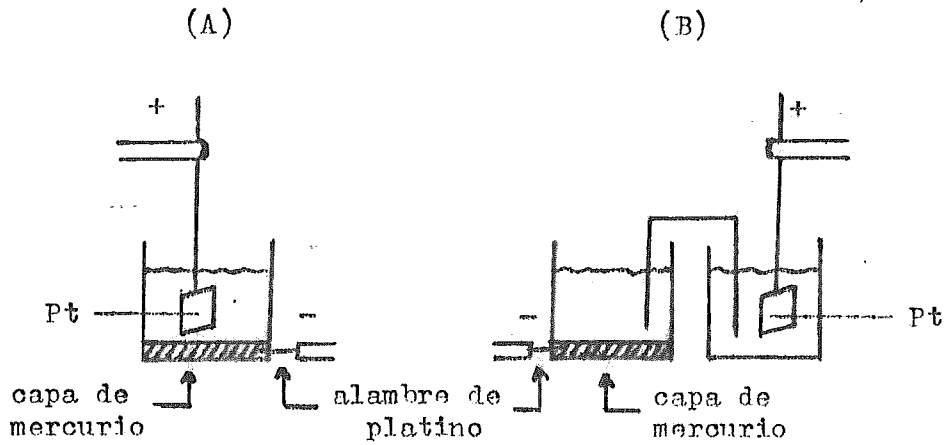


FIGURA 13. Celdas de electrólisis.

A) Celda integral.

B) Celda de dos compartimientos.

El contacto entre los dos compartimientos fue hecho por un puente líquido de la misma disolución, para evitar un aumento considerable en la resistencia del circuito.

Después de un tiempo suficiente de electrólisis, las amalgamas obtenidas fueron lavadas con agua destilada y secadas a temperatura moderada. Posteriormente se guardaron en recipientes cerrados con atmósfera de nitrógeno.

En la Tabla II se presentan las condiciones de electrólisis y las concentraciones aproximadas de metal en las amalgamas preparadas.

TABLA II. Preparación de amalgamas líquidas concentradas.

amalgama	peso de la capa de Hg inicial (gramos)	intensidad de electrólisis (mA)	tiempo de electrólisis	peso del metal depositado (gramos)
Pb(Hg)	118.72	200	8h.5min.	6.25
Cu(Hg)	99.96	165	8h.30min.	1.66
Cd(Hg)	100.80	930	2h.55min.	5.69

El % en peso de metal en la amalgama fue:

Pb(Hg) --- 5% , Cu(Hg) --- 1.63 % y Cd(Hg) --- 5.34 %

En los experimentos realizados para la preparación de las amalgamas se observaron los siguientes fenómenos:

- a*) Se intentó secar las amalgamas con acetona, pero al agregarla apareció un polvo oscuro sobre su superficie. Este polvo desapareció, casi completamente, al calentar la amalgama.
- b*) Al burbujear nitrógeno en el recipiente donde se guardaba la amalgama de plomo, apareció nuevamente el polvo oscuro antes mencionado. Este polvo no desapareció al calentar el recipiente cerrado con atmósfera interior de nitrógeno. El fenómeno no se presentó en el caso de las otras amalgamas.

Estas dos anomalías no han sido interpretadas, ni se conoce tampoco la estructura y composición del polvo oscuro.

2. ELECTRODO DE AMALGAMA DE PLOMO.

A.- Trazo de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de Pb^{2+} con diferentes reactivos.

Para obtener las curvas I-E se llevó a cabo un barrido de potencial desde potenciales muy reductores hasta el límite del dominio de electroactividad marcado por la oxidación de la amalgama de plomo concentrada.

El aparato utilizado para el trazo de las curvas consta de un cajón polarográfico Tacussel TIPOL, un registrador Tacussel tipo EPL 2 y un soporte de celda tipo CPRA.

La celda estuvo constituida por dos compartimientos conectados por un puente de agar- KNO_3 (concentrado). En uno de los compartimientos se colocó el electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel) sumergido en una disolución saturada de KNO_3 . En el otro, se colocaron el electrodo indicador de amalgama de plomo concentrada (Figura 14) y un electrodo auxiliar de platino, sumergidos en la disolución a valorar.

En este sistema de tres electrodos, la corriente pasa por el circuito indicador-auxiliar mientras que el potencial de electrólisis es impuesto entre indicador y referencia. De esta manera se evita una caída óhmica entre referencia e indicador y la diferencia de potencial medida entre ellos corresponde al potencial de electrólisis impuesto.

El diagrama del circuito eléctrico se presenta en la Figura 15.

Debido a que no fue posible utilizar un electrodo indicador de superficie muy pequeña, por la dificultad de manipulación de las amalgamas, las corrientes que se tuvieron durante el barrido de potencial fueron muy altas y se requirió trabajar con una sensibilidad muy baja del aparato. El uso del electrodo de goteo quedó descartado porque las amalgamas concentradas se adhieren sobre las paredes del capilar.

El trazo de las curvas I-E se realizó sin agitación de la disolución, y por tanto, bajo un régimen de difusión no estacionario, con el electrodo indicador fijo. En estas condiciones no es posible relacionar linealmente la altura de las ondas polarográficas con la concentración de la especie electroactiva responsable de

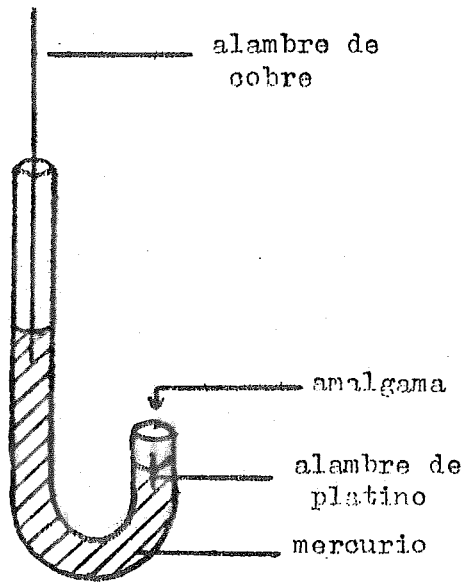


FIGURA 14. Electrodo indicador.

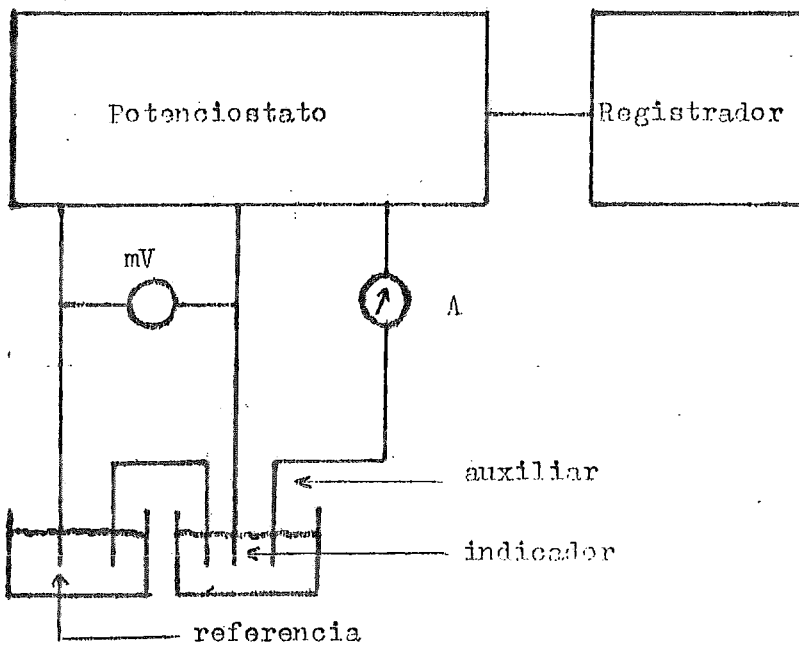


FIGURA 15. Diagrama del circuito utilizado para el trazo de las curvas I-E.

ellas. Sin embargo, las curvas obtenidas permiten hacer predicciones cualitativas.

La evolución de las curvas I-E durante la valoración de disoluciones de Pb^{2+} por complejometría con EDTA y por precipitación con $Fe(OH)_6^{4-}$ y con SeO_3^{2-} se presenta en las Figuras 16, 17 y 18.

En los tres casos estudiados, antes de agregar el reactivo titulante, la curva I-E corta el eje de los potenciales en un punto definido, característico de un sistema electroquímico rápido.

Al agregar el reactivo titulante, se observa una disminución progresiva en la altura de la onda de reducción de Pb^{2+} hasta llegar a un valor de corriente constante una vez que se ha alcanzado el punto de equivalencia ($x = 1$, donde x representa la fracción de Pb^{2+} que ha reaccionado). Después de rebasar el punto de equivalencia, $x > 1$, aparece en la parte anódica de la curva, la onda de oxidación del plomo en presencia de un exceso de reactivo valorante. Esta onda presenta un máximo que puede ser debido a fenómenos de superficie sobre el electrodo y a la falta de un régimen de difusión estacionario. La altura de las ondas anódicas no es función lineal de la concentración del reactivo en exceso, e incluso se observa que ya desde el punto $x = 1$ se tiene una pequeña corriente anódica; esto permite predecir que una valoración amperométrica que utilice la aparición de la onda anódica del reactivo para la detección del punto equivalente no dará buenos resultados.

La valoración con EDTA fue llevada a cabo a pH = 6 en medio buffer urotropina. Este buffer fue escogido porque la urotropina no forma complejos estables con Pb^{2+} . En las curvas I-E correspondientes a esta valoración, no se observa la onda de reducción del complejo PbY^{2-} formado, lo que implica que el sistema $PbY^{2-}/Pb(Hg)$ no es reversible sobre el electrodo de amalgama de plomo concentrada. Este fenómeno es similar al observado por Pecsok, R.L. (14) al tratar de obtener la onda de reducción del complejo PbY^{2-} sobre el electrodo de gota de mercurio.

Después del punto de equivalencia aparece la onda de oxidación del plomo contenido en la amalgama, la cual crece a medida que aumenta la concentración de EDTA en exceso. Sin embargo, tomando en cuenta la constante condicional de estabilidad del complejo, esta onda se sitúa en un valor de potencial más elevado que lo esperado.

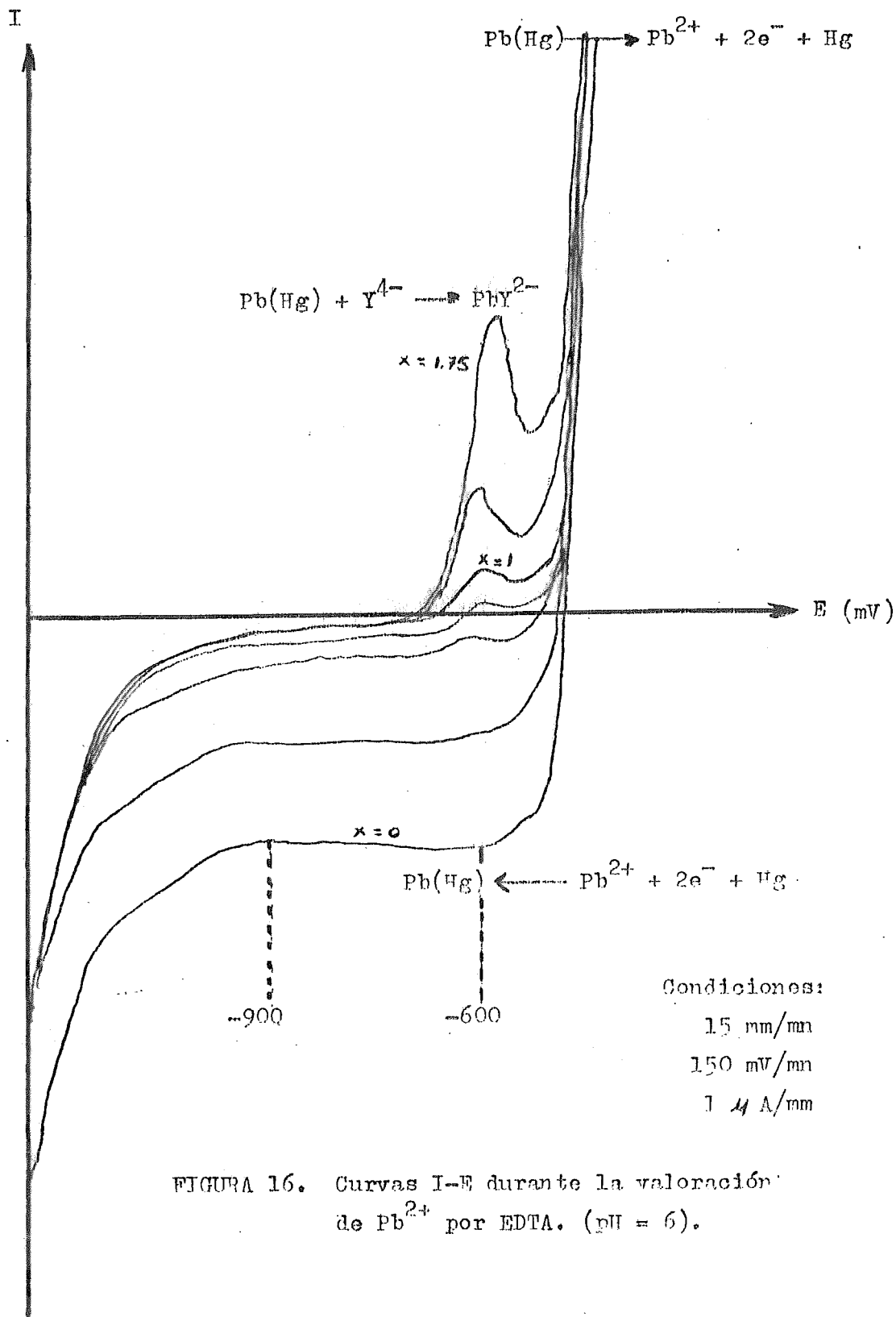


FIGURA 16. Curvas I-E durante la valoración de Pb^{2+} por EDTA. (pH = 6).

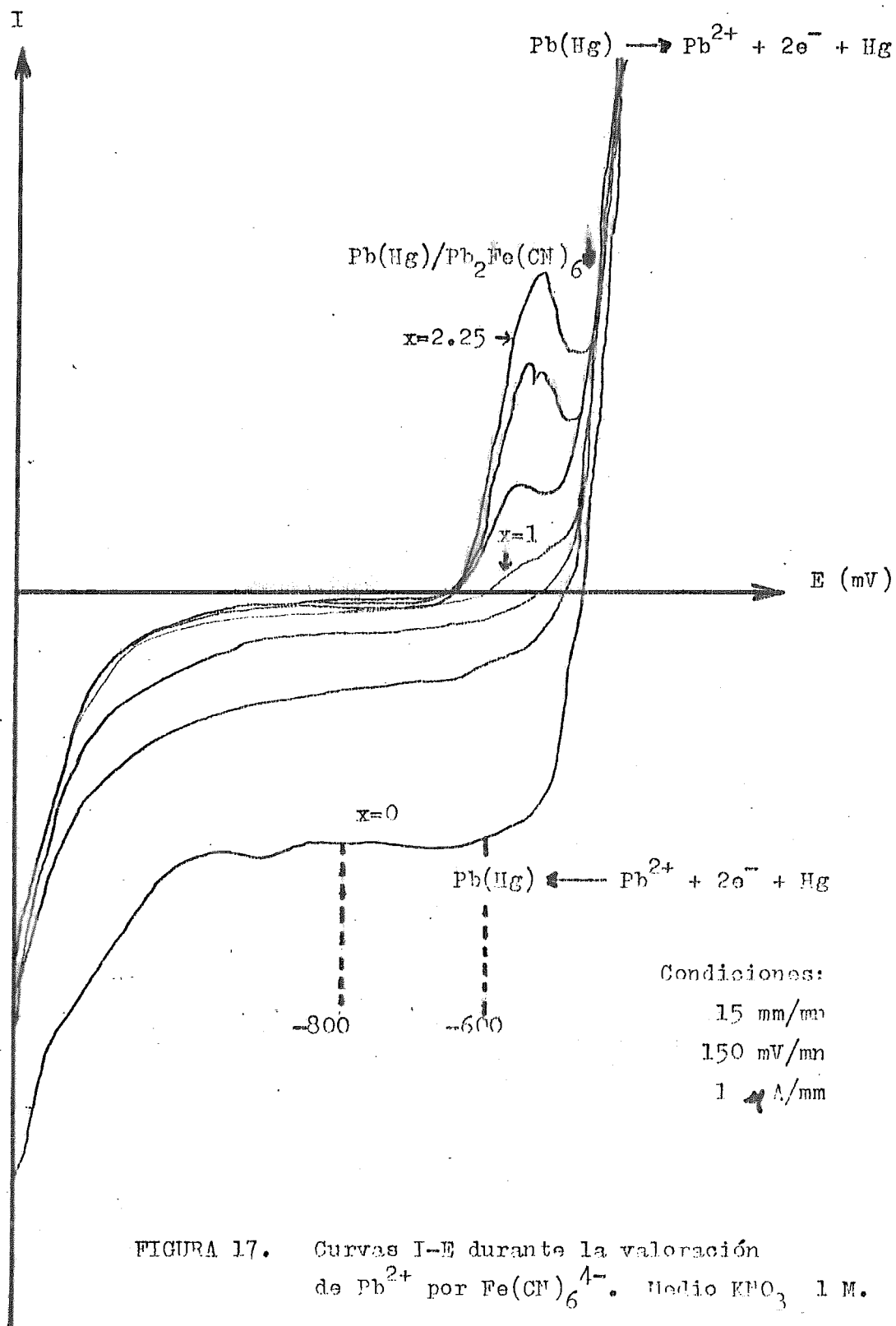


FIGURA 17. Curvas I-E durante la valoración de Pb^{2+} por $Fe(CN)_6^{4-}$. Medio KNO_3 1 M.

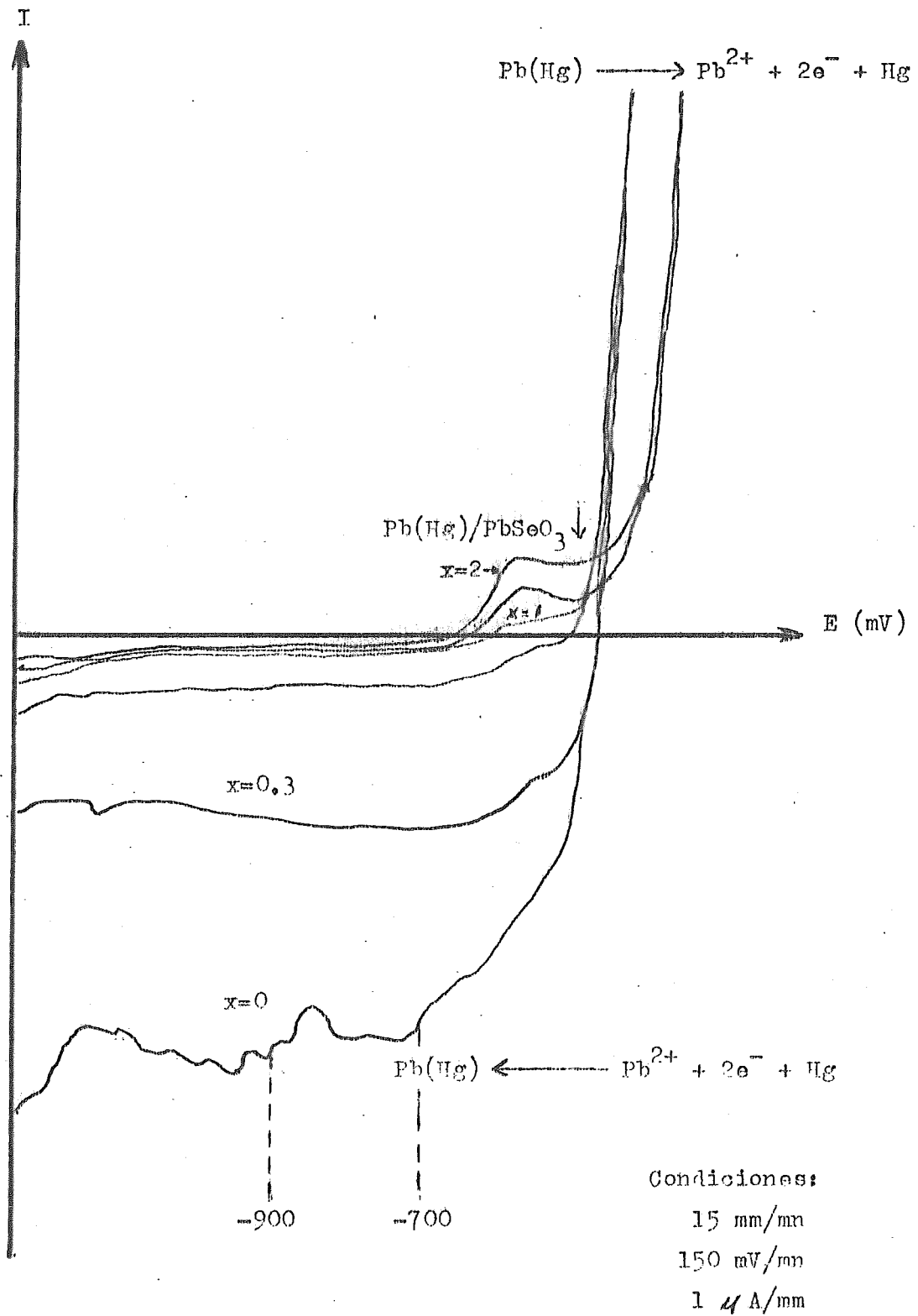


FIGURA 18. Curvas I-E durante la valoración de Pb^{2+} por SeO_3^{2-} . Medio $NaClO_4 \sim 1 M$.

