

## Tesis de Posgrado

# Oxidación anódica del platino mediante corriente ondulada

Altmann, Simón Leonardo

1948

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Altmann, Simón Leonardo. (1948). Oxidación anódica del platino mediante corriente ondulada. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0527\\_Altmann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0527_Altmann.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Altmann, Simón Leonardo. "Oxidación anódica del platino mediante corriente ondulada". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0527\\_Altmann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0527_Altmann.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

OXIDACION ANODICA DEL PLATINO

MEDIANTE CORRIENTE ONDULADA

SIMON LEONARDO ALTMANN

Tesis para optar al grado  
de Doctor en Química. Facul-  
tad de Ciencias Exactas, Fí-  
sicas y Naturales. Universi-  
dad de Buenos Aires.

Padrino de Tesis: Dr. Rodolfo H. Busch

- 1948 -

Tesis: 527

Altman

Tesis 527

El autor agradece al Dr. Rodolfo H. Busch el entusiasmo con que apoyó este trabajo y sus valiosas sugerencias. Al Dr. Tedfílo Isnardi por permitirle disponer del local y material del Instituto de Física. A los Doctores Arturo E. Cairo y Jerus Rakován por facilitarle el uso del Laboratorio de Química Inorgánica para la realización de los análisis y colaborar en los mismos. Al Ing. Ernesto E. Galloni y Doctores J.A. McMillan y M.Mochulsky, por realizar los análisis röntgenográficos.

# CEFA

## INTRODUCCION

El problema de la formación de óxidos sobre electrodos de platino tiene gran interés teórico, ya que está relacionado con las teorías del sobrepotencial de oxígeno. Una cuidadosa compilación bibliográfica llevó a las siguientes conclusiones:

1.- Los datos obtenidos del comportamiento electroquímico del electrodo de platino no permiten obtener conclusiones definitivas ni sobre la oxidación del mismo, ni sobre el óxido que eventualmente se formaría.

2.- La oxidación del ánodo de platino por acción de la corriente continua se produce en tan pequeña cantidad que aleja toda posibilidad de estudio del producto obtenido.

3.- El ataque del ánodo de platino mediante corriente alterna superpuesta a continua (corriente ondulante), es conocido desde 1898 (Margules). Su estudio ofrece la única posibilidad de obtener evidencias directas de la oxidación del electrodo de platino. A pesar de medio siglo de trabajos sobre este tema, quedan sin aclarar las siguientes cuestiones:

a) La naturaleza del producto primario formado durante el ataque del electrodo (x).

---

(x) Briner y Yalda (1943) son los primeros en analizarlo, y para ellos sería un sulfato de composición no definida.

- F. E. N. A.
- b) Las condiciones en que se produce dicho ataque.
- c) La explicación teórica del proceso.

Han sido estos puntos los que hemos tratado de resolver. Para ello fué necesario hallar las condiciones que permitieran un rendimiento suficiente del producto de ataque del anodo.

Creemos haber obtenido conclusiones satisfactorias acerca de los puntos señalados en a) y b). Asimismo, ofrecemos una interpretación teórica provisoria del efecto de la corriente alterna, que debe ser sometida a ulterior comprobación experimental.

# E. O. F. N. A.

## PARTE I

### REVISION BIBLIOGRAFICA

#### 1- Acción de la corriente continua

Las primeras observaciones acerca del comportamiento de ánodos de platino, conducen a diferentes resultados. De la Rive (1) señaló el ennegrecimiento de los ánodos de platino. G. Ossan (2), afirma que se produce occlusión del oxígeno por el electrodo. En cambio T. Graham (3) observó durante electrólisis de soluciones diluidas de ácido sulfúrico, que el oxígeno se desprende del ánodo de platino sin "condensar con el metal". Una lámina que había sido empleada como ánodo durante largo tiempo, calentada al vacío no desprendía oxígeno, sino sólo pequeñas impurezas de anhídrido carbónico.

Helmholtz (4) por lo contrario, confirma las conclusiones de de la Rive y Ossan, y afirma que el oxígeno ocuye en el platino, aunque en mucho menor cantidad que la conocida para el hidrógeno. Cailletet y Collardeau (5) atribuyen la polarización de las pilas a este fenómeno, y observan que con electrodos de polvo de platino en los que es de esperar que la adsorción sea mayor, las corrientes de descarga son mucho más duraderas. Sin embargo, no puede comprobarse directamente la existencia de un depósito superficial. Así, Lippmann (6) estudia por medios ópticos (luz polarizada) las superficies de platino normales y anódicamente polarizadas y no halla diferencias. A pesar de ello, Rothé (7) afirma que debe producirse un depósito muy delgado de óxido, ya que un ánodo de platino polarizado, conserva la propiedad de dar una corriente secundaria cuando se lo asocia a otra lámina

ordinaria, aun después de lavado, en tanto que la pierde si se lo frota fuertemente.

McLeod (8) electroliza ácido sulfúrico de densidad 1.35 (48.5 %) con alta densidad de corriente (50 amp/cm<sup>2</sup>). El alambre del ánodo se ataca fuertemente y en el cátodo se deposita platino. Rier (9) no logra reproducir este resultado.

Warburg usando como electrolito ácido sulfúrico diluido observa que en el ánodo, después de varias horas, pasa platino a solución, el cual deposita en el cátodo. (10). Análogamente, Nylius y Fromm (11) encuentran que en electrolisis largas de soluciones de sulfato de cinc con ánodo de platino, se observan cantidades determinables de platino en el cinc depositado en el cátodo.

Kohlrausch (12) observa coloración parda del ánodo, al electrolizar soluciones de cloruro de platino. La atribuye a ataque del electrode.

Claser (13) estudia la disolución electrolítica de platino en cianuro de potasio, la cual es acelerada por amalgamas de sodio y potasio.

Las primeras experiencias que registran una disminución de peso del ánodo, son las de Marie (14) y Senter (15), realizadas independientemente. Marie ratifica los resultados de Kohlrausch y afirma que la coloración del ánodo se debe a una capa de peróxido de platino. Esta película es soluble en solución clorhídrica de yoduro de potasio. Además el mismo fenómeno se repite con distintos electrolitos: ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico e hidróxido de sodio en soluciones normales. Un electrodo de platino de 100 cm<sup>2</sup> de superficie, usado como ánodo durante 12 hs., con intensidad de 2 amp. y electrolito ácido sulfúrico normal, es tratado

con yoduro de potasio en solución clorhídrica para disolver la capa de óxido formada, y muestra una disminución de peso de 0.0008 g. La película parda es insoluble en ácido nítrico y desaparece por calentamiento al rojo del electrodo. No es soluble en ácido clorhídrico diluido sin yoduro de potasio. En presencia de éste se disuelve dejando yodo en libertad, por lo cual Marie atribuye naturaleza peroxídica al producto.

Senter encuentra que cuando se electrolizan soluciones diluidas de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio entre electrodos de platino, a potenciales demasiado bajos para descomponer el agua, se forma una sustancia oxidante que libera yodo de los yoduros. No obtiene cantidad suficiente para identificarla. Pequeñas cantidades de platino son disueltas del ánodo, cuando el electrolito es ácido sulfúrico, pero no con álcali.

Experiencias posteriores confirman el ataque del ánodo, aunque en ningún caso se determina la naturaleza del producto formado, que se supone un óxido.

Ruer (16) logra disolver pequeñas cantidades de platino, mediante corriente continua periódicamente interrumpida, en soluciones de ácido sulfúrico añadidas de reductores. Sus resultados se señalarán en el párrafo 3, por cuanto están relacionados con sus experiencias sobre corriente ondulada.

Posteriormente, estudiando la pasividad del platino, Ruer(17) encuentra que éste disuelve por acción de corriente continua sólo, en mayor cantidad cuando se emplean concentraciones "alternantes" de ácido sulfúrico. Usa dos cubas en serie, una con ácido sulfúrico 30 % en peso, y otra 6%. Cada 12 hs. cambia los ánodos (20 cm<sup>2</sup> de cuba. Con intensidad de 0.8 amp. y en 7 días, cada uno pierde 0.7 mg. En el mismo tiempo, sin alternar las soluciones, la pér-



de peso es de 0.1 mg. La interpretación que da Ruer de este proceso es la siguiente: en solución diluida se forma un óxido de platino amarillo, insoluble, que torna pasivo al platino, impidiendo su posterior oxidación. Esta capa protectora se disuelve en ácido de 50%.

Thiel (18) determina pérdidas de peso de hasta 0.0024 g. en ánodos de platino, durante electrólisis de soluciones amoniacales de nitrato. Newbery (19) observa que la superficie del ánodo, por electrólisis continuada en solución alcalina, se cubre de una capa negra, que pasa por calentamiento a platino gris.

Kohlshütter y Stüger estudian mediante un contractómetro las variaciones mecánicas de la superficie de un electrodo, provisto de una delgada capa de platino. Se electroliza en medio sulfúrico 2N e hidróxido de sodio 2N. Se observa que por aumento del potencial se produce una dilatación del electrodo, la cual se atribuye a la formación de un óxido de platino inestable. (20).

Iljinsky y Lapin (21) observan mediante el microscopio el recubrimiento de la superficie del ánodo (electrolito agua) con una película densa y adherente. Por aumento del potencial se desprenden partículas de la capa y se dirigen cataforéticamente a través del electrolito hacia el cátodo.

Arnst polariza anódicamente un delgado alambre de platino durante 6 días, con alta densidad de corriente ( 26 a 36.5 amp/cm<sup>2</sup>) en solución al 50% de ácido sulfúrico. La superficie del alambre aparece ampollada. A veces aparece una coloración dorada del ánodo, y en ocasiones manchas rojizas y pardas, verosíblemente de óxido de platino. El platino puro es más atacado que el técnico. (22).

Masing y Laue (23) emplean hidróxido de potasio normal como anolito. Después de largas electrólisis con densidad de corriente 1 amp/cm<sup>2</sup> el ánodo toma un color amarillá y se percibe olor a ozono. Se admite que se forma en el ánodo PtO<sub>3</sub>, en tanto que pasa

platino a la solución. El cátodo toma un color gris negrozco, debido a que precipita platino finamente dividido sobre él.

### Bibliografía.

Se pueden consultar revisiones bibliográficas en las siguientes obras:

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, tomo 68C, p.34 y tomo 68B, p.25.(1939).

F.Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen. 4 Auflage. Leipzig. (Johann Barth), 1923. p.426 y sig.

