

# X REUNION

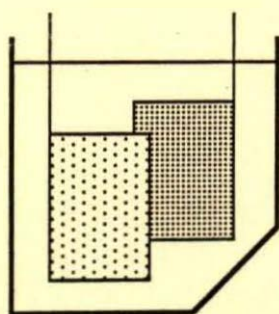
Grupo de

## ELECTROQUIMICA

*R.S.E. de Química*

*Programa*

*y Resúmenes*



*San Sebastián*

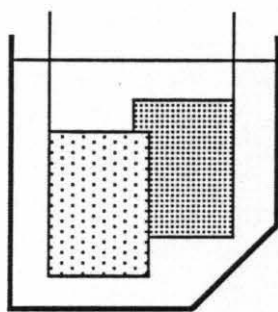
*8 - IX a 11 - IX*

*1987*

**X REUNION**  
Grupo de  
**ELECTROQUIMICA**

*R.S.E. de Química*

*Programa  
y Resúmenes*



*San Sebastián*  
*8 - IX a 11 - IX*  
*1987*

**X REUNION**  
**DEL GRUPO DE ELECTROQUIMICA**  
**(REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUIMICA)**

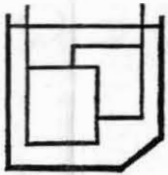
**COMITE ORGANIZADOR**

Laboratorio de Electroquímica  
Dpto. de Química-Física  
UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO  
EUSKAL HERRIKO UNIBERSITATEA

San Sebastián  
8-XI a 11-XI  
1987

El presidente del Grupo Dr. D. Agustín Arévalo y el del Comité Organizador Dr. D. Toribio Fernández, agradecen la colaboración recibida de los siguientes organismos

- GOBIERNO VASCO.
- EXMA DIPUTACION FORAL DE GUIPUZCOA.
- EXMO AYUNTAMIENTO DE SAN SEBASTIAN.
- MINISTERIO DE EDUCACION Y CIENCIA.
- UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO.
- CAMARA DE COMERCIO, INDUSTRIA Y NAVEGACION DE GUIPUZCOA.
- ASOCIACION VASCA DE CORROSION Y PROTECCION.
- CAJA DE AHORROS PROVINCIAL DE GUIPUZCOA.
- CAJA DE AHORROS MUNICIPAL DE SAN SEBASTIAN.



# Grupo de Electroquímica de la R.S.E.Q.

## X REUNION

*San Sebastián, 8 - 11 de Septiembre 1987*

### PROGRAMA

#### DIA 7

17.00-19.00 h. Entrega de documentación. (Bajos del Ayuntamiento)

#### DIA 8 -MAÑANA-

Entrega de documentación a partir de las 08.00 h.

08.45 h. Presentación y apertura.

09.00-10.30 h. **Estudio de la interfase electrodo - electrolito mediante reflectancia modulada.**

Dr. C. Gutiérrez, Instituto Rocasolano.

Exposición de áreas de trabajo.

10.30-11.00 h. Electroquímica en estado sólido. (C. Químicas, Valladolid)

11.00-11.30 h. Descanso.

11.30-12.00 h. Corrosión y protección. (CENIM)

12.00-12.30 h. Formación de capas de óxido con capacidad redox.  
(C. Químicas, San Sebastián)

12.30-13.00 h. Electroquímica aplicada a la corrosión.  
(E.I.T. Industriales, Madrid)

#### -TARDE-

15.30-17.00 h. **El microscopio electrónico de barrido y el equipo de microanálisis de rayos X. Su aplicación a estudios de corrosión.**

Dr. Ingeniero A.M. Irisarri, INASMET.

17.00-17.15 h. Descanso.

Áreas de trabajo.

17.15-17.45 h. Corrosión. (C. Químicas, Barcelona)

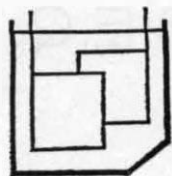
17.45-18.15 h. Electroquímica en sales fundidas. (C. Químicas, Valladolid)

#### DIA 9 -MAÑANA-

09.00-10.30 h. **Applications de l'ESCA en électrochimie et dans l'étude de la corrosion.**

Dr. M. Delamar. Universidad P. et M. Curie.

10.30-11.00 h. Preparación electroquímica de semiconductores.  
(U. Autónoma, Madrid)



# Grupo de Electroquímica de la R.S.E.Q.

## X REUNION

*San Sebastián, 8 - 11 de Septiembre 1987*

- 11.00-11.30 h. Descanso.  
11.30-12.00 h. Electrodeposición de metales. (E.I.T. Algeciras)  
12.00-12.30 h. Electrosíntesis orgánica. (C. Químicas, U. Alcalá de Henares)  
12.30-13.00 h. Electropolimerización en disolución y en superficie. (C. Químicas, San Sebastián)

### -TARDE-

- 15.30-17.00 h. **Methodes infra-rouge in-situ d'étude d l'interface metal-solution électrolitique.**  
Dra. M.C. Pham. Universidad P. et M. Curie, París  
17.00-17.15 h. Descanso.  
17.15-17.45 h. Procesos electródicos. (C. Químicas, La Laguna)  
17.45-18.15 h. Mecanismo de las reacciones electródicas de sustancias de interés biológico. (Farmacia, U. de Santiago de C.)

### DIA 10

Visita turística.

### DIA 11 ~~MAÑANA~~

- 09.00-10.30 h. **Aplicaciones electroquímicas de la Espectroscopía Mössbauer.**  
Dra. M. Gracia. Instituto Rocasolano, Madrid.  
10.30-11.00 h. Electroquímica a temperatura ambiente. (C. Químicas, Valladolid).  
11.00-11.30 h. Descanso.  
11.30-12.00 h. Equilibrio termodinámico. (C. Químicas, La Laguna)  
12.00-12.30 h. Transporte iónico. (C. Químicas, La Laguna)  
12.30-13.00 h. Electroquímica teórica. (C. Químicas, Córdoba)

### -TARDE-

- 16.00-16.30 h. Corrosión. (INASMET)  
16.30-17.00 h.  
17.00-18.00 h. Asamblea General.  
22.00 h. Cena de Clausura.

## INDICE GENERAL

### Conferencias

ESTUDIOS DE LA INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO MEDIANTE REFLECTANCIA MODULADA.....	A-I
EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO Y EL EQUIPO DE MICROANALISIS DE RAYOS X. SU APLICACION A ESTUDIOS DE LA CORROSION.....	B-I
APPLICATIONS DE L'ESCA EN ELECTROCHIMIE ET DANS L'ETUDE DE LA CORROSION.....	C-I
METHODES INFRA-ROUGE IN-SITU D'ETUDE DE L'INTERFACE METAL-SOLUTION ELECTROLYTIQUE.....	D-I
APLICACIONES ELECTROQUIMICAS DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	E-I

### comunicaciones

Aproximación operacional al elemento de fase constante (C.P.E.).....	1
Metodo de conectividad molecular aplicada a propiedades electroquímicas.....	3
Desdoblamiento de curvas E-t en la reducción galvanostática de complejos. Parámetros cinéticos y termodinámicos....	5
Estudio del comportamiento de un proceso electrodródico excitado por ruido blanco.....	7
Caracterización de procesos de electrohidrodimerización mediante polarografía diferencial de pulso.....	9
Programas para la obtención de parámetros cinéticos por polarografía diferencial de pulso.....	11
Criterios de diagnóstico aproximados para procesos de primer orden en polarografía diferencial de pulso.....	13
Solución generalizada para ondas cinéticas en polarografía D.C.....	15
Determinación de las constantes de velocidad para un mecanismo CECE.....	17
Cronopotenciometría con aplicación de una función corriente-tiempo del tipo $I(t) = I_0 (t_1 + t)^w$ ( $w > 0$ ) en el electrodo de gotas de mercurio.....	19

Efectos de la esfericidad del electrodo en los tiempos de transicion calculados con una función corriente-tiempo del tipo $I(t)=I_0(t_1+t)^w$ ( $w \neq 0$ ) en el electrodo de gotas de mercurio.....	21
Cronopotenciometria con corriente programada del tipo $I(t)=I_0 t^w$ ( $w \neq 0$ ) aplicada sobre el electrodo de gotas de mercurio despues de un tiempo de reposo: efecto de la esfericidad del electrodo sobre el tiempo de transicion. Resultados experimentales...	23
Efecto del medio en la energia de solvatación del ión Cd(II) en mezclas acuosas de dioles.....	25
Volúmenes molares parciales del NaCl en medios agua-metanol	27
Conductividad iónica y formación de pares de iones en medio etanol-agua.....	29
Estudio conductimétrico de las aguas del lago de Bañolas (Gerona): Factores de formación.....	35
Reducción fotoelectroquímica del Hg(II) sobre $TiO_2$ .....	39
Efecto del pH en la oxidación fotocatalítica del oxalato sobre óxidos semiconductores.....	41
Aislamiento de 1,4-dienos. metoxilacion electroquímica de m-Xileno.....	43
Metoxilación anódica de trimetilbencenos.....	45
Nuevos aspectos sobre el mecanismo de oxidación del ácido ascórbico sobre electrodo de mercurio.....	47
Contribución al estudio de la reversibilidad del sistema redox ascórbico-dehidroascórbico en medio acuoso.....	49
Electropolimerización de tiofeno sobre Pt. Comportamiento electrocrómico.....	51
Electropolimerización anódica del copolímero acrilamida-acido acrílico.....	53
Influencia del metal base en la electrosíntesis de películas de polianilina.....	55
Electrosíntesis de capas dobles polianilina-polipirrol. Comportamiento voltamétrico.....	57
Influencia del tiempo de polarización en el espesor de las películas de PANI. Estudio electrocrómico de dichas películas.....	59



Evaluación de la eficiencia de los métodos electroanalíticos voltamperométricos sobre electrodos sólidos.....	61
Determinación de pentaclorofenos (PCP) mediante análisis por inyección en flujo con detección amperométrica.....	63
Estudio electroanalítico del sistema $Mn(CN)_5NO^{2-}/Mn(CN)_5NO^{3-}$ sobre electrodo de platino.....	65
Determinación de metales pesados en suelos.....	67
Adsorción de $Cl^-$ en la interfase mercurio-disolución acuosa de $LaCl_3$ y $AlCl_3$ .....	69
Polarografía del 6-Fenil-4[(2-hidroxietil)metilamino]-2,7-dimorfolinopteridina.....	71
Polarografía oscilográfica del 6-fenil-4-[(2-hidroxietil)metilamino]-2,7-dimorfolinopteridina (II).....	73
Estudio del proceso de reducción del $Zn(II)$ sobre electrodo de mercurio en medios acuosos de malonato.....	75
Estudio polarográfico de los sistemas coordinados $Cd(II)$ -valina neutra y $Cd(II)$ -ión valinato.....	77
Estudio polarográfico del sistema coordinado mixto $Cd(II)$ -oxalato-succinato.....	79
Determinación electroquímica de cromo en suelos.....	81
Determinación simultánea de oligoelementos en alimentos, por polarografía diferencial de impulsos.....	83
Estudio polarográfico de la 2-mercaptopiridina.....	85
Pre-onda polarográfica catalizada del $Ni(II)$ en presencia de pilocarpina.....	87
Determinación de Bentazepam por polarografía diferencial de impulsos.....	89
Estudio polarográfico de citostáticos:citarabina, mitomycin-C, methotrexate y onco-tiotepa.....	91
Determinación polarográfica de amarillo ocaso y tartracina.....	93
Valoración potenciométrica de citrato con $Cu(II)$ mediante un electrodo de gotas de amalgama de cobre.....	95

Valoración potenciométrica de citrato en zumos naturales de naranja y limón utilizando un electrodo de gotas de amalgama de cobre.....	97
Estudio polarográfico de la electrohidrodimerización de la etilvinilcetona en medio hidroetánolico.....	99
Estudio polarográfico de la ftalazino-1-hidrazona del fenilpiruvato.....	101
Electrocatalisis de la reacción Cr(III)/Cr(II) sobre electrodos de grafito.....	104
Comportamiento electroquímico de sustancias sólidas.....	105
Estudio de la oxoacidez en $ZnCl_2 - 2 NaCl$ fundido. Aplicación a la cloruración selectiva de diversos óxidos metálicos en ese medio.....	107
Influencia de los iones $Ca^{++}$ y $Mg^{++}$ en la reducción catódica de distintos tipos de dióxido de manganeso en electrolitos $KOH$ y $NH_4Cl + ZnCl_2$ .....	109
Corrosión de vidrios metálicos de base hierro.....	111
Comportamiento de electrodos galvanizados y amalgamados en medios con diferente pH.....	113
Efecto activador/inhibidor de ciertos compuestos sobre la corrosión del zinc.....	116
Formación de películas aislantes por oxidación electroquímica del salicilato de fenilo.....	118
Crecimiento de capas de óxidos, con capacidad redox, sobre vidrios metálicos $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ . Variación de la temperatura	120
Crecimiento de películas de óxidos sobre Fe; análisis mediante la teoría cinética del paró.....	122
Influencia de la temperatura y de la concentración de electrolito en la formación de capas de óxido sobre Fe en medio $KOH$ , mediante voltametría cíclica.....	124
Influencia de la sensibilización de la zona afectada en la susceptibilidad al pitting de un acero inoxidable AISI 304	126
Corrosión microbiológica de materiales férreos.....	132
Estudio de la capa pasivante sobre Ni mediante espectroscopía de reflectancia modulada.....	136

Identificación de óxidos anódicos y especies solubles de rutenio sobre rutenio metálico mediante espectroscopía de reflectancia modulada.....	138
Estabilidad a largo plazo del recubrimiento de hidroxizincato cálcico formado en armaduras galvanizadas ante un aumento posterior de la alcalinidad del medio.....	140
Inhibición de la hojalata. Estudio mediante técnicas electroquímicas.....	142
Comportamiento de varios inhibidores de corrosión en fase vapor.....	144
Estudio del efecto combinado de los iones cloruro y sulfato en la corrosión de aceros al carbono.....	146
Comportamiento de pinturas ricas en cinc en situación de inmersión en NaCl al 3%.....	148
Utilización de las macrocélulas galvánicas en el estudio de la corrosión de tuberías de cobre.....	150
Estudio de la corrosión de un acero autopasivable mediante espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión.....	152
Estudio del crecimiento potencioestático de especies oxigenadas sobre electrodos de Ru/Pt en medio de ácido clorhídrico...	155
Electrodepósitos a sub-potencial de equilibrio (EDSPE) de cobre sobre metal rutenio. Influencia del anión cloruro.....	157
Electrodeposición de níquel brillante: efecto de diferentes iones metálicos en la estructura del electrodepósito.....	159
Estudio de la pasivación de electrodos de estaño en disoluciones de KOH.....	161
Pasivación del Zinc en medio alcalino. Aplicación de la técnica de impedancias.....	163
Nuevas contribuciones al metalizado químico de cobre sobre ABS.....	165
Electrocristalización del cinc en presencia de TBACl, $(C_4H_9)_4NCl$ .....	167
Estudio de la cumarina como abrillantante en los baños electrolíticos de níquelado semibrillante.....	169
Comportamiento de la cumarina como abrillantantes en diversos baños de níquel semibrillante.....	172
Estudio de algunos derivados de la cumarina como abrillantantes en los baños de níquel electroquímico.....	176
Estudio electroquímico de la interacción insulina-Zn en presencia de biguanidas.....	180

## ESTUDIOS DE LA INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO MEDIANTE REFLECTANCIA MODULADA

Claudio Gutiérrez  
Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Madrid

### INTRODUCCION

En 1965 Seraphin y Hess descubrieron que al modular el potencial aplicado a un semiconductor la luz reflejada por el mismo,  $R$ , experimentaba una modulación,  $\Delta R$ , que variaba con la longitud de onda. Para aplicar la modulación era necesario recubrir el semiconductor con un aislante y luego con un conductor, ambos transparentes, procedimiento algo complicado. Los espectros de electroreflectancia ( $\Delta R/R$  vs energía), debidos a cambios físicos en el semiconductor (cambios en la densidad superficial de electrones, y transiciones interbandas), conocieron un gran desarrollo como método de comprobación de las estructuras de bandas calculadas por el método de pseudopotenciales.

Probablemente la electrorreflectancia no habría sido tan utilizada de no haber descubierto ese mismo año Cardona y col. que el potencial podía aplicarse directamente al semiconductor en una célula electroquímica (electrorreflectancia de electrolito, EER), lo que ponía la técnica al alcance de los laboratorios más modestos.

A principios de los 70 el Dr. Bewick, de la Universidad de Southampton (Inglaterra) comenzó a aplicar esta técnica en la zona del UV-VIS al estudio de problemas electroquímicos, para obtener información sobre el estado de especies presentes en la doble capa electroquímica: hidrógeno y oxígeno electroadsorbidos sobre platino (1970), los iones en la capa difusa (1973a), compuestos intermedios de reacción (1973b), la capa de agua en contacto inmediato con el electrodo (1975), así como para poder distinguir entre mecanismos homogéneos y heterogéneos en la electroquímica de compuestos orgánicos (1978).

Para poder obtener información vibracional, mucho más específica que la electrónica, y utilizando un espectrofotómetro IR dispersivo que prácticamente rescató del desguace, Bewick puso a punto la técnica de EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy) (1980). Atraídos por este impresionante éxito vinieron a sus laboratorios buena parte de los investigadores que ahora cultivan técnicas de IR en Electroquímica: Pons, Kunimatsu, y Beden y Lamy.

En este artículo sólo trataremos la Reflectancia Modulada (RM) en la zona del UV-VIS, cuyo bajo coste la hace más accesible a laboratorios medios. Sin embargo, el increíble descenso de precio de los espectrofotómetros IR con transformada de Fourier (ya puede adquirirse un buen aparato por unos seis millones de ptas.) extenderá indudablemente su utilización.

## METODO EXPERIMENTAL

Una instalación de RM en UV-VIS supone un desembolso moderado, unos dos millones de ptas. Se necesita una fuente de luz estabilizada, un monocromador, un amplificador sensible a la fase ("lock-in"), un generador de onda, un fotomultiplicador o fotodiodo, y unos pocos accesorios ópticos.

El generador de ondas envía una onda (sinusoidal o cuadrada) a la entrada de control del potencióstato y a la entrada de referencia del lock-in. La salida del fotomultiplicador se envía al lock-in, cuya detección sensible a la fase es capaz de rescatar una señal periódica y en fase con la referencia de un ruido millones de veces superior. El lock-in puede ser de respuesta plana (no requiere sintonización, por lo que es el adecuado cuando se cambia muchas veces de frecuencia, e indispensable si se hacen barridos de frecuencia) o de paso de banda (elimina el ruido exterior al paso de banda, pero requiere sintonización a la frecuencia de trabajo).

En general, la señal de reflectancia disminuye al aumentar la frecuencia, por dos razones:

1. La interfase electrodo-electrolito siempre contiene alguna reactancia capacitiva, que disminuye con el aumento de la frecuencia, mientras que la resistencia óhmica no compensada del electrolito es independiente de la frecuencia. Por lo tanto, la fracción del potencial aplicado que cae en la interfase disminuirá al aumentar la frecuencia. Esto es especialmente grave cuando hay pseudocapacidad de adsorción (p.e. óxidos hidratados sobre iridio y rutenio), que es como mínimo de unos  $\text{mF/cm}^2$ , con una reactancia capacitiva de unos pocos ohmios a unas decenas de Hz.
2. Cuando el proceso que da origen a la señal de RM implica transferencia de electrones y/o de especies, con una cierta constante de velocidad, la señal de RM disminuirá en la medida en que el proceso no pueda seguir la modulación del potencial.

Por tanto, parecería razonable trabajar a una frecuencia lo menor posible. Sin embargo, tanto los 50 Hz de la red (así como sus múltiplos y submúltiplos impares) como el ruido de "flicker" (proporcional al inverso de la frecuencia, y despreciable por encima de 1 kHz) hacen que esto en ocasiones no sea posible. Se puede reducir el ruido mediante un preamplificador de bajo ruido, con filtros de paso bajo y paso alto (1).

## ORIGEN DE LA SEÑAL DE REFLECTANCIA MODULADA

La técnica de RM permite detectar variaciones de  $\Delta R/R$  tan pequeñas como  $10^{-6}$  (equivalente a un cambio de absorbancia de  $4 \times 10^{-7}$ ), por lo que a la señal de RM pueden contribuir muy diversos efectos, incluyendo variaciones en la parte difusa de la doble capa. Estos efectos de la doble capa se reducen al mínimo trabajando con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ . La convención habitualmente utilizada para el signo de  $\Delta R/R$  es que esta magnitud es positiva si la reflectancia R aumenta cuando aumenta el potencial. Así, si en el semiperíodo positivo se forma una especie más absorbente,  $\Delta R/R$  tendrá signo negativo. A continuación daremos algunos ejemplos de aplicación de la técnica.

### Detección del compuesto intermedio $\text{CO}_2^-$ en la reducción catódica del $\text{CO}_2$ sobre plomo

En este trabajo de Bewick y col. (1973b) se pudo comprobar la hipótesis de que el paso inicial de la reducción era la transferencia de un electrón al  $\text{CO}_2$  con formación del radical  $\text{CO}_2^-$ . Este radical tiene un máximo de absorbancia a 250 nm, con  $\epsilon = 2250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , por lo que sería fácil de detectar mediante RM. Se moduló con una onda cuadrada negativa de 30 Hz, y de -0,6 ó -0,8 V, entre un potencial en que no tenía lugar la reducción del  $\text{CO}_2$  y otro en que sí se verificaba, para obtener por diferencia el espectro del compuesto intermedio de la reacción. De este espectro se sustrajo el obtenido en ausencia de  $\text{CO}_2$ , para eliminar señales distintas a las del compuesto intermedio. Efectivamente, el espectro de RM presentaba un máximo a 250 nm de  $6 \times 10^{-4}$ , equivalente a un cambio de absorbancia de  $2,6 \times 10^{-4}$ , prácticamente imposible de detectar con un espectrofotómetro convencional. La cantidad de  $\text{CO}_2^-$  formada era de  $6,6 \times 10^{-11}$  moles. $\text{cm}^{-2}$ , sólo un 2% de una monocapa.

Para estudiar la cinética de la formación del radical se sustituyó el lock-in por un promediador de señales, obteniéndose así la curva  $\Delta R/R$  vs tiempo. La respuesta óptica tenía la misma constante de tiempo que la de la carga de la doble capa, lo que indicaba que el  $\text{CO}_2^-$  estaba implicado en una reacción química rápida. Suponiendo que esta reacción era con moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , obtuvieron una constante de velocidad para la reacción entre el radical y el agua de  $5,5 \text{ s}^{-1}$ .

### Electroadsorción de moléculas orgánicas sobre platino. Electrochromismo

Este tema ha sido investigado desde 1972 por el Prof. Plieth, de la Universidad Libre de Berlín. Ha estudiado, p.e., la reducción catódica del azul de metileno (1972), isotermas de adsorción (1973), y últimamente el efecto electrocrómico (1983). Este efecto, postulado por Platt en 1961, consiste en el cambio de la energía de una transición electrónica por la acción de un campo eléctrico, debido a que los estados inicial y final de la transición varían su energía de forma diferente con el campo. Mediante estudios de RM de moléculas con efecto electrocrómico Plieth ha podido determinar, además de la orientación de las moléculas adsorbidas, el valor del campo eléctrico en la doble capa, que era del orden de  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ .

### Electrodos modificados químicamente

Bocarsly (1984) estudió por RM difusa la transferencia de carga en  $\text{Ni}^{II}(\text{NC})\text{Fe}^{II/III}(\text{CN})_6^{2-/-}$  anclado a un electrodo de Ni. Utilizó un lock-in y una onda cuadrada de 0,5-1 Hz, ya que la reacción era bastante lenta. El espectro de RM correspondía bastante bien a la diferencia de los espectros de las formas oxidada y reducida, como era de esperar.

Para estudiar la cinética emplearon un promediador de señales y la línea de 454,5 nm de un láser de argón. La señal óptica, expresada como absorbancia ( $\log \Delta R/R$ ), cumplía la ecuación de Cottrell integrada para un proceso de difusión lineal semiinfinito, que predice un crecimiento cuadrático de la absorbancia (o de la carga) con el tiempo. La ventaja de la reflectancia sobre la cronoculometría consiste en que no es afectada por corrientes de procesos distintos al estudiado.

## Caraterización de óxidos anódicos y películas de pasivación

Desde que Faraday acertadamente atribuyera en 1837 la pasivación del hierro a la formación sobre el mismo de una delgada película de óxido, se ha intentado averiguar cuál es la naturaleza de esa capa de unos pocos nm de espesor. La elipsometría espectrométrica automática, solo permite obtener inequívocamente el espectro de la capa pasivante cuando ésta es homogénea en composición y espesor. La técnica de XPS (ó ESCA) ha proporcionado resultados magníficos con el hierro (Strehblow y col., 1986), mientras que con el Ru (1983) e Ir (1984) no se ha podido discriminar entre los diferentes grados de oxidación posibles (Kötz y col.). Con la RM la señal puede proceder, no solo de cambios en el estado de oxidación de la capa pasivante, sino también de electrorreflectancia, ya que muchos de los óxidos pasivantes son semiconductores.

Nosotros hemos aplicado la RM al estudio de la capa pasivante sobre el hierro en 0,1 M NaOH (1986). A +1508 mV vs HESS (Hydrogen Electrode in the Same Solution ) conseguimos resolver en dos picos a 2,21 y 2,95 eV lo que en la literatura aparecía como una sola banda ancha. Estos dos picos se deben a transiciones del  $Fe^{3+}$ , bien en hematita o en magnetita. A +508 mV aparecía un solo pico a 3.2 eV, que también aparece en los espectros de magnetita y hematita. Finalmente, a +8 mV el espectro sólo presentaba un pequeño pico a 3,65 eV, cuya existencia había sido supuesta por extrapolación, y que cálculos teóricos asignaban a  $Fe^{2+}$ .

En el caso del iridio los resultados de RM no han sido concluyentes (1987). Hemos supuesto que algunas de las transiciones se debían a un óxido de iridio (IV). Encontramos un fenómeno que no fuimos capaces de explicar, y que consistía en una dependencia lineal de la longitud de onda del máximo principal de RM con el potencial de polarización. No se trataba de un fenómeno trivial de interferencia, ya que los espectros de RM eran prácticamente independientes del espesor de la capa de óxido crecida sobre el iridio por ciclados de potencial.

Con el rutenio (pendiente de publicación), en medio ácido pudimos asignar un máximo a 240-260 nm, que aparecía prácticamente a todos los potenciales entre el  $H_2$  y el  $O_2$ , a un óxido de rutenio (IV), lo que confirma las hipótesis de la literatura, de que en todo este intervalo hay una transición gradual entre los estados de oxidación (III) y (IV) en la capa de óxido. En medio alcalino también aparecía este máximo, asimismo asignado a un óxido de rutenio (IV), en una amplia zona de potenciales. Además, en este medio pudimos asignar los máximos de RM observados a iones de Ru(IV), rutenato (VI), y perrutenato (VII), estables en medio alcalino, y que se formaban en la doble capa electroquímica a potenciales crecientes. Nuestros resultados confirman los obtenidos en otros laboratorios mediante voltametría cíclica sobre Pt de disoluciones de rutenato.

Finalmente, hemos estudiado la pasivación del níquel en medio ácido y alcalino (pendiente de publicación). En  $H_2SO_4$  (pH 1,2 y 1,8) aparece en la zona de pasivación un máximo a 300 nm, correspondiente a NiO. Este mismo resultado ha sido obtenido en otros laboratorios por espectroscopia Raman in situ, y por difracción de Rayos X y RHEED ex situ. En la zona de transpasivación el espectro presenta, además del máximo a 300 nm, un hombro a 340 nm, que todavía no hemos asignado.

Los espectros obtenidos con Ni en NaOH 0,1 y 1 M en la zona de pasivación también presentan un máximo a 300 nm debido a NiO, como en medio ácido. Sin embargo, en la literatura hay un acuerdo prácticamente unánime de que en medio alcalino la capa pasivante está constituida por Ni(OH)<sub>2</sub>. En nuestra opinión la capa de hidróxido de Ni, poco absorbente y no detectable mediante espectroscopía RM, estaría superpuesta a una capa muy delgada (unos Å) de NiO, cuyo intenso borde de absorción a 300 nm lo hace fácilmente detectable. A potenciales superiores al del perfectamente definido pico de transpasivación el espectro presenta, además del máximo a 300 nm, otro máximo muy ancho y plano entre 450 y 550 nm, como el detectado por Lamy y col. mediante reflectancia diferencial, y atribuido por ellos a un oxihidróxido de Ni(III), NiOOH.

(1) El único preamplificador de bajo ruido y con filtros que conocemos es de EGG-PAR, firma cuyos precios FOB en Europa son prácticamente el doble que en origen.

#### REFERENCIAS

- Bewick, A., y col., Symp. Faraday Soc. No. 4, 114 (1970);  
Surf. Sci. 37 82 (1973a);  
Faraday Disc. Chem. Soc. No. 56, 96 (1973b);  
J. Electroanal. Chem. 60 163 (1975);  
Electrochim. Acta 23 77 (1978);  
ibid. 25 465 (1980).
- Bocarsly, A. B., y col., J. Phys. Chem. 88 736 (1984).
- Cardona, M. y col., Phys. Rev. Lett. 15 883 (1965).
- Gutiérrez, C., y Martínez, M. A., J. Electrochem. Soc. 133 1873 (1986);  
ibid., aceptado.
- Kötzt, R., y col., J. Electrochem. Soc. 130 825 (1983);  
ibid., 131 72 (1984).
- Lamy, C., y col., Electrochim. Acta 31 335 (1986).
- Plieth, W. J., y col., Ber. Bunsenges. 76 485 (1972);  
Surf. Sci. 37 67 (1973);  
J. Physique Colloque C10 175 (1983).
- Seraphin, B. O. y Hess, R. B., Phys. Rev. Lett. 14 138 (1965).
- Strehblow, H. H., y col., Surf. Interf. Anal. 2 357 (1986).



EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO Y EL EQUIPO DE MICROANALISIS DE RAYOS X. SU APLICACION A ESTUDIOS DE LA CORROSION

INASMET, B° de Igara s/n. San Sebastián. A.M. IRISARRI

RESUMEN DE LA CONFERENCIA

A lo largo de las dos últimas décadas el microscopio electrónico de barrido se ha revelado como una herramienta extraordinariamente útil y flexible lo cual ha favorecido su introducción en campos tan diversos como biología, medicina, metalurgia, química, etc.

Entre las propiedades de este equipo que han contribuido a tan amplia difusión se pueden citar; su elevada profundidad de campo, capacidad de obtención de imágenes tridimensionales, alto poder de resolución, disponibilidad de un gran rango de aumentos, facilidad o nula preparación de las muestras a examinar y capacidad de admitir muestras de tamaño considerable. Se efectúa un breve comentario acerca de las ventajas que representan estas propiedades en las diferentes aplicaciones. No obstante, la causa fundamental de su gran desarrollo se halla en la posibilidad de incorporar un equipo de microanálisis de rayos X al microscopio de barrido, permitiendo una rápida identificación de los elementos presentes en una determinada zona de la muestra. A ambos equipos -microscopio electrónico de barrido y microanalizador de rayos X- se dedica esta exposición.

En esencia un microscopio electrónico de barrido se halla constituido por tres unidades básicas, columna, unidad de detección y unidad de visualización. La columna consiste en una cámara de alto vacío en cuyo interior se encuentra un cañón de electrones que, concentrados mediante un conjunto de lentes condensadoras, inciden sobre la muestra efectuando un barrido de la misma gracias a la acción de un dispositivo magnético.

El choque del haz de electrones contra la muestra da origen a una serie de señales diferentes cuya naturaleza e información que suministran se estudia someramente en la disertación. Entre estas señales se deben destacar, electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, electrones Auger y radiaciones de rayos X.

La captación preferencial de electrones secundarios o retrodispersados se puede conseguir mediante la adecuada polarización de una rejilla, facilitando la llegada de unos u otros electrones hasta los detectores. Sean cuales fueren los elegidos, las señales obtenidas y adecuadamente procesadas para permitir la formación de una imagen de la topografía de la muestra estudiada.

Los electrones transmitidos y los electrones Auger son utilizados en microscopia electrónica de barrido-trans-

misión (STEM) y en espectrometría Auger, respectivamente. Ambas técnicas rebasan el propósito perseguido en la exposición, motivo por el cual simplemente se menciona la posibilidad de obtener información, en muchos casos sumamente importante, a partir de los mismos.

Existen dos interacciones del haz electrónico con la muestra que conducen a la formación de rayos X: la dispersión inelástica de los electrones primarios por el campo eléctrico de los núcleos atómicos de la muestra que da origen al espectro continuo y la expulsión de electrones de las capas más exteriores para ocupar los huecos dejados lo cual produce el denominado espectro característico que resulta propio de cada elemento.

La separación e identificación de los espectros característicos de cada uno de los elementos presentes en la zona analizada se puede lograr mediante dos tipos diferentes de equipos: espectrómetro por dispersión de longitud de onda (WDS) y espectrómetro por dispersión de energía (EDS). Sin entrar en detalles acerca de su construcción se efectúa una descripción de los equipos utilizados en cada uno de los casos.

Las ventajas del espectrómetro por dispersión de energía frente al de longitud de onda se pueden cifrar en su mayor sensibilidad, ésto es, capacidad de detectar menores concen

traciones de un elemento y en su mayor sencillez y rapidez de análisis. Esta última ventaja ha sido fundamental en el amplio desarrollo experimentado por estos equipos que en la actualidad se encuentran incorporados a la inmensa mayoría de los microscopios de barrido.

Como contrapartida la resolución del detector de dispersión de energía de rayos X es peor lo cual se traduce en un riesgo de solapamiento de picos, con la subsiguiente dificultad en su identificación. Si bien se han creado distintos métodos de separación de picos que han obtenido éxito en la zona media de energías, en la correspondiente a las bajas energías continua existiendo el problema que se agudiza al intentar cuantificar la presencia de los distintos elementos.

Por otra parte, los espectrómetros por dispersión de energía son incapaces de detectar la presencia de elementos de número atómico inferior a 11, a causa de la absorción de las radiaciones de baja energía, propias de los mismos, por parte de la ventana de berilio colocada para proteger al detector.

Hasta hace pocos años la única forma de solventar este problema consistía en el uso de un espectrómetro auxiliar por dispersión de longitud de onda, capaz de captar las señales características de estos elementos y así poder confirmar o

desmentir su presencia en la muestra. Recientemente, se han desarrollado espectrómetros por dispersión de energía que han extendido el rango inferior de análisis hasta el carbono ( $Z = 6$ ), gracias al uso de ventanas ultrafinas de polímeros, que poseen un menor poder de absorción, o la total eliminación de este tipo de protección. Lógicamente, esta menor defensa de los detectores frente a la contaminación obliga a mayores grados de vacío en la columna y conduce a equipos más complejos y delicados. Por otra parte, se debe resaltar que el empleo de estos equipos y la realización de análisis con los mismos no se puede considerar en absoluto una práctica rutinaria.

Al intentar cuantificar la presencia de los distintos elementos se agrava el problema del solapamiento de picos puesto que ahora ya no solo se intenta su identificación sino obtener la contribución de cada uno de los posibles elementos a la señal total. Existen diferentes técnicas para el logro de esta deconvolución de picos que se describen brevemente.

Otros problemas que surgen en el análisis cuantitativo de la muestra son la necesidad de eliminar el ruido de fondo -proviniente del espectro continuo- y los denominados picos de escape cuyo origen es la emisión de rayos X característicos del silicio del detector al salir despedidos algunos electrones del mismo por la incidencia de los rayos X produ

cidos en la muestra. Se comentan de forma somera el riesgo que representan estas señales espúreas en la valoración de la intensidad de cada pico y el modo de reducir su incidencia.

Aún una vez lograda esta adecuada valoración de la intensidad neta de los picos el intento de determinar directamente la composición química de la zona analizada a partir de los mismos puede inducir a errores importantísimos, muy superiores al 100%. Este error se puede reducir considerablemente si la comparación del espectro de la muestra se realiza con patrones de composición similar pero esto, que no siempre es posible, supone perder una de las ventajas principales que es la posibilidad de analizar materiales de composición totalmente desconocida.

La razón de estos posibles errores se encuentra en la diferencia de emisión de un elemento cuando se halla rodeado de otros similares respecto a la que se produce al estar rodeado de una combinación de distintos elementos. Esta diferencia se expresa mediante un factor  $K$  que tenga en cuenta las denominadas correcciones de número atómico, absorción por parte de la muestra y fluorescencia producida por los electrones o por otros rayos X. Esta corrección recibe el nombre de corrección ZAF de los símbolos de número atómico ( $Z$ ), absorción ( $A$ ) y fluorescencia ( $F$ ). Se estudian las cau

sas que obligan a efectuar esta corrección así como la forma más habitual de realizarla.

Finalmente, se describen algunos casos prácticos de la aplicación del microscopio electrónico de barrido y el equipo de microanálisis por dispersión de energía de rayos X a estudios en el campo de la corrosión.

## B I B L I O G R A F I A

Practical Scanning Electron Microscopy- Electron and Ion Microprobe Analysis- J.I. Goldstein and H. Yakowitz- Plenum Press- New York - 1.976.

Microscopy of Materials - D.K. Bowen and C. R. Hall - Mc Millan Press - 1.975.

Electron Beam Analysis of Materials - M.H. Loretto - Chapman and Hall. London 1.984.

The Use of the Scanning Electron Microscope - J.W. S Hearle, J. T. Sparrow and P. M. Cross - Pergamon Press - Oxford 1.972.

El Microscopio Electrónico de Barrido y su Aplicación a la Metalurgia- INASMET (informe interno)- 1.986.

X-Ray Energy Spectrometry - R. Woldseth - Kevex Corporation - Burlingame- 1.973.

Energy Dispersive X- Ray Microanalysis - An Introduction Kevex Corporation - 1.983.

Practical Electron Microscopy in Materials Science - D. B. Williams - Quantitative X. Ray Microanalysis in the Analytical Electron Microscope - Chapter 4- Norelco Reporter Vol. 29 n°3- December 1.982.



## APPLICATIONS DE L'ESCA EN ELECTROCHIMIE ET DANS L'ETUDE DE LA CORROSION

Michel DELAMAR

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes  
Associé au CNRS, Université Paris 7  
1 rue Guy de la Brosse 75005 Paris (France)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS, ESCA) est une technique d'analyse des surfaces particulièrement utile dans la caractérisation des produits des réactions chimiques superficielles. Elle est maintenant très employée dans l'analyse des surfaces d'électrodes (1) ainsi que dans le domaine de l'étude de la corrosion des matériaux (2)(3).

### ASPECTS ANALYTIQUES(4)

L'analyse ESCA repose sur la détermination de l'énergie cinétique des photoélectrons de coeur émis par une surface irradiée par des photons X mous (Mg K $\alpha$  1253,6 eV ou Al K $\alpha$  1486,6 eV). La profondeur d'analyse dans ces conditions est inférieure à 100 Å. C'est une analyse peu destructive qui permet de déterminer la nature et l'état chimique des éléments présents à la surface. Elle permet également de mesurer l'épaisseur des couches superficielles et d'obtenir des informations sur leur structure. La répartition d'un élément en profondeur peut être précisée, par des méthodes non destructives (variation angulaire des intensités, utilisation de photons X de haute énergie) ou destructives (abrasion par un faisceau d'ions)(5)(6). L'analyse quantitative en ESCA est difficile mais possible (7). La résolution spatiale est généralement faible (surface analysée voisine de 0,5 cm<sup>2</sup>) mais il est apparu récemment possible de l'améliorer par différentes méthodes (8)(9). La résolution obtenue avec les appareils commerciaux actuels est de l'ordre de 150 microns.

La sensibilité de détection d'un élément dans une matrice est de l'ordre de 0,1 à 1% ce qui est parfois insuffisant. De même, le fait que H ne soit pas détecté est une limitation de la méthode.

### ASPECTS EXPERIMENTAUX

Dans l'analyse ESCA des électrodes la préparation de la surface est particulièrement importante. L'ESCA permet un contrôle rigoureux de l'état initial de la surface (couches d'oxydes, contaminations organiques)(1).

Les conditions de l'analyse ESCA (ultra-vide, rayonnement X) imposent des contraintes sévères:

- des modifications (contamination, oxydation) de la surface peuvent se produire pendant le transfert de l'échantillon du milieu où il a été traité au spectromètre. De nombreux dispositifs permettant de transférer une électrode du milieu électrolytique à la chambre d'analyse sans passage à l'atmosphère ont été conçus dans ce but (1)(10)-(12).

- l'ultra-vide peut également provoquer des transformations de la surface ( désorption, décomposition) (3).

- le rayonnement X est beaucoup moins destructeur que les faisceaux d'électrons (spectroscopie Auger) ou d'ions (SIMS) mais des réactions

induites par les photons (réduction d'oxydes) ou par l'échauffement de l'échantillon sont possibles.

#### APPLICATIONS DE L'ESCA EN ELECTROCHIMIE

Il s'agit d'un domaine de recherche très vaste. Les principaux domaines d'utilisation de l'ESCA sont les suivants :

- analyses de la double couche : des désaccords existent entre différents auteurs sur les modifications subies par la double couche entre le milieu électrolytique et l'ultra-vide (1). L'eau de la double couche persiste plus ou moins sous ultra-vide alors que les ions qu'elle contient restent présents à la surface (1)(12)(13).

- oxydation anodique des métaux : une caractéristique importante de l'ESCA réside dans sa capacité à distinguer des atomes analogues dans des états chimiques différents. Elle permet donc en principe de distinguer les différents degrés d'oxydation d'un métal. Néanmoins il n'existe pas de relation simple entre énergie de liaison et degré d'oxydation (pour l'iridium (1)(14) les énergies de liaison seraient dans l'ordre Ir (V) < Ir (VI) < Ir (III) < Ir (IV) ). L'oxydation anodique d'un grand nombre de métaux a été étudiée par ESCA ( voir (1)-(3) et les références citées dans ces articles) .

- oxydation anodique de semi-conducteurs : de très nombreux travaux ont porté sur l'analyse des oxydes de  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ,  $AsGa$  a également été étudié (1).

- électrolytes solides : dans ce cas particulier, l'analyse ESCA peut être effectuée in situ grâce à des cellules électrochimiques fonctionnant sous ultra-vide (1)(15)(16).

- électrodes modifiées (17)-(21) : il s'agit d'un domaine dans lequel l'ESCA est utilisée depuis longtemps pour identifier les composés de surface attachés à l'électrode, pour mesurer l'épaisseur des dépôts et comparer cette épaisseur à celle déterminée par voie électrochimique (21), pour mettre en évidence la coordination de cations métalliques par des sites complexants (22)-(24)., etc..

- polymères conducteurs préparés par voie électrochimique : les polyphénylènes (25), le polypyrrole et d'autres polymères hétérocycliques conducteurs (26)-(29) ont été analysés par ESCA. Cette technique permet d'étudier la nature, la concentration des ions dopants et leur interaction avec le polymère. Une étude in situ utilisant un électrolyte solide a été réalisée (28).

- électropolymérisation (30)-(37): dans ce domaine particulier l'ESCA est utilisée pour analyser des couches très minces de polymères (quelques nm), pour préciser la composition chimique, le mode de couplage du monomère (30)(31) , mettre en évidence la présence éventuelle de sites oxydés (32), mesurer l'épaisseur du film en fonction du potentiel appliqué à l'électrode et contrôler l'uniformité du film déposé sur l'électrode (33)(34).

- études diverses : adsorption de la dithizone sur Ag et Cu(38) ,

réduction de  $O_2$  sur carbone vitreux (39), oxydation de la phényl et de la p-nitrophényl hydrazine,..(40), dosage de traces par dépôt électrochimique et analyse ESCA (4), "underpotential deposition" (41), etc..

#### APPLICATIONS DE L'ESCA AUX ETUDES DE CORROSION

L'ESCA permet d'identifier les couches superficielles résultant des processus de corrosion. Elle est capable, par exemple, de distinguer avec plus ou moins de facilité,  $OH^-$  et  $O^{2-}$ , Cr(III) et Cr(VI), Mn(II) et Mn(IV), Cu(I) et Cu(II), etc..(3). Le fer a été très largement étudié, ainsi qu'un grand nombre de métaux et d'alliages et de matériaux non métalliques comme les verres (voir les références citées dans (1)-(3)) ou les polymères (voir les références citées par (42)).

L'ESCA apporte aussi des informations précieuses dans l'étude des composés de surface formés en présence d'inhibiteurs de corrosion (3). Le cuivre (43)-(48) a été particulièrement étudié sous cet aspect.

La protection par des couches de matériaux organiques (3), l'adhésion polymère-métal ou peinture-métal et la dé-adhésion sous l'influence de la corrosion sont des domaines dans lesquels l'ESCA permet de préciser les causes de l'adhésion, les raisons et la nature de la rupture (42)(49)-(55). La photocorrosion de CdS a également été étudiée (56).

#### REFERENCES

- (1) P.M.A.Sherwood, Chem.Soc.Rev., 14, 1 (1985)
- (2) D.R.Baer, Appl.Surf.Sci., 19, 382 (1984)
- (3)a N.S.McIntyre in Practical Surface Analysis by Auger and Photoelectron Spectroscopy, Ed. by D.Briggs and M.P.Seah, Wiley, 1983, Chap.10  
b N.S.McIntyre in Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis Ed. by H.Windawi and F.F.L.Ho, Wiley, 1982, Vol. 63, Chap.5
- (4) D.Briggs in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Ed. by C.R.Brundle and A.D.Baker, Academic Press 1979, Vol.3, Chap.6
- (5) K.L.Smith and J.S.Hammond, Appl.Surf.Sci., 22/23, 288 (1985)
- (6) S.Hofmann in ref.(3a), Chap.4
- (7) M.P.Seah in ref.(3a), Chap.5
- (8) I.W.Drummond, T.A.Cooper and F.J.Street Spectrochim.Acta, 40B, 801(1985)
- (9) G.C.Smith and M.P.Seah, J.Electron Spectrosc., 42, 359 (1987)
- (10) R.O.Ansell, T.Dickinson, A.F.Povey and P.M.A.Sherwood J.Electroanal.Chem., 98, 69 (1979)
- (11) P.M.A.Sherwood, J.Microsc.Spectrosc.Electron. 5,475 (1980)
- (12) S.Haupt, U.Collisi, H.D.Speckmann and H.H.Strehblow J.Electroanal.Chem., 194, 179 (1985)
- (13) E.R.Kotz, H.Neff and K.Muller J.Electroanal.Chem., 215, 331 (1986)
- (14) H.Y.Hall and P.M.A.Sherwood J.Chem.Soc.,Faraday Trans.1, 80, 135 (1984)
- (15) C.Y.Yang and W.E.O'Grady, J.Vac.Sci.Technol., 20, 925 (1982)
- (16) T.Arakawa, A.Saito and J.Shiokawa, Chem.Phys.Lett.,94, 250 (1983)
- (17) C.H.Elliott and R.W.Murray Anal.Chem., 48, 8 (1976)
- (18) H.S.White and R.W.Murray Anal.Chem., 51, 2 (1979)
- (19) K.W.Willman, R.D.Rocklin, R.Nowak, K.N.Nuo, F.A.Schultz and R.W.Murray J.Am.Chem.Soc. 102, 7629 (1980)

- (20) R.W.Murray *Acc.Chem.Res.* 13,135 (1980)
- (21) M.Umana, P.Denisevitch, D.R.Rolison, S.Nakahama and R.W.Murray  
*Anal.Chem.* 53,1170 (1981)
- (22) M.C.Pham, J.E.Dubois and P.C.Lacaze *J.Electrochem.Soc.*130, 346 (1983)
- (23) M.C.Pham, P.C.Lacaze and J.E.Dubois *J.Electrochem.Soc.*131, 777 (1984)
- (24) M.C.Pham, P.C.Lacaze and J.E.Dubois *Bull.Soc.Chim.Fr.*,1986 (2), 162
- (25) M.Delamar, P.C.Lacaze, J.Y.Dumousseau and J.E.Dubois  
*Electrochim.Acta*, 27, 61 (1982)
- (26) W.R.Salaneck, R.Erlandsson, J.Prejza, I.Lundstrom, C.B.Duke  
and W.K.Ford, *Polym.Preprints*, 23, 120 (1982)
- (27) P.Pfluger and G.B.Street *Polym.Preprints*, 23, 122 (1982)
- (28) T.A.Skotheim, M.I.Florit, A.Melo and W.E. O'Grady  
*Phys.Rev.B*, 30, 4846 (1984)
- (29) P.Pfluger and G.B.Street *J.Chem.Phys.* 80,544 (1984)
- (30) M.Delamar, P.Mourcel and J.E.Dubois  
*J.Electron Spectrosc.*, 31, 383 (1983)
- (31) M.C.Pham, A.Hachemi and M.Delamar *J.Electroanal.Chem.*,184, 197 (1985)
- (32) S.Ayeiach, M.Delamar, J.E.Dubois and P.C.Lacaze  
*Polymer*, 27, 1273 (1986)
- (33) M.Delamar and J.E.Dubois *J.Electroanal.Chem.*, 184, 205 (1985)
- (34) M.Delamar, M.Chehimi and J.E.Dubois  
*J.Electroanal.Chem.*, 169, 145 (1984)
- (35) S.Ayeiach, J.E.Dubois and P.C.Lacaze  
*J.Electroanal.Chem.*, 207, 117 (1986)
- (36) A.Desbene, P.C.Lacaze and J.E.Dubois  
*J.Electroanal.Chem.*, 129, 229 (1981)
- (37) J.E.Dubois, A.Desbene and P.C.Lacaze  
*J.Electroanal.Chem.*, 132, 177 (1981)
- (38) J.E.Pemberton and R.P.Buck, *Anal.Chem.* 54,1355 (1982)
- (39) K.M.Sundberg, Lj.Atanasoska, R.Atanososki and W.H.Smyrl  
*J.Electroanal.Chem.*,220,161 (1987)
- (40) J.Heitbaum *Z.Phys.Chem.*, 105, 307 (1977)
- (41) J.S.Hammond and N.Winograd *J.Electroanal.Chem.*, 80, 123 (1977)
- (42) D.Briggs in réf.(3a), Chap.9
- (43) D.Chadwick and T.Hashemi *J.Electron Spectrosc.* 10,79 (1977)
- (44) D.Chadwick and T.Hashemi *Corr.Sci.* 18,39 (1978)
- (45) P.G.Fox, G.Lewis and P.J.Boden *Corr.Sci.* 19,457 (1979)
- (46) M.Ohsawa and W.Suetaka *Corr.Sci.* 19,709 (1979)
- (47) P.G.Fox and P.A.Bradley *Corr.Sci.* 20,643 (1980)
- (48) F.M.Al Kharafi, F.H.Al Hajjar and A.Katrib *Corr.Sci.* 26,257 (1986)
- (49) W.J.Van Ooij, A.Kleinhesselink and S.R.Leyenaar  
*Surf.Sci.* 89,165 (1979)
- (50) J.F.Watts and J.E.Castle *J.Mater.Sci.* 18, 2987 (1983)
- (51) J.E.Castle, Z.B.Luklinska and M.S.Parvizi  
*J.Mater.Sci.* 19, 3217 (1984)
- (52) J.F.Watts *J.Mater.Sci.* 19, 3459 (1984)
- (53) J.F.Watts *Anal.Proc.* 21,255 (1984)
- (54) J.D.Venables *J.Mater.Sci.* 19, 2431 (1984)
- (55) D.Schuetzle, R.O.Carter III, J.Shyu, R.A.Dickie, J.Holubka and  
N.S.McIntyre *Appl.Spectrosc.* 40,641 (1986)
- (56) D.Meissner, C.Benndorf and R.Memming  
*Appl.Surf.Sci.* 27,423 (1987)

METHODES INFRA-ROUGE IN-SITU D'ETUDE DE L'INTERFACE METAL-SOLUTION  
ELECTROLYTIQUE.

Minh-Chau PHAM

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII,  
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS - France.

L'étude in-situ des processus se produisant à l'interface métal-solution électrolytique reste un problème important en électrochimie et devient encore plus indispensable depuis le développement des "électrodes modifiées". Il est en effet très utile d'avoir des informations sur la structure, l'orientation des couches organiques et surtout sur la nature des interactions entre le métal et le matériau organique.

Les techniques IR in situ ont connu très récemment un développement important et ont permis de détecter la nature des espèces adsorbées à la surface d'électrode. On peut les classer en deux catégories basées sur le principe de la réflexion externe ou interne.

En réflexion externe, la première méthode d'étude IR in-situ de l'interface a été développée en 1980 par l'équipe de A. Bewick (1) et intitulée EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy), la deuxième technique développée est l'IRRAS (Infrared Reflectance Absorption Spectroscopy) (2) et la troisième technique proposée par S. Pons en 1983 est désignée sous le sigle SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

La technique IRRAS est basée sur une modulation de la polarisation en électrolytant à un potentiel défini. Les deux techniques EMIRS et SNIFTIRS ont le même principe d'une modulation du potentiel d'électrode entre deux valeurs déterminées. Les spectres des espèces adsorbées sont des mesures de différence relative de réflectivité de la surface d'électrode à deux potentiels choisis pour la modulation. Pour ces trois techniques, la cellule spectroélectrochimique est en couche mince, l'épaisseur de l'électrolyte est comprise entre 0,5 et 50  $\mu\text{m}$  et l'électrode de travail est en métal massif. Des résultats très intéressants ont été obtenus par exemple dans la détection d'espèces intermédiaires ions-radicaux, des entités adsorbées

dans les processus électrocatalytiques ou l'adsorption des réactifs et produits dans des réactions rédox simples...

En réflexion interne, la technique in-situ est par contre très peu développée. Des tentatives ont été faites dès 1966 (4) sans donner de résultats satisfaisants et la technique n'a pas été développée jusqu'en 1981 où H. Neugebauer et al. ont étudié l'oxydation d'une électrode de fer en milieu aqueux (5). Nous avons développé récemment au laboratoire la méthode MIRFTIRS (Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en appliquant le principe de la réflexion interne et en couplant à une analyse à transformée de Fourier. Cette méthode est bien adaptée pour analyser in-situ les processus se produisant à l'interface métal-solution lors de l'élaboration des "électrodes modifiées" par voie d'électropolymérisation. La cellule spectroélectrochimique est de type classique avec une épaisseur de la solution électrolytique de l'ordre de 3 mm. L'électrode de travail est un prisme de Germanium recouvert d'une couche de métal. Des espèces intermédiaires radicalaires (6,7) ont pu être détectées, nous avons aussi appliqué la méthode à l'étude du mécanisme d'électropolymérisation des dérivés phénoliques et déterminé l'espèce intermédiaire ainsi que l'étape de croissance du film (8). Des changements dans l'orientation des chaînes de polymères suivant les conditions expérimentales ont été mis en évidence. La méthode devrait faire progresser la connaissance des paramètres de surfaces qui interviennent dans les processus de formation des films organiques.

## BIBLIOGRAPHIE

1. A. Bewick, K. Kunimatsu and S. Pons, *Electrochim.Acta*, 25 (1980) 465.  
B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu et C. Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 121 (1981) 363.
2. J. Russell, J. Overend, K. Scanlon, M.W. Severson and A. Bewick.
3. S. Pons, *J.Electroanal.Chem.*, 150 (1983) 495.
4. H.B. Mark and B.S. Pons, *Anal.Chem.*, 38 (1966) 119.
5. H. Neugebauer, G. Nauer and H. Brinda Konoprik, *J.Electroanal.Chem.*, 122 (1981) 381.
6. M.C. Pham, F. Adami, P.C. Lacaze, J.P. Doucet and J.E. Dubois, *J.Electroanal.Chem.*, 201 (1986) 413.
7. F. Adami, M.C. Pham, P.C. Lacaze and J.E. Dubois, *J.Electroanal.Chem.*, 210 (1986) 295.
8. M.C. Pham, F. Adami and J.E. Dubois, *J.Electrochem.Soc.*, sous presse.

# APLICACIONES ELECTROQUIMICAS DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

M. Gracia

Inst. Química Física "Rocasolano" C.S.I.C., Serrano 119, Madrid

Los métodos de espectroscopia Mössbauer (EM) utilizados habitualmente en el análisis de fases y en el estudio de propiedades y reacciones de superficie constituyen el objetivo esencial de esta exposición, en la que se describen: a) los principios básicos del efecto Mössbauer; b) los aspectos más significativos de los métodos experimentales utilizados en EM y c) las aplicaciones de la EM al estudio de la corrosión y fenómenos electroquímicos en general.

## INTRODUCCION

La absorción resonante de fotones  $\gamma$  fue observada en 1958 por R.L. Mössbauer (1). Hasta entonces, el fenómeno había sido considerado indetectable porque el retroceso nuclear, subsiguiente a la emisión (o absorción) de un fotón  $\gamma$ , produce el desplazamiento de las líneas de emisión y de absorción impidiendo el solapamiento de las mismas. Mössbauer estableció las condiciones de la emisión y absorción de fotones  $\gamma$  sin pérdida energética por retroceso nuclear o por excitación fonónica en un brillante trabajo galardonado con el Nobel de Física en 1961.

La minimización del retroceso nuclear y de la excitación fonónica necesarios para la detección del efecto Mössbauer, así como la influencia que ejercen sobre éste determinados factores entre los que destacan la vida media del estado excitado, la masa nuclear y la abundancia isotópica natural, explican que el citado efecto sólo se observe en sólidos y para transiciones de  $E_{\gamma} < 130$  KeV, y que se encuentre restringido a un número limitado de casos (109 transiciones nucleares de 89 isótopos de 45 elementos químicos (2)). En la transición de 14.4 KeV del  $^{57}\text{Fe}$  la viabilidad del efecto Mössbauer es muy alta. Por ello y por la importancia tecnológica del hierro, más del 50 % de los trabajos de EM estudian compuestos o materiales de Fe (3).

Los trabajos de Mössbauer han conducido al desarrollo experimental de la EM, técnica aplicable al estudio de muy diversos problemas de la Física Nuclear y de Estado Sólido, así como de la Química, la Biología, la Geología, etc. Los libros (4-21) y más de 20000 trabajos publicados sobre la EM acreditan el carácter multidisciplinar de esta técnica espectroscópica (3).

## INTERACCIONES NUCLEARES HIPERFINAS

La anchura de línea experimental de la radiación Mössbauer ( $9.2 \times 10^{-7}$  eV, en  $^{57}\text{Fe}$ ) es menor que los cambios en la energía de los niveles nucleares originados por las interacciones nucleares hiperfinas. Consecuentemente, un espectro Mössbauer permite cuantificar las interacciones hiperfinas mediante el registro de tres tipos principales de fenómenos: el desplazamiento isomérico, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción magnética hiperfina. Para la medida de tales fenó-



menos se utilizan los parámetros Mössbauer —desplazamiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) y desdoblamiento magnético hiperfino (H), respectivamente—, cuyos valores proporcionan una valiosa información sobre la estructura química del compuesto sometido a estudio.

En líneas generales, la EM permite determinar:

- El estado de oxidación.
- La distribución de los átomos en los diferentes sitios de la red y su correspondiente entorno (coordinación, simetría, etc.).
- La estructura magnética hiperfina y las propiedades relacionadas con ella (superparamagnetismo, tamaño de partícula, magnetismo en superficie, etc.).
- El análisis de fases.

## METODOS EXPERIMENTALES

En la EM la  $E_\gamma$  se modula por efecto Doppler. Por esta razón, los espectros Mössbauer vienen dados por registros de velocidad Doppler ( $1 \text{ mm/s} = 4.8 \times 10^{-9} \text{ eV}$ , para  $^{57}\text{Fe}$ ) frente a intensidad de radiación (nº de cuentas).

Las partes principales de un espectrómetro Mössbauer son: una fuente Mössbauer\* acoplada a un transductor de velocidad y un sistema de detección y registro de la radiación  $\gamma$ , sincronizado al movimiento de la fuente. El problema básico es el control exacto del movimiento de la fuente en sincronía con el contaje radiactivo, problema de fácil solución en la actualidad mediante el empleo de microordenadores (2).

El método de transmisión es la modalidad más común de la EM: los rayos  $\gamma$  emitidos por la fuente se hacen incidir sobre la muestra de manera tal que el contador detecte solamente la radiación que haya atravesado la muestra. A determinadas velocidades de la fuente la  $E$  de la radiación  $\gamma$  coincide con la del nivel nuclear correspondiente en la muestra. En estas condiciones tiene lugar la absorción resonante que hace disminuir drásticamente el nº de cuentas registradas. Los picos del espectro de transmisión son, por tanto, los mínimos del nº de cuentas.

El método de emisión es una variante del de transmisión: la muestra a analizar se dopa con una fuente Mössbauer, utilizándose para obtener el espectro convencional por transmisión un absorbente de referencia.

Si se detecta la radiación generada en la muestra\*\* en el proceso de desexcitación nuclear subsiguiente a la absorción resonante, en función de la velocidad de la fuente, se obtiene un espectro de reflexión. En este caso los picos son positivos, es decir, corresponden a máximos del nº de cuentas. El método basado en la detección de electrones ( $e^-$  de conversión y  $e^-$  Auger), para cuya descripción se utiliza el acrónimo CEMS

\* Una fuente Mössbauer produce en estado excitado el mismo isótopo que la muestra contiene en estado fundamental.

\*\* Cuando un núcleo absorbe resonantemente radiación  $\gamma$  la desexcitación nuclear puede ocurrir por reemisión del rayo  $\gamma$  o emisión de electrones de conversión, proceso al que acompaña la emisión de rayos  $\gamma$  fluorescentes y de electrones Auger.

(Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy), ha ido ganando popularidad en los últimos años por su alta sensibilidad y bajo costo, en comparación con otros métodos de análisis de superficies (22-28). Wagner (29), Meisel (22) y Friedt (23) han publicado excelentes revisiones sobre la EM de reflexión.

## APLICACIONES

### C o r r o s i ó n

La abundante información bibliográfica existente sobre caracterización por EM de compuestos de Fe y Sn proporciona la base para la aplicación de la EM al estudio de la corrosión de estos metales y de sus aleaciones (30-32). Una ventaja de esta técnica es que los espectros pueden obtenerse tanto de productos cristalinos como de sustancias amorfas. Mediante CEMS pueden estudiarse, además, las etapas iniciales del proceso corrosivo (27, 31, 32).

