

Estudio comparativo de los electrodos de platino y oro en las argentometrías potenciométricas

POR

J. HERNANDEZ CAÑAVATE

Catedrático de la Escuela de Comercio.

Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias

INTRODUCCION Y OBJETO DEL TRABAJO

Es un hecho conocido que el potencial normal de un electrodo depende no sólo de su composición química sino de la estructura de su superficie, y de su historia.

La estructura de la superficie puede modificarse por las reacciones que tienen lugar en su vecindad. DRUET (7) por ejemplo, lo ha comprobado en la valoración potenciométrica de Ag^+ con I^- encontrando desviaciones en el p.e. para un mismo electrodo.

En el caso del electrodo de Pt, es todavía más importante, si cabe, el efecto de la oxidación superficial en su conducta potenciométrica. Así F. C. ANSON (2) ha encontrado: 1.º se forma una película de Pt platinizado sobre un electrodo que ha sido oxidado y reducido electrolíticamente y que la ausencia o presencia de dicha película es tan importante en la conducta del electrodo como lo es, la ausencia o presencia de una película de óxido de platino. 2.º En H_2SO_2 M, la película de óxido se reduce rápidamente por el Fe (II). 3.º En disoluciones de Fe (II) y Fe (III) en HClO_4 la película de óxido persiste sobre el electrodo y produce una

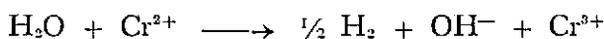
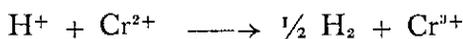
(1) *Compt. Rend.*, 222, 1480 (1946). C. A., 60218 (1946).

(2) *Anal. Chem.*, 33 a 34 (1961).



marcada disminución en la reversibilidad de la subsiguiente reducción y oxidación de los Fe (III) y Fe (II).

La definición, pues, del concepto del electrodo «inerte» en potenciometría no es tan sencillo como puede parecer a primera vista, ya que dicha inercia es sólo relativa incluso para metales tan nobles como el platino. La acción catalítica de este último es otro factor importante que le excluye de la posibilidad de ser utilizado (3) con soluciones que contengan poderosos agentes reductores como los iones cromoso, titanoso y vanadoso porque tiene lugar la reducción del ión hidrógeno o del agua.



reacciones que son catalizadas en la superficie del platino, variando por ello la composición de la solución en las inmediaciones de la superficie del electrodo y por tanto en el potencial observado.

La limpieza y preparación del electrodo de platino después de su utilización, al objeto de volver a emplearlo, presenta variantes y debe ser objeto muchas veces de un estudio previo del problema. El tratamiento clásico después del uso, que consiste en sumergirlo en ácido nítrico concentrado, lavado con agua y calentamiento hasta el rojo en la zona oxidante del mechero bunsen, al objeto de separar las impurezas presentes en la superficie, puede ser un inconveniente.

En el trabajo a que se refiere la presente comunicación se da cuenta de los resultados obtenidos en las potenciometrías argentométricas de Ag^+ con Br^- empleando como electrodos indicadores los elementos nobles platino y oro y, aún también plata, deduciendo de su estudio comparativo las ventajas inherentes del oro.

Se sabe por la bibliografía que el electrodo de plata presenta los inconvenientes de estar restringido su uso a las disoluciones neutras, o débilmente ácidas; aun cuando esta restricción es de mucha menor importancia de lo que hasta ahora se ha supuesto, de acuerdo con las investigaciones realizadas últimamente de este laboratorio (4). Y es lo cierto que el electrodo de platino ha cumplido siempre las condiciones idóneas en las potenciometrías argentométricas, con categoría de uso universal (5).

(3) MEITES Y THOMAS: *Advances Analytical Chemistry*, 1958. Mc. Graw Hill Book Company.

(4) J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: Acerca del diferente comportamiento de los electrodos de Ag y Pt en algunas volumetrías argento potenciométricas.—*Anal. Univ. Murcia*, C-41, Vol. XXIII, N.º 1-2 (1965).

(5) I. M. KOLTHOFF Y N. H. FURMAN: *Potentiometric titrations*, 2.º ed.



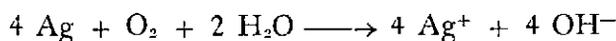
Habiéndose empleado el de oro en las potenciometrías de Cl^- con Ag^+ ya por MULLER (6), probablemente los metales nobles se recubren electrolíticamente con una capa fina de plata metálica.

Según P. L. ALLEN y A. HICKLING (7), la causa de la respuesta de los electrodos nobles a la variación de la concentración de Ag^+ en el transcurso de las argentopotenciometrías de haluros, es debida a que el electrodo noble se transforma en electrodo de plata, por depósito de ésta sobre aquél.

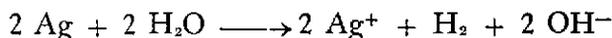
Otras consideraciones, llevan a la conclusión de que un electrodo metálico en disolución *muy diluida* de sus iones, adquiere un potencial que dependería total o parcialmente de la concentración de oxígeno (o cualquier otro agente oxidante) presente en la disolución. Así la «inercia» del electrodo de platino en disoluciones de agentes oxidantes, tales como Ce (IV) adquiere potenciales comparables a los pares PtO/Pt y PtO_2/Pt , ejemplo suficientemente instructivo para especular sobre la referida «inercia».

Algo parecido sucede, por ejemplo, cuando un electrodo de plata se sumerge en una disolución de perclorato de sodio, la cual no contiene iones Ag^+ , y que tendría un potencial de $-\infty$.

Como esta situación no puede persistir, el electrodo de plata reaccionará con cualquier constituyente reducible de la disolución, por ejemplo,



Si por precaución hubiésemos eliminado previamente el O_2 , el ión Ag^+ podría producirse por la reacción



Teniendo en cuenta que las reacciones citadas progresan muy lentamente, es razonable suponer que la composición de la disolución, alcance un valor constante correspondiente al equilibrio. Esto es debido a que la concentración actual del ión Ag^+ presente, depende de tales factores como, constantes de velocidad de todas las reacciones posibles, área y estructura de la superficie del electrodo, temperatura, velocidad de agitación, etc. Ante esta situación sería inútil intentar calcular el potencial del electrodo de plata, a partir de consideraciones a priori. Es indudable, sin embargo, que podría determinarse la concentración del ión Ag^+ por una

(6) E. MULLER: *Z. Elektrochem.*, 30, c20, 3 (1924).