- (1) de la Rive. Compt. Rend. 7, 1062, (1838); Pogg. Ann. 46, 490, (1839)
- (2) G. Cassan. Pogg. Ann. 67, 374, (1846)
- (3) T. Graham. Proc. Roy. Soc. 16, 424, (1867-1868); Phil. Mag. 4, 36, 65, (1868); Pogg. Ann. 134, 324, (1868); Lieb. Ann. Supplementbd. 6, 288, (1868); Compt. Rend. 66, 1016, (1868).
- (4) Helmholtz. Ber. Berl. Akad., 591, (1873); Pogg. Ann. 150, 488, (1873) Wissenschaftliche Abhandlungen, tomo 1, p.828, Leipzig (1882).
- (5) L. Cailletet y A. Collardet. Compt. Rend. 119, 850-54, (1894)
- (6) Lippmann. J. de Phys. 10, 202, (1881).
- (7) A. Lothé. Ann. d. Chim. et d. Phys. [8], 1, 215-289, (1904).
- (8) Moles. J. Chem. Soc. 49, 591, (1880).
- (9) P. Ruer. Z. physikal. Chem. 44, 81-113, (1903), v.p. 85.
- (10) A. Warburg. Ann. Physik. [3], 38, 321-44, (1889).
- (11) F. Mylius y G. Tromms. Z. Anorg. Chem. 9, 144, (1895).
- (12) F. Kohlrausch. Ann. Physik. [3], 63, 423-30, (1897).
- (13) F. Glaser. Z. Elektrochem. 9, 11-17, (1903).
- (14) C. Marie. Compt. Rend. 145, 117-8, (1907).
- (15) G. Center. Trans. Faraday Soc. 2, 142-9, (1907).
- (16) R. Ruer. Z. Elektrochem. 11, 10-12, (1905).
- (17) R. Ruer. Ibid. 14, 309-14 (1908); Ibid. 14, 633-34 (1908).
- (18) A. Thiel. Ibid. 14, 201-8, (1908).
- (19) A. Newbery. J. Chem. Soc. 109, 1071, (1916)
- (20) V. Kohlschütter y H. Stähler. Helv. Chim. Acta. 4, 822, (1921)
- (21) A. P. Iljinsky y N. F. Lapin. S. S. S. R. naučno-techn. Upravlenie V. S. N. Ch. (en ruso) n° 300, 65, 70, (1939).
- (22) A. Arnät. Festschrift zum fünfzigjährigen bestehen der Platinumschmelze G. Siebert, G. m. b. H., Hanau, 1931, p. 9 y 10.
- (23) G. Masing y G. Laue. Z. physikal. Chem. A178, 1-14, (1937), v.p. 5.

### 2.- Acción de la corriente alterna.

De la Rive (1), parece haber sido el primero en ensayar la acción de la corriente alterna producida por una máquina magneto-eléctrica sobre diferentes electrolitos; estableció que el desprendimiento de gas en los electrodos de un voltámetro es tanto más im-

portante cuanto mayor la densidad de la corriente y más baja frecuencia. Mostró igualmente que los electrodos metálicos según su naturaleza, son rápidamente deteriorados o destruidos. Para el platino señaló el fenómeno del platinado (2).

Drechsel (3) emplea corriente continua cuya polaridad alterna mediante un conmutador. Con soluciones de carbonato de amonio hay ataque del electrodo (pérdida de peso 0.1 g. en 10 hs.) y formación de una sal de platino en la solución. Lo mismo observa con soluciones de carbaminato de amonio (4). Mediante corriente alterna (60 ciclos) de un generador Siemens, el electrolito (solución de carbonato de potasio), oscurece en pocos minutos debido a la formación de una suspensión de negro de platino.(5).

Gerdes(6) estudia las sales obtenidas por el método de Drechsel y aísla tres. Son sales básicas de platino.

Brochet y Petit (7) muestran que la disolución de platino en soluciones de cianuros es mucho mayor con corriente alterna que con continua. Ruer (8) señala disminución de peso de los electrodos y pequeño ampollado de la superficie, en parte por platinado y en parte por disolución del platino a causa del oxígeno disuelto en el ácido. En cambio, empleando como electrolito ácido sulfúrico adicionado de oxidantes (permanganato, mezcla crómica, etc.) la disolución del platino es apreciable.

Marsh (9) estudia el desprendimiento de gas durante electrólisis con corriente alterna, el cátodo se calienta después de un tiempo de iniciada la misma. Simultáneamente el electrodo de platino toma color negro o grisáceo. Usado luego como ánodo en corriente continua, o fuertemente calentado, recupera la propiedad de desprender gas. Se puede suponer que el platino es oxidado durante el semiperíodo anódico, y que el óxido se reduce durante el siguiente semiperíodo

catódico. Tales oxidaciones y reducciones alteran la constitución de la superficie, haciéndola más porosa, y más sensible a ulteriores procesos de oxidación y reducción.

### Bibliografía

- (1) De la Rive. Compt. Rend. 4, 835, 909, (1837).
- (2) De la Rive. Pogg. Ann. 45, 416; 46, 490; Mémoires de la Société de Phys. et d'Histoire nat. de Genève, 8, (1838); Compt. Rend. 7, 1061, (1838).
- (3) Drechsel. J. für prakt. Chem., 2ª serie, 20, 378-80, (1872)
- (4) D. Drechsel. Ibid. 22, 476-88, (1880).
- (5) E. Drechsel. Ibid. 25, 229-52, (1884).
- (6) Cerdes, Ibid., 26, 257, (1882)
- (7) A. Brochet y J. Petit. Ann. d. Chim. et d. Phys. [8], 3, 433-500, (1904).
- (8) K. Ruer. Z. physikal. Chem. 44, 81-113, (1903).
- (9) S. Marsh. Proc. Roy. Soc. 97A, 124-44, (1920). Véase también: S. Marsh y A. E. Evans, Ibid. 102A, 328, (1923).

### 3.- Acción de la corriente ondulada

Se denomina corriente ondulada (undulant current, wellenstrom) por iniciativa de Heinke (1), a corriente continua a la cual se ha superpuesto corriente alterna. Para un estudio de la corriente ondulada desde el punto de vista electrotécnico véase el artículo de Halla (2). En él figura además una bibliografía general muy completa sobre electrolisis con corriente ondulada.

Max Margules (3) fué el primero en señalar que el platino se disuelve en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, y otros electrolitos bajo la influencia de corriente alterna superpuesta a continua. Las experiencias de Margules no son cuantitativas, y las condiciones eléctricas no están bien definidas. Ruer (4) comienza sus estudios sobre disolución electrolítica del platino mediante corriente ondulada, reproduciendo cualitativamente las experiencias de Margules. Emplea como fuente de alterna un conmutador rotatorio y pilas en paralelo. (Esto último es poco habitual, las experiencias posteriores, tanto de Ruer como de otros fueron he-

chas con las fuentes de alterna y continua puestas en serie). "como resultado de estas experiencias se tiene que los electrodos después de muy poco tiempo se cubren con una gruesa costra amarilla, la cual poco a poco se desprende parcialmente del electrodo y luego flota y lentamente se disuelve en el ácido sulfúrico". Hay que hacer notar que esta es la única mención que hace mención de la formación de un producto sólido durante la electrólisis. Sus experiencias posteriores conducen exclusivamente a la disolución del electrodo.

Dichas experiencias son realizadas en forma cuantitativa, em-

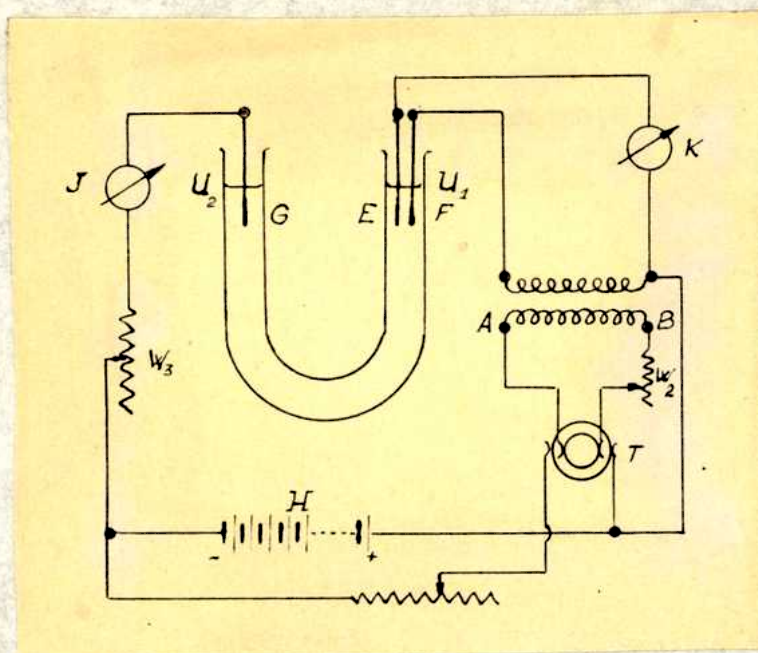


fig.1

pleando el circuito de la fig.1. T es un transformador rotatorio (ca. 3000 r.p.m.), H una batería de 72 v, k un amperímetro térmico, J un amperímetro de continua.

E es un ánodo de controlador, ya que sobre él no actúa la corriente alterna. La temperatura del electrolito es de 18°.

Se comprueba que con corriente continua sólo y electrolito ácido sulfúrico al 66%, el ánodo se mantiene inalterado, en tanto que con alterna hay un principio de platinado. Por superposición de alterna y continua el ánodo experimenta una pérdida de peso de hasta 0.0475 g. en media hora, según las condiciones de densidad de corriente. El ánodo de continua (E), permanece inalterado.

Los electrodos son de 2.5 cm<sup>2</sup>, lo cual da para el cálculo de la densidad de corriente 5 cm<sup>2</sup> para la corriente alterna, teniendo

en cuenta ambas caras , y lo  $\text{cm}^2$  para la continua (recuérdese que hay dos ánodos de continua).

Muer emplea intensidades de corriente continua de 0.008 a 2.4 amp. Para cada intensidad de continua varía la de alterna de 0.1 a 2.4 amp. Comprueba que el rendimiento depende fundamentalmente de los valores de ambas intensidades. A intensidad de continua constante, la cantidad de platino disuelta aumenta con la intensidad de alterna, hasta llegar a un máximo, pasado el cual un aumento de esta última conduce a una disminución del rendimiento. Para valores altos de alterna se produce ampollado del electrodo.

El rendimiento depende también de la frecuencia de la corriente alterna. Al variar el número de vueltas del transformador rotatorio de 2000 a 3600 r.p.m. , la cantidad de platino disuelta en media hora pasa de 26.7 mg. a 39.4 .

La solución de sulfúrico, en la que se ha disuelto el platino, toma un color marrón oscuro. Muer disuelve 15 ml en medio litro de agua, calienta, filtra el producto marrón chocolate precipitado y lo lava con agua hirviendo. Los resultados de dos análisis del producto, secado a  $100^\circ$  son:

I	Pt	71.65%	SO <sub>3</sub>	6.26%
II	Pt	72.86%	SO <sub>3</sub>	5.82%
		(72.71%)		(5.97%)

Entre paréntesis figuran los valores calculados para la fórmula  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot \text{PtO}_2$  , que propone Muer.

En cuanto a la interpretación del proceso, según Muer es la siguiente: la corriente continua forma un óxido (quizá mediante la acción de ácido persulfúrico como producto intermedio), el cual es reducido por la componente catódica de la corriente alterna a un óxido inferior, soluble en ácido sulfúrico. Que el efecto de

la corriente continua es puramente de oxidación, se demuestra substituyéndola por oxidantes (crómico, permanganato, etc.), que agregados al electrolito permiten la disolución del platino por corriente alterna sola.

Por otra parte, (cf. § 1) Mer logra disolver pequeñas cantidades de platino substituyendo la componente catódica de la corriente alterna mediante reductores. Emplea corriente continua periódicamente interrumpida mediante un interruptor rotatorio. El objeto de éste es permitir que el reductor actúe sobre el óxido formado, lo lleve a un óxido inferior y permita su disolución. Con electrolito ácido sulfúrico 50%, adicionado de sulfato ferroso y anhídrido sulfuroso, la pérdida de peso de un ánodo de 30 cm<sup>2</sup>, en 5½ hs. de electrólisis, es de 0.0115 g. (5).