En general, la EM ofrece una ayuda valiosa en el estudio de los siguientes aspectos de la corrosión:

- Génesis de productos de corrosión;  
[Análisis de herrumbres formadas por corrosión en atmósferas industriales (22), o en circuitos de calefacción, con y sin inhibidores (22), así como de los compuestos formados en atmósferas y medios corrosivos simulados en el laboratorio (33-37), son ejemplos ilustrativos de la caracterización de productos de corrosión mediante EM]
- Estudios cinéticos y mecanismos de reacción;  
[Los espectros CEM de películas de óxido formadas por la corrosión del Fe a diferentes tiempos de oxidación han permitido realizar estudios cinéticos (38), calcular energías de activación (39) y, en algunos casos, proponer mecanismos de reacción (40)]
- Recubrimientos y formación de películas protectoras;  
[La EM permite el diseño de experimentos "in situ" para el estudio del fenómeno corrosivo mientras el metal está inmerso en una solución. Un ejemplo de ello es el interesante trabajo de O'Grady (41) sobre capas pasivantes de Fe, en el que los espectros de transmisión se registraron con las muestras sometidas a potencial de control. Kordešch y col. (42) confirmaron los resultados de O'Grady mediante CEMS "in situ". La EM de reflexión y la de emisión han sido utilizadas en el estudio de las películas de corrosión formadas bajo un barniz o recubrimiento protector (22, 43, 44). Son numerosos, por otra parte, los trabajos realizados mediante EM para investigar los procesos de fosfatación, nitruración, tratamiento con boro y demás métodos de prevención de la corrosión del Fe, aceros y aleaciones (25, 45-48), utilizados habitualmente en la industria de forma empírica].

### E s t u d i o s   e l e c t r o q u í m i c o s

Entre las aplicaciones de la EM a problemas de interés electroquímico destacan:

- Caracterización de capas pasivantes;  
[Además de los trabajos citados en el apartado anterior sobre capas pasivantes de Fe, merecen especial mención los realizados sobre pasivación y oxidación anódica de Co y de Sn mediante experimentos basados en la EM de emisión y de transmisión (31, 49, 50)]
- Análisis de fases;  
[La concentración relativa de fases intermetálicas para diferentes condiciones de operación del baño de electrodeposición ha sido determinada en aleaciones de Sn-Co y Sn-Ni mediante CEMS y EM de transmisión (51-53)]

- Estudio de propiedades y reacciones electroquímicas;  
[Los trabajos sobre mecanismos de reacción en baterías recargables (54, 55) y sobre cambios químicos y estructurales en reacciones electroquímicas diversas (51, 54, 55) constituyen ejemplos del empleo de la EM en este tipo de estudios].

## RESUMEN

Puede concluirse, en consecuencia, que la EM es una técnica analítica sumamente útil en el estudio de fenómenos electroquímicos. Las principales ventajas de su aplicación en este área son:

- 1) Análisis cualitativo y cuantitativo, incluso de productos amorfos.
- 2) Carácter no destructivo del método.
- 3) Selectividad del 100% para el elemento en estudio.
- 4) Realización de estudios "in situ", en atmósferas y medios agresivos.
- 5) Análisis de películas de diferente espesor y de una fase minoritaria situada intercapas.
- 6) Análisis "in situ" de productos formados bajo un barniz.
- 7) Menor costo que el de otros métodos de análisis de superficies.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) R.L. MOSSBAUER; Z. Physik 151, 124 (1958).
- 2) J.G. STEVENS, L.H. BOWEN y K.M. WHATLEY; Anal. Chem. 58, 250R (1986).
- 3) J.G. STEVENS y V.E. STEVENS; Mössbauer Effect Ref. Data J. 6, 51 (1983).
- 4) G.K. WERTHEIM; Mössbauer effect: principles and applications. Academic Press, Nueva York (1964).
- 5) V.I. GOLDANSKII and R. H. HERBER (eds.); Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. Academic Press, Nueva York (1968).
- 6) L. MAY; An Introduction to Mössbauer spectroscopy. Adam Hilger, Londres (1971).
- 7) N.M. GREENWOOD y T.C. GIBB; Mössbauer spectroscopy. Chapman and Hall, Londres (1971).
- 8) C. JANOT; L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Masson et Cie., Paris (1972).
- 9) G.M. BANCROFT; Mössbauer spectroscopy -An introduction for inorganic chemists and geochemists. McGraw Hill, Nueva York (1973).
- 10) R.L. COHEN (ed.); Appl. of Mössbauer spectroscopy, Vols. 1 y 2. Academic Press, N.Y. (1976-1980).
- 11) G. K. SHENOY y F. E. WAGNER (eds.); Mössbauer isomer shifts. North-Holland, Amsterdam (1978).
- 12) P. GÜTLICH, R. LINK y A. TRAUTWEIN; Mössbauer spectroscopy in transition metal chemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1978).
- 13) A. VERTEŠ, L. KORECZ y K. BURGER; Mössbauer spectroscopy. Elsevier, Amsterdam (1979).
- 14) U. GONGSER (ed.); Mössbauer spectroscopy. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1981).
- 15) U. GONGSER (ed.); Mössbauer spectroscopy II. The exotic side of the method. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1981).
- 16) J.G. STEVENS y G.K. SHENOY (eds.); Mössbauer spectroscopy and its chemical applications. Am. Chem. Soc., Washington (1981).
- 17) B.V. THOSAR y P.K. IYENGAR (eds.); Advances in Mössbauer spectroscopy. Applications to physics, chemistry and biology. Elsevier, Amsterdam (1983).
- 18) P. GÜTLICH y G. M. KALVIUS (eds.); Trends in Mössbauer Spectroscopy. Inst. Anorganische Chem. - Anal. Chem., Mainz (1983).
- 19) G.J. LONG (ed.); Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, Vol. 1. Plenum Press, Nueva York (1984).
- 20) R.H. HERBER (ed.); Chemical Mössbauer spectroscopy. Plenum Press, Nueva York (1984).
- 21) G.K. HORTON y A.A. MARADUDIN (eds.); Dynamical properties of solids, Vol. 5: Mössbauer effect, structural phase transitions; North-Holland, Amsterdam (1984).
- 22) W. MEISEL; Spectrochim. Acta 39B, 1505 (1984).
- 23) J. M. FRIEDT; Tech. Ing. P2 608, 1 (1984).
- 24) W. JONES y col.; Appl. Surf. Sci. 1, 338 (1978).
- 25) F.J. BERRY; Transition Met. Chem. 4, 209 (1979).
- 26) M.J. TRICKER; en ref. cit. (16), p. 63-100.

- 27) J.A. SAWICKI y B.D. SAWICKA; *Hyperfine Interac.* 13, 199 (1983).
- 28) D. LILJEQUIST; en *Scanning electron microscopy (Meet. Proc., 1983)*, Vol. 3, p. 997 - 1017. Albrecht-Shelburne-Meakin (eds.). S.E.M. Inc., Chicago (1983).
- 29) F. E. WAGNER; *J. Phys.* 37 (C6), 673 (1976).
- 30) J.G. STEVENS y col. (eds.); *Corrosion Studies. Mössbauer Effect Data Center. Univ. North Carolina* (1985).
- 31) H. LEIDHEISER y col.; *Croat. Chem. Acta* 45, 257 (1973).
- 32) G.W. SIMMONS y H. LEIDHEISER; en ref.cit. (10), Vol. 1, p. 85-125.
- 33) J.R. GANCEDO y col.; *J.Phys.* 37(C6), 297 (1976).
- 34) J.R.GANCEDO y col.; *Brit.Corr.J.* 16, 202 (1981).
- 35) J.R. GANCEDO y M.L. MARTINEZ; en *Magnetic resonance in colloid and interface science*, p. 371-376. Fraissard-Resing (eds.).Reidel Pub. (1980).
- 36) J.R. GANCEDO y M. GRACIA; en *Appl. of Mössbauer effect*, Vol.3, p.1129-33. Kagan-Lyubutin (eds.) Gordon and Breach, Nueva York (1985).
- 37) M. FUJINAMI y Y. UJIHIRA; *Appl. Surface. Sci.* 17, 265 (1984).
- 38) G. W. SIMMONS y col.; *Corrosion* 29, 227 (1973).
- 39) D. A. CHANNING y M. J. GRAHAM; *Corros. Sci.* 12, 271 (1972).
- 40) A. VÉRTES y col.; *Radiochem. Radioanal. Lett.* 4, 375 (1970).
- 41) W.E. O'GRADY; *J.Electrochem.Soc.* 127, 555(1980).
- 42) M. E. KORDESCH y col.; *J. Electroanal. Chem.* 164, 393 (1984).
- 43) H. LEIDHEISER, Jr. y col.; *Nature* 297, 667 (1982).
- 44) M. MEISEL y P. GÜTLICH; *Werks. Korr.* 32, 296 (1981).
- 45) F.J. BERRY y col.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1450 (1981).
- 46) G.P. HUFFMAN; en ref.cit.(10), Vol.1, p.189-207
- 47) T. E. CRANSHAW; en ref. cit. (17), p. 217-272.
- 48) G.P. HUFFMAN y F.E. HUGGINS; en ref. cit. (16), p. 265-301.
- 49) G. W. SIMMONS y col.; *J. Electrochem. Soc.* 126, 187 (1979).
- 50) A. VÉRTES y col.; *J. Electrochem. Soc.* 125, 1946 (1978).
- 51) A. VÉRTES y col.; en *Appl. of the Mössbauer effect*, Vol. 3, p. 1221-1227. Kagan - Lyubutin (eds.) Gordon and Breach, Nueva York (1985).
- 52) J.JAÉN y col.; *Electrochim.Acta* 29, 1119 (1984).
- 53) H. LEIDHEISER, Jr.; *J. Electrochem. Soc.* 126, 204 (1979).
- 54) A.J. JACOBSON y L.E. McCANDLISH; *J. Solid State Chem.* 29, 355 (1979).
- 55) M. EIBSCHÜTZ; en ref. cit. (16), p. 523 - 537.

---o-o-o---

**COMUNICACIONES**

---

---

## APROXIMACION OPERACIONAL AL ELEMENTO DE FASE CONSTANTE (C.P.E.)

P. Cañas, M.S. Lorenzo, R. Duo. Departamento de Electroquímica. U.A.M.

En el estudio de los electrodos sólidos se ha observado que la impedancia aparece formada por una resistencia en paralelo con una impedancia tal que su componente real e imaginaria dependen de la frecuencia de tal manera que su ángulo de fase es el mismo para todas las frecuencias, a este elemento Fricke (1) le llamó C.P.E. Adoptando la siguiente expresión (2):

$$Z(\omega) = R - (j\omega)^{-(1-a)}Q \quad (1)$$

en donde  $a$  es un parámetro menor que uno; en el caso límite en el que  $a$  vale cero  $Q$  se corresponde a la inversa de la capacidad de la doble capa.

A la impedancia  $(j\omega)^{-(1-a)}Q$  se le llama impedancia del elemento de fase constante.

A fin de profundizar en su significado matemático se comparará con la impedancia de un condensador  $(j\omega)^{-1} \cdot 1/C$ .

Operacionalmente una capacidad se corresponde a la derivada, ya que la intensidad que fluye a través de un condensador entre cuyos bornes se ha aplicado un potencial  $V(t)$  es:

$$i(t) = C \, dV(t)/dt \quad (2)$$

Si a un C.P.E. se le aplica un potencial:

$$V(t) = \Delta \, E \, \text{sen} \, \omega t \quad (3)$$

La intensidad que circula por él es:

$$i(t) = \omega^{(1-a)} \cdot Q^{-1} \Delta \, E \, \text{sen}(\omega t + (1-a)\pi / 2) \quad (4)$$

La anterior expresión se corresponde a la realización de la operación matemática llamada derivada fraccionaria, pudiéndose escribir (3),(4):

$$i(t) = Q^{-1} \frac{d^{(1-a)} V(t)}{dt} \quad (5)$$

El concepto de derivada fraccionaria permite dar una interpretación rigurosa al elemento de fase constante.

Es de destacar que la impedancia de Warburg se corresponde a un C.P.E. en el que  $a = 1/2$ .

A fin de hallar la función de transferencia del C.P.E. es preciso conocer su comportamiento frente a la transformación de Laplace.

Dada una función  $f(t)$  su derivada fraccionaria será (5):

$$R(t) = \frac{d^{(1-a)} f(t)}{dt^{(1-a)}} \quad (6)$$

Tomando la transformada de Laplace en los dos miembros de la ecuación (6) se cumple que:

$$R(s) = s^{(1-a)} f(s) \quad (7)$$

Una vez conocida la función de transferencia del C.P.E. su combinación con las funciones de transferencia del resto de elementos que integran el sistema electrodoico permitirá el estudio en profundidad de los procesos electroquímicos.

#### REFERENCIAS

- (1) H. Fricke, *Phil. Mag.*, 14(1932)310.
- (2) G.J. Brug, Tesis Doctoral, Universidad de Utrech, 1984.
- (3) K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 121(1981)341.
- (4) K.B. Oldham and G.D. Zoski, *Anal. Chem.*, 52(1980)2116.
- (5) T. Pajkossy and L. Nyikos, *J. Electroanal. Chem.*, 179(1984)65.

## METODO DE CONECTIVIDAD MOLECULAR APLICADA A PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS

Carlota SERRANO CHAQUES, Peregrin v. OLCINA AMADOR y Jorge GALVEZ ALVAREZ. Departamento de Química Física en las Facultades de Ciencias Químicas y Farmacia, de la Universitat de València.

Desde hace algunos años, han cobrado gran importancia los métodos para relacionar de forma cuantitativa la estructura de las moléculas con las propiedades tanto Físico-Químicas como Biológicas.

Existe la posibilidad de llegar a aproximaciones válidas, en cuanto a estructura molecular se refiere, con nociones clásicas de valencia y enlace químico. Así el método de Conectividad Molecular, caracteriza numéricamente la topología molecular mediante los Indices de Conectividad "ghi"  $\chi_t^m$ , y correlaciona valores experimentales de propiedades de dichas moléculas con los índices topológicos previamente calculados, mediante la Función de Conectividad.

$$C(x) = b_0 + \sum_{m,t} b(m) \chi_t^m$$

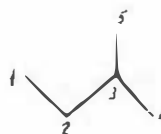
Metodología.- La técnica a seguir consta de los siguientes pasos:

### 1. MATRIZ TOPOGRAFICA

- 1.1.- Dibujar gráfico de la molécula a estudiar y enumerar los vértices (átomos).
- 1.2.- Construir la matriz, sabiendo que un elemento  $T_{i,j}$  de la misma, tendrá un valor 1 cuando haya enlace entre el vértice  $i$  y el vértice  $j$ , o el valor 0 cuando no lo haya.

Al final del proceso habremos obtenido una matriz cuadrada de  $n$  filas y  $n$  columnas. Siendo  $n$  el número de vértices del gráfico, que además será simétrica, y en la que la valencia  $\delta_i$  de cada vértice será igual a la suma de su fila  $n$  correspondiente, es decir

$$\delta_i = \sum_{j=1}^n T_{i,j}$$



$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



## 2. SUBGRAFICOS

- 2.1.- Tipo PATH = Valencias de los vértices no mayores a 2.
- 2.2.- Tipo CLUSTER = Valencias de los vértices incluyen por lo me  
nos, una de valor 3 ó 4 sin incluir ninguna de 2.
- 2.3.- Tipo PATH-CLUSTER = Vértices cuyas valencias tienen valores  
de 2 además de 3 ó 4.
- 2.4.- Tipo CHAIN = Secuencias de enlace conteniendo, al menos,  
un ciclo.

## 3. RESULTADOS

Nosotros hemos aplicado éste método a moléculas orgánicas correlacionando las siguientes propiedades electroquímicas: CONSTANTE DIELECTRICA, MOMENTO DIPOLAR, POTENCIAL DE IONIZACION y SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA, obteniendo las siguientes ecuaciones para distintos grupos de compuestos.

CONSTANTE DIELECTRICA, para alcoholes:

1 variable :  $r = 0,796$

$$\epsilon = 30.64 - 8.767 \text{ }^2\text{X}_p$$

2 variables :  $r = 0,814$

$$\epsilon = 33.171 - 5.711 \text{ }^1\text{X} - 12.45 \text{ }^3\text{X}_C$$

3 variables :  $r = 0,830$

$$\epsilon = 35.881 - 3.671 \text{ }^0\text{X} - 0.934 \text{ }^3\text{X}_p - 10.618 \text{ }^3\text{X}_C$$

MOMENTO DIPOLAR, para diversos compuestos que tienen oxígeno en su molécula:

3 variables :  $r = 0,798$

$$\mu = 0.43 + 1.645 \text{ }^0\text{X} - 3.995 \text{ }^2\text{X}_p + 4.112 \text{ }^3\text{X}_C$$

4 variables :  $r = 0,842$

$$\mu = 1.491 + 1.487 \text{ }^0\text{X} - 4.994 \text{ }^2\text{X}_p + 6.541 \text{ }^3\text{X}_C + 2.84 \text{ }^4\text{X}_p$$

5 variables :  $r = 0,334$

$$\mu = 2.762 + 1.278 \text{ }^0\text{X} - 5.484 \text{ }^2\text{X}_p + 1.631 \text{ }^3\text{X}_p + 9.761 \text{ }^3\text{X}_C + 4.274 \text{ }^4\text{X}_p$$

POTENCIAL DE IONIZACION, para el caso de alkenos:

2 variables :  $r = 0,800$

$$PI = 12.197 - 1.1161 \text{ }^0\text{X} + 2.852 \text{ }^3\text{X}_p$$

3 variables :  $r = 0,372$

$$PI = 13.046 - 3.061 \text{ }^0\text{X} + 3.992 \text{ }^1\text{X} + 1.989 \text{ }^4\text{X}_{PC}$$

4 variables :  $r = 0,900$

$$PI = 13.197 - 2.333 \text{ }^0\text{X} + 1.389 \text{ }^1\text{X} + 2.343 \text{ }^3\text{X}_p + 0.993 \text{ }^3\text{X}_C$$

SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA, tanto para alcanos como para alkenos:

1 variable :  $r = 0,986$

$$X_m = 22.049 + 20.278 \text{ }^1\text{X}$$

2 variables :  $r = 0,995$

$$X_m = 16.19 + 18.733 \text{ }^1\text{X} + 4.01 \text{ }^2\text{X}_p$$

3 variables :  $r = 0,998$

$$X_m = 17.38 + 16.755 \text{ }^1\text{X} + 4.454 \text{ }^2\text{X}_p + 3.048 \text{ }^3\text{X}_p$$

DESDOBLAMIENTO DE CURVAS E-t EN LA REDUCCION GALVANOSTATICA DE COMPLEJOS. PARAMETROS CINETICOS Y TERMODINAMICOS.

M. Barrera, M. Pérez Sánchez, A. O. Hernández Sánchez y A. Arévalo.  
Dpto. Química Física. Univ. La Laguna. TENERIFE. C.A. de CANARIAS.

La presente comunicación es la continuación de otra presentada en el 36<sup>th</sup> Meeting de la I.S.E.(1). El tratamiento teórico se realiza mediante los métodos de K.B. Oldham(2) y de N.G. Elenkova y T.K. Nedelcheva(3). Para la reducción galvanostática de complejos sobre mercurio hemos obtenido las siguientes ecuaciones para la curva E-t y la concentración de ligando libre en la interfase:

$$(0,886/k_s)(D/\tau)^{1/2} \beta_p^{\alpha-1} C_X^{-p}(O,t) \epsilon^\alpha + (t/\tau)^{1/2} \epsilon = [1 - \sqrt{(t/\tau)}] / [1 + \beta_q C_X^q(O,t)]$$

$$C_X(O,t) = C_X - qC_M + qC_M \sqrt{(t/\tau)} [1 + \epsilon + (0,886/k_s)(D/t)^{1/2} \beta_p^{\alpha-1} C_X^{-p}(O,t) \epsilon^\alpha]$$

donde  $\epsilon = \exp[(nF/RT)(E - E_s^0)]$  y el significado de los símbolos restantes se recogen en (1). Las ecuaciones anteriores son válidas para todos los grados de reversibilidad y estabilidad de los complejos así como para cualquier relación  $C_X/C_M$ .

Se ha justificado de forma teórica que, para complejos estables y  $qC_M > C_X$ , la curva E-t se desdobra en dos ondas que satisfacen la ecuación:

$$(\tau_2/\tau_1) = (1 - C_X/qC_M)^{-2} - 1$$

siendo  $\tau_1$  y  $\tau_2$  los tiempos de transición de la onda más anódica y más catódica respectivamente.

Para sistemas que cumplan las condiciones: i)  $C_X > qC_M$  ii)  $\beta_q C_X^q(O,t) \gg 1$  iii)  $(E_s^0 - E_e^0) > (118/\alpha n)$  (mV), las ecuaciones generales para la curva E-t y  $C_X(O,t)$  se simplifican a:

$$[C_X(O,t)/C_X]^{q-p} \exp(\psi) + \sqrt{(t/\tau)} [C_X(O,t)]^q \exp(\theta) = 1 - \sqrt{(t/\tau)}$$

$$C_X(O,t) = C_X - qC_M [1 - \sqrt{(t/\tau)}]$$

donde  $\psi = [\alpha n F/RT][E - (E_i^p)']$ ;  $\theta = [nF/RT][E - (E_e^0)_c]$ . Los parámetros  $(E_i^p)'$  y  $(E_e^0)_c$  se definen de acuerdo a la nomenclatura de R. Benes(4). La ecuación de la curva E-t se transforma en la conocida ecuación del citado autor(4) si  $C_X(O,t)/C_X \rightarrow 1$ , es decir, cuando existe un exceso de ligando respecto al catión metálico. Es interesante observar también que para  $t \rightarrow \tau$ , sin exceso de ligando,  $C_X(O,t) \rightarrow C_X$ . De acuerdo con lo dicho y las formas algebraicas de las ecuaciones resultan métodos del tipo análisis logarítmico para la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos desde los valores obtenidos para  $(E_i^p)'$  y  $(E_e^0)_c$  a diferentes concentraciones de ligando.

Para complejos estables en las condiciones experimentales:  $qC_M > C_X$ , son válidas las expresiones:

$$\left[ \frac{(\sqrt{t}-\sqrt{\tau_1})}{\sqrt{\tau_2}} \right]^{q-p} \exp(\psi) + \sqrt{t/(\tau_1+\tau_2)} \left[ \frac{(\sqrt{t}-\sqrt{\tau})}{\sqrt{\tau_2}} \right]^q \exp(\theta) = 1 - \sqrt{t/(\tau_1+\tau_2)} ; C_X(0,t) = qC_M \left[ \frac{(\sqrt{t}-\sqrt{\tau_1})}{(\sqrt{\tau_1+\tau_2})} \right] = C_X \left[ \frac{(\sqrt{t}-\sqrt{\tau_1})}{\sqrt{\tau_2}} \right]$$

La determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos es similar al caso anterior.

Para complejos de baja estabilidad,  $\beta_q C_X^q(0,t) = 1$ , el análisis de las variaciones de las funciones:

$$\left[ \frac{(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})}{\sqrt{t}} \right] \epsilon^{-1} - 1 \quad \text{y} \quad \left[ \frac{(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})}{\sqrt{\tau}} \right] \epsilon^{-a}$$

con la concentración de ligando nos permite obtener parámetros cinéticos y termodinámicos.

Finalmente indicar que hemos hecho una medida experimental con el sistema Bi(III)-NTA en las siguientes condiciones experimentales:  $t=25^\circ\text{C}$ ;  $I=15\mu\text{A}$ ;  $A=0,032\text{cm}^2$ ;  $\text{pH}=1$ ;  $\mu=0,6(\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4)$ ;  $[\text{Bi(III)}]=2\text{mM}$ ;  $[\text{NTA}]=1\text{mM}$ . La Figura 1 muestra el resultado obtenido, donde podemos observar claramente el desdoblamiento de la curva E-t en dos ondas, ya que para  $qC_M > C_X$ , la teoría predice dicha división y además la relación entre los tiempos de transición medida experimentalmente está en buena concordancia con la calculada teóricamente.

#### BIBLIOGRAFIA.

- 1.- M.Barrera, M.Pérez Sánchez, M.Martín Artiles y A.Arévalo, Extended Abstracts, 36<sup>th</sup> Meeting, I.S.E.05300.
- 2.- K.B.Oldham, Anal. Chem., 41, 936(1969).
- 3.- N.G.Elenkova y T.K.Nedelcheva, J.Electroanal.Chem., 69, 385 (1976); 69, 395(1976) y 108, 239(1980).
- 4.- R.Bennes, These, Montpellier, 1973.

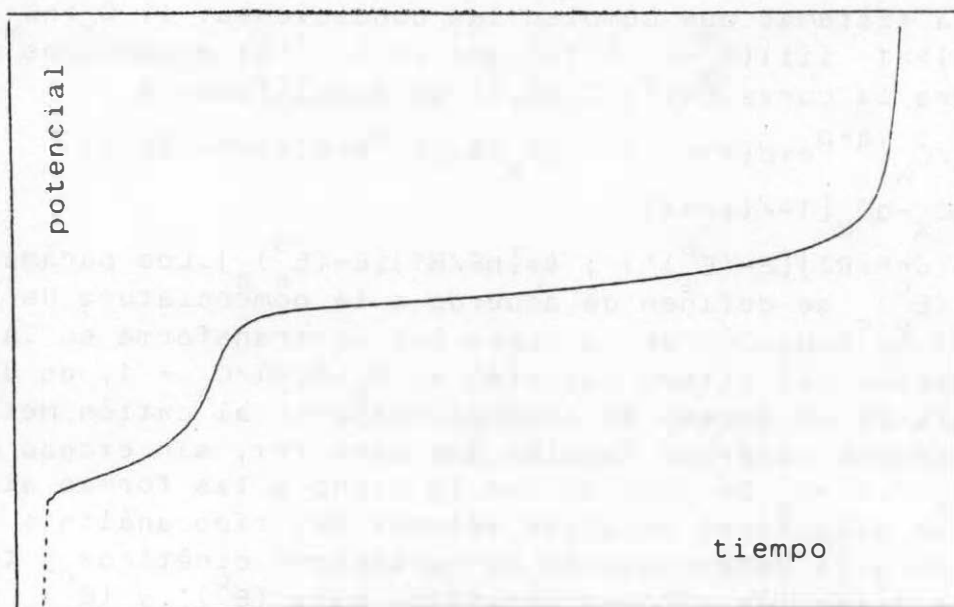


FIGURA 1

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN PROCESO ELECTRODICO EXCITADO POR RUIDO BLANCO.

M.S. Lorenzo, P. Cañas, R. Duo. Departamento de Electroquímica-U.A.M.

En este trabajo se pretende analizar el sobrepotencial que aparece en un sistema electródico excitado por una densidad de corriente aleatoria del tipo de ruido blanco.

Dada la dificultad del tratamiento matemático, este estudio se ha limitado al proceso simple ( $O + ne \rightleftharpoons R$ ) considerando que las únicas etapas que influyen en él son la carga de la doble capa y la transferencia de carga.

La densidad de corriente impuesta al sistema  $j(t)$  se considera que es un proceso estocástico de los llamados de ruido blanco, con media cero, siendo las características que lo definen (1),(2):

$$\overline{j(t)} = 0 \quad ; \quad S_j(f) = a \quad (1)$$

en donde  $S_j(f)$  es el espectro de potencia de la densidad de corriente, siendo  $f$  la frecuencia y  $a$  una constante.

La densidad de corriente que fluye por el sistema electródico se descompondrá en densidad de corriente de transferencia de carga:

$$j(t) = \eta(t)/\vartheta \quad (2)$$

siendo  $\eta(t)$  el sobrepotencial y  $\vartheta$  la resistencia de transferencia de carga, proveniente de la linealización de la ecuación de Butler-Volmer y la densidad de corriente de carga de la doble capa electroquímica:

$$j(t) = C \, d\eta(t)/dt \quad (3)$$

siendo  $C$  la capacidad de la doble capa. Así pues se cumplirá:

$$j(t) = \frac{\eta(t)}{\vartheta} + C \frac{d\eta(t)}{dt} \quad (4)$$

Esta es la ecuación diferencial estocástica que rige el sistema considerado. A continuación se hallan las características estadísticas del proceso  $\eta(t)$ .

En primer lugar, se toma la media en ambos miembros de la ecuación (4), resultando:

$$\overline{j(t)} = \frac{\overline{\eta(t)}}{\vartheta} + C \frac{\overline{d\eta(t)}}{dt} \quad (5)$$

Si consideramos que  $\overline{\eta(0)} = \eta_0$  esta ecuación es una ecuación diferencial ordinaria cuya solución es:

$$\overline{\eta(t)} = \eta_0 \exp(-t/\vartheta C) \quad (6)$$

Como puede observarse para valores grandes de  $t$ ,  $\overline{\eta(t)}$  tiende a

cero.

Para hallar la función de autocorrelación de  $\eta(t)$ :

$$K(t_1, t_2) = \frac{\eta(t_1) \eta(t_2)}{C} \quad (7)$$

Se transforma la ecuación (5) en:

$$\frac{\eta(t)}{\vartheta C} + \frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{j(t)}{C} \quad (8)$$

Esta es una ecuación de tipo Langevin (3) cuya función de autocorrelación viene dada por:

$$K(t_1, t_2) = (a\vartheta/2C)(1 - \exp(-2t_2/\vartheta C))\exp(-(t_1 - t_2)/\vartheta C) \quad (9)$$

Como puede observarse el proceso  $\eta(t)$  no es estacionario; ahora bien para valores grandes de  $t_2$  la expresión anterior se reduce a:

$$K(t_1, t_2) = (a\vartheta/2C)\exp(-(t_1 - t_2)/\vartheta C) \quad (10)$$

que es la función de correlación de un proceso estacionario, del tipo normal y media cero (4).

En resumen puede decirse que la respuesta de un sistema electródico a una densidad de corriente de ruido blanco no es estacionaria en forma estricta, ahora bien para valores grandes de tiempo el sobrepotencial inducido puede considerarse un proceso normal estacionario.

#### REFERENCIAS

- (1) S.C. Creason and D.E. Smith, J. Electroanal. Chem., 36(1972)App.1.
- (2) Y. Rozanov, Processus Aleatoires, Mir, Moscou, 1975.
- (3) A. Papoulis, Probability, Random Variables and Stochastic Processes, Mc Graw-Hill ISE, Tokyo, 1965.
- (4) R.H. Shumway and Z.A. Dei, Technometrics, 27(1985)385.

# CARACTERIZACION DE PROCESOS DE ELECTROHIDRODIMERIZACION MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSO

M. Rueda , D. González-Arjona y J. J. Ruiz

Departamentos de Química Física de las Universidades de Sevilla y Córdoba.

## INTRODUCCION

Las relaciones  $i$ - $E$  bajo condiciones polarográficas para mecanismos de electrohidrodimerización fueron deducidas por Saveant y col. (1). Sin embargo, la distinción entre los acoplamientos radical-radical, radical-sustrato e ion-sustrato está limitada por la imprecisión en la medida de la corriente límite (2). Ello nos ha llevado a estudiar las posibilidades de la polarografía diferencial de pulso (exenta de este tipo de complicación) para distinguir entre los posibles procesos de dimerización.

La respuesta al pulso de potencial,  $I$ , ha sido deducida de forma semirrigurosa (3) solo para un acoplamiento radical-radical que tiene lugar en la capa de reacción. Cuando la magnitud del pulso,  $E$ , es pequeña ( $E < F/RT$ ), la solución para  $I$  es próxima a la obtenida por el procedimiento de diferenciar la curva  $i$ - $E$ . Esta última aproximación es la que se ha adoptado en este trabajo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Diferenciando las ecuaciones propuestas por Saveant y col. (1) para los distintos mecanismos de dimerización puede obtenerse la siguiente ecuación general:

$$\Delta I = \frac{F}{RT} \frac{i(i_L - i)}{bi_L + i(a-b)} \quad |1|$$

Los valores de  $a$  y  $b$  para los mecanismos I (edv de primer orden), II y III (acoplamiento radical-radical), IV y V (radical-sustrato) y VI (ion-sustrato) se dan en la tabla adjunta.

Asímismo pueden obtenerse expresiones para  $E$  e  $I$  diferenciando la ecuación anterior:

$$\Delta I_p = \frac{F}{RT} \frac{\sqrt{a} - \sqrt{b}}{a-b}^2 i_L \quad |2|$$

$$E_p = E_{\frac{1}{2}} + \frac{(a-b)RT}{F} \ln 2 + \frac{RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{a - \sqrt{ab}}{a - b} \right)^a \left( \frac{a - b}{\sqrt{ab} - b} \right)^b \right] \quad |3|$$

No obstante, la formulación de una expresión general explícita del potencial para  $\Delta I$  no es posible por la complejidad y especificidad de las relaciones  $i-E$ . Las curvas teóricas  $\Delta I-E$  se han calculado entonces mediante un programa que utiliza expresiones explícitas  $i-E$  e  $\Delta I-E$  en el caso de los mecanismos I y III mientras que en los restantes se ha aplicado el método de Newton-Rapson para resolver ecuaciones de tercer o cuarto grado.

La forma de las curvas  $\Delta I-E$  obtenidas por este procedimiento es claramente diferente para cada mecanismo.

La relación  $\Delta I_p/i_L$  y especialmente la anchura de semipico  $\Delta E_{p/2}$  parecen ser buenos criterios de diagnóstico para distinguir entre los distintos posibles mecanismos por los que un proceso de electrodimerización puede tener lugar. El primero puede calcularse a partir de la ecuación 2 y el segundo a partir de los valores de  $E$  para los que  $\Delta I = \Delta I_p/2$ . Estos valores se recogen en la tabla adjunta para los mecanismos I al VI.

Mecanismo	a	b	$\Delta I_p/i_L$	$\Delta E_{p/2}$ (mV)
I	1	1	9.7	90
II	1	2/3	12.2	73
III	1	1/2	13.2	65
IV	3/2	1	7.8	112
V	4/3	2/3	10.0	87
VI	3/4	1/2	15.8	56

Es necesario mencionar que, excepto para el mecanismo I, los valores absolutos de  $E_{p/2}-E_p$  y  $E_{-p/2}-E_p$  no son idénticos, es decir, las curvas son asimétricas. Asimismo indicaremos que, con esta técnica, la distinción entre las parejas de mecanismos I-IV, II-V y III-VI, cuya diferenciación no estaba clara a partir del análisis logarítmico de la onda polarográfica DC (2), puede hacerse sin ambigüedad.

(1) L. Nadjó y J. M. Saveant; J. Electroanal. Chem., 44 (1973) 327

(2) J. J. Ruiz; J. Electroanal. Chem. 213 (1986) 23

(3) M. de Juan, A. M. Heras, L. Camacho, J. L. Avila y C. Jiménez; J. Electroanal. Chem., 191 (1985) 303

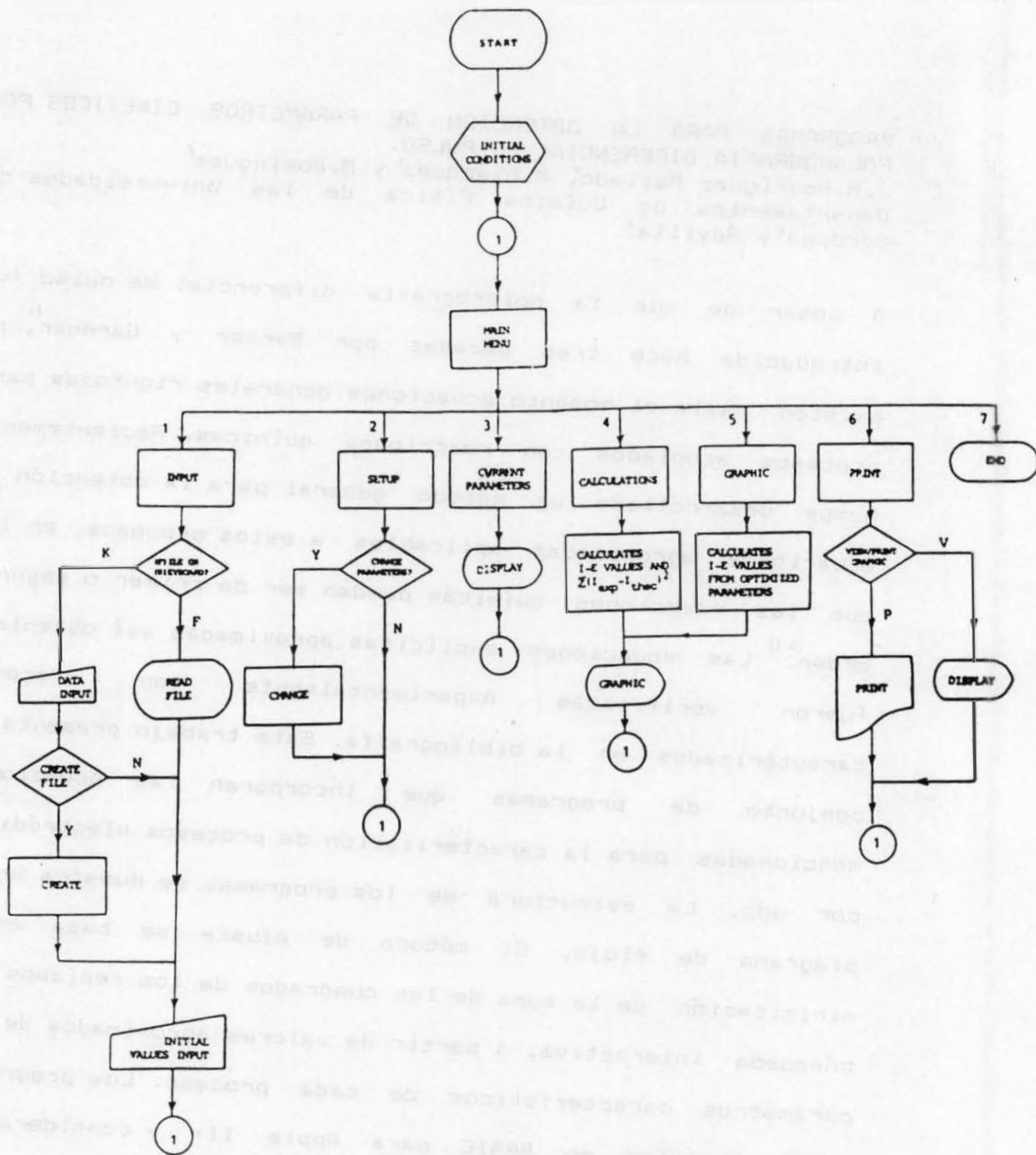
PROGRAMAS PARA LA OBTENCION DE PARAMETROS CINETICOS POR  
POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSO.

J.M.Rodríguez Mellado<sup>1</sup>, M.Blázquez<sup>1</sup> y M.Domínguez<sup>2</sup>  
Departamentos de Química Física de las Universidades de  
Córdoba<sup>1</sup> y Sevilla<sup>2</sup>

A pesar de que la polarografía diferencial de pulso fue introducida hace tres décadas por Barker y Gardner<sup>(1)</sup>, no existen hasta el momento ecuaciones generales rigurosas para procesos acoplados con reacciones químicas. Recientemente hemos desarrollado un método general para la obtención de ecuaciones aproximadas aplicables a estos procesos, en los que las reacciones químicas pueden ser de primer o segundo orden.<sup>(2,3)</sup> Las ecuaciones explícitas aproximadas así obtenidas fueron verificadas experimentalmente con procesos caracterizados en la bibliografía. Este trabajo presenta un conjunto de programas que incorporan las ecuaciones mencionadas para la caracterización de procesos electroquímicos por pdp. La estructura de los programas se muestra en el diagrama de flujo. El método de ajuste se basa en la minimización de la suma de los cuadrados de los residuos por búsqueda interactiva, a partir de valores aproximados de los parámetros característicos de cada proceso. Los programas están escritos en BASIC para Apple II+ y consideran la posibilidad de que las reacciones tengan lugar en la interfase o en la capa de reacción.

Este tipo de programas permite la obtención de datos como potenciales, intensidades y semianchura de pico, así como sus variaciones con el pH, concentración de depolarizador, características capilares, etc.





REFERENCIAS

1. G.C.Barker y A.W. Gardner, At. Energy Res. Establ. (G.B.) AERE Harwell C/R (1958) 2297
2. J.M. Rodríguez Mellado, M. Blázquez, M. Domínguez y J.J. Ruiz, J. Electroanal. Chem., 195 (1985) 263
3. J.M Rodríguez Mellado, M. Domínguez y M. Blázquez, J. Electroanal. Chem., 201 (1986) 237

## CRITERIOS DE DIAGNOSTICO APROXIMADOS PARA PROCESOS DE PRIMER ORDEN EN POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSO

J.M. Rodríguez Mellado<sup>1</sup>, M. Blázquez<sup>1</sup> y M. Domínguez<sup>2</sup>

Departamentos de Química Física de las Universidades de Córdoba<sup>1</sup> y Sevilla<sup>2</sup>

La polarografía diferencial de pulso es una técnica de gran sensibilidad que se ha venido empleando en la resolución de problemas analíticos. La obtención de parámetros cinéticos se ha efectuado sólo para un tipo limitado de procesos debido fundamentalmente a la ausencia de ecuaciones teóricas disponibles. Una causa adicional es el aspecto práctico. Así, los aparatos analógicos usuales no permiten modificar un parámetro esencial de esta técnica como es el tiempo de pulso. El desarrollo actual de dispositivos digitales permite controlar fácilmente el tiempo de goteo y la duración y altura de pulso. En trabajos anteriores se han propuesto y verificado experimentalmente ecuaciones aproximadas para procesos electroquímicos acoplados con reacciones químicas<sup>(1,2)</sup>. En este trabajo se obtienen criterios de diagnóstico aproximados a partir de estas ecuaciones para la caracterización de procesos de primer orden. Asimismo se verifican experimentalmente estos criterios y se establecen las condiciones en que son válidos.

La ecuación general para procesos de primer orden en dpp es:

$$I = 4 I_p L / (1 + L)^2$$

siendo  $I = \Delta i / \Delta E$ ,  $I_p$  la intensidad de pico y  $L = \exp(-(E - E_p)/b)$  donde  $E_p$  es el potencial de pico y  $b = RT/\alpha nF$ , es decir, la pendiente del análisis logarítmico en polarografía dc.

A partir de las expresiones de  $E_p$  correspondientes a cada mecanismo<sup>(4)</sup> se pueden obtener sus variaciones con la concentración de depolarizador, tiempo de goteo y duración del pulso. En todos los casos se obtiene que  $E_p$  es independiente tanto de la concentración como del tiempo de goteo, mientras que su dependencia con la duración del pulso,  $\tau$ , se muestra en la tabla para cada tipo de proceso.

Proceso	$E_r$	$E_{irr}$	$E_r C_i$	$C_r E_r$	$C_r E_r C_i$
$\delta \ln E / \delta \ln \tau$	0	b/2	b/2	$-b/2(1 - I_p/I_p^D)$	$-b/2 I_p/I_p^D$

La validez de estos criterios se ha verificado con una serie de procesos caracterizados en la bibliografía: reducciones de  $Cd^{++}$  en medio ácido, diacetilo y aloxano, correspondientes a procesos del tipo  $E_r$ ,  $C_r E_r C_i$  y  $C_r E_r$ , respectivamente, encontrándose en todos los casos una buena concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas. Se ha estudiado asimismo la validez de estas aproximaciones en función de la amplitud de pulso.

#### REFERENCIAS

1. J.M.Rodríguez Mellado, M. Blázquez, M. Domínguez y J.J. Ruiz, J. Electroanal. Chem., 195 (1985) 263.
2. J.M.Rodríguez Mellado, M. Domínguez y M. Blázquez, J. Electroanal. Chem., 201 (1986) 237

# 1- SOLUCION GENERALIZADA PARA ONDAS CINETICAS EN POLAROGRAFIA D.C.

E. Muñoz, A.M. Heras, J.L. Avila y L. Camacho

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

El objeto de este trabajo es mostrar que bajo cualquier condición, las soluciones de los esquemas reaccionales CE, ECE y catalítico en Polarografía D.C. están relacionadas por una función común de las constantes de velocidad y equilibrio.

Mecanismo	$x \neq 0, t = 0$ $x \rightarrow \infty, t > 0$	$x = 0, t > 0$	Símbolos
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} H \xrightarrow{ne^-}$ <p>CE</p>	$a + b = 1$	$i_1 = 0$ $(da/dx) = 0$ $(db/dx) = 1/\delta$	$K = k_1/k_{-1}$ $\Delta = \frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2x}{\lambda} \frac{\partial}{\partial x}$ $a = C_A/C^0 \quad b = C_B/C^0$ $D = (K D_B + D_A)/(1 + K)$ $\lambda = k_1 t (1 + K)/K$ $\phi = (7\delta/3)\pi^{1/2} (Ka-b) _{x=0} \left  \frac{d(Ka-b)}{dx} \right _{x=0}$ $\delta = (3\pi D t/7)^{1/2}$ $i = i_L/1_0 \quad 1_0 = nFA C^0 D/\delta$
$H \xrightarrow{n_1 e^-} A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{n_2 e^-}$ <p>ECE</p>	$r = C_H/C^0 = 1$ $a + b = 0$	$r = b = 0$ $(da/dx) = -1/\delta$ $(db/dx) = 1_2/\delta$	
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ <p>catalítico</p>	$a + b = 1$	$b = 0$ $\frac{db}{dx} = -\frac{da}{dx} = \frac{1}{\delta}$	

La difusión de las especies A y B, para los tres esquemas de reacción expuestos en la tabla, viene dada por:

$$\Delta(a + b) = 0 \quad |1|$$

$$\Delta(Ka - b) = -\lambda(Ka - b)/t \quad |2|$$

Una solución apropiada para la ec. |1| se basa en la capa de difusión de Nernst. La solución exacta de la ec. |2| puede expresarse como:

$$1 = - \int_0^\lambda \epsilon^{2/3} \phi \exp(\epsilon - \lambda) \{ \lambda^{7/3} - \epsilon^{7/3} \}^{-1/2} d\epsilon \quad |3|$$

Para resolver la integral de Volterra hemos usado el método descrito por Nishihara y Matsuda (1), obteniéndose una relación entre (Ka-b) y su flujo en x=0; dicha relación es la función F(λ):

$$\left. \frac{d(Ka-b)}{dx} \right|_{x=0} = - \frac{(Ka-b)}{\delta} F(\lambda) = \frac{(Ka-b)}{\delta} (3\pi\lambda^{1/2}\phi/7) \quad |4|$$

Una expresión aproximada para F(λ), con un error menor al 2%, es:

$$F(\lambda) \cong \{1.349 \lambda^{1/2}\}^{1.091} \coth\{1.349 \lambda^{1/2}\}^{1.091} \quad |5|$$

Hay que hacer notar que para valores suficientemente grandes de  $\lambda$  ( $\lambda > 3$ ), el término  $\coth$  tiende a 1, coincidiendo prácticamente la solución con la hallada al aplicar la aproximación de la capa de reacción. Para valores pequeños de  $\lambda$ , sin embargo,  $F(\lambda)$  tiende a 1.

Teniendo en cuenta las condiciones iniciales y de contorno en cada esquema de depolarización que aparecen en la tabla, pueden obtenerse las expresiones finales para cada mecanismo.

#### Mecanismo CE

$$I_L / (1 - I_L) = K F(\lambda) \quad |6|$$

#### Mecanismo CEC

Si se supone que la segunda transferencia tiene lugar a un potencial lo suficientemente negativo ( $I_{L1} = i_{L1}/i_{D1} = 1$  e  $I_{L2} = i_{L2}/i_{D2}$  siendo  $i_{D2} = n_2 \text{FAC}^{\circ} D / \delta$ ), la intensidad total puede ser una intensidad reducida referida a  $n_1 + n_2$  electrones:

$$I_L = \frac{n_1 I_{L1} + n_2 I_{L2}}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \left| \frac{K \{F(\lambda) - 1\}}{1 + K F(\lambda)} \right| \quad |7|$$

donde para  $K \gg 1$ , se obtiene:

$$I_L = 1 - \frac{n_2}{\{n_1 + n_2\} F(\lambda)} \quad |8|$$

#### Proceso catalítico

$$I_L = K F(\lambda) / (1 + K) \quad |9|$$

Como puede observarse la función  $F(\lambda)$  aparece en las ecs. |6|, |7| y |9| y el rango de  $\lambda$  en el cual  $F(\lambda)$  modifica apreciablemente la corriente depende tanto de  $K$  como del mecanismo particular considerado. Las soluciones obtenidas han sido contrastadas con las dadas en la bibliografía (2-4).

#### REFERENCIAS:

- (1) C. Nishihara y H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 51(1974)287.
- (2) J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 18(1953)311 y 597.
- (3) R.S. Nicholson, J.M. Wilson y M.L. Olmstead, *Anal. Chem.*, 38(1966)542.
- (4) J. Galvéz y A. Molina, *J. Electroanal. Chem.*, 110(1980)49.

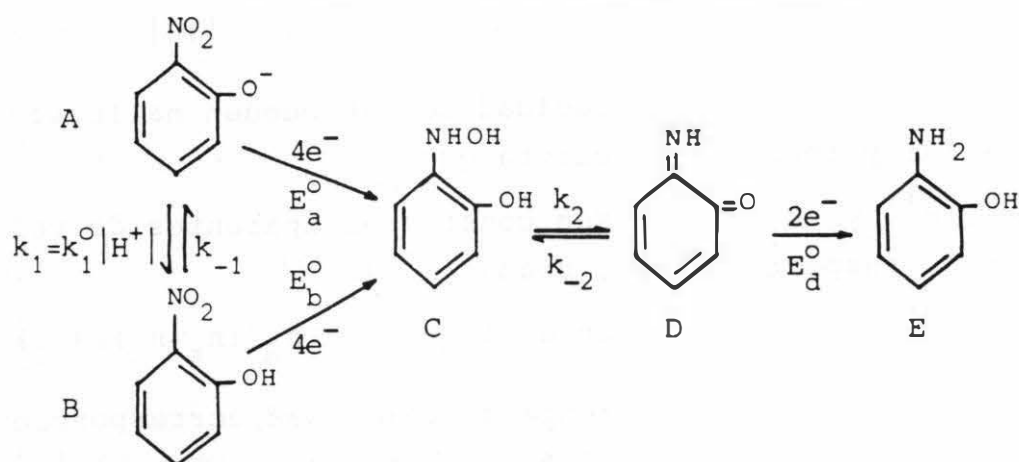
## 2- DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA UN MECANISMO CECE

E. Muñoz, A.M. Heras, J.L. Avila y L. Camacho

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

El o-nitrofenol (ONF) presenta un mecanismo de reducción del tipo ECE (1-3), donde la etapa química intermedia sufre una catálisis general ácido-base. La primera transferencia es tetraelectrónica mientras que la segunda es bielectrónica. Este mecanismo se halla afectado por el  $pK=7.23$  del ONF.

El esquema global puede escribirse como:



De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, podemos aplicar la condición de  $E_d^\circ \gg E_a^\circ > E_b^\circ$ , la cual implica que las dos ondas están claramente separadas. La primera de ellas corresponde a la reducción de la especie B para dar C, la cual se transforma químicamente en D, siendo esta última más fácilmente reducible que B (mecanismo ECE clásico). La segunda onda compite con la primera, y es debida a la reducción directa de A a C, siendo su posterior mecanismo análogo al de la primera onda.

Las ecuaciones del transporte de masa de todas las especies son:

$$\Delta(a+b)=0 \quad , \quad \Delta(K_1 a-b)=-\lambda_1 (K_1 a-b)/t \quad |1,2|$$

$$\Delta(c-d)=0 \quad , \quad \Delta(K_2 c-d)=-\lambda_2 (K_2 c-d)/t \quad |3,4|$$

estando las variables definidas de forma análoga a la dada en la comunicación anterior.

La relación entre los flujos en  $x=0$  de los diferentes procesos electroquímicos viene dada por:

$$(da/dx) + (db/dx) = -(dc/dx) = (I_a + I_b) / \delta \quad |5|$$

$$(dd/dx) = I_d / \delta \quad |6|$$

A potenciales próximos a  $E_b^0$ , el proceso tiene lugar mediante la reducción de B, siendo  $I_a=0$ . La intensidad de la primera onda es debida a la descarga de las especies B ( $I_b$ ) y D ( $I_d$ ). Su intensidad límite se obtiene cuando  $b=0$  y puede expresarse como:

$$I_{L1} = I_{Lb} I_{Ld} \quad |7|$$

siendo:

$$I_{Lb} = F(\lambda_1) K_1 / \{1 + F(\lambda_1) K_1\} \quad |8|$$

$$I_{Ld} = 1 - \frac{n_d}{n_b + n_d} \frac{1 + K_2}{1 + F(\lambda_2) K_2} \quad |9|$$

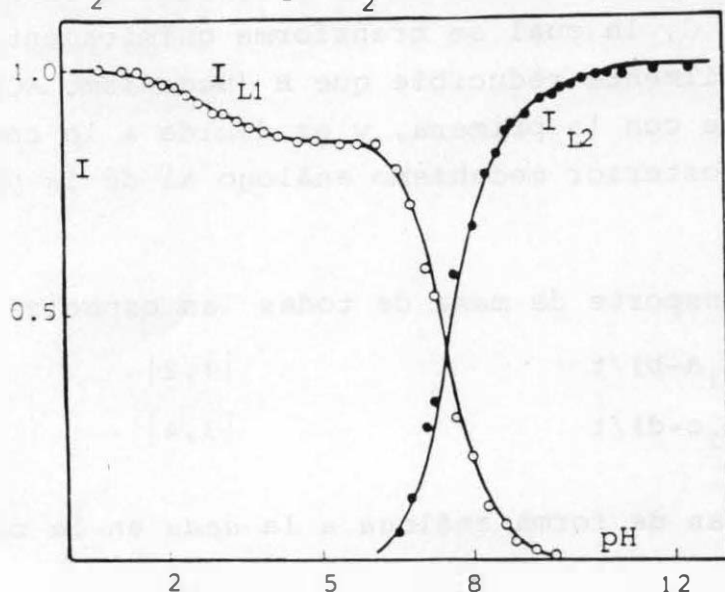
La intensidad límite de la segunda onda, para  $a=b=0$ , será:

$$I_{L2} = I_{Ld} (1 - I_{Lb}) \quad |10|$$

Las constantes de velocidad de ONF pueden hallarse aplicando las ecs. |7|-|10| y teniendo en cuenta que:

- $k_1 = k_1^0 |H^+|$  y  $K_1 = K_1^0 |H^+|$  son constantes aparentes de velocidad y equilibrio, respectivamente, siendo  $K_1^0 = 10^{7.23}$
- $k_2 \gg k_{-2}$ , resultando entonces  $I_{Ld} = 1 - \{n_d / (n_b + n_d) F(\lambda_2)\}$
- $k_2$  es una constante aparente de velocidad correspondiente a un proceso de catálisis general ácido-base:  $k_2 = k_2^0 + k_2^H |H^+| + k_2^{OH} |OH^-|$

El mejor ajuste de los resultados experimentales a las predicciones de las ecs. |7|-|10| se obtiene cuando  $k_1^0 = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^0 = 0.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^H = 10^3 \text{ s}^{-1}$  y  $k_2^{OH} = 10^5 \text{ s}^{-1}$ , los cuales están sujetos a un error < 20%.



REFERENCIAS:

- (1) S. Kastening, *Electrochim. Acta*, 9(1964)214 y *Z. Anal. Chem.*, 224(1967)196.
- (2) G. Farnia, A.R. da Silva y E. Vianello, *J. Electroanal. Chem.*, 57(1974)191.
- (3) S. Stradins y I. Kravis, *J. Electroanal. Chem.*, 65(1975)635.
- (4) L. Camacho, A.M. Heras, J.L. Avila y F. García-Blanco, *J. Electroanal. Chem.*, 172(1984)167.

CRONOPOTENCIOMETRIA CON APLICACION DE UNA FUNCION CORRIENTE-TIEMPO DEL TIPO  $I(t)=I_0(t_1+t)^w$  ( $w>0$ ) EN EL ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO

AUTORES: A.MOLINA, J.ALBALADEJO, M.LOPEZ-TENES, F.MARTINEZ-ORTIZ  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y MATEMATICAS  
UNIVERSIDAD DE MURCIA

## INTRODUCCION

Como es conocido, el estudio de la aplicación de una corriente programada del tipo  $I(t)=I_0t^w$  ( $w \geq 1/6$ ) al electrodo de gotas de mercurio (EGM), ha sido ampliamente desarrollado en los últimos años [1,2], debido fundamentalmente a que el uso de un escalón de corriente estaba vedado para este electrodo [3].

Sin embargo, a pesar de la utilización de una función corriente-tiempo de este tipo, el EGM presenta hasta el momento serios inconvenientes para ser utilizado en cronopotenciometría, ya que la utilización del tiempo de vida de la gota desde sus primeros instantes da lugar a algunos errores, debidos fundamentalmente a:

- a) Una elevada contrapresión capilar.
- b) La convección ocasionada por la caída de la gota anterior.
- c) La gota no puede ser considerada como una esfera.
- d) Grandes exigencias en la sincronización de las diferentes funciones que deben ser utilizadas.

Por todo ello, nuestro equipo de trabajo ha propuesto un método, en una reciente publicación [4], para la utilización cronopotenciométrica del EGM sin considerar los primeros instantes de la vida de la gota, es decir, dejando pasar un tiempo  $t_1$  entre el nacimiento de la gota y la aplicación de la perturbación. Esta situación, que siempre resulta beneficiosa, será imperativa en aquellos sistemas físicos con tiempos de electrolisis pequeños.

Así, hemos demostrado [4], que la aplicación de perturbaciones del tipo  $I(t)=I_0t^w$  ( $w>0$ ) al EGM con un tiempo de reposo  $t_1$ , además de eliminar los problemas expuestos anteriormente, nos permite la aplicación de un escalón de corriente ( $w=0$ ) al EGM, lo cual no era posible en cronopotenciometría hasta el momento.

## TEORIA

En esta comunicación estudiamos la aplicación de una perturbación del tipo  $I(t)=I_0(t_1+t)^w$  ( $w \geq 0$ ) al EGM, para el caso de un proceso de transferencia de carga simple. En estas condiciones, si suponemos para el EGM el modelo de electrodo plano expansionándose, obtenemos para el tiempo de transición la siguiente expresión:

$$(t_1+\tau)^m = \frac{1}{N_s \beta_\tau F(m, \beta_\tau)} \quad (1)$$



Donde:

$$m=w-1/6 \quad ; \quad N_s = \frac{2I_0}{nFA_0 D_A^{1/2} C_A^*}$$

Siendo  $A_0$  el área del electrodo para  $t_s=1s.$  y  $t_s=t_1+t$

$$\beta = \frac{t^{1/2}}{(t_s)^{1/2}} \quad ; \quad \beta_\tau = \beta(t=\tau)$$

$$F(m, \beta_\tau) = \frac{p_2}{4} - \frac{A(m)p_2}{72} \beta_\tau^2 + \frac{B(m)p_2}{4320} \beta_\tau^4 - \frac{C(m)p_2}{181440} \beta_\tau^6 + \frac{D(m)p_2}{13063608} \beta_\tau^8 + \frac{E(m)p_2}{1293304320} \beta_\tau^{10}$$

Donde  $A(m), \dots, E(m)$  son polinomios en  $m$ , de grados 1 a 5 respectivamente.

En el caso de un escalón de corriente ( $m=-1/6$ ), obtenemos:

$$(t_1+\tau)^{-1/6} = N_s \beta_\tau F(-1/6, \beta_\tau)$$

Si  $t_1 \rightarrow 0$ , ( $\beta \rightarrow 1$ ), la ecuación (1) coincide con la obtenida en la referencia [1].

## RESULTADOS

Finalmente, la Tabla 1 nos muestra los tiempos de transición calculados a partir de la ecuación (1) para  $N_s = 2.9 \text{ s}^{-m}$  (el valor de  $t_1$ , tiempo de reposo, aparece como subíndice del tiempo de transición).

TABLA 1

w	m	$\tau_{0.5}/s$	$\tau_1/s$	$\tau_2/s$	$\tau_3/s$
1.	5/6	0.488	0.347	0.230	0.177
2/3	1/2	0.424	0.402	0.388	0.384
1/2	1/3	0.382	0.439	0.522	0.583
1/3	1/6	0.334	0.489	0.733	0.933
1/6	0	0.280	0.561	1.121	1.682
0	-1/6	0.227	0.674	2.271	5.523

## REFERENCIAS

- 1) J.Gálvez, J.Electroanal.Chem., 132(1982)15.
- 2) J.Gálvez and A.Molina, J.Electroanal.Chem., 146(1983)221.
- 3) H.L.Kies, J.Electroanal.Chem., 45(1973)71.
- 4) A.Molina, F.Martínez-Ortiz, J.Zapata and J.Albaladejo, J.Electroanal.Chem., en prensa.

EFFECTOS DE LA ESFERICIDAD DEL ELECTRODO EN LOS TIEMPOS DE TRANSICION CALCULADOS CON UNA FUNCION CORRIENTE-TIEMPO DEL TIPO  $I(t) = I_0(t_1 + t)^w$  ( $w \geq 0$ ) EN EL ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO.

AUTORES: A.MOLINA, J.ALBALADEJO, F.MARTINEZ-ORTIZ Y M.LOPEZ-TENES  
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA  
 FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y MATEMATICAS  
 UNIVERSIDAD DE MURCIA

TEORIA

Un proceso de transferencia de carga simple podemos esquematizarlo de la siguiente forma:



Si adoptamos para el electrodo de gotas de mercurio (EGM) el modelo de esfera creciendo, el transporte de masa al electrodo (ignorando los efectos de la doble capa), viene descrito por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\hat{D}_A C_A = \hat{D}_B C_B = 0 \quad (1)$$

siendo  $\hat{D}_i$  el operador:

$$\hat{D}_i = \frac{\partial}{\partial t} - D_i \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2)$$

Si se aplica al electrodo una perturbación de la forma:

$$I(t) = I_0(t_1 + t)^w \quad (w \geq 0) \quad (3)$$

las condiciones iniciales y límite son las siguientes:

$$\left. \begin{array}{l} t=0 \quad r \geq r_0 \\ t>0 \quad r \rightarrow \infty \\ t>0 \quad r=r_0 \end{array} \right\} \quad C_A = C_A^* \quad C_B = C_B^* \quad (4)$$

donde

$$D_A \left( \frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=r_0} = -D_B \left( \frac{\partial C_B}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{I_0(t_1 + t)^w}{n F A(t_s)} \quad (5)$$

$$t_s = t + t_1 \quad r_0 = a t_s^{1/3} \quad a = (3m/4\pi d)^{1/3} \quad (6)$$

$$\frac{I_0 t_s^w}{n F A(t_s)} = K_f C_A(0, t) - K_b C_B(0, t) \quad (7)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales (1) con las condiciones iniciales y límite definidas por las ecuaciones (4)-(7) puede resolverse definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$S_i = \frac{1}{2(D_i t)^{1/2}} (r-r_0) \quad (8)$$

$$X = \frac{2 I_0 t_s^{w-1/6}}{nFA_0 D^{1/2} C_A^*} \quad (9)$$

$$\beta = (t/t_s)^{1/2} \quad (10)$$

$$\xi_i = \frac{2(D_i t)^{1/2}}{a t_s^{1/3}} \quad (11)$$

donde  $\xi_i$  es la variable que hace referencia a la esfericidad del electrodo.