(7) *Anal. Chim. Acta*, 11, 467 (1954).

medida del potencial electródico, pero surge una dificultad inmediata de tipo práctico, pues las reacciones mencionadas producen Ag^+ justamente en la superficie del electrodo, y la concentración en ella se refiere por tanto, a dicha superficie, pero no al resto de la disolución, la cual determina el verdadero valor del potencial del electrodo. Si en estas condiciones, pues, se agita la disolución, trazas de Ag^+ serán distribuidas por aquella, lo que ocasionará una disminución de la concentración de Ag^+ en la superficie del electrodo, con lo que el potencial cambiará. Al cabo de un cierto tiempo, más o menos largo, este proceso continuará hasta que la disolución quede saturada por el óxido de plata formado por la reacción $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Entonces el potencial del electrodo será constante durante un período largo de tiempo. En resumen: podemos decir simplemente que un electrodo metálico en disolución muy diluida de sus iones adquiere un potencial que depende parcial o totalmente de la concentración de oxígeno (o de cualquier otro agente oxidante) en la disolución.

Sin embargo hay que tener en cuenta que el electrodo de plata, tiene un poder reductor que no posee el platino, por lo que aquel no puede emplearse como electrodo indicador tipo «inerte» en una reacción como por ejemplo $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.

R. GAUCUIN (8) ha estudiado comparativamente los electrodos de plata y platino afirmando la posibilidad de determinar Cl^- y CNS^- con este último electrodo.

En resumen, hace ya bastante tiempo que el electrodo de Pt se impuso como indicador en las volumetrías potenciométricas de Ag^+ o de haluros. Así SIERRA y CARPENA (9) valoran Br^- con Ag^+ , y a la inversa con electrodo de platino; asimismo nosotros (10) determinamos Ag^+ en presencia de Pb^{2+} con el mismo electrodo.

En este trabajo, como decimos anteriormente, estudiamos la valoración de Ag^+ con Br^- considerando que con este anión se centran mejor los resultados que con Cl^- y I^- . En algún caso hemos empleado también el ión nitroprusiato (nitrosopentacianoferrato) y Cl^- como agente valorante de la Ag^+ , con electrodos de plata, platino y oro.

El empleo de medios ácidos en las potenciometrías argentométricas de Cl^- cuando se utiliza *electrodo de plata*, hasta cierto límite no tiene influencia en los resultados: es más, el ácido sulfúrico produce un efecto favorable (11). Un medio 0,25 n en ácido nítrico ha sido utilizado por

(8) *Anal. Chem. Acta*, 3, 370 (1949).

(9) *Anal. Fis. Quím.*, 46 B, 547; 627, 688 (1950); 47 B, 215, 345 (1951).

(10) *Anales Universidad Murcia*, C- 206, Vol. XXII, N.º 3-4 (1964).

(11) KOLTHOFF-FURMAN, *Potent. Títlat.*, pág. 148.



I. M. KOLTHOFF y L. VAN BERK (12), para Cl^- 0,1 n, con resultados excelentes. Para Cl^- y Br^- 0,001 n en H_2SO_4 0,2–0,4 n la exactitud es de aproximadamente 1 % según E. ZINTL y K. BERZ (13): la presencia de ácido nítrico y nitrato de bario no ejerce influencia perturbadora.

Puede observarse a lo largo de este trabajo que los potenciales de partida correspondientes al electrodo de oro son siempre superiores al de plata y platino. MULLER (14) dice que las diferencias de potencial varían con la clase de electrodo indicador empleado y encuentra para el paladio los valores más altos siguiéndole el platino, oro, mercurio, plata y por último carbón. En el caso del oro los resultados obtenidos en este trabajo están en discrepancia con MULLER.

El comportamiento del electrodo de Pt ha sido objeto de extenso y minucioso estudio con motivo de registrar la evolución del potencial redox en argentometrías potenciométricas de medios que contenían además de Ag^+ diversos sistemas indicadores de oxi-adsorción (15).

Aparatos y material utilizado

Todas las determinaciones se han realizado utilizando como electrodo de referencia el de calomelanos saturado, con puente electrolítico de nitrato amónico saturado. Se empleó además, agitación magnética y potenciómetro Philips (*). Las gráficas indican los potenciales medidos contra el electrodo de calomelanos referido. El p.e. se calculó siempre por el método de KOLTHOFF.

La preparación de los electrodos después del uso, para las volumetrías siguientes ha sido: 1.º lavado con agua al chorro del grifo, 2.º limpieza mecánica con cepillo y bicarbonato sódico en polvo, 3.º nuevo lavado a fondo con agua, 4.º inmersión en ona disolución concentrada de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ durante 5 minutos, 5.º nuevo lavado con agua del grifo, y finalmente con agua destilada. La luz empleada: artificial de tubo fluorescente.

(12) *Z. analyt. Chem.*, 70, 369 (1927).

(13) *Z. analyt. Chem.*, 74, 330 (1928).

(14) *Z. Elektrochem.*, 30, 419 (1924).

(15) F. ROMOJARO SÁNCHEZ, *Anales Univ. Murcia* (1953).

(*) Sensibilidad: 2 mV.

