

Tesis de Posgrado

Estudio general del método polarográfico : aplicación a la determinación de pequeñas cantidades de sodio

González, Domingo

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

González, Domingo. (1946). Estudio general del método polarográfico : aplicación a la determinación de pequeñas cantidades de sodio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0436_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

González, Domingo. "Estudio general del método polarográfico : aplicación a la determinación de pequeñas cantidades de sodio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0436_Gonzalez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

..oOo..

ESTUDIO GENERAL
DEL
MÉTODO POLAROGRAFICO
APLICACION
A LA
DETERMINACION
DE
PEQUEÑAS CANTIDADES
DE
SODIO

..oOo..

Tesis: 436

Tesis presentada pa-
ra optar al título de
Doctor en Químicas

por

DOMINGO COMLAZ

1946

Trabajo realizado en el
Instituto de Suelos y
Agrotecnia del Minis-
terio de Agricultura
de la Nación.

COPIA

A mis padres

FECHA

--00--

Al cumplir con la disposición reglamentaria de presentar una tesis para optar al título de Doctor en Química, creo un deber señalar la necesidad de que se estudie la conveniencia de otorgar un título previo, como podría ser el de Licenciado en Química, a aquellos alumnos que hubieran aprobado la totalidad de las asignaturas de la carrera. En esta forma, la tesis dejaría de ser una valla en la obtención de un título habilitante, y podría ser encarada con mayor independencia del factor tiempo y con mayor amplitud de criterio.

--00--

Debo dejar constancia - y ello es tan solo un acto de justicia - de mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que, en una u otra forma, contribuyeron a facilitar mi tarea:

Al Dr. Reinaldo Venossi - padrino de tesis - por su acertada dirección y por la buena voluntad con que ha contribuido a solucionar todas las dificultades.

A las autoridades del Instituto de Suelos y Agrotecnia, quienes me facilitaron los laboratorios y el material, y lo que es más importante, el apoyo necesario para poder llevar a buen término este trabajo.

Al Dr. Raul Mansole - jefe del Laboratorio de Química de dicho Instituto - amable y eficaz consejero a quien se debe el tema de esta tesis.

Al Ing. Agr. Alfredo M. Offermann que contribuyó en forma entusiasta y efectiva a la solución de dificultades prácticas.

Al Ing. Agr. Cristóbal Ferrero cuya colaboración decidida ha hecho posible la presentación de esta tesis.

101704

2210000000

INTRODUCCION

La polarografía es un capítulo de la electroquímica que no ha alcanzado en nuestro país ni la divulgación ni el desarrollo que debiera, por su importancia, tanto desde el punto de vista puramente científico como por sus aplicaciones prácticas.

No es ni remotamente un sustituto del análisis, pero sí un elemento sumamente eficaz en manos del químico, que puede simplificar muchas veces las operaciones analíticas, y aún resolver problemas que en otra forma sería extremadamente difícil, sino imposible.

La abundante bibliografía sobre polarografía que en revistas extranjeras aparece continuamente, nos revela que son muchos los investigadores y los técnicos que han abordado su estudio y sus aplicaciones. El primer centro de difusión fué la Universidad de Charles (Praga), donde trabajó su inventor - H e y r o v a k y - y su escuela que publicó su copiosa producción en la "Collection of Czechoslovak Chemical Communications" principalmente, y también en otras revistas de circulación universal. Ese primer centro de estudios polarográficos se fué generalizando y actualmente en todos los países adelantados en el campo de la ciencia se realizan serias investigaciones y se emplea en análisis rutinarios. Tal vez sean los norteamericanos quienes más lejos han avanzado últimamente merced a los trabajos de K o l t h o f f , L i n g s m e , L e i t i n e n y otros.

Desde el punto de vista de la química pura y físico-química el polarógrafo es un auxiliar inapreciable en el estudio de los iones complejos; de la cinética y el equilibrio de las reacciones químicas; adsorción, difusión y fenómenos de interfase; procesos electrolíticos en general como electrorreducción y electrooxidación de sustancias inorgánicas y orgánicas, fenómenos de sobretensión, etc.

Desde el punto de vista de la química analítica es especialmente adecuado para aquellas muestras de composición cualitativa constante, como el caso de aleaciones, aceros, cenizas vegetales, materiales biológicos en general, suelos e iones separados previamente por precipitación o extracción. Dada su gran sensibilidad es muy útil en la investigación de impurezas en drogas, y en la industria, para controles rápidos y periódicos de fabricación.

También en química orgánica se han estudiado aplicaciones tales como reducción de compuestos orgánicos, reconocimiento de funciones, influencia de determinados grupos, diferenciación de isómeros.

En química biológica los estudios más serios se han hecho sobre ondas oscilatorias de las proteínas, y también sobre la cisteína. Se conocen aplicaciones al serodiagnóstico del cáncer y otras enfermedades, estudios sobre vitaminas y determinaciones toxicológicas.

Con respecto a la búsqueda bibliográfica y a la introducción en la polarografía debemos recomendar especialmente la obra de K o l t h o f f y L i n g a n e "Polarography" 1941. N. York., donde se reúnen todos los conocimientos actuales sobre el problema y se recopilan casi todos los trabajos publicados hasta esa fecha. Una buena recopilación de citas bibliográficas puede también encontrarse en "Bibliography of the Polarized Dropping Mercury Electrode" L e e d s and M o r t h r u p Co. Philadelphia. Los trabajos de los primeros químicos que abordaron el problema (H e y r o v a k y , I l k o v i e , etc.) se encuentran casi todos en la "Collection of Czechoslovak Chemical Communications".

La bibliografía en publicaciones argentinas solo cuenta con los trabajos de H. Venossi en "Anales de la Sociedad Científica Argentina" (127-86) 1939 y "Chemia" (11-79) 1940.

Hemos creído necesario antes de introducirnos en la parte de esta tesis que corresponde a una aplicación práctica, hacer una breve exposición sobre los principios teóricos y la técnica polarográfica debido precisamente a su escasa divulgación en nuestro medio. En esa exposición se ha tomado como guía la obra de K o l t h o f f y L i n g a n e, antes mencionada, y en partes, es casi una traducción. Otros trabajos tenidos en cuenta han sido: "El polarógrafo" de G. C e n e r a n o , 1933; "Chemische Analysen mit dem Polarographen", Berlin, 1937; H. H o h n, y la publicación de H e y r o v a k y "A polarographic study of the electrokinetic phenomena of adsorption, electroreduction and overpotential displayed at the dropping mercury cathode" Actualité Scientifiques et Industrielles N° 90, Paris 1934, así como también algunos trabajos que serán citados oportunamente.

PRINCIPIOS TEÓRICOS

Generalidades. Polarización de concentración.-

Una barra metálica sumergida en una solución de sus iones provoca un salto o diferencia de potencial entre el metal y la solución. El valor de ese potencial, que depende de la concentración de la solución, es el potencial reversible del sistema o hemipila Me / Me^{n+} , siendo n la valencia del metal. En esas condiciones el sistema está en equilibrio y no se observa pasaje de la corriente con un instrumento de medición, aunque pase cantidades equivalentes de electricidad en ambas direcciones, lo que podría representarse por la ecuación:



Si se rompe ese equilibrio aplicando un potencial al electrodo por medio de una fuente externa, convirtiendo el metal en ánodo o cátodo de una célula electrolítica, se observará pasaje de corriente. Esto quiere decir que una de estas reacciones prevalece, $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ si el metal actúa como cátodo, y $Me \rightarrow ne + Me^{n+}$ si actúa como ánodo.

La relación entre la intensidad de corriente y el potencial del electrodo dependerá esencialmente de la velocidad de reacción del proceso que ocurre en el electrodo. Podemos descomponer este proceso en varias etapas principales. La etapa más lenta - de menor velocidad de reacción - será (de acuerdo a las leyes de cinética química) la que fije la velocidad de reacción del proceso. En general podemos considerar en la descarga de un ión en un cátodo, tres etapas principales (1): 1, pasaje de iones del cuerpo de la solución a la capa en contacto con el electrodo, sea por difusión sea por otros procesos; 2, descarga de los iones en el electrodo para formar átomos; 3, pasaje de los átomos a la forma estable de la sustancia que se descarga. Cada una de estas tres etapas puede ser la "etapa lenta", bajo diferentes condiciones, aún para la misma reacción. Nos interesa el caso en que la etapa lenta es la difusión, lo cual provoca el fenómeno conocido como polarización de concentración, debido a cambios de concentración en la vecindad del electrodo. En un cátodo la descarga de un ión produce un empobrecimiento de iones en sus proximidades y como la velocidad de difusión es relativamente lenta, no llegan en cantidad suficiente para cubrir ese déficit, haciéndose entonces estacionaria la intensidad de corriente aun cuando se aumenta el potencial, o dicho en otra forma, el cátodo se hará más negativo cuanto mayor sea la densidad de corriente. En un ánodo ocurre el fenómeno inverso, aumento de iones en la vecindad del electrodo.

trodo, el cual adquiere un potencial más positivo cuanto mayor sea la densidad de corriente.

La polarización de concentración se descubre fácilmente porque puede disminuirse por agitación del medio, aumento de temperatura u otros factores que aumenten la velocidad de difusión.

Las curvas de intensidad en función del potencial del electrodo. Intensidad límite e intensidad de difusión. Polarografía.-

La polarización de concentración se favorece con densidades de corriente elevadas, así como también con soluciones de baja concentración. Siempre que se electrólizan soluciones muy diluidas y/o se empleen electrodos de pequeña superficie, ocurre dicho fenómeno con la disminución consiguiente del rendimiento de la electrolisis. En polarografía se trata de exaltar el efecto de polarización de concentración en un electrodo y de mantener el otro impolarizable. Para ello se usa el microelectrodo gotero de mercurio que además tiene la ventaja de presentar constantemente una superficie fresca, lo cual permite independizar el proceso del tiempo que dura la electrolisis. Como segundo electrodo-impolarizable se usa una superficie grande de mercurio. En estas condiciones el estudio de las curvas de intensidad de corriente en función del potencial del electrodo revela hechos característicos, diferentes a los que ocurren en electrolisis comunes. En efecto, hasta que se alcanza el umbral de potencia se observa un pasaje de corriente-corriente residual-solo perceptible con galvanómetros muy sensibles. A partir de allí se nota un aumento brusco de corriente y en esa zona se cumple la ley de Ohm. Si se sigue aumentando el potencial, se llega a un punto en que la intensidad no sigue aumentando linealmente con el potencial, sino que tiende a mantenerse más horizontal y recién vuelve a aumentar bruscamente cuando se alcanza el potencial de descarga de otro ión (si es que hay otro ión presente). Esto se debe a un estado extremo de polarización de concentración y la intensidad en esa zona de la curva se conoce como intensidad límite.

La intensidad límite es pues una función de los iones que llegan a la zona próxima del electrodo y se trata de analizar cuáles son las fuerzas que regulan esta etapa que viene a ser la "etapa lenta" del proceso. Los iones llegan solicitados por dos fuerzas (2); una es la difusión fenómeno por el cual los iones del resto de la solución, donde hay mayor concentración se movían hacia el electrodo para cubrir el déficit producido por la descarga de los mismos. La otra es la intensidad del campo eléctrico

que atrae los iones de un signo al electrodo de polaridad opuesta. Podemos entonces considerar la intensidad límite como la suma de dos componentes:

$$i_l = i_d + i_m$$

una provocada por el fenómeno de difusión (i_d) y otro provocada por el fenómeno de migración e influjo del campo eléctrico (i_m).

Es evidente que si se consigue eliminar la componente de migración eléctrica i_m , la intensidad límite (i_l) será simplemente producida por la componente de difusión (i_d), es decir, será una "corriente de difusión" y por lo tanto independiente de la intensidad del campo eléctrico (o sea del potencial del electrodo), y la curva de intensidad en función del potencial será una recta paralela al eje de los potenciales. Esto es precisamente lo que se trata de obtener en el trabajo polarográfico. Se consigue por medio de un artificio que permite reducir prácticamente a valor nulo la componente de migración. El artificio consiste en agregar a la solución considerable cantidad de iones "iones indiferentes", es decir, iones cuyo potencial de descarga sea muy alejado de los iones en estudio. En esta forma se diluye la acción del campo eléctrico sobre los últimos. En efecto, la corriente a través de una solución es llevada por todos los iones presentes, sin importar si toman o no parte en la reacción del electrodo. La fracción de corriente transportada por una clase de iones depende de su concentración relativa, de su carga y de la movilidad.

Si agregamos gran exceso de electrolito indiferente (sus iones conducen, pero no se descargan) a una solución que contiene pequeña cantidad de iones que se descargan a cierto potencial, la conducción de la corriente estará prácticamente a cargo de los primeros (su corriente es 50 a 100 veces mayor), eliminándose así el efecto del campo eléctrico sobre los otros.

Las curvas obtenidas en esta forma tienen aproximadamente la forma que se observa en la figura 1, donde puede diferenciarse: 1, Corriente residual, 2, onda polarográfica, 3, corriente de difusión, 4, descarga del ión indiferente. Si se trata de una solución que contiene varios iones cuyos tensiones de descomposición son diferentes, el polarograma tendría el aspecto de la figura 2.

La curva polarográfica de un determinado ión presenta dos características que hacen posible su determinación cuali y cuantitativa.

En primer lugar sabemos que cada ión tiene un potencial de descompo-



Figure 1

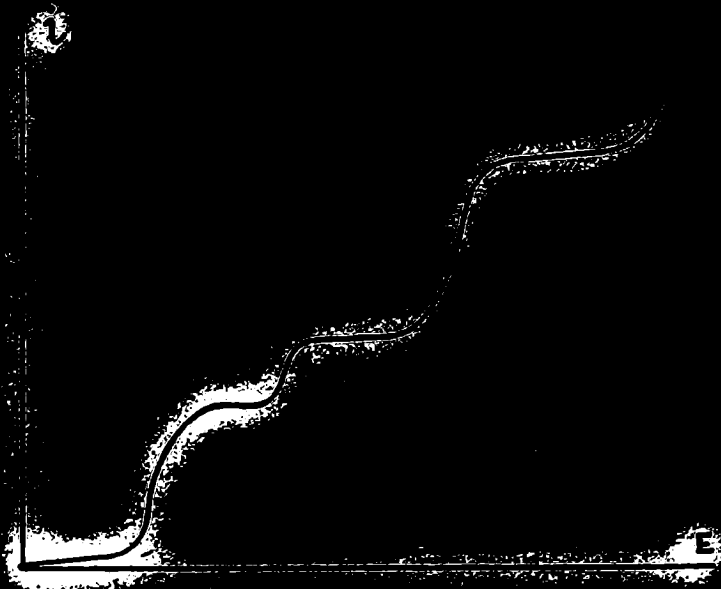


Figure 2

sión que es función de la concentración. Este hecho podría servir como guía para el análisis cualitativo, pero como veremos más adelante lo verdaderamente útil es el llamado potencial de media onda que es el que corresponde a la mitad de la corriente de difusión y que es independiente de la concentración. En la figura 3 se puede observar la manera de determinar el potencial de media onda ($E_{1/2}$)

En segundo lugar la corriente de difusión-altura de la onda polarográfica es proporcional a la concentración del ión que se descarga, lo cual permite el dosage del mismo.

El electrolito soporte.-

Las corrientes de difusión (obtenidas mediante el empleo de electrolito soporte) difieren en magnitud, según se ha comprobado experimentalmente (3), de las corrientes límite (obtenidas sin el empleo del electrolito indiferente). En el caso de la electroreducción de cationes, por ejemplo, la primera es aproximadamente la mitad de la segunda. Al agregar electrolito indiferente, la corriente límite decrece más rápidamente con los primeros agregados y finalmente se hace constante independiente de ulteriores agregados cuando alcanza la relación 50/1. La electroreducción de aniones presenta las corrientes límites mucho menores que las corrientes de difusión. La explicación teórica fué intentada por Ilie y Rovenko y Ilić (4), captando que en la reducción de cationes

$$i_l = i_d + i_m \quad (1)$$

y en la reducción de aniones

$$i_l = i_d - i_m \quad (1') \text{ (debido a que en este caso son iones negativos los que llegan al cátodo)}$$

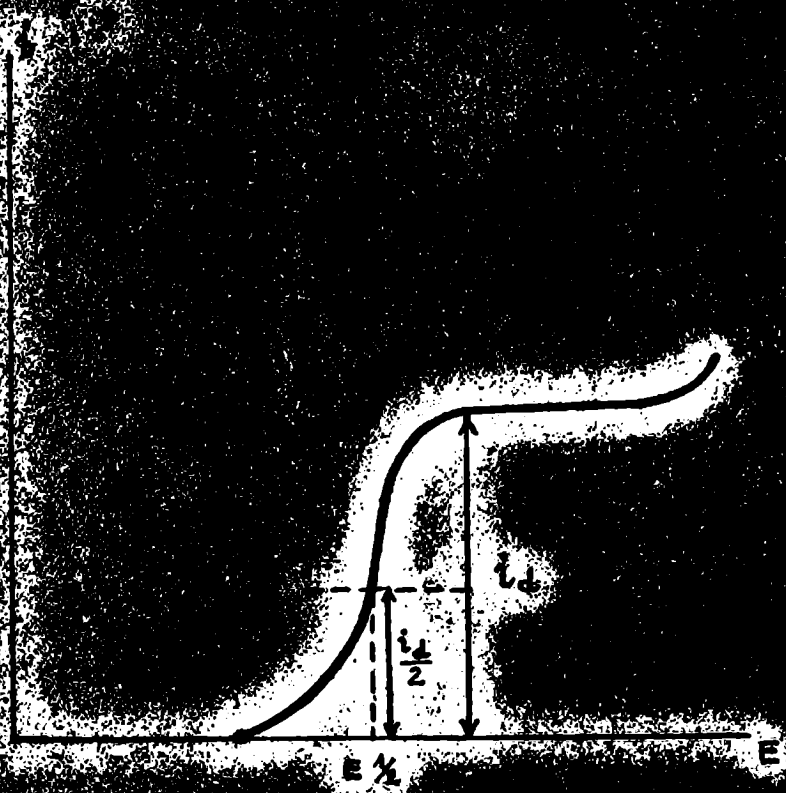
Para el caso de procesos anódicos (oxidación de cationes u oxidación de aniones, las relaciones se permutan). Suponen además que la corriente de migración i_m , está relacionada con la corriente límite en la forma:

$$i_m = T_1 i_l \quad (2)$$

siendo T_1 el número de transporte del ión considerado. Implícitamente suponen que la corriente de difusión es la misma en solución pura que en solución que contiene electrolito soporte.