Suponiendo que las soluciones de las ecuaciones (1) son de la forma:

$$\left. \begin{aligned} C_A &= C_A^* + \sum_{k,j,i} \sigma_{kji} (S_A) \xi_A^k \beta^j \chi^i \\ C_B &= C_B^* + \sum_{k,j,i} \phi_{kji} (S_B) \xi_B^k \beta^j \chi^i \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

y operando de forma similar a la indicada en la referencia [1] obtenemos la siguiente expresión para el tiempo de transición,  $\tau$ :

$$(t_1 + \tau)^m \left\{ \beta_\tau F(m, \beta_\tau) - \xi_0 \beta_\tau^{5/3} \tau^{1/6} G(m, \beta_\tau) \right\} = \frac{nFA_0 D_A^{1/2} C_A^*}{2I_0} \quad (13)$$

donde

$$\xi_0 = (4D/a^2)^{1/2} \quad \beta_\tau \equiv \beta(t=\tau) \quad (14)$$

$$G(m, \beta_\tau) = \frac{1}{4} + \frac{5-6m}{48} \beta_\tau^2 \quad (15)$$

## RESULTADOS

La siguiente tabla muestra la influencia de la esfericidad del electrodo sobre los tiempos de transición calculados para  $N=3.3 \text{ s}^{-m}$  y  $t_1 = 2 \text{ s}$  (el valor de  $\xi_0$  aparece como subíndice del tiempo de transición).

w	m	$\tau_0/s$	$\tau_{0.1}/s$	$\tau_{0.2}/s$	$\tau_{0.3}/s$
1	5/6	0.178	0.183	0.189	0.195
2/3	1/2	0.297	0.309	0.323	0.338
1/2	1/3	0.394	0.413	0.436	0.462
1/3	1/6	0.538	0.572	0.614	0.663
1/6	0	0.777	0.849	0.941	1.066
0	-1/6	1.281	1.509	1.909	2.204

## REFERENCIA

- 1) A.Molina, F.Martínez-Ortiz, J.Zapata y J.Albaladejo, J.Electroanal.chem., en prensa.

CRONOPOTENCIOMETRIA CON CORRIENTE PROGRAMADA DEL TIPO  $I(t)=I_0t^w$  ( $w \geq 0$ ) APLICADA SOBRE EL ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO DESPUES DE UN TIEMPO DE REPOSO: EFECTO DE LA ESFERICIDAD DEL ELECTRODO SOBRE EL TIEMPO DE TRANSICION. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

AUTORES: A.MOLINA, F.MARTINEZ-ORTIZ, J.ALBALADEJO Y C.SERNA  
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA  
 FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y MATEMATICAS  
 UNIVERSIDAD DE MURCIA

### INTRODUCCION

Las bases teóricas que permiten la aplicación de una corriente programada del tipo  $I(t)=I_0t^w$  ( $w \geq 0$ ), después de un tiempo de reposo,  $t_1$ , han sido recientemente desarrolladas en nuestro Departamento [1], analizándose las características de la respuesta potencial-tiempo para un mecanismo de transferencia de carga simple y adoptando el modelo de electrodo plano expansionándose para el electrodo de gotas de mercurio (EGM). En la presente comunicación se describe el efecto que ejerce la esfericidad del electrodo sobre los tiempos de transición, contrastando los resultados obtenidos mediante medidas experimentales realizadas con el sistema  $Tl^+/Tl(Hg)$ .

### TEORIA

Si se aplica sobre el EGM una perturbación de la forma  $I(t)=I_0t^w$  ( $w \geq 0$ ) después de un tiempo de reposo,  $t_1$ , y el sistema de ecuaciones diferenciales que describe el transporte de masa al electrodo tiene en cuenta la esfericidad del mismo, se deduce, siguiendo un procedimiento similar al descrito en la referencia [2], que las expresiones para las concentraciones superficiales de las especies oxidada (A) y reducida (B) son:

$$C_A(0,t) = C_A^* - C_A^* \beta^2 N_s t^m \{ F(m,\beta) - \xi_A G(m,\beta) \} \quad (1)$$

$$C_B(0,t) = C_B^* + C_A^* \beta^2 N_s t^m \gamma \{ F(m,\beta) - \xi_B G(m,\beta) \} \quad (2)$$

$$\text{con } \gamma = (D_A/D_B)^{1/2} \quad (3)$$

El tiempo de transición,  $\tau$ , se obtiene de la ecuación (1) haciendo  $C_A(0,\tau)=0$ , resultando, en unidades polarográficas usuales:

$$\frac{410.125 n m^{2/3} D_A^{1/2} C_A^*}{I_0} = \tau^m \left\{ \beta_\tau^2 F(m,\beta_\tau) - \frac{76.955 D_A^{1/2} \tau^{1/6} \beta_\tau^3 G(m,\beta_\tau)}{m^{1/3}} \right\} \quad (4)$$

siendo

$$\beta = \left( \frac{t}{t_s} \right)^{1/3} ; \quad \beta_\tau \equiv \beta(t=\tau) ; \quad t_s = t_1 + t \quad (5)$$

$$F(m, \beta_\tau) = \frac{1}{P_{m,4}} - \frac{A(m)}{6} \beta_\tau^3 + \frac{B(m)}{108} \beta_\tau^6 - \frac{C(m)}{8748} \beta_\tau^9 \quad (6)$$

$$G(m, \beta_\tau) = \frac{D(m)}{2} + \frac{E(m)}{2} \beta_\tau^3$$

donde A(m), ..., E(m) son polinomios en m, cuyos grados varían de 0 a 3.

## RESULTADOS

En la siguiente tabla se presentan, para el sistema  $Tl^+/Tl(Hg)$  en  $KNO_3$  0.2M, los valores obtenidos para el tiempo de transición utilizando el modelo de electrodo plano expansionándose,  $\tau_p'$ , el modelo de esfera creciendo,  $\tau_e$ , y los valores experimentales,  $\tau_{exp}'$  usando:

$$D_{Tl^+} = 1.702 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} ; \quad w=1$$

y siendo

$$m = 1.74 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} ; \quad C_{Tl^+}^* = 0.998 \text{ mM} ; \quad C_{Tl(Hg)}^* = 0$$

$$T = 25^\circ \text{C}$$

$I_0 / \text{A} \cdot \text{s}^{-1}$	$t_1 / \text{s}$	$\tau_p / \text{s}$	$\tau_e / \text{s}$	$\tau_{exp} / \text{s}$
3.0	1	2.98	3.32	3.32
6.0	1	1.55	1.68	1.67
9.0	1	1.09	1.17	1.17
7.5	2	1.56	1.67	1.65
9.0	2	1.35	1.43	1.42
10.5	2	1.20	1.26	1.27

Como puede observarse, en las condiciones experimentales utilizadas, es necesario adoptar el modelo de electrodo de esfera creciendo para el EGM.

## REFERENCIAS

- 1) A.Molina, F.Martínez-Ortiz, J.Zapata and J.Albaladejo, J.Electroanal.Chem., en prensa.
- 2) J.Gálvez, A.Molina, T.Pérez y M.H.Córdoba, Anal.Chem., 56(1984)887.

EFFECTO DEL MEDIO EN LA ENERGIA DE SOLVACION DEL ION Cd(II) EN MEZCLAS ACUOSAS DE DIOLES

José A. Garrido, Rosa M. Rodríguez y Enrique Brillas

Departament de Química Física. Universitat de Barcelona.

En el presente trabajo se ha determinado la variación de la energía de solvatación del ión Cd(II) en mezclas acuosas de dos dioles, etilenglicol y 1,2-propanodiol, con objeto de hacer un estudio comparativo del cambio en la solvatación iónica y en las propiedades ácido-base de las mezclas. Para ello se ha investigado sistemáticamente la reducción polarográfica del ión en mezclas hasta una fracción molar de cada diol de 0,70, empleando una concentración 0,05 M de LiClO<sub>4</sub> como electrolito de fondo.

El potencial de unión líquida entre cada medio acuoso de diol estudiado y el electrodo saturado de calomelanos (SCE), utilizado como electrodo de referencia, se ha estimado mediante el método del electrodo de referencia interno de ferroceno (J. Taraszewska y A. Walega, J. Electroanal. Chem., 171, 243 (1984)). De hecho, los voltagramas cíclicos sobre electrodo de Pt que se han efectuado para disoluciones saturadas de ferroceno en las distintas mezclas consideradas conteniendo el electrolito de fondo siempre muestran un par redox correspondiente al proceso reversible monoelectrónico de carácter difusivo del sistema ión ferricinio/ferroceno. De este modo se ha determinado el potencial de onda media de oxidación del ferroceno en cada medio ensayado como semisuma de los valores de los potenciales de pico anódico y catódico de su correspondiente par redox.

En todas las disoluciones de Cd(II) ensayadas se ha encontrado una única onda polarográfica de reducción controlada por difusión. Se ha efectuado el análisis semilogarítmico de cada onda en la forma  $E$  vs.  $\log |(I_1 - I)/I|$ , obteniéndose en todos los casos buenas correlaciones lineales con pendientes próximas a 30 mV. Estos resultados, junto al hecho de que el potencial de onda media es siempre indepen-

TABLA 1.- Potenciales de onda media en la escala del ferroceno y energías de solvatación del ión Cd(II) en mezclas acuosas de etilenglicol(1) y 1,2-propanodiol(2), conteniendo LiClO<sub>4</sub> 0,05 M, a una temperatura de 25,0 °C.

x	$E_{1/2, \text{Foc}}^{(1)}$ /V	$E_{1/2, \text{Foc}}^{(2)}$ /V	$\Delta G_t^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$ (1)	$\Delta G_t^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$ (2)
0,00	-0,727	-0,727	0	0
0,10	-0,730	-0,731	-1,73	-1,42
0,20	-0,748	-0,761	-5,02	-7,61
0,30	-0,757	-0,790	-7,53	-13,36
0,40	-0,770	-0,803	-10,04	-15,30
0,50	-0,783	-0,812	-12,93	-17,66
0,60	-0,796	-0,827	-15,25	-20,43
0,70	-0,815	-0,838	-18,34	-22,39

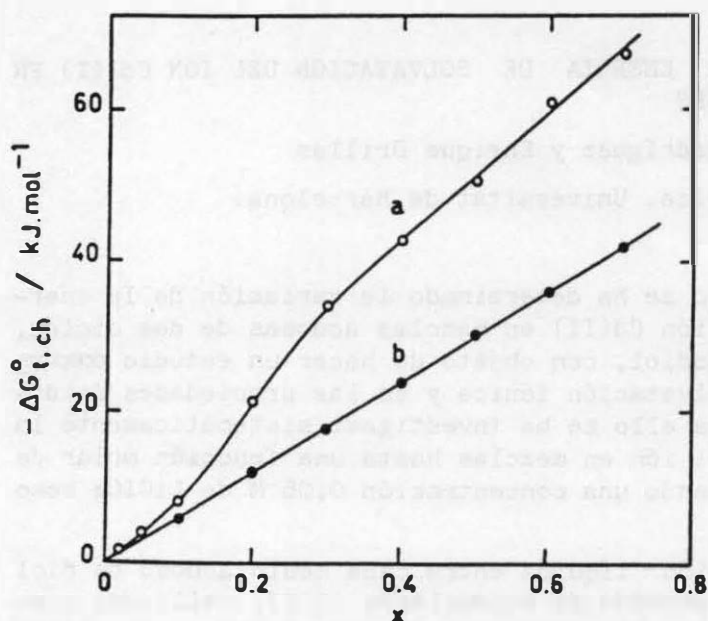


FIGURA 1.- Variación de la contribución química de la energía de solvatación del ión Cd(II) con la fracción molar de la mezcla acuosa de : a) 1,2-propanodiol, b) etilenglicol. Temperatura 25,0 °C.

transferencia de un mol de iones Cd(II) desde la disolución acuosa a la mezcla ensayada ( $\Delta G_t^{\circ}$ ) siguiendo el procedimiento de Broda y Galus (J. Electroanal. Chem., 130, 229 (1981)), correspondiendo dicha energía de transferencia al cambio en la energía de solvatación del ión Cd(II) en la mezcla acuosa de diol con respecto a la disolución acuosa. Puede observarse en la Tabla 1 que esta energía es siempre negativa aumentando con el contenido de diol en la mezcla, siendo mayor en el caso del 1,2-propanodiol que en el del etilenglicol. Ello indica que la transferencia del ión Cd(II) desde una disolución acuosa a cualquier mezcla es un proceso espontáneo.

Para una mejor interpretación de la variación de la energía de solvatación del ión Cd(II) se han desglosado los valores de  $\Delta G_t^{\circ}$  como suma de dos contribuciones, una electrostática y otra química ( $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$ ). La primera de ellas se ha evaluado mediante el modelo de Born. Los valores resultantes de la contribución química, que dependen de la interacción ión-disolvente, se presentan en la Fig. 1 frente a la fracción molar de diol. Se aprecia que  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  se torna más negativo al aumentar el contenido de diol en la mezcla, creciendo más rápidamente en 1,2-propanodiol que en etilenglicol. Ello puede explicarse si ambas mezclas son más básicas que el agua, aumentando su respectiva basicidad cuando se añade más diol al disolvente lo que origina mayores interacciones ión-disolvente y, en consecuencia, un aumento gradual de la solvatación del ión Cd(II) a medida que crece el contenido de diol en el disolvente. Finalmente, el hecho que los valores de  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  para el ión Cd(II) sean más negativos en mezclas acuosas de 1,2-propanodiol que de etilenglicol puede atribuirse a la mayor basicidad de las primeras, lo que está de acuerdo con las medidas de acidez de ambas mezclas reseñadas en la bibliografía (J.P.H. Boyer, R.J.P. Corriu, R.J.M. Perz y C.G. Reye, Tetrahedron, 31, 2075 (1975)).

diente del tiempo de goteo, permite concluir que la reducción del ión Cd(II) es siempre un proceso reversible bielectrónico.

En la Tabla 1 se aprecia que el potencial de onda media del ión Cd(II), expresado con respecto al potencial de onda media del ferroceno ( $E_{1/2, Foc}$ ), se desplaza a valores más negativos al aumentar la fracción molar de cada diol, mientras que para una fracción molar dada el correspondiente valor en 1,2-propanodiol es más negativo que en etilenglicol. A partir de estos potenciales se ha calculado la energía libre standard de

## VOLUMENES MOLARES PARCIALES DEL NaCl EN MEDIOS AGUA-METANOL

G.Pastor, M.L.Llorente, J.Morales y A.Arévalo

Dpto. de Química Física. Universidad de La Laguna

Un gran número de propiedades de los disolventes pueden explicarse en términos de la estructura del líquido y de las modificaciones que ésta sufre en presencia de un electrolito. Cuando se mezclan dos o más disolventes, la interacción entre sus componentes da origen a alteraciones en su estructura a nivel de los enlaces intermoleculares propios de cada componente. Hay diversos procedimientos experimentales para estudiar interacciones en sistemas químicos.

En esta comunicación se estudia la interacción del NaCl en mezclas agua-metanol a partir de la determinación de los volúmenes molares aparentes, a 25°C, de disoluciones de NaCl en el rango de concentraciones de  $6 \cdot 10^{-3}$  a  $11 \cdot 10^{-3}$  m, cuando varía el contenido de metanol en la secuencia de 0, 10, 20, 30, 40, 60 y 80% en peso.

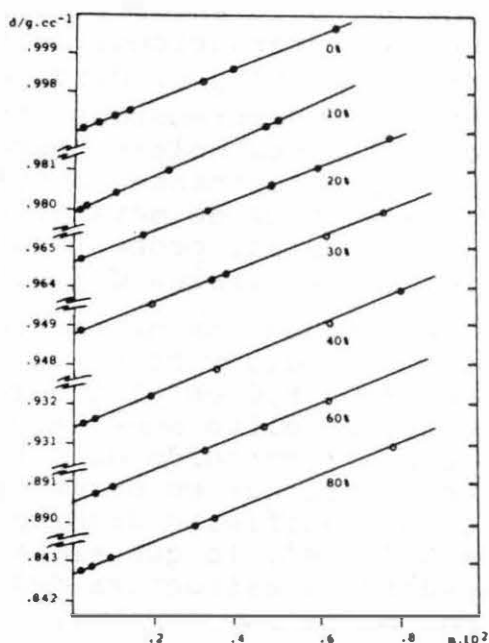


Fig.1

del electrólito.

A las concentraciones electrolíticas estudiadas son válidas las aproximaciones de la teoría de Debye-Hückel. A fin de eliminar las interacciones ión-ión, los valores de  $\phi_V$  se han extrapolado a dilución infinita. En todos los casos estudiados se cumple la ley de Masson:

$$\phi_V = \phi_V^0 + S_V^* \sqrt{m}$$

donde  $\phi_V^0$  es el volumen molar aparente a dilución infinita, que coincide con el volumen molar parcial a dilución infinita. Para disolu-

Las densidades de las distintas disoluciones, Fig. 1, se han determinado con densímetro automático digital Anton Paar, consistente en una célula de medida DMA 602 y una unidad de proceso DMA 60. En el intervalo de concentraciones y mezclas estudiadas la dependencia entre la densidad  $\underline{d}$  y la molalidad  $\underline{m}$  es lineal, observándose que las rectas son prácticamente paralelas en todos los casos, a excepción de la mezcla con 10% de MeOH.

Los volúmenes molares aparentes  $\phi_V$  del NaCl, se han calculado a partir de la ecuación:

$$\phi_V = \frac{1000(d^0 - d)}{m d d^0} + \frac{M_2}{d^0}$$

donde  $d^0$ ,  $d_s$  la densidad del disolvente,  $d$  la densidad de la disolución electrolítica,  $m$  la concentración molal y  $M_2$  la masa molecular



ciones acuosas la pendiente obtenida es 1.869 que corresponde al valor predicho por Redlich y Rosenfeld (1) para electrólitos 1:1 a 25°C y 1 atm. En mezclas agua-metanol  $S_V^*$  varía poco con el contenido de metanol y su valor, en promedio, supera en un factor de 6 al que se encuentra en medio acuoso (2).

El estudio del sistema NaCl-MeOH-H<sub>2</sub>O en que hay interacciones ion-dipolo y dipolo-dipolo requiere, previamente, conocer la estructura del sistema MeOH-H<sub>2</sub>O. El metanol tiene una estructura en forma de cadenas moleculares con eslabones por enlace de hidrogeno entre los grupos -OH. En el agua pura se acepta una estructura tetraedrica fluctuante en la que cada cuadrupolo presenta otras tantas posiciones de enlace compartidas con otras moléculas de agua (3). En mezclas con bajo contenido en metanol la estructura predominante es la del agua y la mayoría de las posiciones de enlace de ambas moléculas están ocupadas. Al aumentar el contenido en metanol su estructura predomina y muchas de las posiciones de enlace no están ocupadas. En definitiva el metanol impide o destruye la estructura del agua. Representando los volúmenes molares parciales del metanol en función de la fracción molar de MeOH en la mezcla se observa que la máxima interacción, en ausencia de electrolito, tiene lugar para una fracción molar de metanol comprendida entre 0.20 y 0.25.

La presencia de NaCl modifica notablemente la situación. Los volúmenes molares parciales del NaCl vs  $X_{MeOH}$ , Fig. 2, muestran, a bajos contenidos de metanol una brusca disminución del volumen como consecuencia de las fuertes interacciones de solvatación entre los iones y el disolvente. A valores de  $X_{MeOH}$  comprendidos entre 0.20 y 0.50 los volúmenes molares parciales se mantienen prácticamente constantes y a contenidos mas altos de metanol incrementan de nuevo a causa, probablemente, de los cambios estructurales del medio.

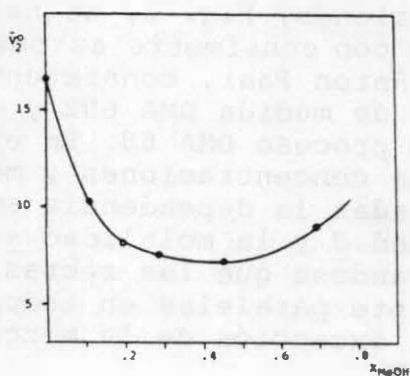


Fig. 2

Estos resultados son diferentes a los obtenidos por Neidig y colb. (4) con el sistema KCl-MeOH-H<sub>2</sub>O en el que la interacción del electrólito aumenta considerablemente con el contenido de metanol, lo

que no debe sorprender teniendo en cuenta que en otros trabajos de este Dpto. se ha puesto también de manifiesto discrepancias en el comportamiento de los iones Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, lo que se ha explicado considerando el caracter "rompedor" de estructura del ión K<sup>+</sup> en contraposición al "hacedor" del Na<sup>+</sup>(5).

#### Bibliografía.-

- (1) Redlich O., Rosenfeld P., Z. Electrochem., 37,705 (1931)
- (2) Millero F.J., Chemical Reviews, 1971, Vol.71, No.2
- (3) Buckingham, A.D., Discussion Faraday Soc., No 24,151 (1957)
- (4) Neidig H.A., Yingling R.T., Lockwood K.L., J.Chem.Ed. 42,368 (1965)
- (5) Silgo C.D., Tesis Doctoral Universidad de La Laguna (1979)

## Conductividad iónica y formación de pares de iones en medio etanol-agua

Blanca Calabuig y Joan Miró

Departamento de Química (Universitat Autònoma de Barcelona),  
Col·legi Universitari de Girona, pza. Hospital 6, 17071  
Girona.

### INTRODUCCION

El estudio del comportamiento de las propiedades electroquímicas de las mezclas de disolventes para un amplio intervalo de composición, tanto para las disoluciones de electrolitos fuertes como para las disoluciones de electrolitos débiles, nos permite aproximarnos al conocimiento de las características estructurales de la disolución. Las medidas conductimétricas, en concreto, pueden conducir a una valoración comparativa de las interacciones ión-disolvente, la formación de pares de iones y la asociación iónica, así como a la determinación de características estructurales del disolvente. Por otra parte, los sistemas hidroalcohólicos resultan interesantes por la semejanza que presentan las propiedades anfipróticas de las moléculas de alcohol y agua que intervienen en los fenómenos de solvatación y en la formación de enlaces de hidrógeno.

Aunque algunos haluros alcalinos han sido estudiados en disolución etanólica, se han realizado pocos estudios que abarquen una amplia zona de composición de la mezcla de disolventes (1,2). Por otra parte, en trabajos anteriores se estudió la asociación iónica en medio metanol-agua (3) y en medio 1-propanol-agua (4), relacionándose los resultados con medidas polarográficas realizadas en los medios disolventes mencionados (5). Con el presente trabajo se completa el tratamiento del LiCl en etanol-agua.

### PARTE EXPERIMENTAL

El cloruro de litio utilizado era reactivo Merck para análisis y fue desecado en la estufa durante 48 h,

a 110 °C. El etanol era de la casa Merck, reactivo para análisis. La mezcla de disolventes y las disoluciones fueron preparadas mediante pesada, utilizando agua de baja conductividad y empleando grandes volúmenes de disolvente.

Las conductividades han sido medidas con un conductímetro Crison 525, que operaba a una frecuencia de 3800 Hz, provisto de una célula diseñada en nuestro laboratorio. La constante de célula fue determinada según el procedimiento de Link-Zwolenik-Fuoss (6), utilizando la ecuación polinómica obtenida por Chiu y Fuoss (7) para disoluciones de KCl. La constante así calculada tenía el valor de 1.066 cm<sup>-1</sup>. La medida de la conductividad se realizó por el procedimiento de la dilución, aguardando un período de tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio térmico de la disolución y asegurar su homogeneidad antes de cada medida. Todas las medidas se realizaron a 25 ± 0.01 °C, colocando la célula en un baño de aceite termostatado. La temperatura en el interior de la célula se determinaba mediante una sonda termométrica.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

A partir de las conductividades equivalentes obtenidas experimentalmente se han determinado los valores límite,  $\Lambda_0$ , por el método de Shedlovsky (8,9), empleando como distancia crítica el valor de Bjerrum (10). Las viscosidades y los valores de las constantes dieléctricas han sido tomados de la literatura y de otros trabajos realizados en el Departamento de Química (11). Los valores así calculados sirvieron de punto de partida para cálculos más precisos, empleando un ordenador MicroVax II, basados en los tratamientos de Fuoss, que utiliza una ecuación del tipo

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2} + E(\alpha c) \ln(\alpha c) + J(\alpha c) - J_{3/2}(\alpha c)^{3/2} - K_A \Lambda_{\pm}^2(\alpha c)$$

Los valores de  $\Lambda_0$  comparados aparecen en la tabla I, junto a los valores de la constante de asociación calculados por ambos tratamientos y los productos de Walden para el electrolito. Al disponer de valores de la conducti-

vidad equivalente iónica para el anión cloruro para todo el intervalo de composición del disolvente (1), ha sido posible separar las componentes iónicas de y calcular los productos de Walden iónicos, que se recogen en la tabla II para el catión litio.

Las conductividades equivalentes límite presentan una variación descendente al aumentar la proporción de alcohol en la mezcla hasta una  $X_{H_2O}=0.5$ , donde se encuentra el máximo de viscosidad de la mezcla. Para proporciones de agua inferiores, tiene una suave tendencia a un ligero incremento. Por otra parte, los productos de Walden iónicos presentan un máximo a  $X_{H_2O}=0.9$ , observado también en otros casos (1), atribuido a la ruptura de la estructura del agua cerca de los iones en esta zona de composición del disolvente. Si la movilidad iónica dependiera de la viscosidad, el producto de Walden sería inversamente proporcional al tamaño de los iones, pero la variación observada con la composición de la mezcla debe ser atribuida a fenómenos de solvatación. No obstante, la solvatación no nos proporciona una explicación suficiente de dicha movilidad, ya que puede existir una competencia entre las interacciones ión-disolvente y entre moléculas de disolvente, pues la adición de alcoholes sencillos al agua refuerza inicialmente la estructura del disolvente, si bien dicho efecto alcanza un máximo a  $X_{H_2O}=0.5$ . Para este mismo sistema, los estudios polarográficos (12) y del coeficiente B de la ecuación de Jones y Dole (11) mostraron un comportamiento que se explicaba recurriendo a un fenómeno de solvatación competitiva, en el cual se preveía la formación de pares iónicos, situándose la zona singular aproximadamente a  $X_{H_2O}=0.75$ . Los valores de  $K_A$  indican que la formación de dichos pares empieza a ser importante a partir de esta misma fracción molar, aproximadamente, aunque los valores obtenidos para el disolvente puro, además de ser muy diferentes en distintos trabajos (2,13,14), parecen ser demasiado elevados. Ello quizá se debe a una sobrevaloración del efecto electrocinético en medio etanol.

## Referencias

- (1) H.O.Spivey, T.Shedlovsky, J.Phys.Chem., 1967, **71**, 2165.
- (2) J.L.Hawes, R.Kay, J.Phys.Chem., 1965, **69**, 2420.
- (3) J.M.Costa, J.Miró, comunicación, VI Reunión del Grupo de Electroquímica de la R.S.E.Q.
- (4) J.M.Costa, J.Miró, Estudi General, 1981, **1**, vol.II, 223.
- (5) J.M.Costa, J.Miró, An.Quím., 1978, **74**, 342.
- (6) J.E.Lind, J.J.Zwolenik, R.M.Fuoss, J.Am.Chem.Soc., 1959, **81**, 1557.
- (7) Y.C.Chiu, R.M.Fuoss, J.Phys.Chem., 1968, **72**, 4123.
- (8) T.J.Shedlovsky, Franklin Inst., 1938, **225**, 739.
- (9) R.M.Fuoss, T.J.Shedlovsky, J.Am.Chem.Soc., 1949, **71**, 1496.
- (10) J.-C.Justice, Electrochim.Acta, 1971, **15**, 701.
- (11) J.M.Costa, C.Pibernat, datos no publicados.
- (12) J.M.Costa, M.Vilarrasa, An.Quím., 1969, **65**, 609.
- (13) R.L.Kay, J.Am.Chem.Soc., 1960, **82**, 2099.
- (14) J.-C.Justice, M.-C.Justice, Dis.Faraday Soc., 1977, **64**, 265.

Tabla I. Conductividades equivalentes límite, constantes de asociación iónica y productos de Walden para disoluciones de LiCl en medio etanol-agua a 25 C.

$X_{H_2O}$	N.puntos	$\Lambda_o/Scm^2eq^{-1}$ (a)	$K_A(a)$	$\Lambda_o\eta/Scm^2eq^{-1}cp$
0.00 (b)	5	115.071 $\pm$ 0.03	0.0	102.98
0.95	12	82.523 $\pm$ 0.041	2.393	116.36
		83.587 $\pm$ 0.226	4.859 $\pm$ 0.18	117.86
0.90	16	62.596 $\pm$ 0.063	1.827	117.05
		63.241 $\pm$ 0.227	2.511 $\pm$ 0.22	118.26
0.80	16	47.951 $\pm$ 0.050	1.950	111.05
		48.696 $\pm$ 0.135	2.68 $\pm$ 0.21	112.78
0.70	17	43.247 $\pm$ 0.047	3.355	100.68
		43.739 $\pm$ 0.148	2.10 $\pm$ 0.19	101.82
0.50	16	36.851 $\pm$ 0.005	1.996	72.63
		37.335 $\pm$ 0.65	13.0 $\pm$ 2.36	74.48
0.25	15	38.879 $\pm$ 0.008	6.736	56.96
		40.095 $\pm$ 0.047	12.99 $\pm$ 2.36	54.69
0.00 (c)	6	38.952 $\pm$ 0.03	27 $\pm$ 4	42.89

(a) El valor superior corresponde al cálculo por Shedlovsky y el inferior al de Fuoss-Justice.

(b) de R.W.Kunze, R.M.Fuoss, J.Phys.Chem, 1962, 66, 930 y C.F.Mattina, R.M.Fuoss, J.Phys.Chem., 1975, 79, 1604.

(c) de J.Graham, G.Kell, A.R.Gordon, J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 2352, R.L.Kay, J.Am.Chem.Soc, 1960, 82, 2099 y J.-C.Justice, M.C.Justice, Dis.Faraday Soc., 1977, 64, 265, los cuáles recogen  $K_A=69.9$ .

Tabla II. Productos de Walden catiónicos para disoluciones de LiCl en medio etanol-agua a 25 C.

$X_{H_2O}$	$\lambda_0^+ \eta / S \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1} \text{ cp}$	
	(Shedlovsky)	(Fuoss)
1.00	34.68	34.68
0.95	40.98	42.39
0.90	44.12	45.33
0.80	41.57	43.30
0.70	40.15	41.30
0.50	27.63	28.60
0.25	24.73	22.47
0.00	18.66	18.66

Los valores de  $\lambda_0^+$  han sido tomados de H.O.Spivey, T.Shedlovsky, J.Phys.Chem., 1967, 71, 2165 y J.R.Graham, G.S.Kell, A.R.Gordon, J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 2352.

## Estudio conductimétrico de las aguas del lago de Bañolas (Gerona):

### Factores de formación

Blanca Calabuig, Xavier Casamitjana, Joan Miró y Elena Roget  
Departamento de Química (Universidad Autónoma de Barcelona),  
Col.legi Universitari de Girona, pza. Hospital 6, 17071 Girona.

### Introducción

Uno de los procedimientos utilizados para determinar coeficientes de difusión en sedimentos requiere medidas de la sinuosidad o anfractuosidad del material poroso,  $\theta$ , cuyo valor no es posible conocer directamente. Sin embargo, existe la posibilidad de deducir dicho parámetro indirectamente, a partir de medidas de conductividad (1), pues el llamado factor de resistencia de formación de un sedimento poroso,  $F$ , se define por la relación entre la conductividad en el seno del sedimento y la conductividad de la disolución intersticial (2), de manera que, para el modelo del capilar inclinado, la porosidad se relaciona con la tortuosidad mediante la ecuación

$$\theta^2 = \phi F$$

donde  $\phi$  representa la porosidad interconectada (3). Por otra parte, se ha sugerido una relación empírica (4) entre  $F$  i  $\phi$  del tipo

$$F = a\phi^{-m}$$

donde  $m$  toma valores entr 2 y 2.5, y  $a$  puede ser igual a 1 (1).

Simultáneamente, se ha considerado interesante estudiar el comportamiento de la conductividad de muestras de agua del lago, consideradas como una disolución de una mezcla de sales, tanto como tal como frente a una disolución de KCl, siempre trabajando a temperatura constante. El tratamiento posterior de las conductividades equivalentes puede contribuir a comprender algunas características del medio estudiado a diferentes profundidades.



## Parte experimental

Tras su recogida a determinadas profundidades, se procedía inmediatamente a la medida de la conductividad específica de cada muestra a su temperatura natural. Las muestras se conservaban a baja temperatura hasta el momento de proceder a su estudio. La medida de la conductividad, una vez alcanzado el equilibrio tèrmico, se realizaba primero agitando el sistema para obtener una buena mezcla de los sedimentos con el líquido y, después, dejando reposar el sistema el tiempo suficiente para que se depositaran los sedimentos y midiendo la conductividad del líquido sobrenadante. Partes alícuotas de estas muestras eran destinadas a las medidas de viscosidad, mediante determinaciones de las masas del sólido y total y de la densidad. En experimentos separados, se determinaba la conductividad de la muestra añadiendo cantidades conocidas a un cierto volumen de agua de baja conductividad y añadiendo una disolución de KCl, reactivo Merck, para análisis, a la muestra en cuestión.

Las conductividades se medían con un conductímetro Crison 525 y empleando dos células diseñadas en nuestro laboratorio, cuyas constantes de célula eran  $1.066 \text{ cm}^{-1}$  y  $0.944 \text{ cm}^{-1}$ . Todas las medidas se realizaron a  $25 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ , colocando la célula en un baño de aceite termostatado. La temperatura en el interior de la célula se determinaba mediante una sonda termométrica.

## Resultados y discusión

El cálculo de la conductividad equivalente límite, a partir de las conductividades equivalentes obtenidas, se realizó basándose en la composición media del agua de la muestra analizada (5); en dichas muestras predominaban los aniones sulfato ( $0.3 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $16.6 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) e hidrogenocarbonato ( $2.8 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $7.4 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), siendo mucho menos importantes los fosfatos (hasta  $13 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) y nitritos (hasta  $1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ ); los cationes más abundantes eran: calcio ( $2.9 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $10.2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), sodio ( $1.2 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $3.3 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), magnesio ( $1.2 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $2.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), potasio ( $0.5 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $1.4 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) y, mucho menos, amonio (hasta  $13 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ ); dichas composiciones

dependen de la cubeta de procedencia de la muestra y de la profundidad a la cual ha sido recogida, ya que influyen en ella los sedimentos. Los resultados obtenidos en el caso de las aguas superficiales, aplicando el modelo sulfato, han dado conductividades equivalentes límite que oscilan entre  $246 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$  y  $238 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$ , siendo los factores de asociación 114.7 a 107.6; para el modelo carbonato, las  $\Lambda_0$  variaban entre  $199 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$  y  $193 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$ , con asociaciones entre 92.0 y 86.2.

La medida de las conductividades de sistemas que contenían sedimentos, comparando valores obtenidos con agitación y en reposo, relacionando dichas mediciones con datos de porosidad, permiten trazar los perfiles de los inversos del factor de formación del sedimento en función de la profundidad para las diferentes cubetas, y obtener, por extrapolación, un valor aproximado de  $1/F$  en la interfaces, así como estimaciones de los coeficientes de difusión(6).

## Referencias

- (1) G.E.Archie, Trans.Am.Inst.Min.Metall.Pet.Eng., 1942, **146**, 54.
- (2) L.J.Klikenberg, Bull.Geol.Soc.Am., 1951, **62**, 559.
- (3) J.Bear, Dynamics of fluids in porous media, Elsevier, 1972.
- (4) E.R.Atkins jr., G.H.Smith, J.Pet.Technol., 1961, **13**, 285.
- (5) C.Abellá, Tesis doctoral, 1980.
- (6) D.Andrews, A.Bennet, Geochim.Cosmochim. Acta, 1981, **45**, 2169.

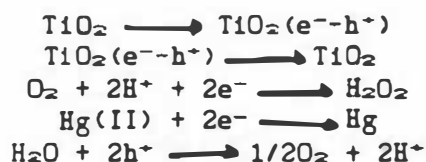
## REDUCCION FOTOELECTROQUIMICA DEL Hg(II) SOBRE TiO<sub>2</sub>

J. Doménech, M. Andrés

Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona.  
Bellaterra.

La iluminación de la interfase semiconductor-electrolito con luz de energía superior al gap energético del semiconductor, produce reacciones redox por reacción entre las cargas e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> fotogeneradas y las especies en disolución. Estos procesos fotoelectroquímicos pueden llevarse a cabo utilizando semiconductor en polvo. En este caso, los procesos anódicos y catódicos tienen lugar simultáneamente y en la misma superficie de la partícula de semiconductor, mediante un mecanismo que recuerda al de la corrosión metálica. Una aplicación interesante de estos fotoefectos consiste en la descontaminación de aguas, donde la energía radiante se aprovecha para eliminar sustancias tóxicas en disolución (1,2). En la presente comunicación, se aplica la presente metodología para eliminar iones Hg(II) en disolución acuosa por mediación de su fotorreducción a Hg metálico. Como catalizador se utiliza TiO<sub>2</sub>, dada su estabilidad en un amplio intervalo de pH.

Al iluminar con luz UV una disolución acuosa de iones Hg(II) en presencia de TiO<sub>2</sub> en suspensión, se produce una disminución de la concentración de Hg(II), al mismo tiempo que aparece un depósito negro sobre las partículas de semiconductor, que corresponde a Hg metálico. Para una disolución 10<sup>-3</sup>M de Hg(II) conteniendo TiO<sub>2</sub> en suspensión (8g por litro) a pH=2, se alcanza un porcentaje límite de eliminación de Hg(II) del 30%, al cabo de 5 min de irradiación. Estas experiencias se realizaron en presencia de oxígeno en disolución. En estas condiciones, las siguientes reacciones redox en la interfase electrolito-semiconductor tienen lugar bajo iluminación,



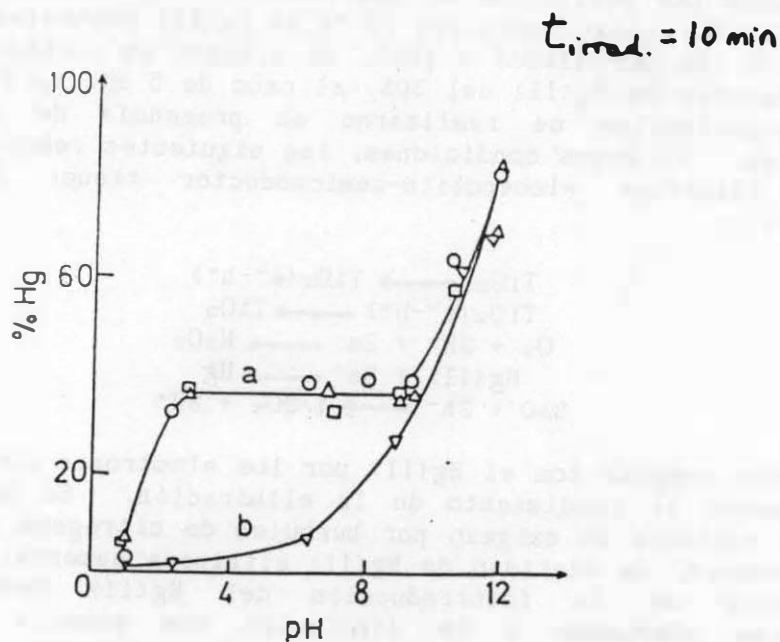
El oxígeno compite con el Hg(II) por los electrones fotogenerados, disminuyendo el rendimiento de la eliminación. Se ha observado que, en ausencia de oxígeno por burbujeo de nitrógeno a través de la suspensión, la cantidad de Hg(II) eliminada aumenta un 10%. El rendimiento de la fotorreducción del Hg(II) también puede aumentarse añadiendo a la disolución una especie redox que reaccione eficientemente con los huecos fotogenerados, evitando la recombinación electrón-hueco. Así por ejemplo, al añadir etanol a la disolución se produce un aumento del 8% en el rendimiento de la fotorreducción.

En la figura (curva a), se muestra el porcentaje de Hg(II) eliminado en función del pH. Estos resultados están de acuerdo, salvo a pH alcalinos, con el criterio termodinámico referente al cambio del potencial de las cargas fotogeneradas en el semiconductor y del potencial redox del par Hg(II)/Hg teniendo en cuenta la formación de los correspondientes hidroxicomplejos del Hg(II)(3). El mismo comportamiento con el pH se observa en presencia de un exceso de sulfatos y nitratos. No obstante, en presencia de Cl<sup>-</sup> 0.1 M el rendimiento disminuye significativamente (curva b de la figura). Esto puede explicarse teniendo en cuenta la formación de complejos estables de Hg(II) con Cl<sup>-</sup>, que cambian el potencial del par Hg(II)/Hg hacia valores más anódicos.

Finalmente cabe señalar que el rendimiento cuántico del proceso (iones fotorreducidos/fotones incidentes) aumenta al disminuir la intensidad de la luz incidente. Esto puede ser debido al efecto de pantalla producido por el mercurio depositado sobre las partículas, que impide la absorción de luz por parte del semiconductor. Este efecto será tanto mayor cuanto más intensa sea la luz, ya que se recubre una mayor área.

#### Referencias

1. J. Doménech, A. Prieto, *Electrochim. Acta*, **31**, 1317(1986).
2. J. Doménech, M. Andrés, J. Muñoz, *Tecnol. Agua*, **29**, 35(1986).
3. A.B. Garret, A.E. Hirschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 305(1938).



## EFFECTO DEL pH EN LA OXIDACION FOTOCATALITICA DEL OXALATO SOBRE OXIDOS SEMICONDUCTORES.

J. Doménech, J. Peral.

Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. Bellaterra.

El mecanismo de las reacciones redox fotoasistidas sobre semiconductores en polvo se basa en la creación de pares electrón-agujero en el interior de las partículas de semiconductor. Estas cargas fotogeneradas migran hacia la superficie de las partículas y son capaces de reaccionar con especies en disolución con potencial redox adecuado. Una desventaja en el uso de semiconductor en polvo, reside en la baja eficiencia en la separación de las cargas fotogeneradas, provocando una elevada recombinación. Una forma de evitar la recombinación consiste en añadir a la disolución una especie redox que reaccione rápidamente con alguna de las cargas fotogeneradas, como por ejemplo el ion oxalato, el cual se oxida irreversiblemente a una velocidad elevada (1). En la presente comunicación, se muestran los resultados obtenidos de la oxidación fotocatalítica del oxalato a diferentes pH y utilizando los óxidos ZnO, TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> como catalizadores. Los resultados se discuten en función de los procesos redox que tienen lugar en la interfase semiconductor-electrolito.

Al irradiar con luz UV una disolución de oxalato conteniendo semiconductor en suspensión, se produce una disminución en la concentración de oxígeno en disolución y de oxalato. El oxígeno se reduce a agua oxigenada, mientras que el oxalato se oxida a CO<sub>2</sub>. Se ha determinado la cantidad de oxalato oxidada a diferentes pH, observándose que el rendimiento aumenta al disminuir el pH, llegándose a un máximo a un pH=1.3. Por otro lado, a un determinado pH la fotoactividad decrece en el sentido ZnO>TiO<sub>2</sub>>WO<sub>3</sub>, que coincide con la disminución, en el mismo sentido, del poder reductor de los huecos fotogenerados (3.0V, 2.9V y 2.6V vs. ENH, para ZnO, TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>, respectivamente). Además de esto, hay que considerar la adsorción del oxalato sobre las partículas de semiconductor, que favorece el proceso de oxidación. En efecto, se ha detectado adsorción del oxalato sobre ZnO y TiO<sub>2</sub>, pero no sobre WO<sub>3</sub>. Para el ZnO se observa adsorción, prácticamente total a pH inferior a 8, mientras que para el TiO<sub>2</sub> el oxalato se adsorbe tan solo alrededor del 7% y a un pH inferior a 5. Estos resultados están de acuerdo con los valores del punto de carga cero de los tres sólidos (8.3 para el ZnO, de 4 a 6 para el TiO<sub>2</sub>, según sea su procedencia, y 0.4 para el WO<sub>3</sub>).

Tal como se ha indicado anteriormente, el rendimiento máximo para la oxidación del oxalato tiene lugar a pH=1.3. A este pH, las especies predominantes en disolución son: HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (71%) y H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (29%). De hecho, Draganic y col. (2) mostraron que para la reacción entre el radical •OH y las tres formas de ionización del ácido oxálico, la reactividad disminuye en el sentido, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>>>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esto explica el aumento de rendimiento al disminuir el pH, salvo en medio muy ácido

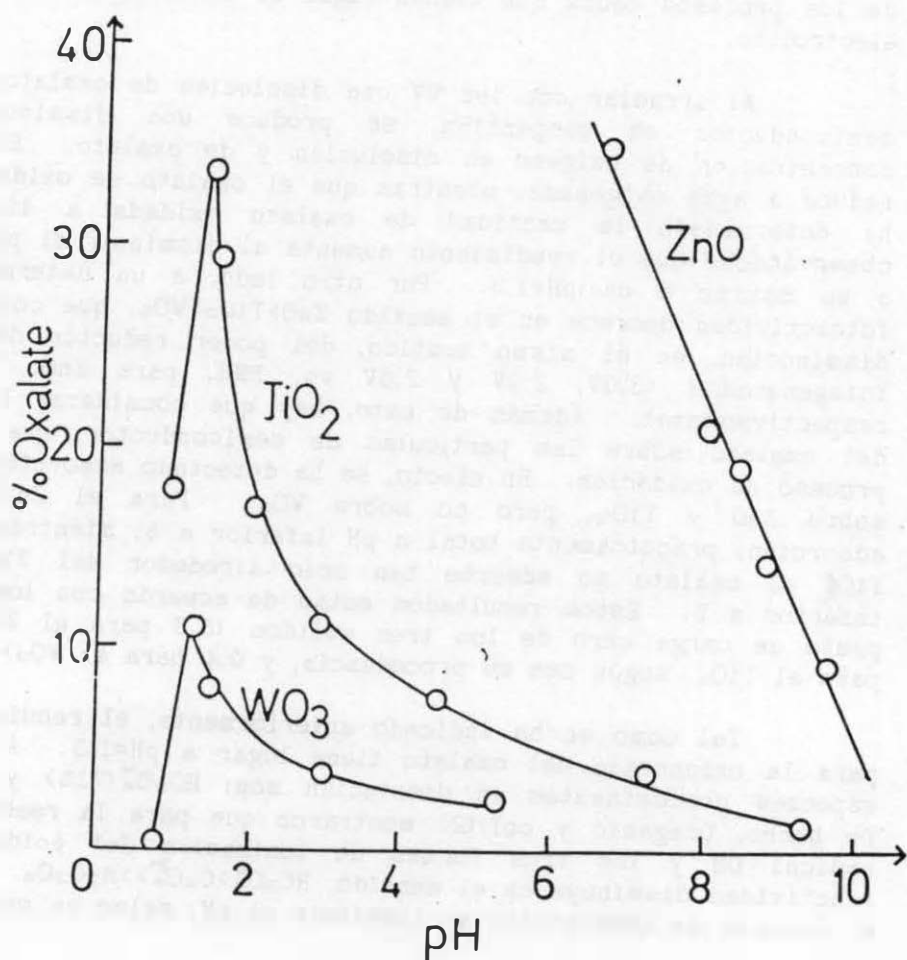
cuando predomina el  $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}_4$ . Sin embargo, el pH de mayor predominio del  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , que según lo dicho es la especie más reactiva, está comprendido entre 3 y 4, que es lejano al 1.3. En realidad, a pH muy ácidos se produce la reacción de Haber-Weiss(3),



con producción de radicales  $\cdot\text{OH}$ . El radical  $\cdot\text{O}_2^-$  se produce en una etapa intermedia de la fotorreducción del oxígeno a agua oxigenada. Así pues, la ocurrencia de la reacción de Haber-Weiss es tanto más favorecida cuanto menor es el pH, explicando, por tanto, el desplazamiento del máximo en el rendimiento de la oxidación del oxalato a pH más ácido, respecto al pH de mayor predominio del ión  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ .

#### Referencias

1. J. Doménech, J.M. Costa, *Photochem. Photobiol.*, **44**, 675(1986).
2. D. Draganic y col., *J.Phys.Chem.*, **71**, 2390(1967).
3. F. Haber, J.J. Weiss, *Proc.R.Soc.*, **A 147**, 332(1934).



## AISLAMIENTO DE 1,4-DIENOS. METOXILACION ELECTROQUIMICA DE m-XILENO

F. Barba<sup>\*</sup>, I. Barba<sup>\*\*</sup> y M. Tornero<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Departamento de Química Orgánica, Universidad de Alcalá de Henares.

<sup>\*\*</sup> División de Química Orgánica, Departamento de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales, Universidad de Alicante.

Recientemente (1), nuestro grupo de investigación realizó la síntesis, a partir de p-xileno y por metoxilación anódica, de los cis y trans-3,6-dimetil-3,6-dimetoxi-1,4-ciclohexadienos, compuestos que hasta esa fecha no habían sido sintetizados y que pertenecen a una familia de compuestos muy poco conocida.

Continuando con el estudio de estos compuestos, se realizó la metoxilación de o-xileno en las mismas condiciones (2), obteniéndose los cis y trans-1,6-dimetil-3,6-dimetoxi-1,4-ciclohexadienos.

En ambos casos se estudió la competencia entre las dos reacciones paralelas observadas: sustitución en las cadenas laterales y adición nuclear. La reacción de sustitución en la cadena era conocida, aunque se han ampliado los datos que había en la bibliografía y la de adición nuclear es la que conduce a los compuestos ciclohexadiénicos.

En la presente comunicación se describe el estudio realizado sobre m-xileno en el cual, nuevamente, se ha observado la competencia entre sustitución en la cadena lateral y adición nuclear.

Los productos de adición nuclear obtenidos han sido los siguientes: cis y trans-1,3-dimetil-3,6-dimetoxi-ciclohexa-1,4-dienos 1-2 (5%) y 1,3-dimetil-3,6,6-trimetoxi-1,4-ciclohexadieno 3 (24%). Este último producto se aisló mediante cromatografía en columna, usando como relleno una mezcla carbón-celite (3) y como eluyente éter etílico.

Junto con los productos de adición nuclear se obtienen los correspondientes a la sustitución en la cadena lateral:  $\alpha$ -metoxi-m-xileno (11%),  $\alpha,\alpha$ -dimetoxi-m-xileno (3%) y 3-metil-benzaldehido-trimetil-ortoéster (1%), el grado de metoxilación aumenta al aumentar la cantidad de culombios circulados.



La hidrólisis ácida de los productos de la reacción condujo a los productos esperados en el caso de la sustitución en la cadena y a 2,4-dimetilanisol, formado a partir de 1-2, y a 2,4-dimetil-4-metoxi-ciclohexa-2,5-dienona, formada a partir de 3, en el caso de la adición nuclear.

El mecanismo de los procesos de metoxilación en la cadena lateral fue generalizado por Weedon (4); en cuanto al proceso de adición nuclear, transcurre por un mecanismo del tipo ECEC conduciendo a 1-2, estos productos no son muy estables y descomponen a 2,4-dimetilanisol, este último tiene el núcleo aromático activado por el grupo metoxi y sufre una nueva reacción de adición nuclear, conduciendo al producto trimetoxilado 3.

La formación del derivado del anisol, precursores de 3, se puede explicar por una ruta alternativa a esta de adición-eliminación descrita. La ruta sería la de sustitución nuclear directa, y por los datos obtenidos se puede proponer como ruta preferente. Los productos 1-2 se obtienen en bajo rendimiento y el derivado del anisol se obtiene casi a nivel de trazas. Si el 2,4-dimetilanisol se forma directamente por vía electroquímica, se puede proponer que sin desadsorberse, y dado que el anillo está activado, sufra una nueva adición nuclear conduciendo a 3.

Si la reacción transcurriera por vía adición-eliminación, el 2,4-dimetilanisol se formaría en el medio de reacción por descomposición de 1-2, una vez formado llegaría a la superficie del electrodo para conducir a 3, pero sería posible detectar su presencia en el medio de reacción en cantidades relativamente importantes, pues el producto 3 es el mayoritario de la reacción.

#### Bibliografía

1. F. Barba, A. Guirado y I. Barba, J. Org. Chem., 1984, 49, 3022.
2. F. Barba, A. Guirado y I. Barba, J. Chem. Research (S), 1986, 228.
3. A. Nilsson, A. Ronlan y V. D. Parker, J. C. S. Perkin I, 1973, 2337.
4. R. F. Garwood, Naser-ud-Din y B. C. L. Weedon, Chem. Commun., 1968, nº 15, 923-4.

## Metoxilación anódica de trimetilbencenos

I. Barba, C. Gómez Lucas y B. Mancheño

División de Química Orgánica. Departamento de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales. Universidad de Alicante.

Las reacciones de metoxilación anódica sobre derivados alquilbencénicos son bastante conocidas, aunque hasta hace poco tan solo se habían descrito los productos de metoxilación en las cadenas laterales. La síntesis de distintos derivados del tipo 1,4-ciclohexadieno a partir de xilenos es una reacción paralela de adición nuclear /1,2/ que ha abierto una nueva vía en el estudio de las metoxilaciones anódicas de compuestos alquilaromáticos.

En esta línea se ha abordado el estudio de las metoxilaciones anódicas de trimetilbencenos, empezando por el más conocido: el 1,3,5-trimetilbenzeno (mesitileno).

La oxidación anódica de mesitileno (1) en metanol/metóxido sódico a intensidad de corriente constante, realizada en célula sin separación de compartimentos y con ánodo de pasta de carbón, conduce a un producto muy mayoritario, el 1,3,5-trimetil-3,6,6-trimetoxi-1,4-ciclohexadieno (2) y otros cuatro productos en porcentajes inferiores: alfa-metoxi-mesitileno (3), alfa,alfa-dimetoxi-mesitileno (4), 3,5-dimetil-benzaldehído-trimetil-orto-éster (5) y 2-metoxi-mesitileno (6).

Los compuestos (2) y (4) se hidrolizaron en medio ácido obteniéndose 2,4,6-trimetil-4-metoxi-2,5-ciclohexadienona (7) y 3,5-dimetil-benzaldehído (8) respectivamente. Se ha calculado el rendimiento del producto (2), resultando ser del 55%.

Los distintos componentes se identificaron por CG/EM y en el caso de (2) y (7), el primero de ellos no descrito anteriormente y el segundo descrito tan solo parcialmente /3/, fué necesario aislarlos y realizar sus correspondientes espectros de IR y RMN.

Espectrometría de masas: Compuesto (2) (e.i., 70 eV) m/z(abundancia relativa): 197(100), 181(81), 166(79), 151(33), 150(31), 135(20), 105(30), 91(35), 83(10), 77(12). Al no obtener el ión molecular de forma satisfactoria se realizó EM por ionización química utilizando metano como gas reactivo, los resultados fueron: m/z(abun. rel.), 213(1), 212 M+(0.3), 211(1.5), 197(3), 182(11), 181(100), 166(0.4), 153(17), 152(4), 149(2).

Compuesto (7) (e.i., 70 eV) m/z(abundancia relativa): 166 M+(100), 151(72), 138(49), 123(44), 107(12), 105(10), 95(18), 79(22), 77(18).

IR  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>). Compuesto (2): 1640, 1080. Compuesto (7): 1680, 1640, 1080.

RMN  $\delta$ (ppm). Compuesto (2): 1.3(s,3H,Me-4), 1.7(s,6H,Me-2, Me-6), 2.9(s,3H,OMe), 3.05(s,3H,OMe), 3.1(s,3H,OMe), 5.9(s,2H,H-3,H-5).

Compuesto (7): 1.3(s,3H,Me-4), 1.85(s,6H,Me-2,Me-6), 3.05(s,3H,OMe), 6.4(s,2H,H-3,H-5).

El mecanismo de obtención de productos es similar al descrito para el p-xileno /1/, pero en este caso, previamente a la adición nuclear se produce la reacción de sustitución nuclear formándose (6). Este compuesto (6) está activado y sufre con facilidad la adición nuclear conduciendo a (2).

También se han realizado estudios sobre la reacción en el caso de que el sustrato sea 1,2,4-trimetilbenceno (pseudocúmeno). Los resultados obtenidos hasta el momento muestran tres productos mayoritarios: dos compuestos dimetoxilados en la cadena lateral del tipo acetal, ya que dan los correspondientes aldehídos por hidrólisis y un compuesto dimetoxilado de adición nuclear cuya estructura, dado que en el catión radical intermedio la densidad de carga positiva es mayor sobre los carbonos 2 y 1 del anillo y será sobre ellos donde atacará el nucleófilo, cuya estructura puede ser la del 1,3,4-trimetil-3,4-dimetoxi-1,5-ciclohexadieno o bien la del 1,3,6-trimetil-3,6-dimetoxi-1,4-ciclohexadieno.

#### Bibliografía

1. F. Barba, A. Guirado e I. Barba, J. Org. Chem., 1984, **49**, 3022.
2. F. Barba, A. Guirado e I. Barba, J. Chem. Research (S), 1986, 228.
3. E. Adler, G. Andersson y E. Edman, Acta Chem. Scand., 1975, **B 29**, 309.

## NUEVOS ASPECTOS SOBRE EL MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO ASCORBICO SOBRE ELECTRODO DE MERCURIO

J.J. Ruiz<sup>1</sup>, M. Domínguez<sup>2</sup>, J.M. Rodríguez-Mellado<sup>1</sup> y A. Aldaz<sup>3</sup>

Departamentos de Química Física de las Universidades de Córdoba<sup>1</sup>, Sevilla<sup>2</sup> y Alicante<sup>3</sup>.

### INTRODUCCION

En trabajos previos (1-2) se estudió el mecanismo de oxidación del ácido ascórbico (AA) sobre electrodo de mercurio poniéndose de manifiesto que, en todas las condiciones, la segunda transferencia monoeléctrica era la edv a potenciales correspondientes al pie de la onda mientras que la difusión controlaba la velocidad del proceso a potenciales correspondientes a la corriente límite.

No obstante, recientes estudios sobre los mecanismos de oxidación de compuestos endioles y de reducción de compuestos di- y tricarbónicos sobre electrodo de mercurio nos hacen aconsejable reinvestigar el mecanismo de oxidación de este importante compuesto.

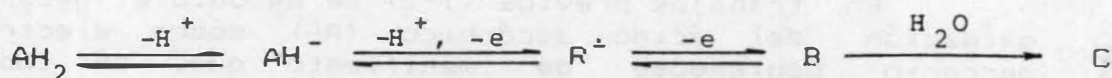
### RESULTADOS Y DISCUSION

En medio ácido y neutro ( $\text{pH} < 9$ ), las pendientes de Tafel obtenidas (1-2) tenían un valor medio de  $-35$  mV, es decir, un valor intermedio entre los teóricos correspondientes a un proceso bielectrónico en el que la segunda transferencia electrodaica o una reacción química posterior a dicha transferencia es la edv. Como la etapa química posterior a la transferencia, es decir, la hidratación de los grupos carbonilo de la molécula de ácido dehidroascórbico (ADA), suponíamos que estaba catalizada por ácidos, la única diferencia entre ambas posibilidades iba a estar en el orden de reacción respecto al ion  $\text{H}^+$  que sería de  $-2$  (para  $\text{pH} < \text{pK}$ ) y  $-1$  (para  $\text{pH} > \text{pK}$ ) en la primera de ellas y  $-1$  (para  $\text{pH} < \text{pK}$ ) y  $0$  (para  $\text{pH} > \text{pK}$ ) en la segunda. Los datos experimentales nos llevaron a decidimos por la primera posibilidad.

No obstante, estudios posteriores sobre la reducción de compuestos di- y tricarbónicos mostraron claramente que mientras que en los primeros la corriente límite de las ondas depende fuertemente del pH del medio, lo que indica claramente que la deshidratación previa está catalizada por ácidos y bases, en los segundos la independencia de dicha corriente con el pH indica que dicha reacción no está catalizada.

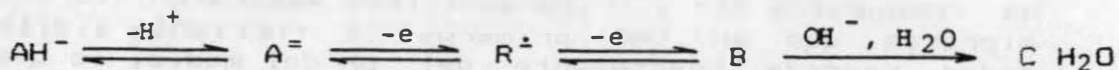
Estos resultados nos llevaron a plantearnos la reinvestigación del proceso de oxidación del AA ya que si la

deshidratación de compuestos tricarbónicos no está catalizada por ácidos tampoco lo estará la hidratación y por tanto la posibilidad de que dicha etapa química fuera la edv a potenciales correspondientes al pie de la onda debe ser de nuevo considerada. La posibilidad de disponer de aparatos más precisos para la obtención de las curvas  $i-E$  nos llevo a obtener nuevamente los valores de dichas pendientes en una zona de la onda en la que  $i < 0.05i_L$ , es decir en la que el máximo error sería del 5% (3). El valor obtenido en todos los casos de  $-31\text{mV}$  junto con el hecho de que  $\partial E_1 / \partial \log t = 16\text{mV}$  nos indica que una etapa química (la hidratación de los grupos carbonilo) es la edv.



En medio básico,  $\text{pH} > 9$ , el aumento del orden de reacción respecto al ion  $\text{H}^+$  (de  $-1$  a  $-2$ ) así como el de la pendiente de la representación de  $E_1$  vs  $\text{pH}$  (de  $-30$  a  $-68$   $\text{mV}$ ) nos indica que una nueva etapa química en la que intervienen iones  $\text{H}^+$  (u  $\text{OH}^-$ ) tiene lugar antes o en la edv. Como por una parte los valores primitivos de las pendientes de Tafel (próximos a  $-39$   $\text{mV}$ ) nos indicaban que la segunda transferencia electródica era la edv y, por otra, el radical anión  $\text{R}^\cdot$  formado como consecuencia de la primera transferencia monoelectrónica no sufre alteración en el intervalo de  $\text{pH}$   $1-13$ , es decir, no se da la hidrólisis con apertura del anillo de lactona, como de hecho ocurre con el ADA, pensamos que la única forma de explicar los datos experimentales era que, en estos medios, lo que se reducía no era el AA sino el producto que resultaba de la hidrólisis con apertura del anillo de lactona de dicho ácido.

No obstante, el hecho de obtener ahora pendientes de Tafel y Tomes de  $-32$   $\text{mV}$  y que la variación de  $E_1$  con  $\log t$  sea lineal con una pendiente de  $16$   $\text{mV}$ . nos indica que, al igual que ocurría en medio ácido, una etapa química situada detrás de la segunda transferencia monoelectrónica es la edv. Dicha etapa puede ser la hidrólisis con apertura del anillo de lactona del ADA para dar el anión del ácido 2,3-dicetogulónico, lo que explicaría el aumento del orden de reacción respecto al ion  $\text{H}^+$  ya que dicha hidrólisis supone el ataque por los iones  $\text{OH}^-$  del medio.