PARTE EXPERIMENTAL

A) *Potenciometrías de Ag^+ con nitroprusiato sódico*
 $[(CN)_5NOFe] Na_2$

Se ha realizado un estudio comparativo de los electrodos de platino, plata y oro, valorando Ag^+ con ión nitroprusiato, operando en medio de $pH \approx 5$ y en las mismas condiciones experimentales, las cuales se detallan conjuntamente con los resultados encontrados en la Tabla 1 que sigue:

TABLA 1

| Ag NO ₃ 0,1 n puesto ml | $[(CN)_5NOFe]$ 0,1 n gastado ml. | Ag ⁺ puesto grs. | Ag ⁺ encontr. grs. | Error Aprox. % | $\Delta E/\Delta V$ en el p. e. | Electrodo usado |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------|
| 5 | 4,99 | 0,0539 | 0,0538 | -0,2 | 260 | Pt |
| 5 | 4,98 | 0,0539 | 0,0537 | -0,3 | 520 | Ag |
| 5 | 4,98 | 0,0539 | 0,0537 | -0,3 | 440 | Au |

Procedimiento: A la disolución de Ag^+ se le adicionaron 50 ml de H_2O en cada caso y 2 grs de nitrato sódico sólido, pues según SPACU (16) así se mejora la estabilización y el salto en el p.e. En las gráficas que se acompañan en la Fig. 1 se ilustran los resultados experimentales. Se observa que el salto potenciométrico en el p.e. es aproximadamente del mismo orden de magnitud para los electrodos de plata y oro, y menor en el caso del platino. (En la Tabla 1, $\Delta E/\Delta V$ indica la variación en milivoltios por mililitro de reactivo añadido, en el punto de equivalencia).

Como variante en esta parte del trabajo se ha estudiado también la valoración potenciométrica de Ag^+ en presencia de Cu (II) y Ni (II), con nitrosopentacianoferrato de sodio empleando electrodos de oro y plata

(16) C. A. 4.003 g (1959).

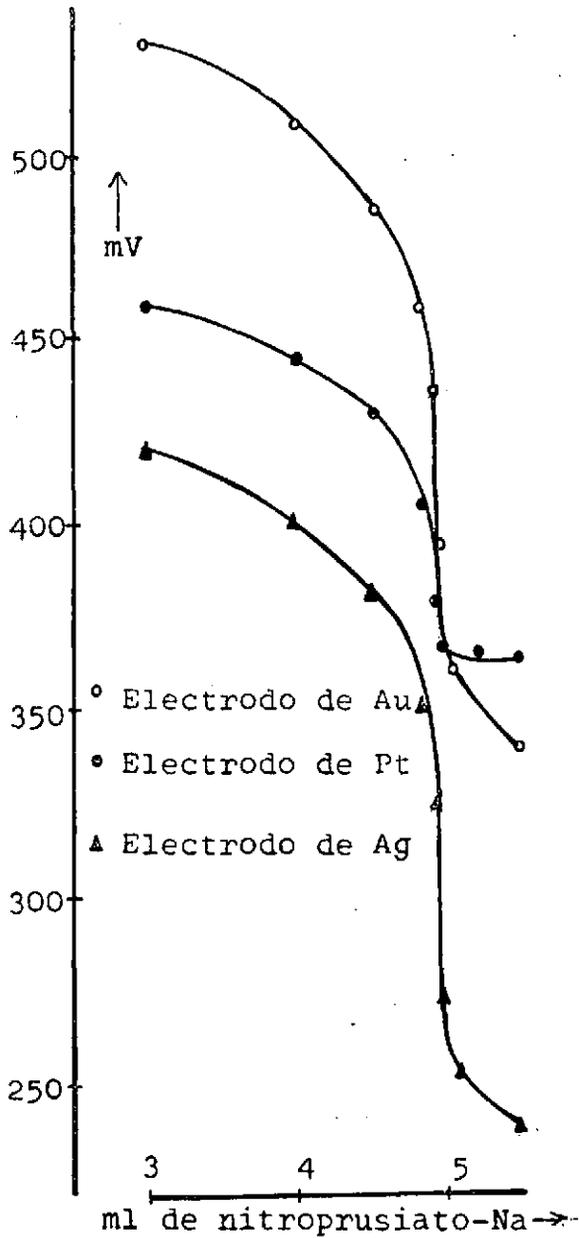


Figura 1



con resultados aceptables. En la tabla 2 que sigue se describen tres experiencias; las dos primeras utilizando electrodo de oro y la última de plata para comparar ambas.

TABLA 2

| AgNO ₃ 0,1n f=0,999 puesto ml. | Cu(NO ₃) ₂ 0,02 M puesto ml | Ni(NO ₃) ₂ 0,02 M puesto ml | [(CN) ₅ NOFe]Na ₂ 0,1 n ml | Ag ⁺ puesto grs | Ag ⁺ encont. grs | Error aprox. % | Electrodo utilizado |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|
| 5 | 5 | 10 | 4,95 | 0,0534 | 0,0534 | +0,0 | Au |
| 5 | 20 | 20 | 4,96 | 0,0534 | 0,0535 | +0,2 | Au |
| 5 | 20 | 20 | 4,95 | 0,0534 | 0,0534 | +0,0 | Ag. |

En la figura 2 se representan las gráficas correspondientes.

Las experiencias se han realizado también adicionando a las muestras 2 grs de NO₃K, siendo el pH del medio al comienzo de 4 a 5. Como puede deducirse de lo dicho, el comportamiento del electrodo de Ag y Au es muy semejante, por lo que respecta a la magnitud del salto potenciométrico en el p.e. y a la sensibilidad.

Según SPACU (16), sólo puede determinarse Ag⁺ en presencia de Cu²⁺, enmascarando este último con AEDT-Na₂, en el método potenciométrico con electrodo de plata. La Tabla 2 y gráfica n.º 2 nos demuestra que dicho ión no interfiere, al menos al orden de concentración expresado.

B) Potenciometrías de Ag⁺ con Cl⁻ y Br⁻

Se utilizaron cloruro potásico y bromuro potásico y las muestras de Ag⁺ se prepararon como anteriormente. De los resultados de las experiencias realizadas que se exponen en la Tabla 3 y figs. 3 y 4 (la 1.ª figura para el Cl⁻ y la 2.ª para Br⁻) que sigue, se deduce también la preferencia por el uso del electrodo de oro, al de platino; siendo el de plata de un comportamiento parecido o similar al de oro.

