

SUPRESORES DE MAXIMOS POLAROGRAFICOS

POR

J. VIRGILI VINADE Y J. M.^a COSTA TORRES

Laboratorios de Química Física de las Facultades de Ciencias de Barcelona y Oviedo

Las curvas corriente-voltaje obtenidas mediante el uso de un electrodo de gotas de mercurio suelen presentar ciertas anomalías, conocidas como **máximos polarográficos**. Al iniciarse la reducción o la oxidación en tales electrodos, la corriente crece rápidamente hasta alcanzar un valor máximo, para descender, conforme va aumentando el potencial aplicado, hasta el valor de corriente límite de difusión. En la práctica polarográfica estos máximos se eliminan mediante la adición a la disolución de una pequeña cantidad de una substancia tensoactiva, generalmente gelatina.

La interpretación de la naturaleza de estos máximos polarográficos, así como la acción de los supresores, ha sido objeto de numerosos trabajos. En ellos se ha tenido en cuenta esencialmente: **a)** que el incremento de corriente procede del aumento del flujo del despolarizante hacia el electrodo de gotas de mercurio, **b)** que la acción de los supresores de máximos, dada su naturaleza tensoactiva, está relacionada con los fenómenos de adsorción que tienen lugar en la interfase y **c)** que es fundamental el conocimiento del movimiento de la disolución junto al electrodo de gotas. HEYROVSKY (1) e ILKOVIC (2) fueron los primeros en

dar la explicación al fenómeno. Suponen que al formarse la gota de mercurio se produce un campo heterogéneo, debido a la corriente de carga, que favorece el flujo de despolarizante, quedando éste adsorbido sobre el mercurio. La elevada corriente mantiene la heterogeneidad del campo, y por ello el fenómeno persiste hasta que el aumento del potencial aplicado hace que la velocidad de la reacción electroquímica supere a la del flujo, impidiendo la acumulación de sustancia junto al electrodo y, por tanto, la citada heterogeneidad, estabilizándose entonces la difusión, que a partir de este momento es la única responsable de la corriente límite.

Basándose en el movimiento de la disolución en torno al electrodo STACKELBERG (3) y ANTWEILER (4) establecieron una nueva teoría. En efecto, las microfotografías del electrodo obtenidas por ANTWEILER no sólo muestran el movimiento de la capa de difusión, sino también el sentido del desplazamiento, el cual se orienta de la parte superior de la gota a la base en los máximos que aparecen a potenciales positivos respecto al potencial nulo (correspondiente al máximo electrocapilar), **máximos positivos**, y de sentido opuesto en los máximos negativos.

Según HANS y STACKELBERG (5), la densidad de corriente no es la misma en todos los puntos de la gota de mercurio, pues al actuar de pantalla la base del capilar, la parte superior de aquella, queda bloqueada, ocasionando un gradiente de potencial y, en consecuencia, una falta de uniformidad en el valor de la tensión superficial en la superficie de la gota. Así se explica la existencia de un movimiento de la disolución desde las zonas de mínima tensión a las de máxima, lo que permite interpretar la diferenciación entre máximos **positivos** y máximos **negativos**, puesto que el flujo afecta a la carga de la doble capa aumentando la densidad de carga en la zona hacia la cual se orienta dicho flujo. A potenciales suficientemente negativos se anula la concentración de sustancias junto al electrodo, desapareciendo el flujo en la interfase; en consecuencia, el espesor de la capa de difusión y la magnitud de la corriente son normales, y la corriente corresponde a la normal de difusión.

La acción supresora se atribuye a la formación de una capa

de substancia tensoactiva que bloquea la interfase, impidiendo diferencias de tensión superficial, dando lugar, así, a un flujo regular.

Aunque según se ha indicado anteriormente, el supresor de máximos de uso más general, es la gelatina, en muchos casos debe recurrirse a otros tipos de supresor, bien por obtenerse mejores resultados, bien por no ser aconsejable el uso de la gelatina. Este segundo caso se nos planteó en el curso de unos trabajos sobre la cinética de la hidrólisis del cloruro del cromo (III) como consecuencia del hecho bien conocido de que las sales crómicas y en particular los complejos básicos son capaces de precipitar la gelatina (6). Se realizó entonces un estudio experimental acerca del uso de diversos supresores, obteniéndose buenos resultados, por lo que ha parecido oportuno comprobar su empleo en otros casos, entre los que se ha elegido el de las sales de níquel por estar bien estudiadas desde el punto de vista polarográfico. En el presente trabajo se da pues cuenta de los resultados obtenidos y se precisan las condiciones de empleo de algunos de los supresores de máximos, que han sido ensayados.