(1) M. Domínguez, A. Aldaz y F. Sánchez-Burgos; J. Electroanal. Chem., 68 (1976) 345

(2) J. J. Ruiz, A. Aldaz y M. Domínguez; Can. J. Chem., 55 (1977) 2799 y 56 (1978) 1533

(3) J. M. Rodríguez-Mellado, M. Blázquez, L. Camacho y J. J. Ruiz; J. Electroanal. Chem., 190 (1985) 47

## CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD DEL SISTEMA REDOX ASCORBICO-DEHIDROASCORBICO EN MEDIO ACUOSO

J.J. Ruiz<sup>1</sup>, M. Dominguez<sup>2</sup>, J.M. Rodriguez-Mellado<sup>1</sup> y A. Aldaz<sup>3</sup>

Departamentos de Quimica Fisica de las Universidades de Cordoba<sup>1</sup>, Sevilla<sup>2</sup> y Alicante<sup>3</sup>

### INTRODUCCION

El anomalo comportamiento electroquimico en medio acuoso del sistema redox grupo endiol-grupo diceto ha dado lugar a varios articulos en los que se interpreta el fenomeno de muy diversa forma. Con este trabajo contribuimos a la clarificacion del problema en base al estudio del sistema ascorbico-dehidroascorbico.

### RESULTADOS Y DISCUSION

Para el proceso de reduccion del ADA sobre egm, el valor de las pendientes de Tafel,  $-30$  mV, y la independencia del potencial en el pie de la onda ( $i=0.03i_L$ ) con el tiempo de goteo indican que, al igual que ocurre en la oxidacion del AA, la transferencia bielectronica es reversible y que una reaccion quimica situada detras de dicha transferencia es la edv en esta zona de potenciales.

La reversibilidad de la transferencia electroquimica fue tambien demostrada por Perone y col. cuando observaron por voltametrica ciclica que el pico de oxidacion del AA iba acompanado del correspondiente de reduccion del ADA, siendo la diferencia entre los potenciales de ambos picos de  $30$  mV aproximadamente. Hay que hacer notar que dichos autores solo observaron el pico de reduccion a velocidades de barrido lo suficientemente altas como para que la reaccion de hidratacion, que inactiva al ADA, no pueda tener lugar.

Por el contrario, la onda de reduccion del ADA obtenida en condiciones polarograficas, ademas de ser unas  $500$  veces mas pequena que la de oxidacion del AA en las mismas condiciones, tiene un potencial de onda media unos  $550$  mV mas negativo que el esperado en funcion de la reversibilidad del sistema, es decir, que el correspondiente a la onda de oxidacion del AA al mismo pH. Este hecho fue interpretado por Brdicka y Zuman como una caracteristica del grupo endiol y por Ono y col. como una consecuencia de la irreversibilidad de la reaccion electroquimica.

Una posible explicacion de la enorme diferencia entre dichos potenciales podria ser el fuerte caracter cinetico de la onda de reduccion. No obstante, dado que  $i_p/i_L$  es del orden de  $500$ , el valor de  $E_p$  de la onda del ADA en el supuesto de que dicho proceso estuviese regido por difusion seria de unos  $80$  mV aun mas negativo que el medido

experimentalmente por lo que dichas discrepancias no pueden ser atribuidas a este hecho.

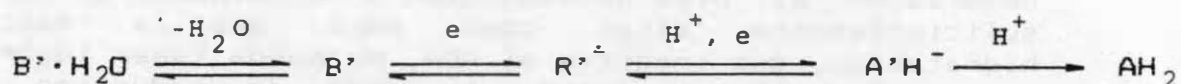
Podría pensarse también que las diferencias observadas son debidas a la adsorción del ADA que necesariamente debe producirse sobre el electrodo dadas las altas concentraciones de trabajo empleadas (0.04 M). Esta posibilidad, sin embargo, debe ser igualmente descartada ya que el potencial de onda media de oxidación del AA se mantiene prácticamente constante en el intervalo de concentraciones comprendido entre  $5 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

Una explicación lógica a este hecho es que, en condiciones polarográficas, es decir, partiendo del ADA hidratado, lo que se reduce es la forma monohidratada.

Una prueba a favor de lo que acabamos de indicar lo constituye el hecho de que las diferencias entre los potenciales de onda media de la primera y segunda onda de reducción de compuestos dicarbonílicos (que son debidas a la reducción de las formas  $R-CO-CO-R'$  y  $R-C(OH)_2-CO-R'$  respectivamente) son de este orden de magnitud (por ejemplo 740 mV a pH=4 para el fenilgloxal y 530 mV a pH=3.5 para el acetilbenzoilo).

Según esto, la forma no hidratada se reduce prácticamente al mismo potencial de oxidación pero en disolución acuosa su concentración es tan pequeña y su velocidad de formación a partir de la monohidratada tan lenta que la onda correspondiente no aparece a pesar de la alta concentración de ADA empleada, observándose únicamente la onda de reducción de la forma monohidratada.

De acuerdo con esto y teniendo en cuenta los valores de la pendiente de Tafel y los ordenes de reacción así como el hecho de que en disolución acuosa el ADA se encuentra en forma de un biciclo hidratado ( $B' \cdot H_2O$ ), el mecanismo de reducción podía formularse de la siguiente forma:



Podría también argumentarse que la etapa química previa a la transferencia electrónica y que da el marcado carácter cinético a esta onda no fuera la deshidratación del grupo carbonilo del átomo de carbono 2 sino la apertura del anillo de hemiacetal en cuyo caso la reducción tendría lugar sobre el grupo carbonilo 3 de la molécula. Sin embargo, esta posibilidad debe ser descartada ya que la apertura del anillo estaría catalizada por ácidos y bases y, consecuentemente, la corriente límite, gobernada por dicha reacción, dependería fuertemente del pH en contra de lo observado experimentalmente.

T. F. OTERO y E. de LARRETA

Departamento de Química-Física y Macromoléculas

Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián

La formación de películas de politiofeno sobre electrodos de Pt ha sido abordada mediante diversas técnicas electroquímicas. En todos los casos las películas poliméricas fueron obtenidas por oxidación electroiniciada del tiofeno, en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo.

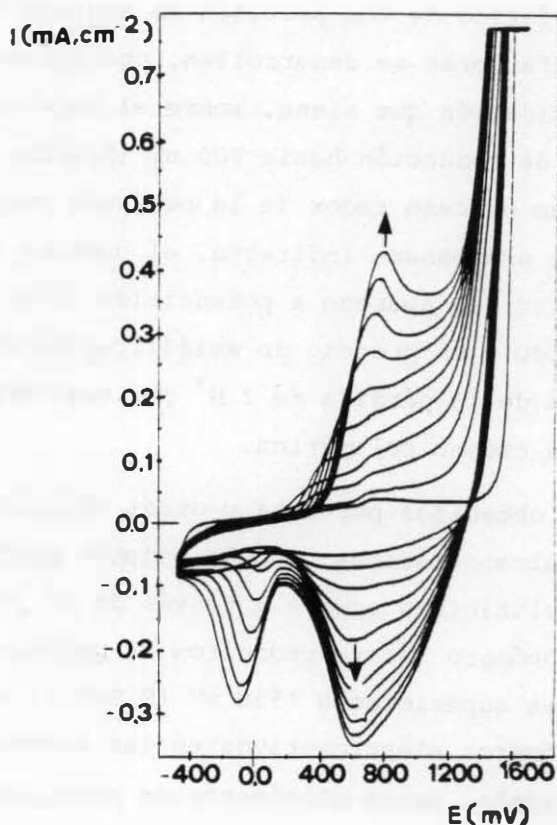
En particular, la síntesis por Voltametría Cíclica nos proporciona unas curvas voltamperométricas en las que podemos seguir los distintos procesos redox que tienen lugar sobre la superficie del electrodo. Estas curvas presentan, en el caso del tiofeno (figura 1), un fuerte aumento en la densidad de corriente anódica a potenciales superiores a 1550 mV (E.S.C.) con la aparición, al inicio del primer ciclo catódico, de densidades de corriente más anódicas a las respectivas del ciclo anódico, lo cual conlleva a la formación de un bucle que es característico de los procesos de nucleación. En la misma figura y a potenciales inferiores se desarrollan, con los sucesivos ciclos, un máximo anódico de oxidación que tiene, sobre el barrido catódico, su correspondiente proceso de reducción hacia 700 mV (E.S.C.). Estos máximos han sido atribuidos a un proceso redox de la película polimérica, y nos van a permitir seguir, de una manera indirecta, el aumento de espesor de la misma. El máximo catódico que aparece a potenciales inferiores a 0 mV (E.S.C.) puede ser atribuido a un proceso de acidificación del medio electrolítico como consecuencia de la pérdida de  $2 \text{H}^+$  por cada molécula de tiofeno que se incorpora a la cadena polimérica.

Con los resultados experimentales obtenidos por esta y otras técnicas electroquímicas (potenciostáticas, galvanostáticas, etc.), podemos postular que la formación de la película de politiofeno ocurre a través de un proceso inicial de oxidación indirecta del monómero (sobre productos de oxidación del medio electrolítico) a potenciales superiores a 1550 mV (E.S.C.), seguida de un proceso de crecimiento de oligómeros electroactivos en las cercanías del electrodo. Para un determinado tamaño, estos oligómeros se precipitan sobre la superficie electródica iniciando, mediante un mecanismo de nucleación, la formación de la película polimérica.



En base a este modelo, se presenta una gran dependencia del tiempo de nucleación con el potencial de oxidación, cuando polarizamos anódicamente el electrodo en la disolución monomérica, pasando de tiempos cercanos a 6 segundos (a potenciales próximos a 1550 mV) hasta prácticamente una nucleación instantánea cuando el potencial supera los 1700 mV (E.S.C.).

En las películas de politiofeno obtenidas por las diversas técnicas electroquímicas, aparece un marcado comportamiento electrocromático que, en todos los casos, está fuertemente influenciado por el espesor de la película. Dicho electrocromismo varía desde un color rojo para potenciales inferiores a 0 mV (E.S.C.), hasta un color azul cuando el potencial es superior al de oxidación del polímero (1000 mV vs E.S.C.). Estos colores van perdiendo claridad conforme aumenta el espesor de la película, pudiendo llegar a alcanzar el electrodo un color negro que se mantiene en toda la gama de potenciales.



**Fig.1**

Voltamogramas consecutivos  
obtenidos en una disolución

de: tiofeno 0.1 M  
LiClO<sub>4</sub> 0.1 M  
acetonitrilo

V<sub>b</sub> = 50 mV/sq

T<sup>a</sup> = 20 °C

#### Agradecimientos

Agradecemos a la Exma. Diputación Foral de Guipuzcoa el apoyo económico para realizar el presente trabajo.

## ELECTROPOLIMERIZACION ANODICA DEL COPOLIMERO ACRILAMIDA-ACIDO ACRILICO

T.F.Otero y J.M.Sarasola

Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de País Vasco  
San Sebastián

Se ha estudiado la generación electroquímica de polímero a partir de una disolución acuosa de nitrato sódico, acrilamida y ácido acrílico. Como electrodo de trabajo fue empleado un ánodo de Ir sobre el que previamente se desarrolló una espesa capa de óxidos con capacidad redox. La polimerización se efectúa a densidad de corriente constante de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Transcurrido el tiempo de polimerización, el anolito se precipita sobre metanol. El polímero se purifica por redisolución acuosa y reprecipitación. Purificado y seco el polímero se pesa y se determina el % de conversión monómero-polímero. De una disolución acuosa se determina la viscosidad intrínseca que nos informa sobre el peso molecular.

Previamente fue comprobada la posibilidad de electropolimerizar acrilamida en las mismas condiciones (1,2). El intento con ácido acrílico, no dio resultados positivos.

Fue seguida, a distintos tiempos de polimerización, la variación de la conversión y la viscosidad intrínseca con las siguientes variables: concentraciones de los monómeros, concentración del electrolito, temperatura, densidad de corriente y espesor de la capa de óxidos de iridio con capacidad redox.

El incremento de la concentración del ácido acrílico conduce a una disminución de la conversión y un incremento de la viscosidad intrínseca. Un tiempo de retardo, tanto más acusado cuanto mayor es la concentración, aparece en presencia de este monómero.

El estudio potenciodinámico de las disoluciones de acrilamida y acrilamida con ácido acrílico muestran la existencia de una fuerte disminución de las densidades de corriente anódicas de oxidación monomérica.

La influencia del resto de las variables es similar a la encontrada previamente con acrilamida y que había sido interpretada como una electropolimerización indirecta iniciada por oxidación de los iones  $\text{NO}_3^-$  electrocatalizada, mediante un proceso redox heterogéneo, por los óxidos de Ir del electrodo.

Una fuerte interacción existe entre el ácido acrílico y la superficie electródica, compitiendo en la misma con las adsorciones de los nitratos, el agua o la acrilamida. El incremento de la concentración del ácido acrílico provoca una disminución de los  $\text{NO}_3^+$  superficiales con el consiguiente descenso de iniciadores en las proximidades del electrodo.

El espectro I.R. del polímero obtenido apunta hacia la formación de un copolímero acrilamida-ácido acrílico.

### **Bibliografía**

- (1) T.F.Otero; Makromol Chem. Rapid. Comun. 5, 125. (1984)
- (2) T.F.Otero y M.A.Mugarza; Makromol Chem. (en prensa)

### **Agradecimiento**

Agradecemos a la Exma. Diputación Foral de Guipuzcoa el apoyo económico para realizar el presente trabajo.

## INFLUENCIA DEL METAL BASE EN LA ELECTROSINTESIS DE PELICULAS DE POLIANILINA

T.F.OTERO Y M.TENES ITURRI

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco

Apdo. 1072, San Sebastián

La búsqueda de películas poliméricas electrocrómicas (su color cambia con el potencial aplicado) y sus posibles aplicaciones en dispositivos de visualización o pantallas planas, requiere la realización de un estudio sobre la influencia del material electródico en el proceso de electropolimerización y, aun más importante, en las propiedades físicas de la película polimérica: adherencia, uniformidad y conductividad principalmente.

Desde estos puntos de vista en el presente trabajo abordamos el estudio de los electrodos de Pt e Ir mássicos y el Ni, depositado sobre vidrio. La electropolimerización se realizó desde disoluciones acuosas de anilina por voltametría cíclica, mediante polarizaciones a potencial constante o por saltos consecutivos de potencial; siempre en disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0,1M.

De los voltamogramas obtenidos con los diferentes metales se obtienen los potenciales de oxidación del monómero a 500, 600 y 675 mV sobre Pt, Ir y Ni respectivamente. La oxidación iniciada a estos potenciales provoca un proceso de polimerización superficial. A sobretensiones mayores el polímero se pasiva. Los potenciales de pasivación siguen el orden  $Pt < Ir < Ni$ ; las densidades de corriente del máximo de oxidación polimerización:  $Pt < Ni < Ir$ , y los potenciales de descomposición del agua sobre el polímero:  $Ir < Pt < Ni$ .

Las experiencias realizadas a polarizaciones a potencial constante dan lugar, a sobretensiones bajas respecto al potencial de oxidación, a un salto de corriente anódica seguido de un mínimo, similar al de un proceso de nucleación. La superficie electródica, sin embargo, se encuentra recubierta de polímero desde el inicio del salto. El incremento de las densidades de corriente a partir del mínimo sería según la secuencia Pt<Ni<Ir. En todos los casos la película presenta un aspecto bastante homogéneo y color azul.

Si reducimos la película y la observamos al microscopio metalográfico se ve una película amarilla (PANI reducida) con islotes de color verde.

Las películas obtenidas mediante saltos consecutivos de potencial presentan, desde el punto de vista macroscópico, aspecto similar a las conseguidas por otros métodos.

Las diferentes películas fueron estudiadas en ausencia de monómero mediante las distintas técnicas electroquímicas. Como resultado final puede concluirse que las películas presentan una adherencia máxima sobre Ni y mínima sobre Ir; la variación de colores, cuando se varía el potencial por voltametría cíclica o mediante saltos de potencial, también es más nítida para el Ni como metal soporte; en cuanto al método de preparación, se consiguen tiempos de respuesta menores para las películas obtenidas por saltos de potencial o voltametría cíclica que para las conseguidas por polarizaciones a potencial constante.

### **Agradecimiento**

Agradecemos a la Exma Diputación Foral de Guipuzcoa el apoyo económico para realizar el presente trabajo.

## ELECTROSÍNTESIS DE CAPAS DOBLES POLIANILINA/POLIPIRROL. COMPORTAMIENTO VOLTAMÉTRICO.

T.F.OTERO Y P.G.TELLAECHE

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco.

Apdo. 1072. San Sebastián.

Se realizó la electrosíntesis de capas dobles polianilina-polipirrol sobre Pt y se estudió su comportamiento potenciodinámico. El electrodo de Pt, limpio previamente con mezcla nitrocrómica caliente, fue sometido a barridos consecutivos de potencial en una disolución acuosa de anilina 0,1M y  $H_2SO_4$  0,1M, tomando como límites de potencial -250 y +900 mV (vs. E.C.S.). La velocidad de barrido fue de  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y se mantuvo en todo momento atmósfera inerte por borboteo de  $N_2$ . El espesor de polianilina obtenido puede ser seguido, de forma indirecta, por la densidad de corriente de los máximos de oxidación o reducción de la película polimérica.

El electrodo lavado y seco se transfiere a una disolución de pirrol 0,1M y  $LiClO_4$  0,3M en acetonitrilo. Bajo atmósfera inerte se somete a polarización de 740 mV durante tiempos variables (según espesor de polipirrol deseado) o a barridos consecutivos de potencial, hasta que los correspondientes máximos de oxidación del polipirrol alcancen la densidad de corriente esperada.

En el primer caso se registra la variación de corriente con el tiempo; en el segundo, los voltamogramas consecutivos.

Comprobada la posibilidad de formación de las multicapas, hecho bastante sorprendente si se tiene en cuenta que trabajamos en una disolución de  $LiClO_4$  y que, según la bibliografía, la polianilina solo es conductora a pH ácidos, se estudió el comportamiento potenciodinámico de las multicapas en disoluciones acuosas de KCl y HCl.

En las figuras 1 y 2 queda constancia de la diferencia del comportamiento en ambos medios, debida, fundamentalmente, a la presencia de polianilina en la capa inferior.

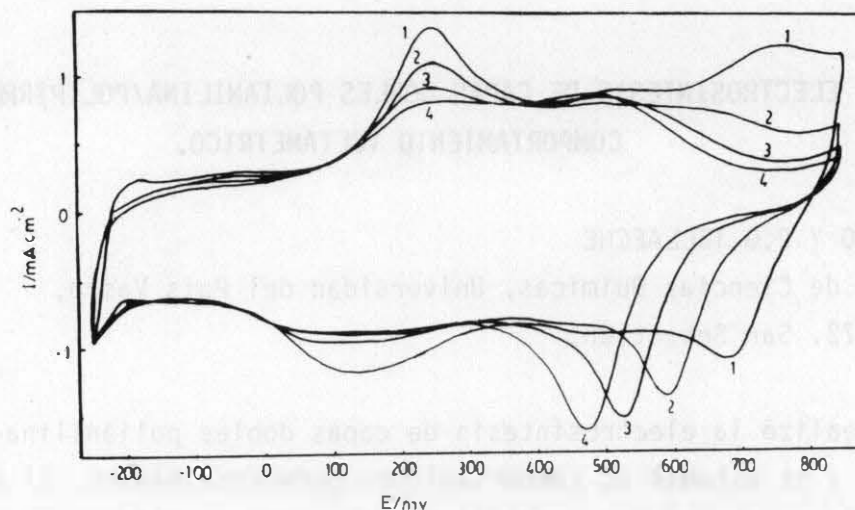


Fig.1 Voltamograma cíclico de la película doble polianilina/polipirrol en (1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M, (2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, (3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M entre -250/+850 mV a Vb=100 mV/s.

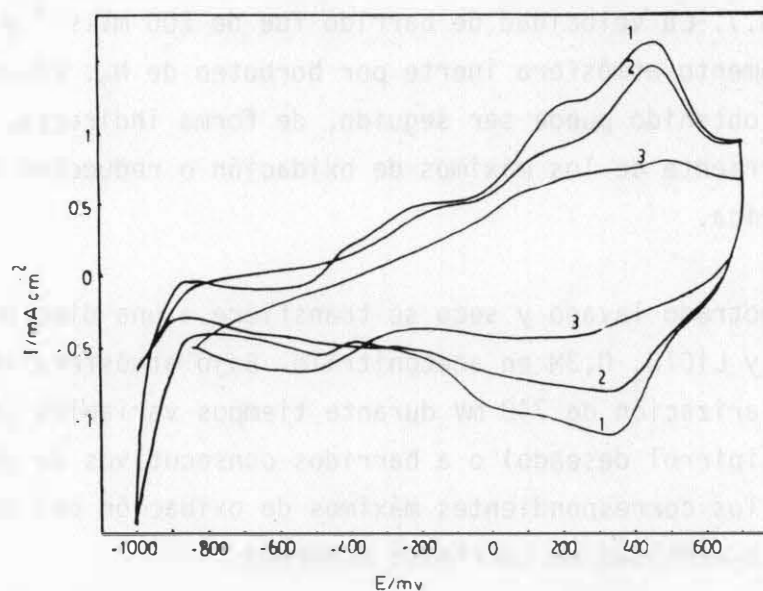


Fig.2 Voltamograma cíclico de la película doble anterior en KCl 0.1 M (1), KCl 1 M (2), y KCl 2M entre -1000/+700 mV a Vb=50 mV/s

También se estudiaron la influencia de las velocidades de barrido y los límites de potencial para diferentes espesores de ambas capas.

La capa doble, sensibiliza la película polimérica a amplios rangos de pH, lo que no era posible con sólo la polianilina.

#### Agradecimiento

Agradecemos a la Exma. Diputación Foral de Guipuzcoa el apoyo económico para realizar el presente trabajo.

## INFLUENCIA DEL TIEMPO DE POLARIZACION EN EL ESPESOR DE LAS PELICULAS DE PANI. ESTUDIO ELECTROCROMICO DE DICHAS PELICULAS.

T. F. OTERO y C. JIMENEZ

Fac. de Ciencias Químicas. Dpto de Química-Física.

Apdo 1072, San Sebastián.

Los métodos electroquímicos han demostrado ser de gran utilidad a la hora de obtener películas poliméricas sobre electrodos metálicos ó semiconductores (1, 2, 3).

Nuestro interés se ha centrado en la formación de películas conductoras con buenas propiedades electrocromáticas (variación de color con el potencial). En el presente caso películas de PANI.

El medio electrolítico está formado por Anilina 0.1M como monómero y  $H_2SO_4$  1M como electrolito. Las películas de polianilina fueron formadas mediante polarizaciones a un potencial constante de +800 mV y para distintos tiempos de polarización 30, 60, 90 y 120 segundos. Con el fin de observar la situación de las películas a cada una de éstas se les realizó un voltamograma de control en  $H_2SO_4$  0.1M. El estudio electrocromático fue seguido en HCl 0.1M mediante saltos de potencial.

Se pudo observar como un aumento en el tiempo de polarización nos conduce a un aumento lineal de la cantidad de carga que se invierte en el proceso de polimerización. Al mismo tiempo, se pudo observar (figura 1) un aumento de la intensidad de corriente al aumentar dichos tiempos. Nos aparecen tres máximos tanto en la oxidación como en la reducción relacionados cada uno de estos con una variación de color en la superficie electrodo, variando desde un verde ( $V = 150$  mV), verde azulado ( $V = 425$  mV) hasta un azul en el estado más oxidado ( $V = 750$  mV). En el estado reducido ( $V = -250$  mV) la película es incolora.

Seguidamente y para cada una de estas películas se les realizó un estudio mediante saltos de potencial, utilizando una disolución de HCl 0.1M en ausencia de monómero y entre -250/+750 mV (S.C.E.) como límites de potencial. En cada caso se realizó un salto completo  $E_{red} - E_{oxi} - E_{red}$



registrándose uno al comienzo y otro al cabo de 15 minutos, con el fin de ver si se producía degradación en las películas.

Con el estudio de dichas experiencias se pudo observar como la cantidad de carga consumida en la oxidación es en todos los casos mayor que para la reducción, esto nos indica la existencia de un proceso que no es totalmente reversible produciéndose una reducción incompleta.

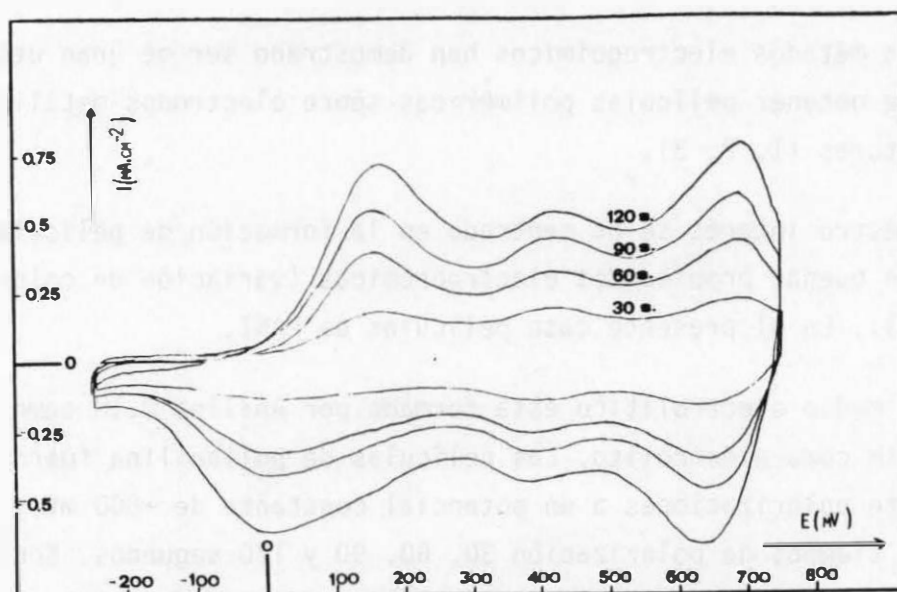


Fig 1.- Voltamograma de control realizado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M y entre los límites de potencial -250/+750 mV a Temperatura ambiente y  $v_b = 50 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ .

#### Referencias

- 1.- A.F.Díaz and J.A.Logan.  
J. Electroanal. Chem. 111 (1980) 111-114.
- 2.- S.Gottesfeld, A.Redondo and S.W.Feldberg.  
J. Electrochem. Soc. 271-272 (1987).
- 3.- Rommel Noufi and Arthur J.Nozik.  
J. Electrochem. Soc. 129 (1982), 2261-2265.

#### Agradecimiento

Queremos agradecer a la Exma. Diputación Foral de Guipuzcoa el apoyo económico, gracias al cual ha sido posible la realización del presente trabajo.

EVALUACION DE LA EFICIENCIA DE LOS METODOS ELECTROANALITICOS  
VOLTAMPEROMETRICOS SOBRE ELECTRODOS SOLIDOS

J. Reyes Andrés, J. M. Pingarrón Carrazón y J. L. Peral Fernández

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas.  
Universidad Complutense de Madrid. 28040-Madrid

El concepto de eficiencia se utiliza en Química Analítica porque permite la comparación tanto entre los resultados obtenidos con un mismo método como entre diferentes métodos, e incluso distintas técnicas. Este concepto pone de manifiesto redundancias entre las variables que intervienen y precisa para su desarrollo de un tratamiento matemático simple.

La expresión numérica de la eficiencia se efectúa mediante el algoritmo de Danzer, consistente en el multiplicativo de diversos coeficientes parciales,  $e_i$ , para cada variable característica considerada.

El objetivo de este trabajo consiste en aplicar el concepto de eficiencia a tres técnicas electroanalíticas que suelen emplearse sobre electrodos sólidos (voltamperometría con electrodo de disco rotatorio, voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría diferencial de impulsos), que implican medidas de intensidad a partir de los voltamperogramas obtenidos en cada caso. En todas las técnicas se consideran tanto los sistemas electroquímicos reversibles como los totalmente irreversibles.

La selección de los coeficientes parciales que han de ser considerados depende de la técnica analítica que se aplique. Los coeficientes parciales están definidos por el cociente entre un valor prefijado para cada variable característica, *requerido* para la obtención de un resultado aceptable, y el valor de esa misma variable *obtenido* por la aplicación del método, o de la técnica, a evaluar en el problema en estudio.

Las variables características que se han de considerar relevantes para la evaluación de la eficiencia de los métodos voltamperométricos de análisis se pueden clasificar como generales para cualquier sistema analítico (tiempo para el cual el análisis es relevante o supérfluo, resolución de señal y resolución dinámica temporal) y en dependientes directamente de la función de calibrado (desviación típica de la lectura de cantidad de materia, límite de determinación, intervalo dinámico y selectividad).

A partir de las ecuaciones que relacionan la intensidad límite o de pico con la concentración, es posible definir una serie de variables características de estos métodos voltamperométricos. Estas variables influyen, en cierta medida, en la función de calibrado, pero resulta interesante discriminar la aportación de las variables propias del método voltamperométrico en estudio con independencia de las anteriormente señaladas como dependientes de la función de calibrado.

En voltamperometría con electrodo de disco rotatorio, la ecuación que permite la aplicación analítica es la conocida ecuación de Levich; en voltamperometría de barrido lineal se utilizan las ecuaciones

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_R^{1/2} v^{1/2} C_R$$

para sistemas reversibles, y

$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} A C_R^{1/2} D_R^{1/2} v^{1/2}$$

para sistemas irreversibles, y en las que se ha considerado la oxidación de la especie  $R$  y se ha adoptado el criterio de intensidades positivas para las intensidades anódicas. En voltamperometría diferencial se impulsos se han considerado las ecuaciones debidas a Rifkin y Evans (1), y a Aoki, Tokuda y Matsuda (2) para sistemas reversibles e irreversibles, respectivamente.

Dentro de estas ecuaciones intervienen unas constantes numéricas ( $F, R, T, \dots$ ), unas variables instrumentales (velocidad de barrido de potencial, velocidad de rotación,  $\dots$ ), y unas variables del sistema. De éstas las hay no optimizables (número de electrones, coeficiente de difusión,  $\dots$ ) y optimizables (superficie del electrodo, coeficiente de transferencia de carga y amplitud del impulso).

Las variables instrumentales no afectan críticamente a la eficiencia debido a su variación discontinua, que hace que normalmente se trabaje con unas condiciones fijas. Las variables optimizables son las únicas que permiten su utilización para la definición de los coeficientes parciales de eficiencia.

En este trabajo se propone la definición de los siguientes coeficientes: coeficiente de superficie electrodo, coeficiente de transferencia de carga y coeficiente de amplitud del impulso. Además, podrían utilizarse los coeficientes correspondientes a las variables dependientes directamente de la función de calibrado, de manera similar a como se ha hecho para los métodos espectroquímicos (3).

Para definir el coeficiente parcial de superficie electrodo (que es válido para las tres técnicas electroanalíticas estudiadas) es necesario considerar el intervalo de superficie en el cual el electrodo se comporta como un microelectrodo clásico. Sin embargo, la definición del coeficiente parcial de transferencia de carga se hace mediante el cociente de los valores encontrado y requerido del coeficiente  $\alpha$ ; dicho valor requerido debe tender al propio de un sistema totalmente reversible.

La definición del coeficiente parcial de amplitud del impulso exige tener en cuenta el intervalo en el cual la intensidad de pico varía linealmente con el valor de  $\Delta E$ .

### Referencias

1. S.C. Rifkin y D.H. Evans, Anal. Chem., 48, 2174 (1976)
2. K. Aoki, K. Tokuda y H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 175, 1 (1984)
3. J.L. Peral Fernández y J. Reyes Andrés, An. Quím., En prensa

## DETERMINACION DE PENTACLOROFENOL (PCP) MEDIANTE ANALISIS POR INYECCION EN FLUJO CON DETECCION AMPEROMETRICA

E. Chico Guijarro, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón Carrazón y L.M. Polo Díez.

Dpto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040- Madrid.

### INTRODUCCION

El pentaclorofenol es un fungicida habitualmente empleado en la conservación de la madera. También posee propiedades insecticidas y herbicidas, por lo que se utiliza en los cultivos de maiz, patatas y remolacha. Este compuesto es el más tóxico de los clorofenoles y presenta acción carcinogénica sobre animales (1). Puede detectarse en orina humana a niveles de 0,01 ppm en personas no expuestas y del orden de 0,5 ppm en personas expuestas, siendo sus fuentes potenciales los productos derivados de la madera, principalmente el papel.

El método recomendado para la determinación de PCP (2) se basa en su derivatización por tratamiento con diazometano y posterior análisis mediante cromatografía de gases con detector de captura electrónica (GC-EC), procedimiento lento que requiere la extracción previa del pesticida en disolventes orgánicos.

El trabajo realizado ha consistido en la puesta a punto de un método rápido y de elevada sensibilidad para la determinación de PCP mediante análisis por inyección en flujo con detección amperométrica sobre un electrodo de carbono vitrificado. Se ha utilizado un detector electroquímico (Metrohm 656) provisto de una célula tipo "wall-jet" (Metrohm EA 1096) con un electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl3M y un electrodo auxiliar de Au.

Procedimiento: se emplea una disolución reguladora Britton-Robinson 0,01 M de pH 7,0 y al 1 % en metanol, como disolución portadora, haciéndola circular a un caudal de 4,0 mL/min por un tubo de teflón de 90 cm de longitud y 0,3 mm de diámetro interno. La muestra (200  $\mu$ L), preparada en idénticas condiciones y conteniendo PCP en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,01 y 10,0 ppm, se inyecta directamente en el portador y la señal se registra a  $\pm$ 0,950 V frente al electrodo de Ag/AgCl.

### RESULTADOS Y DISCUSION

En un estudio previo (3) mediante voltamperometría de barrido lineal se demostró que el valor de pH 7,0 era el óptimo para llevar a cabo la determinación de PCP. El voltamperograma hidrodinámico obtenido a dicho pH presenta la forma sigmoidal típica, con una plataforma superior bien definida, análoga a la obtenida mediante voltamperometría con electrodo rotatorio. A partir de esta curva se escogió el valor óptimo de potencial para llevar a cabo las medidas, y que resultó ser de  $\pm$ 0,950 V. Se observó un incremento de la señal al aumentar el volumen de

muestra inyectado, en el intervalo comprendido entre 100 y 220  $\mu\text{L}$ . A partir de este valor la señal se estabiliza, si bien los diagramas son cada vez más anchos, por lo que se escogió un valor óptimo de 200  $\mu\text{L}$ , que permite alcanzar una frecuencia de muestreo de 30  $\text{h}^{-1}$ . Las fluctuaciones en la temperatura influyen sobre las señales, debido a cambios en el coeficiente de difusión, observándose un incremento en la altura de las mismas con la temperatura en todo el intervalo estudiado (21 - 80  $^{\circ}\text{C}$ ). Para evitar errores en las medidas, la célula electroquímica fue termostatazada a 25 $\pm$ 0,5  $^{\circ}\text{C}$ . La altura de pico aumenta linealmente con el caudal de la disolución portadora en el intervalo de 0,7 a 4,0 mL/min, obteniéndose picos cada vez más estrechos debido a una menor dispersión del bolo de muestra. Al mismo tiempo aumenta la capacidad de muestreo del sistema, por lo que se escogió como valor óptimo el de 4,0 mL/min. Por otra parte, la constancia en el caudal se asegura mediante el empleo de un tubo de 90 cm de longitud y 0,3 mm de diámetro interno dispuesto entre la válvula de inyección y el detector.

La altura de pico es prácticamente independiente del pH en el intervalo comprendido entre 5 y 7, si bien a este último valor se obtiene una menor señal debida al fondo, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por voltamperometría en disoluciones estáticas (3). Para evitar la adsorción del PCP sobre la superficie del electrodo de carbono vitrificado, fenómeno observable tras un número repetido de inyecciones, se añade metanol a la disolución portadora y a las muestras en una concentración del 1 %v/v. En estas condiciones, el coeficiente de variación para diez inyecciones de PCP de 0,5 ppm fue del 1,7%.

Se han obtenido líneas de calibrado rectas para la determinación de pentaclorofenol en los siguientes intervalos de concentración: 1,0 - 10,0 ppm; 0,1 - 1,0 ppm y 0,01 - 0,1 ppm. El límite de detección ( $3s_b/m$ ) es de 3,7ppb, para  $s_b=0,23\text{nA}$ , valor correspondiente a la desviación estándar ( $N=10$ ) de la señal obtenida al inyectar disoluciones de PCP de 0,01 ppm.

La interferencia producida por otros clorofenoles en la determinación de PCP mediante el método propuesto requiere el empleo de una técnica de separación cromatográfica previa. Los estudios de recuperación del fungicida en fluidos biológicos están siendo realizados con buenos resultados.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Fatiadi, A.J., Environ. Int., 10, 175 (1984).
- 2.- Manual of Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Humans and Environmental Samples, EPA-600/8-80-038, U.S.E.P.A., Research Triangle Park, North Carolina, 1980.
- 3.- E. Chico Guijarro, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón Carrazón y L.M. Polo Díez. Trabajo pendiente de publicación.

ESTUDIO ELECTROANALITICO DEL SISTEMA  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} / \text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$   
SOBRE ELECTRODO DE PLATINO

F.J.Manuel de Villena Rueda , R.Pérez Pérez y L.M.Polo Díez

Dpto.Quím.Analítica.Facultad de Ciencias Químicas.Univ.Complutense.Madrid.

Recientemente se ha llevado a cabo en este Departamento un estudio general acerca de las propiedades y aplicaciones analíticas de los complejos nitrosilcianurados de  $\text{Mn}(\text{II})$  y  $\text{Mn}(\text{I})^1$ ,cuya estructura es semejante a la del nitroprusiato y que han sido poco estudiados desde un punto de vista analítico.En la presente comunicación se describen algunas de las características más destacadas de su comportamiento electroanalítico.

Estudio voltamperométrico en régimen de difusión estacionario

Los voltamperogramas obtenidos a partir de soluciones de  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  (curva catódica),de  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  (curva anódica) y de mezclas de ambos complejos aparecen bien desarrollados en  $\text{KNO}_3$  como electrólito fondo, no apreciándose influencia del pH en el margen de 5 a 10.Las curvas anódico catódicas presentan un potencial de equilibrio bien definido de valor 0.37v (vs.ECS).Las intensidades límites son proporcionales a la concentración del complejo correspondiente,lo que indica que probablemente están controladas por difusión,con un coeficiente de difusión ligeramente mayor para el complejo de  $\text{Mn}(\text{II})$ .

Mediante análisis logarítmico de los voltamperogramas se han determinado los potenciales  $E_{\frac{1}{2}}$  de ambos procesos electroquímicos,obtenándose unos valores comprendidos entre 0.33 y 0.38 v,medidos frente a ECS,próximamente al potencial normal del sistema de complejos que es de 0.36 v(vs.ECS)<sup>2</sup>, no observándose diferencias significativas por cambios en la acidez del medio en el intervalo comprendido entre 5 y 10.La diferencia entre los potenciales de onda media anódico y catódico está comprendida entre 30 y 50 mv. Los coeficientes cinéticos de transferencia de carga  $\alpha$ ,de reducción,y  $\beta$ ,de oxidación,determinados mediante este análisis logarítmico,están comprendidos entre 0.66 y 0.70,similares a los que presenta el sistema hexacianoferrato(III)/hexacianoferrato(II)<sup>3</sup>.

Del estudio realizado se puede concluir que el sistema de complejos, en las condiciones ensayadas, es bastante reversible.

### Estudio por voltamperometría triangular cíclica

Tanto las soluciones del complejo  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  como las del  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  presentan voltamperogramas cíclicos bien desarrollados, a pH 5-10, encontrándose en todos los casos relaciones lineales entre  $\log I_p$  y  $-\log v$ , de pendiente próxima al valor teórico de 0.5.<sup>4</sup> Los potenciales de pico y semipico son, en general, poco dependientes de la velocidad de barrido, especialmente en medio ácido; en medio básico y sobre todo en el caso de los picos anódicos del complejo de Mn(I) se observa una ligera variación de dichos potenciales con la velocidad, lo que sugiere una menor reversibilidad del proceso electroquímico de oxidación en esas condiciones.

Los valores de los potenciales  $E_p$  y  $E_{p/2}$  para una velocidad de barrido de 20 mv/s son los siguientes: 0.357, 0.430 a pH=5 y 0.365, 0.434 a pH=10, para el proceso de reducción, y 0.422, 0.349 a pH=5 y 0.462, 0.392 a pH=10 para el de oxidación. A partir de las diferencias entre estos potenciales se han determinado los coeficientes cinéticos  $\alpha$  y  $\beta$ , en los dos medios de pH, encontrándose unos valores similares a los obtenidos en el estudio precedente.

Entre los electrolitos ensayados,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{NaClO}_4$ , en medios de pH 3.5, 4.5 y 6.0, aquél en el que el proceso electroquímico de oxidación del complejo de Mn(I) resulta más reversible es  $\text{KNO}_3$ , siendo además mínimas las variaciones encontradas al modificar el pH del medio. En  $\text{K}_2\text{SO}_4$  los voltamperogramas también aparecen bien desarrollados, si bien con el aumento de pH se encuentra una mayor dependencia de los potenciales de pico con la velocidad de barrido. En  $\text{NaClO}_4$ , y sobre todo en  $\text{KCl}$ , se observan ciclos peor desarrollados, que están notablemente afectados por el pH; en estos casos, la clara dependencia de  $E_p$  con la velocidad de barrido, que es más acusada al aumentar el pH, revela una menor reversibilidad del proceso electroquímico en estas condiciones. Este efecto es similar al descrito por Noel<sup>5</sup> para el sistema hexacianoferrato(III)/hexacianoferrato(II).

### BIBLIOGRAFIA

- 1.-MANUEL DE VILLENA RUEDA, F.J.; Tesis Doctoral. Madrid (1987)
- 2.-JAKOB, W. y SENKOWSKI, T.; Roczn. Chem. 38, 1751 (1964)
- 3.-SANCHEZ BATANERO, P.; "Química Electroanalítica". Alhambra (1981)
- 4.-BESSON, J. y GUITTON, J.; "Manipulations d'électrochimie". Masson (1972)
- 5.-NOEL, M. y ANANTHARAMAN, P.N.; Analyst 110, 1095 (1985)

## DETERMINACION DE METALES PESADOS EN SUELOS

E. Barrado, M. Sánchez, M.D. Uázquez y J. Sánchez

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias  
Universidad de Valladolid

Una de las causas del actual renacimiento de las técnicas electroquímicas en su aplicación analítica, reside en su gran adecuación a la determinación de trazas de elementos pesados ecotóxicos en estudios relacionados con el medio ambiente. Su potencialidad para el análisis rutinario de metales tales como Pb, Cd, Cu, Ni y Hg (los cinco metales tóxicos más peligrosos por su potencial acumulativo) es reconocida hoy día de forma universal, no solo desde un punto de vista químico sino desde su favorable relación prestaciones/costo (1).

En la presente comunicación se expone la aplicación de técnicas voltamperométricas a la determinación en suelos, de los metales Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Co. Este estudio está integrado en un Proyecto subvencionado por la Junta de Castilla y León (a través de su Consejería de Obras públicas y Ordenación del Territorio) denominado: "Estudio de la contaminación por plomo y otros metales pesados en el entorno de una planta industrial".

Las técnicas utilizadas han sido:

- Zn, Cd, Pb y Cu : Voltamperometría de Redisolución Impulsional Anódica (URIAN).

- Ni y Co: Voltamperometría de Redisolución Impulsional Adsorptiva (URIAAd).

### EXPERIMENTAL

#### a) Preparación de las muestras

La determinación de los elementos se ha dividido en dos grupos: Metales extraíbles en HAcO 0,5 M y metales totales en suelo. Por ello, la preparación de la muestra tiene dos



modalidades diferentes:

a.1) Metales extraíbles

Se agitan mecánicamente durante cinco minutos, 5 g de suelo secado al aire, con 50 mL de HAcO 0,5 M, filtrando la disolución. En el extracto acético se llevan a cabo los análisis.

a.2) Metales totales

Se digieren 2,5 g de suelo seco al aire con mezcla nítrico-perclórico (tomando las adecuadas precauciones) hasta que la disolución resulte incolora, y se enrasa a 25 mL.

b) Determinación de Zn, Cd, Pb y Cu

Estos cuatro metales pueden ser determinados de una sola vez por medio de URIAn, si el potencial de deposición se mantiene a -1,2 V. En el subsiguiente barrido se obtienen secuencialmente los picos correspondientes al Zn, Cd, Pb y Cu. Por medio de adiciones del patrón adecuado se pueden determinar los cuatro metales.

c) Determinación de Ni y Co

La tendencia de estos metales a dar compuestos de tipo intermetálico con el mercurio, impide el empleo de la URIAn. No obstante por medio de la preadsorción de su dimetilgloximato (a un potencial de deposición de -0,6 V y en medio amoniacal de pH 9), ambos cationes pueden ser posteriormente determinados por redisolución catódica.

Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad de las técnicas antedichas para la determinación de trazas de metales pesados, en estudios de carácter medio-ambiental.

## BIBLIOGRAFIA

H.W. Nurnberg, en "Electrochemistry in Research and Development", Plenum Press, Nueva York 1985

## ADSORCION DE $\text{Cl}^-$ EN LA INTERFASE MERCURIO-DISOLUCION ACUOSA

### DE $\text{LaCl}_3$ y $\text{AlCl}_3$ .

M. Molero y R. Andreu. Departamento de Química Física. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Resumen: Se analiza la influencia del contraión ( $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) en la adsorción específica del anión ( $\text{Cl}^-$ ), y en la estructura de la interfase. El hecho más destacado al cambiar  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  es el alejamiento en  $\approx 0.1$  nm del OHP respecto al metal. En estas condiciones, la cantidad de  $\text{Cl}^-$  adsorbido, y las capacidades integrales de la capa interna, no se ven afectadas por la naturaleza de contraión.

Objetivos: El presente trabajo ha sido motivado por la práctica total ausencia en la bibliografía de datos electrocapilares sobre electrolitos asimétricos, que, por otro lado, son de gran importancia práctica, pues cationes de alta carga están presentes en muchas reacciones de interés (corrosión, etc.), y pretende aportar alguna luz en la polémica acerca de la influencia del catión sobre la adsorción específica de aniones.

Esperimental: La cantidad de  $\text{Cl}^-$  adsorbido específicamente se ha determinado para ambas sales en un rango de concentraciones de  $10^{-2}$  a 2.0 M, y en un intervalo de densidad superficial de carga sobre el metal ( $q^M$ ) de +14 a -4  $\mu\text{Ccm}^{-2}$ . Para ello se han realizado medidas de capacidad diferencial (con un puente de impedancias), de potencial de carga cero (con un electrodo de vena de mercurio), de tensiones interfaciales (con un electrómetro capilar por el método de máxima presión de burbuja), de potenciales de las pilas adecuadas para acceder a una escala de potenciales respecto a un electrodo re

versible al  $\text{Cl}^-$  en disolución ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ) y las densidades de las disoluciones (con un densímetro PAAR). Los coeficientes de actividad iónicos medios se han determinado por interpolación de los experimentales usando las ecuaciones y parámetros de Pitzer. Todos los experimentos fueron realizados a  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ .

Resultados y discusión: Por doble integración de las curvas de capacidad diferencia (Cd) y posterior derivación respecto al potencial químico de la sal se han calculado los excesos superficiales de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  relativos al agua ( $\Gamma_{\text{La}^{3+}}^a$  y  $\Gamma_{\text{Al}^{3+}}^a$ ). Suponiendo ausencia de adsorción específica de cationes, e identificando  $\Gamma_+^a$  con los calculados a partir del modelo de Gouy-Chapman se ha calculado la densidad de carga debida a los iones  $\text{Cl}^-$  adsorbidos específicamente ( $q_-^i$ ). En las disoluciones más diluidas hay una coincidencia entre los  $(q_-^i)_{\text{LaCl}_3}$  y  $(q_-^i)_{\text{AlCl}_3}$ , pero al aumentar la concentración aparecen diferencias a la vez que empiezan a disminuir las  $q_-^i$ . Dicha bajada de  $q_-^i$  se atribuye al exceso superficial del disolvente originado en una capa de moléculas de agua adsorbidas sobre el mercurio de espesor  $x_2$ , inaccesible a los cationes solvatados. Cuando se asigna a  $x_2$  valores de 0.4 y 0.5 nm para  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  respectivamente desaparecen simultáneamente el máximo y las diferencias.

La capa interna se analiza según el modelo electrostrático de Levine, obteniéndose, a partir de las representaciones de Christie, las capacidades integrales de la interfase. No se observan diferencias significativas al cambiar  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  si se mantiene en 0.1 nm la diferencia en el espesor de la capa interna.

Por último, la adsorción específica se ajusta bien a una isoterma del tipo:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a_- \cdot e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \cdot e^{\frac{F}{RT}(\phi_2 + \alpha q_-^i)}$$

en la que  $\Delta G^0$  y  $\alpha$  no dependen de la naturaleza del contraión.

# POLAROGRAFIA DEL 6-FENIL-4-[(2-HIDROXIETIL)METILAMINO]-2,7-DIMORFOLINOPTERIDINA.

Martínez Puentedura, M.I., Crovetto Montoya, L., Martínez de las Parras, P.J. y Thomas Gómez, J.



## INTRODUCCION

La descripción del comportamiento electroquímico de derivados de núcleo pteridínico, entre los que se encuentran, como representativos en el campo biológico, la lumazina, precursora de las flavinas, y el ácido fólico, mediador de la biosíntesis de ácidos nucleicos, fue iniciada por Allen, Pasternak y Seaman (1). Asimismo son de interés los trabajos debidos a Komenda (2), Yutaka Asahi (3) y Braun y Pfleiderer (4) que hacen posible establecer cierta correlación entre los procesos biológicos y los netamente electroquímicos.

En este trabajo se analiza polarográficamente el derivado pteridínico de síntesis 6-fenil-4-[(2-hidroxietyl)metilamino]-2,7-dimorfolinopteridina, analizándose el carácter de los procesos de reducción en el electrodo de gota de mercurio y comparando su comportamiento con el de otras pteridinas ya descritas.

## RESULTADOS

En el margen de pH 1,99 - 12,50 se presentan tres pasos de reducción bien definidos.

La primera onda muestra una intensidad constante en el intervalo de pH 1,99-10,13, a partir del cual la intensidad disminuye hasta desaparecer.

La segunda onda aparece en el margen de pH 9,69-12,50. Su intensidad decrece progresivamente al incrementarse el pH.

La altura de la tercera onda para valores de pH superiores a 10,80 aumenta a la vez que disminuye la intensidad de la primera onda, siendo la suma de las alturas - de estas dos ondas independiente del pH.

Los potenciales de semionda de la primera y tercera onda se desplazan hacia valores más negativos al incrementarse el pH con variaciones de 56 y 21 mV por unidad de pH respectivamente. El segundo paso de reducción prácticamente no presenta modificación del  $E_{1/2}$  con el pH.

La aplicación del análisis logarítmico demuestra una buena linealidad en todos los casos. Los valores de  $n\alpha$  calculados han sido 1,30, 1,10 y 1,07 para el primer, segundo y tercer paso de reducción respectivamente. Puesto que es frecuente que en sustancias orgánicas los coeficientes de transferencia electrónica tengan valores de 0,5 y por comparación con otros núcleos pteridínicos (3) puede suponerse que son dos los electrones implicados en los procesos de reducción.

El análisis de la influencia de la presión de la columna de mercurio y la variación de concentración sobre la intensidad de la primera onda da lugar a dependencias lineales entre estos parámetros a los valores de pH 2,18, 5,18 y 6,36. Sin embargo de los polarogramas realizados a pH 9,54 y 9,10 se obtienen relaciones  $i-h_{1/2}$  e  $i-c$  que responden a curvas características de los procesos de adsorción.

Asimismo se obtienen dependencias no lineales en el caso de la segunda onda a estos mismos valores de pH y lineales para la tercera onda a pH 12,16 y 12,13.

Los valores del coeficiente de temperatura de la intensidad de corriente, de la energía de activación de la corriente de difusión y de la constante de la corriente de difusión se resumen en la tabla siguiente:

	$\beta$	Q (Kcal/mol)	I
1ª Onda	2,4990 (pH = 3,59)	4,43 (pH = 3,59)	0,49 (pH = 6,36)
	1,46% (pH = 10,03)	2,04 (pH = 10,03)	0,35 (pH = 9,10)
2ª Onda	2,63% (pH = 10,03)	4,24 (pH = 10,03)	0,45 (pH = 9,10)
3ª Onda	0,4% (pH = 12,16)	2,51 (pH = 12,16)	0,34 (pH = 12,13)

Para confirmar el posible proceso de adsorción, a pH próximos a 9, se han determinado los tiempos de goteo a distintos potenciales de disoluciones de diferente concentración, poniéndose de manifiesto una adsorción apreciable.

Para disoluciones de concentraciones comprendidas entre  $2 \cdot 10^{-6} M$  y  $6 \cdot 10^{-5} M$  y potencial fijo,  $E = -1,5 V$ , se han calculado los valores de  $\beta$  y sección de molécula adsorbida:  $\Gamma = 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2$  y  $A = 59,60 \text{ \AA}^2$ .

## DISCUSION

La primera onda responde a un proceso de carácter fundamentalmente difusivo ya que su intensidad en el margen de pH 1,99-10,12 no es función del pH. Además presenta dependencias lineales  $i-c$  e  $i-h^{1/2}$  y los valores de  $\beta$  y Q son del orden de 2% por grado e inferiores a 5 kcal/mol.

Sin embargo a valores de pH de aproximadamente 9 las curvas electrocapilares y el estudio en función de la concentración y de la presión de mercurio indican la existencia de un proceso de adsorción. Es posible que la sustancia adsorbida sea el producto de reducción del primer proceso electródico que a su vez se reduce dando la segunda onda ya que este fenómeno se pone de manifiesto cuando aparece esta segunda onda.

La altura del proceso global de la primera y tercera onda se mantiene constante e igual al de la intensidad de la tercera onda a partir de pH 11,45 por lo que se debe indicar también carácter difusivo.

Sería pues recomendable la realización del análisis polarográfico de esta sustancia a valores de pH inferiores a 9 ó superiores a 12 cuando la intensidad de las ondas es función de la concentración.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Allen, N., Pasternak, A.L., Seaman, W., J. Am. Chem. Soc., 74, 3264 (1952).
- (2) Komenda, J., Pteridine Chem., Proc. Intern. Symp., 511 (1964).
- (3) Yutaka Asahi, Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol., (1), 74 (1964).
- (4) Braun, H. und Pfeleiderer, W., Liebigs Ann. Chem., (7), 1082 (1973).

POLAROGRAFIA OSCILOGRAFICA DEL 6-FENIL-4- [(2-HIDROXIETIL)METILAMINO] -2,7-DIMORFOLINOPTERIDINA (II).

Martínez Puentedura, M.I., Crovetto Montoya, L., Martínez de las Parras, P.J. y Thomas Gómez, J.



INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se ha estudiado el comportamiento electroquímico por polarografía convencional del derivado pteridínico de síntesis, 6-fenil-4- [(2-hidroxietyl)metilamino] -2,7-dimorfolinopteridina. Para completar dicho estudio se describe ahora la oscilopolarografía de esta sustancia por aplicación de la técnica de voltametría de barrido lineal de potencial.

La voltametría lineal y cíclica ha sido empleada por McAllister y Dryhurst (3) para el estudio del núcleo pteridínico.

RESULTADOS

Se han analizado los oscilopolarogramas correspondientes a disolución  $8.10^{-5}M$  en medio B-R en el intervalo de pH 2,19 a 11,21, apreciándose los picos catódicos y anódicos correspondientes a las tres ondas registradas por polarografía convencional.

Hasta pH 9,38 sólo aparece la primera onda con una intensidad de pico constante, y a partir de este pH y a potenciales más negativos que la primera onda aparece la segunda. Su intensidad decrece con el pH.

A pH 10,59 se observan conjuntamente la primera y tercera onda disminuyendo la altura de aquélla hasta desaparecer.

Las relaciones  $ip_c/ip_a$  son próximas a la unidad para el primer proceso electródico y superiores a uno para los otros dos pasos de reducción.

La variación del  $E_p$  por unidad de pH de la primera onda ha sido de 77,25 mV, valor superior al obtenido por polarografía d.c.

Los potenciales de pico de la tercera onda se incrementan también hacia valores más negativos con el aumento de pH, mientras que no hay variación apreciable entre estas magnitudes en el segundo paso de reducción.

Los potenciales de pico catódicos y anódicos de la primera onda son coincidentes a valores de pH ácidos. El aumento de pH supone un distanciamiento progresivo entre estos potenciales de pico para los tres pasos de reducción.

Los  $E_p$  correspondientes a la primera onda se desplazan ligeramente en sentido catódico al aumentar las velocidades de barrido de voltaje. Para el segundo paso de reducción la variación de potencial en sentido catódico es de 50 mV para un aumento de 10 veces en la velocidad.

La dependencia entre la intensidad de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido es lineal para el primer proceso y no lineal para el segundo.

De la aplicación del análisis logarítmico a las curvas  $i-t$  se obtienen valores de  $\beta$  ligeramente superiores a 1/6 para la primera onda en medio ácido y para la segunda onda y valores próximos a 2/3 para el primer paso de reducción a pH 10,16.

La intensidad del primer pico varía linealmente con la concentración de sustancia activa, mientras que la segunda onda muestra una dependencia característica de ondas catalíticas.

#### DISCUSION

Se confirma el carácter fundamentalmente difusivo del primer paso de reducción al ser la intensidad de pico independiente del pH y variar linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y la concentración.

De la variación  $i_p$ -pH e  $i_p$ -c se puede suponer la naturaleza catalítica del segundo proceso electroódico, aunque al igual que en polarografía convencional se aprecia también adsorción por no ser lineal la relación entre  $i_p$  y  $v^{1/2}$ .

Las dos primeras ondas son de naturaleza cuasirreversible. La primera, en medio ácido, tiende a reversible y en medio básico a irreversible. El carácter irreversible observado a valores altos de pH puede ser consecuencia del proceso de adsorción ya descrito.

Por ser el primer proceso de tipo cuasirreversible y según Taylor y Sherman (2), McAllister y Dryhurst (3) y Kretzsmar y Jaenicke (4) la reducción debe tener lugar en las posiciones 5,8 del anillo pirazínico que posiblemente evolucione hacia la forma más estable de 5,6 dihidroderivado por la presencia en posición 6 de un grupo fenilo (5) que facilitaría la reducción. El segundo paso de reducción tendría lugar por tanto en las posiciones 7,8 para dar el tetrahydroderivado.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Martínez Puentedura, M.I., Crovetto Montoya, L., Martínez de las Parras, P.J. y Thomas Gómez, J. Comunicación a la X Reunión del Grupo de Electroquímica de la R.S.E.Q. Sept (1987).
- (2) Taylor, E.C. and Sherman, W.R., J.Amer.Chem.Soc., 81, 2464 (1959).
- (3) McAllister, D.L. and Dryhurst, G., J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 59 (1), 75 (1975).
- (4) Kretzschmar, K. and Jaenicke, W., Experientia Suppl., 18, 375 (1971).
- (5) Lapidus, M., and Rosenthale, M.E., J.Pharm.Sci., 55 (6), 555 (1966).

ESTUDIO DEL PROCESO DE REDUCCION DEL Zn(II) SOBRE ELECTRODO DE MERCURIO EN MEDIOS ACUOSOS DE MALONATO.

M. Pérez Sánchez, M. Barrera y A. Arévalo.

Departamento de Química Física. Universidad de La Laguna.

LA LAGUNA. TENERIFE. COMUNIDAD AUTONOMA DE CANARIAS.

El objetivo de este estudio es aclarar el mecanismo de reducción del Zn(II) en medios complejantes con diversas especies coordinadas presentes, siendo varias de ellas electroactivas.

Se han llevado a cabo registros polarográficos de CC, PD y CA1 para vidas de gota ( $t_g$ ) variables (1 a 6 s) en una serie de disoluciones de malonato sódico de concentración variable en el rango:  $0,1 \leq [\text{Na}_2\text{Mal}] \leq 2,5\text{M}$  y  $[\text{Zn(II)}] = 1\text{mM}$ . Para la disolución con  $[\text{Na}_2\text{Mal}] = 0,1\text{M}$  los registros de PD ponen de manifiesto la existencia de un hombro anterior al pico principal totalmente solapado con él y cuya morfología no varía con  $t_g$ ; esta característica se repite en los registros de CA1 aunque con el primer pico algo más definido, lo que permite observar un ligero aumento de la razón  $i_{p1}/i_{p2}$  con  $t_g$ . Para la disolución con  $[\text{Na}_2\text{Mal}] = 0,2\text{M}$  aparece un solo pico en PD y un hombro catódico respecto al pico principal en CA1, no variando su morfología con  $t_g$ .

Para  $[\text{Na}_2\text{Mal}] \geq 0,5\text{M}$  se registran siempre dos picos en PD, el más catódico tiene un ancho de medio pico superior al del primero y principal. Los registros de CA1 para estas disoluciones muestran dos picos siendo creciente la razón  $i_{p1}/i_{p2}$  con  $t_g$  de una forma notable, lo que pone de manifiesto un posible equilibrio químico entre las dos especies coordinadas a que corresponden ambos picos. La Figura 1 ilustra las características citadas.

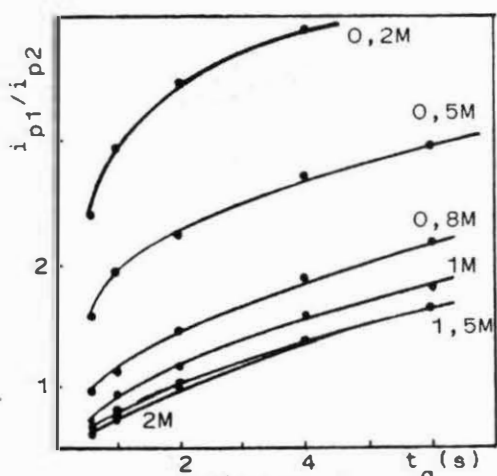


Figura 1

Las corrientes límites CC se caracterizaron como controladas por difusión en base a las dependencias  $i_l$  vs  $h_{ef}^{2/3}$ , así como mediante el análisis de curvas  $i-t$  y  $q-t$  obtenidas con DME y HME.

La Figura 2 muestra las dependencias semilogarítmicas de datos  $i-E$  de polarogramas CC para diversas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{Mal}$ . La morfología de las mismas pone de manifiesto la presencia de dos ondas solapadas. Su análisis se intenta llevar a cabo, bajo el supuesto de que la primera se corresponde con



una reducción por vía casi-reversible y la segunda con una reducción globalmente irreversible, haciendo uso de la ecuación:

$$i = i_{11} / [1 + \exp[nf(E - E_{\frac{1}{2},1}^r)] + \exp[\alpha_1 nf(E - E_{\frac{1}{2},1}^{ir})]] + (i_1 - i_{11}) / [1 + \exp[\alpha_2 nf(E - E_{\frac{1}{2},2}^{ir})]]$$

El estudio del mecanismo del proceso de reducción se realiza en base a las variaciones de  $\ln k_f$  con el potencial y las actividades de malonato de las disoluciones correspondientes. En este análisis se tiene en cuenta la existencia de más de una especie electroactiva de Zn(II)-Malonato y también los equilibrios entre ellas.