El cálculo siguiente da un orden de magnitud de la diferencia de potencial de equilibrio en ausencia y en presencia de un exceso de EDTA:

$$\log K_{\text{PbY}^{2-}} = 18 \quad (I=0.1)$$

$$\begin{aligned} \text{a pH} = 6 : \quad \log \alpha_{\text{Pb(OH)}} &= 0 \quad (I=0.1) \\ \log \alpha_{\text{EDTA(H)}} &= 4.8 \quad (I=0.1) \\ \log \alpha_{\text{PbY(H)}} &= 0 \quad (I=0.1) \end{aligned}$$

$$\text{por tanto :} \quad \log K'_{\text{PbY}^{2-}} = 13.2 \quad (\text{constante condicional})$$

$$E_{\text{eq}}(x=0) - E_{\text{eq}}(x=1.75) = \frac{RT}{2F} \ln K'_{\text{PbY}^{2-}} + \frac{RT}{2F} \ln C (1.75-1)$$

donde C es la concentración inicial de la disolución de $\text{Pb}^{2+} = 10^{-2.08}$ y $2.3 \frac{RT}{2F} = 0.029 \text{ V}$.

$$\Delta E_{\text{eq}} = 318.9 \text{ mV (teórico)}$$

$$\Delta E_{\text{eq}} = 208.3 \text{ mV (observado)}$$

Nota 1 .- Se hace la aproximación de trabajar con concentraciones en vez de actividades y de despreciar la dilución.

Nota 2 .- Los valores de la constante termodinámica y de los coeficientes de reacción parásita fueron obtenidos de las tablas de Ringbom, A. (8) .

La diferencia entre el valor teórico calculado y el valor experimental, confirma que el sistema $\text{PbY}^{2-}/\text{Pb(Hg)}$ es lento. Esto -- permite predecir que la potenciometría de corriente nula probablemente no dará buenos resultados puesto que no se obtiene un potencial definido después del punto de equivalencia.

Por otra parte se observa que la corriente catódica se mantiene prácticamente constante a partir del punto de equivalencia, por lo que se pueden esperar resultados satisfactorios en una valoración

-ción amperométrica a potencial impuesto si se utiliza la onda de reducción de Pb^{2+} .

La valoración con $Fe(CN)_6^{4-}$ fue llevada a cabo en medio KNO_3 aproximadamente 1M. Se observa sobre las curvas I-E correspondientes que las ondas de oxidación del plomo, para puntos posteriores al punto de equivalencia, se sitúan todas prácticamente sobre el mismo valor de potencial de equilibrio. Esto permite concluir que el sistema $Pb_2Fe(CN)_6 \downarrow / Pb(Hg)$ es lento puesto que la teoría establece que para un sistema reversible, la onda de oxidación del metal en presencia de un exceso de reactivo valorante, se desplaza hacia los potenciales reductores a medida que aumenta la concentración del reactivo.

La valoración con SeO_3^{2-} se efectuó en medio $NaClO_4$ ($\sim 1M$). Las curvas I-E para puntos posteriores al punto de equivalencia, muestran un desplazamiento de la barrera de oxidación de la amalgama hacia potenciales más oxidantes. Este efecto pudo ser causado por la variación del pH de la disolución cuando se encuentra en exceso la base débil SeO_3^{2-} ($pK_a = 6.58$ (18)). En este caso no se pudo trabajar en medio buffer urotropina porque se provocaba la oxidación de la amalgama.

En resumen, las conclusiones que pueden sacarse del estudio de las curvas I-E experimentales son las siguientes:

- a) Las valoraciones por potenciometría a corriente nula probablemente no darán resultados satisfactorios por la mala definición del potencial de equilibrio una vez que se ha llegado al punto de equivalencia.
- b) Las valoraciones por potenciometría a corriente impuesta posiblemente darán buenos resultados puesto que el potencial para cada punto de la valoración estará mejor definido.
- c) Es posible efectuar valoraciones amperométricas a potencial impuesto, si esto se escoge adecuadamente situándolo sobre la onda de reducción de Pb^{2+} . Por ejemplo, imponiendo $-700mV$ al electrodo de amalgama de plomo con respecto al electrodo saturado de calomel, pueden tenerse buenos resultados en los tres casos de valoración de Pb^{2+} .
- d) Por falta de reversibilidad en los sistemas, ninguno de los métodos electrométricos permite obtener valores de constantes

de reacción.

- e) Las curvas I-E demuestran que el sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$ es reversible, por tanto, hay posibilidad de hacer un estudio potenciométrico a corriente nula para determinar el potencial normal del sistema Pb^{2+}/Pb , en particular cuando la amalgama es saturada.

Además, a fuerza iónica y concentración de Pb^{2+} constantes, es posible hacer un estudio de la actividad del plomo metálico en la amalgama.

B.- Comprobación de la reversibilidad del sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$.

La Ley de Nernst establece que para los sistemas reversibles:

$$E_{eq} = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

En el caso del sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$, si éste es reversible, se tendrá:

$$E_{eq} = -0.13 - 0.0295 \log |Pb(Hg)| + 0.0295 \log |Pb^{2+}| \quad (T=25^{\circ}C)$$

Trazando la gráfica $E = f(\log |Pb^{2+}|)$ se obtendría una recta de pendiente 0.0295 V y de ordenada al origen:

$$- 0.13 - 0.0295 \log |Pb(Hg)|$$

En el caso de las amalgamas saturadas, la actividad del metal en mercurio es igual a la unidad (estado de referencia metal puro).

Este estudio se realizó experimentalmente midiendo la diferencia de potencial entre el electrodo indicador de amalgama de plomo y el electrodo saturado de calomel, sumergido el primero en disoluciones a diferentes concentraciones conocidas de Pb^{2+} . La fuerza iónica se fijó a 0.80 mediante una disolución de $NaClO_4$ y durante todas las medidas se controló la temperatura a $25^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$.

La gráfica $E = f(\log C_{Pb^{2+}})$ se presenta en la Figura 19. Se observa que hacia los medios diluidos en Pb^{2+} , hay desviaciones importantes en las lecturas de potencial.

La ecuación de la recta obtenida por regresión lineal y los intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen son:

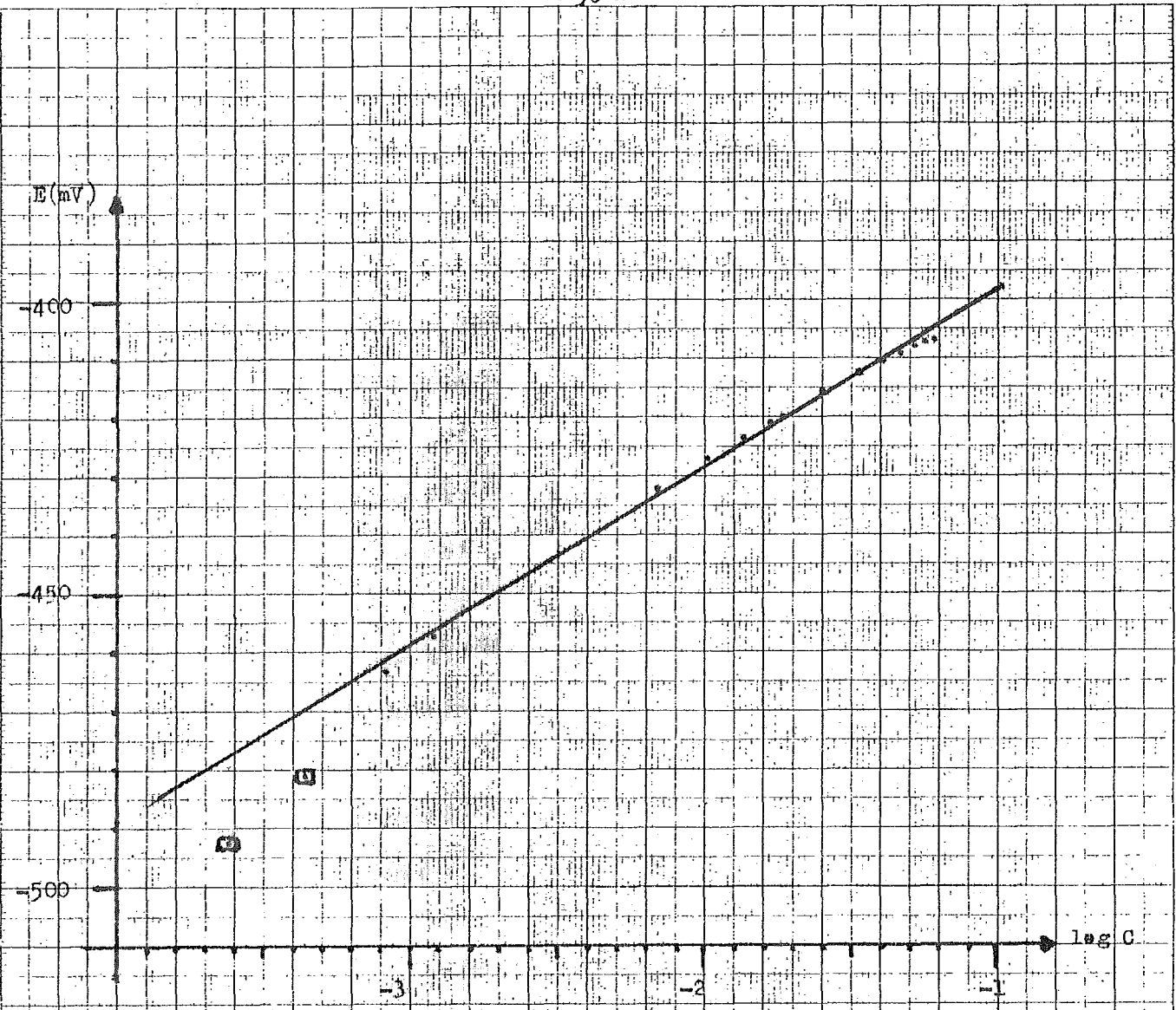


FIGURA 19. Comprobación de la reversibilidad del sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$
Ecuación de la recta de regresión: $E = -368.2 + 30.2 \log C$
(■ Valores excluidos en el cálculo de la recta de regresión).

$$E_{ESC} \text{ (mV)} = -368.2 + 30.2 \log C_{Pb^{2+}}$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9905$

para un nivel de confianza del 5% se tiene:

$$29 \text{ mV} \leq \text{pendiente} \leq 31 \text{ mV}$$

$$359 \text{ mV} \leq \text{ordenada al origen} \leq 378 \text{ mV}$$

Si se considera que a 25°C el valor reportado para el potencial del electrodo saturado de calomel es de 244 mV ⁽¹⁹⁾ se tendrá:

$$E_{TTH} \text{ (V)} = -0.124 + 0.030 \log C_{Pb^{2+}}$$

$$0.029 \text{ V} \leq \text{pendiente} \leq 0.031 \text{ V}$$

$$0.115 \text{ V} \leq \text{ordenada al origen} \leq 0.134 \text{ V}$$

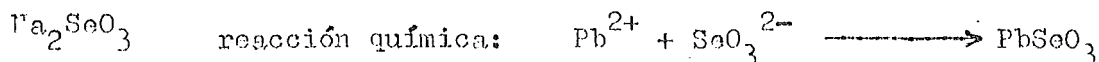
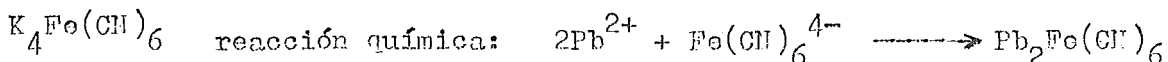
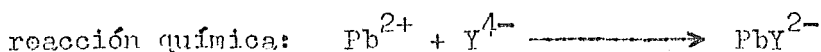
El valor de la pendiente de la recta experimental comprueba que, para concentraciones $\geq 10^{-3.08}$ M de Pb^{2+} , la respuesta del electrodo concuerda con las predicciones de la Ley de Nernst.

Por otra parte, el valor de la ordenada al origen coincide con el valor reportado para el potencial normal del sistema Pb^{2+}/Pb a 25°C ⁽¹⁰⁾, lo que demuestra que la actividad del metal en la amalgama es prácticamente unitaria.

C.- Valoraciones por potenciometría de corriente nula.

Se efectuó la valoración de disoluciones de Pb^{2+} con los reactivos titulantes siguientes:

EDTA



La concentración de los reactivos utilizados fue determinada por otros métodos:

Disolución de EDTA.- Determinada por pesada directa de la sal disódica del ácido etilén diamino tetra-acético.

Disolución de $Pb(NO_3)_2$.-- Determinada por colorimetría del ditizonato de plomo.

Disolución de $K_4Fe(CN)_6$.-- Determinada por valoración conductimétrica con la solución de Pb^{2+} previamente titulada.

Disolución de Na_2SeO_3 .-- (ibid)

Las disoluciones a valorar se colocaron en una celda de vidrio con chaqueta, manteniendo la temperatura constante a $25^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$ mediante un baño termostático "Colora" tipo JB 34735. Se utilizó una celda de dos compartimientos unidos por un puente de agar- KNO_3 (concentrado). En uno de los compartimientos se colocó el electrodo de amalgama de plomo (electrodo indicador), sumergido en la disolución de Pb^{2+} , en el otro se colocó un electrodo saturado de calomel (electrodo de referencia), sumergido en una disolución saturada de KNO_3 .

La adición del reactivo titulante se realizó mediante una bureta de precisión de 10 ml., mientras la disolución a valorar se mantenía bajo agitación constante por medio de un agitador magnético Tacussel tipo COMPACT. Las lecturas de potencial durante el transcurso de la valoración fueron hechas con un potenciómetro Tacussel tipo S6N.

Las curvas potenciométricas $E = f(x)$ (x = fracción de Pb^{2+} que ha reaccionado), correspondientes a estas valoraciones se observan en las Figuras 20, 21 y 22. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III.

TABLA III. Valoraciones por potenciométrica de corriente nula.

$C_{Pb^{2+}}$ (inic.)	Reactivo Valorante	medio	Valor de x observado para el p.eq. (#)	error en la determinación de Pb^{2+}
$4.32 \times 10^{-3} M$	EDTA $1.000 \times 10^{-1} M$	buffer urotropina 1M (pH=6)	1.03	+ 3 %
$2.168 \times 10^{-2} M$	$K_4Fe(CN)_6$ $1.122 \times 10^{-1} M$	agua	1.005	+ 0.5%
$8.32 \times 10^{-3} M$	Na_2SeO_3 $7.95 \times 10^{-2} M$	KNO_3 1M	0.985	- 1.5%

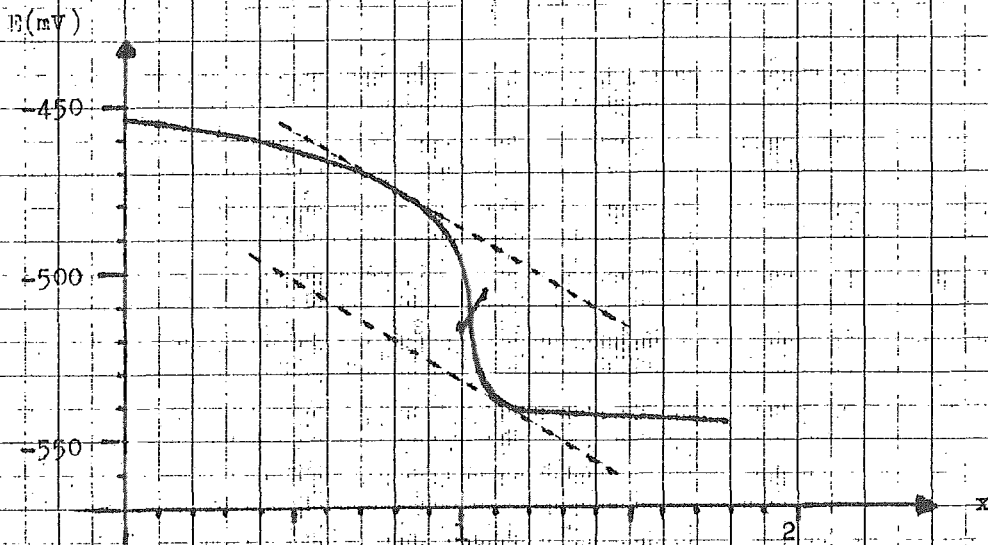


FIGURA 20. Potenciometría a intensidad nula.
Valeración de Pb^{2+} por EDTA. (pH=6).
 $T = 25^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$

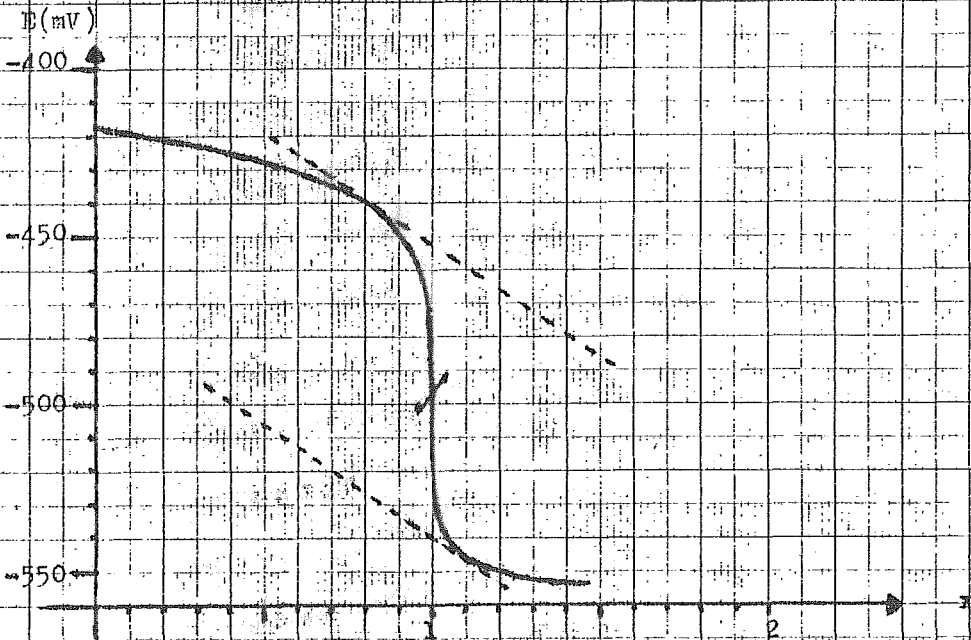


FIGURA 21. Potenciometría a intensidad nula.
Valeración de Pb^{2+} por $Fe(CN)_6^{4-}$.
 $T = 25^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$

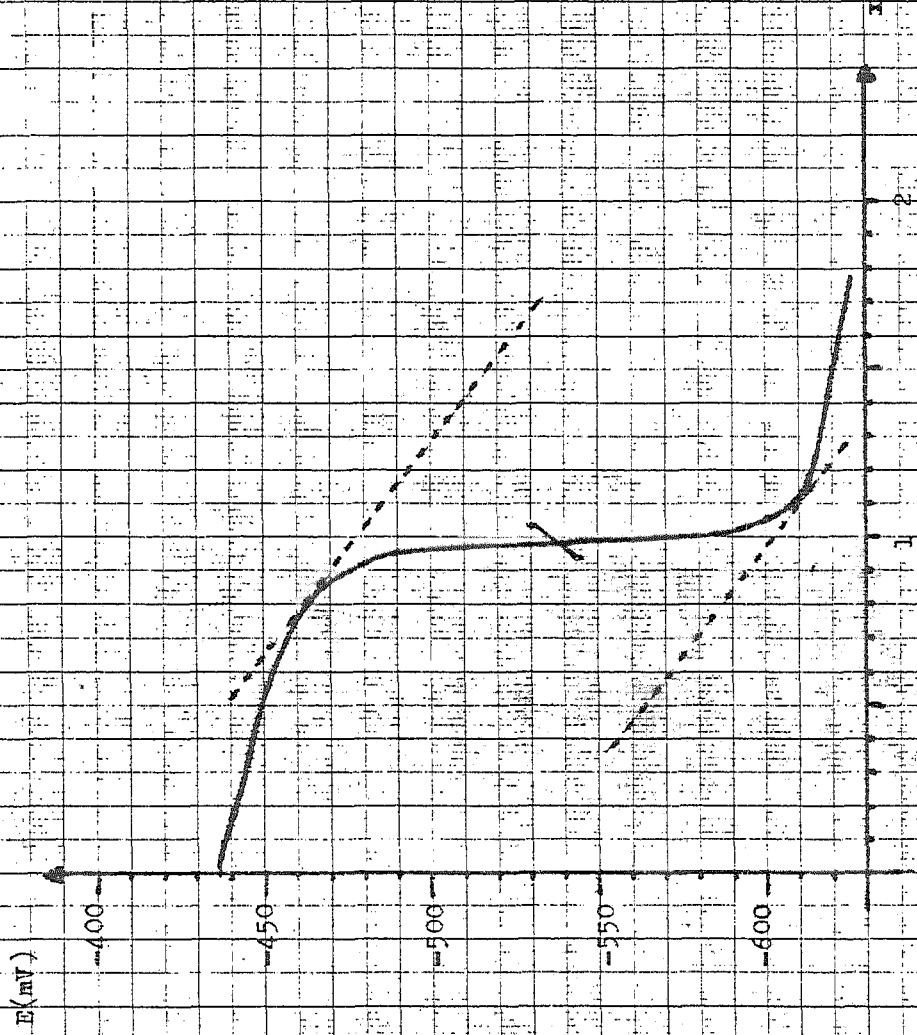


FIGURA 22. Potenciometría a intensidad nula
Valoración de Pb^{2+} por SrO_3^{2-} .

$$T = 25^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$$

(#) En todos los casos el punto de equivalencia se determinó sobre las curvas por el método de tangentes.