En lo que se refiere al ión crómico, su comportamiento polarográfico fue estudiado principalmente por DEMASSIEUX y HEYROVSKY, KORSHUNOV y SCHEMIKOVA, LINGANE, PECSOK y HAMM y SHULL (7). De las investigaciones de estos autores se desprende que en la reducción de las sales crómicas en el electrodo de gotas de mercurio y con cloruro potásico como electrólito de fondo, aparecen dos ondas, cuyos potenciales de semi-onda son, respectivamente, $-0,91$ y -1.47 volt., medidos frente a un electrodo de calomelanos saturado, y que corresponden a los pasos del estado crómico al cromoso y del estado cromoso a cromo metálico.

El valor de los potenciales de semi-onda indicados anteriormente son los que se aceptan en la bibliografía (8), especialmente con fines analíticos. Sin embargo, HAMM y SCHULL (7 d) encontraron que para el cloruro crómico el primer potencial de semi-onda es inicialmente de $-0,85$ Volts., atribuyendo esta discrepancia respecto al señalado por LINGANE y PECSOK (7 c) al hecho de que estos autores usan la gelatina en cantidades comprendidas entre el 0,005 y el 0,01 por 100, mientras ellos reducen

la cantidad a 0,001 por 100. El potencial de esta onda aumenta con el tiempo hasta alcanzar el valor de $-0,89$ volts. Además señalan la presencia de otra onda a $-0,61$ volts., que únicamente se presenta en disoluciones recientemente preparadas y desaparece en el transcurso del tiempo. Una interpretación adecuada a estos resultados experimentales, hemos intentado darla en el trabajo citado (6).

En cuanto al ion níquel, su potencial de semi-onda es -1.1 volts. medido frente al electrodo de calomelanos saturado, supuesto que no forme complejo con el electrolito de fondo (9), en cuyo caso el potencial de semi-onda se desplaza hacia valores más positivos. Salvo este caso, no hay discrepancias ni se han señalado anomalías en el valor señalado.

En todos los trabajos citados anteriormente, se empleó la gelatina como supresor de máximos, por lo que nos pareció oportuno dadas las razones apuntadas, ensayar algunos otros, de los cuales se seleccionan para el presente trabajo los que dieron mejores resultados. Así pues, además de la misma gelatina, se han utilizado: **metilcelulosa** (Tylosa SL 400), alcohol polivinílico (Mowiol 7088) y polivinilpirrolidona (Kollidon).

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumental.—Los polarogramas se han obtenido con un polarógrafo **Radiometer**, modelo PO3, utilizándose una célula tubular con una pequeña porción de su pared substituída por un disco de porcelana porosa; la célula va sumergida en el electrodo de calomelanos. Para la desaireación de la disolución se ha utilizado una corriente de nitrógeno purificado previamente por el procedimiento de MEITES y MEITES (10). El termostato empleado permite mantener la temperatura constante dentro de un intervalo de $0,05^{\circ}\text{C}$.

Reactivos.—Se emplearon cloruro crómico verde, **Mallinckrodt**, reactivo para análisis, que comprobado analíticamente

responde a la fórmula $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sulfato de níquel, **Probus**, purificado por recristalización. El cloruro potásico es **Probus**, reactivo para análisis. El mercurio utilizado para el electrodo de gotas se sometió a un lavado con ácido nítrico al 8 por 100 y posteriormente se destiló, dos veces, utilizándose el dispositivo descrito por TREADWELL y HALL (11). Todos los productos se comprobaron polarográficamente.

Las determinaciones del contenido en cromo de las sales crómicas se han llevado a cabo por oxidación de las mismas con ácido perclórico del 70 por 100 según procedimiento descrito por UDY (12).

Preparación de las disoluciones.—Las disoluciones de la sal crómica se han preparado poniendo la sal, previamente pesada, en un matraz aforado, al que se añade la disolución del electrólito de fondo, el supresor de máximos y agua hasta el enrase. Para las de sulfato de níquel se toma la cantidad necesaria de una disolución de SO_4Ni 0.1M, previamente preparada, añadiendo luego el electrólito de fondo, el supresor de máximos y agua hasta el enrase. Tanto el agua como las disoluciones se han llevado previamente a la temperatura de trabajo. Como electrólito de fondo se emplea cloruro potásico 0,1 molar.