Los datos de  $k_f$ , así como los de  $k_d$  vs E (e igualmente datos de  $E^0$ ) correspondientes a las diversas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{Mal}$  estudiadas se han determinado a partir de medidas cronocoulométricas en HME. El análisis de las curvas q-t se llevó a cabo por semiintegración de la carga usando el algoritmo propuesto por K.B. Oldham y en base al ajuste de las correlaciones  $mt^{-\frac{1}{2}}$  vs  $qt^{-\frac{1}{2}}$ . (J. Electroanal. Chem., 145, 9 (1982)).

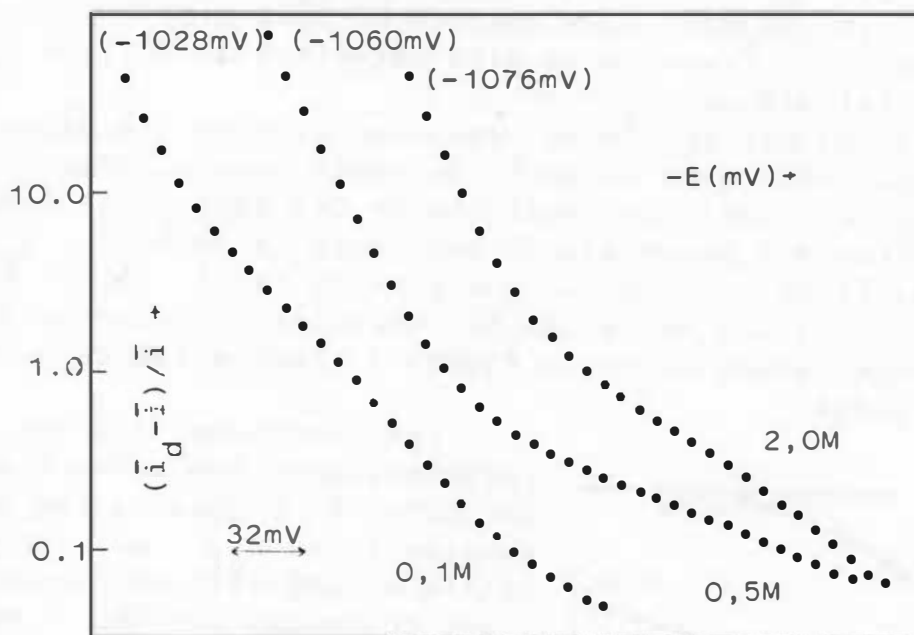


Figura 2

**ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LOS SISTEMAS COORDINADOS Cd(II) - VALINA NEUTRA Y Cd(II) - ION VALINATO.** Por J.C. Rodriguez Placeres, G. Ruiz Cabrera, Á.M.Alloza y A. Arévalo. Dpto. Química Física. Universidad de La Laguna.

Si bien en la disolución se mantiene un equilibrio entre las moléculas neutras del aminoácido (A), con su forma protonada (HA<sup>+</sup>) y el anión correspondiente (A<sup>-</sup>), ha sido habitual en la bibliografía tener en cuenta como ligando solo el anión A<sup>-</sup> y despreciar el carácter complejante de la especie neutra. Resulta, por tanto, interesante efectuar el estudio de estos sistemas desde la perspectiva más amplia de considerar la formación de complejos entre el ión metálico y todas las posibles especies coordinadas.

Dado el previsible carácter complejante de la L - valina neutra y del ión L - valinato en presencia de Cd<sup>2+</sup>, cabe esperar la formación de complejos simples y mixtos con estos ligandos. La función F<sub>00</sub> de Schaap y McMasters [J.Am.Chem.Soc. 83, (1961) 4699] tendrá un desarrollo del tipo:

$$\begin{aligned}
 F_{00} = & \{ 1 + \beta_{01}[A^-] + \beta_{02}[A^-]^2 + \beta_{03}[A^-]^3 \} + \\
 & + \{ \beta_{10} + \beta_{11}[A^-] + \beta_{12}[A^-]^2 \} [A] + (1) \\
 & + \{ \beta_{20} + \beta_{21}[A^-] \} [A]^2 + \beta_{30}[A]^3
 \end{aligned}$$

Es evidente que a pH<sub>s</sub> elevados predominarán los

complejos con el anión, ya que su concentración será significativa y las constantes de estabilidad son muy superiores a las de la forma neutra.

A valores muy bajos de pH, es de esperar que la elevada concentración de la forma neutra respecto a la de la forma aniónica corresponde ampliamente su constante de estabilidad, notablemente inferior y sea factible la determinación de sus complejos.

En una situación intermedia entre los dos límites que hemos comentado podrá abordarse el cálculo de las constantes de complejos mixtos con las especies neutra y aniónica.

Si los estudios se realizan a pH constante, al variar la concentración de aminoácido total, es evidente que tanto A como A<sup>-</sup> cambiarán y a cualquier pH están relacionadas por la expresión:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^-]}{[A]}$$

Dependiendo de la especie que se desee estudiar haremos la correspondiente sustitución en (1).

Se han realizado dos estudios del sistema Cd (II)-L - valina neutra a pH constante 2,9, = 1,0M (NaClO<sub>4</sub>) y 25 ± 0,05°C. La buena concordancia de los valores obtenidos, permite proponer:

$$\beta_{10}=7 \quad , \beta_{20}=24 \quad y \beta_{30}= 1,5 \times 10^2$$

También se ha realizado dos estudios del sistema Cd(II) - L - valinato a pH constante 9,1 y con las mismas condiciones experimentales. Los valores de las constantes de estabilidad en buena coincidencia entre sí, permiten proponer como mejores valores:

$$\beta_{01}= 4,1 \times 10^3 \quad \beta_{02}= 1,3 \times 10^7 \quad y \beta_{03}= 1,4 \times 10^9$$

**ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL SISTEMA  
COORDINADO MIXTO Cd(II)-OXALATO-SUCCINATO.**

Por J.C. Rodríguez Placeres, G. Ruiz Cabrera, A.M. Alloza  
y A. Arévalo. Dpto. Química Física. Universidad de La Laguna.

El estudio de complejos mixtos, está siendo objeto de gran atención en los últimos años. En diversas publicaciones se ha señalado su importancia en orden a conocer peculiaridades de la Química de Coordinación de los iones metálicos. En esta comunicación damos cuenta del análisis polarográfico del sistema coordinado mixto Cd(II) - oxalato-succinato a  $\approx 1,0M$  ajustada con  $NaClO_4$ .

Como los iones oxalato y succinato forman cada uno con el  $Cd^{2+}$  especies coordinadas con uno, dos y tres ligandos, parece lógico aceptar que la función  $F_{00}$  de Schaap y McMasters [J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4699] presente como máximo el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} F_{00} = & \{ 1 + \beta_{01} [\text{succ}] + \beta_{02} [\text{succ}]^2 + \beta_{03} [\text{succ}]^3 \} + \\ & + \{ \beta_{10} + \beta_{11} [\text{succ}] - \beta_{12} [\text{succ}]^2 \} [\text{ox}] + \quad (1) \\ & + \{ \beta_{20} + \beta_{21} [\text{succ}] \} [\text{ox}]^2 + \beta_{30} [\text{ox}]^3 \end{aligned}$$

Si la concentración de succinato se mantiene constante mientras se varía la de oxalato, la función  $F_{00}$  se puede expresar como:

$$F_{00} = A + B [\text{ox}] + C [\text{ox}]^2 + D [\text{ox}]^3 \quad (2)$$

En la tabla se indican los valores obtenidos por A,B,C y D, así como las concentraciones de succinato que se han mantenido constantes en cada estudio.

$[\text{succ}^{2-}] / \text{M}$	A	$B \cdot 10^{-2}$	$C \cdot 10^{-4}$	$D \cdot 10^{-5}$
0,02	2,1	6,5	2,44	1,67
0,05	4,7	9,8	3,23	1,77
0,10	12,3	17	4,07	2,20

De acuerdo con la expresión (1) la representación de  $(B - \beta_{10}) / [\text{succ}]$  vs  $[\text{succ}]$  permite determinar al ajustar por mínimos cuadrados los siguientes valores:

$$\beta_{11} = 9,2 \times 10^3 \quad \text{y} \quad \beta_{12} = 3,2 \times 10^4$$

De la representación de C vs  $[\text{succ}]$  se determina  $\beta_{21} = 2 \times 10^5$

Estos valores están en aceptable acuerdo con los previstos estadísticamente a partir de las expresiones de Watters [J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 1333] :

$$\beta_{11} = 6,2 \times 10^3 \quad \beta_{12} = 2,9 \times 10^4 \quad \text{y} \quad \beta_{21} = 1,2 \times 10^5$$

## DETERMINACION ELECTROQUIMICA DE CROMO EN SUELOS

R. Pardo, M. Sánchez, M.L. Tascón y Y. Rubio

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias  
Universidad de Valladolid

El cromo en su estado hexavalente posee un acusado efecto carcinogénico, siendo por tanto una de las especies químicas más peligrosas a nivel de trazas, por lo que su presencia debe ser detectada, y sus niveles de concentración deben controlarse.

Desde el punto de vista analítico la determinación de cromo plantea el problema de la especiación. Las técnicas más extendidas (como la Espectroscopía de Absorción Atómica), no permiten la diferenciación entre el cromo(VI) y el cromo(III), mucho más inocuo. La alternativa puede ser una extracción selectiva (engorrosa y propensa a errores) o bien el empleo de técnicas UV-visible (inutilizables en disoluciones turbias o coloreadas). Otra posibilidad es la utilización de técnicas electroquímicas, de mucha mejor relación costo/resultados (1) para la determinación de trazas.

La Polarografía Diferencial de Impulsos (PDI) permite la detección y determinación rápida de cromo(VI). Si previamente se realiza una oxidación selectiva del cromo(III) acompañante, o simplemente un tratamiento nítrico-perclórico, la PDI servirá asimismo para determinar el cromo total.

En la presente comunicación se estudia la utilización de la PDI a la determinación de cromo en suelos, como parte de un Proyecto subvencionado por la Junta de Castilla y León acerca de la "Contaminación por plomo y otros metales pesados en el entorno de una planta industrial".

## EXPERIMENTAL

### a) Cromo extraíble

- Preparación de la muestra. Se agitan mecánicamente 5 g de suelo, secado al aire, con 50 mL de HAcO 0,5 M durante cinco minutos. Se filtra, y se realizan las determinaciones en el extracto.
- Determinación de cromo(VI). Se añade amoníaco a una alícuota de la disolución hasta pH aproximadamente 9, y se transfiere a la celda polarográfica. Se lleva a cabo un polarograma por PDI, obteniéndose un pico correspondiente al cromo(VI) al pié de la barrera del mercurio. Se añaden alícuotas de una disolución patrón de cromo(VI), y se determina el contenido en la muestra mediante un método de adiciones.
- Determinación de cromo. A una alícuota del extracto acético se le añade ácido sulfúrico y permanganato potásico concentrado en caliente hasta coloración rosa persistente. A continuación, se añade etilendiamina y amoníaco hasta pH 9 y se opera como arriba. La diferencia con el valor obtenido antes corresponde al cromo(III) existente en el extracto.

### b) Cromo total

- Preparación de la muestra. Se digieren 2,5 g de suelo con mezcla nítrico-perclórica tomando las precauciones adecuadas y se enrasa a 25 mL.
- Determinación de cromo. Una alícuota de la disolución anterior se alcaliniza con amoníaco hasta pH 9, y se determina el cromo mediante un método de adiciones.

Los resultados obtenidos hasta la fecha han permitido comprobar la adecuación de la PDI a la determinación de cromo, en sus diferentes estados de oxidación, en muestras de suelos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) H.W. Nurnberg, p. 121 en "Electrochemistry in Research and Development", Plenum Press, New York 1985

DETERMINACION SIMULTANEA DE OLIGOELEMENTOS EN ALIMENTOS,  
POR POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS.

M.D. Vázquez, M.L. Pascón, F. González, E. Barrado y P. Sánchez  
Batanero. Dpto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Uni-  
versidad de Valladolid.

El objetivo del trabajo consiste en llevar a cabo un estudio de la concentración de Cobre, Cadmio y Cinc en alimentos que forman parte de las dietas del Hospital Clínico Universitario de Valladolid. Se pretende con ello tener conocimiento, lo mas exhaustivo posible, de los componentes de las dietas, tanto desde el punto de vista orgánico como de los elementos inorgánicos de interés.

En este trabajo nos vamos a centrar en el seguimiento de las dietas de pacientes con síndromes cardiovasculares. Conociendo las cantidades de oligoelementos de interés suministrados en la ingesta de pacientes que mantienen una dieta rigurosa durante un periodo de 6 meses como mínimo, se pretende hallar las relaciones entre las variaciones de citados oligoelementos<sup>1</sup> con parámetros de lípidos y arterioesclerosis, tales como colesterol sérico, fracciones de colesterol y lipoproteínas transportadas, así como con otros parámetros clínicos importantes como la tensión, etc.

Un estudio comparativo de las cantidades suministradas, la evolución de las concentraciones en suero sanguíneo y la interrelación de tales valores con los parámetros clínicos proporcionará datos de indiscutible interés, tanto a la hora de elaborar la dieta suministrada a los pacientes, como las relaciones entre los micronutrientes y las enfermedades cardiovasculares, que no debe olvidarse que son el primer factor de riesgo de la morbilidad mundial y también en nuestro país.

Uno de los problemas que se estiman fundamentales en este tipo de trabajos es la imposibilidad de establecer comparaciones válidas entre los diferentes estudios, por las diferencias existentes en los métodos de muestreo y análisis. Por ello en la primera etapa se pretende realizar un estudio estadísticamente sig-



nificativo, y utilizar técnicas de muestreo apropiadas, que permitan afirmar que las muestras analizadas en el laboratorio son representativas, de modo que las tablas de resultados que se deriven de ellas cumplan con los requisitos exigidos.

Sentadas estas bases previas, la determinación de los micronutrientes en alimentos, no se diferencia en absoluto de cualquier método analítico: Estudio de los métodos más apropiados de incineración y digestión para cada tipo de muestra, estudio de los métodos de análisis más apropiado para cada elemento, estudio de interferencias, medida directa o mediante método de adiciones, comprobación de blancos, estudio comparativo de los resultados, tratamiento estadístico de datos y expresión de los mismos.

Se puede hacer un trabajo totalmente idéntico en muestras biológicas de pacientes (Siempre que se disponga de ellas).

Si bien es cierto que se citan esos tres oligoelementos, podría ampliarse este estudio a otros como Magnesio, Selenio, Cromo y Calcio relacionados directamente con este síndrome, y a algún otro (Molibdeno, Manganeso, Vanadio etc.) que no lo está mas que de una forma secundaria, u otros que pudieran estar presentes en las muestras en concentración suficiente para producir interferencias en los métodos de medida (polarografía diferencial de impulsos, redisolución anódica, Absorción atómica etc).

#### BIBLIOGRAFIA

Los oligoelementos en la nutrición humana. O.M.S. Serie de informes técnicos nº 532. Ginebra 1.973

# ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA 2-MERCAPTOPYRIDINA

F. Arce, J.M Lopez Fonseca, M. Sastre

Departamento de Química-Física

Universidad de Santiago de Compostela

## Introducción.-

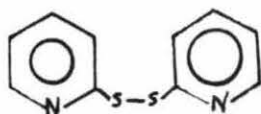
Es un hecho conocido, que los disulfuros (RSSR), se reducen electroquímicamente dando lugar a tioles (RSH), según el esquema de reacción global,



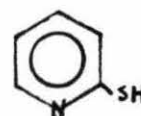
Habiendo estudiado, previamente, la reducción polarográfica del Aldritiol-2, I, (1), hemos investigado el comportamiento polarográfico de la 2-mercaptopyridina, II, en disolución acuosa con el objeto de obtener una mayor información acerca del comportamiento redox del par disulfuro/tiol, Aldritiol-2/2-mercaptopyridina. Las dos especies se comportan de forma simétrica hasta un determinado valor de la concentración a partir del cual, Aldritiol-2 y 2-mercaptopyridina ya no exhiben las mismas características polarográficas.

## Resultados y Discusión.-

La morfología de los polarogramas de la 2-mercaptopyridina dependen de la concentración del reactivo y del pH del medio. A valores de  $\text{pH} \leq 3$  se observa una onda anódica cuya corriente límite era proporcional a la concentración de 2-mercaptopyridina. A valores de pH más alto, se observa una onda a bajas concentraciones de reactivo (onda A), cuya corriente límite aumenta con la concentración hasta alcanzar un valor independiente de la misma, momento en el que aparece una nueva onda a potenciales más positivos (onda B); esta onda difiere de la producida por el Aldritiol-2 en la presencia de fluctuaciones tanto en la parte de subida de la onda como en la corriente límite, en la que se llegan a observar mínimos. La corriente  $i_A + i_B$ , medida en algunos casos de forma no muy precisa debido a la gradual degeneración de la onda, era aproximadamente proporcional a la concentración de 2-mercaptopyridina y a la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio. La representación del Potencial de semionda en función del pH, para la onda A, exhibe tres segmentos lineales con pendientes aproximadas de 0,60 y 0 mv/pH. Los gráficos  $\log i/i_d - i$  en función del potencial, dan lugar a líneas rectas con pendientes de 65-80 mv a  $\text{pH} \leq 9$  o, aproximadamente, 140 mv a  $\text{pH} \geq 9$ , sin embargo, a estos valores de pH, una mezcla de Aldritiol-2 y 2-mercaptopyridina origina una sola onda anódico-catódica. En estas condiciones y empleando polarografía de impulsos normal con barrido inverso de potencial (rpp) se observa el mismo comportamiento partiendo de Aldritiol-2 o de 2-mercaptopyridina. Por otra parte, las curvas electrocapilares muestran adsorción del producto a  $\text{pH} \approx 3$ .

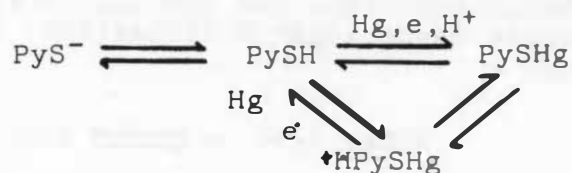


ALDRITIOL-2 (I)



2-MERCAPTOPYRIDINA (II)

Los resultados obtenidos parecen indicar que las ondas A y B responden a las características generales de una preonda de adsorción (onda A) y su correspondiente onda principal (onda B). A  $\text{pH} \leq 9$ , el comportamiento de la 2-mercaptopiridina es idéntico al de su disulfuro correspondiente el Aldritiol-2 y su oxidación se puede suponer que transcurre a través de un mecanismo inverso al propuesto para dicho compuesto(1), y es coherente con la generación de una onda monoelectrónica típica de la oxidación de tioles en electrodos de mercurio:



A altas concentraciones, el Aldritiol-2 y la 2-mercaptopiridina, no se comportan simétricamente. El hecho de que esta asimetría aparezca en condiciones en las que se observa la onda B, y la gota de mercurio se encuentra cubierta por un film de compuesto mercurial, puede sugerir que la naturaleza o estructura del film formado en estas condiciones, es distinto cuando proviene del Aldritiol-2 o de la 2-mercaptopiridina, así como la presencia de transiciones de fase .

#### BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- J.M Antelo, F. Arce, F. Rey, J.M Lopez Fonseca, M Sastre. *Electrochimica Acta* 30, 927, 1985

## PRE-ONDA POLAROGRAFICA CATALIZADA DEL Ni(II) EN PRESENCIA DE Pilocarpina

J.M. López Fonseca y D. Fojón  
Departamento de Química Física  
Facultades de Química y Farmacia  
Universidad de Santiago de Compostela

La pilocarpina es un alcaloide de amplia utilización terapéutica como fármaco y medio de diagnóstico. El compuesto es electroinactivo, dando lugar a una onda catalítica de hidrógeno a un potencial tan negativo que excluye su aplicación analítica (1). De otro lado, Clark et al. (2) han propuesto una determinación polarográfica indirecta de la sustancia basada en el efecto de la misma sobre el potencial de semionda del Cu(II). Gromek (3) ha constatado que la pilocarpina produce pre-ondas del Ni(II) y del Co(II), utilizando la primera con fines analíticos. Esta autora reseña en su publicación que la preonda del Ni(II) está controlada por difusión, lo que interpreta postulando que la velocidad de la reacción de formación del complejo catalítico es superior a la de electro-reducción del mismo. La inconsistencia de esta interpretación nos ha llevado a estudiar con más detalle el comportamiento polarográfico de la preonda reseñada; ello ha permitido el esclarecimiento del mecanismo de la reacción electroódica correspondiente.

En medios de nitrato sódico tamponados con veronal/veronal sódico, la pilocarpina, produce una pre-onda del Ni(II) bien definida e irreversible, cuya corriente límite es proporcional a la concentración de Ni(II) en el medio y disminuye al disminuir el pH en la forma de una curva de disociación. La aparición de esta pre-onda ha de atribuirse a la formación de un complejo entre el Ni(II) y la forma deprotonada de la pilocarpina, en el que la electro-reducción del Ni(II) tiene lugar con un sobrepotencial inferior al de la reducción del acuo-Ni(II).

Por otra parte, a bajas concentraciones de pilocarpina, la corriente límite de la preonda es proporcional a la concentración de esta especie; al continuar aumentando dicha concentración la relación corriente/concentración disminuye progresivamente y por último la corriente límite alcanza un valor práctica-

mente independiente de la concentración de pilocarpina. A altas concentraciones de Ni(II) y de pilocarpina, mediante polarografía de impulsos diferencial, se observa una nueva pre-onda situada a potenciales más negativos, si bien las limitadas condiciones en que aparece esta pre-onda impiden su estudio sistemático.

La corriente límite de la pre-onda resulta independiente de la altura de la columna de mercurio. Su coeficiente de temperatura en el intervalo 20-30°C es próximo al 6%, si bien disminuye al elevar la temperatura sobre el intervalo indicado. Además, el valor de la corriente límite de la pre-onda es prácticamente coincidente con el obtenido mediante polarografía de impulsos normal. Todo ello revela que, contrariamente a lo concluido por Gromek, la corriente límite está controlada por la velocidad de la reacción de formación del complejo catalítico. Por otro lado, la corriente límite de la pre-onda aumenta al aumentar la concentración de veronal en el medio, lo que pone de manifiesto el papel catalítico de esta especie sobre la reacción referida.

Las medidas efectuadas mediante polarografía de corriente alterna sensible a la fase con un ángulo de fase de 90° en sistemas carentes de Ni(II) evidencian la adsorción de la pilocarpina sobre el electrodo a los potenciales a los que se manifiesta la pre-onda. Por otro lado, la corriente límite de la pre-onda disminuye al aumentar la fuerza iónica del medio, y depende de la naturaleza del catión de la sal inerte, disminuyendo en el orden  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ , lo que revela el efecto del potencial  $\psi_1$  sobre la reacción electrodoica de la pre-onda. La corriente límite es, así mismo, muy sensible a los tensoactivos, que llegan a suprimir completamente la pre-onda estudiada. Todo ello demuestra el carácter superficial de la reacción electrodoica responsable de la aparición de la pre-onda del Ni(II) investigada.

- 1.- KIRKPATRICK H.F., J. Pharm. Pharmacol., 19, 526 (1946).
- 2.- CLARK G.C.F., MOODY G.J. y THOMAS J.D.R., Anal. Chim. Acta, 98, 215 (1978)
- 3.- GROMEK C., Chem. Anal., 29, 387 (1984).

# DETERMINACION DE BENTAZEPAM POR POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS

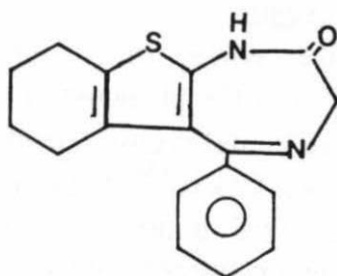
C.González Pérez, I.González Martín

*Departamento de Química Analítica.Facultad de Química.*

*Universidad de Salamanca*

## INTRODUCCION

El bentazepam es un ansiolítico sintetizada hace algún tiempo (1) y comercializado recientemente con el nombre de tiadipona.Los únicos métodos de los que se tienen referencia para su determinación analítica en fluidos biológicos se basan en la medida de la actividad del producto marcado con tritio(2)



En este trabajo se pone a punto un método para la determinación polarográfica del bentazepam, aplicándolo a su determinación en productos farmacéuticos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El bentazepam  $4.0 \times 10^{-5}$  M en medio tampón acético acetato (pH 4.7) y fuerza iónica 0.1 M presenta en polarografía diferencial de impulsos un pico a potencial  $-0.980$  V (vs Ag/AgCl), correspondiente a la reducción del grupo azometínico,el pico se presenta bien definido para valores de pH comprendido entre 2 y 12, obteniéndose máximos de intensidad a pH 3 y 9. El potencial de pico varia linealmente con el pH,obteniéndose un valor para la pendiente de  $52\text{mV/pH}$ . En el margen de pH comprendido entre 5.7 y 7.0, aparece una segunda onda a potenciales próximos a  $-1.150$  V.

### Características del proceso electródico

Se estudian la influencia de la amplitud del impulso, tiempo de goteo, temperatura y concentración de bentazepam sobre las intensidades de pico de la primera onda. Cuando se opera con amplitud de impulsos inferiores a  $-40$  mV se observa linealidad entre esta variable y la intensidad de pico ( $I_p$ ). Por otra parte,se observa que existe linealidad

entre  $I_p$  y  $t^{2/3}$  (tiempo de goteo), lo cual, junto a la existencia de coeficientes de temperatura del orden del 1%, permite deducir que el proceso está controlado por difusión.

La reversibilidad del proceso se ha estudiado usando polarografía Tast, sobre disoluciones conteniendo bentazepam  $1.0 \times 10^{-5}$  M. De las representaciones del potencial aplicado frente a  $\log i/i_{lim} - i$ , se deduce, que el proceso es reversible. a la misma conclusión se llega, cuando se utiliza el criterio de la anchura de pico a la semialtura (3)

#### Determinación de bentazepam

La linealidad existente entre la intensidad de pico y la concentración de bentazepam permite proponer un método polarográfico para su determinación. El límite de detección cuando se utiliza el 1<sup>er</sup> pico a pH 3 es  $1.1 \times 10^{-8}$  M y a pH 9 es  $1.1 \times 10^{-9}$  M con una desviación estandar relativa del 1.5% a pH 3 y 0.8% a pH 9. El método se aplica a la determinación de bentazepam en productos farmacéuticos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. TINNEY, F.J., SANCHEZ, J.P. y NUGAS, J.A.; J. Med. Chem., 17(6), 624 (1974).
2. IDOIBE, T.A., MARTINEZ, L.A., ALSASUA DEL VALLE, G.F., GARCIA, J.P.; Arch. Farmacol Toxicol 2(2), 129 (1976).
3. PARRY, E.P., OSTERYLING, R.A.; Anal. Chem., 37, 1634-1637 (1965).

ESTUDIO POLAROGRAFICO DE CITOSTATICOS: CITARABINA, MITOMYCIN-C, METHOTREXATE Y ONCO-TIOTEPA

D. Marín y C. Teijeiro

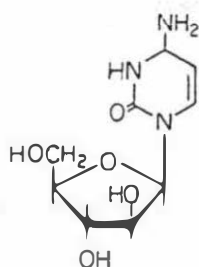
Dpto. de Química Física

Universidad de Alcalá de Henares. Madrid

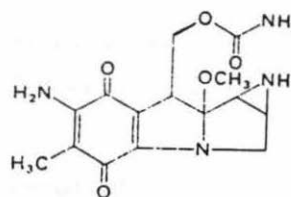
La Polarografía se usa tanto para resolver problemas farmacéuticos (especialmente en el análisis de sedantes, hipnóticos y psicotrópicos) como problemas de tipo médico.

En el presente trabajo se aborda el estudio de una serie de citostáticos tanto desde el punto de vista teórico como práctico. La estructura de las moléculas de citostáticos es tan variada y compleja que su estudio polarográfico tiene interés por si mismo. En cuanto a sus aplicaciones prácticas tienen una doble vertiente, a) farmacéutica: análisis y estructura de la degradación del fármaco y b) médica: detección del antineoplásico en fluidos biológicos (principalmente en sangre).

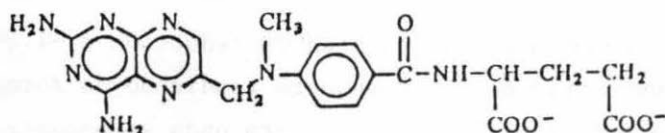
Los antineoplásicos estudiados han sido: Citarabina (I), Mitomycin-C (II), Methotrexate sódico (III) y Onco-tiotepa (IV).



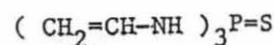
( I )



( II )



( III )



( IV )

En primer lugar se ha buscado el medio más idóneo para el estudio polarográfico de estos fármacos realizando los registros correspondientes a su reducción



electroquímica en las reguladoras ftalato (pH 3.65), fosfato (pH 7.10) y  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 9.25), continuando el estudio electroquímico en tampón fosfato pues se apreciaban en él la totalidad de las ondas correspondientes mejor definidas y con mayor intensidad.

En estas condiciones la Citarabina (I) presenta una única onda de reducción a un potencial de  $-1.70\text{V}$ , muy próxima a la barrera de potencial debida al electrodo pero bien definida. Su intensidad varía linealmente con la concentración de Citarabina. Se ha investigado el carácter de esta onda estudiando a distintas concentraciones la influencia de la altura de la columna de mercurio y las curvas  $i-t$  al potencial correspondiente a la intensidad límite de la onda, encontrándose un control por difusión. Al estudiar el efecto del pH se ha encontrado una disminución en la intensidad al aumentar el pH al tiempo que el potencial de semionda se desplaza hacia valores más negativos. Se ha realizado la electrolisis de una cantidad de sustancia dada al potencial correspondiente a la corriente límite de la onda obteniéndose que en la reacción electroquímica se transfieren cuatro electrones.

El Mitomycin-C (II) presenta cuatro ondas de reducción, tres muy próximas entre sí entre  $-0.35$  y  $-0.80\text{V}$  de muy pequeña intensidad y otra de gran intensidad a  $-1.60\text{V}$  que presenta un máximo. La intensidad de las primeras tres ondas aumenta linealmente con la concentración de fármaco mientras que la cuarta tiende asintóticamente a un valor constante. Al tiempo que las primeras están controladas por difusión la cuarta presenta un carácter marcadamente cinético llegando incluso a encontrarse valores para el exponente  $x$  de la ecuación  $i=kH^x$  (influencia de la altura de mercurio) negativos. En cuanto al pH, al aumentarlo disminuye la altura de las ondas y los potenciales a que aparecen se hacen marcadamente más negativos.

El Methotrexate sódico (III) presenta tres ondas de reducción, dos de pequeña intensidad entre  $-0.70$  y  $-0.90\text{V}$  y otra de gran intensidad a  $-1.90\text{V}$ . La intensidad de las dos primeras aumenta linealmente con la concentración de Methotrexate al tiempo que la tercera alcanza un valor máximo a  $10^{-4}\text{M}$ . El carácter de las dos primeras ondas es fundamentalmente de difusión, pasando la tercera bruscamente de control cinético a control por difusión pura a partir de concentraciones  $10^{-4}\text{M}$ .

La Onco-tiotepa (IV) presenta una única onda de reducción a  $-1.80\text{V}$  cuya intensidad aumenta con la concentración del compuesto tendiendo de forma asintótica a un valor constante. Al estudiar el carácter de esta onda se encontraron exponentes  $x$  negativos en  $i=kH^x$  correspondiente a la influencia de la altura de la columna de mercurio, al mismo tiempo que los valores de  $y$  en  $i=k't^y$  correspondiente a las curvas  $i-t$  son muy altos llegando a sobrepasar la unidad. El pH afecta muy poco al potencial de semionda al tiempo que su aumento hace que la intensidad disminuya rápidamente pasando por un punto de inflexión situado en pH 7.

## DETERMINACION POLAROGRAFICA DE AMARILLO OCASO Y TARTRACINA

J.HERNANDEZ MENDEZ, F.BECERRO DOMINGUEZ, F.GONZALEZ DIEGO

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Facultad de C. Químicas

Universidad de Salamanca, Salamanca (España)

### Introducción

La determinación de colorantes alimentarios se lleva a cabo habitualmente por métodos espectrofotométricos (1) aunque en la actualidad ya se dispone de una serie de trabajos relacionados con el estudio del comportamiento electroanalítico y su aplicación en métodos de determinación con electrodo de gotas de mercurio (2) y con electrodos sólidos (3).

En este trabajo se realiza un estudio del comportamiento electroanalítico de los dos colorantes: amarillo ocaso (E-110) y tartracina (E-102) en solución amortiguadora Britton-Robinson como electrolito fondo y en ausencia y en presencia del polímero Polivinilpirrolidona (PVP).

### Resultados y discusión

La sal disódica del ácido 1-(4-sulfofenil-azo)-2-naftol-6-sulfónico (amarillo ocaso) en solución Britton-Robinson 0.12 M como electrólito soporte da lugar en el electrodo de gotas de mercurio a una onda de reducción, a veces mal definida, cuyo potencial es función del pH de la solución. Si el registro polarográfico se lleva a cabo en la modalidad de polarografía diferencial de impulsos, se observa una secuencia similar de los potenciales de pico al modificar el pH de la solución. Cuando los barridos se efectúan en presencia del polímero PVP, la señal analítica mejora notablemente en todos los casos. Por su parte, la sal trisódica del ácido 5-hidroxi-1-p-sulfofenil-4-(p-sulfofenilazo)-pirazol-3-carboxílico, (tartracina) da lugar a una onda de reducción de similares características. En presencia de PVP, a pH 1.6, se produce una mejora en la morfología de la onda y una mejora de la señal analítica, hechos todavía más patentes en polarografía d.p.; a pH 10.0, la PVP inhibe casi por completo la onda de la tartracina. Se estudió la influencia de la cantidad de polímero añadido para distintos valores de pH encontrándose como óptimo trabajar en presencia de PVP (K-90) al 0.02%.

Para uno y otro colorante se estudió la influencia en su comportamiento electroanalítico de los parámetros instrumentales: altura corregida del depósito de Hg, tiempo de goteo y amplitud del impulso aplicado. En todos los casos los valores de las intensidades registradas se ajustan a las ecuaciones teóricas al uso y parecen indicar que el proceso de transferencia de masa hacia el electrodo está, al menos parcialmente, controlado por adsorción.

### Curvas de calibrado, límites de detección y precisión

Para el amarillo ocaso y a pH 1.6 la presencia de un máximo característico de adsorción, imposibilita prácticamente la lectura de los valores de las intensidades. A pH 10.0 la representación de los valores de intensidad vs concentración de colorante es típica de los procesos controlados por adsorción. En presencia de PVP, sí existe linealidad entre intensidad y concentración para los dos valores de pH. A pH 1.6 la linealidad se cumple para concentraciones inferiores a  $1.55 \cdot 10^{-4}$  M (70 ppm). A pH 10.0 la presencia de PVP determina una disminución en la altura de los picos pero una mejor definición y resolución de las ondas. En el caso de la tartracina, y en ausencia de PVP, las curvas de calibrado resultan de nuevo acordes con el carácter fundamentalmente adsorptivo del proceso electrodo. En presencia de PVP, y a pH 1.6, no solamente se mejora la morfología de las ondas sino que aumenta la sensibilidad. Para pH alcalino (10.0) la presencia de PVP se traduce en una disminución muy acusada de la onda polarográfica de la tartracina.

En la Tabla 1 se presentan los resultados encontrados para uno y otro colorante.

TABLA 1  
Datos de calibrados en D.F.

$$I_p = m [C_{col}] + b$$

	pH	m $\mu A M^{-1}$	b $\mu A$	r	L.D. M	s %
<b>Amarillo ocaso</b>						
$2.21 \cdot 10^{-7}$	1.6	$4.35 \cdot 10^4$	-0.024	0.9995	$1.74 \cdot 10^{-7}$	1.07
$2.21 \cdot 10^{-5}$	10.0	$1.43 \cdot 10^4$	0.0004	0.9999	$4.64 \cdot 10^{-7}$	2.57
<b>Tartracina</b>						
$1.87 \cdot 10^{-7}$	1.6	$2.03 \cdot 10^4$	-0.007	0.9996	$3.10 \cdot 10^{-7}$	1.62

Los procedimientos se han aplicado a la determinación de colorantes en bebidas refrescantes.

### Bibliografía

1. Yeransian, J.A., Sloman, K.G., Foltz, A.K., Anal. Chem., 57, (1985), 278R-315R.
2. Hart, J.P., Smyth, W.F., Analyst, 105, (1980), 929-938
3. Fogg, A.G., Bhanot, D., Analyst, 105, (1980), 868-872

VALORACION POTENCIOMETRICA DE CITRATO CON Cu(II)  
MEDIANTE UN ELECTRODO DE GOTAS DE AMALGAMA DE COBRE

J.A. Gómez Báñez, A. Sánchez Pérez y J. Hernández Méndez.

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Facultad de Química.  
Universidad de Salamanca. Avda. de la Merced s/n. 37008 Salamanca. España.

Un electrodo de gotas de una amalgama metálica  $M(Hg)$  puede comportarse como electrodo indicador de la actividad del catión metálico  $M^{n+}$ , correspondiente al metal amalgamado; su respuesta es del mismo tipo que la de un electrodo metálico convencional, con la ventaja de que la superficie electródica se renueva constantemente. De ello se deduce la posibilidad de utilizar el electrodo de gotas de amalgama de cobre (EGAC) como electrodo indicador de la concentración de  $Cu(II)$  y, de forma indirecta, de especies precipitantes o complejante de esta especie. Se han efectuado algunas determinaciones potenciométricas de citrato utilizando electrodos selectivos, construídos con diversos materiales electroactivos. Asimismo, se han realizado valoraciones potenciométricas de citrato, para las cuales se han empleado otros electrodos como alambre de cobre <sup>(1)</sup> y amalgama sólida de cobre <sup>(2)</sup>.

En la presente comunicación se describe la puesta a punto de un método para la valoración potenciométrica de citrato con  $Cu(II)$ , utilizando el EGAC como electrodo indicador. Dicho electrodo ha sido usado recientemente para la determinación polarográfica de citrato <sup>(3)</sup>.

La determinación potenciométrica de anión citrato con  $Cu(II)$  se lleva a cabo con medio  $NaHCO_3$ ; en este medio existe una respuesta lineal entre el potencial de equilibrio del EGAC y el  $pCitrato$ , para concentraciones de citrato superiores a  $10^{-4}$  M (Figura 1).

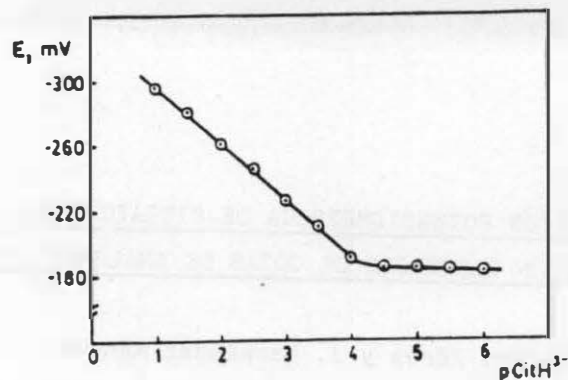


Figura 1

Influencia de la concentración de citrato sobre el potencial de equilibrio.  $\text{NaHCO}_3$  0,1 M (pH = 8,3).

Se propone un método potenciométrico para la valoración de citrato en el margen de concentraciones comprendido entre  $10^{-1}$  y  $10^{-4}$  M (Figura 2).

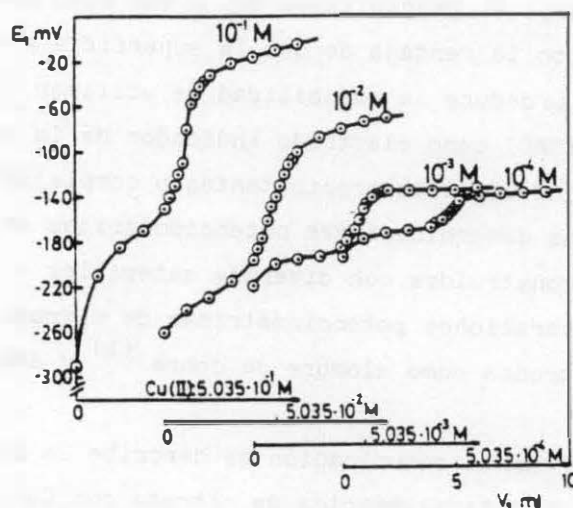


Figura 2

Valoración potenciométrica de citrato con Cu(II).  
(Medio  $\text{NaHCO}_3$ , pH = 8,3). Sobre cada curva se indica la concentración de citrato.

El método propuesto tiene una buena precisión, su desviación estándar relativa es del 1,4% cuando se valora citrato  $10^{-2}$  M y del 1,7% para citrato  $10^{-4}$  M. Se estudian las interferencias causadas por otros aniones orgánicos y aminoácidos presentes junto al ácido cítrico en diversos productos naturales y elaborados.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- HAMON, M., HOPPENOT, A. y GUERNET, M., Ann. Pharm. Fr., 30, 595 (1972).
- 2.- OLIN, A. y WALLIN, B., Anal. Chim. Acta, 151, 65 (1983).
- 3.- HERNANDEZ MENDEZ, J., SANCHEZ PEREZ, A. y GOMEZ BAREZ, J.A., Studia Chemica, IX, 269 (1984).

VALORACION POTENCIOMETRICA DE CITRATO EN ZUMOS NATURALES DE NARANJA  
Y LIMON UTILIZANDO UN ELECTRODO DE GOTAS DE AMALGAMA DE CCBRE

A. Sánchez Pérez, J.A. Gómez Báez y J. Hernández Méndez.

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Facultad de Química.  
Universidad de Salamanca. Avda. de la Merced s/n. 37008 Salamanca. España.

Se lleva a cabo la determinación de ácido cítrico y citrato en zumos naturales de naranja y limón, mediante valoración potenciométrica de citrato con Cu(II) en medio  $\text{NaHCO}_3$ , utilizando como electrodo indicador uno de gotas de amalgama de cobre.

Las mismas muestras se analizan por un método espectrofotométrico basado en la formación de especies coloreadas cuando el ácido cítrico se trata con metol y dicromato potásico, a pH = 3,3 <sup>(1)</sup> (Figura 1).

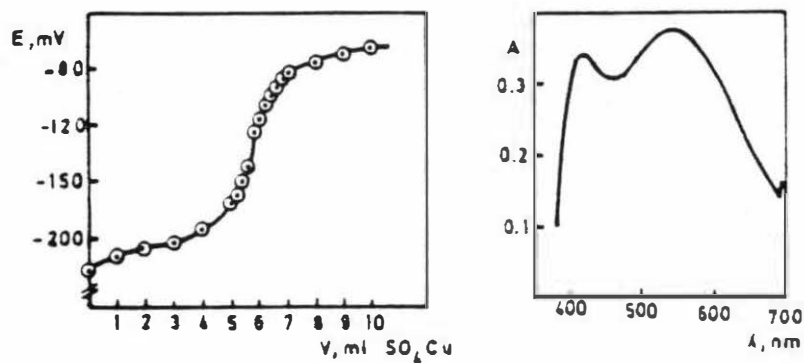


Figura 1

Zumos naturales de limón: Curva de valoración y espectro de absorción.

Los resultados obtenidos por ambas técnicas son similares, como lo demuestra el análisis estadístico (criterios "F" de Snedecor y "t" de Student) y las ecuaciones de las rectas de regresión (Figura 2).

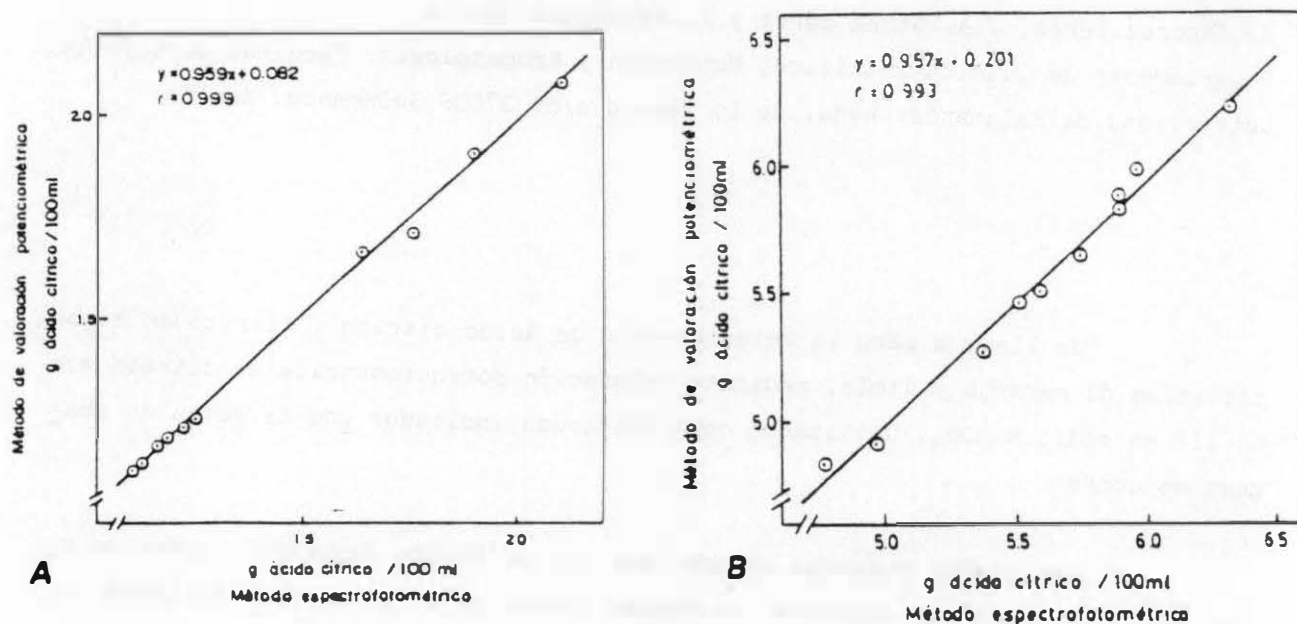


Figura 2

Zumos naturales: Comparación de métodos. Representación gráfica de los resultados obtenidos. A: Naranja. B: Limón.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- RAMA, R., SIRAJ, P. y PRAKASA, C.S., Fresenius'Z. Anal. Chem., 303 (5), 411 (1980).

# ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA ELECTROHIDRODIMERIZACION DE LA ETILVINILCETONA EN MEDIO HIDROETANOLICO

Rosa M. Bastida, Enrique Brillas y José M. Costa

Departament de Química Física. Universitat de Barcelona.

La reducción electroquímica de cetonas alifáticas  $\alpha, \beta$ -insaturadas (A) en medio acuoso conduce a la formación de diversos compuestos dependiendo del pH del medio de reacción. Así, para valores del pH inferiores a 5 se obtienen diversos compuestos mercúricos del tipo  $(AH)_2Hg$  que se dismutan lentamente a una mezcla de hidrodímeros (dicetonas y pinacoles) del tipo  $A_2H_2$  o  $DH_2$ , mientras que para valores del pH superiores se suelen obtener directamente los hidrodímeros que, a continuación, se reducen monoelectrónicamente dando lugar a polímeros. Sin embargo, los estudios cinéticos realizados sobre la reducción de estos substratos resultan aún insuficientes para permitir dilucidar sus mecanismos de electrohidrodimerización (EHD) que, en vista de la variedad de productos de reacción, cabe prever que sean función del pH. En el presente trabajo, se ha estudiado la reducción polarográfica de la etilvinilcetona en mezclas acuosas tamponadas conteniendo 50% (v/v) etanol dentro de un intervalo de pH comprendido entre 2.0 y 12.0 con objeto de clarificar su mecanismo de EHD. Este medio de reacción se ha elegido para evitar la adsorción del substrato sobre el electrodo de gotas de Hg en medio ácido, tal como se aprecia en disoluciones con un contenido mayor de agua. Se han empleado ácido cítrico, ácido acético, imidazol, ácido bórico, o-cresol y LiOH como sustancias reguladoras del pH. La fuerza iónica del medio se ha mantenido constante e igual a 0,50 M mediante la adición de LiCl a las disoluciones tamponadas.

La etilvinilcetona muestra en todos los medios estudiados una única onda polarográfica de reducción cuya corriente límite ( $I_1$ ) varía con el pH a una concentración de substrato dada. Así, al aumentar el pH se encuentra que  $I_1$  se mantiene aproximadamente constante hasta pH 5,5, mientras que para pH superiores a 6,2 adquiere un valor prácticamente el doble que el anterior. Sin embargo, en el intervalo de pH 6,2-9,0 la onda está mal definida debido al solapamiento de varias ondas correspondientes a procesos diferentes. En todos los medios, las pendientes de las correlaciones lineales entre  $\log I_1$  y  $\log t$ , así como entre  $\log I_1$  y el  $\log c$ , varían entre 0.20-0.26 y 0.9-1.0, respectivamente, indicando que el proceso global a potenciales correspondientes a la corriente límite está controlado por difusión, aunque se produce una adsorción débil del substrato sobre el electrodo. Este hecho, hace muy difícil discernir si se produce la substitución paulatina de la onda de reducción de la forma protonada a la de la desprotonada, que debe ocurrir en el intervalo de pH 5,5-8,0, tal como se observa en la reducción polarográfica de otras cetonas alifáticas  $\alpha, \beta$ -insaturadas. Por otra parte, para pH inferiores a 5,0 se encuentra que el potencial de onda media presenta variaciones lineales con  $\log t$  y  $\log c$  próximas a 20 mV per década, mientras para pH superiores a 9,0 muestra la misma variación con  $\log t$ , pero se mantiene constante al variar la concentración de substrato. Se ha efectuado también el análisis logarítmico de cada onda, encontrándose únicamente buenas correlaciones lineales para las representaciones del tipo E vs.  $\log [(I_1 - I)/I^2/3]$  con pendientes comprendidas entre 60-70 mV, características de mecanismos de EHD de acoplamiento radical-radical, para valores del pH inferiores a 5,50 y superiores a 9,0.



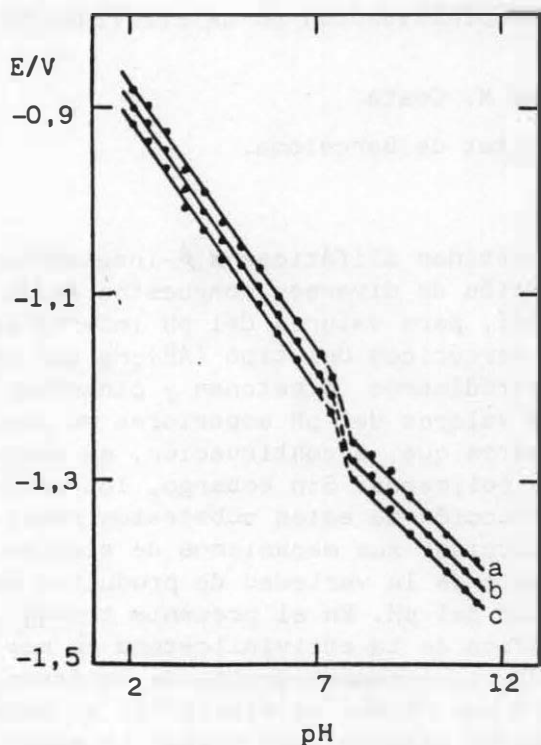


FIGURA 1. Variación del potencial al pie de la onda polarográfica de reducción de la etilvinilcetona 1,00 mM con el pH, en disoluciones acuosas tamponadas conteniendo 50% etanol, a  $\log I$  : a) -2,00, b) -1,50, c) -1,00. Fuerza iónica 0,50 M, tiempo de go-teo 2,0 s y temperatura 25,0 °C.

Para obtener una mejor información sobre el mecanismo de EHD de la etilvinilcetona se ha efectuado el análisis de las ondas a potenciales correspondientes a  $I$  menor que el 5% de la corriente límite, determinándose las correspondientes pendientes de Tafel. En todos los medios considerados, los valores de estas pendientes son siempre próximas a -40 mV por década, de acuerdo con un mecanismo de acoplamiento radical-radical. Asimismo, los órdenes de reacción con respecto a la etilvinilcetona son del orden de 1,5. En la Fig. 1 se ha representado la variación de  $E$  bajo estas condiciones con el pH para una concentración 1,00 mM de substrato a varios valores constantes de  $\log I$ . Puede apreciarse que hasta pH 7 la variación entre ambas magnitudes es lineal con una pendiente de -59 mV por unidad de pH, mientras que para pH superiores a 8,0 la pendiente de la correlación lineal es de -41 mV por unidad de pH. En consecuencia, se produce un cambio de comportamiento cinético atribuible al descenso de la velocidad de protonación del anión radical

debido a la disminución de la concentración de protón.

De acuerdo con los resultados experimentales cabe proponer tres mecanismos de EHD de acoplamiento radical-radical para la etilvinilcetona. En medio ácido y hasta pH 5,5, se ha de obtener un compuesto mercuríco final, no reducible, correspondiendo la etapa determinante de la velocidad al proceso de dimerización del radical neutro protonado, inicialmente electrogenerado via una etapa de reducción monoelectrónica. En vista de los resultados obtenidos no puede discernirse si la especie electroactiva es la forma protonada o la desprotonada de la etilvinilcetona. Por contra, en el intervalo de pH 5,5-7,0 resulta claro que la forma desprotonada es la que genera el radical neutro protonado para dar lugar al hidrodímero final, correspondiendo esta última etapa a la determinante de la velocidad. El hidrodímero resultante posteriormente se polimeriza via una reducción monoelectrónica. Para pH superiores a 8, el mecanismo es el mismo que el anterior pero la etapa de protonación del anión radical inicialmente electrogenerado se encuentra en equilibrio desplazado hacia los reactivos. Finalmente, cabe señalar que para disoluciones de pH mayores que 11,5, el substrato es hidratado dando lugar a una especie electroinactiva, observándose que la onda polarográfica va disminuyendo en intensidad hasta desaparecer.

**ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA FTALAZINO-1-HIDRAZONA  
DEL FENILPIRUVATO.** Por D. García Pérez, M. Callejón  
Mochón, F. J. Barragán de la Rosa y A. Guiraúm Pérez. Dpto. de  
Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla.

### INTRODUCCION

La estimación cuantitativa del ácido fenilpirúvico (1) y del p-hidroxifenilpirúvico (2) en orina es de gran importancia. Se trata de productos metabólicos asociados a enzimopatías congénitas, por lo que un diagnóstico precoz es fundamental para poder evitar la evolución de un retraso mental en los recién nacidos.

En la presente comunicación se estudia el comportamiento polarográfico del condensado (PPyPhH) entre hidralazina y fenilpiruvato sódico. Se aborda así mismo el seguimiento de la reacción de condensación por polarografía de impulso diferencial, con el fin de establecer un método de análisis para el ácido fenilpirúvico y alternativamente para hidralazina.

### EXPERIMENTAL

Síntesis. Se disuelven 1.0208 g. (0.005 moles) de fenilpiruvato sódico en 15 ml. de mezcla etanol-agua (2:1) añadiendo 1 ml. de HCl concentrado. Separadamente se disuelven 0.9832 g. (0.005 moles) de hidralazina en 15 ml. de mezcla etanol-agua (2:1). Se mezclan ambas disoluciones y se mantiene a reflujo en baño María durante 20 minutos. Se deja enfriar y precipita un producto blanco amarillento (PPyPhH). P.F.= 244-6°C.

Preparación de disoluciones. Se disuelven 0.0131 g. de PPyPhH añadiendo 1 ml. de HCl concentrado, diluyendo hasta 250 ml. con agua destilada y calentando a continuación suavemente bajo agitación durante 24 horas. Se obtiene así una disolución de concentración  $2 \times 10^{-4}$  M.

Estudio polarográfico. Este estudio ha sido realizado sobre muestras  $4 \times 10^{-5}$  M del derivado sintetizado, empleando disoluciones tampón de  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$  y  $\text{KCl}$  0.25M como electrolito soporte.

El derivado presenta tres picos en polarografía D.P. (A,B,C), cuya morfología presenta variaciones complejas en relación con el pH. A  $\text{pH} > 5$ , aparecen nuevos picos desapareciendo algunos de los ya existentes. Estos cambios pueden asociarse a las distintas desprotonaciones y/o posibles condensaciones internas que se puedan producir.

Se han estudiado los reactivos de partida, fenilpirúvico e hidralazina a distintos valores de pH. Encontrándose que el pico C ( $E_p = -0.932$  v,  $\text{pH} = 3.2$ ) se corresponde con el primero de los dos picos que presenta la hidralazina en las mismas condiciones. El pico B ( $E_p = -0.808$  v,  $\text{pH} = 3.2$ ), se corresponde con el único pico que presenta el fenilpirúvico, si bien, la altura de dicho pico es menor en el fenilpirúvico que en el derivado. De todo ello se deduce que el pico A ( $E_p = -0.612$  v,  $\text{pH} = 3.2$ ) corresponde a la hidrazona formada.

Hemos preferido pues, estudiar fundamentalmente este pico por su posible interés analítico.

La dependencia lineal de; temperatura,  $h^{1/2}$  ( $h =$  altura columna) y concentración con la intensidad de difusión nos muestra la naturaleza difusiva de la reducción del compuesto.

Utilizando la técnica de microcoulombimetría polarográfica se ha determinado el  $n^\circ$  de electrones intercambiados en el proceso de electrodo, fijando el electrodo de trabajo a un potencial de  $-700$  mv., para una disolución  $1.54 \times 10^{-4}$  M del derivado. Se ha obtenido un valor de la constante  $K = 0.2959$  ( $i = i_0 \cdot e^{-kt}$ ) y un valor de  $i_0 = 1.343$  miliamperios, según esta evaluación el  $n^\circ$  de electrones implicados en el proceso electródico es cuatro.

La variación de  $E_p$  con el pH es lineal en el intervalo 2.7-7.2, de cuya pendiente se deduce que en el proceso de reducción se intercambian el mismo  $n^\circ$  de protones que de electrones, es decir  $4 \text{ H}^+$  y  $4 \text{ e}^-$ .

Del análisis de las ondas D.C. a diversos pH se deduce un valor para  $n\alpha = 1.0996$ ,  $\alpha = 0.2749$ , por tanto se trata de un proceso irreversible.

Determinación de fenilpiruvato. La determinación sensible y selectiva de fenilpirúvico en orina se hace posible por condensación directa de este compuesto en medio acuoso con la hidralazina.

Se consideran igualmente los factores que influyen sobre dicha reacción de condensación, así como sus condiciones óptimas. Potencialmente se puede emplear el fenilpirúvico en la determinación de hidralazina en orina.

REFERENCIAS:

- (1) CRISTOL, P., Tav. Soc. Pharm. Montpellier. 1974, 34, 221
- (2) HOLCOMB, I.J., Mc CANN, D.S., and BOYLE A.J.,  
Anal. Chem. 1965, 37, 1657.

**ELECTROCATALISIS DE LA REACCION Cr(III)/Cr(II) SOBRE ELECTRODOS DE GRAFITO.**

A. Rodes, P. Garcés, M.A. Climent\*, A. Aldaz

Departamento Química-Física. Universidad de Alicante.

\* E.U. Ing. Técnica de Obras Públicas. Universidad Politécnica de Valencia.

Se ha realizado un estudio voltamétrico para investigar la influencia de la adición de diferentes metales con un alto sobrepotencial de hidrógeno sobre la cinética de la reacción  $\text{Cr(III)} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr(II)}$  en medio clorhídrico y sobre electrodos de grafito previamente seleccionados.

Los metales estudiados han sido Hg, Pb, Sb, Cd, y Sn. Con excepción del Sb, la presencia de estos metales depositados sobre el electrodo a partir de sus especies solubles, produce un efecto positivo sobre la reducción de Cr(III).

La influencia sobre la oxidación de Cr(II) está condicionada por la estabilidad del depósito metálico. Solamente el mercurio favorece la oxidación de todo el Cr(II) formado, mientras que Sn y Pb solo lo hacen parcialmente y el Cd no tiene ninguna influencia sobre la misma.

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE SUSTANCIAS SOLIDAS

M.L. Tascón, M.D. Vázquez, R. Pardo y P. Sánchez Batanero. Dpto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.

Se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento electroquímico de diferentes sustancias sólidas por voltamperometría cíclica, utilizando un electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo.

A partir de las curvas intensidad potencial obtenidas, es posible la interpretación de los mecanismos de óxido-reducción electroquímicos en los que participa el sólido, como especie electroactiva incorporada al electrodo.

### EXPERIMENTAL

El electrodo de trabajo utilizado es uno de pasta de carbono en el que se incorpora el sólido a estudiar junto con un aglutinante electroquímico. Su construcción y funcionamiento está descrito en varias publicaciones (1,2), por lo que solamente indicaremos que la pasta está constituida por una mezcla de polvo de grafito U.P.C. grado II (30mg), del sólido a estudiar (0.5-10mg) previamente pulverizado y de un aglutinante (40  $\mu$ l de  $H_2SO_4$  1.8M). Los tres componentes mezclados se introducen en un tubo en forma de J, en el fondo del cual, un hilo de Pt asegura el contacto eléctrico. El electrodo de trabajo, uno de referencia (E.C.S.) y uno auxiliar de platino se introducen en una celda que contiene  $H_2SO_4$  1.8 M como electrolito.

### RESULTADOS Y DISCUSION

Las curvas voltamperométricas se trazan a partir del potencial de corriente nula del electrodo (200 mV aprox.). Los barridos son lentos (0.5 mV/s) a fin de transformar una notable cantidad del sólido electroactivo incorporado.

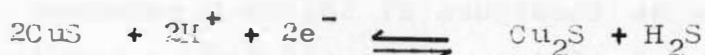
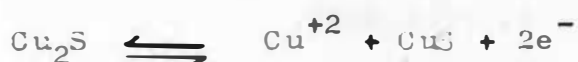
#### 1.- Óxido de Titanio ( $TiO_2$ )

Las curvas voltamperométricas obtenidas cuando se introducen  $m_2$  mg de  $TiO_2$  en el electrodo, presentan en un primer barrido catódico (200 a -300 mV) un pico C a -17 mV. El barrido anódico de retorno muestra un pico A a -112 mV. Los barridos cíclicos (-300 y 600 mV) indican que los picos A y C se corresponden y pueden atribuirse a la reacción:



## 2.- Sulfuro de Cobre (Cu<sub>2</sub>S)

El voltamperograma obtenido cuando está presente el Cu<sub>2</sub>S, no presenta ningún pico si se efectúa un primer barrido catódico. Si el primer barrido es anódico (200 a 1200 mV), la curva presenta un único pico A<sub>1</sub> a 370 mV. Un barrido catódico de retorno permite observar tres picos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> situados a 120 mV, -127 mV y -207 mV respectivamente. Un nuevo barrido anódico muestra la aparición de dos nuevos picos A<sub>2</sub> a 81 mV y A<sub>3</sub> a -150 mV. Los barridos cíclicos (-300 a 600 mV) indican que los picos A<sub>1</sub> y C<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y C<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> y C<sub>3</sub> se corresponden entre sí y pueden atribuirse respectivamente a las reacciones:

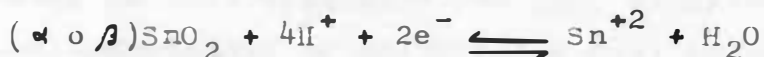


## 3.- Oxido de Estaño (SnO<sub>2</sub>)

Las curvas voltamperométricas obtenidas cuando se introduce m<sub>0</sub> mg de SnO<sub>2</sub>, presentan en un primer barrido catódico (200 a -300 mV) dos picos c<sub>1</sub> y c<sub>2</sub> situados a 30 mV y -60 mV. El barrido anódico de retorno muestra la aparición de un único pico A a 10 mV y en un posterior barrido catódico aparece un único pico C situado a -70 mV. Los barridos cíclicos (-300 a 600 mV) indican la existencia de dos únicos picos A y C que se corresponden entre sí y a los que se les puede asignar la reacción:



Los picos c<sub>1</sub> y c<sub>2</sub> pueden atribuirse a la reacción:



teniendo en cuenta la existencia de las formas  $\alpha$  y  $\beta$  del SnO<sub>2</sub>.