Denotando i_l^* a la corriente límite y T^* al número de transporte en el caso en que no hay electrolito soporte, y combinando la (1) y (1') con la (2), se obtiene:

$$\frac{i_l^*}{i_d} = \frac{1}{1 - T_+^*} = \frac{1}{T_+^*}$$



$$\frac{i^*}{i_d} = \frac{1}{1 + T_+^*} \quad (3^*) \text{ para reducción de aniones}$$

Estas fórmulas explican los hechos experimentales antes apuntados, ya que T_+ es aproximadamente 0,5. Sin embargo, no es estrictamente válido según puntualizan Kohlthoff y Lingane y Mac Gillivray porque la suposición de que la componente de difusión (i_d) es independiente de la presencia y concentración de electrolito soporte es válida sólo en primera aproximación, ya que el coeficiente de difusión del ion cambia al cambiar el medio, y esto modifica el valor de i_d . Introdúcen en la fórmula, en base a este hecho un factor de corrección.

Factores que rigen la corriente de difusión. la ecuación de Ilkovic.

El estudio teórico de las corrientes de difusión conduce a una ecuación - la ecuación de Ilkovic (5) - que agrupa todos los factores que las determinan:

$$i_d = 0,63 n F C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$$

0,63 se obtiene teóricamente de las características geométricas del electrodo gotero; n es el número de electrones en juego en la reacción; F es el faraday, C la concentración del ion que se descarga, D es su coeficiente de difusión; m es el peso de mercurio en gramos que fluye del capilar por segundo y t es el tiempo de goteo.

0,63 y F son constantes, n depende de la reacción, c depende del ion, D depende del ion y del medio, t y m dependen del capilar.

La relación entre corriente de difusión y concentración: Cuando todos los demás factores son constantes:

$$i_d = k c$$

donde $k = 0,63 n F D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$

Esto es de importancia capital para las aplicaciones de la polarografía al análisis cuantitativo. Se ha comprobado experimentalmente en numerosos trabajos y en todas las determinaciones cuantitativas de un ion, en las cuales se construyen en escalas de i_d en función de c (véase calibración del electrodo gotero).

La relación entre corriente de difusión y coeficiente de difusión: La relación entre el coeficiente de difusión y la corriente de difusión que resulta cuando los demás factores permanecen constantes es la expresión:

$$i_d = a D^{\frac{1}{2}}$$

Es de importancia para la aplicación de la ecuación el conocimiento de los coeficientes iónicos de difusión. Los datos experimentales son escasos y dudosos.

ditosos, especialmente en las condiciones en que se trabaja en polarografía ya que se tiene concentraciones relativamente grandes de electrolito extrínseco. Por esta razón es preferible calcular D a partir de los datos de conductancias(6):

$$D_i = \frac{R T}{z^2} \lambda'$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura, z la valencia del ión, F la constante de Faraday y λ' la conductancia equivalente a dilución infinita. Cuando $R = 8.317$ volt-coulomb por grado, $F = 96.500$ coulombs, $T = 298^\circ K$ la fórmula resulta:

$$D_i = 287 \times 10^{-7} \frac{\lambda'}{z} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1} \text{ a } 25^\circ C$$

Esto vale para un ión de dilución infinita y los coeficientes de difusión verdaderos varían con la concentración de la sustancia que se difunde y con la fuerza iónica es un problema difícil y no totalmente resuelto. Sin embargo para muchas sustancias, la divergencia entre esta ecuación ideal y el comportamiento real es pequeña. Los coeficientes de difusión varían notablemente por complejación y por la presencia de sustancias coloidales que a menudo se agregan como supresores de máximo

La relación entre i_d y z y t : Cuando los demás factores son constantes

$$i_d = k z^{2/3} t^{1/6}$$

ecuación que fué comprobada por H e e s (7) con distintos capilares y K o l t h o f f y L i n g e n e (8) quienes encontraron que se cumple con aproximación de 1,5%. Estos últimos investigadores demostraron que no es independiente del medio en que gotea el capilar (aire, agua, soluciones de electrolito). Demostraron también que el tiempo de goteo varía fuertemente para diferentes medios.

Estudiados los factores que gobiernan z y t mediante la aplicación de la ecuación de P o i e e u i l l e se llega a la ecuación:

$$i_d = K h^2$$

h es la presión corregida una vez restada la presión de retroceso causada por la tensión interfacial mercurio-agua.

I l s o v i e (9) demostró experimentalmente dentro de un margen de error de 1% que la ecuación vale entre presiones de 39 a 70 cm de mercurio.

Influencia de potencial de electrodo saturado sobre la corriente de corriente de difusión

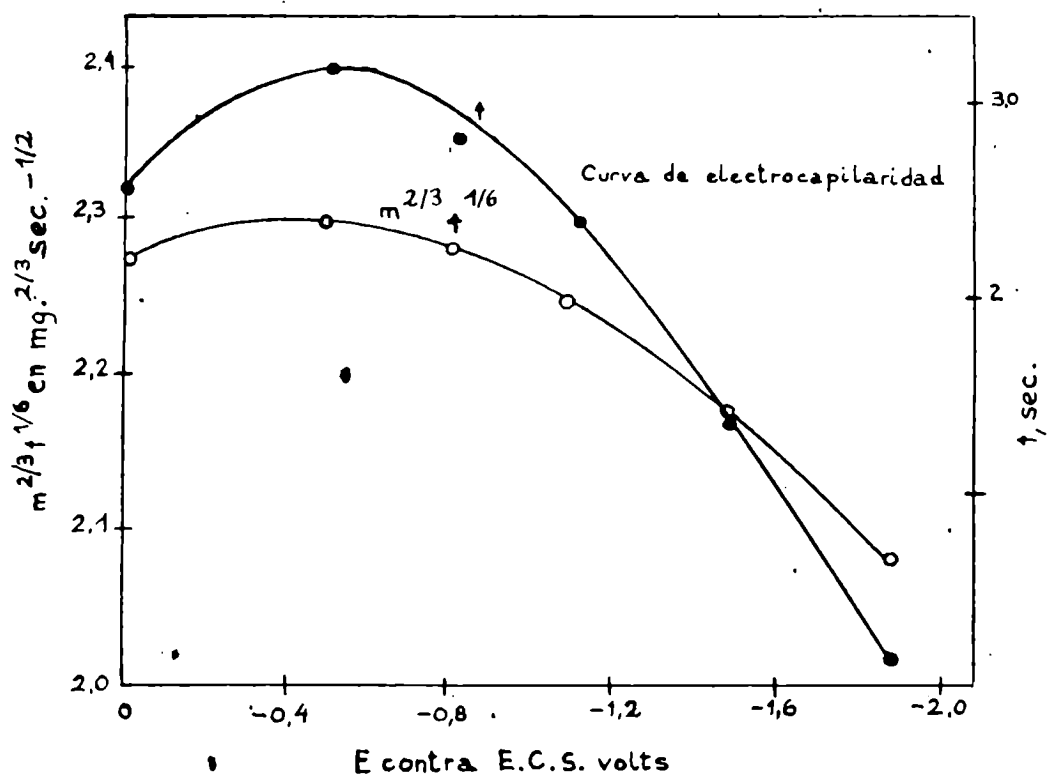
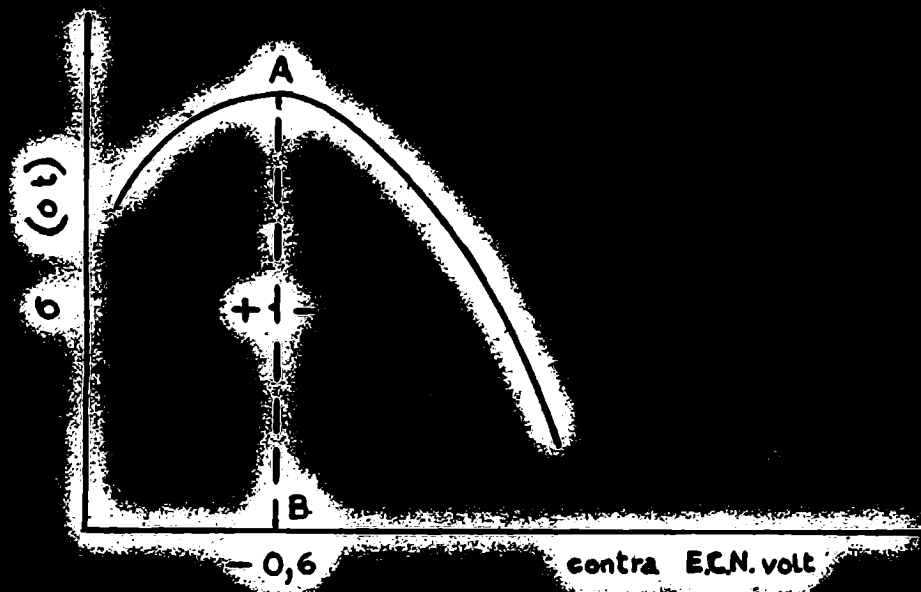


FIGURA 4. Reproducida de Kolthoff y Lingane "Polarograph Ney York.1941

de difusión: Observando la ecuación de $i = k_0 v i_c$ vemos que los términos que pueden ser modificados por los cambios de potencial son m y t . Kohlthoff y Linemann (10) demostraron que m es prácticamente constante e independiente del potencial del electrodo gotero y que t aumenta primero pasando por un máximo alrededor de $-0,5$ volt (contra electrodo de potencial normal) y después decrece rápidamente con las potenciales más negativas de acuerdo a la curva de electrocapilaridad del mercurio. La variación del producto $m \cdot t$ con el cambio de potencial es por supuesto mucho menor. En la figura 4 se pueden observar ambas curvas. Se ve que cuando el potencial es más negativo que $-0,8$ a $1,0$ volt, el efecto del decrecimiento de i_0 es ya pronunciado.

La variación de i con el potencial es debida a que i es aproximadamente proporcional a la tensión interfacial mercurio-solución, la cual a su vez depende del potencial del electrodo gotero y de la presencia de sustancias tensoactivas. La relación entre el potencial de mercurio y la tensión superficial está expresada por la curva de electrocapilaridad de mercurio, cuya forma es exactamente la misma que la curva de $t = f(\phi)$. Lippmann midió e interpretó la relación entre la tensión interfacial mercurio-solución y el potencial, atribuyendo acciones eléctricas al cambio de tensión interfacial suponiendo que el mercurio cargado positivamente ve disminuyendo su carga positiva al aumentar la polarización catódica y aumenta por consiguiente la tensión interfacial hasta llegar al punto llamado máximo de electrocapilaridad, cero de electrocapilaridad o punto isoelectrónico, donde la carga del mercurio es nula y por lo tanto la tensión superficial es máxima y también en nuestro caso el tiempo de goteo. El valor del cero de electrocapilaridad es $-0,56$ volt contra electrodo de potencial normal cuando la interfase es mercurio-solución de Cl_2 0,1 N. Si el potencial es mayor de $-0,56$ volt contra E.C.N. decrece rápidamente ϕ y t , pues el mercurio adquiere carga negativa. En base a lo enunciado se divide la curva de electrocapilaridad en una parte positiva y otra negativa de acuerdo a la carga del mercurio en ambas ramas.

Los iones tensoactivos rebajan la tensión interfacial debido a su adsorción en la superficie del mercurio y provocan un corrimiento del cero de electrocapilaridad. Los cationes inorgánicos son inactivos pero varios aniones (Cl^- , CH_3^- , CN^- , I^- y S^{2-}) son activos. Generalmente cumplen esta condición los aniones que forman sales poco solubles o iones complejos estables con el mercurio.



Algunas sustancias no electrolíticas son tensorativas y también modifican la curva de electrocapilaridad, pudiendo producir diversos tipos de modificaciones: a, rebajar la tensión interfacial sin cambiar el máximo, ni la forma de la curva (sacarosa); b, achatamiento de la curva (alcohol amílico y otros alcoholes superiores); c, corrimiento del máximo: caso semejante a los electrolitos tensorativos y de igual naturaleza pues las sustancias actúan como dipolos (sustancias orgánicas con azufre como tiourea).

Más adelante volveremos a insistir sobre algunos aspectos de la curva de electrocapilaridad e. estudiar la corriente residual y la aparición y supresión de los máximos en las curvas polarográficas.

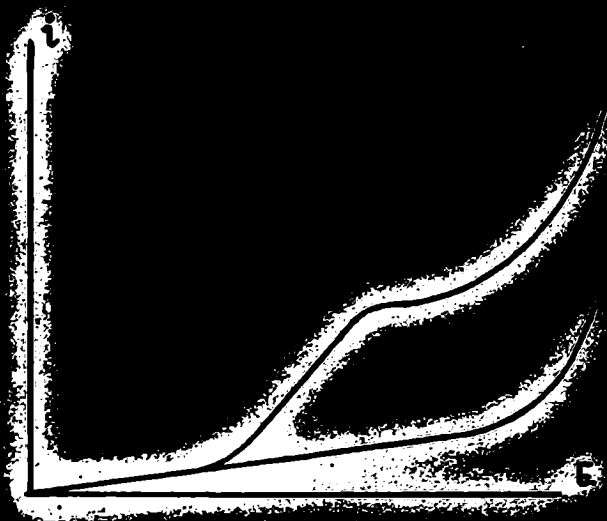
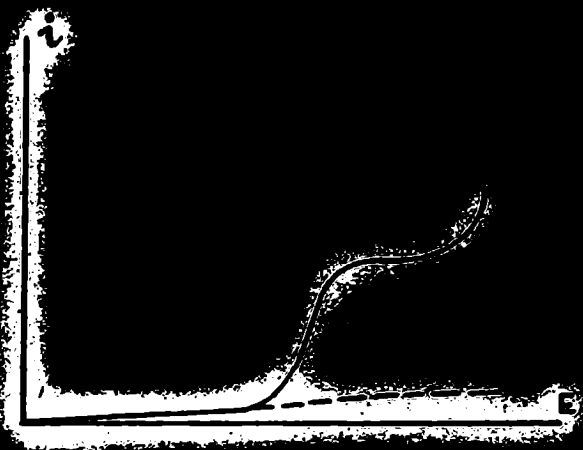
Influencia de la temperatura sobre i_d : N e j e d l y (9) midió la corriente de difusión de varios iones metálicos a varias temperaturas de 20° a 95° y obtuvo en 20° y 50° coeficientes de temperaturas que varían según el ión entre 1,3 y 2,3 μ . Esto mismo se puede prever a partir de la ecuación de I l k o v i c , diferenciando i_d con respecto a T. e puede ver que lo que predomina es el coeficiente de temperatura de la conductividad equivalente de los iones de los iones $-d\lambda^0/dT$ - que es el término que tiene el mayor coeficiente térmico (12)

La corriente residual.-

La corriente residual se forma por la suma de dos componentes:

$$i_r = i_c + i_f$$

La primera es una corriente no faradéica, o corriente de condensador, debido a que la doble capa de la interfase mercurio-solución se comporta como un condensador (su magnitud dependerá del potencial del electrodo gotero, del área de mercurio expuesto por segundo y de la presencia de sustancias tensorativas). En el caso de electrocapilaridad esa doble capa no existe ya que el mercurio está descargado y por lo tanto no existirá allí corriente de carga o condensador. Cuando el potencial del electrodo gotero sea más positivo que el cero de electrocapilaridad, la corriente circulará en sentido opuesto al de la f.e.m. aplicada cuando el electrodo gotero actúe como cátodo, es decir, que pasarán cargas positivas del ánodo al cátodo por el circuito externo. Cuando el potencial del electrodo gotero sea más negativo que el cero de electrocapilaridad la corriente tendrá el mismo sentido que la producida por la f.e.m. aplicada. Esto se debe a que las armaduras del condensador cambian de signo de acuerdo a la curva de electrocapilaridad. Por lo tanto al aplicar una f.e.m. cuando el potencial del electrodo es más positivo que 0,36 volt este se opone a la corriente de condensador. Si se va incrementando la f.e.m. llega un momento en que la resultante es cero



cuando se llega al cero de la curva primaria. El signo de las corrientes de la f.e.m. cambian el signo de las armaduras del condensador formado por la interfase mercurio-solución y la corriente de condensador es de sentido opuesto.

Si el electrodo fuera estacionario la corriente de condensador no se produciría, mejor dicho habría un pasaje de corriente durante un intervalo muy pequeño hasta que el condensador se cargue, pero como el fenómeno de formación de cada gota implica la construcción de una nueva doble capa, la corriente de carga es continua.

En ausencia absoluta de sustancias electroreducibles sería $i_r = i_c$ es decir, que la corriente residual sería una verdadera corriente de condensador. Pero siempre se encuentran en la solución vestigios de sustancias electroreducibles ($O_2, Cu, etc.$) que producen la componente farádica (i_f).

La magnitud de i_f es de algunas décimas de microampere y por lo tanto cuando se miden las corrientes de difusión debe hacerse una corrección. Esta será mayor cuanto más negativa sea el potencial de reducción de la sustancia que se descarga. La corrección puede hacerse prolongando en el gráfico la corriente residual o bien obteniendo un polarograma del electrodo soporte tal como se indican respectivamente en las figuras 6a y 6b.