Observaciones:

La valoración con EDTA por potenciometría de corriente nula fue repetida varias veces y en cada ocasión se obtuvo un valor diferente para el punto equivalente. Este fenómeno puede atribuirse a la mala definición del potencial de equilibrio a partir del punto de equivalencia en adelante, por la falta de reversibilidad de los sistemas óxido-reductores involucrados.

En todos los casos, para puntos cercanos y posteriores al punto de equivalencia, el potencial resultaba poco estable por lo que fue necesario efectuar las lecturas mientras el electrodo se sometía a vibración. Este fenómeno pudo ser causado por la irreversibilidad de los sistemas, razón por la cual, no es posible obtener valores de constantes de reacción a partir de las curvas potenciométricas. La falta de estabilidad en dichos puntos pudo también ser causada por procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo, los cuales evolucionan con el tiempo.

D.- Valoraciones por potenciometría a corriente impuesta.

Los reactivos valorantes fueron los mismos que en el caso anterior.

Las valoraciones por potenciometría a corriente impuesta se realizaron a temperatura ambiente, en una celda de dos compartimientos, con el electrodo de amalgama de plomo y el electrodo saturado de calomel en cada uno de ellos. El reactivo titulante se añadió mediante una bureta de precisión de 10 ml., mientras la disolución a valorar se agitaba por medio de un agitador magnético.

El paso de corriente regulada fue impuesto por un Polarizador Metrohm Herisau tipo E 456 conectado en serie con el circuito de la celda. La variación de la diferencia de potencial durante el transcurso de la valoración se siguió mediante un potenciómetro Tacussel tipo S6N, conectado en paralelo a la salida del electrodo de referencia y del electrodo indicador.

El diagrama del circuito eléctrico se observa en la Figura 23. Las curvas potenciométricas correspondientes a estas valoraciones se presentan en las Figuras 24, 25 y 26. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV. Valoraciones por potenciometría de corriente impuesta.

$C_{Pb^{2+}}$ (inic.)	Reactivo Valorante	medio	$I_{imp.}$ (μA)	x en el p. eq. (#)	error
$7.49 \times 10^{-3} M$	EDTA $1.000 \times 10^{-1} M$	buffer	1	1.00	0
		urotropina	2	1.00	0
		1M (pH=6)	5	0.99	- 1%
$7.23 \times 10^{-3} M$	$K_4 Fe(CN)_6$ $1.122 \times 10^{-1} M$	agua	1	1.01	+ 1%
			2	1.01	+ 1%
			5	0.995	- 0.5%
$7.23 \times 10^{-3} M$	$Na_2 SeO_3$ $8.05 \times 10^{-2} M$	agua	1	1.005	+ 0.5%
			2	1.005	+ 0.5%
			5	0.985	- 1.5%

(#) En todos los casos el punto de equivalencia se determinó por la intersección de la recta correspondiente al salto de potencial con la recta trazada sobre los puntos posteriores al punto de equivalencia.

Observaciones:

Al contrario de lo que se tuvo en el caso de la potenciometría de corriente nula, se observó en este método que los valores de potencial en la proximidad y después del punto de equivalencia, fueron estables.

Los resultados obtenidos para la determinación de Pb^{2+} por potenciometría de corriente impuesta, son satisfactorios en todos los casos, salvo en la valoración con SeO_3^{2-} a $5 \mu A$ de corriente impuesta.

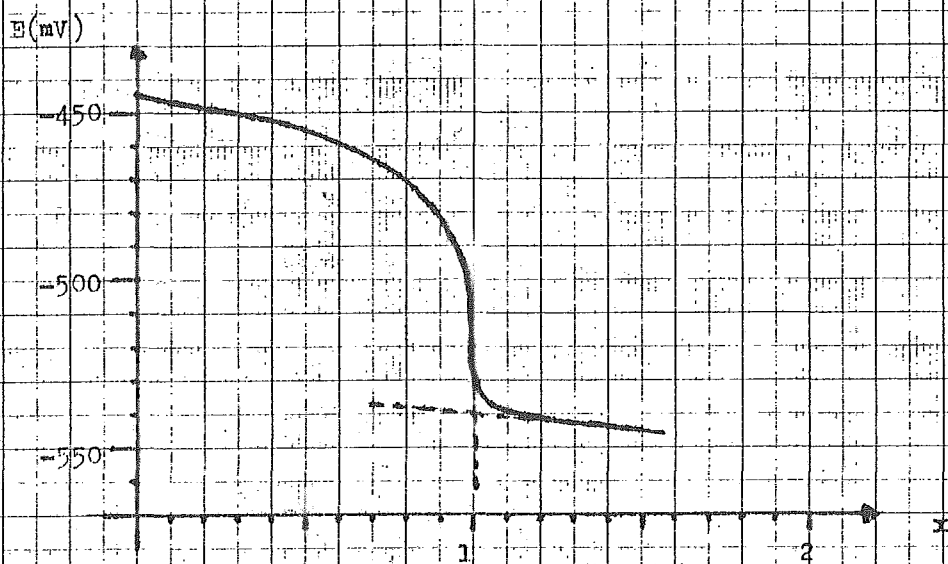


FIGURA 24a. Potenciometría a corriente impuesta (1 μ A).
Valoración de Pb^{2+} por EDTA. (pH=6).

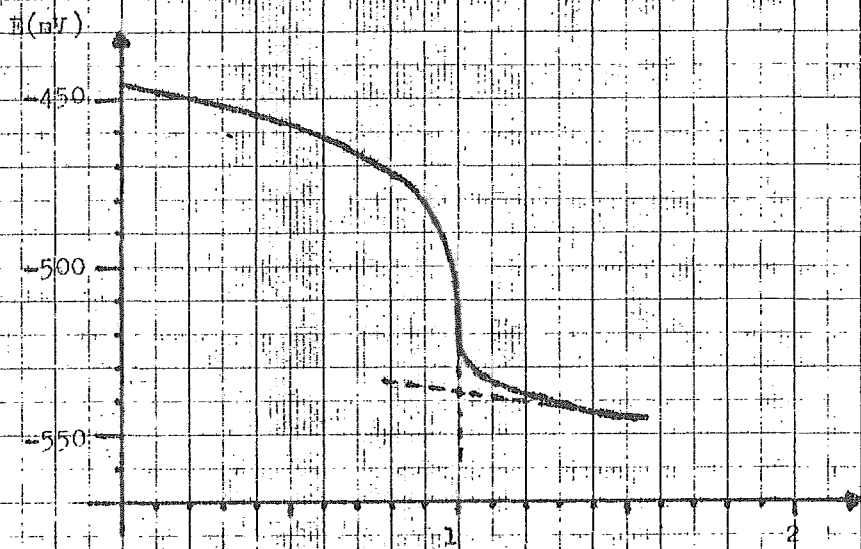


FIGURA 24b. Potenciometría a corriente impuesta (2 μ A).
Valoración de Pb^{2+} por EDTA. (pH=6)

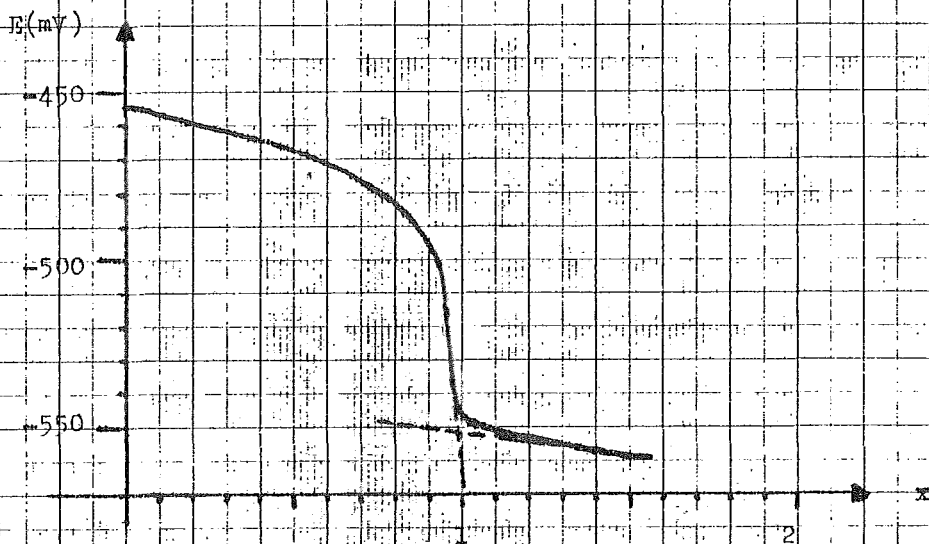


FIGURA 24a. Potenciometría a corriente impuesta (5 μ A).
Valaración de Pb^{2+} por EDTA. ($\text{pH}=6$)

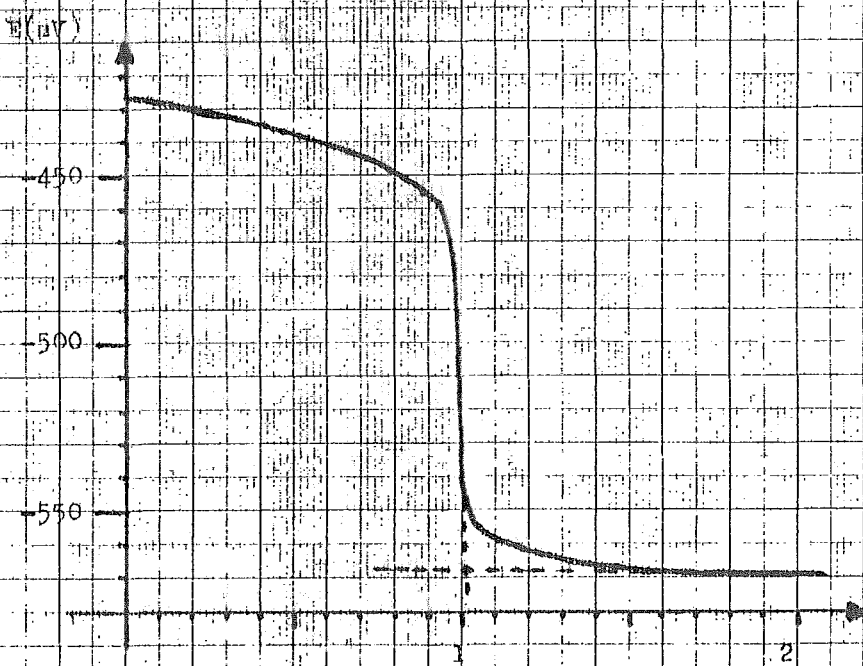


FIGURA 25a. Potenciometría a corriente impuesta (1 μ A).
Valaración de Pb^{2+} por $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

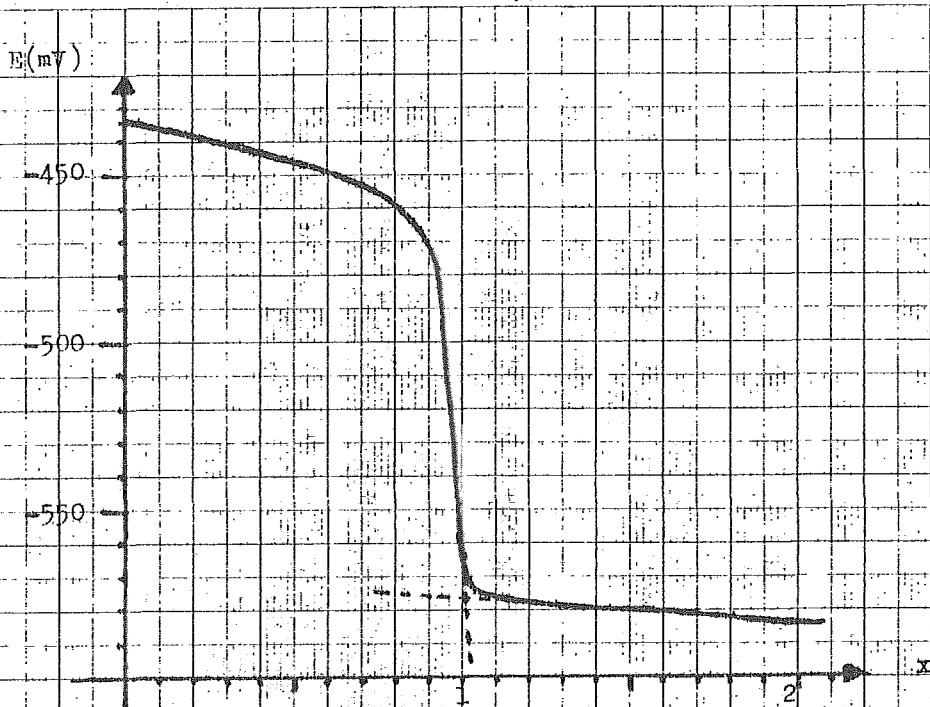


FIGURA 25b. Potenciometría a corriente impuesta ($2 \mu A$).
Valeración de Pb^{2+} por $Fe(CN)_6^{4-}$.

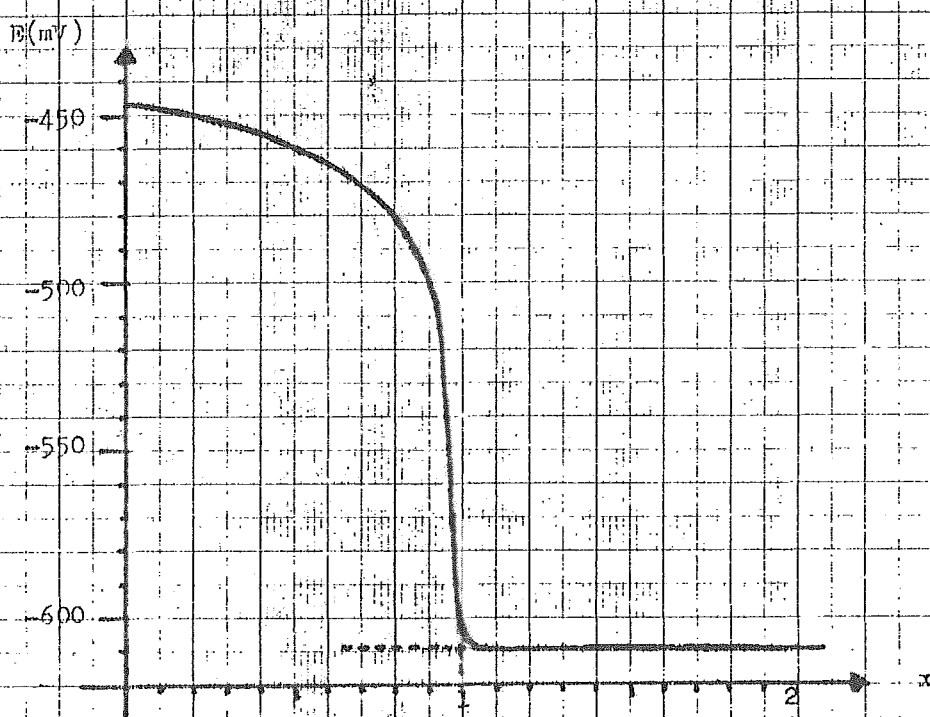


FIGURA 25e. Potenciometría a corriente impuesta ($5 \mu A$).
Valeración de Pb^{2+} por $Fe(CN)_6^{4-}$.

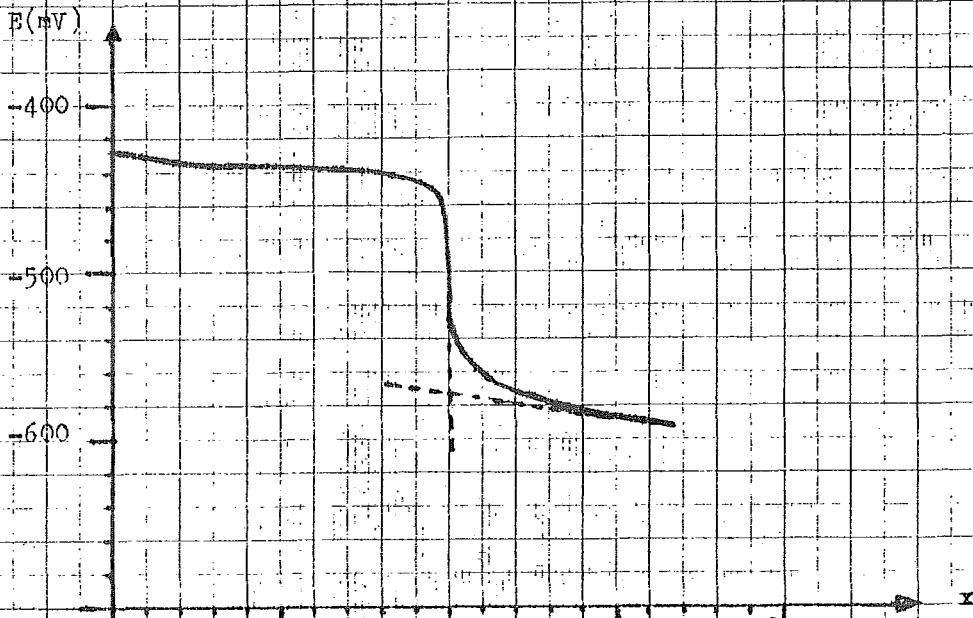


FIGURA 26a. Potenciometría a corriente inyectada (1 μ A).
Valoración de Pb^{2+} por SeO_3^{2-} .

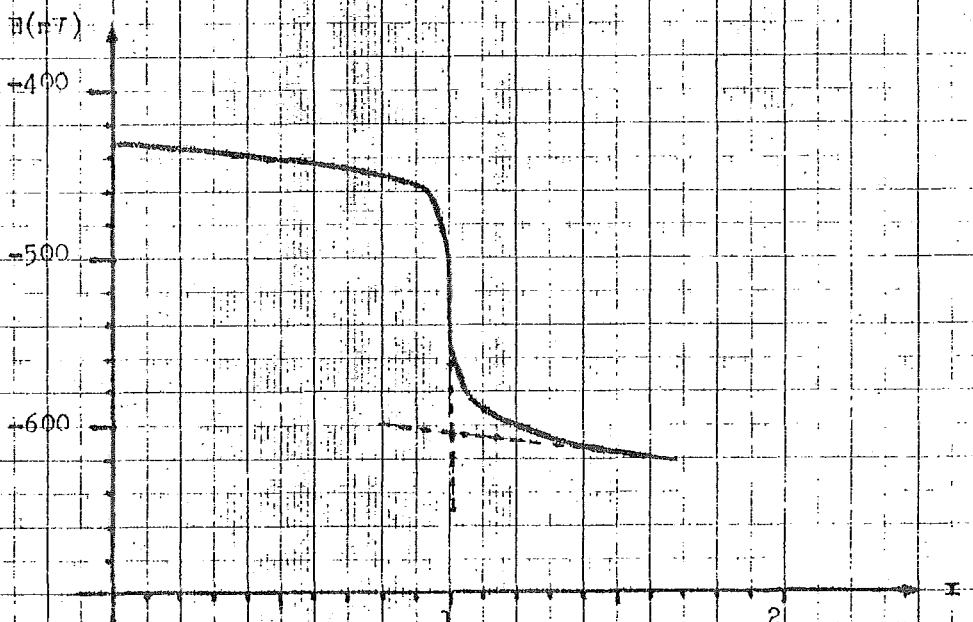


FIGURA 26b. Potenciometría a corriente inyectada (2 μ A).
Valoración de Pb^{2+} por SeO_3^{2-} .

