

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

Contribución al estudio voltamperométrico de diferentes reacciones electroquímicas en dimetilsufona fundida a 127 C

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

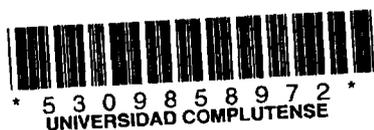
José Luis Pisón Garcés

Madrid, 2015

José Luis Pisón Garcés

7P
1982

133



X-53-0439-3-4

CONTRIBUCION AL ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE DIFERENTES
REACCIONES ELECTROQUIMICAS EN DIMETILSULFONA FUNDIDA A 127°C

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 133/82

© José Luis Pisón Garcés
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-16196-1982

JOSE LUIS PISON GARCES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO
DE DIFERENTES REACCIONES ELECTROQUIMICAS
EN DIMETILSULFONA FUNDIDA A 127°C .

Director: Pedro Sánchez Batanero
Catedrático de Química Analítica
Universidad de Valladolid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Analítica
1981

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en su totalidad en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, - bajo la dirección del Dr.D. PEDRO SANCHEZ BATANERO, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su constante -- guía, así como por su inapreciable ayuda e interés.

Al mismo tiempo deseo hacer constar mi gratitud al Dr. D. Rafael Gallego Andreu quien con gran entusiasmo y deferencia acogió el tema de nuestro trabajo.

Asimismo deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador, bajo cuyos auspicios ha sido realizada la presente labor científica, así como a todas aquellas personas que han contribuido a la realización -- del presente trabajo, en especial a la familia Cabezas Pisón -- por su generosa colaboración en la elaboración de esta Memoria.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
DIRECTOR: PROF. RAFAEL GALLEGO ANDREU

CIUDAD UNIVERSITARIA
MADRID - 3
TELEFOS. 243 02 70
449 77 95

RAFAEL GALLEGO ANDREU, CATEDRATICO Y DIRECTOR DE ESTE
DEPARTAMENTO,

CERTIFICO: Que el presente trabajo titulado "Contribución al estudio voltamperométrico de diferentes reacciones electroquímicas en Dime-tilsulfona fundida a 127°C", ha sido realizado en este Departamento por D. José Luis Pisón Garcés bajo la dirección del Prof. D. Pedro Sánchez Batanero, actualmente Catedrático de la Facultad de Ciencias de Valladolid y con mi supervisión, constituyendo la Tesis Doctoral de su autor.

Madrid, 19 de Junio de 1981

A mi madre



INDICE

INDICE

	<u>Pág</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
I.1) Revisión bibliográfica de los estudios electroquímicos realizados en DMSO ₂ fundida	2
I.2) Objeto de nuestro trabajo	4
II. <u>PARTE TEORICA</u>	8
II.1) Estudio teórico de las propiedades físicas de la DMSO ₂	9
II.2) Estudio teórico de las propiedades químicas de la DMSO ₂	11
III. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	16
III.1) Condiciones experimentales	17
III.1.1) Preparación del disolvente.	17
III.1.2) Montaje de fusión del disolvente.	17
III.1.3) Elección de la temperatura de trabajo	18
III.2) Técnica experimental	21
III.2.1) Electrolito soporte	21
III.2.2) Electrodo utilizados	23
III.2.3) Montajes electroquímicos.	30
III.3) Estudio experimental de la zona de electroactividad de la dimetilsulfona fundida (127°C)	33

III

Pág

III.3.1) Empleo de diversos tipos de electrodos: Pt, Cu, Ag, Hg, Au, Au(Hg) con agitación de la disolución. Empleo de electrodos rotatorios de Pt, Cu y Ag. Eliminación del oxígeno disuelto.	33
III.4) Estudio experimental de la oxidación anódica de disoluciones de ion sulfuro sobre diversos electrodos	37
III.4.1) Preparación de disoluciones de ion -- sulfuro	38
III.4.2) Empleo de electrodos de Pt	41
III.4.2.1) Oxidación de disoluciones de ion - sulfuro sobre un electrodo rotatorio de Pt . Verificación de la ley de Levich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.	41
III.4.2.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de <u>di</u> soluciones de ion sulfuro sobre <u>ma</u> croelectrodos de Pt (rejilla). <u>Com</u> puestos formados	51
III.4.3) Empleo de electrodos de Cu	60
III.4.3.1) Oxidación de electrodos cilíndrico y rotatorio de Cu en presencia de-	

IV

	<u>Pág</u>
disoluciones de ion sulfuro en — DMSO ₂ fundida. Empleo de electrodos de Pt cobreado y de Cu(Hg). Discu- sión de los resultados	60
III.4.3.2) Valoración coulombimétrica de disolu- ciones de ion sulfuro empleando ma- croelectrodos de Cu. Métodos indica- dores.	70
III.4.4) Empleo de electrodos de Ag	77
III.4.4.1) Oxidación de un electrodo cilíndri- co de Ag en presencia de disolucio- nes de ion sulfuro en DMSO ₂ fundida. Voltamperometría cíclica.	77
III.4.4.2) Valoración coulombimétrica de disolu- ciones de ion sulfuro empleando ma- croelectrodos de Ag (rejilla). Méto- dos indicadores	84
III.4.5) Empleo de electrodos de Au(Hg)	90
III.4.5.1) Estudio experimental de la reduc- ción del catión K ⁺ sobre electrodos de Au(Hg)	90
III.4.5.2) Oxidación de un electrodo cilíndri- co de Au(Hg) en presencia de disolu- ciones de ion sulfuro en DMSO ₂ fun-	

	<u>Pág</u>
dida. Verificación de la Ley de -- Fick. Voltamperometría cíclica . . .	92
III.4.5.3) Valoración coulombimétrica de disolu- ciones de ion sulfuro empleando ma-- croelectrodos de Hg. Métodos indica- dores	99
III.4.5.4) Culombimetrías a potencial controla- do de la oxidación anódica de un ma- croelectrodo de Hg en presencia de - iones sulfuro.	104
III.4.5.5) Determinación de sulfuro por electro- deposición sobre electrodos de Au(Hg) y posterior redisolución catódica. - Resultados obtenidos: parámetros óp- timos, cuantitatividad, límite de de- tección, regresión.	109
III.4.6) Discusión de los resultados	118
III.5) Estudio experimental de la oxidación anódi- ca de disoluciones de ion cianuro sobre di- versos electrodos	120
III.5.1) Preparación de disoluciones de ion cia- nuro	120
III.5.2) Empleo de electrodos de Pt	122

VI

	<u>Pág</u>
III.5.2.1) Oxidación de disoluciones de ion - cianuro sobre electrodos cilíndri- co y rotatorio de Pt. Verificación de la ley de Levich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica	122
III.5.2.2) Culombimetrías a potencial controla do de la oxidación anódica de diso- luciones de ion cianuro sobre macro electrodos de Pt (rejilla).	131
III.5.3) Empleo de electrodos de Ag	133
III.5.3.1) Oxidación de un electrodo cilíndri- co de Ag en presencia de disolucio- nes de ion CN ⁻ en DMSO ₂ fundida. -- Voltamperometría cíclica	133
III.5.3.2) Culombimetrías a potencial controla do de la oxidación de un macroelec- trodo de Ag (rejilla) en presencia de disoluciones de ion cianuro en - medio acuoso a pH 10 y en DMSO ₂ fun dida (127° C)	143
III.5.3.3) Valoración culombimétrica de disolu ciones de ion cianuro empleando ma- croelectrodos de Ag. Métodos indica dores	147

VII

	<u>Pág</u>
III.5.3.4) Determinación de cianuro por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica. Resultados obtenidos: parámetros óptimos, cuantitatividad, límite de detección, regresión . . .	152
III.5.4) Empleo de electrodos de Au(Hg). . . .	158
III.5.4.1) Oxidación de un electrodo cilíndrico de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion cianuro en DMSO ₂ - fundida. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica . .	158
III.5.4.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de un macroelectrodo de Hg en presencia de ion cianuro	163
III.5.4.3) Valoración culombimétrica de disoluciones de ion cianuro empleando macroelectrodos de Hg. Métodos indicadores. Discusión de los resultados	167
III.5.5) Discusión de los resultados	175
III.6) Estudio experimental de la oxidación anódica de disoluciones de ion tiocianato --	

VIII

	<u>Pág</u>
sobre diversos electrodos	178
III.6.1) Preparación de disoluciones de ion -- tiocianato	178
III.6.2) Empleo de electrodos de Pt	179
III.6.2.1) Oxidación de disoluciones de ion - tiocianato sobre un electrodo rota torio de Pt. Verificación de la -- ley de Levich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cí-- clica.	179
III.6.2.2) Culombimetrías a potencial contro- lado de la oxidación anódica de di soluciones de ion tiocianato sobre macroelectrodos de Pt (rejilla). - Compuestos formados	191
III.6.3) Empleo de electrodos de Ag	195
III.6.3.1) Oxidación de un electrodo rotato-- rio de Ag en presencia de disolu-- ciones de ion tiocianato. Verifica ción de la ley de Levich. Verifica ción de la ley de Fick. Voltampero metría cíclica	195
III.6.3.2) Culombimetrías a potencial contro- lado de la oxidación de un macro--	

	<u>Pág</u>
electrodo de Ag (rejilla) en presencia de disoluciones de ion tiocianato	203
III.6.3.3) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion tiocianato empleando macroelectrodos de Ag. Métodos indicadores.	206
III.6.3.4) Determinación de tiocianato por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica. Resultados obtenidos: parámetros óptimos, cuantitatividad, límite de detección, regresión . .	211
III.6.4) Empleo de electrodos de Hg	222
III.6.4.1) Oxidación de un electrodo de gota de Hg en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica	222
III.6.4.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de un macroelectrodo de Hg en presencia de iones tiocianato	229

	<u>Pág</u>
III.6.4.3) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion tiocianato empleando macroelectrodos de Hg en medio acuoso a pH = 1 y en DMSO ₂ fundida (127° C)	213
III.6.5) Empleo de electrodos de Au	240
III.6.5.1) Oxidación de disoluciones de ion - tiocianato sobre un electrodo cilíndrico de Au. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica	240
III.6.5.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación de disoluciones de ion tiocianato sobre macroelectrodos de Au.	246
III.6.6) Discusión de los resultados	250
III.7) Estudio voltamperométrico de la aplicación de diferentes iones inorgánicos a la oxidación catalítica de sustancias orgánicas en DMSO ₂ fundida	253
III.7.1) Introducción	253
III.7.2) Estudio experimental de la reducción del O ₂ disuelto en DMSO ₂ fundida so-	

	<u>Pág</u>
bre electrodos rotatorio de Pt y cilíndrico de Au(Hg)	255
III.7.3) Estudio electroquímico de la actividad catalítica de diferentes iones inorgánicos en DMSO ₂ fundida: V(V), Hg(II), Co(III), Cr(III) y Cu(II)	258
III.7.4) Oxidación de diferentes sustancias orgánicas catalizadas por V(V) en DMSO ₂ fundida	264
III.7.4.1) Oxidación de difenoles. Verificación del efecto catalítico	264
III.7.4.2) Oxidación de α-hidroxicetonas	271
III.7.4.3) Oxidación de hidrocarburos polinucleares de núcleos condensados	275
III.7.4.4) Oxidación de diaminas aromáticas.	275
III.7.5) Oxidación de diferentes sustancias orgánicas catalizadas por Cu(II) en DMSO ₂ fundida	277
III.7.5.1) Oxidación de metalocenos	277
III.7.5.2) Oxidación de difenoles	
III.7.5.3) Oxidación de diaminas aromáticas.	282
III.7.5.4) Oxidación de α-hidroxicetonas	292
III.7.5.5) Oxidación de dihidropiridinas polisustituidas	294

	<u>Pág</u>
III.7.5.6) Oxidación de hidrocarburos polinucleares de núcleos condensados . .	298
III.7.5.7) Oxidación de benzhidrol	298
III.7.6) Discusión de los resultados	299
IV. <u>CONCLUSIONES</u>	305
V. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	311

I. INTRODUCCION

I.1) Revisión bibliográfica de los estudios electroquímicos realizados en DMSO₂ fundida.

La dimetilsulfona fundida (DMSO₂) utilizada como disolvente ha sido objeto de numerosos estudios, principalmente de solvatación de cara al establecimiento de una correlación entre sus propiedades y las de otros disolventes análogos.

Por el contrario los estudios electroquímicos realizados en dimetilsulfona fundida son escasos y muy fragmentarios, a pesar de que sus propiedades físicas y químicas la convierten en un disolvente muy adecuado para fines de Electroquímica.

Los primeros trabajos electroquímicos encontrados en la bibliografía fueron llevados a cabo por C.Auerbach y D.K.McGuire (1). Estos autores han efectuado un estudio polarográfico de la formación de complejos de plomo y cadmio con ion nitrato a 125°C, habiendo procedido a la determinación de sus constantes de estabilidad a partir de los potenciales de onda media polarográficos obtenidos para distintas concentraciones de ion nitrato.

C.H.Liu, L.Newman y J.Hasson (2), realizaron un estudio potenciométrico de la formación de complejos de níquel con los iones Cl⁻, Br⁻, y I⁻, determinando las respectivas constantes de formación por medida de potenciales con ayuda de un electrodo cilíndrico de Ni(Hg).

En la misma línea de trabajo J.Hennion, J.Nicole y G.Tridot (3) han determinado las constantes de estabilidad de complejos de Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ y Co²⁺ con tiourea y de Cu⁺, Ni²⁺ y Co²⁺ con-

iones SCN^- en DMSO_2 fundida, a partir de los desplazamientos de las curvas intensidad-potencial obtenidas en presencia de un exceso de agente complejante y trazadas con electrodos rotatorio de Pt y de gotas de mercurio, respectivamente.

La mayor parte de los estudios electroquímicos llevados a cabo en DMSO_2 fundida han sido dirigidos por el profesor B. Trémillon (4)(5) siendo objeto de varias Tesis Doctorales.

M.J. Vuaille y B. Trémillon (6) han estudiado las características electroquímicas de los sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+/Cu y $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ por potenciometría, polarografía y voltamperometría con diferentes electrodos, así como las reacciones entre Cu^+ y Cu^{2+} , con los iones Cl^- , Br^- y I^- , determinando la naturaleza de los complejos formados y sus constantes de formación. Aprovechando la posibilidad de oxidación del Cu^+ por el oxígeno, han interpretado la acción catalítica de los iones del sistema del cobre en las reacciones de oxidación por el oxígeno de dos compuestos orgánicos en solución en DMSO_2 fundida: hidroquinona y N,N,N',N',-tetrafenilparafenilendiamina.

B. Bry y B. Trémillon (7) han estudiado la reducción de algunos cationes metálicos en dimetilsulfona a 127°C , estableciendo una escala de potenciales de oxidación-reducción empleando técnicas potenciométricas, voltamperométricas y polarográficas. Han estudiado también la reversibilidad de los sistemas electroquímicos involucrados, la influencia de la temperatura de trabajo, la estabilidad de complejos de Ag^+ con los iones Cl^- , Br^- y I^- determinando sus constantes de formación y las características voltam

potenciométricas de los sistemas redox de los halógenos.

Los últimos trabajos electroquímicos de los que se tiene noticia en DMSO_2 fundida han sido llevados a cabo por J.C.Moscardo y B.Trémillon (8), que han efectuado un estudio sistemático de las propiedades ácido-base de la DMSO_2 , poniendo a punto un electrodo de hidrógeno en el disolvente fundido y estableciendo el valor del potencial normal del sistema H_2/H^+ . Este valor lo han definido como origen de la escala de pH procediendo a la determinación de las constantes de acidez, pK_A , de algunas parejas ácido-base del tipo AH/A^- y BH^+/B , por medidas potenciométricas.

I.2) Objeto de nuestro trabajo.

Los fines que nos han movido a llevar a cabo el presente trabajo han sido múltiples. Por una parte hemos pretendido iniciar una línea de investigación en disolventes distintos del agua, sólidos a temperatura ordinaria y que precisen del concurso de la temperatura para solubilizarse. De entre ellos escogimos para nuestras experiencias la dimetilsulfona fundida. Las posibilidades que ofrece este disolvente atendiendo a sus propiedades físicas y químicas son innumerables.

Pocos trabajos electroquímicos han sido efectuados en él, por lo que hemos pretendido aportar nuevos datos a los ya existentes sobre este medio fundido. La alta temperatura de trabajo empleada (127°C) más que inconvenientes presenta ventajas debido a que teóricamente se puede predecir una mayor reversibilidad de los sistemas electroquímicos que son objeto del trabajo. Al mismo tiempo -

pueden efectuarse estudios voltamperométricos de diversas sustancias orgánicas por lo general insolubles en medio acuoso.

No queda descartada la posibilidad de que se produzcan reacciones químicas y electroquímicas que en medio acuoso, en función de las características del agua como disolvente, no tengan lugar.

Los trabajos comenzaron por el Prof. P. Sánchez Batanero en los laboratorios de Electroquímica Analítica del Prof. B. Trémillon en París sobre el comportamiento electroquímico de diversos aniones en dimetilsulfona fundida. En esta línea de trabajo hemos concentrado nuestra atención en los iones sulfuro, cianuro y tiocianato que presentan gran solubilidad en este disolvente.

Atendiendo al tema de trabajo hemos perseguido varios objetivos que podemos englobar en tres apartados:

1.- Estudio voltamperométrico de diferentes sustancias inorgánicas y orgánicas empleando diversos electrodos.

Pretendemos conocer la amplitud de la zona de electroactividad de la DMSO₂ fundida empleando diversos electrodos estacionarios: Cu, Ag, Hg, Au(Hg), y electrodos rotatorios de Pt, Cu y Ag.

Con respecto a sustancias inorgánicas hemos querido efectuar un estudio voltamperométrico completo de los iones sulfuro, cianuro y tiocianato y sus reacciones con los iones de los sistemas de la plata, cobre y mercurio, empleando para ello la voltamperometría triangular simple y cíclica. Asimismo se ha querido estudiar el comportamiento electroquímico de cationes con actividad catalítica conocida, como V(V), Cu(II), Cr(III), Co(III) y Hg(II).

En lo que respecta a sustancias orgánicas, hemos pretendido estudiar también su comportamiento electroquímico de cara a su oxidación catalítica. Para ello hemos electrolizado diferentes compuestos orgánicos.

2.- Estudio cuantitativo de las diferentes reacciones electroquímicas consideradas y su aplicación a la determinación analítica de iones sulfuro, cianuro y tiocianato.

Pretendemos dilucidar la naturaleza de las reacciones de intercambio de electrones por medio de valoraciones coulombimétricas y de coulombimetrías a potencial controlado. Estas técnicas junto con la electrodeposición y posterior redisolución catódica, así como los métodos potenciométricos y amperométricos se aplicarán a la determinación cuantitativa de iones sulfuro, cianuro y tiocianato, estableciéndose los parámetros óptimos para tal fin.

3.- Aplicación a la Química de Síntesis de sustancias orgánicas por oxidación con oxígeno catalizada por sales inorgánicas.

Conocido el comportamiento electroquímico de diferentes sustancias inorgánicas y orgánicas, hemos querido extender el estudio a la aplicación de los distintos cationes en la oxidación catalítica de diferentes sustancias orgánicas con objeto de vislumbrar la posibilidad de llevar a cabo nuevas reacciones de síntesis en este disolvente. Para ello estudiaremos el comportamiento electroquímico del oxígeno disuelto en DMSO₂ fundida y sus reacciones con los compuestos orgánicos a la temperatura y en el medio de trabajo.

El plan llevado a cabo será el siguiente: estudio experimen-

tal de la zona de electroactividad de la DMSO_2 fundida; estudio experimental de la oxidación anódica de disoluciones de - ion sulfuro, cianuro y tiocianato sobre diversos electrodos y por último estudio voltamperométrico de la aplicación de diferentes iones inorgánicos a la oxidación catalítica de substancias orgánicas en DMSO_2 fundida.

II. PARTE TEORICA

II.1) Estudio teórico de las propiedades físicas de la ---
DMSO₂.

La dimetilsulfona, (CH₃)₂SO₂, es un sólido blanco a temperatura ambiente. Funde a 108-109°C (9) (10), sublima entre 90- y 100°C bajo una presión de mercurio de 13 mm (10) y hierve - sin descomposición a 238-241°C (9)(11). Es soluble en numerosos disolventes: agua, metanol, etanol, acetona, tetrametilen sulfona y muy soluble en dimetilsulfóxido (12).

Smith, Liu y Griffiths (13) han determinado su densidad - entre 120 y 150°C y han establecido la siguiente relación:

$$\rho = 1,258 - 1,16 \cdot 10^{-3}(T-273) \text{ g.cm}^{-3} \quad /1/$$

siendo a la temperatura de trabajo

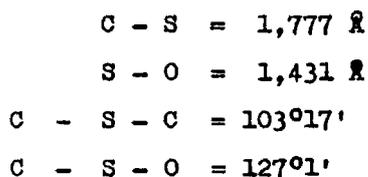
$$\rho = 1,111 \text{ g.cm}^{-3}$$

Su constante dieléctrica elevada, 38,6 a 127°C (1) hace - que la formación de pares iónicos en su seno sea prácticamente despreciable.

Es un disolvente aprótico y polar, con un momento dipolar $\mu = 4,432 \pm 0,041 \text{ D}$ (12)(14)(15) presentando la particularidad para un disolvente de esta categoría de no solvatar mas - que débilmente a los iones, lo que parece ser debido a la de localización de las cargas negativas sobre los dos átomos de oxígeno, para los cationes y para los aniones al efecto estérico de la molécula. Esta propiedad se manifiesta a través de diferentes estudios de reacciones de formación de complejos - llevadas a cabo en este medio: complejos entre el ion nitrato

y los iones Pb^{2+} y Ca^{2+} (1), entre los iones nitrato y cloruro y Ni^{2+} (2) (16-18), complejos de los iones Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{2+} con tiourea o ion tiocianato (3) y complejos de Pb^{2+} ó Bi^{3+} con los iones cloruro, bromuro y nitrato (19).

La dimetilsulfona cristaliza en el sistema ortorrómbico.- La estructura de la molécula ha sido estudiada por numerosos autores, resultando ser un tetraedro casi regular en cuyo centro se encuentra el átomo de azufre. Los datos más recientes concernientes a su estructura han sido publicados por Saito y Makino (14):



El problema de la naturaleza de los enlaces S-O en las sulfonas no está completamente aclarado. Diversas estructuras han sido propuestas:



y la estructura (III) en la cuál el átomo de azufre está rodea-

do de 12 electrones.



De todas las estructuras posibles, la (I) y (III) coexisten, con un ligero predominio de la estructura (III), (15)(20).

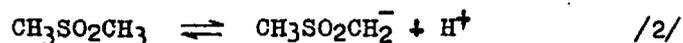
Estudios de difracción neutrónica (21) han puesto en evidencia la existencia de una asociación bastante fuerte por atracción dipolo-dipolo en dimetilsulfona sólida y fundida. Por otra parte se sabe que es un aceptor débil de ligandos hidrógeno por lo que en medio acuoso ejerce un ligero efecto desestructurante, pudiéndose asociar con moléculas de alcohol. (22)

II.2). Estudio teórico de las propiedades químicas de la - DMSO₂

La dimetilsulfona es muy estable; solamente a temperaturas superiores a 500°C experimenta una descomposición térmica con aparición de metano, etano y dióxido de azufre (23). Es muy estable frente a oxidantes como el ácido nítrico fumante, lo que permite su utilización como disolvente en la nitración de halogenuros aromáticos (24). Solamente es oxidada por el ácido sulfúrico diluido y caliente en presencia de un exceso de dicromato potásico. Una reacción violenta se observa entre la dimetilsulfona fundida y el ácido perclórico concentrado (25).

Resiste igualmente muy bien la acción de los reductores más enérgicos como amalgamas de sodio o potasio e hidruro de litio- y aluminio, sin experimentar ninguna transformación. La reduc- ción de las sulfonas alifáticas en general no es posible mas -- que en presencia de níquel Raney o sulfuro de molibdeno a tempe- ratura superior a 300°C y a 100 atm. de presión, sin haberse ex- perimentado estos métodos en la DMSO₂.

Los datos concernientes a sus propiedades ácido-base son es- casos. Se sabe que es un ácido débil: la constante del equili- brio de disociación,

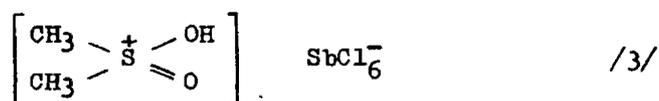


ha sido determinada en dimetilsulfóxido a 25°C (26)

$$\text{pK}_A = 28,5$$

Contrariamente al dimetilsulfóxido, la DMSO₂ se comporta,-- según estudios conductimétricos, como una base débil en cloruro de hidrógeno a -95°C (27) y en ácido sulfúrico fumante ----- (pK_B = 1,84) (28). Ninguna protonación se produce con el ácido- nítrico (29), ni con los ácidos acético, tricloroacético o fe-- nilacético (12). No obstante según los trabajos de Klages (30)- y considerando los de Groeneveld (31) sobre la acción del penta- cloruro de antimonio sobre los oxloruros del tipo SO₂Cl₂, -- Lindqvist (32) ha estudiado en profundidad el compuesto de adi- ción obtenido por acción de SbCl₅ sobre la DMSO₂. El compuesto- SbCl₅-DMSO₂, se transforma por la acción del HCl en hexacloroan- timoniato de sulfonio, cuya fórmula propuesta por Klages y --

Mulhbauser (31) es la siguiente:



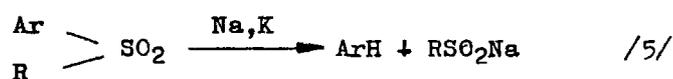
La protonación de la DMSO₂ por el complejo ácido fuerte -- HCl, SbCl₅ obedece a la siguiente reacción:



Benoit, Buisson y Choux (33) describen el complejo ácido - HClSbCl₅ como el ácido más fuerte en la tetrametilensulfona, - si se compara con otros ácidos del tipo HCl + MCl_n.

En medio acuoso la dimetilsulfona se comporta como un ácido muy débil, pK_A = 23 (34).

La especie más básica que puede existir en la DMSO₂ fundida es teóricamente el carbanión dimetilsulfonilo CH₃SO₂CH₂⁻, -- compuesto análogo al anión dimetilsulfinilo descrito por Corey- (35) en dimetilsulfóxido. La preparación de este carbanión --- por vía química consiste en la reducción del hidrógeno de un - grupo metilo. Esta reducción necesita el empleo de reductores- extremadamente poderosos como el sodio o potasio, hidruro o -- amiduro de sodio o potasio. No obstante, las diaril y las al-- quil-aril-sulfonas pueden sufrir, por acción de sodio ó pota-- sio, rupturas de enlaces C-S según la reacción (36):



La reducción puede proseguir hasta la formación de mercap- tanos e incluso de sulfuros. Por el contrario, las dialquilsul- fonas no experimentan ninguna transformación por el sodio ó el

potasio (37) . La adición a este tipo de sulfonas de amiduro o hidruro sódico bajo las condiciones experimentales descritas por Corey y Chaykovsky (38) conduce a la formación del carbanión. Estos carbaniones solamente se sintetizan con vistas a su utilización como reactivo para reacciones de condensación de compuestos carbonílicos como aldehidos (39), cetonas (40) y ésteres (41). Corey precisa que a 70-75°C el hidruro de sodio reacciona rápidamente con la DMSO_2 con producción del carbanión, si bien éste se descompone por encima de 80°C (38), por lo que a la temperatura experimental (127°C) su descomposición será prácticamente total.

La dimetilsulfona fundida como disolvente solvata débilmente los iones. El mecanismo de solvatación de los cationes suscita discrepancias entre algunos autores, según Hansson y citado por Lindqvist (42) sólo uno de los átomos de oxígeno del grupo sulfona actúa como dador de electrones, provocando la presencia del otro átomo una disminución de su poder dador. Por otra parte recientes estudios espectroscópicos (43) demuestran que las sulfonas actúan como ligandos bidentados.

Ni el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ni el Na_2SO_3 son solubles en este medio, tampoco lo son el $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y el $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, de donde se deduce que únicamente serán solubles los compuestos que originen iones débilmente cargados, así como gran parte de los compuestos orgánicos, debido a la escasa solvatación que produce la molécula de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$.

Por su gran inercia química es un disolvente muy adecuado para fines electroquímicos. La gran amplitud de la zona de electroactividad, más de 5V sobre electrodos inatacables de Pt y Au, la hacen apta para que pueda ser empleada como disolvente en cuyo seno tengan lugar reacciones a potenciales muy oxidantes o muy reductores.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1) Condiciones experimentales

III.1.1) Preparación del disolvente

El producto comercial utilizado (Ega-Chemie, Fluka o Sigma) contenía un 2% de impurezas. Para nuestras experiencias fue purificado por recristalización de agua. Los cristales obtenidos fueron secados durante 48 h. en una estufa a 90°C y conservados en un desecador conteniendo CaCl₂ al abrigo de la humedad. El producto purificado presenta un punto de fusión de 108-109°C y no contiene trazas electroactivas salvo agua residual que es eliminada en su mayor parte por fusión del disolvente y burbujeo de N₂ por su seno.

Una porción de dimetilsulfona se purificó por recristalizaciones sucesivas, dos veces en agua y dos en metanol, secándose en estufa a 90°C durante 48 h, sin apreciarse electroquímicamente ventaja alguna con respecto al producto recristalizado solamente en agua.

III.1.2.) Montaje de fusión del disolvente.

El montaje de fusión ha consistido en una célula electrolítica Metrohm EAS76-20 de doble pared con circulación de aceite de silicona tipo SH-47-V-300 termoestabilizado $\pm 1^\circ\text{C}$, en conexión con un termostato Tamson B.V. de 920 W de potencia calorífica por medio de tubos especiales de silicona resistentes a las altas temperaturas. El aceite de silicona puede calentarse hasta unos 300°C sin descomponerse.

III.1.3.) Elección de la temperatura de trabajo.

La dimetilsulfona fundida es utilizable como disolvente a -- temperaturas comprendidas entre 110°C y 200°C. Para nuestras ex periencias hemos escogido el valor de 127°C (400°K) al cual --- han sido llevados a cabo la mayor parte de los estudios anterio res efeñtuados en este disolvente.

Para una reacción electroquímica del tipo



el potencial de equilibrio viene regido por la ley de Nernst

$$E = E_0^{\circ} + \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad /7/$$

donde E_0° es el potencial normal (V), R la constante de los gases (8,3143 J.mol⁻¹. °K⁻¹), T la temperatura absoluta (°K), n el número de electrones intercambiados por las especies oxidante y re ductora, F el Faraday (96487 Cul.mol⁻¹) y a_{Ox} y a_{Red} las activi dades de las especies oxidadas y reducidas respectivamente.

El término $\frac{2,3 RT}{nF}$ constituye la pendiente de la ecuación- de Nernst (m) y para n = 1 a 25°C tiene un valor de 0,059 V. Cal culada la pendiente a la temperatura de trabajo de 127°C (400°K) se obtiene un valor de 0,079 V, por lo que a esta temperatura la ecuación de Nernst queda como sigue:

$$(127^{\circ}\text{C}) \quad E = E_0^{\circ} + \frac{0,079}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad /8/$$

Sabemos que las reacciones redox o de intercambio de electrones se cuentan entre las reacciones químicas que suelen presentar a veces inercia a producirse, debido a la lentitud de la cinética. Las reacciones electroquímicas con más razón, ya que su producción está localizada en la interfase electrodo-disolución y depende de la velocidad de transferencia de masa (difusión pura ó difusión convectiva) y de la velocidad de transferencia de electrones principalmente. Por otra parte en las reacciones electroquímicas interviene la constante de velocidad standar K° (44)

$$K^{\circ} = \frac{bT}{h} e^{-\frac{\Delta W}{RT}} \quad /9/$$

donde b es la constante de Boltzmann, h la de Planck, ΔW la entalpía libre de activación y T la temperatura absoluta, de manera que cuanto mayor sea la temperatura mayor será K° , es decir más rápida será la reacción electroquímica.

De todo esto se deduce que a veces una reacción que a temperaturas normales es lenta o irreversible, se convierte en rápida por un aumento conveniente de la temperatura. De ahí el interés que suscita actualmente el estudio de las reacciones electroquímicas en disolventes distintos del agua, sólidos a temperatura ordinaria y que necesitan el concurso de la temperatura para solubilizarse.

Las intensidades límite de difusión se ven afectadas notablemente por un incremento de la temperatura de trabajo.

En una reacción electroquímica controlada por difusión la intensidad límite viene dada si la difusión es plana por la expresión (44):

$$i_d = \frac{nFSD}{\delta} C \quad /10/$$

donde S es la superficie efectiva del electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, y C su concentración. El factor δ es el espesor de la "capa límite de difusión", concepto introducido por Nernst, y que resume las complejidades derivadas de la consideración de los fenómenos hidrodinámicos en flujo turbulento debidos a la agitación.

De todos los factores de que depende i_d , sólo D, coeficiente de difusión, se ve afectado notablemente por la temperatura. Según Nernst (45)

$$D = \frac{RT}{zF^2} \lambda \quad /11/$$

donde z es la carga del ion y λ la conductividad equivalente de la disolución.

Sustituyendo el valor de D en la expresión /10/ se tiene-

$$i_d = \frac{nSRC}{zF \delta} T \lambda \quad /12/$$

Después de derivar y ordenar adecuadamente, se obtiene la expresión de la variación relativa de i_d respecto a T:

$$\frac{1}{i_d} \frac{d i_d}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dT} \quad /13/$$

separando las variables, integrando y pasando a logaritmos decimales, se tiene:

$$\log i_d = \log (i_d)_0 + mT \quad /14/$$

ecuación de una recta (Fig 1) en la que $(i_d)_0$ es la intensidad de difusión a 0°C y m la pendiente.

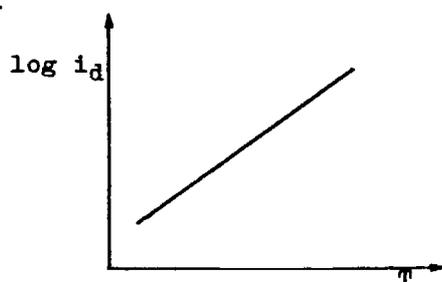


Fig 1.- Influencia de la temperatura sobre la intensidad límite de difusión.

Se deduce pues, que a un aumento de la temperatura de trabajo, mantenidas constantes las demás variables, corresponde un aumento de la intensidad límite de difusión.

III.2) Técnica experimental.

III.2.1) Electrolito soporte.

La baja conductividad eléctrica de la DMSO_2 fundida, como la del agua, impide que se pueda llevar a cabo un estudio vol-

tamperamétrico en este disolvente sin la adición de un electro_lito soporte.

Estos electrolitos soporte, indiferentes o fondo, deben — responder a dos condiciones:

- 1) Ausencia de propiedades ácido-base.
- 2) Solubilidad importante en la DMSO_2 .

La primera condición se cumple utilizando una sal de ácido fuerte como electrolito fondo. La posibilidad de protonación — de la DMSO_2 por el ácido complejo HCl , SbCl_5 hace acertada la elección de un hexafluoroantimoniato como electrolito indiferente, si bien sales del tipo MSbCl_6 (M representa el sodio o el potasio) no son comerciales. Existe el compuesto análogo KSbF_6 . Su empleo como electrolito fondo puede justificarse por el — hecho de que el flúor posee un poder aceptor superior al del — cloro, por lo que el ácido complejo HSbF_6 (HCl , SbF_5) debe conducir a soluciones al menos tan ácidas como el HSbCl_6 . De manera general, los electrolitos que contienen cation sodio o potasio son algo menos solubles que las sales de tetraetil o tetrametilamonio en DMSO_2 fundida. La imposibilidad de obtener sales de amonio cuaternarias de ácidos complejos conduce finalmente a la elección de perclorato de tetraetilamonio (PTEA) como electrolito fondo. También fue empleado el KClO_4 como electrolito indiferente (muy soluble en DMSO_2 fundida), sobretudo al estudiar el comportamiento de aniones hidrolizables en me—

dio acuoso. En los restantes casos se emplearon indistintamente ambos, hasta una concentración de $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, prefiriéndose se la utilización del PTEA.

III.2.2) Electrodos utilizados.

Han sido de dos tipos atendiendo a su superficie: electrodos de pequeña superficie o microelectrodos y electrodos de gran superficie o macroelectrodos, empleados cuando es preciso transformar electroquímicamente gran cantidad de substancia electroactiva.

Los microelectrodos han sido utilizados para el trazado de las curvas (i,E) y en los métodos electroquímicos indicadores del punto de equivalencia de las valoraciones llevadas a cabo. Se pueden clasificar en tres grupos: electrodos indicadores o de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar o contraelectrodo.

Los microelectrodos de trabajo empleados han estado constituidos por electrodos rotatorios de disco y electrodos cilíndricos (con agitación de la disolución). Los electrodos rotatorios de Pt (3 mm \varnothing), Cu (1 mm \varnothing), Cu (Hg) (1 mm \varnothing) y Pt-cobreado (3 mm \varnothing) están constituidos por un tubo de vidrio Pyrex de 30 cm x 7 mm en uno de cuyos extremos se encuentra soldado un disco del metal. El contacto eléctrico se establece por una pequeña masa de mercurio en contacto simultáneo con -

el metal y con una varilla de cobre alojada en el interior del mismo, como indica la figura 2.

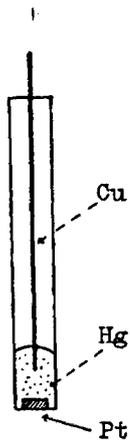


Fig 2.- Electrodo rotatorio de disco de Pt.

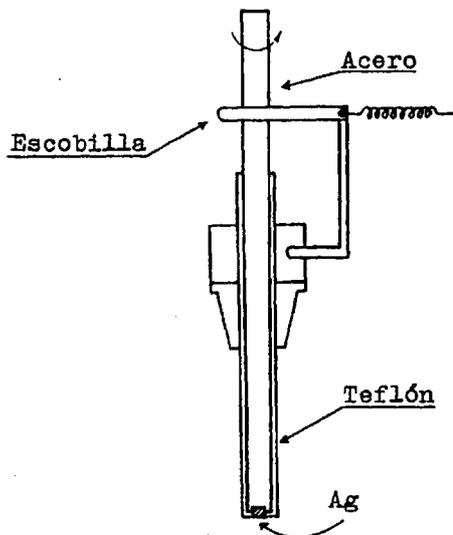


Fig 3.- Electrodo rotatorio de disco de Ag.

El electrodo rotatorio de Ag está formado por una varilla de acero inoxidable recubierta por Teflón, en uno de cuyos extremos se encuentra embutido un disco de Ag de 2 mm ϕ . El contacto eléctrico se establece por medio de una lámina metálica (escobilla) en contacto con el acero del electrodo como indica la figura 3.

Los electrodos rotatorios son accionados por un motor de arrastre de electrodos con eje hueco y velocidad conocida y regulable, fabricado para estos fines por la casa M. Belenguer.

Los electrodos cilíndricos de Ag y Cu están formados por-

un hilo del metal de 5 x 1 mm soldado a una varilla de acero -
inoxidable recubierta por masilla resistente a altas temperatu-
ras y al ataque de ácidos y bases fuertes.

El microelectrodo de Hg está constituido por un tubo de vi-
drio en forma de jota conteniendo el mercurio y estableciendo-
contacto eléctrico por medio de un hilo de cobre.

El microelectrodo de Au consiste en un hilo del metal de -
5 x 1 mm soldado a un extremo de un tubo de vidrio y a un ca-
ble de extensión por medio de aleación Sn-Pb. El electrodo de-
Au(Hg) se obtiene por inmersión del anterior en Hg bidestilado
durante 15 minutos.

El electrodo de referencia está constituido por un hilo de
Ag de 15 x 0,5 mm soldado a una varilla de acero, introducido
en una disolución de AgNO_3 0,01 molkg⁻¹ en DMSO_2 fundida conte-
nida en un tubo de vidrio Pyrex con placa de vidrio poroso Po-
bel nº 4 soldada en un extremo.

El electrodo de referencia se prepara para cada experien-
cia utilizando una cantidad arbitraria de disolución de AgNO_3
0,01 molkg⁻¹ en DMSO_2 .

Se comprobó la validez de este electrodo por medio del co-
rrespondiente estudio voltamperométrico con electrodos de Ag,-
registrándose potenciales de equilibrio totalmente estables y-
reproducibles.

El potencial del electrodo de referencia se calcula a par-

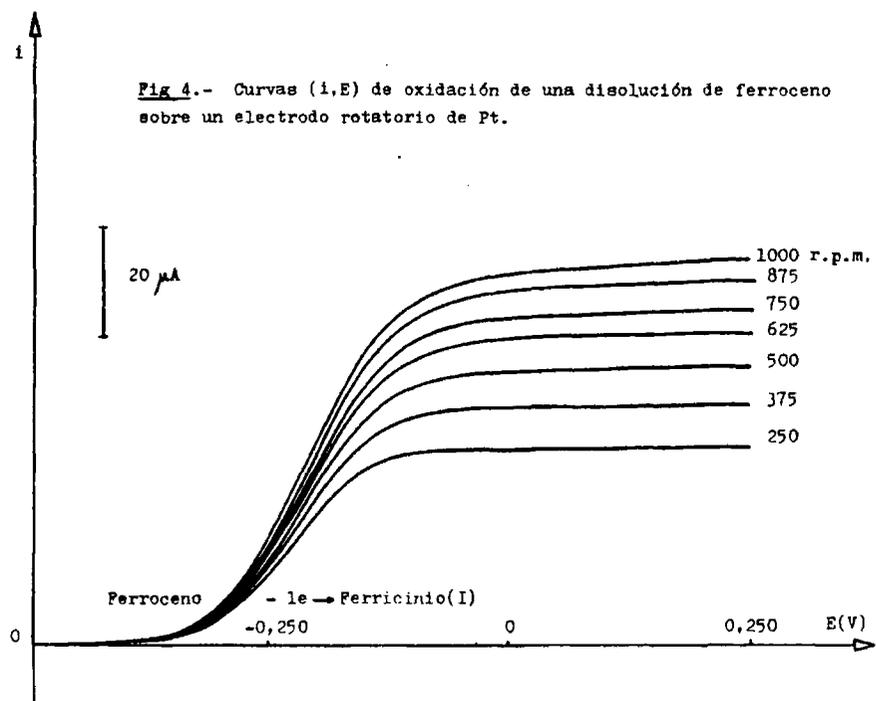
tir del $E_{1/2}$ de la onda de oxidación de una disolución de ferroceno en DMSO_2 fundida, trazada sobre un microelectrodo rotatorio de Pt (Fig 4), que como sabemos es igual al potencial normal del sistema ferroceno/ferricinio (I), y éste independiente del disolvente. En las condiciones citadas la onda de oxidación de una disolución de ferroceno en DMSO_2 fundida sobre electrodos rotatorios de Pt aumenta de altura al incrementarse la velocidad de rotación del electrodo (Fig 4), verificando la ley de Levich (Fig 5). Del estudio estadístico de 13 medidas llevadas a cabo a 500 r.p.m. se obtiene un valor de $E_{1/2} = -0,216 \text{ V} \pm 0,002 \text{ V}$.

Todos los potenciales estarán referidos al electrodo de referencia empleado, si bien se pueden referir al sistema del ferroceno sin más que sumar a cada uno de ellos 0,216 V.

Hemos observado experimentalmente que el electrodo de referencia empleado puede ser utilizado como tal después de más de un año de su preparación si se conserva protegido de la luz y de la humedad.

El electrodo auxiliar está formado por un microelectrodo cilíndrico de Pt de 5 x 0,5 mm introducido en una disolución de DMSO_2 saturada de PTEA ó KClO_4 contenida en un compartimento separado y en contacto con la disolución a través de una placa de vidrio poroso Pobel nº 4.

Fig 4.- Curvas (i,E) de oxidación de una disolución de ferroceno sobre un electrodo rotatorio de Pt.



27

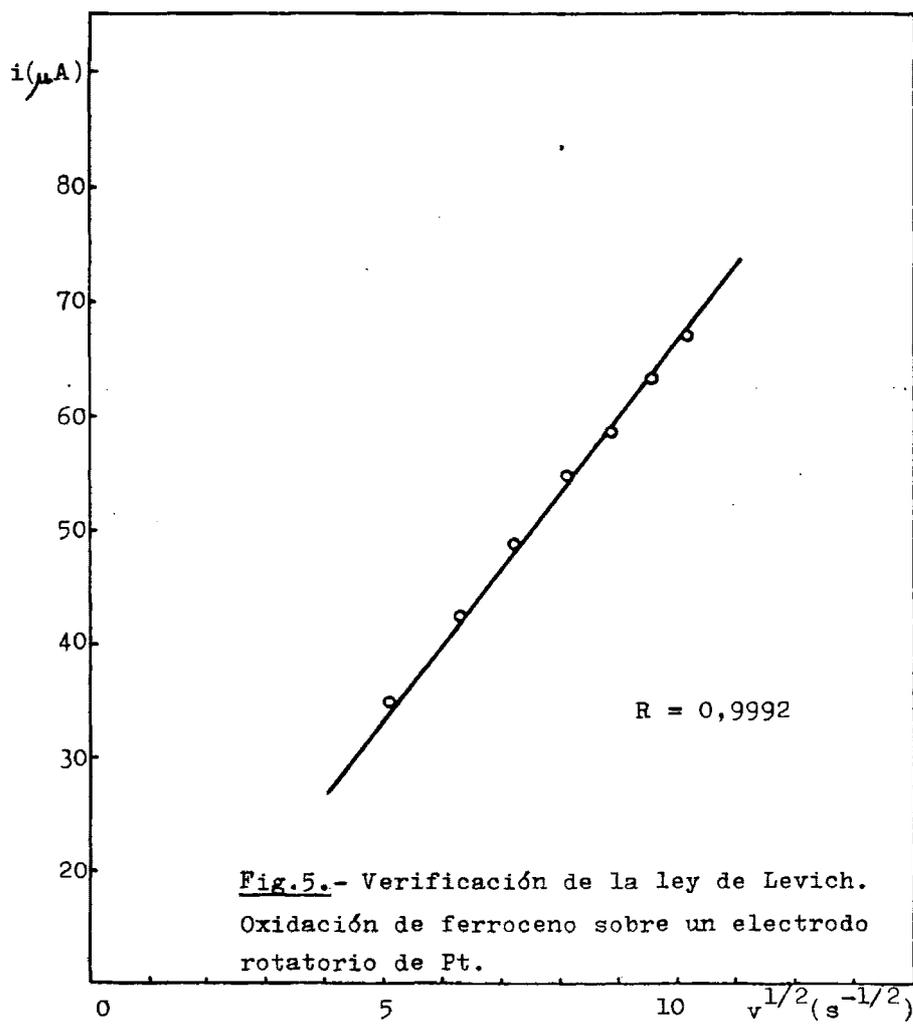


Fig.5.- Verificación de la ley de Levich.
Oxidación de ferroceno sobre un electrodo
rotatorio de Pt.

El macroelectrodo de Pt lo forma una rejilla de este metal de 35 x 45 mm y 1 mm² de paso de luz. El de plata también es una rejilla del metal de dimensiones variables 50 x 15, 70 x 20 ó 75 x 15 mm y 1 mm² de paso de luz.

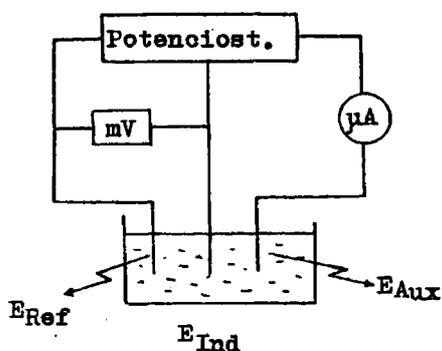
Los macroelectrodos de Cu y Au están constituidos por chapas de Cu o bien Au (electrodepositado sobre acero), curvadas en forma de "teja" para poder ser introducidos en la célula electrolítica, de 50 x 15 mm y 60 x 25 mm respectivamente, estableciendo contacto eléctrico con el culombímetro por medio de microelectrodos de Pt.

Los macroelectrodos de mercurio utilizados han sido de dos tipos: una masa de Hg bidestilado depositada en el fondo de la célula electrolítica, con una superficie aproximada de 8,5 cm², estableciendo contacto eléctrico por medio de un microelectrodo de Pt, y el constituido por una masa de Hg contenida en un recipiente de vidrio en forma de "cazo", en conexión con el culombímetro a través de un hilo de cobre.

En los estudios llevados a cabo en medio acuoso se emplearon los mismos electrodos, si bien como electrodo de referencia se utilizó uno de calomelanos saturado (ECS). Todos ellos han sido fabricados por nosotros en este Departamento.

III.2.3) Montajes electroquímicos.

Para el trazado de las curvas (i,E), se utilizó un montaje-potenciostático (Fig 6), que comporta el empleo de tres electrodos: electrodo de trabajo, también llamado electrodo indicador, electrodo de referencia y electrodo auxiliar o contraelectrodo.



Con este montaje, el potencial aplicado es el impuesto y si se altera se corrige automáticamente por un servomecanismo.

Fig 6.- Montaje potenciostático

Los aparatos utilizados han sido: potenciostato "Amel" Mod-551, unidad adaptadora "Amel" Mod 560, generador de funciones "Amel" Mód 566 y un registrador gráfico "Hewlett-Packard" 7035 B X-Y.

Las disoluciones fueron agitadas con ayuda de un agitador electromagnético "Agimatic", o bien por medio de una varilla de vidrio en forma de hélice en un extremo, introducida en el interior del eje hueco del motor de arrastre de electrodos y accionada por él.

Las coulombimetrías a potencial controlado se llevaron a cabo con el montaje potencioestático, fijándose el potencial mediante el potencioestato y registrándose las curvas $I = f(t)$ en registradores "Metrohm" Labograph E 478 y "OmniScribe", conectados al potencioestato a través de la unidad adaptadora.

La intensidad de corriente de electrolisis para las valoraciones coulombimétricas se impuso con ayuda de un coulombímetro de precisión "Amel" Mod 831. Los macroelectrodos de trabajo se conectaron al ánodo (oxidación) o cátodo (reducción) cerrándose el circuito de electrolisis con microelectrodos de Pt introducidos en disoluciones auxiliares en compartimentos separados.

Para la aplicación de los métodos electroquímicos indicadores del punto de equivalencia se emplearon pH-metros, milivoltímetros "Amel" Mod 330 y "Metrohm Herisau" Mod E 516 con escala expandida, en las potenciometrías a $i = 0$ (Fig 7).

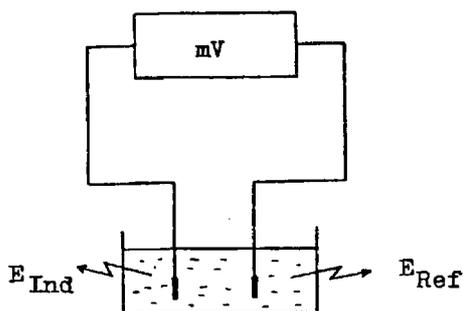


Fig 7.- Potenciometría
a $i = 0$.

En las amperometrías a $E = Cte$ se fijó el potencial para la medida de intensidades de difusión con ayuda de un potenciótato, midiéndose las intensidades en el propio microamperímetro del aparato (Fig 8).

Los montajes electroquímicos concretos para cada experiencia así como la naturaleza de los electrodos empleados en cada caso se describen a lo largo del presente trabajo en el apartado correspondiente.

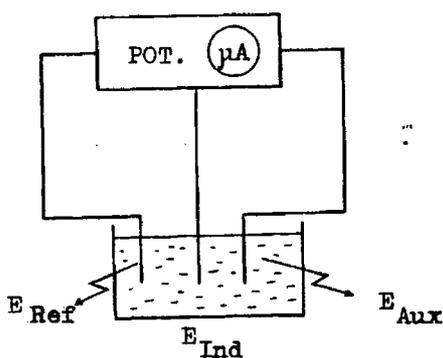


Fig 8.- Amperometría
a $E = Cte$.

III.3) Estudio experimental de la zona de electroactividad de la dimetilsulfona fundida (127°C).

III.3.1) Empleo de diversos tipos de electrodos: Pt Cu, Ag, Hg, Au, Au(Hg) con agitación de la disolución. Empleo de electrodos rotatorios de Pt, Cu y Ag. Eliminación del oxígeno no disuelto.

La tabla I muestra los valores de potencial, observados experimentalmente, correspondientes al comienzo de aparición de las barreras de oxidación y de reducción, empleando electrodos de distinta naturaleza con diferentes electrolitos soporte, y que limitan la zona de electroactividad de la DMSO₂ fundida.

TABLA I

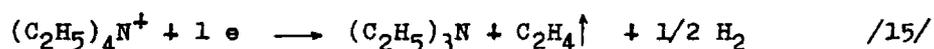
Zona de electroactividad de la dimetilsulfona fundida.

ELECTRODO	Electrolito fondo (0,1 molkg ⁻¹)	Potencial (V)	
		Reducción	Oxidación
Pt	PTEA	-2,5	2,5
Au	PTEA	-3,0	2,0
Cu	PTEA ó KClO ₄	-2,7	0,1
Ag	PTEA	-2,8	0,0

ELECTRODO	Electrolito fondo (0,1 molkg ⁻¹)	Potencial (V)	
		Reducción	Oxidación
Hg	PTEA	-2,5	0,4
Au(Hg)	PTEA	-3,2	0,4
	KClO ₄	-2,5	0,4
Pt rot.	PTEA ó KClO ₄	-2,5	2,5
Cu rot.	KClO ₄	-2,7	0,1
Ag rot.	PTEA	-2,8	0,0

Los electrodos susceptibles de oxidarse electroquímicamente lo harán produciendo los cationes correspondientes, en su menor estado de oxidación, dando lugar a barreras de potencial, mientras que sobre electrodos inatacables se oxidará el disolvente según un proceso complejo, apareciendo por ello en las curvas (i,E) barreras de potencial.

Según J.C.Moscardo (8), la limitación catódica de la zona de electroactividad se debe únicamente a la reducción electroquímica del catión del electrolito fondo y no a la del propio disolvente. Así por ejemplo el catión tetraetilamonio se reducirá para transformarse en trietilamina, de acuerdo con la reacción electroquímica:



A la vista de los resultados obtenidos experimentalmente para la zona de electroactividad (Tabla I), se deduce que la naturaleza del electrolito fondo no influye en los valores de poten-

cial de las barreras de oxidación como era de esperar.

Con respecto a las barreras de potencial de reducción de los cationes tetraetilamonio y potasio se observa que sobre -- electrodos de Pt y Cu ambos cationes deben reducirse a potenciales muy próximos, no así sobre electrodos de Au(Hg) puesto que en este caso la reducción del catión potasio está facilitada por la formación de una amalgama con el mercurio del electrodo

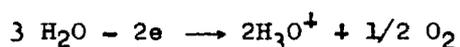


produciéndose por tanto a potenciales menos negativos.

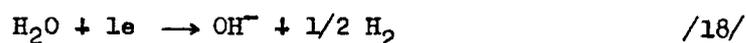
De los resultados experimentales se aprecia también el comportamiento semejante de los electrodos de Cu y Ag, con respecto a la amplitud de la zona de electroactividad y a los límites de la misma.

El empleo de electrodos rotatorios no modifica apreciablemente la amplitud de la zona de electroactividad, aunque sí influye favorablemente disminuyendo el valor de la corriente residual y produciendo un régimen de difusión más estacionario.

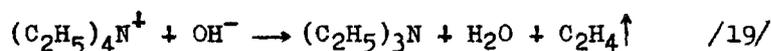
Sobre un electrodo inatacable, el agua residual origina -- una onda de oxidación muy cerca de la barrera de potencial de oxidación del disolvente y que obedece a la siguiente reacción electroquímica (8):



Conduce también el agua residual a la producción de iones OH^- por reducción electroquímica



acortando la amplitud de la zona de electroactividad, ya que dichos iones reaccionan con el catión del electrolito fondo, según la reacción descrita por Goolsby y Sawyer (46) para el caso del catión tetraetilamonio



o bien precipitando $\text{KOH} \downarrow$, (compuesto poco soluble en dimetil sulfona), por reacción con el catión potasio:



Los electrodos de Cu se oxidan anódicamente en dimetilsulfona en presencia del agua residual con producción de $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ provocando este fenómeno una pasivación de los electrodos debido al carácter no conductor del óxido cuproso. Los de Ag en presencia de gran cantidad de agua en DMSO_2 se oxidan anódicamente originando $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$, conductor, pero que resta sensibilidad a los electrodos, como se explicará con posterioridad.

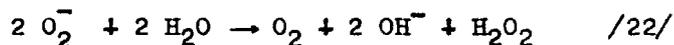
Se observa experimentalmente que el agua no es electroactiva sobre electrodos de Hg y Au(Hg).

El oxígeno disuelto en DMSO_2 provoca, empleando cualquiera de los electrodos utilizados, la aparición de dos ondas de

reducción de igual altura. La primera de ellas conduce a la --
formación de ion superóxido (8)



capaz de reaccionar químicamente con el agua residual para pro-
ducir iones OH^-



La segunda onda de reducción del oxígeno disuelto en la --
DMSO₂ se debe a la reacción electroquímica de reducción de los
iones O_2^- para formar iones peróxido sobre la superficie de --
los electrodos.



Con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en la dimetil--
sulfona se burbujó una corriente de nitrógeno gaseoso puro a-
través de la disolución formada por 20 g de DMSO₂, habiéndose-
comprobado mediante el trazado de las curvas (i,E) correspondien-
tes, que transcurridos diez minutos de paso de nitrógeno dicha
eliminación no pudo ser mejorada. No obstante como medida pre-
ventiva todas las disoluciones de trabajo fueron desoxigenadas
durante veinte minutos mediante burbujeo de nitrógeno gaseoso-
puro por la disolución sometida a agitación electromagnética.

III.4) Estudio experimental de la oxidación anódica de di-
soluciones de ion sulfuro sobre diversos electro--
dos.

III.4.1) Preparación de disoluciones de ion sulfuro

Las disoluciones de trabajo de ion sulfuro se obtuvieron por adición, a 20 g de DMSO_2 fundida, de la cantidad correspondiente de dichos iones procedente de disoluciones más concentradas. Estas fueron de dos tipos: disolución sólida de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en DMSO_2 y disolución acuosa de ion sulfuro a $\text{pH} = 12$.

Para la preparación de la primera se añadieron 0,4800 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sobre 10 g de DMSO_2 fundida sometida a agitación electromagnética; se cubrió la célula con un vidrio de reloj para evitar pérdidas de disolvente y se dejó solidificar. El sólido resultante se pulverizó finamente en un mortero de ágata procediéndose posteriormente a su factorización mediante una reacción química clásica en medio acuoso.

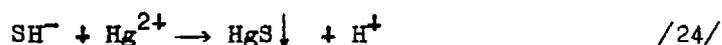
La disolución acuosa concentrada se preparó por disolución de 4,8036 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en una disolución de hidróxido sódico a $\text{pH}=12$ hasta 100 ml.

Las disoluciones concentradas de ion sulfuro se factorizaron por reacción con iones Hg^{2+} en medio acuoso a $\text{pH} = 9,8$. El procedimiento seguido fue el siguiente: primeramente se factorizó la disolución de nitrato mercúrico 10^{-1}M por valoración complexométrica con EDTA 0,100 M empleando naranja de xilenol como indicador metalocrómico a $\text{pH} = 6$ (urotropina). El nitrato mercúrico resultó ser 0,100 M, $f = 0,982$. A continuación dis-

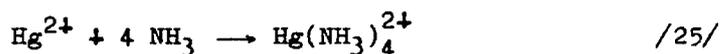
tintas porciones de las disoluciones concentradas de ion sulfuro se añadieron a 25 ml de mezcla tampón $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NH}_3$ 1 M - (pH = 9,8) valorándose con la disolución de ion Hg^{2+} añadida desde una bureta.

Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un electrodo indicador de Au(Hg) y otro de calomelanos saturado como electrodo de referencia.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes: durante la valoración, los iones sulfuro reaccionan con los iones mercuríco precipitando sulfuro de mercurio.



Pasado el punto de equivalencia, el exceso de iones Hg^{2+} reacciona con el amoníaco de la disolución tampón para formar el complejo $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, que queda en disolución.



Las curvas potenciométricas experimentales correspondientes a las representaciones $\Delta E = f(\text{volumen } \text{Hg}^{2+} \text{ añadido})$ son como la indicada en la figura 9.

La titulación de tres alícuotas de 1 ml de la disolución acuosa concentrada de ion sulfuro, arroja un valor de 141,80 μmoles de ion sulfuro por cada ml. La adición de 100 μl de ---

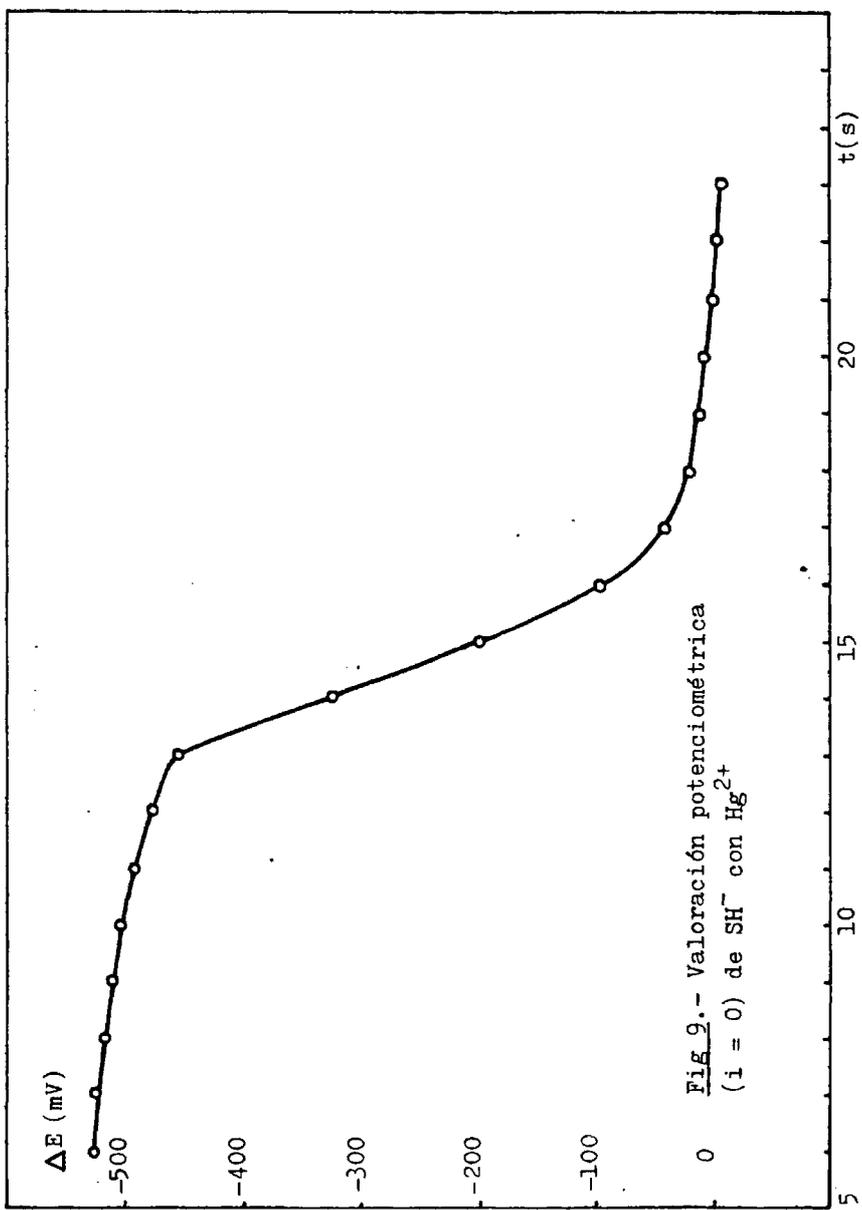


Fig 9.- Valoración potenciométrica
($i = 0$) de SH^- con Hg_2^{2+}

esta disolución a 20 g de DMSO_2 fundida producirá una concentración de ion SH^- $7,09 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$.

El mismo tratamiento sufrió la disolución sólida concentrada, obteniéndose un factor $f = 0,709$. Así pues la disolución de 100 mg de esta disolución sólida en 20 g de DMSO_2 fundida producirá una concentración de ion SH^- $7,09 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$.

También se empleó otra disolución sólida concentrada, de manera que 100 mg de ella disueltos en 20 g de DMSO_2 fundida proporcionan una concentración de ion SH^- $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$.

III.4.2) Empleo de electrodos de Pt.

III.4.2.1) Oxidación de disoluciones de ion sulfuro sobre un electrodo rotatorio de Pt. Verificación de la ley de Levich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

Primeramente estudiamos el comportamiento electroquímico de disoluciones de ion SH^- en medio acuoso, mediante el trazado de las curvas (i,E) empleando un electrodo rotatorio de Pt como electrodo de trabajo, uno de calomelanos saturado como electrodo de referencia y otro de platino cilíndrico como electrodo auxiliar. El electrolito fondo estaba formado por 20 ml de

disolución 0,1 M de NaClO_4 e hidróxido sódico a $\text{pH} = 12$. La disolución fue convenientemente desoxigenada.

En estas condiciones la zona de electroactividad se extiende desde $-1,0$ V hasta $0,8$ V. La adición de ion SH^- hasta una concentración $1,42 \cdot 10^{-3}$ M se traduce en las curvas (1,E) por la aparición de un pico en oxidación (Fig 10) a un potencial - próximo a $0,8$ V. que no aumenta de altura al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, así como un desplazamiento de la barrera de oxidación del disolvente hasta $1,0$ V.

Si el barrido de potencial se efectúa en sentido potencia-les positivos a negativos aparece un pico en reducción alrededor de $-0,40$ V (referido al ECS). Un aumento de la concentra-ción de SH^- se traduce en un incremento de la altura del pico de oxidación. En régimen de difusión pura (voltamperometría ciclica), se obtienen los mismos resultados que en régimen de difusión estacionario.

De este estudio se puede deducir que la oxidación de diso-luciones de ion sulfuro sobre electrodos de platino conduce a la formación, por oxidación, de una especie (tal vez azufre) - que recubre el electrodo pasivándolo.

Por la gran separación existente entre los picos de oxida-ción y de reducción se puede afirmar de forma cualitativa que de tratarse de un único sistema redox debe ser extremadamente-irreversible.

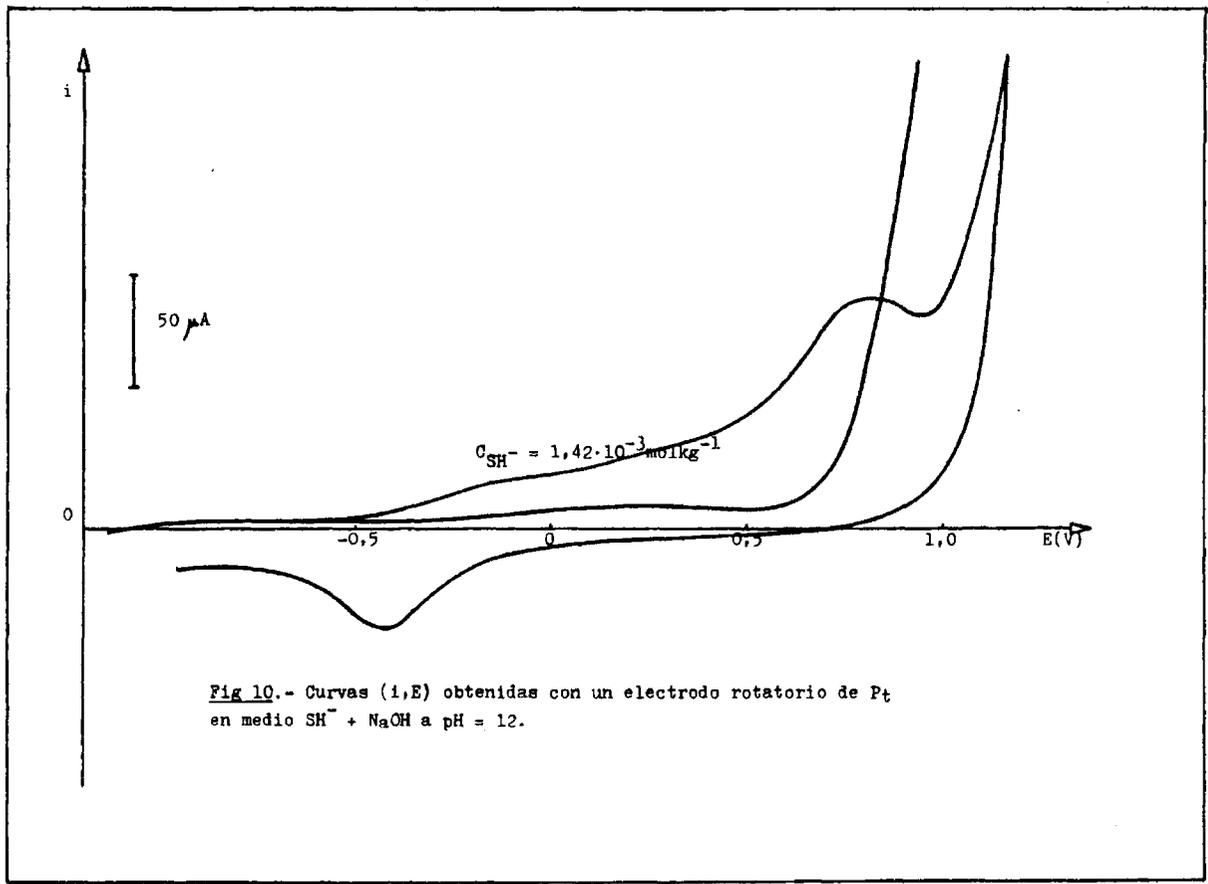


Fig 10.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt en medio $SH^- + NaOH$ a pH = 12.

13

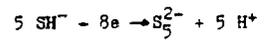
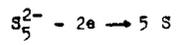
En la bibliografía los datos referentes a la oxidación del ion sulfuro sobre electrodos de platino señalan que conduce únicamente a la formación de azufre, si bien hay gran discrepancia en cuanto al valor del potencial normal del sistema, (47) (48) (49).

Seguidamente llevamos a cabo el mismo estudio en DMSC_2 fundida, empleando en esta ocasión KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo. El montaje empleado ha sido el clásico de tres electrodos: electrodo de trabajo rotatorio de disco de Pt, electrodo de referencia Ag^+/Ag y electrodo auxiliar de Pt cilíndrico-introducido directamente en la solución a electrolizar.

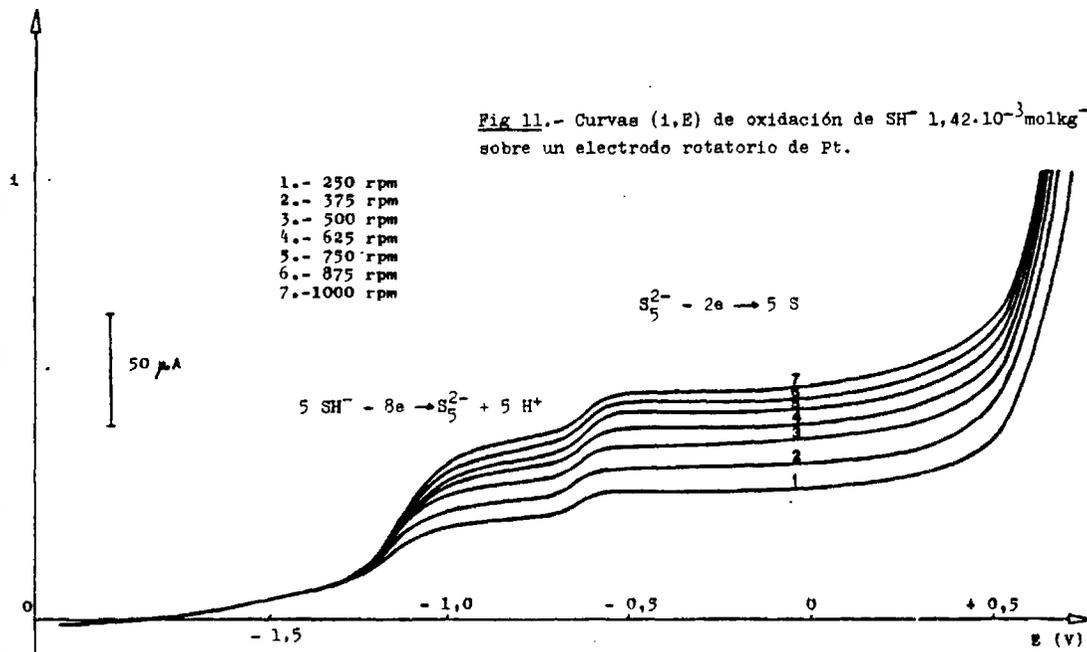
Con una concentración de SH^- $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ se trazaron las correspondientes curvas (i,E), observándose la aparición de dos ondas de oxidación (Fig 11), con potenciales de semionda de $-1,213 \text{ V} \pm 0,027 \text{ V}$ y $-0,656 \text{ V} \pm 0,013 \text{ V}$ respectivamente y hacia potenciales más positivos (alrededor de $0,5 \text{ V}$) - la onda de oxidación del agua añadida, que por la sensibilidad empleada aparece como barrera de potencial. La primera de las ondas, es decir la que se desarrolla hacia potenciales más negativos, tiene una altura cuatro veces la de la segunda. Ambas aumentan de altura al incrementarse la velocidad de rotación del electrodo en el intervalo ensayado (250 r.p.m. a 1000 r.p.m.), y verifican la ley de Levich (50), que establece que la altura de las ondas de difusión obtenidas con un electrodo rota-

Fig 11.- Curvas (i,E) de oxidación de SH^- $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ sobre un electrodo rotatorio de Pt.