Los máximos en las curvas polarográficas.-

Con anomalías bastante frecuentes se se presentan en las curvas, sobre todo cuando no se toman las precauciones debidas. Tienen la propiedad de ser reproducibles, aparecen con una cierta velocidad de goteo y con goteo muy lento su altura disminuye hasta desaparecer (Fig 7). La aparición de un máximo de un determinado ión requiere una cierta concentración de electrolitos; para una cierta conductancia de la solución alcanza su mayor altura, ya sea en solución ácida, neutra o alcalina, y para mayores valores se redondea y finalmente desaparece. En agua destilada y en soluciones muy fuertes no hay máximo. En los máximos agudos, la parte ascendente de la onda no tiene la forma de S alargada de las ondas comunes, sino que es recta y sigue la ley de Ohm lo que indica que el electrodo gotero permanece depolarizado y se polariza bruscamente durante la caída del máximo. Esto puede aclararse observando la fórmula general de una curva polarográfica

$$i = \frac{E - P}{R}$$

donde i es la intensidad de la corriente, E el potencial aplicado y P la

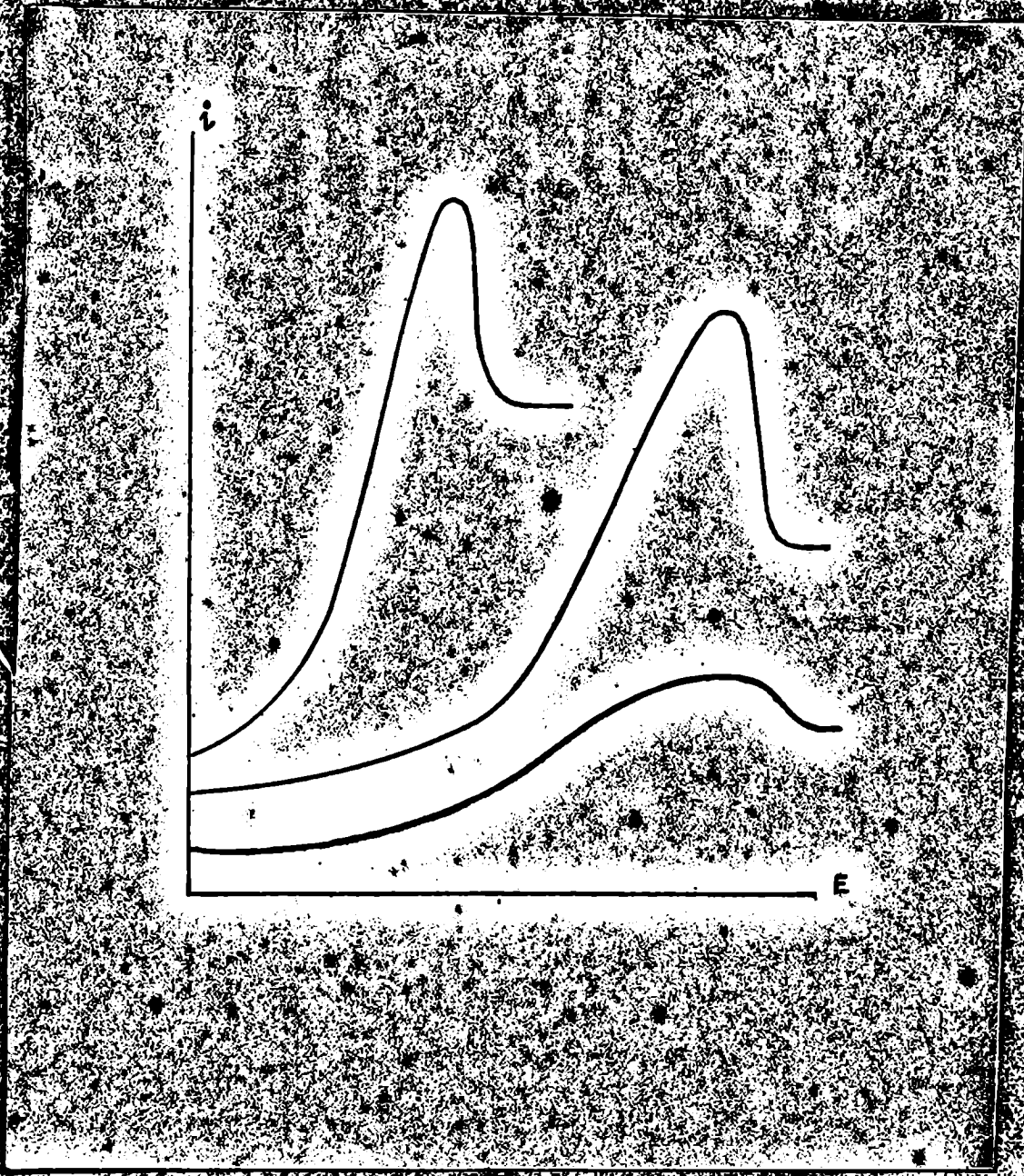


FIGURA 7

la f.e.m. o de polarización y a la resistencia de la célula. La afirmación de que la caída de intensidad en los máximos va acompañada por un aumento brusco en la polarización, o sea en el potencial catódico. Lo confirmó H e y r o v s k y⁽¹³⁾ estudiando las curvas de electrocapilaridad de diversas iones y las correspondientes curvas polarográficas. Esquemáticamente está representado en la figura 8, lo que ocurre durante la electrolisis de $(NO_3)_2Hg_2$ en solución ácida. Se produce un máximo (curva e) y la curva de electrocapilaridad correspondiente a esa parte de la onda a' es horizontal, o sea que no hay polarización del cátodo. Luego si se polariza bruscamente, como lo demuestra el cambio brusco en la curva de electrocapilaridad. Agregando fusiina como supresor de máximo se obtiene la curva h y correspondientemente la curva de electrocapilaridad h' es normal. La altura de los máximos de una sustancia depende también en términos generales de la concentración de la misma.

Eliminación de máximos.-

H e y r o v s k y⁽¹⁴⁾ supone que los máximos son producidos por la reducción de un ión acumulado en la interfase mercurio-solución, merced a fenómenos de adsorción. Por lo tanto considera que agregando a la solución sustancias más fácilmente adsorbibles que el ión en cuestión, se puede suprimir. Por consiguiente el proceso está relacionado con la carga de la interfase mercurio-solución, o sea que guardaría relación con la curva de electrocapilaridad. Los máximos que se producen en la rama positiva de la misma (máximos positivos) son suprimidos por sustancias negativas y los que se producen en la rama negativa (máximos negativos) son suprimidos por sustancias positivas. De acuerdo a lo anterior, en el máximo de electrocapilaridad no deben ocurrir fenómenos de máximo ya que la interfase está descargada y siendo el potencial electrocinético igual a cero, no hay adsorción. La comprobación de este hecho se llevó a cabo con $HgCd$ porque el potencial de descarga del Cd^{++} es muy próximo al cero de electrocapilaridad. En cambio con $HgCd$ se produce un máximo pronunciado pero es perfectamente explicable por que los iones I^- son fuertemente tensoactivos y ocurren el cero de electrocapilaridad. Por medio de numerosas experiencias, H e y r o v s k y llega a concluir que en el cero de electrocapilaridad para una interfase cualquiera, no hay fenómenos de máximo. Las experiencias consistieron en ir corriendo el cero de electrocapilaridad por agregado de sustancias tensoactivas hasta colocar este en el potencial de descarga del ión estudiado y por otra parte manteniendo fijo el cero de electrocapilaridad.

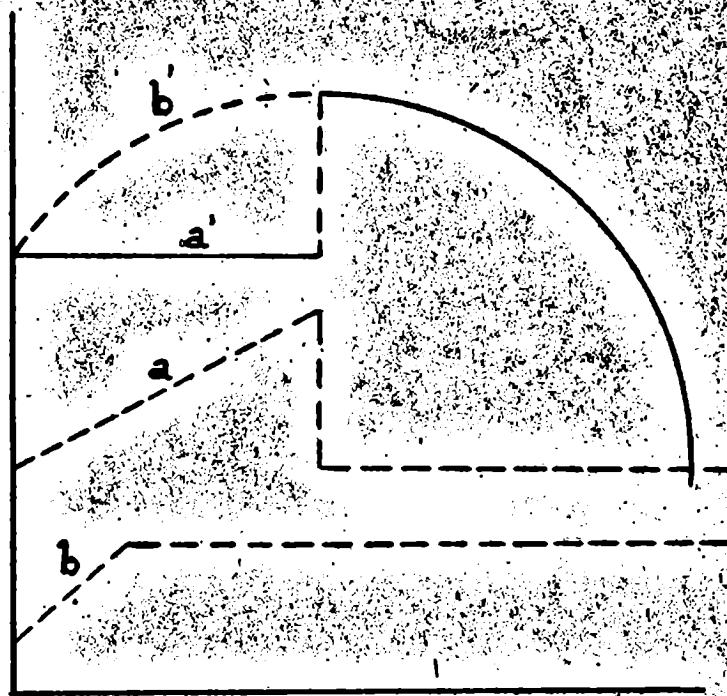


FIGURA 8.

trocapilaridad, agregar sustancias complejantes a fin de correr el potencial de descarga del ión.

Los máximos pueden suprimirse por el agregado de pequeñas cantidades de sustancias tensoactivas, sean o no electrolitos, y además por iones no tensoactivos y coloides cargados. Con respecto a las sustancias de carácter iónico actúan debido a su polaridad diferente de la de la interfase mercurio-solución. Máximos positivos son suprimidos por iones negativos, y recíprocamente, y siempre son más activos los de mayor valencia. H e y r o v s k y ⁽¹⁵⁾ llega a afirmar que existe relación entre poder flocculante para coloides y poder supresor de máximo, hecho que según K o l t h o f y L i n g e n ⁽¹⁶⁾ es dudoso.

Se han encontrado algunas excepciones a las reglas de supresión de máximos dadas por H e y r o v s k y, entre ellas en el caso de una solución de cloruros de níquel y manganeso donde se producen dos máximos negativos muy agudos y por medio de la adición de iones bario se consigue eliminar el del níquel.

Los mejores supresores de máximo son las sustancias tensoactivas. Con respecto a los iones tensoactivos H e y r o v s k y descubrió que colorantes ácidos y coloides negativos suprimen fácilmente máximos positivos y colorantes básicos y coloides positivos los máximos negativos. Esta afirmación es cierta en general pero debe tenerse en cuenta la especificidad de los iones para ser adsorbidos por el mercurio a diversos potenciales y su efecto de corrimiento del cero de electrocapilaridad. Debido a estas causas sucede, por ejemplo, que un máximo positivo como es el de O_2 sea suprimido por algunos colorantes positivos y alcaloides positivos.

Con respecto a sustancias activas no electrolitos tienen gran afinidad en ciertos casos. Tales son el alpha-naftol, naftaleno, etc., si bien hay que especificar en cada caso dentro de sus potenciales. El caso más interesante es la gelatina que puede usarse en una amplia zona de potenciales. Debe usarse en concentraciones particulares para cada caso, pero hay que tener en cuenta que a concentraciones mayores que 0,01% decrece la corriente de difusión, probablemente porque rebaja el coeficiente de difusión de los iones. ⁱ

Interpretación de los máximos: No existe actualmente una teoría única que sirva para explicar todos los hechos observados. H e y r o v s k y y G i l k o v i c ⁽¹⁷⁾ explican los máximos como fenómenos de adsorción, pero haciéndose encontrado varias desviaciones con respecto a observaciones e

perimentales $\text{A. M. T. W. E. I. E. R.}$ y $\text{V. O. N. T. A. C. K. E. L. B. E. R. G.}$ de una teoría electrocinética que sin embargo no explica ciertos hechos que parecerían dar la razón a $\text{H. E. Y. R. O. V. S. K. Y. (1)}$ y $\text{I. I. K. O. V. I. C.}$. Posiblemente entran en juego ambas clases de fuerzas: electrocinéticas y de adsorción en la producción de los fenómenos descriptos.

Las teorías de $\text{H. E. Y. R. O. V. S. K. Y. (1)}$ e $\text{I. I. K. O. V. I. C. (2)}$ atribuyen los máximos a fenómenos de adsorción de la sustancia electroreducible sobre la interfase catódica. En esta forma la concentración es aumentada por encima de lo normal y se impide la polarización de concentración. Ambos afirman que esa adsorción se provoca por el campo eléctrico inhomogéneo al redor de la gota cargada. La diferencia entre la teoría de $\text{H. E. Y. R. O. V. S. K. Y.}$ y la de $\text{I. I. K. O. V. I. C.}$ consiste en la interpretación del campo inhomogéneo. Según el primero dicho campo es igual al potencial electrocinético, mientras que para $\text{I. I. K. O. V. I. C. (2)}$ se forma debido a la corriente de carga. La afirmación de $\text{I. I. K. O. V. I. C.}$ se basa en dos hechos: 1, que sólo se producen máximos pronunciados con electrodos goteros, 2, que la fuerza de adsorción debe aparecer en ese que se pueda formar el potencial electrocinético. Calcule la caída de potencial alrededor de una gota de mercurio causada por la corriente de carga, en donde k es la película que rodea la gota y concluya que ese campo es mucho mayor que aquel causado por el potencial electrocinético.

Ambas teorías interpretan el máximo como una "corriente de adsorción", es decir que la velocidad de adsorción del ión es mayor que la velocidad de descarga y por lo tanto, la intensidad aumenta en forma lineal con el potencial, siguiendo la ley de Ohm. Se llega al pico del máximo y en ese momento la velocidad de descarga comienza a sobrepasar a la de adsorción y entonces se empobrece en iones la capa cercana al electrodo. En este momento actúa sobre el cátodo un fuerte campo eléctrico y las moléculas de agua que son dipolos se orientan y polarizan bajo la acción de este constituyendo una fuerza contra electrostática que es la que provoca la brusca caída del máximo. En estas condiciones el campo eléctrico se acorta considerablemente y no se adsorben más iones en la interfase, siendo la corriente solamente una corriente de difusión. La acción supresiva de sustancias adsorbibles es similar a la de las moléculas de agua, es decir, que aumentan la polarización debido a su momento dipolar y por lo tanto reducen el campo eléctrico inhomogéneo que provocaría la adsorción de iones.

Tanto el potencial electrocinético como la corriente de condensación cambian de signo en el máximo de electrocapilaridad y por lo tanto la dirección del campo eléctrico responsable de la adsorción debe cambiar. Entonces los iones reducibles de un signo dado solo deben ser adsorbidos en la rama correspondiente de la curva de electrocapilaridad (negativos en la rama positiva y recíprocamente). Esto está en franca contradicción con la experiencia pues por ejemplo iones positivos cuyo potencial de descarga se encuentra en diferentes ramas de la curva de electrocapilaridad producen los máximos correspondientes.

La teoría electrocinética de **Antweiler y von Stackelberg** se basa en una serie de hechos experimentales observados por diversos investigadores (19)

1) **Frunckia** y sus colaboradores observaron con cátodo estacionario de mercurio que con densidades de corriente relativamente grandes, la superficie del mercurio se mueve activamente y por lo tanto el potencial y la tensión superficial del mercurio no es igual en el centro que en la periferia. Esto provoca la formación de corrientes locales entre lugares de diferente potencial y combinado este efecto con la diferencia de tensión superficial causa una agitación en la solución vecina al electrodo.

2) Observaron también que con una agitación vigorosa del medio los máximos desaparecen ya sea en los electrodos estacionarios o en goteros.

3) **Antweiler** observó por métodos microfotográficos que hay movimientos más o menos pronunciados del líquido alrededor del electrodo gotero. En casos de producción de máximos observó dos tipos fundamentales de movimiento:

a) dirigido de la base del espilar hacia abajo, según figura 9 a., en los máximos positivos, o sea del lado positivo de la curva de electrocapilaridad.

b) dirigido hacia los costados en los máximos negativos, o sea del lado negativo de dicha curva. Figura 9 b.

c) en el cero de electrocapilaridad no observó máximos ni fenómenos de agitación, hecho que concuerda con las previsiones y experiencia de **Heyrovsky e Ilkovic**.

Antweiler y von Stackelberg explican esos movimientos de agitación experimentalmente observados, como fenómenos electrocinéticos. Según ellos serían producidos por un gradiente de potencial

en la interfase que provocaría una desigual acumulación de iones en la misma y en forma concomitante diferencias de tensión superficial. Esto sería la causa de los máximos en las curvas polarográficas.

La construcción de ese gradiente de potencial le atribuyen a una diferente densidad de corriente en la superficie de la gota motivada por que en la extremidad superior de la gota, el orificio capilar impide la libre distribución de los iones.

Esta teoría explica la producción de máximos positivos y negativos (es decir, en diferentes ramas de la curva electrocapilar), por iones positivos, lo cual no podría comprenderse con la teoría de He y rovsak y e I l k o v i e. En efecto, ellos consideraban la carga de la gota factor decisivo para predecir el signo de los iones adsorbidos mientras que la nueva teoría no admite que la superficie de la gota sea equipotencial, sino que supone la existencia de un gradiente que no depende del potencial aplicado sino de la naturaleza misma de los fenómenos que ocurren en la interfase y que es responsable de la adsorción de los iones.

Cómo ya hemos mencionado la teoría electrostática no alcanza a explicar todos los aspectos que se presentan en el estudio de los máximos, por ejemplo las acciones específicas de algunos supresores y las diferentes alturas de máximo que se producen con sustancias diferentes que se reducen con sustancias diferentes que se reducen a potenciales casi iguales en el mismo medio.

Análisis de ondas polarográficas.-

Interesa tanto desde el punto de vista teórico como en la práctica, conocer la relación entre el potencial del electrodo gotero y la correspondiente intensidad de corriente en cada punto de la onda, es decir, la ecuación de la onda. K o l t h o f f, L i n g a n e, H e y r o v s a k y e I l k o v i e (20) estudiaron las ecuaciones de diversas ondas de iones metálicos simples y complejos. Como ejemplo transcribiremos el estudio para el caso de la reducción de iones metálicos simples que son solubles en mercurio. Teniendo en cuenta que la reacción del electrodo puede representarse por la ecuación:



Considerando que la reacción es reversible y muy rápida comparada con la velocidad de difusión de los iones, el potencial en cada punto de la onda será:

$$E_g = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{C_{Hg}^{n+}}$$

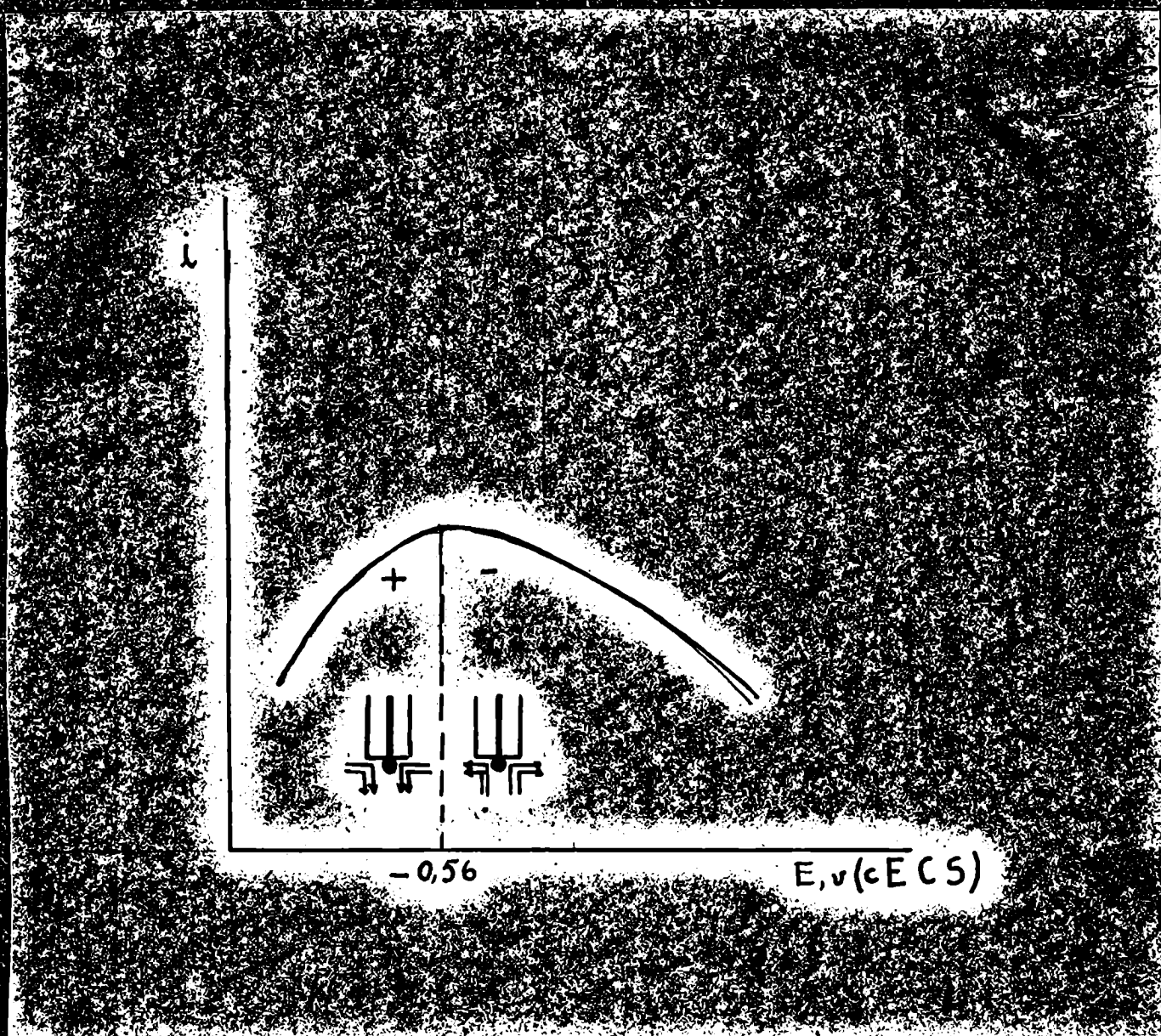
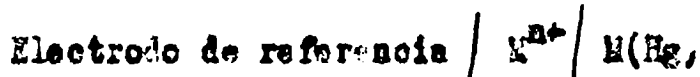


FIGURE 9.

donde C_g^* es la concentración de la amalgama formada sobre la superficie de la gota; C_g^* la concentración de iones reducibles en la capa de solución en contacto con la superficie de la gota; f_a y f_g son los coeficientes de actividad correspondientes; A_{Hg} la actividad del mercurio en la amalgama y E_g^* el potencial standard de la amalgama o sea la f.e.m. de la pila



cuando la cantidad $\frac{C_g^* f_a}{A_{Hg} C_g^* f_g}$ es igual a la unidad. Siendo las amalgamas formadas muy diluidas A_{Hg} es igual a la actividad del mercurio puro y se toma como constante. Entonces:

$$E_g = \epsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_g^* f_a}{C_g^* f_g}$$

donde $\epsilon = E_a^* + \frac{RT}{nF} \ln A_{Hg}$

los signos de E_g y E_a^* son tomados positivos cuando el electrodo gotero es positivo respecto del de referencia y negativos en el caso opuesto.