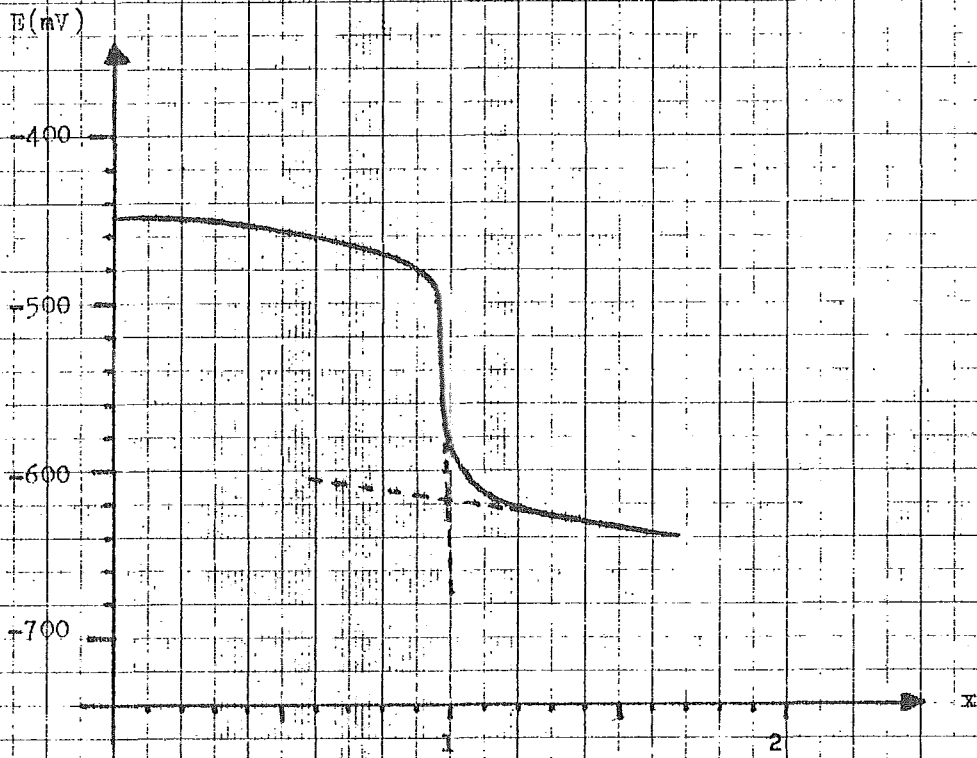


FIGURA 26o. Potenciometría a corriente impuesta (5 μ A).
Valoración de Pb^{2+} por SeO_3^{2-} .

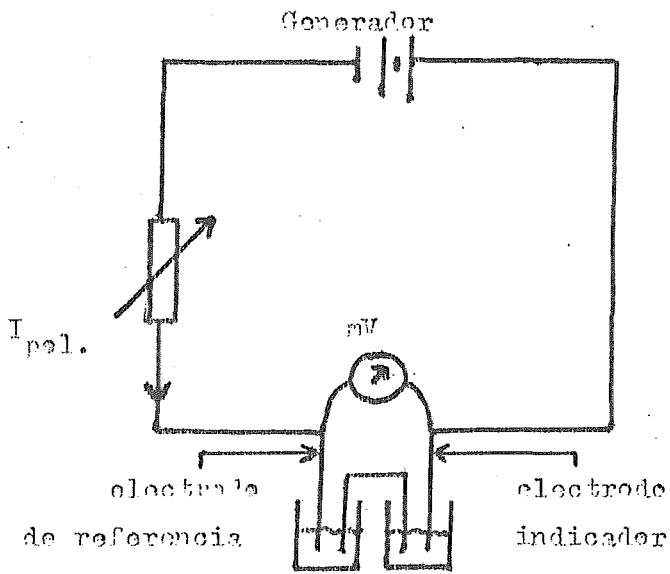


FIGURA 23. Diagrama del circuito utilizado para la potenciometría de corriente impuesta

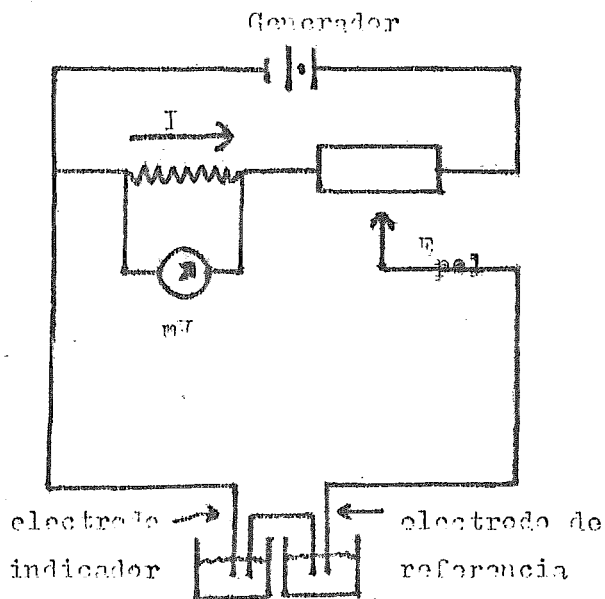


FIGURA 27. Diagrama del circuito utilizado para la amperometría de potencial impuesto.

F.- Valoraciones por amperometría a potencial impuesto.

El material utilizado es el mismo que para el método descrito en el inciso anterior. Los reactivos valorantes fueron EDTA, SeO_3^{2-} y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Las valoraciones se efectuaron a temperatura ambiente.

Para este método, la función del polarizador es de imponer una diferencia de potencial constante entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia. Esta diferencia de potencial da lugar a una microelectrólisis en los electrodos, lo cual a su vez ocasiona el paso de una corriente por el circuito, que es función de la concentración de sustancias electroactivas. En el polarizador la corriente es transformada, mediante un juego de resistencias, en una señal de potencial la cual es medida por el potenciómetro conectado en paralelo al circuito.

En la Figura 16 se presenta el diagrama del circuito eléctrico.

Las curvas amperométricas obtenidas para estas valoraciones, se presentan en las Figuras 28, 29 y 30. Como se dijo anteriormente, la corriente es transformada en una señal de potencial, por lo que se grafica $E = f(x)$, considerando que se trabajó con una sensibilidad del aparato de $5 \mu\text{A}/250 \text{ mV}$.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.

TABLA V. Valoraciones amperométricas a potencial impuesto.

C Pb ²⁺	(inic.) Reactivo Valorante	medio	E. imp. (mV)	x en el p.eq.	error
$7.49 \times 10^{-3} \text{ M}$	EDTA $1.000 \times 10^{-1} \text{ M}$	buffer urotropina 1M (pH=6)	-700	0.985	-1.5%
$7.23 \times 10^{-3} \text{ M}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1.122 \times 10^{-1} \text{ M}$	KNO_3 $10^{-0.48} \text{ M}$	-700	1.015	+1.5%
$7.23 \times 10^{-3} \text{ M}$	Na_2SeO_3 $8.05 \times 10^{-2} \text{ M}$	KNO_3 $10^{-0.48} \text{ M}$	-700	0.985	-1.5%

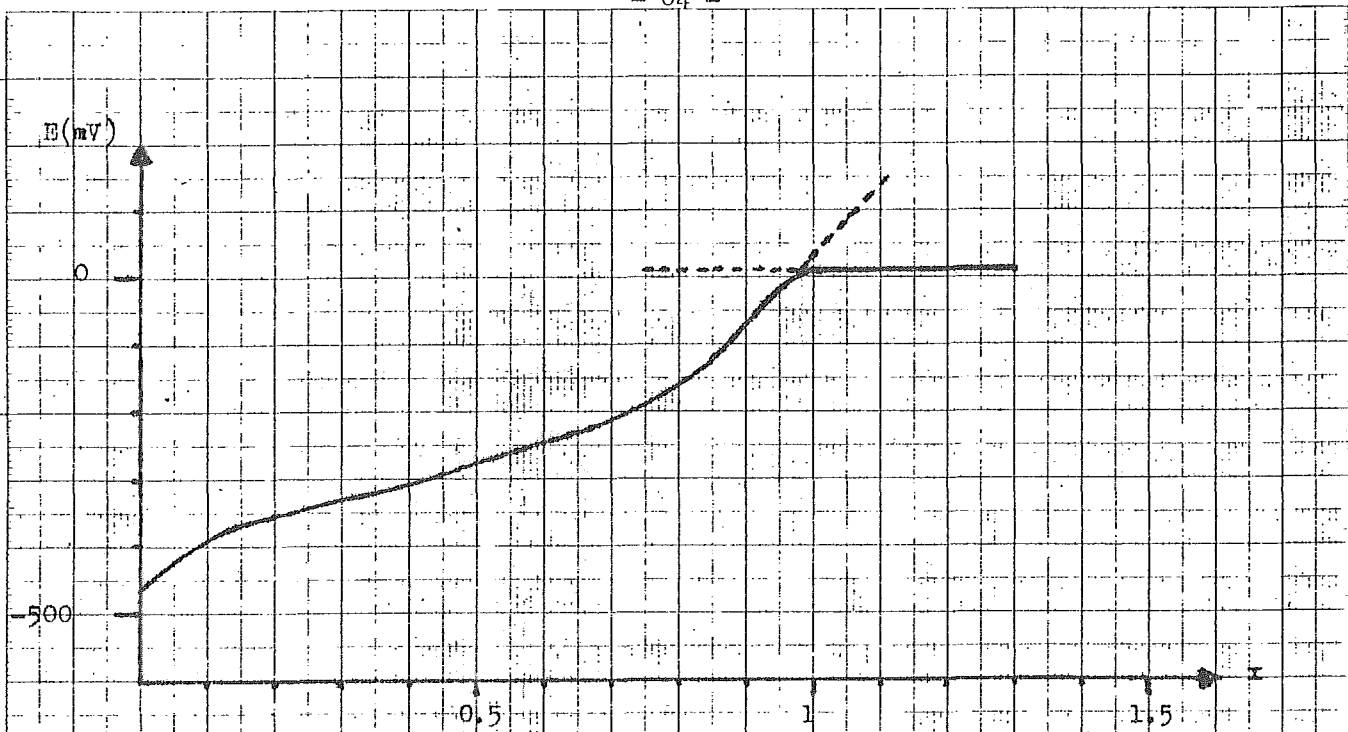


FIGURA 28. Amperometría a potencial impuesto (-700mV & E.S.C.)-
Valoración de Pb^{2+} por EDTA. (pH=6).
Sensibilidad = $15 \mu A/250 mV$

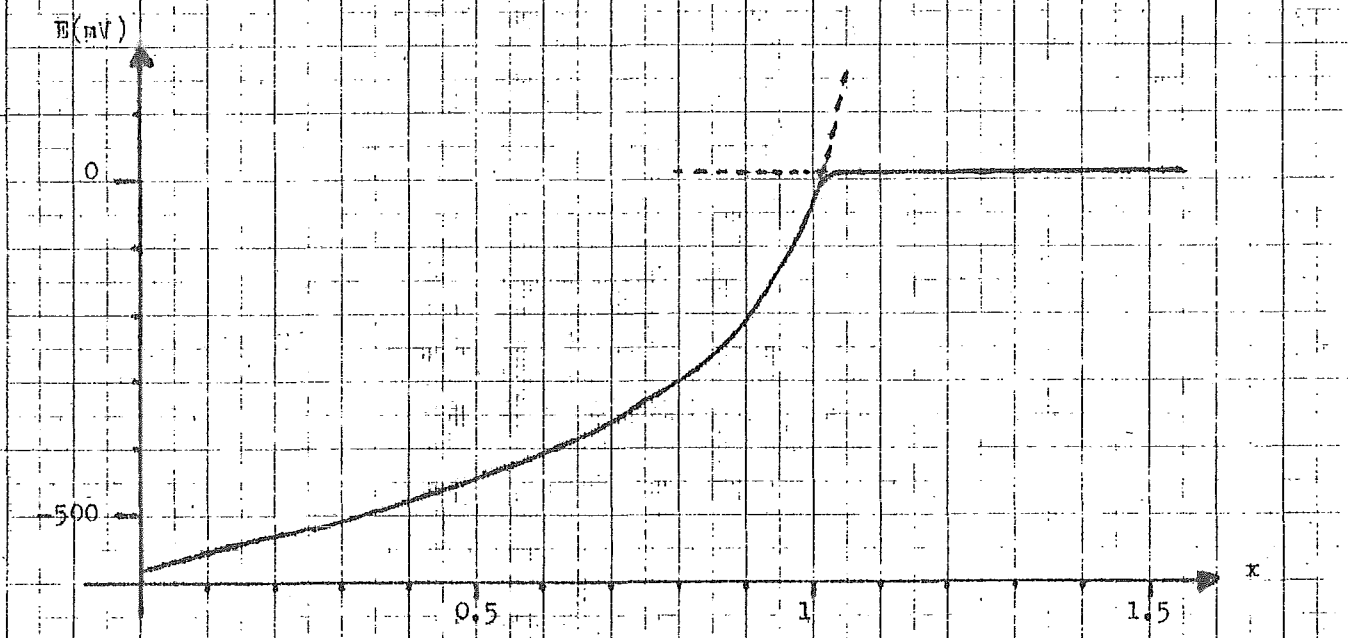


FIGURA 29. Amperometría a potencial impuesto (-700mV & E.S.C.)
Valoración de Pb^{2+} por $Fe(CN)_6^{4-}$

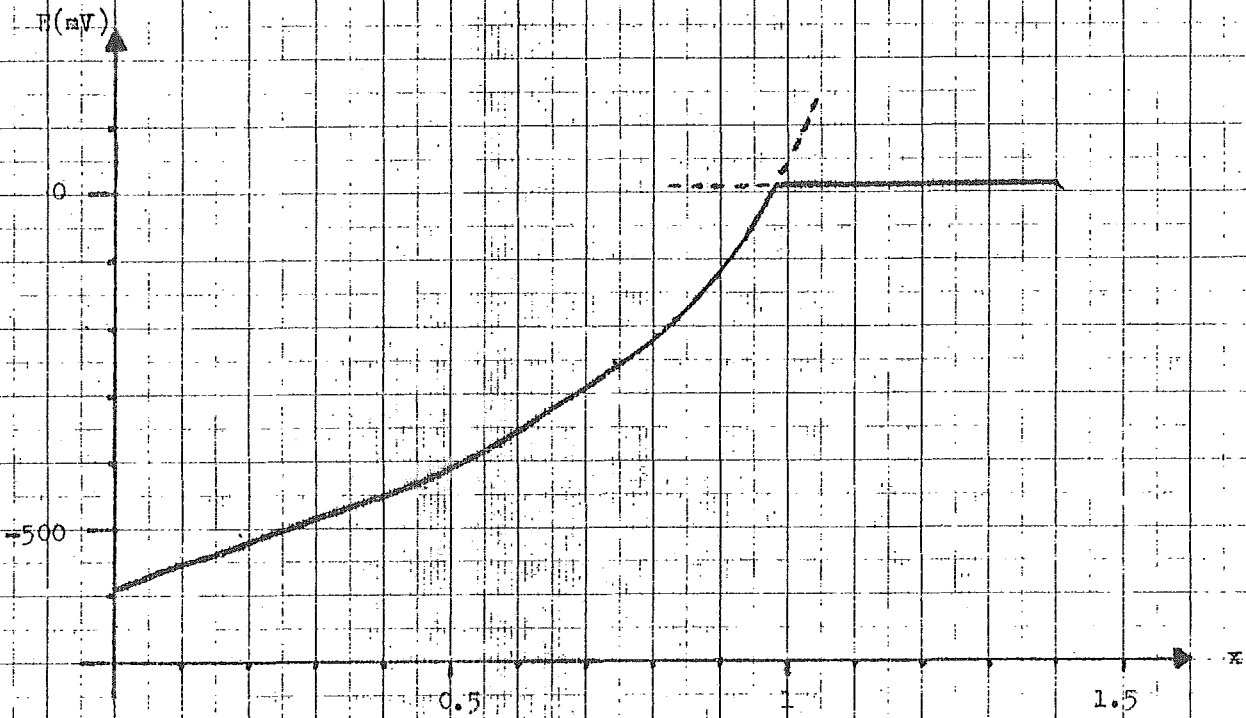


FIGURA 30. Amperometría a potencial impuesto (-700mV & R.S.C.)
Sensibilidad = $5 \mu A / 250 mV$
Valoración de Pb^{2+} por SeO_3^{2-} .

Observaciones:

Las curvas obtenidas presentan el aspecto de una onda seguida por una porción recta. Esto es debido a la falta de un régimen de difusión estacionario, puesto que las disoluciones se agitaron por medio de un agitador magnético alimentado por corriente no regulada de modo que la agitación no fue completamente uniforme.

El punto de equivalencia se determinó en todos los casos por el cruce de la onda con la porción recta.

La determinación de Pb^{2+} por amperometría a potencial impuesto no da resultados muy satisfactorios ya que el error encontrado es, para todas las valoraciones estudiadas, mayor al 1%.

F.- Estudio estadístico del intervalo de confianza sobre la determinación del punto de equivalencia.

Este estudio fue realizado para el caso particular de la valoración de una disolución de Pb^{2+} con $Fe(CN)_6^{4-}$ por potenciometría a corriente impuesta de 2 μ A.

La valoración se repitió cuatro veces y se obtuvieron los siguientes datos:

ml. de reactivo agregado para alcanzar el punto equivalente.- 1.82, 1.825, 1.83, 1.825
número de elementos de la muestra.- $n = 4$
Valor de la media de muestra.- $\bar{x} = 1.825$

Varianza de la muestra.-
$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = 1.25 \times 10^{-5}$$

Desviación estándar de la muestra.- $S = 3.54 \times 10^{-3}$

Estimador de la desviación estándar de población.-

$$\hat{\sigma}^2 = \sqrt{\frac{n}{n-1}} S^2 = 4.08 \times 10^{-3}$$

(Se considera que la población tiene una distribución normal, ya -

que los factores aleatorios en una valoración son numerosos).

Sea μ la media de población y σ su desviación estándar. Como la muestra es pequeña, para calcular el intervalo de confianza sobre la determinación del punto de equivalencia se requiere aplicar la prueba t de Student con dos colas.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\hat{\sigma} / \sqrt{n}} \quad \text{con } n - 1 = 3 \text{ grados de libertad puesto que -}$$

la desviación estándar de población es estimada.

Para un nivel de significación α se tendrá:

$$\text{Prob.} \left(\bar{x} - t_{\alpha/2} \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha/2} \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \right) = 1 - \alpha$$

Si se aplica $\alpha = 1\%$

$$t_{\alpha/2} = 5.841$$

$$\text{Prob.} (1.813 < \mu < 1.837) = 99\%$$

Se concluye que el intervalo de confianza al 1% sobre la determinación del punto de equivalencia es de 0.024 ml.

3. ELECTRODO DE AMALGAMA DE CADMIO.

A.- Trazo de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de Cd²⁺ con diferentes reactivos.

El trazo de estas curvas se efectuó de la misma manera y con el mismo montaje que en el caso de la amalgama de plomo.

Las valoraciones estudiadas fueron las siguientes:

- a) Valoración de Cd²⁺ por EDTA en medio ac. acético-acetato (pH=6) (Figura 31).
- b) Valoración de Cd²⁺ por fenantrolina en medio ácido acético-acetato (pH=6). (Figura 32).
- c) Valoración de Cd²⁺ por K₄Fe(CN)₆. (Figura 33).
- d) Valoración de Cd²⁺ por arseniato en medio ácido acético-acetato (pH=6) y también la valoración en medio KNO₃. (Figuras 34 y - 35 respectivamente).
- e) Valoración de Cd²⁺ con CN⁻ en medio NH₄CH₃CO₂ (pH=7). (Figura 36).

Resultados.

Las curvas I-E demuestran que algunas de las valoraciones no son posibles:

La valoración con fenantrolina.

En este caso las curvas I-E son muy confusas. Aparentemente, en cuanto se agrega el titulante, el sistema Cd²⁺/Cd(Hg) deja de ser reversible y aparece en reducción un máximo, no identificado, cuya altura aumenta a medida que se agrega el reactivo. Al mismo tiempo desaparece, casi completamente, la onda de reducción de Cd²⁺.

Además, en presencia de fenantrolina se observa que la barrera de potencial debida a la oxidación de la amalgama se desplaza hacia potenciales más oxidantes.

Estos fenómenos requieren, para poder interpretarse, de un estudio más profundo de las curvas I-E trazadas en condiciones de difusión estacionaria.

La valoración con arseniato en medio ácido acético-acetato (pH=6).