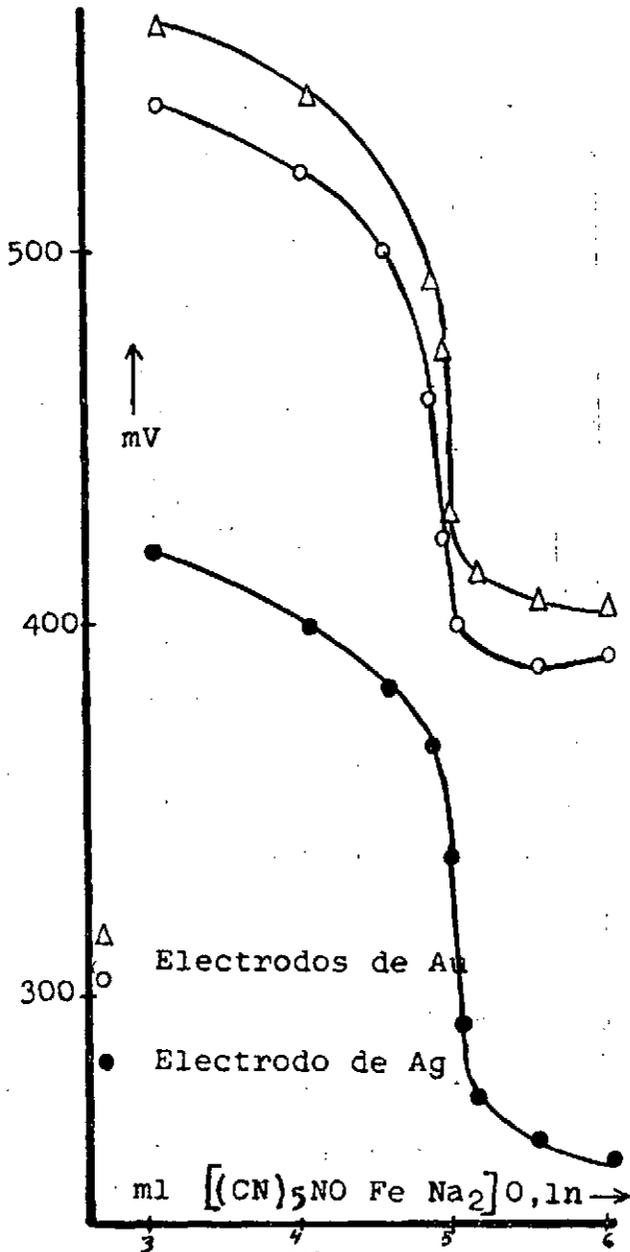


Figura 2



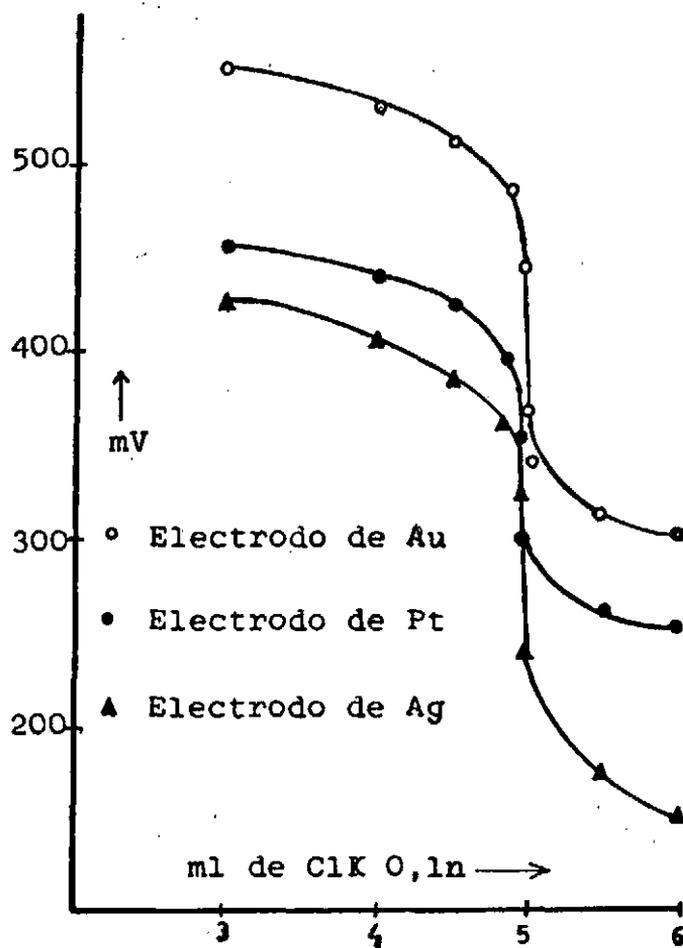


Figura 3

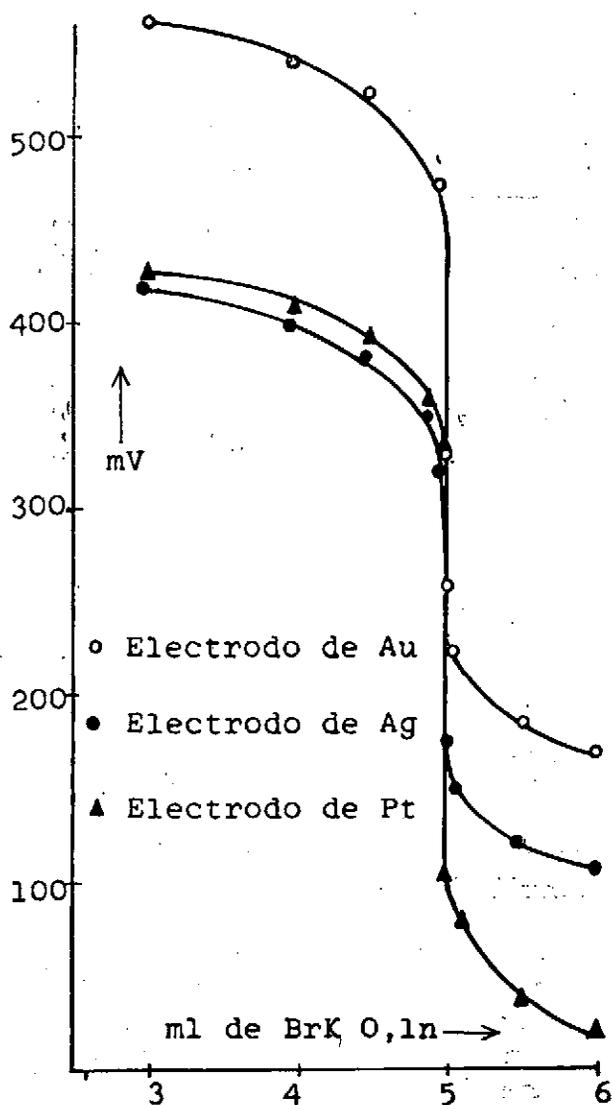


Figura 4

TABLA 3

| Ag NO ₃ 0,1 n puesto ml | KCl 0,1 n gastado ml | Ag ⁺ puesto grs | Ag ⁺ encontr. grs | Error aprox. % | Electrodo usado |
|---------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 5 | 4,99 | 0,0539 | 0,0538 | -0,19 | Pt |
| 5 | 4,99 | 0,0539 | 0,0538 | -0,19 | Ag |
| 5 | 5,00 | 0,0539 | 0,0539 | +0,00 | Au |
| | K Br 0,1 n | | | | |
| 5 | 5,01 | 0,0539 | 0,0540 | +0,19 | Pt |
| 5 | 5,00 | 0,0539 | 0,0539 | +0,00 | Ag |
| 5 | 4,99 | 0,0539 | 0,0538 | -0,19 | Au |

Las muestras de Ag⁺ se prepararon adicionándole en todos los casos 50 ml de agua y 2 grs de nitrato potásico. Este último no se adicionó en las potenciometrías con Br⁻ por haberse demostrado su escasa o nula influencia en la estabilización potencial, y en los resultados obtenidos: sólo en el caso de emplear electrodo de platino parece haberse comprobado que se favorece la constancia en el potencial de partida.

C) *Potenciometrías de Ag⁺ con Br⁻: influencia de la concentración de Ag⁺*

Hemos encontrado que realizando las volumetrías potenciométricas de Ag⁺ con Br⁻ a concentraciones decrecientes de Ag⁺ el electrodo de oro es preferible a los de plata y platino para concentraciones en Ag⁺ 0,01 n y menores, comportándose el de Pt peor que los otros. La presencia de nitrato potásico no tiene efecto alguno en la volumetría cuando se emplean electrodos de platino y plata: con el de oro hemos comprobado que dicho electrólito perjudica a la estabilización de los potenciales por lo que no es recomendable su presencia en las muestras.

En las tablas 4 y figs. 5, 5A y 5-B, que siguen, se indican los resultados experimentales: las muestras de Ag⁺ presentaban un pH comprendido entre 5-6.