Mer (cf. 6) observa además una disminución del potencial anódico por superposición de corriente alterna. P.ej. para 0.1 amp. en continua, el potencial del ánodo es 3.10 v. sin alterna, y 1.92 superponiendo alterna de intensidad 0.4 amp.

Al contrario de Mer, con quien mantiene una prolongada polémica, A. Brochet y J. Petit (7), afirman que el efecto de la corriente alterna es puramente "mecánico", ya que determina una pulverización del platino, el cual en estas condiciones se disuelve espontáneamente en el electrolito. Realizan experiencias con soluciones de cianuros, particularmente de bario, y observan la formación de platinocianuro de bario. En este caso es el cátodo el que se disuelve. La influencia de la corriente alterna se debe a la variación periódica de la densidad de corriente que produce. En efecto, corriente alterna rectificada media onda, mediante válvula de aluminio, realiza el mismo efecto que la corriente ondulada.

Leo Stuchlik (8) analiza un producto obtenido en condiciones análogas a las de Margules. Emplea como electrolito ácido sulfúrico

co de densidad 1.94, del cual separan cristales que purificados arrojan:

Pt 42.40%	$SO_4$ 42.44%	$H_2O$ (diferencia)	115.16%
(42.43)	(41.86)		(15.66)

Entre paréntesis figuran los valores calculados para la fórmula  $Pt(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ .

Chosh (9) reproduce las experiencias de Suer pero con corriente alterna de 500 ciclos. En estas condiciones no observa ataque de los electrodos. Sus ensayos se realizan en un intervalo muy limitado de intensidades de corriente.

Por larga acción de corriente alterna superpuesta a continua, el ánodo de platino se recubre de una capa de óxido dorada o negra según las condiciones. Según el potencial predominante en la electrólisis prevalecen en la capa los óxidos inferiores o los superiores de platino. Con esta hipótesis se explican esas diferentes coloraciones. (Grube y Dulk, 10)

Grube y Saumeister (11) con el objeto de estudiar el potencial de electrodos de platino oxidado, los preparan mediante corriente ondulante. Usan una chapa de platino pulido, de 1.8 x 3.6 cm., electrolito ácido sulfúrico 2N, 0.6 amp en cc. y 1 amp en ca.. En 18 hs. el electrodo se recubre de una capa dorada. Emiten la hipótesis de que dicha capa es una solución sólida de óxidos de platino, en especial  $PtO_3$  y  $PtO_2$  aunque no se descarta la presencia de  $PtO$ . Ello surgiría del comportamiento electromotriz del electrodo.

Malquori (12) realiza electrólisis con corriente ondulada y ánodos de platino, pero obtiene sólo ozono.

En 1943 Briner y Yalda (13) describen un proceso análogo al de Suer. En determinadas condiciones observan la formación de un depósito pardo sobre el electrodo. Con fines de análisis recogen



en varias operaciones, pequeñas cantidades del producto, que lavan con alcohol de 95° y luego con alcohol absoluto, en el cual es insoluble. Se filtra y seca al vacío. Se efectúa microanálisis determinando platino por calcinación y azufre por tratamiento con agua regia y precipitación con cloruro de bario. Resulta:

I	Pt 62.5%	S 4.1%
II	Pt 58.9%	S 4.3%

Los autores señalan que el producto contiene menos platino y más azufre que el de Ruer, por lo que concluyen que contiene más sulfato y sobre todo cuerpos peroxídicos.

Las condiciones empleadas son: ánodo lámina de 1 cm. de lado; cátodo lámina de 4.5 x 1.5 cm. Electrolito en baño de hielo. Según los autores el depósito es más marcado con intensidad máxima de alterna superior a la de continua, y en solución sulfúrica 38%. Para 50 ciclos y 1 amp en continua trabajan con intensidad máxima alterna de 1.05 y 1.67 amp. Con frecuencia 1800 ciclos, o en otras condiciones hay producción de ozono. Con alterna sola, platinado. No hay datos cuantitativos sobre rendimientos.

### Bibliografía

- (1) Heinke. Ann. Physik 4, 1,460, (1900).
- (2) F.Halla. Z.Elektrochem. 35, 938-47, (1929).
- (3) M.Margules. Wied. Ann. 65, 629, (1898); 66, 540, (1898).
- (4) R.Ruer. Z.physikal.Chem. 44, 81-113, (1903). Un resumen de este trabajo se encuentra en Z.Elektrochem. 9, 235-39, (1903).
- (5) R.Ruer. Z.Elektrochem. 11, 10-12, (1905).
- (6) R.Ruer. Z.Elektrochem. 11, 661-81, (1905).
- (7) A.Brochet y J. Petit. Ann.d.Chim.etPhys. VIII, 3, 433-89, (1904). Z.Elektrochem. 10, 909-22, (1904). Compárese con: R.Ruer. Z.Elektrochem. 11, 661-81, (1905) y M.Le Blanc. Z.Elektrochem. 11, 9-10, (1905)
- (8) L.Stuchlik. Ber. 37, 2913-15, (1904).
- (9) J.C.Ghosh. J.Am.Chem.Soc. 37, (733-52, (1915).
- (10) G.Grube y B.Dulk. Z.Elektrochem. 24, 246, (1918)
- (11) G.Grube y L.Bauseister. ibid. 30, 322+32, (1924)
- (12) G.Malquori. Atti della Reale Acc.Naz. del Lincei, 33, (2° sem.) 102-6, (1924).
- (13) E.Briner y A.Yaldn. Helv.Chim.Acta 26, 1829-35 (1943). Detalles del circuito en el trabajo de E.Briner y H.Hoefer, ibid., 26, 913-22, (1943). Véase también ibid. 26, 1162-66, (1943).

#### 4.- Los óxidos de platino y el comportamiento del platino como ánodo.

A continuación haremos una reseña de las evidencias experimentales, que afirman o niegan la formación de óxidos sobre ánodos de platino, en base a mediciones físicoquímicas del potencial de electrodo.

El sobrepotencial de oxígeno sobre platino fué explicado por Haber y otros (1), admitiendo que el oxígeno se descarga sobre el ánodo polarizado formando óxidos de platino, los cuales ceden oxígeno atómico al descomponerse. La reacción  $2O \rightarrow O_2$  es lenta, y origina la presencia de un exceso de oxígeno atómico en el electrodo, equivalente a un exceso de cargas positivas, el cual determina un aumento del potencial positivo del electrodo.

De ser correcta esta teoría, los potenciales de equilibrio de electrodos de óxido de platino, deben ser iguales al potencial del electrodo de platino para el cual comienza el desprendimiento de oxígeno<sup>(x)</sup>. Este se encuentra, de acuerdo a Bennowitz (3), entre  $E_H = + 1.50$  v. y  $+ 1.63$  v., según la superficie del electrodo.

R. Lorenz y colaboradores miden los potenciales de equilibrio de  $PtO_2$  y  $PtO$ , y encuentran valores inferiores a  $+ 1.10$  v.(4). Análogamente, Grube (5) determina para  $PtO_2 \cdot 2 H_2O$  y  $PtO$  sobre Pt en solución de ácido sulfúrico 2N, los potenciales de  $+ 1.04$  v. y  $+ 0.90$  v. respectivamente. En cambio Grube y Dalk (6) obtienen para un electrodo de  $PtO_2$  en ácido sulfúrico 2N un potencial de  $-1.50$ v. Como se puede tener, según se ha dicho, electrodos polarizados a  $+ 1.60$  v. los autores sugieren la presencia en los mismos de un óxi-

(x). Hay que recordar que estos trabajos se refieren al sobrepotencial definido primitivamente por Caspari (2), en base a la aparición de burbujas sobre el electrodo ("Mindenstensüberspannung")

do superior de platino, como  $PtO_4$ .

Otro conjunto de evidencias experimentales se obtiene del estudio de las curvas de variación del potencial del electrodo en función de la densidad de corriente polarizante.

Bennewitz (7) observa un estado estacionario del potencial en dicha curva para 0.76 v., el cual interpreta como debido a la formación de un óxido o hidróxido de platino.

Grube y Dulk (8) estudian el potencial de electrodo a corriente continua constante y superponiendo densidades variables de corriente alterna. Las curvas muestran inflexiones, atribuidas a la formación de óxidos.

Marsh y Evans (9) analizan las variaciones del potencial de un electrodo con corrientes polarizantes alterna y continua, e interpretan los resultados admitiendo la oxidación del electrodo.

Bowden (10) estudia, el primero, los fenómenos que se producen cuando se lleva un electrodo de la región de los potenciales anódicos, en la cual se desprende oxígeno, a la de los catódicos, en la que se desprende hidrógeno. El potencial cae linealmente al principio y luego se mantiene estable un tiempo en  $E_H = + 0.37$  v., después de lo cual cae linealmente hasta el potencial reversible de hidrógeno. El "arresto" del potencial se debe a la reducción de un óxido, cuyo potencial en soluciones saturadas de hidrógeno es  $+ 0.37$  v. Si se deja un ánodo en circuito abierto cae lentamente el potencial a  $+ 0.62$  v., que es el que corresponde a ese mismo óxido en soluciones saturadas de oxígeno.

Como comprobación, Bowden obtiene esos mismos valores del potencial para electrodos de  $PtO_2$  (preparados por el método de

Rideal y Mansbrough-Jones).

Butler y colaboradores (11) señalan que la duración del arresto (o sea la cantidad de electricidad pasada durante el mismo, y empleada según Bowden en la reducción del óxido), depende fuertemente de la agitación de la solución. Además, que dicho arresto se produce en electrodos de platino que no han sido previamente polarizados como ánodos, si se sumergen en soluciones con oxígeno disuelto. Concluyen en que el arresto se debe a la reducción del oxígeno adsorbido sobre el electrodo. Sobre este problema véanse los trabajos de Slygin y Frankin(12) y Arshler (13).

Hoar (14), propone un mecanismo para interpretar el electrodo de oxígeno, en base a la formación de capas de óxido en la superficie. Miller y Hering (15), discuten esta teoría.

Klemenc (16) explica los procesos de oxidación anódica en base a la formación de óxidos de fórmula  $PtO_{2n}$ , como producto intermedio.

Recientemente Hickling (17) realiza un interesante estudio sobre el electrodo de platino. Emplea corriente pulsante, determinando el potencial mediante un amplificador electrónico y tubo de rayos catódicos con registro fotográfico. En el semiciclo de polarización anódica se distinguen tres etapas: 1- un aumento de potencial lento, atribuido a la ionización del hidrógeno adsorbido. 2.- un aumento rápido lineal, atribuido a la carga de la doble capa. 3.- un cambio lento y aproximadamente lineal hasta llegar al desprendimiento de oxígeno.

El comienzo de la tercera etapa está bien definido, y corresponde al potencial de + 0.87 v. en solución ácida. Hickling compa-

ra con el dato de Grube (v. supra) para el potencial de PtO en solución de sulfúrico y supone que esta etapa representa el comienzo de la formación de óxido sobre el electrodo (PtO).