- 1.- 250 rpm
- 2.- 375 rpm
- 3.- 500 rpm
- 4.- 625 rpm
- 5.- 750 rpm
- 6.- 875 rpm
- 7.- 1000 rpm



50 μA



15.

torio, está relacionada con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo, según la siguiente ecuación:

$$|i| = 0,62 nF |X| S D_x^{2/3} \nu^{-1/6} W^{-1/2} \quad /26/$$

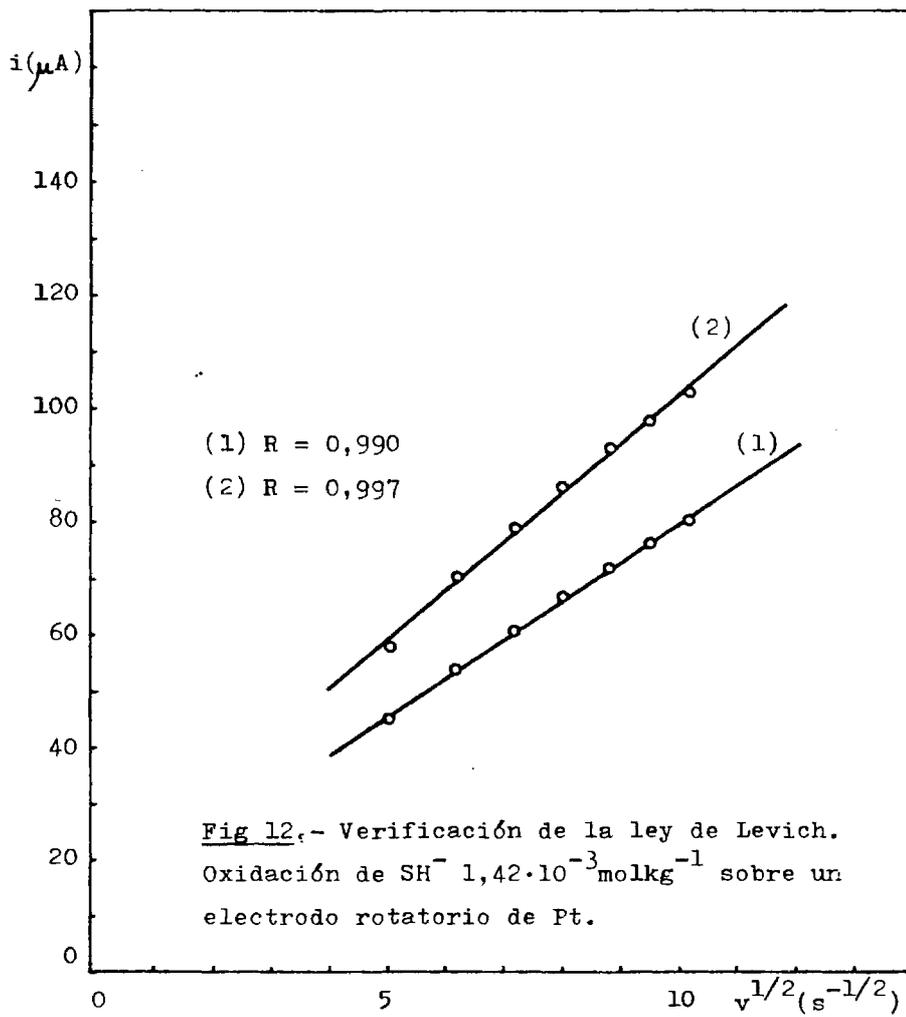
donde i representa la intensidad de la corriente de difusión en amperios, X la concentración de la especie que difunde en moles·cm⁻³, S la superficie del electrodo en cm², D_x el coeficiente de difusión de la especie X en cm²·s⁻¹, ν la viscosidad cinemática de la disolución en cm²·s⁻¹ y W (2πN) la velocidad de rotación del electrodo en radianes·s⁻¹. El criterio de Levich se aplica a aquellos sistemas en los que la especie electroactiva llega al electrodo únicamente por difusión (50), por lo que su cumplimiento nos confirmará que el proceso electroquímico está controlado por difusión.

Los valores obtenidos en nuestras experiencias han sido recogidos en la tabla II.

Tabla II.- Variación de la intensidad de difusión en función de la velocidad de rotación del electrodo.

<u>N (r.p.m)</u>	<u>W^{-1/2} (s^{-1/2})</u>	<u>i₁ (μA)</u>	<u>i₂ (μA)</u>
250	5,12	45,28	58,07
375	6,27	54,33	70,87
500	7,24	61,22	79,72
625	8,09	67,32	86,81
750	8,86	72,05	93,50
875	9,57	76,77	98,43
1000	10,23	80,71	103,35

La representación de i_1 e i_2 en función de $W^{-1/2}$ (Fig 12)-corresponde a dos líneas rectas. Realizado el correspondiente-



estudio estadístico se obtienen unos valores para los coeficientes de regresión de $R = 0,9990$ y $R = 0,997$ respectivamente, por lo que la ley de Levich está perfectamente verificada.

Para una velocidad de rotación constante, la altura de las ondas de difusión es proporcional a la concentración de ion sulfuro en disolución (Fig 13). Los datos que figuran a continuación en la tabla III han sido obtenidos con una velocidad de rotación de 500 r.p.m.

Tabla III. Variación de la intensidad de difusión en función de la concentración de ion sulfuro.

$C_{SH^-}(\text{molkg}^{-1})$	$i_1(\mu\text{A})$	$i_2(\mu\text{A})$
$1,42 \cdot 10^{-3}$	50,20	70,03
$2,13 \cdot 10^{-3}$	78,35	106,11
$2,84 \cdot 10^{-3}$	105,91	144,05
$3,55 \cdot 10^{-3}$	133,86	178,00
$4,25 \cdot 10^{-3}$	156,50	208,10

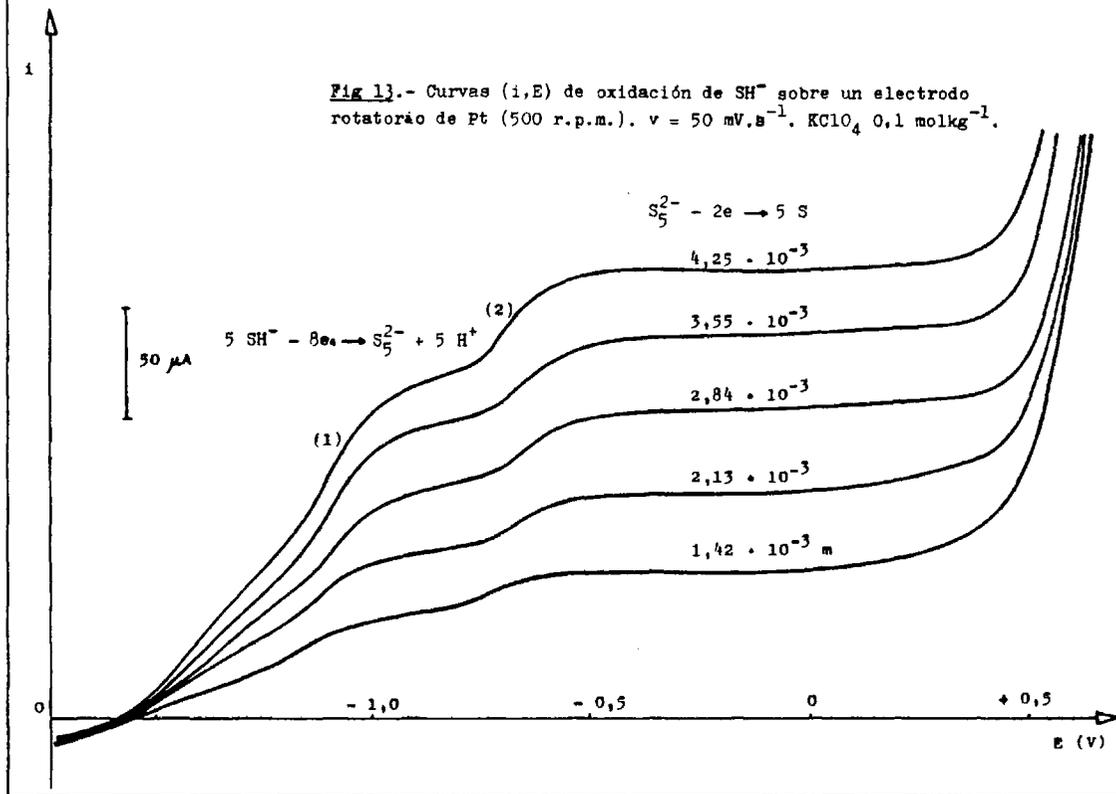
La representación de intensidades de difusión en función de concentraciones de ion SH^- en dimetilsulfona fundida se traduce por dos líneas rectas (Fig 14), con coeficientes de regresión de $0,9993$ y $0,9991$ para la primera y segunda onda respectivamente, por lo que la ley de Fick que establece que la intensidad de las corrientes de difusión es proporcional a la concentración en disolución de la especie que difunda hacia el electrodo

$$i = kC_g$$

/27/

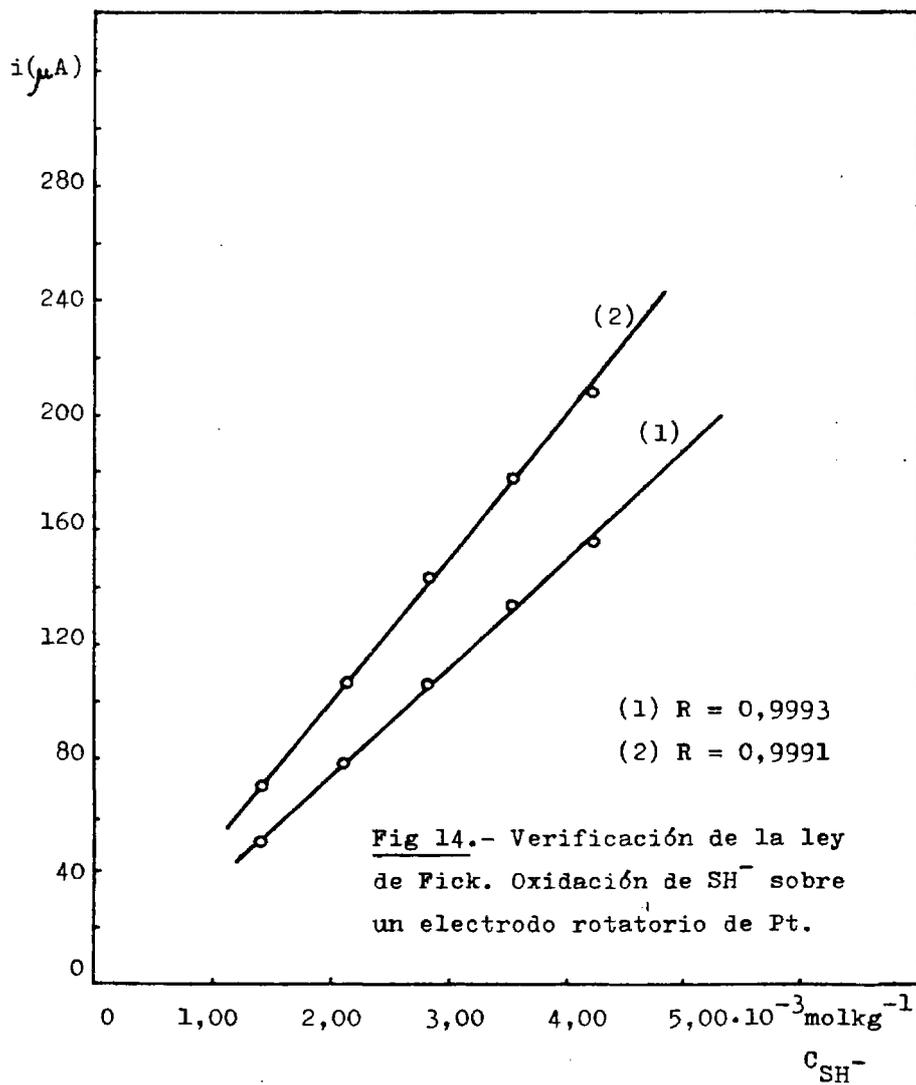
siendo C_g dicha concentración, se cumple.

Fig 1].- Curvas (i,E) de oxidación de SH^- sobre un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.). $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. KClO_4 $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$.



b7

V₀



Para la primera onda $k_1 = 3,79 \cdot 10^4 \mu\text{A} \cdot \text{kgmol}^{-1}$ y para la segunda $k_2 = 4,92 \cdot 10^4 \mu\text{A} \cdot \text{kgmol}^{-1}$.

Se observa experimentalmente que a medida que aumenta la concentración de SH^- el $E_{1/2}$ de la primera onda se desplaza hacia valores más positivos de potencial, posiblemente como consecuencia de la formación sobre la superficie del electrodo de un número mayor de moléculas de especies disueltas que las de partida, como se demuestra habitualmente estableciendo la ecuación de las curvas (i,E).

La voltamperometría cíclica nos informa que el producto más oxidado no es conductor, por lo que no puede ser reducido sobre electrodos de platino. Se observan dos picos en oxidación correspondientes a las dos ondas de oxidación.

III.4.2.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de disoluciones de ion sulfuro sobre macroelectrodos de Pt (rejilla). Compuestos formados.

Con el fin de dilucidar la identidad de las reacciones electroquímicas producidas en la oxidación anódica de disoluciones de ion sulfuro sobre electrodos rotatorios de platino, se llevaron a cabo culombimetrías a potencial controlado correspondientes a las corrientes límite de difusión de las dos ondas. La medida del número de electrones involucrados en ca-

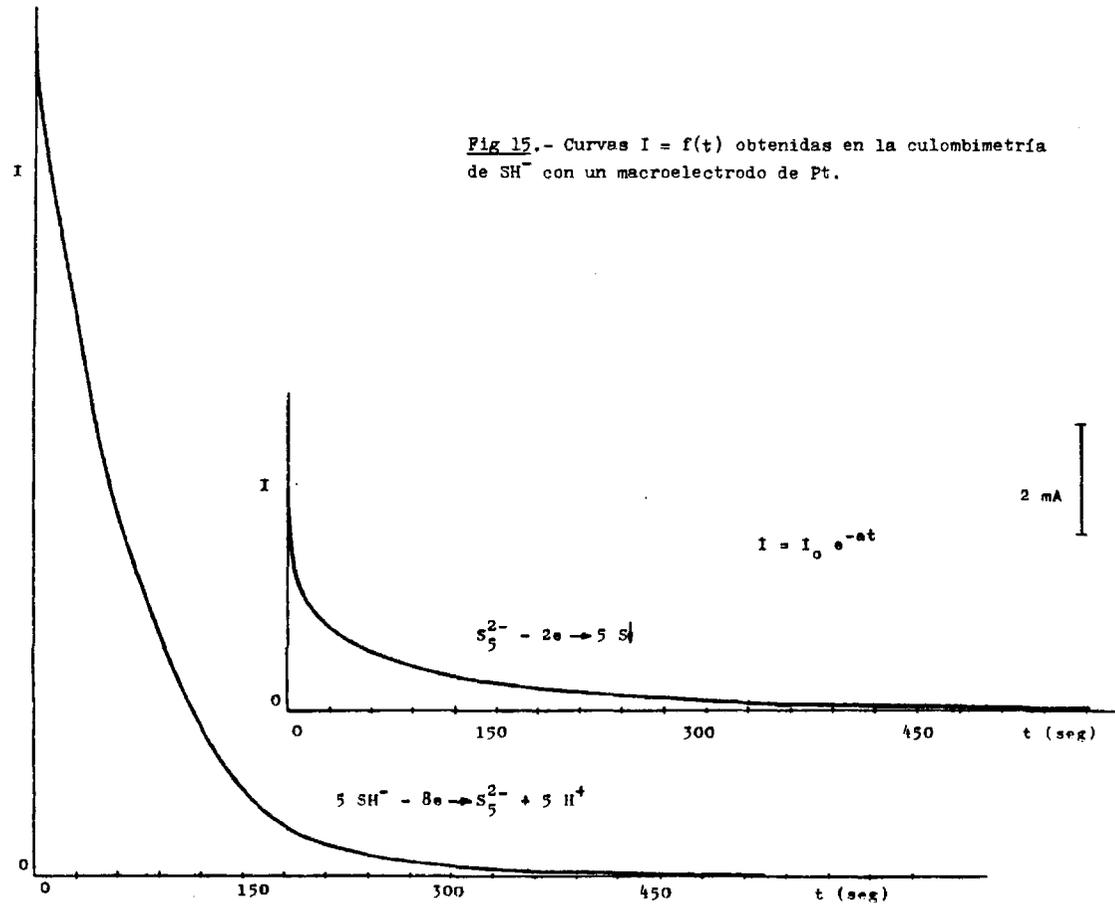
da proceso nos indicará la naturaleza de las reacciones electroquímicas que se han producido.

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una rejilla de platino de 35 x 45 mm y 1 mm² de paso de luz. El electrodo de referencia estaba formado por un hilo de plata introducido en una disolución de AgNO₃ 0,01 molkg⁻¹ en DMSO₂ fundida en un compartimento separado, en contacto con la disolución de trabajo por medio de una placa de vidrio de porosidad 4 (Pobel) y el electrodo auxiliar de platino cilíndrico introducido en una disolución de DMSO₂ fundida saturada de KClO₄, en otro compartimento separado.

La disolución de trabajo estaba formada por 20 g de DMSO₂ fundida sometida a agitación electromagnética, conteniendo KClO₄ en concentración 0,1 molkg⁻¹ como electrolito fondo. La disolución fue convenientemente desoxigenada.

Primeramente llevamos a cabo una preelectrolisis del medio a los dos potenciales de trabajo escogidos, -0,85 V para la primera onda de difusión y -0,20 V para la segunda, con el fin de eliminar posibles impurezas. A continuación añadimos la masa de ion sulfuro (1,42 . 10⁻⁵ moles) y a -0,85 V registramos la curva intensidad de corriente de electrolisis en función del tiempo (Fig 15), observando que la disolución tomaba color azul intenso. Cuando la intensidad permaneció constante variamos el potencial hasta -0,20 V y proseguimos la electrolisis, con lo

Fig 15.- Curvas $I = f(t)$ obtenidas en la coulombimetría de SH^- con un macroelectrodo de Pt.



47
13

cual la disolución azul se iba decolorando. La adición de más cantidad de sulfuro sobre la disolución final incolora restituía la coloración azul anterior pero las electrolisis realizadas no conducían a resultados satisfactorios. Se preparó otra nueva disolución de trabajo y previo lavado del macroelectrodo de platino con HNO_3 , H_2O y acetona se repitieron las experiencias de electrolisis reproduciéndose los resultados anteriores.

Las representaciones de las curvas intensidad de corriente de electrolisis en función del tiempo se recortaron y pesaron, así como cuadrados de área conocida del papel registrador, obteniendo los siguientes valores:

Para una sensibilidad de $7,87 \cdot 10^{-1} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ y una velocidad de registro de $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, rectángulos de papel correspondientes a 3 Cul tienen un peso medio de 0,6337 g.

Las áreas experimentales recortadas pesaron:

(E = -0,85 V) 0,3404 g equivalentes a 1,611 Cul

(E = -0,20 V) 0,0859 g " a 0,407 Cul

La relación entre ambas cantidades de electricidad es:

$$1,611 \text{ Cul} \div 0,407 \text{ Cul} = 3,96 \approx 4$$

En la segunda experiencia se obtuvo:

(E = -0,85 V) 0,2322 g equivalentes a 1,099 Cul

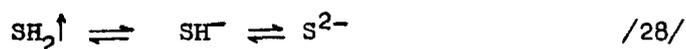
(E = -0,20 V) 0,0579 g " a 0,274 Cul

con una relación

$$1,099 \text{ Cul} : 0,274 \text{ Cul} = 4,01 \approx 4$$

Por lo tanto se deduce que la cantidad de electricidad necesaria para producir la primera reacción electroquímica es -- cuatro veces la necesaria para producir la segunda.

Se puede observar que los resultados individuales procedentes de la adición de una misma cantidad de ion SH^- no son re-- producibles, y se puede demostrar que no corresponden a la totalidad de ion sulfuro a pesar de intertarlo en diez experiencias iguales. Sin embargo la relación existente entre las cantidades de electricidad necesarias para producir la primera y segunda reacción electroquímica se mantiene constante e igual a cuatro. Podemos pensar que se trata de pérdidas de ion sulfuro debidas a la alta temperatura de trabajo y a operar en un medio no alcalino, por lo que parte de los iones SH^- se puede liberar como $\text{SH}_2 \uparrow$ según el equilibrio general.



Estas posibles pérdidas afectan a la determinación de ma-- sas absolutas, pero carecen de importancia al determinar relaciones, puesto que sólo se puede oxidar a $-0,20 \text{ V}$ lo que pro-- viene de la oxidación a $-0,85 \text{ V}$, por lo tanto el resultado será independiente de la cantidad de iones sulfuro añadida.

Llevamos a cabo las representaciones de los logaritmos de las intensidades de corrientes de electrolisis en función del-

tiempo, obteniendo en todos los casos líneas rectas (Fig 16),-
por lo que verifican la ecuación general

$$I = I_0 e^{-at} \quad /29/$$

o bien en forma logarítmica

$$\log I = -0,434 at + \log I_0 \quad /30/$$

donde "a" es un parámetro dependiente de la relación superficie-
del electrodo/volumen de disolución y de la constante de la ve-
locidad de difusión, es decir $a = s/V \cdot K_D$.

El hecho de que la representación sólo se obtenga una úni-
ca línea recta significa que en cada electrolisis sólo se ha -
producido una reacción electroquímica. Los valores de "a" distin-
tos para las dos experiencias se deben a una variación de la -
agitación electromagnética.

Hemos podido constatar experimentalmente que los iones sul-
furo reaccionan químicamente con el azufre. En efecto, siendo-
el azufre insoluble en $DMSO_2$, si a disoluciones incoloras de -
ion sulfuro en $DMSO_2$ fundida se adiciona azufre en polvo, éste
se disuelve completamente dando lugar a disoluciones intensa-
mente azuladas.

En medio acuoso disoluciones de ion sulfuro disuelven azu-
fre originando polisulfuros, por ello podemos predecir el mis-
mo fenómeno en $DMSO_2$ fundida

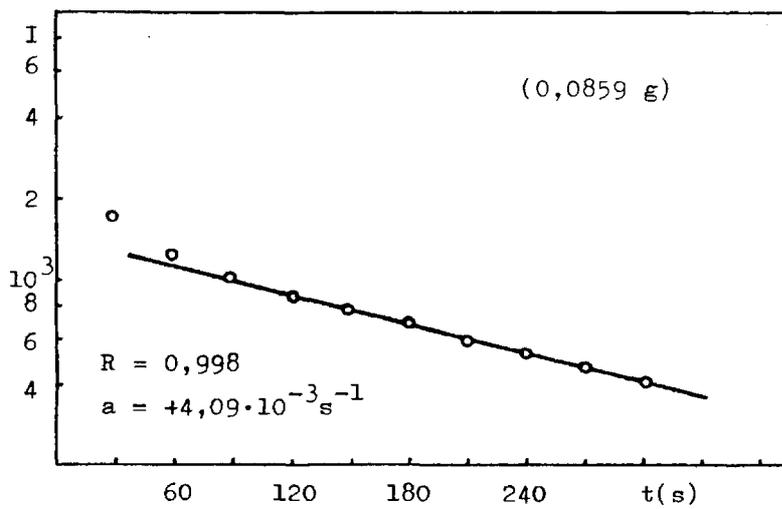
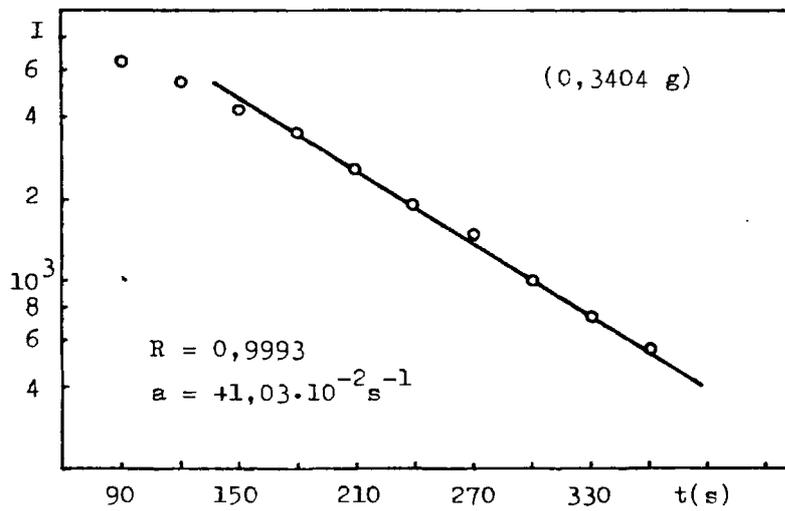
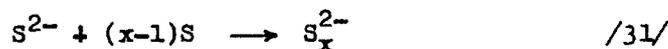


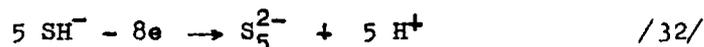
Fig 16.- Valores experimentales de $I = f(t)$ obtenidos en la coulombimetría de SH^- con un macroelectrodo de Pt.



La disolución de polisulfuro amónico en $DMSO_2$ fundida produce el color azul intenso, como ha podido observarse experimentalmente.

A la vista de los resultados obtenidos mediante el trazado de las curvas (i,E), en régimen de difusión estacionario y en régimen de difusión pura, y mediante coulombimetrías a potencial controlado, podemos afirmar que la oxidación de disoluciones de ion SH^- sobre electrodos de platino conduce en primer lugar a la formación de un polisulfuro y por último a azufre, que a la temperatura de trabajo está fundido puesto que su punto de fusión es $119^\circ C$ (51). La relación entre el número de electrones involucrados en el primer y segundo proceso igual a cuatro, indica que las reacciones electroquímicas que se han producido han sido las siguientes:

para la onda con $E_{1/2} = -1,213 \text{ V} \pm 0,027 \text{ V}$



y para la onda con $E_{1/2} = -0,656 \text{ V} \pm 0,013 \text{ V}$



En ellas la relación $8e/2e = 4$ coincide con la experimental.

Al formarse por último azufre, poco conductor, queda adherido al electrodo de trabajo disminuyendo su rendimiento (pasí

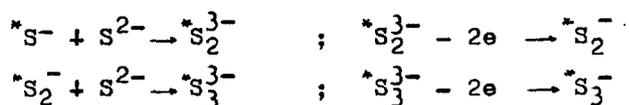
vándolo), por lo cual era preciso su limpieza.

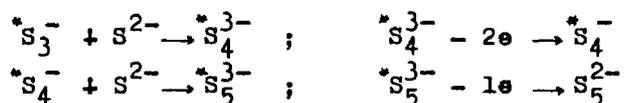
La reacción /32/ implica que cinco moléculas de ion sulfuro lleguen por difusión a la superficie del electrodo y pierdan ocho electrones. Es poco probable que ello se produzcan si multáneamente, sin embargo si se considera un proceso de ampliación de cadena, puesto que se sabe que los polisulfuros forman cadenas (52), se puede formular un mecanismo sencillo que sería el siguiente:

La reacción electroquímica comienza con la llegada de una molécula de ion sulfuro a la superficie del electrodo, que está a un potencial suficientemente positivo con respecto a ella, donde pierde un electrón y queda convertida en un radical libre. Consideramos para la exposición del mecanismo la especie S^{2-} , correspondiente a la forma totalmente disociada del ion sulfuro.



El radical por su tendencia a dar reacciones de adición (53), se uniría a otra molécula de S^{2-} en la superficie del electrodo, produciendo una especie que a su vez se oxidaría ampliándose la cadena, según se aprecia en las siguientes reacciones :





La especie $*S_5^{3-}$ debe oxidarse a S_5^{2-} estable y no proseguir la cadena ya que el S_5^{2-} es muy oxidante por su gran contenido en azufre, y su oxidación debe conducir a S pero a un potencial superior.

Cada etapa comportaría la pérdida de uno o dos electrones por parte de cada molécula, de manera que cinco moléculas pierden ocho electrones. Todo ello en la capa límite de difusión.

El mecanismo puede quedar explicado por la gran reactividad e inestabilidad de los radicales libres (53), por lo que las reacciones en cadena que se producen pueden hacerlo en un tiempo menor que el necesario para que las especies difundan del electrodo al seno de la disolución.

III.4.3) Empleo de electrodos de Cu.

III.4.3.1) Oxidación de electrodos cilíndrico y rotatorio de Cu en presencia de disoluciones de ion sulfuro en DMSO₂ fundida. Empleo de electrodos de Pt cobreado y de Cu(Hg). Discusión de los resultados.

En ausencia de iones sulfuro, la oxidación de un electrodo de cobre en DMSO_2 fundida se traduce en las curvas (i,E) - por la aparición de una barrera de potencial correspondiente a la oxidación del cobre del electrodo para producir Cu^+



M.J.Vuaille (6) por medidas potenciométricas calculó el potencial normal del sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu} \downarrow$ obteniendo un valor -- que expresado con respecto a nuestro electrodo de referencia- empleado es 0,084 V.

En presencia de gran cantidad de agua residual esta oxidación conduce a la formación de óxido cuproso no conductor, -- por lo que es preciso limpiar mecánicamente el electrodo para poder operar.

Hemos pretendido estudiar el comportamiento electroquímico de disoluciones de ion sulfuro empleando electrodos de cobre de distinta naturaleza : cobre metálico cilíndrico y rotatorio, cobre amalgamado rotatorio y platino cobreado rotatorio, con el fin de aportar más datos a los ya existentes en este medio de trabajo.

Para este objeto primeramente trazamos las curvas (i,E) - de oxidación de un microelectrodo rotatorio de cobre constituido por un disco del metal de 1 mm de diámetro, en presencia de disoluciones de ion sulfuro, observando que cuando la concentración de estos iones es inferior a $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ es -

preciso aumentar la sensibilidad de registro, con lo que aumenta la corriente residual, no observando la aparición de ninguna onda de oxidación, sino una pequeña deformación de la corriente residual. Para concentraciones superiores a 10^{-4} mol·kg⁻¹, el barrido de potencial hacia valores más positivos conduce a la formación de un depósito negro sobre la superficie del electrodo permaneciendo inactivo frente a los fenómenos que se pudieran producir.

Cuando se emplea un electrodo cilíndrico de Cu de 5 x 1 mm y agitación electromagnética, para una concentración de SH⁻ $1,04 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹ aparece en las curvas (i,E) una onda (Fig 17) con un potencial de onda media $E_{1/2} = -0,850$ V, que puede ser debida a la reacción electroquímica de formación de Cu₂S o bien CuS, seguida de la barrera de oxidación del electrodo.

Al aumentar la concentración de ion sulfuro (Fig 18) se produce un pico en la onda, y ésta aumenta sensiblemente de altura pero sin verificar la ley de Fick. En régimen de difusión pura (Fig 19) se observan en oxidación dos picos inapreciables y en reducción hacia - 1,0 V un pico posiblemente debido a la reducción del sulfuro de cobre formado en oxidación. Por esta razón tratamos de determinar cuantitativamente iones SH⁻ por electrodeposición sobre electrodos de cobre y posterior redisolución catódica. Escogimos - 0,40 V como potencial de trabajo y apreciamos que el pico de redisolución no aumentaba de altura con el tiempo de electrodeposición, por lo que la redisolu-

Fig. 17.- Curva (i,E) de oxidación de un electrodo de Cu en presencia de SH^- $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

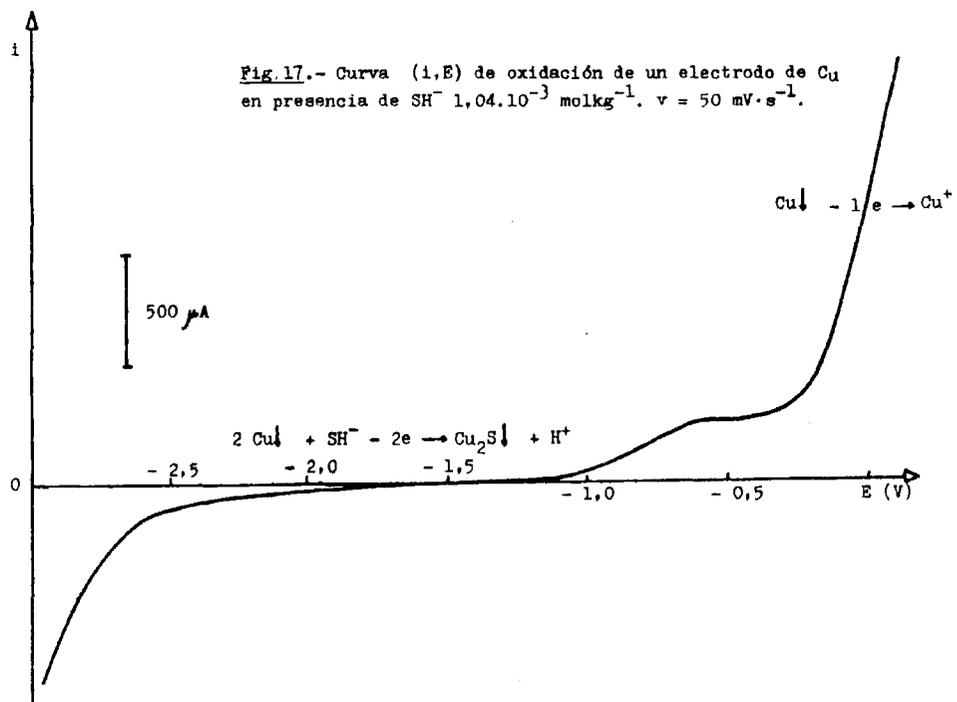
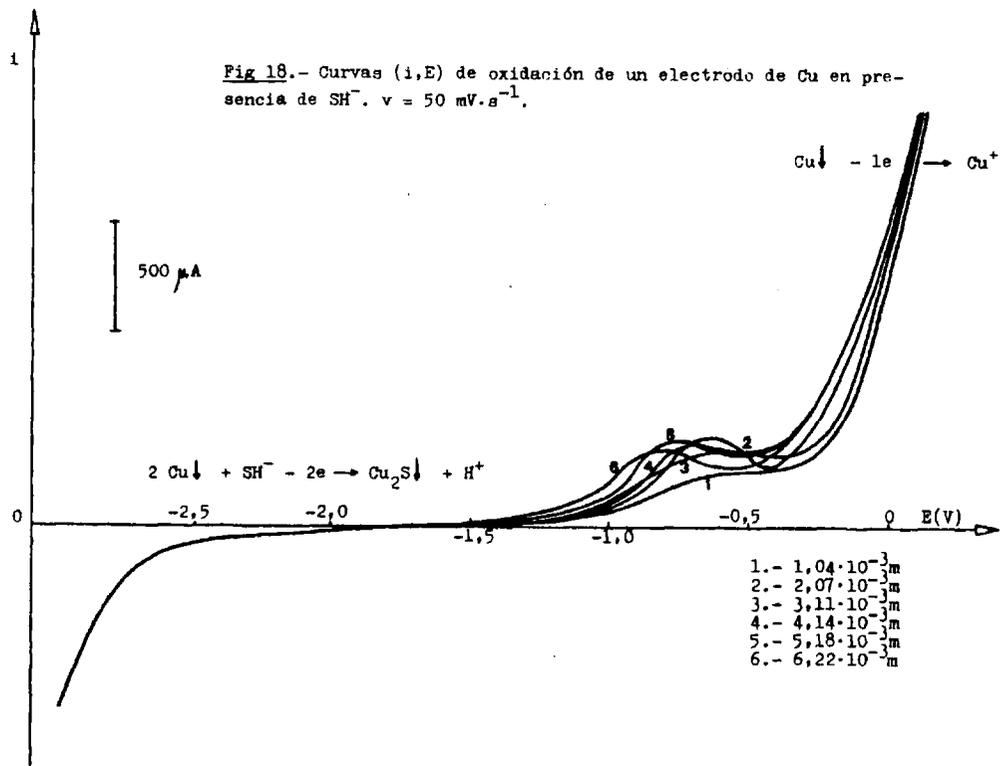
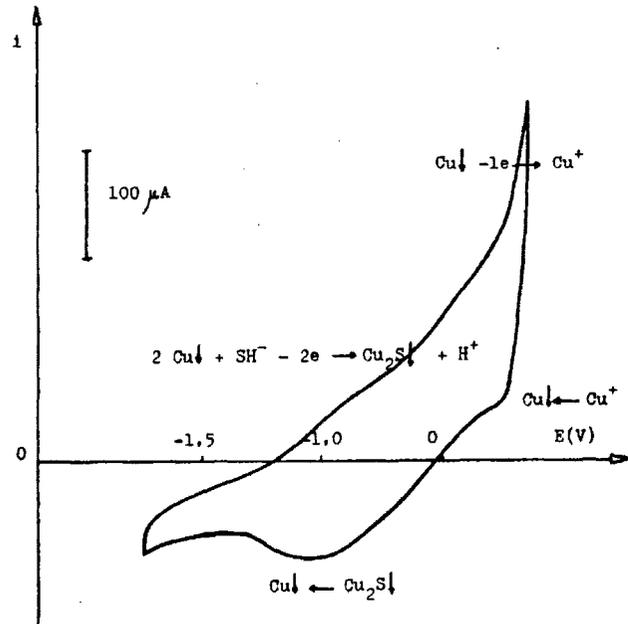


Fig 18.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Cu en presencia de SH⁻. v = 50 mV.s⁻¹.



61

Fig 19.- Voltamperometría cíclica de SH^- con un electrodo de Cu. $v=50 \cdot \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$



ción no es cuantitativa descartando la posibilidad de determinación de sulfuro por este método.

Ensayamos el empleo de un electrodo de Cu(Hg) obtenido por inmersión, durante unos segundos, del microelectrodo rotatorio de disco de cobre en una disolución concentrada de nitrato mercuríco, lavado y posterior inmersión en mercurio bidestilado durante quince minutos. El comportamiento de este electrodo es similar al de mercurio en reducción; se observa sobre él la reducción del catión K^+ del electrolito fondo a $-2,5$ V para formar $K(Hg)$, es decir al mismo potencial que empleando electrodos de mercurio. Por el contrario la barrera de oxidación del electrodo de $Cu(Hg)$ se produce a potenciales más negativos ($-0,1$ V) que la del electrodo de Cu metálico ($0,1$ V), y más perpendicular al eje de potenciales. La barrera de oxidación de un electrodo de $Au(Hg)$ se desarrolla hacia $0,4$ V y prácticamente paralela a la de oxidación del electrodo de $Cu(Hg)$. (Fig 26).

Con el electrodo rotatorio de $Cu(Hg)$ se trazaron curvas (i,E) anódicas, en presencia de ion SH^- en concentración $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ sin observarse la aparición de ninguna onda, a la vez que la simple inmersión del electrodo en la disolución de sulfuro en $DMSO_2$ fundida, provocaba la desaparición del mercurio del mismo por reacción entre el mercurio y los iones SH^- , catalizada por el cobre del electrodo. El fenómeno fue totalmente reproducible, las disoluciones de trabajo fue--

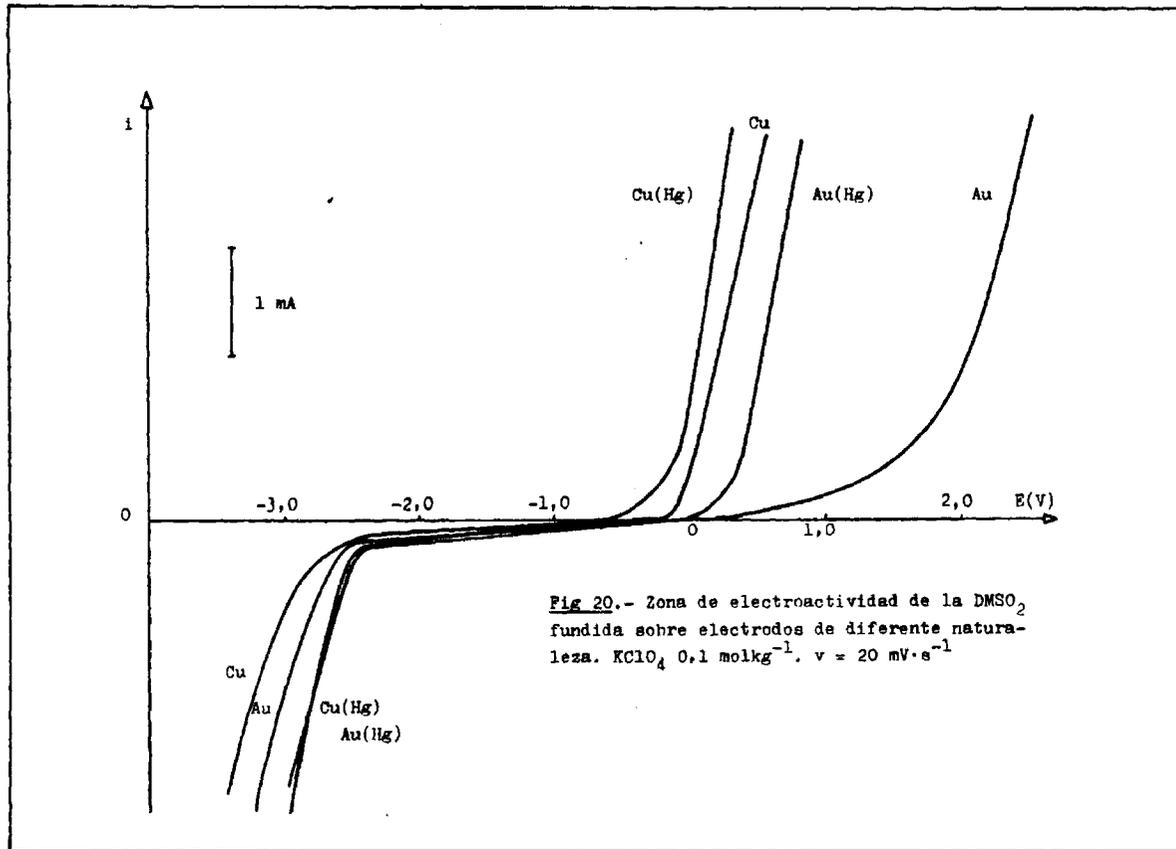


Fig 20.- Zona de electroactividad de la DMSO_2 fundida sobre electrodos de diferente naturaleza. KClO_4 0.1 mol kg^{-1} , $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

19

ron desoxigenadas haciendo pasar nitrógeno gaseoso puro por el seno de las mismas.

Por último empleamos un electrodo rotatorio de disco de Pt cobreado de 3 mm de diámetro, obtenido por el mismo procedimiento que describen G.Guérin, J.Desbarres y B.Trémillon (54), consistente en la electrodeposición de cobre metálico puro sobre platino, a partir de una disolución formada por $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 250 g/l y H_2SO_4 50 g/l, empleando una densidad de corriente de $2,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante 17.000 segundos. La oxidación de este electrodo en presencia de SH^- en concentración $7,09 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ conduce a los mismos resultados que operando con un electrodo rotatorio de disco de cobre.

Así pues a la vista de los resultados experimentales cabe pensar que el electrodo de cobre no se oxide anódicamente en presencia de especies con las que reacciona mediante reacciones electroquímicas del tipo

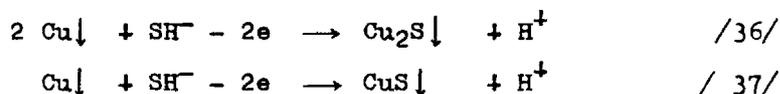


En efecto, con el electrodo rotatorio de disco de Pt cobreado trazamos en medio acuoso tamponado a pH 4,7 por medio de la mezcla tampón acético/acetato 1M, las curvas (i,E) de reducción de iones Cu(II) en concentración $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, observando una onda en reducción que verifica la ley de Levich, así como la existencia de un potencial de equilibrio estable y reproducible. La adición de glicocola se traduce en una disminución

de la altura de onda de reducción de los iones Cu(II) así como en la aparición, a potenciales más negativos, de la onda de reducción del complejo cobre-glicocola formado. Al añadir un exceso de complejante (cien veces más que de iones cúpricos) no se observa ninguna onda en oxidación debida a la oxidación del cobre del electrodo en presencia de glicocola libre. Resultados análogos han obtenido otros autores empleando EDTA (54).

Por todo ello, solamente en las condiciones experimentales indicadas es posible observar una onda de oxidación del electrodo de cobre en presencia de disoluciones de ion SH^- con un $E_{1/2} = -0,850 \text{ V}$.

Esa onda puede ser debida a cualquiera de las dos reacciones electroquímicas siguientes:



La medida del número de electrones involucrados en la reacción no servirá para discriminar cual de ellas se produce puesto que en los dos casos se precisan 2e por molécula de ion SH^- , sin embargo confirmará que el producto de la reacción es sulfuro de cobre.

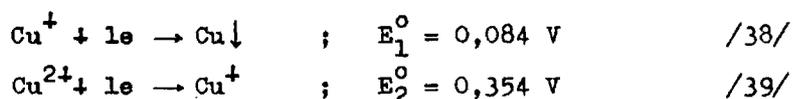
A tal efecto llevamos a cabo coulombimetrías a $E = -0,50\text{V}$ de una masa de ion sulfuro de $1,1 \cdot 10^{-5}$ moles, por medio de un macroelectrodo de cobre, obteniendo resultados nada reproducibles.

cibles y totalmente discordantes con los que se obtendrían si se verificara alguna de las reacciones electroquímicas propuestas. Se varió la superficie de macroelectrodo, el electrolito fondo y la concentración de ion sulfuro sin obtener resultados satisfactorios, apareciendo en todos los casos valores elevados de corriente residual. Por ello recurrimos a valoraciones culombimétricas con detección electroquímica del punto de equivalencia.

III.4.3.2) Valoración culombimétrica de disoluciones de ion sulfuro empleando macroelectrodos de Cu. Métodos indicadores.

En principio se pueden llevar a cabo valoraciones culombimétricas siempre y cuando las reacciones electroquímicas implicadas den lugar a un rendimiento de corriente del 100%. Por ello se efectuó un estudio previo con objeto de comprobar que se cumple esta condición.

Los potenciales normales de los sistemas redox del cobre han sido calculados experimentalmente en DMSO₂ fundida por M.J. Vuaille (6) y son los siguientes, referidos a nuestro sistema de referencia:



A partir de ellos se puede calcular el potencial normal del

sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}\downarrow$, obteniéndose un valor de :

$$E_3^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}\downarrow) \text{ calculado} = 0,219 \text{ V.}$$

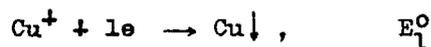
El valor de los pPs de los sulfuros de cobre no se conoce en DMSO_2 fundida. En medio acuoso estos valores son (48):

$$\text{pPs } \text{Cu}_2\text{S}\downarrow = 48,1$$

$$\text{pPs } \text{CuS}\downarrow = 35,4$$

por lo tanto es menos soluble el sulfuro cuproso.

Se pueden calcular los potenciales a los que se producen - las reacciones electroquímicas /36/ y /37/



$$E = E_1^0 + 0,08 \log / \text{Cu}^+ /$$



$$E = E_1 + 0,04 \log \frac{/\text{H}^+ /}{/\text{SH}^- /}$$

igualando los dos potenciales.

$$E = E_1 + 0,04 \log \frac{/\text{H}^+ /}{/\text{SH}^- /} = E_1^0 + 0,04 \log / \text{Cu}^+ /^2$$

$$E_1 = E_1^0 + 0,04 \log \frac{/\text{Cu}^+ /^2 / \text{SH}^- /}{/\text{H}^+ /} = E_1^0 + 0,04 \log \frac{/\text{Cu}^+ /^2 / \text{S}^{2-} /}{K_{\text{SH}^-}}$$

donde K_{SH^-} es la constante del equilibrio $\text{SH}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$

$$E_1 = E_1^0 + 0,04 \text{ p}K_{\text{SH}^-} - 0,04 \text{ pPs}_{\text{Cu}_2\text{S}\downarrow}$$

Para la reacción $\text{Cu} \downarrow + \text{SH}^- - 2e \rightarrow \text{CuS} \downarrow + \text{H}^+$, E_3 se obtiene igualmente

$$E_3 = E_3^0 + 0,04 \text{ pK}_{\text{SH}^-} - 0,04 \text{ pPs}_{\text{CuS} \downarrow}$$

Si en DMSO_2 fundida también es más insoluble el $\text{Cu}_2\text{S} \downarrow$, dado que $E_1^0 < E_3^0$, debe producirse la reacción electroquímica - que conduce a la formación de sulfuro cuproso, puesto que el potencial al que se produce debe ser menor.

Durante la valoración coulombimétrica, las reacciones que se producen son (Fig 21)

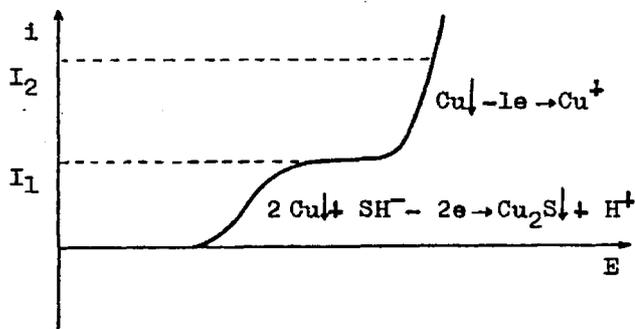
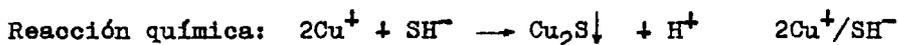
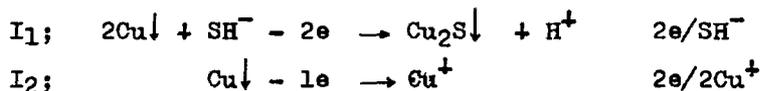


Fig. 21.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Cu- en presencia de SH^- .

En cualquier caso se emplean 2e por cada molécula de ion SH^- , por lo que el rendimiento de corriente es del 100%, y la-

valoración coulombimétrica se puede llevar a cabo.

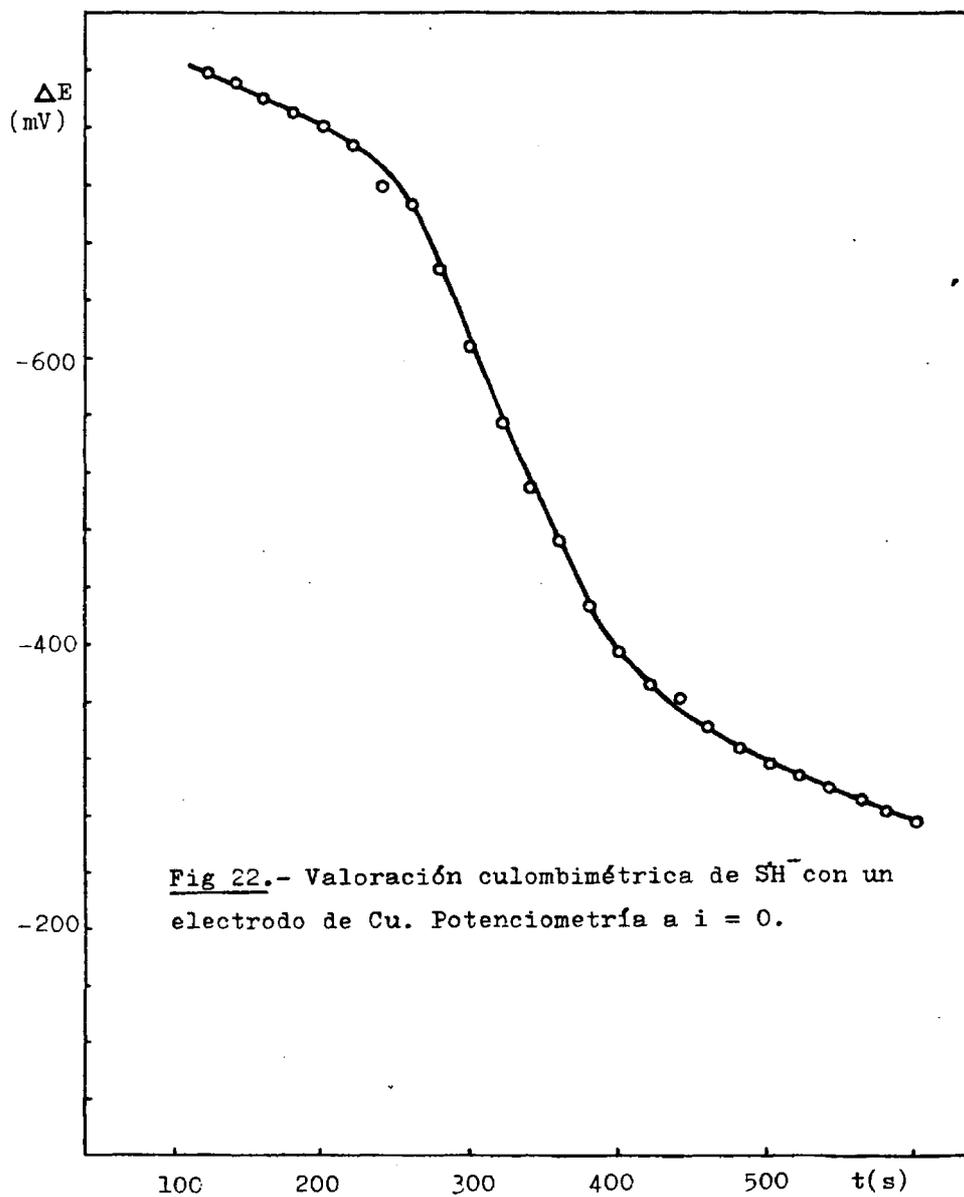
Los electrodos empleados fueron: macroelectrodo de trabajo de cobre purísimo en forma de lámina circular de 50 x 15 mm — haciendo contacto eléctrico por medio de un hilo de platino, — y electrodo auxiliar de Pt cilíndrico de 5 x 0,5 mm introducido en una disolución saturada de PTEA en un compartimento separado, actuando como cátodo.

Como método indicador se empleó la potenciometría a $i = 0$ con un electrodo de cobre cilíndrico de 5 x 1 mm como indicador y un hilo de Ag introducido en una disolución $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ de AgNO_3 en DMSO_2 como electrodo de referencia. El electrolito fondo empleado fue PTEA en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. La solución estaba sometida a agitación electromagnética.

Primeramente se añadieron 100 mg de disolución sólida de ion sulfuro en DMSO_2 , equivalente a $1,42 \cdot 10^{-5}$ moles de este ion, y se pasó una corriente de 10 mA durante intervalos de 20 segundos, excepto en las proximidades del punto de equivalencia donde los intervalos fueron menores, representándose en la figura 22, la variación de la diferencia de potencial establecida entre el electrodo indicador y el de referencia.

De esta representación se obtiene un punto de equivalencia de 314 segundos, por lo tanto:

$$Q = I \cdot t; \quad Q = 10 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 314 \text{ s} = 3,14 \text{ Cul.}$$



$$n^{\circ} \text{ equiv} = \frac{n^{\circ} \text{ Cul}}{96487 \text{ Cul/eq}} = \frac{3,14 \text{ Cul}}{96487 \text{ Cul/eq}} = 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ eq}$$

Pasado el punto de equivalencia se trazaron las curvas (i,E) de la disolución resultante empleando el microelectrodo de cobre como electrodo de trabajo, observándose la presencia de una onda en reducción debida a la reducción de los iones Cu^+ producidos en exceso (Fig 23), así como la aparición de un potencial de equilibrio estable y reproducible.

Se repitió dos veces más la valoración añadiendo ahora 200 mg de disolución sólida de partida, obteniendo saltos de potencial análogos al cabo de 616 y 1174s respectivamente. Por lo tanto al referirlo a 100 mg de disolución de partida corresponderá 308 y 294s. Mediante los cálculos anteriores se obtiene un número de equivalentes de $3,19 \cdot 10^{-5} \text{ eq}$ y $2,89 \cdot 10^{-5} \text{ eq}$ respectivamente.

El valor medio de todos ellos será: $3,11 \cdot 10^{-5} \text{ eq}$ y la relación entre el número de equivalentes de electrones obtenido y el número de equivalentes de ion sulfuro añadido:

$$3,11 \cdot 10^{-5} \text{ eq} : 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ eq} \simeq 2$$

Por ello la relación $n^{\circ} e/\text{SH}^- \simeq 2$, confirma la formación de sulfuro de cobre, y la reacción electroquímica propuesta.

De todo lo anteriormente expuesto se puede concluir que la utilidad de los electrodos de cobre estará indicada exclusivamente para reacciones electroquímicas de reducción y no para --

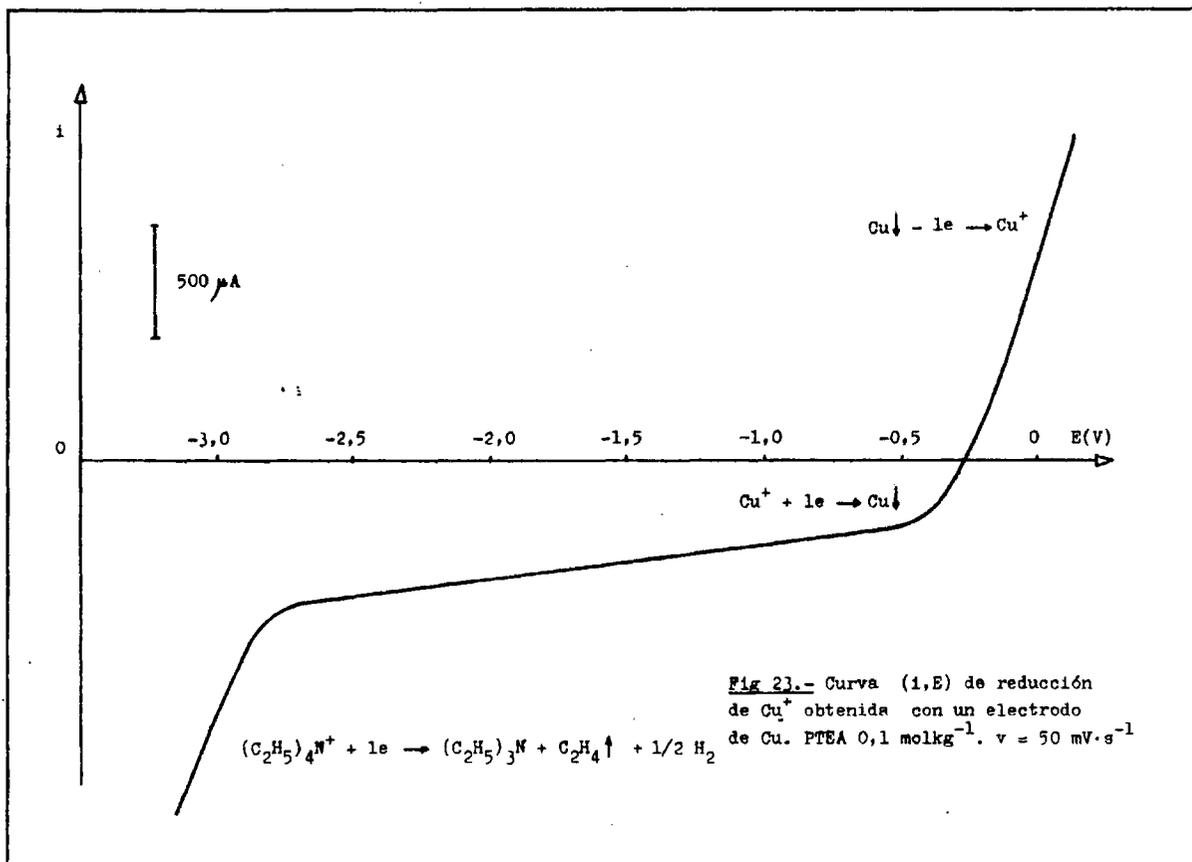


Fig 23.- Curva (1,E) de reducción de Cu^+ obtenida con un electrodo de Cu. PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

las de oxidación.

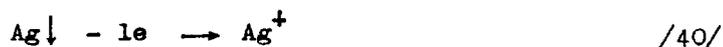
En efecto, al trazar las curvas (i,E) de oxidación-reducción de disoluciones de iones CN^- y SCN^- en dimetilsulfona fundida empleando electrodos de trabajo de cobre, no se observa ninguna respuesta, descartándose el empleo de estos electrodos en lo sucesivo.

III.4.4) Empleo de electrodos de Ag

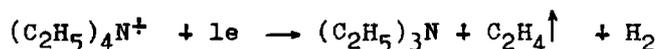
III.4.4.1) Oxidación de un electrodo cilíndrico de Ag en presencia de disoluciones de ion-sulfuro en DMSO_2 fundida. Voltamperometría cíclica.

La zona de electroactividad de la DMSO_2 fundida empleando microelectrodos de plata y PTEA en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo, se extiende desde 0 V en oxidación hasta -2,8 V en reducción.

Hacia 0 V se desarrolla una barrera de potencial debida a la reacción electroquímica de oxidación de la Ag del electrodo según



y hacia -2,8 V la barrera de potencial de reducción del catión del electrolito fondo:



Llevamos a cabo la oxidación anódica de un microelectrodo cilíndrico de Ag de 5 x 1 mm en presencia de disoluciones de ion sulfuro a diferentes concentraciones, observando del trazo de las curvas (i,E) que hasta concentración de ion sulfuro 10^{-3} molkg⁻¹ no aparece ninguna onda, ya que la corriente residual es grande. Por encima de este valor se desarrolla una onda en oxidación, con un potencial de onda media de -0,5 V, difícil de obtener, puesto que con esas concentraciones de ion SH⁻ la simple inmersión del electrodo en la disolución conduce a la formación de un depósito pardo negruzco que al quedar adherido a la superficie del electrodo le resta sensibilidad. Este depósito es soluble en ácido nítrico, por lo que empleamos este tratamiento para limpiar la superficie del electrodo.

Todos los intentos por verificar la ley de difusión de Fick en el intervalo de concentraciones de ion sulfuro 10^{-3} a 10^{-2} molkg⁻¹, resultaron infructuosos, tal vez debido a que al comenzar a desarrollarse las ondas de difusión, el electrodo queda pasivado y no se oxida anódicamente en presencia de iones SH⁻ como era de esperar.

Para una concentración $1,04 \cdot 10^{-2}$ molkg⁻¹ se obtiene la misma onda con el mismo potencial de semionda, aunque en este caso mejor definida (Fig 24).

Mediante voltamperometría triangular cíclica (Fig 25) se obtiene a -0,5 V un pico en oxidación que en sucesivos barri-

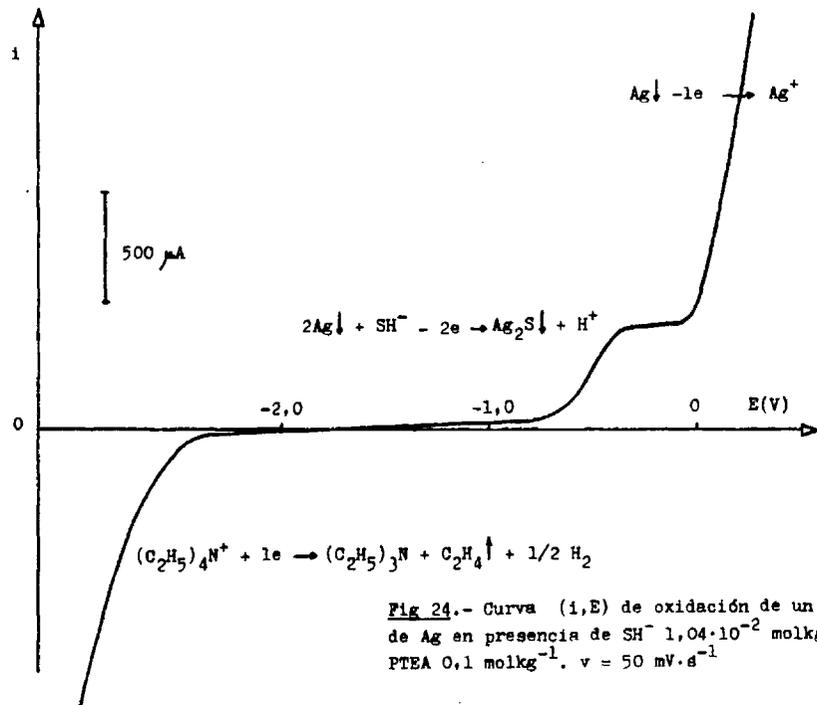
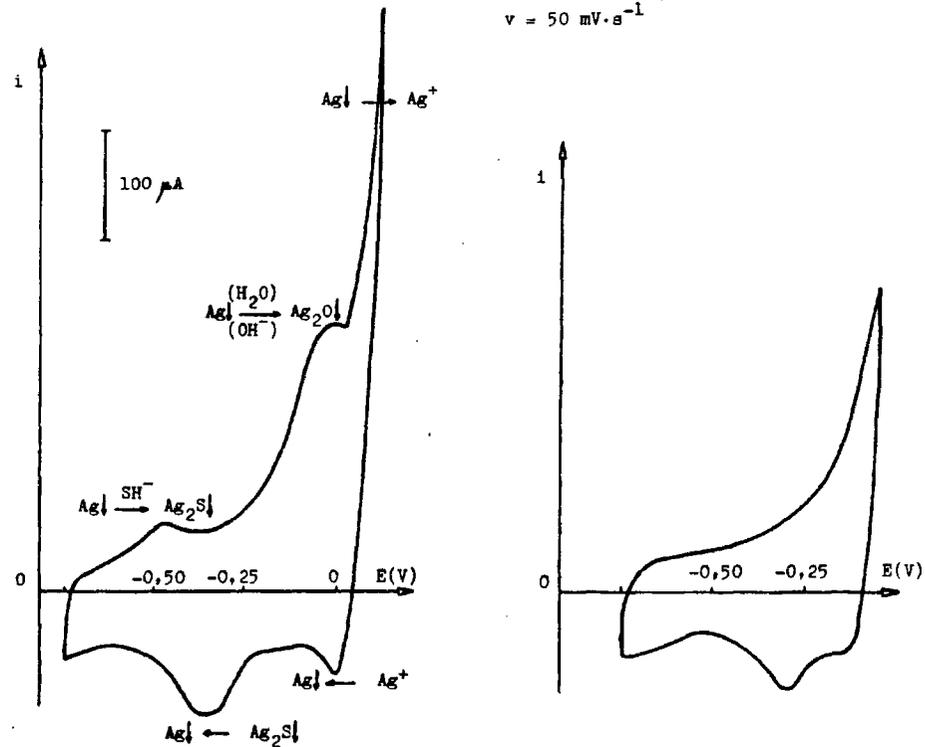


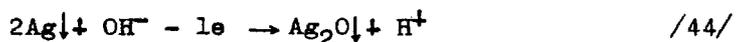
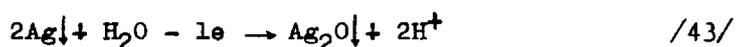
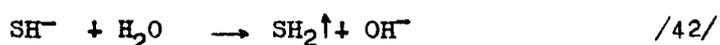
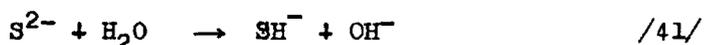
Fig 24.- Curva (i,E) de oxidación de un electrodo de Ag en presencia de $SH^- 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

lit

Fig 25.- Voltamperometría cíclica de SH^-
 $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ con un electrodo de Ag.
 $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

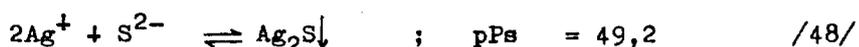
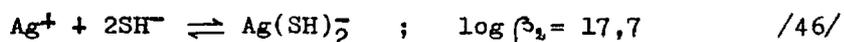
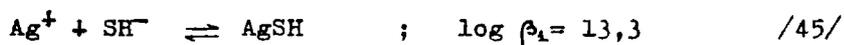


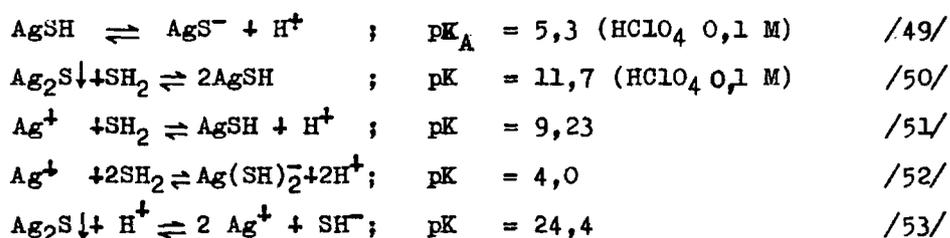
dos de potencial no vuelve a aparecer y a -0,1 V otro pico de oxidación pequeño situado junto a la barrera de potencial. En reducción se desarrollan otros picos reproducibles a 0 V, -0,2 V y -0,3 V respectivamente. Pensamos que los picos de oxidación se deben a la formación sobre la superficie del electrodo de sulfuro de plata (-0,5 V) y de $\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ (-0,1 V) a partir del agua residual o de los iones OH^- producidos por reacción entre los iones sulfuro y el agua residual, es decir:



El pico de reducción producido a 0 V se debe a la reducción de los iones Ag^+ producidos durante la oxidación del electrodo, y que quedan en las proximidades de éste. El de -0,2 V se debe a la reducción del $\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ y el de -0,3 V a la redisolución catódica del sulfuro de plata.

Sobre sulfuros de plata en medio acuoso, aparecen los siguientes datos en la bibliografía (48) (55) (56) (57):





En DMSO₂ fundida se desconoce la naturaleza de las reacciones entre los iones sulfuro y los iones Ag⁺. Se piensa en la formación de un sulfuro insoluble, por lo que recurriremos a coulombimetrías a potencial controlado y valoraciones coulombimétricas con macroelectrodos de Ag para dilucidar la identidad de los productos de la reacción.

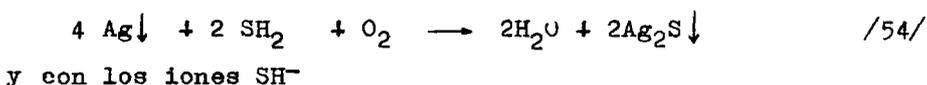
Durante el trazado de las curvas (i,E) de oxidación de un microelectrodo de Ag en presencia de iones sulfuro, el electrodo siempre queda recubierto de un depósito pardo-negrucado adherente, cuya redisolución se traduce por un pico en reducción. Por ello pensamos la posibilidad de determinar concentraciones de ion SH⁻ por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica.

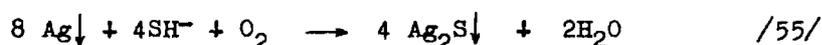
Las disoluciones de trabajo estaban formadas por 20 g de DMSO₂ fundida conteniendo PTEA en concentración 0,1 molkg⁻¹. Con una concentración de SH⁻ de 2,07 · 10⁻³ molkg⁻¹ se fue variando el potencial de electrodeposición desde -0,5 V hasta 0 V, eligiendo -0,5V como valor óptimo de potencial ya que en este caso la redisolución catódica del precipitado propor-

ciona un solo pico en reducción, y éste mejor desarrollado - que los obtenidos barriendo otras zonas de potenciales. Barriendo entre 0 y 0,5 V la intensidad del pico de redisolución está relacionada linealmente con el tiempo de electrodeposición y con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potenciales, pero no aumenta de altura al incrementarse la concentración de sulfuro. Se ensayaron concentraciones comprendidas entre 10^{-6} molkg $^{-1}$ y 10^{-2} molkg $^{-1}$ y tiempos de electrodeposición comprendidos entre 5 seg y 15 min, sin observar linealidad entre intensidades de pico de redisolución y concentraciones de ion sulfuro, por lo que el método no es aplicable a la determinación cuantitativa de dichos iones.

Se llevaron a cabo experimentos análogos en medio acuoso a distintos pH alcalinos, deduciendo que el $Ag_2S \downarrow$ obtenido en este medio también es poco conductor.

La simple inmersión de un microelectrodo de Ag en disoluciones de ion SH^- en dimetilsulfona fundida, conduce a la formación del depósito pardo-negruzco, aún en disoluciones convenientemente desoxigenadas por burbujeo de N_2 gaseoso puro a través de las mismas. El fenómeno se debe a una reacción química de oxidación de Ag por O_2 en presencia de iones sulfuro conduciendo a la formación de $Ag_2S \downarrow$ (48)





Este hecho imposibilita la determinación cuantitativa de iones SH^- por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica, puesto que sin electrodepositar ya se ha recubierto el electrodo de Ag de una película de $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ por reacción química. A la vista de la reacción /55/ una molécula de O_2 reacciona con 8 $\text{Ag} \downarrow$ y con 4 SH^- , por lo que el poco oxígeno disuelto en la DMSO_2 provoca el recubrimiento del electrodo.

Las coulombimetrías a potencial controlado llevadas a cabo no condujeron a resultados satisfactorios, debido al gran valor de la corriente residual y a la reacción química explicada anteriormente. Por ello recurrimos a valoraciones coulombimétricas como método para dilucidar la identidad de las reacciones electroquímicas producidas.

III.4.4.2) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion sulfuro empleando macroelectrodos de Ag (rejilla). Métodos indicados.

Las disoluciones de trabajo estaban formadas por 20 g de dimetilsulfona fundida (127°C), conteniendo PTEA en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo. Los electrodos empleados han sido: macroelectrodo de trabajo de rejilla de Ag de $50 \times 15 \text{ mm}$ y 1 mm^2 de paso de luz, en forma cilíndrica

haciendo contacto eléctrico por medio de un hilo de Pt y conectado al polo positivo del culombímetro, y como cátodo un microelectrodo cilíndrico de Pt de 5 x 0,5 mm introducido en una disolución de DMSO₂ saturada de PTEA en un compartimento separado y en contacto con la disolución de trabajo por medio de una placa de vidrio de porosidad 4.

Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un microelectrodo de Ag como electrodo indicador y el electrodo de Ag/Ag⁺ (0,01 molkg⁻¹) como electrodo de referencia.

Las disoluciones fueron convenientemente desoxigenadas y sometidas a agitación electromagnética.

El procedimiento seguido fue el siguiente: a 20 g de DMSO₂ fundida se añaden 100 mg de disolución concentrada de sulfuro, es decir $2,07 \cdot 10^{-5}$ moles, y a continuación se pasa corriente por los electrodos a intervalos de 20 s, registrándose la diferencia de potencial establecida entre los electrodos indicador y de referencia. Una vez producido el salto de potencial, a la misma disolución se vuelven a añadir $2,07 \cdot 10^{-5}$ moles de sulfuro y se prosigue la valoración coulombimétrica.

Empleando una $I = 10$ mA, se obtienen los siguientes valores de la diferencia de potencial, (Tabla IV).

$$C_{SH^-} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ moles} / 20 \text{ g DMSO}_2$$

Tabla IV.- Valores experimentales de ΔE , a lo largo de la valoración coulombimétrica de SH^- con macroelectrodos de Ag .

<u>t (s)</u>	<u>ΔE (mV)</u>	<u>t (s)</u>	<u>ΔE (mV)</u>
0	- 1120	Adición de $2,07 \cdot 10^{-5}$ moles	
20	- 1070	más de iones SH^- .	
40	- 1050	560	- 670
60	- 1010	580	- 655
80	- 960	600	- 630
100	- 910	620	- 600
120	- 880	640	- 570
140	- 850	660	- 540
160	- 815	680	- 515
180	- 805	700	- 490
200	- 805	720	- 450
220	- 785	740	- 415
240	- 735	760	- 380
260	- 690	780	- 345
280	- 650	800	- 320
300	- 610	820	- 290
320	- 575	840	- 260
340	- 535	860	- 225
360	- 495	880	- 200
380	- 450	900	- 180
400	- 400	920	- 165
420	- 320	940	- 155
440	- 270	960	- 150
460	- 200		
480	- 150		
500	- 130		
520	- 110		
540	- 100		
560	- 95		

<u>t (s)</u>	<u>ΔE (mV)</u>	<u>t (s)</u>	<u>ΔE (mV)</u>
Adición de $2,07 \cdot 10^{-5}$ moles más de iones SH^- .		Adición de $2,07 \cdot 10^{-5}$ moles más de iones SH^- .	
960	- 520	1400	- 480
980	- 505	1420	- 465
1000	- 475	1440	- 445
1020	- 455	1460	- 435
1040	- 435	1480	- 425
1060	- 415	1500	- 405
1080	- 395	1520	- 385
1100	- 380	1540	- 360
1120	- 430	1560	- 335
1140	- 425	1580	- 315
1160	- 415	1600	- 290
1180	- 395	1620	- 260
1200	- 375	1640	- 235
1220	- 355	1660	- 215
1240	- 335	1680	- 195
1260	- 315	1700	- 180
1280	- 300	1720	- 165
1300	- 275	1740	- 160
1320	- 250	1760	- 150
1340	- 235		
1360	- 225		
1380	- 220		
1400	- 210		

De la representación de estos valores se obtienen los puntos de equivalencia, referidos a 100 mg de disolución sólida, siguientes (Tabla V):

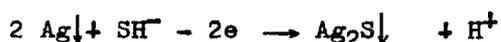
Tabla V.- Resultados obtenidos en la valoración coulombimétrica de ion SH^- con macroelectrodos de Ag.