Se observa ningún salto de potencial al llegar al punto de

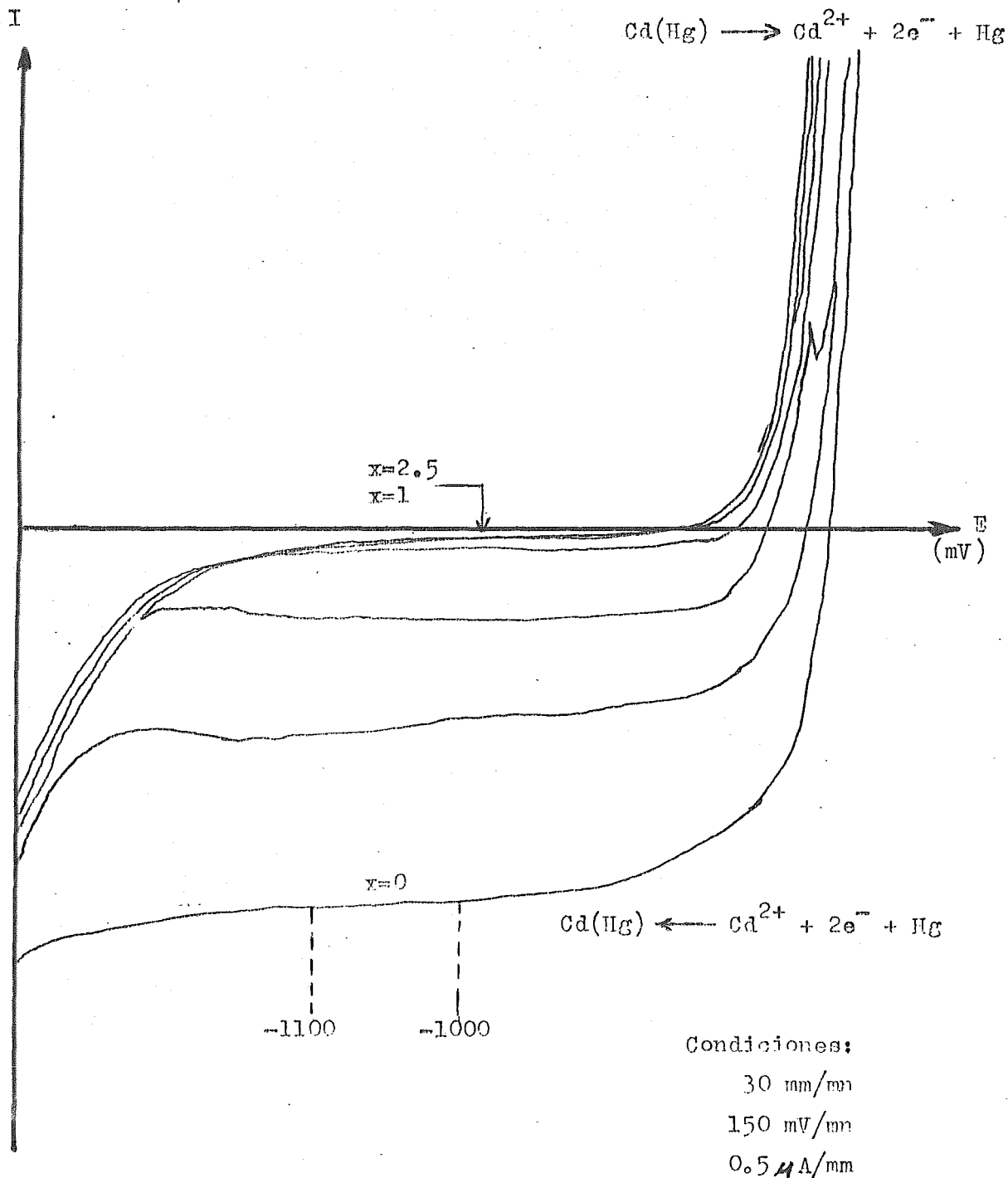


FIGURA 31. Curvas I-E durante la valoración de Cd^{2+} por EDTA. (pH = 6).

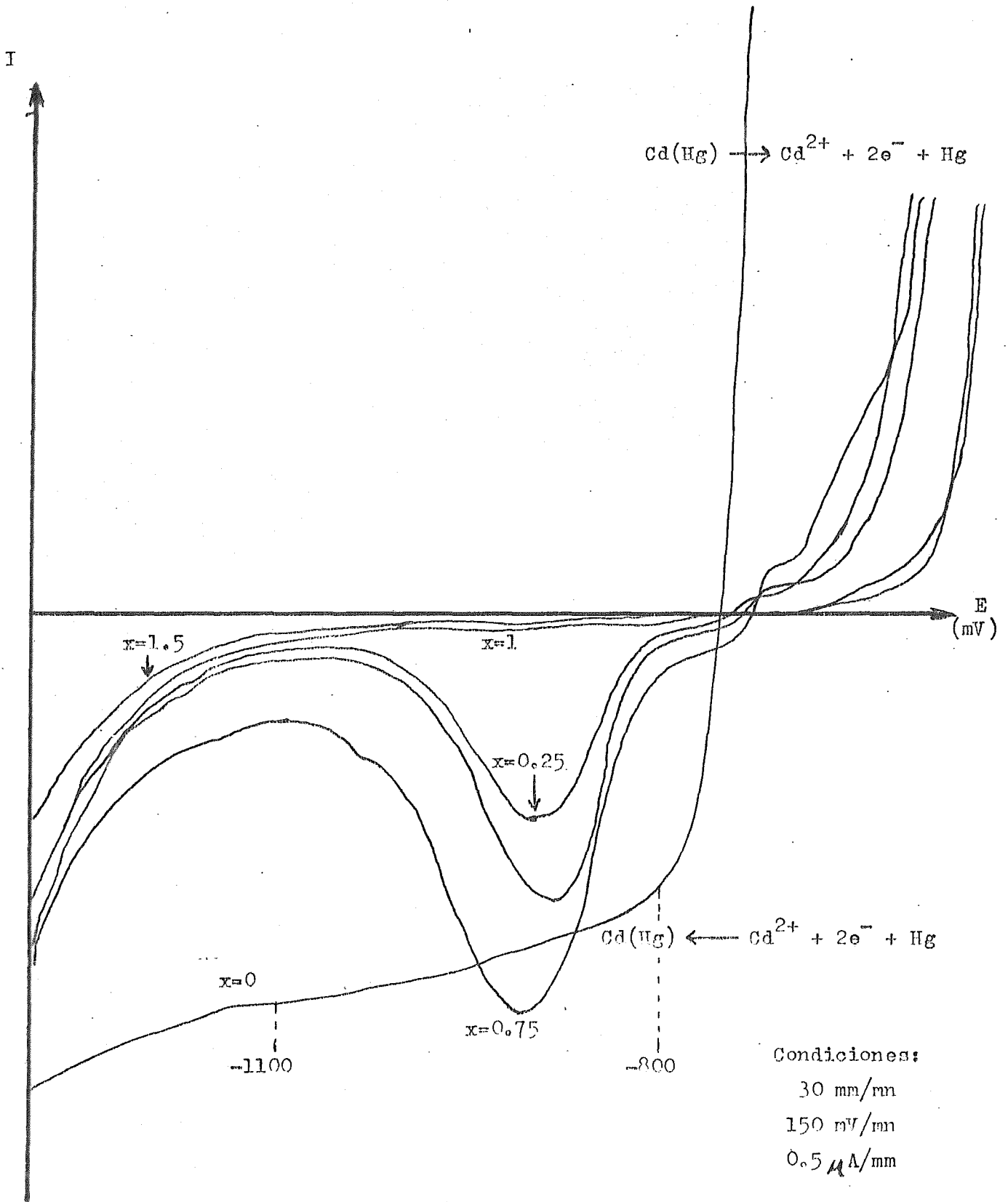


FIGURA 32. Curvas I-E durante la valoración de Cd^{2+} por ferrocianuro. (pH = 6).

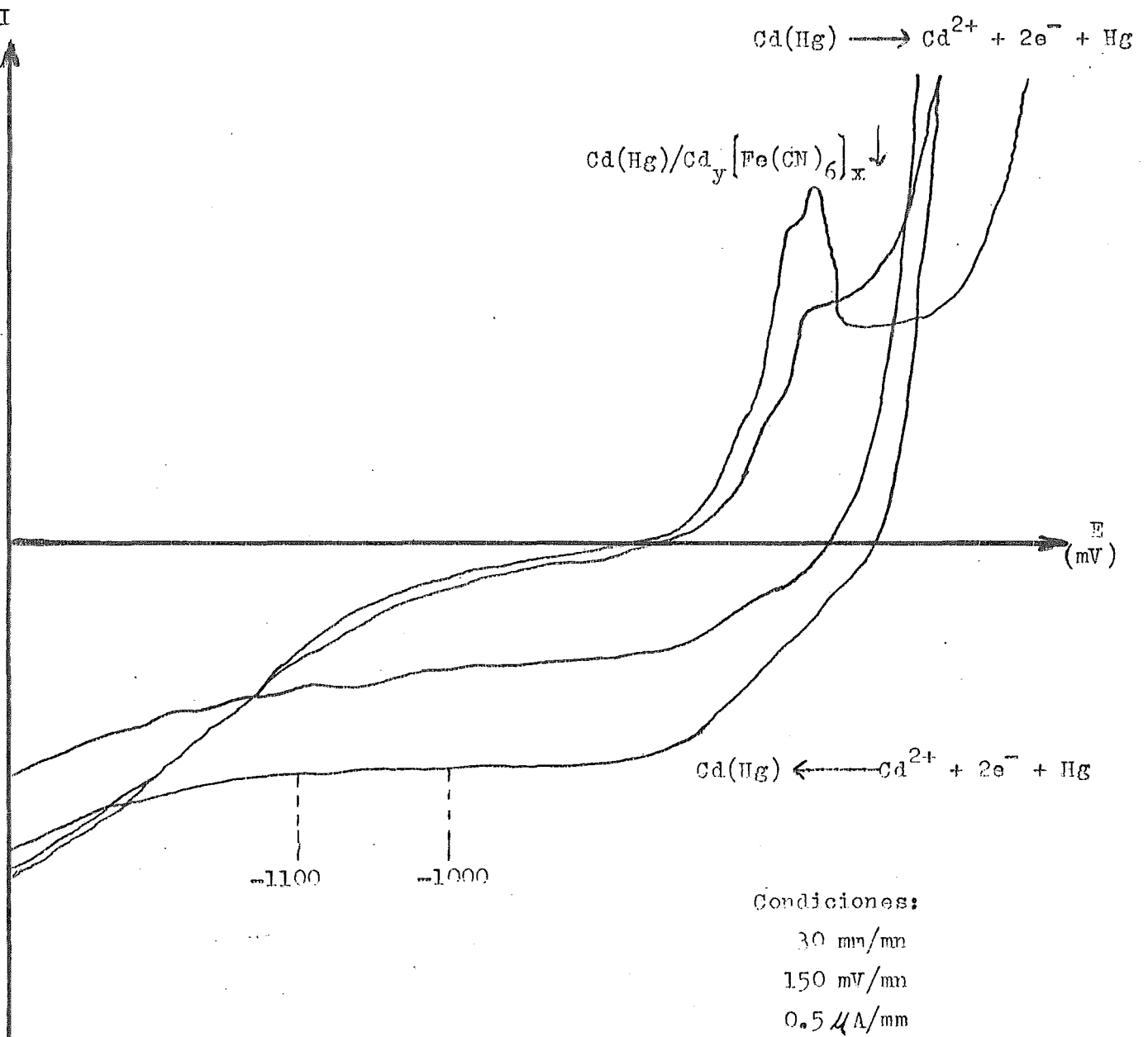


FIGURA 33. Curvas I-E durante la valoración de Cd^{2+} por $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

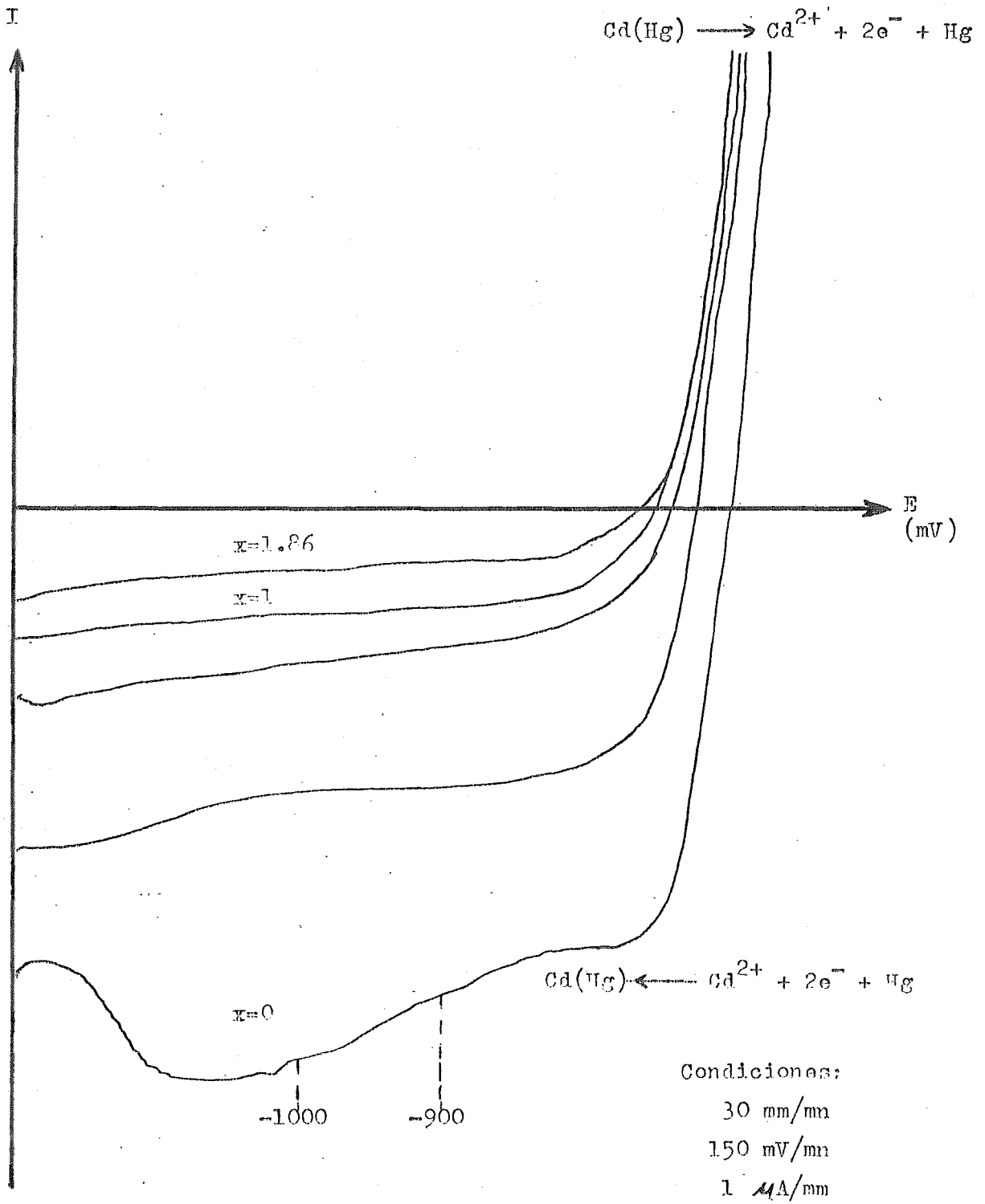


FIGURA 24. Curvas I-E durante la valoración de Cd^{2+} por AsO_4^{3-} . (pH = 6).

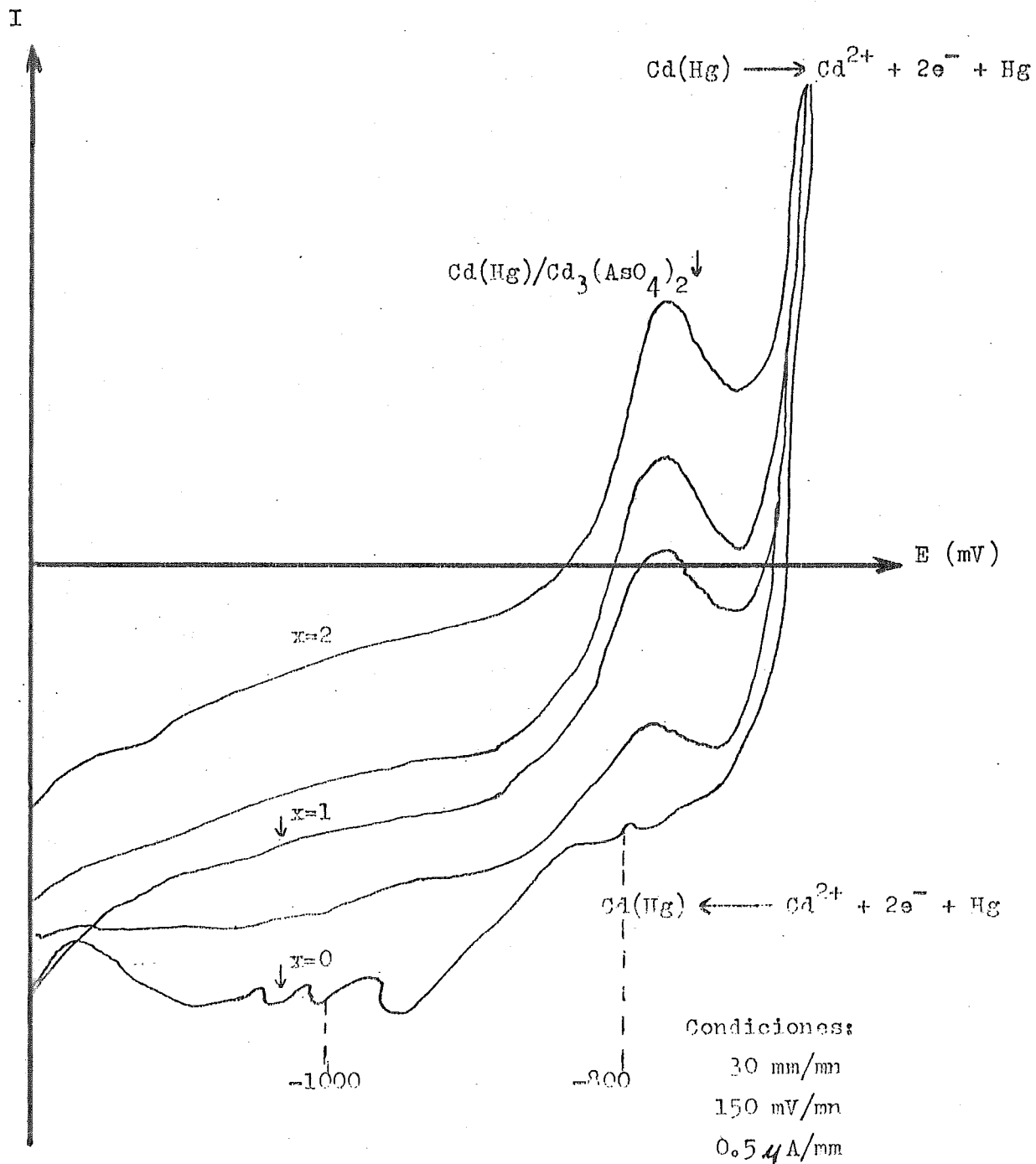


FIGURA 35. Curvas I-E durante la valoración de Cd^{2+} por AsO_4^{3-} . Medio $\text{KNO}_3 \sim 0.2 \text{ M}$.

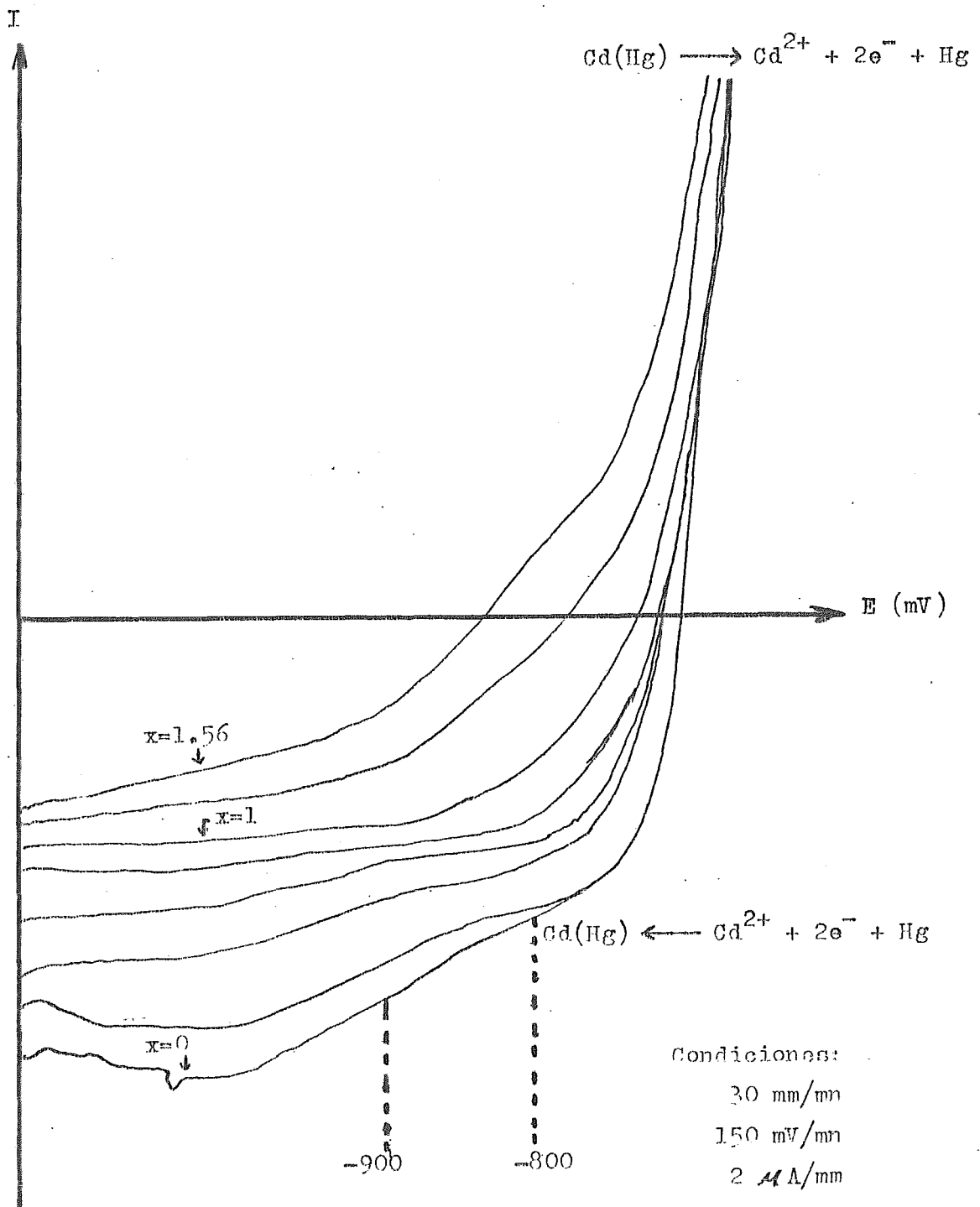


FIGURA 36. Curvas I-E durante la valoración de Cd^{2+} con CN^{-} . (pH = 7).

equivalencia. Este fenómeno se debe probablemente a que la reacción química no es cuantitativa en estas condiciones.