Corroborar esto lo siguiente: desde que comienza esta etapa hasta que se alcanza un potencial estable es necesario pasar aproximadamente  $10^{-3}$  coul. por  $\text{cm}^2$  de superficie aparente de electrodo. Esta cantidad de electricidad deposita  $3.1 \times 10^{15}$  átomos de oxígeno. En  $1 \text{ cm}^2$  de platino se estima hay  $1.6 \times 10^{15}$  átomos del metal, y la superficie real del platino es cerca del doble de la aparente. O sea; en  $1 \text{ cm}^2$  de superficie aparente de platino hay  $3.2 \times 10^{15}$  átomos. La capa de oxígeno depositada en esta etapa es pues, monomolecular.

Hickling rechaza la consideración de Butler ya señalada, de que se trata de oxígeno adsorbido, ya que se puede admitir que la reducción del oxígeno disuelto en la solución, observada por dicho autor, se realiza mediante la formación intermedia de óxido en el electrodo.

### Bibliografía

- Son útiles las siguientes revisiones bibliográficas:
- G. Glanner-Breitinger. Pt. Elektrochemisches Verhalten des Metalls. (Überspannungerscheinungen), in Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie. Tomo 68B, (1939). Reseña muy completa de las teorías que relacionan el sobrepotencial con los óxidos de platino.
- J.A.V. Butler. Electrocapillarity. The Chemistry and Physics of Electrodes and other Charged Surfaces. Londres, (Methuen), 1940. Cap. VI: sobretensión. Cap. VIII, p. 174-76; absorción de oxígeno en los ánodos.
- F.P. Bowden y J.N. Agar. Ann. Reports Chem. Soc. 34, 107, (1937).
- K. Wirtz. Z. Elektrochem. 44, 303, (1938). Estos dos últimos artículos son reseñas de sobretensión.
- (1) F. Haber. Z. anorg. Chem. 51, 356, (1906); R. Lorenz y H. Hauser, *ibid.* 51, 81, (1906); R. Lorenz, Z. Elektrochem. 14, 781, (1908); E. Bose, *ibid.* 15, 11, (1909); F. Foerster, Z. physikal. Chem. 69, 206, (1909).
  - (2) Caspari. Z. physikal. Chem. 30, 89, (1899).
  - (3) K. Bennewitz. *ibid.* 72, 202-24, (1910).
  - (4) R. Lorenz y H. Hauser, *loc. cit.*; R. Lorenz y E. Lauber, Z. Elektrochem. 15, 206, (1909); R. Lorenz y P. E. Spielmann, *ibid.*

- 293-349, (1909); R. Lorenz, Z. Elektrochem. 15, 661, (1909).
- (5) G. Grube. *ibid.* 16, 621 (1910)
- (6) G. Grube y B. Dulk. *ibid.* 24, 237-48, (1918).
- (7) K. Bennewitz. *loc. cit.*
- (8) G. Grube y B. Dulk. *loc. cit.*
- (9) S. Marsh y A. B. Evans. *Proc. Roy. Soc.* 102A, 328, (1923)
- (10) F. P. Bowden. *ibid.* 1125A, 446-62, (1929).
- (11) Butler y Armstrong. *Proc. Roy. Soc.* 137A, 604, (1932); Armstrong Himsforth y Butler, *ibid.* 143A, 89, (1933); J. A. V. Butler y G. Drever. *Trans. Faraday Soc.* 32, 427-35, (1936).
- (12) A. Slygin y A. Frankin. *Acta Physicochimica U. R. S. S.* 3, 791, (1935).
- (13) B. Ershler. *ibid.* 7, 327, (1937).
- (14) T. P. Hoar. *Trans. Faraday Soc.* 142A, 628-46, (1935).
- (15) W. J. Müller y O. Hering. *Monats. f. Chem.* 66, 35-56, (1935).
- (16) A. Klemenc. *Z. physikal. Chem.* 185A, 1-36, (1939).
- (17) A. Hickling. *Trans. Faraday Soc.* 41, 333-39, (1945).

### 5.- Efecto de la corriente alternada en los procesos electroquímicos.

La bibliografía sobre los efectos de la superposición de corriente alterna a electrólisis con continua es abundante, especialmente en las tres primeras décadas de este siglo, pero muy confusa.

Los efectos más conocidos de la corriente alterna son: a) disminuye el sobrepotencial, tanto del oxígeno como del hidrógeno; b) facilita la disolución de metales en electrolitos en los que normalmente son insolubles; c) relacionado con lo anterior, dificulta la adquisición del estado pasivo de los metales.

La disminución del potencial del electrodo fue señalada por Nerst (v.p. 12), y confirmada posteriormente por Bennewitz (1), Archibald y von Wartenberg (2), Grube y Dulk (3), etc. La depolarización se atribuye por Bancroft (4), Goodwin y Knobel, y (5) y otros, a la eliminación del oxígeno de la superficie del electrodo.

Reitlinger (6), afirma que esa disminución del potencial permite un mayor rendimiento en productos intermedios. Así, se forma ozono en vez de ácido persulfúrico cuando se electroliza ácido sulfúrico, y aldehídos al electrolizar alcoholes.

Trabajos posteriores ensayan el efecto de corrientes de alta frecuencia, las cuales tienen menor acción depresora sobre el potencial, Glasstone (7), Harkins y Adams (8), Glasstone y Reynolds (9), Ricamo (10), Schmidt y Ehret (11). Las explicaciones del fenómeno e faltan o no son satisfactorias. Ricamo lo atribuye al efecto térmico della corriente alterna.

El efecto de la corriente ondulada sobre la disolución de los electrodos y su pasividad, se conoce para níquel, oro, hierro, etc.

### Bibliografía.

Bibliografía sobre este tema se encuentra en los trabajos citados de F.Halla y U.Glauner-Mittinger (p.194 y 217). Además: A.J.Allmand, the principles of Applied electrochemistry. 2nd. ed. London (Arnold), 1931, p.147-8 (disolución y depasivación de metales).

U.R.Evans. Metallic Corrosion, Passivity and protection. London, (Arnold), 1937. p.42-8. Puede consultarse la traducción de la 2<sup>a</sup> ed. inglesa: La corrosion des métaux. Paris, (Dunod), 1928.

- (1) K.Bennewitz. Z.physikal.chem. 72, 202-24, (1910)
- (2) E.H.Archibald y H.von Wartenberg. Z.Elektrochem. 17, 812-16, (1911).
- (3) G.Grube y B.Dulk. *ibid.* 24, 237-48, (1918).
- (4) W.D.Bancroft. Trans.Amer.Electrochem.Soc. 29, 309-13, (1916)
- (5) H.M.Goodwin y H.Knobel. *ibid.* 32, 617-40, (1920)
- (6) O.Reitlinger. Z.Elektrochem. 20, 261-69, (1914).
- (7) S.Glasstone. J.Chem.Soc. 125, 250-60, (1924); 125, 2414, (1924).
- (8) W.D.Harkins y H.S.Adams. J.physical.chem. 29, 205-19, (1925)
- (9) S.Glasstone y G.D.Reynolds. Trans.Faraday Soc. 28, 592, (1932).
- (10) Ricamo. Nuovo Cim. 14, 1, (1937)
- (11) Schmidt y Ehret. Z.Elektrochem. 43, 408, 597, (1937)

## PARTE II

### EXPERIENCIAS CON CORRIENTE ONDULADA

#### 1.- Circuito empleado y fórmulas.

Se usó un circuito análogo al de Briner y Yalda, con la diferencia de que se empleó un autotransformador variable ("Transvar", Virasón, 2 Kwatt ), como fuente de corriente alterna. ( v. fig. 2). Con él se podía variar dentro de límites muy amplios la intensidad de corriente.

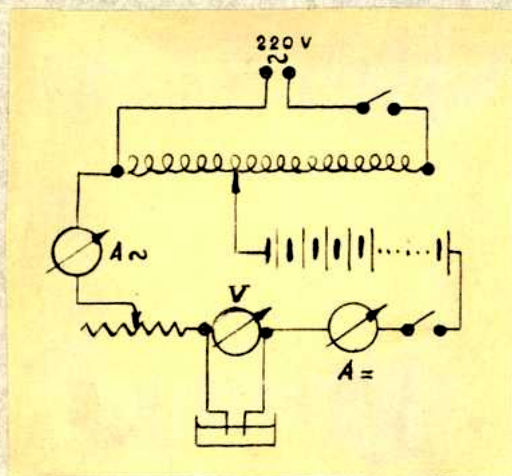


fig.2

Como fuente de corriente continua se empleó una batería de acumuladores de 120 amp.hora de capacidad y 35 volt.. Con ello se conseguía una buena estabilidad de la intensidad (variaciones máximas del orden de 3-4 % ). La misma se regulaba mediante la resistencia  $R$  de unos 30 ohm. La corriente total se

mide mediante un amperímetro electrodinámico para corriente alterna, Siemens, tipo Z, para intensidades menores de 5 amp. y uno Weston a hierro móvil, modelo 476, para mayores. La corriente continua se mide con un amperímetro Siemens tipo Z. Todos los instrumentos empleados se calibraron previamente con los instrumentos subpatrones



Siemens tipo E, del Instituto de Física.

A partir de las intensidades total  $i_t$ , y de continua  $i_c$ , se calcula la intensidad eficaz de alterna mediante la fórmula:

$$i_a = \sqrt{i_t^2 - i_c^2} \quad (1)$$

la deducción de la cual se indica a continuación.

Sea  $T$  la duración de un período, e  $i$  la intensidad instantánea. La intensidad total queda definida por:

$$i_t^2 = \frac{1}{T} \int i^2 dt$$

El valor de  $i$  es suma de la intensidad de continua (constante), más la intensidad instantánea de la corriente alterna, ( $i_m \sin t$ , donde  $i_m$  es la intensidad máxima de alterna, y  $\omega = 2\pi/T$ )

$$i_t^2 = \frac{1}{T} \int (i_c + i_m \sin \omega t)^2 dt.$$

$$\text{Integrando:} \quad i_t^2 = i_c^2 + \frac{1}{2} i_m^2$$

Recordemos que  $i_m^2 = i_a^2 \cdot 2$ . Reemplazando este valor, y despejando  $i_a$  obtenemos la (1).

## 2.- Electrólisis con ácido sulfúrico 38% como electrolito.

Las primeras experiencias se hicieron reproduciendo las condiciones señaladas por Briner y Yalda. La cuba electrolítica usada se muestra en la fig. 3. Se empleó un vaso Pyrex de dos litros y como diafragma un vaso de porcelana porosa.