A continuación se trata de expresar la concentración C_g^* en función de la intensidad de corriente. Cuando hay electrolito soporte presente, hemos visto que se elimina la componente de migración de la corriente; los iones reducibles sólo llegan por difusión. Sobre esta base Hill y Ruckenstein y colaboradores suponen que la velocidad de difusión es proporcional a $C_g - C_g^*$:

$$i = k_d(C_g - C_g^*)$$

siendo C_g la concentración del ión en el cuerpo de la solución. La constante k_d puede obtenerse de la ecuación de Hill y Ruckenstein:

$$k_d = 0,63 n F C D^{1/2} v^{1/2} t^{1/2}$$

La concentración del ión en la superficie del mercurio, C_g^* , decrece al aumentar la corriente a lo largo de la onda y cuando se llega a la corriente de difusión constante C_g^* puede desprenderse

$$i_d = k_d C_g$$

Combinando las expresiones para i_d e i se obtiene:

$$C_g^* = C_g - \frac{i}{k_d} = \frac{i_d - i}{k_d} = C_g \frac{i_d - i}{i_d}$$

Además la concentración de la amalgama en un punto de la onda es directamente proporcional a la intensidad de la corriente:

$$C_g^* = k' i = \frac{i}{k_a}$$

Tanto k_d como k_a dependen de las características del capilar y de la velocidad de flujo del mercurio; k_d depende también del coeficiente de difusión de los iones en la solución y k_a del coeficiente de difusión del metal en la amalgama.

Reemplazando los valores de C_0^* y C_0^* en la ecuación de E_g este resulta:

$$E_g = E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_0 k_s}{f_{00} k_s} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}$$

El valor que toma el potencial del electrodo gotero cuando $i = i_d/2$, llamado potencial de media onda resulta:

$$E_{1/2} = E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_0 k_s}{f_{00} k_s}$$

En base a esto puede escribirse la ecuación anterior en la forma:

$$E_g = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}$$

ecuación que a 25°C toma la siguiente expresión:

$$E_g = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Si se hace la curva del potencial del electrodo gotero en función de $\log \frac{i}{i_d - i}$, $E_g = f(\log \frac{i}{i_d - i})$ resultará una recta cuya inclinación será $0.0591/n$ volt a 25°C y el potencial para el cual $\frac{i}{i_d - i} = 0$ será igual al potencial de media onda. Esta recta sirve para determinar n , o sea el número de electrones que intervienen en la reacción. En efecto su inclinación será $0.0591/n$ de donde se puede calcular n .

Diferenciando la ecuación que da el valor de E_g se obtienen interesantes conclusiones:

$$\frac{dE}{di} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{i_d - i} \right)$$

$$\frac{d^2E}{di^2} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{(i_d - i)^2} \right)$$

La dE/di representa la inclinación de la onda en cada punto de modo que este depende directamente del valor de n y de la concentración de ión reducible, ya que depende de i_d e i . El punto de inflexión estará ubicado donde $d^2E/di^2 = 0$ y esto ocurre cuando $i_d = 2i$, o sea que ese punto $E_g = E_{1/2}$.

Como conclusión se puede afirmar que las características más importantes del potencial de media onda es que es constante e independiente de la concentración del ión reducible, siempre que la concentración del electrodo soporte y la temperatura se mantengan constantes. No es influenciado por la descarga de otros iones, por el copilar ni por la velocidades de flujo de mercurio, tiempo de goteo y sensibilidad del galvanómetro.

Antes de conocerse estas propiedades del potencial de media onda, es común medir los potenciales de reducción con el punto de contacto de la tangente de 45° trazada sobre el pie de la onda. Pero esto depende de la

concentración del ion reducible y también de las propiedades capilares del electrodo gotero y de la sensibilidad del galvanómetro.

Las previsiones teóricas sobre las propiedades del potencial de onda fueron comprobadas experimentalmente. En cuanto a la influencia de la fuerza cónica sobre el potencial de media onda, dependerá del valor que tomen los factores f_1 y f_2 que son los únicos términos de la ecuación que pueden ser modificados por la variación de la misma. Lingane demostró que existe un pequeño efecto del corrimiento de $E_{1/2}$ hacia valores más negativos cuando aumenta la concentración de electrolito soporte debido a que f_2 disminuye al aumentar la fuerza iónica.

El estudio de otras ondas polarográficas-reducción de iones de un estado superior de oxidación a otro inferior pero sin depósito del metal, reducción de iones metálicos complejos, etc., reducción por pasos, etc.-puede ser realizado en la misma forma. Es interesante desde el punto de vista teórico el estudio de los iones complejos, que permite conocer en determinados casos el número de coordinación, la fórmula y la constante de disociación de los mismos.

TÉCNICA POLAROGRAFICA

Descripción del polarógrafo.-

El aparato usado es el polarógrafo de LEYBOLD'S NACHFOLGER A.G. (Köln) que puede verse en la figura 10. La descripción detallada y manejo está muy bien presentada en el libro de H. H. o h n: "Chemische Analysen mit dem Polarographen". El aparato está construido sobre la base del de H e y - r o v s k y y S h i k a t a cuyo esquema hemos representado en la figura 11. D representa la célula electrolítica, B es el potenciómetro que está formado por un cilindro de material aislante donde se desarrolle una resistencia baja (más o menos 15 Ω) en 20 vueltas por medio de la cual se aplica una f.e.m. variable a la célula. La corriente para el potenciómetro se obtiene por medio de una batería H, y la caída total de potencial entre los extremos del potenciómetro puede ajustarse exactamente (2,4 ó 5 volt) por medio de una resistencia reguladora. Un voltímetro permite conocer constantemente el valor de dicha caída de potencial. El cilindro se mueve en ambas direcciones por un pequeño motor eléctrico, A, con dispositivo para desconexión automática. Solidariamente al cilindro potenciométrico gira el tambor C con una reducción de 20 a 1. Dicho tambor lleva un rollo de papel sensibilizado o papel común, según se use dispositivo inscriptor fotográfico o de lápiz. G es la lámpara del galvanómetro que proyecta un haz muy fino de luz sobre el espejo del galvanómetro E de donde es reflejado sobre el tambor inscriptor. El galvanómetro posee un shunt F para regular su sensibilidad.

Todo el equipo va incluido en una caja metálica, menos el galvanómetro, su sistema de iluminación y la célula electrolítica. Dicha caja corre sobre rieles que permiten desplazarlo convenientemente para ajustar el cero del galvanómetro. El sistema inscriptor usado en nuestras experiencias es a lápiz. Conste de una cremallera sobre la cual corre en ambas direcciones un vidrio opaco con una marca vertical que lleva fijo un lápiz. Se utilizan para los registros rollos de papel común de 10 cm de ancho. El galvanómetro debe estar colocado aproximadamente a 1 m y la distancia debe mantenerse constante en todas las determinaciones. Debe estar aislado de oscilaciones mecánicas para lo cual pueden emplearse diversos sistemas de suspensión. Hemos obtenido muy buenos resultados usando arena como aislador mecánico. Debe tener un amortiguamiento apropiado, lo cual se reconoce aplicando una tensión y al desconectar el acumulador debe volver a cero, luego de dos o tres oscilaciones.



FIGURA 10

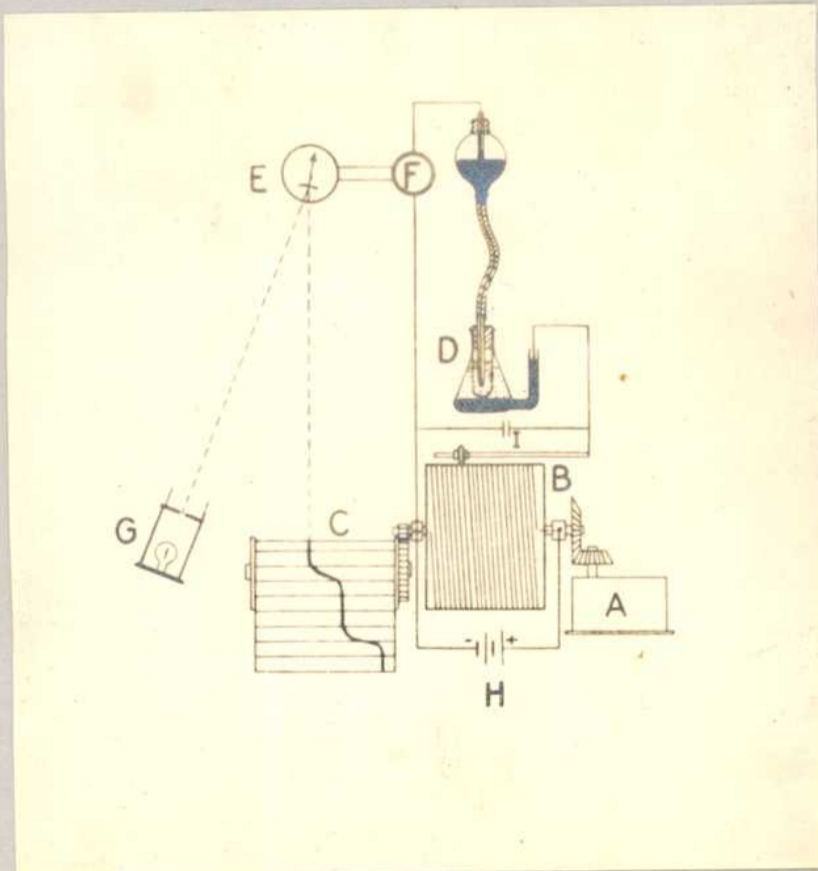


FIGURA 11

La sensibilidad debe estar comprendida entre $1 \cdot 10^{-8}$ y $1 \cdot 10^{-9}$ amperos/mm a 1 m de distancia. La determinación se hizo se hizo con una resistencia conocida - 2,5 megaohm - aplicando tensiones crecientes desde 0 hasta 2,5 volt y se obtuvo una recta (figura 12) lo que indica que las deflexiones son proporcionales a la intensidad. Por medio de ese gráfico calculamos la sensibilidad, midiendo la desviación del galvanómetro en mm para un potencial aplicado (62 mm para 2,5 volts)

$$i = \frac{V}{R} = \frac{2,5 \text{ volt}}{2,5 \cdot 10^6 \text{ ohm}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ amperes}$$

$$s = \frac{1 \cdot 10^{-6} \text{ amperes}}{62 \text{ mm}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ amperes/mm}$$

Las oscilaciones del galvanómetro debidas a los cambios de intensidad producidos en la formación de cada gota, fueron en gran parte neutralizadas acoplando un condensador de 2000 microfaradios en paralelo entre el galvanómetro y la célula electrolítica. Las curvas de la figura 13 obtenidas con una solución de cloruro de cobalto demuestran la necesidad del empleo del condensador.

La lámpara para la iluminación del galvanómetro es de tipo puntiforme, funciona con 6 volts y 4,5 amperes, corriente que se obtiene de la red de alumbrado por medio de un transformador. Debe estar bien centrada lo cual se consigue mediante tres tornillos. Sobre el portalámpara se encuentra una camisa cilíndrica con tapa y hendidura que permite obtener un haz de luz recto, y un tubo de lente para ajustar el rayo a la intensidad deseada.

El galvanómetro tiene acoplado un shunt reductor de sensibilidad, que permite rebajar la sensibilidad del galvanómetro desde 1/1 a 1/10.000. Este artefacto permite la obtención de curvas con soluciones de muy diferente concentración dentro de una escala decuada.

El esquema de la figura 14 muestra el circuito utilizado para el electrodo. R_1 es la resistencia reguladora de la caída total de tensión a lo largo del potenciómetro, R_2 representa la resistencia enrollada en tambor de K o l h r e u c h, y R_3 es una caja de resistencia entre 0,5 y 20 megaohm y tiene por objeto: 1) sustituye a la célula electrolítica en la determinación de sensibilidad del galvanómetro; 2) puede usarse como aparato de contracorriente en técnicas de compensación; C , es un condensador cuya función es impedir caídas bruscas de tensión por imperfecciones del contacto con el hilo potenciométrico y C' es el condensador amortiguador de oscilaciones por el creci lento de la gota. S es el shunt regulador de sen-