La valoración con CN^- en medio $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ (pH=7).

No se observa salto de potencial al llegar al punto de equivalencia debido a que en este medio la reacción de complejación no es cuantitativa. Por otra parte, la reacción no puede efectuarse en ausencia de un amortiguador de pH porque éste aumenta rápidamente con la adición de CN^- y ocasiona la precipitación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

La valoración con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

En este caso las curvas I-E muestran que aparentemente esta valoración podría llevarse a cabo pues se observa un salto de potencial. Sin embargo, en base a las concentraciones de los reactivos, la cantidad de valorante agregado para obtener dicho salto de potencial, no coincidía con lo esperado para el punto de equivalencia y además se observó al repetir la valoración que había variaciones de un experimento a otro.

Al revisar en la literatura ⁽¹⁷⁾, se encontró que el precipitado de Cd^{2+} con $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ cambia de fórmula al variar la razón entre los dos reactivos. La composición del precipitado formado varía desde la fórmula $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hasta $\text{K}_4\text{Cd}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ pasando por otras intermedias.

El hecho de que no se forme un compuesto de composición definida impide que esta valoración pueda llevarse a cabo.

Finalmente se deduce que las únicas valoraciones de Cd^{2+} que pueden dar resultados positivos son las que se realizan con EDTA y con AsO_4^{3-} en medio KNO_3 .

La valoración con EDTA.

En este caso no se observa la onda de reducción del complejo CdY^{2-} ni la onda de oxidación del metal en presencia del exceso de EDTA una vez que se ha rebasado la equivalencia. Sin embargo, durante el transcurso de la valoración el potencial de equilibrio se desplaza progresivamente hasta alcanzar el punto de equivalencia y a partir de éste se mantiene prácticamente constante. Esto permite llevar a cabo valoraciones por potenciometría a corriente nula y a corriente impuesta con la condición de que el punto de equivalencia se determine al final del salto de potencial.

También puede llevarse a cabo la valoración amperométrica a potencial impuesto ya que la altura de la onda de reducción del Cd^{2+} disminuye durante la valoración y se mantiene constante a partir del momento que se ha alcanzado el punto equivalente.

Las curvas $I-E$ muestran que el salto de potencial que se obtiene es menor que lo esperado teóricamente si se toma en cuenta el valor de la constante condicional del complejo. El cálculo siguiente da un orden de magnitud para la diferencia de potencial de equilibrio entre los puntos $x=0$ y $x=1.5$.

$$\log K_{\text{CdY}^{2-}} = 16.5 \quad (I=0.1)$$

a pH = 6 :

$$\log \text{Cd}(\text{OH}) = 0 \quad (I=0.1)$$

$$\log \text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \approx 2.16 \quad (\text{para medio ac. acético acetato 1 M})$$

$$\log \text{EDTA}(\text{H}) = 4.8 \quad (I=0.1)$$

$$\log \text{CdY}(\text{H}) = 0 \quad (I=0.1)$$

por tanto: $\log K'_{\text{CdY}^{2-}} \approx 9.5$ (constante condicional)

$$E_{\text{eq}}(x=0) - E_{\text{eq}}(x=1.5) = \frac{RT}{2F} \ln K'_{\text{CdY}^{2-}} + \frac{RT}{2F} \ln C (1.5 - 1)$$

donde C es la concentración inicial de la disolución de Cd^{2+} 4.67×10^{-3} M.

y tomando $2.3 \frac{RT}{2F} = 0.029$ V.

$$\Delta E_{\text{eq}} = 199.2 \text{ mV} \quad (\text{teórico})$$

$$\Delta E_{\text{eq}} = 87.2 \text{ mV} \quad (\text{observado})$$

Nota 1.- Se hace la aproximación de trabajar con concentraciones en vez de actividades y de despreciar la dilución.

Nota 2.- Los valores de la constante termodinámica y de los coeficientes de reacción parásita fueron obtenidos de las ta-

blas de A. Ringbom (8).

La comparación entre los valores teórico y observado permite concluir que debido a la irreversibilidad del sistema $CdY^{2-}/Cd(Hg)$ no será posible obtener valores de la constante de reacción ni de los coeficientes de reacción parásita por ninguno de los métodos electrométricos.

La valoración con AsO_4^{3-} en medio KNO_3

Se observa en las curvas I-E que la onda de reducción de Cd^{2+} muestra una deformación desde que empieza a agregarse el reactivo valorante. Esto es debido, tal vez, a fenómenos de superficie por el depósito de partículas del precipitado $Cd_3(AsO_4)_2$ sobre el electrodo.

Las ondas que aparecen en la parte anódica de la curva, una vez rebasado el punto de equivalencia, corresponden probablemente a la oxidación de la amalgama en presencia del exceso de AsO_4^{3-} agregado.

Debido a la deformación de las curvas, antes mencionada, el potencial del electrodo en el punto de equivalencia, no estará bien definido ni aun en el caso de que se imponga el paso de una corriente. Por ello es recomendable que este punto se determine por el método de tangentes tanto en las curvas potenciométricas de corriente nula como en las de corriente impuesta.

Después del punto de equivalencia el potencial de electrodo sigue desplazándose notablemente hacia los medios reductores, debido no solamente a que AsO_4^{3-} en exceso es electroactivo sino también por las propiedades básicas del mismo.

La valoración por amperometría a potencial impuesto no dará resultado en este caso puesto que según muestran las curvas I-E no hay ningún valor de potencial que sea adecuado para determinar claramente el punto de equivalencia por este método.

P.- Comprobación de la reversibilidad del sistema $Cd^{2+}/Cd(Hg)$.

Para este estudio se trazó la recta experimental $E = f(\log C_{Cd^{2+}})$, de la misma forma que en el caso de la amalgama de plomo.

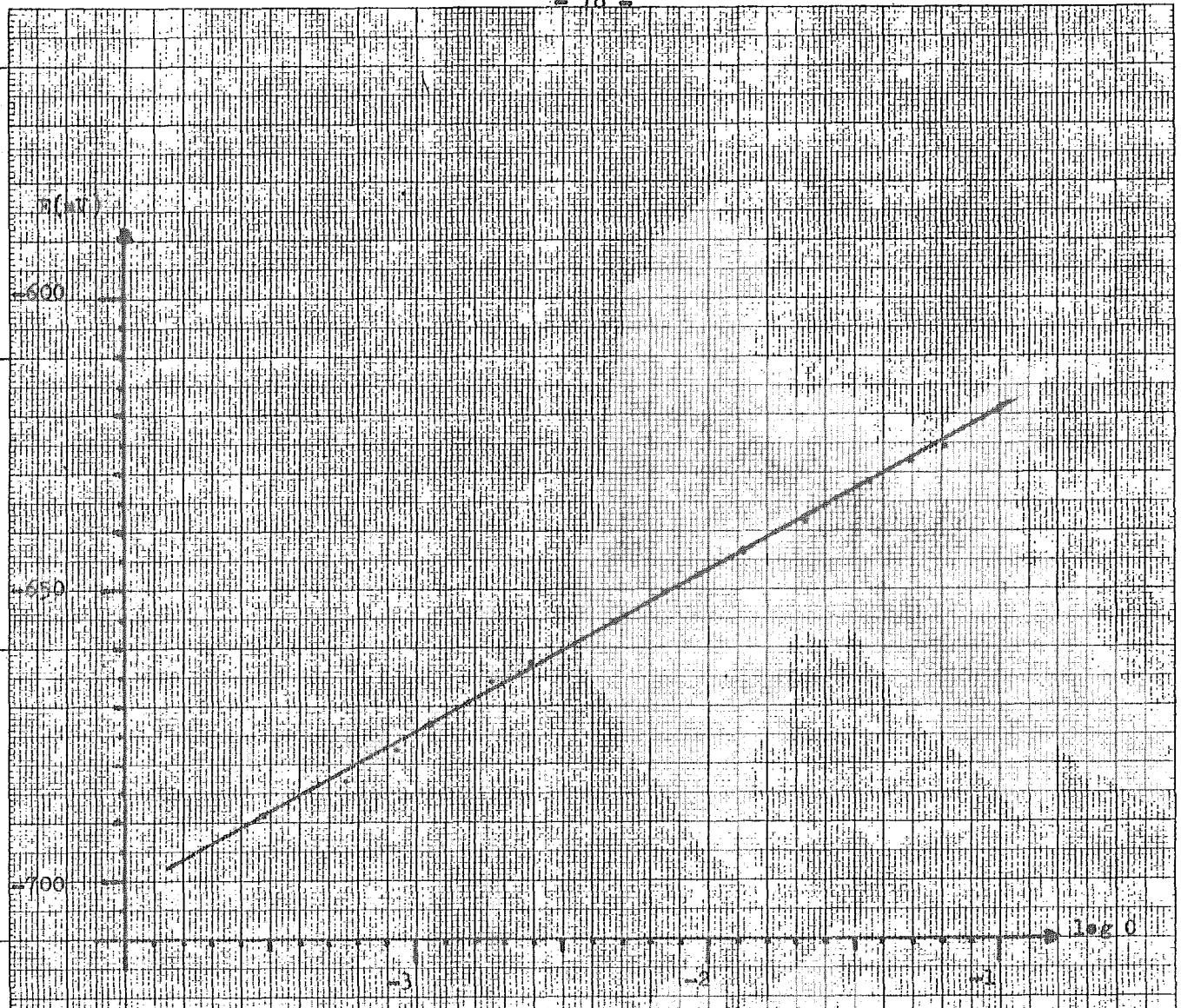


FIGURA 37. Comprobación de la reversibilidad del sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}(\text{Hg})$.

ecuación de la recta de regresión:

$$E = -591,8 + 27,5 \log C_{\text{Ca}^{2+}}$$

La gráfica se presenta en la Figura 37.

La ecuación de la recta obtenida por regresión lineal y los intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen son:

$$E_{\text{BSC}} \text{ (mV)} = - 591.8 + 27.54 \log C_{\text{Cd}^{2+}}$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.998$

para un nivel de confianza del 1% se tiene:

$$26 \text{ mV} \leq \text{pendiente} \leq 29 \text{ mV}$$

$$582 \text{ mV} \leq \text{ordenada al origen} \leq 602 \text{ mV}$$



Considerando que a 25°C el valor reportado para el potencial del electrodo saturado de calomel es de 244 mV (19):

$$E_{\text{ENH}} \text{ (V)} = - 0.448 + 0.0275 \log C_{\text{Cd}^{2+}}$$

$$0.026 \text{ V} \leq \text{pendiente} \leq 0.029 \text{ V}$$

$$0.44 \text{ V} \leq \text{ordenada al origen} \leq 0.46$$

La ecuación de Nernst aplicada al sistema reversible $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$ es:

$$\text{(a } 25^\circ\text{C)} \quad E_{\text{ENH}} \text{ (V)} = - 0.40 + 0.0295 \log a_{\text{Cd}^{2+}}$$

La comparación entre las pendientes teórica y experimental comprueba que el sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$ es un sistema reversible, tal como se había previsto por las curvas I-E.

Por otra parte, la diferencia encontrada entre los valores de ordenada al origen, puede deberse a que la amalgama no está saturada en cadmio. Esta diferencia puede provenir también de que se trabajó con concentraciones en vez de actividades.

C.- Valoraciones por potenciometría de corriente nula.

La valoración potenciométrica a corriente nula de disoluciones de Cd^{2+} por EDTA y por AsO_4^{3-} se efectuó de la misma manera y con el mismo equipo que en el caso del plomo.

E (mV)

-700

-750

-800

-850

-900

-950

-980

-1000

-1020

-1040

-1060

-1080

-1100

-1120

-1140

-1160

-1180

-1200

FIGURA 38. Potenciometría a intensidad nula.
Valoración de Ca^{2+} por EDTA, ($\text{pH} = 7$);
 $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

E (mV)

-680

-700

-750

-800

FIGURA 39. Potenciometría a intensidad nula.
Valoración de Ca^{2+} por AsO_4^{3-} ;
 $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

La concentración de los reactivos utilizados fue determinada por otros métodos:

Disolución de EDTA.- Determinada por pesada directa de la sal disódica del ácido etilén diamino tetra-acético.

Disolución de Na_2AsO_4 .- Determinada por valoración del I_2 liberado por el arseniato en una disolución ácida de yoduros. El yodo se valoró mediante una disolución estándar de tiosulfato de sodio.

Disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.- Determinada por valoración de Cd^{2+} con una disolución estándar de EDTA, utilizando el indicador naranja de xilenol.

Las curvas potenciométricas $E = f(x)$ se presentan en las Figuras 38 y 39. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla VI.

TABLA VI. Valoraciones de Cd^{2+} por potenciometria de corriente nula.

$C_{\text{Cd}^{2+}}$ (inic.)	Reactivo valorante	medio	x en el p. eq.	error
$4.67 \times 10^{-3} \text{ M}$	EDTA $1.000 \times 10^{-1} \text{ M}$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 0.2 M	1.015	+1.5%
$6.88 \times 10^{-3} \text{ M}$	Na_2AsO_4 $9.53 \times 10^{-2} \text{ M}$	KNO_3 10^{-1} M	0.99	-1%

Observaciones:

El punto de equivalencia para la valoración con EDTA fue determinado gráficamente por el cruce de la recta correspondiente al salto de potencial con la recta trazada sobre los puntos posteriores al punto de equivalencia.

El salto de potencial que se observa en la curva potenciométrica es muy pequeño, lo que demuestra que el sistema óxido-reductor $\text{CdY}^{2-}/\text{Cd}(\text{Hg})$ es muy irreversible sobre el electrodo de amalgama de cadmio concentrada. Por ello no es posible obtener el valor

de la constante de reacción a partir de la curva. El resultado obtenido para la valoración de Cd^{2+} con EDTA por potenciometría de corriente nula no es muy satisfactorio, lo cual puede ser también debido a la irreversibilidad de los sistemas involucrados.

El punto de equivalencia para la valoración con AsO_4^{3-} fue determinado gráficamente por el método de tangentes. El resultado obtenido muestra que este método de valoración de Cd^{2+} es adecuado.

En esta última valoración, el potencial fue muy inestable para puntos cercanos y posteriores al punto de equivalencia por lo que fue necesario hacer vibrar el electrodo para obtener las lecturas de potencial. Este fenómeno pudo ser debido a la falta de reversibilidad del sistema $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow / \text{Cd}(\text{Hg})$ sobre el electrodo y por ello en este caso tampoco puede obtenerse el valor de la constante del producto de solubilidad.

D.- Valoraciones por potenciometría de corriente impuesta.

El equipo y método utilizados para llevar a cabo estos experimentos fue el mismo que en el caso del plomo.

Las curvas potenciométricas obtenidas se muestran en las Figuras 40 y 41. Los resultados se presentan en la Tabla VII.

TABLA VII. Valoraciones potenciométricas a corriente impuesta.

$\text{C}_{\text{Cd}^{2+}}$ (inic.)	Reactivo Valorante	medio	$I_{\text{imp.}}$ (μA)	x en el p.eq.	error
$4.67 \times 10^{-3} \text{M}$	EDTA $1.000 \times 10^{-1} \text{M}$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 10^{-1}M	1	1.005	+ 0.5%
			2	1.00	0
			5	1.005	+ 0.5%
			10	1.01	+ 1%
$6.88 \times 10^{-3} \text{M}$	Na_2AsO_4 $9.53 \times 10^{-2} \text{M}$	KNO_3 10^{-1}M	1	1.00	0
			2	1.01	+ 1%
			5	0.99	- 1%

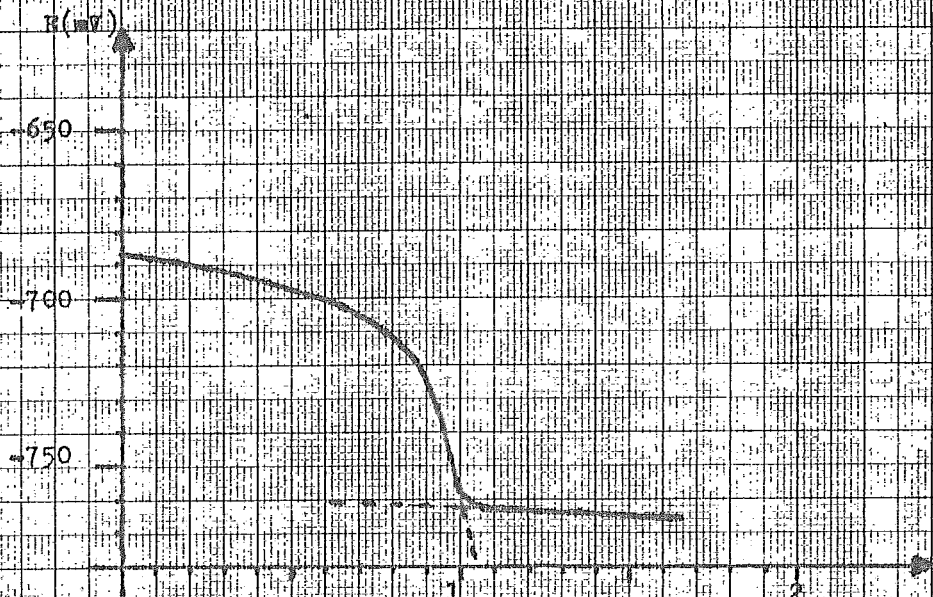


FIGURA 40a. Potencialometría a corriente constante (1 // A).
Reducción de Cd^{2+} por EDTA, (pH = 7).

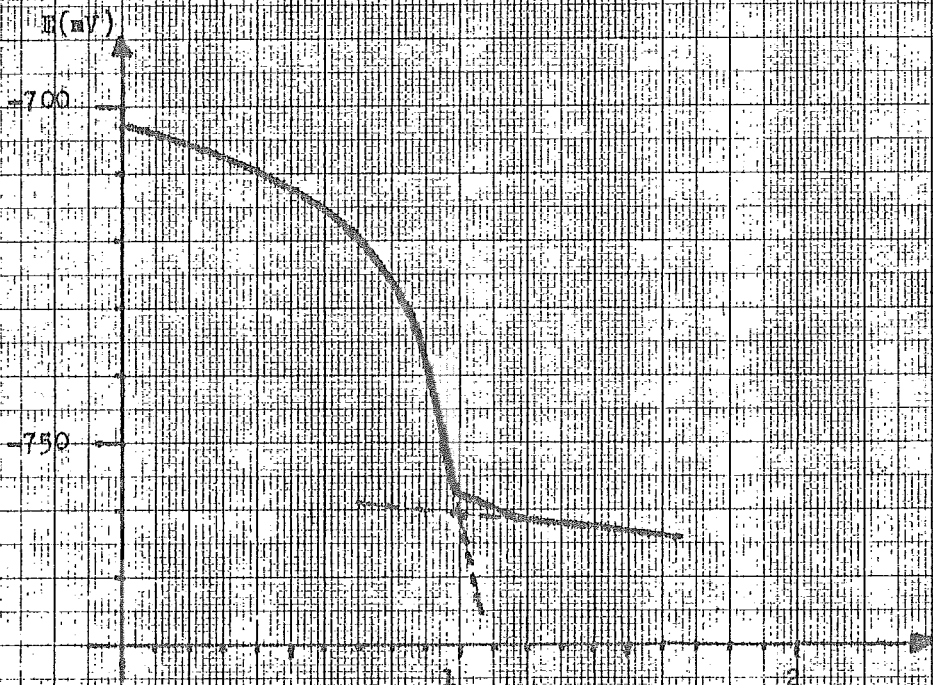


FIGURA 40b. Potencialometría a corriente constante (2 // A).
Reducción de Cd^{2+} por EDTA, (pH = 7).