A fin de confirmar esta hipótesis, se está llevando a cabo el estudio electroquímico del  $\beta$  SnO<sub>2</sub>, obtenido por oxidación con HNO<sub>3</sub> del Sn metálico y posterior calcinación.

### BIBLIOGRAFIA

1. Lamanche, M. y Bauer, D.; *Analyt. Chem.*, 51(1979)1320
2. Lamanche, M.; *Electrochim. Acta.*, 24(1979)79.

ESTUDIO DE LA OXOACIDEZ EN  $ZnCl_2 - 2 NaCl$  FUNDIDO. APLICACION A LA CLORURACION SELECTIVA DE DIVERSOS OXIDOS METALICOS EN ESE MEDIO.

Y. Castrillejo, D. Ferry, G. Picard, P. Sánchez Batanero y B. Trémillon.

Dpto. Q. Analítica Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid. Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée Ecole Nationale Supérieure de Chimie de París.

### INTRODUCCION.

Los estudios realizados en la mezcla de composición  $ZnCl_2 - 2 NaCl$  entre 450°C y 500°C muestran que este baño puede ser utilizado para tratar "in situ" los minerales de cinc por cloruración selectiva de diversas mezclas gaseosas a base de cloro y de cloruro de hidrógeno.

El estudio de las condiciones óptimas de cloruración de los minerales necesita el conocimiento de las propiedades oxido-reductoras y oxoacido-básicas de los gases utilizados así como de los metales que forman parte de la composición de los minerales.

### EXPERIMENTAL.

El trabajo presentado concierne particularmente a las medidas de la oxoacidez del baño fundido por medio de medidas potenciométricas con un electrodo de  $ZrO_2 - Y_2O_3$  que responde selectivamente y de forma Nernstiana a los iones  $O^{2-}$ , lo cual nos permite determinar las condiciones óptimas de purificación de la sal fundida, así como el producto de solubilidad del ZnO (fig. 1).

El estudio de las propiedades clorurantes de las mezclas gaseosas constituidas por un agente clorurante HCl o  $Cl_2$  eventualmente asociado a un agente reductor ( $H_2$ , CO ó C(s)) y de la estabilidad de diversos óxidos metálicos (en particular NiO mediante valoraciones potenciométricas a  $i=0$ ) permite establecer los diagramas E-pO<sup>2-</sup> (fig 2,3) análogos a los



de POURBAIX en disolución acuosa y deducir de ellos las condiciones de disolución selectiva de los óxidos.

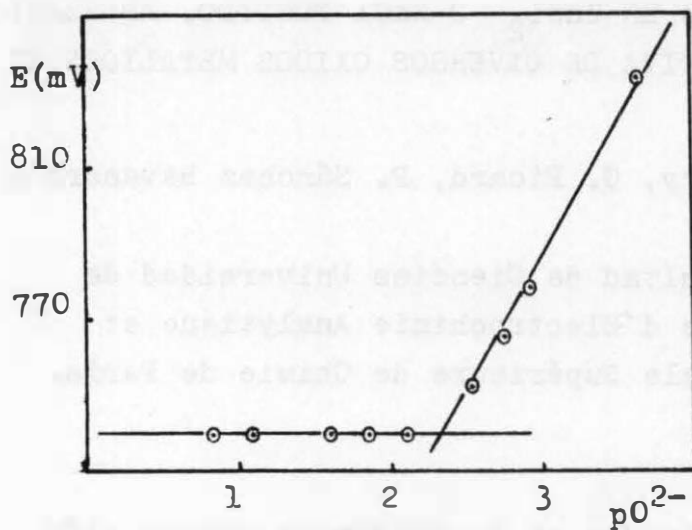


fig.1

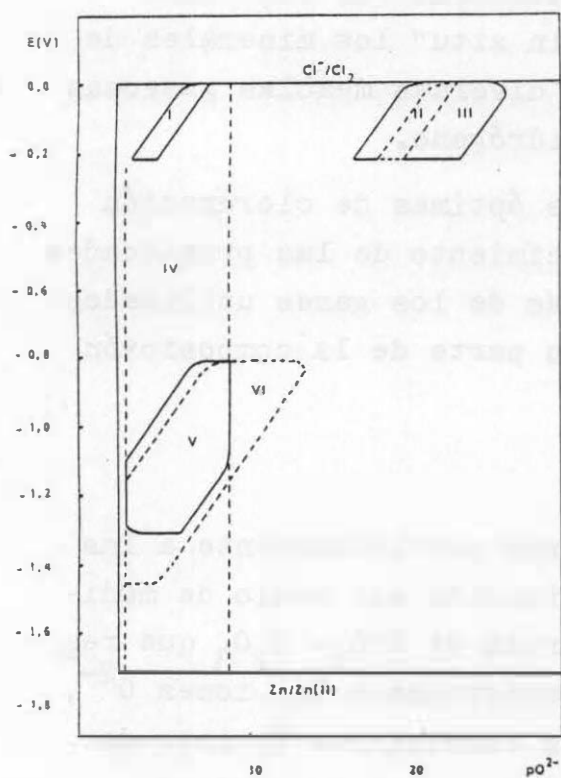


fig.2

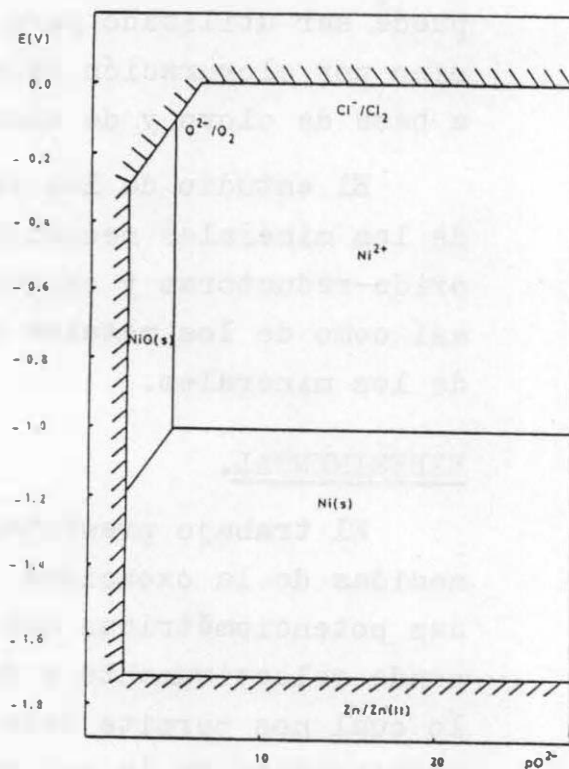


fig.3

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- BARIN, KNACKE, KUBASCHEWSKI. Thermochemical properties of inorganic substances (1973).
- 2.- G. LETISE y B. TREMILLON, J. Electroanal. Chem., 17 (1968), 387.

INFLUENCIA DE LOS IONES  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  EN LA REDUCCION CATODICA DE DISTINTOS TIPOS DE DIOXIDO DE MANGANESO EN ELECTROLITOS  $\text{KOH}$  Y  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2$ .

por P. Pérez Pérez y J. S. Urieta Navarro

Dpto. de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.

El interés práctico del comportamiento del dióxido de manganeso en los procesos de reducción catódica radica en el hecho de que dicha sustancia constituye el principal componente en muchos dispositivos electroquímicos comerciales para la conversión de energía química en eléctrica.

Desde hace algunas décadas se han medido muchas propiedades químico-físicas de esta sustancia, como la conductividad eléctrica, porosidad, potencial electródico, tamaño de partícula, etc. y se las ha intentado relacionar con el comportamiento electroquímico de la sustancia en los dispositivos citados.

Uno de los métodos que está reconocido actualmente como más útil para estos fines es el desarrollado por Kozawa,<sup>(1)</sup> en el que se hace uso de una célula electroquímica que contiene el dióxido de manganeso bajo estudio y se representa la variación del voltaje de la misma con el tiempo, cuando por el circuito entre los electrodos circula una intensidad constante (1mA).

En nuestro dispositivo, que aparece representado en la figura 1, se ha introducido alguna modificación con respecto al utilizado por Kozawa. El dióxido de manganeso se halla, en nuestro caso, sobre una capsula metálica que hace a la vez de colector catódico y que está construida en acero recubierto de níquel cuando el electrolito es  $\text{KOH}$  y de "stelite" cuando el electrolito es  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2$ .

La mezcla catódica consiste en 0.1 gr de  $\text{MnO}_2$  íntimamente mezclado con 1 gr de grafito y humedecido con 0.5 ml de electrólito que se prensa sobre el fondo de la capsula con una presión de  $80 \text{ Kg.cm}^{-2}$ . Sobre la pasta prensada se coloca un papel separador del tipo "no tejido" y una lámina de teflón perforada.

A la parte superior de la capsula se acopla un tubo de teflón del mismo diámetro con objeto de aumentar el volumen de la disolución electrolítica y se completa la célula con un contraelectrodo de cinc puro y con un electrodo de referencia para medir el potencial catódico. En el caso de que el electrólito utilizado sea  $\text{KOH}$ , se emplea un electrodo de mercurio/óxido mercuríco y para el caso de  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2$ , un electrodo de calomelanos saturado.

Las descargas se realizaron a  $20^\circ\text{C}$  y cada dato que se representa es el valor medio de dos experiencias gemelas.

Se ha comparado el comportamiento de tres dióxidos de manganeso distintos en cada uno de los dos electrólitos y se ha considerado el papel que juegan los cationes

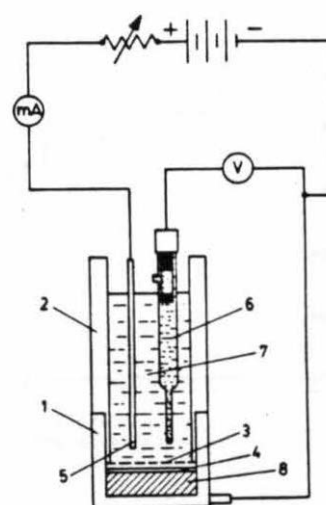


FIG. 1. Dispositivo experimental para medir la descarga característica de los  $\text{MnO}_2$ .  
1. Capsula metálica, 2. Cilindro de Teflón, 3. Disco de Teflón perforado, 4. Papel separador, 5. Contraelectrodo de cinc, 6. Electrodo de referencia, 7. Electrolito, 8. Mezcla catódica.

$\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  en la cinética de la reducción, cuestión esta última que en algunos aspectos concretos ha sido ya considerada por algunos autores (Tedjar y Guitton<sup>(2)</sup>).

Los dióxidos de manganeso utilizados fueron:

- químico (CMD) comercializado por Sedema (Bélgica).
- electrolítico (EMD) comercializado por Japan Metals & Chemicals (Japón).
- natural (NMD) comercializado por Sedema (Bélgica).

Las disoluciones electrolíticas empleadas fueron:

- a<sub>1</sub>) KOH 9M
- b<sub>1</sub>)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M +  $\text{ZnCl}_2$  2M
- a<sub>2</sub>) KOH 9M +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.
- b<sub>2</sub>)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M +  $\text{ZnCl}_2$  2M +  $\text{CaCl}_2$  0.1 M
- b<sub>3</sub>)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M +  $\text{ZnCl}_2$  2M +  $\text{CaCl}_2$  0.2 M
- a<sub>3</sub>) KOH 9M +  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sat.
- b<sub>4</sub>)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M +  $\text{ZnCl}_2$  2M +  $\text{MgCl}_2$  0.1 M
- b<sub>5</sub>)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M +  $\text{ZnCl}_2$  2M +  $\text{MgCl}_2$  0.2 M

Se han obtenido también, los diagramas de impedancia para los diferentes dióxidos de manganeso en los distintos electrolitos, en el potencial de equilibrio. El control galvanostático se mantuvo con un Potenciostato-Galvanostato "Solartron 1286" y para las medidas de impedancia se utilizó un analizador "Solartron 1250".

En la figura 2 se representa el diagrama para la descarga del dióxido de manganeso CMD en los electrolitos a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> y a<sub>3</sub>; y en la figura 3 el diagrama de Nyquist correspondiente al CMD en electrolito a<sub>3</sub>.

A partir de las gráficas, se puede valorar el comportamiento electroquímico de los diferentes dióxidos de manganeso en los procesos de descarga así como la influencia de la adición de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  en dichos procesos.

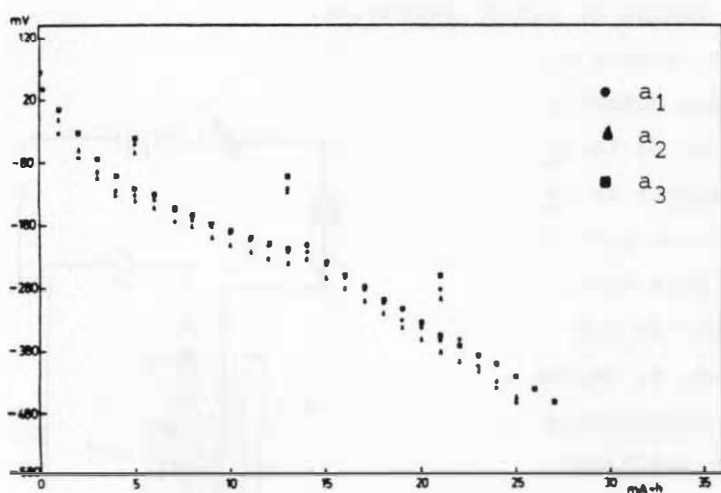


Fig. 2. Potencial catódico (respecto al electrodo de  $\text{HgO}/\text{Hg}$ ) vs. carga extraída para CMD en electrolitos a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>

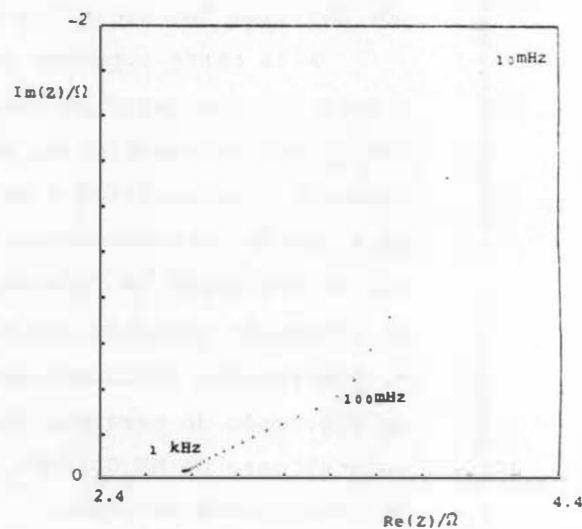


Fig. 3. Diagrama de Nyquist para CMD en a<sub>3</sub>.

#### Bibliografía.-

1. A. Kozawa, Progr. Batt. Sol. Cells 1979, 2, 104.
2. F. Tedjar, J. Guitton, Surf. Technol. 1985, 24, 115.

#### Agradecimiento:

Agradecemos a Pilas Secas Tudor S. A. haber puesto a nuestra disposición los medios materiales empleados en la realización de este trabajo.

## CORROSION DE VIDRIOS METALICOS DE BASE HIERRO

M.L. Escudero<sup>\*</sup>, J.A. González<sup>\*</sup>, J. Albeniz<sup>\*\*</sup> y C. Cabañas<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> CENIM. Avda. Gregorio del Amo nº 8 28040 MADRID

<sup>\*\*</sup> E.U.I.T.I. Ronda de Valencia nº 3 28012 MADRID

### INTRODUCCION

Entre las características más relevantes de los vidrios metálicos, cabe citar sus excelentes propiedades mecánicas, magnéticas y de resistencia a la corrosión que los convierte en materiales ideales para diversas aplicaciones tecnológicas. Las destacadas propiedades de resistencia a la corrosión se atribuyen a los siguientes factores: (a) estructura amorfa (ausencia de límites de grano, dislocaciones, etc.), (b) composición química y (c) homogeneidad. Es difícil saber cuál de estos tres factores tiene mayor importancia sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones amorfas, existiendo en la bibliografía científica opiniones contradictorias al respecto (1)(2).

### MATERIALES Y METODOS

En el presente estudio se analiza la resistencia a la corrosión de vidrios metálicos de base hierro preparados según la técnica del temple ultrarrápido; aleando el hierro con cromo y níquel en distintas proporciones. Los medios corrosivos a los que se enfrentaron los vidrios metálicos fueron muy variados: básicos, neutro y ácidos. La resistencia a la corrosión fue evaluada mediante técnicas electroquímicas tales como: seguimiento de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  con el tiempo y trazado de curvas de polarización anódica, que revelan la susceptibilidad del material a sufrir corrosión por picaduras.

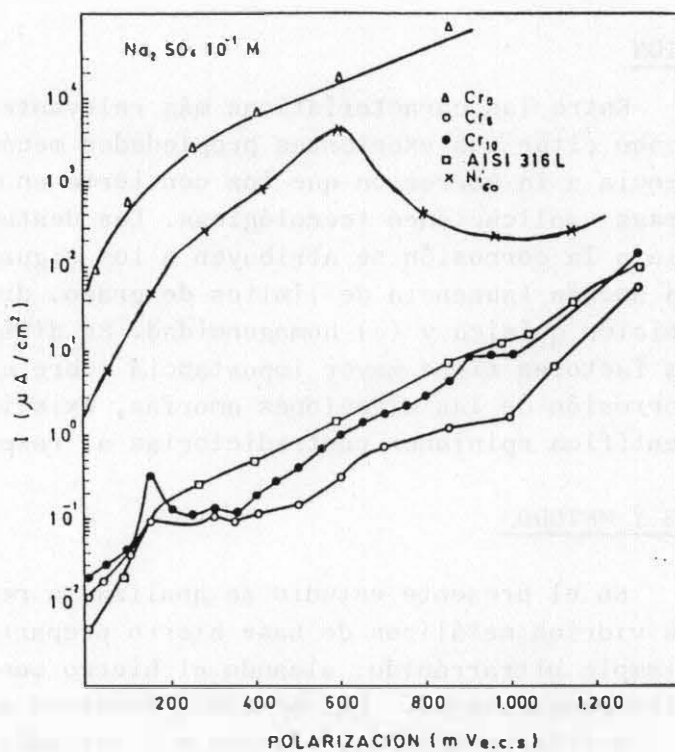
### RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se ofrecen los valores de  $i_{corr}$  obtenidos para las aleaciones amorfas y el acero inoxidable en un medio neutro de pH = 7,4 a las 100 horas de ensayo a una temperatura constante de 30<sup>±</sup> 1°C.

La figura 1 muestra curvas de polarización anódicas para dos distintos materiales reseñados en la Tabla I y en las mismas condiciones de exposición.

De los resultados aportados, como ejemplo, se infiere que, si bien las características estructurales de los vidrios metálicos condiciona decisivamente su resistencia a la corrosión, su composición también juega un papel esencial. Si la aleación amorfa no lleva elementos aleantes capaces de pasivarla, por ejemplo cromo, la resistencia a la corrosión decrece grandemente como se desprende de la observación de la figura 1.

Material	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Fe-P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	34,6
Fe-Cr <sub>5</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	$5 \times 10^{-2}$
Fe-Cr <sub>10</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	$2 \times 10^{-2}$
Fe-Ni <sub>60</sub> B <sub>20</sub>	1,98
AISI 316L	$2,5 \times 10^{-2}$



Hay que reseñar que los vidrios metálicos con contenidos mayores o iguales del 5% son capaces de formar capas de pasivado estables compactas y adherentes; siendo comparativamente muy inferior el contenido de cromo que el que llevan las aleaciones policristalinas de acero inoxidable con contenidos superiores o iguales al 18% de cromo.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) H.S. Tong: Colrosion-NACE, (41) 1(1985) 10-12.
- (2) J. Przyluski, A. Krolikowski y J. Fulara: 36<sup>TH</sup> Meeting ISE. Salamanca. España (1985).

# COMPORTAMIENTO DE ELECTRODOS GALVANIZADOS Y AMALGAMADOS EN MEDIOS CON DIFERENTE pH.

F. Aparicio, J.J. Damborenea y A.J. Vázquez  
CENIM, Avd. Gregorio del Amo, 8. Madrid 28040.

---

## 1.- INTRODUCCION

El empleo de amalgamas superficiales en distintos metales ofrece una serie de ventajas sobre el propio metal base. Una de ellas es la de aumentar su resistencia a la corrosión, mejorando el comportamiento de estos metales frente a determinados electrolitos agresivos.

En trabajos anteriores (1 y 2), se discutieron los resultados obtenidos con este tipo de amalgamas realizados sobre chapas de acero galvanizado en medios ácidos. En la presente comunicación se pretende ampliar estos resultados para tuberías de acero galvanizado amalgamado superficialmente con mercurio en soluciones tanto ligeramente ácidas como alcalinas.

## 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental consistió en la amalgamación de tuberías (1.2 cm de diámetro x 12 cm de largo) mediante su inmersión en solución saturada de  $\text{HgCl}_2$  (3). Posteriormente se montaron en un circuito cerrado por el que circulaban las soluciones de pH 6; 6.5; 12.5; 13.

El dispositivo de medidas electroquímicas consistió en un montaje potencioestático de tres electrodos: el de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  insertado en la mitad de la tubería; el contraelectrodo constituido por un alambre de acero inoxidable 316-L y colocado longitudinalmente a lo largo de la probeta; el de trabajo que era la propia probeta.

Las medidas electroquímicas realizadas fueron el potencial de corrosión y la resistencia de polarización a lo largo del tiempo.

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSION

En ensayos previos se estudió el comportamiento del acero galvanizado con tratamiento de amalgamación y sin él en soluciones de pH 5 y 5.5. Los resultados que se obtuvieron mostraban un rápido proceso de disolución de los recubrimientos de las probetas que se traducía, además, en una pérdida de la capacidad tamponadora de la solución, por la que se desecharon estos medios.

En la figura 1 se ha representado la variación del potencial de corrosión frente al tiempo para probetas de acero galvanizado y amalgamado a pH 6 y 6.5. Como puede observarse, las probetas amalgamadas presentan un potencial de corrosión que empieza en  $-1200 \text{ mV}/\text{ECS}$  para continuar con un lento ascenso hasta  $-900 \text{ mV}/\text{ECS}$ . En cambio, las probetas galvanizadas muestran un ennoblecimiento del potencial que comienza en  $-1000 \text{ mV}/\text{ECS}$  situándose al cabo de 90 h en  $-600 \text{ mV}/\text{ECS}$ .

En cuanto a la  $R_p$ , representada en la misma figura, se pone de manifiesto una tendencia a su estabilización al cabo de las primeras horas de ensayo, manteniéndose una diferencia de casi un orden de magnitud entre los valores correspondientes al galvanizado amalgamado y sin amalgamar. Por otro lado, en la figura 2 se representan los mismos parámetros electroquímicos que en la figura anterior para las soluciones de pH 12.5 y 13. En ella puede apreciarse el brusco ascenso en el valor de los potenciales de corrosión que, en el caso del acero amalgamado, pasa de  $-1500 \text{ mV}/\text{ECS}$  a  $-600 \text{ mV}/\text{ECS}$ . La variación de la  $R_p$  muestra la tendencia

similar que este sistema tiene a los anteriores, situándose estos valores en un mismo margen.

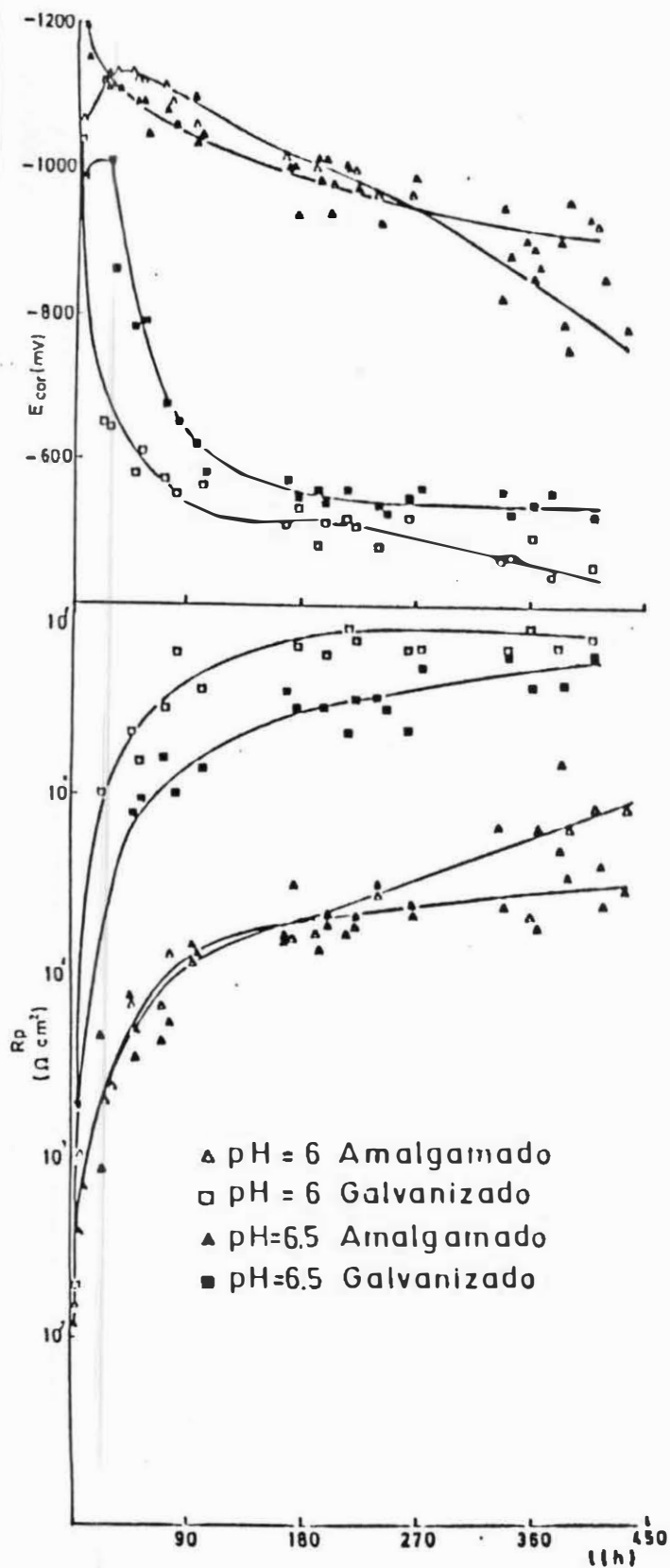
Tanto en la figura 1 como en la 2, puede observarse que para probetas amalgamadas superficialmente, al comienzo de la experimentación, presentan valores de potencial de corrosión muy negativos que se corresponden con unas intensidades de corrosión de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. En las probetas en medio ácido la diferencia entre el valor del potencial de corrosión en el amalgamado y el galvanizado es de unos 400 mV, lo que confirmaría el efecto de la amalgama, si bien los potenciales del galvanizado podrían verse afectados por la presencia de una película de fosfatos como veremos a continuación. A medida que el proceso continua, el potencial tiende a estabilizarse debido a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de cinc. Estas apreciaciones estarían de acuerdo con lo predicho por el diagrama de Pourbaux correspondiente (4). En ningún caso los potenciales han pasado a ser positivos, lo que indica que el mercurio no toma parte activa en el proceso.

En estos medios parece lógico suponer que el acero galvanizado amalgamado tuviera un mejor comportamiento que sin amalgamar. Sin embargo, esto no es del todo cierto a tenor de los resultados encontrados, que indican un comportamiento similar con excepción de los pH 6 y 6.5. En estos casos, hay que tener en cuenta que la solución utilizada para tamponar contiene fosfatos. Estos ejercen un efecto inhibitor al depositarse sobre el cinc, lo que origina una película compacta y adherente. Esta película no presenta ninguna adherencia sobre el amalgamado, mostrándose pulverulenta y poco compacta. A partir de estos resultados se podría explicar el trazado de la figura 1, en la cual, los valores de  $R_p$  del galvanizado son mucho mayores que los del amalgamado, aún cuando gravimétricamente suceda lo contrario. Es decir, las medidas electroquímicas de la velocidad de corrosión real vienen enmascaradas por el efecto de la capa de fosfatos.

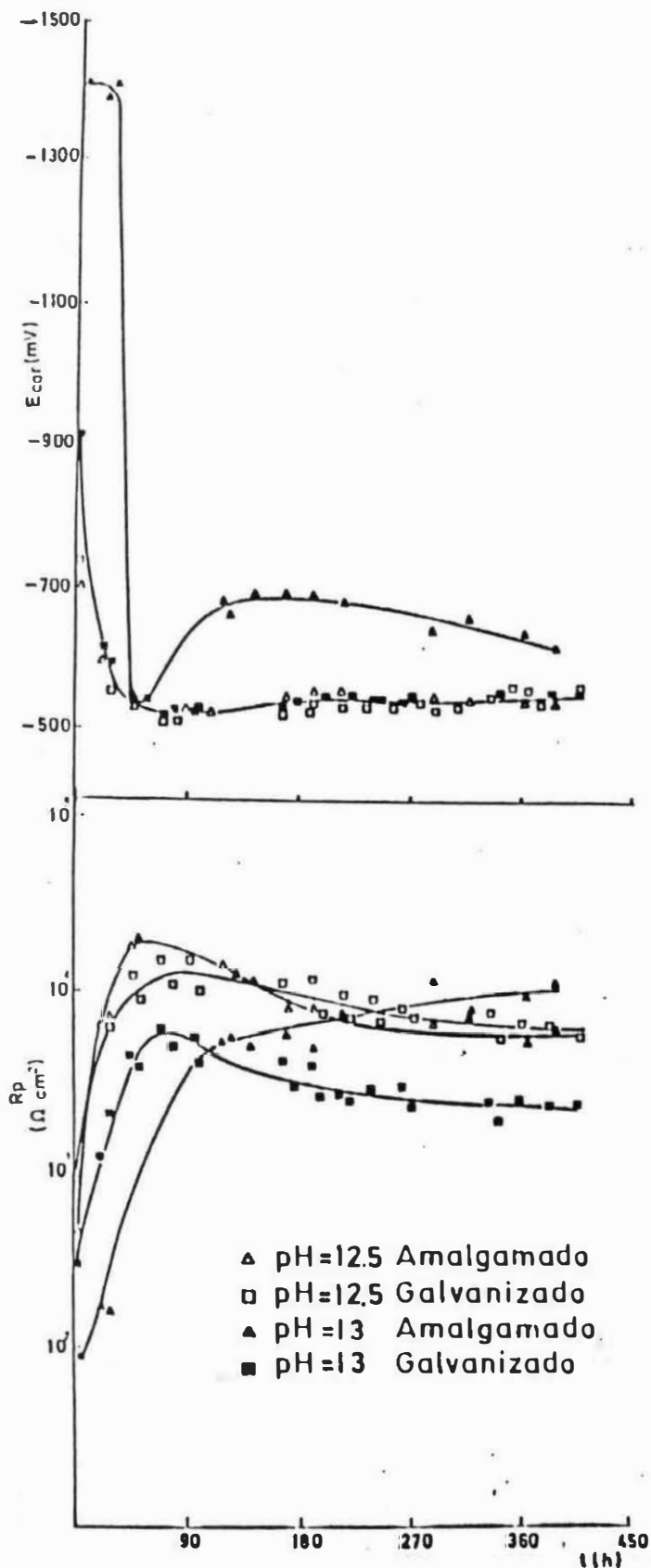
Con estos resultados puede concluirse que el proceso de corrosión en ambos sistemas transcurre mediante un mecanismo común. Esta idea se refuerza con el hecho de que las diferencias, tanto en los valores de  $R_p$  como entre los de  $E_{cor}$  no sea amplia. Por lo tanto no parece, como indica la bibliografía, que el comportamiento frente a la corrosión de los aceros galvanizados amalgamados superficialmente sea lo suficientemente bueno como para justificar su empleo en estos medios, máxime cuando las velocidades de corrosión indican el paso de importantes cantidades de mercurio a la solución con los problemas ambientales que esto conlleva.

#### 4.- BIBLIOGRAFIA

- 1- F.A. Calvo, E. Otero y F. Utrilla. Rev. Iberam. Corros. Prot. 13 (4), 1982: 15-19.
- 2- F.A. Calvo, E. Otero y A. Palacios. Rev. Metal. Madrid, 21 (3), 1985: 135-142.
- 3- F.A. Calvo, E. Otero y F. Utrilla. Rev. Iberam. Corros. Prot. 13 (3), 1982: 7-10.
- 4- M. Pourbaix. Leçons en Corrosion Electrochimique. CEBELCOR, Bruselas, 1975.



**Figura 1:** Variación de Ecor y Rp con el tiempo para soluciones con pH 6 y 6.5



**Figura 2:** Variación de Ecor y Rp con el tiempo para soluciones con pH 12.5 y 13



# EFEECTO ACTIVADOR/INHIBIDOR DE CIERTOS COMPUESTOS SOBRE LA CORROSIÓN DEL ZINC.

S. González, A. Arévalo y A. Díaz<sup>(\*)</sup>

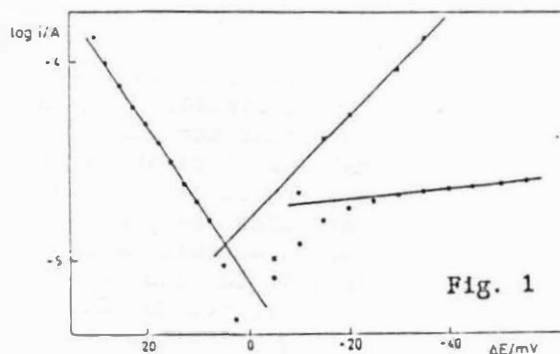
Dpto. Química-Física. <sup>(\*)</sup>Dpto. Física. Universidad de La Laguna. Tenerife.

La mayor parte de los estudios de corrosión del Zn han sido realizados con electrodos de disco rotatorio y aplicando las técnicas electroquímicas de determinación de curvas de polarización y de la resistencia de polarización.

Los iones cloruro presentes en las aguas favorecen el ataque corrosivo, ya que aumenta la conductividad eléctrica de las mismas, de tal manera que facilitan el mantenimiento de una intensidad de corrosión elevada, al mismo tiempo que actúan reduciendo la efectividad de las capas protectoras al aumentar la solubilidad de ciertos productos de la corrosión, introduciéndose en ellas debido a su pequeño tamaño.

En este trabajo se intenta obtener conclusiones a partir de la relación entre la composición del medio corrosivo y la velocidad del proceso de corrosión. Se ha estudiado, en primer lugar, la corrosión del Zn en disoluciones NaCl + NaClO<sub>2</sub>, usando diferentes métodos para la determinación de la velocidad de corrosión. Se han registrado las curvas de polarización a una velocidad de variación del potencial de 0.1 mV/s, en las diferentes disoluciones estudiadas (1).

El análisis semilogarítmico para el caso NaCl 0.2M + NaClO<sub>2</sub> 0.3M se presenta en la Figura 1. Se observa que a sobretensiones anódicas superiores a 10 mV los puntos definen una línea recta, no obstante, si se sobrepasa una sobretensión de 25 mV se produce una activación del electrodo, debido al aumento de área de éste, por la disolución del Zn, y como consecuencia de ello se pierde la linealidad de esta rama.



A sobretensiones catódicas  $\eta \geq 30$  mV se alcanza una corriente límite  $i_1$ , prácticamente constante, lo que indica que el proceso catódico está controlado parcialmente por el transporte de oxígeno al electrodo. Sin embargo, este efecto puede corregirse de acuerdo a la ecuación:

$$\log [i_1 / (i_1 - 1)] = \log i_{corr} + (1/b_c) \cdot \eta \quad (1)$$

obtenida a partir de la ecuación de Butler-Volmer, corregida por la relación entre las concentraciones superficiales y en el seno de la disolución correspondientes a la reducción del oxígeno, teniendo cuenta que el control difusivo sólo ocurre en el proceso catódico, para disoluciones neutras o alcalinas aireadas. La rama catódica corregida se presenta en la Fig. 1 mediante símbolos (x). La extrapolación de esta rama al potencial de corrosión conduce al valor de la corriente de corrosión  $i_{corr}$ . Asimismo, es importante señalar que el aumento de la concentración de cloruro no produce cambios apreciables en las pendientes de Tafel, lo que indica que al menos en el rango de sobretensiones aplicadas, no se produce cambios en el mecanismo de corrosión.

A partir de los diagramas  $Im$  vs.  $Re$ , componentes de la impedancia electródica, Figura 2, se han determinado los valores de la resistencia de transferencia de carga  $R_t$ , a partir de los diámetros de los semicírculos, para las diferentes sobretensiones y disoluciones. Este parámetro permite obtener la  $i_{corr}$  por otra vía diferente.

Para sobretensiones anódicas la ecuación

$$\log (1/R_t) = \log (2.3 i_{corr} / b_a) + (1/b_a) \cdot \eta \quad (2)$$

derivada de la de Butler-Volmer, nos permite determinar los valores de  $i_{corr}$ , así como los de la constante de Tafel anódica  $b_a$ . Figura 3.

Otra forma de calcular  $i_{corr}$  es según:

$$i_{corr} = \{(b_a \cdot b_c / [2.3 (b_a + b_c)]) \cdot (1/R_c)\} \quad (3)$$

que es la expresión de Stern-Geary corregida por Epelboin y col. (2).

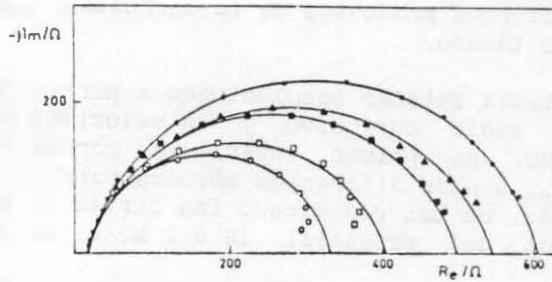
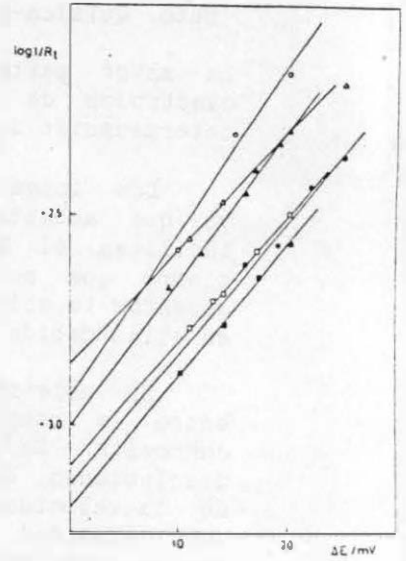


Fig. 2

Fig. 3



En la Tabla I se resumen las corrientes de corrosión obtenidas por los diferentes métodos. A pesar de la ligera dispersión de los resultados obtenidos, se puede concluir que el aumento de la concentración de cloruro favorece la corrosión del Zn, permaneciendo prácticamente constante la velocidad de corrosión a concentraciones de cloruro superiores a 0.2 M.

NaCl (2M + NaClO <sub>4</sub> (0.5-x)M)	Curvas de polarización		Diagramas de impedancia	
	R. anódica	R. catódica Ec. (1)	De Ec. (2)	De Ec. (3)
0.0	5.3	7.1	3.4	9.9
0.1	7.2	14.0	4.5	9.2
0.2	8.3	16.2	5.0	8.6
0.3	10.0	17.8	12.5	14.5
0.4	11.2	25.0	11.5	12.8
0.5	12.6	17.4	14.2	22.2

Por otra parte, se ha estudiado la corrosión del Zn en disoluciones de NaCl 0.5 M y en presencia de algunos compuestos activadores o inhibidores.

El citrato sódico produce una activación de la corrosión del Zn, que puede atribuirse a la mayor capacidad de complejación del anión citrato con los cationes  $\text{Zn}^{+2}$ , frente a la que presenta el anión cloruro (3).

También la presencia de tirosina da lugar a velocidades de corrosión superiores, que además aumentan con la concentración de ésta, y que puede explicarse por el efecto de coordinación arriba citado.

Por otra parte, el dodecilsulfonato de sodio conduce a intensidades de corrosión que son aproximadamente un 50% de las encontradas en su ausencia. Esto se justifica por la formación de películas protectoras sobre la superficie electrodo que impiden la transferencia de carga.

El carbonato sódico produce un aumento de  $R_c$ , que además es proporcional a la concentración de carbonato, cuando ésta permanece inferior a 20 mM. Los valores de  $R_c$  indican que el proceso de corrosión es bastante inhibido, pudiéndose estimar que la velocidad de corrosión es de 1/6 de la que se observa en ausencia de este compuesto.

#### Referencias

- 1.- A. Díaz, S. González y A. Arévalo, Proc. IV Congreso español de Corrosión y Protección, Madrid (1986) 380.
- 2.- I. Epelboin, C. Grabielli, M. Keddam and H. Takenouti, Electrochemical Corrosion Testing, ASTM. SPT., 727 (1981) 150.
- 3.- A. E. Martell and R. M. Smith, Critical Stability Constants, 3 (1977) 163.

## FORMACION DE PELICULAS AISLANTES POR OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL SALICILATO DE FENILO

T.F.OTERO y M.T.PONCE

Fac. de Ciencias Químicas. Dpto de Química-Física

Apdo 1072. San Sebastián

Los films de polióxido de fenileno (PPO) presentan gran interés por su posible aplicación como recubrimientos protectores de superficies metálicas.

En este trabajo se presenta la influencia de la concentración de "salicilato de fenilo", utilizado como monómero, en la formación del film de PPO en una disolución alcohólica de KOH.

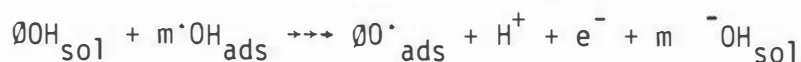
La electropolimerización superficial se lleva a cabo mediante dos técnicas electroquímicas:

- a.- Voltametría cíclica
- b.- Saltos de potencial

a.- Voltametría cíclica - En las curvas de electropolimerización observamos como después del máximo de oxidación-polimerización la corriente cae drásticamente, sin embargo, a concentraciones de monómero bajas aparece una elevada corriente residual.

Al aumentar la concentración de monómero, el máximo de oxidación-polimerización disminuye, es decir, la carga necesaria para recubrir el electrodo disminuye.

Suponiendo que el primer paso de nuestra reacción electroquímica correspondiente a la oxidación del monómero es:



y aplicando la ecuación de la isoterma de adsorción combinada de Langmuir y Temkin (1)

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log C_M} = -(2.3 RT/F) (1-0.14m)^{-1}$$

podemos calcular el valor de  $m$  que representaría el número de  $\text{O}^{\cdot}\text{H}_{\text{ads}}$  desplazados desde la superficie por molécula adsorbida obteniendo un valor de 7.18. El valor de  $(\partial E_p / \partial \log C_M)$  lo calculamos a partir de los resultados experimentales.

A partir del valor de  $m$  calculado y aplicando la ecuación:  
 $b = (2.3 RT/\beta F) (1 + 0.14 m)^{-1}$  podemos calcular el tamaño del intermedio adsorbido que se obtiene de la pendiente de Tafel  $b$ , obteniendo un valor de 59 mV, suponiendo que  $\beta$  (factor de simetría) = 0.5 y que conseguimos un alto grado de recubrimiento.

Después de la formación del film realizamos un "test de corrosión" que consiste en realizar dos barridos de potencial entre -1500/+800 mV (S.C.E.) en una disolución que contiene  $Cl^-$ . En el primer barrido anódico, a 800 mV se realiza un stop de 15 segundos, y se registra el barrido de vuelta. Este barrido catódico presenta una densidad de corriente anódica (prueba de la existencia de la corrosión) y se registra el segundo voltamograma. Midiendo el área bajo la curva del segundo barrido catódico (de densidad de corriente anódica) obtenemos el valor de la carga, que nos da una medida indirecta del grado de corrosión. Observando como la mínima corrosión se obtiene para  $[M] = 0.3M$ . Este mínimo estará relacionado con la necesidad de una concentración superficial óptima.

**b.- Saltos de potencial** - Cuando el film de PPO se forma mediante esta técnica, se llegan a conclusiones análogas al caso anterior. En este caso, la película se forma mediante un salto de potencial 0/+2400 mV (S.C.E.).

El "test de corrosión" se lleva a cabo en la misma disolución que para el caso **a**, realizando un salto de potencial 0/+600 mV (S.C.E.). Midiendo el área bajo la curva, obtendremos igualmente una medida indirecta del grado de corrosión.

### **Referencia bibliográfica**

- (1) The combined adsorption isotherm  
E. Gileadi. Electrochimica Acta, Vol 32, No 2, pp. 221-229, (1987)

### **Agradecimiento**

Este proyecto está siendo financiado por el Gobierno Vasco, a quien los autores desean agradecer su apoyo.

## CRECIMIENTO DE CAPAS DE OXIDOS, CON CAPACIDAD REDOX, SOBRE VIDRIOS METALICOS $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ . VARIACION DE LA TEMPERATURA.

T.F.OTERO\* Y A.R.PIERNA\*\*

\* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco. Sn. Sn.

\*\* Dpto de Ingeniería Química, E.U.I.T.I. San Sebastián

Los vidrios metálicos, como materiales amorfos, son termodinámicamente metaestables, estando libres de los efectos asociados a las estructuras policristalinas: los límites de grano y las dislocaciones son estructuras metálicas amorfas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido ( $10^5 \text{K.s}^{-1}$ ) lo que evita la cristalización (1,2,3).

El comportamiento frente a la corrosión de estos recientes materiales viene siendo estudiado por las técnicas tradicionales de corriente continua. Dado que las propiedades que los hacen más singulares son las magnéticas, en nuestro laboratorio se ha planteado el estudio de la formación y crecimiento de capas de óxidos espesas, con capacidad redox frente a la oxidación/reducción electroquímica. Ello nos permitirá poder seguir su crecimiento por voltametría y estudiar la variación de las propiedades magnéticas del material cuando está recubierto de capas de óxidos de diferentes espesores.

En un anterior trabajo (4) se realizó el estudio por voltametría cíclica de las variables electroquímicas (límites de potencial, velocidades de barrido e influencia de la concentración de electrolito (KOH)). En el presente trabajo se aborda la influencia de la temperatura, número de ciclos y concentración de electrolito en la formación y crecimiento de capas de óxidos generadas electroquímicamente.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura entre 20 y 90°C., para disoluciones electrolíticas de (KOH) con fuerza iónica constante entre 0,05N y 2N, así mismo se ha estudiado la influencia del número de barridos, entre 25 y 500, entre las temperaturas y concentraciones de electrolito anteriormente estudiadas.

La influencia de la temperatura con el número de barridos fue estudiada desde dos perspectivas, por barridos cíclicos acumulativos a distintas temperaturas y por variación del número de ciclos a temperatura constante. Así mismo se estudió la influencia de la temperatura sobre una capa de óxidos generada a temperatura ambiente.

Los resultados experimentales nos indican, en el caso de barridos cíclicos acumulativos a temperatura constante que, a medida que aumenta el número de barridos aumenta la densidad de corriente, a la vez que se observa que existe un máximo de temperatura, en nuestro caso (40°C.) a partir del cual la densidad de corriente disminuye para el intervalo de barridos escogido. Esto puede interpretarse como que a partir de 40°C. la temperatura ejerce un efecto de pasivación sobre la superficie metálica.

Igualmente se estudió la influencia de la temperatura sobre una capa de óxidos generada electroquímicamente a temperatura ambiente y llevándola a 90°C. analizando los voltamogramas de control a ambas temperaturas se observa una disminución de la densidad de corriente entre el estado inicial y final a 20°C. lo que podría interpretarse como el efecto pasivante que ejerce la temperatura sobre la capa de óxidos.

### **Bibliografía**

- (1) M.D.Archer, C.C.Corke and B.M.Harji  
Electrochimica Acta Vol. 32. (1987)
- (2) M.Naka, K.Hashimoto, A.Inoye and T.Hasumoto  
Journal non-Crystalline Solids 31 (347-354). (1979).
- (3) J.S.Ducdale, D.Pavuna and P.Rhodes  
Endeavour 9, 62. (1985)
- (4) T.F.Otero and A.R.Pierna  
Symposium on Magnetic Properties of Amorphous Metals. (1987)

**CRECIMIENTO DE PELICULAS DE OXIDOS SOBRE Fe; ANALISIS MEDIANTE  
LA TEORIA CINETICA DEL PORO.**

YOLANDA JIMENEZ, TORIBIO FERNANDEZ Y CECILIA SARASOLA

Dpto. de Química-Física y Macromoléculas

Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, UPV/EHU

A pesar de los intensos estudios realizados al respecto, no está todavía claramente establecido cual es la estructura y composición de la película anódica formada sobre Fe, ni el modelo cinético que rige su crecimiento.

En este trabajo se estudia la influencia de las variables límite anódico, límite catódico y velocidad de barrido sobre el crecimiento de la película de óxidos mediante voltametría cíclica y se aplica la teoría poro (1) con objeto de comprobar su validez en la interpretación de la cinética de este proceso de crecimiento.

De los resultados obtenidos se deduce que la variación del límite anódico hacia potenciales cada vez más nobles, produce un aumento del espesor de la película hasta un valor máximo, a partir del cual se observa una ligera disminución, correspondiendo la máxima eficacia del tratamiento al límite anódico de 700 mV. El límite catódico por el contrario, no influye sobre el crecimiento de la película, toda vez que el valor -1000 mV sea sobrepasado. El aumento de la velocidad de barrido provoca una disminución del espesor de la película; esta disminución es consecuencia del desplazamiento que sufren los límites de barrido, disminuyendo así por una parte el rango de actividad de los procesos de oxidación-reducción y por otra, el tiempo de permanencia en dicho rango de potencial.

La aplicación de la teoría del poro (2-3), que trata de explicar la cinética del proceso, supone una dependencia lineal tanto de la intensidad del pico  $I_p$  como del correspondiente potencial  $E_p$  con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, de la forma:

$$I_p = a v^{1/2} \quad E_p = \alpha + \beta v^{1/2}$$

donde los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  dependen entre otros factores del espesor de la película de óxidos  $\delta$ .

Los valores de  $I_p$  y  $E_p$  obtenidos experimentalmente muestran efectivamente tal dependencia lineal respecto a  $v^{1/2}$ . Sin embargo, el valor obtenido para  $\delta$ , a partir de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  es  $\delta = 3,189 \cdot 10^{-3}$  cm, valor que resulta excesivamente elevado. Calculando el espesor de la película mediante una derivación de la Ley de Faraday (2) se obtiene  $\delta = 3,74 \cdot 10^{-6}$  cm, valor éste más razonable físicamente y que difiere ampliamente del obtenido mediante la aplicación de la teoría del poro. Deducimos así que esta teoría, si bien cualitativamente se ajusta a los resultados experimentales, no es capaz de explicar cuantitativamente la cinética de oxidación del Fe en medio KOH.

#### Referencias

- (1) A.J.Calandra, N.R. de Tacconi, R.Pereiro and A.J.Aravía.  
Electrochimica Acta. 1974, Vol 19, pp.901-905.
- (2) D.D.MacDonal and R.Roberts.  
Electrochimica Acta. 1978, Vol 23, pp.781-786.
- (3) D.Devilliers, F.Lantelme and M.Chemla:  
Electrochimica Acta. 1986, Vol 31, pp.1235-1245.

#### Agradecimiento

Los autores del presente trabajo agradecen a la Exma. Diputación Foral de Guipuzcoa la financiación económica del mismo.



**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA CONCENTRACION DE ELECTROLITO EN LA FORMACION DE CAPAS DE OXIDO SOBRE Fe EN MEDIO KOH, MEDIANTE VOLTAMETRIA CICLICA.**

YOLANDA JIMENEZ, TORIBIO FERNANDEZ Y CECILICA SARASOLA

Dpto. de Química-Física y Macromoléculas

Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián. UPV/EHU

El crecimiento de una película de óxidos sobre Fe que se produce de forma natural en presencia de  $O_2$ , puede ser acelerado mediante la aplicación de un potencial bien constante o variable en el tiempo. En particular la técnica de voltametría cíclica permite generar sobre el electrodo una película de óxidos que va creciendo en espesor mediante barridos consecutivos.

En este trabajo se estudia la influencia de la temperatura y de la concentración de electrolito en la formación y crecimiento, mediante barridos de potencial, de películas de óxidos sobre un acero al carbono en medio KOH y se propone una ecuación empírica para expresar la influencia de dichas variables sobre el espesor de la película.

Los voltamogramas obtenidos presentan los picos anódicos y catódicos característicos del proceso de oxidación-reducción en medio básico, asociándose (1-2) dichos picos a los procesos  $Fe$  metálico  $\rightarrow$   $Fe(II)$  seguido de  $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$  y la posterior reducción en el barrido catódico  $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$  primero y de  $Fe(II) \rightarrow Fe$  metálico a continuación. La película se supone (3-4) compuesta por dos capas, una interna y compacta y otra externa, hidratada, en forma de gel.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran la necesidad de sobrepasar el potencial  $-1000$  mV en el barrido catódico, para que se produzca crecimiento de la película. Este valor del potencial se supone corresponde a la reducción de la capa interna de la película, de

Fe (II) a Fe metálico, con el consiguiente proceso de nucleación. Esta hipótesis se ve confirmada por los resultados obtenidos mediante saltos de potencial, deduciéndose así la necesidad de la rotura periódica de dicha capa interna para que el crecimiento de la película tenga lugar. Un comportamiento electrocromico de la superficie metálica acompaña al proceso cíclico, correspondiendo un color pardo amarillo a la forma oxidada y brillo metálico a la forma reducida.

Del estudio de la influencia de las variables temperaturas y concentración de KOH sobre el crecimiento de la película se deduce que dicho espesor, proporcional a la carga acumulada bajo los máximos, aumenta con la temperatura y con la concentración de electrolito. Del tratamiento matemático de los datos obtenidos se obtiene la siguiente ecuación empírica que expresa la carga transferida en función del número de ciclos N, de la temperatura T y de la concentración de electrolito  $C_{\text{KOH}}$ .

$$Q = [4,1 \cdot 10^{-2} C_{\text{KOH}} \exp(-3,52 \cdot 10^3/T)] N^{0,5}$$

#### Referencias

- (1) O.A.Albani, J.D.Zerbino, J.R.Vilche and A.J.Azúa.  
Electrochimica Acta. 1986, Vol. 31, pp.1403-1411.
- (2) D.D.MacDonal and B.Roberts.  
Electrochimica Acta. 1978, Vol. 23, pp.781-786.
- (3) L.D.Burke and M.E.G.Lyons.  
J. Electroanal. Chem. 1986, Vol. 198, pp.347-368.
- (4) Z.Q.Huang and J.L.Ord.  
J. Electrochem. Soc. 1985, Vol. 132, pp.24-28.

#### Agradecimiento

El presente trabajo ha sido realizado gracias a la financiación económica de la Consejería de Educación del Gobierno Vasco, a quien los autores desean expresar su más sincero agradecimiento.

# INFLUENCIA DE LA SENSIBILIZACION DE LA ZONA AFECTADA EN LA SUSCEPTIBILIDAD AL PITTING DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 304

A. PELAYO, E. ERAUZKIN, I. AZKARATE

INASMET. San Sebastián

## RESUMEN

Por medio de Técnicas Potenciodinámicas se ha estudiado el efecto de la sensibilización en la zona afectada por el calor en el proceso de soldadura GMAW a la susceptibilidad al pitting, determinando según el procedimiento contemplado por ASTM G5 el potencial de nucleación de picaduras para diferentes concentraciones de NaCl sobre un acero inoxidable AISI 304.

## INTRODUCCION

La corrosión localizada afecta a materiales metálicos que presentan una cierta pasividad como titanio, aceros inoxidables, aleaciones de aluminio, aleaciones de cobre, así como a los aceros al carbono en determinadas condiciones. Las mayores pérdidas se producen en los aceros inoxidables por su volumen de utilización y coste.

Los métodos de ensayo electroquímicos son comunmente aplicados para predecir la susceptibilidad al pitting de los aceros inoxidables en un medio específico. La validez de las curvas de polarización depende del procedimiento experimental y especialmente de la preparación de la muestra, de forma que se eviten fenómenos de corrosión crevice.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los electrodos de trabajo fueron preparados mediante extracción de una muestra por corte transversal a un tubo soldado a una distancia de 2 mm. del cordón, de forma que la totalidad de la superficie a ensayar correspondía a la zona afectada por el calor, y otra consistente en material base.

En las figuras 1 y 2 se muestran las micrografías de la estructura de las probetas ensayadas, donde se aprecia el material base sin sensibilización (estructura de "step") y la zona afectada por el calor con una ligera precipitación de carburos de cromo en junta de grano, correspondiente a una estructura "Dual" según la práctica de la norma ASTM A262.

Una vez embutidas en resina epoxi se realizaron pulidos con papel abrasivo de granulometría decreciente hasta un acabado superficial de lija de 600, ofreciendo una superficie de ensayo de 1 cm<sup>2</sup>.

Las soluciones de ensayos se prepararon a partir de agua destilada y reactivo NaCl calidad PA.

Se empleó una celda electroquímica de un solo compartimento utilizando un electrodo de platino como contraelectrodo y el electrodo de calomelanos saturado (SCE) como electrodo de referencia, comunicando con la celda mediante un puente salino.

## PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Las experiencias realizadas consistían en ensayos potenciodinámicos, incrementando el potencial de forma continua desde -400 mV en la dirección más noble, hasta la lectura de intensidad anódica de 2 mA. La velocidad de barrido programada fue de 0,6 V/h.

Las medidas se efectuaron en medio NaCl en un rango de concentraciones desde 1,5 ppm a 2400 ppm de  $\text{Cl}^-$  que previamente fueron desoxigenadas por borboteo de  $\text{N}_2$  durante 1 hora. La temperatura de ensayo fue de 20°C.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 3 presenta las curvas de polarización de la probeta correspondiente al material base para diferentes concentraciones de cloruros. Se observa la importante influencia de los cloruros en el potencial de pitting ( $E_p$ ), observándose una concentración crítica para la nucleación de picaduras de 150 ppm de  $\text{Cl}^-$ .

La relación obtenida entre  $E_p$  y la concentración de cloruros es:

$$E_p = 186 - 150 \lg (\text{Cl}^-)$$

La figura 4 muestra las curvas de polarización correspondiente a la probeta de la zona afectada, para diferentes concentraciones de cloruros, apreciándose en este caso una mayor sensibilidad a los cloruros, siendo la concentración crítica por la nucleación considerablemente menor  $(\text{Cl}^-)_{\text{crit}} = 15 \text{ ppm de } \text{Cl}^-$

De la misma forma que en el caso anterior, se obtiene una relación del  $E_p$  con la concentración de cloruros de

$$E_p = 5 - 125 \log (Cl^-)$$

En todos los casos, se apreció al finalizar el ensayo, una distribución aleatoria de las picaduras en la superficie del electrodo, lo que evidencia la no influencia de la unión metal-resina en cuanto a problemas corrosión crevice.

### CONCLUSIONES

- La presencia de precipitados de carburos de cromo en junta de grano hacen más susceptible al material a la corrosión por picaduras, siendo necesarias concentraciones de cloruros inferiores para que se produzca la nucleación de picaduras.
- En ausencia de fenomenos de crevice, la concentración de cloruros afecta fuertemente al potencial de inicio de picaduras y por tanto en la susceptibilidad a la corrosión localizada.
- La concentración de cloruros crítica  $(Cl^-)_{crit}$  para las dos probetas ensayadas fue:

Material Base = 150 ppm

Zona afectada = 15 ppm.

- La relación del potencial de pitting con la concentración de cloruros se ajusta a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Material Base; } E_{p_{MB}} = E_{p_{MB}}^* - A_{MB} \log (Cl^-)$$

$$\text{Zona Afectada; } E_{p_{ZA}} = E_{p_{ZA}}^* - A_{ZA} \log (Cl^-)$$

donde  $E_{p_{MB}}^*$  y  $E_{p_{ZA}}^*$  corresponden a los potenciales de pitting en concentración de cloruros 1 M.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- B. Baroux. "Corrosion 85" NACE, Research Symposium, Boston, March 1.985.
- 2.- A. John Sedrisky, Corrosion of Stainless Steels, Wiley Interscience New York 1.979.
- 3.- A. J. Sedrisky, Corrosion, Vol.42 No.7, July 1.986.
- 4.- Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of metals, NACE Huston, 1.986.
- 5.- ASTM G-5



Figura 1.- (X400) Microestructura del metal base



Figura 2.- (X400) Microestructura de la zona afectada

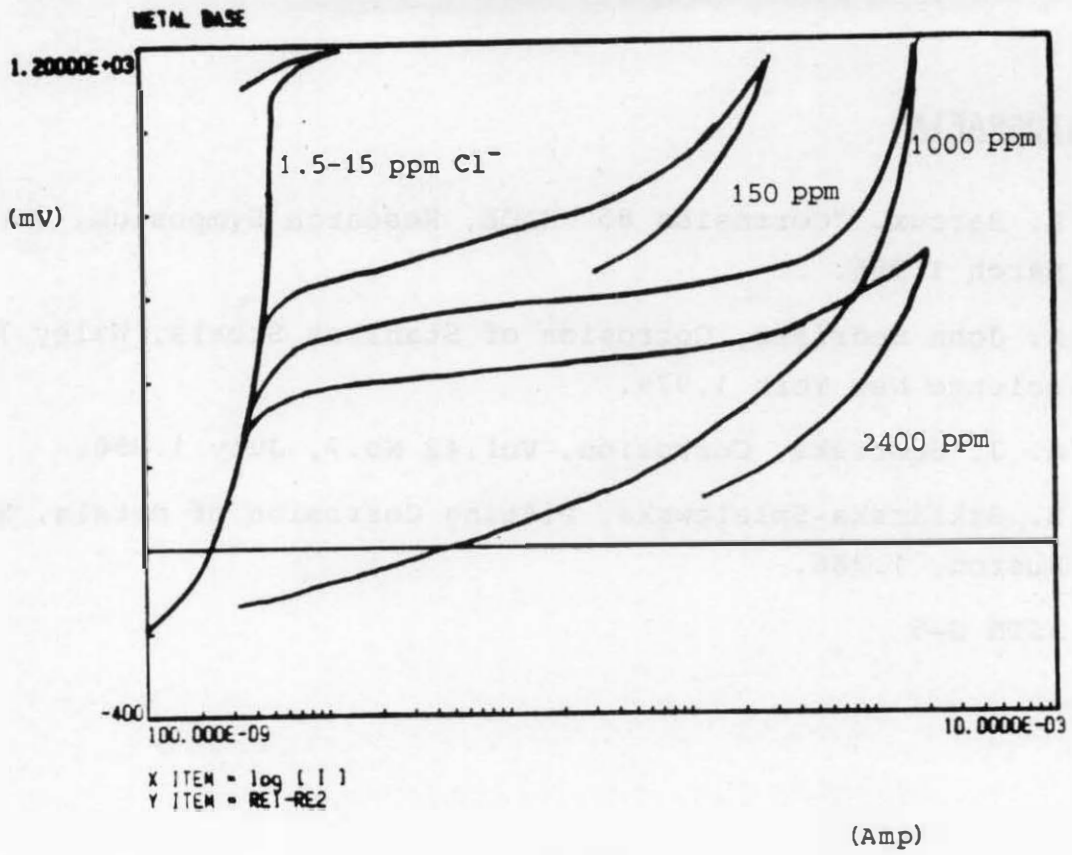


Figura 3.- Curvas de polarización del metal base para diferentes concentraciones de cloruros.