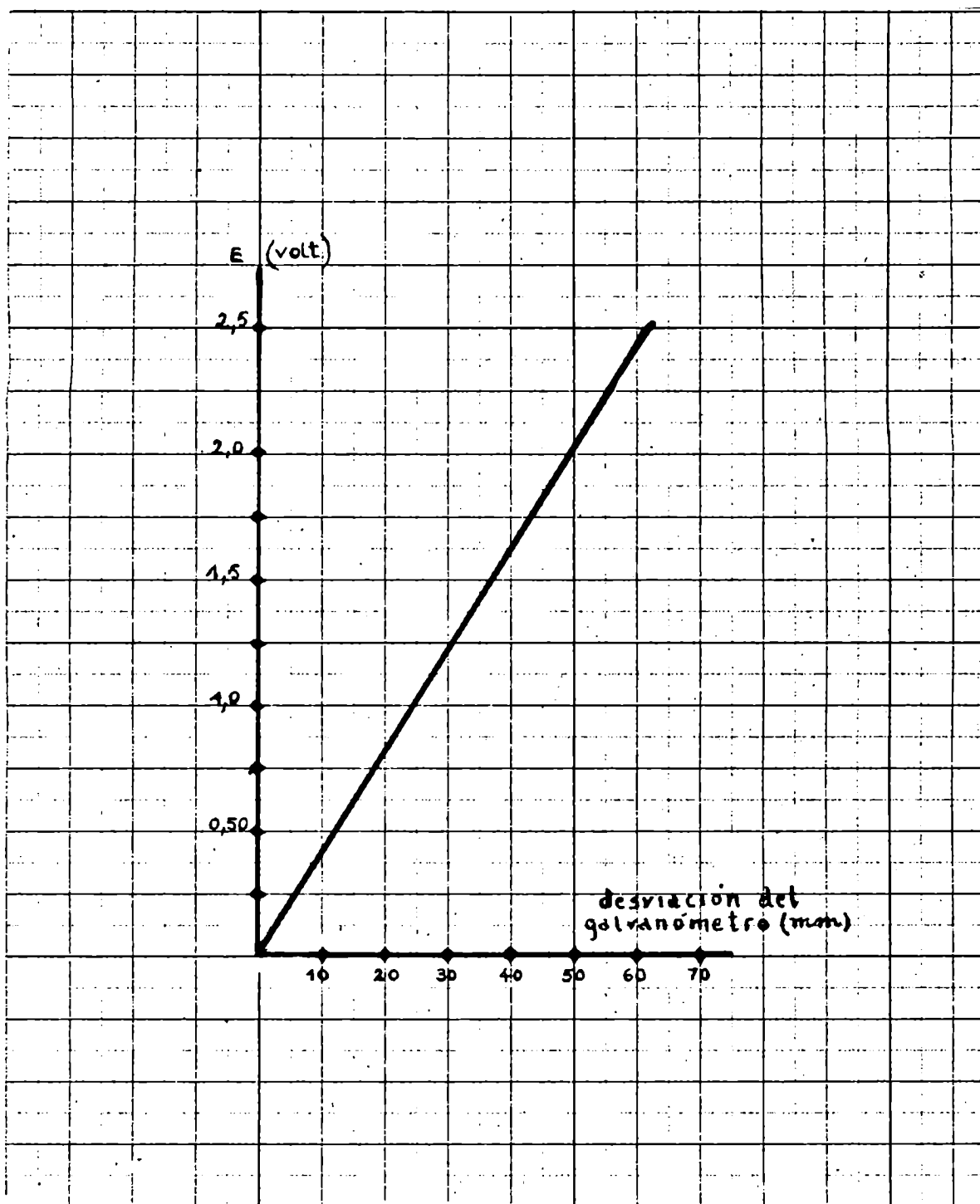


FIGURA 12

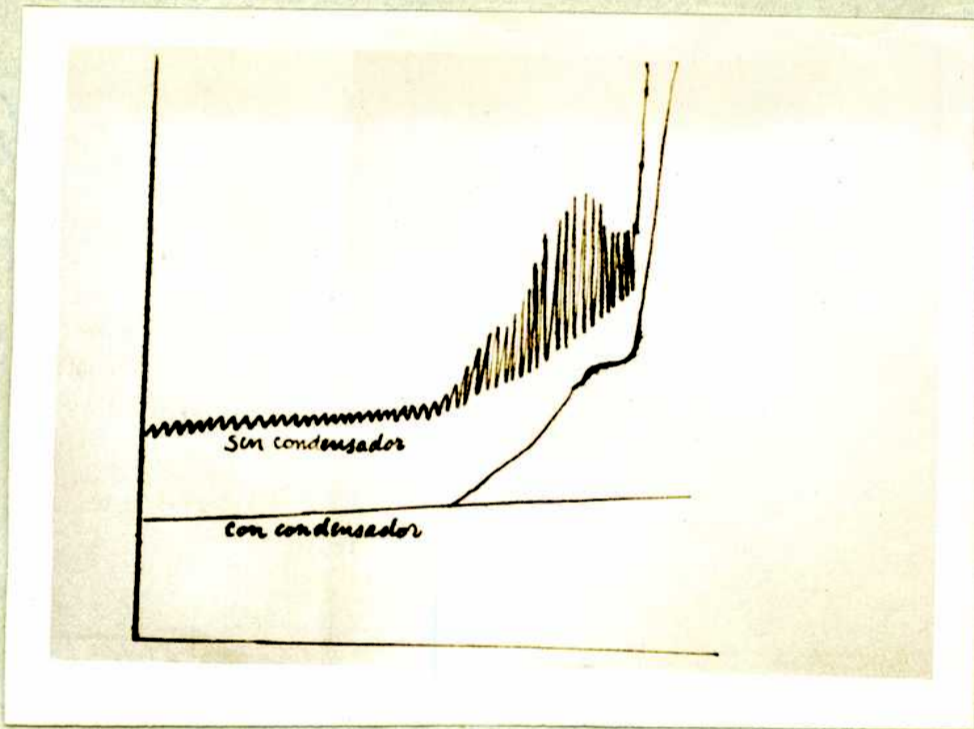


FIGURA 13

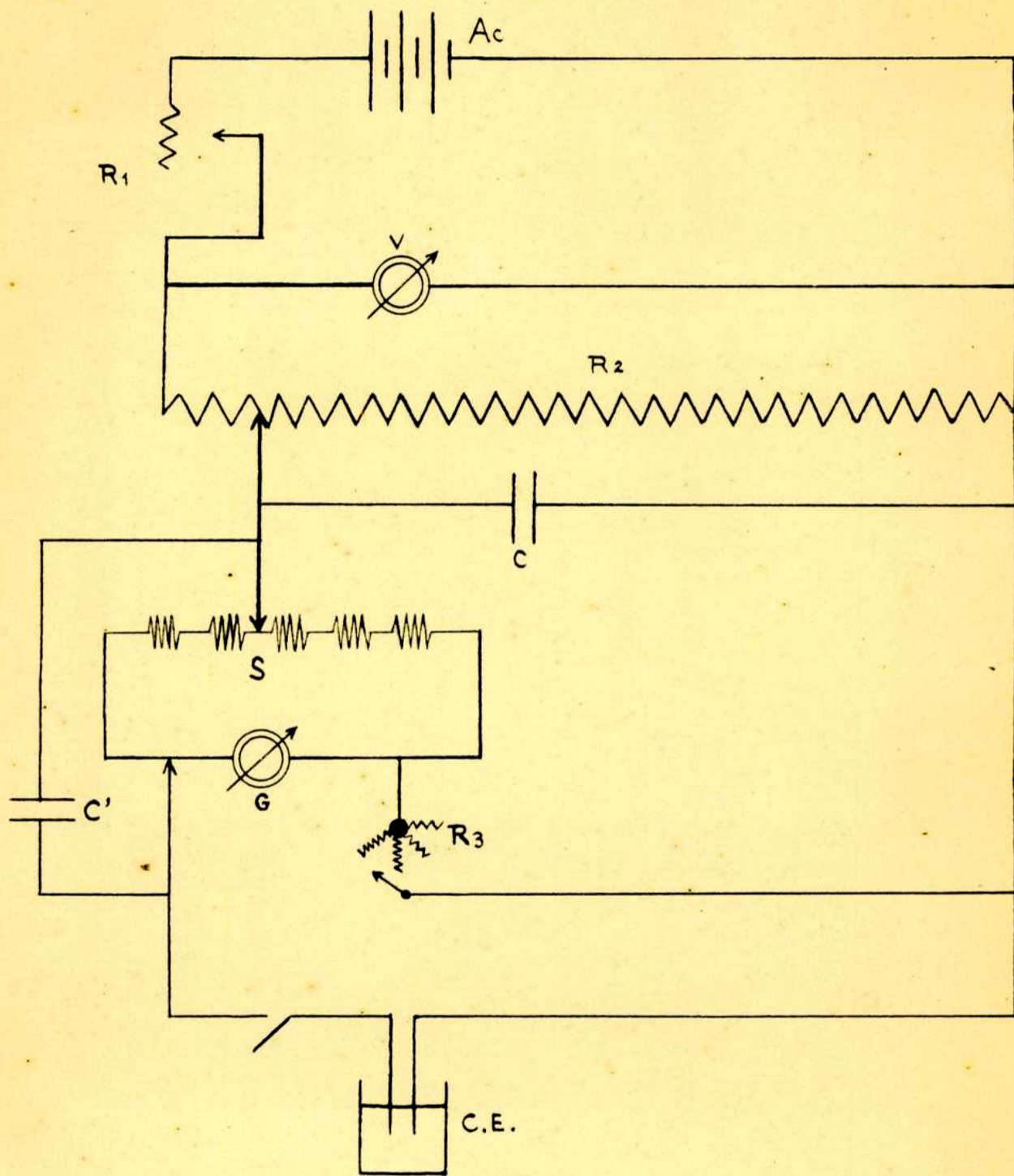


FIGURA 14

sibilidad. El esquema de la figura 15 es una reproducción obtenida del catálogo de Leibold donde se pueden ver todos los detalles del aparato y las conexiones eléctricas, no solamente del circuito de electrolisis, sino también las de la red de alumbrado para el actor, lámpara del galvanómetro y la llamada lámpara de las abscisas que se emplea cuando se inscribe fotográficamente a fin de obtener trazos verticales en la placa a 1 cm de distancia cada uno.

La célula electrolítica. El electrodo gotero.

Existe un gran número de variedades de células electrolíticas. Una descripción detallada puede encontrarse en el libro "Polarography" de Kohlhoff y Lingane, Cap. IV, y también en H. E. H. "Chemische Analysen mit dem Polarographem". Hemos preferido el tipo de ánodo externo, cuyo esquema puede verse en la figura 16., donde el ánodo es un electrodo de calomel saturado y la corriente circula a través de un diafragma poroso. En esta forma se reduce el gasto de mercurio a un mínimo, ya que solo se consume el que gotea durante la determinación y no es necesario cambiar mercurio del ánodo. Es además muy cómodo para el trabajo en serie, disponiendo de varios tubitos con diafragmas donde se colocan las muestras y se efectúa el pasaje de nitrógeno antes de la electrolisis. El dispositivo (a) se empleó en las determinaciones a la temperatura ambiente y el dispositivo (b) en las determinaciones a temperatura constante, ya que debido a la ubicación del contacto del ánodo era imposible termostatar la célula (a).

El electrodo gotero consta de un reservorio para mercurio, un tubo de goma, un capilar y un contacto eléctrico del potenciómetro con el mercurio. Los capilares deben prepararse a partir de tubos capilares de diámetro externo de alrededor de 6 mm e interno de 0,5 a 1 mm. Se estiran a la llama en una extremidad y se cortan a una altura tal que produzcan un goteo de 3 a 6 gotas por segundo en solución de cloruro de potasio normal. Estas condiciones se obtienen por cortes de prueba sucesivos. Luego el tiempo de goteo puede ser apuntado dentro de ciertos límites modificando la altura del reservorio de mercurio.

El mercurio debe ser puro, por lo cual se le hace el siguiente tratamiento:

- 1) Lavado con solución diluida de ácido nítrico;
- 2) Lavado con agua destilada. En algunos casos se hace gotear a través de una columna líquida de 1 m de altura aproximadamente;
- 3) Destilación en un aparato de destilación de mercurio.

E. Leybold's Nachfolger

Köln-Bayental, Bonner Str. 500 - Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19

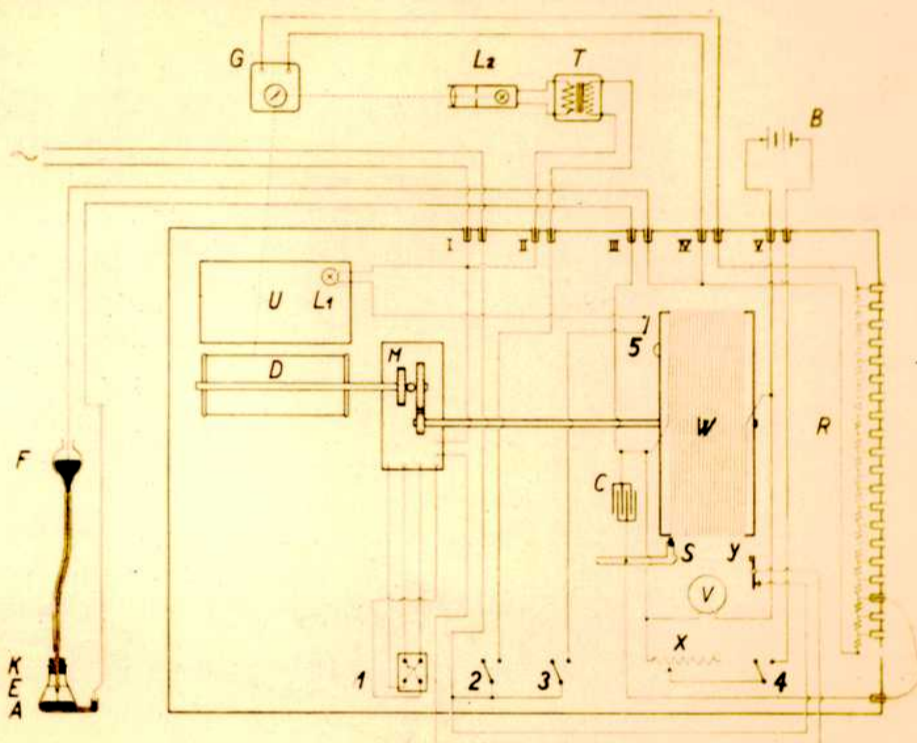


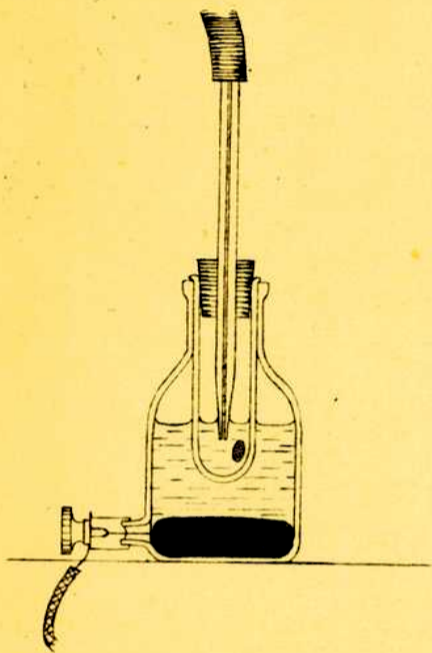
Fig. 3. Schéma des connexions du polarographe

- | | | |
|--|--|--|
| A anode à mercure | G galvanomètre | IV connexions du galvanomètre |
| E électrolyte | R réducteur de sensibilité | V connexion de la tension à mesurer |
| K cathode à gouttes | Y interrupteur automatique | 1) mise en circuit du moteur |
| F réservoir à mercure | L ₁ lampe pour tracer les repères d'abscisses | 2) mise en circuit de la lampe du galvanomètre |
| M moteur | L ₂ lanterne du galvanomètre | 3) mise en circuit de la lampe de l'abscisse |
| W tambour potentiométrique | T transformateur pour alimenter la lampe du galvanomètre | 4) mise en circuit de la tension à mesurer |
| C condensateur | B accumulateur | 5) touche de contact pour la lampe d'abscisses |
| S contact mobile | I connexion au réseau | |
| V voltmètre | II connexions du transformateur | |
| X rhéostat de réglage (tension) | III connexions du système d'électrolyse | |
| U filtre pour éliminer la lumière parasite | | |
| D tambour photographique | | |

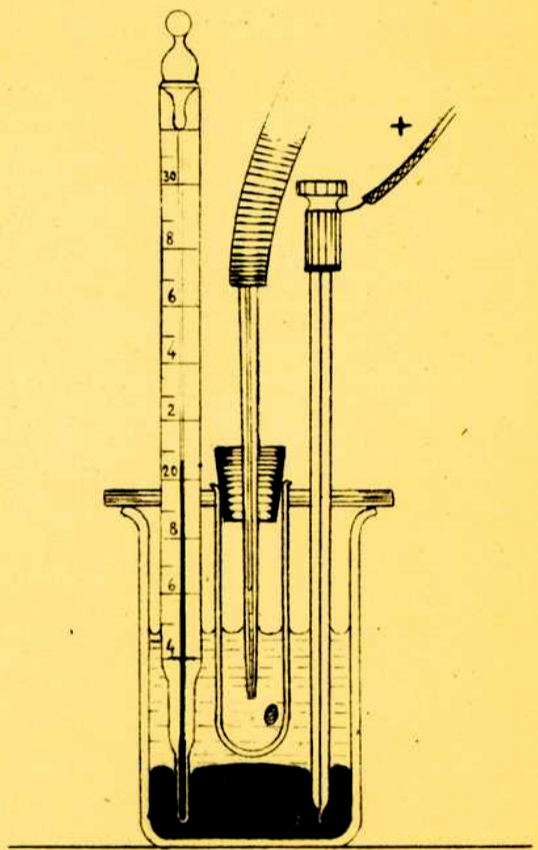
Description du polarographe

A l'exception du vase à électrolyse, du galvanomètre et de sa source de lumière, l'ensemble de l'appareillage est monté sous carter étanche; des commandes de l'extérieur dispensent d'ouvrir ce carter.

Il renferme: le tambour potentiométrique du type Kohlrausch (W) comportant un fil d'une résistance de 16 ohms enroulé en 20 spires. Ce tambour est entraîné d'un mouvement uniforme par un moteur (M). La tension de l'accumulateur (B)



a



b

FIGURA 16 a y b

columna líquida de 1 m de altura aproximadamente

3) Destilación a presión reducida que se efectúa en un aparato continuo con calefacción eléctrica.

Calibración del electrodo gotero.-

Cuando se aplica el método polarográfico para análisis cuantitativo, debe calibrarse cada electrodo haciendo las curvas polarográficas del ión que se quiere dosar, con concentraciones conocidas del mismo. Se llevan los datos obtenidos a un gráfico donde se toma en ordenada intensidad de corriente, y en abscisa, concentración.

Existen otros métodos que se usan en determinados casos. Por ejemplo el de la adición standard, donde luego de obtenerse el polarograma de la solución desconocida, se agrega un volumen conocido de solución standard de la sustancia a dosar, y se registra un nuevo polarograma. Del aumento de la corriente de difusión se puede deducir la concentración de la sustancia desconocida en la solución original.

Control de temperatura.-

Ya ha sido puntualizado el error que puede provenir de diferencias de temperatura en la medición de las corrientes de difusión. Una inseguridad de 1,5 a 2,0% por grado de temperatura es un motivo suficiente para mantener en las determinaciones una constancia de la misma dentro de los límites de 0,5°C como máximo. Lo mejor es el uso de un termóstato de regulación automática, mantenido a la temperatura de 25°C que es la más común en medidas fisicoquímicas. En nuestras determinaciones a temperatura constante hemos empleado un termóstato con agua a 25°C regulada por medio de un termoregulador de mercurio.

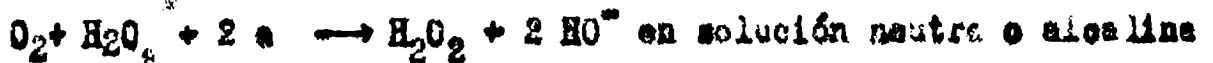
En determinaciones de rutina, a fin de evitar el uso del termóstato se puede hacer calibraciones del electrodo gotero a varias temperaturas y obtener tablas de corrección con aproximación suficiente.

Eliminación de las ondas del oxígeno.-

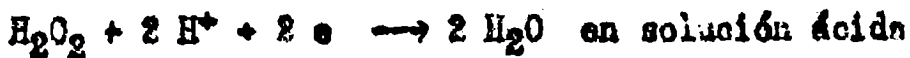
H e y r o v e k y , (4) señaló que el oxígeno disuelto en soluciones de electrolitos es fácilmente reducido en electrodo gotero, dando un polarograma que está formado por dos ondas. Como el oxígeno está normalmente presente en una concentración de alrededor de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, en soluciones acuosas diluidas, saturadas con aire, su comportamiento polarográfico es de considerable importancia práctica.

La primera onda se debe a la reducción del oxígeno a agua oxigenada:





La segunda onda corresponde a la reducción del agua oxigenada a agua e a ión hidroxilo



Se observó la onda en soluciones de C&K 0,001 N saturadas con aire. La primera onda presenta como característica fundamental un máximo muy pronunciado que puede suprimirse muy fácilmente mediante el agregado de rojo de metilo como supresor. Comienza ya desde el potencial cero (e. E. C. E.) y se extiende hasta más o menos -0,2 volt (e. E. C. E.), la segunda onda es menos brusca y se prolonga desde aproximadamente -0,5 a -1,3 volt e. E. C. E. Los potenciales de media onda dependen en forma acentuada de los pH de la solución, según han determinado K o l t h o f f y M i l l e r (21)

La analación de la onda del oxígeno es un paso previo a la determinación analítica de casi todos los cationes. Los métodos empleados son físicos o químicos.

Métodos químicos: consisten en el uso de reductores. Por supuesto que estos no han de interferir con los iones presentes en la solución. La incorporación de sustancias e traza al medio no es aconsejable, salvo en casos especialmente indicados, y por eso se prefieren en general los métodos físicos. Entre los reductores, el más empleado es el sulfito de sodio, según aconsejan K o l t h o f f y L i n g a n e, y cual hemos obtenido buenos resultados.

Métodos físicos: Consisten en el pasaje de una corriente de gas a través de la solución. Puede ser empleado el hidrógeno o el nitrógeno, cuyo es más general. Hemos ensayado el efecto que producen corrientes de nitrógeno en la analación de las ondas del oxígeno y hemos llegado a la conclusión de que para volúmenes de 2 ml de solución, un pasaje de nitrógeno de 2 a 3 burbujas por segundo, durante 3 minutos es suficiente.

El electrolito soporte.

De indudable importancia por la determinación analítica de uno o varios iones en una solución es la elección de un electrolito soporte adecuado, en concentración óptima, y el agregado al medio de sustancias complejantes que ajusten a valores convenientes los potenciales de media onda o de los iones y de supresores de máximos (ya sea de iones tensoactivos, colorantes o sustancias coloidales) si la experiencia así lo indica. Iones cuyos potenciales de media onda casi coincidentes impiden su determinación conjunta.

anulación conjunta pueden ser dosados teniendo en cuenta los factores anteriormente enunciados que permitirán, ya sea alejar dichos potenciales, o bien, anular la onda de uno de ellos.

La medición de la corriente de difusión.-

Para una medida correcta de la corriente de difusión de un ión debe tenerse en cuenta: 1) La corrección por la corriente residual que ya hemos visto como puede efectuarse; 2) Debe estudiarse la onda a fin de determinar que punto conviene tomar sobre la meseta de la curva como base de las medidas. Si la meseta fuera exactamente paralela a la corriente residual (figura 17) sería innecesaria, pero ocurre a menudo que debido a la descarga de otro ión ésta toma una inclinación más pronunciada. En estos casos no puede darse un criterio uniforme para medir i_d y se debe resolver particularmente en cada uno de ellos. Tomemos como ejemplo la medida de la corriente de difusión del ión uranilo. La figura 18 nos muestra polarogramas de soluciones de diversa concentración, donde se puede observar: a) la inclinación de la meseta que sigue a la primera onda aumenta al aumentar la concentración.

b) la distancia que separa a las dos ondas disminuye al aumentar la concentración.