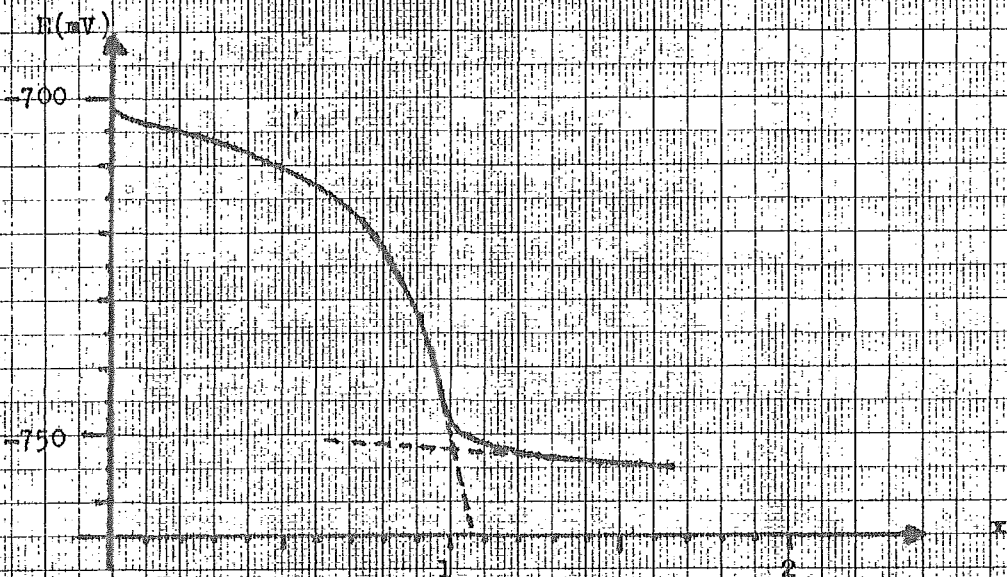


FIGURA 40c. Potenciometría a corriente impuesta ($5 \mu A$).
Valoración de Cd^{2+} por EDTA, (pH = 7).

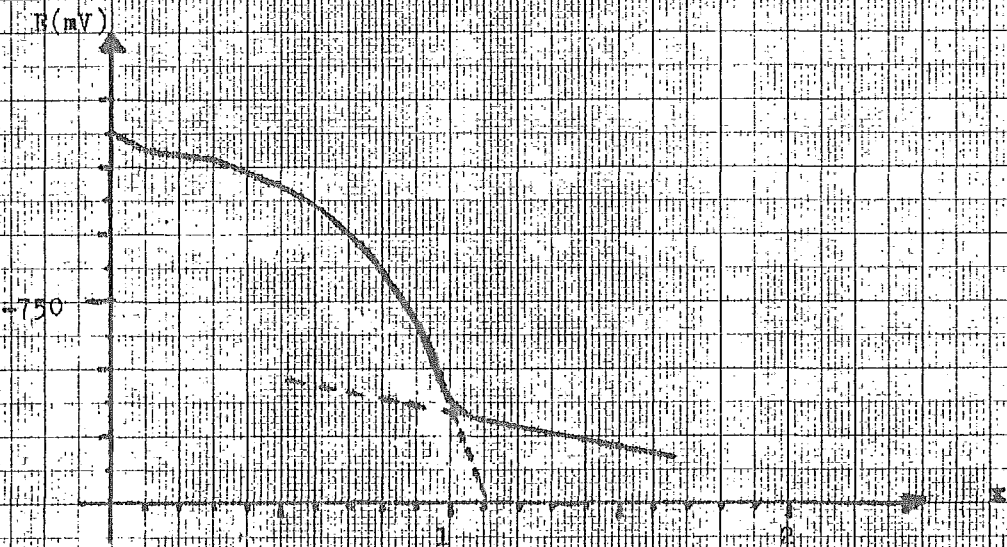


FIGURA 40d. Potenciometría a corriente impuesta ($10 \mu A$).
Valoración de Cd^{2+} por EDTA, (pH = 7).

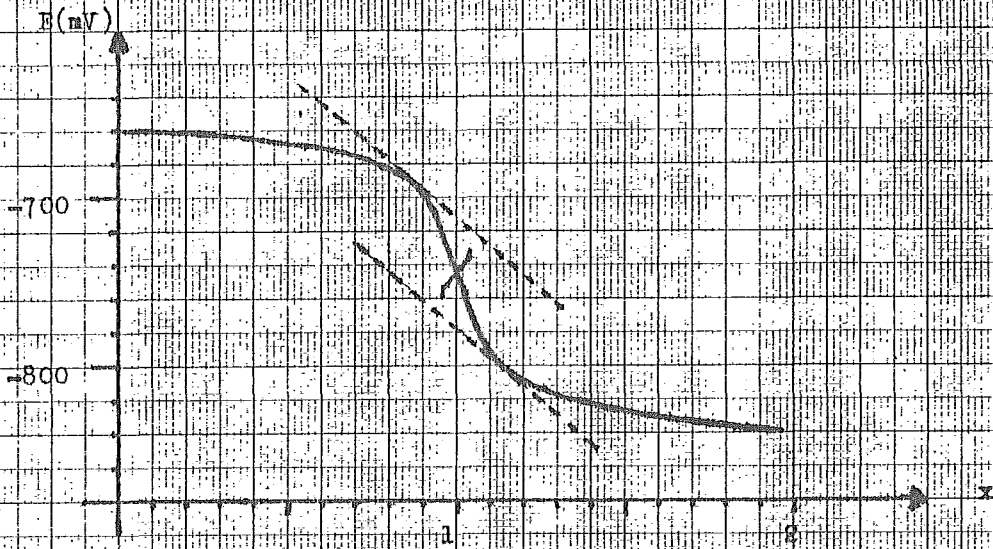


FIGURA 41a. Potenciometría a corriente impresa (1 μ A).
Valoración de Ca^{2+} por AsO_4^{3-} .

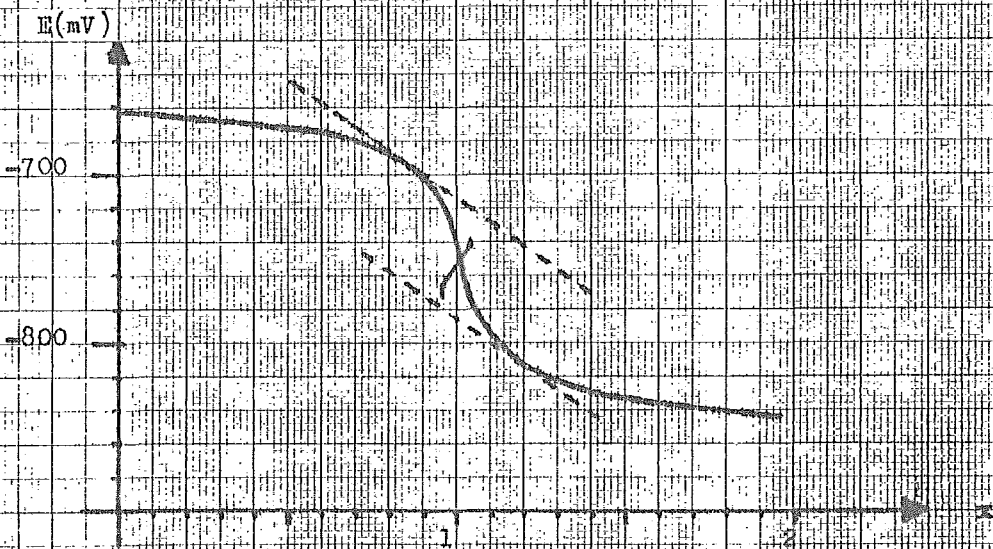


FIGURA 41b. Potenciometría a corriente impresa (2 μ A).
Valoración de Ca^{2+} por AsO_4^{3-} .

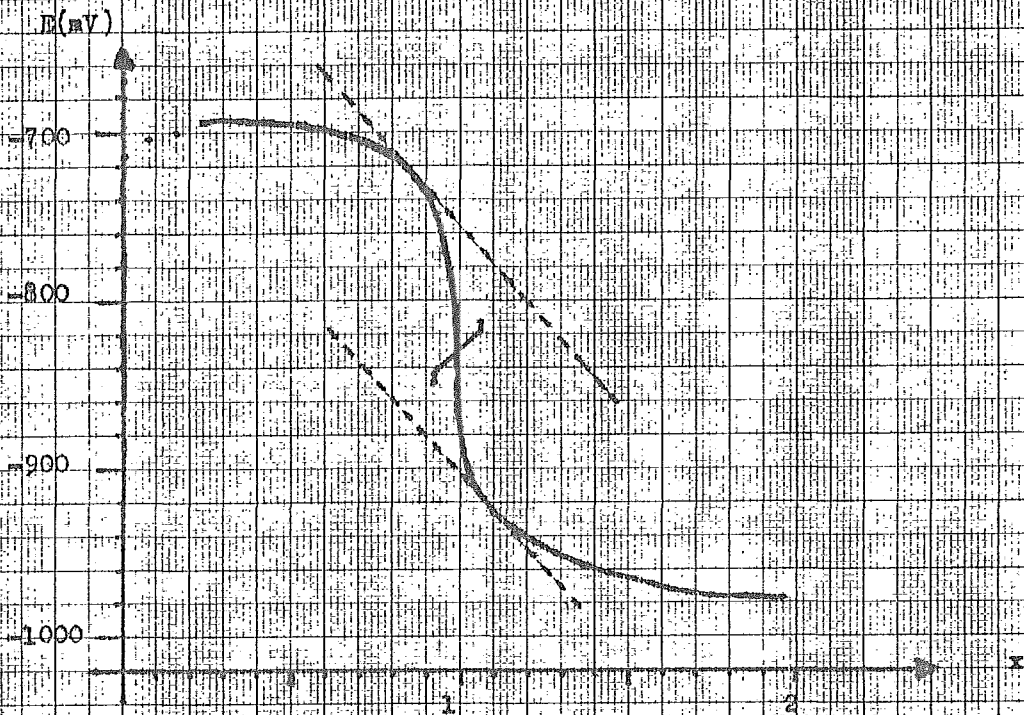


FIGURA 41c. Potencialoquía a corriente impresa (5 mA).
Valoración de Cd^{2+} por AsO_4^{3-} .

Observaciones:

El punto de equivalencia en las valoraciones por EDTA se determinó por el cruce de la recta correspondiente al salto de potencial con la recta trazada sobre los puntos posteriores al punto equivalente.

Los resultados obtenidos, incluso para 10 μ A de corriente impuesta, son muy satisfactorios.

El punto de equivalencia en las valoraciones por AsO_4^{3-} se determinó a la mitad del salto de potencial por el método de tangentes.

Los resultados obtenidos demuestran que este método de valoración de Cd^{2+} resulta bastante adecuado. Sin embargo, se observó que los puntos cercanos y posteriores al punto equivalente continuaban siendo poco estables, aunque este fenómeno fue menos marcado que en el caso de la potenciometría de corriente nula.

H.- Valoraciones por amperometría a potencial impuesto.

El equipo y método utilizados fueron los mismo que para el caso del plomo.

Solamente se realizó la valoración amperométrica de Cd^{2+} por EDTA ya que por el análisis de las curvas I-E se demostró que era la única con posibilidades de dar resultados aprovechables.

Las condiciones de operación experimentales fueron:

$E_{\text{imp.}} = - 900 \text{ mV}$ (con respecto al electrodo saturado de calomel).

Sensibilidad = 5 μ A/250 mV
temperatura ambiente.

La curva amperométrica correspondiente a la valoración de una disolución de Cd^{2+} $4.67 \times 10^{-3} \text{ M}$ en medio $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 10^{-1} M , por el EDTA $1.000 \times 10^{-1} \text{ M}$ se presenta en la Figura 42.

La forma de la curva amperométrica obtenida es difícilmente interpretable, puede ser debida a la falta de un régimen de difusión estacionario. En la proximidad del punto de equivalencia, la

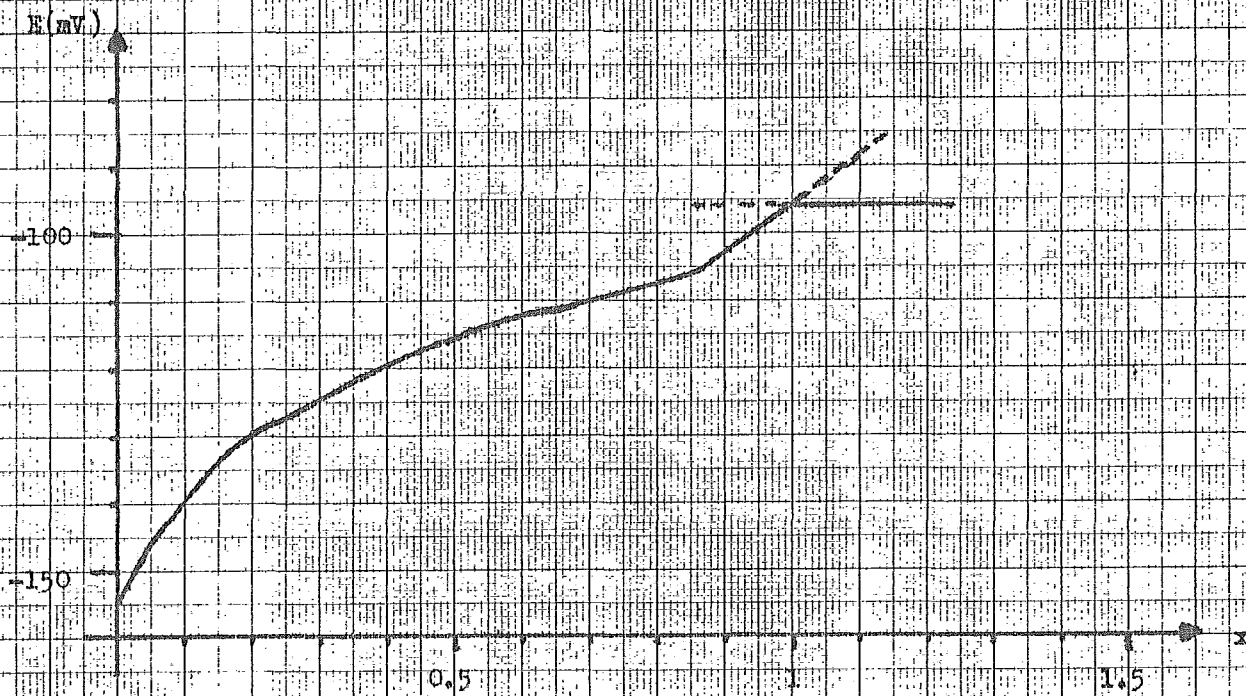


FIGURA 42. Amperometría a potencial impuesto (-900mV vs E.S.C.).
Sensibilidad = 5 $\mu\text{A}/250 \text{ mV}$.
Valoración de Cd^{2+} por EDTA (pH = 7).

curva se asemeja a una recta y de este punto en adelante, la corriente se mantiene constante. El punto de equivalencia fue determinado por el cruce de ambas rectas y se encontró para un valor de $x = 0.995$, lo que demuestra que el método es adecuado para la valoración de Cd^{2+} .

El valor de la corriente constante que se tuvo al final de la valoración es demasiado alto ($1.92 \mu\text{A}$). Se pensó que este valor era debido a una corriente residual muy grande por la presencia de oxígeno en la disolución, sin embargo, al repetir la valoración en atmósfera de nitrógeno se obtuvo prácticamente lo mismo. Este fenómeno no se puede interpretar en base a las curvas I-E trazadas previamente.

4. ELECTRODO DE AMALGAMA DE COBRE.

A.- Generalidades.

Fueron muy pocos los resultados que se lograron obtener con el electrodo de amalgama de cobre.

Aparentemente, los fenómenos de superficie sobre la amalgama son muy importantes. Esto se puso en evidencia al intentar valorar disoluciones de Cu^{2+} con diversos reactivos, pues al agregar unas gotas de la disolución valorante, la amalgama del electrodo tomaba una coloración amarilla. Este fenómeno fue muy marcado en los casos de la fenantrolina y la etilendiamina, reactivos complejantes de Cu^{2+} .

Las disoluciones de Cu^{2+} en algunos medios como: agua, disolución concentrada de KNO_3 , disolución concentrada de NaClO_4 , etc. no afectaban la apariencia de la amalgama. Sin embargo en otros medios como en ácido acético-acetato 10^{-1} M nuevamente se produjo el cambio de coloración. Inexplicablemente en medio ácido acético-acetato 1M, el fenómeno fue menos marcado y el color amarillo desapareció al lavar con agua la amalgama. En los otros casos, aun lavando con agua, el color no desapareció.

En base a las observaciones anteriores, se intentó efectuar la valoración de Cu^{2+} en medio ácido acético-acetato 1 M por el EDTA, ya que este reactivo no afectaba la apariencia de la amalgama.

B.- Trazo de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de Cu^{2+} con EDTA.

La evolución de las curvas I-E durante el transcurso de la valoración de una disolución de Cu^{2+} en medio ac. acético-acetato 1M se muestra en la Figura 43. El trazo de estas curvas fue realizado con el mismo equipo y método que en el caso de las otras amalgamas

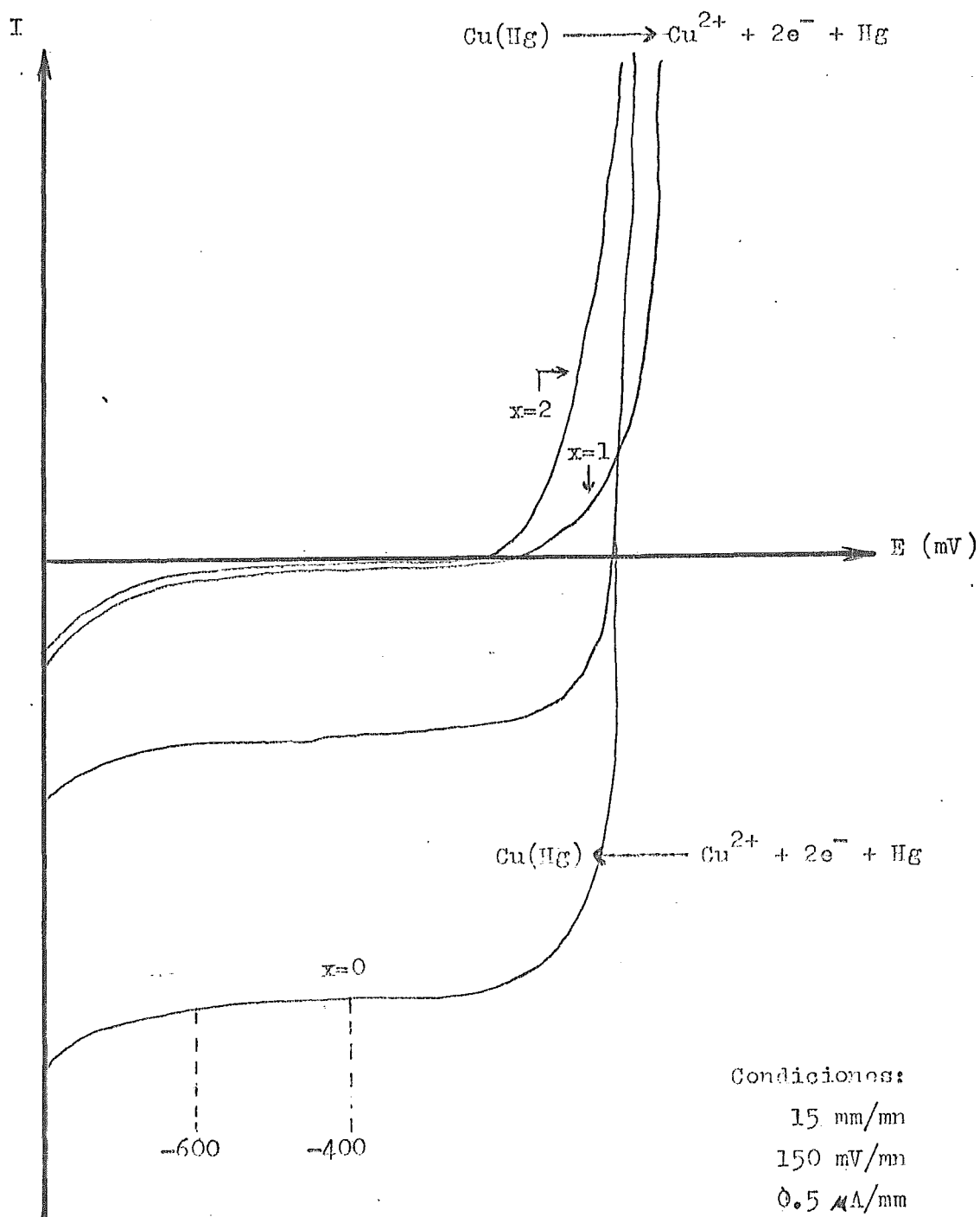


FIGURA 43. Curvas I-E durante la valoración de Cu^{2+} por EDTA. (pH = 6).

estudiadas.