<u>t (s)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>nº eq</u>
380,0	3,80	$3,94 \cdot 10^{-5}$
369,0	3,69	$3,82 \cdot 10^{-5}$
414,7	4,15	$4,30 \cdot 10^{-5}$
397,5	3,98	$4,12 \cdot 10^{-5}$

El valor medio de los cuatro individuales es $4,05 \cdot 10^{-5}$ eq de electrones o lo que es lo mismo, $2,07 \cdot 10^{-5}$ eq de iones SH^- han reaccionado con $4,05 \cdot 10^{-5}$ eq de iones Ag^+ producidos, por lo que podemos calcular su relación:

$$\text{Ag}^+/\text{SH}^- = 4,05 \cdot 10^{-5} \text{ eq} / 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ eq} = 1,96 \approx 2$$

La reacción electroquímica que se produce al oxidar anódicamente un electrodo de Ag en presencia de disoluciones de ion SH^- es la siguiente:



que conduce a la formación de $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$, adherente pero poco conductor, por lo que los resultados negativos obtenidos antes quedan explicados.

Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se eligió la potenciometría a $i = 0$ con objeto de evitar el paso de corriente por el microelectrodo indicador de Ag y que éste proporcionara diferencias de potencial erróneas. Los potenciales medidos por este método fueron totalmente estables.

La relación Ag^+/SH^- de 1,96 y no de 2 puede deberse a pequeñas pérdidas de iones SH^- como $\text{SH}_2 \uparrow$ según los equilibrios /28/ y /42/ o bien a la reacción química entre los iones SH^- y la plata del macroelectrodo /55/ vista anteriormente.

Finalizadas las valoraciones coulombimétricas se trazaron -

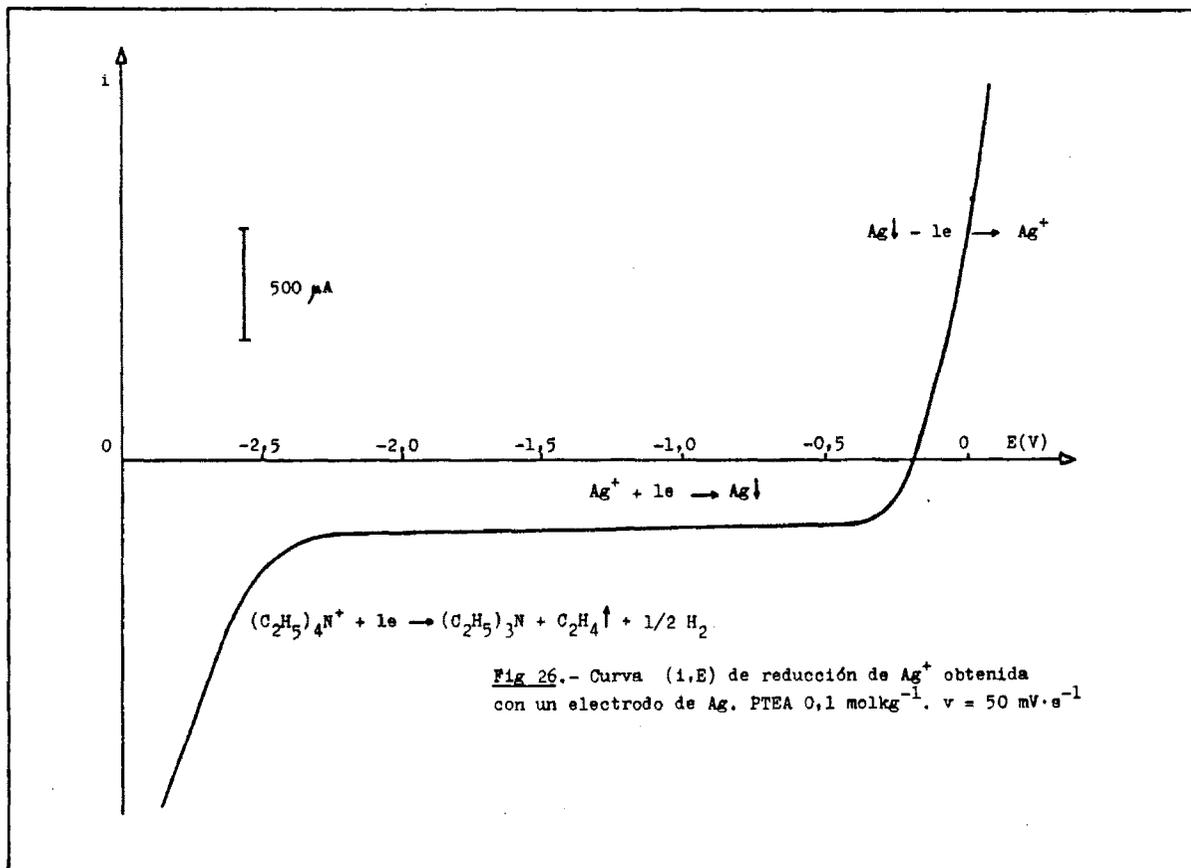


Fig 26.- Curva (i,E) de reducción de Ag^+ obtenida con un electrodo de Ag. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

las curvas (i,E) de la disolución resultante empleando el microelectrodo indicador de Ag utilizado en las potenciometrías como electrodo de trabajo, registrando la onda de reducción de los iones Ag^+ producidos en exceso (Fig 26), y observándose un desplazamiento de la barrera de potencial de reducción hacia valores más positivos de potencial, posiblemente debido a productos secundarios producidos durante las valoraciones coulombimétricas.

III.4.5) Empleo de electrodos de Au(Hg)

III.4.5.1) Estudio experimental de la reducción del catión K^+ sobre electrodos de Au(Hg).

La zona de electroactividad de la DMSO_2 fundida sobre electrodos de Au(Hg) se extiende desde 0,4 V hasta -2,5 V cuando se emplea KClO_4 como electrolito fondo.

La limitación catódica de la zona de electroactividad se debe únicamente a la reducción del K^+ del electrolito indiferente, produciendo en las curvas (i,E) una barrera de potencial ya que éste se encuentra presente en gran concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. El potencial al que se desarrolla esta barrera -2,5 V, coincide aproximadamente con el potencial normal del sistema $\text{K(Hg)}/\text{K}^+$ calculado experimentalmente por B.Bry (7), y que tiene un valor de $-2,539 \text{ V} \pm 0,010 \text{ V}$ con respecto a nuestro electrodo de referencia empleado:

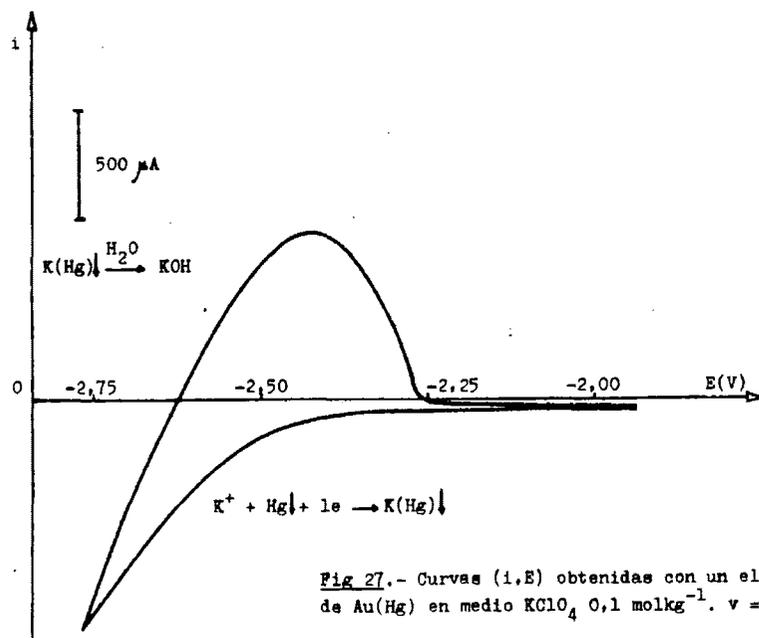


Fig 27.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo de Au(Hg) en medio $KClO_4$ $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



Al emplear un electrodo cilíndrico de Au(Hg) de 5 x 1 mm se observa en el trazado de las curvas (i,E) una barrera de potencial debida a la reducción del catión K^+ (Fig 27). Si a continuación se efectúa un barrido de potencial en sentido contrario, es decir hacia potenciales más positivos, aparece un pico en oxidación alrededor de -2,4 V y a continuación la corriente residual. El fenómeno es totalmente reproducible y se observa con y sin agitación de la disolución, lo que implica la formación de un sólido que queda adherido a la superficie del electrodo, y que proviene de la oxidación anódica de la amalgama de potasio. El sólido formado es $\text{KOH} \downarrow$, compuesto poco soluble en dimetilsulfona fundida y que proviene de la oxidación sobre la superficie del electrodo de Au(Hg) de la amalgama de potasio en presencia de agua residual.

Cuando la concentración de agua en dimetilsulfona es suficientemente grande, se produce la redisolución del precipitado de KOH y no ha podido observarse la aparición del pico, sino que simplemente se reproduce la barrera de potencial de reducción.

III.4.5.2). Oxidación de un electrodo cilíndrico de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion sulfuro en DMSO_2 fundida. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

Las disoluciones de trabajo estaban formadas por distintas concentraciones de ion SH^- contenidas en 20 g de DMSO_2 fundida, a la que se había añadido PTEA ó KClO_4 en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo. Estas disoluciones fueron convenientemente desoxigenadas por burbujeo de nitrógeno, y sometidas a agitación electromagnética.

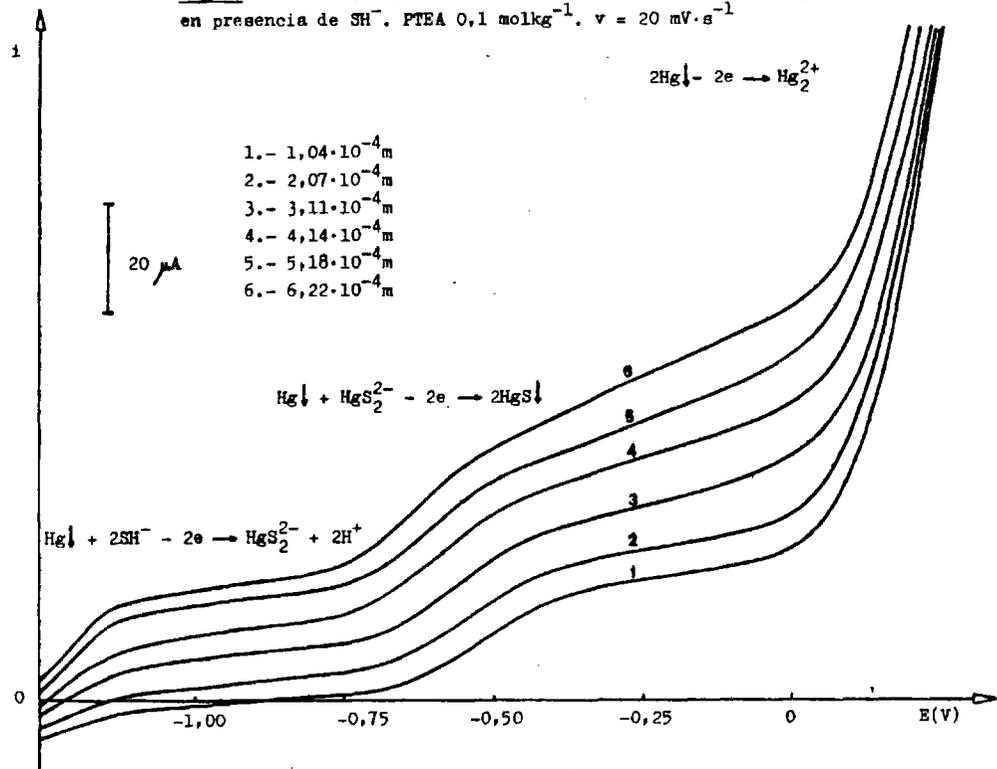
Como electrodo de trabajo empleamos uno cilíndrico de Au(Hg) obtenido por inmersión en Hg bidestilado durante quince minutos de un electrodo cilíndrico de oro de $5 \times 1 \text{ mm}$ con una superficie calculada de $0,16 \text{ cm}^2$.

Los fenómenos producidos en la oxidación anódica del electrodo de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion SH^- en dimetilsulfona fundida, dependen de la concentración de estos iones.

Hasta una concentración de $3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, en las curvas (i,E) se producen ondas en oxidación, de alturas proporcionales a la $[\text{SH}^-]$ s, con potenciales de onda media que apenas varían con la concentración de ion SH^- , siendo $-0,52 \text{ V}$ para $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ (Fig 28). Realizado el barrido de potencial terminando en la barrera de oxidación, el electrodo quedaba recubierto de un depósito negro insoluble en el mercurio del electrodo, por lo que su limpieza mecánica resultaba sencilla.

Las nuevas adiciones de ion SH^- por encima de $3,11 \cdot 10^{-4}$

Fig 28.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Au(Hg)
 en presencia de SH^- . PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

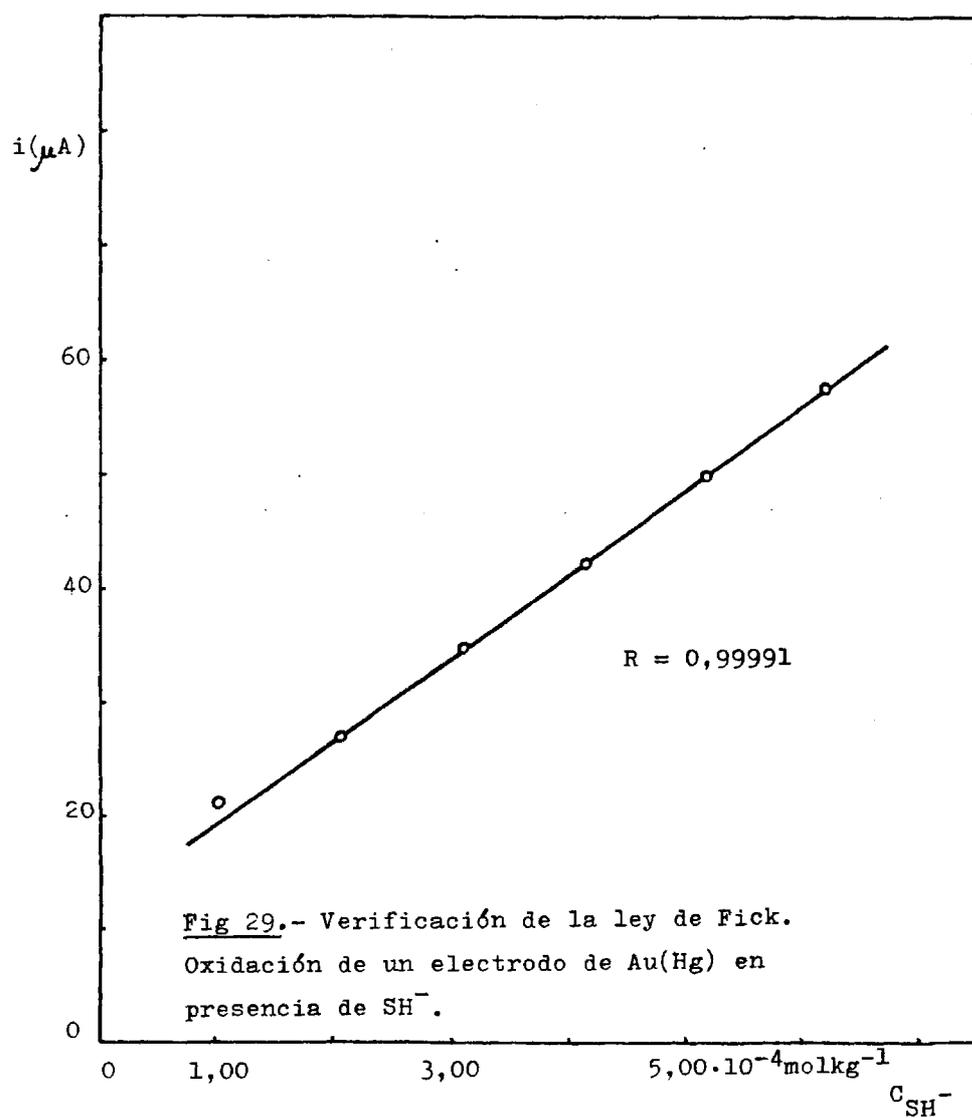


116

mol kg^{-1} provocaban desplazamientos hacia valores mas negativos llegando a tomar valores superiores a $-1,25$ V, y la aparición de nuevas ondas a este potencial.

Se representaron intensidades de difusión en función de -- concentraciones de ion sulfuro añadido, medidas las intensidades a $-0,25$ V, (Fig 29), obteniendo de la representación una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,99991$, ajustada la recta por mínimos cuadrados, por lo que la ley de difusión de Fick queda totalmente verificada, y demostrado que se trata de ondas controladas por difusión.

Con objeto de conocer la naturaleza de los productos formados en la oxidación del electrodo de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion SH^- se llevaron a cabo electrodeposiciones a potenciales a los que se registran las corrientes límite de difusión de las dos ondas. Al oxidar anódicamente el electrodo a $-1,0$ V sumergido en una disolución de $\text{SH}^- 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ no se observa la aparición de ningún pico de reducción, ensayando tiempos de electrodeposición superiores a cinco minutos. Sin embargo en el intervalo $-0,25$ V a $-0,40$ V, al electrodepositar y redissolver el precipitado obtenido, aparecen dos picos de reducción cuya altura aumenta al incrementarse la concentración de SH^- ó el tiempo de electrodeposición. Todo ello confirma que en el primer caso se forma una especie soluble y que -- por lo tanto con la agitación propia de la electrodeposición --



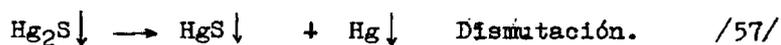
la especie difunde al seno de la disolución. En segundo lugar se forma una especie sólida que queda adherida al electrodo — ($\text{HgS}\downarrow$), conductora, por lo que es susceptible de ser reducida-catódicamente.

La voltamperometría cíclica (Fig 30) suministra numerosos picos en oxidación y en reducción, de muy compleja interpretación.

Sabemos que el catión Hg (II) es el único catión divalente que forma tiosal, esto es, cuyo sulfuro se redisuelve en exceso de reactivo (58). Para demostrarlo, de forma cualitativa en nuestro medio de trabajo se precipitó $\text{HgS}\downarrow$ negro en DMSO_2 -- fundida por adición de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2S , añadiéndose a continuación un exceso de Na_2S , con lo que el precipitado de HgS se disolvió totalmente proporcionando una disolución incolora.

A semejanza de lo que ocurre a los cationes formadores de tiosales As (III), As (V), Sb (III), Sb (V) y Sn (IV) que originan los complejos AsS_3^{3-} , AsS_4^{3-} , SbS_3^{3-} , SbS_4^{3-} , y SnS_3^{2-} , el ca tión Hg (II) da lugar a HgS_2^{2-} que figura en la bibliografía -- (59) (60) (61). No obstante esta tiosal es poco estable químicamente y se transforma en $\text{HgS}\downarrow$ negro.

Por otra parte el compuesto $\text{Hg}_2\text{S}\downarrow$ no se conoce puesto que rápidamente se transforma en $\text{HgS}\downarrow$ y $\text{Hg}\downarrow$



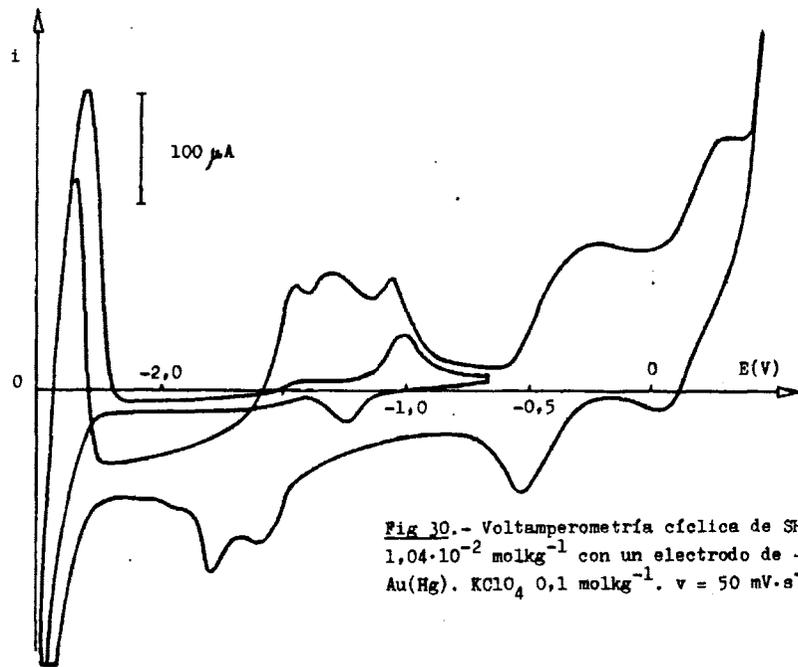
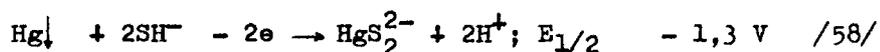


Fig 30.- Voltamperometría cíclica de SH^-
 $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ con un electrodo de -
 Au(Hg) . KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

A la vista de los resultados obtenidos, podemos predecir que las reacciones electroquímicas que se producen como consecuencia de la oxidación de electrodos de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion SH^- en dimetilsulfona fundida son las siguientes:



III.4.5.3) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion sulfuro empleando macroelectrodos de Hg. Métodos indicadores.

Hemos llevado a cabo valoraciones coulombimétricas de disoluciones de ion SH^- en dimetilsulfona fundida. El montaje empleado estaba constituido por un macroelectrodo de Hg formado por un cacito de vidrio de forma cilíndrica de 1,6 cm. de diámetro y 0,5 cm de altura en cuyo interior se encontraba el mercurio, haciendo contacto eléctrico por medio de un cable de cobre amalgamado tal como muestra la figura 31. El cátodo estaba constituido por un microelectrodo de Pt cilíndrico de 5 x 0,5 mm introducido en un compartimento conteniendo una disolución saturada de KClO_4 en DMSO_2 y en contacto con la disolución a través de una placa de vidrio de porosidad 4. Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia empleamos una potenciometría a $i = 0$ con un microelectrodo de -

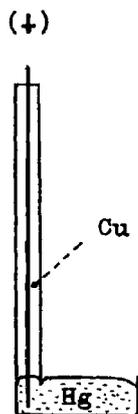


Fig 31.-
Macroelectrodo
de Hg.

Au (Hg) como electrodo indicador y el -
electrodo de Ag/Ag^+ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ como-
electrodo de referencia.

El electrolito fondo empleado fue -
 KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ y la disolución conve-
nientemente desoxigenada estaba sometida
a agitación electromagnética.

Se introdujo una cantidad de ion SH^-
igual a $1,42 \cdot 10^{-5}$ moles (100 μl de la
disolución acuosa concentrada) y pasan-
do una intensidad de corriente de elec-
trolysis $I = 10 \text{ mA}$, durante intervalos-
de 10 s , se fue registrando la diferen-

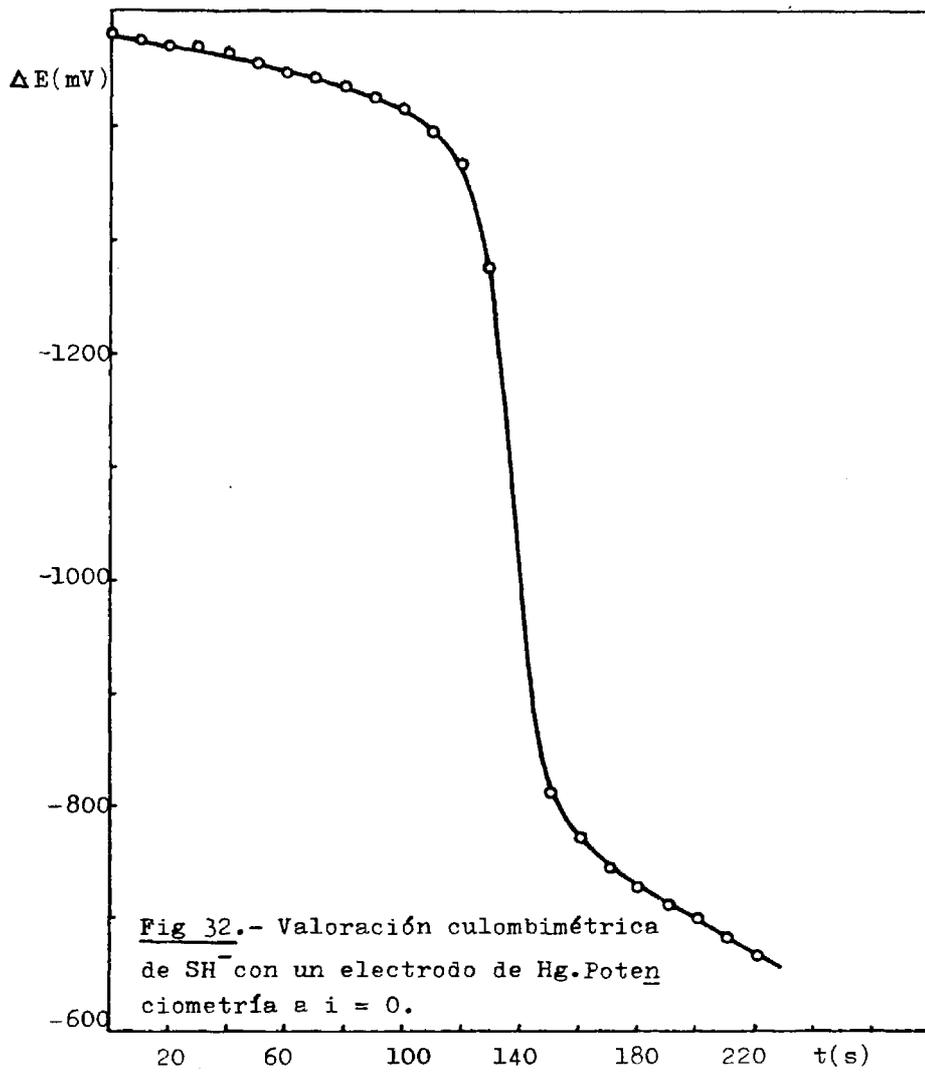
cia de potencial establecida entre los electrodos mediante el-
circuito indicador, obteniendo valores totalmente estables. --
La representación $\Delta E = f(t)$ se recoge en la figura 32, donde
se observa un salto de potencial de unos 600 mV y un punto de-
equivalencia de 137 seg. Se volvió a repetir completamente la-
experiencia obteniéndose de nuevo el punto de equivalencia a -
137 seg.

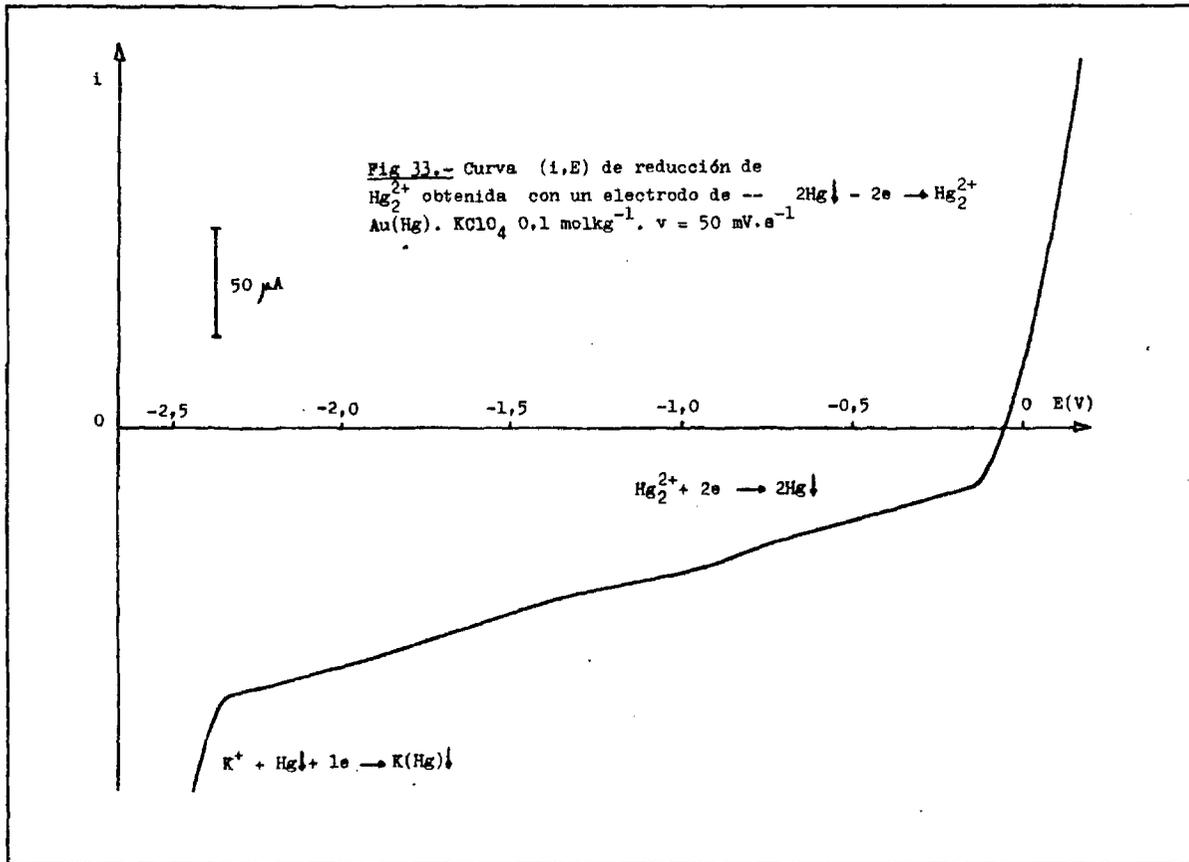
$$t_1 = 137 \text{ seg.}$$

$$t_2 = 137 \text{ seg.}$$

$$t_{\text{eq}} = 137 \text{ seg.}$$

Multiplicando por la intensidad impuesta y dividiendo por-
96487 Cul/eq obtendremos el número de moles o equivalentes de-
electrones.

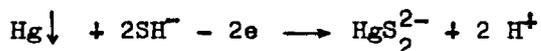




$$n^{\circ} \text{ moles } e = I \cdot t / 96487 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 137 \text{ seg} / 96487 \text{ Cul} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\begin{aligned} \text{moles } \text{SH}^- \text{ puestos} &= 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \\ \text{moles } e^- \text{ producidos} &= 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \end{aligned} \quad \text{SH}^-/e = 1$$

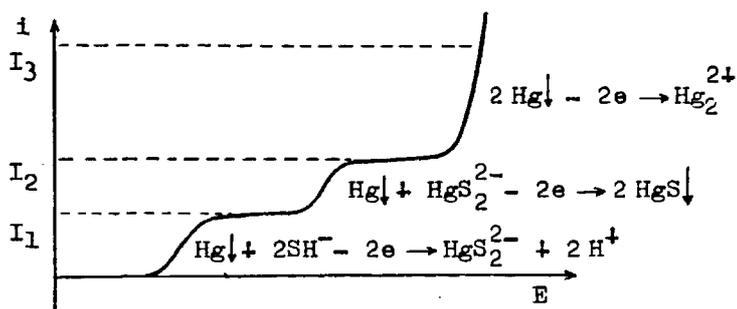
La relación obtenida de 1, confirma que la reacción producida puede ser la anteriormente postulada, es decir



que cumple esta condición.

Solamente se obtiene un punto de equivalencia, aunque al continuar pasando corriente, la disolución comenzaba a enturbiarse terminando con precipitado de color negro. Pasado el segundo punto de equivalencia teórico, se trazó la curva (i,E) con el microelectrodo de Au(Hg) apareciendo una onda en reducción y un potencial de equilibrio como consecuencia de la existencia de iones Hg_2^{2+} libres en disolución (Fig 33).

El rendimiento en corriente de la valoración coulombimétrica es del 100% como podemos demostrar (Fig 34):



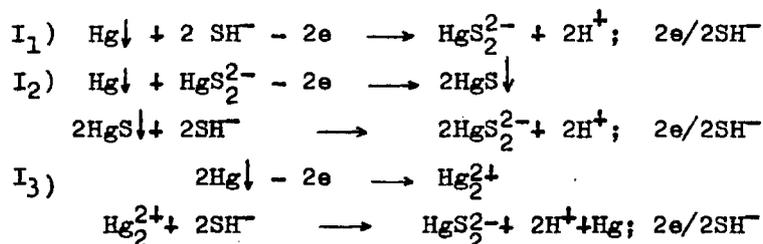


Fig. 34. - Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Au(Hg) en presencia de SH⁻.

III.4.5.4) Culombimetrías a potencial controlado - de la oxidación anódica de un macroelectrodo de Hg en presencia de iones sulfuro.

El macroelectrodo de trabajo estaba formado por una masa de mercurio metálico en el fondo de la célula con una superficie - aproximada de 8,5 cm² estableciendo contacto eléctrico por medio de un microelectrodo de Pt cilíndrico introducido en su seno. El contraelectrodo y el electrodo de referencia eran los mismos que los utilizados en el apartado anterior. La agitación provenía de un aspa accionada por un motor a 500 r.p.m sumergido en el seno de la disolución. Como electrolito fondo se empleó KClO₄ en concentración 0,1 mol · kg⁻¹.

El potencial escogido fue -0,25 V, correspondiente a la intensidad límite de difusión de la onda más cercana a la barrera de potencial de oxidación.

Se efectuó una preelectrolisis del medio exento de sulfuro

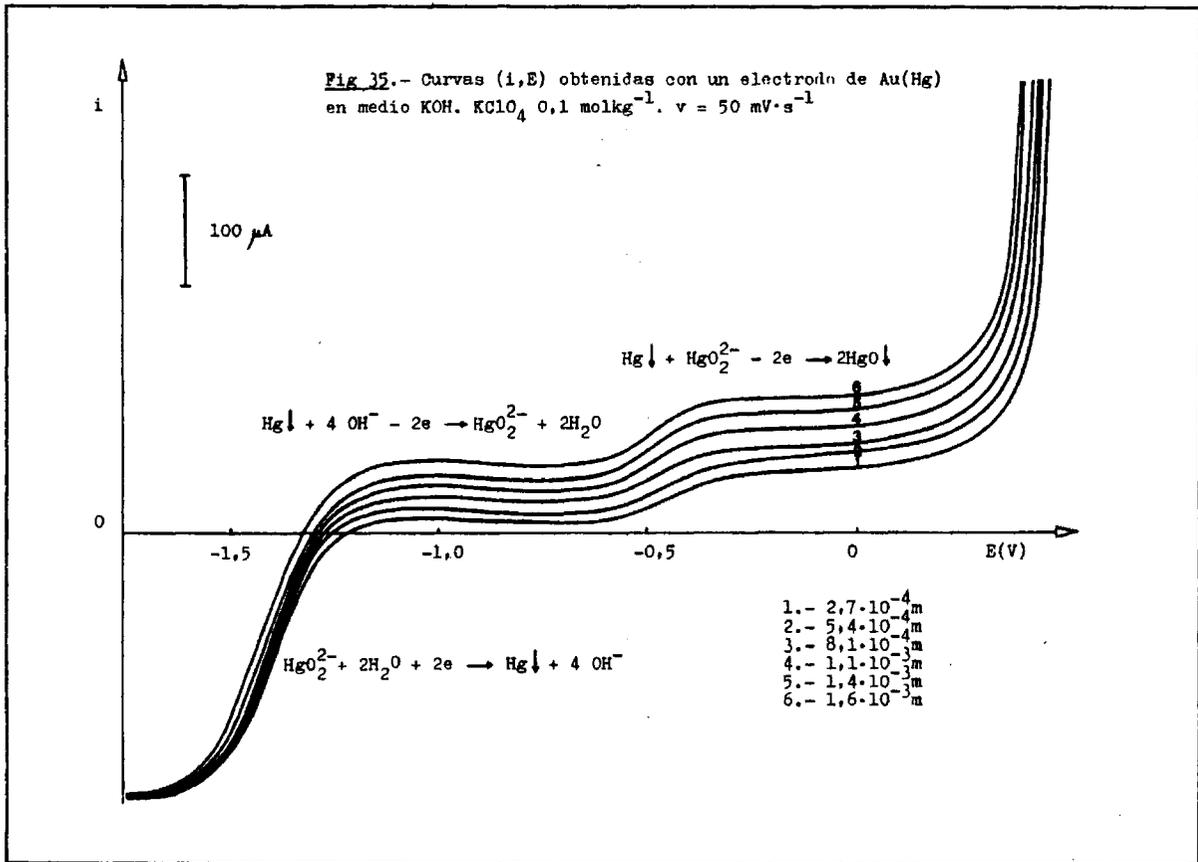
hasta corriente constante (25 μA) y a continuación se añadieron $7,09 \cdot 10^{-6}$ moles de SH^- , registrando la curva intensidad de corriente de electrolisis en función del tiempo.

La experiencia se repitió cinco veces obteniendo resultados no reproducibles e inferiores a los que debieran obtenerse. Pensamos que se trate de posibles pérdidas de sulfuro como sulfuro de hidrógeno. En las valoraciones coulombimétricas no se detectaban estas pérdidas puesto que tardaban en realizarse unos 5 min y las coulombimetrías a potencial controlado del orden de 40 min.

Los iones SH^- se pueden estabilizar por medio de una base fuerte. La más fuerte es el propio anión del disolvente, es decir, el anión dimetilsulfonilo $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2^-$, pero a la temperatura de trabajo su descomposición es prácticamente total. Empleamos pues KOH, poco soluble en DMSO_2 , por lo que actuará como -- tampón por solubilidad.

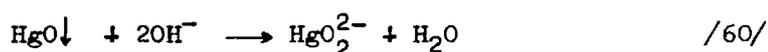
Repetimos las experiencias añadiendo además KOH, observando que la corriente residual tomaba un valor muy grande (5000 μA), así como una coloración amarilla de la disolución. En estas condiciones los resultados obtenidos tampoco fueron satisfactorios.

A la vista de los resultados, emprendimos un estudio voltamperométrico del comportamiento electroquímico de disoluciones de ion OH^- sobre un electrodo de Au(Hg). Para ello trazamos las curvas (i,E) de oxidación del electrodo de Au(Hg) en presencia de iones OH^- a distintas concentraciones (Fig 35).

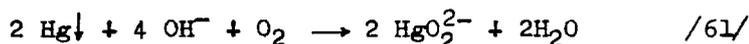


106

En las curvas (1,E) se observa la aparición de dos ondas de oxidación a -1,3 V y -0,5 V respectivamente, que aumentan de altura al incrementarse la concentración de OH⁻ añadido, así como una onda de reducción a -1,3 V de altura constante. Para la interpretación de estos fenómenos realizamos las siguientes experiencias: los óxidos de mercurio amarillo y rojo son insolubles en DMSO₂ fundida pero se solubilizan si se añade KOH, proporcionando disoluciones amarillas. En medio acuoso estas reacciones no se producen. Podemos pensar que se trate de la formación de un complejo como el indicado en la siguiente reacción

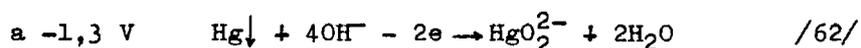


Por otra parte el mercurio metálico reacciona con disoluciones de KOH en DMSO₂ fundida proporcionando disoluciones amarillas. Pensamos que se trate de una reacción de oxidación de Hg por el O₂ atmosférico en presencia de OH⁻



y que en medio acuoso no tiene lugar.

Así pues las reacciones electroquímicas que se producen en la oxidación de un microelectrodo de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion OH⁻ en DMSO₂ fundida pueden ser las siguientes:





La onda de reducción a $-1,3 \text{ V}$ debe ser la reducción del HgO_2^{2-} , formado por intervención del O_2 atmosférico, en presencia del agua residual según la expresión /62/.

A $-1,3 \text{ V}$ el electrodo de $\text{Au}(\text{Hg})$ se oxida en presencia de iones SH^- y de OH^- . Llevamos a cabo oxidaciones del electrodo de $\text{Au}(\text{Hg})$ en presencia de disoluciones de los dos aniones citados observando en las curvas (i, E) que para una misma concentración de iones SH^- y OH^- , la altura de la onda de oxidación del electrodo en presencia del primero es cinco veces la del segundo, por lo que los iones OH^- deben afectar en pequeña magnitud a los valores de las intensidades de las corrientes de difusión de la oxidación del electrodo de $\text{Au}(\text{Hg})$ en presencia de iones SH^- .

De todo lo anteriormente expuesto, se puede concluir que las coulombimetrías a potencial controlado no son un buen método cuantitativo de determinación de sulfuro ya que o se producen pérdidas de reactivo o se producen reacciones químicas del Hg con los iones OH^- . Por el contrario las valoraciones coulombimétricas son un método totalmente cuantitativo, que proporciona resultados absolutamente satisfactorios.

III.4.5.5) Determinación de sulfuro por electrodeposición sobre electrodos de Au(Hg) y posterior redisolución catódica. Resultados obtenidos: parámetros óptimos, -cuantitatividad, límite de detección,- regresión.

Aprovechando la adherencia y conductividad eléctrica de los depósitos de $\text{HgS}\downarrow$ sobre electrodos de Au(Hg) llevamos a cabo la determinación cuantitativa de iones SH^- por electrodeposición sobre dichos electrodos y posterior redisolución catódica del precipitado obtenido. Para ello efectuamos un estudio de todas las variables que intervienen, con el fin de optimizar los parámetros de la determinación y que son: potencial de electrodeposición, electrolito fondo, tiempo de electrodeposición y velocidad de barrido de potencial. Como electrodo de trabajo empleamos uno cilíndrico de Au(Hg) obtenido por inmersión en Hg bidestilado durante quince minutos de un electrodo cilíndrico de oro de 5 x 1 mm, con una superficie de 0,16 cm². El electrolito fondo empleado fue KClO_4 en concentración 0,1 molkg⁻¹. Las disoluciones de sulfuro de trabajo se obtuvieron por adición a 20 g de DMSO_2 fundida de la cantidad correspondiente de estos iones a partir de disoluciones acuosas más concentradas, estabilizadas con NaOH a pH = 12.

En primer lugar estudiamos el potencial óptimo de electro-

deposición, que ha de tener un valor al cual se desarrolla la onda de difusión. Para ello con una concentración de ion SH^- $5,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, electrodepositamos a $-0,25 \text{ V}$ durante --- tiempos comprendidos entre 15s y 10 minutos, obteniendo dos picos de redisolución a $-0,5 \text{ V}$ y $-1,0 \text{ V}$ que aumentan de altura con el tiempo de electrodeposición, siendo el pico producido a $-0,5 \text{ V}$ de mayor altura que el producido a $-1,0 \text{ V}$. La representación de alturas de este último pico en función del tiempo de electrodeposición no es una línea recta sino curva y parecida a una rama de hipérbola. Por ello aumentamos el valor negativo del potencial de electrodeposición ($-0,30 \text{ V}$ y $-0,35 \text{ V}$) con lo que el pico de redisolución desarrollado a $-0,5 \text{ V}$ iba disminuyendo de altura y el correspondiente a $-1,0 \text{ V}$ aumentando, hasta que a $-0,40 \text{ V}$ prácticamente sólo aparece este último pico. No ensayamos potenciales más negativos a fin de estar seguros de operar a un potencial al que se produzca la electrodeposición del $\text{HgS} \downarrow$. En estas condiciones la representación de alturas de pico en función del tiempo de electrodeposición es lineal. Escogimos pues el valor de $-0,40 \text{ V}$ como potencial óptimo de electrodeposición. Con este valor y con un tiempo de 120 s estudiamos la influencia de la velocidad de barrido de potencial de redisolución entre 10 y $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ obteniendo picos mayores a mayores velocidades de barrido. La representación de intensidades de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial es una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,9996$. De la repre

sentación escogimos una velocidad de barrido de potencial óptima de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, para la que obtenemos buenos resultados.

Por último estudiamos la relación entre la altura de los picos y la concentración de SH^- , así como el tiempo óptimo de electrodeposición. Comenzamos por electrolizar concentraciones de ion sulfuro 10^{-5} , 10^{-6} y $10^{-7} \text{ molkg}^{-1}$ durante un tiempo de electrodeposición de 60 s y como quiera que los picos obtenidos son muy grandes, llegamos por fin a una concentración de SH^- de $7,09 \cdot 10^{-9} \text{ molkg}^{-1}$, obtenida de la siguiente manera: se llevan 10 μl de disolución acuosa de Na_2S $1,42 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ a pH 12 a 100 ml completando con agua bidestilada. De esta disolución obtenida por dilución se añadirán 10 μl sobre 20 g de DMSO_2 fundida, con lo que quedará finalmente una disolución $7,09 \cdot 10^{-9} \text{ molkg}^{-1}$ de ion sulfuro en DMSO_2 fundida.

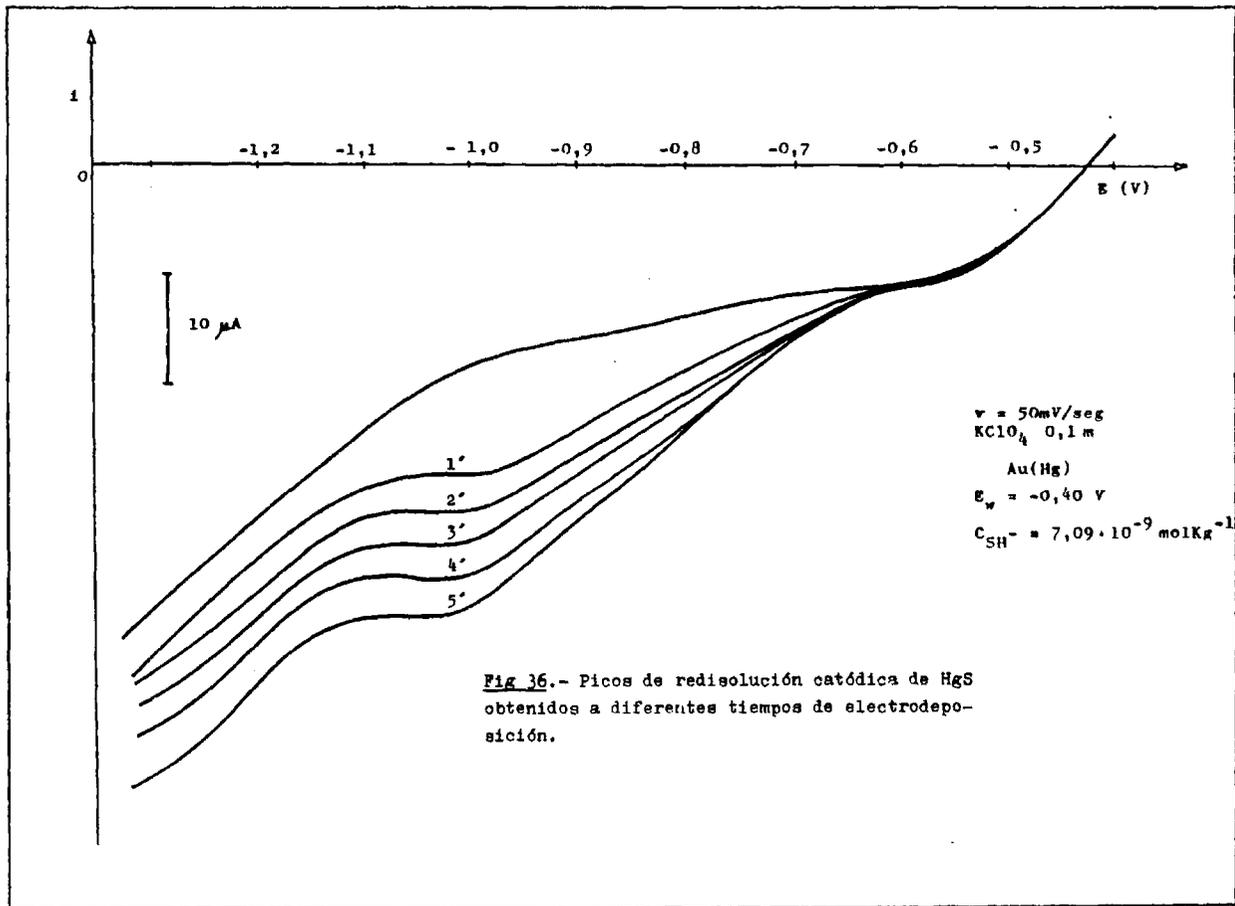
Primeramente efectuamos electrodeposiciones del medio exento de SH^- durante diferentes intervalos de tiempo llegando hasta 10 minutos, no obteniendo ningún pico al redissolver, puesto que no se adhiere ningún sólido al electrodo. Estudiamos también la influencia de los iones OH^- y del agua, que no es electroactiva sobre electrodos de Hg en DMSO_2 fundida, produciendo los iones OH^- un pico de redisolución a $-0,55 \text{ V}$ que aumenta de altura al incrementarse la concentración de OH^- . El fenómeno se debe a la formación de $\text{HgO} \downarrow$ sobre la superficie del electrodo y a su redisolución.



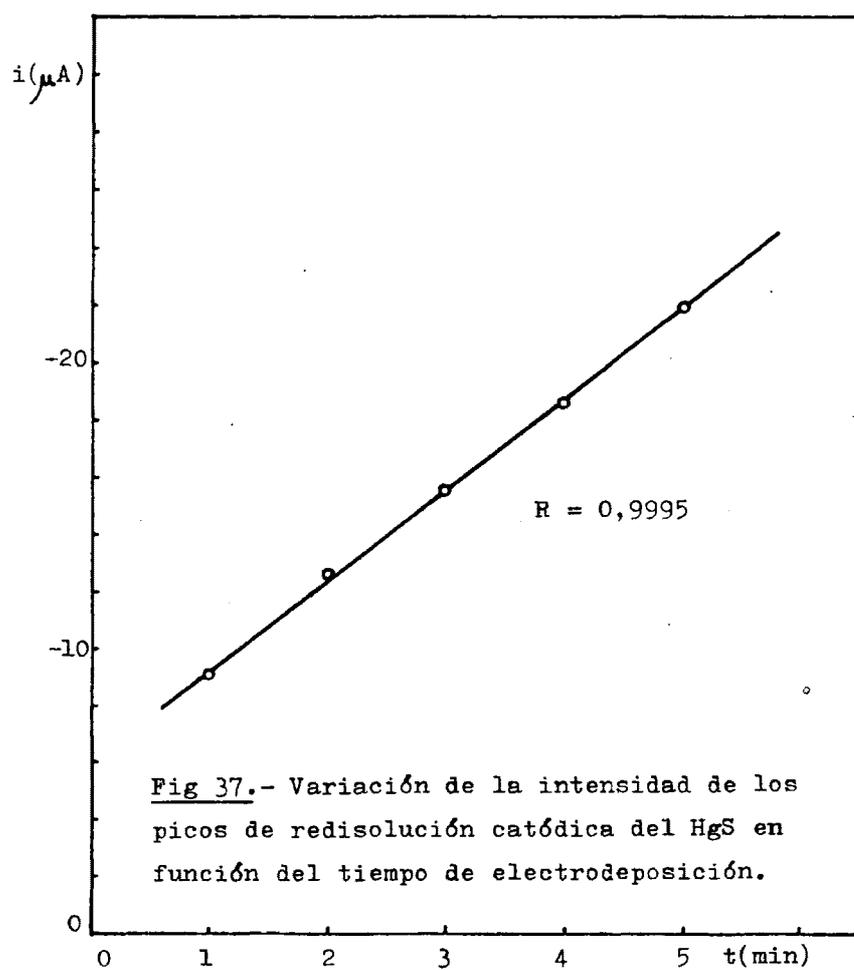
A continuación con una concentración de $7,09 \cdot 10^{-9} \text{ mol kg}^{-1}$ electrodepositamos durante tiempos comprendidos entre 1 y 5 minutos obteniendo al redissolver (Fig 36) dos picos. El primero a $-0,55 \text{ V}$ debido a la redisolución del $\text{HgO} \downarrow$ formado a partir de los iones OH^- añadidos, y el segundo a $-0,95 \text{ V}$ debido a la redisolución del $\text{HgS} \downarrow$ adherido al electrodo y originado por electrodeposición. Una vez efectuada la redisolución, limpiamos el electrodo electroquímicamente por medio de un nuevo barrido de potencial hacia valores más negativos del mismo, obteniendo la misma curva que en ausencia de iones SH^- , lo que confirma la total cuantitatividad de la redisolución catódica.

La representación de alturas de pico en función del tiempo de electrodeposición (Fig 37), es una línea recta perfecta , con un coeficiente de regresión $R = 0,9995$. De entre todos los tiempos de electrodeposición ensayados, escogimos el de 60 s, puesto que es conveniente para evitar posibles pérdidas de sulfuro con el tiempo. Por otra parte la medida de 60 s es fácil y es un valor suficientemente grande para que su medida sea perfectamente reproducible. El empleo de tiempos superiores, como se observa en la figura 37 , no conduce a un mejor desarrollo de los picos.

Una vez fijados todos los parámetros : $E = -0,40 \text{ V}$; $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $t = 60 \text{ s}$; superficie del electrodo $0,16 \text{ cm}^2$ y electrolito fondo KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, electrodepositamos y redisolvimos sulfuro de disoluciones en DMSO_2 de concentraciones que --



113



variaron desde $7,09 \cdot 10^{-9} \text{ molkg}^{-1}$ hasta $7,09 \cdot 10^{-8} \text{ molkg}^{-1}$, -
obteniendo picos de redisolución de alturas mayores al aumen--
tar la concentración de SH^- (Fig 38). Los picos de redisolu---
ción del HgO aumentan también, pero en mucha menor proporción.

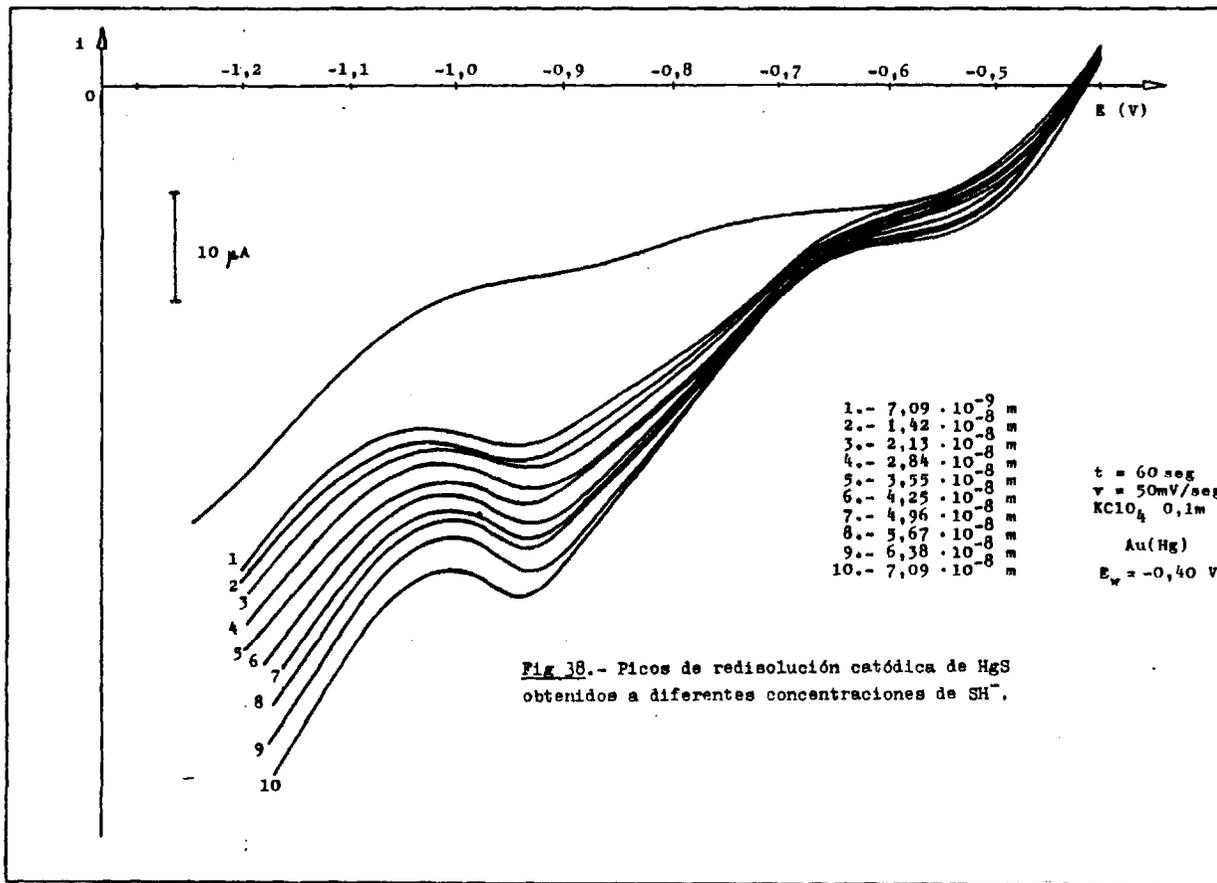
La representación de las intensidades de los picos de redi
solución del HgS en función de la concentración de SH^- (Fig 39)
es una línea recta con un coeficiente de regresión, $R = 0,998$.
Se repitieron las experiencias obteniendo resultados totalmen-
te reproducibles.

Concentraciones de sulfuro superiores a las indicadas tam
bien se pueden determinar cuantitativamente por este método,--
previa recta de calibrado y en su caso disminuyendo la sensi-
bilidad de registro. Concentraciones inferiores implican un -
aumento de sensibilidad, con lo que se incrementa la corrien-
te de fondo y los picos aparecen distorsionados.

Las experiencias realizadas en el rango de concentracio--
nes de sulfuro de $10^{-8} \text{ molkg}^{-1}$ se efectuaron en el menor tiem
po posible, con objeto de evitar pérdidas por efecto de la --
temperatura elevada de trabajo.

La determinación de una concentración de $\text{SH}^- 7,09 \cdot 10^{-9}$ -
 molkg^{-1} en DMSO_2 fundida, implica que la menor concentración-
que podemos determinar corresponde a 0,2 ppb.

Estas concentraciones se obtuvieron por adición, a 20 g -



9/6

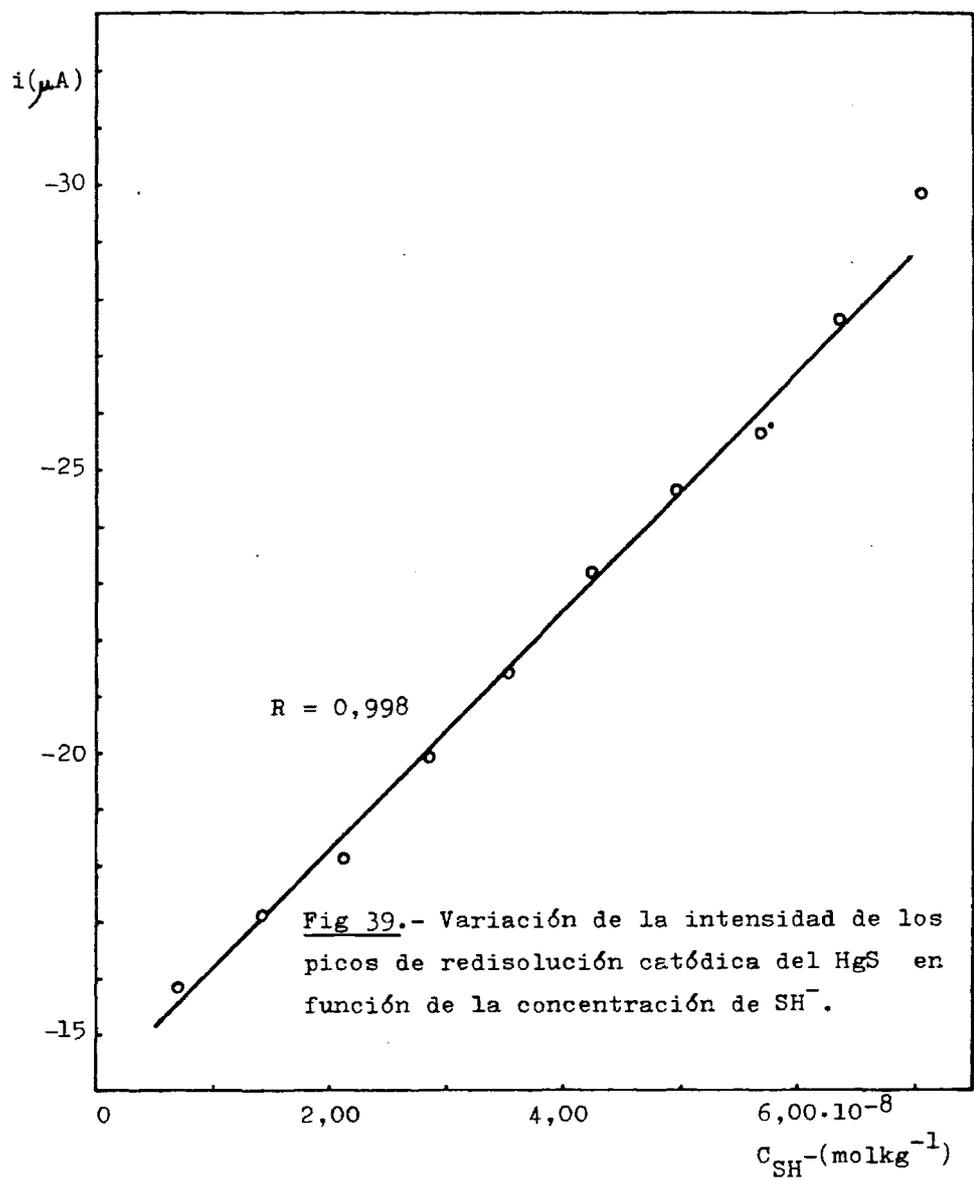


Fig 39.- Variación de la intensidad de los picos de redisolución catódica del HgS en función de la concentración de SH^- .

de DMSO_2 fundida, de 10 μl de una disolución acuosa de ion - sulfuro de concentración 0,47 ppm, obtenida diluyendo 10 μl de una disolución $1,418 \cdot 10^{-1} \text{M}$ hasta 100 ml.

Se pueden determinar concentraciones de sulfuro de 0,2 - ppb a partir de 10 μl de una disolución acuosa de este ion - que lo contiene en concentración de 0,47 ppm.

En medio acuoso se puede determinar sulfuro por electro- deposición sobre electrodos de Hg y posterior redisolución - catódica, operando en medio 0,1 M con NaOH, teniendo el méto- do una sensibilidad de $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ (62), que corresponde a -- una concentración de sulfuro de 3 ppb.

III.4.6) Discusión de los resultados.

Los iones sulfuro son oxidados anódicamente sobre electro- dos de Pt en DMSO_2 fundida. Mediante coulombimetrías a poten- cial controlado se ha podido dilucidar la naturaleza de los - productos de oxidación (S_5^{2-} y S), habiéndose propuesto un me- canismo de reacción acorde con los resultados experimentales.

En medio acuoso la oxidación de disoluciones de ion SH^- - sobre electrodos de Pt, conduce a la formación de S , que re- cubre el electrodo pasivándolo, mientras que en DMSO_2 a la -- temperatura de trabajo el S se incorpora fundido a la disolu- ción.

Los sulfuros de cobre y plata obtenidos por oxidación de los respectivos electrodos en presencia de iones SH^- en DMSO_2 fundida son adherentes pero poco conductores, por lo que recubren los electrodos pasivándolos. No obstante las valoraciones coulombimétricas de ion SH^- empleando macroelectrodos de Cu ó Ag, constituyen un método totalmente cuantitativo de determinación de ion SH^- en DMSO_2 fundida. Como método electroquímico - indicador del punto de equivalencia se han empleado potenciometrías a $i = 0$ con un electrodo indicador de Cu ó Ag y un electrodo de referencia $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$.

También los electrodos de Au(Hg) son oxidados anódicamente en presencia de iones SH^- en DMSO_2 fundida. Mediante valoraciones coulombimétricas de ion SH^- con macroelectrodos de Hg se ha demostrado que la oxidación de electrodos de Hg en presencia de ion SH^- en DMSO_2 fundida conduce a la formación de $\text{HgS} \downarrow$ previa formación de una tiosal.

Se han establecido los parámetros óptimos para la determinación cuantitativa de ion sulfuro por electrodeposición sobre electrodos de Au(Hg) y posterior redisolución catódica, siendo la concentración mínima determinable de 0,2 ppb.

Las valoraciones coulombimétricas de ion SH^- con macroelectrodos de Hg son un método totalmente cuantitativo de determinación de sulfuro. El método electroquímico indicador del pun-

to de equivalencia ha sido una potenciometría a $i = 0$ con un electrodo de Au(Hg) como electrodo indicador, y un electrodo de referencia formado por el sistema $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+ 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$.

Los electrodos de Au(Hg) se oxidan anódicamente en presencia de iones OH^- en DMSO_2 fundida. Se ha detectado la formación de complejos del tipo HgO_2^{2-} a través de reacciones químicas y electroquímicas que en medio acuoso no tienen lugar.

III.5) Estudio experimental de la oxidación anódica de disoluciones de ion cianuro sobre diversos electrodos.

III.5.1) Preparación de disoluciones de ion cianuro.

Las disoluciones de trabajo de ion cianuro se obtuvieron por adición, a 20 g de DMSO_2 fundida, de la cantidad correspondiente de estos iones procedente de dos disoluciones concentradas: disolución sólida de KCN $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$ en DMSO_2 y disolución acuosa de KCN 0,2 M a pH 13 con NaOH.

La primera de ellas se preparó disolviendo 0,2605 g de KCN puro en 20 g de dimetilsulfona fundida con ayuda de agitación electromagnética. Solidificada la disolución, se pulverizó fí-

namente en un mortero de ágata conservándose en un desecador al abrigo de la humedad. Posteriormente se procedió a su factorización, empleando para ello valoraciones coulombimétricas con un macroelectrodo de Ag en forma de rejilla, en medio acuoso ajustado con NaOH a pH 10. Previo trazado de las curvas (i,E) con un microelectrodo cilíndrico de Ag, escogimos como método indicador del punto de equivalencia una amperometría a $-0,15$ V (respecto al ECS), con ayuda de un montaje potencioestático clásico-constituido por tres electrodos: un microelectrodo de trabajo cilíndrico de plata metálica, un electrodo de referencia de calomelanos saturado en contacto con la disolución por medio de un puente salino de agar-agar saturado de NaNO_3 y un electrodo auxiliar cilíndrico de Pt en un compartimento separado.

Aplicando una intensidad de corriente de electrolisis de 20 mA se llevaron a cabo valoraciones de cinco disoluciones análogas conteniendo 200 mg de mezcla sólida disueltos en 25 ml de disolución, obteniendo un punto de equivalencia medio de 93,28 s. Realizados los cálculos oportunos resulta una concentración de ion CN^- de $1,93 \cdot 10^{-5}$ moles por cada 100 mg de disolución sólida concentrada. La disolución de 100 mg de esta mezcla en 20 g de DMSO_2 fundida, proporcionan una disolución de ion CN^- de concentración $9,65 \cdot 10^{-4}$ molkg⁻¹.

La disolución acuosa de KCN concentrada, se preparó disolviendo 1,3024 g de KCN puro en una disolución de NaOH a pH 13,-

completando hasta 100 ml. Esta disolución fue factorizada por medio de coulombimetrías directas a un potencial de $-0,15$ V -- empleando un macroelectrodo de Ag en forma de rejilla como -- electrodo de trabajo en un medio formado por NaOH a pH 10. -- Una vez realizada la preelectrolisis del medio hasta intensidad de corriente constante, se añadieron 200 μ l de disolución acuosa concentrada de KCN procediéndose a la realización de -- la coulombimetría a $-0,15$ V, repitiéndose el proceso cuatro -- veces. Las experiencias realizadas arrojaron un resultado de $3,58 \cdot 10^{-5}$ moles de KCN por cada 200 μ l de esta disolución -- acuosa concentrada. Así pues la adición de 100 μ l de esta disolución a 20 g de DMSO_2 fundida proporcionan una disolución -- de ion CN^- de concentración $8,95 \cdot 10^{-4}$ molkg $^{-1}$.

III.5.2) Empleo de electrodos de Pt.

III.5.2.1) Oxidación de disoluciones de ion cianuro sobre electrodos cilíndrico y rotatorio de Pt. Verificación de la ley de Levich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

La oxidación de disoluciones de ion CN^- de concentración $9,65 \cdot 10^{-3}$ molkg $^{-1}$ en DMSO_2 sobre un electrodo rotatorio de disco de Pt se traduce en las curvas (i,E) por ondas de oxidación, cuya altura se incrementa al aumentar la velocidad de --

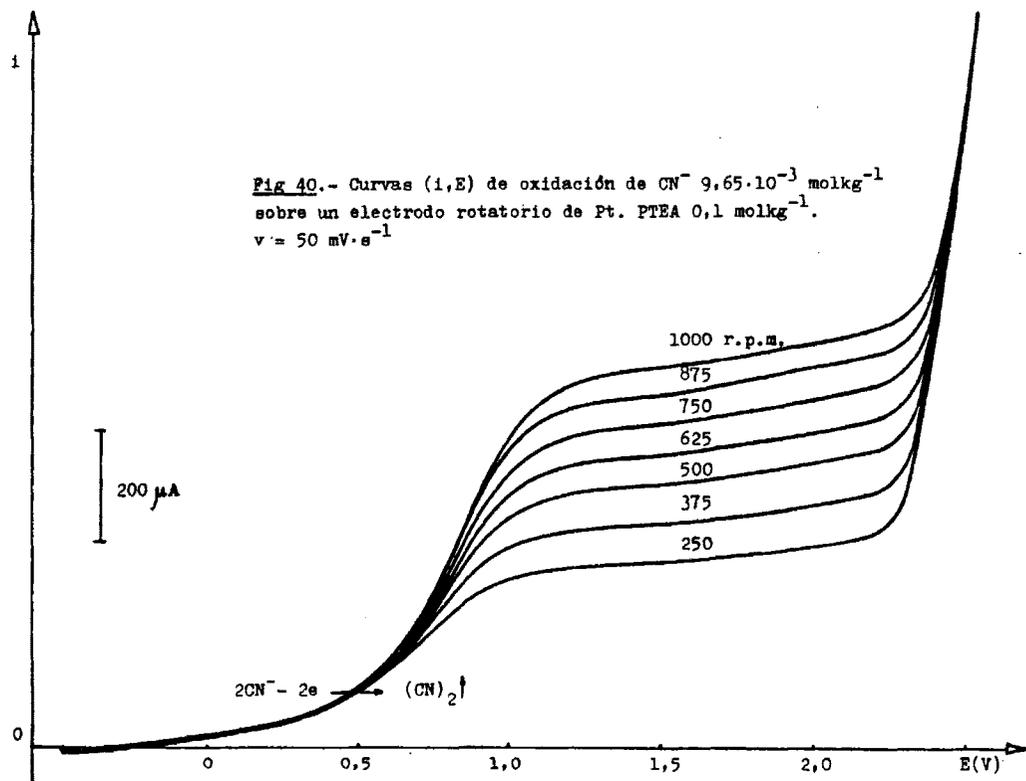
rotación del electrodo (Fig 40). La representación de altura de las ondas en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo (Fig 41) es una línea recta, con un coeficiente de regresión $R = 0,9995$ para el intervalo de velocidades ensayado, de 250 a 1000 r.p.m, por lo que el criterio de Levich queda perfectamente verificado.

Con una velocidad de rotación del electrodo de 500 r.p.m efectuamos el correspondiente estudio estadístico con objeto de calcular el potencial de onda media de las ondas de oxidación, obteniendo para ocho experiencias análogas el valor de $E_{1/2} = 0,778 \text{ V} \pm 0,008 \text{ V}$, con respecto al electrodo de referencia empleado.

Las ondas de oxidación aumentan de altura al incrementarse la concentración de ion CN^- en DMSO_2 , si bien empleando - electrodos rotatorios de Pt el valor de la intensidad límite de difusión no es constante y las ondas no se desarrollan paralelas al eje de potencial. Este fenómeno no se produce si se emplea un electrodo cilíndrico de Pt y se somete la disolución a agitación electromagnética, como se aprecia en la figura 42. En estas condiciones y para el rango de concentración de ion CN^- de $9,65 \cdot 10^{-4}$ a $6,76 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ la ley de difusión de Fick queda perfectamente verificada (Fig 43)- obteniéndose un coeficiente de regresión $R = 0,9990$.