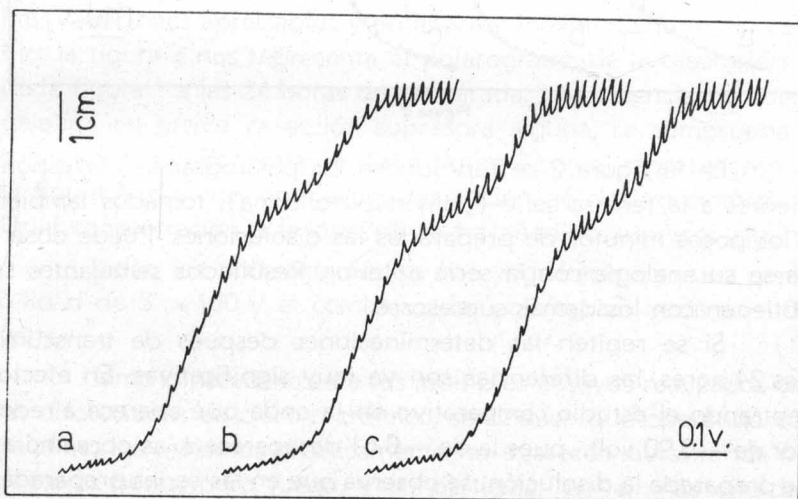


Figura 1

Resultados.—Se han preparado varias series de disoluciones 0,005M en Cl_3Cr y 0.005M en SO_4Ni , respectivamente y 0.1 molar en cloruro potásico en todos los casos. En cada serie se ha usado un supresor distinto que en el caso del Cl_3Cr $6\text{H}_2\text{O}$ se ha añadido a concentraciones de: a) 0,01 por 100, b) 0.005 por 100, y c) 0.001 por 100.

En la figura 1 se muestran los polarogramas de las disoluciones de cloruro crómico, obtenidos a los pocos minutos de preparadas las disoluciones, empleando gelatina como supresor en las proporciones señaladas.

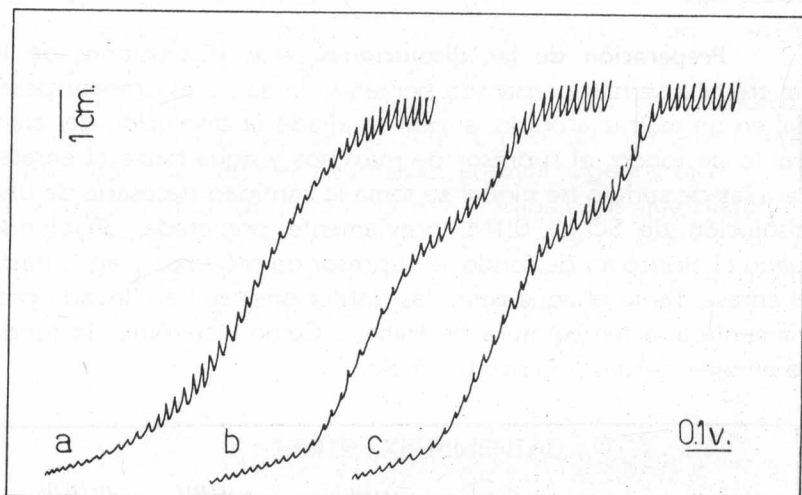


Figura 2

En la figura 2 se reproducen los polarogramas correspondientes a la tercera serie (polivinilpirrolidona), tomados también a los pocos minutos de preparadas las disoluciones. Puede observarse su analogía con la serie anterior. Resultados semejantes se obtienen con los demás supresores.

Si se repiten las determinaciones después de transcurridas 24 horas, las diferencias son ya muy significativas. En efecto, centrandó el estudio comparativo en la onda que aparece alrededor de $-0,90$ volt., pues la de $-0,61$ desaparece a las pocas horas de preparada la disolución, se observa que en las series preparadas con metilcelulosa, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico, no