Ante esa circunstancia experimental el punto que nos parece más significativo para la medida de la corriente de difusión es el centro de simetría de las dos ondas que aproximadamente se produce a un potencial aplicado constante.

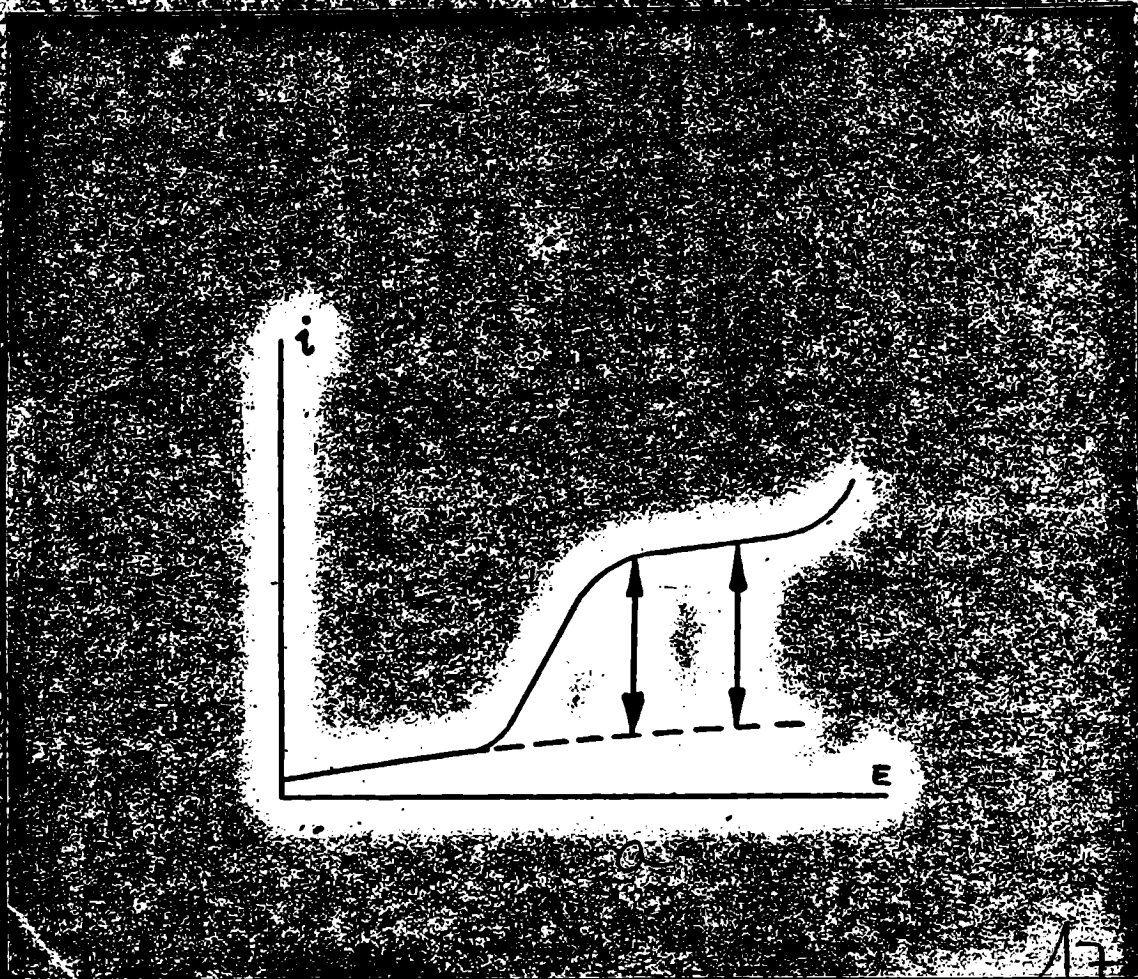


FIGURA 17 a

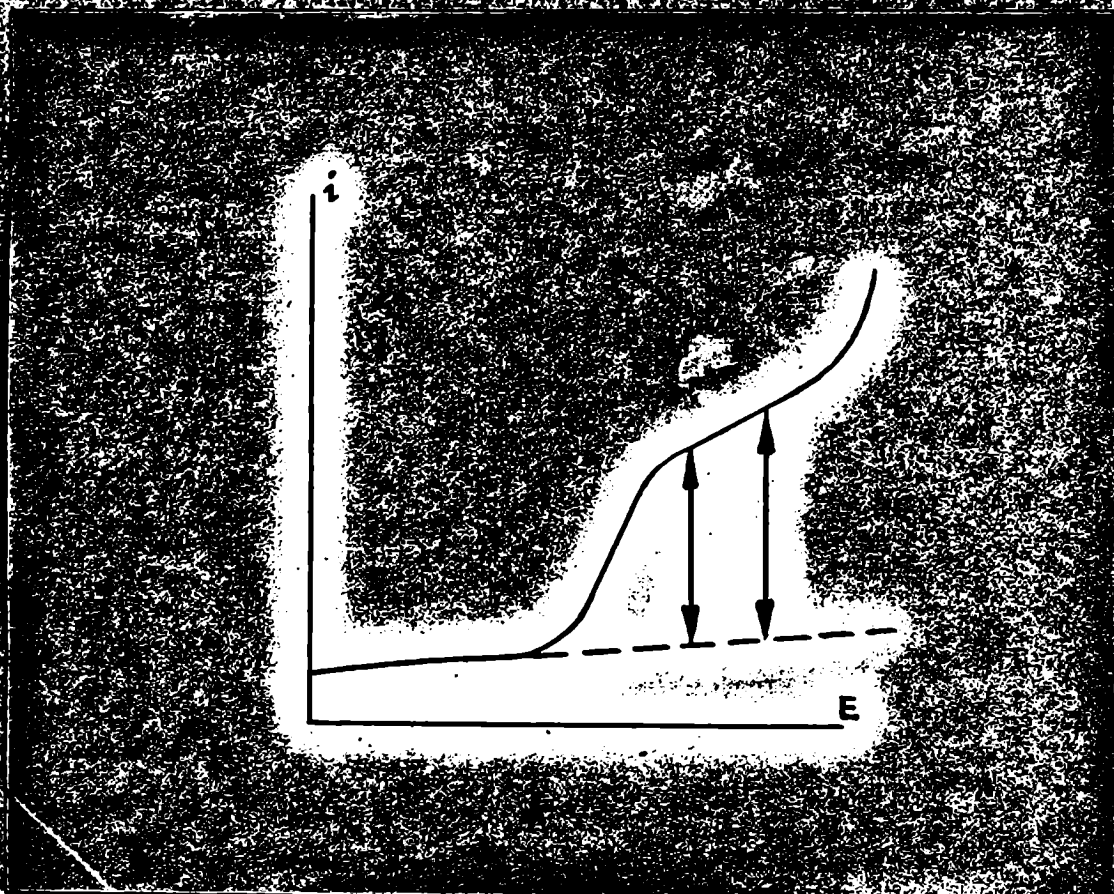


FIGURA 17 b

APLICACION
DEL
METODO POLAROGRAFICO
A LA
DETERMINACION
DE
PEQUEÑAS CANTIDADES
DE
SODIO

INTRODUCCION

Como aplicación práctica del polarógrafo presentamos la determinación de pequeñas cantidades de sodio. Es un caso en el cual se emplea el polarógrafo como aparato final de medición, de un ión indicador presente en un precipitado. La determinación se basa en una precipitación por medio del acetato de uranilo y magnesio en medio alcohólico, según K a h a n e⁽²²⁾ y un ulterior dosaje del ión uranilo del precipitado permite conocer la cantidad de sodio.

Se ha elegido este tema por cuanto se necesitaba un método de dosaje de pequeñas cantidades de sodio (10 a 100 gammas) en la solución natural y extractos de suelos, así como también para determinación del sodio de cenizas.

Siendo imposible la observación directa de la onda polarográfica del sodio en presencia de potasio, ya que coincide, se optó por un método indirecto como es el que se propone. Se ha estudiado en este trabajo la influencia del ión potasio y del ión calcio en forma de cloruros, ya que este es el caso que se presenta en los extractos alcohólicos del suelo, una vez eliminados los cationes trivalentes. Valdría hacer lo propio con el ión magnesio, pero, dado que el reactivo lo contiene en gran cantidad, lo hemos considerado innecesario.

No se han comparado las diversas formas de precipitar el sodio, es decir, no se debe entender que se ha preferido por alguna razón especial el reactivo de K a h a n e, al de K o l t h o f f o al de S l a n e e h e t i e r e. Se ha tomado el primero, por que es el que se usa en técnicas macroquímicas en la determinación de sodio en suelos, y con el antecedente de los buenos resultados obtenidos con un semimicro método adoptado últimamente por el Laboratorio de Química del Instituto de Suelos y Agroquímica⁽²³⁾ La técnica de precipitación, centrifugación, lavados, etc., que aquí se aplica es exactamente la misma, y la diferencia consiste en la valoración final, donde se sustituye el dosaje colorimétrico por el polarográfico.

No se ha pretendido buscar un método de gran exactitud, pues se pueden aceptar errores hasta del 10%, condiciones que son ampliamente satisfechas

ESTUDIO DE LAS
ONDAS POLAROGRAFICAS
DEL
ION URANILICO

Una vez decidido el uso del ion uranilo del precipitado como medio indirecto de dosaja del sodio, lo primero que se impone es el conocimiento de su comportamiento polarográfico.

Algunas de las ondas que produce en determinados electrolitos soporte han sido estudiadas por diversos autores. K e l t h o f f y L i n g e n s⁽²⁴⁾ describen brevemente los trabajos de H e r a s y m e n k o S t r u b l. El primero estudio las ondas que obtienen usando cloruro de potasio 0,1 N como electrolito indiferente, cuyos potenciales de media onda son -0,15 v; -0,80 v; y, -1,0 v. contra electrodo de calomel saturado. S t r u b l⁽²⁵⁾ por su parte observó las ondas en carbonato de amonio a media saturación y en clorhidrato de hidroxilamina. En el primer medio obtuvo dos ondas, cuyos $E_{1/2}$ son -0,83 v y 2,45 v c.E.C.M.. S t r u b l estudió la determinación de trazas de uranio en materiales ricos en hierro y por eso introdujo el clorhidrato de hidroxilamina como soporte, ya que produce la reducción del ion férrico a ferroso, y así elimina la interferencia en la onda del ion uranilo. En nuestro caso no es necesario el empleo de un electrolito soporte reductor, ya que los trabajos con un precipitado donde el resto de los iones produce ~~las~~ ondas a potenciales lo suficientemente negativos como para no interferir. S t r u b l afirma, y así lo hemos comprobado, que las dos ondas en carbonato de amonio son bien definidas y que las corrientes de difusión son proporcionales a la concentración de uranilo. Son efectivamente ondas muy apropiadas para el dosaje cuantitativo, según puede verse en la figure 18, donde se presentan los polarogramas obtenidos con soluciones de acetato triple de diversas concentraciones. Los resultados confirman que la corriente de difusión es proporcional a la concentración de ion uranilo.

Usando cloruro de potasio 0,1 N no hemos obtenido resultados satisfactorios, ya que aparecen anomalías en las curvas al aumentar la concentración de uranilo, no pudiéndose distinguir netamente las tres ondas descritas por H e r a s y m e n k o. Por estas razones se ha decidido tomar el carbonato de amonio a media saturación como electrolito soporte. Según S t r u b l, las dos ondas se deben a la reducción del ion uranilo, según las siguientes ecuaciones:

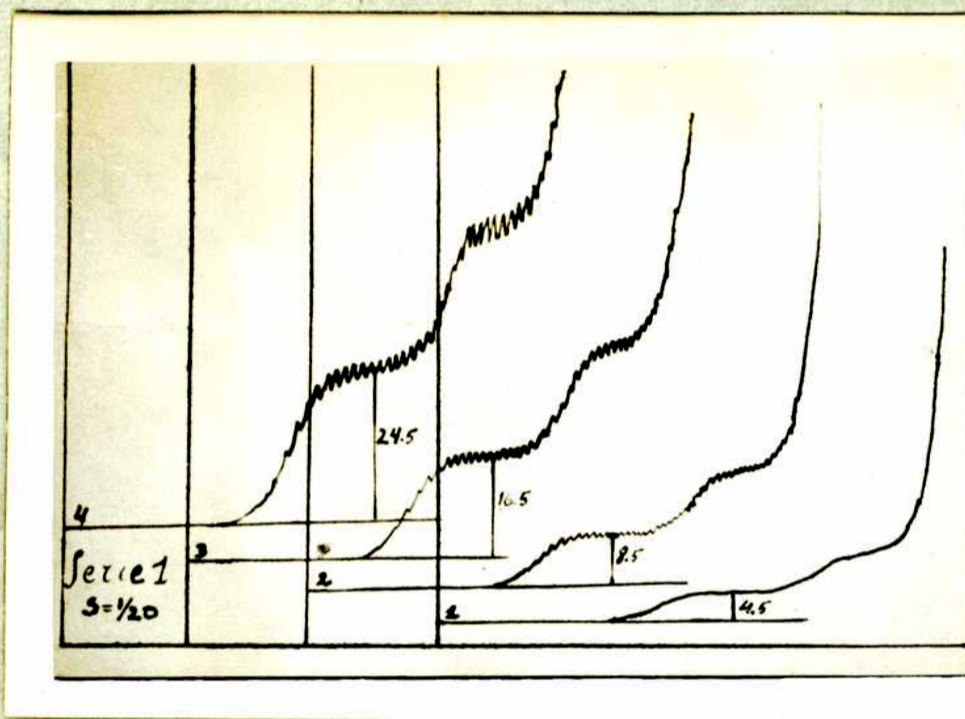


FIGURA 18

Curva	Sol. acetato triple aprox. 1% ml	Carbonato de amonio sat. ml	Agua destilada	id S=1/20 mm
1	0,5	5	para	4,5
2	1,0	5		8,5
3	1,5	5	10	16,5
4	2,0	5	ml	24,5



Dado que las corrientes de difusión son iguales, se puede asegurar que el número de electrones que intervienen en ambas reacciones es el mismo. Que no puede afirmarse tomando como único punto de vista la observación de la onda es que ese número sea igual a dos. Hemos tratado de determinarlo aplicando el método analítico para el estudio de ondas de reducción por pasos de iones metálicos complejos, según *Lingane* (26) la ecuación de la primera onda será:

$$E_g = E_{1/2} - \frac{0,0591}{a} \log \frac{i}{i_d - i}$$

$$E_{1/2} = E^* - \frac{0,0591}{a} \log \frac{k_{ox}}{k_{red}} - \left(\frac{p-q}{a} \right) 0,0591 \log C_x$$

donde E_g , $E_{1/2}$ y E^* son respectivamente los potenciales de la gota, de media onda y potencial standard de la reacción del electrodo que estará representada por:



p y q son los números de coordinación de los complejos de la forma oxidada y reducida respectivamente y k_{ox} y k_{red} las constantes de disociación.

Se hizo una representación gráfica de E_g en función del $\log i/i_d - i$ obteniéndose efectivamente una recta de acuerdo al previsto por la teoría pero el valor de a calculado por medio de la determinación gráfica del coeficiente angular de esta recta resulta fraccionario, lo que según el criterio de *Kolthoff* y *Lingane* (27), permitiría afirmar que la reacción es irreversible.

LA DETERMINACION DE SODIO

Técnicas empleadas.-

En tubos de centrifuga cuyas características pueden verse en la figura 19, se coloca 1 ml. de la solución problema y se agrega 4 ml. de reactivo de Mahane, filtrado inmediatamente antes de usarse, agitando al final por rotación del tubo durante medio minuto. Se deja en reposo durante una hora, al cabo de la cual se centrifuga durante 10 m a 2000 r.p.m.. Se drene sobre sabudo con papel de filtro (figura 20) durante 3-5 m, se limpia la boca del tubo con papel de filtro y se lava con 1 ml de alcohol saturado de acetato triple con ayuda de un hilo de platino o, en su defecto, varilla de vidrio estirada. Se centrifuga durante 10 m a 2000 r.p.m. y se repiten las operaciones anteriores lavando nuevamente con 1 ml de alcohol saturado de acetato triple y centrifugando nuevamente. Se repiten las operaciones anteriores y se lava esta vez con 1 ml de éter agitando por rotación del tubo sin emplear varilla de vidrio ni hilo de platino, pues el precipitado en medio etéreo se adhiere fácilmente a los mismos. Se centrifuga ahora durante 5 m a 2000 r.p.m. y se decanta el éter, pero sin drenar porque hay peligro de corrimiento del precipitado. Se seca la boca del tubo con papel de filtro y se deja al aire durante un cuarto de hora, o se coloca 5 m sobre estufa a fin de evaporar todo el éter. Se agrega entonces 2 ml de una solución de carbonato de amonio a media saturación y se hace la determinación polarográfica, previa eliminación del oxígeno por pasaje de nitrógeno de 2 a 5 m.

Reactivos.-

Reactivo de Mahane

acetato de uranilo 32 gr
acetato de magnesio 100 gr
ácido acético glacial 20 ml
alcohol de 90% 500 ml
agua destilada pura 1000 ml

Se disuelve en caliente el acetato de magnesio en 400 ml de agua con 20 ml de ácido acético. Se agrega el acetato de uranilo bien pulverizado y se calienta hasta total disolución. Se enfría y se agrega el alcohol, completando el volumen con agua hasta 1000 ml. Se deja en reposo en frasco color caramelo (ya que es sensible a la luz) durante dos días, y se filtra para separar el precipitado formado debido a impurezas de sodio de las dr

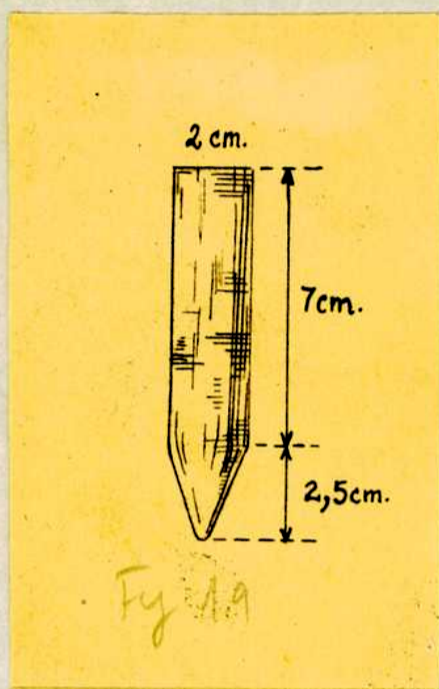


FIGURA 19.



FIGURA 20.

gas. Siempre siempre filtrar el reactivo antes de usarlo

2) Alcohol para lavados:

Se satura alcohol de 96° con acetato triple, agitando una cantidad de alcohol en el acetato. Se debe filtrar antes de usarlo.