El cumplimiento de las leyes de Levich y Fick demuestra-

Fig 40.- Curvas (i,E) de oxidación de CN^- $9,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
sobre un electrodo rotatorio de Pt. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$.
 $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



127

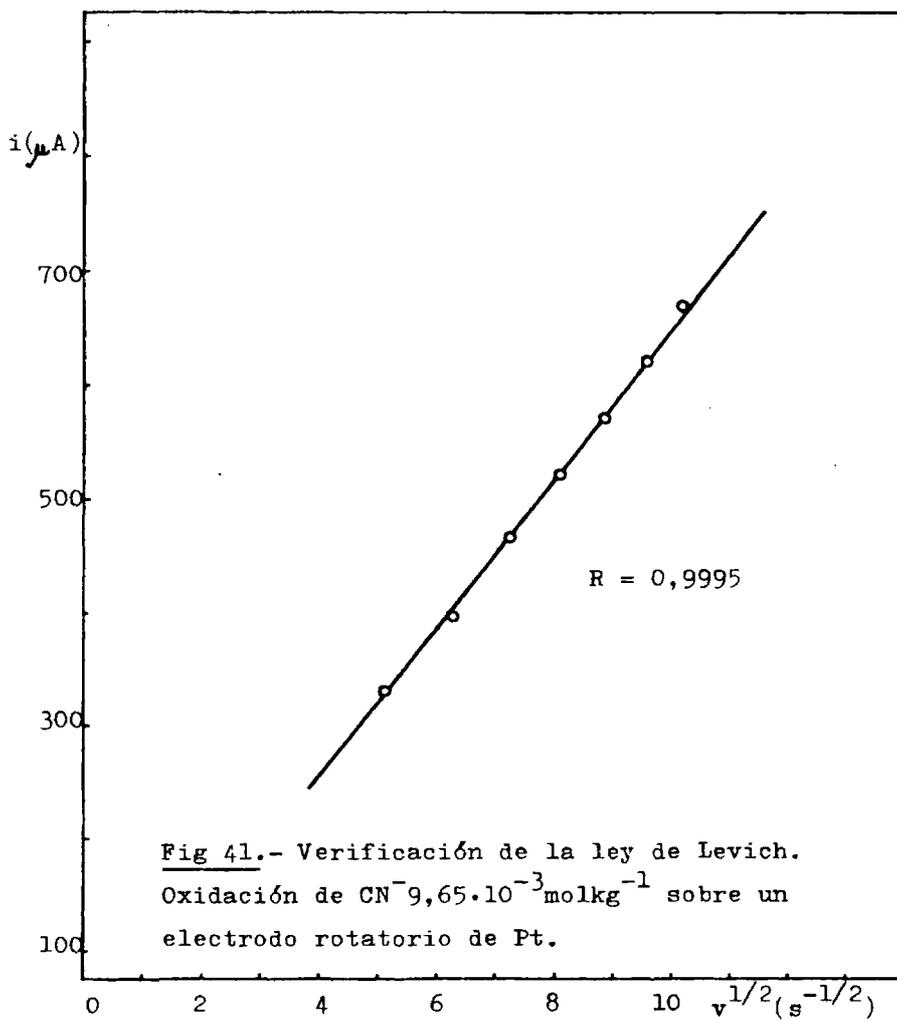
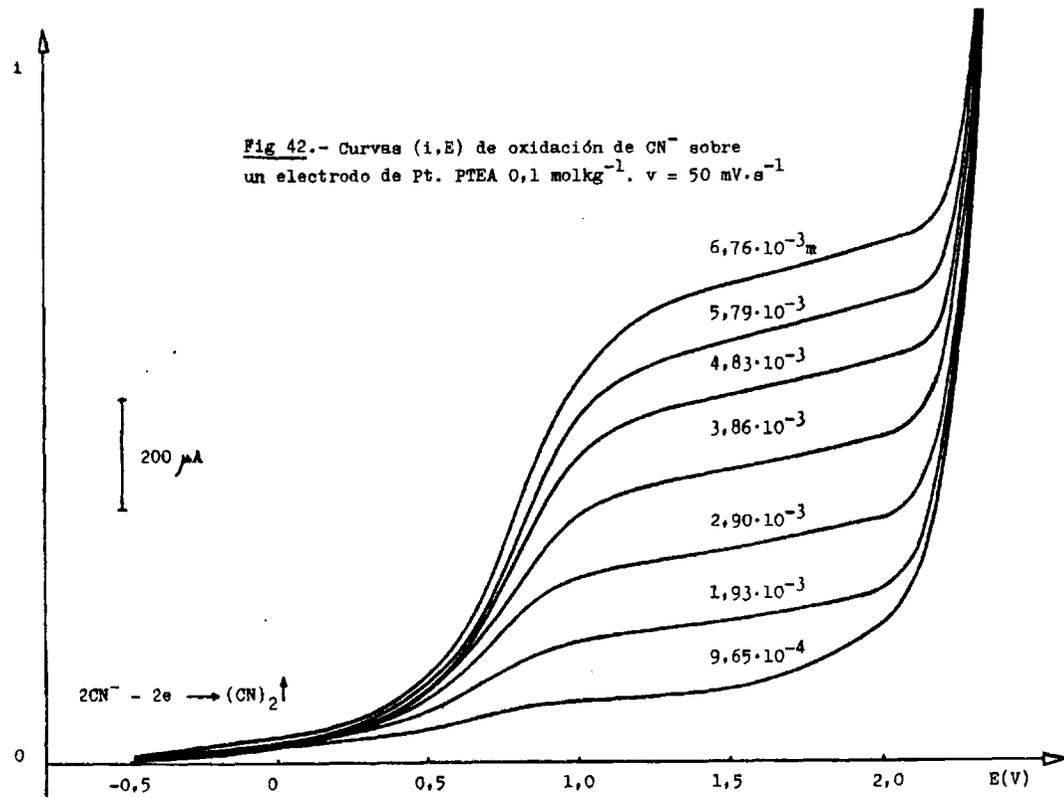


Fig 42.- Curvas (i,E) de oxidación de CN^- sobre un electrodo de Pt. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



121

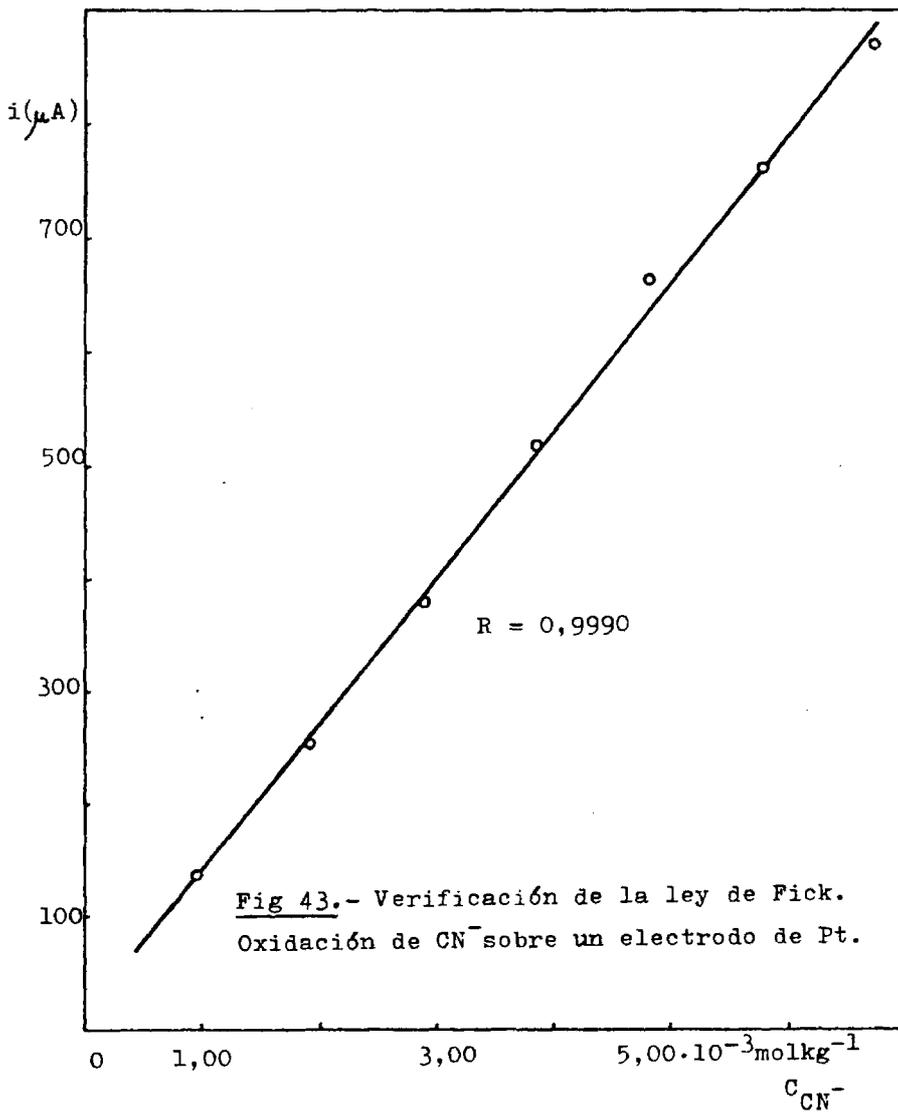


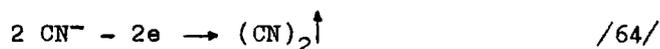
Fig 43.- Verificación de la ley de Fick.
Oxidación de CN^- sobre un electrodo de Pt.

que las ondas de oxidación producidas están controladas por di fusión.

Cabe pensar en un desprendimiento gaseoso producido por la oxidación anódica de las disoluciones de ion CN^- sobre la superficie de los electrodos, por lo que la intensa agitación -- electromagnética de la disolución favorecerá este desprendi-- miento y las ondas de difusión aparecerán mejor desarrolladas, como se observa experimentalmente.

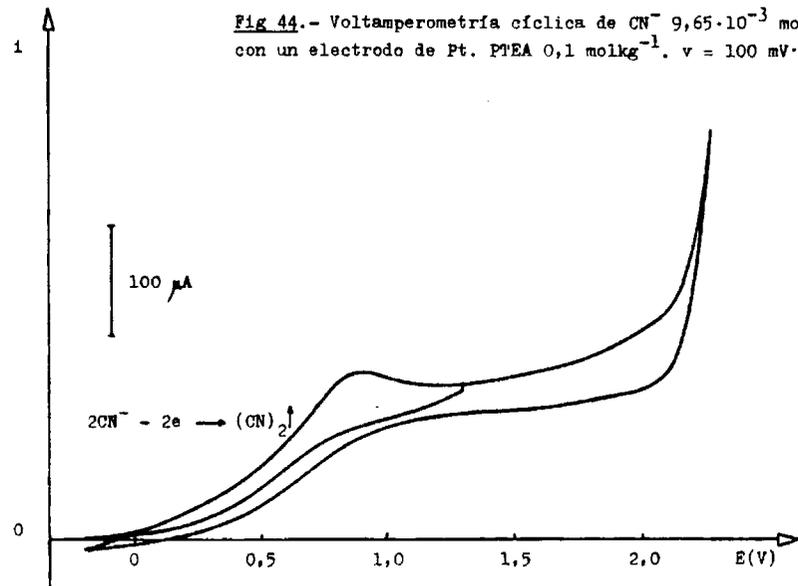
En régimen de difusión puro, aparece en las curvas (i,E) - un pequeño pico en oxidación desarrollado a -0,9 V (Fig 44 y - 45) y no se aprecia la reducción del producto formado, si bien al efectuar el barrido de potencial hacia valores más negati-- vos continúa apareciendo una intensidad de corriente positiva. Se deduce de las distintas experiencias realizadas, de una forma cualitativa, que el producto de la oxidación anódica de las disoluciones de ion CN^- es un gas insoluble en DMSO_2 y que al llevar a cabo las voltamperometrías cíclicas queda en pequeña cantidad en las inmediaciones del electrodo.

Debe tratarse de cianógeno $(\text{CN})_2^{\uparrow}$, cuyo punto de ebulli-- ción es de -21°C (53) y por tanto la reacción electroquímica - producida será:



La medida del número de electrones involucrados en el pro-

Fig 44.- Voltamperometría cíclica de CN^- $9,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
con un electrodo de Pt. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



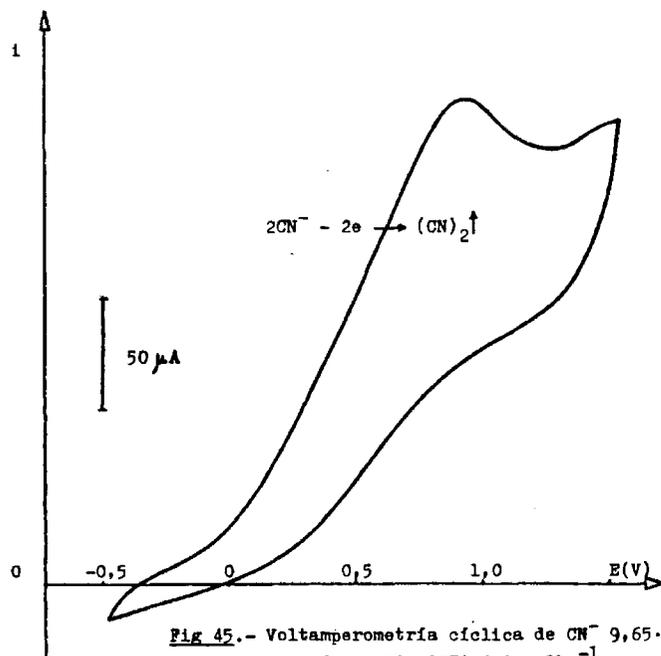


Fig 45.- Voltamperometria cíclica de CN^- $9,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
 con un electrodo de Pt. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

130

ceso nos indicará la naturaleza de la reacción electroquímica que se ha producido. Con este fin llevamos a cabo coulombimetrías a potencial controlado de una masa conocida de ion CN^- .

III.5.2.2) Coulombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de disoluciones de ion cianuro sobre macroelectrodos de Pt (rejilla).

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una rejilla de platino de 35 x 45 mm y 1 mm² de paso de luz. El electrodo de referencia estaba formado por el sistema Ag/Ag^+ 0,01 molkg⁻¹ y el electrodo auxiliar de platino cilíndrico -- introducido en una disolución de DMSO_2 fundida saturada de -- KClO_4 en un compartimento separado.

La disolución de trabajo estaba compuesta por 20 g de --- DMSO_2 fundida sometida a agitación electromagnética, conteniendo KClO_4 en concentración 0,1 molkg⁻¹ como electrolito -- fondo. La disolución fue convenientemente desoxigenada.

El potencial de trabajo aplicado fue 1,50V, y previa electrolisis del medio sin CN^- hasta intensidad de corriente constante, se añadieron porciones de 100 mg de disolución sólida de ion CN^- en DMSO_2 registrando la curva intensidad de corriente de electrolisis en función del tiempo. La cantidad de electricidad resultante corresponde a un 76% de la que debiera ob

tenerse. Variamos la cantidad de ion CN^- añadido y la agitación, repitiendo el proceso ocho veces, obteniendo cantidades de electricidad inferiores al 79% del valor teórico. Pensamos por ello que se trate de pérdidas de ion CN^- debidas a operar en ion medio neutro y a alta temperatura, durante un tiempo excesivamente largo.

Por esta razón empleamos disoluciones obtenidas por adición, a 20 g de DMSO_2 fundida, de $3,58 \cdot 10^{-5}$ moles de ion CN^- , procedentes de 200 μl de la disolución acuosa concentrada a $\text{pH} = 13$. En estas condiciones el agua añadida se traduce en las curvas (1,E) por una barrera de potencial de oxidación, pasando a ser 0,75 V el potencial de trabajo aplicado.

Empleando una sensibilidad de $7,87 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una velocidad de registro de $1,25 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, rectángulos de papel correspondientes a 4,8 Cul tienen un peso medio de 0,6282 g.

Una vez realizada la preelectrolisis del medio sin CN^- a 0,75 V, se añadieron cuatro alícuotas de 200 μl de disolución de ion CN^- registrando las curvas intensidad de corriente de electrolisis en función del tiempo.

Una vez recortadas y pesadas las áreas se obtuvieron los siguientes valores (Tabla VI):

Tabla VI.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a 0,75 V- de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida, empleando macroelectrodos de Pt.

<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>Moles e</u>
0,4341	3,317	$3,44 \cdot 10^{-5}$
0,4465	3,412	$3,54 \cdot 10^{-5}$
0,4292	3,279	$3,40 \cdot 10^{-5}$
0,4435	3,389	$3,51 \cdot 10^{-5}$

La cantidad de electricidad media, previo estudio estadístico, es $3,349 \text{ Cul} \pm 0,098 \text{ Cul}$, equivalente a $(3,47 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$ moles. Por lo tanto la relación entre el número de electrones implicados en la reacción electroquímica y la cantidad de ion CN^- añadida será:

$$3,47 \cdot 10^{-5} : 3,58 \cdot 10^{-5} = 0,97 \approx 1 ; n^{\circ} e / \text{CN}^- = 1$$

Estos resultados confirman que la reacción electroquímica que se produce en la oxidación anódica de disoluciones de ion CN^- sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida es:



III.5.3) Empleo de electrodos de Ag.

III.5.3.1) Oxidación de un electrodo cilíndrico - de Ag en presencia de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida. Voltamperometría cíclica.

La oxidación de un electrodo cilíndrico de Ag de 5 x 1 mm - en presencia de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida, se traduce en las curvas (i,E) por dos ondas de oxidación de igual altura. Alrededor de 0 V se registra la barrera de oxidación de la plata del electrodo (Fig 46).

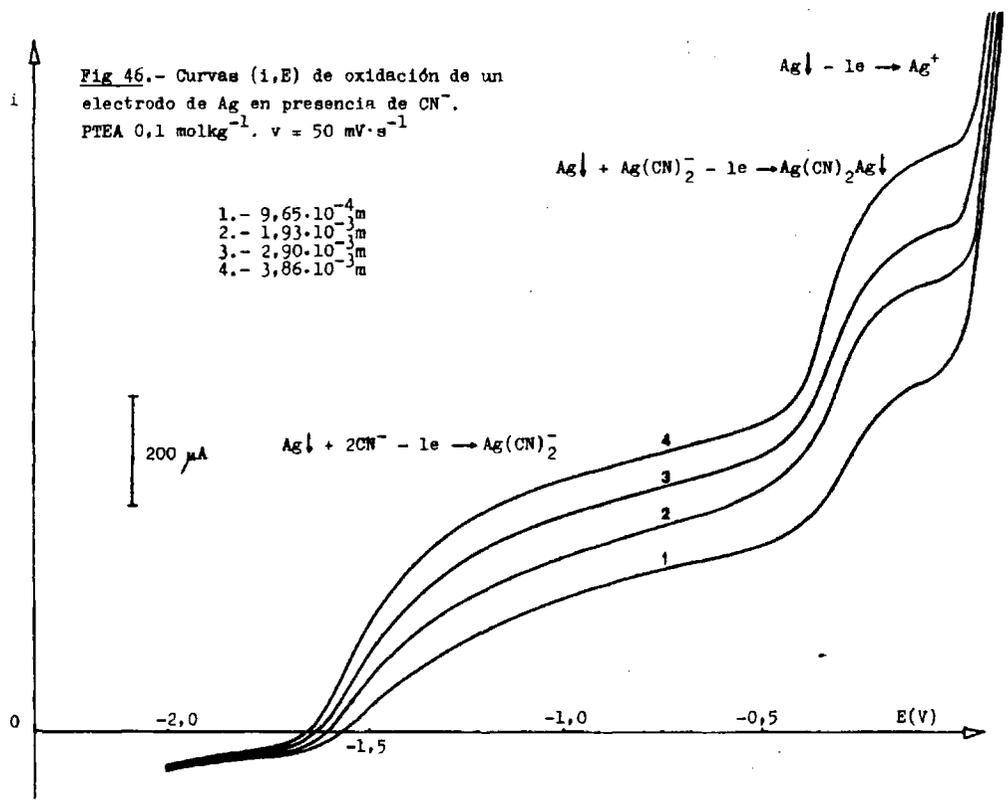
La primera de las ondas tiene un potencial de onda media - que varía con la concentración de ion CN^- según la expresión - $E_{1/2} = E_1^0 - 0,08 \log / \text{CN}^- /_g$, siendo -1,542 V para $3,86 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹. Esta onda aumenta de altura al incrementarse la concentración de ion CN^- en disolución, en el intervalo ensayado - ($9,65 \cdot 10^{-4}$ a $3,86 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹), verificando la ley de difusión de Fick (Fig 47), obteniéndose un coeficiente de regresión $R = 0,9997$.

La segunda onda tiene un potencial de onda media que apenas varía con la concentración de ion CN^- , situándose alrededor de -0,32 V.

Si el barrido de potencial se efectúa comenzando desde la barrera de oxidación y hacia potenciales más negativos, en las curvas (i,E) se aprecia la segunda onda de oxidación, un gran pico de reducción alrededor de -0,5 V y a continuación la primera onda de difusión (Fig 48). El pico de reducción se debe sin duda a la redisolución catódica de un producto conductor - originado por oxidación, y que queda adherido a la superficie del electrodo, por lo que es susceptible de redisolverse inclu

Fig 46.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Ag en presencia de CN⁻.
 PTEA 0,1 molkg⁻¹, v = 50 mV·s⁻¹

- 1.- 9,65·10⁻⁴m
- 2.- 1,93·10⁻³m
- 3.- 2,90·10⁻³m
- 4.- 3,86·10⁻³m



125

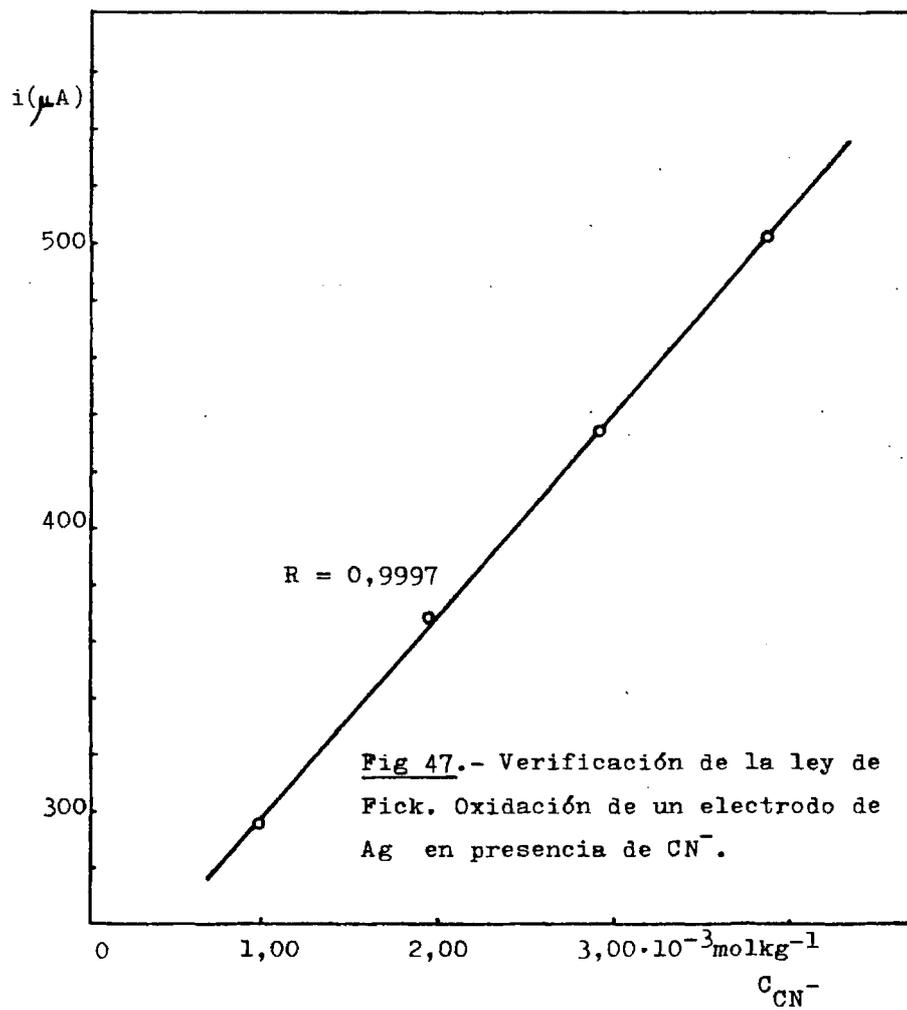
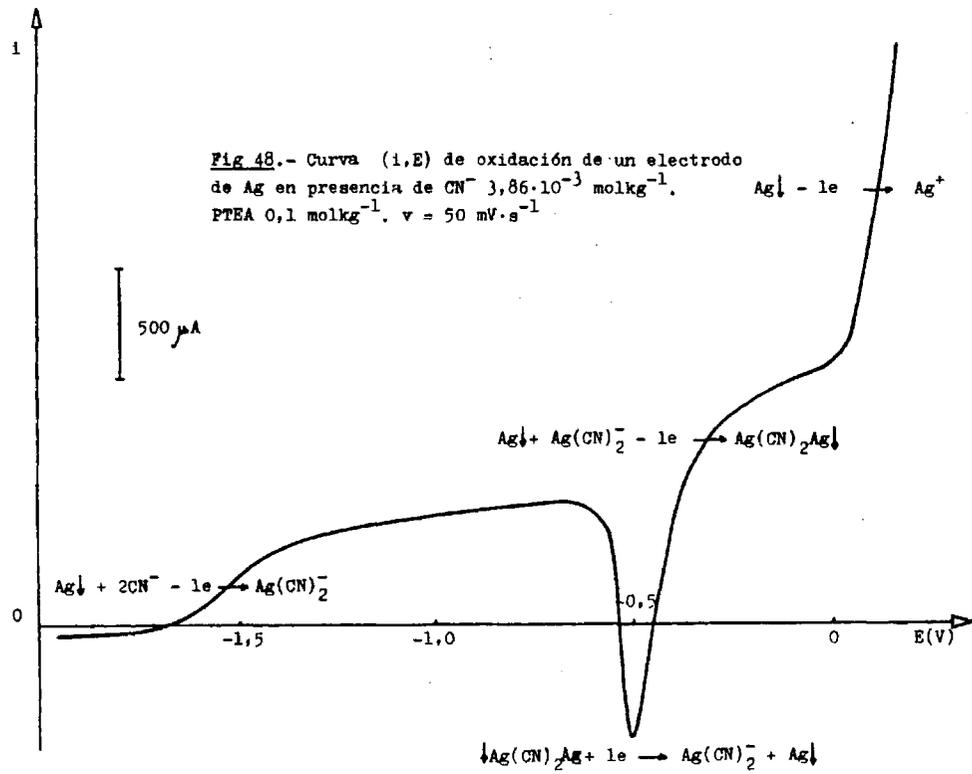


Fig 48.- Curva (i,E) de oxidación de un electrodo de Ag en presencia de CN^- $3,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



207

so en régimen de difusión estacionario.

En régimen de difusión pura (Fig 49), en las curvas (i,E) aparecen dos picos en oxidación a $-1,5$ V y $-0,3$ V y otros dos picos en reducción a $-0,5$ V y $-1,6$ V. Los dos picos de oxidación y el desarrollado a $-0,5$ V se corresponden respectivamente con las dos ondas y con el pico observados en régimen de difusión estacionarios. El pico producido a $-1,6$ V se debe a la redisolución catódica del producto formado a $-1,5$ V.

De acuerdo con los resultados experimentales, podemos --- afirmar de una forma cualitativa que la oxidación de un electrodo de Ag en presencia de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida, conduce en primer lugar a la formación de una especie compleja, posiblemente $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, y a continuación a la formación de una especie insoluble, conductora y adherente como --- puede ser $\text{AgCN}\downarrow$. La medida del número de electrones involucrados en cada proceso, confirmará la naturaleza de los productos de reacción.

En medio acuoso tamponado a $\text{pH} = 10$ con NaOH , la oxidación del mismo electrodo de Ag en presencia de CN^- en concentración $9,65 \cdot 10^{-3} \text{M}$ se traduce en las curvas (i,E) (Fig 50) --- por una onda de oxidación con un potencial de onda media próximo a $-0,5$ V (ECS), seguida de un pico a $0,2$ V (ECS) de igual altura que la onda, sin registrarse la segunda onda de oxidación teórica.

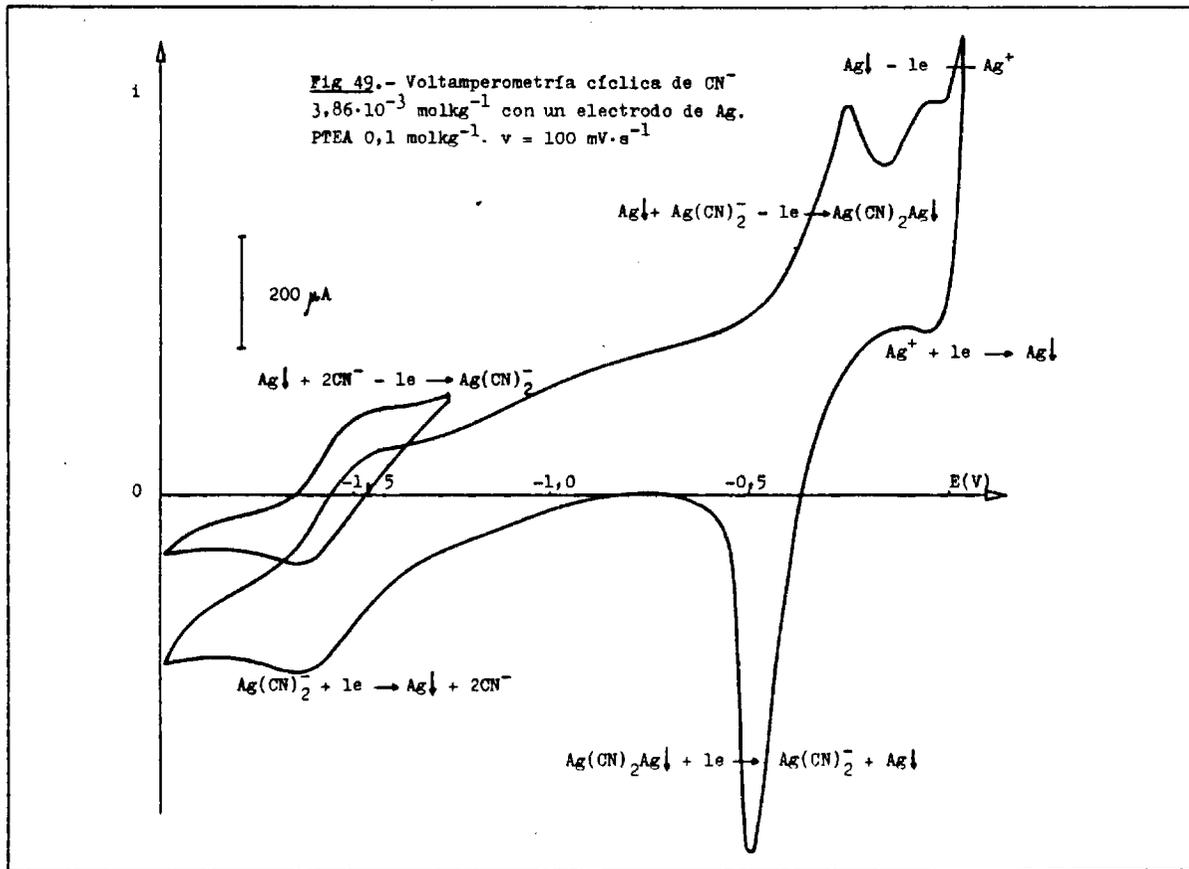
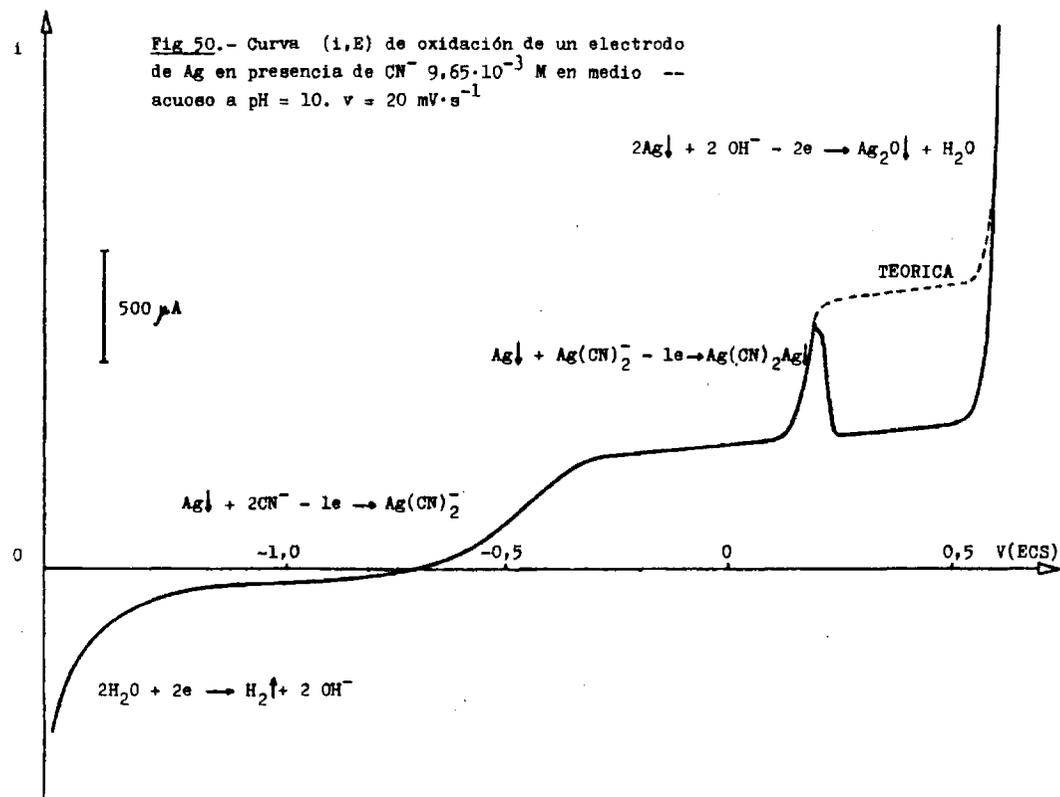
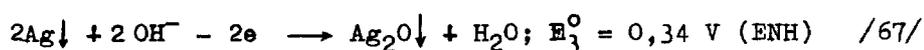
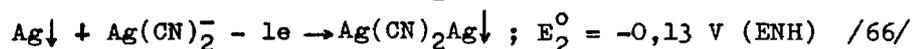
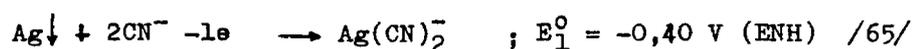


Fig 50.- Curva (i,E) de oxidación de un electrodo de Ag en presencia de CN^- $9,65 \cdot 10^{-3}$ M en medio acuoso a $\text{pH} = 10$. $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

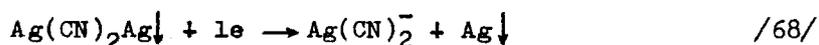


041

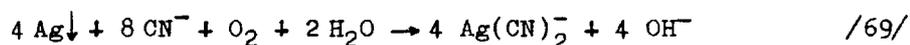
En medio acuoso las reacciones electroquímicas que se producen son (44):



Si el barrido de potencial se lleva a cabo en el sentido - de potenciales positivos→negativos (Fig 51) tampoco se registra la segunda onda de oxidación - en DMSO₂ fundida sí -, si bien a + 0,1 V (ECS) se desarrolla un pico - análogo al observado en DMSO₂ - debido a la redisolución catódica del Ag(CN)₂Ag↓, según la siguiente reacción electroquímica:



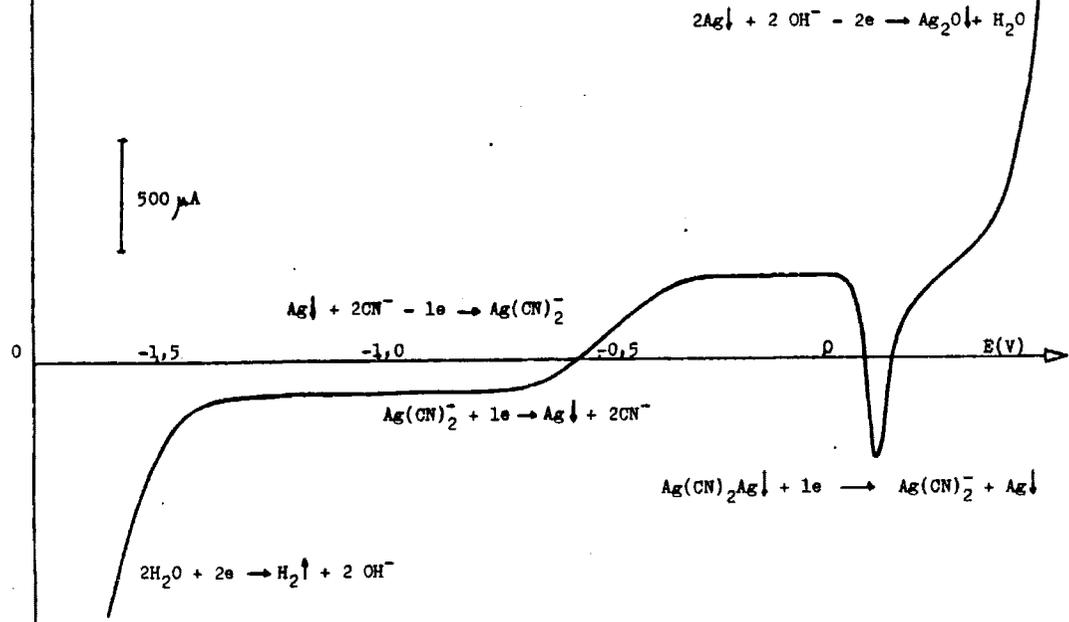
Se observa experimentalmente en la figura 51, la existencia de una pequeña onda de reducción así como el establecimiento de un potencial de equilibrio a -0,55 V. La onda se debe a la reducción electroquímica del Ag(CN)₂⁻ en disolución, formado por reacción química de oxidación de la plata del electrodo por el oxígeno disuelto, en presencia de iones CN⁻, de acuerdo con la siguiente reacción descrita en la bibliografía (49):



Este mismo fenómeno también se observa trabajando en DMSO₂

i

Fig 51.- Curva (i.E) obtenida con un electrodo de Ag en medio CN^- $9,65 \cdot 10^{-3}$ M + NaOH a pH = 10.
 $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



112

fundida, de lo que se deduce la necesidad de eliminar el oxígeno residual, disuelto en los medios de trabajo.

III.5.3.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación de un macroelectrodo de Ag (rejilla) en presencia de disoluciones de ion cianuro en medio acuoso a pH 10 y en DMSO₂ fundida (127°C).

Conociéndose la naturaleza de las reacciones electroquímicas de oxidación de un electrodo de Ag en presencia de disoluciones de ion CN⁻ en medio acuoso (44) y disponiendo de las curvas (i,E) experimentales, hemos llevado a cabo culombimetrías a potencial controlado en este medio con objeto de titular la disolución acuosa concentrada de ion CN⁻.

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una rejilla de Ag de forma cilíndrica de 70 x 20 mm y 1 mm² de paso de luz. El electrodo de referencia era de calomelanos saturado en contacto con la disolución por medio de un puente de agar-agar saturado de NaNO₃ y el electrodo auxiliar era de platino, de forma cilíndrica e introducido en una disolución saturada de NaClO₄ en un compartimento separado. Como potencial de trabajo escogimos -0,15 V (ECS).

Una vez realizada la preelectrolisis del medio formado por

20 ml de disolución de NaClO_4 0,1M ajustado a pH=10 con NaOH, añadimos alícuotas de 200 μl de disolución concentrada de ion CN^- registrando las curvas $I = f(t)$. Las disoluciones de trabajo sometidas a agitación electromagnética, fueron convenientemente desoxigenadas.

Para una sensibilidad de $3,94 \cdot 10^{-1} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ y una velocidad de registro de $1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, fueron recortados rectángulos del papel registrador correspondientes a 3 Cul con un peso medio de 0,6442 g. Los resultados experimentales se recogen en la tabla VII.

Tabla VII.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a -0,15 V (ECS) de disoluciones de ion CN^- en medio acuoso, empleando macroelectrodos de Ag.

<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,3728	1,736	$1,80 \cdot 10^{-5}$
0,3695	1,721	$1,78 \cdot 10^{-5}$
0,3655	1,702	$1,76 \cdot 10^{-5}$
0,3744	1,744	$1,81 \cdot 10^{-5}$

Mediante los cálculos oportunos se obtiene una cantidad de ion CN^- por cada 200 μl de $(3,58 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ moles.

El mismo estudio fue llevado a cabo en DMSO₂ fundida con objeto de dilucidar la naturaleza de las reacciones electroquímicas producidas, al conocer la cantidad de CN^- añadido.

El macroelectrodo de Ag empleado fue el mismo que en medio acuoso. El electrodo de referencia estaba constituido por el sistema $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+ 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ y como electrodo auxiliar un microelectrodo cilíndrico de Pt introducido en un compartimento separado con una disolución de DMSO_2 saturada de KClO_4 . El potencial de trabajo escogido fue $-1,00 \text{ V (Ag / Ag}^+)$. La disolución de trabajo sin CN^- estaba formada por 20 g de DMSO_2 conteniendo $\text{KClO}_4 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo. Fue convenientemente desoxigenada y sometida a agitación electromagnética.- Una vez realizada la preelectrolisis de esta disolución, añadimos 200 μl de disolución acuosa concentrada de ion $\text{CN}^- (3,58 \cdot 10^{-5} \text{ moles})$, registrando las curvas $I = f(t)$ observando que -- manteniéndose constante la agitación, el descenso exponencial de la intensidad, era más brusco que en medio acuoso, lo que implicaba una disminución del tiempo de electrolisis, como consecuencia de un aumento de la velocidad de reacción por efecto de la alta temperatura de trabajo (127°C) que permite el disolvente empleado. La intensidad inicial de corriente de electrolisis también era superior en DMSO_2 fundida.

Empleando una sensibilidad de $7,87 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una velocidad de registro de $1,25 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, rectángulos de papel registrador correspondientes a 4,8 Cul tienen un peso medio de 0,6442 g.

Para seis experiencias análogas, los resultados experimentales figuran en la tabla VIII.

Tabla VIII.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a $-1,00V$ de disoluciones de ion CN^- en $DMSO_2$ fundida, empleando macroelectrodos de Ag.

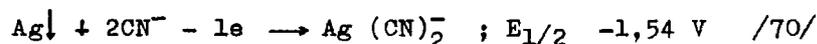
<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,2274	1,694	$1,76 \cdot 10^{-5}$
0,2322	1,730	$1,79 \cdot 10^{-5}$
0,2313	1,723	$1,79 \cdot 10^{-5}$
0,2352	1,752	$1,82 \cdot 10^{-5}$
0,2283	1,701	$1,76 \cdot 10^{-5}$
0,2396	1,785	$1,85 \cdot 10^{-5}$

A partir de estos valores obtenemos la cantidad de ion Ag^+ producida, necesaria para reaccionar cuantitativamente con el ion CN^- añadido, obteniéndose un valor medio estadístico de $(1,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ moles.

Podemos calcular la relación $/CN^-/ : /Ag^+/,$ que será: ---

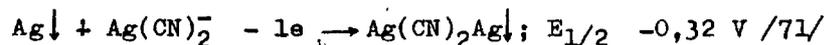
$$3,58 \cdot 10^{-5} \text{ moles} : 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ moles} = 1,99 \approx 2$$

Este valor experimental se traduce en la producción en $DMSO_2$ fundida ($127^\circ C$) de la siguiente reacción electroquímica:



La onda de oxidación desarrollada a potenciales más positivos ($-0,32 V$) y que conduce a la formación de una especie insoluble

luble, se debe a la reacción electroquímica de oxidación de la plata del electrodo en presencia de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, según la siguiente reacción electroquímica:



y que en medio acuoso no puede observarse experimentalmente, como hemos indicado en el apartado anterior.

III.5.3.3) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion cianuro empleando macroelectrodos de Ag. Métodos indicadores.

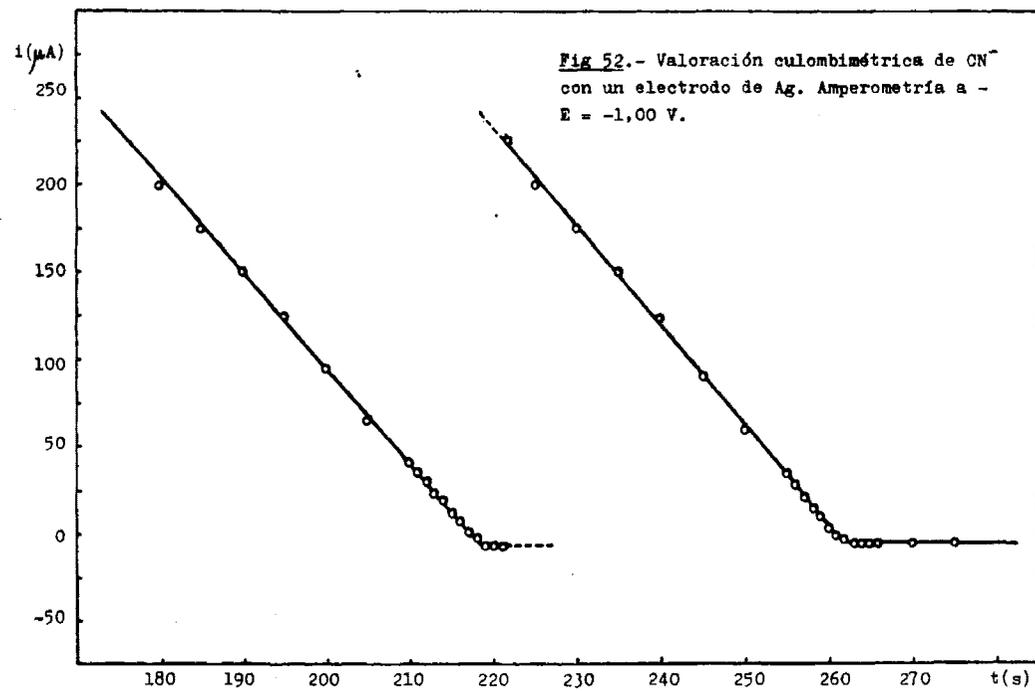
Las disoluciones de trabajo estaban formadas por 20 g de DMSO_2 fundida (127°C), conteniendo PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$ como electrolito fondo. Los electrodos empleados han sido: macroelectrodo de trabajo formado por rejillas de Ag de $70 \times 20 \text{ mm}$ y 1 mm^2 de paso de luz, en forma cilíndrica, y como cátodo un microelectrodo cilíndrico de Pt de $5 \times 0,5 \text{ mm}$ introducido en una disolución de DMSO_2 saturada de PTEA en un compartimento separado.

Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un microelectrodo de Ag como electrodo indicador y el electrodo de $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$ ($0,01 \text{ molkg}^{-1}$) como electrodo de referencia.

Se hizo circular una intensidad de corriente de 20 mA a intervalos de 5 s sobre los electrodos de trabajo introduci-

dos en la disolución conteniendo 100 mg de disolución sólida - concentrada de ion CN^- ($1,93 \cdot 10^{-5}$ moles) disueltos en 20 g - de DMSO_2 , registrando los valores de ΔE en función del tiempo, observándose que en las inmediaciones del punto de equivalen-- cia teórico la diferencia de potencial permanece constante, -- proporcionando el método electroquímico indicador resultados - por defecto (inferiores al 69%). Del trazado de las curvas --- (i,E) a lo largo de la valoración se deduce que el valor cons-- tante de ΔE se debe al establecimiento de potenciales límite-- (63), es decir potenciales mixtos afectados grandemente por la o rriente residual, por lo que debe emplearse otro método elec-- troquímico indicador que proporcione resultados más exactos. - El segundo salto de potencial correspondiente a la transforma-- ción cuantitativa del ion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ en $\text{AgCN} \downarrow$ seguido de la pro-- ducción de iones Ag^+ libres en disolución, tampoco se observa-- experimentalmente por las mismas razones.

La intensidad de difusión de la onda de oxidación que con-- duce a la formación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, disminuye a lo largo de la va-- loración culombimétrica hasta hacerse constante en el punto de equivalencia. Por ello emplearemos como método electroquímico-- indicador una amperometría a $E = \text{Cte}$. El valor del potencial - lo fijamos en $-1,00 \text{ V}$ ($\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$) que corresponde al valor en - que se estabiliza el potencial a lo largo de valoración culom-- bimétrica, y con el que puede registrarse la variación de la - intensidad de corriente de difusión a lo largo de la misma.



4.2

El potencial se fija con ayuda de un montaje potencioestático en el que intervienen tres electrodos: electrodo indicador, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. La naturaleza de cada uno de ellos coincide con la indicada anteriormente.

A 20 g de DMSO₂ fundida conteniendo KClO₄ 0,1 molkg⁻¹ se añadieron alícuotas de 200 µl de disolución acuosa concentrada de ion CN⁻ (3,58 · 10⁻⁵ moles), haciendo circular una intensidad de corriente de electrolisis, de 40 mA durante intervalos de 5 s, registrándose en el circuito indicador la variación de intensidad de corriente de difusión en función del tiempo. El hábito de estas representaciones es el indicado en la figura 52. Los valores experimentales de *i* medidos a -1,00V son estables, sin observarse ningún recubrimiento del microelectrodo indicador de plata. De la representación *i* = *f*(*t*) para seis experiencias análogas, se obtienen los puntos de equivalencia, referidos a 200 µl de disolución concentrada de ion CN⁻, que se recogen en la tabla IX:

Tabla IX. - Resultados obtenidos en la valoración coulombimétrica de ion CN⁻ con macroelectrodos de Ag.

<u>t (s)</u>	<u>Q(Cul)</u>	<u>moles e</u>
42,0	1,680	1,74 · 10 ⁻⁵
43,4	1,736	1,80 · 10 ⁻⁵
43,5	1,740	1,80 · 10 ⁻⁵
43,9	1,756	1,82 · 10 ⁻⁵

<u>t (s)</u>	<u>Q(Cul)</u>	<u>moles e</u>
43,7	1,748	$1,81 \cdot 10^{-5}$
43,6	1,744	$1,82 \cdot 10^{-5}$

A partir de estos valores calculamos el número de electrones involucrados en la producción de ion Ag^+ necesario para reaccionar cuantitativamente con el ion CN^- añadido, y que tiene un valor medio estadístico de $(1,80 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$ moles.

Este resultado es totalmente concordante con el obtenido mediante culombimetrías a potencial controlado, y de nuevo se obtiene una relación:

$$/CN^-/ : /Ag^+/ = 3,58 \cdot 10^{-5} \text{ moles} : 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ moles} = 1,99$$

1,99 \approx 2, corrobora que la oxidación de un electrodo de Ag en presencia de disoluciones de ion CN^- en $DMSO_2$ fundida conduce a la formación de $Ag(CN)_2^-$ según la reacción electroquímica /70/

Esta técnica además de emplearse con éxito para dilucidar la identidad de la reacción electroquímica producida, se puede emplear preferentemente como método analítico cuantitativo de determinación de concentraciones de ion CN^- en $DMSO_2$ fundida, empleando para ello como método electroquímico indicador del punto de equivalencia una amperometría a -1,00 V ($Ag \downarrow / Ag^+$) fijado con ayuda de un montaje potencioestático, presentando como principales características una buena precisión y exactitud.

Una vez demostrada la formación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ por oxidación de electrodos de Ag en presencia de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida, podemos afirmar que la segunda onda de oxidación obtenida mediante el trazado de las curvas (i,E) y que conduce a la formación de una especie insoluble, se debe igual que en medio acuoso a la reacción electroquímica de oxidación de la plata del electrodo en presencia de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ formado en la superficie del mismo, para dar lugar a $\text{AgCN}\downarrow$, mediante un proceso complejo (44), y según la reacción electroquímica:



III.5.3.4) Determinación de cianuro por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica. Resultados obtenidos: parámetros óptimos, cuantitatividad, límite de detacción, regresión.

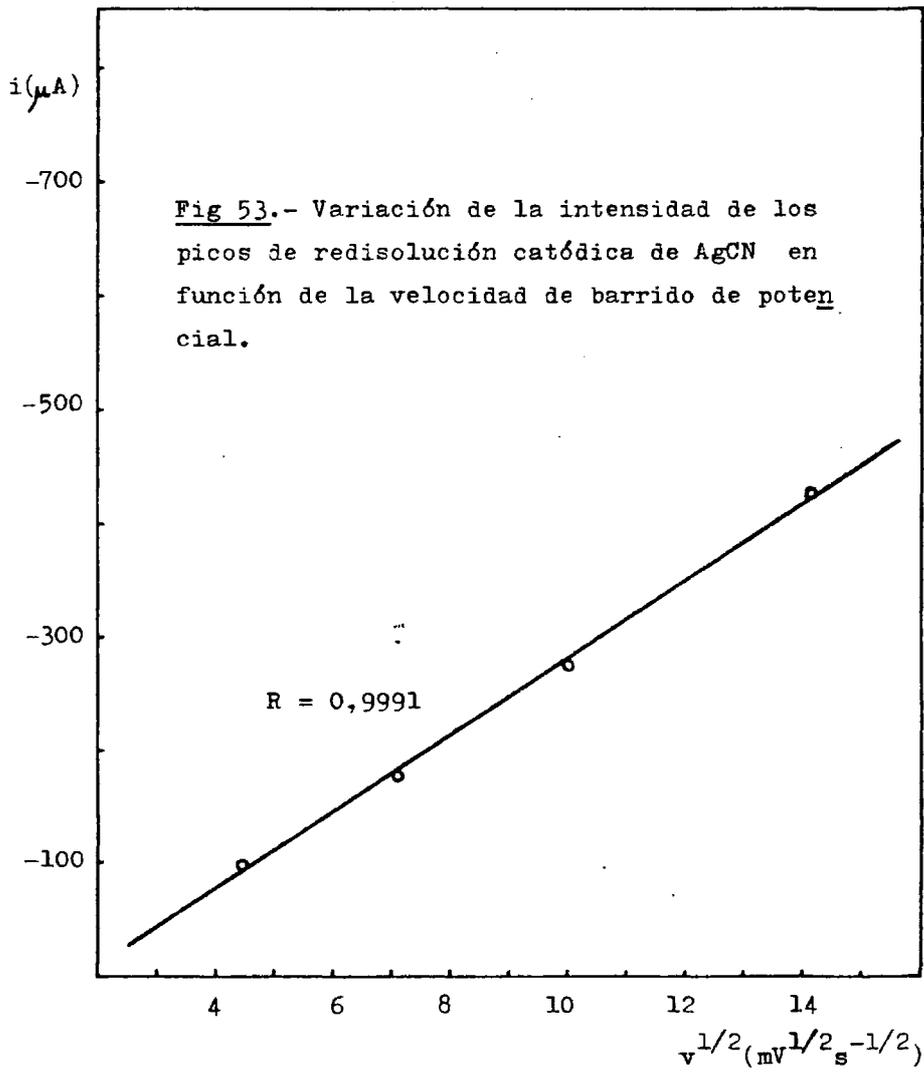
Aprovechando la adherencia y conductividad eléctrica de los depósitos de $\text{AgCN}\downarrow$ sobre electrodos de Ag, llevamos a cabo un estudio voltamperométrico con objeto de optimizar los parámetros para la determinación cuantitativa de ion CN^- , por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica.

El microelectrodo de trabajo utilizado estaba formado por un hilo de Ag de 5 μm con una superficie de $0,16 \text{ cm}^2$. Como electrolito fondo empleamos PTEA en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ para

asegurar la conductividad del medio.

Con una concentración de CN^- $3,86 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ electrodepositamos a $-0,20 \text{ V}$ ($\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$) durante tiempos comprendidos entre 5 y 30 s, observando que al ser elevada la concentración de ion CN^- , el electrodo queda totalmente recubierto de $\text{AgCN} \downarrow$ y la redisolución no es cuantitativa con un único barrido de potencial a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Por esta razón empleamos una concentración de $8,95 \cdot 10^{-6} \text{ molkg}^{-1}$. La representación de las intensidades del pico de redisolución en función del tiempo de electrodeposición, en el intervalo estudiado (5 a 40 s), es una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,99991$. Asimismo para un tiempo de 5 s, la representación de alturas de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial es lineal para el intervalo $50 - 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ obteniéndose un coeficiente de regresión $R = 0,9991$. (Fig 53). La velocidad de barrido más apropiada es $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, puesto que $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ proporciona picos de redisolución de pequeña altura y $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ suministra picos muy mal desarrollados. El tiempo de electrodeposición estará en función de la cantidad de ion CN^- existente. Para concentraciones del orden de $10^{-7} \text{ molkg}^{-1}$ se empleó 120 s, obteniendo de la representación de alturas de pico en función de la concentración de ion CN^- relación lineal ($R = 1$) solamente para tres concentraciones: $2,69 \cdot 10^{-7}$, $5,37 \cdot 10^{-7}$ y $8,16 \cdot 10^{-7} \text{ molkg}^{-1}$.

Con una concentración de ion CN^- $7,16 \cdot 10^{-7} \text{ molkg}^{-1}$ obte



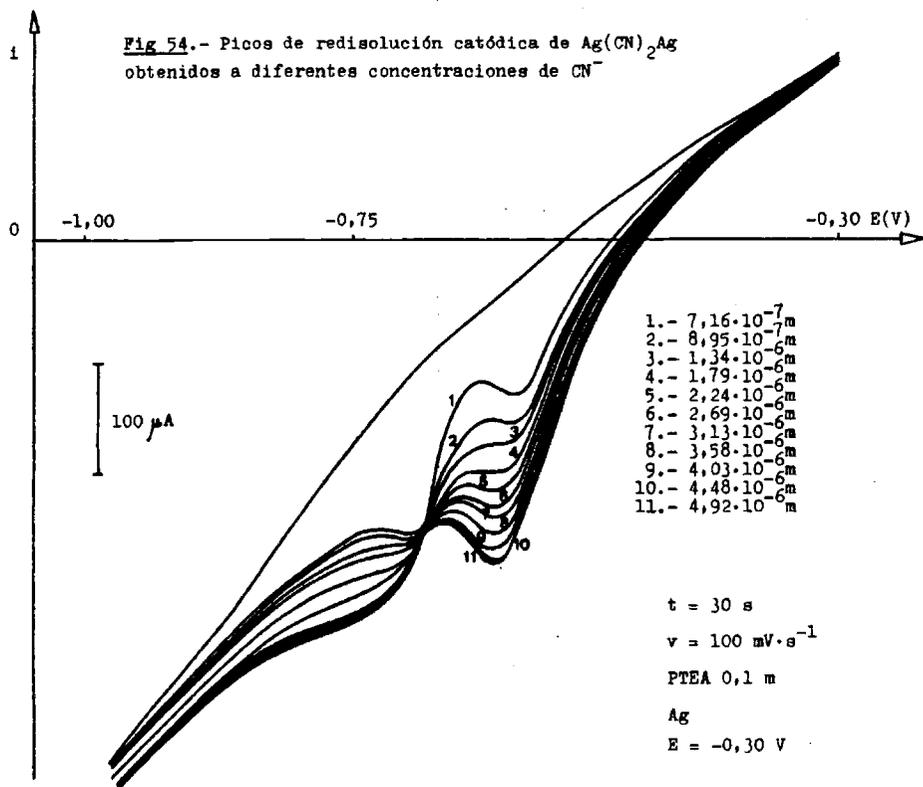
nida a partir de la disolución acuosa concentrada, se efectuaron electrodeposiciones a $-0,20$ V, $-0,25$ V y $-0,30$ V desarrollándose mejor los picos de redisolución, obtenidos al electrodepositar a $-0,30$ V. Por lo que empleamos este valor como potencial óptimo de electrodeposición. En cuanto al tiempo de la misma se varió desde 15 hasta 60 s escogiendo 30 s como tiempo óptimo para la concentración de CN^- indicada anteriormente.

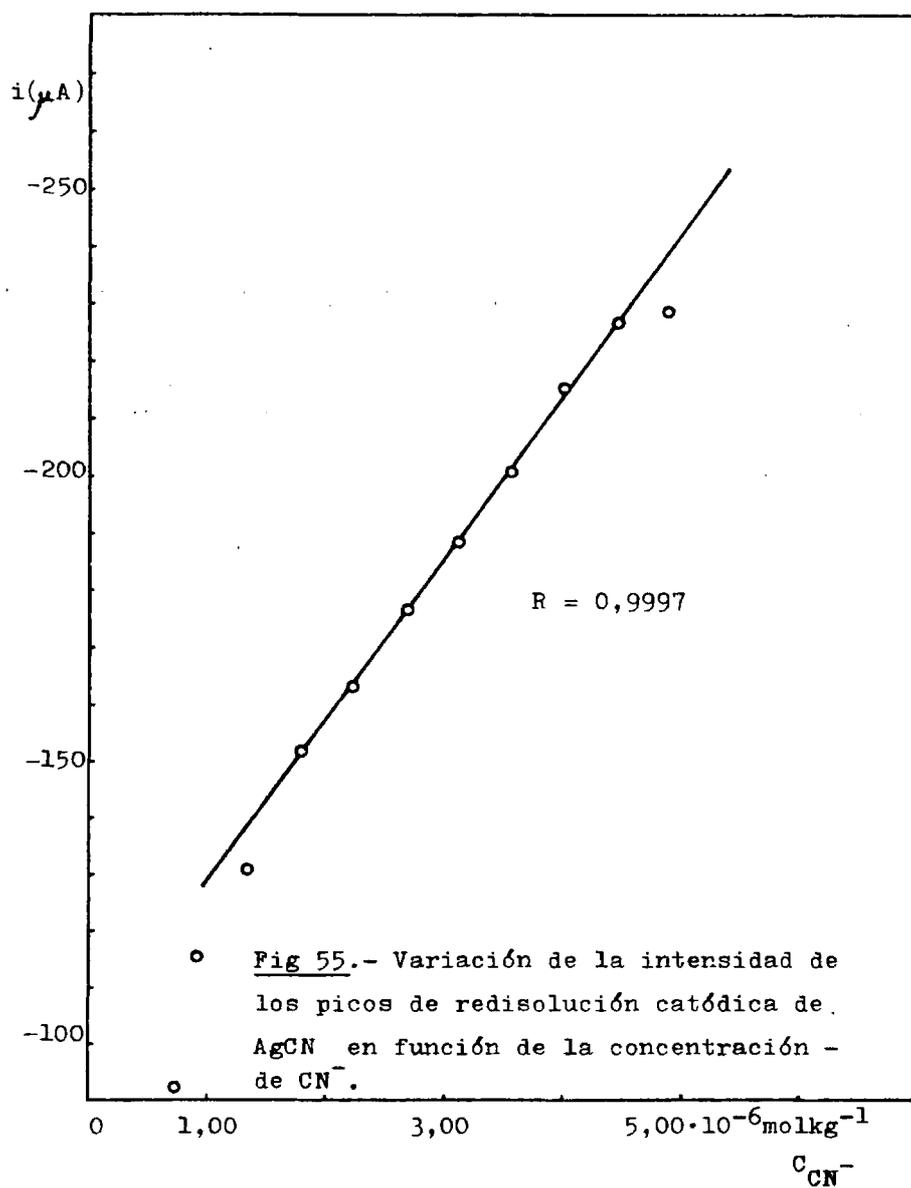
Una vez fijados los parámetros: $E = -0,30$ V; $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ $t = 30$ s; superficie del electrodo $0,16 \text{ cm}^2$ y electrolito fondo PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$ electrodepositamos y redisolvimos iones CN^- de disoluciones en DMSO_2 de concentraciones que variaron desde $7,16 \cdot 10^{-7} \text{ molkg}^{-1}$ hasta $4,92 \cdot 10^{-6} \text{ molkg}^{-1}$, obteniendo picos de redisolución de alturas mayores al aumentar la concentración de ion CN^- (Fig 54).

La representación de las intensidades de los picos de redisolución del AgCN en función de la concentración de ion CN^- (Fig 55) es una línea recta con un coeficiente de regresión, $R = 0,9997$ en el intervalo $1,79 \cdot 10^{-6} \text{ molkg}^{-1}$ a $4,48 \cdot 10^{-6} \text{ molkg}^{-1}$. Concentraciones menores que el límite inferior proporcionan resultados por defecto y mayores que el límite superior precisarían de un tiempo de electrodeposición inferior.

En las condiciones indicadas la redisolución es totalmente cuantitativa. Electrodeposiciones y redisoluciones del medio exento de CN^- no conducen a la aparición de ningún pico.

Fig 54.- Picos de redisolución catódica de $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{Ag}$ obtenidos a diferentes concentraciones de CN^-





La menor cantidad de ion CN^- que proporciona respuesta lineal es $1,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ que corresponde a una concentración de ion CN^- en DMSO_2 fundida de 0,050 ppm (50 ppb).

Se observa experimentalmente que la presencia de agua en DMSO_2 fundida no ejerce influencia en la altura de los picos. Los iones OH^- , que no pueden existir en presencia de PTEA por la reacción descrita en /19/, distorsionan los picos de redisolución, pero su altura permanece constante.

Experiencias análogas de electrodeposición en medio acuoso no se describen en la bibliografía, por ello las llevamos a cabo en medio NaOH a $\text{pH} = 10$, sin obtener respuesta del electrodo para concentraciones de ion CN^- incluso diez veces superiores a las experimentales en DMSO_2 fundida.

III.5.4) Empleo de electrodos de Au(Hg).

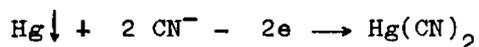
III.5.4.1) Oxidación de un electrodo cilíndrico de Au(Hg) en presencia de disoluciones de ion cianuro en DMSO_2 fundida.- Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

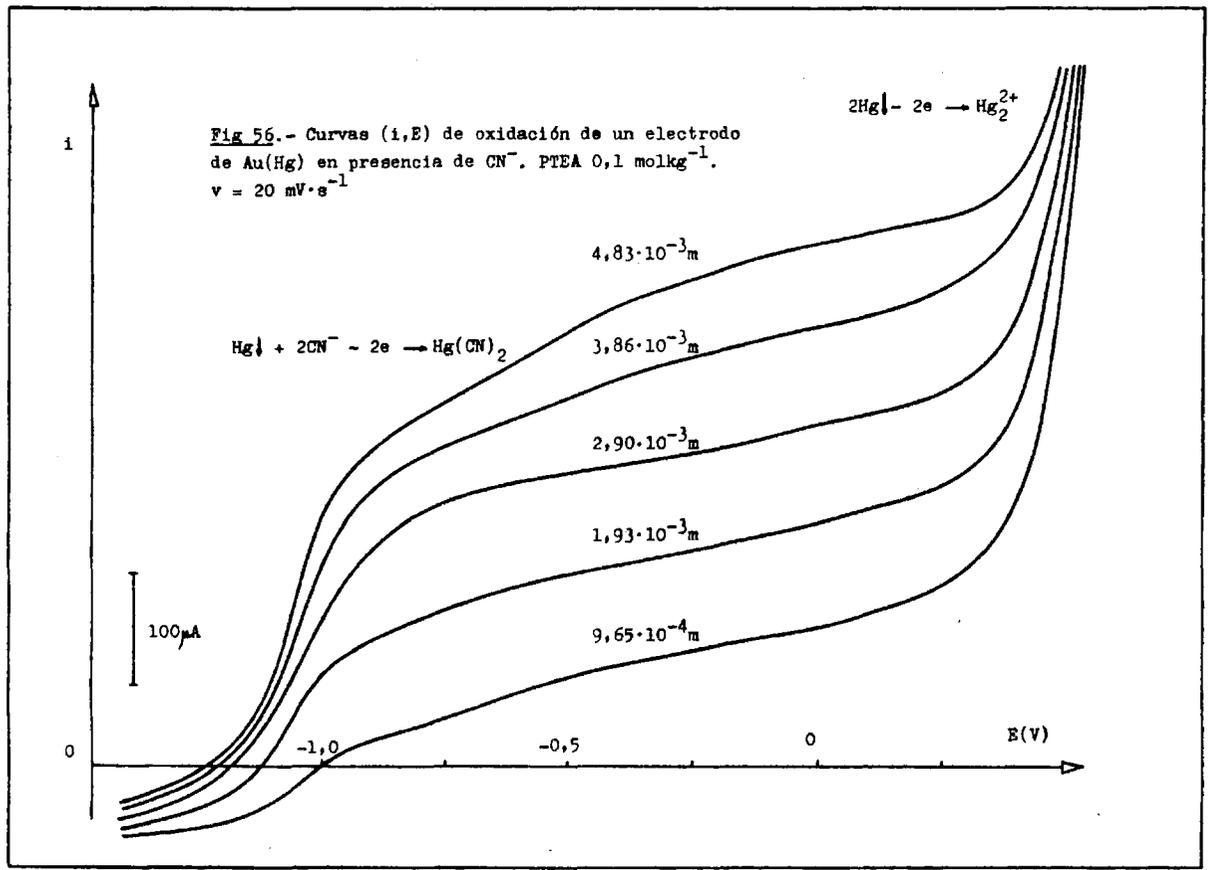
La oxidación de un electrodo cilíndrico de Au(Hg) de $5 \times 1 \text{ mm}$ en presencia de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida se traduce en las curvas (i,E) por ondas de oxidación con un potencial de onda media situado a $-1,06 \text{ V}$ para -

las concentraciones ensayadas (Fig 56). Estas ondas aumentan de altura al incrementarse la concentración de ion CN^- en disolución, verificando la ley de difusión de Fick (Fig 57) en el intervalo ensayado : $9,65 \cdot 10^{-4}$ a $4,83 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$, obteniéndose del ajuste de la recta por mínimos cuadrados un coeficiente de regresión $R = 0,998$. Esto se traduce en que las ondas de oxidación desarrolladas están controladas por difusión. Estas ondas se reproducen si se invierte el sentido de barrido de potencial en régimen de difusión estacionario, lo que indica que se forma una especie que por las condiciones de agitación difunde desde la superficie del electrodo al seno de la disolución.

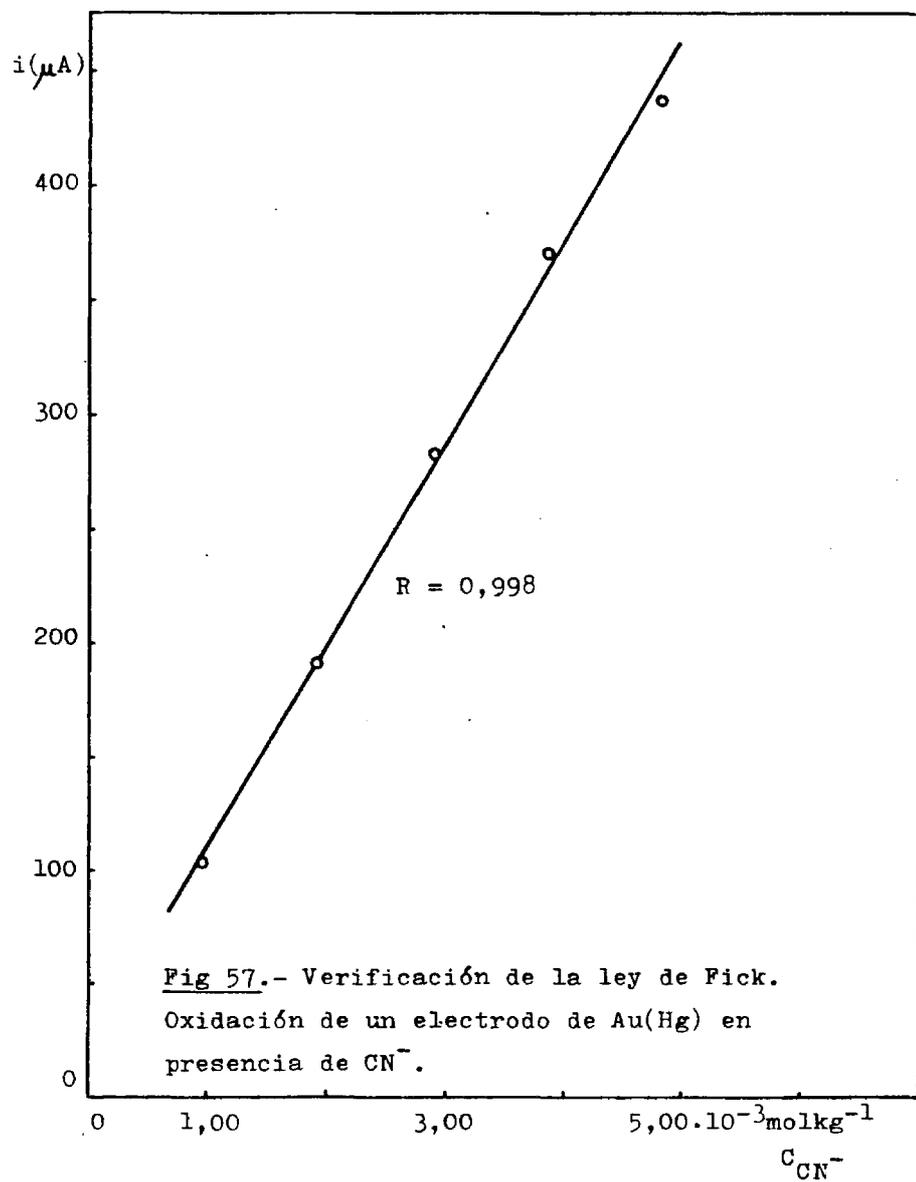
La voltamperometría cíclica (Fig 58) suministra numerosos picos en oxidación y en reducción de compleja interpretación.

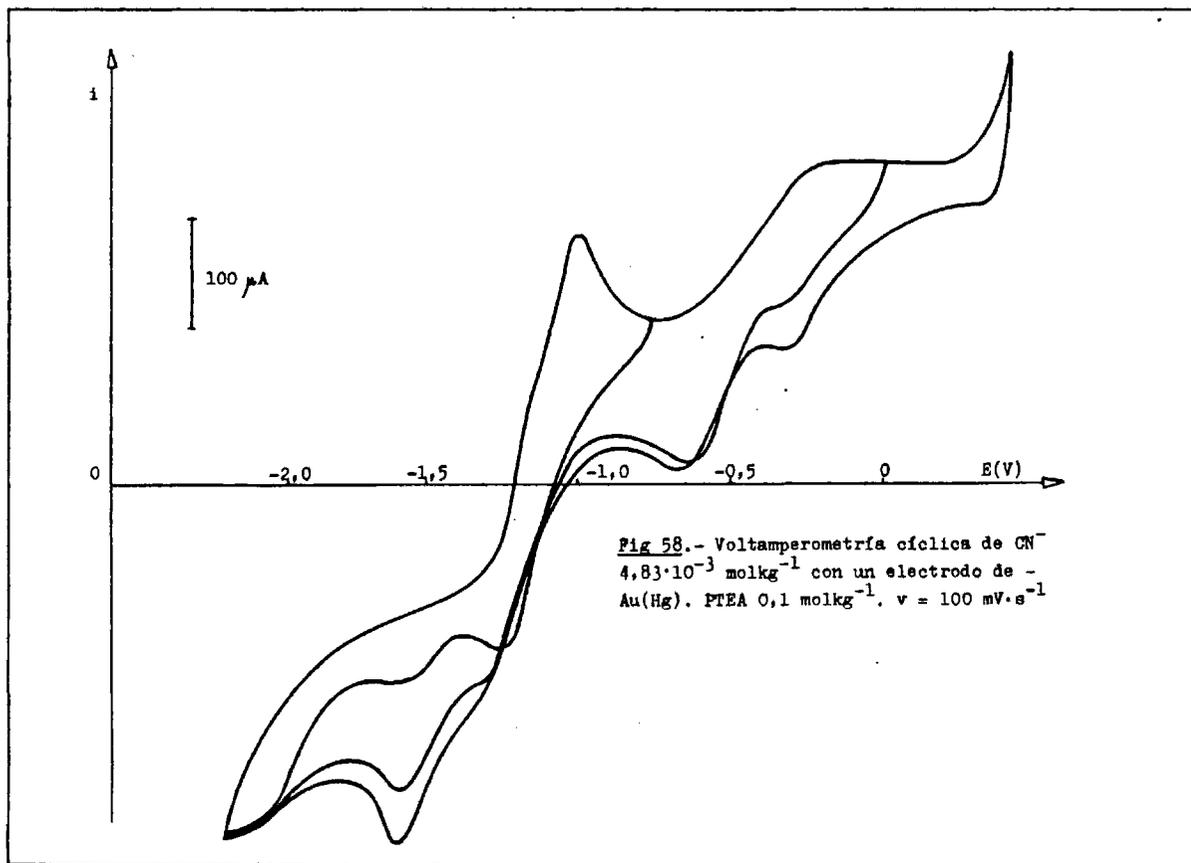
Se llevó a cabo el trazado de las curvas (i,E) de las disoluciones de ion CN^- anteriores empleando un electrodo de mercurio en forma de jota con una superficie efectiva de $0,07 \text{ cm}^2$, obteniéndose las mismas curvas (i,E) que al emplear un electrodo de Au(Hg) , por lo que este último electrodo se comporta como uno de mercurio en presencia de disoluciones de ion CN^- , y su oxidación debe conducir a la formación de Hg(CN)_2 según la reacción electroquímica :





187





152

El producto $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ ↓ no es estable y se dismuta en $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y $\text{Hg} \downarrow$ (48), por lo que su formación debe descartarse. Ninguna especie insoluble ha sido detectada sobre la superficie del electrodo.

En medio acuoso (64) la oxidación de un electrodo de Hg en presencia de disoluciones de ion CN^- conduce a la formación de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, por lo que cabe pensar que en DMSO_2 fundida se produzca la misma reacción. La medida del número de electrones involucrados en el proceso indicará la naturaleza del producto de la reacción.

III.5.4.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de un macroelectrodo de Hg en presencia de ion cianuro.

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una masa de mercurio metálico en el fondo de la célula de electrolisis con una superficie aproximada de $8,5 \text{ cm}^2$ estableciendo contacto eléctrico, por medio de un microelectrodo de Pt cilíndrico introducido en su seno. El electrodo auxiliar consistió en un microelectrodo de Pt cilíndrico de $5 \times 0,5 \text{ mm}$ introducido en un compartimento conteniendo una disolución de DMSO_2 fundida saturada de KClO_4 y en contacto con la disolución a través de una placa de vidrio de porosidad 4. Como electrodo de referencia se empleó el formado por el sig

tema $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$.