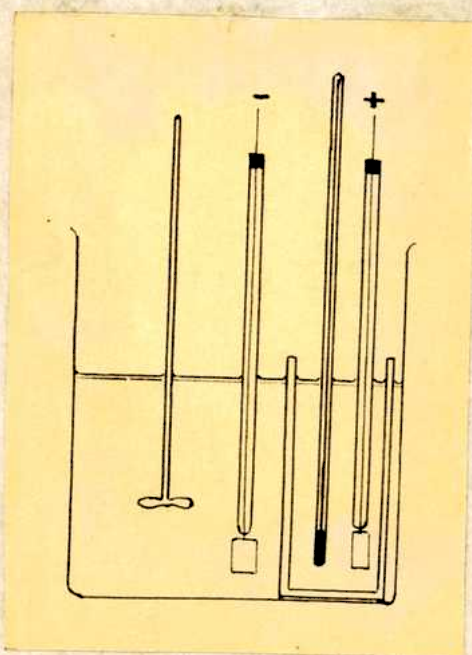


fig.3

da se muestra en la fig. 3. Se empleó un vaso Pyrex de dos litros y como diafragma un vaso de porcelana porosa. Ambos electrodos eran de chapa de platino de 0.3 mm. de espesor, calidad pura del comercio soldados sobre vidrio. El líquido del compartimiento catódico se agitaba continuamente mediante un agitador Cenco de velocidad variable. La cuba se encontraba en un baño de hielo y sal, ya que caso contrario la

temperatura del líquido subía por encima de 30° con grandes intensidades de corriente. En estas experiencias el ánodo tenía 1 cm. de lado lo mismo que el cátodo, y se ajustaba la intensidad total en 1.5 amp. y continúa en 1 amp., condiciones señaladas por Briner y Yalda como óptimas.

A los pocos minutos de iniciada la electrólisis el ánodo se recubría con un depósito marrón, el cual luego se separaba en forma de lámina y parcialmente flotaba o precipitaba al fondo del vaso. La gran parte este producto disuelve en el anolito, el cual toma enseguida un color amarillo ámbar, que en electrólisis continuada llega a rojo rubí. Por esta razón, sin bien en algunos casos se llegó a electrólisis de 5 horas de duración se prefería no pasar de 2, ya que en el primer caso el rendimiento de producto sólido era apenas superior debido a una mayor disolución.

Para disminuir ésta se recurrió al siguiente expediente: cada 10-15 min. se retiraba el ánodo y mientras se colocaba otro nuevo, se raspaba suavemente la superficie del anterior separando así la capa formada. Este método mejoró algo el rendimiento pero las dificultades del lavado y filtración del producto no se pudieron evitar.

Al producto separado ya sea por decantación del anolito o raspado del electrodo, se agregaba agua destilada y filtraba por vidrio filtrante (Jena G3). Esta operación debía hacerse muy rápidamente, por cuanto el producto se disolvía, no sólo en el anolito sino también en el agua de lavado, de acuerdo con las conclusiones de los autores citados. Además el producto, floculento como un precipitado de hidróxido férrico, tenía tendencia a taponar la placa, disminuyendo la velocidad de filtración, con el consiguiente aumento de disolución del precipitado. Este era muy adherente al vidrio (posiblemente por estar insuficientemente lavado) y su pequeña cantidad obligaba a raspar la superficie de la placa con una espátula, operación que posteriormente se evitó por el peligro de contaminación con polvo de vidrio.

A diferencia de los autores suizos se atribuyó la solubilidad del producto en agua, a que adsorbe con gran facilidad ácido sulfúrico, por lo que aun los líquidos de lavado toman acidez suficiente para disolverlo. Según esto, perfectamente lavado no ha de ser soluble en agua pura, lo que se pudo comprobar posteriormente. Por ello se decidió mejorar el método de lavado mediante centrifugación. Si bien así la disolución disminuía, seguía siendo apreciable.

Los inconvenientes citados obligaron a modificar completamente las condiciones experimentales. Por el método anterior se obtuvier

en 24 hs. 34 min. de electrólisis ( 12 operaciones), 0.043 g. de producto ( véase análisis en el 4 ). Como, se verá enseguida, hemos encontrado condiciones que nos permiten obtener esa misma cantidad, con pureza apreciablemente mayor, en menos de dos horas.

### 3.- Estudio de los rendimientos.

rara evitar los inconvenientes señalados más arriba, empleamos como anolito ácido sulfúrico al 1% en peso, con lo que se obtuvieron las siguientes ventajas: a) El producto obtenido es casi insoluble en aquél<sup>(x)</sup>. En electrólisis de 6 hs. el anolito permanecía incoloro o tomaba un tinte amarillo muy claro. b) El precipitado era más granudo, y por lo tanto más fácil de lavar y filtrar. Con un solo lavado por decantación, el producto se podía dejar en contacto con el líquido de lavado durante días sin disolución apreciable. c) resultaba, por estar mejor lavado, mucho menos adherente a la placa filtrante, de la que se podía separar fácilmente con un pincel de pelo de marta.

Sin embargo, manteniendo las densidades de corriente primitivas, los rendimientos resultaron casi nulos, por lo que fué necesario estudiar cuidadosamente las condiciones hasta mejorarlos. Antes de considerar esto veamos el resto de las condiciones experimentales.

---

(x) Tan remarcable diferencia con el producto del método anterior se atribuyó, una vez conocidos los análisis (§4), a que este último es un hidrato  $x\text{U}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $n = 3$  ó  $4$ , el cual es soluble en ácido diluido, en tanto que en nuestro caso se forma  $x\text{U}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que no lo es. ( V. Gmelin, 68Cl, p.50(1939).

Para evitar un aumento grande de la resistencia de la cuba se usó como anolito solución de ácido sulfúrico al 38%. En la mayoría de las experiencias se empleó como ánodo un electrodo de 4 cm<sup>2</sup> de superficie total (chapa de 1 cm x 2 cm). Como cátodo, electrodos de 6 y 2 cm<sup>2</sup> de superficie total, según los casos. La cuba se mantendrá en un baño de hielo y sal, a pesar de lo cual la temperatura oscilaba en las distintas electrólisis entre 10° y 20°. Se comprobó que diferencias de temperatura de este orden no modificaban los rendimientos.

La técnica empleada era la siguiente: terminada la electrólisis se decantaba el producto precipitado en el anolito y se lavaba por decantación 2-3 veces con agua destilada. La mayor parte del óxido adherido al electrodo se separaba frotando con una espátula de acero inoxidable. La superficie del electrodo quedaba con una película muy adherente, amarilla hasta marrón oscuro, la cual podía ser eliminada raspando con tela esmeril. Este método no se empleó naturalmente para las determinaciones cuantitativas, pero permitió comprobar que la pérdida de peso con el mismo era de 0.0002 g. el peso de la película debía ser muy inferior ya que al raspar se elimina algo de platino.

El error se disminuye aún, empleando el mismo electrodo, sin pulir, para la electrólisis siguiente, con lo que el peso de la película influye más o menos igualmente en el peso inicial y final del electrodo. Este se enjuagaba con agua destilada, se secaba con papel de filtro y se pesaba. La precisión de esta forma de operar resultó suficiente, ya que volviendo a lavar, secar y pesar el electrodo, las diferencias eran del orden de 0.0002 g., según se pudo probar en más de treinta experiencias.

La operación se complementaba con la pesada del óxido, secado en el crisol, y del cátodo.

Los resultados de nuestras experiencias se resumen en la tabla 1. Analizaremos nuestros resultados tomando en cuenta los siguientes factores que afectan el rendimiento;

a) Intensidades de corriente alterna y continua . b) Superficie de los electrodos. c) Concentración del anolito. d) Temperatura. e) Duración total de la electrólisis.

Además consideraremos: f) Platinado del cátodo.

Tabla 1

N°	sup an.	$i_o$	$i_t$	$i_a$	$i_{m, a}$	$m_a$	$-m_o$	$m_{jx}$	hs.	$m_j/h$	sup out	Obs.
48	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0277	.0000	.0359	3	.0092	3	
49	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0083	.0000	.0105	1	.0083	3	
50	2	2.5	4.	3.12	4.41	.0368	.0004	.0460	6	.0061	3	
51	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0059	.0000	.0070	1	.0059	3	
52	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0076	.0002	.0087	1	.0076	3	
53	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0067	.0000	.0096	1	.0067	3	
54	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0542	.0000	.0741	6	.0090	3	
55	2	2.5	3	1.66	2.24	.0005	.0002	.0007	6	.0001	3	
56	2	2.5	3.5	2.45	3.46	.0004	.0000	.0015	6	.0001	3	
57	2	2	3.5	2.87	4.06	.0523	.0001	.0616	6	.0087	3	
58	22	2.6	4.5	3.67	5.18	.0449	.0011	.0610	6	.0075	1	
59	2	2.6	4.5	3.67	5.18	.0384	.0032	.0455	6	.0064	1	
60	2	2.6	4.5	3.67	5.18	.0479	.0030	.0660	6	.0079	1	
61	2	2.6	4.5	3.67	5.18	.0500	.0002	.0668	6	.0083	3	
62	2	2.6	4.5	3.67	5.18	.0469	.0000	.0630	6	.0078	3	
63	2	2.6	4.5	3.67	5.18	.0475	.0002	.0661	6	.0079	3	
64	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0507	.0003	.0716	6	.0085	3	
65	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0505	.0002	.0710	6	.0084	3	
66	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0560	.0001		6	.0093	3	
67	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0041			†	.0082	3	
68	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0054			†	.0108	3	
69	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0037			†	.0074	3	
70	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0047			†	.0094	3	
71	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0038			†	.0076	3	
72	2	2	2.5	1.50	2.12	.0007	.0001		6	.0001	3	
73	2	2.5	5.4	4.78	6.75	.0312			6	.0052	3	
74	2	2	3	2.24	3.16	.0003	.0003		6	.0000	3	
75	2	2	4	3.46	4.89	.0538	.0005	.0736	6	.0089	3	
76	2	2	5	4.58	6.47	.0290	.0005	.0336	6	.0048	3	
81	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0510		.0684	8	.0064	3	temp 60°
82	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0529		.0732	8	.0066	3	"
83	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0499		.0716	8	.0062	3	"
84	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0441		.0648	7	.0063	3	"
85	2	2.5	4.5	3.74	5.28	.0533		.0758	8	.0067	3	"
86	2	2	7	6.71	9.49	.0227		.0165	6	.0038	3	
87	2	2.5	6	5.45	7.70	.0191		.0373	4	.0045	3	
88	2	2.5	7	6.54	9.25	.0236		.0292	6	.0039	3	
89	2	2	4.5	4.03	5.70	.0415		.0564	6	.0069	3	
91	2	1	2	1.73	2.44	.1035	.0020	.2538	6	.0172	1	
92	2	1	2	1.73	2.44	.1020	.0022	.1528	6	.0170	1	
93	2	1	1.5	1.07	1.51	.0020	.0004		4	.0005	1	
94	2	1	1.75	1.44	2.04	.0008	.0001		4	.0002	1	
95	2	1	3	2.83	4.00	.0356	.0145	.0412	6	.0059	1	

(cont.)

Tabla 1 (cont.)