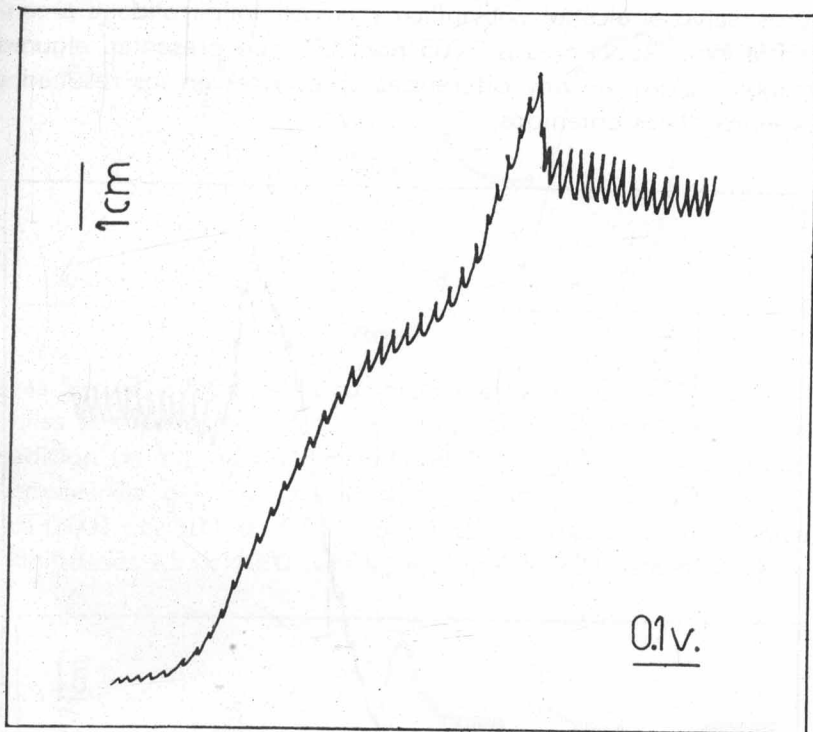


Figura 3

hay variaciones apreciables y no aparece máximo alguno. En cambio, la figura 3 nos representa el polarograma de la disolución c) de la figura 1 a las 24 horas de preparada. La evidencia de que la gelatina no ejerce ya acción supresora alguna, se comprueba al comparar el polarograma de dicha figura 3 con el representado en la figura 4, perteneciente a una disolución de cloruro crómico de igual concentración a la que no se ha añadido supresor alguno.

Todos los polarogramas se han registrado con una sensibilidad de 5×100 y el comienzo del polarogram está a -0.3 volts.

Como consecuencia de los múltiples ensayos realizados con las disoluciones de cloruro crómico, se deduce que operando con gelatina, los máximos prácticamente no aparecen durante las 6-8 primeras horas, pero luego, y en particular en las más diluidas, se encuentran en forma claramente visible. Para los demás supre-

sores, salvo el alcohol polivinílico y la polivinilpirrolidona a concentraciones superiores a 0.005 por 100, que presentan algunas irregularidades, no hay diferencias apreciables en los resultados experimentales obtenidos.