La agitación era producida por un agitador en forma de — helice accionado por un motor a 500 r.p.m, sumergido en el se no de la disolución. Como electrolito fondo se empleó KClO_4 — en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, las disoluciones de trabajo fueron desoxigenadas por burbujeo de nitrógeno gaseoso puro a — través de las mismas.

El potencial de trabajo aplicado fue $-0,25 \text{ V}$, correspon— diente a la intensidad límite de difusión de la onda de oxidación, y al cual se midieron las intensidades para la verificación de la ley de Fick.

Una vez efectuada la preelectrolisis del medio sin CN^- — hasta corriente constante ($10 \mu\text{A}$) se añadieron $3,86 \cdot 10^{-5} \text{ mo}$ les de ion CN^- (200 mg de la disolución concentrada), regis— trando la curva intensidad de corriente de electrolisis en — función del tiempo (Fig 59). Cuando la intensidad permaneció— constante, sobre la misma disolución se añadieron otros — $3,86 \cdot 10^{-5}$ moles, repitiendo el proceso cinco veces.

El tiempo implicado en cada una de las electrolisis fue — del orden de 70 minutos.

Para una sensibilidad de $3,94 \cdot 10^{-1} \text{ mA.cm}^{-1}$ y una velo— cidad de registro de $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ fueron recortados rectángu— los del papel registrador correspondientes a 6 Cul con un pe— so medio de $0,6110 \text{ g}$. Los resultados experimentales figuran —

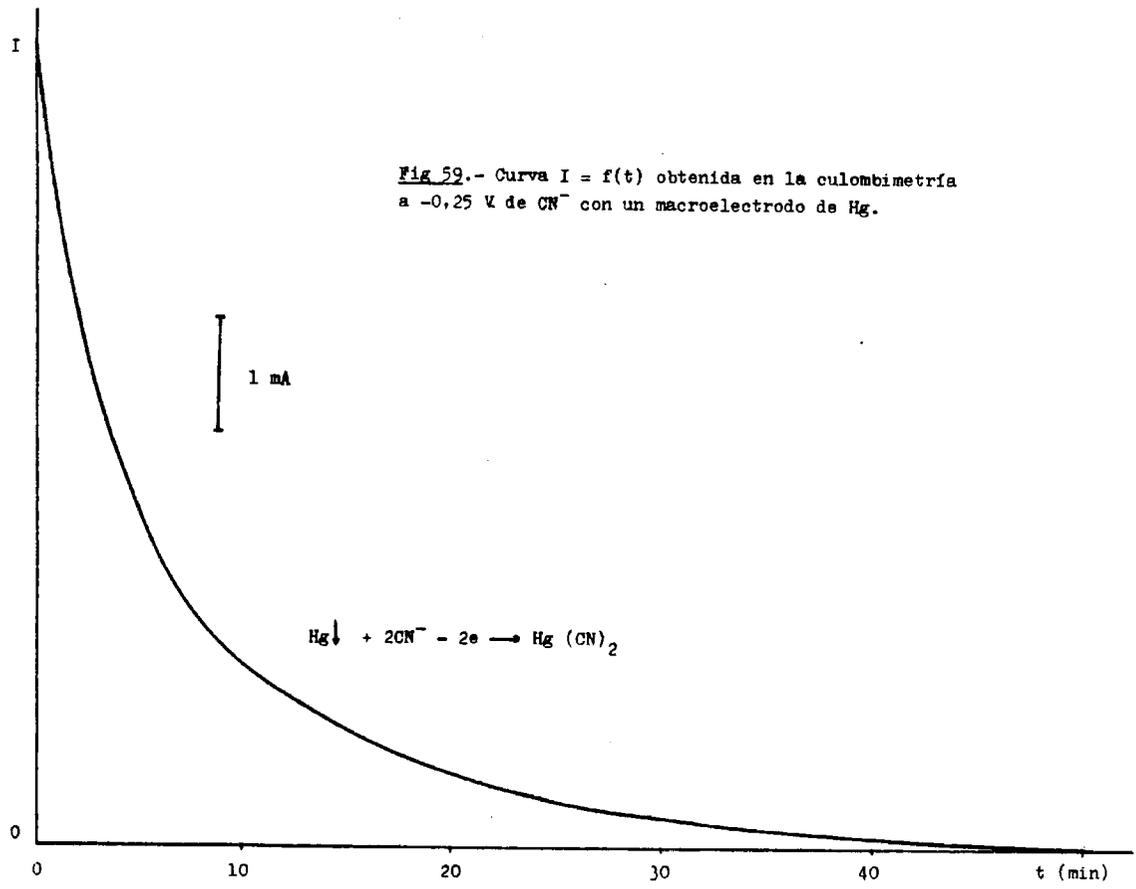
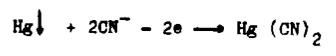


Fig 59.- Curva $I = f(t)$ obtenida en la coulombimetría a $-0,25$ V de CN^- con un macroelectrodo de Hg.



151

en la tabla X:

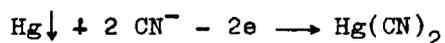
Tabla X.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a $-0,25$ V - de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida, empleando macroelectrodos de Hg.

<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q(Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,3473	3,410	$3,53 \cdot 10^{-5}$
0,3200	3,142	$3,26 \cdot 10^{-5}$
0,3480	3,417	$3,54 \cdot 10^{-5}$
0,3309	3,249	$3,37 \cdot 10^{-5}$
0,3299	3,240	$3,36 \cdot 10^{-5}$

Realizados los cálculos oportunos se obtiene una cantidad de electricidad media de $3,292 \text{ Cul} \pm 0,144 \text{ Cul}$, que expresado en moles de e corresponde a $(3,41 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$ moles.

La relación entre el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica y los moles de ion CN^- añadido será:
 moles e : moles $\text{CN}^- = 3,41 \cdot 10^{-5} : 3,86 \cdot 10^{-5} = 0,9$; $\text{CN}^-/\text{e} = 1$

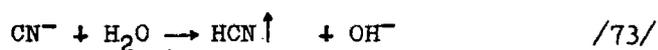
El resultado obtenido indica que la oxidación de un electrodo de mercurio, o bien $\text{Au}(\text{Hg})$, en presencia de disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida (127°C) conduce a la formación de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ según la reacción electroquímica siguiente:



en la que la relación CN^-/e es igual a 1. Se observa experimen

talmente que el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ proporciona disoluciones incoloras en DMSO_2 fundida.

El pequeño error experimental por defecto (relación 0,9 - en lugar de 1) puede ser debido a posibles pérdidas de ion CN^- como $\text{HCN}\uparrow$ producido por reacción química entre los iones CN^- y el agua residual existente en la DMSO_2 , favorecidas por operar en un medio no alcalino, por la alta temperatura de -- trabajo y por el tiempo implicado en el desarrollo de las culombimetrías. La formación de $\text{HCN}\uparrow$ obedece a la siguiente -- reacción (58)



III.5.4.3) Valoración culombimétrica de disoluciones de ion cianuro empleando macroelectrodos de Hg. Métodos indicadores. Discusión de los resultados.

Conocida la naturaleza de la reacción electroquímica de oxidación de un electrodo de mercurio en presencia de disoluciones de ion CN^- , se pueden llevar a cabo valoraciones culombimétricas de estos aniones en DMSO_2 , ya que el rendimiento de corriente de electrolisis es del 100% como se demuestra a continuación:

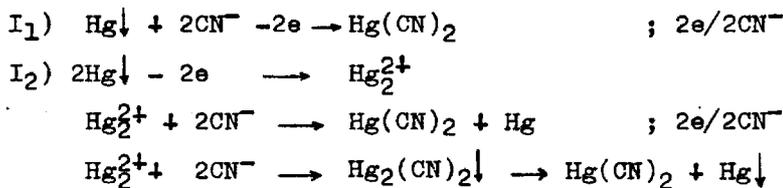
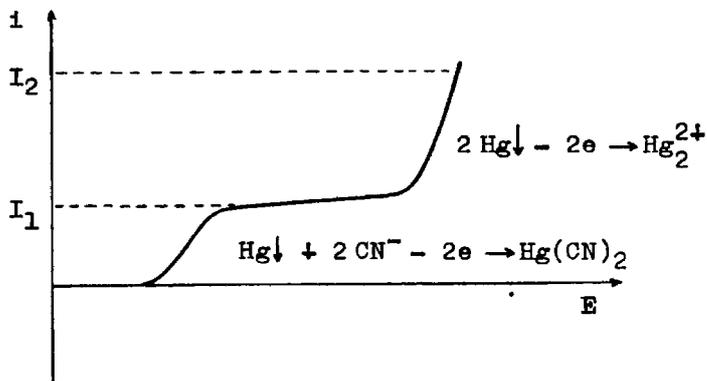


Fig 60.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Au(Hg) en presencia de CN^- en DMSO_2 fundida.

Para el desarrollo de las experiencias empleamos los electrodos de trabajo y auxiliar indicados en el apartado anterior. La agitación fue llevada a cabo mediante el mismo sistema. Como electrolito fondo se empleó KClO_4 en concentración $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. La intensidad de corriente de electrolisis empleada fue 40 mA , aplicada durante intervalos de diez segundos. Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un microelectrodo de $\text{Au}(\text{Hg})$ como electrodo indicador y el electrodo de $\text{Ag}\downarrow/\text{Ag}^+$ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrodo de referencia.

Se introdujo una cantidad de ion CN^- de $3,58 \cdot 10^{-5}$ moles (200 μl de la disolución acuosa concentrada a $\text{pH} = 13$) y haciendo circular la corriente de electrolisis se registró la diferencia de potencial establecida entre los electrodos mediante el circuito indicador, obteniendo una disminución de ΔE en función del tiempo de electrolisis, sin registrarse ningún salto de potencial. La experiencia se repitió nueve veces más obteniendo una variación continua de potencial. Se trazaron las curvas (i, E) a lo largo de la valoración coulombimétrica con un microelectrodo de $\text{Au}(\text{Hg})$, observando la disminución de altura de la onda de difusión del ion CN^- , la aparición de una onda de reducción del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ formado de altura creciente, así como un desplazamiento de las potenciales de equilibrio. Pasado el punto de equivalencia teórico el potencial a $i = 0$ se mantuvo en las proximidades de $-0,6 \text{ V}$, y hacia potenciales más positivos se desarrollaba una onda de oxidación, como muestra la figura 61.

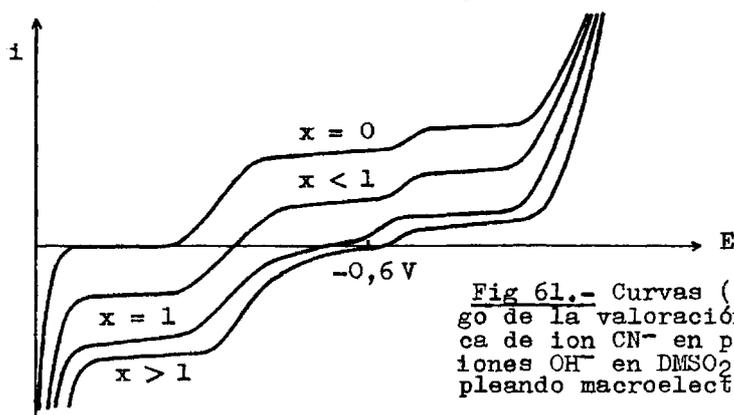
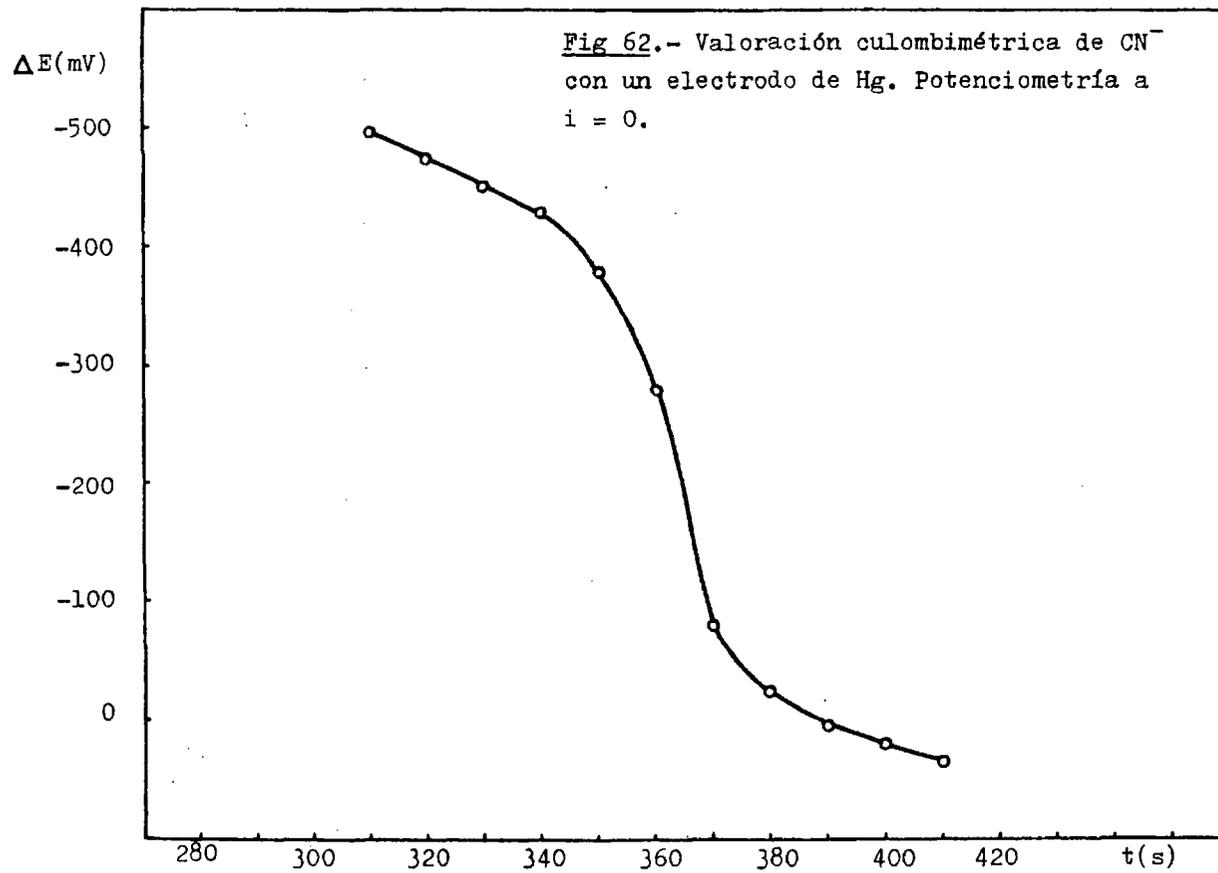


Fig 61.- Curvas (i, E) a lo largo de la valoración coulombimétrica de ion CN^- en presencia de iones OH^- en DMSO_2 fundida empleando macroelectrodos de Hg .

A la vista de las curvas (i,E) pensamos en emplear, como método indicador del punto de equivalencia, una amperometría a potencial constante. Empleamos para ello un montaje potencios-tático y escogimos como potencial de trabajo $-0,80 \text{ V (Ag}^{\downarrow}/\text{Ag}^{\uparrow})$, valor al que se deben obtener buenos resultados. De la representación intensidades de difusión en función del tiempo de pa-so de corriente, se obtiene una variación continua sin regis-trarse estabilización de intensidades ni cambio de pendiente.- Se varió el potencial de medida sin obtener resultados satis-factorios.

Repetimos las experiencias añadiendo ion CN^- procedente de la disolución sólida concentrada de estos iones en DMSO_2 , has-ta una concentración final de $1,93 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ ($3,86 \cdot 10^{-5}$ moles/20 g DMSO_2), y sustituyendo el KClO_4 del electrolito fon-do por PTEA en la misma concentración. Empleamos como método - electroquímico indicador del punto de equivalencia una poten-ciometría a $i = 0$ con un electrodo de Au(Hg) como electrodo in-dicador y el electrodo $\text{Ag}^{\downarrow}/\text{Ag}^{\uparrow}$ como electrodo de referencia. - De la representación ΔE en función del tiempo de paso de co-rriente se obtienen curvas como la indicada en la figura 62. - En ellas se observa un salto de potencial con un punto de in-flexión correspondiente al punto de equivalencia. Finalizada - la valoración, sobre la misma disolución añadimos otros 200 -- mg de disolución concentrada de ion CN^- repitiendo la experien-cia. Para nueve muestras análogas se obtienen los puntos de --



111

equivalencia, referidos a 200 mg de disolución concentrada, -
siguientes (Tabla XI)

Tabla XI.- Resultados obtenidos en la valoración coulombimétrica de ion CN^- con macroelectrodos de Hg.

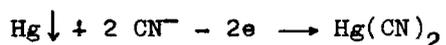
<u>t (s)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>moles e</u>
84,6	3,384	$3,51 \cdot 10^{-5}$
94,3	3,772	$3,91 \cdot 10^{-5}$
92,5	3,700	$3,83 \cdot 10^{-5}$
85,9	3,436	$3,56 \cdot 10^{-5}$
86,5	3,460	$3,59 \cdot 10^{-5}$
91,4	3,656	$3,79 \cdot 10^{-5}$
91,0	3,640	$3,77 \cdot 10^{-5}$
93,0	3,720	$3,86 \cdot 10^{-5}$
92,3	3,692	$3,83 \cdot 10^{-5}$

A partir de estos valores calculamos una cantidad de electricidad igual a $3,607 \text{ Cul} \pm 0,109 \text{ Cul}$, equivalente a $(3,74 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$ moles.

La relación entre el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica y los moles de ion CN^- añadido será:

$$\text{moles e} : \text{moles } \text{CN}^- = 3,74 \cdot 10^{-5} : 3,86 \cdot 10^{-5} = 0,97 \approx 1$$

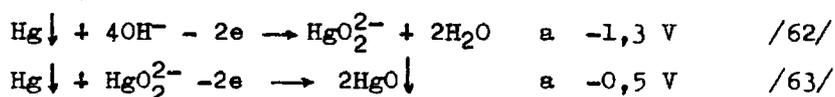
El resultado confirma que la reacción electroquímica que se ha producido es la siguiente:



a la vez que podemos afirmar que las valoraciones culombimétricas de ion CN^- empleando macroelectrodos de Hg en DMSO_2 fundida, constituyen un método totalmente cuantitativo de valoración si se emplea una potenciometría a $i = 0$, con un electrodo de Au(Hg) como electrodo indicador y un electrodo de Ag/Ag^+ como electrodo de referencia, como método electroquímico indicador del punto de equivalencia.

Por otra parte se observa un comportamiento diferente de las disoluciones de ion CN^- en DMSO_2 fundida frente a electrodos de mercurio, según se obtengan éstas a partir de una disolución acuosa concentrada o de una disolución sólida concentrada de estos iones en DMSO_2 . En efecto, al emplear las disoluciones obtenidas por el primer procedimiento no se obtienen resultados satisfactorios al aplicar los métodos electroquímicos indicadores del punto de equivalencia, mientras que utilizando las preparadas por el segundo procedimiento los resultados son totalmente cuantitativos. La diferencia estriba en la adición de iones OH^- junto con los iones CN^- , al emplear disolución acuosa concentrada de ion CN^- ajustada a $\text{pH} = 13$ con NaOH.

Los electrodos de mercurio se oxidan anódicamente en presencia de ion OH^- en DMSO_2 fundida dando lugar a dos ondas que como se demostró anteriormente correspondían a las reacciones electroquímicas:



Estas ondas acompañarán a la de oxidación de Hg en presencia de ion CN^- dando lugar a las curvas (i,E) de la figura 63.

La onda de oxidación que obedece a la reacción electroquímica /62/ no se observa experimentalmente cuando $x \approx 1$, debido a la presencia conjunta de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ producido en gran concentración a lo largo de la valoración y que se reduce sobre electrodos de Hg suministrando una onda resultante de reducción. Incluso pueden producirse reacciones electroquímicas espontáneas (pilas), como se demuestra a continuación, que disminuyen el rendimiento de corriente, por regeneración de iones CN^- .

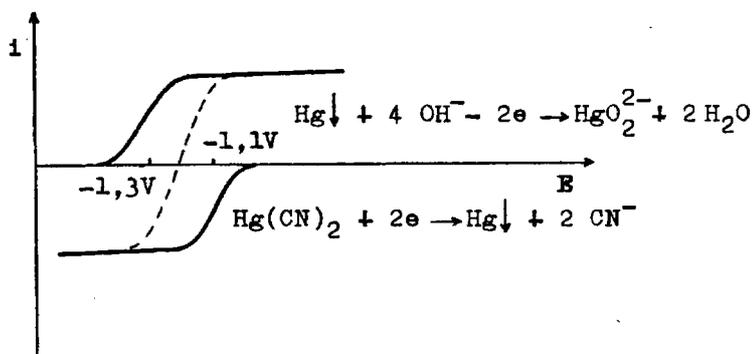
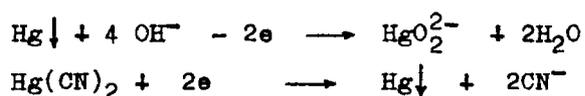
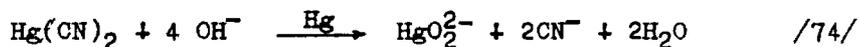


Fig 63.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Hg en presencia de OH^- y de reducción de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sobre dicho electrodo en DMSO_2 fundida.

Las reacciones electroquímicas que se producen sobre la superficie de un electrodo de mercurio, serán:

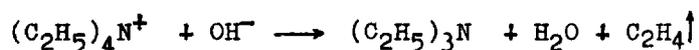


es decir, globalmente se producirá la reacción química



constituyendo un ejemplo de catálisis electroquímica de una reacción química.

La presencia de PTEA como electrolito fondo impide la existencia de iones OH^- libres en disolución por la reacción descrita por Goolsby y Sawyer (46):



por lo que el PTEA inhibe la producción de la reacción descrita en /74/ por reaccionar químicamente con los iones OH^- .

III.5.5) Discusión de los resultados.

Los iones CN^- son oxidados anódicamente sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida. Con ayuda del cálculo del número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, mediante cu-

lombimetrías a potencial controlado, se puede establecer que el producto de la oxidación anódica es $(\text{CN})_2 \uparrow$, habiéndose observado que la agitación electromagnética y la alta temperatura de trabajo que permite el disolvente, favorecen el desprendimiento gaseoso del producto de reacción.

Los electrodos de Ag se oxidan anódicamente en presencia de iones CN^- en DMSO_2 fundida. Mediante la aplicación de los métodos electroquímicos cuantitativos (valoraciones coulombimétricas y coulombimetrías a potencial controlado), se ha podido dilucidar la naturaleza de los productos de reacción $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{AgCN} \downarrow$, mientras que en medio acuoso sólo se puede registrar voltamperométricamente la formación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

La adherencia y conductividad eléctrica de los depósitos de $\text{AgCN} \downarrow$ sobre electrodos de Ag, permite llevar a cabo la determinación cuantitativa de ion CN^- en DMSO_2 fundida, por electrodeposición sobre dichos electrodos y posterior redisolución catódica, siendo la concentración mínima determinable de 50 ppb.

Se demuestra que las valoraciones coulombimétricas de ion CN^- con macroelectrodos de Ag son un método cuantitativo de determinación de dichos iones, si se emplea como método electroquímico indicador del punto de equivalencia una amperometría a $-1,00 \text{ V}$ ($\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+ 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$), fijándose el potencial con ayuda de un montaje potencioestático. Asimismo las cu

ombimetrías a $-1,00$ V de ion CN^- con macroelectrodos de Ag - en DMSO_2 fundida, constituyen un método cuantitativo directo de determinación de dichos iones que proporciona resultados - muy exactos.

Los electrodos de Au(Hg) son oxidados anódicamente en presencia de iones CN^- en DMSO_2 fundida. La formación de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ queda demostrada por el cálculo del número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

Las valoraciones coulombimétricas de ion CN^- empleando macroelectrodos de Hg constituyen un método cuantitativo de determinación de ion CN^- . El método electroquímico indicador -- del punto de equivalencia ha sido una potenciometría a $i = 0$ con un electrodo indicador de Au(Hg) y un electrodo de referencia $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$. No obstante se demuestra experimentalmente que el método no es aplicable si existen en la disolución iones OH^- , debido a la producción de una reacción química espontánea, sobre la superficie del macroelectrodo de Hg, entre el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ formado y los iones OH^- , que disminuye - el rendimiento de corriente por regeneración de iones CN^- .

III.6) Estudio experimental de la oxidación anódica de disoluciones de ion tiocianato sobre diversos electrodos.

III.6.1) Preparación de disoluciones de ion tiocianato.

Las disoluciones de trabajo de ion SCN^- se obtuvieron por adición a 20 g de DMSO_2 fundida, de la cantidad correspondiente de estos iones procedente de una de las dos disoluciones -- concentradas siguientes: disolución sólida de ion SCN^- en --- DMSO_2 de concentración $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$ y disolución acuosa de ion- SCN^- de concentración 0,25 M.

La primera de ellas se obtuvo por adición a 20 g de DMSO_2 fundida, sometida a agitación electromagnética, de 0,3887 g - de KSCN químicamente puro, que presenta gran solubilidad en - el medio fundido. Una vez solidificada la disolución se pulve rizó finamente, guardándola en un desecador, procediéndose a - continuación a su factorización. Para ello se emplearon valo - raciones coulombimétricas con un macroelectrodo de Hg como án - do en medio HClO_4 0,1 M.

Como método electroquímico indicador del punto de equiva - lencia se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un microelec - trodo de Au(Hg) como electrodo indicador y un ECS como elec--

trodo de referencia. La intensidad de corriente de electroli-
sis fue 40 mA aplicada durante intervalos de 10 s. Una vez va-
loradas siete porciones de 200 mg de disolución sólida concen-
trada por este procedimiento, se obtiene un valor medio esta-
dístico de $(3,99 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ moles. Por ello la adición de-
200 mg de esta disolución a 20 g de DMSO_2 fundida proporciona
una concentración de ion SCN^- $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$.

La misma técnica se empleó para factorizar la disolución-
acuosa concentrada de ion tiocianato de concentración aproxi-
mada $2,5 \cdot 10^{-1}$ M, obtenida disolviendo 2,4295 g de KSCN quí-
micamente puro en H_2O bidestilada hasta un volumen final de -
250 ml. Factorizadas siete alícuotas de 200 μl de la disolu-
ción se obtiene un valor medio estadístico de $(4,72 \pm 0,27) \cdot$
 10^{-5} moles. La disolución de 100 μl de la misma en 20 g de --
 DMSO_2 fundida suministra una concentración de ion SCN^- $1,18 \cdot$
 $10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$. Las disoluciones más diluidas de ion tiociana-
to se obtendrán por disoluciones convenientes de esta disolu-
ción acuosa concentrada.

III.6.2) Empleo de electrodos de Pt.

III.6.2.1) Oxidación de disoluciones de ion tio- cianato sobre un electrodo rotatorio- de Pt. Verificación de la ley de Le- vich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

La oxidación de disoluciones de ion SCN^- de concentración $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ en DMSO_2 fundida sobre un electrodo rotatorio de disco de Pt suministra ondas cuyas alturas aumentan a medida que lo hace la velocidad de rotación del electrodo - (Fig. 64). La representación de altura de las ondas en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo $i = f(v^{1/2})$, es una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,9990$ para el intervalo de velocidades ensayado de 250 a 1000 r.p.m, como se puede observar en la figura 65, por lo que el criterio de Levich queda perfectamente verificado.

La altura de las ondas de oxidación aumenta al incrementarse la concentración de ion SCN^- en disolución (Fig 66), -- siendo la representación $i = f(C)$ una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,99995$ (Fig 67) para el rango de concentraciones ensayado ($1,00 \cdot 10^{-3}$ a $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$), por lo que la ley de difusión de Fick queda verificada.

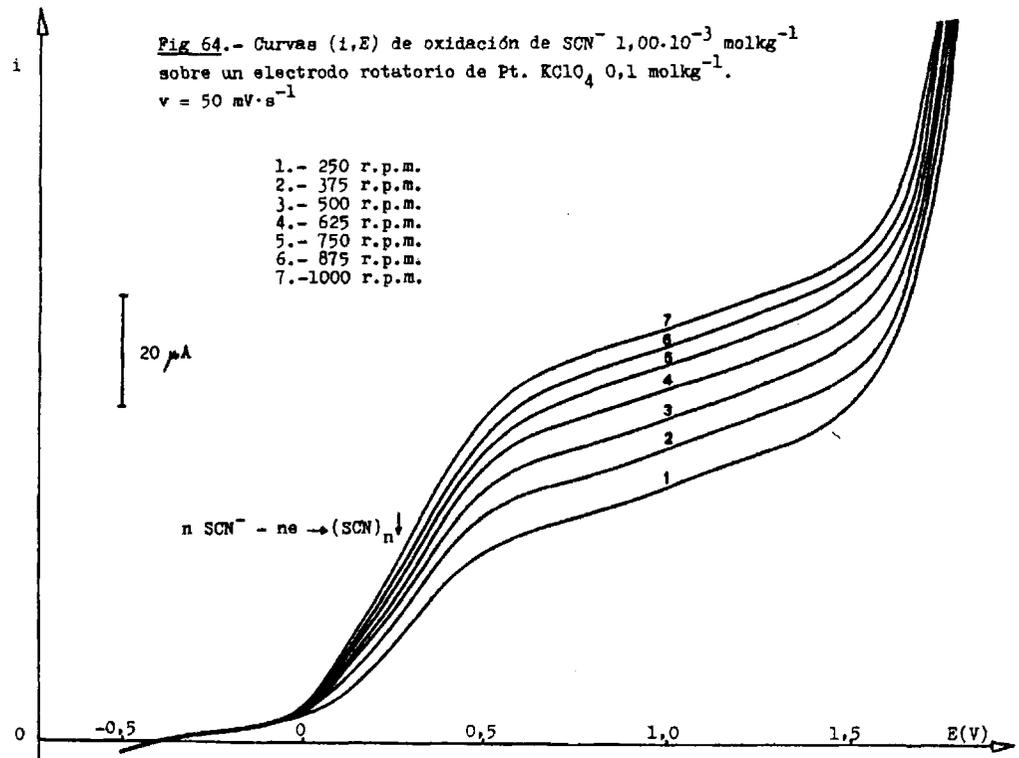
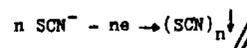
El cumplimiento de las leyes de Levich y Fick demuestra - que las ondas de oxidación producidas, están controladas por difusión.

A partir de una concentración de ion tiocianato $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ se observa experimentalmente en las curvas (i,E) (Fig 66) un desarrollo de las ondas de difusión diferente al producido para concentraciones inferiores, análogo al que suele presentarse en los casos en que queda adherido un sólido a

Fig 64.- Curvas (i,E) de oxidación de SCN^- $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
sobre un electrodo rotatorio de Pt. KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$.
 $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

- 1.- 250 r.p.m.
- 2.- 375 r.p.m.
- 3.- 500 r.p.m.
- 4.- 625 r.p.m.
- 5.- 750 r.p.m.
- 6.- 875 r.p.m.
- 7.- 1000 r.p.m.

20 μA



181

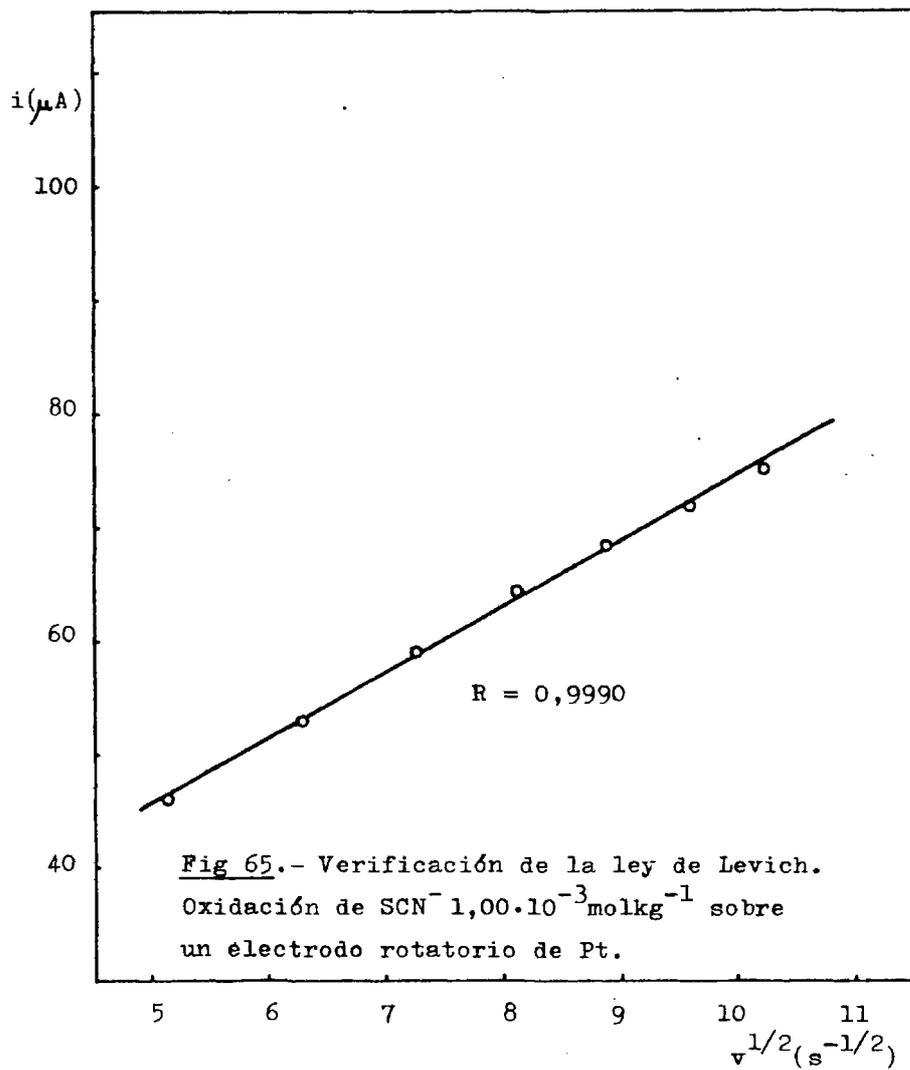
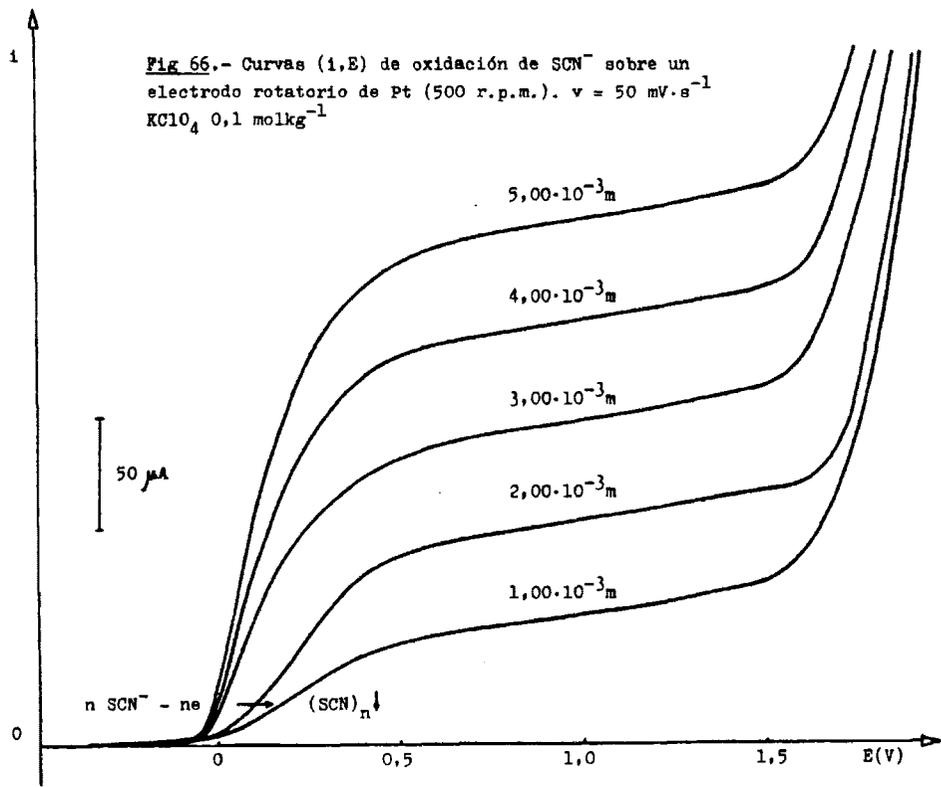
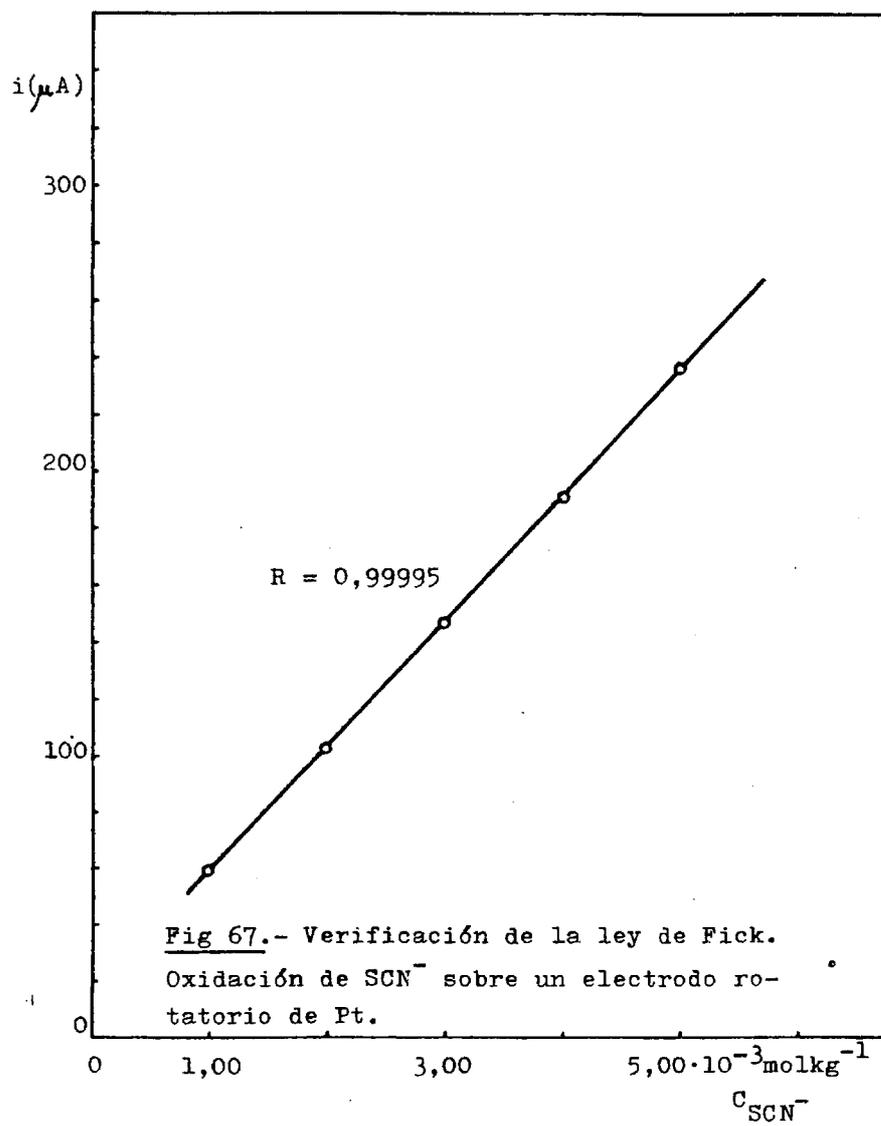


Fig 66.- Curvas (I,E) de oxidación de SCN^- sobre un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.). $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
 $\text{KClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$



182

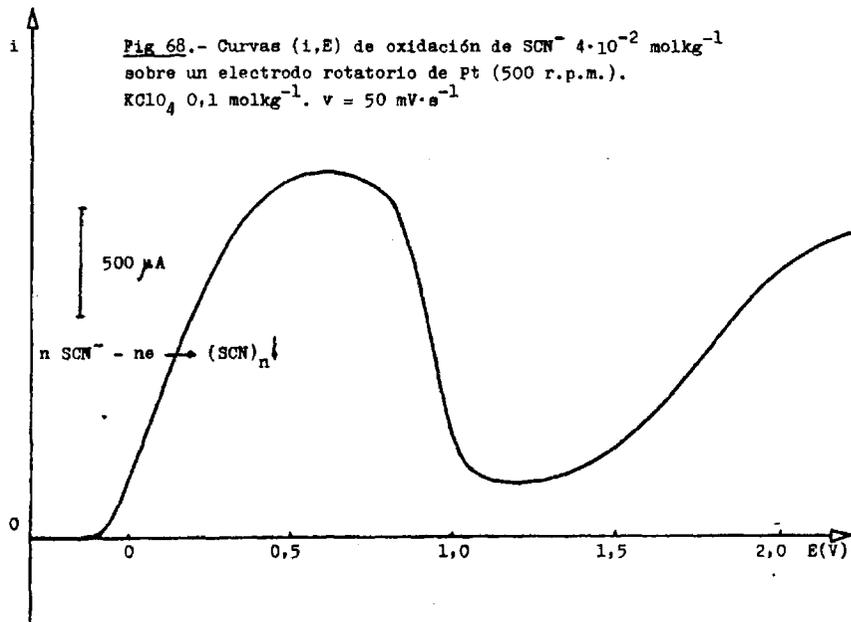


la superficie del electrodo. Trabajando con concentraciones elevadas de ion SCN^- (del orden de $4 \cdot 10^{-2} \text{ molkg}^{-1}$), se produce un pico de oxidación en lugar de la onda de difusión (Fig 68), quedando el electrodo inoperante (pasivación), lo que induce a pensar en la formación, por oxidación, de un sólido poco conductor que recubre la superficie del electrodo.

Las ondas de oxidación poseen un potencial de semionda que se desplaza levemente hacia valores más negativos de potencial al ir aumentando la concentración de ion SCN^- en disolución. Con una velocidad de rotación del electrodo de 500 r.p.m y una concentración de ion SCN^- $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ llevamos a cabo el correspondiente estudio estadístico con objeto de calcular el potencial de onda media, obteniendo para ocho experiencias análogas el valor de $E_{1/2} = 0,145 \text{ V} \pm 0,009 \text{ V}$ con respecto al electrodo de referencia empleado.

En régimen de difusión pura (Fig 69), se registra en las curvas (i,E) un pico de oxidación alrededor de 0,2 V sin apreciarse la redisolución del producto formado, si bien barriendo el potencial hacia valores más negativos del mismo, continúa apareciendo una intensidad de corriente positiva por lo que podemos deducir de una forma cualitativa, que se origina un sólido muy poco soluble en DMSO_2 fundida, permaneciendo la pequeña fracción disuelta susceptible de reducirse en las intermediaciones de la superficie del electrodo.

Fig. 68.- Curvas (i,E) de oxidación de SCN^- $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$
sobre un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.).
 KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



4/8

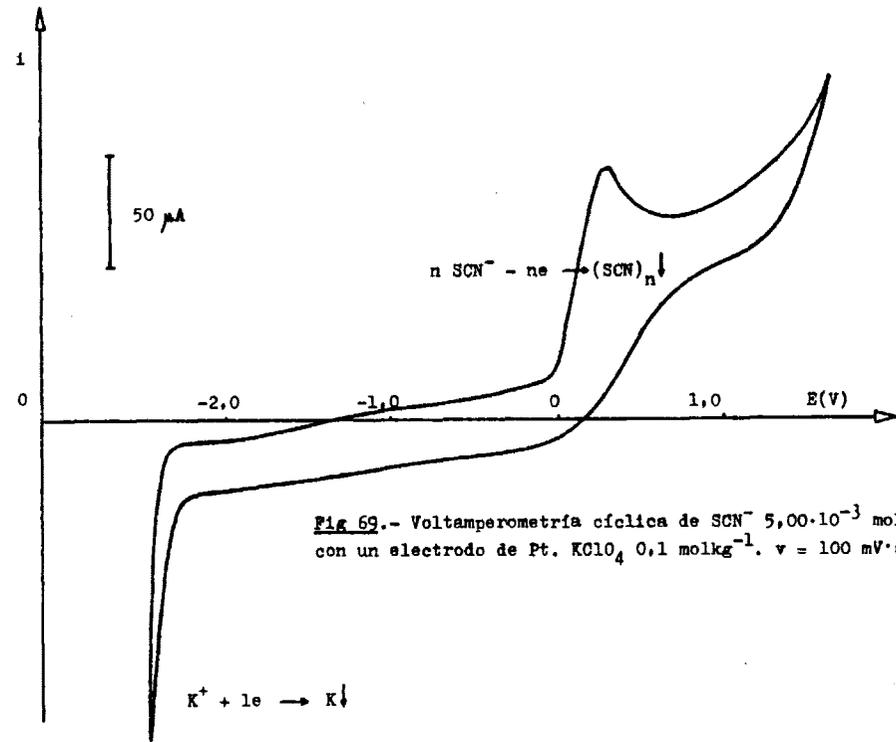
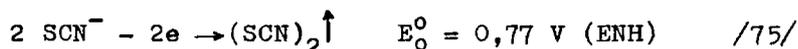


Fig 69.- Voltamperometría cíclica de SCN^- $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
 con un electrodo de Pt. KClO_4 $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

187

En contradicción con J.Hennion, J.Nicole y G.Tridot (3) - que afirman que el ion SCN^- es electroreducible $E^\circ = -1,30 \text{ V}$ - referido al sistema de referencia ferroceno/ferricinio(I) - sobre electrodos de platino en DMSO_2 fundida, en nuestras experiencias en ningún caso hemos registrado reacciones electroquímicas de reducción, sino las ondas de oxidación controladas -- por difusión hacia $0,145 \text{ V}$ descritas anteriormente, a las que dichos autores no hacen alusión. En efecto, en la figura 70 la curva 1 corresponde al valor de la corriente residual y al dominio de electroactividad de la DMSO_2 fundida a partir de $-0,5\text{V}$ sobre un electrodo de Pt a 500 r.p.m. La curva 2 se obtiene - cuando a la DMSO_2 fundida exenta de iones tiocianato, se adiciona KSCN químicamente puro en gran cantidad, sin observarse ningún fenómeno en reducción en ese margen de potenciales.

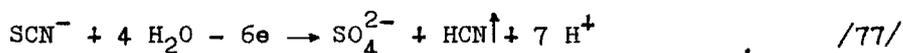
En medio acuoso el SCN^- es reductor y a pH ácido su oxidación conduce a la formación de $(\text{SCN})_2^\uparrow$ según la reacción -- electroquímica descrita en la bibliografía siguiente (48) :



Prácticamente el $(\text{SCN})_2^\uparrow$ no existe en solución acuosa, ya que se dismuta según :



lo que proporciona el sistema global



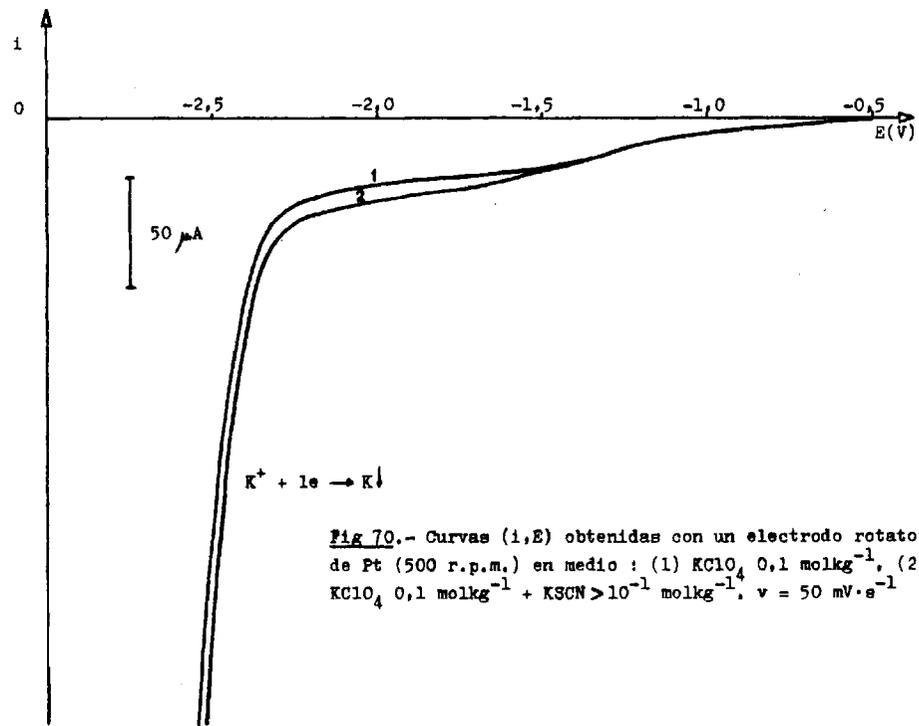
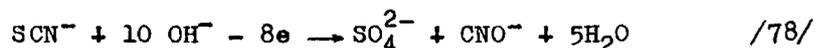
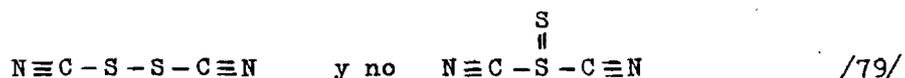


Fig 70.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) en medio : (1) KClO_4 $0,1 \text{ molkg}^{-1}$, (2) - KClO_4 $0,1 \text{ molkg}^{-1}$ + $\text{KSCN} > 10^{-1} \text{ molkg}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Esta reacción es lenta en el sentido de oxidación y no tiene lugar en el de reducción. Los iones MnO_4^- y IO_3^- , HNO_3 concentrado y H_2O_2 en medio ácido, así como el yodo en medio alcalino son reducidos por el ion SCN^- . En medio suficientemente alcalino el SCN^- es bastante más reductor y el HCN formado mediante la reacción electroquímica /77/ puede ser oxidado a cianato, siendo esta oxidación todavía más lenta. La reacción electroquímica es la siguiente:



El $(\text{SCN})_2$ es un gas de olor y color semejante al cloro, soluble en etanol, éter, S_2C y Cl_4C . Existe como dímero en ciertos disolventes, en especial en Cl_4C y ácido acético (65), pero en estado libre se polimeriza rápida e irreversiblemente dando lugar a paratiocianógeno $(\text{SCN})_n$ de color rojo ladrillo (66), cuya estructura es desconocida. La estructura del dímero propuesta es la siguiente:



A la vista de las reacciones electroquímicas que se producen en medio acuoso, la oxidación de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida (127°C) sobre electrodos de Pt, podrá conducir a la formación de $(\text{SCN})_2$, SO_4^{2-} y HCN , SO_4^{2-} y CNO^- , $(\text{SCN})_n$ o bien a un producto no descrito. La medida del número

de electrones involucrados en la reacción electroquímica mediante coulombimetrías a potencial controlado, aportará datos para poder dilucidar la naturaleza de los productos de reacción.

III.6.2.2) Coulombimetrías a potencial controlado - de la oxidación anódica de disoluciones de ion tiocianato sobre macroelectrodos de Pt (rejilla). Compuestos formados.

El montaje electroquímico empleado ha sido el clásico de tres electrodos: electrodo de trabajo constituido por una rejilla de platino de 35 x 45 mm y 1 mm² de paso de luz, electrodo de referencia formado por el sistema $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+ 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ y electrodo auxiliar de Pt cilíndrico de 5 x 0,5 mm introducido en una disolución de DMSO_2 saturada de KClO_4 en un compartimento separado.

Como electrolito fondo se empleó KClO_4 en concentración 0,1 mol kg⁻¹ para asegurar la conductividad del medio. Las disoluciones, sometidas a agitación electromagnética, fueron desoxigenadas por burbujeo de nitrógeno gaseoso puro. El potencial de trabajo aplicado fue 1,00 V, valor al que se verifican las leyes de Levich y Fick.

Una vez realizada la preelectrolisis del medio, constituido por 20 g de DMSO_2 y el electrolito fondo, hasta intensidad de -

corriente constante, se añadieron porciones de 200mg de disolución sólida concentrada de ion SCN^- ($3,99 \cdot 10^{-5}$ moles), registrándose las curvas $I = f(t)$ (Fig 71), empleando una sensibilidad de $1,97 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una velocidad de registro de $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Se recortaron las áreas correspondientes a las representaciones $I = f(t)$, comparándose con áreas patrón de 15 Cul con un peso medio de $0,6093 \text{ g}$, obteniendo para seis experiencias análogas los siguientes resultados: (Tabla XII):

Tabla XII.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a $1,00 \text{ V}$ de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida, empleando macroelectrodos de Pt.

<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,1412	3,477	$3,60 \cdot 10^{-5}$
0,1550	3,816	$3,95 \cdot 10^{-5}$
0,1472	3,624	$3,76 \cdot 10^{-5}$
0,1483	3,651	$3,78 \cdot 10^{-5}$
0,1356	3,338	$3,46 \cdot 10^{-5}$
0,1578	3,885	$4,03 \cdot 10^{-5}$

a partir de ellos se calcula el valor medio estadístico de $(3,77 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$ moles.

El producto de la reacción está constituido por un sólido de color naranja, insoluble en DMSO_2 fundida y que precipita en forma de copos, quedando en pequeña proporción adherido a la superficie del macroelectrodo, por lo que para cada expe--

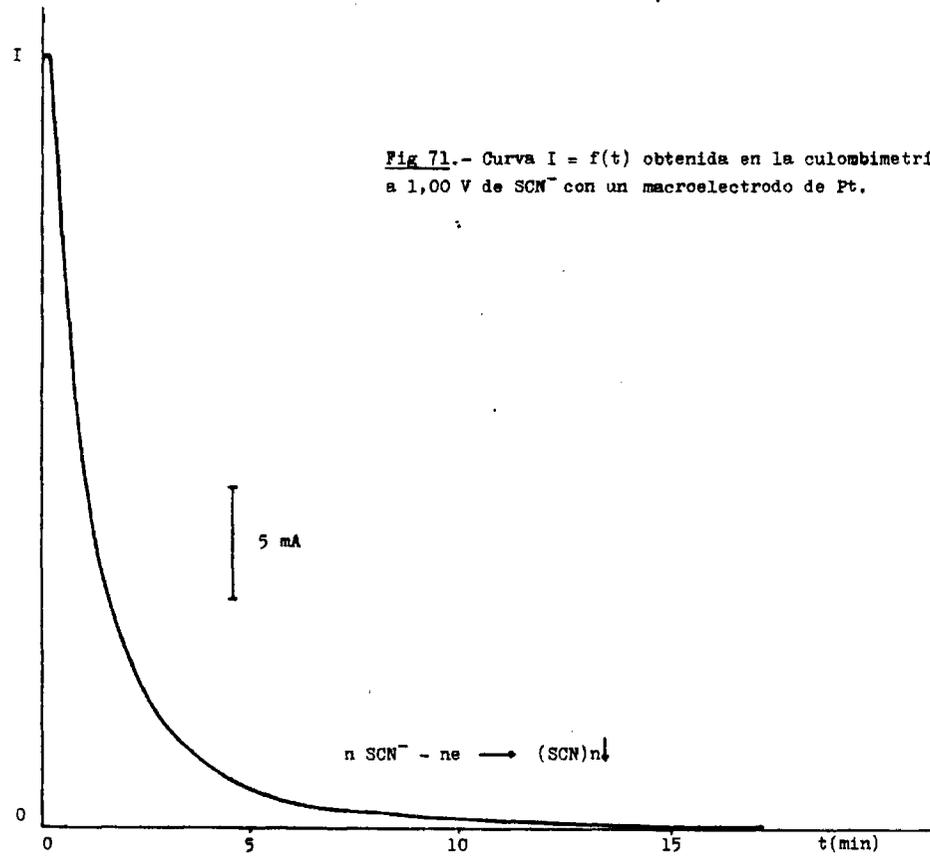


Fig 71.- Curva $I = f(t)$ obtenida en la coulombimetría a 1,00 V de SCN^- con un macroelectrodo de Pt.

riencia es preciso limpiar y regenerar dicha superficie. El sólido se puede aislar, siendo insoluble en H₂O, DMSO₂, etanol, éter, acetona, HCl, HNO₃ y demás disolventes ensayados.- Con agua regia a ebullición, lentamente se descompone. Sin duda se trata de una macromolécula (polímero).

La relación entre el número de electrones necesarios para producir la reacción electroquímica y la cantidad de ion SCN⁻ añadido es la siguiente:

$$\text{moles } e : \text{moles SCN}^- = 3,77 \cdot 10^{-5} : 3,99 \cdot 10^{-5} = 0,94 \approx 1 \\ 1 e/\text{SCN}^-$$

Teniendo en cuenta que la reacción electroquímica /77/ -- precisa 6e/SCN⁻ y la /78/ 8e/SCN⁻, a la vista de los resultados experimentales podemos afirmar que la reacción electroquímica de oxidación de disoluciones de ion SCN⁻ sobre electrodos de Pt en DMSO₂ fundida es la siguiente:



que en medio acuoso no tiene lugar, siendo paratiocianógeno - (SCN)_n↓ el sólido naranja producto de la reacción.

Al establecer la ecuación de la curva (i,E) correspondiente a la reacción electroquímica /80/, se obtiene una dependencia del E_{1/2} con la concentración de ion SCN⁻ en disolución:

$$E_{1/2} = E_0^o + 0,08 \log 2 - 0,08 \log / \text{SCN}^- /_s \quad /81/$$

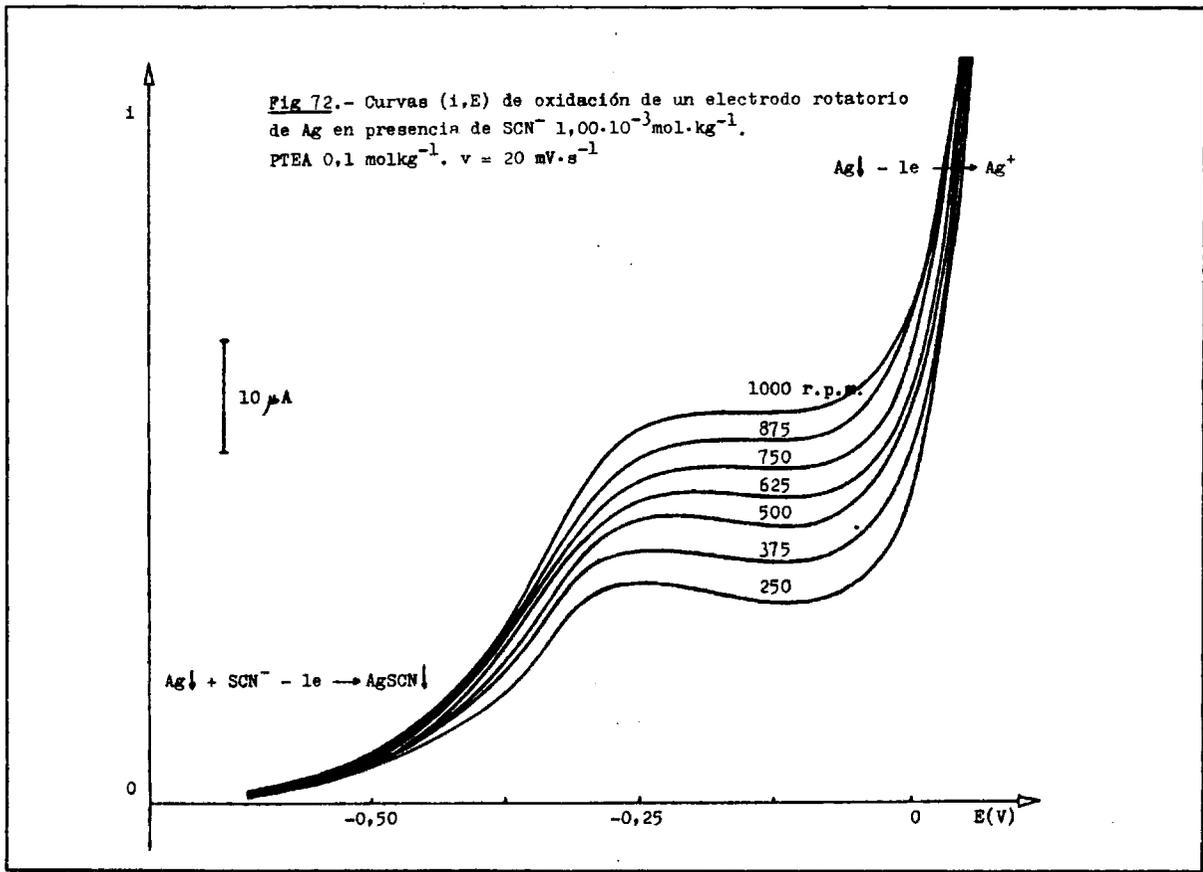
que confirma el desplazamiento de los potenciales de onda media hacia valores más negativos de potencial observado experimentalmente al incrementarse la concentración de ion SCN^- .

III.6.3) Empleo de electrodos de Ag.

III.6.3.1) Oxidación de un electrodo rotatorio de Ag en presencia de disoluciones de ion tiocianato. Verificación de la ley de Levich. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

La oxidación de un electrodo rotatorio de plata constituido por un disco de metal de 2 mm de diámetro, en presencia de disoluciones de ion SCN^- de concentración $1,00 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹ en DMSO_2 fundida, se traduce en las curvas (i,E) por una onda de oxidación con un potencial de onda medio estadístico de $-0,332 \text{ V} \pm 0,002 \text{ V}$, obtenido a partir de ocho medidas análogas a 500 r.p.m. Esta onda tiene una altura proporcional a la velocidad de rotación del electrodo en el intervalo ensayado de 250 a 1000 r.p.m (Fig 72), haciéndose más teórica y mejor desarrollada para las velocidades superiores. La representación $i = f(v^{1/2})$ es una línea recta (Fig 73) con un coeficiente de regresión $R = 0,9995$, quedando verificado el criterio de Levich.

La onda de oxidación aumenta de altura conforme se incrementa la concentración de ion SCN^- en disolución (Fig 74), --



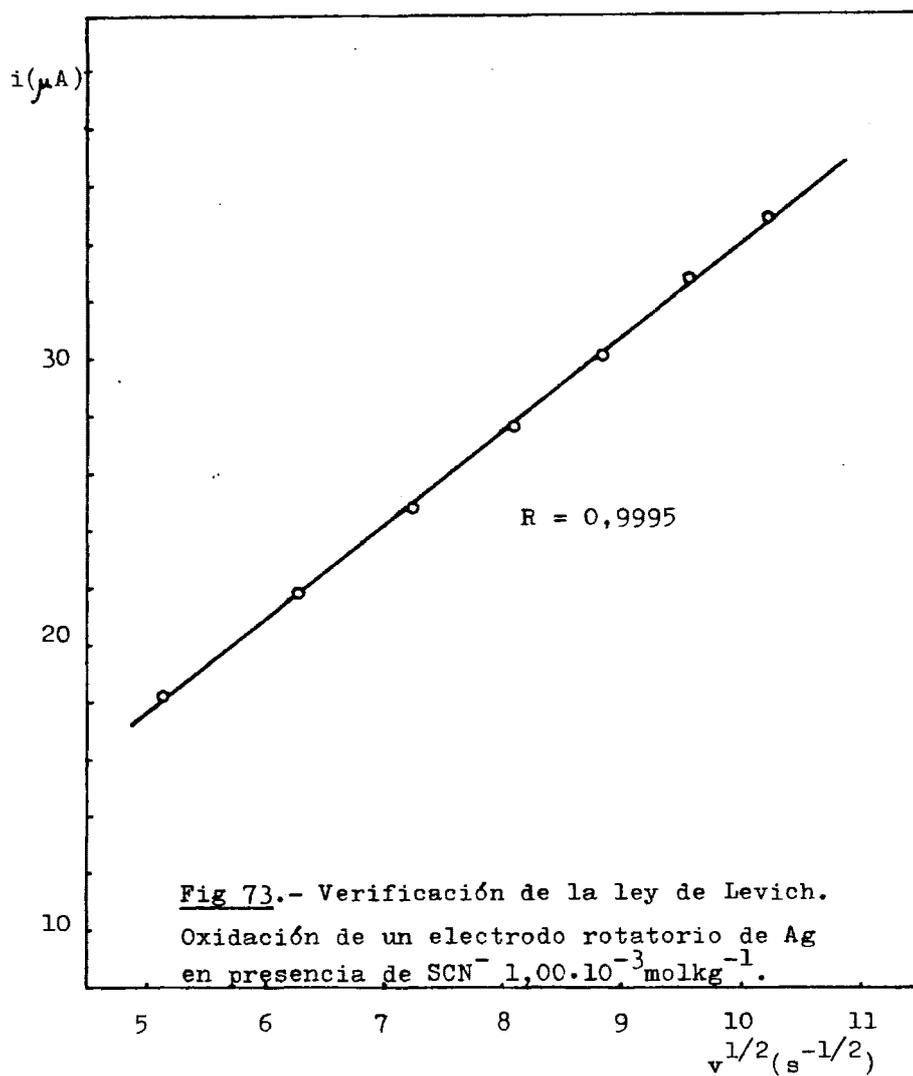
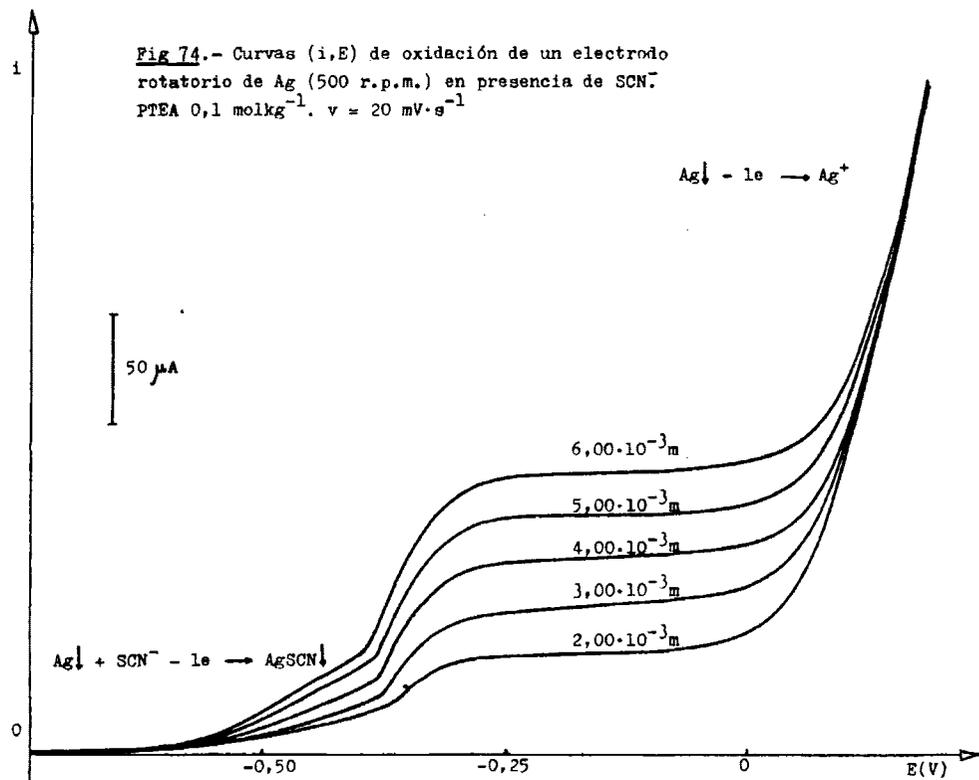


Fig 74.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo rotatorio de Ag (500 r.p.m.) en presencia de SCN⁻. PTEA 0,1 molkg⁻¹. v = 20 mV·s⁻¹



siendo lineal la variación de la intensidad de corriente, en función de la concentración de ion SCN^- (Fig 75), obteniéndose un coeficiente de regresión $R = 0,9993$ al ajustar la recta por mínimos cuadrados. La ley de difusión de Fick queda perfectamente verificada. El cumplimiento de las leyes de Levich y Fick confirma que las ondas de oxidación desarrolladas están controladas por difusión.

Si el barrido de potencial se efectúa comenzando desde la barrera de oxidación del electrodo y hacia potenciales más negativos, en las curvas (i,E) se registra la onda de oxidación y un gran pico de reducción alrededor de $-0,42$ V (Fig 76). Este pico se debe sin duda a la redisolución catódica de un producto conductor adherido al electrodo y originado por la oxidación de la plata en presencia de iones SCN^- .

En régimen de difusión pura (Fig 77) se aprecia en las curvas (i,E) un pico en oxidación a $-0,30$ V y el mismo pico de reducción registrado anteriormente. El pico de oxidación se corresponde con la onda de difusión, obteniéndose un pico por agotarse la especie SCN^- en las proximidades del electrodo.

A la vista de los resultados experimentales, podemos afirmar de una forma cualitativa que la oxidación de un electrodo de Ag en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida, conduce a la formación de una especie insoluble, conductora y adherente, posiblemente $\text{AgSCN}\downarrow$. La medida del número de

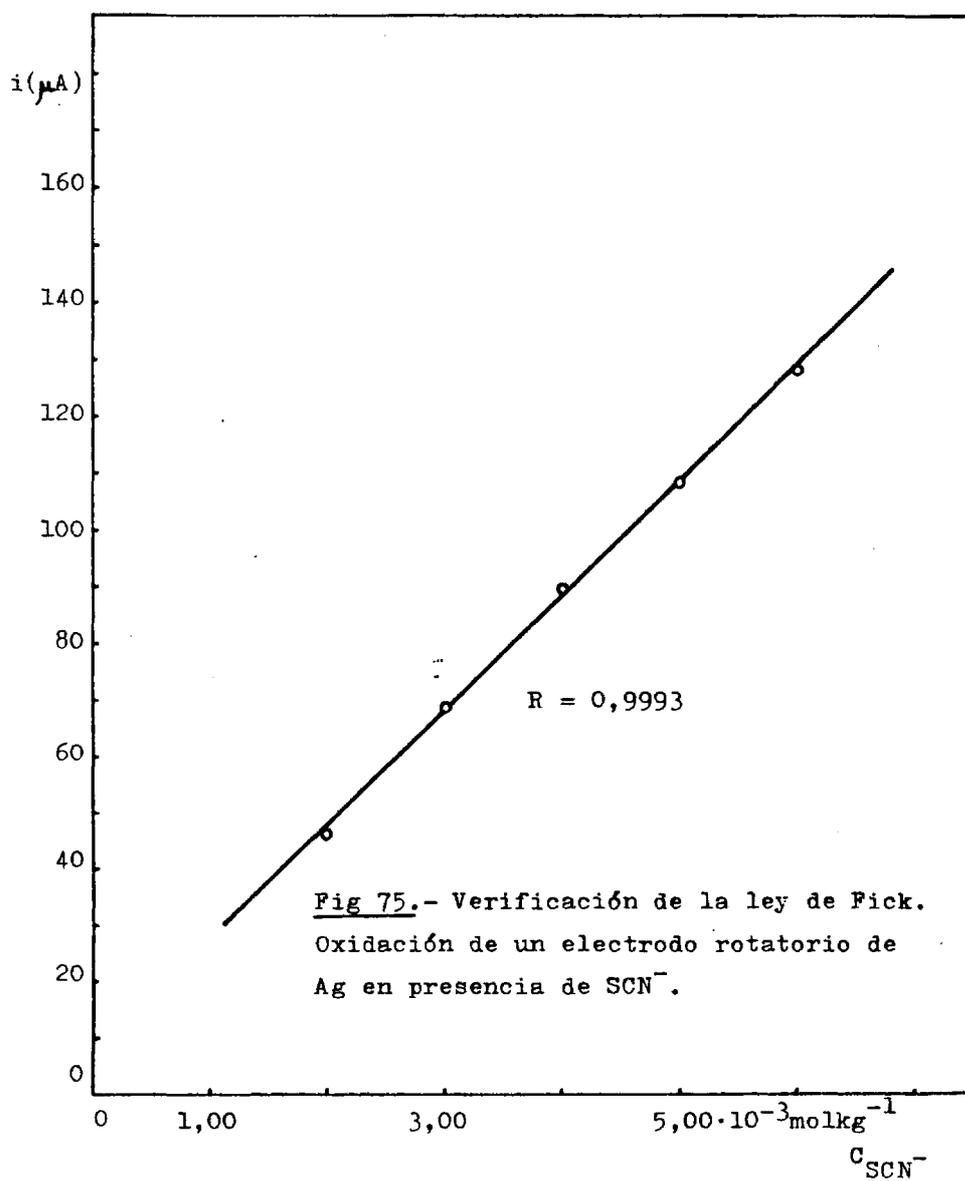
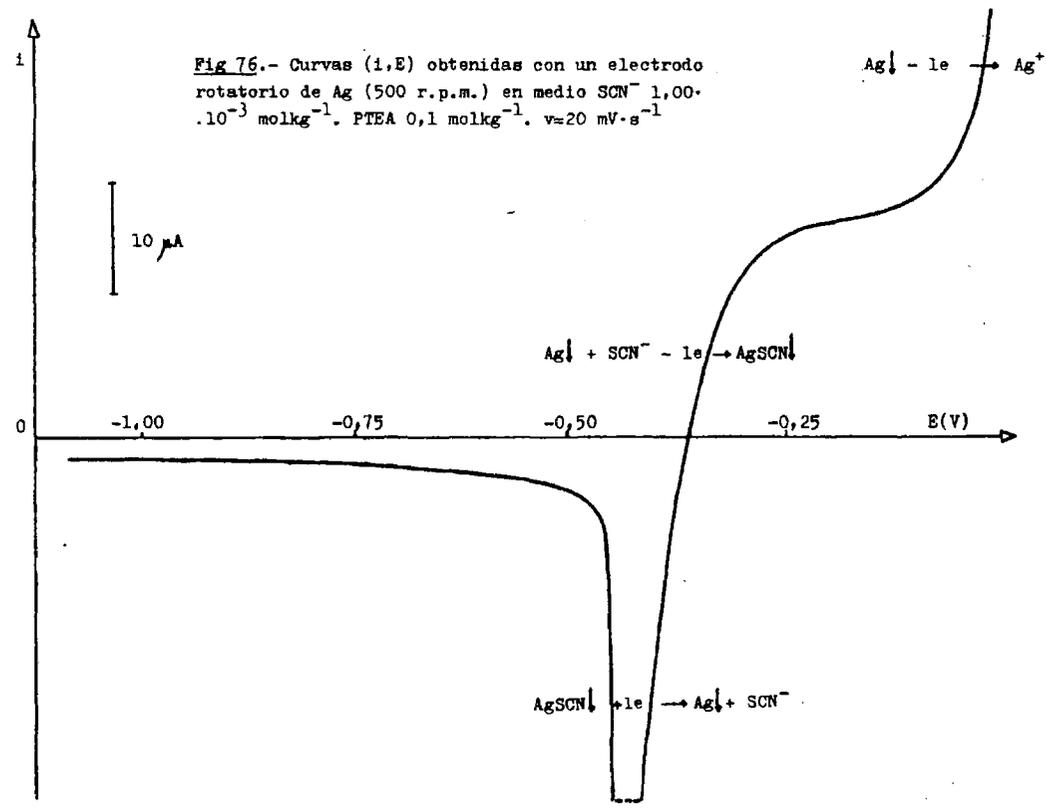
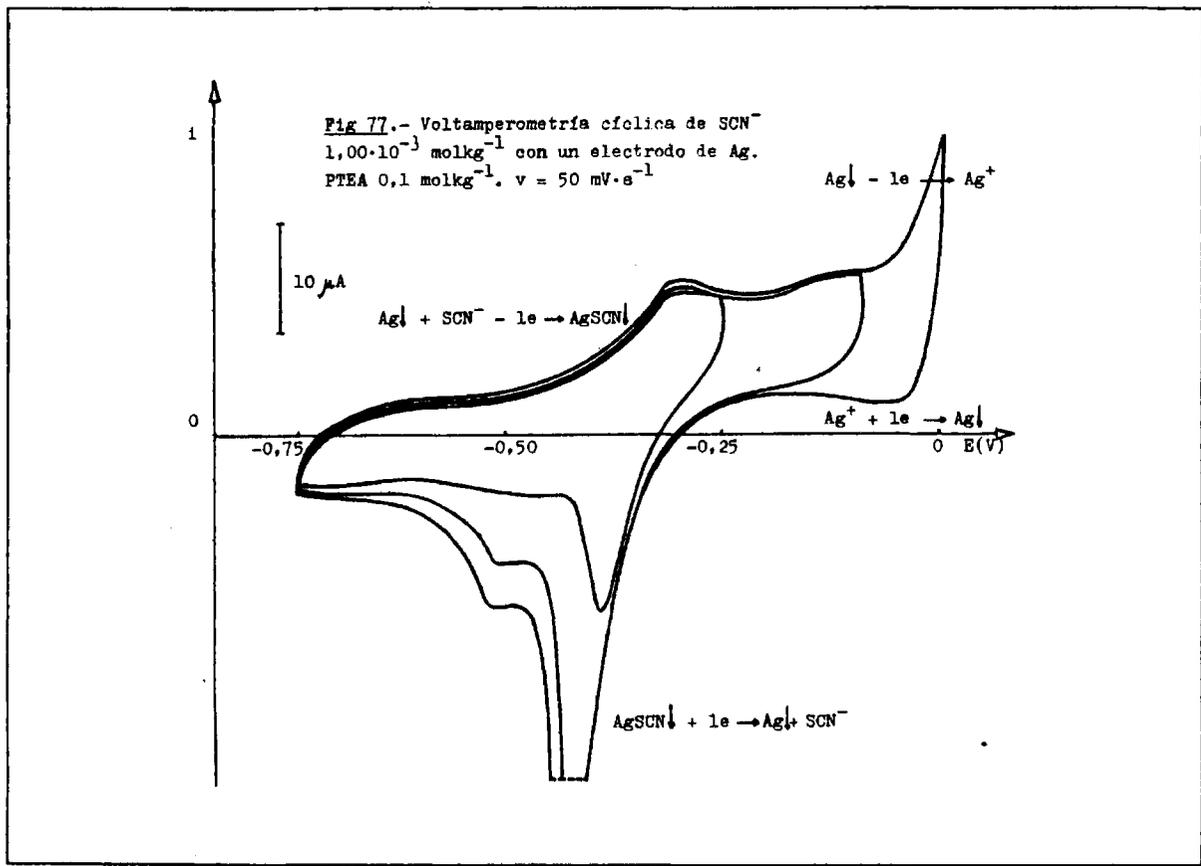


Fig 76.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Ag (500 r.p.m.) en medio $\text{SCN}^- 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$. PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$. $v=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$





002

electrones involucrados en el proceso, confirmaré la naturaleza del producto de reacción.