3) Etar: sulfúrico

4) Carbonato de amonio a media saturación

Se prepara en el momento de usarlo a partir de una "solución stock" de carbonato de amonio saturado.

Verificación de la proporcionalidad entre cantidad de sodio y corriente de difusión del ión uranio del precipitado.-

Se hicieron con este motivo determinaciones con soluciones puras de cloruro de sodio precipitando según la técnica propuesta, sobre un volumen de 1 ml y conteniendo cantidades desde 20 a 600 gammas de cloruro de sodio.

La primera serie de determinaciones se hizo disolviendo el precipitado con 2 ml de carbonato de amonio a media saturación y todas las demás con 2 ml de dicha solución, lo cual aumenta la sensibilidad dos veces y media. No se tuvo ningún cuidado de trabajar a temperatura constante, debido a que eran ensayos de orientación. Se trabajó con sensibilidad variable del galvanómetro. La sensibilidad máxima del mismo es $1,6 \cdot 10^{-8}$ amperes/mm. a la distancia a la cual se trabajó y se rebajó por medio del shunt regulador a $1/5$, $1/10$ y $1/20$. Los resultados obtenidos demuestran que existe proporcionalidad entre concentración de sodio y corriente de difusión de ión uranio, según puede verse en las tablas A, serie I, II y III.

Influencia del ión potasio.-

Se agregó a las soluciones conteniendo cantidades conocidas de sodio cantidades variables de cloruro de potasio y se determinó el límite en el que puede encontrarse en 1 ml de solución, sin ocasionar molestias en el dosaje de sodio.

De acuerdo a los resultados obtenidos, que figuran en las tablas B, serie I, II, III y IV queda establecido que el límite de cloruro de potasio para 1 ml de solución es 1 mg, cualquiera sea la cantidad de sodio presente (dentro de la escala en que se trabaja).

Las determinaciones se efectuaron sin control de temperatura, comparando los datos experimentales con testigos de cloruro de sodio puro analizados en iguales condiciones. Se toman como cantidades de potasio incompatibles

bles en la determinación de sodio, aquellas que producen perturbaciones de un 6% en la corriente de difusión del sodio.

Adjuntamos a continuación los datos de las tablas B, series I, II, III y IV calculando las desviaciones observadas con respecto al testigo correspondiente:

ClNa(γ)	ClK(γ)	Δ u%	ClNa(γ)	ClK(γ)	Δ u%
50	50	4,8	250	125	-
50	100	-	250	250	-
50	250	4,5	250	500	3
50	500	4,5	250	1000	4
50	1000	-	250	1500	13,8
50	1500	36	250	2500	> 100%
50	2000	> 100%	250	10000	> 100%
50	5000	> 100%	250	25000	> 100%
100	500	2,3	500	250	-
100	1000	2,3	500	500	-
100	1000	-	500	1000	-
			500	2000	> 100%

Influencia del ión calcio.-

Se estudió en forma análoga que la influencia del potasio. Los resultados obtenidos, que figuran en las tablas C, serie I y II, permiten asegurar que hasta 2,5 mg de cloruro de calcio pueden encontrarse en la solución sin que se presenten inconvenientes en la determinación de cualquier cantidad de sodio dentro de la escala. A continuación se ordenan los datos de las tablas mencionadas.

ClNa(γ)	Cl ₂ Ca(γ)	Δ u%
50	500	2,7
50	1000	1,0
50	2500	4,7
50	5000	18,00
250	2000	2,3
250	2500	1,9
150	2500	-1,2

En estos cálculos se ha tenido en cuenta las determinaciones C, serie I nro 4 y nro 8, según las cuales 5 mg de cloruro de calcio dan una corriente de difusión de 2 mm (con S = 1/10) debido probablemente a trazas de sodio en la droga.

Influencia conjunta de los iones potasio y calcio.-

Se hicieron las determinaciones en la misma forma que anteriormente, y se observó que concentraciones pequeñas de cloruro de sodio (50 gammas), las cantidades de cloruro de calcio y de cloruro de potasio que individualmente no interferían, provocan inconvenientes cuando se encuentran conjuntamente en la solución. Cuando la cantidad de cloruro de sodio es algo mayor (100 gammas), esos inconvenientes no ocurren.

A continuación se orden los datos que corresponden a estas determinaciones D, I, II, III, IV y V en la forma habitual:

ClNa	ClK	Cl ₂ Ca	Δ_{Na}	ClNa	ClK	Cl ₂ Ca	Δ_{Na}	ClNa	ClK	Cl ₂ Ca	Δ_{Na}
50	100	100	-	50	550	1800	7,0	50	1000	1000	4
50	100	1000	0,8	50	750	1000	-3,3	50	1000	300	3,3
50	100	2500	-4	50	750	1200	4,0	50	1000	400	28
50	250	2500	-	50	750	1400	3,6	50	1000	600	32
50	500	500	2,4	50	750	2000		50	1000	1000	55
50	800	1000	0,8	50	750	2500	50	50	1000	2500	37
50	500	2000	1,7	50	850	1000	1	50	1000	2500	32
				ClNa	ClK	Cl ₂ Ca	Δ_{Na}				
				100	800	2200	2,7				
				100	800	2500	-				
				100	1000	2200	2,7				
				100	1000	2500	-4,5				
				150	1000	2500	-3				
				250	1000	2500	-				

De estos resultados se deduce que cuando se determinan cantidades de cloruro de sodio mayores de 100 gammas en presencia de cloruros de calcio y potasio no existe peligro de interferencias, mientras estos últimos no sobrepasen los 25 mg y 1 mg respectivamente.

A fin de aclarar lo que sucede cuando la cantidad de cloruro de sodio es de 50 gammas transportamos los resultados a un gráfico (figura 21), donde en abscisas se toman gammas de cloruro de potasio y en ordenadas gammas de cloruro de calcio. Los puntos negros representan cantidades de cloruro de calcio y cloruro de potasio con las cuales no hubo inconveniente, las cruces a aquellas que interfirieron en la determinación de sodio.

Con estos puntos se pueda delimitar una zona de seguridad (zona segura) dentro de la cual no ocurrirían inconvenientes en el dosaje de cantidad de cloruro

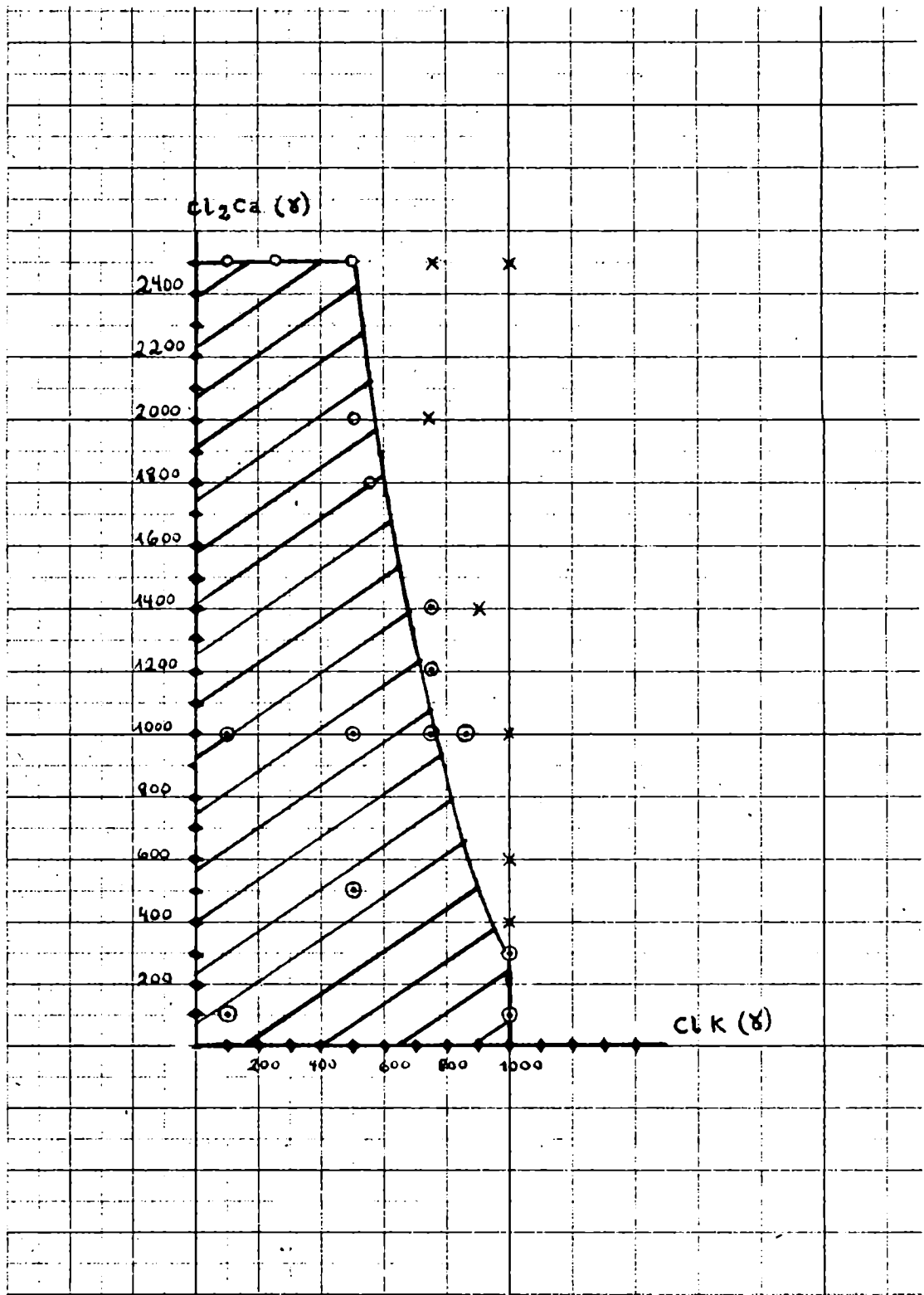


FIGURA 21.

de cloruro de sodio de 50 gammas aproximadamente.

Preparación de la escala. - (Calibración del electrodo gotero)

Se tomaron cuatro cantidades distintas haciendo seis determinaciones de cada una.

Se obtuvieron los polarogramas a la temperatura de 25°C con seis diferencias de -0,1° por medio de un termostato con termoregulador de mercurio.

Se obtuvo la siguiente tabla expresando las i_d en μA (s = 1/10)

[Na	50%	100%	200%	400%
Serie I	-	24,0	44,0	87,0
" II	11,0	22,0	47,5	95,0
" III	11,5	22,5	45,0	92,0
" IV	11,5	23,0	45,0	90,0
" V	11,0	-	46,0	92,0
" VI	12,00	24,0	46,0	94,0
/s	11,4	23,2	45,7	91,7
desv. stand.	0,8%	3,2%	1,2%	1,7%

Los datos de la columna correspondiente a 400 gammas fueron obtenidos con s = 1/20 pero se expresan en s = 1/10. Es preferible trabajar con concentraciones menores de 400 gammas (pueden efectuarse mejores diluciones de precipitado) a fin de trabajar con mayor sensibilidad del galvanómetro.

En la figura 22 se muestran los polarogramas obtenidos para la construcción de la escala, y en la figura 23 se representa gráficamente la misma colocando en abscisas cantidades de cloruro de sodio, sodio y óxido de sodio y en ordenadas, corrientes de difusión, expresadas en μA de deflexión del galvanómetro con sensibilidad reducida al décimo, y en microamperes, teniendo en cuenta que la sensibilidad del galvanómetro es $1,5 \times 10^{-3}$ μA /mm a la distancia a que se trabajó.

Se realizaron luego determinaciones a fin de observar términos inferiores de la escala con los siguientes resultados

ClNa	i_d en μA (s=1/10)
5	impreciso
10	2,5
10	3,0
20	4,5
20	5,0

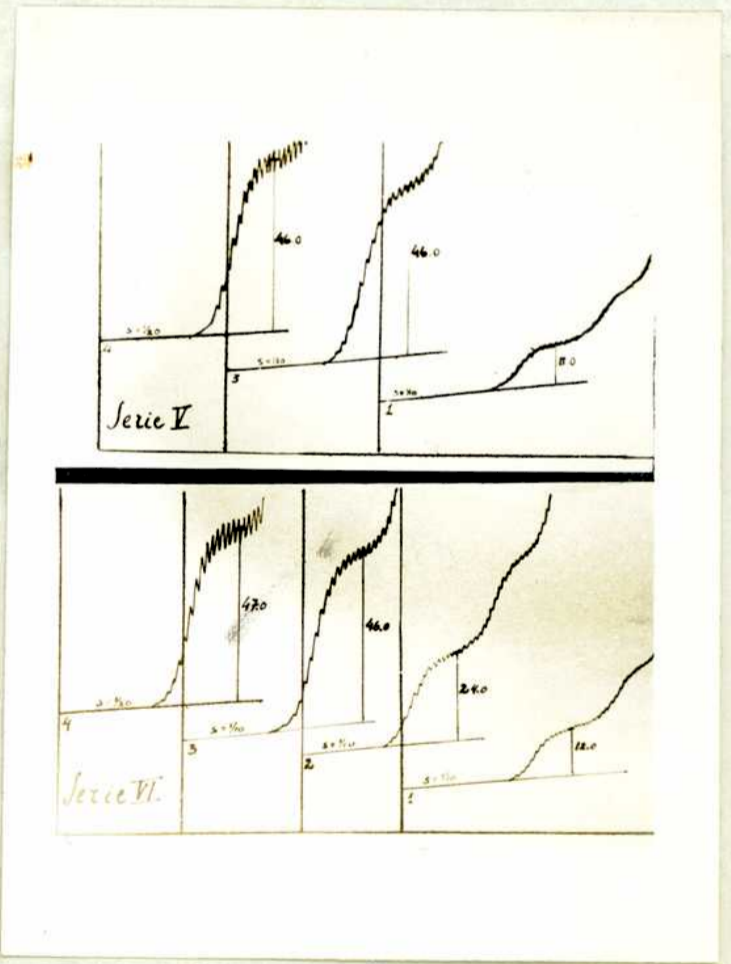
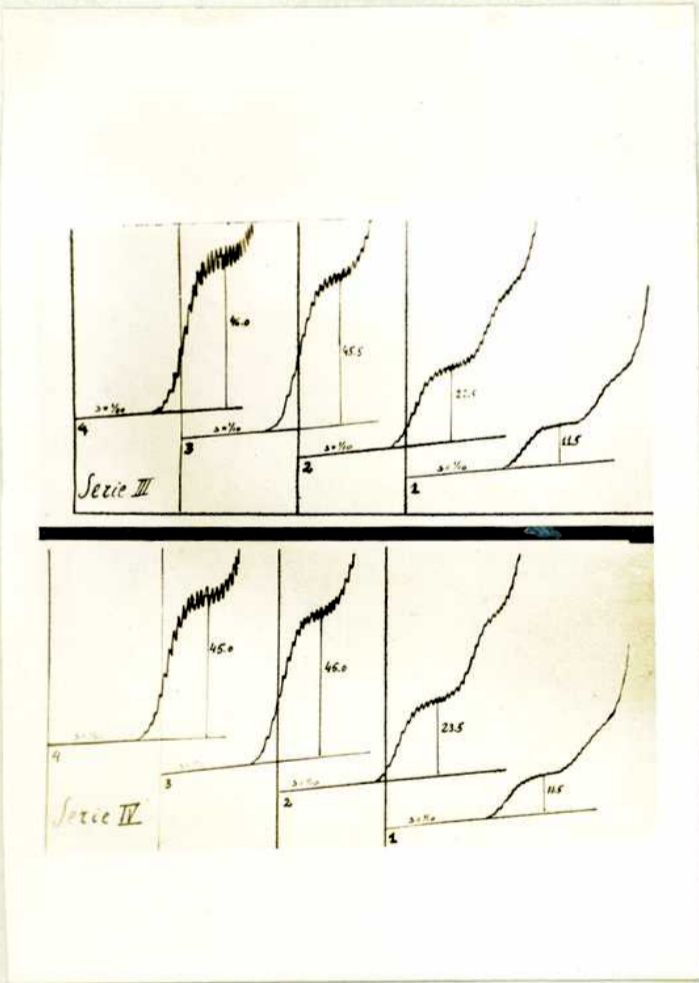
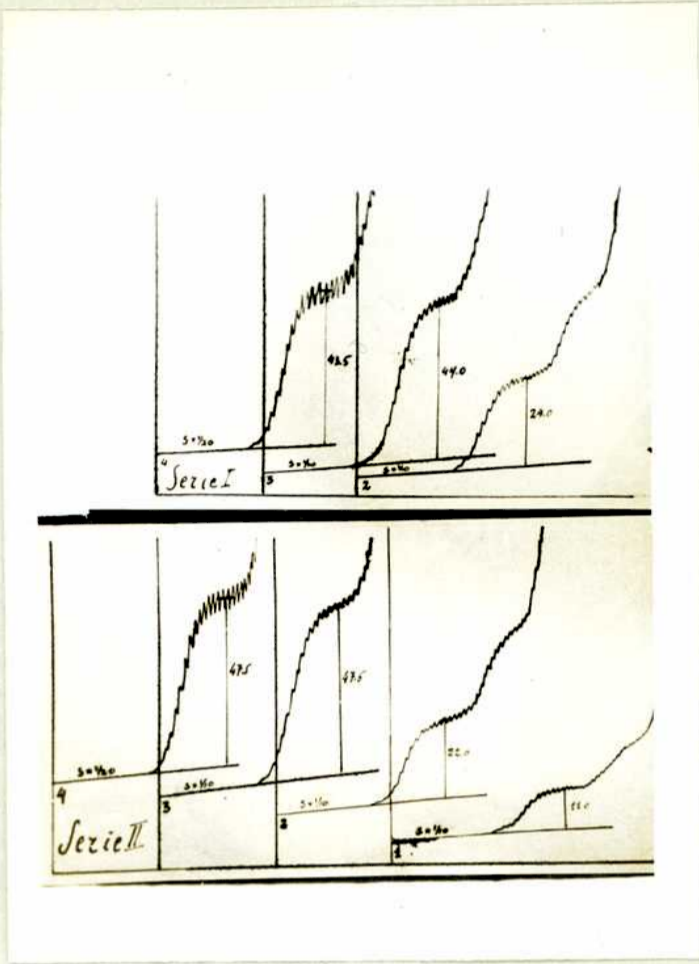
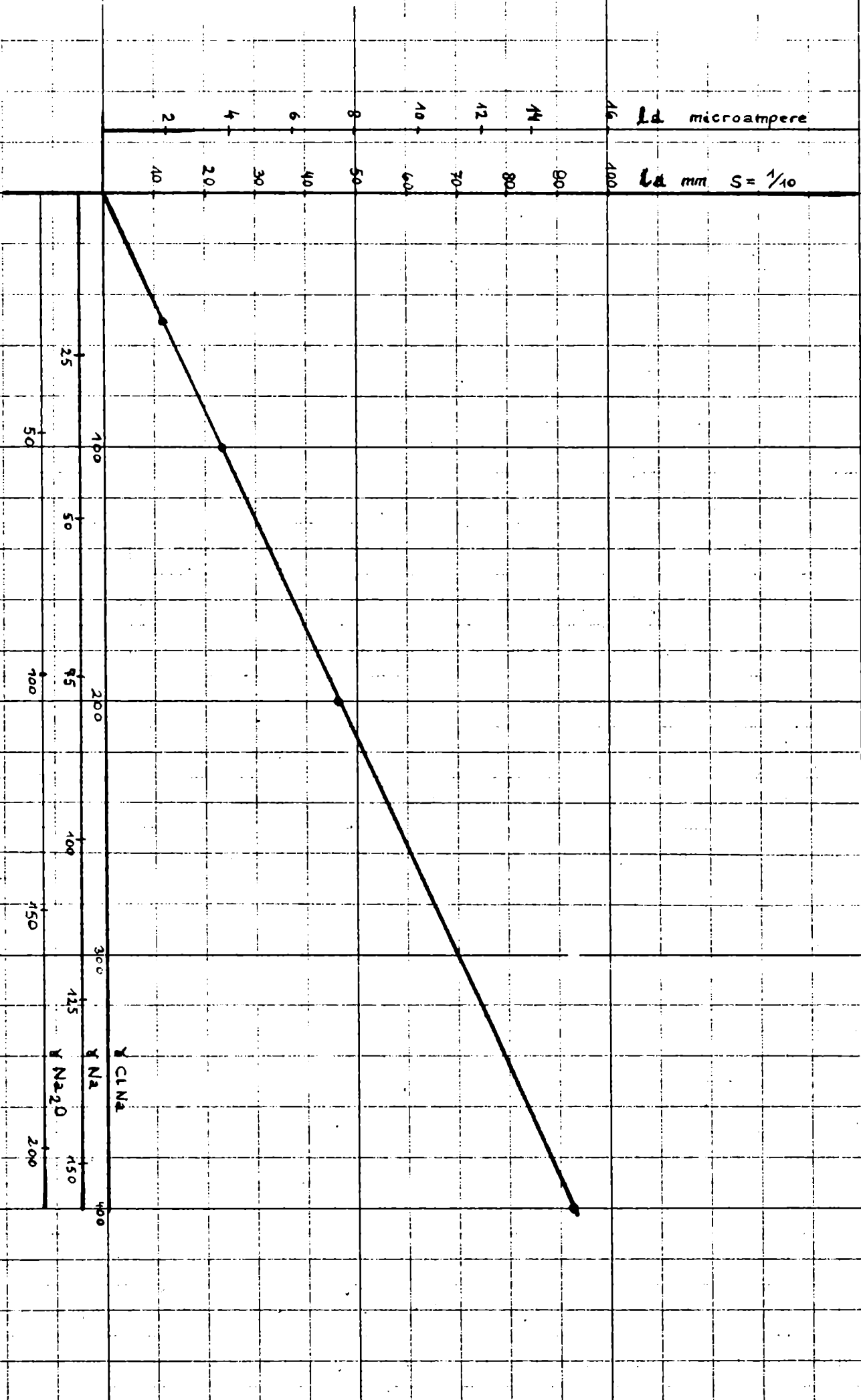
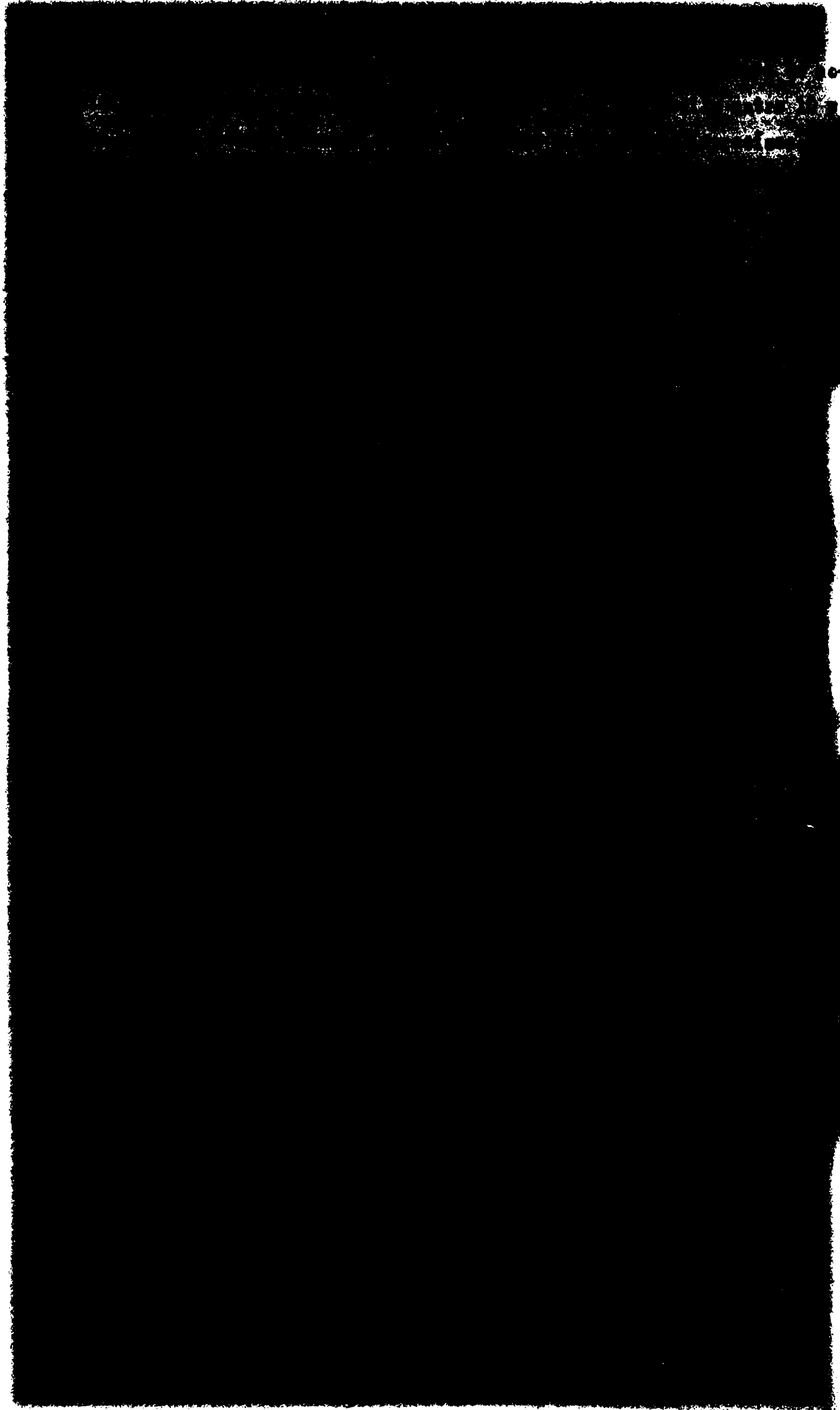