El análisis de las curvas I-E confirma que el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ no es reversible sobre el electrodo, puesto que no aparece ni la onda de reducción de CuY^{2-} ni la onda de oxidación del metal de la amalgama en presencia de Y^{4-} para puntos posteriores al punto de equivalencia.

Sin embargo, se observa por la evolución de las curvas, que hay posibilidades de llevar a cabo, con buenos resultados, valoraciones por potenciometría a corriente nula y a corriente impuesta y por amperometría a potencial impuesto.

C.- Valoraciones potenciométricas a corriente nula. Efecto de la concentración de metal en la amalgama.

Debido a que se reporta ⁽²¹⁾ que la concentración de metal en la amalgama puede afectar el comportamiento del electrodo, se intentó poner en evidencia este fenómeno por medio de la valoración potenciométrica a corriente nula de disoluciones de Cu^{2+} por EDTA.

Primeramente se efectuó la valoración utilizando como indicador un electrodo de amalgama concentrada de cobre (concentración aproximada 3.6 M). Posteriormente se repitió la misma valoración utilizando como indicador un electrodo de amalgama diluida de cobre (concentración aproximada 10^{-2} M).

Las curvas obtenidas por estos experimentos se presentan en la Figura 44. En ambos casos se valora una disolución de Cu^{2+} 3.96×10^{-3} M en medio ac. acético-acetato 1 M (pH=6). El reactivo valorante es una disolución de EDTA 1.000×10^{-1} M.

El punto de equivalencia determinado sobre las curvas por el método de tangentes se obtuvo en ambos casos para $x=1$.

La diferencia entre las dos curvas se encuentra en el salto de potencial, que fue mayor en el caso en que se utilizó el electrodo de amalgama diluida. Estos experimentos demuestran que sí existe

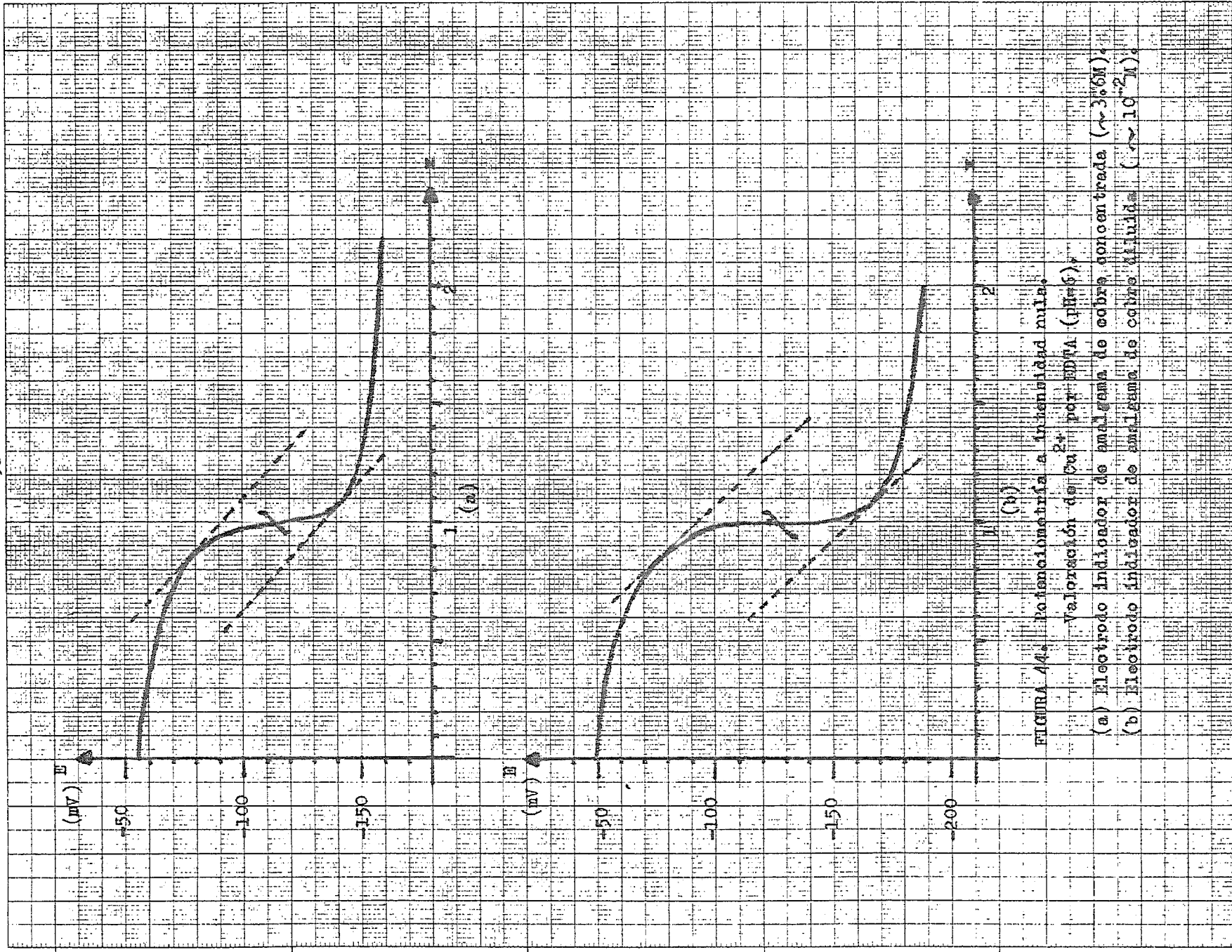


FIGURA 44. Potenciometría a intensidad nula.

Valoración de Cu^{2+} por EDTA (pH=6).

(a) Electrodo indicador de amalgama de cobre concentrada ($\sim 3\% \text{M}$).

(b) Electrodo indicador de amalgama de cobre diluida ($\sim 10^{-2} \text{M}$).

un efecto de la concentración del metal en la amalgama sobre el comportamiento del electrodo.

Un experimento posterior utilizando un electrodo de amalgama de cobre más diluida (concentración aproximada 10^{-3} M), no dio ningún resultado ya que no se alcanzó un potencial de equilibrio de de finido en un tiempo razonable.

D.- Comprobación de la reversibilidad del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$.

Este estudio se llevó a cabo midiendo el potencial de equilibrio de disoluciones de Cu^{2+} a diferentes concentraciones. Los experimentos se efectuaron a temperatura controlada de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ y a fuerza iónica constante de 0.80, fijada por una disolución de NaClO_4 .

La gráfica de $E = f(\log C_{\text{Cu}^{2+}})$ se presenta en la Figura -- 45.

La ecuación de la recta obtenida por regresión lineal y los intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen son:

$$E_{\text{MSC}} \text{ (mV)} = 93.5 + 28.5 \log C_{\text{Cu}^{2+}}$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.998$ para un nivel de significación del 1% se tiene:

$$27 \text{ mV} \leq \text{pendiente} \leq 30 \text{ mV}$$

$$82 \text{ mV} \leq \text{ordenada al origen} \leq 106 \text{ mV}$$

Con respecto al electrodo normal de hidrógeno, considerando que a 25°C el potencial del electrodo saturado de calomel es de 244 mV, se tendrá:

$$E_{\text{ENH}} \text{ (V)} = 0.338 + 0.0285 \log C_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$0.027 \text{ V} \leq \text{pendiente} \leq 0.030 \text{ V}$$

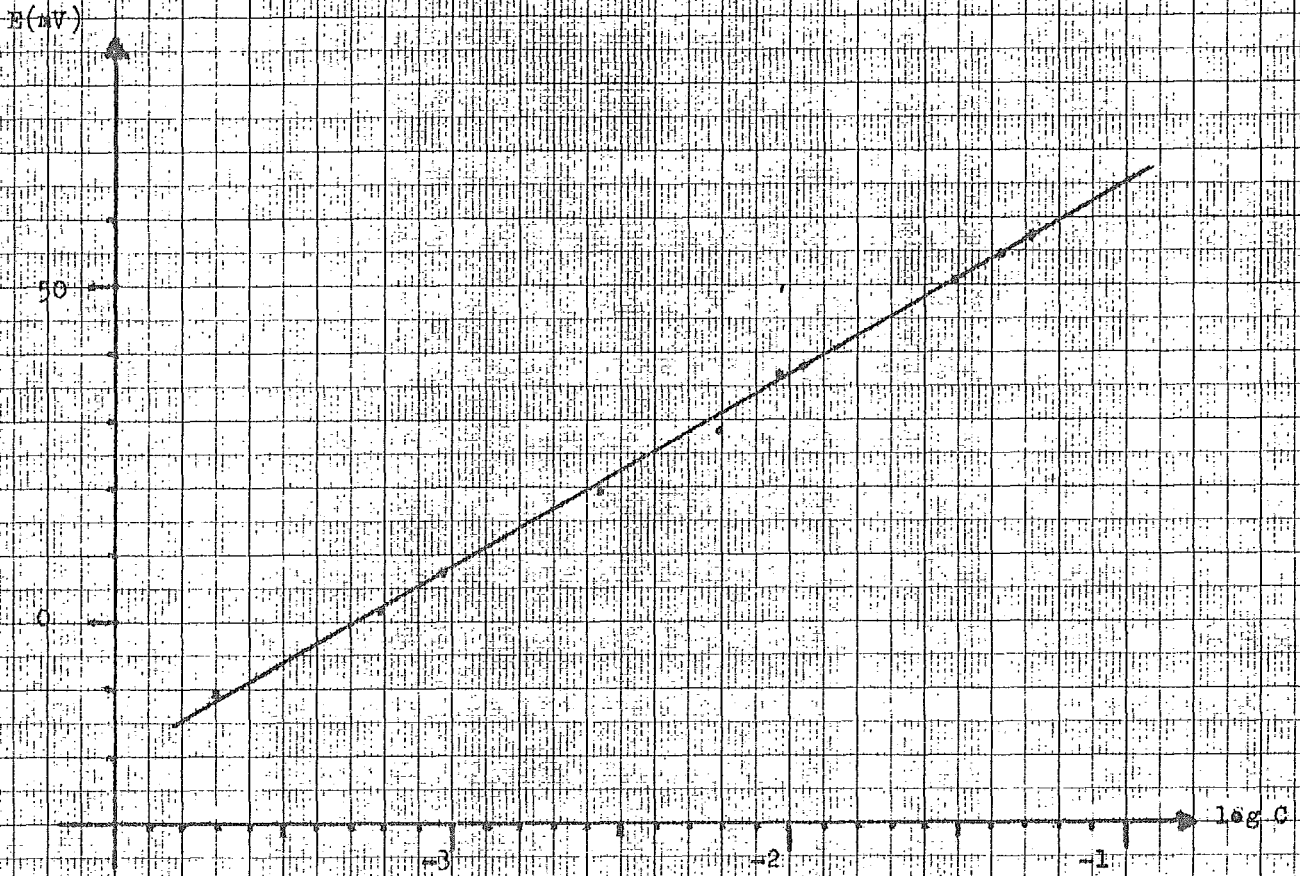


FIGURA 45. Comprobación de la reversibilidad del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(Hg)}$.

Ecuación de la recta de regresión,

$$E = 93.5 + 28.5 \log C_{\text{Cu}^{2+}}$$

0.326 V \leq ordenada al origen \leq 0.350 V .

La pendiente de la recta experimental coincide con la pendiente de la recta de Nernst para un sistema óxido-reductor reversible que intercambia dos electrones, lo que demuestra la reversibilidad del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$.

El valor reportado ⁽¹⁰⁾ para el potencial normal del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ es de 0.34 V a 25°C por lo que prácticamente se demuestra que la actividad del cobre en la amalgama es unitaria.

C O N C L U S I O N E S

G E N E R A L E S

Se trazaron las curvas I-E de disoluciones de cationes M^{n+} sobre los electrodos de amalgama correspondientes y se estudió, sobre los mismos electrodos, la variación del potencial de equilibrio en función de la concentración del catión metálico. Ambas series de experimentos permitieron comprobar la reversibilidad de los sistemas $M^{n+}/M(Hg)$ en los casos del plomo, del cadmio y del cobre. Este hecho abre la posibilidad de realizar estudios de la actividad del metal en la amalgama por determinaciones potenciométricas manteniendo constantes la fuerza iónica de la disolución y la actividad del catión metálico en ésta.

Así mismo, el estudio de las curvas I-E permitió elegir las condiciones adecuadas para realizar determinaciones potenciométricas y amperométricas de varios cationes y aniones. El desarrollo experimental posterior demostró que la aplicación de estos métodos electroquímicos a la valoración de los cationes metálicos estudiados resulta bastante satisfactoria, particularmente en el caso de la potenciometría de corriente impuesta.

Desafortunadamente, la falta de reversibilidad de los sistemas electroquímicos que involucran la formación de complejos o de precipitados impidieron llevar a cabo determinaciones de constantes de estabilidad de complejos o de productos de solubilidad.

Es preciso observar que las curvas I-E se trazaron en régimen de difusión no estacionario, lo que dificultó su interpretación. Sería muy conveniente en un estudio posterior trazar dichas curvas en régimen de difusión estacionario para poder comprender más claramente los fenómenos observados.

Las anomalías observadas en el comportamiento de los electrodos de amalgama de cobre tal vez podrían ser explicadas por fenómenos de adsorción y dar lugar a un estudio fisicoquímico más detallado.

La utilización de los electrodos de amalgama como electrodos indicadores en valoraciones de cationes y aniones en disolución, ha sido muy poco estudiada. No obstante, muchos problemas de aná-

-lisis químico podrían resolverse satisfactoriamente si se encontraran las condiciones adecuadas de funcionamiento de este tipo - de electrodos.

A N E X O

1. CALCULOS ESTADISTICOS EFECTUADOS PARA LA RECTA :

$$E = f (\log C_{M^{2+}}) \quad (20)$$

A.- Regresión lineal.

Los coeficientes de la recta de regresión se obtuvieron por el método de mínimos cuadrados. Las fórmulas utilizadas son:

$$a = \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{\overline{x^2} - (\bar{x})^2} \qquad b = \bar{y} - a\bar{x}$$

donde:

a .- representa la pendiente de la recta de regresión.

b .- representa la ordenada al origen.

\bar{x} .- es la media de los logaritmos de las concentraciones del ion metálico.

\bar{y} .- es la media de las lecturas de potencial.

\overline{xy} .- es la media de los productos de logaritmo de concentración del ion metálico por lectura de potencial correspondiente.

$\overline{x^2}$.- es la media de los cuadrados de los logaritmos de la concentración del ion metálico.

B.- Coefficiente de determinación r^2 .

El coeficiente de determinación r^2 , es una medida característica de la calidad de una regresión. Mientras más se aproxima r^2 a la unidad, mejor es la regresión.

El cálculo de este coeficiente se realizó mediante la fórmula:

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{c_i} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

donde:

y_{C_i} .- es el valor de potencial que se obtiene mediante la ecuación de la recta de regresión para cada valor de $\log C_{M^{2+}}$.

y_i .- es la lectura de potencial para cada punto experimental.

C.- Intervalo de confianza sobre la pendiente y sobre la ordenada al origen de la recta de regresión.

Sabiendo que los coeficientes de la recta de regresión (a y b) tienen una distribución t de Student con n-2 grados de libertad, se tendrán las variables:

$$t = \frac{a - A}{\hat{\sigma}_a} \quad \text{y} \quad t = \frac{b - B}{\hat{\sigma}_b}$$

donde:

A .- es el valor cierto de la pendiente de la recta:

$$E = f(\log C_{M^{2+}}) \quad (\text{desconocido})$$

B .- es el valor cierto de la ordenada al origen de la recta:

$$E = f(\log C_{M^{2+}}) \quad (\text{desconocido})$$

$\hat{\sigma}_a$.- es el estimador de la desviación estándar del coeficiente de regresión "a".

$\hat{\sigma}_b$.- es el estimador de la desviación estándar del coeficiente de regresión "b".

$$\hat{\sigma}_a = \hat{\sigma}_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\hat{\sigma}_b = \hat{\sigma}_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$\hat{\sigma}_{y/x}$.- es el estimador de la desviación estándar de regresión.

x_i .- es el logaritmo de la concentración del ion metálico para cada punto experimental.

Llamando α al nivel de significación con el cual se desean determinar los intervalos para "A" y "B" , se tendrá para una distribución t de dos colas:

$$\text{Prob. } (a - t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_a \leq A \leq a + t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_a) = 1 - \alpha \quad (1)$$

$$\text{Prob. } (b - t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_b \leq B \leq b + t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_b) = 1 - \alpha \quad (2)$$

Mediante (1) y (2), se obtienen los intervalos de confianza - para la pendiente y la ordenada al origen respectivamente de la recta de regresión $B = f(\log C_{M^{2+}})$ con el nivel de significación α .

2. EQUIPO UTILIZADO PARA EL DESARROLLO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

- a) Agitador magnético Tacussel tipo COMPACT.
- b) Baño termostático "Colora" tipo NB 34735.
- c) Cajón polarográfico Tacussel TIPOL con registrador tipo EPL 2.

- d) Miliamperímetro Tacussel tipo MAL 242.
- e) Polarizador Metrohm Herisau tipo E 456.
- f) Potenciómetro Tacussel tipo S6N.
- g) Potenciostato Tacussel tipo PRT 20-2.
- h) Resistencia de referencia Rex Rheostat.
- i) Soporte de celda Tacussel tipo CPRA.

3. LISTA DE REACTIVOS UTILIZADOS PARA EL TRABAJO EXPERIMENTAL.

Reactivo	Casa Productora	Calidad
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Baker	R.A.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Merck	R.A.
Ditizona	Merck	R.A.
1. 10. fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Merck	R.A.
HNO_3	Merck	al. 65 %
HClH_3CO_2	Merck	R.A.
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Técnica Química	R.A.
KI	Técnica Química	R.A.
KOH	Merck	R.A.
KNO_3	Técnica Química	Q. P.
$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Fisher	R.A.
NaCN	Técnica Química	Q. P.
NaClO_4	K & K	R.A.
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Merck	R.A.
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Merck	R.A.
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$	Técnica Química	R.A.
Naranja de Nilenol (sal tetrasódica)	Merck	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Berckman	R.A.
Titriplex III ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	Merck	R.A.
Urotropina	Cia. Internacional de Química y Farmacia	Q. P.

R E F E R E N C E S
B I B L I O G R A P H I C A S

(1)

- a) Lewis, G.N. and Kraus, C.A. , J. Amer. Chem. Soc. 32, 1459 (1910).
- b) Lewis, G.N. and Keyes, F.G. , J. Amer. Chem. Soc. 34, 119 (1912).
- c) Lewis, G.N. and Argo, W.L. , J. Amer. Chem. Soc. 37, 1983 (1915).

(2)

Mac Innes, D.A. and Parker, K. , J. Amer. Chem. Soc. 16, 1445 (1915).

(3)

Lingane, J.J. , J. Amer. Chem. Soc. 61, 976 (1939).

(4)

Heyrovsky, J. and Kalousek, M. , Collection Czechoslov. Chem. Commun. 11, 464 (1939).

(5)

v. Stackelberg, M. and v. Freyhold, H. , Z. Elektrochem. 46, 120 (1940).

(6)

Furman, H.N. and Cooper, C.W. , J. Amer. Chem. Soc. 72 , 5667 (1950).

(7)

Bennetto, H.P. and Willmott, A.R. , Quart. Rev. Chem. Soc. 25 (4), 501 (1971).

(8)

Ringbom, Anders.

Complexation in Analytical Chemistry.

Interscience Publishers.

N. Y. (1963).

(9)

Reilley, C.N., Scribner, W.G. and Temple, C. , Anal. Chem. 28 ,
450 (1955).

(10)

Charlot, G. , Badoz-Lambling, J. y Tremillon, B.
Las Reacciones Electroquímicas.
Toray Masson, S.A.
Barcelona (1969).

(11)

Reilley, C.N. and Schmid, R.W. , J. Amer. Chem. Soc. 78, 5513
(1956).

(12)

Schwarzenbach, G. , Helv. Chim. Acta 32, 839 (1949).

(13)

Brinzinger, H. , Thiele, H. and Müller, U. , Z.Anal.Chem. 251,
285 (1943).

(14)

Pecsök, R.L. , J, Chem. Educ. 29, 597 (1952).

(15)

Anson, F.C. , Accounts of Chemical Research, 8, 400 (1975).

(16)

Charlot, G.
L'Analyse Qualitative et les Réactions en Solution.
Masson & Cie.
Paris, (1957).

(17)

Pascal

Nouveau Traité de Chimie Minerale.

Tomo V

pags. 404-5

(18)

Pourbaix, Marcel.

Atlas D'Equilibres Electrochimiques.

Gauthier-Villars & Cie.

pag. 555

Paris, (1963)

(19)

Tesis: Comparación Entre Varios Electroodos para la Determinación del pH.

Velásquez Vaquero Maria Gloria.

Facultad de Química. UNAM (1976). México.

(20)

Cuaderno de Trabajo: Estadísticas Aplicadas a la Química Analítica.

Bartolucci, Serge.

Facultad de Química. División de Estudios Superiores. UNAM.

México.

(21)

Beck, M.T.

Chemistry of Complex Equilibrium.

Van Nostrand Reinhold Co.

pag. 128.

Londres (1970).