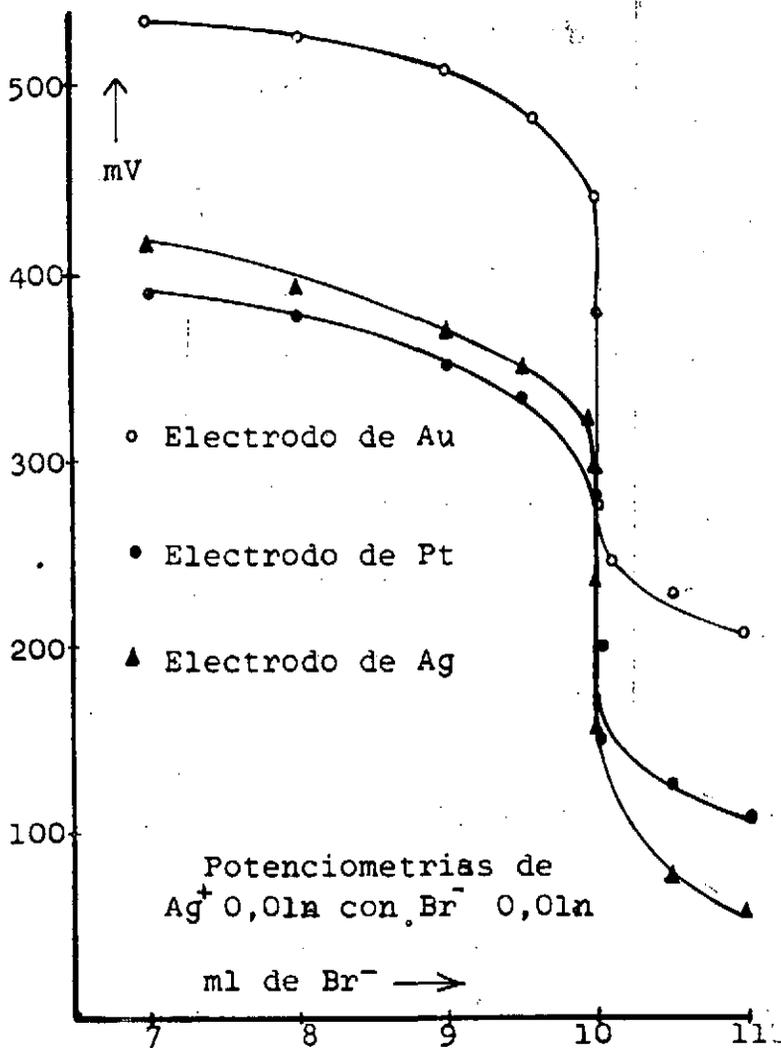


Figura 5

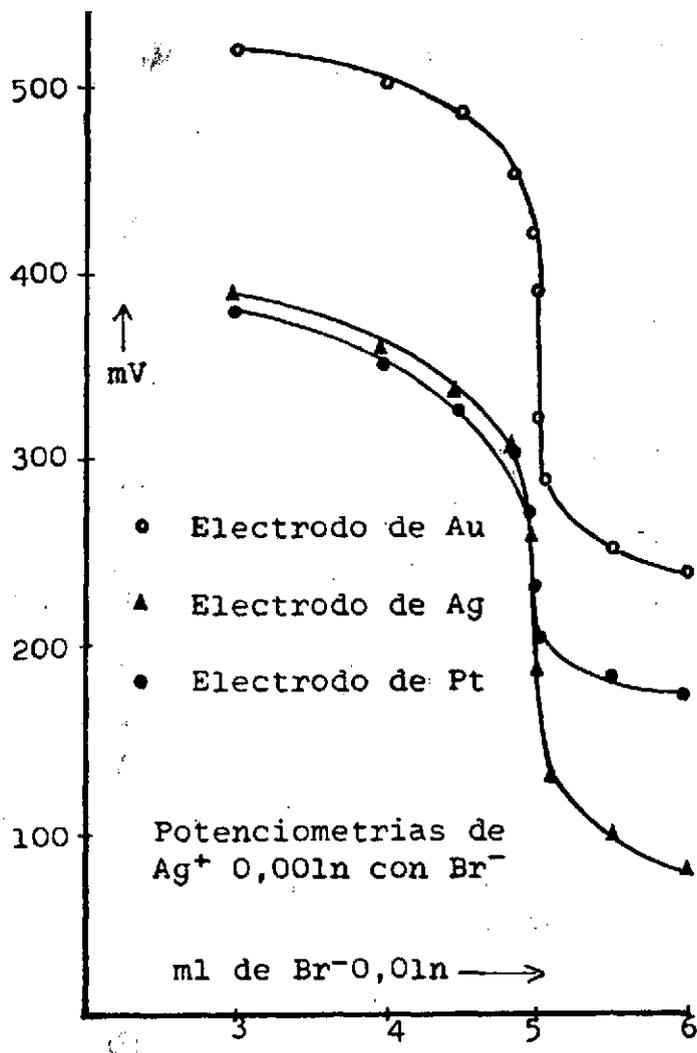


Figura 5-A

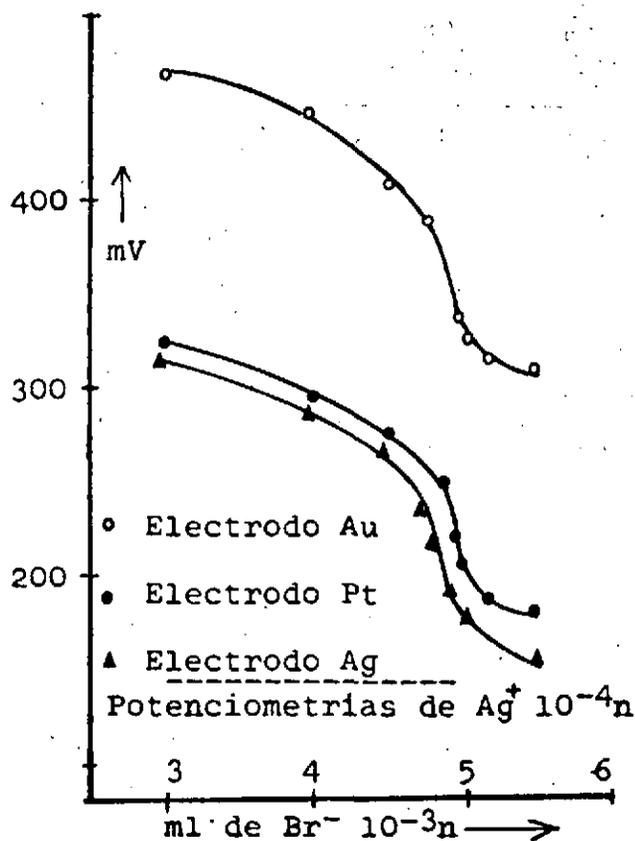


Figura 5-B

TABLA 4

| Ag NO ₃ , 0,01 n puesto ml | K Br 0,01 n. gast. ml | Ag ⁺ puesto gr × 10 | Ag ⁺ encontr grs × 10 | Error aprox. % | Electrodo usado |
|------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 10 | 9,99 | 0,1079 | 0,1078 | -0,1 | Pt |
| 10 | 10,03 | 0,1079 | 0,1082 | +0,3 | Ag |
| 10 | 9,98 | 0,1079 | 0,1077 | -0,2 | Au |
| 0,001 n | 0,01 | grs × 10 | grs × 10 | | |
| 50 | 4,98 | 0,0539 | 0,0537 | -0,4 | Pt |
| 50 | 4,97 | 0,0539 | 0,0536 | -0,5 | Ag |
| 50 | 4,98 | 0,0539 | 0,0537 | -0,4 | Au |
| 10 ⁻⁴ n | 10 ⁻³ n | grs × 100 | grs × 100 | | |
| 50 | 4,90 | 0,0539 | 0,0528 | -2,1 | Pt |
| 50 | 4,91 | 0,0539 | 0,0529 | -2,0 | Ag |
| 50 | 4,91 | 0,0539 | 0,0529 | -2,0 | Au |

D) *Potenciometrías de Ag⁺ con Br⁻: influencia de la acidez creciente*

El comportamiento de los electrodos de Pt y Au en estas argentometrías con medio ácido creciente nos lleva a la conclusión de que el de Au es preferible al de Pt pero hasta un cierto límite de ácido presente, (medio 3 n en HNO₃), donde ocurre a la inversa, ya que con oro no es posible en estas condiciones realizar la volumetría.

Para realizar este estudio se han preparado diversas muestras de Ag⁺ 0,01 n señaladas en la Tabla 5 que sigue (con los números del 1 al 8) a las que se adicionó suficiente ácido nítrico concentrado para incrementar su acidez en el medio, desde 0,05 n hasta 3 n en dicho ácido.

Seguidamente se procedió a valorar con BrK 0,01 n empleando alternativamente electrodo de Au y Pt para comparar los resultados: la interpretación de éstos y por tanto la deducción del electrodo conveniente para cada caso, se ha realizado como siempre teniendo en cuenta la magnitud del salto potenciométrico en el p.e. y de los errores de la medida, así como de la estabilización más o menos rápida del potencial.