FIGURA 22.

FIGURA 23





A. DETERMINACIONES CON SOLUCIONES PUNAS DE CLORURO DE S. DIO

<u>Serie I (*)</u>			<u>Serie II</u>			
	ClNa γ	Id S_{\pm} 1/10 mm	ClNa γ	Id mm Sal/5	Sal/10	Sal/20
1.	20	impreciso	1.	20	9,0	4,5
2.	50	4,5	2.	50	21,5	11,0
3.	100	10,0	3.	100	22,5	11,5
4.	175	16,0	4.	175	38,0	19,0
5.	250	22,5	5.	250	59,0	29,0
6.	350	31,5	6.	350		39,5
7.	450	41,0	7.	450		51,5
8.	600	54,5	8.	600		71,0

Serie III

	ClNa γ	Id mm S_{\pm} 1/10
1.	20	4,5
2.	50	10,5
3.	80	18,0
4.	100	23,0
5.	125	-
6.	150	34,0
7.	200	45,0
8.	250	57,0

(*) Se disolvió el precipitado en 5 ml de electrolito soporte. En todas las demás determinaciones se disolvió en 2 ml.

B. DETERMINACIONES CON SOLUCIONES DE CLORURO DE SODIO Y CLORURO DE POTASIO.

TABLO.-

<u>Serie I</u>						
	ClNa γ	ClK γ	id mm Sol/10	Sol/20	Δid% (a)	
1.	50	-	10,6			
2.	50	25	-			
3.	50	50	11,0		4,8	
4.	50	100	10,5		-	
5.	250	-	50,5			
6.	250	125	50,5		-	
7.	250	250	50,5		-	
8.	250	500	52,0		3	
9.	500	-		50,5		
10.	500	250		50,5	-	
11.	500	500		50,5	-	
12.	500	1000		50,5	-	

<u>Serie II</u>						
	ClNa γ	ClK γ	id mm Sol/10	Sol/20	Sol/30	Sol/50 Δid%
1.	50	-	11,0			
2.	50	500	11,5			4,5
3.	50	2000	50,0	25,5		> 100,
4.	50	5000				50 > 100
5.	250	-	54,0	27,0	30	1,0
6.	250	2500			38	> 100
7.(b)	250	10000				
8.(b)	250	25000				

(c)

(a) Δid% significa la desviación por ciento de las determinaciones con electrodos de sodio y potasio con respecto a los testigos correspondientes con cloruro de sodio puro.

(b) Las determinaciones 7. y 8. de la serie II no se hicieron pues el carbonato de amonio no alcanzó a disolver todo el precipitado.

Serie III

	ClNa γ	ClK γ	Id mm Cal/10	Cal/20	Δμ%
1.	50	-	11,0		
2.	50	250	11,5		4,5
3.	50	500	11,5		4,5
4.	50	1000	11,0		-
5.	1000	-	22,5		
6.	100	500	23,0		2,3
7.	100	1000	23,0		2,3
8.	250	-	52,0		
9.(a)	250	1000	23,0		
10.	250	1500	59,0		13,5
11.	500	-		50	
12(b)	500	2000			

Serie IV

	ClNa γ	ClK γ	Id mm Cal/10	Δμ%
1.	50	-	11,0	
2.	50	1500	15,0	36
3.	100	-	22,5	
4.	100	1000	22,5	-
5.	250	-	50,0	
6.	250	1000	52,0	2

(a) La determinación a 9. es anormal. Se atribuye a una equivocación al medir la solución de cloruro de sodio.

(b) La determinación a 12 no se realizó por no disolver el carbonato de sodio todo el precipitado.

C. DETERMINACIONES CON SOLUCIONES DE CLORURO DE SODIO Y CLORURO DE

CALCIO.-

Serie I

	ClNa γ	Cl ₂ Ca %	1d mm Sol/10	Δ _{1d} %
1.	50	-	11,0	
2.	50	500	11,5	2,7
3.	50	5000	15,0	18
4.	-	5000	2,0	
5.	250	-	53,0	
6.	250	2500	55,0	1,9
7.	250	5000	59,0	7,6
8.	-	5000	2,0	

Serie II

	ClNa γ	Cl ₂ Ca %	1d mm Sol/10	Δ _{1d} %
1.	50	-	10,5	
2.	50	1000	11,0	1,0
3.	50	2500	12,0	4,7
4.	250	-	53,0	
5.	250	2000	55,0	2,3
6.	250	2500	53,0	-1,9

Para calcular las desviaciones (Δ%), se tuvo en cuenta las determinaciones serie 1, 4 y 8 ^{con} cloruro de calcio puro que causan para 5 mg una lectura igual a 2 mm

TABLO.-

Serie I

	ClNa %	ClK %	Cl ₂ Ra %	id mm sal/10	Δ _{id} %
1.	50	-	-	10	
2.	50	1000	2500	16,5	55
3.	250	-	-	48,0	
4.	250	1000	2500	49,0	-

Serie II

	ClNa %	ClK %	Cl ₂ Ca %	id mm sal/10	Δ _{id} %
1.	50	-	-	12,5	
2.	50	100	100	12,5	-
3.	50	100	1000	13,0	0,8
4.	50	500	500	13,0	-4
5.	50	500	500	13,00	2,4
6.	50	1000	100	13,0	4,
77	50	1000	1000	17,5	37
8.	50	1000	2500	17,5	32

Serie III

	ClNa %	ClK %	Cl ₂ Ca %	id mm sal/10	Δ _{id} %
1.	50	-	-	12,0	
2.	50	250	2500	13,0	-
3.	50	500	1000	12,5	0,8
4.	50	500	2500	13,5	4,2
5.	50	750	1000	12,0	-3,3
6.	50	750	2500	19,0	50
7.	50	1000	300	12,5	3,3
8.	50	1000	600	16,0	32

~~Series IV~~
 R. O. T. N. A.

	ClNa δ	ClK δ	Cl ₂ Ca δ	id mm Sol/10	Δ id %
1.	50	-	-	11,5	
2.	50	550	1800	13,0	7,0
3.	50	500	2000	12,5	1,7
4.	50	850	1000	12,0	1,0
5.	50	10000	400	15,0	2,8
6.	100	-	-	22,0	
7.	100	1000	2500	22,0	-4,5
8.	1100	800	2500	23,0	-
9.	100	1800	2200	23,5	2,7
10.	100	1800	2200	23,5	2,7
11.	150	-	-	23,5	
12.	150	1000	2500	33,5	-6,0

Series V

	ClNa δ	ClK δ	Cl ₂ Ca δ	id mm Sol/10	Δ id %
1.	50	-	-	11	
2.	50	750	1200	12	4,0
3.	50	750	1400	12	3,6
4.	50	750	2000	15	29,8

RESUMEN

Se ha estudiado la teoría general, técnica y aplicaciones del método polarográfico. Se ha puesto a punto para análisis en serie, un polarógrafo modelo H e y r o r s k y - S h i k a t a , de L e y b o l d ' s H a e h - f o i g e n A.C.. Se adoptó con este fin, el sistema de ánodo externo y el dispositivo inscriptor a lápiz, acoplando además un condensador de 2000 microfaraes en paralelo entre el galvanómetro y la célula de electro-lisis. Se determinó que la eliminación de las ondas del oxígeno puede efectuarse pasando una corriente de nitrógeno de 2-3 burbujas por segundo, durante 3 minutos.

Se ha estudiado un método indirecto para la determinación polarográfica de pequeñas cantidades de sodio, basado en la precipitación del acetato de uranio, magnesio y sodio en medio alcohólico y ulterior medida de la corriente de difusión del ión uranio en carbonato de amonio a media saturación como electrolito soporte. Con tal motivo se estudiaron previamente las ondas polarográficas del ión uranio, determinándose que en carbonato de amonio a media saturación, las corrientes de difusión son proporcionales a la concentración de dicho ión. Luego se verificó que cantidades de sodio de 10 a 150 gammas presentes en 1 ml de solución y precipitadas como acetato triple, según la técnica propuesta, dan una vez disueltas el precipitado en carbonato de amonio, ondas polarográficas correspondientes al ión uranio, cuyas corrientes de difusión son proporcionales a dichas cantidades.

La escala más apropiada es de 50 a 250 gammas de cloruro de sodio (o sea de 20 a 100 gammas de sodio). Puede prolongarse hacia mayores cantidades (500 gammas de cloruro de sodio, pero hay que trabajar con menor sensibilidad del galvanómetro, o mejor, aumentar el volumen de electrolito soporte. Puede trabajarse con menores cantidades que 20 gammas de sodio, con un aumento creciente del error que de un valor menor que 10%, llega a un 15-20% para cantidades de 8-10 gammas de sodio. Debe tenerse presente que deb trabajar siempre comparando los resultados con escalas obtenidas a la misma temperatura.

Cantidades hasta 2,5 mg de cloruro de potasio no interfieren, ni tampoco cantidades hasta 1 mg de cloruro de potasio. Si estas sustancias se encuentran conjuntamente en la solución, los límites máximos dependen de la cantidad de sodio presente. Si es mayor que 40 gammas (100 gammas de cloruro de sodio), son tolerables las cantidades mencionadas. Si es menor de

40 μ g debe tenerse en cuenta el gráfico de la figura 21.

El método se estudió con vistas a la determinación de sodio en extractos de suelo. Se muestra especialmente apto para el trabajo en serie (y debido a la pequeña cantidad de sodio que puede determinar permitiría trabajar sobre pequeñas cantidades de muestra, evitando la preparación de volúmenes grandes de extractos. Por otra parte, con respecto al método común de determinación de sodio en suelos, el gasto del reactivo de Kahane es solo la cuarta parte por cada determinación.

1944

1944

- 1.-Glazstone L. "An Introduction to Electrochemistry". New York (1942)
- 2.-Kolthoff I.M., y J.J. Lingane. "Polarography". New York (1941)
- 3.-Lingane J.J., y I.M. Kolthoff. J. Am. Chem. Soc. 61, 1645 (1939)
- 4.-Glendyk, I., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 3, 385 (1938)
- 4.-Ilkovic, D. Ibid. 6, 498 (1934)
- 5.-Ilkovic, D. Ibid. 6, 499 (1934)
- 6.-Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J. "Polarography" New York (1941)
- 7.-Kees, J. Collection Czechoslov. Chem. Commun. 10, 42 (1938)
- 8.-Kolthoff, I.M. y J.J. Lingane. Chem. Rev., 24-1 (1939)
- 9.-Collection Czechoslov. of Chem. Commun. 6, 498 (1934)
- 10.-Kolthoff I.M. y J.J. Lingane, "Polarography", New York (1941)
- .-Kolthoff I.M., y J.J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 61, 875 (1939)
- 11.-Hejedy, V. Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1, 319 (1929)
- 12.-Ilkovic, D., Ibid. 10, 249 (1938)
- 13, 14 y 15.-Heyrovsky J., Actualites Scientifiques et Industrielles n° 90 (1934)
- 16.-Kolthoff, I.M. y J.J. Lingane, "Polarography" New York, 1941
- 17.-Heyrovsky J., Actual. Scient. et Indust. No 90, Paris (1934)
- 18.-Ilkovic D, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 8, 13 (1936)
- 19.-Kolthoff I.M., y J.J. Lingane, "Polarography", New York (1941)
- 20.-Heyrova y J., e D. Ilkovic, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 7, 198 (1935)
- .-Kolthoff I.M., y J.J. Lingane "Polarography", New York (1941)
- .-Lingane, J.J., J. Am. Chem. Soc. 61, 2099 (1939)
- .-Lingane, J.J., Chem. Rev. 29, 1 (1941)
- 21.-Kolthoff, I.M. y C.E. Muller, J. Am. Chem. Soc 63, 1013 (1941)
- 22.-Frost, C.H. "Soil Analysis" London (1939)
- 23.-Kamule, R y D. González, Sesiones científicas Rioplatenses. Montevideo (1938)
- 24.-Kolthoff, I.M. y J.J. Lingane, "Polarography", New York (1941)
- 25.-Truhl, R. Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 10, 466 (1938)
- 26.-Lingane, J.J. Chem. Rev. 29, 1 (1941)
- 27.-Kolthoff I.M., y J.J. Lingane "Polarography", New York (1941)