N°	sup an.	$i_0$	$i_t$	$i_a$	$i_{m,a}$	$m_a$	$m_0$	$m_{0x}$	hs.	$m_a/M$	sup oat	Obs.
96	2	1	4	3.87	5.47	.0157	.0381	.0122	4	.0039	1	
98	2	1	2.5	2.82	3.24	.0443	.0031	.0634	4	.0111	1	
99	2	1	2.25	2.02	2.83	.0599	.0022	.0912	4	.0150	1	
100	2	1	2.1	1.35	2.62	.0696	.0019	.1085	4	.0174	1	
101	2	0.5	1	0.87	1.23	.0010	.0002		3	.0003	1	
102	2	0.5	2	1.94	2.74	.0211	.0105	.0314	3	.0070	1	
103	2	0.5	3	2.96	4.18	.0108	.0262	.0075	3	.0036	1	
104	2	0.5	2.5	2.45	3.46	.0144	.0133	.0128	3	.0048	1	
105	2	1.5	2.5	2.00	2.82	.0000	.0006		3	.0000	1	
106	2	1.5	3.5	3.15	4.46	.0296	.0027	.0405	3	.0099	1	
107	2	1.5	4.5	4.24	6.00	.0132	.0240	.0127	3	.0044	1	
108	2	1.5	4	3.71	5.25	.0220	.0037	.0319	3	.0073	1	
109	3	1.5	3	2.6	3.68		.0010	.0170	2		1	
110	3	1.5	3	2.6	3.68	.0159	.0010	.0244	3	.0053	1	
111	1	0.47	0.94	0.91	1.15	.0181	.0000	.0321	3	.0060	1	
112	2	1	2	1.73	2.45	.1509	.0002		3	.0503	1	anol 66%
113	3	1.5	2.3	1.74	2.43	.0023	.0000		3	.0008	1	
114	3	1	2	1.73	2.44	.0008	.0004		3	.0003	1	
115	3	1.5	4	3.71	5.25	.0383	.0058	.0485	3	.0128	1	
116	3	1.5	3.5	3.16	4.47	.0515	.0042		3	.0171	1	
117	2	0.5	1.5	1.58	2.24	.0467	.0030		3	.0155	1	

Notas: Las superficies de los electrodos están en  $\text{cm}^2$  y para una sola cara. en la electrólisis 111 la superficie corregida del ánodo es 0.94  $\text{cm}^2$ .

Las intensidades figuran en amperios, y las masas en gramos.

#### a) Influencia de las intensidades de corriente alterna y continua.

Si bien como se ha encontrado que a intensidad de corriente continua constante, la cantidad de platino disuelta aumenta primero con la intensidad de alterna y luego disminuye, Briener y Yalda afirman simplemente que el ataque del electrodo se produce cuando  $i_m$  es mayor que  $i_0$ . Según nuestros resultados (v. tabla 1) esta condición es sólo necesaria, ya que en muchos casos en que se verifica ( electrólisis 74, 94, 105, 114 ) el ataque es prácticamente nulo.

Hemos representado nuestros resultados como curvas ( fig. 4 ) a intensidad de corriente continua constante, que dan la pérdida de peso del ánodo (en mg./h) en función de la intensidad total.

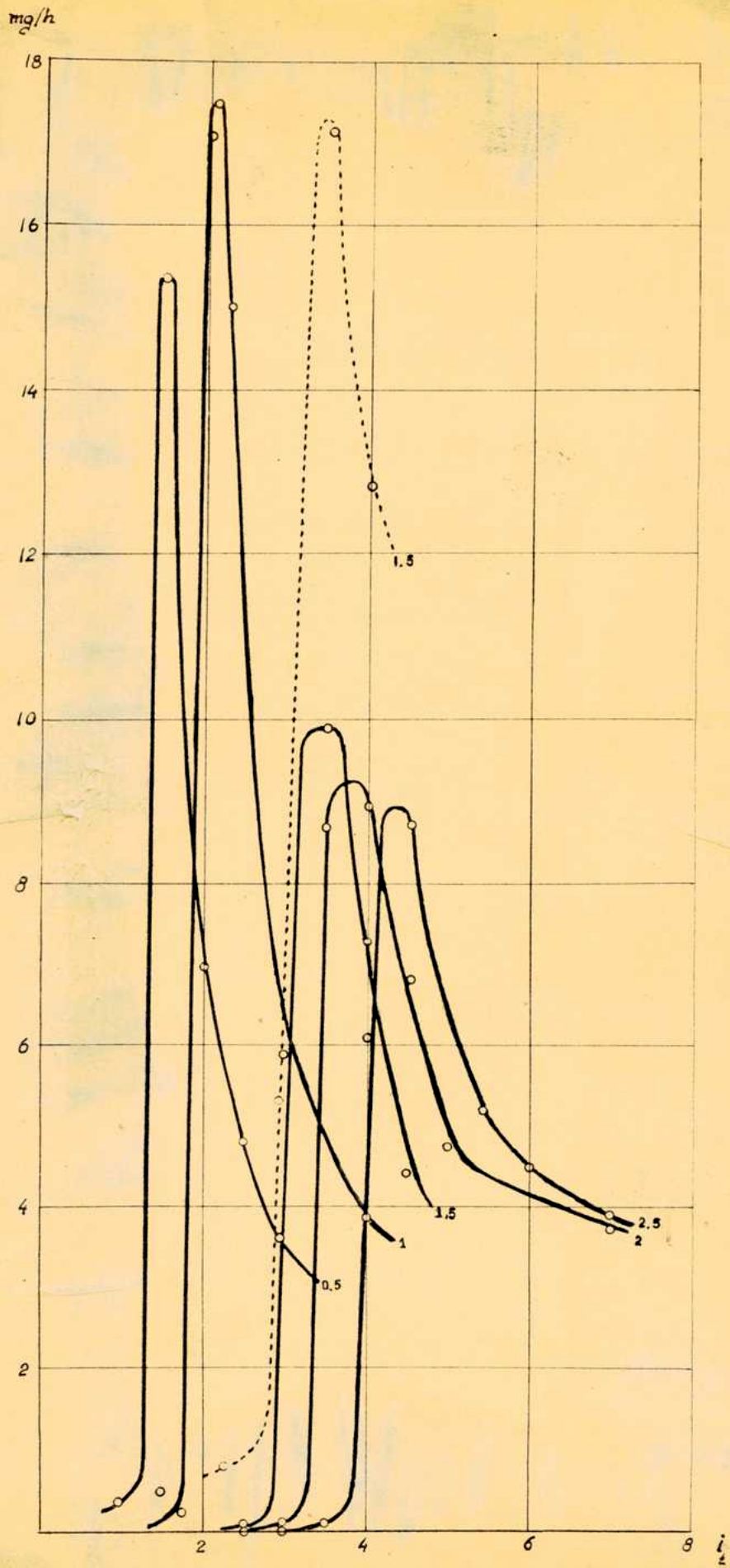


fig. 4

De ellas extraemos las consecuencias siguientes: 1) A intensidad de continua constante, el rendimiento se mantiene prácticamente nulo hasta que la intensidad total llega a un valor en el que aquél asciende de verticalmente. Luego disminuye, pero sin anularse.

2) El rendimiento máximo en cada curva crece primero al aumentar la intensidad de continua, y luego disminuye.

Extrapolando las ramas ascendentes de las curvas, hasta cortar el eje de las abscisas, hemos obtenido los valores umbrales de  $i_t$ , a partir de los cuales comienza el ataque del ánodo. Dichos valores figuran en la tabla 2. Además se agregan los de  $i_a$  e  $i_m$  que se han calculado a partir de aquéllos.

Tabla 2

$i_0$	$i_t$	$i_a$	$i_m$
0.5	1.7	1.1	1.6
1	1.8	1.5	2.1
1.5	2.8	2.3	3.3
2	3.3	2.6	3.7
2.5	3.9	3.0	4.2

En la figura 5 se han representado los valores de  $i_t$  e  $i_a$  en función de  $i_0$ . Se puede admitir una relación lineal. Calculamos estas rectas por cuadrados mínimos y obtenemos:

$$i_t = (0.50 + 1.41 \times i_0) \pm 0.1 \quad (1)$$

$$i_a = (0.6 + i_0) \pm 0.1 \quad (2)$$

Multiplicando esta última por  $\sqrt{2}$  :

$$i = (0.9 + 1.41 \times i_0) \quad (3)$$



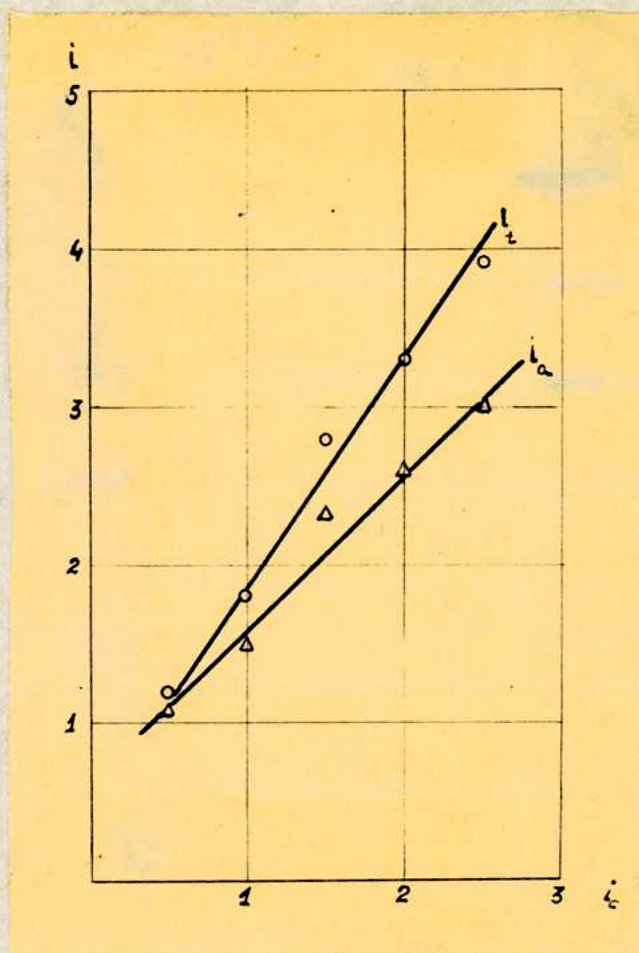


fig.5

Obsérvese que la (2) es sorprendentemente sencilla y nos indica que el valor "umbral" a partir del cual se produce el ataque es aquél en el que la intensidad eficaz de corriente alterna excede en 0.6 amp. a la de continua, independientemente de la intensidad de esta última.

b) Influencia de la superficie del ánodo. En contra de lo esperado el rendimiento por unidad de superficie del ánodo resultó no ser únicamente función de las densidades de corriente, sino también de las superficie del ánodo. En efecto: en las electrólisis 91 y 92 la densidad de c.c. es 0.25 amp., la de alterna 0.43 amp. y el rendimiento promedio 0.0171 g/h, (0.0043 g/h por  $\text{cm}^2$ ). En la 110 se han mantenido los mismos valores para un electrodo de 6  $\text{cm}^2$  de superficie total y el rendimiento es ahora 0.0009 g/h por  $\text{cm}^2$ . En la 111 con esas mis-

mas densidades el ataque es de 0.0032 g/h por  $\text{cm}^2$  para un electrodo de 1.88  $\text{cm}^2$ .

En la 113, la densidad de corriente es la misma que en 91 y 92, pero la intensidad eficaz (no la densidad) de alterna se mantiene constante. Tampoco reproduce el rendimiento.