TABLA 5

| Gráfica y n.º de la curva | AgNO ₃ 0,01 n puesto ml | Normalidad medio en HNO ₃ | K Br 0,01 n gastado ml | Ag+ puesto grs × 10 | Ag+ encontr. grs × 10 | Error aprox. % | Electrodo utilizado |
|---------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------|---------------------|
| A { 1 | 5 | 0,05 | 4,98 | 0,0539 | 0,0537 | -0,4 | Au |
| 2 | 5 | 0,05 | 4,97 | 0,0539 | 0,0536 | -0,6 | Pt |
| B { 3 | 5 | 1,2 | 4,96 | 0,0539 | 0,0535 | -0,8 | Au |
| 4 | 5 | 1,2 | 4,95 | 0,0539 | 0,0534 | -1,0 | Pt |
| C { 5 | 5 | 2,2 | 4,92 | 0,0539 | 0,0531 | -1,6 | Au |
| 6 | 5 | 2,2 | 4,90 | 0,0539 | 0,0528 | -2,0 | Pt |
| D { 7 | 5 | 3,0 | (*) | 0,0539 | — | — | Au |
| 8 | 5 | 3,0 | 4,90 | 0,0539 | 0,0528 | -2,0 | Pt |

(*) En estas condiciones de acidez no hay salto potenciométrico.

Cuando la concentración de nítrico del medio alcanza los valores de las experiencias 7 y 8 de la tabla anterior, la estabilización del potencial de partida sólo se logra (tanto para el Au como Pt) después de 15 ó 20 minutos por incrementarse el potencial continuamente. No obstante se logra antes con el electrodo de Au.

En la fig. 6, se ilustran los resultados obtenidos. La cantidad de HNO₃ presente varía en las gráficas así A < B < C < D. En este último caso (gráfica D), la estabilización no se consigue como hemos dicho antes, sino después de un largo rato: las dos gráficas presentan una variación total de potencial de aproximadamente la misma magnitud, así como la forma, pero el salto potenciométrico en el p.e. sólo es perceptible, aunque pequeño ($\Delta E/\Delta V = 750 \text{ mV/ml}$) con el electrodo de Pt (gráfica 8 de la figura 6).

Hemos observado sin embargo, en el caso del Pt, que si se comienza la volumetría, *antes de la estabilización definitiva*, en estos medios muy ácidos (HNO₃ 3n), la presencia de BrAg en el medio, detiene el aumento progresivo del potencial estabilizándose más rápidamente, hasta el punto que la gráfica 8-D de la fig. 6 para el Pt puede transformarse por este procedimiento en la de la figura 7 de mucho mayor magnitud de salto potenciométrico ($\Delta E/\Delta V = 1.500 \text{ mV/ml}$). Este hecho ha sido suficientemente comprobado.

Así pues, por este procedimiento se puede comenzar la potencimetría a potenciales más bajos y conseguir realizar la volumetría en un medio 3 n en ácido nítrico con un salto potenciométrico en el p.e. del orden de 30 mV para la adición de 0,02 ml de Br⁻ y con un error del -0,8 % del mismo orden que en las gráficas 3 y 4 (fig. 6).

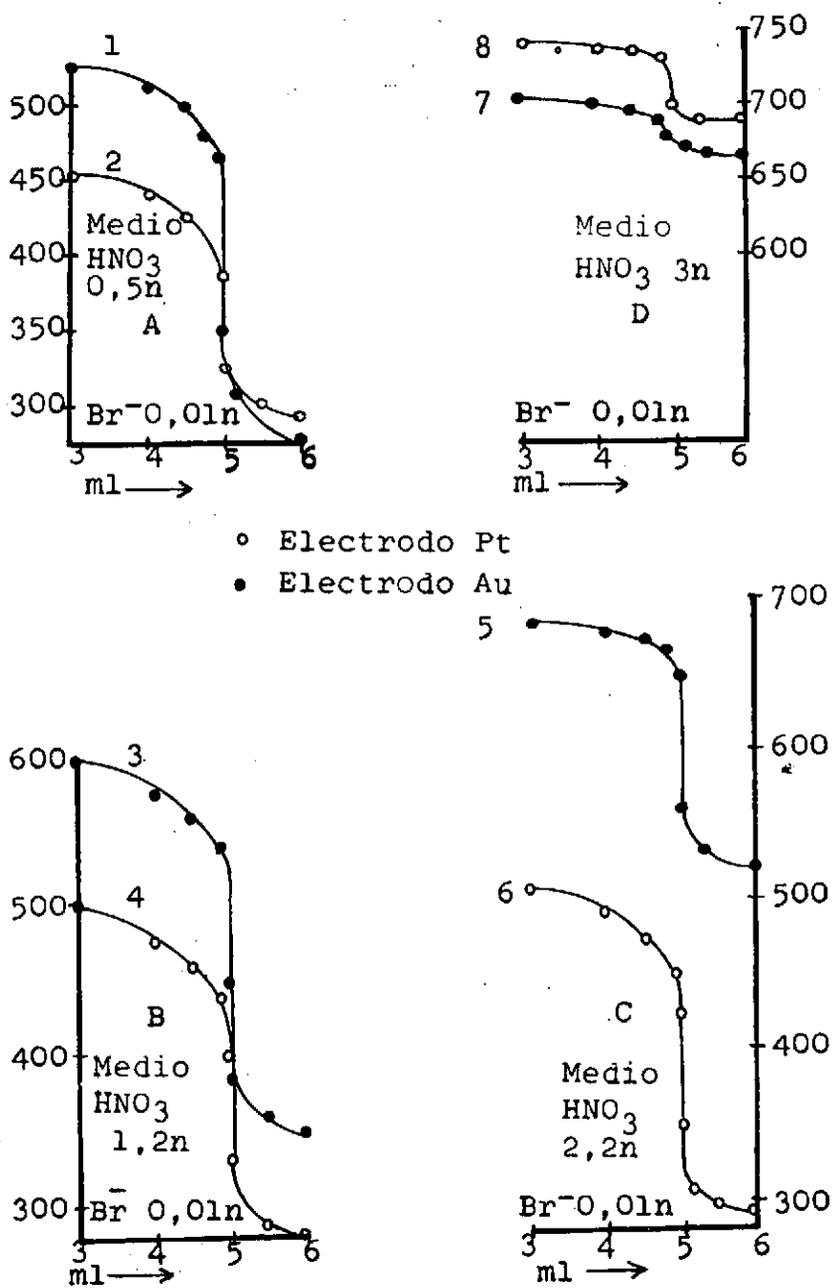


Figura 6 •

Véase a continuación, además, la diferencia en magnitud de la curva en los dos casos (tomando la diferencia entre el potencial final e inicial, al comienzo de la volumetría).

| Electrodo | Curva 8 de la figura 6 | Curva de la figura 7 |
|-----------|------------------------|----------------------|
| Pt | 55 mV | 224 mV |

Si dejamos el potencial estabilizarse para medios muy ácidos con electrodo de Pt (medio 3 n en HNO_3) se alcanza el valor final a aproximadamente 820 mV.