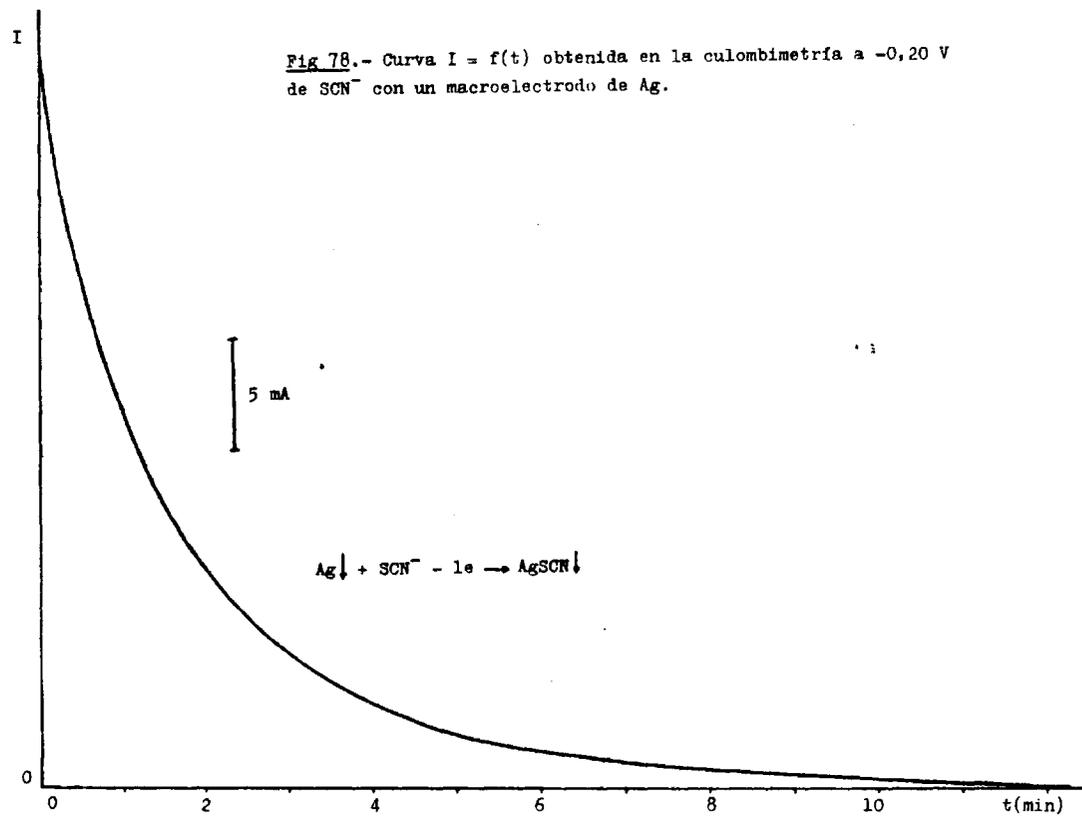
III.6.3.2) Culombimetrías a potencial controlado--
de la oxidación de un macroelectrodo--
de Ag (rejilla) en presencia de disolu-
ciones de ion tiocianato.

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una rejilla de plata de 75 x 15 mm y 1 mm² de paso de luz. El electrodo de referencia estaba formado por el sistema Ag↓/Ag⁺ 0,01 molkg⁻¹ y el electrodo auxiliar por un hilo de platino cilíndrico introducido en una disolución de DMSO₂ fundida saturada de PTEA en un compartimento separado.

Como electrolito fondo se empleo PTEA en concentración 0,1 molkg⁻¹. Con un potencial de trabajo de -0,125 V se llevaron a cabo distintas experiencias obteniendo en todos los casos un gran valor de la corriente residual de fondo que motivaba una inestabilidad en el registro de la intensidad de la corriente de electrolisis, pudiéndose observar que -0,20 V es un potencial muy adecuado para realizar las experiencias. Previa electrolisis del medio exento de SCN⁻ hasta intensidad de corriente constante, se adicionaron porciones de 200 mg de disolución sólida de ion SCN⁻ en DMSO₂ (3,99 · 10⁻⁵ moles), registrándose las curvas I = f(t) como muestra la figura 78.

Para una sensibilidad de 1,97 mA·cm⁻¹ y una velocidad de-

Fig 78.- Curva $I = f(t)$ obtenida en la coulombimetría a $-0,20$ V de SCN^- con un macroelectrodo de Ag.



registro de $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, fueron recortados rectángulos del pa
pel registrador correspondientes a 7,5 Cul, con un peso medio-
de 0,6075 g. Las seis experiencias realizadas arrojaron los re
sultados recogidos en la tabla XIII siguientes:

Tabla XIII.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a $-0,20\text{V}$
de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida, em-
pleando macroelectrodos de Ag.

<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q(Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,2938	3,627	$3,76 \cdot 10^{-5}$
0,3159	3,900	$4,04 \cdot 10^{-5}$
0,3076	3,798	$3,94 \cdot 10^{-5}$
0,2999	3,702	$3,84 \cdot 10^{-5}$
0,2952	3,644	$3,78 \cdot 10^{-5}$
0,2915	3,599	$3,73 \cdot 10^{-5}$

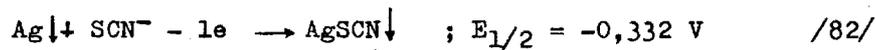
a partir de estos valores se obtiene un valor medio estadísti-
co de $(3,85 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$ moles.

La relación entre los moles de electrones involucrados en-
la reacción electroquímica y la cantidad de ion SCN^- añadido -
será:

$$\text{moles e} : \text{moles } \text{SCN}^- = 3,85 \cdot 10^{-5} : 3,99 \cdot 10^{-5} = 0,95 \approx 1 ; 1e/\text{SCN}^-$$

Considerando que el producto de la reacción electroquímica
está constituido por un sólido blanco insoluble en el medio —
fundido y que el valor obtenido para la relación $n^{\circ}e/\text{SCN}^-$ es -
la unidad, podemos afirmar que la oxidación de un electrodo de

plata en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida (127°C) conduce a la formación de $\text{AgSCN}\downarrow$ de acuerdo con la reacción electroquímica siguiente:



III.6.3.3) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion tiocianato empleando macroelectrodos de Ag. Métodos indicadores.

Conocida la naturaleza de la reacción electroquímica producida /82/ se podrán llevar a cabo valoraciones coulombimétricas de ion SCN^- con macroelectrodos de plata, ya que el rendimiento de corriente de electrolisis es del 100% como se demuestra a continuación en la figura (79)

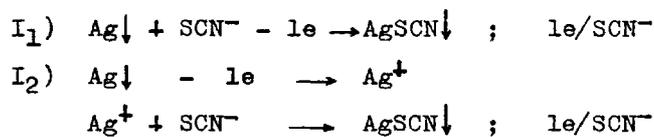
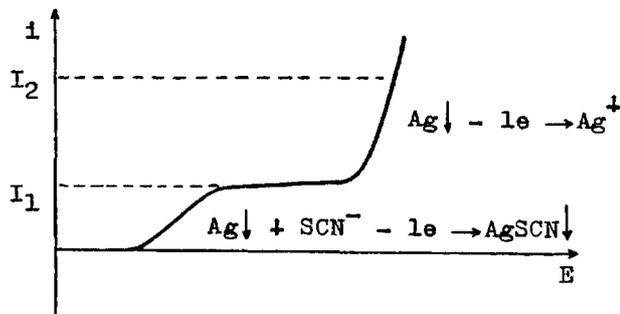


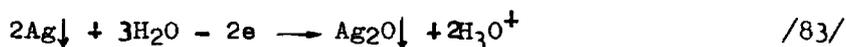
Figura 79.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de - Ag en presencia de SCN^- .

La técnica electroquímica empleada además de utilizarse -- con éxito para confirmar la naturaleza de la reacción electroquímica de oxidación de un electrodo de Ag en presencia de di soluciones de ion SCN^- , se aplicará preferentemente como méto do cuantitativo de determinación de la concentración de los -- iones tiocianato.

Los electrodos de trabajo y auxiliar utilizados, han sido los mismos que en el apartado anterior. Como electrolito fondo se empleó PTEA en concentración $0,1 \text{ molkg}^{-1}$. La intensidad de corriente de electrolisis fue 40 mA, aplicada durante in-- intervalos de diez segundos. Como método electroquímico indicador se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un microelectrodo de Ag como electrodo indicador y el electrodo de $\text{Ag}^{\downarrow}/\text{Ag}^+$ ($0,01 \text{ molkg}^{-1}$) como electrodo de referencia.

Introducidos $3,99 \cdot 10^{-5}$ moles de ion SCN^- (200 mg de di-- solución sólida concentrada) se hizo circular la corriente -- de electrolisis, sin poder registrarse la diferencia de poten cial establecida entre los electrodos mediante el circuito in dicador a lo largo de la valoración, ya que estos valores son muy inestables y no hay posibilidad de llevar a cabo su medi-- da. Asimismo se observa adherido a la frita de vidrio del com partimento catódico un depósito pardo soluble en HNO_3 , que -- pensamos se trate de $\text{Ag}_2\text{O}^{\downarrow}$ formado por oxidación de la plata-- del macroelectrodo en presencia de H_2O residual existente en-- el medio fundido y que obedece a la reacción electroquímica --

siguiente:



Al comienzo de la valoración coulombimétrica se produce una turbidez, y cuando todo el ion SCN^- ha precipitado como $\text{AgSCN}\downarrow$ el electrodo indicador debería adoptar el potencial de equilibrio del sistema $\text{Ag}\downarrow/\text{Ag}^+$, permaneciendo experimentalmente invariable y produciéndose el precipitado pardo. Hasta no sobrepasarse el punto de equivalencia teórico, todos los potenciales medidos serían mixtos. Por ello, y a la vista de los resultados experimentales decidimos emplear como método electroquímico indicador del punto de equivalencia una amperometría a $E = -0,20$ V valor utilizado en las coulombimetrías a potencial controlado, que proporcionó resultados satisfactorios.

El potencial se fija con ayuda de un montaje potencióstático en el que intervienen tres electrodos: electrodo indicador, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. La naturaleza de cada uno de ellos ha sido indicada anteriormente.

Se llevaron a cabo valoraciones coulombimétricas de 20 g de DMSO_2 fundida conteniendo $3,99 \cdot 10^{-5}$ moles de ion SCN^- , registrando en el circuito indicador la variación $i = f(t)$. Una vez valorada la disolución y pasado el punto de equivalencia teórico, sobre la misma disolución se añadieron otros $4,00 \cdot 10^{-5}$ moles de ion SCN^- prosiguiendo la valoración cu-

lombimétrica, siendo éstas las únicas condiciones experimentales que proporcionan un cambio de pendiente en la representación $i = f(t)$ (Fig 80). Puesto que no se puede obtener experimentalmente el t_{eq} correspondiente a la valoración de -- los primeros $3,99 \cdot 10^{-5}$ moles de ion SCN^{-} , el tiempo de paso de corriente que corresponde a la valoración culombimétrica de cada una de las adiciones de ion SCN^{-} posteriores se obtendrá por diferencia entre dos valores consecutivos.

Los resultados experimentales han sido los siguientes -- (Tabla XIV):

Tabla XIV..- Resultados obtenidos en la valoración culombimétrica de ion SCN^{-} con macroelectrodos de Ag.

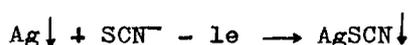
<u>t(s)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>moles Ag^{+}</u>
110,0	4,400	$4,56 \cdot 10^{-5}$
99,0	3,960	$4,10 \cdot 10^{-5}$
101,0	4,040	$4,19 \cdot 10^{-5}$
91,0	3,640	$3,77 \cdot 10^{-5}$

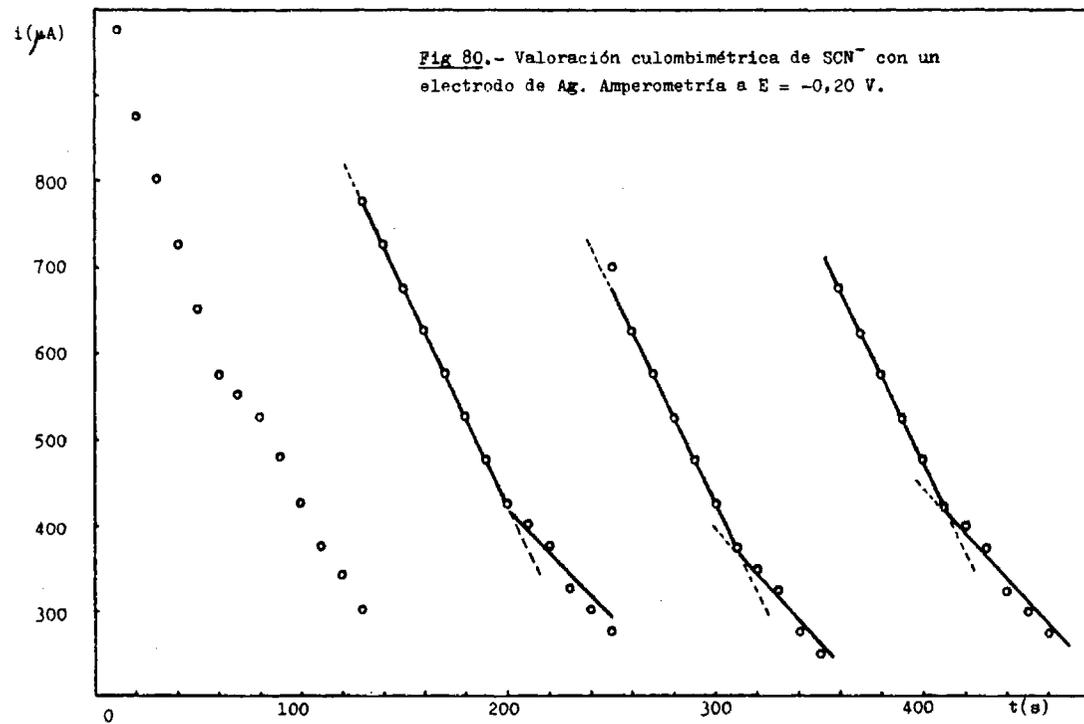
con un valor medio estadístico de $(4,16 \pm 0,51) \cdot 10^{-5}$ moles.

La relación Ag^{+}/SCN^{-} será por tanto:

$$\text{moles } Ag^{+} : \text{moles } SCN^{-} = 4,16 \cdot 10^{-5} : 3,99 \cdot 10^{-5} = 1,04 \simeq 1$$

resultado que confirma la producción de la reacción electroquímica





010

Como método electroquímico cuantitativo de determinación de la concentración del ion SCN^- , se obtienen resultados poco reproducibles, con un valor medio que presenta el 4% de error por exceso. Se llevó a cabo el trazado de las curvas (i,E) a lo largo de las valoraciones coulombimétricas empleando como electrodo de trabajo el microelectrodo de plata utilizado anteriormente, observando en el punto de equivalencia teórico un gran valor positivo de la corriente residual, por lo que es preciso la producción de iones Ag^+ en más exceso para poder registrar una intensidad resultante negativa. Se observa asimismo el establecimiento de potenciales límite a lo largo de toda la valoración, haciendo inadecuado el empleo de métodos potenciométricos para la detección del punto de equivalencia.

Proponemos, por ello, la utilización de otras técnicas de valoración de iones SCN^- como puede ser la valoración coulombimétrica empleando macroelectrodos de Hg, que proporciona resultados exactos como se detalla más adelante.

III.6.3.4) Determinación de tiocianato por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica. Resultados obtenidos: parámetros óptimos, cuantitatividad, límite de detección, regresión.

La adherencia y conductividad eléctrica de los depósitos de $\text{AgSCN} \downarrow$ sobre electrodos de Ag, permite llevar a cabo un estudio voltamperométrico con objeto de optimizar los parámetros para la determinación cuantitativa de ion SCN^- , por electrodeposición sobre electrodos de plata y posterior redi solución catódica.

El microelectrodo de trabajo utilizado estaba formado por un hilo de plata de 5 x 1 mm, con una superficie de 0,16 cm^2 . Como electrolito fondo empleamos PTEA en concentración 0,1 molkg^{-1} .

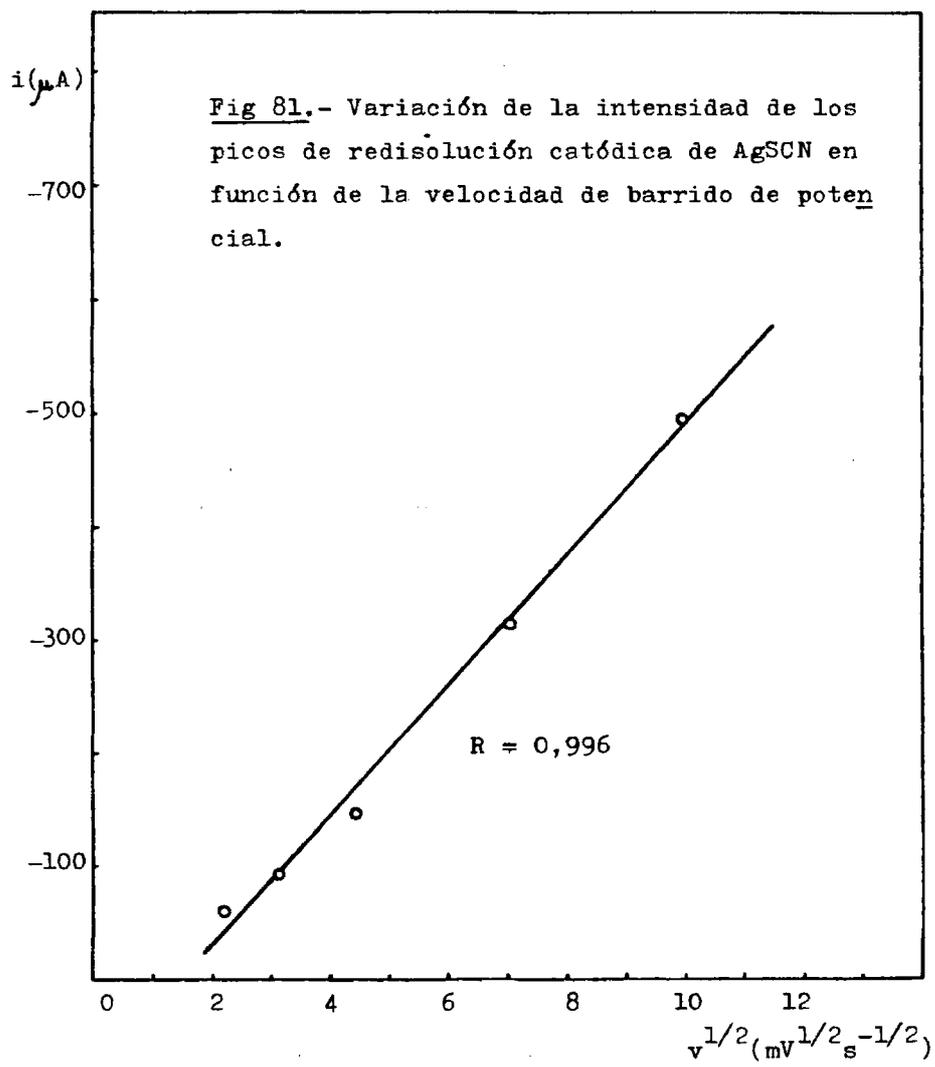
En primer lugar estudiamos el potencial óptimo de electrodeposición, que ha de tener un valor tal que se detecte la corriente de difusión. Con una concentración de SCN^- 1,00 $\cdot 10^{-4}$ molkg^{-1} electrodepositamos durante tiempos comprendidos entre 5 y 60 s a potenciales que variaron entre -0,3 y -0,1 V obteniendo al redissolver picos de altura proporcional al tiempo de electrodeposición.

Elegimos el valor de -0,275 V como potencial óptimo de electrodeposición ya que es el que proporciona mejores resultados experimentales, suministrando además un único pico de redisolución. Con un tiempo de electrodeposición arbitrario (20 s) la representación de alturas de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial es lineal para el intervalo 5 - 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, obteniéndose un coe

ficiente de regresión $R = 0,996$ (Fig 81). La velocidad de barrido más apropiada es $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ que suministra picos muy bien desarrollados y redisoluciones totalmente cuantitativas.

El tiempo de electrodeposición estará en función de la concentración de ion SCN^- a determinar. Desde $1,18 \cdot 10^{-8} \text{ molkg}^{-1}$ hasta $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ molkg}^{-1}$ y para una concentración fija de SCN^- las representaciones $i = f(t)$ son lineales, si bien ensayados diversos tiempos de electrodeposición en ningún caso se observan picos de redisolución de altura proporcional a la concentración de ion SCN^- . Solamente para concentraciones superiores a $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ la altura de los picos de redisolución guarda relación con la concentración de ion SCN^- . Con una concentración $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ obtenida por adición, a 20 g del disolvente fundido, de 10 mg de disolución sólida concentrada de iones tiocianato, los picos de redisolución del AgSCN aumentan de altura conforme se incrementa el tiempo de electrodeposición (Fig 82) siendo la representación $i = f(t)$ una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,998$ (Fig 83). De dicha representación escogimos como tiempo óptimo de electrodeposición 30 s.

Una vez fijados los parámetros: $E = -0,275 \text{ V}$; $V=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ $t = 30 \text{ s}$; superficie del electrodo $0,16 \text{ cm}^2$ y electrolito fondo PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$, electrodepositamos y redisolvimos iones SCN^- de disoluciones en DMSO_2 de concentraciones que variaron desde $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ hasta $9,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$, obtenien-



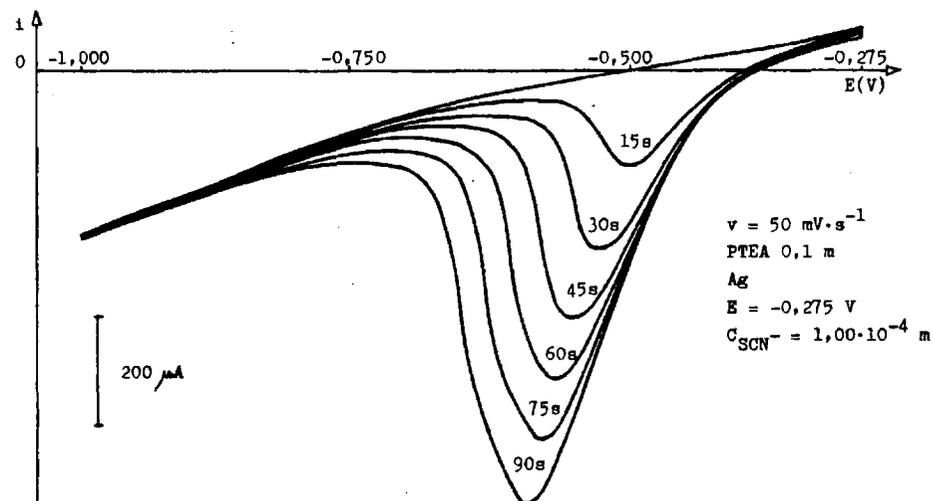
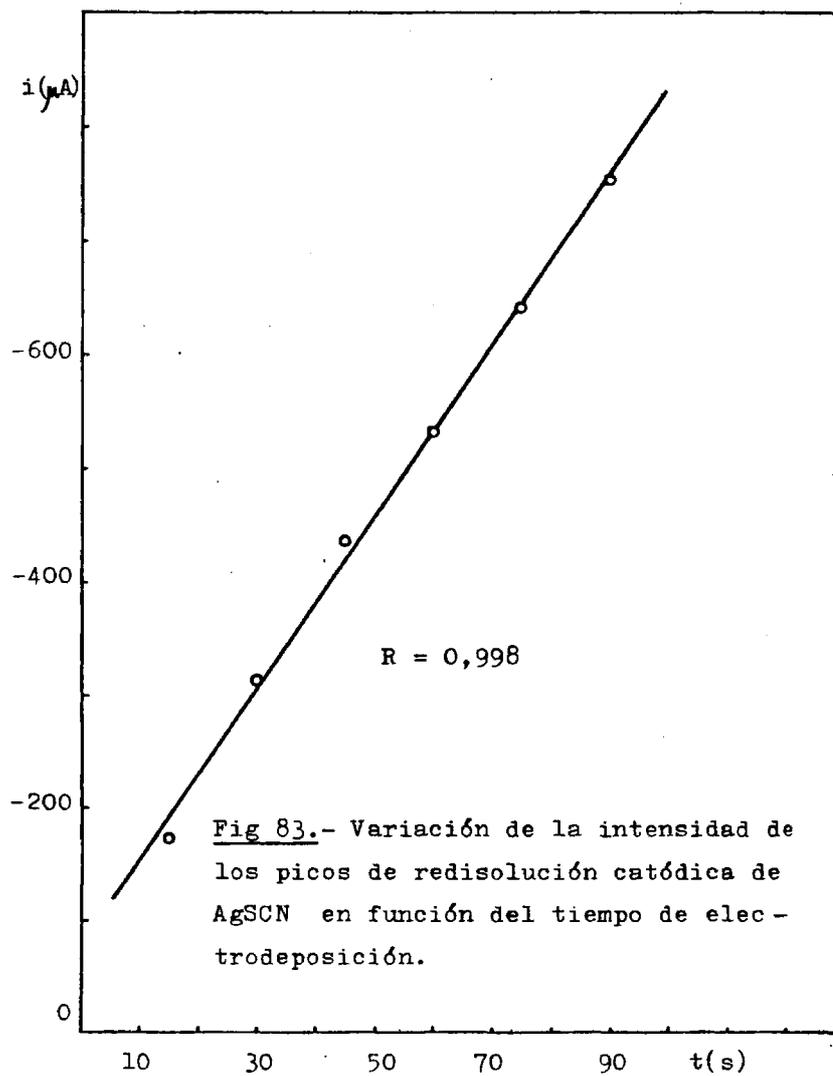


Fig 82.- Picos de redisolución catódica de AgSCN
 obtenidos a diferentes tiempos de electrodeposi-
 ción.

215



do picos de redisolución de alturas mayores al aumentar la concentración de ion SCN^- . En la figura 84 se registra el fenómeno hasta concentraciones de $6,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$. Las superiores se registraron con menor sensibilidad.

La representación de las intensidades de los picos de redisolución del AgSCN en función de la concentración de ion SCN^- (Fig 85) es una línea recta con un coeficiente de regresión, $R = 0,9990$ en el intervalo estudiado. Las concentraciones inferiores a $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ no proporcionan respuesta lineal, y las superiores a $9,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ precisan de un tiempo de electrodeposición inferior.

En las condiciones indicadas la redisolución es totalmente cuantitativa. Electrodeposiciones y redisoluciones del medio exento de SCN^- no conducen a la aparición de ningún pico.

La menor cantidad de ion SCN^- que proporciona respuesta lineal es $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ que corresponde a una concentración de ion SCN^- en DMSO_2 fundida de 5,8 ppm.

Para concentraciones del orden de $10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ también es aplicable la técnica puesta a punto, precisándose un tiempo de electrodeposición de 20 s (Fig 86). La representación $i = f(C)$ es una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,998$ (Fig 87).

La escasa sensibilidad del electrodo de trabajo para con-

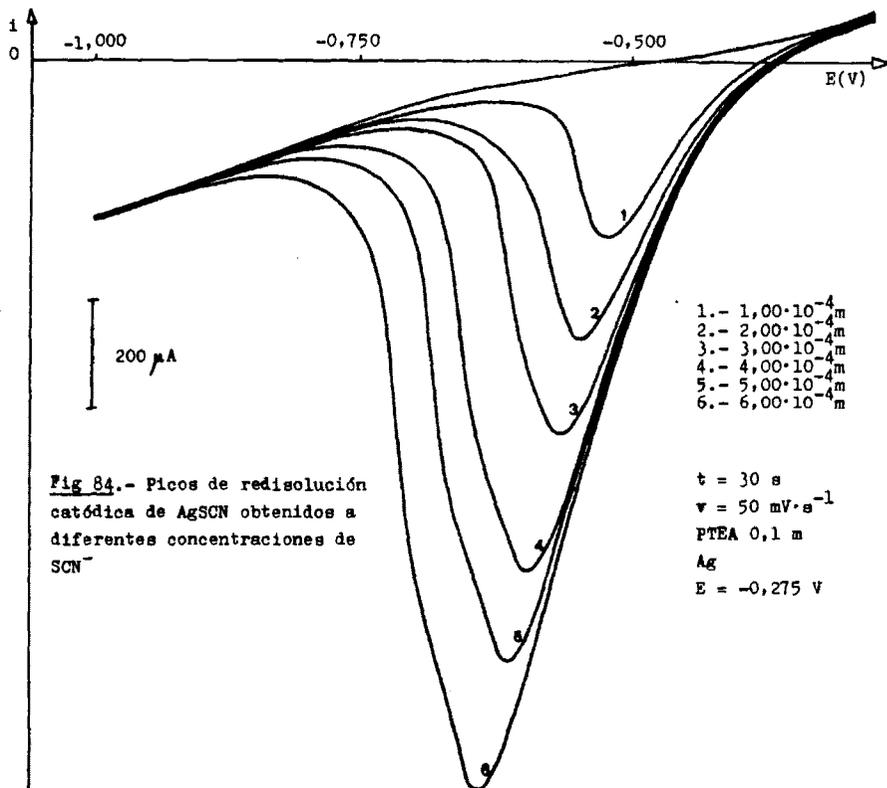
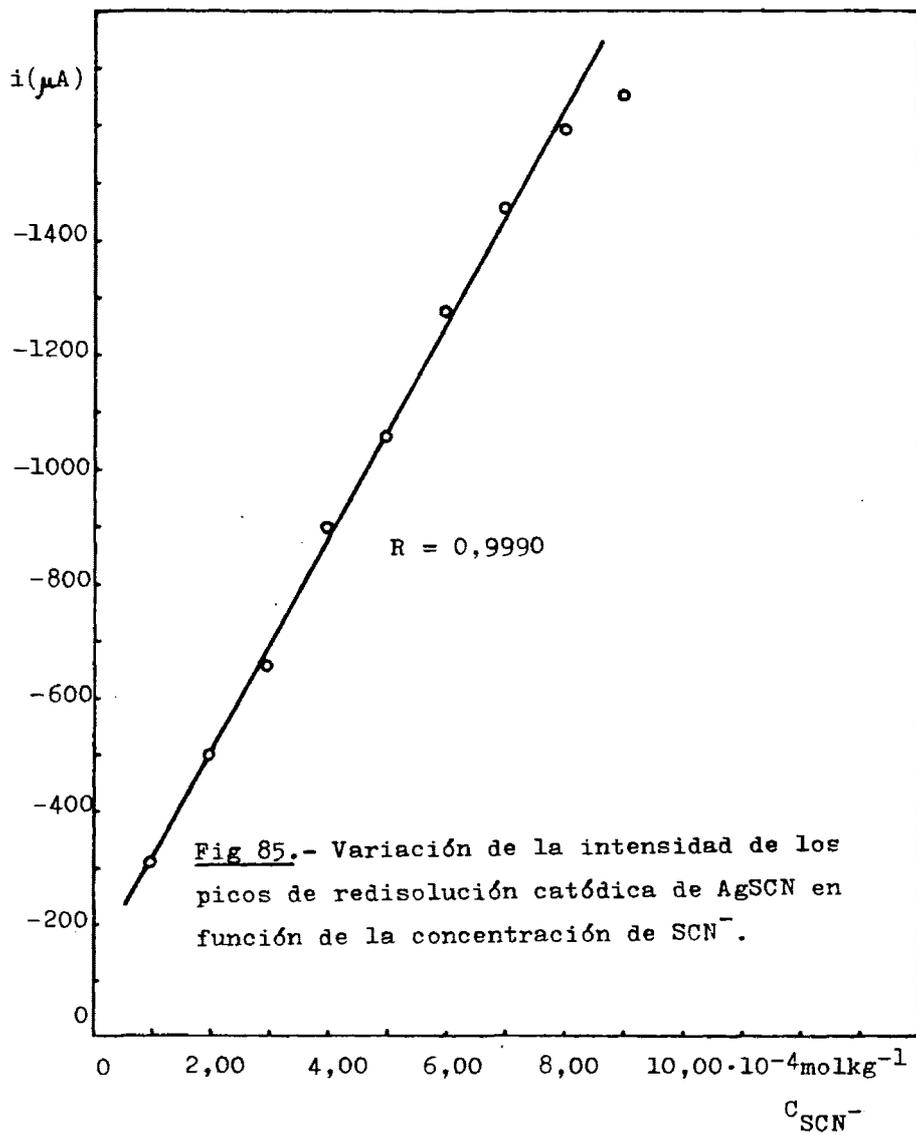
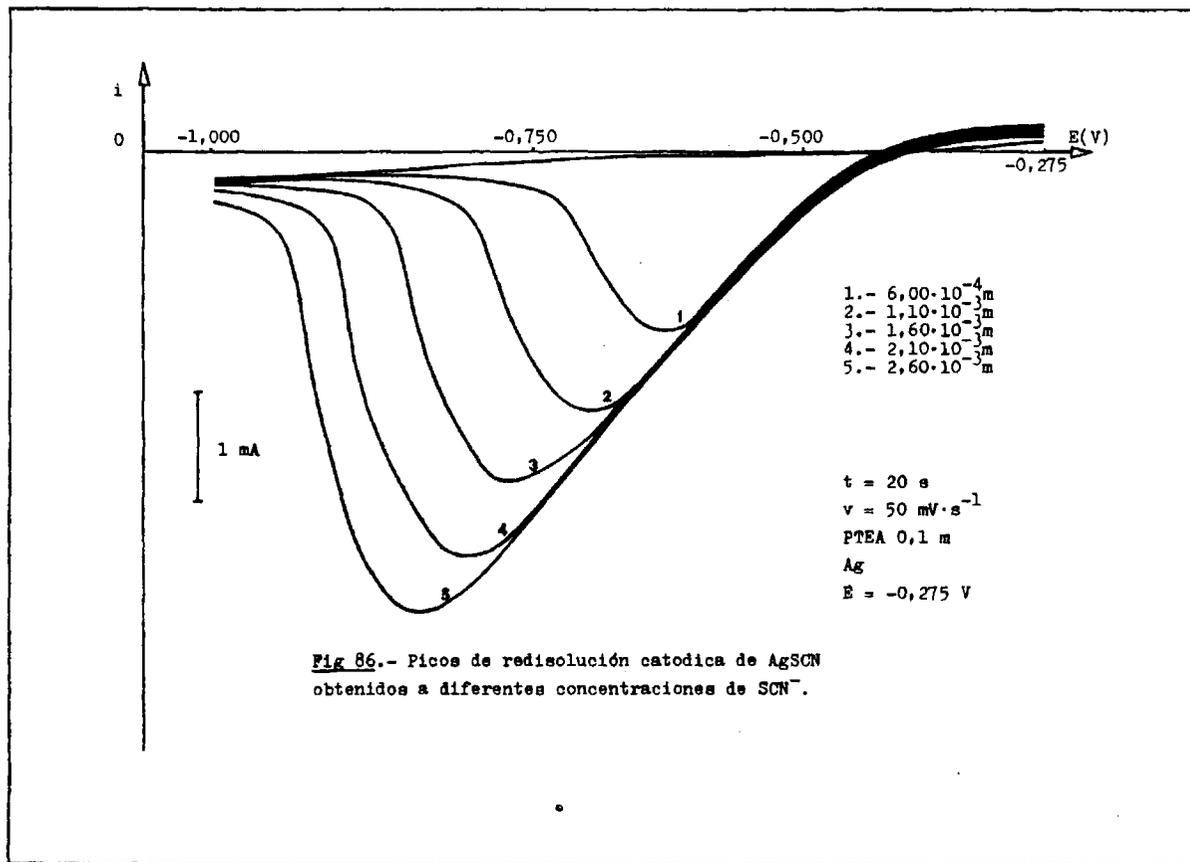
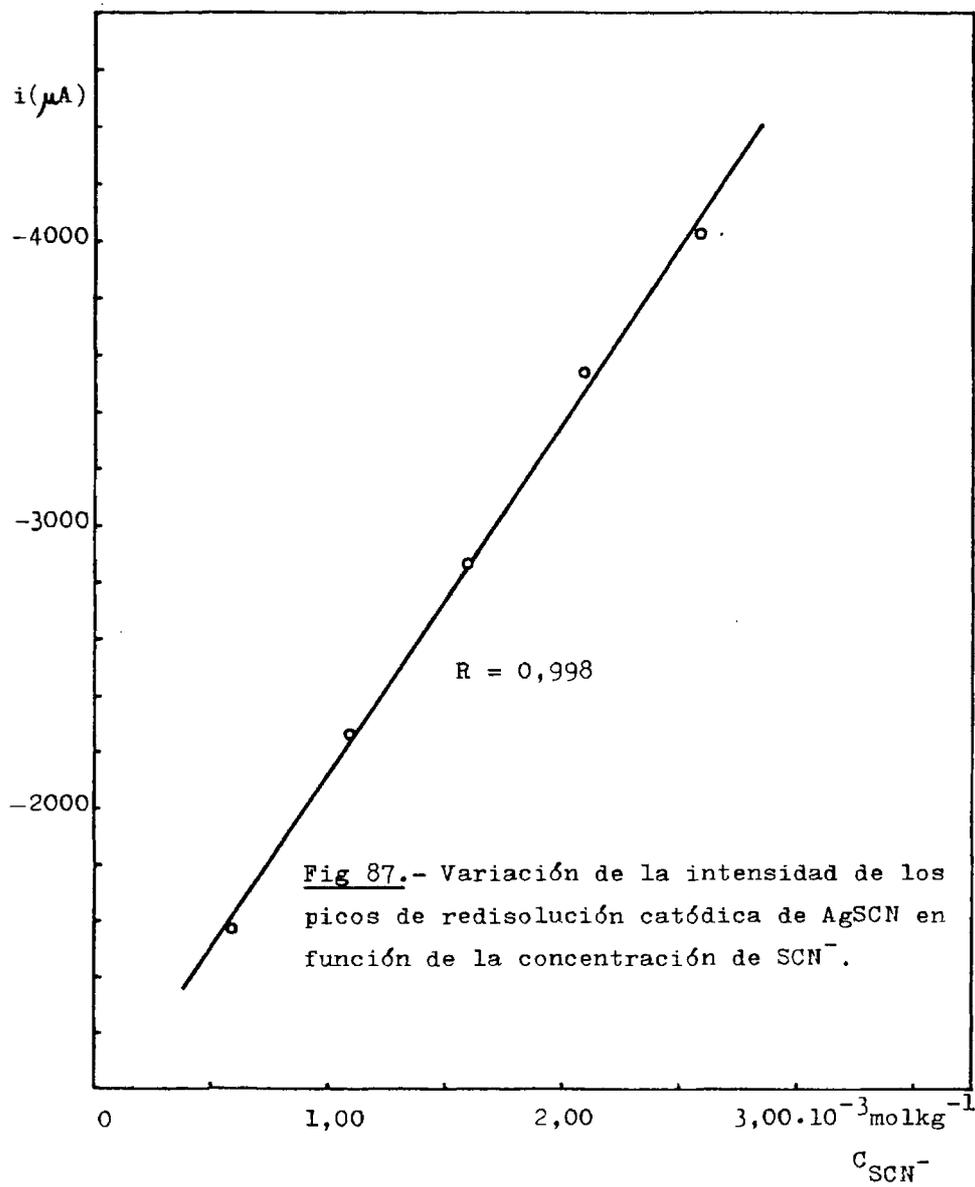


Fig 84.- Picos de redisolución
 catódica de AgSCN obtenidos a
 diferentes concentraciones de
 SCN⁻





210

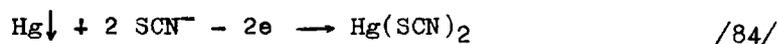


centraciones de ion SCN^- inferiores a $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ debe obedecer a un recubrimiento del electrodo por Ag_2O ↓ originado por oxidación de la plata del electrodo en presencia del agua residual en la DMSO_2 fundida, que se produce simultáneamente a la reacción de formación de AgSCN ↓ , y que resta sensibilidad al electrodo. Para concentraciones de SCN^- superiores a la indicada las adiciones de pequeñas cantidades de --- agua al medio fundido no alteran experimentalmente la altura de los picos de redisolución ni modifican su hábito.

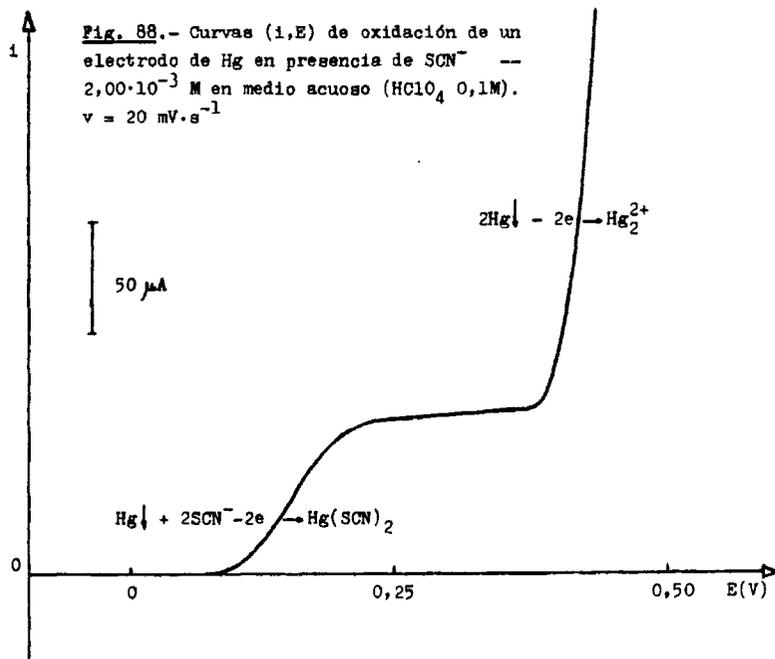
III.6.4) Empleo de electrodos de Hg.

III.6.4.1) Oxidación de un electrodo de gota de Hg en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

En disoluciones acuosas de HClO_4 0,1 M la oxidación de un electrodo de Hg en presencia de iones $\text{SCN}^- 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ conduce en las curvas (i,E) a la aparición de una onda de oxidación - con un potencial de onda media de 0,14 V (ECS) (Fig 88), coincidiendo con la observada por Kolthoff y Miller (64) y que -- obedece a la reacción electroquímica siguiente:



En DMSO_2 fundida (127°C) hemos efectuado el mismo estudio



223

observándose un comportamiento electroquímico distinto con -- los electrodos de Hg y Au(Hg) cuando se oxidan en presencia de iones SCN^- (Fig 89). El de Au(Hg) en estas condiciones se comporta como uno de oro metálico. Por esta razón como electrodo de trabajo utilizamos uno de mercurio metálico contenido en un compartimento de vidrio en forma de jota, presentando una superficie efectiva de $7,1 \text{ mm}^2$.

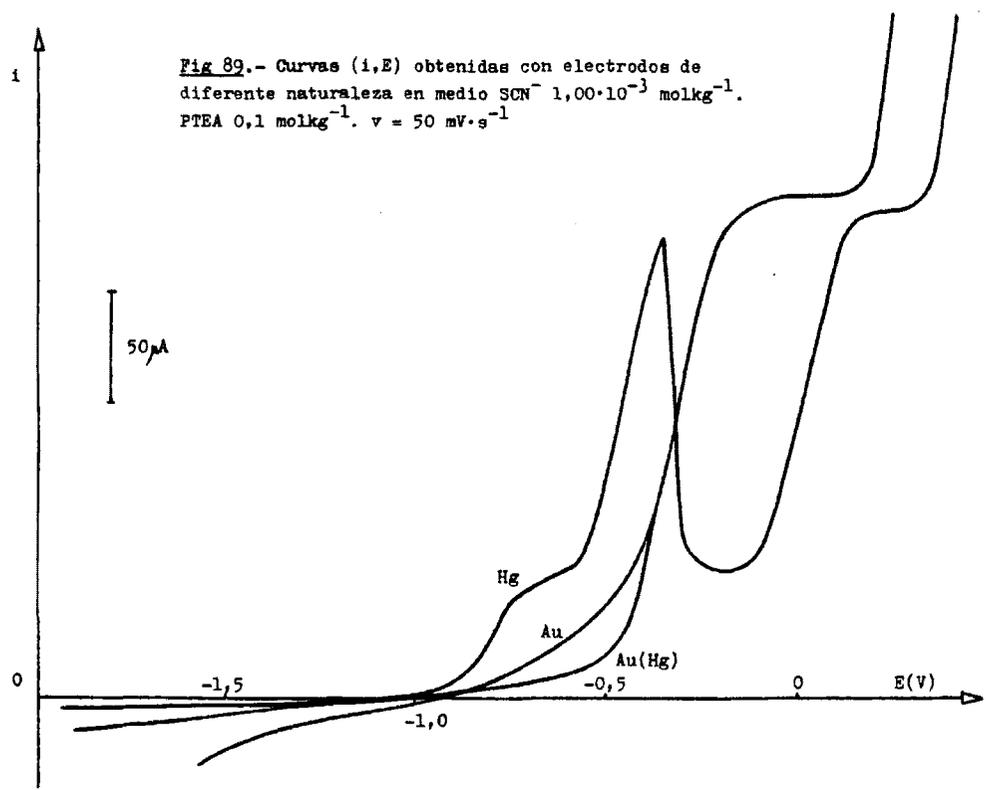
La oxidación de este electrodo en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida suministra ondas de oxidación de alturas proporcionales a la concentración de ion SCN^- en disolución (Fig 90), siendo la representación $i = f(\theta)$ (Fig 91) una línea recta con un coeficiente de regresión $R = 0,9997$ en el intervalo de concentraciones ensayado de $2,00 \cdot 10^{-3}$ a $6,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$, por lo que la ley de difusión de Fick queda verificada.

Si el barrido de potencial se efectúa en el sentido positivo \rightarrow negativo, se reproducen las ondas de difusión, sin registrarse ningún pico de redisolución catódica, por lo que no se produce $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2 \downarrow$ o de formarse no queda adherido a la superficie del electrodo.

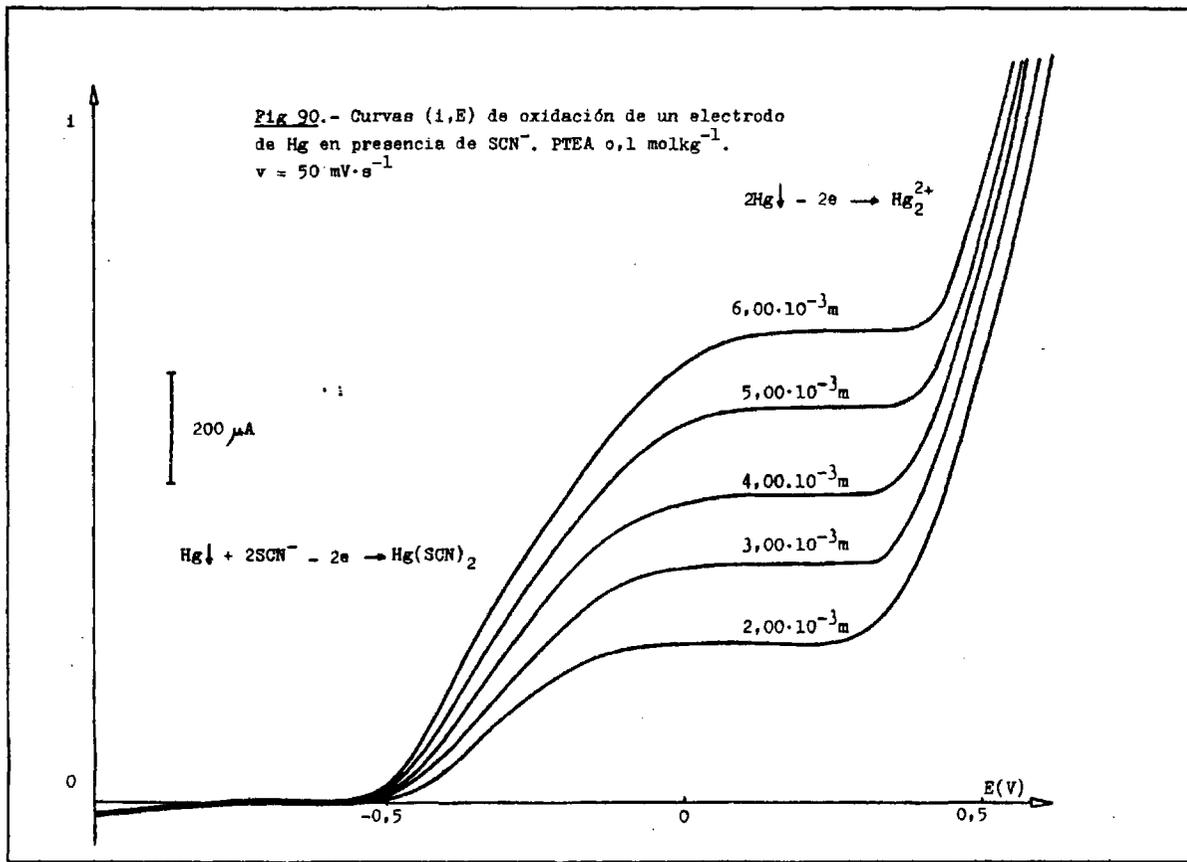
Las ondas de oxidación desarrolladas tienen un potencial de onda media estadístico de $-0,352 \text{ V} \pm 0,008 \text{ V}$ ($\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$) -- para una concentración de SCN^- $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$, y seis -- determinaciones.

En régimen de difusión pura se registra a $-0,20 \text{ V}$ (Fig 92)

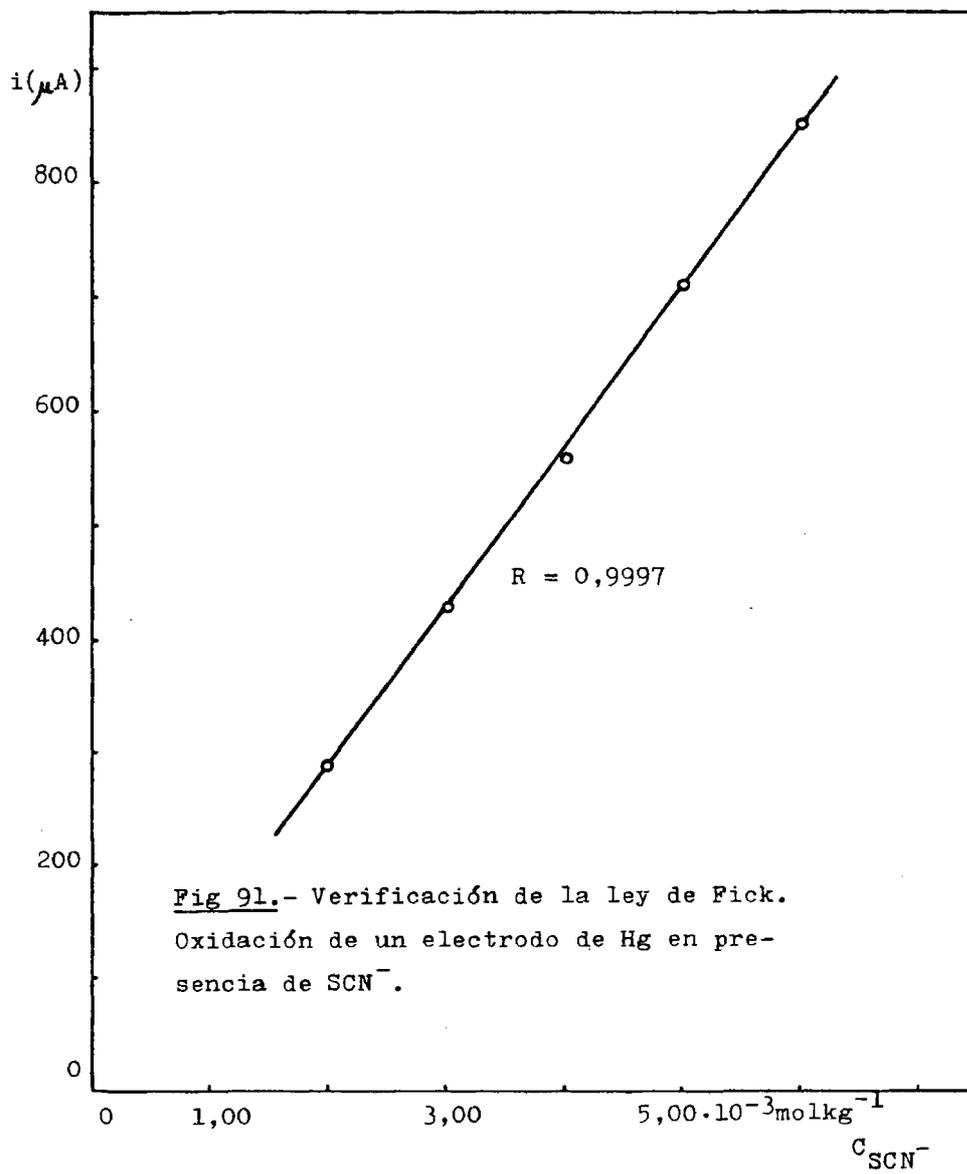
Fig 89.- Curvas (i,E) obtenidas con electrodos de diferente naturaleza en medio $\text{SCN}^- 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$. PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



225



910



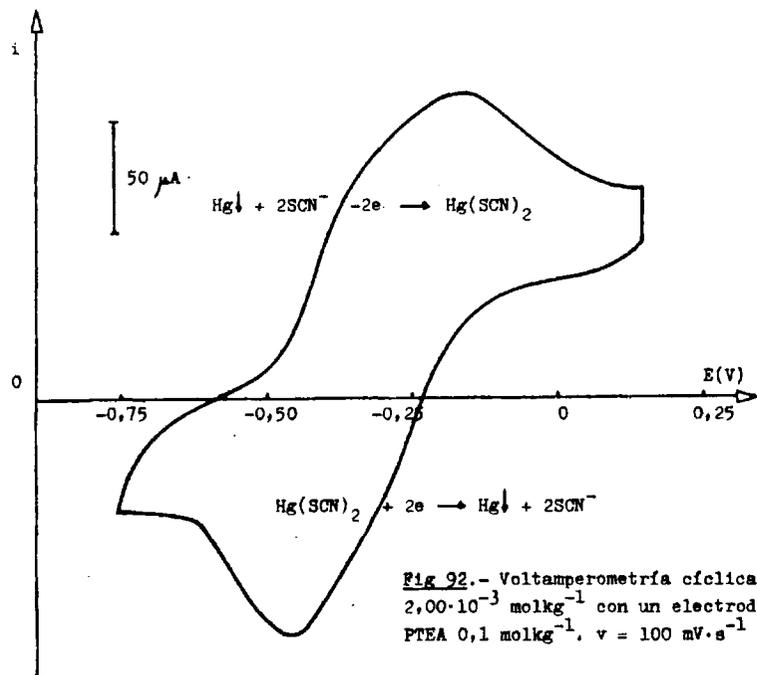
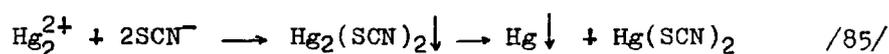


Fig 92.- Voltamperometría cíclica de SCN^-
 $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ con un electrodo de Hg.
 PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

un pico de oxidación correspondiente a la onda de difusión, y a -0,46 V un pico de reducción del producto originado por oxidación del electrodo en presencia de iones tiocianato, y que permanece en las proximidades del electrodo sin difundir al seno de la disolución.

Se observa experimentalmente que el $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2\downarrow$ obtenido en DMSO₂ fundida por reacción química entre los respectivos iones y que constituye un sólido insoluble de color blanco, se dismuta proporcionando $\text{Hg}\downarrow$ y disoluciones incoloras de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ según las reacciones químicas siguientes:



por lo que la oxidación de un electrodo de Hg en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO₂ fundida debe conducir a la formación de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. La medida del número de electrones involucrados en el proceso indicará la naturaleza del producto de la reacción.

III.6.4.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación anódica de un macroelectrodo de Hg en presencia de iones tiocianato.

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una masa de mercurio metálico con una superficie aproximada de 8,5 - cm². Como electrodo auxiliar empleamos un microelectrodo de Pt

cilíndrico de 5 x 1 mm introducido en un compartimento conteniendo una disolución de DMSO₂ fundida saturada de PTEA y en contacto con la disolución a través de una placa de vidrio de porosidad 4. Como electrodo de referencia se utilizó el formado por el sistema Ag↓/Ag⁺ 0,01 molkg⁻¹.

El régimen de difusión estacionario era producido por un agitador en forma de hélice accionado por un motor a 625 r.p.m. Para asegurar la conductividad eléctrica del medio se empleó PTEA en concentración 0,1 molkg⁻¹. Las disoluciones fueron deoxigenadas por burbujeo de nitrógeno gaseoso puro a través de las mismas. El potencial de trabajo aplicado fue 0,20 V, correspondiente a la intensidad límite de difusión de la onda de oxidación, y al cual se midieron las intensidades para la verificación de la ley de Fick.

Una vez efectuada la preelectrolisis del medio exento de SCN⁻ hasta corriente constante se añadieron 3,99 · 10⁻⁵ moles de ion SCN⁻ (200 mg de la disolución concentrada), registrando la curva I = f(t) (Fig 93). Cuando la intensidad permaneció constante, sobre la misma disolución se añadieron otros 3,99 · 10⁻⁵ moles repitiendo el proceso ocho veces. El tiempo implicado en cada una de las electrolisis fue del orden de 30 minutos.

Para una sensibilidad de 7,87 · 10⁻¹ mA · cm⁻¹ y una velocidad de registro de 1 cm · min⁻¹ fueron recortados rectángu-

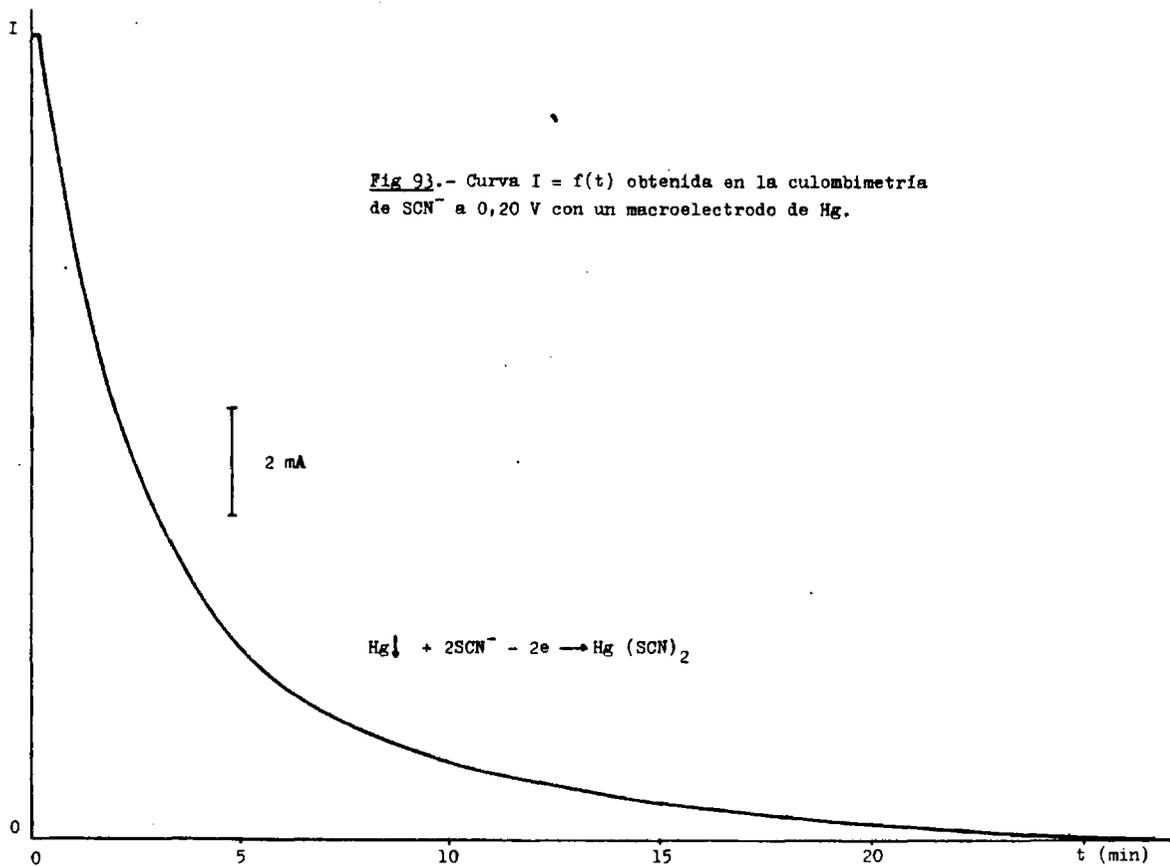


Fig 9.- Curva $I = f(t)$ obtenida en la coulombimetría de SCN^- a 0,20 V con un macroelectrodo de Hg.

los del papel registrador correspondientes a 6 Cul con un peso medio de 0,6093 g. Una vez recortadas las áreas experimentales y realizados los cálculos oportunos se obtienen los resultados que figuran en la tabla XV:

Tabla XV.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a 0,20 V - de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida, empleando macroelectrodos de Hg.

<u>Peso de papel (g)</u>	<u>Q (Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,3588	3,533	$3,66 \cdot 10^{-5}$
0,3573	3,518	$3,65 \cdot 10^{-5}$
0,3709	3,652	$3,78 \cdot 10^{-5}$
0,3474	3,421	$3,55 \cdot 10^{-5}$
0,3596	3,541	$3,67 \cdot 10^{-5}$
0,3466	3,413	$3,54 \cdot 10^{-5}$
0,3644	3,588	$3,72 \cdot 10^{-5}$
0,3508	3,454	$3,58 \cdot 10^{-5}$

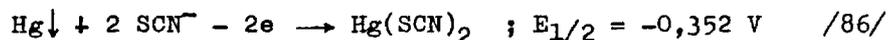
con un valor medio estadístico de $(3,64 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ moles.

La relación entre el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica y los moles de ion SCN^- añadido será:

$$\text{moles e} : \text{moles } \text{SCN}^- = 3,64 \cdot 10^{-5} : 3,99 \cdot 10^{-5} = 0,91 \approx 1; \text{SCN}^- / \text{e} = 1$$

El resultado obtenido indica que la oxidación de un electrodo de mercurio en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida (127°C) conduce a la formación de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ según

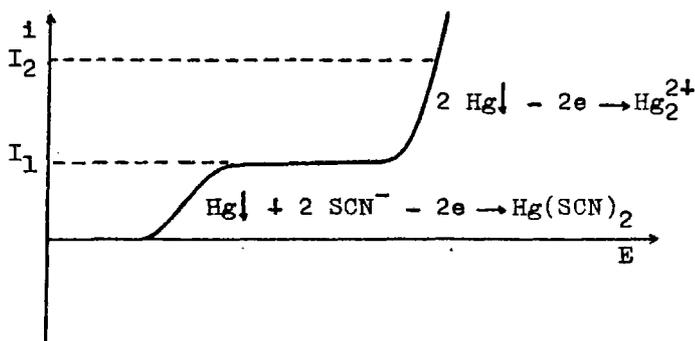
la reacción electroquímica siguiente:



en la que la relación SCN^-/e es igual a 1. Se observa experimentalmente que el $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ proporciona disoluciones incolores en DMSO_2 fundida.

III.6.4.3) Valoración coulombimétrica de disoluciones de ion tiocianato empleando macroelectrodos de Hg en medio acuoso a pH = 1 y en DMSO_2 fundida (127°C).

Conocida la naturaleza de la reacción electroquímica de oxidación de electrodos de Hg en presencia de iones SCN^- en medio acuoso a pH = 1 y en DMSO_2 fundida, podrán llevarse a cabo valoraciones coulombimétricas de iones SCN^- con macroelectrodos de Hg, puesto que el rendimiento de corriente de electrolisis es del 100% como se demuestra a continuación en la figura 94:



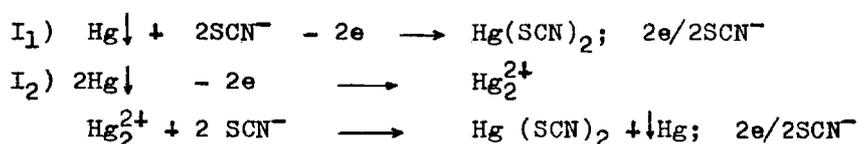


Figura 94.- Curvas (i,E) de oxidación de un electrodo de Hg en presencia de SCN^- en DMSO_2 fundida.

En medio acuoso, ajustado a $\text{pH} = 1$ con HClO_4 se empleó - como electrodo de trabajo el constituido por un recipiente - de vidrio de forma cilíndrica de 1,6 cm de diámetro y 0,5 cm de altura en cuyo interior se encontraba el mercurio, haciendo contacto eléctrico por medio de un hilo de cobre amalgamado (Fig 31). El cátodo era un microelectrodo de Pt cilíndrico de 5 x 1 mm introducido en un compartimento conteniendo - NaClO_4 saturado, y en contacto con la disolución a través de una placa de vidrio de porosidad 4. Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se empleó una potenciometría a $i = 0$ con un microelectrodo de Au(Hg) como electrodo indicador y el ECS como electrodo de referencia.

En este medio se aplicó esta técnica para titular las disioluciones concentradas de ion SCN^- . Por ello se disolvieron 200 mg de disolución sólida de ion SCN^- en 20 ml de disolución acuosa de HClO_4 ($\text{pH} = 1$) sometida a agitación electromagnética, haciendo circular una intensidad de corriente de electrolisis de 40 mA durante intervalos de 10 s, registrándose ΔE en el circuito indicador y representando $\Delta E = f(t)$ -

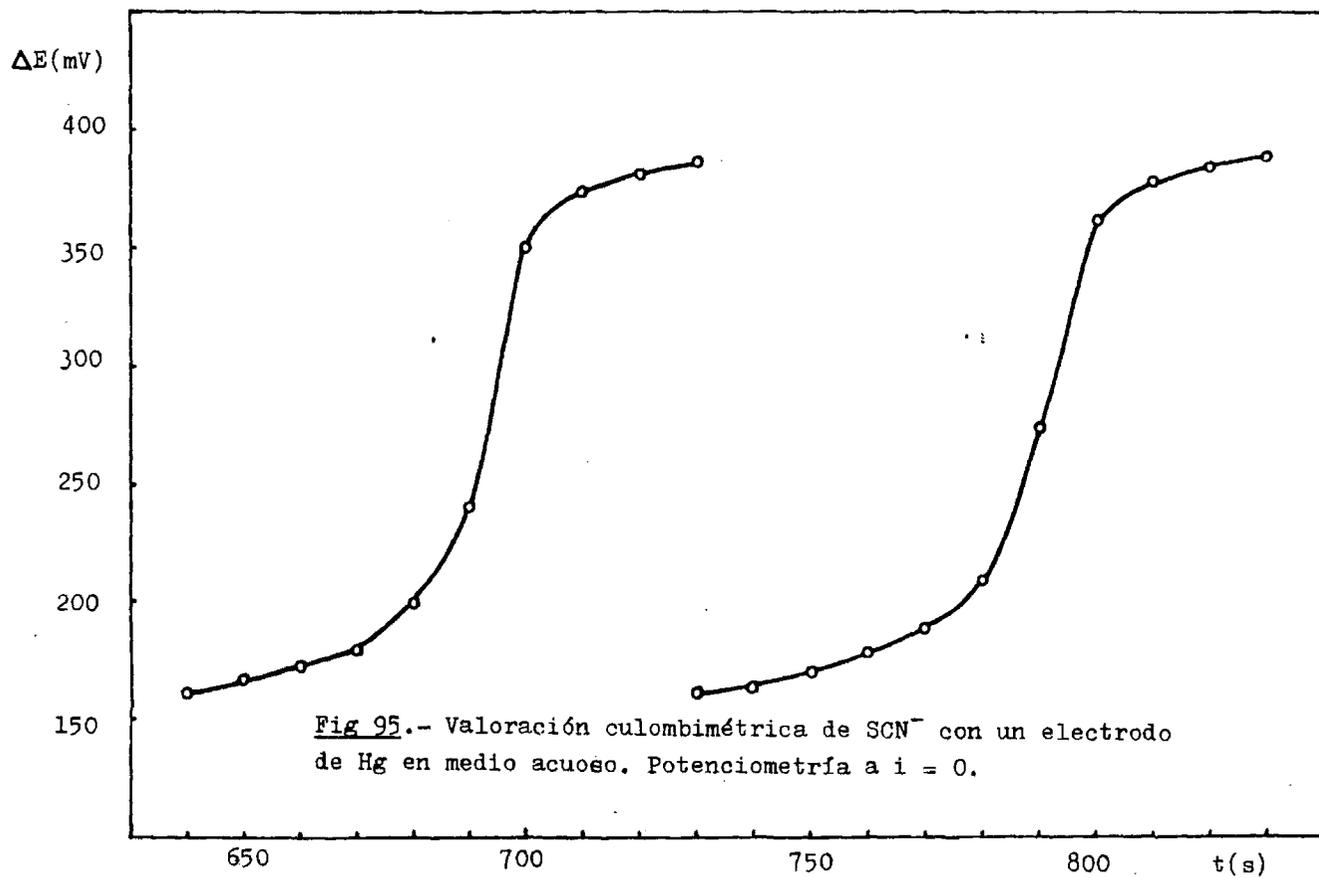
(Fig 95). Finalizada la valoración, sobre la misma disolución se añadieron otros 200 mg de disolución sólida concentrada de ion SCN^- repitiéndose el proceso ocho veces.

El punto de equivalencia correspondiente a la primera valoración es superior a los otros siete restantes por lo que para evitar errores el tiempo de electrolisis que corresponde a la valoración coulombimétrica de cada una de las adiciones de ion SCN^- posteriores se ha obtenido por diferencia entre dos valores consecutivos de t_{eq} . Los resultados obtenidos son los siguientes: 96,2; 98,5; 96,5; 96,5; 92,3; 96,7 y 97,5 s. De ellos se extrae un valor medio estadístico de $96,3 \pm 1,8$ s que mediante los cálculos oportunos se traduce en la existencia de $(3,99 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ moles de ion SCN^- por cada 200 mg de disolución sólida concentrada de dichos iones en DMSO_2 .

La disolución acuosa concentrada de ion SCN^- se factorizó por el mismo procedimiento, figurando los resultados en el apartado III.6.1.

Las experiencias se repitieron en DMSO_2 fundida (127°C), utilizándose PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo, y disolución saturada en DMSO_2 en el compartimento catódico. El electrodo de referencia estaba constituido por el sistema $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+$ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, permaneciendo inalterable el resto del montaje.