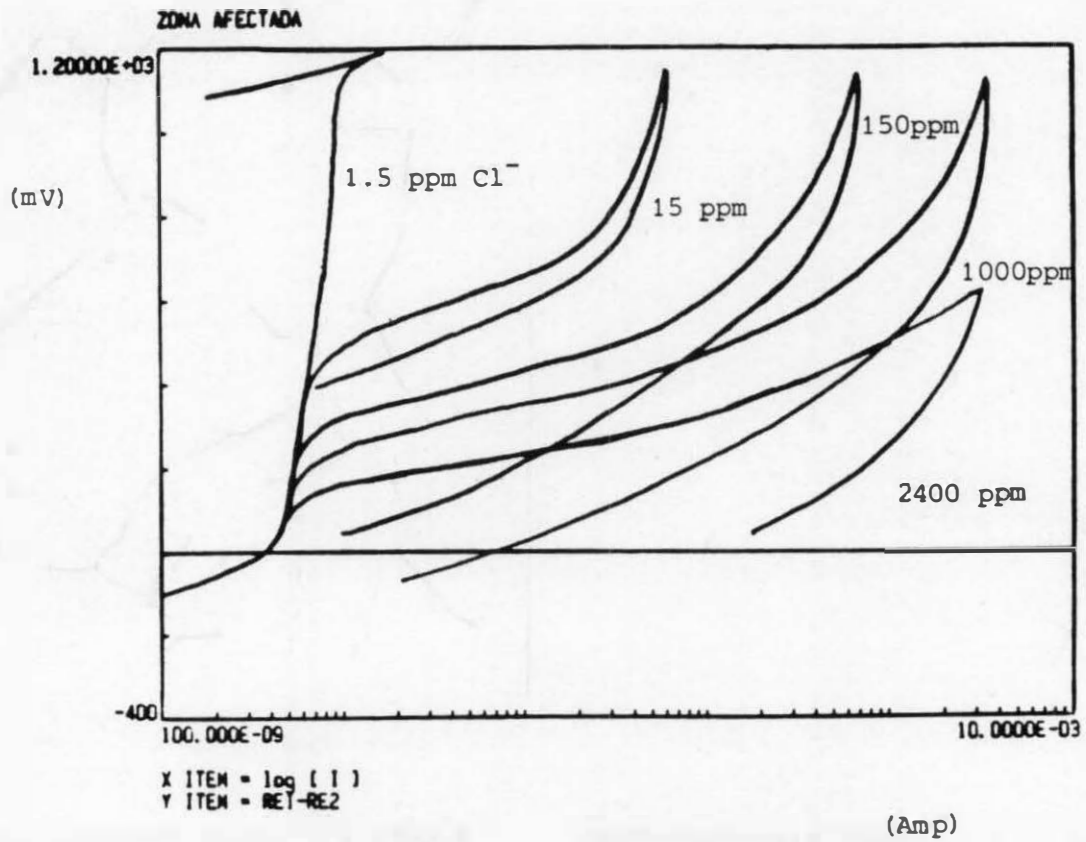


Figura 4.- Curvas de polarización de la zona afectada para diferentes concentraciones de cloruros.



## CORROSION MICROBIOLOGICA DE MATERIALES FERREOS

E. ERAUZKIN\* A. SANTAMARIA\*\* M. GUTIERREZ\*

T. FERNANDEZ\*\*\*

\* INASMET (San Sebastián)

\*\* LABEIN (Bilbao)

\*\*\* U.P.V. (San Sebastián)

### 1.- RESUMEN

Se estudia el comportamiento frente a la corrosión microbiológica en agua de mar de dos aceros, uno al carbono y otro inoxidable, mediante técnicas electroquímicas, pérdidas de peso y examen superficial de picaduras.

### 2.- INTRODUCCION

La corrosión microbiológica es uno de los fenómenos de corrosión que a pesar de su importancia y de las pérdidas a las que puede dar lugar, no es conocido en muchas ocasiones más que a nivel de laboratorio. Podríamos definir a la corrosión microbiológica como aquel fenómeno de corrosión en el que las bacterias intervienen activamente creando unas condiciones idóneas para que se establezca un proceso de corrosión, o bien si se halla iniciado pueden llegar a acelerarlo notablemente.

Se debe recalcar la importancia de la corrosión microbiológica tanto por la diversidad de ambientes y condiciones en los que las bacterias pueden desarrollarse, así como por el número de materiales metálicos que se ven afectados en la misma.

### 3.- PARTE EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta que los materiales férreos se utilizan en la mayoría de los procesos industriales, son por tanto uno de los que más afectados se ven por fenómenos de corrosión bacteriana. En este sentido se ha estudiado un acero inoxidable AISI 304 y un acero al carbono X-60 según norma API 5LX. La cepa de bacterias empleadas corresponde al género de las reductoras de sulfatos (anaeróbica) y fue aislada de un medio natural marino. La incubación fue realizada a 37°C en el medio C de Postgate utilizándose agua de mar artificial como medio de estudio.

La caracterización del comportamiento de los materiales seleccionados frente al agua de mar artificial contaminada con bacterias se realizó por un lado, mediante curvas de polarización sobre los electrodos de trabajo con acabado final de lija de 600, contraelectrodo de platino y electrodo de calomelanos como referencia tomando agua de mar artificial como electrolito de fondo, así como midiendo pérdidas de peso y picaduras generadas en los materiales inmersos en medio con bacterias en diferentes tiempos.

### 4.- RESULTADOS

Las curvas de polarización sobre ambos materiales muestran una mayor agresividad del medio en presencia de bacterias. Se destaca fundamentalmente el efecto del  $\text{SH}_2$ , generado como producto metabó

lico de las bacterias, en el proceso de aceleración del fenómeno de corrosión, como cita la bibliografía  $\mu$ ) no obstante se está estudiando la influencia de otros compuestos de azufre en el mismo.

En los ensayos de inmersión se aprecia la formación de una película de color oscuro en el acero al carbono, debajo de la cual se detecta la presencia de picaduras. En el acero inoxidable no se observa esta capa de color oscuro para el mismo tiempo de inmersión, aunque sí se han identificado algunas picaduras.

## 5.- DISCUSION

Desde que en 1.934 Von Wolzogen Kürh postuló la teoría de la despolarización catódica para explicar el proceso de corrosión en presencia de bacterias reductoras de sulfatos, atribuyéndolas por tanto un papel directo en el proceso, en la literatura se han encontrado experiencias apoyando y rebatiendo la misma. En este trabajo, todavía en curso, parece tener influencia en el proceso de corrosión el  $\text{SH}_2$  generado y quizá otros compuestos de azufre, por lo que la función de las bacterias se relega a un segundo término.

Por otro lado, aunque en los ensayos de inmersión se han querido emular condiciones habituales de servicio, los resultados obtenidos pueden no ser exactamente los que ocurran en la realidad, por intervenir más factores quizá no contemplados.

## 6.- BIBLIOGRAFIA

1. H. A. VIDELA. Introducción a la corrosión microbiodlógica. Biblioteca Mosaico (1.984).
2. D. S. WAKERLEY. Microbial corrosion in U.K. industry a preliminary survey of the problem. CH and I. October 1.979 pp. 650-658.
3. WARREN P. IVERSON. Mechanism of anaerobic corrosion of steel by SRB. Material Performance. March 1.984. pp. 28-30.
4. R. C. SALVAREZZA and H. A. VIDELA. Passivity breakdown of mild Steel in sea water in the presence of SRB. Corrosion Nace. Vol. 36 N<sup>o</sup> 10. pp. 550-553.
5. D. J. DUQUETTE. Techniques for evaluation of microbiologically influenced corrosion processes. Advantages and Disadvantages. Argentine - U.S.A. Workshop on Biodeterioration 1.986. pp. 15-32.
6. F. JUANAS GONZALO, M. DE LA CRUZ GOMEZ, D. RANNINGER. Corrosión por bacterias de acero inoxidable AISI 304 L. IV Congreso Nacional de Corrosión y Protección. Feb. 1.986.
7. V. SCOTTO, R. D. CINTRI and G. MARCENARO. The influence of marine aerobic microbial film on stainless steel corrosion behaviour. Corrosion Science vol. 25 N<sup>o</sup> 3. pp. 185-194. 1.985.

ESTUDIO DE LA CAPA PASIVANTE SOBRE Ni  
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA MODULADA

G. Larramona y C. Gutiérrez  
Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Madrid

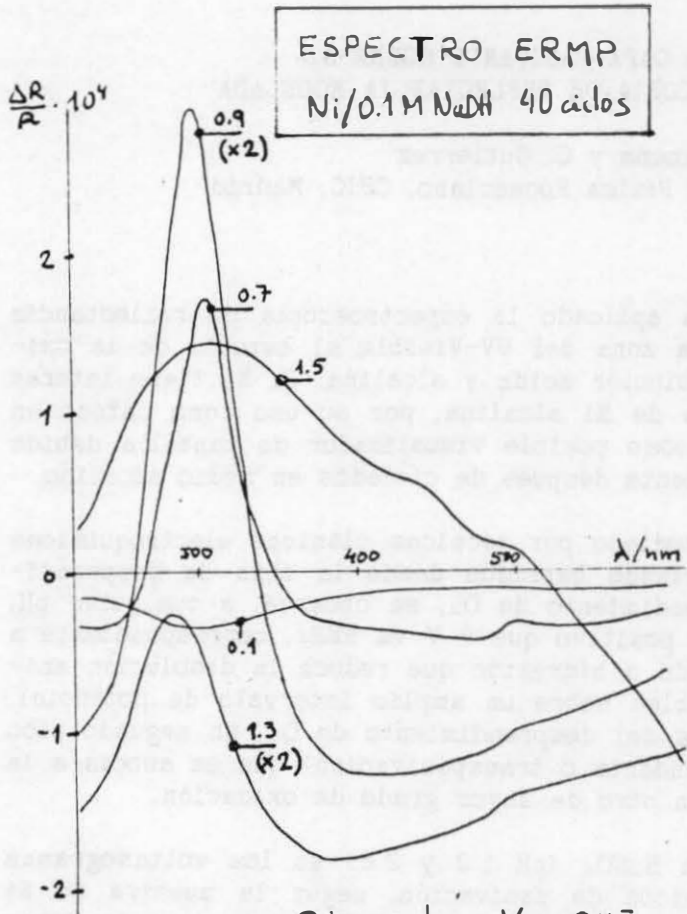
En este trabajo hemos aplicado la espectroscopía de reflectancia de modulación de potencial en la zona del UV-Visible al estudio de la oxidación anódica del níquel en disolución ácida y alcalina. El Ni tiene interés por su corrosión, por la batería de Ni alcalina, por su uso como cátodo en pilas de combustible y también como posible visualizador de pantalla debido al efecto electrocrómico que presenta después de ciclados en medio alcalino.

El Ni ha sido muy estudiado por técnicas clásicas electroquímicas como la voltametría cíclica. Haciendo barridos desde la zona de desprendimiento de  $H_2$  hasta la de desprendimiento de  $O_2$ , se observa, a cualquier pH, un pico de pasivación (algo más positivo que 0 V vs RHE), correspondiente a la formación de una capa de óxido o hidróxido que reduce la disolución anódica del Ni a valores despreciables sobre un amplio intervalo de potencial. En ciertos metales aparece, antes del desprendimiento de  $O_2$ , un segundo pico (llamado pico de pasivación secundaria o transpasivación) que se asocia a la conversión de la capa de óxido en otro de mayor grado de oxidación.

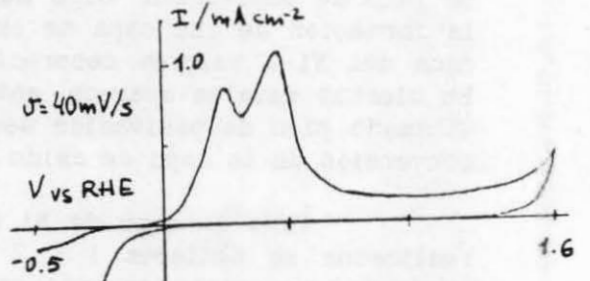
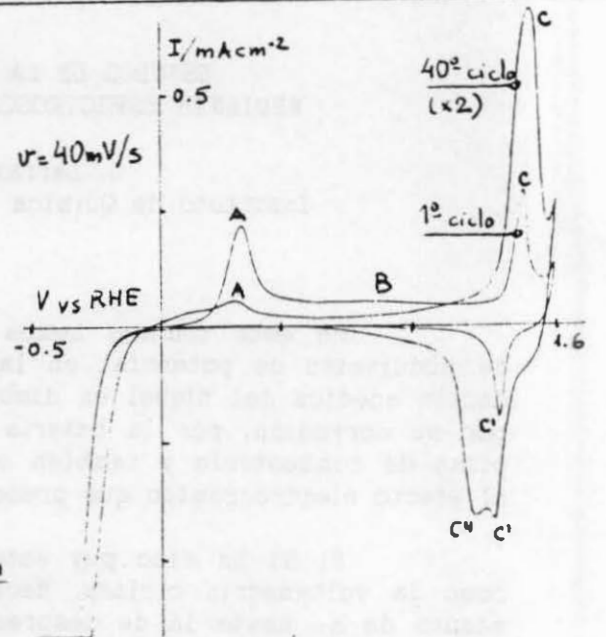
Para el caso de Ni en  $H_2SO_4$  (pH 1.2 y 2.8) en los voltamogramas realizados se obtienen 1 ó 2 picos de pasivación, según la muestra de Ni empleada; no existe acuerdo en la literatura sobre el origen de este fenómeno. Los espectros de reflectancia obtenidos son independientes de la muestra empleada. En la zona de pasivación aparece un máximo a 300 nm, que indica la presencia de NiO; esto concuerda con lo obtenido con otras técnicas por otros autores (Raman in-situ, difracción de rayos X y RHEED ex-situ). En la zona del desprendimiento de  $O_2$  se sigue obteniendo el mismo espectro, salvo un hombro que aparece a 340 nm. De hecho, en esta zona de transpasivación se ha detectado  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , mediante espectroscopía Raman in-situ.

Para Ni en NaOH (0.1 M y 1 M) los voltamogramas sí son reproducibles, con un pico de pasivación y otro de transpasivación, este último con su correspondiente pico catódico; la capa de óxido puede crecerse por ciclados. Todos los autores proponen que en la zona pasiva se tiene  $Ni(OH)_2$ . Sin embargo, los espectros de reflectancia obtenidos son iguales que en medio ácido. Esto podría interpretarse por la existencia de una pequeña capa de NiO por debajo del hidróxido, y que éste no se detecta debido a su baja absorbancia. A potenciales mayores que el pico de transpasivación, el espectro cambia de forma, posiblemente debido a la formación del oxihidróxido de Ni(III),  $NiOOH$ , tal como propone la mayoría de autores. El espectro sigue conservando el máximo sobre 300 nm, lo que implicaría que se mantiene una o más monocapas de NiO; con respecto al resto del espectro, debido a la falta de máximos no se puede concluir qué especies de  $NiOOH$  hay presentes,  $\beta$  o  $\gamma$ , o si se forma un óxido de Ni(IV), como postulan algunos autores. Con otras técnicas espectroelectroquímicas se obtiene en esta zona un solo tipo de espectros, con un máximo muy ancho y plano entre 450 y 550 nm, como el obtenido aquí en 1 M NaOH.

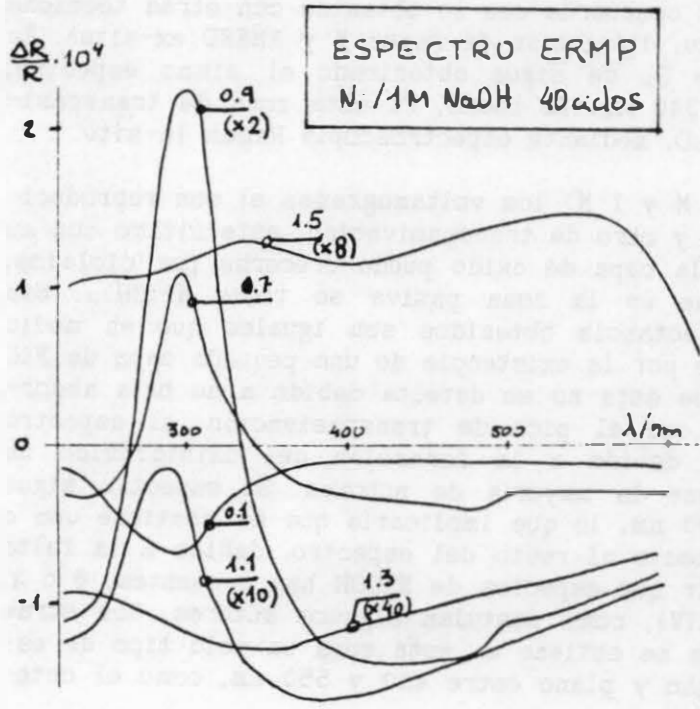
VOLTAMOGRAMA Ni/0.1 M NaOH



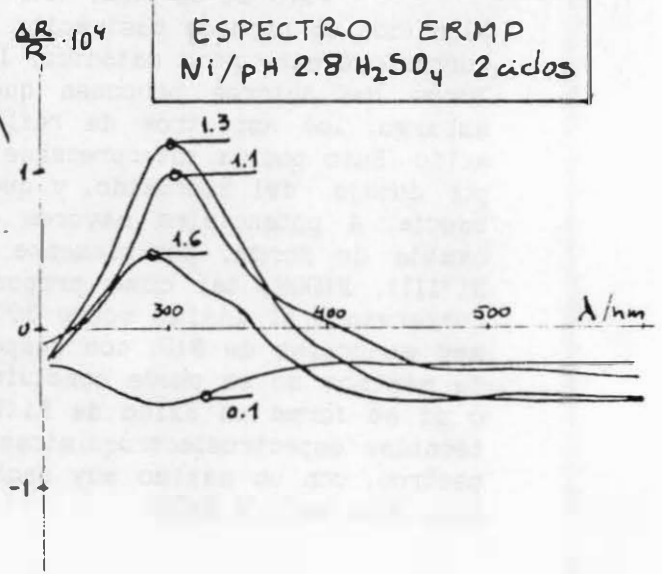
○ Potencial en V vs RHE  
 f = 170 Hz ΔV = 50 mV RMS



VOLTAMOGRAMA Ni / pH 2.8 H₂SO₄



ESPECTRO ERMP Ni / pH 2.8 H₂SO₄ 2 ciclos



IDENTIFICACIÓN DE ÓXIDOS ANÓDICOS Y ESPECIES SOLUBLES DE RUTENIO  
SOBRE RUTENIO METÁLICO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA MODULADA

C. Martínez, J. I. Peña, M. Sánchez y M. Martínez  
Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Madrid

En estudios mediante XPS (ó ESCA) de Ru en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M realizados por Kötz y col. se encontró que la energía de enlace del nivel  $\text{Ru}3d_{5/2}$  no variaba hasta el potencial de +1,51 V vs HESS (Hydrogen Electrode in the Same Solution), aunque el voltamograma presenta picos que indican claramente una oxidación del metal. En este trabajo hemos aplicado la Espectroscopia de Reflectancia Modulada al estudio de este problema.

Se utilizó lámina de rutenio de Engelhard, de la que no pudieron eliminarse algunas picaduras incluso después de prolongados lijados y pulidos, lo que atribuimos a defectos de fabricación en el volumen de la lámina. En 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  el espectro de Reflectancia Modulada (RM) presentaba un máximo a 260 nm en el intervalo de potencial de 0,7 a 1,3 V vs HESS), y a 240 nm a potenciales más bajos. Con Ru sobre el cual se había hecho crecer una película negra de óxido anódico por polarización estacionaria a +1,5 V vs HESS también aparecía en el espectro de RM un máximo a 240-260 nm sobre un amplio intervalo de potencial, 0,3-1,3 V. Como el  $\text{RuO}_2$  monocristalino tiene una transición a 250 nm, creemos que el máximo a 240-260 nm corresponde a dióxido de rutenio, posiblemente hidratado y amorfo.

A 300 nm aparece otro máximo, también en un amplio intervalo de potencial, como el de 240-260 nm. Esto confirma las hipótesis de Conway y col. y de Woods y col., de que la composición del óxido anódico sobre el rutenio cambia de manera continua con el potencial, es decir, que la relación  $\text{Ru(IV)}/\text{Ru(III)}$  aumenta monotónicamente con el potencial.

En 0,1 M NaOH se observa, como en ácido sulfúrico, un máximo a 240 nm en un amplio intervalo de potencial, 0,25-1,12 V, que también atribuimos a dióxido de rutenio hidratado. Se observan además las siguientes transiciones, que atribuimos a especies en disolución:

- Un máximo a 380 nm y 0,25 V podía deberse a  $\text{Ru(IV)}$ , ya que una disolución verde amarillenta obtenida por Lam y col. por reducción catódica de rutenato presentaba máximos a 310 y 385 nm.

- En el intervalo 0,62-1,12 V aparece un hombro a 460 nm, que se convierte en un máximo a 1,26 V. Le suele acompañar un máximo a 370-380 nm. Estas transiciones deben corresponder al ion rutenato, que tiene un máximo a 470 nm y un hombro a 370 nm. Este resultado está de acuerdo con el obtenido mediante voltametría cíclica por Lam y col.

- A 1,44 V se observan dos máximos de RM a 320 y 380 nm. Aunque las especies solubles  $\text{Ru(IV)}$ , (VI) y (VII) tienen un máximo a 380 nm, sólo el ion perrutenato,  $\text{RuO}_4^-$ , tiene otro máximo a 320 nm, mientras que el  $\text{Ru(IV)}$  tiene un máximo a 310 nm, y el rutenato no absorbe en esta zona. Por tanto, los máximos deben corresponder al ion perrutenato, lo cual confirma los estudios voltamétricos de Lam y col.

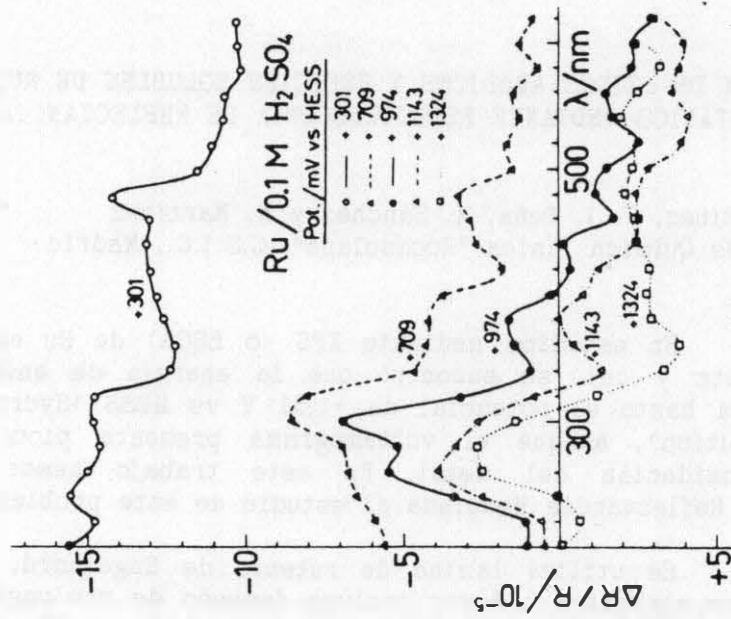


Fig. 1

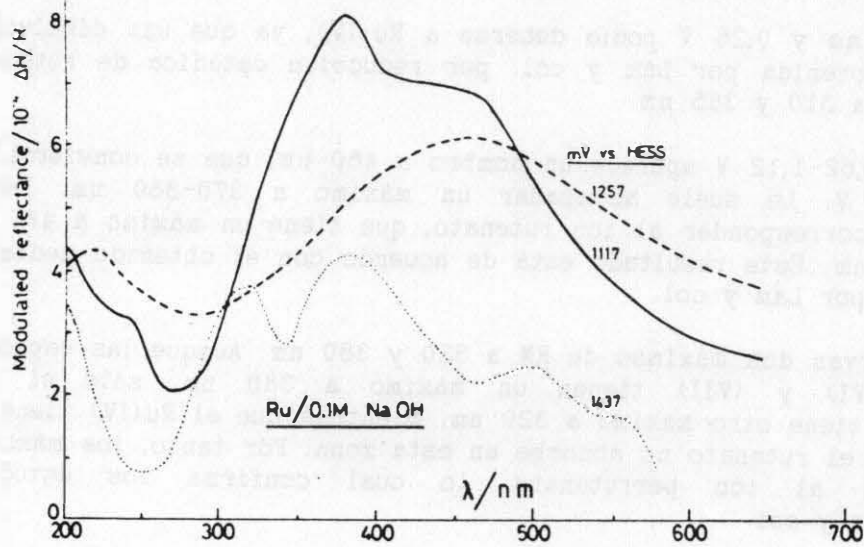
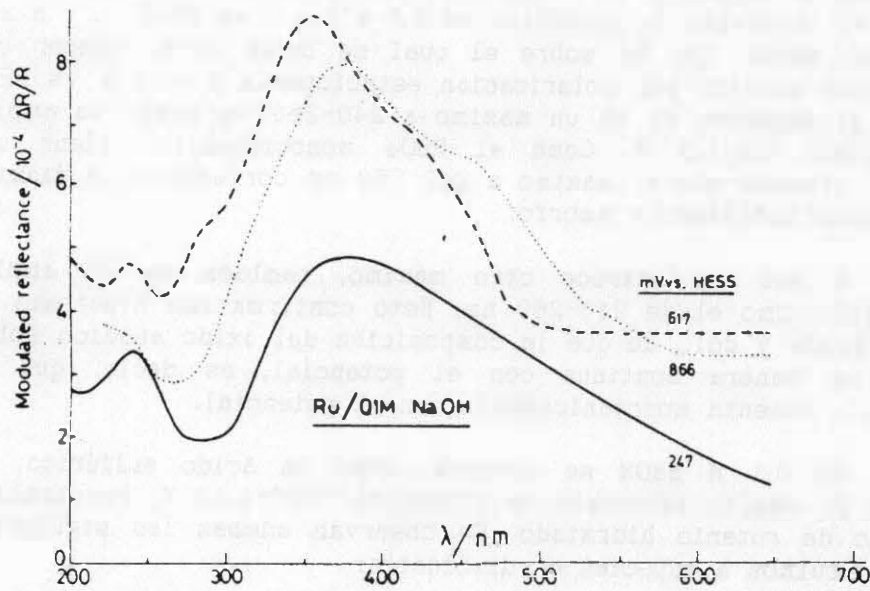


Fig. 2



ESTABILIDAD A LARGO PLAZO DEL REQUBRIMIENTO DE HIDROXIZINCATO CALCICO FORMADO EN ARMADURAS GALVANIZADAS ANTE UN AUMENTO POSTERIOR DE LA ALCALINIDAD DEL MEDIO.

P.SANTOS; C.ANDRAGE; A.MACIAS, y C.ALONSO .

INSTITUTO EDUARDO TORROJA DE LA CONSTRUCCION Y DEL CEMENTO (C.S.I.C.).Madrid.

En trabajos anteriores se ha podido establecer un pH limite por debajo del cual el acero galvanizado sufre una corrosión tolerable debido a la formación de una capa compacta y homogénea de hidroxizincato calcico,  $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  que aísla eficazmente el metal del medio. Este limite ha sido establecido en  $\text{pH}=13,3 \pm 0,1$  . A pH mayores , la velocidad de corrosión es tan alta y la cantidad de ión  $\text{Ca}^{+2}$  en disolución tan baja que los cristales de hidroxizincato calcico crecen aislados no siendo capaces de formar la capa protectora sobre el metal.

Establecer el efecto que podria tener un aumento de la concentración de alcali, posterior a la formación de la capa pasivante de hidroxizincato y estudiar su estabilidad a largo plazo es el objetivo del presente trabajo.

Se estudio la posible disolución del Hidroxizincato calcico a un año, añadiendo 0,5 M de KOH a las celulas que contenian los aceros galvanizados previamente pasivados, sumergidos en disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.+0,1 M KOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0,2 M KOH.

Durante todo el ensayo, las tecnicas electroquimicas empleadas para la estimación

de la velocidad de corrosión fuerón la medida de la Resistencia de Polarización por corriente continua y el vector Impedancia por corriente alterna. Al final del ensayo se realizo una observación al microscopio electronico de barrido de la superficie de los redondos una vez extraidos de la disolución, para conocer las características de la capa de productos de corrosión formados.

Los resultados obtenidos muestran que la adición posterior de álcali tan solo perturba momentaneamente el estado de los redondos, aunque las intensidades de corrosión son mayores despues de la adición y con el tiempo no llegan a intensidades tan pequeñas como antes de la adición, si bien son muy inferiores a las que tendria el redondo de no haber sido pasivado previamente.

Mediante Microscopia electronica se puso de manifiesto que la adición de álcali produce una disolución de los cristales rombicós ( $\text{HZnCa}$ ), la precipitación del  $\text{Ca(OH)}_2$  parece producir tambien un cierto ataque, no obstante la capa pasivante permanece integra y a pesar del año transcurrido el ataque no se aprecia mas intenso que cuando el ensayo se deajo prolongar tan solo por un mes.

Por lo tanto, se puede concluir que el periodo mas importante a la hora de asegurar una estabilidad del recubrimiento galvanizado son las primeras horas o dias de contacto entre el metal y el hormigón. Durante este periodo debe formarse una capa continua y compacta de hidroxizincato calcico. En tal caso, un posterior incremento del pH, debido a una progresiva disolución de los alcalis del cemento anhidro, no afectarán significativamente la durabilidad y la estabilidad de la capa pasivante del  $\text{Ca(Zn(OH)}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

## INHIBICION DE LA HOJALATA. ESTUDIO MEDIANTE TECNICAS ELECTROQUIMICAS

J. J. Damborenea, E. Otero y J.M. Bastidas

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Madrid

### INTRODUCCION

Uno de los materiales más utilizados en la industria del envasado sigue siendo la hojalata, habiéndose descendido hasta espesores del recubrimiento de estaño de  $0,4 \mu\text{m}$ , para mantener la competitividad con otros materiales alternativos. Debido al insignificante espesor del recubrimiento protector, la principal causa de los fallos de los envases de hojalata es la corrosión, que puede adoptar múltiples formas en un sistema complejo, en el que concurren tres fases metálicas con una o dos líquidas y una fase vapor. Pueden desencadenarse fenómenos de corrosión generalizada y en resquicios, tanto en fase líquida como vapor; corrosión en soldadura; procesos de aireación diferencial, etc.

Estos fenómenos de corrosión se combaten esencialmente con el empleo de lacas que aíslan el recubrimiento de estaño del medio agresivo, o añadiendo inhibidores a éste.

### MATERIALES Y METODOS

Básicamente, con esta investigación se intentaba obtener información sobre el comportamiento de la hojalata en soluciones tamponadas de citrato de pH = 6, 8, 9 y 11, utilizando como inhibidores, benzoato sódico y un producto comercial a base de succinato sódico.

El estudio se abordó por distintas técnicas electroquímicas de corriente continua (trazado de curvas de polarización y resistencia de polarización) y de corriente alterna (diagramas de impedancia). En continua se aplicaban pulsos de + 5 mV y 10 segundos de duración y en alterna una gama de frecuencias de 55 kHz a 1 mHz. Las estimaciones electroquímicas se compararon con las determinaciones directas de la velocidad de corrosión por análisis químico de la solución y pérdida de peso.

### RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 compara las determinaciones gravimétricas con las estimaciones electroquímicas de la hojalata en soluciones de citrato. Los datos que se encierran en una línea de trazos, correspondientes a soluciones de citratos desaireadas, evi-

dencian un fallo sistemático de la correlación entre las estimaciones electroquímicas y las pérdidas reales de peso, siendo aquellas unas 3-4 veces mayores que estas. En opinión de los autores, este error sistemático se podría deber al hecho de que con pulsos de 10 s no se alcanza, para pequeñas velocidades de corrosión, la densidad de corriente correspondiente al estado estacionario, cometiendo un error por exceso en la estimación de la intensidad de corrosión.

De acuerdo con estimaciones de la constante de tiempo, debería haberse alcanzado el estado estacionario sobradamente a los 10 s. Que no suceda así hay que atribuirlo a que la pequeña señal impuesta perturba al electrodo de trabajo, siendo, por término medio, tanto más susceptibles a esta modificación cuanto menor es la velocidad de corrosión (1). Esto explica que el error sistemático sea patente en las soluciones desaireadas y no se manifieste en presencia de oxígeno con  $R_p$  mucho menores.

En estas circunstancias especiales, suelen obtenerse mejores correlaciones entre los resultados gravimétricos y los valores de  $R_T$ , deducidos de los diagramas de impedancia, cuando la semicircunferencia queda lo suficientemente bien definida para permitir una extrapolación. Salvo estas excepciones la concordancia entre las estimaciones deducidas de técnicas de corriente continua y alterna es muy satisfactoria, como prueba la figura 2.

Por otra parte, las medidas electroquímicas se correlacionan bien con las determinaciones gravimétricas y analíticas, excepto para valores de  $R_p$  en torno a  $10^5 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  como ya se ha mencionado (Fig. 1).

A pesar del carácter aproximado de las estimaciones electroquímicas, estas pueden utilizarse como un procedimiento rápido, fiable y no destructivo de control de la eficacia de los inhibidores utilizados.

#### REFERENCIAS

(1).- J.A.González y col., Br. Corros. J., 25, 1985, 917.

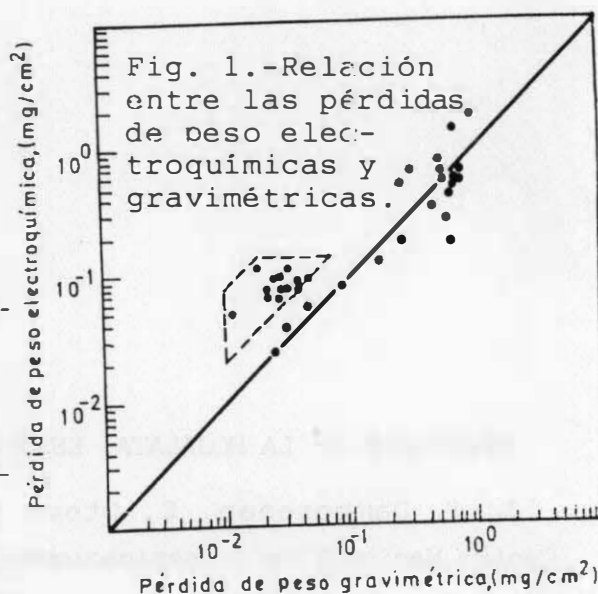


Fig. 1.- Relación entre las pérdidas de peso electroquímicas y gravimétricas.

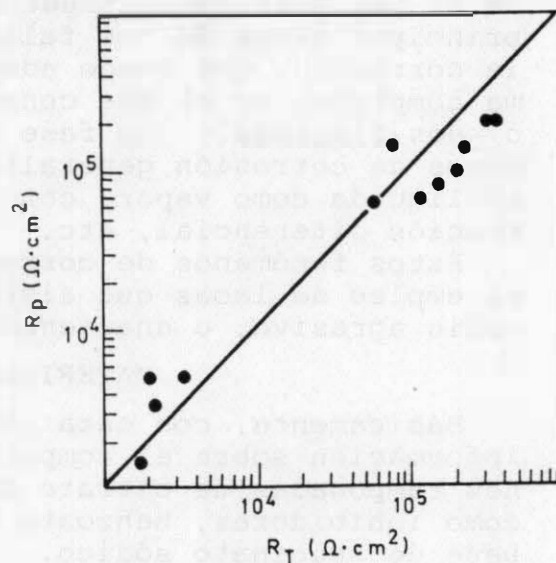


Fig. 2.- Relación entre medidas de cc y ca después de 48h de ensayo.

## COMPORTAMIENTO DE VARIOS INHIBIDORES DE CORROSION EN FASE VAPOR

E. M. Mora\* y J. M. Bastidas\*\*

\* E.T.S.Ingenieros Navales. Madrid

\*\* Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Madrid

### INTRODUCCION

Los inhibidores en fase vapor son sustancias químicas que poseen la propiedad de vaporizar y condensarse sobre la superficie metálica haciéndola menos susceptible a la corrosión.

A pesar de ser antiguo el uso de inhibidores volátiles, en la actualidad no está completamente claro el modo de actuar de estos compuestos. La presente comunicación tiene por objeto suministrar información básica sobre el comportamiento de tres inhibidores aplicados a dos materiales, acero dulce y cinc. Asimismo, toma en consideración el efecto de las variables contaminación por NaCl y humedad relativa (HR) del ambiente. Los inhibidores utilizados fueron dicitclohexilamina, decilamina y uno comercial. Los dos primeros en forma de polvo y el comercial en forma de bolsa.

### RESULTADOS Y DISCUSION

La eficacia de los inhibidores se determinó por la fórmula

$$\% E = (m_0 - m) / m_0 \times 100$$

donde  $m$  y  $m_0$  son las pérdidas de peso del acero y cinc con y sin inhibidor, respectivamente.

Las figuras 1 y 2 muestran la eficacia de los inhibidores dicitclohexilamina y decilamina frente a la contaminación por NaCl en el acero y cinc, respectivamente. Se observa que la eficacia de estos dos inhibidores es independiente de la concentración de NaCl. En todos los casos la eficacia se sitúa en torno a un valor aproximado del 60-80 % para el acero.

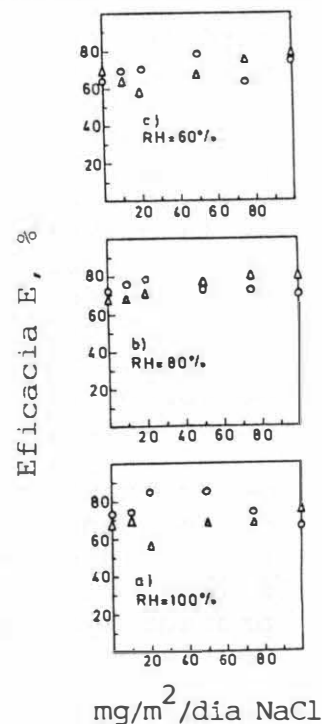


Fig. 1.- Acero dulce  
(o) dicitclohexilamina  
(Δ) decilamina

Estas figuras muestran que la eficacia de los dos inhibidores es superior en el acero que en el cinc. Este distinto comportamiento podría atribuirse al carácter poco protector de los productos de corrosión del acero en presencia de NaCl, comparado con los productos de corrosión del cinc. Ello justifica que el acceso del inhibidor hasta la superficie metálica, formando sobre esta una fina película protectora, sea más fácil en el acero que en el cinc. En éste último se comprobó mediante análisis de rayos-X la formación de sales protectoras, en presencia de NaCl y sin inhibidor (1).

La menor eficacia la muestran ambos inhibidores con el cinc y a HR=60 % (Fig.2-c). Estos resultados inducen a pensar que el efecto del inhibidor aumenta a HR elevada. Este sinergismo podría ser debido a que la HR baja no favorece la saturación del inhibidor adsorbido sobre la superficie.

La figura 3 muestra dos fotografías de acero expuestas en dos recipientes de vidrio, uno de ellos con el inhibidor comercial y el otro sin él, ambas probetas sin contaminar la superficie metálica, HR=100 % y a la temperatura del laboratorio. El ensayo duró 16 meses y al final se hicieron las fotografías. Se observa claramente como la probeta en presencia del inhibidor muestra la superficie intacta (la zona atacada es la que estaba en contacto con el soporte de PVC de difícil acceso de oxígeno), mientras que la probeta sin inhibidor muestra productos de corrosión por toda la superficie.

El comportamiento de la dicitclohexilamina y decilamina es independiente de las concentraciones de NaCl estudiadas. El inhibidor comercial protege bien al acero de la corrosión.

#### REFERENCIAS

- (1).- J.M.Bastidas y col., Rev. de Metal, CENIM,18(6),1982:361-71.

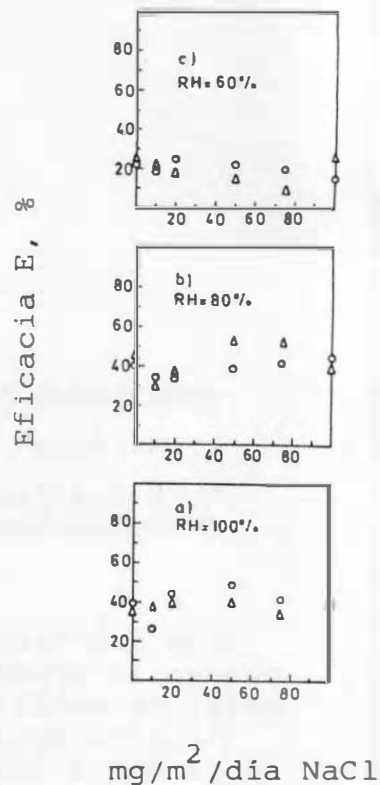
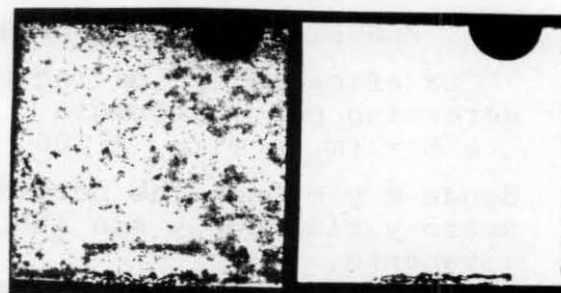


Fig. 2.- Cinc (o) dicitclohexilamina (Δ) decilamina



Sin inhibidor Con inhibidor

Fig. 3. Acero dulce

ESTUDIO DEL EFECTO COMBINADO DE LOS IONES CLORURO Y SULFATO  
EN LA CORROSION DE ACEROS AL CARBONO

Antonio Porro, Inmaculada Recalde, Astrid Santamaría, Juan Antonio Fernández.

LABEIN.

En el marco de un proyecto de investigación subvencionado por el Gobierno Vasco, cuyo objetivo es el establecimiento de un modelo que describa el fenómeno de la corrosión atmosférica, en los ambientes tipo del País Vasco, se planteó la necesidad de conocer los previsibles efectos conjuntos de los agentes que ejercen una mayor influencia sobre el proceso corrosivo.

Para la elaboración del citado modelo se dispone de una serie de datos, obtenidos en diferentes ensayos de exposición natural, correspondientes tanto a materiales como a parámetros ambientales. El tratamiento matemático exige conocer de antemano si ambos iones actúan separadamente o con un efecto sinérgico.

Para poder llegar a un rápido conocimiento del problema se eligió una técnica electroquímica en virtud de su rapidez de respuesta, estudiándose la influencia de los iones en disoluciones de diferentes concentraciones.

Las concentraciones de trabajo se obtuvieron mediante un diseño de experimento del tipo factorial compuesto, en el que los valores límite son de 0 y 1N.

Las velocidades de corrosión se han medido utilizando la técnica de Resistencia a la Polarización.

Los datos obtenidos son objeto de un tratamiento estadístico que nos permitirá describir la relación entre la velocidad de corrosión y la concentración de esos iones.



## COMPORTAMIENTO DE PINTURAS RICAS EN CINC EN SITUACION DE INMERSION EN NaCl al 3%.

X. R. Nóvoa, J.A. Alonso, M. Izquierdo y L. Espada.  
Departamento de Ingeniería Química. UNiv. de Santiago. E.T.S. de Ingenieros Industriales. Apartado, 62. 36200 - vigo.

### I N T R O D U C C I O N

Las pinturas suelen clasificarse en base al mecanismo por el que protegen al metal base. Así, tenemos pinturas-barrera, pinturas inhibidoras y pinturas de protección catódica. A estas últimas pertenecen las ricas en cinc, que tienen como pigmento activo, gránulos de cinc metálico, el cual al estar en contacto simultáneamente con el acero base y el electrolito, va a proteger catódicamente a aquél.

### OBJETIVOS Y METODOS

Se pretendía en esta investigación determinar el efecto del vehículo, el constituyente pasivo de la película de la pintura, en la capacidad protectora de ésta. Para ello se recurrió al dispositivo experimental típico que consiste en pegar un tubo de metacrilato sobre la probeta pintada, a fin de constituir un recipiente donde introducir el electrolito, que queda así en contacto con la pintura. Se utilizaron como vehículos un clorocaucho y un silicato inorgánico, que dan nombre, respectivamente, a las pinturas denominadas "galvanizado en frío" y "silicato inorgánico de cinc", ambas con un contenido de cinc superior al 90%. Se ensayaron también diversos espesores de pintura, realizándose medidas de potencial y de impedancia electroquímica.

### RESULTADOS Y DISCUSION

En las figs. 1 y 2 se representan las variaciones de potencial de corrosión de las pinturas estudiadas frente al tiempo de ensayo. Como puede observarse, la variación es bien distinta en galvanizado en frío que en silicato inorgánico. Mientras en éste se mantiene un potencial de protección característico del Zn libre ( $\sim -1000$  mV v.s. Ag/AgCl) hasta los 100 días de inmersión o más, dependiendo del espesor del recubrimiento, en el galvanizado en frío se pierde ya la capacidad de protección catódica ( $\epsilon > -700$  --  $750$  mV v.s. Ag/AgCl) entre los 15 y los 25 días, independientemente del espesor de película y, por tanto, de la cantidad de Zn disponible. En el punto en que se alcanza la pérdida de protección, el diagrama de impedancias, que hasta entonces mostraba un comportamiento análogo al del Zn puro, pierde definición, para posteriormente volver a redefinirse a frecuencias características del acero base.

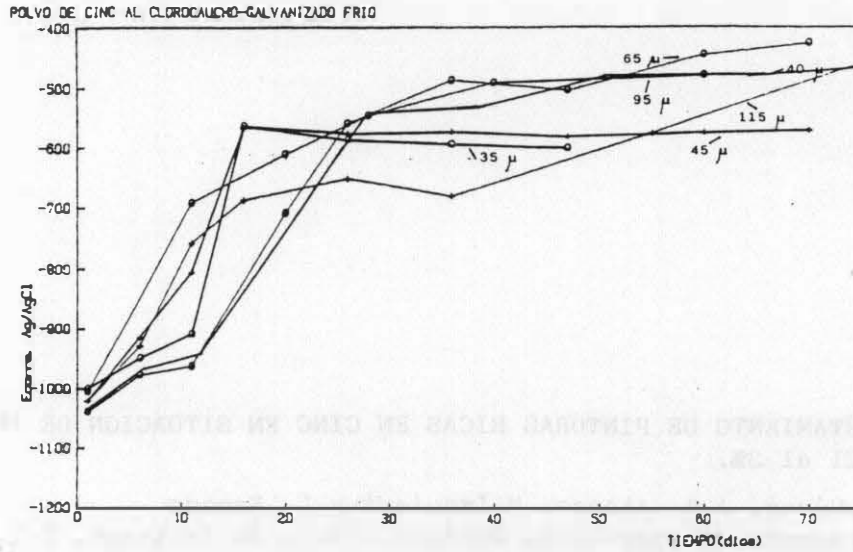


Fig.1: Variación del potencial de corrosión con el tiempo para distintos espesores de película de galvanizado en frío (espesores en micrómetros).

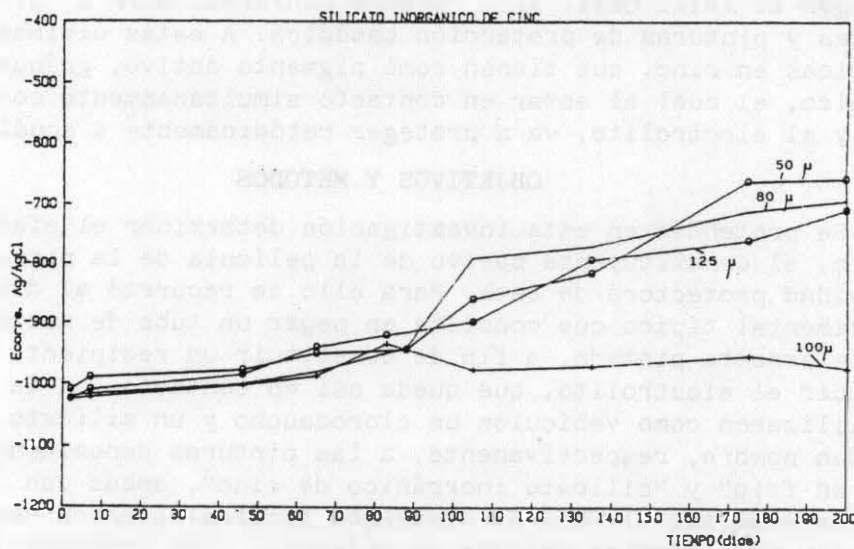


Fig.2: Variación del potencial de corrosión con el tiempo para distintos espesores de película de silicato inorgánico de zinc (espesores en micrómetros).

La razón de esta diferencia de comportamiento hay que buscarla en la capacidad del aglomerante para mantener el Zn metálico en contacto eléctrico con el metal. En este sentido, el silicato inorgánico, que es capaz de generar enlaces Si-O-Metal, impide que los productos de corrosión del Zn aislen a éste del sustrato metálico, prolongándose el efecto de protección catódica. En el galvanizado, el clorocaucho sólo da enlaces de tipo covalente que no son capaces de contrarrestar el efecto de expansión de los productos de corrosión del zinc.

## UTILIZACION DE LAS MACROCELULAS GALVANICAS EN EL ESTUDIO DE LA CORROSION DE TUBERIAS DE COBRE.

X. R. Nóvoa\*, J. M. Ribas\*\*, P. Merino\*\* y L. Espada\*.

(\*) Departamento de Ingeniería Química. (\*\*) Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales.

E.T.S. de Ingenieros Industriales, Univ. de Santiago, Ap.62, 36200-Vigo

### INTRODUCCION

La utilización de amplificadores operacionales como amperímetros de resistencia cero (ZRA) para la medida de corrientes galvánicas, es una técnica que aparece en la literatura sobre corrosión en los últimos 10 años. Sin embargo, la utilización de los ZRA en combinación con un potenciostato para obtener respuestas, tanto en C.C. como en C.A. de todo el sistema y de cada uno de los elementos constituyentes de la macrocélula, es de muy reciente implantación. La posibilidad de obtener por separado las respuestas global e individuales de los distintos elementos, radica en la propiedad de los amplificadores operacionales de poder mantener un cortocircuito virtual, permitiendo la medida de la intensidad galvánica. En este sentido, la aplicación de la técnica al estudio de la corrosión de tuberías parece interesante desde el punto de vista de que los distintos elementos de las mismas (zonas lineales, codos, zonas de alta y baja presión, etc.) están en cortocircuito en situación de servicio.

### EXPERIMENTAL

En la fig.1, se esquematiza el circuito utilizado en los ensayos, incluyendo la distribución de las 4 probetas ensayadas: 2 codos y 2 zonas lineales de 34.5 y 31.3 cm<sup>2</sup> de superficie expuesta, respectivamente. Un codo y una probeta lineal estaban situadas en aspiración, y las otras en expulsión. Se utilizó como electrolito una dis. acuosa de NaCl al 3%, termostatóndose el sistema a 25 ± 1°C. Se realizaron medidas tanto de C.C. como de C.A., determinándose al final del ensayo la pérdida de peso de las probetas.

### RESULTADOS Y DISCUSION

El potencial de corrosión se mantuvo muy estable en los -270 mV (SCE) durante todo el experimento (10 días). Sin embargo, las 4 probetas no llegaron a alcanzar un equilibrio en las corrientes galvánicas, comportándose como catódicas o anódicas de forma aleatoria y en diferente grado si bien las probetas C y D, respectivamente codo y parte lineal en la zona de retorno (fig.1), fueron las que presentaron unas oscilaciones superiores y una mayor tendencia al comportamiento anódico. Las velocidades de corrosión obtenidas de las pérdidas de peso, asumiendo la reacción de corrosión:



son: 16.7; 18; 12.15 y 15.9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para las probetas A, B, C y D (lineal y codo de entrada; codo y lineal de salida). Las determinaciones de C.C. ( $R_p = 0.5-2 \text{ K}\Omega$ ;  $B = 10-30 \text{ mV}$ ) reproducen los dos primeros valores

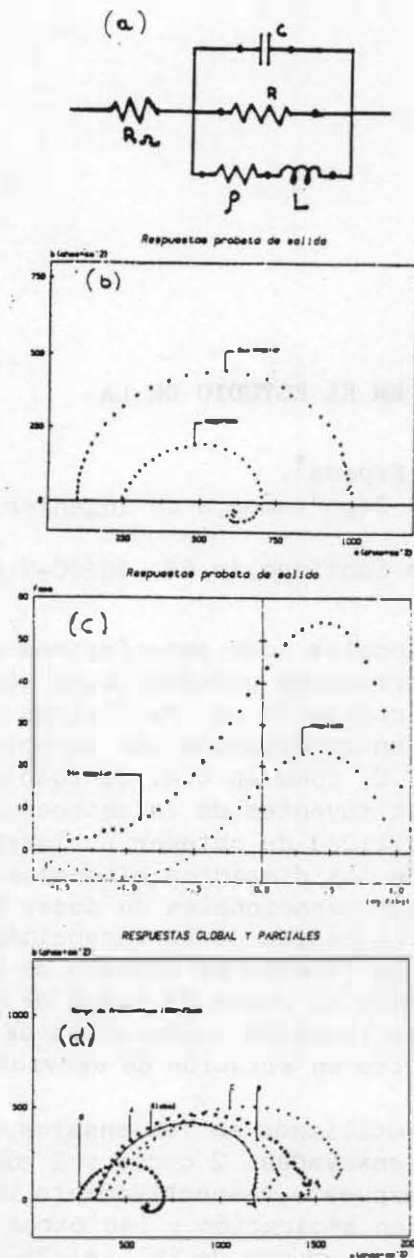


Fig.2:a)Circuito equivalente.b)Res-  
puestas del elemento D (lineal de salida).c)Diagr. de Bode en fase para  
las anteriores.d)Respuestas global e  
individuales del sistema.

que los elementos C y D son los que presentan un mayor efecto inductivo, cuyas causas y cuantificación están siendo objeto de un estudio más exhaustivo. De la observación de este diagrama en la zona de frecuencia alta podemos deducir también teóricamente (1) que la corrosión del sistema es homogénea, aserto que se confirma por la observación microscópica de la morfología del ataque.

**BIBLIOGRAFIA**

(1) "Interpretación de los diagramas de impedancia relativos a macrocélulas de corrosión constituidas por electrodos acoplados galvánicamente" X.R. Nóvoa, M. Izquierdo y L. Espada (Enviado a Rev. Iber. de Corr. y Prot.).

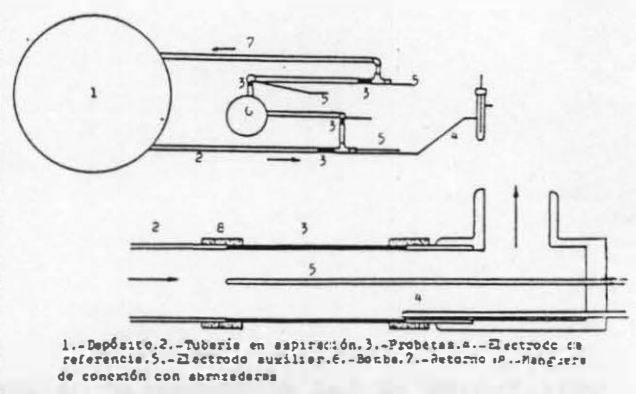


Fig. 1: Esquema del dispositivo experimental

con una desviación inferior al 1%; sin embargo, los correspondientes a las probetas C y D son netamente superiores. La interpretación de estos resultados puede hacerse en el marco del circuito equivalente del sistema representado en la fig.2a: existe un comportamiento pseudo-inductivo que se incrementa al acoplar galvánicamente a aquellas probetas con tendencia anódica, como puede ser la D (fig.2b y 2c). Esta autoinducción puede atribuirse a la adsorción de la especie  $CuCl_2^-$  sobre la superficie del electrodo, adsorción que hace factible una parcial transformación  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$ , generadora de una corriente anódica "extra" en las zonas de mayor adsorción. Estos supuestos están siendo objeto de estudio en nuestro laboratorio. La fig.2b muestra, a título de ejemplo, la respuesta de la probeta D sin acoplar y cortocircuitada con el resto del sistema. Aunque aparentemente las dos respuestas son muy distintas, un análisis de la fig.2c, la variación de sus ángulos de fase con la frecuencia, indica que el tipo de respuesta es en ambos casos, el de un sistema como el de la fig.2a, con valores relativos de C y  $L/\rho^2$  distintos (el efecto inductivo se incrementa al acoplar). En la fig.2d, se recogen los espectros de impedancia correspondientes a las repuestas global e individuales. Se puede apreciar que

# ESTUDIO DE LA CORROSION DE UN ACERO AUTOPASIVABLE MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION

J.R. Gancedo, M. Gracia y J.F. Marco  
Instituto de Química-Física "Rocasolano" C.S.I.C.  
Serrano,119. 28006 Madrid

## INTRODUCCION

La espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS) es un procedimiento de análisis de superficies no destructivo aplicable al estudio cualitativo y cuantitativo de la corrosión del hierro y de sus aleaciones /1-4/. El espesor de película detectable por CEMS varía entre 50 y 3000 Å /5/ por lo que la técnica es particularmente adecuada para estudiar los primeros estadios de la corrosión del Fe.

En el presente trabajo se ha estudiado la reacción de corrosión de un acero tipo COR-TEN durante las primeras 24 horas de exposición a una atmósfera contaminada con SO<sub>2</sub>.

## EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas fueron discos de acero tipo COR-TEN (Altos Hornos de Vizcaya, CT-36B, composición química de colada: C 0.15%, Mn 0.98%, Si 0.236%, Cu 0.310%, Cr 0.53%, P 0.009%, S 0.014%, Al 0.042% y V 0.058%) de Ø=25 mm. Los discos fueron pulidos mecánicamente y se desengrasaron con tolueno y acetona. El contenido en SO<sub>2</sub> de la atmósfera fue 0.04% en vol. y la H.R.=98%. El método de exposición a las atmósferas simuladas ha sido descrito en /6/. Los tiempos de exposición fueron 30 min, 1 h, 3 h, 6 h y 24 h. Los espectros se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Mössbauer de aceleración constante equipado con una fuente de <sup>57</sup>Co (Pd). El detector de electrones fue un contador de avalancha de placas paralelas construido según un diseño modificado del de Weyer /7,8/. Los espectros se ajustaron a una suma de curvas lorentzianas mediante un programa de cálculo. En los ajustes se impusieron las restricciones de igual anchura y área para los dos picos de cada doblete.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las componentes identificadas en el espectro fueron: a) El sextete magnético del α-Fe del sustrato y b) líneas en la parte central del espectro correspondientes a los productos de corrosión. Para obtener mejor resolución espectral se seleccionó la escala de velocidades de -4.5 a +4.5 mm s<sup>-1</sup>, en la que quedan incluidos sólo los cuatro picos internos del sextete de α-Fe.

La fig. 1 muestra la secuencia de espectros experimentales con las lorentzianas obtenidas del ajuste y la tabla I recoge los parámetros Mössbauer correspondientes.

La intensidad de los picos de α-Fe se reduce al aumentar el tiempo de corrosión a la par que aumenta la del subespectro correspondiente a los productos de corrosión.

El espectro correspondiente a la muestra corroida durante 30 min presenta dos dobletes asignables inequívocamente a  $\text{Fe}^{2+}$  (A) y  $\text{Fe}^{3+}$  (B), siendo la intensidad del doblete A mayor que la del B (tabla I). La relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  disminuye al aumentar el tiempo de corrosión hasta hacerse cero para  $t=24$  h. El ajuste a dos dobletes del espectro de la muestra corroida a  $t=24$  h fue mejor que el de a uno solo, lo que indica la presencia de una nueva especie de  $\text{Fe}^{3+}$  (C).

La anchura de línea del doblete A indica que el sitio de  $\text{Fe}^{2+}$  no debe ser adscrito a una única especie ferrosa. De hecho, también es posible el ajuste a dos sitios de  $\text{Fe}^{2+}$ , pero como la mejora de la  $\chi^2$  no es significativa no se incluyen estos datos en la tabla. Los valores de los parámetros Mössbauer del doblete A no corresponden con los publicados para compuestos oxiazufrados de  $\text{Fe}^{2+}$ .

El doblete C corresponde a  $\gamma\text{-FeOOH}$  o a  $\alpha\text{-FeOOH}$  superparamagnético [9], mientras que el B puede ser adscrito a ferrihidrita [10,11]. El desdoblamiento magnético hiperfino presente en los espectros realizados a baja temperatura (trabajo en curso de realización) parece corroborar la asignación a ferrihidrita.

Tabla I.- Parámetros Mössbauer de los productos de corrosión.

	30 min	1 h	3 h	6 h	24 h
<b><math>\text{Fe}^{2+}</math> (A)</b>					
$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	1.24(1)	1.22(2)	1.22(2)	1.24(4)	-
$\epsilon$ (mm.s <sup>-1</sup> )	2.39(1)	2.36(3)	2.25(3)	2.40(8)	-
$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0.82(4)	0.83(6)	0.67(7)	0.62(8)	-
<b><math>\text{Fe}^{3+}</math> (B)</b>					
$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0.34(1)	0.33(1)	0.34(1)	0.38(2)	0.32(2)
$\epsilon$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0.90(2)	0.83(2)	0.82(1)	0.82(2)	0.95(2)
$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0.40(4)	0.47(2)	0.47(1)	0.49(1)	0.41(2)
<b><math>\text{Fe}^{3+}</math> (C)</b>					
$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	0.34(1)
$\epsilon$ (mm.s <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	0.61(1)
$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	0.36(1)
<b><math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}</math></b>	4.21	1.35	0.53	0.33	0
<b><math>\chi^2/\text{lib.}</math></b>	1.8	1.4	1.4	1.4	1.9

$\delta$ =desplazamiento isomérico referido a  $\alpha\text{-Fe}$ ,

$\epsilon$ =desdoblamiento cuadrupolar,

$\Gamma$ =anchura de línea a media altura.