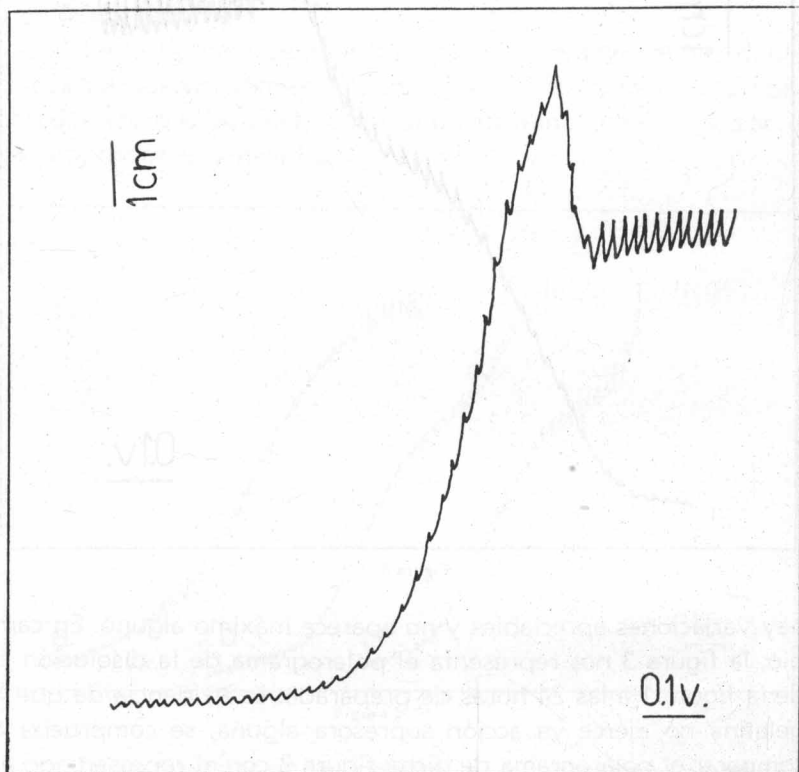


Figura 4

En el caso de disoluciones de sal de níquel se observa que la cantidad de supresor necesario para eliminar el máximo polarográfico depende del tipo utilizado, aunque siempre en proporción no superior al 0.005 por 100. La gelatina se puede emplear desde concentraciones del 0.001 por 100, el alcohol polivinílico suprime el máximo cuando se encuentra a una concentración del 0,002 por 100, la polivinilpirrolidona lo hace a 0.003 por 100 y la metilcelulosa precisa estar presente en un 0.005 por 100. Las figu-

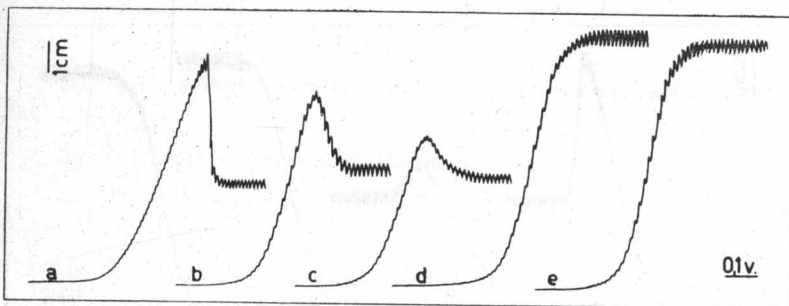


Figura 5

ras 5, 6, 7 y 8 permiten comprobar estas conclusiones. En todas ellas se representan en a) la disolución de sulfato de níquel sin adición de supresor y sensibilidad $1,5 \times 1.000$. En la figura 5, empleando gelatina las proporciones son: b) 0,0005 por 100, c) 0,001 por 100, d) 0,0015 por 100 y e) 0,002 por 100 con sensibilidades $1,5 \times 1000$ para b) y c) y 7×100 para d) y e).

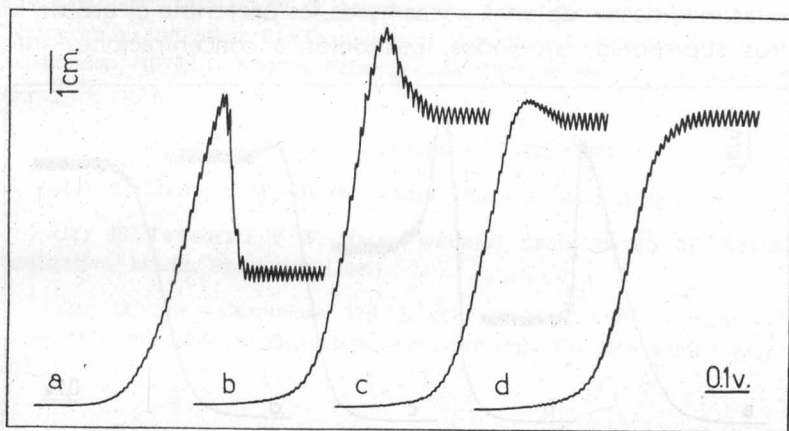


Figura 6

La figura 6 reproduce los resultados obtenidos con alcohol polivinílico en la proporción de : b) 0,0005 por 100, c) 0,001 por 100 y d) 0,002 por 100 y sensibilidad del 7×100 . La figura 7 se ha obtenido usando polivinilpirrolidona a las concentraciones de: b) 0,001 por 100, c) 0,003 por 100 y d) 0,005 por 100 con sensibilidades de $1,5 \times 100$ para b) y 7×100 para c) y d).