Con el electrodo de 6  $\text{cm}^2$  se obtiene, para  $i_c$  1.5 amp. y distintos valores de alterna, la curva punteada de la figura 4.

c) Influencia de la concentración del ácido. En la electrólisis 112 se trabajó con ácido sulfúrico al 66% de anolito (igual concentración que la empleada por Ruer). En estas condiciones en ningún momento se observa depósito sobre el ánodo, que se va disolviendo. La solución toma color rojo rubí obscuro. El rendimiento aumenta. En particular se ha triplicado (0.050 g/h contra 0.017 de la electrólisis 91, en la cual las demás condiciones son iguales).

d) Influencia de la temperatura. Las electrólisis 64, 65 y 66 fueron realizadas a  $20 \pm 5^\circ$  (cuba en baño de hielo y sal). El promedio obtenido es  $m_1 = 8.7 \pm 0.3$  mg./h (0.3 es aquí el error cuadrático medio).<sup>(x)</sup> Observe que las electrólisis 81 a 85 fueron realizadas a  $60 \pm 3^\circ$  (cuba en baño termostático de agua). El promedio obtenido es ahora  $m_2 = 6.4 \pm 0.1$ . La diferencia es  $\Delta D = m_1 - m_2 = 2.3 \pm 0.3$ . Obsérvese que  $D/\Delta = 2.3/0.3 = 7.7 > 3$ , o sea dicha diferencia es significativa.

De las experiencias anteriores se deduce que el rendimiento dismi-

---

(x) Obsérvese que a pesar de la rudimentaria termostatación, la reproducibilidad de los datos es buena, y aun mejora en las electrólisis 91-92.

naye al aumentar la temperatura. Esta no tiene, sin embargo, una influencia muy marcada ( 26% de disminución del rendimiento, para una variación de temperatura de  $40^{\circ}$  ).

e) Influencia de la duración total de la electrólisis. Como se compararon en diversas oportunidades datos provenientes de electrólisis de distinta duración, se juzgó conveniente establecer si la velocidad de disolución es o no uniforme. Caso contrario dicha comparación hubiera carecido de sentido.

Las experiencias 48 y 54 mostraron resultados concordantes; en 3 hs. 0.0092 g/h y en 6, 0.0090 g/h.

Como promedio de las electrólisis 64, 65 y 66 de 6 hs. de duración se tiene  $m_1 = ( 8.7 \pm 0.3 )$  mg./h (0.3 es el error cuadrático medio). De las electrólisis 49, 51, 52 y 53, de 1 h. de duración, se tiene  $m_2 = 7.1 \pm 0.5$ . La diferencia entre ambas es  $D = 1.6 \pm 0.6$ .  $D/\sigma = 1.6/0.6 = 2.7 > 3$ . O sea dicha diferencia difícilmente puede ser causal.

El promedio de las electrólisis 67 a 71 de media hora de duración es  $m_3 = ( 8.7 \pm 0.6 )$  mg./h. La diferencia, tanto con  $m_1$  (0), como con  $m_2$  (1.6), no es significativa.

De lo anterior podemos concluir que, en intervalos comprendidos entre  $\frac{1}{2}$  h. y 6 hs. la velocidad de disolución es constante.

f) Platinado del cátodo. Como se ha indicado, a efectos de controlar se pesaba en casi todas las experiencias el cátodo, antes y después de la electrólisis. En algunos casos se pudo observar al fin de la misma que el cátodo estaba parcialmente cubierto de negro de platino, el cual se desprendía por lavado. Simultáneamente se constataba pérdida de peso del cátodo. En el cátolito se formaba un depósito de negro de platino, el cual a los rayos x mostró diagrama de platino.

Los resultados de la tabla 1 muestran lo siguiente: 1) La magnitud del platinado es esencialmente función de la densidad de co-

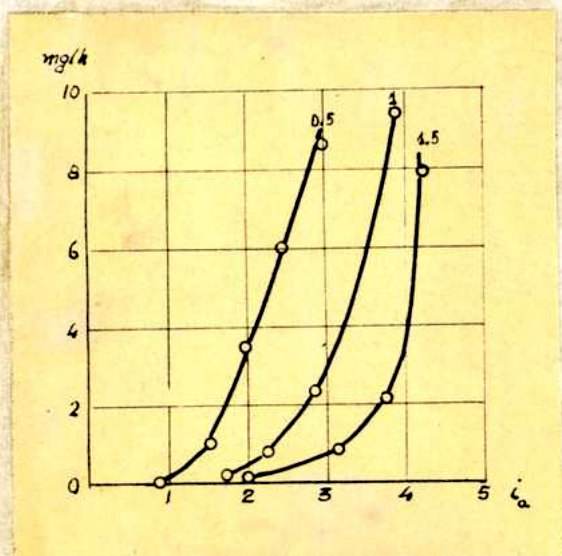


fig. 6

rriente catódica. Las electrólisis 108 y 115 se efectúan con distintos ánodos y el mismo cátodo. Las intensidades se mantienen iguales, y las pérdidas de peso del cátodo son del mismo orden. Lo mismo se tiene para las electrólisis 112 y 114.

Las electrólisis 59 a 61 se realizan con las mismas intensida-

des. Sin embargo hay platinado sólo en las 59 y 60, en que el cátodo tiene 1 cm. de lado (mayor densidad de corriente).

2) Para un mismo cátodo, y una misma intensidad de corriente continua, el platinado aumenta con la intensidad de corriente alterna. (fig. 6). Obsérvese que de la disposición de las curvas resulta que, para corriente alterna constante, el platinado disminuye al aumentar la intensidad de continua. Las curvas de la figura 6 corresponden a un cátodo de 2 cm<sup>2</sup> de superficie total.

#### 4.- Estudio del óxido.

a) Proveniente de electrólisis en ácido sulfúrico 38%. En la forma descrita más arriba (p. 24), se obtuvieron 0.043 g. de producto. Como ya se ha mencionado (p. 23 in fine) se presumió, en contra de lo señalado por Briner y Yalda, que aquél ha de ser insoluble en agua, si se logra eliminar perfectamente el ácido sulfúrico adsorbido. En efecto se lavó primero con agua fría

y luego a ebullición, hasta reacción negativa de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el líquido de lavado ( ensayo de normas Analar, Ed. 1945, p.65, para agua bidestilada. Límite de sensibilidad 1:1000000 ) En los primeros lavados la disolución era apreciable, pero luego el líquido filtrado pasaba incoloro.

Se determinó aproximadamente la concentración de azufre en la muestra por nefelometría. 5 mg. se disolvieron en agua regia caliente yose llevaron a 5 ml. se agregó 1 ml. de cloruro de bario 0.5 M y se comparó la turbidez resultante, luego de 15 min., con la de soluciones tipo de ácido sulfúrico. Estaba comprendida entre las de las soluciones de 1:100000 y 1:1000000 de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tomando como concentración de la solución 1:500000 resulta para el producto una concentración de 2% en  $\text{SO}_4^{2-}$  y 7% en azufre, carente en absoluto de significade estequiométrico, y muchísimo menor que el 4% hallado por Briner y Yalá.

El resultado incorrecto de estos autores se atribuye al totalmente deficiente lavado con alcohol.

El producto citado no dió diagrama de rayos X.

b) Proveniente de electrólisis en ácido diluido. Se separaron varias muestras provenientes de distintas electrólisis. Se lavaron por decantación con agua destilada y filtrada en ebullición, y se filtraron por vidrio filtrante. El lavado se hizo hasta  $\text{SO}_4^{2-}$  negativo en el líquido de lavado, para lo cual era necesario pasar hasta 5 lts. de agua para una muestra de 0.200 g. Sin embargo, el producto original era bastante puro, ya que las pérdidas de peso por lavado resultaron pequeñas: una muestra de 0.520 g. , luego de lavada y secada, pesaba 0.492 g.

Las muestras, secadas a 120° durante 6 hs. se analizarón por el método descrito por Maskován y Pena<sup>(x)</sup>, modificado por Cairo<sup>(xx)</sup>. Los análisis figuran en la tabla 3<sup>(xxx)</sup>. A los rayos X el producto no dió diagrama.

La evidencia experimental es concluyente en el sentido de que el producto tiene la fórmula  $PtO_2 \cdot n H_2O$ , independientemente de las condiciones de intensidades de corriente y temperatura.

---

(x) J. Maskován y J. Pena. Tesis doctoral, F.C.E.F.S., Bagas.

(xx) A. K. Cairo. Comunicación personal.

(xxx) Anteriormente se analizaron dos muestras, que resultaban aproximadamente  $PtO_{1.75}$ . Se desechó este resultado por lo siguiente: al secar estas muestras se encontraron partículas extrañas que provenían de la gran cantidad de agua destilada empleada en el lavado. Además los análisis sumaban alrededor de 97%. Fue necesario filtrar el agua destilada, extremar las precauciones para evitar contaminación durante el lavado, y afinar los análisis, para obtener los resultados de la tabla 3.

Table 3

Formula  
(Pt-1)

EXPERIMENTAL

Oxidation	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	t	RT%	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O% sum	RT%	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O%	O	H <sub>2</sub>		
0803-8	58-	.0955	.0728	.0103	9.30	740.0	24°	76.3	12.4	11.3	100.0					
	72	.1171	.0905	.0135	11.10	751.6	25°	77.2	12.3	11.5	101.0	76.7	12.4	11.4	1.98	1.62
0903-8	80-	.1159	.0895	.0124	10.95	751.2	24°	76.6	12.2	10.6	99.4					
	85	.1220	.0927	.0135	11.50	749.9	25°	76.0	12.2	11.1	99.3	76.3	12.2	10.8	1.95	1.54
0603-8	91- 92	.0935	.0708	.0103	9.10	747.7	26°	75.8	12.5	11.0	99.3	75.8	12.5	11.0	2.01	1.57
1003-8	95-	.1082	.0832	.0144	10.48	754.6	25°	76.8	12.5	10.5	99.8					
	117	.1194	.0908	.0128	11.58	754.6	25°	76.0	12.6	10.7	99.3	76.4	12.5	10.6	1.99	1.51
0903-8	73-	.1001	.0765	.0111	9.35	751.5	26°	76.5	12.1	11.1	99.7					
	76 y 87-90	.1040	.0788	.0122	9.72	755.2	25°	75.8	12.2	11.7	99.7	76.2	12.5	11.4	1.96	1.62

### PARTI III

## EXPLICACION TEORICA DEL PROCESO DE DISOLUCION DEL PLATINO CON CORRIENTE ONDULADA

### 1.- Introducción.

En la revisión bibliográfica hemos señalado las ideas existentes hasta ahora sobre el problema. No se ha propuesto fundamentalmente otra interpretación que la de Ruer o sea: a) La corriente continua provoca la formación de un óxido de platino insoluble que forma una capa protectora. b) La corriente alterna reduce, mediante la componente catódica, este óxido a un óxido inferior soluble.

Estas consideraciones no nos parecen valideras por las siguientes razones: 1) Hemos obtenido rendimientos elevados de ataque del electrodo en condiciones en que la solubilidad del producto formado es mínima. 2) Hemos mostrado que el producto formado es un óxido puro en tanto que las consideraciones de Ruer se adaptan más a la interpretación de la formación de una mezcla. 3) La hipótesis a) del párrafo anterior involucra una teoría de la pasividad del platino que no está de acuerdo con hechos experimentales como veremos.

Por lo tanto, dividiremos nuestras consideraciones en dos partes. Primero trataremos el problema de la pasividad del platino y luego consideraremos el efecto de la corriente alterna.

### 2.- La pasividad del platino.

Expondremos este tema de acuerdo a las ideas de Srahler (1),



introduciendo además las consideraciones de Gurney (2) sobre disolución electrolítica de metales.

Las experiencias de Ershler estudian la velocidad de disolución de un ánodo de platino platinado en ácido clorhídrico 0.4 N. y su dependencia de la superficie del electrodo cubierta con oxígeno.