Los números entre paréntesis indican el error en la última cifra).

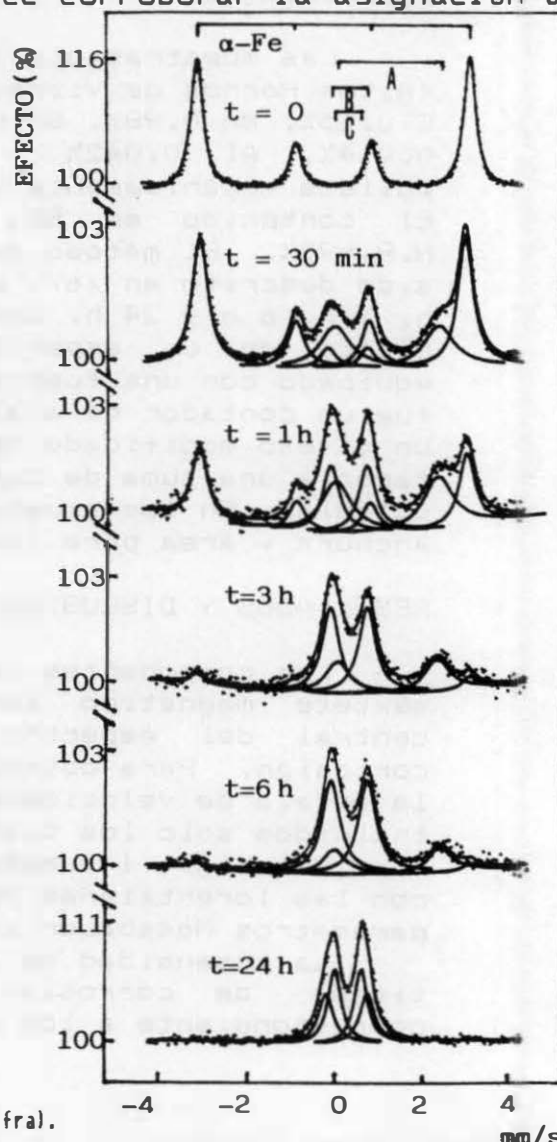


Fig. 1.- Espectros CEM a temperatura ambiente de los productos de corrosión a diferentes tiempos de exposición

## CONCLUSIONES

- 1.- Entre los productos de corrosión del acero tipo CORTEN se han identificado especies de  $Fe^{2+}$  a tiempos de hasta 6 h de exposición a atmósferas con 0.04% en vol. de  $SO_2$  y 98% de H. R.
- 2.- En los productos de corrosión coexisten especies férricas y ferrosas a tiempos de corrosión comprendidos entre 30 min. y 12 h. La relación  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  disminuye progresivamente al aumentar el tiempo de corrosión.
- 3.- A tiempos de corrosión superiores a 24 horas sólo se forman especies férricas ( $\gamma$ - $FeOOH$ , ferrihidrita,  $\alpha$ - $FeOOH$  superparamagnético).

## BIBLIOGRAFIA

- /1/ H. Leideheiser, Jr., G. W. Simmons y E. Kellerman: *Croa. Chem. Acta* 45 (1973) 257.
- /2/ G. W. Simmons, E. Kellerman y H. Leideheiser, Jr.: *Corrosion* 29 (1973) 227.
- /3/ M. Fujinami e Y. Ujihira: *Appl. Surf. Sci.* 17 (1984) 265.
- /4/ M. Meisel: *Spectrochimica Acta* 398 (1984) 1525.
- /5/ K. R. Swanson y J. J. Spijkerman: *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 3155.
- /6/ U. R. Evans y C. A. J. Taylor: *Corros. Sci.* 12 (1972) 227.
- /7/ G. Weyer: *Mössbauer Effect Methodology*, eds. I. J. Gruverman y C. W. Seidel, vol. 10 (Plenum Press, New York, 1976) p. 301.
- /8/ J. R. Gancedo y M. Gracia: *Hyp. Int.* 29 (1986) 1097.
- /9/ L. H. Bowen: *Mössbauer Effect Data Journal* 2 (1979) 76.
- /10/ H. Leideheiser, Jr. e I. Czako-Nagy: *Corros. Sci.* 24 (1984) 569.
- /11/ D. C. Cook: *Hyp. Int.* 28 (1986) 891.

ESTUDIO DEL CRECIMIENTO POTENCIOSTATICO DE ESPECIES OXIGENADAS SOBRE ELECTRODOS DE Ru/Pt EN MEDIO DE ACIDO CLORHIDRICO

GONZALEZ TEJERA, M<sup>a</sup> J.; COLOM POLO, F.

Instituto de Química-Física "Rocasolano" (C.S.I.C).

Un mayor conocimiento en los fenómenos de oxidación anódica de electrodos de Rutenio sobre Platino, exige el estudio de la influencia de diferentes aniones en el baño electrolítico. En el presente trabajo se provoca la formación de especies oxigenadas y su crecimiento a potencial constante con el tiempo en medio de ácido clorhídrico.

Autores como L.D. Burke (1-3) sugieren que la influencia del ión cloruro sobre el proceso de oxidación del Ru es poco notable, mientras que otros (4,5) anuncian una corrosión del electrodo en este medio; si bien esta a altas concentraciones en ión  $\text{Cl}^-$  (5M NaCl) hace que se inhiba la oxidación del metal.

Se ha favorecido el crecimiento de los óxidos superficiales en HCl 1M con el tiempo, a potencial constante, estudiando las curvas  $i - E$  de reducción. El tiempo se varió desde 5 s a 7 h.

Se produce un aumento del área de las curvas de reducción con el tiempo, mientras que su trazado depende del potencial de polarización. A un  $E_p = 550 \text{ mV}$ , se provoca la formación de un óxido bastante reversible; su reversibilidad decrece con el tiempo. Al aumentar el potencial de polarización a 750 mV (ECS) se evidencia la existencia de una adsorción constante de oxígeno. A tiempos cortos ( $t < 20 \text{ s}$ ), hay un solo pico de reducción cuyo potencial apenas se altera con el tiempo, y a polarizaciones más prolongadas aparece un segundo pico de mayor intensidad de corriente a potenciales más negativos, que el primero señalado.

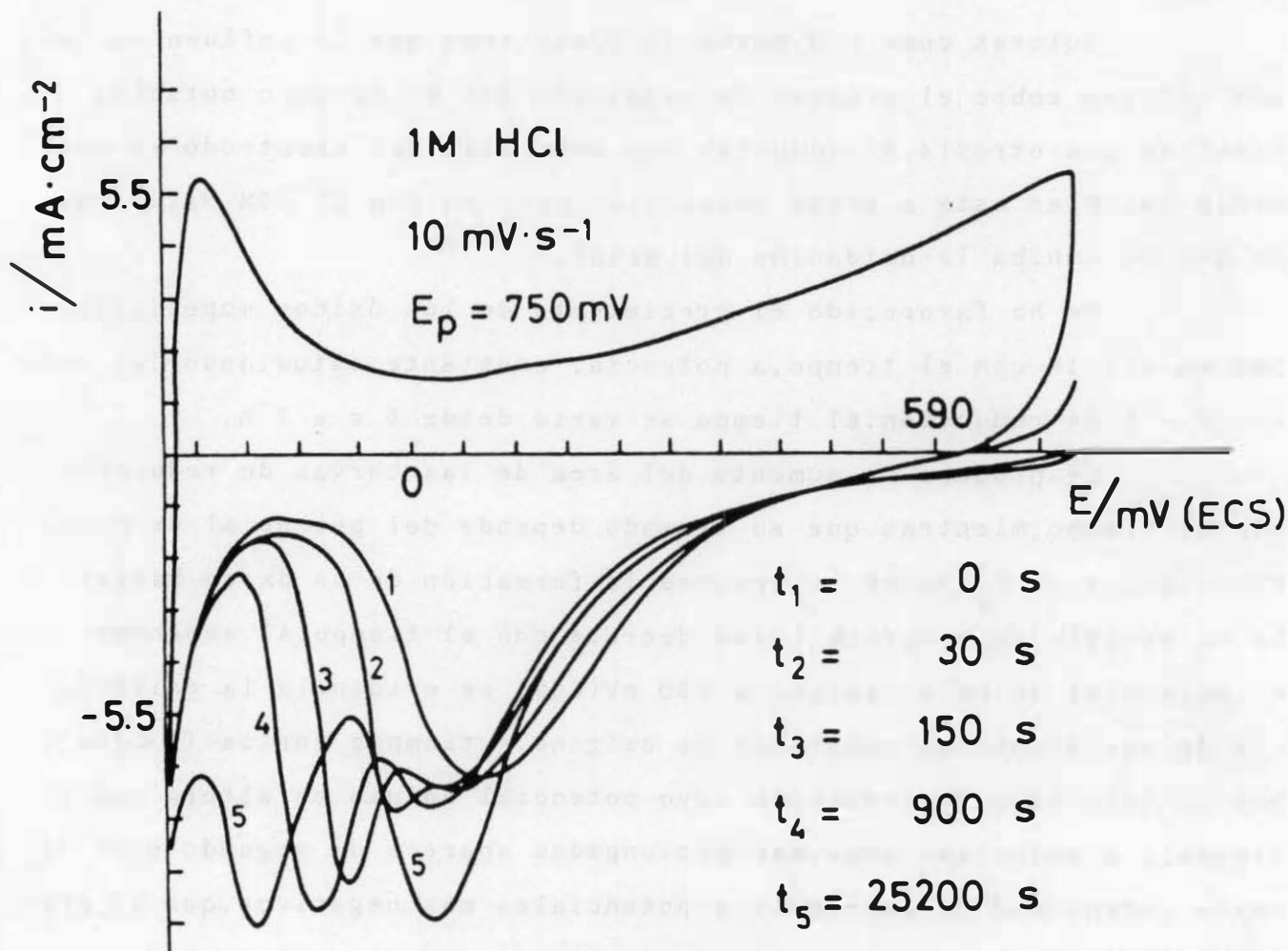
Ambos crecen con el tiempo, como si tendieran a igualarse, lo que puede indicar que una parte del oxígeno adsorbido se reorgani-



za en un compuesto mas estable y de reducci3n mas irreversible o con capas mas profundas.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) L.D.Burke, T.O.O'Meara; J.Chem.Soc.Faraday Trans.I, 68 (1972)839
- (2) L.D.Burke, J.K.Mulcahy y S.Venkatesan; J.Electroanal.Chem. 73 (1976) 207.
- (3) L.D.Burke, J.K.Mulcahy y S.Venkatesan; id. 81 (1977)339.
- (4) S.Hadzi-Jordanov, H.Angerstein-Kozlowska y B.E.Conway; id. 81 (1977)2271.
- (5) B.E.Conway, S.Hadzi-Jordanov, H.Angerstein-Korlowska y M.Vulovic; J.Electrochem.Soc. 125 (1978) 1471.



Curvas de reducci3n a v = 10 mV/s de 3xidos superficiales formados a 750 mV en HCl 1M a tiempos crecientes desde 0 s a 7 h. Electrodo Ru/Pt.

# ELECTRODEPOSITOS A SUB - POTENCIAL DE EQUILIBRIO (EDSPE) DE COBRE SOBRE METAL RUTENIO . INFLUENCIA DEL ANION CLORURO.

GONZALEZ TEJERA, M<sup>a</sup> J. ; NGUYEN van HUONG , Ch.

Laboratoire d'Electrochimie Interfacial (C.N.R.S). Bellevue (Francia)

## INTRODUCCION

La electrodeposición de metales a sub-potencial de equilibrio (edspe), es decir a un potencial mas positivo que el correspondiente a la ecuación de Nernst; permite recubrir un sustrato conductor con sub-monocapas metálicas estructuradas de otro metal soluble en el baño electrolítico.

El tipo de microestructura queda determinado, en gran medida por la naturaleza y estructura del sustrato. Los recubrimientos así obtenidos son estables en determinados rangos de potencial. Las propiedades tanto electrónicas como químicas del conjunto sustrato/depósito, difieren en general de las de los componentes individuales.

En la actualidad la técnica de electrodeposición a sub-potencial de equilibrio se utiliza como alternativa para la caracterización de las superficies electródicas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez sometido el electrodo de metal Rutenio a un exhaustivo pulido mecánico, se trazaron curvas potenciodinámicas  $i/E$  en el electrolito soporte,  $H_2SO_4$  0'5M y se provocó la formación del sub-depósito utilizando como baño electrolítico disoluciones de  $H_2SO_4$  0'5M +  $CuSO_4$  de diferentes concentraciones.

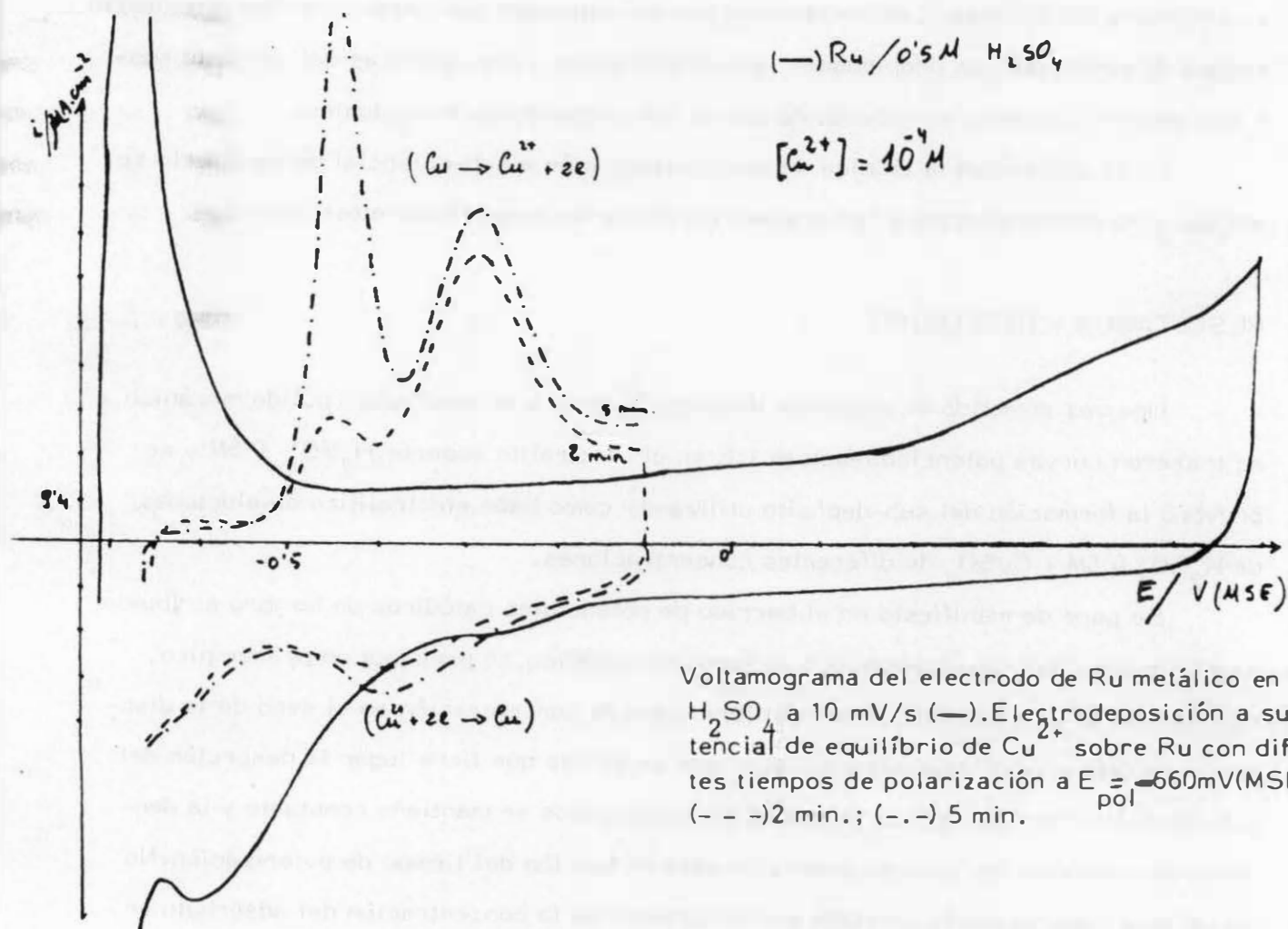
Se pone de manifiesto en el barrido de potenciales catódicos un hombro atribuido a la formación del sub-depósito. En el semiciclo anódico, se presenta un primer pico, cuyo potencial corresponde al de equilibrio para la concentración en el seno de la disolución de cobre, y un segundo pico en el que se admite que tiene lugar la desorción del sub-depósito ("stripping"). El potencial de ambos picos se mantiene constante y la densidad de corriente del pico de desorción está en función del tiempo de polarización. No se ve, esta especialmente afectada por el aumento de la concentración del adsorbato en la disolución.

La carga correspondiente al pico de desorción ("stripping"), hace pensar en la formación de una monocapa de átomos de cobre sobre un sustrato de metal Rutenio.

Hecho este que no se afecta de manera sensible por la presencia de los aniones cloruro en la disolución, como se ha observado (5) con electrodos de platino platinizado.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) N. Furuya y S. Motoo. J. Electroanal. Chem. 72 (1976) 165.
- (2) M. A. Quiroz, Y. Meas, E. Lamy-Pitara y J. Barbier. Id. 157 (1983) 165.
- (3) M. A. Quiroz, Y. Meas, E. Lamy-Pitara y J. Barbier. Electrochim. Acta 31(4) (1986) 503.
- (4) E. P. Leiva, E. Santos, M. C. Giordano y A. J. Arvía. An. Asoc. Quim. Argent. 72(2) (1986) 161.
- (5) G. Horanyi y G. Vèrtes. J. Electroanal. Chem. 45 (1973) 295.



# ELECTRODEPOSICION DE NIQUEL BRILLANTE:EFECTO DE DIFERENTES IONES METALICOS EN LA ESTRUCTURA DEL ELECTRODEPOSITO.

E. Julve

Departamento de Química.Facultad de Ciencias.Universidad Autónoma de Barcelona.Bellaterra.

En la formulación de los electrólitos de níquel necesarios para la obtención de los electrodepósitos de níquel brillante, además de los constituyentes iónicos básicos, se han propuesto y utilizado diferentes agentes de adición de naturaleza inorgánica metálica ó de naturaleza orgánica. En los electrólitos de níquel llevando agentes de adición de naturaleza orgánica (los más utilizados), algunos autores han aconsejado, además, la adición de pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos de carácter metálico, ya que los mismos pueden ejercer una acción beneficiosa en la formación del electrodepósito de níquel, confiriéndole un aspecto más homogéneo, más ductil ó más brillante, según los casos. Un exceso de alguno de estos aditivos de carácter iónico metálico, sin embargo, se puede traducir en un efecto pernicioso acusado, llegando a invalidar las buenas cualidades por las que el recubrimiento de níquel es utilizado. Estos efectos, a veces beneficiosos y a veces perjudiciales de estos iones metálicos presentes en los electrólitos de níquel depende en gran manera de cual sea la composición-base del electrólito, de cuales sean los compuestos de naturaleza orgánica que lleve en su seno como aditivos y de cual sea la concentración de esos iones metálicos en el electrólito.

Por otra parte, muchas veces esos iones metálicos u otros se hallan presentes en los electrólitos de níquel de modo accidental, no deseado. Estos iones metálicos, introducidos accidentalmente en el electrólito de níquel brillante, se comportan como impurezas del mismo, interviniendo activamente en la construcción del electrodepósito de níquel, afectándole en mayor ó menor cuantía según sea el tipo de electrólito en el que se hallan presentes y según sea su concentración en el mismo.

En el presente trabajo examinamos el efecto que algunos de esos iones metálicos producen en los electrodepósitos de níquel obtenidos a partir de un electrólito llevando aditivos de naturaleza orgánica, estudiado por nosotros en un trabajo anterior (1), el cual electrólito, por otra parte, con ciertas modificaciones, fué propuesto para la obtención de un electrodo-útil de níquel de características particulares (2).

Los iones metálicos cuyo efecto hemos examinado han sido los siguientes:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$  y  $\text{K}^{1+}$ , indicando en cada caso cual es la cantidad máxima tolerable en el mencionado electrólito.

Para la realización de este estudio hemos hecho uso de la técnica de la célula Hull y de la célula Haring-Blum, de balanza de precisión analítica, del aparato de Edwards para experiencias de ductilidad y de la espectrofotometría de absorción atómica para las determinaciones analíticas.

Como consecuencia de este estudio se ha observado lo siguiente:

1ª)-La presencia del ión  $\text{Co}^{2+}$  en una concentración de hasta 5 g/l produce un efecto beneficioso en el electrólito-base mencionado, en ausencia de los correspondientes agentes de adición. Este efecto beneficioso se traduce en la obtención de un electrodepósito de níquel de alto brillo. Cuando en el electrólito-base se hallan presentes los correspondientes agentes de adición, la presencia del ión  $\text{Co}^{2+}$  no aumenta el brillo del electrodepósito proporcionado por esos agentes de adición.

2º)-La presencia del ión  $\text{Cu}^{2+}$  produce electrodepósitos de níquel de color oscuro y de gran fragilidad, consecuencia este último defecto de un crecimiento dendrítico del electrodepósito. Se ha observado también la existencia pequeños hoyos ("picado") en esos electrodepósitos, así como disminución del poder de penetración del electrólito en zonas de baja densidad de corriente. Estos efectos se manifiestan de modo parcial cuando la concentración de este ión en el electrólito es de 0,008 g/l, acusándose en cuantía mucho mayor cuando la concentración es de 0,01 g/l.

3º)-Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  producen un aumento de brillo en el electrodepósito de níquel cuando se hallan, independientemente, a la concentración de 0,02 g/l. Sin embargo, el electrodepósito posee porosidad y fragilidad, especialmente en zonas de baja densidad de corriente. Al actuar como despolarizantes catódicos cuando se hallan en exceso, estos iones (sobre todo el primero) disminuyen el rendimiento catódico y el poder de penetración del electrólito, lo que se manifiesta a partir de una conc. de 0,05 g/l. Cuando se sobrepasa la concentración de 0,08 g/l y se alcanza la de 0,3 g/l, estos efectos son más acusados y el electrodepósito de níquel que se obtiene posee un tono oscuro, excesiva dureza, rayas oscuras, fragilidad, "picado" y tendencia a la fisuración.

4º)-La presencia del ión  $\text{Fe}^{3+}$  dá lugar a electrodepósitos con pequeños hoyos ("picado") y con elevadas tensiones internas, lo que los hace fácilmente desprendibles del metal-base. El brillo, al propio tiempo, disminuye en bastante cuantía. Cuando la concentración de este ión en el electrólito es de solo 0,04 g/l estos efectos se manifiestan de manera leve, pero cuando la concentración alcanza el valor de 0,07 g/l los mismos se manifiestan muy acusadamente.

5º)-La presencia del ión  $\text{Cr}^{6+}$  es extraordinariamente perniciosa para este electrólito de níquel, disminuyendo en gran cuantía el rendimiento de corriente catódico y produciendo fuerte desprendimiento de hidrógeno. Al propio tiempo, se originan elevadas tensiones internas en el electrodepósito, produciéndose ampollado, exfoliación y descortezado de ese electrodepósito. En concentraciones entre 0,005 a 0,008 g/l ya se observa una considerable disminución del rendimiento de corriente catódico. Cuando la concentración llega a 0,02 g/l, se produce un aumento de las tensiones internas del electrodepósito, con ligera exfoliación y cuando la concentración sobrepasa el valor de 0,08 g/l y alcanza el valor de 0,2 g/l, el desprendimiento de hidrógeno se acelera y la electrodeposición de níquel cesa por completo.

6º)-La presencia del ión  $\text{Pb}^{2+}$  dá lugar a electrodepósitos de níquel frágiles y quebradizos, con tono oscuro, especialmente en zonas de baja densidad de corriente. Ello ocurre cuando se sobrepasa la concentración de 0,02 g/l.

7º)-La presencia del ión  $\text{Al}^{3+}$  se traduce en la producción de electrodepósitos de níquel de tono oscuro, frágiles y pulverulentos en algunas zonas. Estos defectos aparecen cuando se sobrepasa la conc. 0,06 g/l.

8º)-El ión  $\text{Mg}^{2+}$ , añadido en la cantidad de 10 g/l disminuye la dureza del electrodepósito de níquel (efecto beneficioso) y, al propio tiempo, aumenta el poder de penetración del electrólito. Sin embargo, disminuye ligeramente el brillo del electrodepósito, por lo que no es aconsejable su adición al electrólito.

9º)-La presencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$  y  $\text{K}^{1+}$  ocasiona electrodepósitos de níquel frágiles y con tensiones internas. Ello ocurre cuando la concentración de estos iones en el electrólito es relativamente alta (superior a 0,5 g/l).

#### REFERENCIAS

- (1)- E. Julve, Rev. Iberoameric. Corros. y Protec., 17, nº6, 393 (1986).
- (2)- E. Julve, Deformac. Metál., nº120, 31 (1986).

# ESTUDIO DE LA PASIVACION DE ELECTRODOS DE ESTAÑO EN DISOLUCIONES DE KOH

F. Centellas, J.L. Fernández, P.L. Cabot, J.A. Garrido y E. Pérez.  
Departament de Química Física. Facultat de Química.  
Universitat de Barcelona.

## INTRODUCCION

Se estudia la pasivación del Sn en medio alcalino empleando la técnica potenciodinámica. La célula experimental, método de trabajo y tratamiento del electrodo han sido descritos en anteriores trabajos (1,2). Los resultados experimentales se interpretan en base a los distintos modelos teóricos establecidos para el proceso, la forma de las curvas obtenidas al cambiar los límites anódico y catódico, el estudio de la curva por secciones y así mismo, atendiendo a los resultados existentes para este metal en la bibliografía. El electrodo empleado posee una riqueza de seis nueves y el agua usada en la preparación de las disoluciones es de calidad Millipore-Milli-Q.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

La forma general de las curvas potenciodinámicas evidencia la existencia de una región de Tafel tras alcanzado el potencial de corriente cero. Esta región se mantiene durante 30-50 mV para todas las temperaturas estudiadas (5-35°C). Las pendientes de Tafel calculadas a partir del primer barrido son de 30 mV.dec<sup>-1</sup> y se obtiene un orden de reacción de 2 respecto al OH<sup>-</sup>. Las densidades de corriente para el primer máximo aumentan con la concentración de KOH y la velocidad de barrido. El segundo pico, que presenta una carga asociada igual o superior a la del primero, sugiere la existencia de dos máximos sobrepuestos. En ciertas condiciones experimentales- elevadas concentraciones y con agitación del electrolito- entre el primer y segundo pico aparecen oscilaciones de corriente que se interpretan por una rotura de la película formada. Un tercer máximo de baja intensidad se observa antes de la evolución de oxígeno (0.380 V). A criterio de los autores este máximo, que no ha sido interpretado anteriormente, parece ser

necesario para que se alcance una mayor pasividad del electrodo en las condiciones experimentales estudiadas.

Cuando el potencial anódico se invierte antes de 0,380 V se puede observar la existencia de dos picos invertidos, situados en las proximidades del primer y segundo pico anódico, con unas cargas asociadas menores que las de éstos y con potenciales de máximo algo más negativos. Si bien la existencia de estos picos ha sido referenciada anteriormente (3,4), su significado no ha sido establecido, habiéndose apuntado incluso que su formación se debe a las propiedades semiconductoras de la película de óxido.

Con el objeto de obtener información sobre la naturaleza de estos picos y sobre el proceso de pasivación del electrodo, se han estudiado las curvas correspondientes a distintos límites catódicos (-1.3;-0,8 V) observándose que si no se alcanza el potencial de -1,2V los picos correspondientes al siguiente semiciclo anódico, aparecen deformados o no aparecen.

En base a los resultados experimentales se puede establecer que la naturaleza de la primera película electrogenerada es poco pasiva. En el caso de las especies producidas en el segundo pico anódico, si bien algo más protectoras, son fácilmente reducibles o solubles en el electrolito de trabajo. No obstante cuando se alcanza el potencial de 0,380 V, aumenta notablemente el carácter pasivo del electrodo. A partir de estos resultados y atendiendo a los bajos valores de intensidad para este tercer pico, parece probable que la especie pasivante se forme en la base de los poros de la película correspondiente al segundo óxido.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1- F.CENTELLAS, J. L. FERNANDEZ, J. A. GARRIDO y E. PEREZ. An. Quim. (A) 1985  
En prensa.
- 2- P. L. CABOT, M. CORTES, F. CENTELLAS, J. A. GARRIDO y E. PEREZ. J. Electroanal. Chem. 201, (1986), 85.
- 3- T. DICKINSON y T. LOFTI. Electrochim. Acta, 23, (1978), 513.
- 4- E. N. STIRRUP y N. A. HAMPSON. J. Electroanal. Chem. 67, (1976), 45.

## PASIVACION DEL ZINC EN MEDIO ALCALINO. APLICACION DE LA TECNICA DE IMPEDANCIAS

P.L. Cabot, M. Cortés, E. Gómez y E. Vallés  
Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat  
de Barcelona, Av. Diagonal, 647. 08028 Barcelona.

### INTRODUCCION

En trabajos realizados con anterioridad (1-3), se ha estudiado la pasivación potenciodinámica del zinc en medio alcalino (1-3) habiéndose interpretado, que esta tiene lugar mediante un mecanismo de disolución-precipitación de acuerdo con el modelo de Miller (1,2,4) . En el presente estudio se ha utilizado cualitativamente la técnica de la Impedancia Faradaica dada su importancia en el estudio de fenómenos de corrosión-pasivación y su sensibilidad en la detección de especies adsorbidas y cambios estructurales(5).

Este trabajo ha consistido en obtener las variaciones del ángulo, resistencia y capacidad frente al potencial, de un electrodo de zinc (99.9 %, Merck p.a.) en disoluciones 1.0 y 3.0M en KOH . Los barridos de potencial se han realizado entre -1.55 y -0.65 Volt vs. Hg/HgO a velocidades de barrido de 100,50,20,10 y 5 mV/s . Para la obtención de los anteriores, se ha utilizado un analizador Lock-in EG&G modelo 5206 y un registro rapido Linseis LY1800 , en todos los casos , se ha superpuesto una señal sinusoidal de 73 Hz .

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En todos los casos, las curvas obtenidas son similares a la representada en la fig.1, en la que se muestra como referencia la curvapotenciodinámica correspondiente . En ella cabe destacar la zona próxima al máximo potenciodinámico, en la que se produce un aumento del ángulo(ab) . Dicho aumento del ángulo corresponde a un aumento de la componente capacitiva, interpretándose como una consecuencia de la precipitación localizada de óxido o hidróxido de zinc debido a una sobresaturación local de Zn(OH) . Este resultado se halla en concordancia con la hipótesis de la formación de un precipitado antes de la aparición del máximo(1), aún cuando se aceptase una componente de disolución química importante .



A juzgar por estos resultados y otros obtenidos anteriormente(1), la formación de la película podría tener lugar en la zona lineal previa al máximo potenciodinámico, interpretándose que el proceso de oxidación metálica se halla controlado por la resistencia del electrolito en los poros de la misma. En el tramo cd se encuentra un fuerte aumento del ángulo debido a un casi total recubrimiento de la superficie metálica. A continuación, la película evoluciona (de) hasta llegar al punto e donde invertimos el barrido potenciodinámico.

En el barrido inverso destaca la brusca caída fg (nos encontramos en el pico invertido), debido a una activación de la superficie del metal, posiblemente por disolución química del óxido formado durante el barrido anódico.

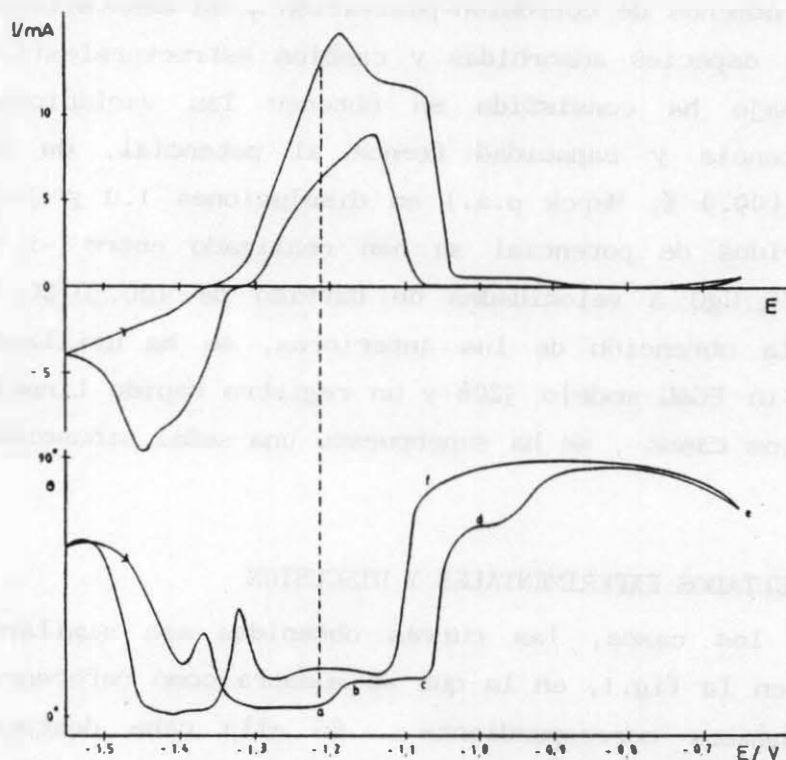


Figura 1

1. P.L.Cabot, M.Cortés, F.A.Centellas, J.A.Garrido y E.Pérez, J.Electroanal.Chem, 201(1986)85.
2. Idem., Electrochim.Acta, en prensa.
3. S.Feliu y V.Feliu, Modelado e identif. de procesos de corrosión. CSIC. Madrid, 1985.
4. W.J.Miller, Faraday Soc., 27(1931)737.
5. M.CH.Mckubre y D.D.Macdonald, J.Electrochem.Soc., 128(1981)524.

## Nuevas contribuciones al metalizado químico de cobre sobre ABS.

J.L. Polo\*; R. Guzmán y A.M. Martínez. Dto. de Química Física. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad de Murcia.

---

En anteriores comunicaciones (1), (2) y (3), se puso de manifiesto en los fenómenos que se estudian la influencia en el metalizado químico de los parámetros físicos de la temperatura y de la concentración de los reactivos.

En primer lugar en la fase de microfisurización (4) de la superficie del ABS, por la acción de las mezclas sulfocrómicas es indispensable para que transcurra el cobreado químico; además, la influencia de éstos baños de la temperatura y concentración de los reactivos.

A lo largo de las numerosas experiencias se ha encontrado la aparición de unos puntos de "inflexión" motivado por la temperatura. En efecto, la velocidad de cobreado es función exponencial en relación con la temperatura; pero, entre las temperaturas 30 y 50 °C ocurre una desviación como muestra las gráficas que se adjunta.

Por otro lado es patente que se manifiesta claramente a concentraciones por debajo de  $3,31 \cdot 10^{-1} \text{M}$  en  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Siendo también independiente de las demás concentraciones que se trabaja. Un resumen de las experiencias reali-

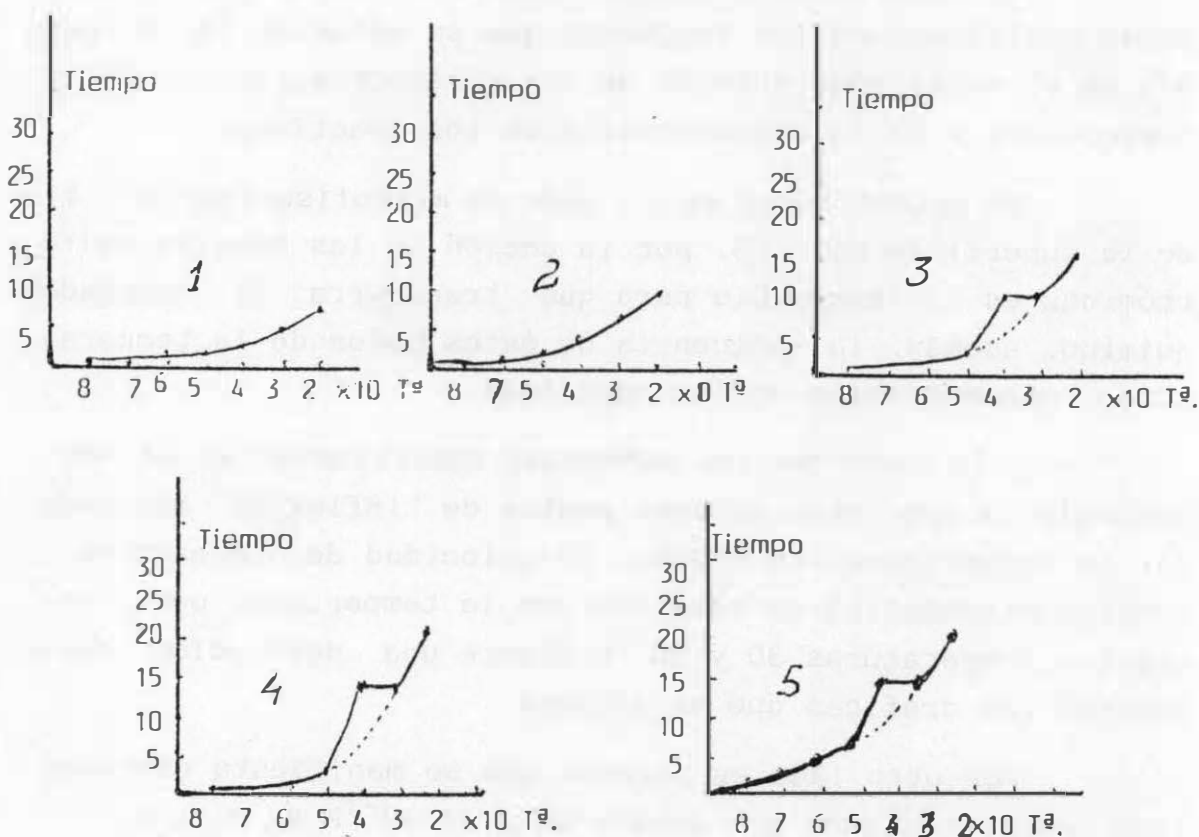
---

\*) Dto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas).  
Universidad de Murcia.

zadas se muestra en la forma siguiente:

Muestra:	1	2	3	4	5
$K_2Cr_2O_7 \cdot 10^{-1} M$	3,91	3,18	2,31	1,48	0,84
$H_2SO_4 M$	14,44	11,73	8,53	5,22	3,34

Las gráficas muestran claramente lo dicho anterior-



mente. En la actualidad se está investigando, entre otras cosas, la posible influencia de la concentración del ácido sulfúrico o bien la relación molar entre ambos reactivos.

Bibliografía: (1): "Contributions to the etching of ABS plastics for the chemical copper plating". ISE. Salamanca 1985

(2) "Apports au etude de la cinetique du cuivrage chimique des plastiques" y (3) "Conductivité des solutions concentrés bains acides de sulfate de cuivre". ISE. Florencia. 1985.

(4): Tesina: "Estudio de los procesos cinético-químicos del metalizado con cobre en ABS". A.M. Martínez. Murcia 1986.

# ELECTROCRISTALIZACION DEL CINC EN PRESENCIA DE TBACl, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCl

F. Alonso Fernández, J.M. Palacios Latasa; M<sup>a</sup> Sanchez Cruz

Instituto de Química Física "Rocasolano". C.S.I.C. Madrid

## Experimental

Las medidas se realizaron con un electrodo rotativo de Zn ( $S = 0,109 \text{ cm}^2$ ) a una velocidad de rotación  $\omega = 3000 \text{ r. min}^{-1}$  en disoluciones de  $\text{ZnCl}_2$  (0,125 M a 1 M) en medio de 1 N NaCl y (NaCl +  $\text{NaClO}_4$ ) a  $\mu = 4$ .

Como contraelectrodo se utilizó una lámina de CV y como electrodo de referencia - un hilo de Zn.

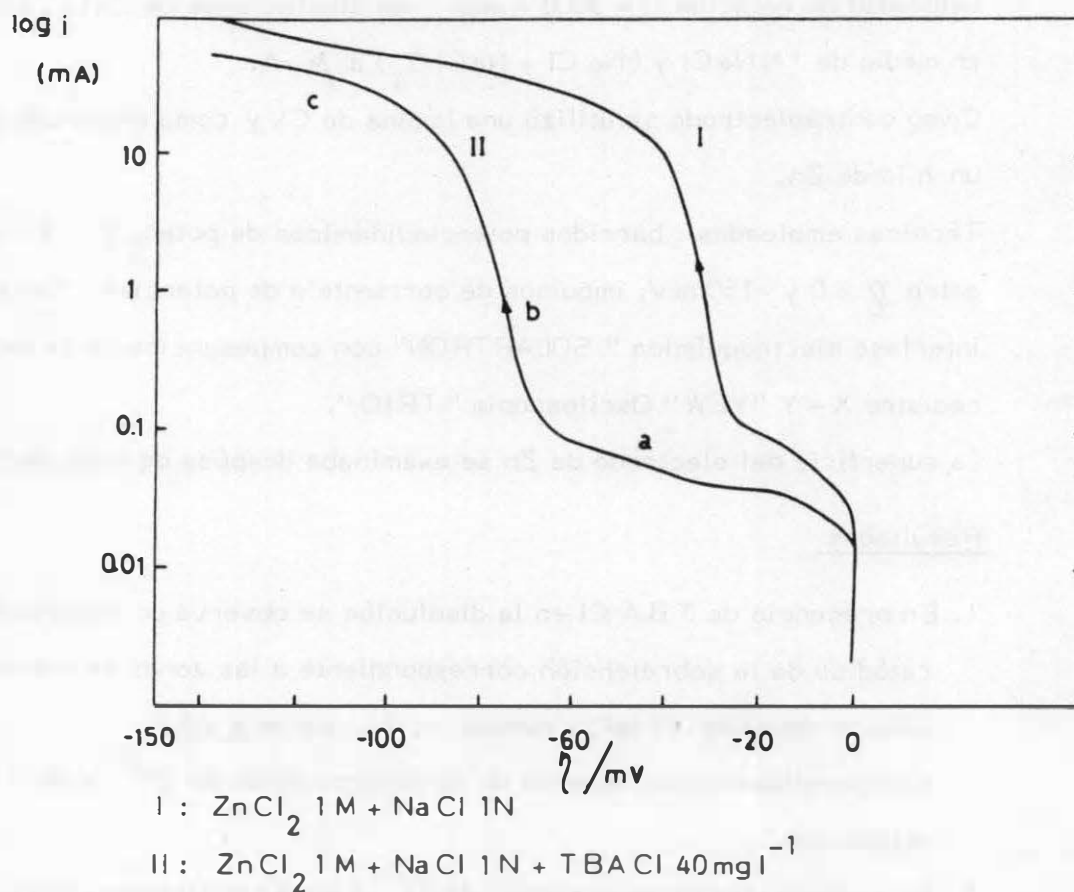
Técnicas empleadas : barridos potenciodinámicos de potencial ( $\nu = 1 \text{ mV.S}^{-1}$ ) entre  $\eta = 0$  y  $-150 \text{ mV}$ ; impulsos de corriente o de potencial . Se utilizó una interfase electroquímica " SOLARTRON" con compensación de la caída óhmica , registro X - Y "YEW" Osciloscopio " TRIO".

La superficie del electrodo de Zn se examinaba después de cada medida por SEM.

## Resultados

1. En presencia de TBACl en la disolución se observa un importante desplazamiento catódico de la sobretensión correspondiente a las zonas de nucleación y formación de depósito (Fig1., curvas I y II, zonas a y b)  
Este desplazamiento depende de la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  y de TBACl en disolución.
2. El aumento de la concentración de  $\text{Cl}^-$  (a  $\mu = 4$ ) contrarresta parcialmente el efecto inhibitor de TBACl
3. El efecto inhibitor sobre la deposición catódica del  $\text{Zn}^{2+}$  se mantiene en los barridos sucesivos.

4. El TBACl no influye sobre el valor de la corriente límite de difusión del  $Zn^{2+}$  ni sobre valor del potencial de iniciación del desprendimiento de  $H_2$ .
5. La morfología del depósito de Zn se modifica notablemente en presencia de TBACl, las diferencias son sobre todo importantes para las zonas de sobretensión b y c señaladas en las curvas de la Fig. 1.



ESTUDIO DE LA CUMARINA COMO ABRILLANTANTE  
EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUELADO SEMIBRILLANTE

J. PEREZ RODA, F. SOTO FERNANDEZ, F. TRUJILLO ESPINOSA

1.- OBJETIVOS

Estudiar el comportamiento de la cumarina en este tipo de baños y localizar algunos productos que usados como aditivos, permitan que la cumarina pueda ser utilizada como abrillantante en procesos industriales de recubrimientos electrolíticos con las suficientes garantías de calidad.

2.- TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1.- Preparación de electrolitos.- Se ha tomado como base un año de níquel tipo Watts, por ser el más experimentado.

2.2.- Experimentación con Célula Hull. - Para la determinación de las concentraciones idóneas del abrillantante y aditivos. Se ha calibrado según la ecuación

$$i = I(5,129 - 5,276 \log l)$$

siendo:  $i$  = densidad de corriente ( $A/dm^2$ ).

$I$  = Intensidad total que pasa por la célula.

$l$  = distancia (cm) del punto considerado al límite de máxima densidad de corriente.

2.3.- Resultados obtenidos en las pruebas con célula Hull.

<u>SERIE</u>			<u>SERIE B</u>			
nº	cumarina mg/l		nº	cumarina mg/l	Formiato de niquel mg/l	
1	.....	150	1	...	170	..... 100
2	.....	160	2	...	170	..... 150
3	.....	170	3	...	170	..... 200
4	.....	180	4	...	170	..... 250
5	.....	190	5	...	170	..... 300
6	.....	200				

<u>SERIE C</u>				<u>SERIE D</u>							
nº	Cumarina mg/l	Formaldehido 4% ml/l		nº	Cumarina mg/l	Formiato Ni mg/l	Formaldehido 40% (ml/l)				
1	...	170	...	0,05	1	...	170	...	250	...	0,05
2	...	170	...	0,10	2	...	170	...	275	...	0,05
3	...	170	...	0,15	3	...	170	...	300	...	0,05
4	...	170	...	0,20	4	...	170	...	250	...	0,10
					5	...	170	...	275	...	0,10
					6	...	170	...	300	...	0,10
					7	...	170	...	250	...	0,15
					8	...	170	...	275	...	0,15
					9	...	170	...	300	...	0,15

2.4.- Pruebas realizadas con celula electrolítica.- Para obtener probetas con objeto de contrastar los resultados obtenidos en la célula Hull y para poder medir una serie de parámetros que determinen la calidad del recubrimiento.

2.5.- Medidas de parámetros y pruebas mecánicas.

- a) Ductilidad.- Mediante una serie de mandriles.
- b) Rendimiento catódico y anódico del electrolito.- Mediante pesada.
- c) Poder de penetración del baño.- Mediante célula Harring-Blum.
- d) Medidas de rugosidad.- Efecto nivelante.- Mediante rugosímetro Hommel-Tester P-5Z.

## CONCLUSIONES

Los valores encontrados para los distintos parámetros medidos son los siguientes:

Ductilidad: 20,8 . Lo cual permite ciertas deformaciones sin que se rompa la continuidad del recubrimiento.

Rendimiento catódico: 97 - 98%

Rendimiento anódico: 99,5 - 100 %

Poder de penetración: 19.8 - 20.5

Efecto nivelante: Disminuye la rugosidad media y sobre todo la rugosidad máxima.

Por todo ello este baño con cumarina como abrillantante, con los aditivos seleccionados es muy adecuado para su uso en forma industrial.



COMPORTAMIENTO DE LA CUMARINA COMO ABRILLANTANTES  
EN DIVERSOS BAÑOS DE NIQUEL SEMIBRILLANTE

F. SOTO FERNANDEZ, J. PEREZ RODA, F.J. TRUJILLO ESPINOSA  
Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Algeciras  
Universidad de Cádiz

OBJETIVO

Determinar los efectos de la utilización de la cumarina como abrillantantes junto con determinados aditivos en diversos baños electrolíticos de níquelado semibrillante con el fin de establecer las condiciones más idóneas que proporcionan mejores calidades en los depósitos de níquel.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- Baños electrolíticos utilizados

- Baño de Watts:	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;	300 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;	50 g/l
	$\text{H}_3\text{BO}_3$ ;	40 g/l
- Baño de Sulfamato:	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;	600 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;	15 g/l
	$\text{H}_3\text{BO}_3$ ;	40 g/l
- Baño de L.T.C.:	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;	75 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;	112,5 g/l
	$\text{H}_3\text{BO}_3$ ;	52,5 g/l

## 2.- EXPERIMENTACION EN CELULA HULL

Para la determinación de la composición más idónea de abrillantante y aditivos, se utiliza célula Hull de 267 ml de capacidad, con ánodo de níquel y cátodo de latón de 100 x 60 mm. Se aplica una intensidad de corriente total de 4 amperios durante 10 min. La temperatura de trabajo es de 50-52°C y el valor del pH es de 4.

## 3.- ENSAYOS REALIZADOS

### Baño de Watts

SERIE A			SERIE B			
Nº	Cumarina (mg/l)		nº	Cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	
1	150	.....	1	170	.....	100
2	160	.....	2	170	.....	150
3	170	.....	3	170	.....	200
4	180	.....	4	170	.....	250
5	190	.....	5	170	.....	300
6	200	.....				

### SERIE C

Nº	Cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	170	250	0,05
2	170	275	0,05
3	170	300	0,05
4	170	250	0,10
5	170	275	0,10
6	170	300	0,10
7	170	250	0,15
8	170	275	0,15
9	170	300	0,15

Baño de sulfamato

SERIE A			SERIE B		
nº	Cumarina (mg/l)		nº	Cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)
1	150	.....	1	170	100
2	160	.....	2	170	150
3	170	.....	3	170	200
4	180	.....	4	170	250
5	190	.....			

SERIE C					
Nº	Cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)		
1	170	200	0,5	.....	
2	170	200	1,0	.....	
3	170	200	1,5	.....	

Baño de L.T.C.:

SERIE A			SERIE B		
nº	Cumarina (mg/l)		nº	Cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)
1	150	.....	1	170	100
2	160	.....	2	170	150
3	170	.....	3	170	200
4	180	.....	4	170	250

SERIE C

Nº	Cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	170	200	0,05
2	170	200	0,10
3	170	200	0,15
4	170	200	0,20
5	170	200	0,25
6	170	200	0,3

CONCLUSIONES

- 1.- Las concentraciones idóneas de abrillantantes y aditivos obtenidas con el baño de Watts (cumarina, 170 mg/l; formiato de níquel, 275 mg/l; formaldehido 40%, 0,1 ml/l) se mantienen con muy pequeñas variaciones respecto al baño de sulfamato y L.T.C.
- 2.- La penetración del brillo en el caso de los baños de sulfamato es mayor que la obtenida en el baño de Watts. En cambio para el baño de L.T.C., posiblemente por su menor concentración en sales, se observa una disminución de la conductividad y menor penetración de recubrimiento y brillo.
- 3.- No obstante, cualquiera de estos electrolitos puede servir de base para la preparación de baños electrolíticos de níquelado semibrillante en aplicaciones industriales.

ESTUDIO DE ALGUNOS DERIVADOS DE LA CUMARINA  
COMO ABRILLANTANTES EN LOS BAÑOS DE NIQUEL ELECTROQUIMICO

F.J. TRUJILLO ESPINOSA, J. PEREZ RODA, F. SOTO FERNANDEZ  
Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Algeciras  
Universidad de Cádiz

OBJETIVO

Estudiar el comportamiento con los siguientes derivados: hidrozilados; metilados; oxi y metil-oxi, partiendo de un baño de níquel Watts. Donde hemos variado las concentraciones de estos compuestos dentro de los límites que permiten sus solubilidades, empleándose como especies únicas en el baño y con la presencia de aditivos.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Para determinar la penetración del brillo de cada uno de estos productos, se realizaron los experimentos en célula Hull de 267 ml. de capacidad. Utilizándose en los ensayos como cátodo probetas de latón de 100 x 60 mm., y como ánodo níquel electrolítico.

Todos los ensayos se han realizado con una intensidad de corriente de 4A y durante 10 minutos.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Partiendo de los electrolitos de base correspondientes al baño Watts, se realizaron las pruebas siguientes:

SERIE E

nº	3-hidroxycumarina (mg/l)	Formiato de niquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	..... 150		
2	..... 200		
3	..... 250		
4	..... 200	..... 275	..... 0,10

SERIE F

nº	4-hidroxycumarina (mg/l)	Formiato de niquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	..... 150		
2	..... 200		
3	..... 250		
4	..... 200	..... 275	..... 0,10

SERIE G

nº	7-hidroxycumarina (mg/l)	Formiato de niquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	..... 250		
2	..... 250	..... 275	..... 0,1

SERIE H

nº	3,4 dihidroxycumarina (mg/l)	Formiato de niquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	... 250		
2	... 200	..... 275	..... 0,1

SERIE I

nº	6-metil-cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	.... 150	..... 100	
2	.... 180	..... 150	
3	.... 210	..... 200	..... 0,05
4	.... 240	..... 250	..... 0,10
5	.... 210	..... 200	..... 0,10

SERIE J

nº	7-metil-cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	... 210	..... 250	..... 0,10

SERIE K

nº	7-etoxi-cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	.... 220	..... 250	..... 0,10

SERIE L

nº	4-metil-7-metoxicumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	.... 220	..... 250	..... 0,10

SERIE M

nº	4-metil-7-etoxi-cumarina (mg/l)	Formiato de níquel (mg/l)	Formaldehido 40% (mg/l)
1	..... 180	..... 250	..... 0,10

CONCLUSIONES

A la vista de estos resultados se puede afirmar que los derivados ensayados no tienen propiedades abrillantantes, ni solos ni acompañados por los aditivos en el baño. Se obtienen unos electrodepósitos mates, tanto a densidades de corriente baja como alta.

Hay que hacer mención al 4-metil-7-etoxi-cumarina, el cual se observa que presenta algunas características de brillo a alta densidad de corriente pero muy inferior al comportamiento de la cumarina.



ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA INTERACCION INSULINA-Zn EN PRESENCIA DE BIGUANIDAS.

J. Trijueque, C. Sanz, M.A. Nuñez-Flores, C. Monleón, C. Cornejo y F. Vicente. Departamento de Química Física. Facultad de Química. Burjasot (Valencia). y C. Soriano, A. Serna y J. Vera.

Departamento de Química Física. Facultades de Química y Matemáticas (Murcia).

Las técnicas voltamperométricas son de gran utilidad para estudiar la captura por parte de algunas biguanidas de Zn(II) procedente de la insulina-Zn(II).

La cuantificación de las interacciones posibles ha requerido de experiencias electroquímicas (Proyecto 1590/82 de la C.A.I.C.Y.T.) en la que se contemplara el estudio del Zn(II), de preparados comerciales de insulina y de algunas biguanidas, así como de sistemas multicomponentes en los que intervinieran estas sustancias. Las conclusiones obtenidas están relacionadas con los siguientes aspectos del problema :

a) El comportamiento faradaico del Zn(II) puede explicarse en base a un modelo en el que transferencias monoeléctricas se intercalan con etapas de reordenación interfacial.

b) En determinadas condiciones experimentales la velocidad de los procesos electródicos al que dan lugar algunas biguanidas están controlados por difusión.

c) Los métodos voltamperométricos permiten obtener información analítica, estructural, cinética y termodinámica del sistema insulina-Zn(II)/biguanidas/medio.

## INDICE DE AUTORES

ALBALADEJO, J. ....	19,21,23
ALBENIZ, J. ....	111
ALDAZ, A. ....	47,49,104
ALONSO, C. ....	140
ALONSO, J.A. ....	148
ALONSO FERNANDEZ, F. ....	167
ALLOZA, A.M. ....	77,79
ANDRADE, C. ....	140
ANDRES, M. ....	39
ANDREU, R. ....	69
APARICIO, F. ....	113
ARCE, F. ....	85
AREVALO, A. ....	5,27,75,77,79,116
AVILA, J.L. ....	15,17
AZKARATE, I. ....	126
BARBA, F. ....	43
BARBA, I. ....	43,45
BARRADO, E. ....	67,83
BARRAGAN DE LA ROSA, F.J. ....	101
BARRERA, M. ....	5,75
BASTIDA, ROSA M. ....	99
BASTIDAS, J.M. ....	142,144
BECERRO DOMINGUEZ, F. ....	93
BLAZQUEZ, M. ....	11,13
BRILLAS, ENRIQUE ....	25,99
CABAÑAS, C. ....	111
CABOT, P.L. ....	161,163
CALABUIG, BLANCA ....	29,35
CALLEJON MOCHON, M. ....	101
CAMACHO, L. ....	15,17
CAÑAS, P. ....	1,7
CASAMITJANA, XAVIER ....	35
CASTRILLEJO, Y. ....	107
CENTELLAS, F. ....	161
CLIMENT, M.A. ....	104
COLOM POLO, F. ....	155
CORNEJO, C. ....	180
CORTES, M. ....	163
COSTA, JOSE M. ....	99
CROVETO MONTOYA, L. ....	71,73
CHICO GUIJARRO, E. ....	63
DAMBORENEA, J.J. ....	113,142
DELAMAR, M. ....	C-I
DIAZ, A. ....	116
DOMENECH, J. ....	39,41
DOMINGUEZ, M. ....	11,13,47,49
DUO, R. ....	1,7
ERAUZKIN, E. ....	126,132
ESCUDERO, M.L. ....	111
ESPADA, L. ....	148,150
FERNANDEZ, JUAN ANTONIO ....	146
FERNANDEZ, J.L. ....	161
FERRY, D. ....	107

FOJON, D. ....	87
GALVEZ ALVAREZ, J. ....	3
GANCEDO, J.R. ....	152
GARCES, P. ....	104
GARCIA PEREZ, D. ....	101
GARRIDO, JOSE A. ....	25,161
GOMEZ, E. ....	163
GOMEZ BAREZ, J.A. ....	95,97
GOMEZ LUCAS, C. ....	45
GONZALEZ, F. ....	83
GONZALEZ, J.A. ....	111
GONZALEZ, S. ....	116
GONZALEZ-ARJONA, D. ....	9
GONZALEZ DIEGO, F. ....	93
GONZALEZ MARTIN, I. ....	89
GONZALEZ PEREZ, C. ....	89
GONZALEZ TEJERA, M.J. ....	155,157
GRACIA, M. ....	E-I,152
GUIRAUM PEREZ, A. ....	101
GUTIERREZ, C. ....	A-I,136
GUTIERREZ, M. ....	132
GUZMAN, R. ....	165
HERAS, A.M. ....	15,17
HERNANDEZ MENDEZ, J. ....	93,95,97
HERNANDEZ SANCHEZ, A.O. ....	5
IRISARRI, A.M. ....	B-I
IZQUIERDO, M. ....	148
JIMENEZ, C. ....	59
JIMENEZ, YOLANDA ....	122,124
JULVE, E. ....	159
LARRAMONA, G. ....	136
LARRETA, ENRIQUE de ....	51
LOPEZ FONSECA, J.M. ....	85,87
LOPEZ-TENES, M. ....	19,21
LORENZO, M.S. ....	1,7
LLORENTE, M.L. ....	27
MACIAS, A. ....	140
MANCHEÑO, B. ....	45
MARCO, J.F. ....	152
MARIN, D. ....	91
MARTINEZ, A.M. ....	165
MARTINEZ, C. ....	138
MARTINEZ, M. ....	138
MARTINEZ DE LAS PARRAS, P.J. ....	71,73
MARTINEZ-ORTIZ, F. ....	19,21,23
MARTINEZ PUENTEDURA, M.I. ....	71,73
MERINO, P. ....	150
MIRO, JOAN ....	29,35
MOLERO, M. ....	69
MOLINA, A. ....	19,21,23
MONLEON, C. ....	180
MORA, E.M. ....	144
MORALES, J. ....	27

MUÑOZ, E. ....	15,17
NGUYEN van HUONG, CH. ....	157
NOVOA, X.R. ....	148,150
NUÑEZ-FLORES, M.A. ....	180
OLCINA AMADOR, P.V. ....	3
OTERO, E. ....	142
OTERO, T.F. ..	51 53,55,57,59,118,120,122,124,132
PALACIOS LATASA, J.M. ....	167
PARDO, R. ....	81,105
PASTOR, G. ....	27
PELAYO, A. ....	126
PEÑA, J.I. ....	138
PERAL, J. ....	41
PERAL FERNANDEZ, J.L. ....	61
PEREZ, E. ....	161
PEREZ PEREZ, P. ....	109
PEREZ PEREZ R. ....	65
PEREZ RODA, J. ....	169,172,176
PEREZ SANCHEZ, M. ....	5,75
PHAM, M - C. ....	D-I
PICARD, G. ....	107
PIERNA, A.R. ....	120
PINGARRON CARRAZON, J.M. ....	61,63
POLO, J.L. ....	165
POLO DIEZ, L.M. ....	63,65
PONCE, M.T. ....	118
PORRO, ANTONIO ....	146
RECALDE, INMACIULADA ....	146
REYES ANDRES, J. ....	61
RIBAS, J.M. ....	150
RODES, A. ....	104
RODRIGUEZ, ROSA M. ....	25
RODRIGUEZ MELLADO, J.M. ....	11,13,47,49
RODRIGUEZ PLACERES, J.C. ....	77,79
ROGET, ELENA ....	35
RUBIO, Y. ....	81
RUEDA, M. ....	9
RUIZ, J.J. ....	9,47,49
RUIZ CABRERA, G. ....	77,79
SANCHEZ, J. ....	67
SANCHEZ, M. ....	67,81
SANCHEZ, M. ....	138
SANCHEZ BATANERO, P. ....	83,105,107
SANCHEZ CRUZ, M. ....	167
SANCHEZ PEREZ, A. ....	95,97
SANTAMARIA, A. ....	132,146
SANTOS, P. ....	140
SANZ, C. ....	180
SARASOLA, CECILIA ....	122,124
SARASOLA, J.M. ....	53
SASTRE, M. ....	85
SERNA, A. ....	180
SERNA, C. ....	23

SERRANO CHAQUES, C. ....	3
SORIANO, C. ....	180
SOTO FERNANDEZ, F. ....	169,172,176
TASCON, M.L. ....	81,83,105
TEIJEIRO, C. ....	91
TELLAECHE, P.G. ....	57
TENES ITURRI, M. ....	55
THOMAS GOMEZ, J. ....	71,73
TORNERO, M. ....	43
TREMILLON, B. ....	107
TRIJUEQUE, J. ....	180
TRUJILLO ESPINOSA, F.J. ....	169,172,176
URIETA NAVARRO, J.S. ....	109
VALLES, E. ....	163
VAZQUEZ, A.J. ....	113
VAZQUEZ, M.D. ....	67,83,105
VERA, J. ....	180
VICENTE, F. ....	180
VILLENA RUEDA, F.J.MANUEL de ....	65
YAÑEZ-SEDEÑO, P. ....	63