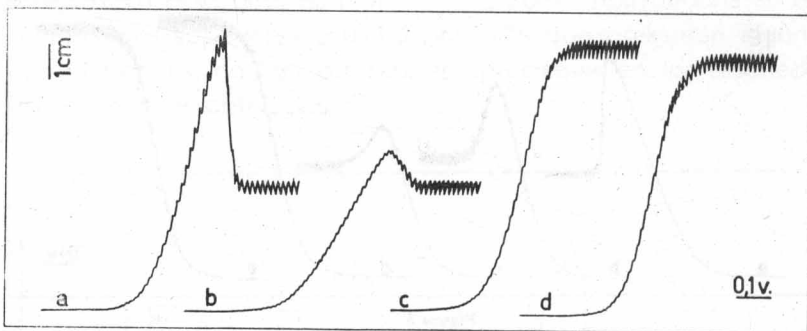


Figura 7

Finalmente en los polarogramas de la figura 8 se ha empleado metilcelulosa en las proporciones siguientes: b) 0,0005 por 100, c) 0,003 por 100 y d) 0,005 por 100. Las sensibilidades son 1×1000 para b) y 7×100 para c) y d).

En resumen, se llega a la conclusión de que para las sales crómicas, si bien puede emplearse la gelatina cuando la duración de las medidas es de unas pocas horas, es preferible el uso de los otros supresores estudiados, usándolos a concentraciones infe-

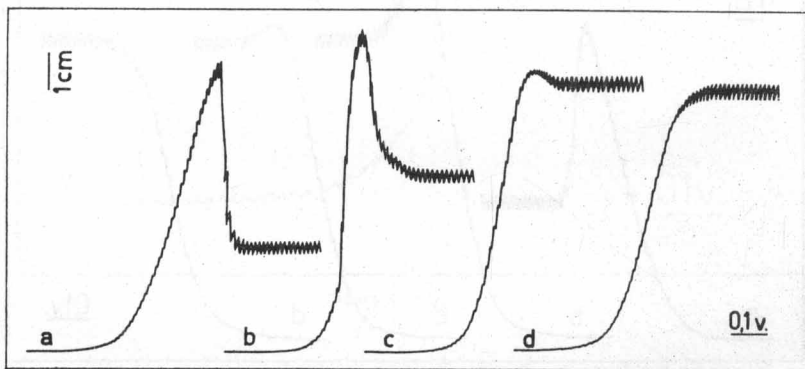


Figura 8

riores al 0,005 por 100. Cuando se trata de iones inertes frente a la gelatina, como es el caso estudiado del níquel, es también aconsejable el empleo de la metilcelulosa, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona a concentraciones del orden del 0,005 por 100 pues presentan la ventaja de dar disoluciones estables, evitando así el trabajo de reponerlas con la frecuencia exigida por las de gelatina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. HEYROVSKY.—*Polarographie*, pp 174-84, Viena. Springer-Verlag, 1941.
- (2) D. ILKOVIC.—*Coll. Czech. Commun*, 8, 13, (1936).
- (3) M. V. STACKELBERG Y COL.—*Z. Elektrochem.* 44, 663 (1938) y 45, 446-91 (1939).
- (4) H. J. ANTWEILER.—*Z. Elektrochem.* 44, 719-831-888 (1938).
- (5) W. HANS Y M. V. STACKELBERG.—*Z. Elektrochem.* 55, 43 (1951).
- (6) J. VIRGILI VINADE Y J. M.^a COSTA TORRES.—*Anales, Fis y Quim.* 57 (B), 479 (1961), 57 (B), 489 (1961) y 58 (B), 89 (1962).
- (7) a) N. DEMASSIEUX Y J. HEYROVSKY.—*J. Chim, Phys.*, 26, 219 (1929).
b) I. KORSHUNOV Y M. SCHEMIKOVA.—*Zhur. Anal. Chim.* 5, 4 (1949).
c) J. LINGANE Y R. PECSOK.—*J. Am. Chem. Soc.* 71, 425 (1949).
d) R. HAMM Y C. SHULL.—*J. Am. Chem. Soc.* 73, 1240 (1951).
- (8) I. KOLTHOFF Y J. LINGANE.—*Polarography*. Vol. II, Interscience Publ. New York, (1953), G. W. C. MILNER, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, Longmans, Green and Co., London (1957), L. MEITES, Polarographic Techniques, Interscience Publ. New York (1955).
- (9) M. PAULICK.—*Coll. Czech. Commun*, 3, 223 (1931).
- (10) L. MEITES Y M. MEITES.—*Anal. Chem.* 20, 984 (1948).
- (11) F. TREADWELL Y W. HALL.—*Química analítica*, Vo. II, Análisis cuantitativo, Marín, Barcelona (1949).
- (12) M. UDY.—*Chromium*, Vol. I. (The Physical and Chemical Properties of Compounds of Chromium), Reinhold Publ. Co. New York (1956).