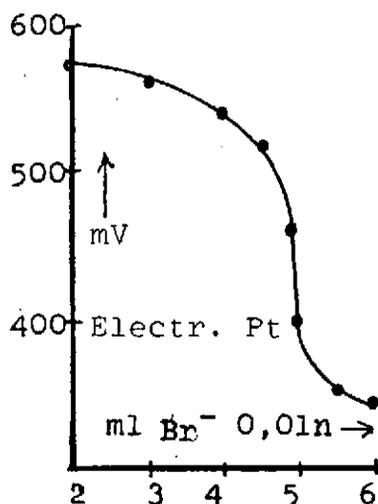


Figura 7

Por ello, cuando, se ha de valorar Ag^+ en medios muy ácidos del orden 3 n o aproximado, empleando el electrodo de Pt, no conviene esperar a que el potencial se estabilice en un principio, sino comenzar a adicionar enseguida con Br^- , con lo que la sensibilidad y el salto potenciométrico se incrementan considerablemente.

En cuatro experiencias consecutivos, encontramos.

| Experiencia número | AgNO ₃ 0,01 n puesto | Acidez del medio | Potencial estabilizac. mV | Electrodo |
|--------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------|-----------|
| 1 | 5 | 3 n | 810 | Pt |
| 2 | 5 | 3 n | 810 | Pt |
| 3 | 5 | 3 n | 814 | Pt |
| 4 | 5 | 3 n | 824 | Pt |
| 5 | no | 3 n | 830 | Pt |

Es decir la experiencia n.º 5 que *no contiene* Ag⁺ nos da un potencial de partida igual a los anteriores que contienen AgNO₃, siendo las condiciones de acidez, volumen de muestra, etc. las mismas. Esto parece sugerir que el potencial de estabilización tan elevado se debe al HNO₃, en gran proporción, más que a la Ag⁺ presente.

RESUMEN

En el presente trabajo se da cuenta de los resultados obtenidos en las potenciometrías argentométricas de Ag^+ con Br^- y nitroprusiato de sodio empleando como electrodos indicadores, platino, oro o plata. Y deduciendo de su estudio comparativo las ventajas del oro sobre el platino en bastantes casos. Se emplean además de Br^- y Cl^- como agentes valorantes, el nitroprusiato sódico por su sensibilidad a la luz en la argentometría correspondiente.

El empleo del electrodo de platino en lugar del de plata en argentometría y en mercurimetría así como la interpretación de su funcionamiento ha sido ya objeto de otras investigaciones nuestras. Pero nunca se había ensayado el de oro ni mucho menos establecido una comparación con el de platino hasta el presente.

Las gráficas que se acompañan correspondientes a los distintos casos que se describen, compendian los resultados conseguidos con los tres metales señalados —empleando siempre un electrodo de calomel de comparación— y constituyen un estudio comparativo como base para las aplicaciones analíticas:

A) *Potenciometrías de Ag^+ con nitroprusiato sódico*

El comportamiento de los electrodos de oro, platino y plata es diferente, como puede verse, tanto respecto a los potenciales iniciales y finales como por lo que atañe a la magnitud del salto y a la velocidad de las estabilizaciones.

En las potenciometrías de Ag^+ con nitroprusiato sódico al orden 0,1 n la precisión y el salto potenciométrico cuando se emplea como electrodo indicador el de plata o el de oro es superior al que se consigue con electrodo de platino. Véase la figura 1 donde se ilustran con gráficas los resultados obtenidos en medios de pH no inferiores a 5.

Se han efectuado igualmente las potenciometrías de Ag^+ en presencia de diversos iones extraños como Cu^{2+} y Ni^{2+} , sin interferencias apreciables en las medidas hasta cierto límite (fig. 2).

B) *Potenciometrías de Ag^+ con Cl^- y Br^-*

En el caso que señala este epígrafe se han deducido ventajas preferentes (véase las figuras 3 y 4) en la utilización del electrodo de oro sobre el de platino.

En estas volumetrías en medios de pH 4-6 la plata manifiesta como electrodo indicador un comportamiento parecido al de oro por lo que respecta a la magnitud del salto y a la precisión de los resultados.

C) *Potenciometrías de Ag^+ con Br^- : influencia de la concentración de Ag^+*

En condiciones similares a las del epígrafe anterior modificando solamente la concentración de iones plata y en medios poco ácidos, presentan el oro y la plata como electrodos indicadores ventajas manifiestas sobre el de platino. Véase la figura 4 y figuras 5, 5A y 5B. Las concentraciones de Ag^+ se han estudiado entre 10^{-2} y 10^{-4} n.

D) *Influencia de la acidez creciente*

La preferencia del oro en este caso manifiesta sobre el de plata, porque no puede utilizarse este último como electrodo indicador en medios muy ácidos; se mantiene igualmente sobre el de platino hasta cierto límite, pasado el cual, se iguala el comportamiento de ambos electrodos nobles. Véase las figuras 6 y 7, las cuales muestran la aproximación gradual de los resultados con estos dos últimos electrodos.

En resumen puede decirse que, salvo en medios muy ácidos el electrodo indicador de oro presenta ventajas indiscutibles sobre los otros dos electrodos estudiados.

Respecto a la interpretación de estos fenómenos se da la misma explicación detallada que la expuesta en otros trabajos nuestros similares.

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia con la «Ayuda del Fomento a la Investigación en la Universidad».