Ershler mide la cantidad de electricidad ( $q_t$ ) durante la carga anódica, necesaria para mantener el electrodo a un potencial pre-determinado y exacto. Ella disminuye debido al proceso de pasivación. La corriente se emplea en formar óxidos sobre el electrodo ( $q_a$ ) y en disolverlo ( $q_b$ ).  $q_a$  se determina midiendo la corriente de carga catódica, la que se consume en reducir el óxido. Por diferencia se calcula  $q_b = q_t - q_a$  .y con ello se tiene la velocidad de disolución.

La superficie del electrodo cubierta con oxígeno es proporcional a  $q_a$ . La experiencia demuestra que a + 1.14 v. una disminución en un 6% de la superficie cubierta por oxígeno aumenta 4 veces la velocidad de disolución. La dependencia entre la cantidad de oxígeno y la velocidad de disolución está dada por una ley exponencial. "Esto sugiere un mecanismo de la acción pasivante del oxígeno que no puede ser simplemente explicado mediante la formación de un film protector".

La variación de la velocidad de disolución con el potencial se estudia en condiciones en que no puede haber formación de óxido ( $H_2SO_4$  4N + HCl 0.4N) y está dada por una ley exponencial. A variaciones de potencial de 0.06 v. corresponde un aumento de 3 veces de la velocidad de disolución.

Ershler interpreta los hechos anteriores en base a la idea de que la acción inhibitoria del oxígeno en la disolución del platino se debe a que, modificando el campo eléctrico de la doble capa, aumen-

ta la barrera de potencial que debe ser forzada por los átomos del metal al pasar a solución.

El efecto de la sustitución de los aniones de la doble capa por átomos de oxígeno sobre el campo eléctrico de la misma, ha sido estudiado por Slygin, Frumkin, y Medvedovsky (3). Para formar una capa atómica sobre el electrodo se requiere una carga igual a 4.7 veces la carga necesaria para tener una capa iónica que corresponda a la misma caída de potencial de la doble capa.

El equivalente electroquímico de una capa de 0 de  $0.06 \text{ cm}^2$  (6% de un electrodo de  $1 \text{ cm}^2$ ) es  $2.5 \times 10^{-5}$  coul. El equivalente de los aniones desplazados por dicha capa es pues  $(2.5 \times 10^{-5})/4.7 \text{ coul.} = 0.53 \times 10^{-5}$  coul.. Esta disminución de carga conduce a una disminución de la caída de potencial de  $(0.53 \times 10^{-5})/(70 \times 10^{-6}) = 0.076 \text{ volt.}$ , donde  $70 \times 10^{-6}$  farad. es la capacidad de la doble capa sobre platino, a carga positiva de la superficie (4).

Ahora bien, de acuerdo a lo dicho 0.06 volt. de variación del potencial hacen aumentar 3 veces la velocidad de disolución y para 0.076 se tendrá un factor 3.8 en buena concordancia con el experimental que como se ha visto es 4.

La influencia de una variación del potencial de la doble capa sobre la disolución del metal se comprenderá mejor considerando la forma de la barrera de potencial que debe atravesar el ión al pasar a solución (Curney, p.83), representada en la figura 7.

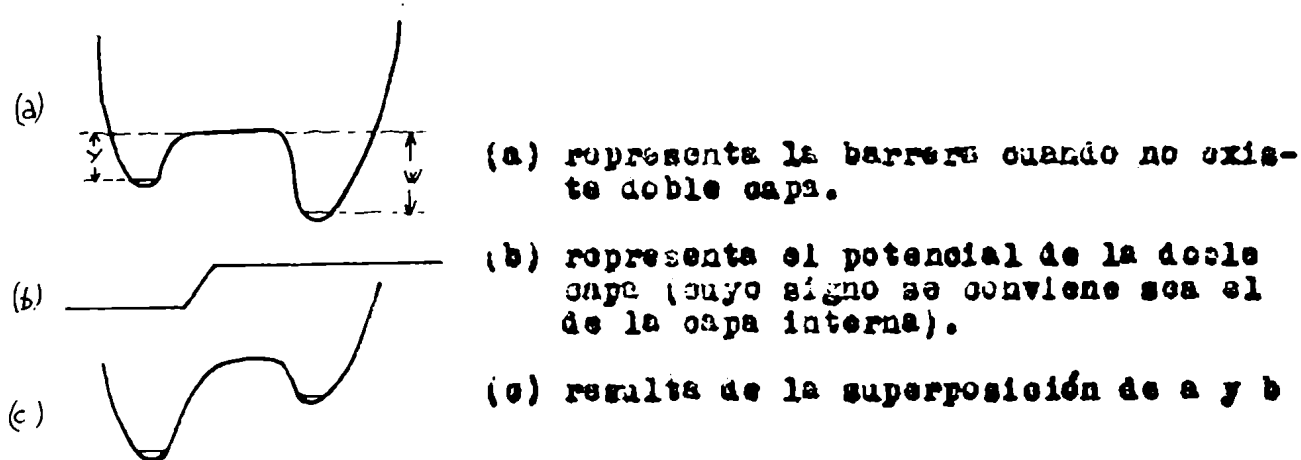


Fig.7

En la figura se ha designado con  $Y$  el trabajo necesario para llevar un ión positivo del metal al vacío y con  $d\phi$ , la energía de solvatación del ión. Si la carga del ión es  $+ze$  el trabajo para cruzar la doble capa  $-zeV$  (teniendo en cuenta la convención de signos), de modo que el trabajo necesario para llevar un ión a solución es

$$\bar{G} = Y - W - zeV \quad (1)$$

De aquí se deduce que al disminuir  $V$  aumenta el trabajo de disolución del metal, de acuerdo a lo anotado por Ershler.

### 3.- Efecto de la corriente alterna sobre la doble capa

La influencia de la corriente alterna sobre la capacidad de la doble capa ha sido muy discutida. Para electrodos de mercurio se admite actualmente que la capacidad de la doble capa obtenida a partir de mediciones con corriente alterna coincide con la que resulta de la curva electrocapilar. (Frankin, 5, Grahame, 6,).

En cambio para electrodos de platino observaciones de Dolin y Ershler (7), confirmadas recientemente por Rosenthal, Dolin y Ershler, muestran una dispersión de la capacidad con la frecuencia, para valores de la misma entre 10 y 6000 c.p.s. Al aumentar la frecuencia

hay una rápida disminución de la capacidad. Así, para electrolito  $H_2SO_4$  N. con un potencial polarizante de 0.1 v., la capacidad varía entre 10 y 50 c.p.s. de 1200 a 700  $\mu F/cm^2$ . Los autores citados proponen una teoría del fenómeno en base a la presencia de diferentes tipos de superficies en el platino, entre las cuales la difusión superficial del hidrógeno ocurre lentamente.

Podemos admitir pues, que la corriente alterna produce una disminución de la capacidad de la doble capa. Por lo tanto aumenta la caída de potencial  $V$  en la misma, y de acuerdo a la fórmula 1 del §2, disminuye el trabajo de disolución del ión.

De ser cierta esta hipótesis, un aumento de la frecuencia debe favorecer la disolución del platino. Esto está de acuerdo con las observaciones de Rier (v.p. 11) que no fueron explicadas por él.

Nuestras ideas sobre el efecto de la corriente ondulada en la disolución del platino pueden resumirse así: El oxígeno descargado por la corriente continua adsorbe sobre el platino y disminuye el potencial de la doble capa con lo que aumenta el trabajo de disolución del metal. La corriente alterna disminuye la capacidad de la doble capa y restablece un valor de la caída de potencial en la misma suficiente para permitir la disolución del ión.

### Bibliografía

- Sobre pasividad en general pueden consultarse las obras citadas de Butler (p.137) y Evans (p.42) y Pourbaix (p.415) Además:  
 S. Glasstone. The Electrochemistry of Solutions, 2nd. Ed. New York, (Van Nostrand), 1937, p.477.  
 Sobre capacidad de la doble capa v. Butler, op.cit., p.67. El artículo de Grahame contiene una buena bibliografía sobre efecto de la corriente alterna. Véase también:  
 O. Gatty y L. G. Spooner. The Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions. Oxford, (Clarendon Press), 1938, p.480.

- (1) B.V. Ershler. Cöptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. 37, 226-9, (1942); ibid. 37, 230-2, (1942); Acta Physicochimica U.R.S.S. 19, 139-47, (1947).
- (2) R.W. Gurney. Ions in Solution. Cambridge, (University Press), 1936
- (3) A. Slygin, A. Frankin y V. Medvedovsky. Acta Physicochimica U.R.S.S. 4, 911-28, (1936).
- (4) A. Slygin y A. Frankin. ibid. 3, 791-818, (1935); 3, 819-40, (1936)
- (5) A. Frankin. ibid. 16, 23-57, (1943), v.p. 40.
- (6) D.C. Grahame. J. Am. Chem. Soc. 63, 1207-15, (1941).
- (7) P. Dolin y B. Ershler. Acta Physicochimica U.R.S.S. 13, 747-78, (1940) véase M. Thon. Compt. Rend. 200, 54, (1935).
- (8) K. Rosenthal, P. Dolin y B. Ershler. Acta Physicochimica U.R.S.S. 21, 213-34, (1946).

# FOFN-BA.

## RESUMEN

- 1.- Se han oxidado ánodos de platino mediante corriente ondulada, en condiciones tales que el producto formado es insoluble en el ánodo y con rendimientos de hasta 0.025 g/h. para electrodos de 4 cm<sup>2</sup> de superficie útil.
- 2.- Se ha demostrado que el producto formado es un óxido puro de fórmula  $PtO_2 \cdot n H_2O$ . El método hallado constituye una nueva técnica de preparación de este bióxido.
- 3.- El ataque del ánodo se produce cuando la intensidad eficaz de la corriente alterna superpuesta excede en más de 0.6 amp. a la de continua. (ánodo de 4 cm<sup>2</sup>).
- 4.- El rendimiento horario del proceso depende; a) de las intensidades de alterna y continua; b) de la superficie del ánodo (independientemente de la densidad de corriente); c) de la concentración del ácido; d) de la temperatura. Es independiente de la duración total de la electrólisis.
- 5.- En determinadas condiciones simultáneamente se platiniza el cátodo.
- 6.- Se propone una interpretación teórica del proceso, en base a la dispersión de la capacidad de la doble capa con la frecuencia.

INDICE

INTRODUCCION	1
PARTE I. REVISION BIBLIOGRAFICA	3
1.- Accion de la corriente continua	3
2.- Accion de la corriente alterna	7
3.- Accion de la corriente ondulada	9
4.- Los óxidos de platino y el comportamiento del platino como ánodo	15
5.- Efecto de la corriente alternada en los procesos electroquímicos	19
PARTE II. EXPERIENCIAS CON CORRIENTE ONDULADA	21
1.- Circuito empleado y fórmulas	21
2.- Electrólisis con ácido sulfúrico 38% como electrolito	22
3.- Estudio de los rendimientos	24
4.- Estudio del óxido	33
PARTE III. EXPLICACION TEORICA DEL PROCESO DE DISOLUCION DEL PLATINO CON CORRIENTE ONDULADA	37
1.- Introducción	37
2.- La pasividad del platino	37
3.- Efecto de la corriente alterna sobre la doble capa	40
RESUMEN	43