A 20 g de DMSO_2 fundida conteniendo el electrolito fondo se añadieron 200 mg de disolución sólida de ión tiocianato



($3,99 \cdot 10^{-5}$ moles) haciéndose circular una intensidad de corriente de electrolisis de 40 mA durante intervalos de 10 s. - Las curvas $\Delta E = f(t)$ obtenidas se representan en la figura 96. Pasado el punto de equivalencia, en la misma disolución se disolvieron otros 200 mg de disolución sólida concentrada de ion SCN^- , repitiéndose seis veces la valoración. Los puntos de equivalencia se obtuvieron por el mismo procedimiento indicado en medio acuoso. Las experiencias realizadas arrojan los resultados dados en la tabla XVI:

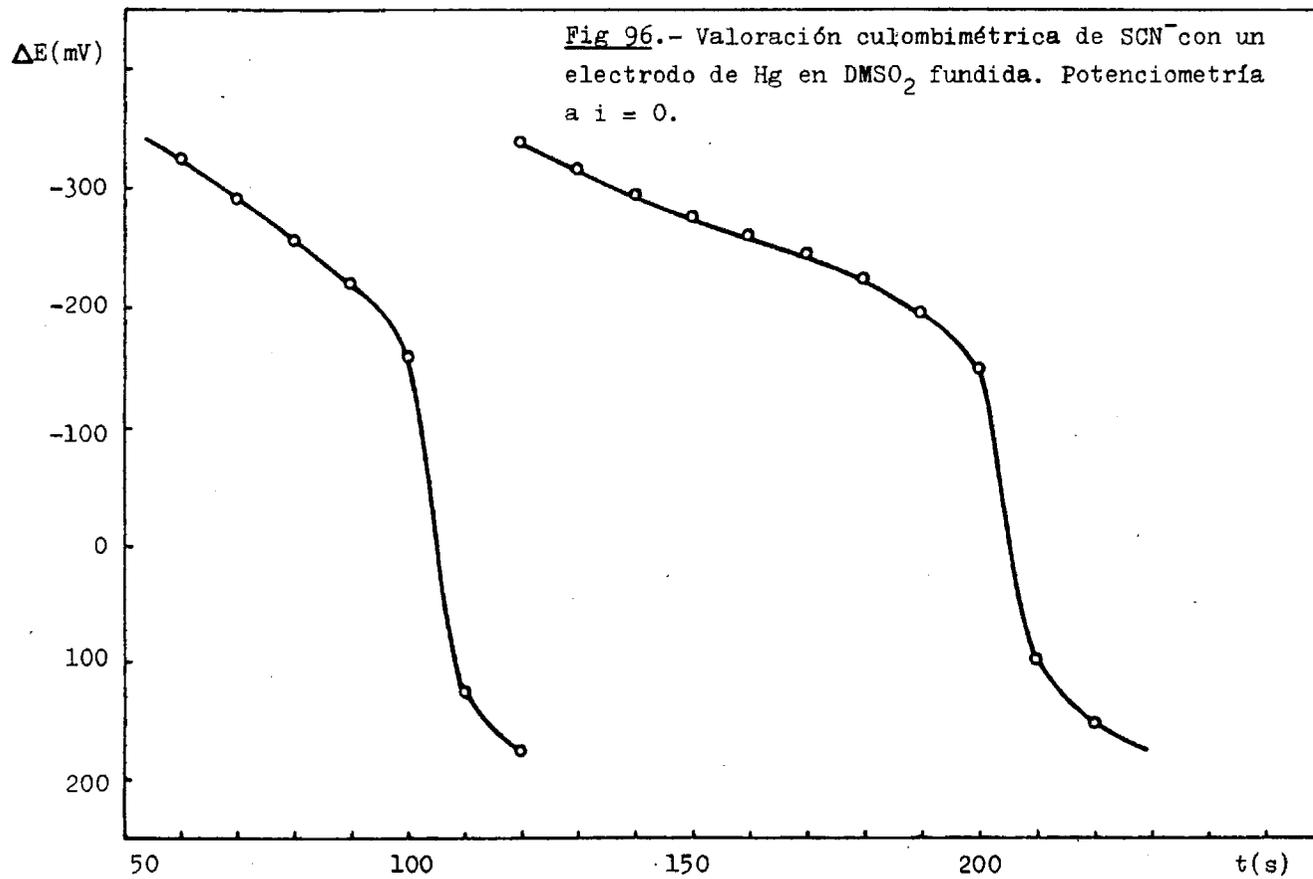
Tabla XVI.- Resultados obtenidos en la valoración coulombimétrica de ion SCN^- con macroelectrodos de Hg.

<u>t(s)</u>	<u>Q (cul)</u>	<u>moles e</u>
100,5	4,020	$4,17 \cdot 10^{-5}$
91,1	3,644	$3,78 \cdot 10^{-5}$
100,4	4,016	$4,16 \cdot 10^{-5}$
99,0	3,960	$4,10 \cdot 10^{-5}$
91,0	3,640	$3,77 \cdot 10^{-5}$

con un valor medio estadístico de $(4,00 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$ moles.

La relación entre el número de electrones involucrados en la producción de ion Hg^{2+} y los moles de ion SCN^- añadido será:
 moles e:moles $\text{SCN}^- = 4,00 \cdot 10^{-5} : 3,99 \cdot 10^{-5} = 1,00$; $1 e/\text{SCN}^-$

El resultado obtenido confirma que en DMSO_2 fundida a 127°C la oxidación de un electrodo de Hg en presencia de di-



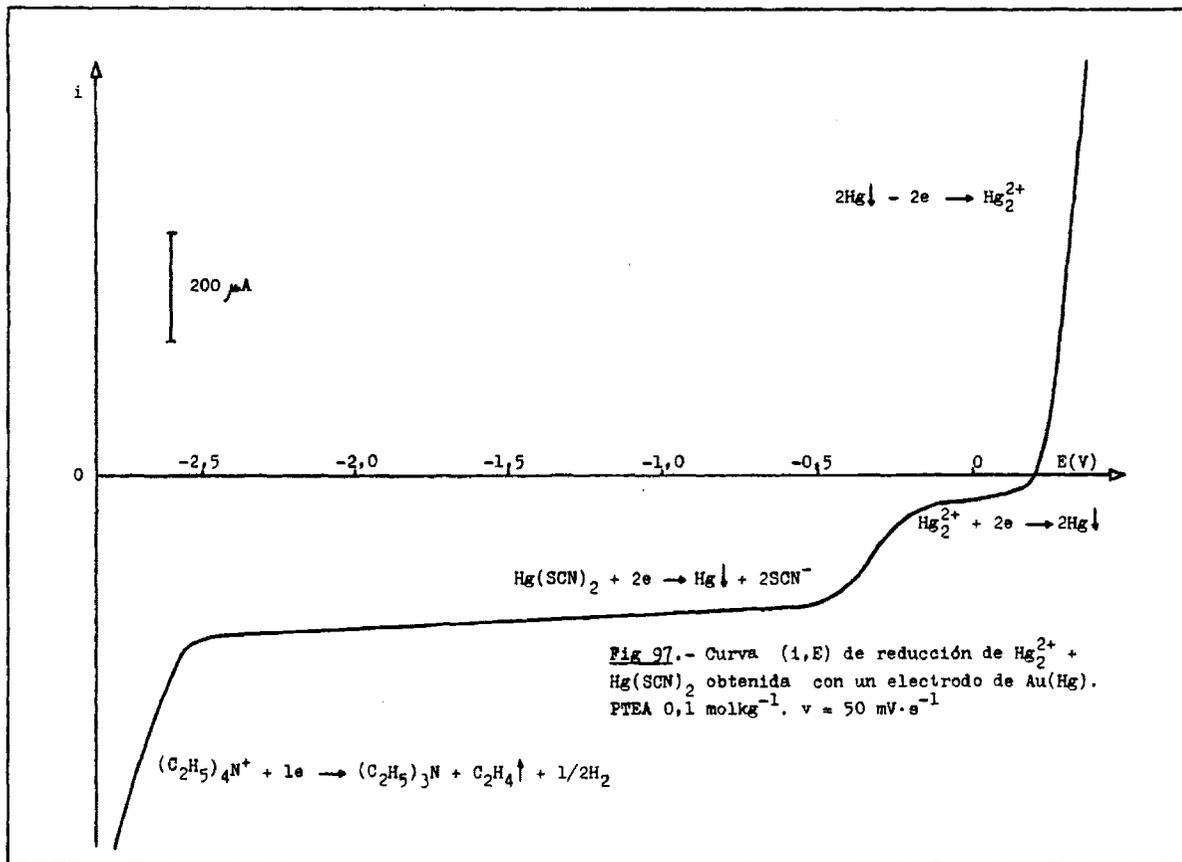


Fig 97.- Curva (i,E) de reducción de $Hg_2^{2+} + Hg(SCN)_2$ obtenida con un electrodo de Au(Hg).
 PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

soluciones de ion SCN^- conduce, como en medio acuoso, a la formación de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ corroborando la reacción electroquímica --/86/, siendo la valoración coulombimétrica con macroelectrodos de Hg un método cuantitativo para generar el reactivo necesario en la determinación de tiocianato en este medio fundido.

Pasado el último punto de equivalencia fueron trazadas las curvas (i,E) de la disolución resultante, empleando como electrodo de trabajo un microelectrodo de Au(Hg) (Fig 97), registrándose la onda de reducción de los iones Hg_2^{2+} producidos en exceso, el establecimiento de un potencial de equilibrio del sistema redox $\text{Hg} \downarrow / \text{Hg}_2^{2+}$ y a $-0,35$ V la onda de reducción del $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ formado a lo largo de la valoración.

III.6.5) Empleo de electrodos de Au.

III.6.5.1) Oxidación de disoluciones de ion tiocianato sobre un electrodo cilíndrico de Au. Verificación de la ley de Fick. Voltamperometría cíclica.

Se ha observado experimentalmente que el ion SCN^- es oxidado anódicamente sobre electrodos de oro metálico en DMSO_2 fundida (127°C) (Fig 89). Para ponerlo en evidencia se trazaron -- las curvas (i,E) de oxidación - reducción de disoluciones de --

ion SCN^- sobre un electrodo cilíndrico de Au de 5 x 1 mm.

La zona de electroactividad de la DMSO_2 fundida, empleando el electrodo de oro citado y PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ como electrolito fondo, se extiende desde $-3,0 \text{ V}$ en reducción hasta $2,0 \text{ V}$ en oxidación. A partir de $0,5 \text{ V}$ y hacia potenciales más positivos se registra un gran valor de la corriente residual (Fig 98), - posiblemente como consecuencia del agua residual existente en el disolvente. En presencia de iones SCN^- no se observa ninguna onda de reducción, mientras que en oxidación aparecen ondas que empiezan a desarrollarse a partir de $-0,5 \text{ V}$, con un potencial de onda media de $0,25 \text{ V}$ (Fig 99). La altura de estas ondas es proporcional a la concentración de SCN^- en disolución, siendo lineal la representación $i = f(C)$ (Fig 100) para el intervalo de concentraciones ensayado ($4,00 \cdot 10^{-3}$ a $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), obteniéndose del ajuste de la recta por mínimos cuadrados un coeficiente de regresión $R = 0,997$. La ley de Fick se verifica, por lo que las ondas de oxidación están controladas por difusión.

En régimen de difusión pura (Fig 101), la voltamperometría cíclica suministra picos mal desarrollados, a la vez que la DMSO_2 de las proximidades del electrodo se colorea de amarillo. Por la separación entre los picos de oxidación y de reducción debe tratarse de un proceso poco reversible.

Fig 98.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo de Au en medio
PTEA 0,1 molkg⁻¹. v = 50 mV·s⁻¹

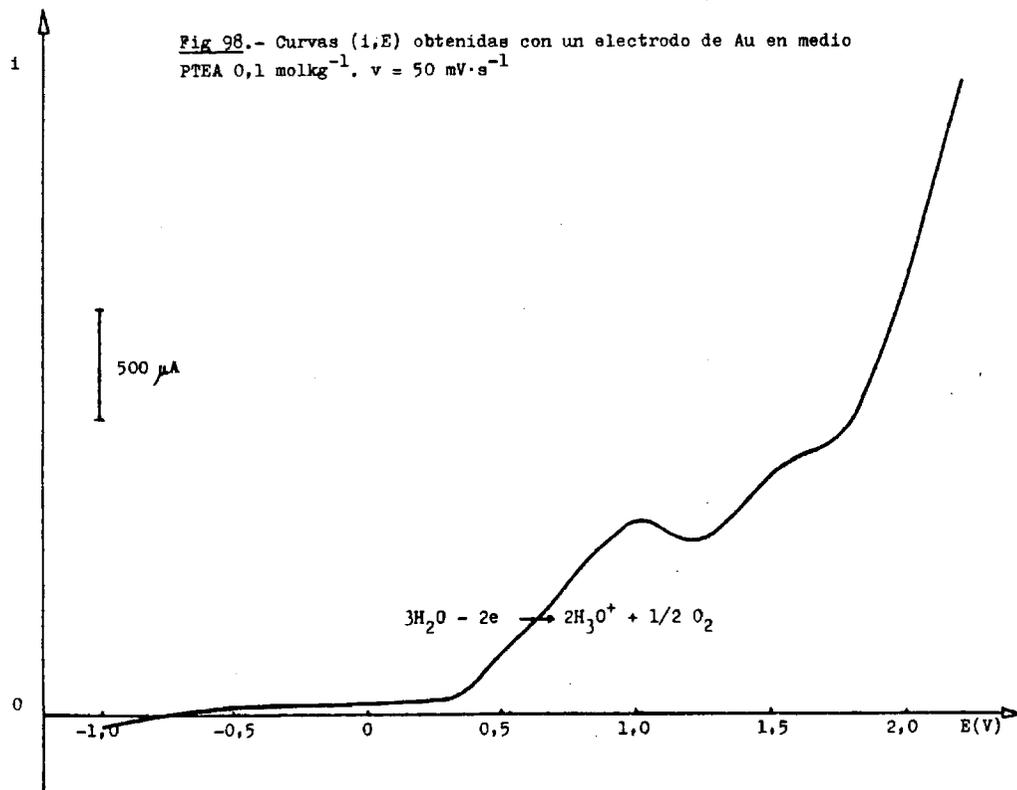
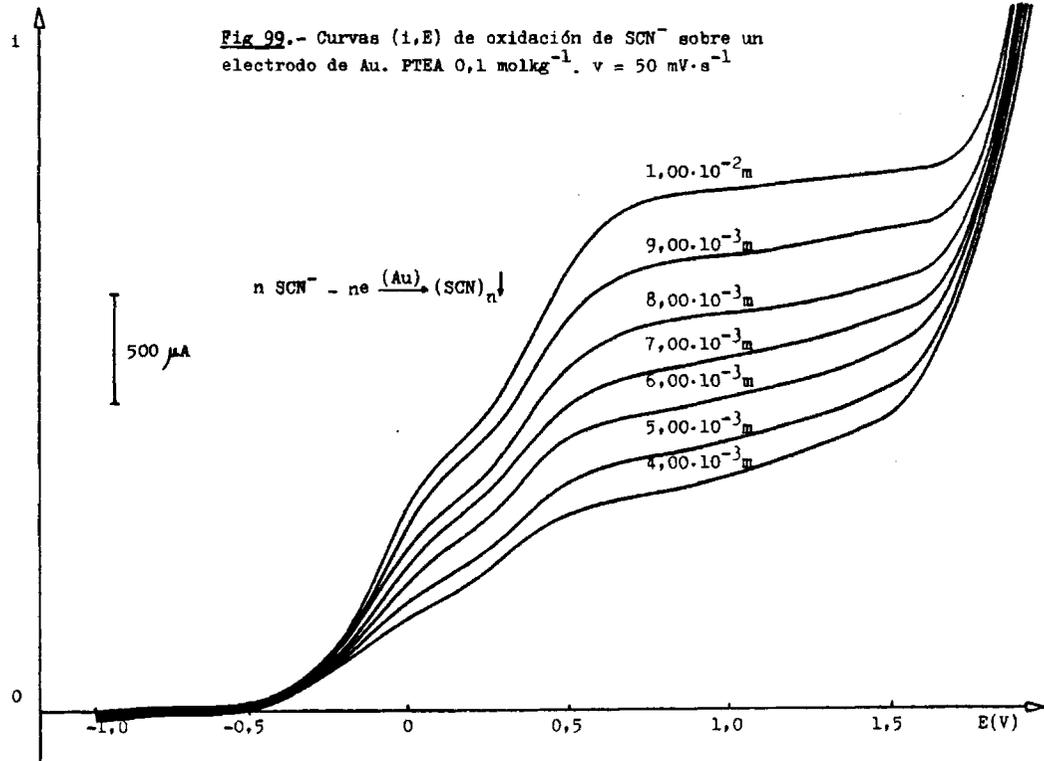


Fig 99.- Curvas (i,E) de oxidación de SCN^- sobre un electrodo de Au. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



213

244

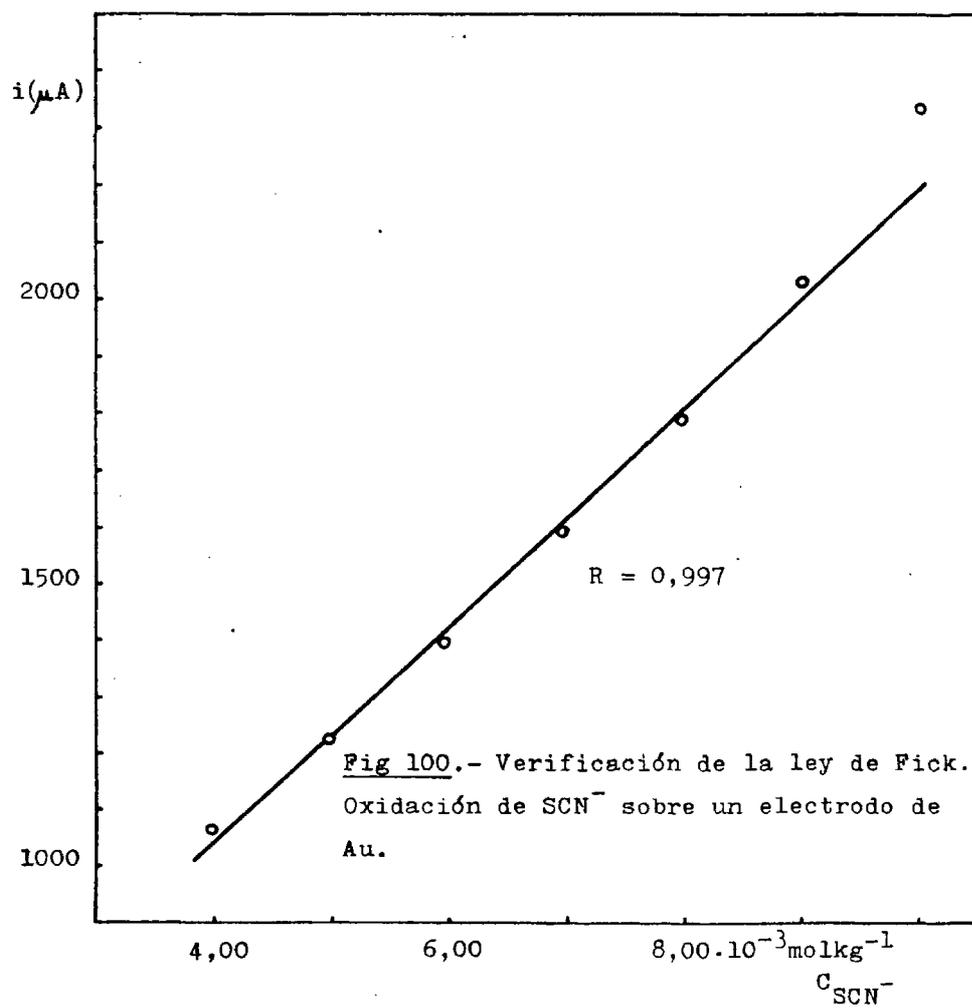
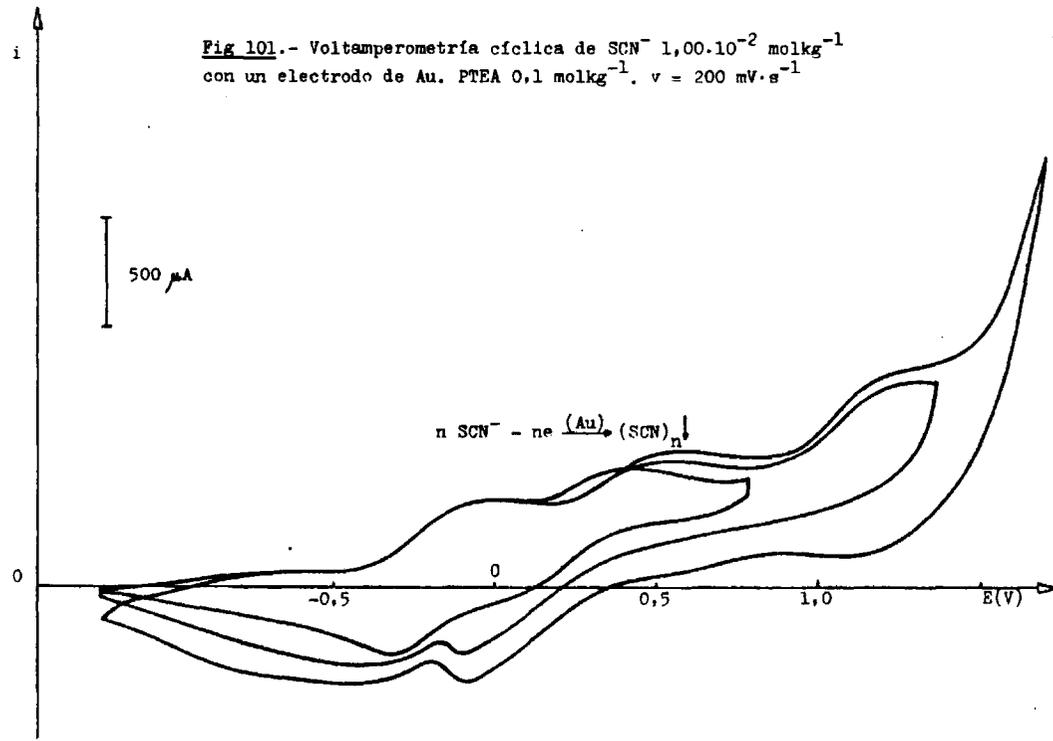


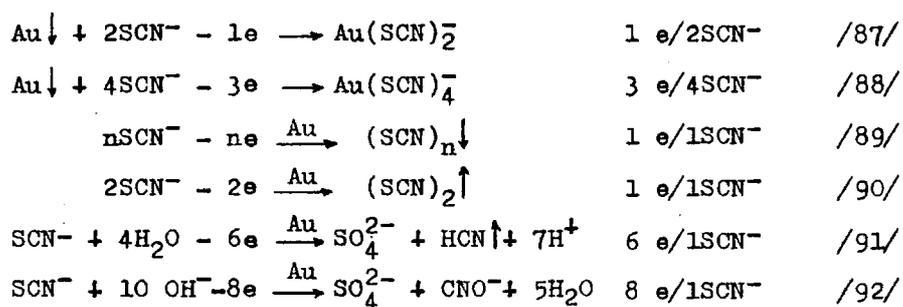
Fig 101.- Voltamperometría cíclica de SCN^- $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$
con un electrodo de Au. PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



245

B. Bry (4) ha observado que la oxidación de un electrodo de oro metálico en DMSO₂ produce iones Au³⁺, que reaccionan con el H₂O residual para precipitar Au₂O₃↓ de color pardo.

En presencia de iones SCN⁻, el electrodo podrá oxidarse a Au(I), Au(III) o bien actuar como electrodo inatacable, por lo que las ondas de difusión observadas pueden ser producidas por la oxidación anódica de los iones SCN⁻. Las reacciones electroquímicas probables son las siguientes (48) (55) :



La medida del número de electrones involucrados en el proceso indicará la naturaleza de los productos de reacción.

III.6.5.2) Culombimetrías a potencial controlado de la oxidación de disoluciones de ion tiocianato sobre macroelectrodos de Au.

El macroelectrodo de trabajo estaba constituido por una cha pa rectangular de acero inoxidable de 60 x 25 mm y 0,5 mm de -- grosor recubierta de oro por electrolisis, y curvada en forma - de teja para poder ser introducida en la célula electrolítica. -- El recubrimiento se realizó por electrodeposición a partir de - una disolución de cianuro de oro suministrada por E.R.T. El mon taje electrolítico estaba formado por el macroelectrodo de ace- ro como cátodo, y como ánodo un cilindro de grafito de 6 cm de longitud y 5 mm de ϕ . Si hizo circular entre los electrodos una corriente de 100 mA hasta agotar el oro de la disolución agita- da electromagnéticamente.

Para las coulombimetrías a potencial controlado se empleó -- además un electrodo auxiliar de Pt cilíndrico introducido en -- una disolución de DMSO₂ saturada de PTEA en un compartimento se parado, y un electrodo de referencia formado por el sistema -- $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag}^+ 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$. Como electrolito fondo se utilizó PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. La disolución sometida a agitación electromagnéti- ca fue convenientemente desoxigenada.

El potencial de trabajo aplicado fue 1,00 V, al cual se mi- dieron las intensidades para la verificación de la ley de Fick. Las disoluciones a electrolizar contenían 200 mg de disolución - sólida concentrada de ion SCN^- ($3,99 \cdot 10^{-5}$ moles). Previã elec- trolysis del medio exento de SCN^- hasta corriente constante -- (100 μA), se fueron electrolizando disoluciones de ion tiocia-

nato hasta intensidad constante e igual a la inicial, registrándose las curvas $I = f(t)$ (Fig 102) con una sensibilidad de $7,87 \cdot 10^{-1} \text{ mA.cm}^{-1}$ y una velocidad de registro de 1 cm.min^{-1} . Pesadas la áreas experimentales y comparadas con $0,6156 \text{ g}$ que es el peso del papel registrador correspondiente a 6 Cul se obtienen los resultados dados en la tabla XVII:

Tabla XVII.- Resultados obtenidos en la coulombimetría a $1,00 \text{ V}$ de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida, empleando macroelectrodos de Au.

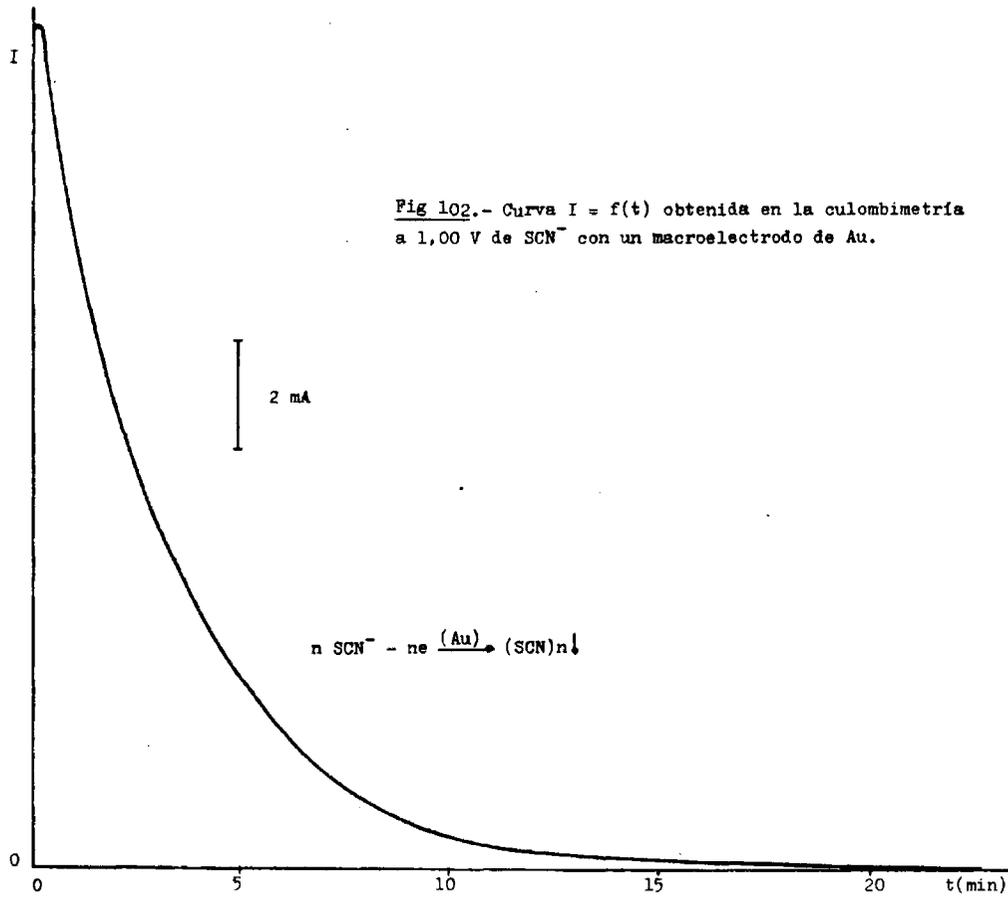
<u>Peso en papel (g)</u>	<u>Q(Cul)</u>	<u>moles e</u>
0,3140	3,060	$3,17 \cdot 10^{-5}$
0,3419	3,332	$3,45 \cdot 10^{-5}$
0,3562	3,472	$3,69 \cdot 10^{-5}$
0,4292	4,183	$4,33 \cdot 10^{-5}$
0,4113	4,009	$4,15 \cdot 10^{-5}$

con un valor medio estadístico de $(3,76 \pm 0,60) \cdot 10^{-5}$ moles.

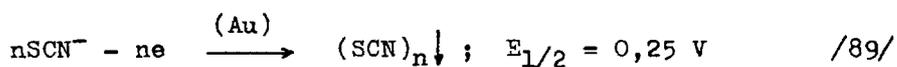
La relación entre el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica y el ion SCN^- añadido será:

$$\text{moles e:moles } \text{SCN}^- = 3,76 \cdot 10^{-5} : 3,99 \cdot 10^{-5} = 0,94 \approx 1; \quad 1e/\text{SCN}^-$$

Teniendo en cuenta que $\text{SCN}^-/e = 1$ y que el producto de la reacción es el mismo que el originado por oxidación de disoluciones de ion SCN^- sobre electrodos de platino (polímero), podemos afirmar que la reacción electroquímica que se ha producido es la siguiente:



219



comportándose por tanto los electrodos de oro metálico en presencia de disoluciones de ion SCN^- en DMSO_2 fundida (127°C) como electrodos inatacables.

III.6.6) Discusión de los resultados.

Los iones SCN^- son oxidados anódicamente sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida. El producto de la reacción está constituido por un sólido de color naranja insoluble en todos los disolventes ensayados (polímero). Mediante el cálculo del número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, se deduce que el producto de reacción es paratiocianógeno $(\text{SCN})_n \downarrow$. En medio acuoso no es posible obtener este compuesto por reacciones electroquímicas. La diferencia estriba en la alta temperatura de trabajo que se puede alcanzar en DMSO_2 fundida y en la influencia de las características propias del disolvente.

Se ha demostrado voltamperométricamente que los electrodos de oro metálico presentan un comportamiento electroquímico análogo a los electrodos de Pt en la oxidación anódica de iones SCN^- en DMSO_2 fundida. Los valores diferentes de los $E_{1/2}$ de las ondas de oxidación se deben a la distinta naturaleza de

los electrodos y a posibles impedimentos cinéticos por razones de superficie para los electrodos de oro metálico.

La adherencia y conductividad eléctrica de los depósitos de $\text{AgSCN} \downarrow$ sobre electrodos de Ag, obtenidos por oxidación de dichos electrodos en presencia de iones SCN^- en DMSO_2 fundida, es aprovechada para la determinación cuantitativa de --- iones SCN^- por electrodeposición y posterior redisolución ca- tódica. La solubilidad del $\text{AgSCN} \downarrow$ y la formación electroquí- mica de $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$ por oxidación de los electrodos de Ag en pre- sencia del agua residual impiden que se puedan determinar -- por este procedimiento concentraciones de ion SCN^- inferio-- res a 5,8 ppm.

Por otra parte, las valoraciones coulombimétricas de ion- SCN^- con macroelectrodos de Ag, no constituyen un buen méto- do cuantitativo de determinación de ion SCN^- debido a las -- condiciones tan específicas que es preciso establecer para - la determinación del punto de equivalencia.

Los electrodos de Au(Hg) presentan un comportamiento --- electroquímico semejante a los de oro metálico frente a la - oxidación anódica de iones SCN^- en DMSO_2 fundida.

Los electrodos de Hg también son oxidados en presencia - de iones SCN^- en DMSO_2 fundida. Mediante valoraciones culom- bimétricas y coulombimetrías a potencial controlado empleando

macroelectrodos de Hg se ha podido dilucidar la naturaleza -- del producto de reacción, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

Las valoraciones coulombimétricas de ion SCN^- con macro--- electrodos de Hg constituyen un método cuantitativo de determinación de ion SCN^- . El método electroquímico indicador del punto de equivalencia ha sido una potenciometría a $i = 0$ con un electrodo indicador de $\text{Au}(\text{Hg})$ y un electrodo de referencia $\text{Ag}\downarrow/\text{Ag}^+$ $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, presentando como principal característica su gran exactitud.

En medio acuoso también es posible llevar a cabo determinaciones cuantitativas de ion SCN^- por este mismo procedimiento, si bien el salto de potencial en el punto de equivalencia es inferior al obtenido en DMSO_2 fundida.

III.7) Estudio voltamperométrico de la aplicación de diferentes iones inorgánicos a la oxidación catalítica de sustancias orgánicas en DMSO₂ fundida.

III.7.1) Introducción.

La utilización de iones Cu^{2+} como sistema catalizador de reacciones de oxidación es muy frecuente, sobretodo en la -- oxidación de sustancias minerales. Como ejemplo citaremos -- la oxidación de iones SO_3^{2-} catalizada por Cu^{2+} (67). En -- cuanto a compuestos orgánicos, los iones Cu^{2+} catalizan reac-- ciones de deshidrogenación y oxidación por el oxígeno: deshi-- drogenación de arenos (68), oxidación de alcoholes primarios y secundarios a aldehidos y a cetonas (69) (70), oxidación -- de α -hidroxicetonas a α -dicetonas (71) (72) y oxidación -- de aldehidos a nitrilos (73).

Pequeñas cantidades de sales de cerio o de vanadio condu-- cen a altos rendimientos de producción de antraquinona por -- oxidación anódica de antraceno en medio H_2SO_4 al 40% (74).-- Las sales de Mn (III) oxidan a los hidrocarburos aromáticos, regenerándose ellas por oxidación anódica (75) (76). Similar-- mente los iones Co (III) y Ag (II) han sido generados por -- oxidación anódica de Co (II) y Ag (I) respectivamente, y em-

pleados en la oxidación de hidrocarburos aromáticos metil sustituidos a aldehídos (77).

Gran número de reacciones químicas de los compuestos orgánicos no puede llevarse a cabo en ciertos disolventes, entre ellos el agua, por su escasa solubilidad o bien por reaccionar con los mismos. Sin embargo el carácter químico inerte y las propiedades físicas de la DMSO_2 fundida la convierten en un medio muy adecuado para llevar a cabo reacciones orgánicas de síntesis de compuestos muy oxidantes o muy reductores. Por otra parte la alta temperatura de trabajo empleada (127°C) incrementará la velocidad de reacción de las transformaciones químicas que en su seno se produzcan. De una manera aproximada se admite que un aumento de 10°C en la temperatura, eleva al doble la velocidad de reacción.

Con vistas a demostrar la viabilidad de llevar a cabo reacciones químicas de síntesis de compuestos orgánicos en DMSO_2 fundida por oxidación, empleando como reactivo el O_2 atmosférico y catalizadas por cationes inorgánicos, hemos realizado un estudio voltamperométrico de los sistemas electroquímicos puestos en juego, demostrando la actividad catalítica de determinados cationes, estableciendo grupos de compuestos susceptibles de oxidación en las condiciones experimentales y procediendo a la identificación cualitativa de los productos de reacción.

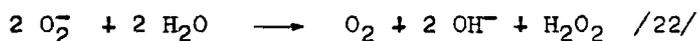
III.7.2) Estudio experimental de la reducción del-
O₂ disuelto en DMSO₂ fundida sobre elec--
trodos rotatorio de Pt y cilíndrico de --
Au(Hg).

El oxígeno disuelto en la DMSO₂ fundida es electroreduci-
ble y suministra dos ondas de igual altura de reducción so-
bre un electrodo rotatorio de Pt (E_{1/2} = -1,51 V y -1,80 V)-
(curva 1 de la figura 103), y sobre un electrodo cilíndrico-
de Au(Hg) (E_{1/2} = -1,47 V y -2,07 V) (curva 1 de la figura -
104). Estas ondas desaparecen totalmente después de 15 minu-
tos de burbujeo de nitrógeno gaseoso puro (curva 2 de las --
figuras 103 y 104).

La primera de ellas conduce a la formación de ion super-
óxido.

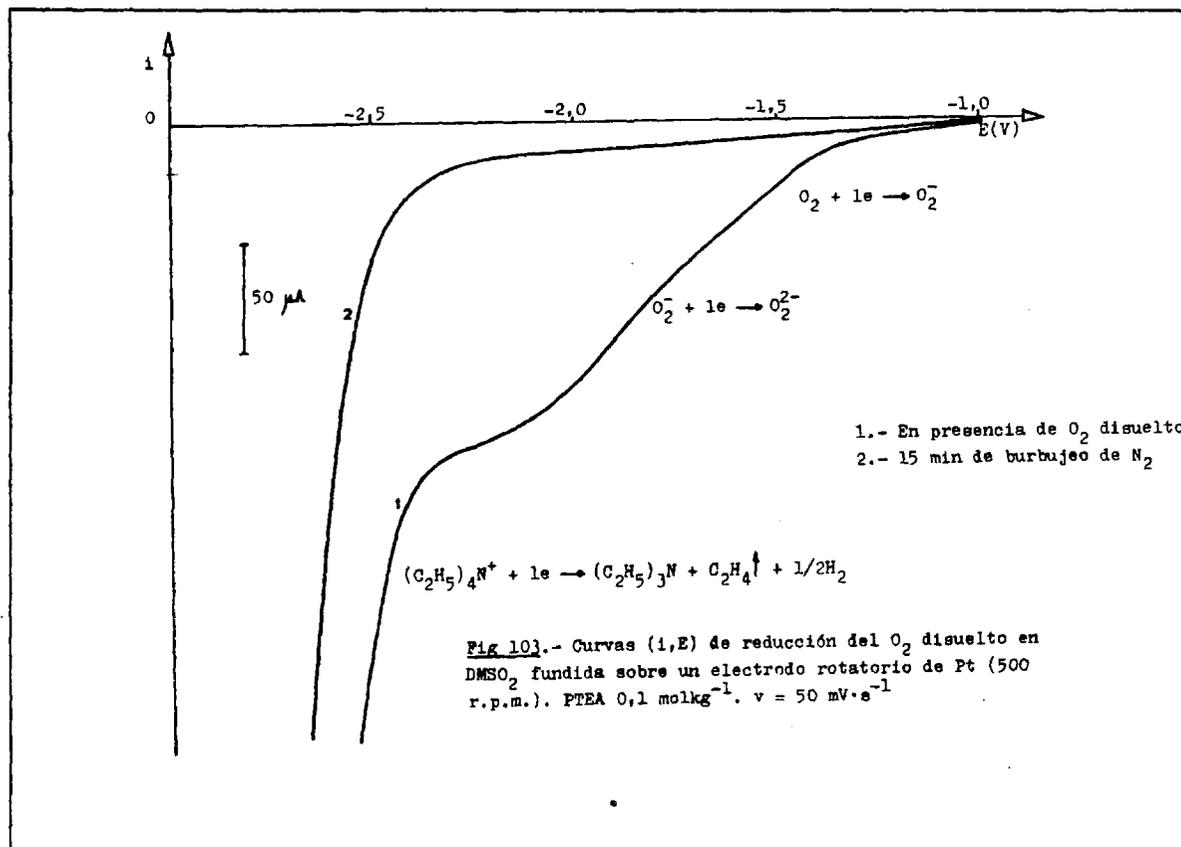


Este ion es estable en numerosos disolventes apróticos -
(78-83) en particular en la DMSO₂ fundida (6). Es un agente-
oxidante poderoso. La reacción con el H₂O es muy vigorosa --
(84):

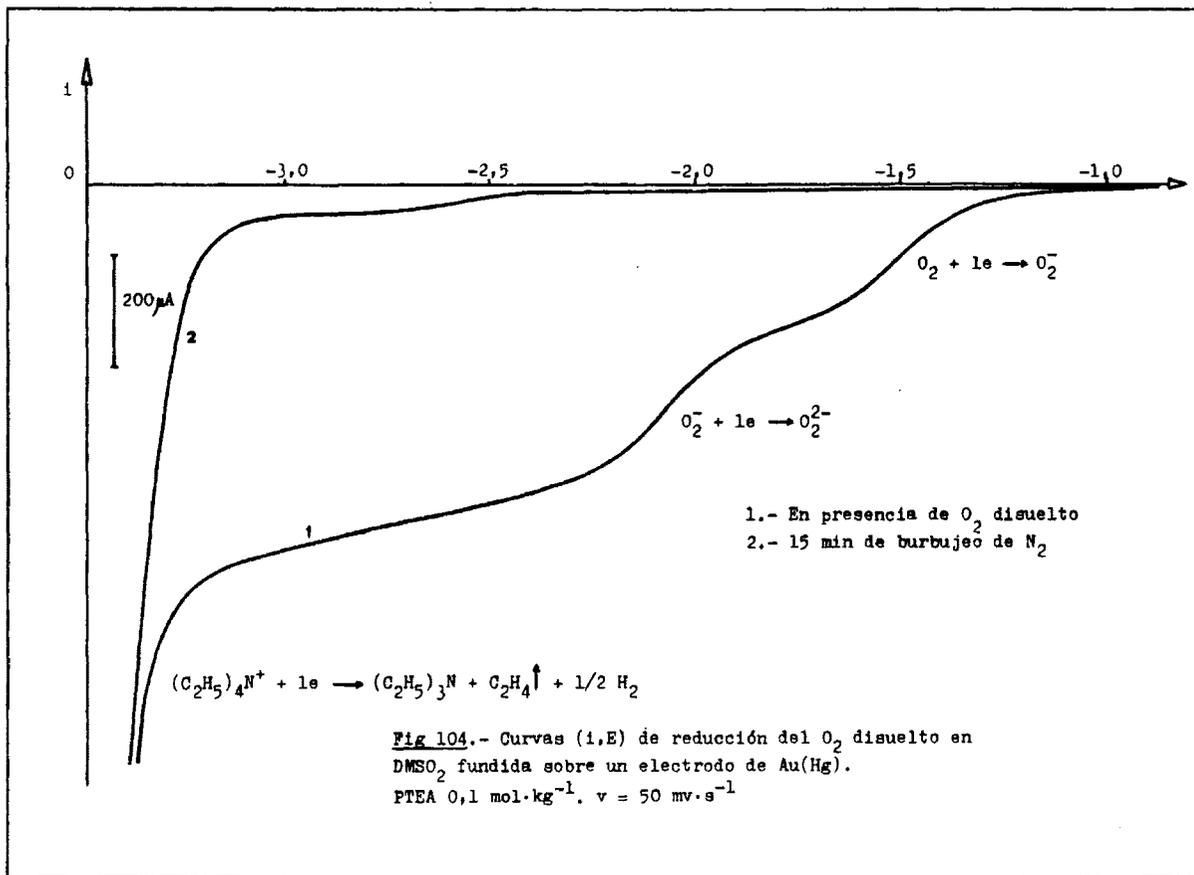


La segunda onda de reducción corresponde a la reacción -
electroquímica de formación de ion peróxido a partir de O₂⁻,
sobre la superficie de los electrodos





258



254

La disolución de oxígeno en DMSO_2 fundida es rápida. Un burbujeo de este gas durante 5 minutos en el medio fundido conduce a que las intensidades de corriente-límite alcancen su valor máximo (DMSO_2 saturada de O_2) y no disminuyan más que por paso de una corriente de gas inerte, a través de la disolución.

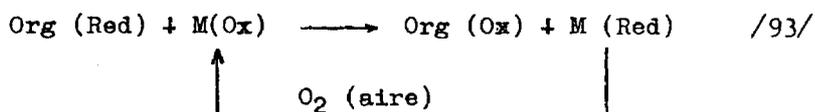
III.7.3) Estudio electroquímico de la actividad catalítica de diferentes iones inorgánicos en DMSO_2 fundida: V(V), Hg(II), Co(III), Cr(III) y Cu(II).

Para que un catión pueda ser utilizado como catalizador en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos por el O_2 atmosférico en DMSO_2 fundida (127°C), ha de cumplir las siguientes condiciones:

- 1.- Presentar propiedades oxidantes.
- 2.- El catión resultante de su reducción ha de ser oxidado rápidamente por el O_2 atmosférico, regenerándose cuantitativamente el reactivo.
- 3.- Estabilidad térmica a la temperatura de trabajo.
- 4.- Ausencia de reacciones químicas distintas a las redox con los reactivos orgánicos y con los productos de reacción.

El esquema de la reacción química catalizada por el ca-

ción metálico M, sería el siguiente:



Los compuestos químicos estudiados fueron: KVO_3 , $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

El KVO_3 se empleó como fuente de V(V) y se obtuvo por reacción química entre el K_2CO_3 y el V_2O_5 en exceso de este último. El producto resultante fue purificado por cristalización y previo análisis térmico, secado en estufa a 110°C durante 2 horas. A partir de él se preparó una disolución acuosa 0,4 M por disolución de 1,3804 g del producto hasta 25 ml. La adición de 10 μl de esta disolución a 20 g de DMSO_2 fundida proporciona una concentración de V(V) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$.

Se trazaron las curvas (i,E) de oxidación-reducción de disoluciones de V(V) de concentraciones $2 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ sobre electrodos de Pt y Au(Hg), sin resultar electroactivo el V(V) incluso en presencia de KOH, por lo que el estudio electroquímico no puede llevarse a cabo. No obstante disoluciones de hidroquinona en DMSO_2 fundida, estables al aire, son oxidadas por adición de pequeñas cantidades de V(V) si estas disoluciones se exponen a la acción del O_2 atmosférico.

Otros compuestos orgánicos también son oxidados por V(V)-

produciéndose una coloración azul en la DMSO_2 que desaparece por exposición al aire de las disoluciones. Podemos afirmar de una forma cualitativa que la coloración azul debe ser originada por la presencia de V(IV) , que es oxidado por el O_2 atmosférico en la DMSO_2 fundida a V(V) . De ser electroactivo V(V) una coulombimetría a potencial controlado permitiría calcular el número de electrones involucrados en la reacción, pudiendo establecerse cuantitativamente la naturaleza del --- producto de la reducción y pudiendo demostrarse la actividad catalítica del catión V(V) . Por ello recurriremos a las --- transformaciones sufridas por los substratos orgánicos para confirmar este efecto catalítico.

El $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenido por reacción entre HClO_4 y $\text{HgO} \downarrow$ en medio acuoso y posterior purificación, proporciona disoluciones de Hg(II) en DMSO_2 fundida electroreducibles sobre electrodos de Pt ($E_{1/2} \approx 0,15 \text{ V}$). Coulombimetrías a --- $-0,50 \text{ V}$ con un macroelectrodo de Pt, transforman cuantitativamente Hg_2^{2+} en Hg_2^{2+} . Las disoluciones de catión Hg_2^{2+} obteni---das por este procedimiento son estables y no son oxidadas --- por el O_2 a Hg_2^{2+} incluso después de 2 horas de burbujeo de --- este gas por las mismas. Hg(II) en presencia de agentes complejantes difícilmente será reducido a Hg(I) puesto que los --- complejos de Hg(I) por lo general se dismutan en Hg(II) y --- $\text{Hg} \downarrow$. Los iones CN^- y SCN^- al reaccionar con el catión --- Hg_2^{2+} en DMSO_2 producen respectivamente $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ---

junto con un depósito negro de Hg↓ producto de la dismutación, como se ha podido observar experimentalmente. Podemos concluir que las disoluciones de Hg(II) en DMSO₂ fundida no presentan actividad catalítica para reacciones de oxidación.

El cation Co³⁺ no ha podido ser sintetizado en DMSO₂, -- por no ser electroactivo el catión Co²⁺ y por ser tan oxidante que bastaría el H₂O residual para reducirlo. La adición-- de iones CN⁻ estabiliza al catión Co³⁺ por formarse Co(CN)₆³⁻ sumamente estable. Obtuvimos este complejo por disolución -- de Co(CN)₂↓ en KCN y posterior oxidación con H₂O₂. El pro-- ducto obtenido no es electroactivo en DMSO₂ y no provoca la oxidación de hidroquinona, por lo que tampoco puede ser empleado como catalizador de reacciones de oxidación.

Las disoluciones de Cr(NO₃)₃ en DMSO₂ fundida se reducen sobre electrodos de Pt (E_{1/2} ≈ 0,15 V). Sin embargo el -- Cr₂(SO₄)₃ no es electroactivo en las mismas condiciones. El HNO₃ suministra exactamente las mismas ondas de reducción -- que el Cr(NO₃)₃ (E_{1/2} ≈ 0,15 V), por lo que como quiera que el HNO₃ libre siempre acompaña al nitrato crómico incluso de calidad analítica, hemos atribuido las propiedades oxidantes de este compuesto y las ondas de reducción a la presencia -- de HNO₃, quedando interpretada la no electroactividad del -- Cr₂(SO₄)₃.

Las disoluciones de ion Cu²⁺ se prepararon a partir de-

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y no del nitrato, para evitar la posible interferencia del HNO_3 . El perclorato cúprico fue sintetizado por reacción entre HClO_4 y CuO en exceso de este último. El producto resultante se purificó por recristalizaciones sucesivas. Del producto puro se preparó una disolución acuosa 0,4 M por disolución de 3,7054 g en H_2O bidestilada hasta 25 ml. La adición de 10 μl de esta disolución a 20 g de DMSO_2 fundida suministra una concentración de Cu^{2+} $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$.

Las curvas (i,E) de oxidación-reducción de disoluciones de ion Cu^{2+} de concentración $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ en DMSO_2 fundida sobre un electrodo rotatorio de Pt a 500 r.p.m muestran dos ondas de reducción con potenciales de onda media de 0,14V y -0,20 V (Fig 105). La primera de ellas se debe a la reducción del cation Cu^{2+} existente en disolución.

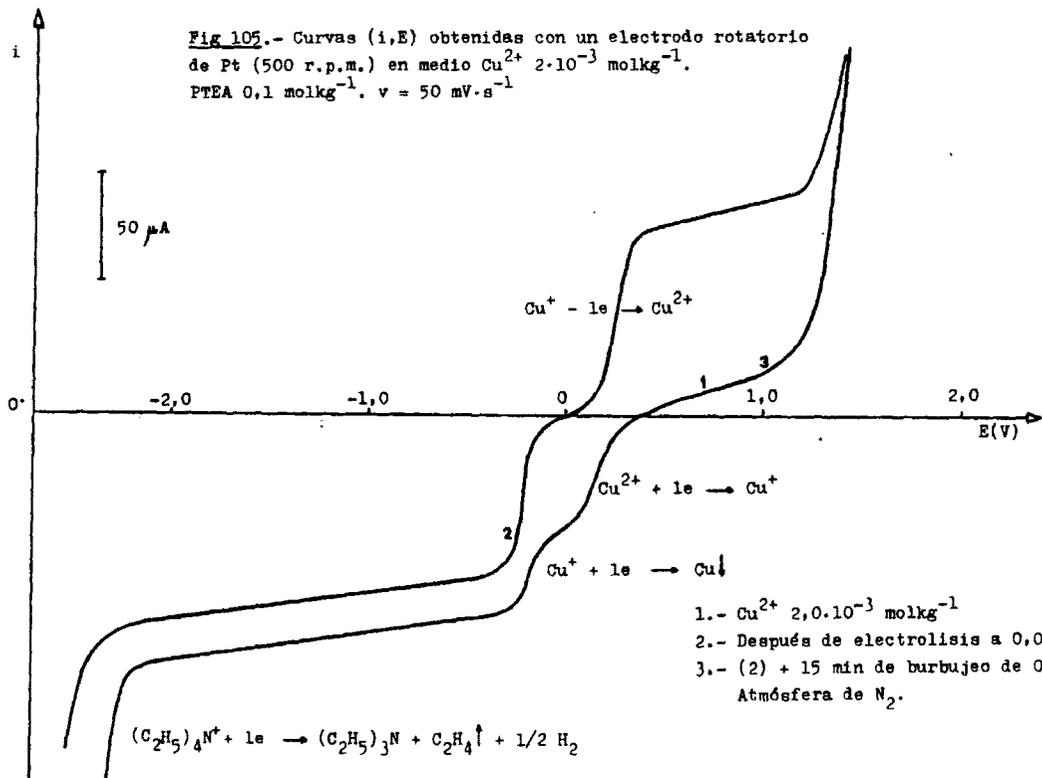


y la segunda a la reducción del cation Cu^+ producido sobre la superficie del electrodo



Una coulombimetría a 0,00 V de la disolución con un macroelectrodo de Pt transforma cuantitativamente todo el ion Cu^{2+} en Cu^+ , registrándose en las curvas (i,E) una onda de reducción de Cu^+ a $\text{Cu} \downarrow$ a -0,20 V y una onda de oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} a 0,14 V. El burbujeo de O_2 por la disolución de iones -

Fig 105.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) en medio Cu^{2+} $2 \cdot 10^{-3}$ molkg $^{-1}$. PTEA $0,1$ molkg $^{-1}$. $v = 50$ mV.s $^{-1}$



Cu^+ electrogenerada, durante 15 minutos restituye las ondas de reducción de los iones Cu^{2+} , por lo que ha quedado demostrado-voltamperométricamente la rápida oxidación del ion Cu^+ provocada por el O_2 .

Por otra parte en DMSO_2 fundida la hidroquinona es oxidada a quinona por los iones Cu^{2+} (6), por lo que poseen propiedades oxidantes. Los iones Cu^{2+} presentan actividad catalítica para reacciones de oxidación en DMSO_2 fundida.

A la vista de los resultados experimentales utilizamos como cationes con actividad catalítica V(V) y Cu^{2+} .

III.7.4) Oxidación de diferentes sustancias orgánicas catalizadas por V(V) en DMSO_2 fundida.

III.7.4.1) Oxidación de difenoles. Verificación del efecto catalítico.

La hidroquinona, simbolizada por QH_2 , es oxidable anódicamente sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida. Las curvas (1,E) de oxidación de disoluciones de QH_2 de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹ en DMSO_2 fundida sobre un electrodo de Pt (Fig 106) -- muestran una onda de oxidación ($E_{1/2} = 0,49$ V) correspondiente a la reacción electroquímica:

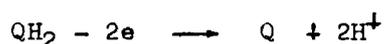
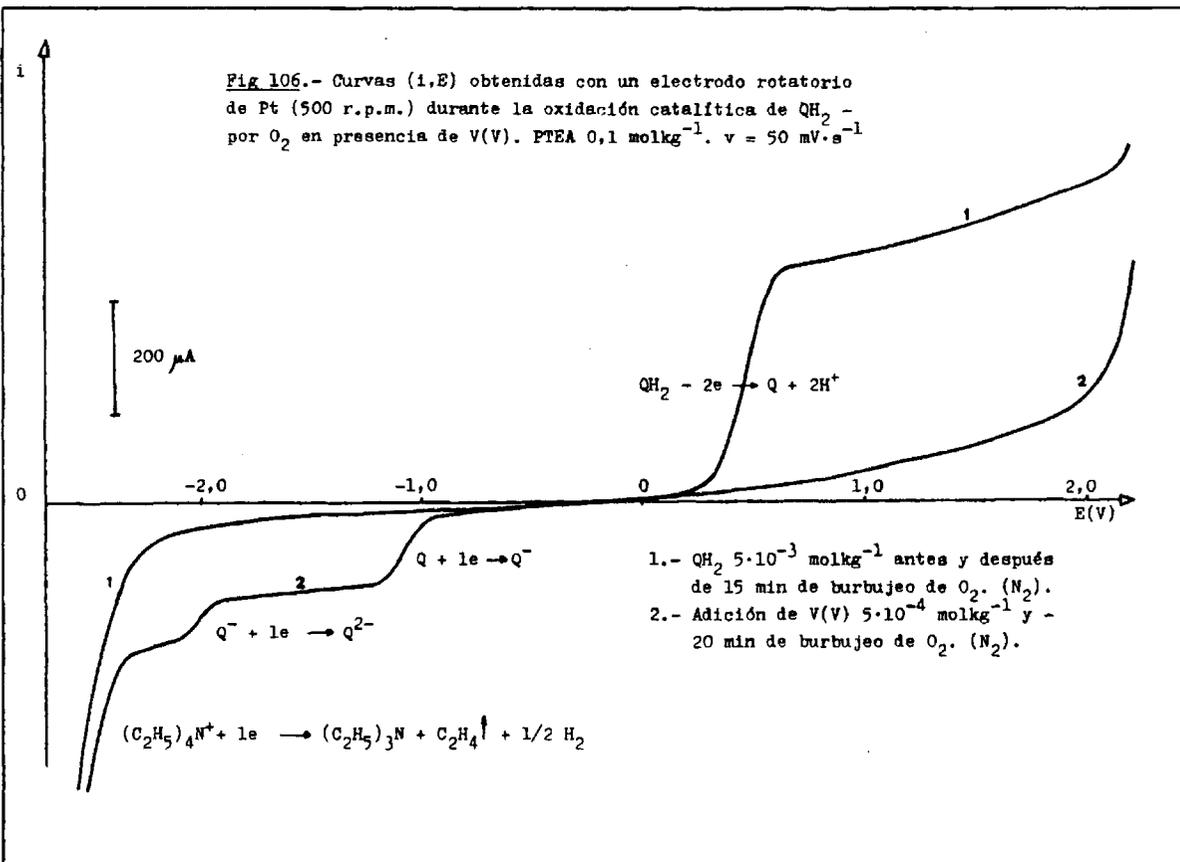
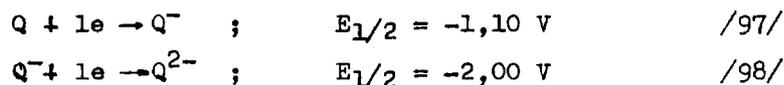


Fig 106.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de QH_2^- por O_2 en presencia de V(V). PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



Q ≡ p-benzoquinona.

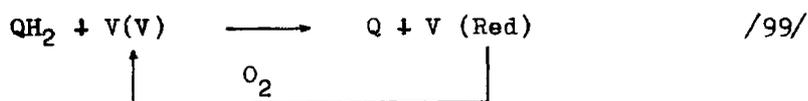
La representación de las curvas voltamperométricas de los diferentes sistemas puestos en juego muestra que el O₂ se reduce sobre el mismo electrodo a -1,51 V y la no electroactividad de las sales de V(V). Esto prueba la imposibilidad de una oxidación por el O₂ de la hidroquinona por medio de un electrodo de Pt sumergido en la disolución. En efecto, ninguna disminución de la altura de la onda de oxidación de QH₂ ha sido constatada después de 15 minutos de burbujeo de O₂ a través de la disolución. Sin embargo basta con ajustar la misma a una concentración de V(V) $5 \cdot 10^{-4}$ molkg⁻¹ (diez veces inferior a la de QH₂) y pasar una corriente de O₂ durante 20 minutos para que desaparezca totalmente la onda de oxidación de QH₂ y en su lugar aparezcan dos ondas de reducción de igual altura con potenciales de onda media de -1,10 V y -2,00 V. Estas ondas corresponden a la reducción de la quinona en dos etapas, pasando por la forma intermediaria semiquinónica Q⁻:



Las disoluciones de quinona en DMSO₂ se ha observado experimentalmente que se reducen sobre electrodos de Pt produciendo las mismas ondas de reducción.

La acción catalítica del catión V(V) ha quedado demostrada voltamperométricamente. El esquema de la reacción catalítica -

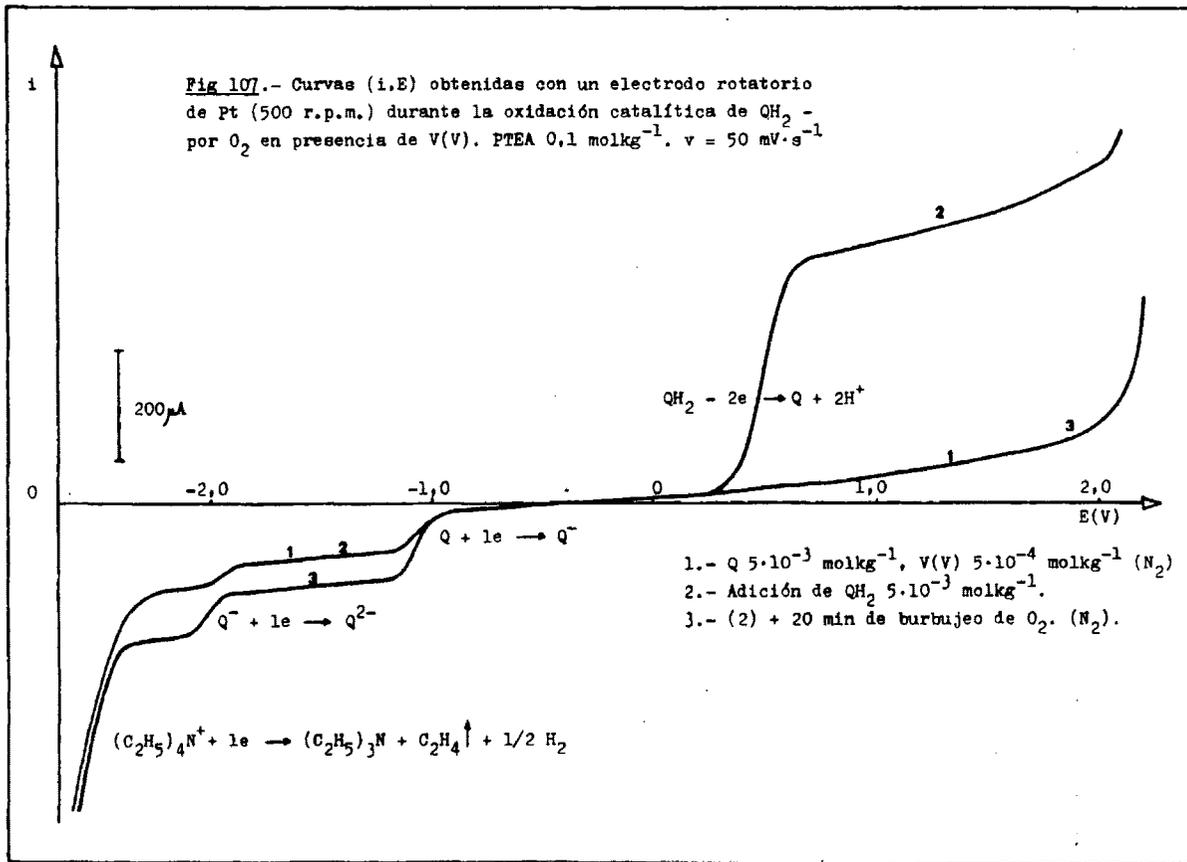
es el siguiente:



el V(V) oxida químicamente a las disoluciones de hidroquinona en DMSO_2 fundida (incoloras), reduciéndose a la forma V(Red)- (azul, posiblemente V(IV)) y siendo oxidada esta forma por el O_2 a V(V) regenerándose el catalizador. La disolución contendrá finalmente V(V) y quinona (pardo-amarillenta). La adición de más QH_2 a la disolución resultante hasta concentración --- $5 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ es también oxidada por paso de una corriente de O_2 durante 20 minutos (Fig 107). En estas condiciones la - relación $\text{QH}_2/\text{V(V)}$ es igual a veinte.

La quinona es un sólido sublimable, habiendo podido observarse la disminución de altura de sus ondas de reducción con el tiempo. Las curvas (i,E) de las disoluciones de trabajo - han sido trazadas con disoluciones saturadas de N_2 y en atmósfera de este gas. La corriente de oxígeno provenía de una bala que lo contenía, si bien también puede utilizarse el O_2 -- atmosférico precisándose un mayor tiempo de burbujeo por su - menor riqueza (21%).

Se ensayó también la pirocatequina (o-difenol). Disoluciones de este producto de concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ en --- DMSO_2 fundida son oxidadas sobre electrodos de Pt, registrán-



896

dose en las curvas (i,E) (Fig 108) una onda de oxidación con un potencial de onda media de 0,61 V. Esta onda puede corresponder a la formación de o-quinona o bien de dioxifenil-oxibenzoquinona, de fórmula $(HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_2(OH)O_2$ descrito por Torrey, Jackson y Koch (85), que se produce en condiciones análogas a las experimentales. Ninguna disminución de la altura de la onda de oxidación de la pirocatequina ha sido apreciada después de 15 minutos de burbujeo de O_2 por la disolución. La adición de V(V) hasta una concentración $5 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ y posterior paso de corriente de O_2 durante 20 minutos, conduce a la desaparición de la onda y a la aparición de una nueva onda de reducción mal desarrollada, con un potencial de semionda de -1,08 V. La pirocatequina ha sido oxidada catalíticamente por el O_2 en presencia de V(V). La adición de más producto sobre la disolución resultante da lugar a una nueva disolución de concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ que es también oxidada por un nuevo paso de corriente de oxígeno durante 20 minutos. La relación pirocatequina /V(V) es de 20/1.

Con vistas a dilucidar la naturaleza del producto de reacción sintetizamos o-quinona por oxidación de pirocatequina con Ag_2O en éter anhidro. Las curvas (i,E) de reducción de o-quinona sobre un electrodo de Pt en $DMSO_2$ fundida, muestran una onda de reducción ($E_{1/2} = -0,94 \text{ V}$), que es diferente a la que presenta el producto de la reacción catalítica. Por otra parte

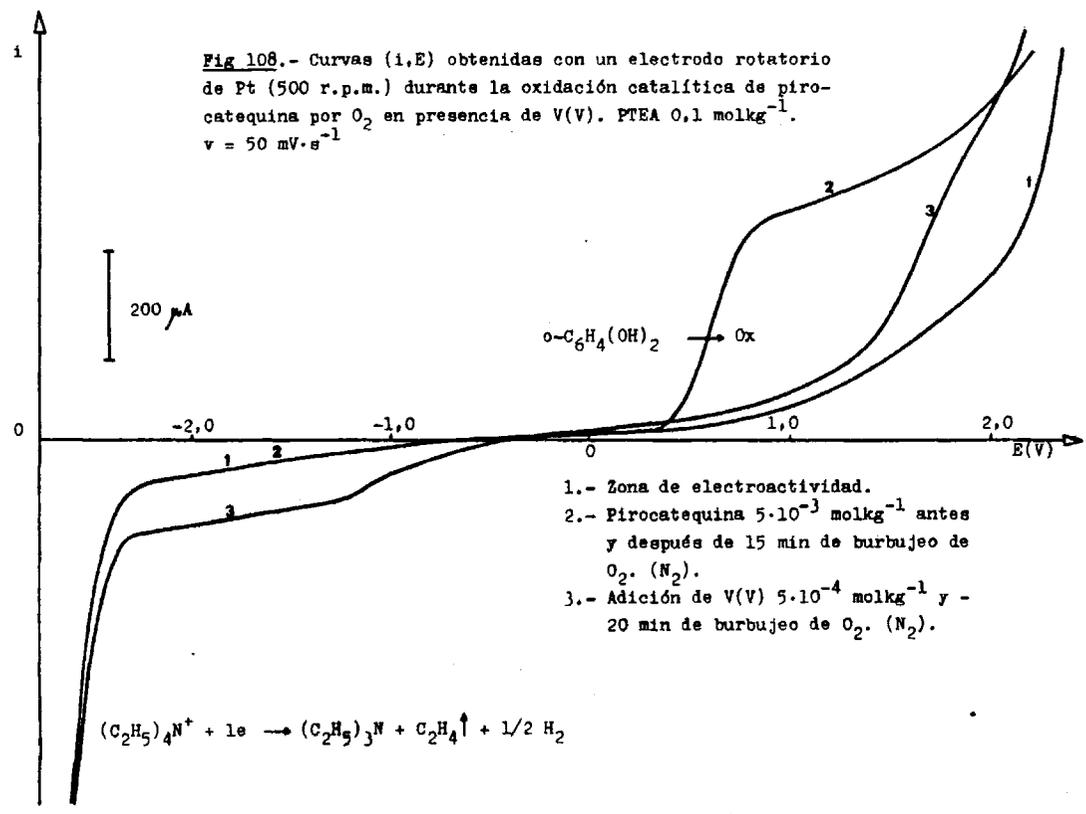
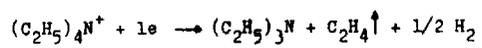


Fig 108.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de pirocatequina por O₂ en presencia de V(V). PTEA 0,1 molkg⁻¹. v = 50 mV·s⁻¹

200 μA

o-C₆H₄(OH)₂ → Ox

- 1.- Zona de electroactividad.
- 2.- Pirocatequina 5·10⁻³ molkg⁻¹ antes y después de 15 min de burbujeo de O₂. (N₂).
- 3.- Adición de V(V) 5·10⁻⁴ molkg⁻¹ y - 20 min de burbujeo de O₂. (N₂).



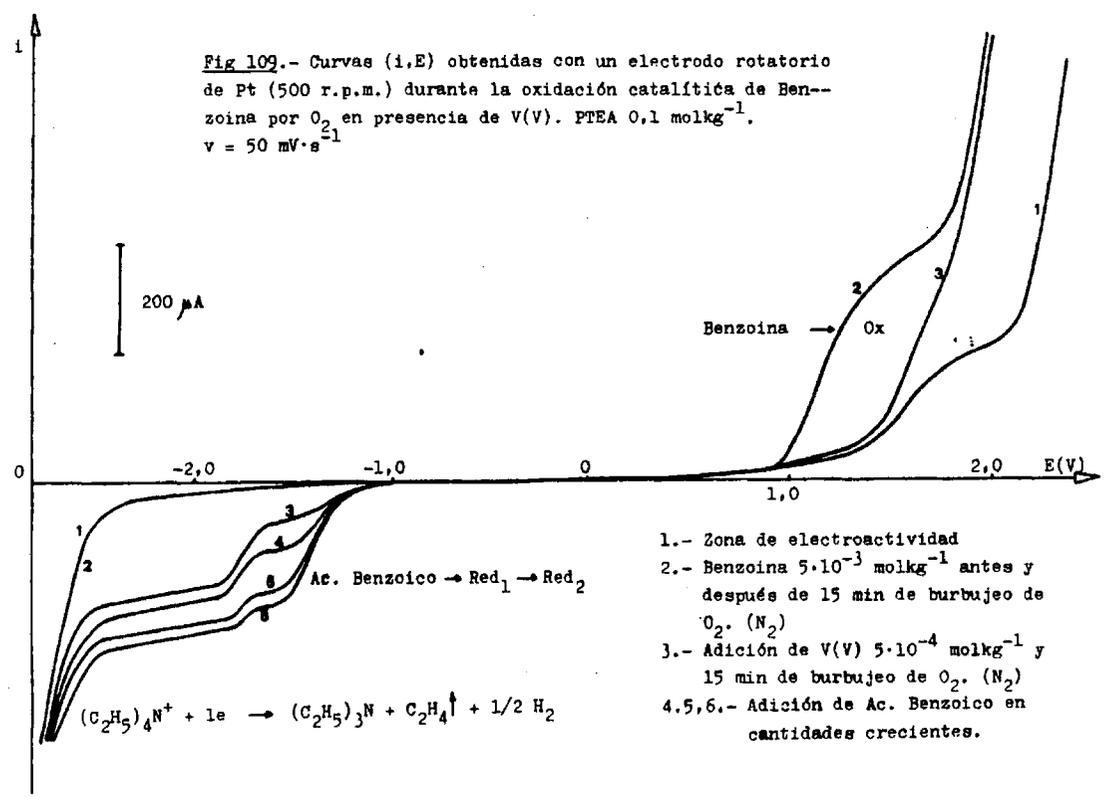
210

una microgota de solución etérea de o-quinona pura depositada sobre una placa cromatográfica, es inmediatamente descompuesta al evaporarse el disolvente, por lo que no puede emplearse esta técnica de identificación. La e-quinona es sumamente alterable por el H₂O, bastando la humedad atmosférica para llevar a cabo su descomposición. El agua residual presente en la DMSO₂ fundida produciría el mismo efecto. El producto resultante de la oxidación catalítica puede tratarse de dioxifenil oxibenzoquinona o de otro compuesto no descrito, de cualquier manera su naturaleza no ha podido ser identificada.

III.7.4.2) Oxidación de α -hidroxicetonas.

La benzoina de fórmula C₆H₅ · CHO · CO · C₆H₅, es oxidable sobre electrodos de Pt en DMSO₂ fundida. Las curvas voltamperométricas de disoluciones de este compuesto de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹ sobre electrodos de Pt (Fig 109) muestran una onda de oxidación con un E_{1/2} = 1,21 V. Esta onda permanece inalterada después de 15 minutos de burbujeo de O₂ por el seno de la disolución. Sin embargo basta con añadir una cantidad de V(V) diez veces inferior a la de benzoina ($5 \cdot 10^{-4}$ molkg⁻¹) y pasar una corriente de O₂ durante 15 minutos, para que una oxidación se produzca, registrándose dos ondas de reducción (E_{1/2} = -1,35 V y -1,73 V) en lugar de la onda de oxidación anterior. La benzoina ha sido oxidada, y las ondas de reducción corresponden a la reducción electroquí

Fig 109.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de Benzoina por O₂ en presencia de V(V). PTEA 0,1 molkg⁻¹.
 $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

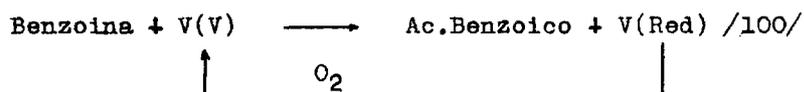


212

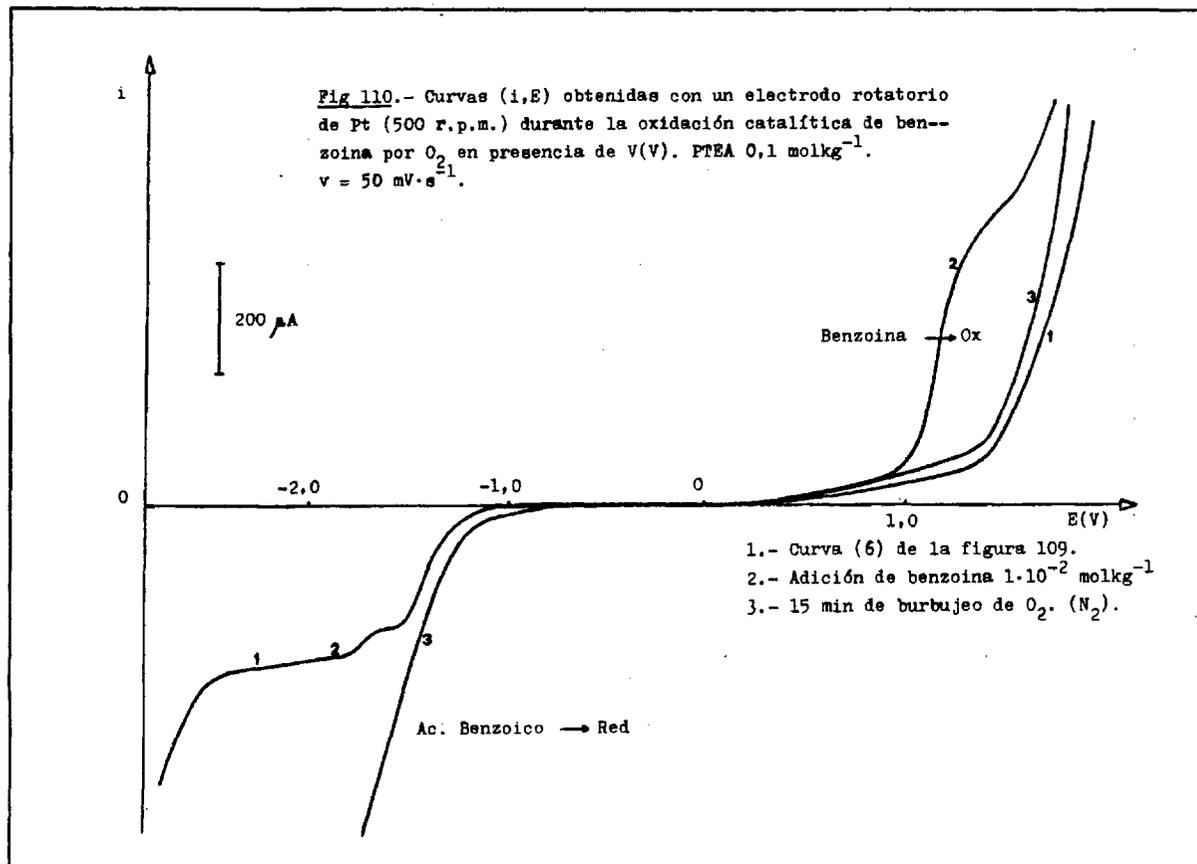
mica del producto de reacción.

Durante el proceso se aprecia un olor particular de la disolución, posiblemente debido a benzaldehído. Por esta razón se efectuaron adiciones de este producto, sin observarse la aparición de ninguna onda, si bien las de reducción aumentaban de altura. El benzaldehído ha sido oxidado por V(V). El producto de la reacción debe ser ácido benzoico, $C_6H_5 \cdot COOH$ (86). En efecto, la adición de este compuesto puro a la disolución resultante de la oxidación catalítica provoca un amento en la altura de las ondas de reducción, con el mismo hábito que las ondas que produce el producto de la reacción catalítica, por lo que voltamperométricamente se demuestra que la oxidación por el O_2 , catalizada por V(V) de disoluciones de benzoina en $DMSO_2$ fundida conduce, pasando por benzaldehído, a la formación de ácido benzoico.

El esquema de la reacción catalítica es el siguiente:



La adición de más benzoina a la disolución resultante --- hasta concentración $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$, es también oxidada por paso de corriente de O_2 durante 15 minutos por el seno de la disolución (Fig 110), suministrando el ácido benzoico formado, una barrera de potencial debido a su gran concentración. En estas condiciones la relación benzoina/V(V) es 30/1. En medio



46

acuoso no ha podido llevarse a cabo un estudio análogo por la escasa solubilidad de la benzoina.

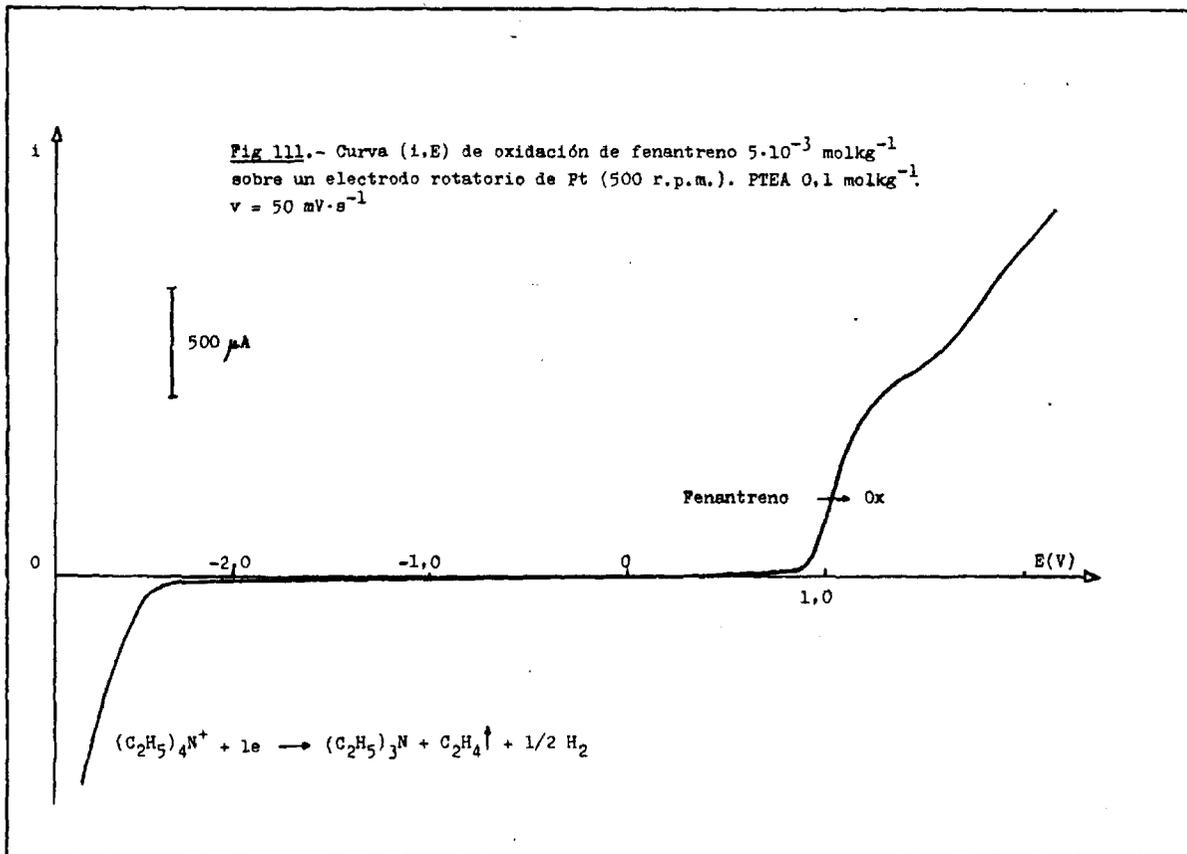
III.7.4.3) Oxidación de hidrocarburos polinucleares de núcleos condensados.

Las disoluciones de fenantreno en DMSO_2 fundida de concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ son oxidadas electroquímicamente sobre un electrodo de Pt, registrándose en las curvas (i,E) una onda de oxidación desarrollada alrededor de 1,06 V, que permanece inalterada después de 15 minutos de burbujeo de O_2 -- (Fig 111). La adición de V(V) incluso hasta concentraciones superiores a la de fenantreno no produce ninguna modificación en la altura de su onda de oxidación, cuando se hace pasar -- una corriente de O_2 durante dos horas por el seno de la disolución. El fenantreno no es oxidado por el O_2 en presencia de V(V).

El antraceno oxidable sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida ($E_{1/2} = 0,63 \text{ V}$), tampoco es oxidado por el O_2 en presencia de V(V).

III.7.4.4) Oxidación de diaminas aromáticas.

La o-fenilendiamina es oxidada sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida. Las curvas voltamperométricas muestran una on-



218

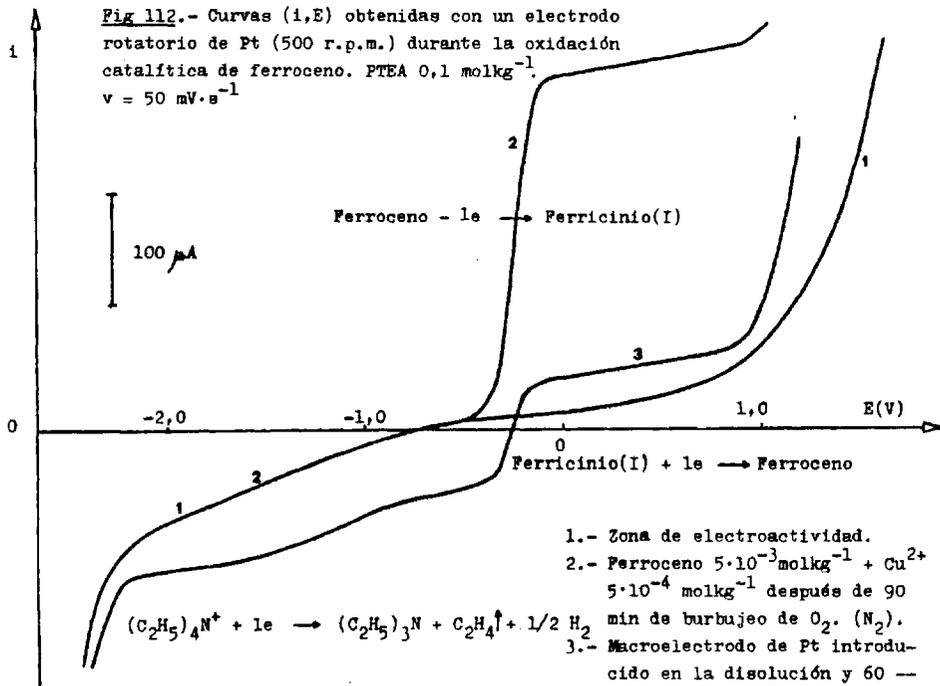
da de oxidación con un potencial de onda media de $-0,21$ V. La adición de V(V) hasta concentraciones superiores a la de o-fenilendiamina y burbujeo de O_2 durante 2 horas no modifica la altura de su onda de oxidación. La amina no es oxidada por el O_2 en presencia de V(V) en $DMSO_2$ fundida. En medio acuoso las diaminas aromáticas son insolubles.

III.7.5) Oxidación de diferentes sustancias orgánicas catalizadas por Cu(II) en $DMSO_2$ fundida.

III.7.5.1) Oxidación de metalocenos.

El ferroceno es oxidado sobre electrodos de Pt suministrando ondas con un $E_{1/2} = -0,216 \text{ V} \pm 0,002 \text{ V}$, debidas a la formación por oxidación de cation ferricinio (Fig 112). Operando con una concentración de ferroceno $5 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$, la onda de oxidación permanece después de 15 minutos de burbujeo de O_2 por la disolución. La adición de Cu^{2+} hasta una concentración $5 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ y paso de O_2 durante 90 minutos no modifica la altura de onda. El ferroceno no es oxidado por el O_2 en presencia de Cu^{2+} .

Del estudio voltamperométrico de los sistemas del ferroceno y Cu^{2+} se deduce la posibilidad de producir reacciones electroquímicas espontáneas. En efecto, sobre electrodos de -



Pt la oxidación de ferroceno se produce a $-0,22$ V, y la reducción del cation Cu^{2+} a $0,14$ V (Fig 113)

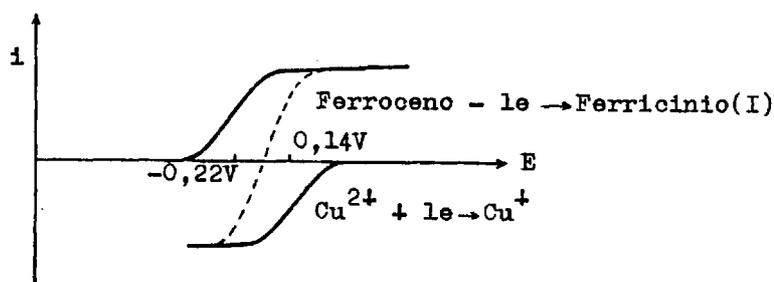


Fig. 113.- Curvas (i,E) de oxidación de ferroceno y de reducción de Cu^{2+} sobre un electrodo de Pt.

por lo que si se introduce un macroelectrodo de Pt en una disolución en DMSO_2 fundida conteniendo ferroceno y Cu^{2+} , sobre la superficie del macroelectrodo se produce espontáneamente la siguiente reacción:

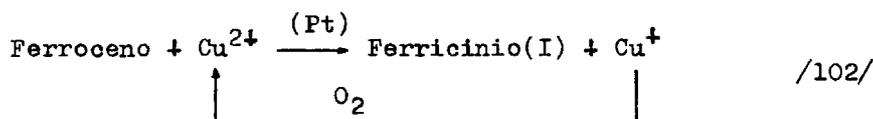


los iones Cu^+ producidos serán oxidados por el O_2 a Cu^{2+} regenerándose el reactivo.

Las experiencias se repitieron introduciendo además un macroelectrodo de Pt en forma de rejilla, registrándose, mediante el trazado de las curvas (i,E) después de 60 minutos de burbujeo de O_2 , la desaparición de la onda de oxidación del ferroceno, y en su lugar una onda de reducción del cation ferricinio formado, que se desarrolla al mismo potencial. Esta onda de reducción disminuye de altura con el transcurso del tiempo-

debido a la inestabilidad del cation ferricinio, que solamente origina sales estables con los aniones BF_4^- y FeCl_4^- (87).

El esquema de la reacción catalítica producida sobre la su superficie del macroelectrodo de Pt es el siguiente:



III.7.5.2) Oxidación de difenoles.

La oxidación de hidroquinona por el O₂ en presencia de iones Cu²⁺ en DMSO₂ fundida ha sido estudiada por M.J.Vuaille- (6).

La pirocatequina (o-difenol) es oxidada por el O₂ en presencia de V(V) como se demostró voltamperométricamente en el apartado III.7.4.1. Hemos efectuado el mismo estudio empleando Cu²⁺ como catalizador.

La onda de oxidación de disoluciones de pirocatequina $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ sobre un electrodo de Pt, desaparece cuando se añade Cu²⁺ en concentración $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ y se hace pasar una corriente de O₂ a través de la disolución durante 120 minutos (Fig 114). En estas condiciones se registra la onda de reducción de los iones Cu²⁺, y a -0,35 V y -0,81 V dos ondas de reducción del producto de reacción, que es diferente al originado por oxidación de pirocatequina por el O₂ en presencia de

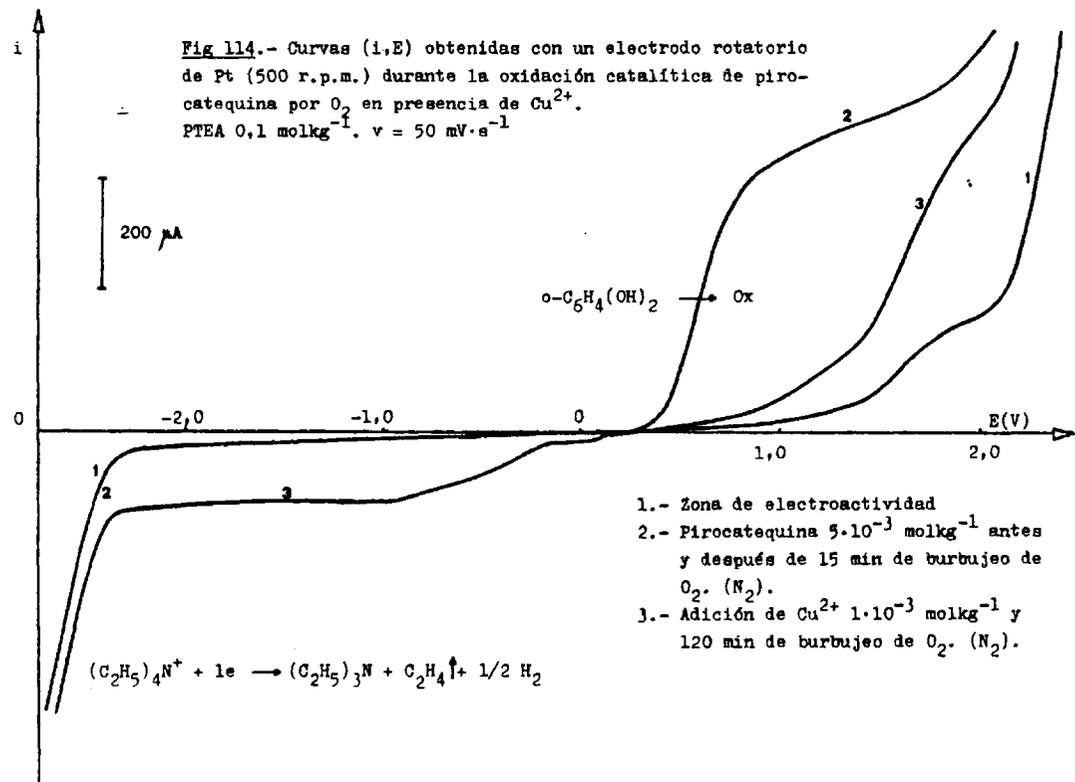
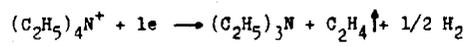


Fig 114.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de pirocatequina por O_2 en presencia de Cu^{2+} . PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

200 μA

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ox}$

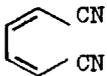


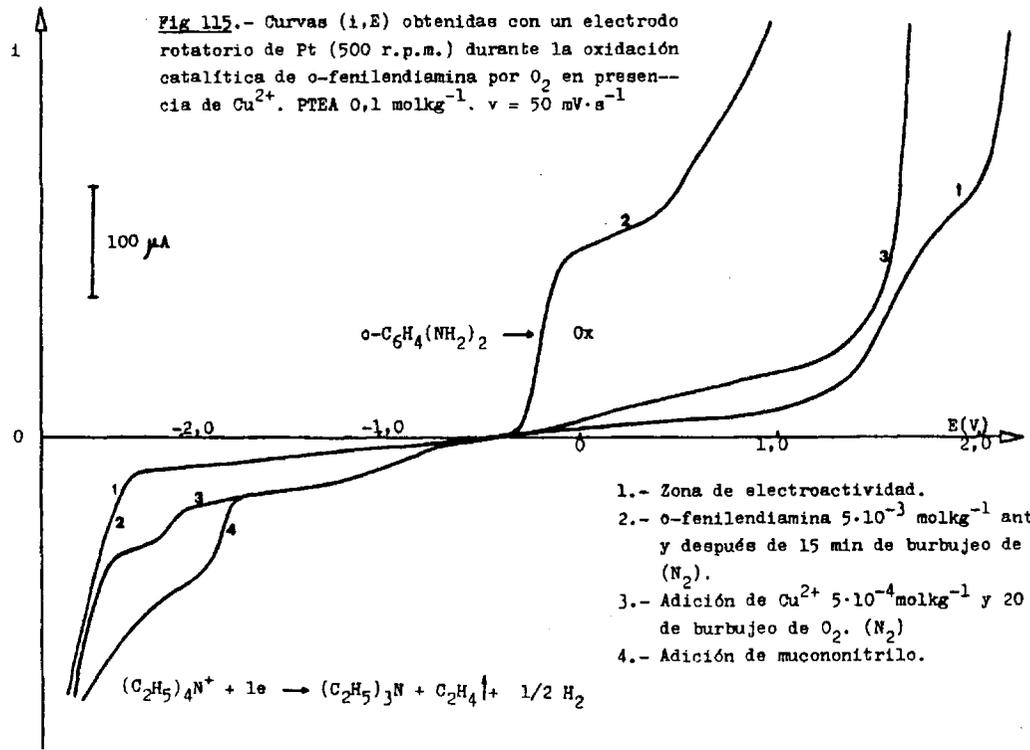
- 1.- Zona de electroactividad
- 2.- Pirocatequina $5 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ antes y después de 15 min de burbujeo de O_2 . (N_2).
- 3.- Adición de $Cu^{2+} 1 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ y 120 min de burbujeo de O_2 . (N_2).

V(V). El producto de reacción no es o-quinona (electrorreducible sobre electrodos de Pt a $-0,94$ V). Se puede concluir que las disoluciones de pirocatequina en DMSO_2 fundida son oxidadas por el O_2 en presencia de iones Cu^{2+} , no habiendo podido dilucidarse la naturaleza del producto de reacción.

III.7.5.3) Oxidación de diaminas aromáticas.

Disoluciones de o-fenilendiamina de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ molkg $^{-1}$ en DMSO_2 fundida son oxidadas sobre electrodos de Pt, registrándose en las curvas (i,E) (Fig 115) una onda con un $E_{1/2} = -0,21$ V. Esta onda permanece después de 15 minutos de burbujeo de O_2 por el seno de la disolución. Sin embargo basta con añadir una cantidad de iones Cu^{2+} diez veces inferior a la de diamina ($5 \cdot 10^{-4}$ molkg $^{-1}$) y pasar corriente de O_2 durante 20 minutos, para que una oxidación se produzca, registrándose en las curvas (i,E) la desaparición de la onda de oxidación y a $-2,00$ V el desarrollo de una onda de reducción del producto formado, que proporciona disoluciones de color amarillo-verdoso.

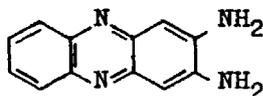
Experiencias análogas llevadas a cabo en piridina, conducen a la formación de mucononitrilo  (88). Este producto fue sintetizado en piridina, y una pequeña cantidad disuelta en DMSO_2 fundida. El estudio voltamperométrico sobre un microelectrodo de Pt muestra una onda de reducción a $-1,79$ V --



283

(Fig 115) diferente a la que presenta el producto de reacción ($E_{1/2} = -2,00$ V), por lo que no se trata de mucononitrilo.

La oxidación de o-fenilendiamina disuelta en ácido acético con $FeCl_3$ (89) o bien disuelta en HCl con Na_2O_2 (90) conduce a la formación de 2,3-diaminofenazina:



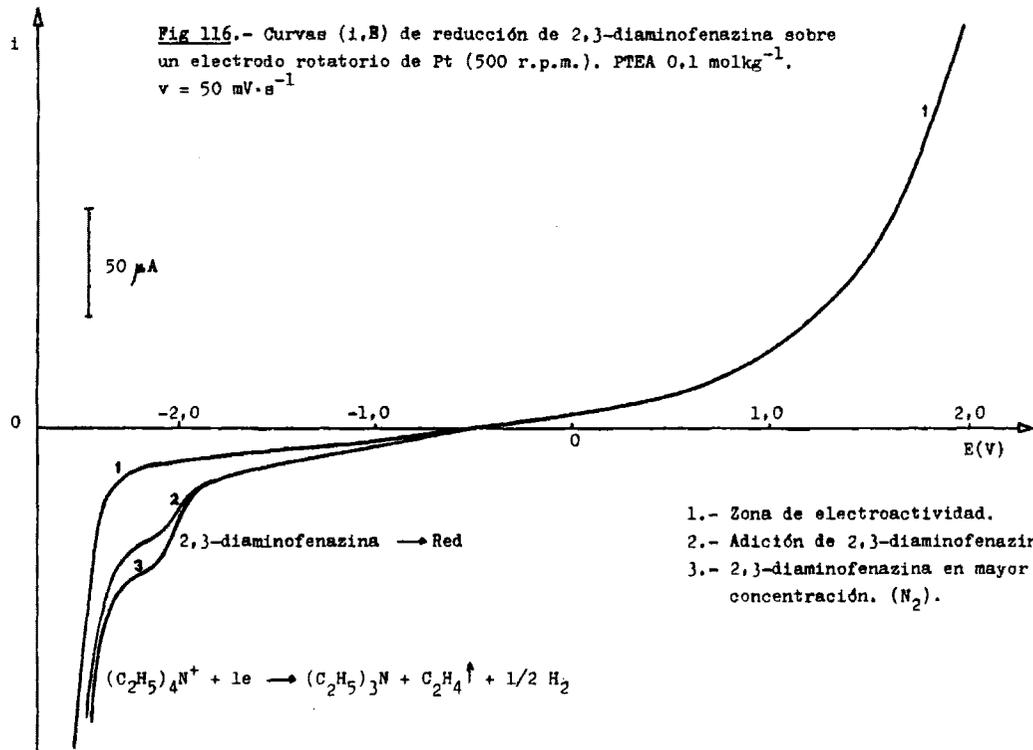
2,3-diaminofenazina

sólido amarillo-marrón que sublima, presentando sus disoluciones en alcohol y benceno fluorescencia amarillo-verdosa (91). Este producto fue sintetizado oxidando con Na_2O_2 una disolución clorhídrica de o-fenilendiamina, extrayendo en benceno y purificando por sublimación.

El estudio voltamperométrico de la fenazina empleando -- electrodos de Pt muestra una onda de reducción con un $E_{1/2} = -2,00$ V (Fig 116), totalmente en concordancia con la que presenta el producto de la oxidación catalítica. De esta manera se demuestra que la oxidación de o-fenilendiamina por el O_2 - en presencia de Cu^{2+} en $DMSO_2$ fundida conduce a la formación de 2,3-diaminofenazina.

Aprovechando la propiedad de presentar fluorescencia las disoluciones bencénicas de 2,3-diaminofenazina, llevamos a --

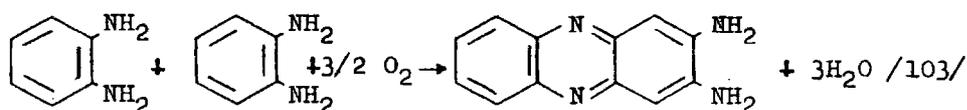
Fig 116.- Curvas (i,E) de reducción de 2,3-diaminofenazina sobre un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.). PTEA 0.1 molkg⁻¹. v = 50 mV·s⁻¹



185

cabo el correspondiente estudio espectrofluorimétrico de disoluciones en benceno del producto de reacción y del compuesto puro sintetizado. Cualitativamente se aprecia en ambos casos fluorescencia amarillo-verdosa.

El espectro de excitación de fluorescencia de disoluciones bencénicas de 2,3-diaminofenazina y del producto de reacción muestra una total similitud entre ambos (Fig 117) obteniéndose en los dos casos un máximo de excitación para $\lambda = 414$ nm. Las intensidades del espectro son función de la concentración de cada especie, mientras que $\lambda_{exc(máx)}$ es constante para disoluciones de un compuesto en un determinado disolvente. Como quiera que el espectro de excitación de fluorescencia se emplea con fines de identificación, y ambas disoluciones presentan una misma λ de excitación máxima, podemos afirmar que la oxidación de o-fenilendiamina por el O_2 en presencia de Cu^{2+} en $DMSO_2$ fundida conduce a la formación de 2,3-diaminofenazina, de acuerdo con la siguiente reacción química de deshidrogenación y condensación:



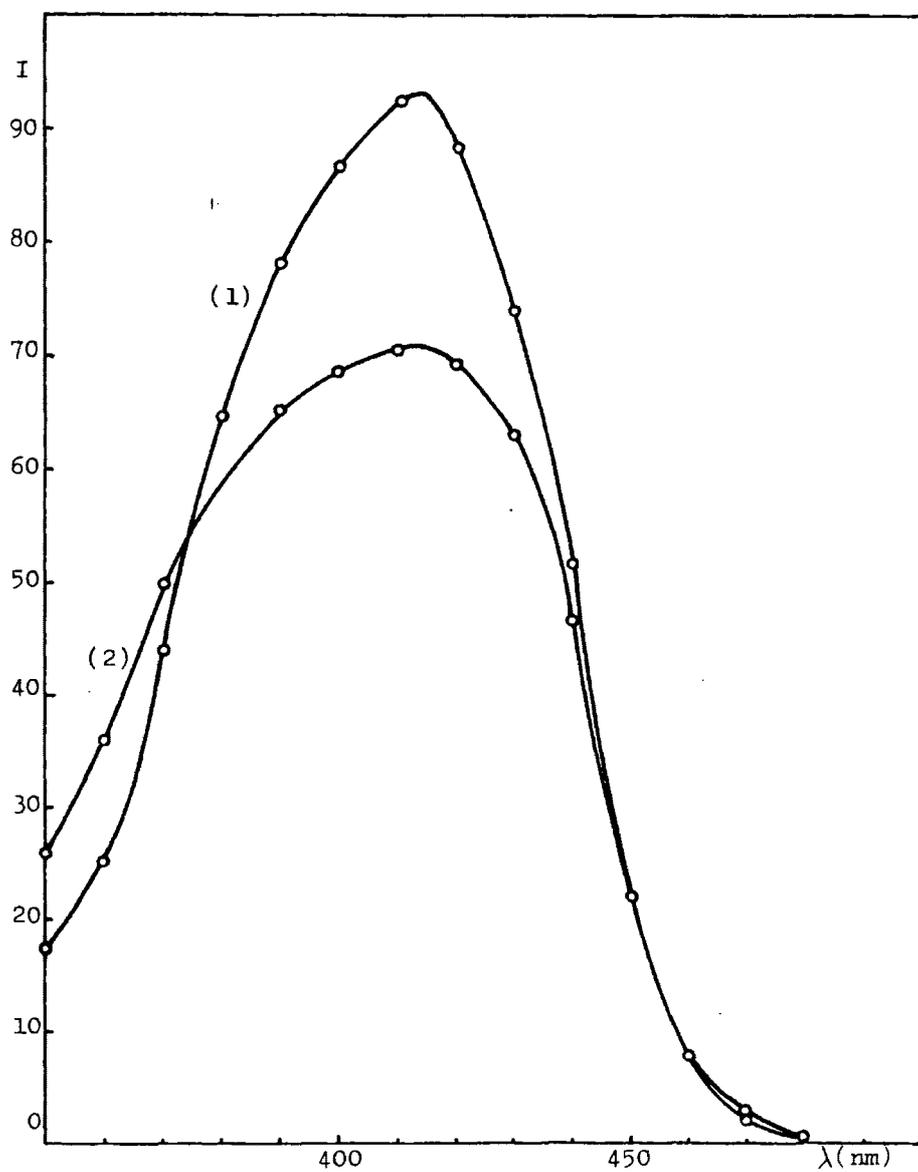
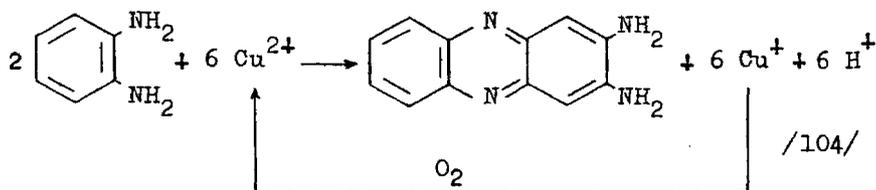


Fig 117.- Espectro de excitación de fluorescencia de disoluciones bencénicas de: (1) 2,3-diaminofenazina ; (2) producto de reacción.

El esquema de la reacción catalítica es el siguiente:



Disoluciones de p-fenilendiamina de concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ en DMSO_2 fundida son oxidadas sobre electrodos de Pt, registrándose en las curvas (i,E) dos ondas de oxidación de -- igual altura con potenciales de onda media de $-0,35 \text{ V}$ y $0,23 \text{ V}$ respectivamente. (Fig 118).

La primera de ellas comporta la pérdida de un ion H^+ para formar un radical libre. En el segundo proceso el radical libre pierde un ion H^+ por oxidación sobre la superficie del microelectrodo, originándose quinondiimina (86) según el siguiente mecanismo de reacción:

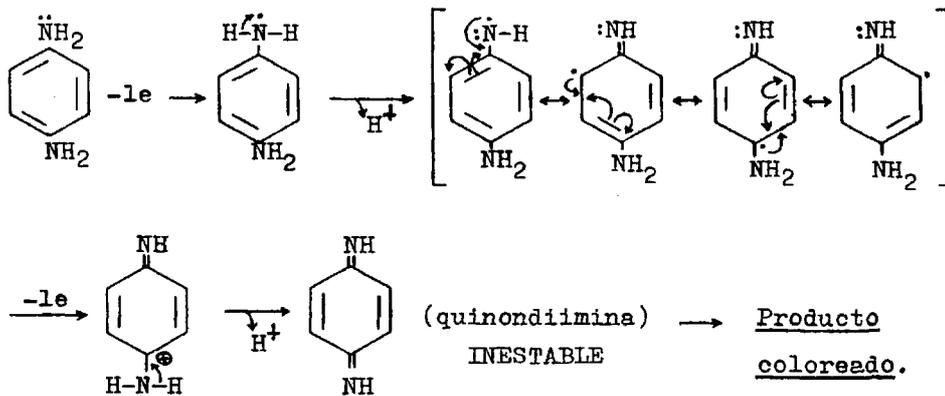
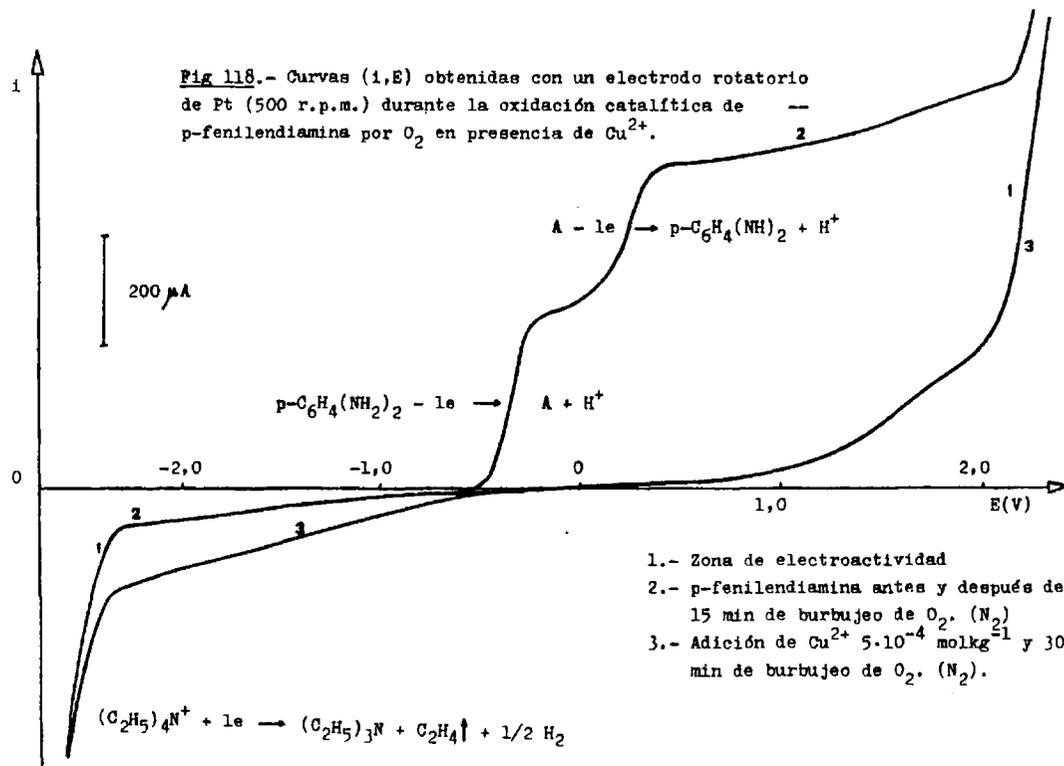
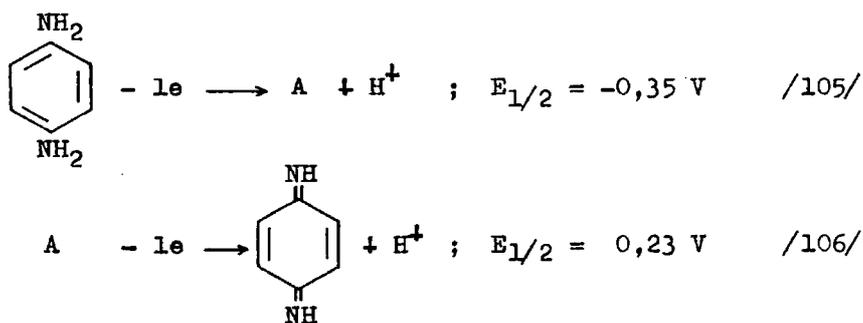


Fig 118.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de p-fenilendiamina por O₂ en presencia de Cu²⁺.



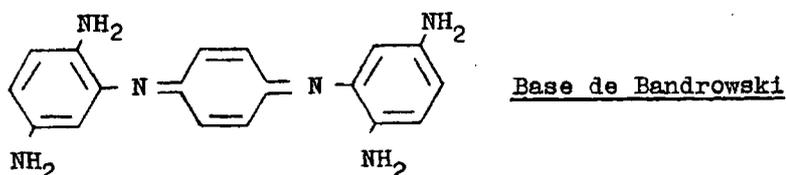
- 1.- Zona de electroactividad
- 2.- p-fenilendiamina antes y después de 15 min de burbujeo de O₂. (N₂)
- 3.- Adición de Cu²⁺ 5·10⁻⁴ molkg⁻¹ y 30 min de burbujeo de O₂. (N₂).

Si denominamos al radical libre A, las reacciones electroquímicas producidas son las siguientes:



La altura de las dos ondas de oxidación no se modifica -- después de 15 minutos de burbujeo de O₂ por la disolución. -- Sin embargo la adición de iones Cu²⁺ hasta una concentración- 5 · 10⁻⁴ molkg⁻¹ y paso de corriente de O₂ durante 30 minutos provoca la desaparición de las ondas de oxidación, sin apre-- ciarse ninguna onda de reducción. La disolución en DMSO₂ fun-- dida resultante no presenta olor a quinona (posible producto- de reacción) y está intensamente coloreada de granate. La --- p-fenilendiamina ha sido oxidada por el O₂ en presencia de -- Cu²⁺, no siendo electroactivo el producto de reacción sobre - electrodos de Pt y Au(Hg).

La quinondiimina es inestable, siendo rápidamente oxidada por el aire para dar (H₂N)₂ C₆H₃-N = C₆H₄ = N-C₆H₃(NH₂)₂ (92) que constituye la base de Bandrowski:



Se trata de un sólido en forma de cristales granates conteniendo una molécula de agua de cristalización que pierde a -- 100°C. Su punto de fusión es 230°C. Es difícilmente soluble en H₂O. En HCl diluido se disuelve proporcionando disoluciones -- amarillas que por calefacción se tornan rojo cereza (93).

Se obtiene por oxidación de p-fenilendiamina en solución amoniacal con Fe(CN)₆K₃ (93) o bien por reacción con H₂O₂ a -- 30°C (94). La base fue sintetizada por oxidación de p-fenilendiamina con H₂O₂ a 30°C. El producto puro no es electroactivo en DMSO₂ fundida sobre electrodos de Pt y Au(Hg).

Una fracción de la disolución sólida de DMSO₂ conteniendo el producto de la reacción catalítica, se disolvió en HCl diluido, presentando esta disolución propiedades y comportamiento químico exactamente iguales a la disolución clorhídrica del producto puro sintetizado.

Con vistas a dilucidar la naturaleza del producto de reacción de una manera cuantitativa, se registró el espectro de absorción de disoluciones en HCl de la base de Bandrowski y del producto de reacción (ambas de color amarillo) en la región de

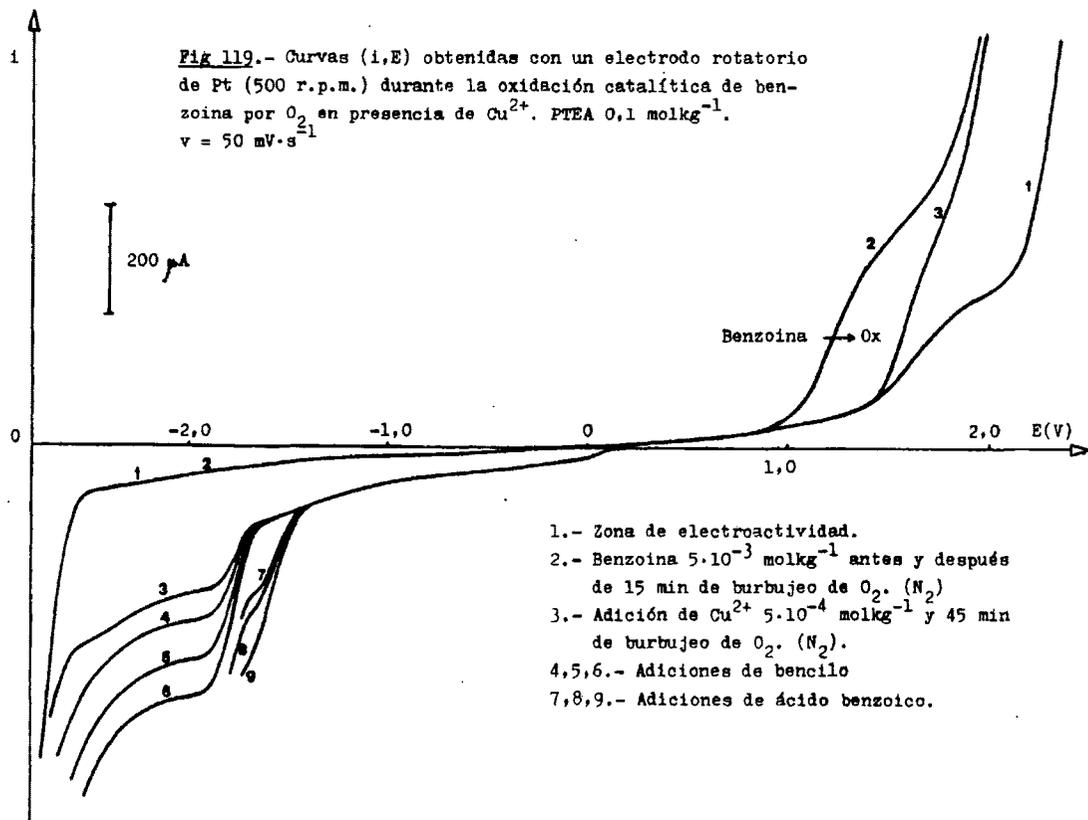
longitudes de onda correspondientes al espectro visible, sin obtenerse un máximo de absorción en ninguno de los dos casos. Basándonos en las propiedades análogas de ambas disoluciones podemos afirmar de una forma cualitativa que la oxidación de p-fenilendiamina por el O_2 en presencia de Cu^{2+} en $DMSO_2$ fundida, debe conducir a la formación de la base de Bandrowski.

III.7.5.4) Oxidación de α -hidroxicetonas.

La benzoína, $C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_5$, no es oxidada por el O_2 en $DMSO_2$ fundida. Ninguna disminución de la altura de su onda de oxidación sobre electrodos de Pt ($E_{1/2} = 1,21$ V) ha sido constatada después de 15 minutos de burbujeo de O_2 por disoluciones de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ molkg $^{-1}$. (Fig 119). La adición de iones Cu^{2+} a la disolución hasta una concentración $5 \cdot 10^{-4}$ molkg $^{-1}$ y posterior paso de corriente de O_2 durante 45 minutos, provoca la desaparición de la onda de oxidación de la benzoína, al mismo tiempo que se registra a $-1,77$ V una onda de reducción del producto de reacción. La benzoína ha sido oxidada por el O_2 en presencia de iones Cu^{2+} , quedando la disolución de color amarillo.

En las mismas condiciones experimentales, el empleo de $V(V)$ como catalizador conduce a la formación de ácido benzoico (disoluciones incoloras). Consultada la bibliografía,

Fig 119.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de benzoina por O_2 en presencia de Cu^{2+} . PTEA $0,1 \text{ molkg}^{-1}$.
 $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

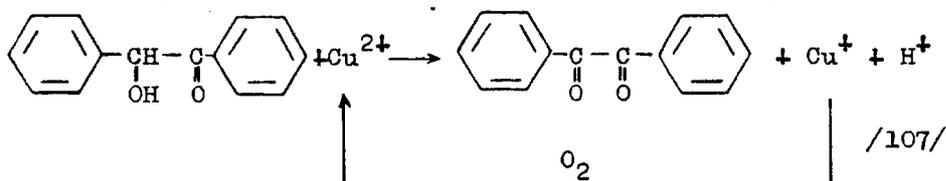


- 1.- Zona de electroactividad.
- 2.- Benzoina $5 \cdot 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$ antes y después de 15 min de burbujeo de O_2 . (N_2)
- 3.- Adición de $Cu^{2+} 5 \cdot 10^{-4} \text{ molkg}^{-1}$ y 45 min de burbujeo de O_2 . (N_2).
- 4,5,6.- Adiciones de bencilo
- 7,8,9.- Adiciones de ácido benzoico.

se ha visto que se produce una reacción de oxidación de la benzoina por HNO_3 concentrado que conduce a la formación de bencilo $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (86), de color amarillo suave. Por esta razón sobre la disolución de DMSO_2 fundida conteniendo el producto de la oxidación catalítica se efectuaron adiciones de bencilo puro, apreciándose incrementos en la altura de la onda de reducción desarrollada a $-1,77$ V, presentando la curva (i,E) exactamente el mismo hábito. Adiciones de ácido benzoico son reducidas a potenciales más positivos.

Por consiguiente ha quedado demostrado voltamperiométricamente que la oxidación de benzoina por el O_2 en presencia de Cu^{2+} en DMSO_2 fundida conduce a la formación de bencilo como único producto de reacción.

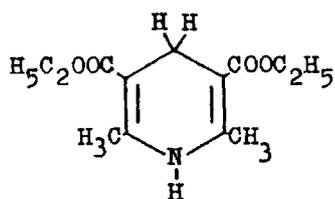
El esquema de la reacción catalítica es el siguiente:



III.7.5.5) Oxidación de dihidropiridinas polisustituidas.

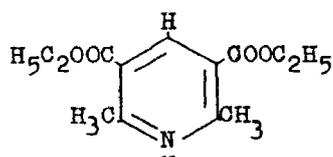
Como representante de este grupo de dihidropiridinas poli-

sustituidas se empleó la 2,6-dimetil-3,5-dicarbetoxi-1,4-
dihidropiridina, conocida como dihidropiridina de Hantzsch -
(95-98)



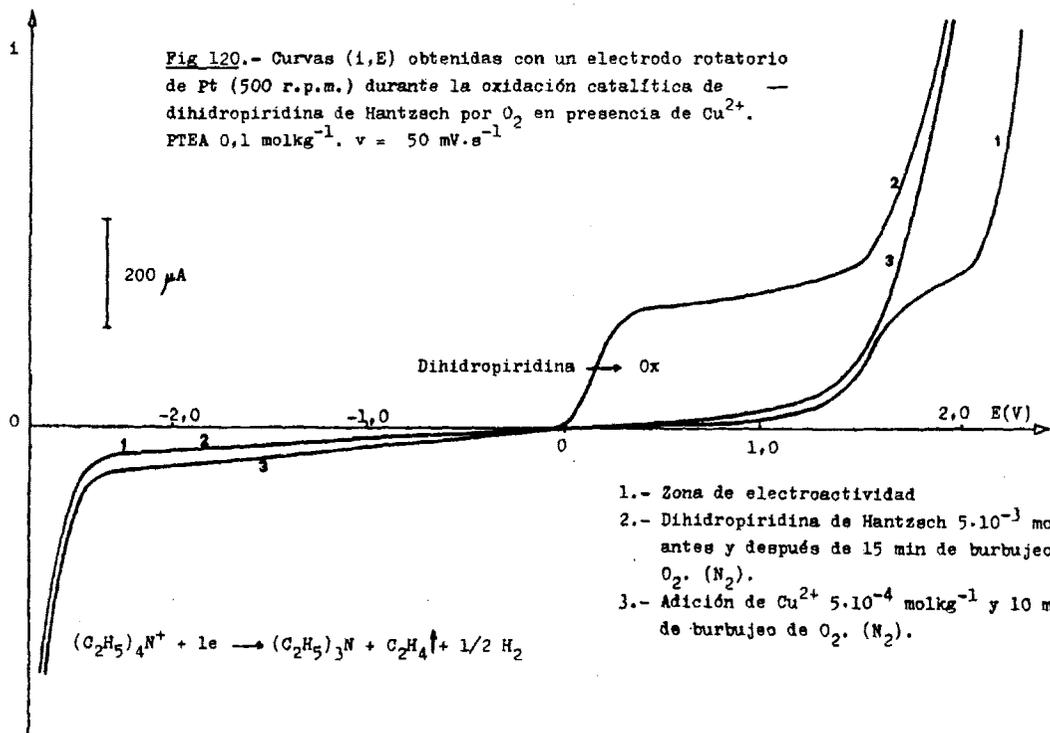
(Dihidropiridina de Hantzsch)

Disoluciones de este compuesto en DMSO₂ fundida de concen-
tración $5 \cdot 10^{-3}$ molkg⁻¹ son oxidadas sobre electrodos de Pt,
registrándose en las curvas (i,E) una onda de oxidación con -
un $E_{1/2} = 0,17$ V (Fig 120). Esta onda permanece inalterada --
después de pasar una corriente de O₂ por la disolución duran-
te 15 minutos. La adición de iones Cu²⁺ hasta concentración -
 $5 \cdot 10^{-4}$ molkg⁻¹ y burbujeo de O₂ durante 10 minutos conduce-
a la desaparición de la onda de oxidación. Una reacción de --
oxidación química se ha producido, no siendo electroactivo el
producto de la misma. De haberse producido una deshidrogena-
ción, el producto resultante sería la 2,6-dimetil-3,5-dicarbe-
toxi-piridina, denominada piridina de Hantzsch.



(Piridina de Hantzsch).

Fig 120.- Curvas (i,E) obtenidas con un electrodo rotatorio de Pt (500 r.p.m.) durante la oxidación catalítica de dihidropiridina de Hantzsch por O_2 en presencia de Cu^{2+} . PTEA $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



Por esta razón se efectuó el estudio voltamperométrico - de disoluciones de piridina de Hantzsch en DMSO₂ fundida empleando microelectrodos de Pt y Au(Hg), sin observarse electroactividad de las mismas, procediéndose por ello a la identificación del producto de reacción, no electroactivo, por cromatografía en capa fina.

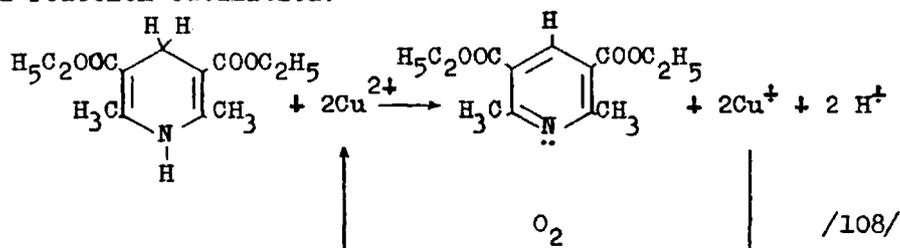
Se prepararon disoluciones en éter sulfúrico de dihidropiridina y piridina de Hantzsch puras, así como del producto de reacción. La placa cromatográfica empleada suministrada por la firma Merck era del tipo Kieselgel 60 F₂₅₄ sensibilizada a radiación ultravioleta. Como eluyente se empleó una mezcla de benceno (80%) y acetato de etilo (20%). El cromatograma se reveló por exposición a radiación ultravioleta de $\lambda = 254$ nm.

Los valores experimentales de la constante Rf obtenidos son los siguientes:

<u>PRODUCTOS PUROS</u>	<u>PRODUCTO DE REACCION</u>
Dihidropiridina Rf = 0,38	Rf = 0,55
Piridina Rf = 0,55	

Por lo tanto podemos afirmar que la oxidación de la dihidropiridina de Hantzsch por el O₂ en presencia de Cu²⁺ en DMSO₂ fundida conduce rápidamente a la formación de la piridina de Hantzsch, de acuerdo con el siguiente esquema de -

la reacción catalítica:



III.7.5.6) Oxidación de hidrocarburos polinucleares de núcleos condensados.

Las disoluciones de antraceno y fenantreno en DMSO_2 fundida electroquímicamente oxidables sobre electrodos de Pt - - ($E_{1/2} = 0,63 \text{ V}$ y $1,06 \text{ V}$ respectivamente), no son oxidadas al pasar O_2 por ellas durante 120 minutos en presencia de --- iones Cu^{2+} , incluso empleando concentraciones del cation supe riores a la de los hidrocarburos. La reacción catalítica no - tiene lugar.

III.7.5.7) Oxidación de benzhidrol.

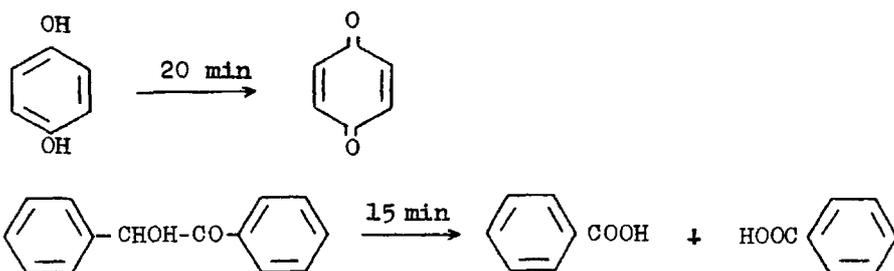
El benzhidrol (difencilcarbinol), de fórmula $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ es oxidable sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida, mostran do las curvas voltamperométricas una onda mal desarrollada -- con un $E_{1/2} = 1,35 \text{ V}$. Esta onda permanece inalterada después de adición de iones Cu^{2+} hasta concentración superior a la -- benzhidrol y burbujeo de O_2 durante 120 min. El difencilcarbi nol no es oxidado por el O_2 en presencia de Cu^{2+} en DMSO_2 fun

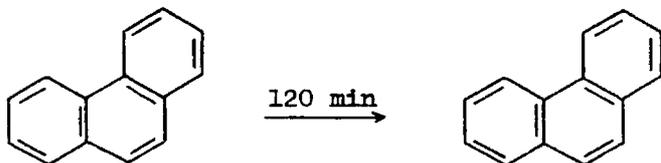
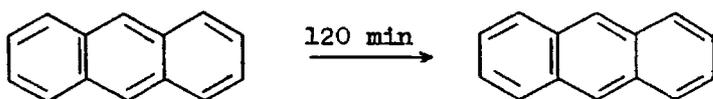
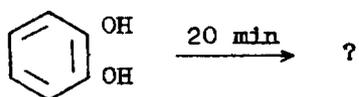
dida. La reacción catalítica no tiene lugar. El producto, insoluble en medio acuoso, solamente es oxidado a benzofenona - - - $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ empleando oxidantes sumamente enérgicos (53).

III.7.6) Discusión de los resultados.

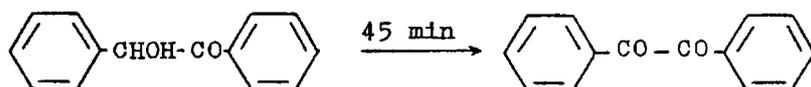
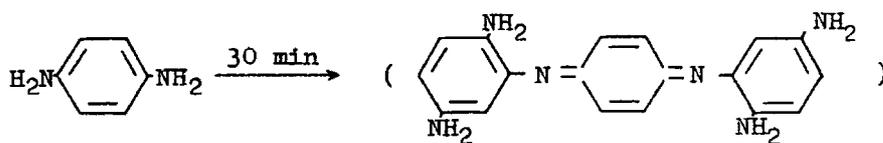
De todas las experiencias llevadas a cabo y descritas anteriormente no todas conducen a resultados satisfactorios, y dentro de las positivas algunos de los productos de reacción no han podido ser identificados. Los resultados obtenidos se pueden resumir con ayuda de los siguientes esquemas, en los que se indica la naturaleza de los reactivos, productos de reacción y el tiempo implicado en la misma:

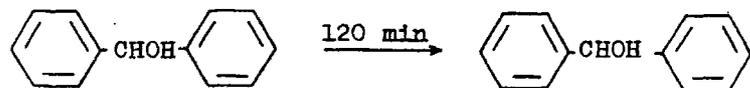
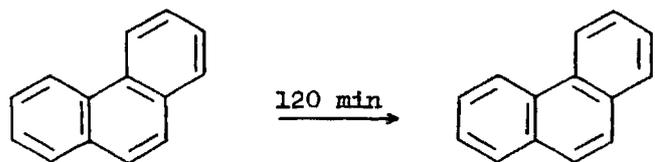
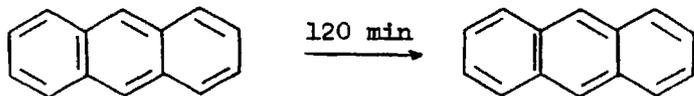
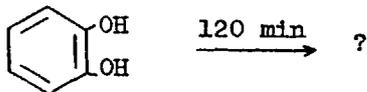
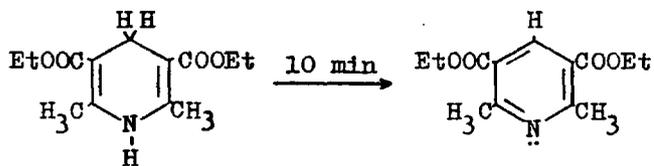
REACCIONES CON O_2 EN PRESENCIA DE V(V)





REACCIONES CON O₂ EN PRESENCIA DE Cu²⁺





Con ayuda de los potenciales de onda media de las ondas - de oxidación y de reducción de los diferentes compuestos orgánicos en concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ en DMSO_2 fundida, se puede establecer una escala de potenciales a los que se desarrollan las respectivas ondas sobre electrodos de Pt, y que contribuye a la posibilidad de determinación cualitativa y cuantitativa en DMSO_2 fundida de los productos orgánicos estudiados anteriormente. Los datos se recogen en las tablas XVIII y XIX

Tabla XVIII.- Valores de los $E_{1/2}$ de las ondas de oxidación de compuestos orgánicos en concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ sobre electrodos de Pt.

<u>PRODUCTOS ORGANICOS</u>	<u>$E_{1/2}$ (Ox)</u>
p-Fenilendiamina	-0,35 V y 0,23 V
Ferroceno	-0,22 V
o-Fenilendiamina	-0,21 V
Dihidropiridina de Hantzsch	0,17 V
Hidroquinona	0,49 V
Pirocatequina	0,61 V
Antraceno	0,63 V
Fenantreno	1,06 V
Benzoina	1,21 V
Benzhidrol	1,35 V

Tabla XIX.- Valores de los $E_{1/2}$ de las ondas de reacción de compuestos orgánicos sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida.

<u>PRODUCTOS ORGANICOS</u>	<u>$E_{1/2}$ (Red)</u>
o-Quinona	-0,94 V
p-Quinona	-1,10 V y -2,00 V
Acido benzoico	-1,35 V y -1,73 V
Bencilo	-1,77 V
Mucononitrilo	-1,79 V
2,3-Diaminofenazina	-2,00 V

Voltamperométricamente ha quedado demostrada la acción catalítica de V(V) y Cu^{2+} en DMSO_2 fundida y del Pt metálico. La pirocatequina es oxidada más lentamente por el O_2 en presencia de Cu^{2+} que de V(V), proporcionando productos de reacción de distinta naturaleza, electroreducibles a potenciales diferentes. El empleo de Cu^{2+} lleva consigo en este caso la necesidad de adición de mayor cantidad de catalizador.

Con excepción de la benzoina, son oxidados más fácilmente por el O_2 en presencia de Cu^{2+} aquellos productos orgánicos -- oxidables electroquímicamente a potenciales más negativos sobre electrodos de Pt, lo cual hace suponer que la oxidación electroquímica de benzoina sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida debe conducir a productos distintos de bencilo y ácido benzoico.

La oxidación de benzoina por el O_2 en presencia de Cu^{2+} conduce a la formación de bencilo, mientras que si se emplea V(V) se forma ácido benzoico. Del resultado obtenido deriva el mayor poder oxidante de V(V), y se deduce que la naturaleza de los productos de reacción depende de la del catalizador utilizado.

La electroactividad del ion Cu^{2+} sobre electrodos de Pt, lleva consigo la posibilidad de producción de reacciones electroquímicas espontáneas sobre la superficie de un macroelectrodo de Pt introducido en el seno de la disolución, como es el -

caso de la oxidación de ferroceno.

La interpretación de los resultados obtenidos hace posible predecir la posibilidad de oxidación de otros compuestos orgánicos pertenecientes a los siguientes grupos: metalocenos, difenoles, diaminas aromáticas, α -hidroxicetonas y dihidropiridinas polisustituidas.

Por último se aportan datos encaminados a la obtención de productos orgánicos por medio de reacciones catalíticas, por lo general rápidas y que comportan el empleo de un reactivo abundante en la naturaleza como es el O_2 , con la total regeneración del cation catalizador. El O_2 existente en el aire debe producir los mismos resultados que el producto comercial (bala), si bien por encontrarse en menor proporción (21%) diluido por el N_2 , el tiempo implicado en las reacciones debe ser apreciablemente superior.

305

IV. CONCLUSIONES

1.- Ha sido llevado a cabo el estudio experimental de la zona de electroactividad de la DMSO_2 fundida empleando electrodos de diferente naturaleza y distintos electrolitos fondo. La amplitud de la misma es del orden de 5 V al utilizar electrodos inatacables de Au ó Pt. La limitación catódica se debe a la reducción electroquímica del catión del electrolito fondo y la anódica a la oxidación del metal del electrodo en el caso de electrodos atacables, o bien a la oxidación del propio disolvente si se utilizan electrodos de Au ó Pt.

2.- El empleo de electrodos rotatorios influye favorablemente disminuyendo el valor de la corriente residual y produciendo un régimen de difusión más estacionario.

3.- El agua residual, presente en la DMSO_2 fundida, es electroactiva e influye voltamperométricamente acortando la extensión de la zona de electroactividad. El agua no es electroactiva en DMSO_2 fundida sobre electrodos de Hg.

4.- Se ha efectuado el estudio voltamperométrico del comportamiento electroquímico de los aniones sulfuro, cianuro y tiocianato empleando electrodos de distinta naturaleza, así como de la aplicación de los métodos electroquímicos cuantitativos de determinación de dichas especies en disolución.

5.- Los iones sulfuro son oxidados anódicamente sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida. La naturaleza de los productos de reacción ha podido ser dilucidada (S_5^{2-} y S) proponiéndose

un mecanismo de reacción acorde con los resultados experimentales.

5.- Se ha podido constatar que los sulfuros de cobre y plata son adherentes pero poco conductores eléctricamente, -- por lo que recubren los electrodos pasivándolos.

6.- Los electrodos de Au(Hg) son oxidados anódicamente -- en presencia de iones SH^- en DMSO_2 fundida con producción de $\text{HgS}\downarrow$, previa formación de una tiosal.

7.- Se han establecido los parámetros óptimos para la determinación cuantitativa de sulfuro por electrodeposición sobre electrodos de Au(Hg) y posterior redisolución catódica, -- siendo la concentración mínima determinable de 0,2 ppb.

8.- Las valoraciones coulombimétricas de ion SH^- con macroelectrodos de Cu, Ag u Au(Hg) constituyen un método totalmente cuantitativo de determinación de sulfuro. Como método electroquímico indicador del punto de equivalencia se han empleado potenciometrías a $i = 0$ con electrodos de Cu, Ag u Au(Hg) como electrodos indicadores y un electrodo de referencia --- $\text{Ag}\downarrow/\text{Ag}^+ 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$.

9.- Los electrodos de Hg y Au(Hg) son oxidados en presencia de iones OH^- en DMSO_2 fundida, mediante reacciones químicas y electroquímicas que en medio acuoso no tienen lugar. Ha biéndose interpretado las reacciones electroquímicas producidas.

10.- Los iones CN^- son oxidados anódicamente sobre electrodos de Pt en DMSO_2 fundida. Mediante coulombimetrías a potencial controlado se ha podido establecer que el producto de la oxidación anódica es $(\text{CN})_2^\uparrow$, favoreciendo la agitación electromagnética y la alta temperatura de trabajo que permite el disolvente, el desprendimiento gaseoso del producto de reacción.

11.- Se demuestra voltamperométricamente que la oxidación de un electrodo de Ag en presencia de iones CN^- en DMSO_2 fundida conduce a la formación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y posteriormente de AgCN^\downarrow . En medio acuoso sólo se puede registrar voltamperométricamente la formación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

12.- Se han establecido los parámetros óptimos para la determinación cuantitativa de cianuro por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica, siendo la concentración mínima determinable de 50 ppb.

13.- Ha sido realizado un estudio de la aplicación de los métodos electroquímicos cuantitativos, a la determinación de cianuro con macroelectrodos de Ag, estableciéndose las condiciones experimentales para llevar a cabo dicha determinación.

14.- Los electrodos de Au(Hg) son oxidados anódicamente en presencia de iones CN^- . La formación de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ha quedado demostrada mediante el cálculo del número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

15.- Se han establecido las condiciones experimentales -- para llevar a cabo valoraciones coulombimétricas de cianuro -- con electrodos de Hg, demostrando que la técnica analítica no es aplicable si existen en disolución iones OH^- , debido a la producción de una reacción química espontánea, sobre la superficie del macroelectrodo de Hg, entre el $\text{Hg}(\text{ON})_2$ formado y -- los iones OH^- , que disminuye el rendimiento de corriente por regeneración de iones CN^- .

16.- Los iones SCN^- son oxidados anódicamente sobre electrodos de Pt y Au en DMSO_2 fundida. El producto de reacción -- está constituido por paratiocianógeno, $(\text{SCN})_n$, (polímero). -- En medio acuoso no es posible obtener este compuesto por medio de reacciones electroquímicas.

17.- Han sido establecidos los parámetros óptimos para la determinación cuantitativa de tiocianato por electrodeposición sobre electrodos de Ag y posterior redisolución catódica. La solubilidad del AgSCN y la formación electroquímica de -- Ag_2O por oxidación de los electrodos de Ag en presencia del agua residual impiden que se pueda determinar por este procedimiento concentraciones de ion SCN^- inferiores a 5,8 ppm.

18.- Ha sido efectuado un estudio voltamperométrico del -- comportamiento electroquímico del oxígeno disuelto en DMSO_2 -- fundida y de diferentes cationes con actividad catalítica conocida. Los resultados obtenidos nos llevan a emplear en nuestras experiencias $\text{V}(\text{V})$ y Cu^{2+} .

20.- Hemos llevado a cabo reacciones de oxidación de compuestos orgánicos por el O_2 , catalizadas por V(V) y Cu^{2+} , estableciendo las condiciones experimentales para tal fin, interpretando la acción catalítica de dichos iones y del Pt metálico y dilucidando la naturaleza de los productos de reacción. Asimismo se ha establecido una escala de potenciales de oxidación-reducción de diferentes compuestos orgánicos sobre un electrodo de Pt, de cara a la determinación cualitativa y cuantitativa de dichos compuestos.

Como conclusión práctica, presentamos ejemplos de catálisis homogénea en un disolvente orgánico a temperatura relativamente elevada, lo que parece susceptible de suscitar gran interés desde el punto de vista de la síntesis orgánica.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1.- C.Auerbach, D.K. McGuire, J.Inorg. Nucl.Chem., 28, ---
(1966), 2659.
- 2.- C.H.Liu, L.Newman, J.Hasson, Inorg.Chem. 7, (1968), 1868
- 3.- J.Hennion, J.Nicole, G.Tridot, C.R.Acad.Sci, Ser C, 278,
(1974), 235.
- 4.- B.Bry, B.Trémillon. J.Electroanal. Chem. 30, (1971), --
457.
- 5.- B.Bry, B.Trémillon. J.Electroanal. Chem. 46, (1973), 71.
- 6.- M.J.Vuaille. Thèse, Paris. (1975).
- 7.- B.Bry. Thèse, Paris (1976).
- 8.- J.C.Moscardo, Thèse, Paris (1976).
- 9.- Beilstein, Handbuch der Organische Chemie, I(1941)277, -
I(1958)1217.
- 10.- H.L.Clever, E.F.Westrum Jr, J.Phys.Chem. 74, (1970), --
1309.
- 11.- E.E.Walker, J.Applied.Chem. 2, (1952), 470.
- 12.- R.Sowada, Z.Chem, 8, (1968), 361.
- 13.- G.P.Smith, C.H.Liu, T.R.Griffiths, J.Amer.Chem.Soc. 86, -
(1964), 4796.
- 14.- S.Saito, F.Makino, Bull.Chem.Soc.Jap. 45, (1972), 92.
- 15.- H.Lumbroso, R.Passerini, Bull.Soc.Chim.France (1955), --
1179.
- 16.- T.R.Griffiths, Chem.Comm. 23, (1967) 1222.
- 17.- C.H.Liu, J.C.Hasson, G.P.Smith, Inorg.Chem. 7, (1968) ---
2244
- 18.- T.R.Griffiths, R.V.Scarrow, Trans.Faraday. Soc. 65, (1969)
2567.

- 19.- J.A.Duffy, M.D.Ingram, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 36, (1974), 39
- 20.- D.J.Cram, C.S.Hammond, "Chimie Organique", Gauthiers-Villars, Paris (1968).
- 21.- G.J.Safford, P.C.Schaffer, P.S.Leung, G.F.Doebbler, G.W.Brady, E.F.X.Lyden, *J.Chem.Phys.* 10, (1969), 2140.
- 22.- W.R.Fearheller, J.E.Katon, *Spectrochim. Acta.* 20, (1964), 1099.
- 23.- W.K.Busfield, K.J.Ivin, *Trans.Faraday.Soc.* 57, (1961) -- 1044.
- 24.- A.K.Sparks, US Pat. 3140319 v 7.7.1964.
- 25.- K.Stel Mach, *Chem.Analyt.* 12, (1966) 628.
- 26.- F.G.Bordwell, R.H.Imes, E.C.Steiner, *J.Amer.Chem.Soc.* 73, (1951), 2251.
- 27.- M.E.Peach, T.C.Waddington, *J.Chem.Soc.* (1962), 2680.
- 28.- S.K.Hall, E.A.Robinson, *Can.J.Chem.* 42, (1964), 1113.
- 29.- D.Barnard, J.M.Fabian, H.P.Koch, *J.Chem.Soc.* (1949), 2442.
- 30.- F.Klages, E.Muhlbauer, *Angew.Chem.* 68, (1956), 704.
- 31.- W.L.Groeneveld, *Rec.Trav.Chim.* 75, (1956), 594.
- 32.- I.Lindqvist, *Acta.Chem.Scand.* 13, (1959), 420.
- 33.- R.L.Benoit, C.Buisson, G.Choux, *Can.J.Chem.* 48, (1970), - 2353.
- 34.- R.G.Pearson, R.L.Dillon, *J.Amer.Chem.Soc.* 75, (1953), -- 2439.
- 35.- E.J.Corey, M.Chaykovsky, *J.Amer.Chem.Soc.* 87, (1965), -- 1345.
- 36.- R.E.Dabby, J.Kenyon, R.F.Mason, *J.Chem.Soc.* (1952), 4881.

- 37.- W.E.Truce, D.P.Tate, D.N.Burge, J.Amer.Chem.Soc. 82, —
(1960) 2872.
- 38.- E.J.Corey, M.Chaykovsky, J.Org.Chem. 28, (1963), 254.
- 39.- G.A.Russel, H.D.Becker, J.Schoeb, J.Org.Chem. 28, (1963),
3584.
- 40.- W.E.Truce, K.R.Buser, J.Amer.Chem.Soc. 76, (1954), 3577.
- 41.- T.B.Douglas, J.Amer.Chem.Soc. 68, (1946), 1072.
- 42.- I.Lindqvist, M.Zackrisson, Acta.Chim.Scand. 14, (1960), -
13.
- 43.- V.V.Puchkova, E.M.Gur'yanava, R.R.Shifrina, K.A.Kocheshkov
Dokt.Acad.Nank.SSSR. 207, (1972), 886.
- 44.- P.Sánchez Batanero. Fundamentos y Aplicaciones de la Quími
ca Electroanalítica. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid.
1977.
- 45.- J.Hernández Méndez, G.López Cueto, F.Lucena Conde. Quim. -
Anal. 28, (1974), 295.
- 46.- A.D.Goolsby, D.T.Sawyer, Anal.Chem. 16, (1968), 361.
- 47.- J.M.Costa, "Fundamentos de Electrónica", Alhambra, Madrid.
(1980).
- 48.- G.Charlot, "Les réactions chimiques en solution", Masson -
et Cie. Paris, (1969).
- 49.- J.A.Babor, J.Ibarz, "Química General Moderna", Marín, Bar-
celona (1972).
- 50.- J.Besson, J.Guitton, "Manipulations d'Electrochimie". —
Masson et Cie, Paris (1972).
- 51.- F.A.Cotton, G.Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". -
Limusa-Wiley, Mexico, (1973).

- 52.- J.C.Bailar, H.J.Emeléus, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickenson.
"Comprehensive Inorganic Chemistry ", 2, Board, Pergamon -
Press, (1973).
- 53.- I.L.Finar, "Química Orgánica", 1, Alhambra, Madrid (1974).
- 54.- G.Guérin, J.Desbarres, B.Trémillon, J.Electroanal. Chem.
1, (1959), 226.
- 55.- A.Ringbom. "Formación de complejos en Química Analítica",
Alhambra, Madrid, (1979).
- 56.- G.Schwarzenbach, M.Widner, Helv.Chim.Acta. 49, (1966), III.
- 57.- A.Thiébaud, M.Herlem, J.Badoz-Lambling, Rev.Chim.Miné-
rale, 3, (1966), 1005.
- 58.- F.Burriel, F.Lucena, S.Arribas, "Química Analítica Quali-
tativa", Paraninfo, Madrid, (1972).
- 59.- R.Rudolf, H.J.Röhrborn, Z.anorg.allg.Chem. 219, (1934), -
119.
- 60.- D.R.Canterford, Anal.Chem. 45, (1973), 1327.
- 61.- D.R.Canterford, Anal.Chem. 45, (1973), 2414.
- 62.- H.Berge, P.Jeroschewski, Z.Anal.Chem. 207, (1965), 110.
- 63.- G.Charlot, J.Badoz-Lambling, B.Trémillon. "Las reacciones
electroquímicas". Toray-Masson, Barcelona, (1969).
- 64.- I.M.Kolthoff, C.S.Miller, J.Amer.Chem.Soc. 63, (1941), -
1405.
- 65.- C.E.Vanderzee, A.S.Quist, Inorg.Chem. 5, (1966), 1238.
- 66.- F.Séel, Chem.Ber. 86, (1953), 1107
- 67.- J.Veprek-Siska, S.Lunak, Z.Naturforsch, B. 29, (1974), -
689.

- 68.- D.C.Nonhebel, J.Chem.Soc. (1963), 1216.
- 69.- I.Tominaya, C.F.Hsü, J.Taiwan. Pharm.Assoc. 2, (1950), 2.
- 70.- W.Optiz, W.Urbanski, Ger.Pat., 1, 097, 969.
- 71.- H.T.Clarke, E.E.Dreger, Org.Syn.Collective, 1, (1932), 87.
- 72.- A.T.Blomquist, A.Goldstein, Org.Syn. 36, (1956), 77.
- 73.- W.Brackmann, P.I.Smit, Rec.Trav.Chim. 82, (1963), 757.
- 74.- K.Shirai, K.Sugino, Denki Kagaku, 25, (1957), 284.
- 75.- R.Ramaswamy, M.S.Venkatachalapathy, H.U.K.Udupa, J.Electrochem. Soc. 110, (1963), 202
- 76.- E.I.Heiba, R.M.Dessau, W.J.Koehl, J.Amer.Chem.Soc. 91, - (1969), 6830.
- 77.- M.Fleischmann, D.Pletcher, Roy.Inst.Chem.Rev. 2, (1969), 87.
- 78.- W.J.Hanner, M.S.Malmberg, B.Rubin, *ibid.* 103, (1956), 8.
- 79.- G.Grube, E.Rau, Z.Elektrochem. 40, (1934), 352.
- 80.- H.C.Gaur, W.K.Behl, Electrochim.Acta. 8, (1963), 107.
- 81.- H.C.Gaur, H.L.Jindal, *ibid.* 15, (1970), 1113.
- 82.- H.C.Gaur, H.L.Jindal, *ibid.* 15, (1970), 1127.
- 83.- H.A.Laitinen, C.H.Liu, J.Amer.Chem.Soc. 80, (1958), 1015.
- 84.- A.D. McElroy, J.S.Hashman, Inorg.Chem. 3, (1964), 1798.
- 85.- Torrey, Jackson, Koch, Am.Chem.Journal, 26, 10. (Beilstein Handbuch).
- 86.- R.Q.Brewster, C.A.Wanderwerf, W.E.McEwen., "Curso práctico de Química Orgánica". Alhambra. Madrid (1970).
- 87.- M.Rosenblum, "Chemistry of the Iron Group Metalloenes".- 1, Interscience, New York (1965).

- 88.- J.Tsujii, H.Takayanagi, Org.Syn. 57, (1977), 33.
- 89.- Ullmann, Mauthner, Ber. 35,4302.(Beilstein Handbuch).
- 90.- Fischer, Trost, Ber. 26, 3084. (Beilstein Handbuch).
- 91.- Fischer, Hepp, Ber. 22, 356. (Beilstein Handbuch).
- 92.- Willstätter, Mayer, Ber. 37, 1499. (Beilstein Handbuch).
- 93.- Bandrowski, Ber. 27, 480. (Beilstein Handbuch).
- 94.- Erdmann, Ber. 37, 2907. (Beilstein Handbuch).
- 95.- H.Hantzsch, A. 1, (1882), 215.
- 96.- H.Hantzsch, Ber. 18, (1885), 1744.
- 97.- H.Hantzsch, Ber. 19, (1886), 289.
- 98.- L.Kuss, U.P.Karrer, Helv. 40, (1957), 740.

