

ESTUDIO CINETICO Y TERMODINAMICO DE
AMALGAMAS TERNARIAS DE LITIO EN CONTACTO CON
HIDROXIDO DE LITIO SOLVATADO

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con Mención en Química

Facultad de Ciencias



Miguel Córdova Mercado

01-0213236

Diciembre de 1991

Patrocinante: Doctor Carlos Andrade



AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis es el resultado de un esfuerzo donde han primado los ideales, la perseverancia y el propósito de abrir caminos de integración entre la ciencia y la tecnología nacional. Al Dr. Carlos Andrade, quien acogió y patrocinó esta idea desde el inicio, cuando buscaba un área de interés nuclear en "química de radiaciones", hasta centrarla en el trabajo realizado. Al Sr. Luis Iraçabal quien forjó el necesario cambio conceptual en la CCHEN, reorientando el área de interés al uso del litio en la fusión nuclear. Al Sr. Víctor Aguilera, cuyo apoyo y aliento comprometió el término exitoso de este programa. Al Sr. Heinrich Obermöller, por su entusiasta colaboración en la etapa experimental. Al Dr. Guillermo González por sus valiosos comentarios en la redacción final de la tesis y a todos quienes apoyaron con tiempo y recursos los ideales que hay tras el trabajo terminado. A todos ellos, gracias.

Para mi amada esposa, Anita.

INDICE DE MATERIAS

Contenido	Página
LISTADO DE FIGURAS	vii
LISTADO DE TABLAS	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	7
2.1 CARACTERISTICAS FISICAS DE LAS AMALGAMAS	8
2.2 VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA	12
2.3 DESCOMPOSICION DE AMALGAMAS	15
2.4 CRITERIOS DE SELECCION DEL METAL TERNARIO	16
2.5 INTERCAMBIO QUIMICO	18
2.6 CONSIDERACIONES TEORICAS DEL EQUILIBRIO ISOTOPICO	19
2.7 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA MASA	23
2.8 ANALISIS ISOTOPICO	25
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	28
4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	30
4.1 SOLUCION STOCK DE HIDROXIDO DE LITIO	31

4.2	PRODUCCION ELECTROLITICA DE AMALGAMAS	32
4.3	AMALGAMA DE LITIO DE STOCK	33
4.4	AMALGAMAS BINARIAS DE Bi, Cd, Cu y Sn	37
4.5	AMALGAMAS TERNARIAS	39
4.6	VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA POR PULSO DIFERENCIAL	40
4.7	CONDICIONES DE CONTACTO DE FASES AMALGAMA/ SOLUCION ACUOSA	45
4.8	ANALISIS ELEMENTAL TOTAL	48
4.9	FACTOR DE SEPARACION ISOTOPICA DEL LITIO	49
5.	RESULTADOS	53
5.1	SELECCION DEL METAL TERNARIO: Bi, Cd y Cu	54
5.1.1	Reacción del metal con mercurio e LiOH acuoso	54
5.1.2	Reacción de amalgamas ternarias de litio con LiOH acuoso	55
5.2	ESTUDIO VOLTAMETRICO DE AMALGAMAS TERNARIAS	57
5.2.1	Voltametría de redisolución anódica de la amalgama potasio / cadmio	57
5.2.2	Voltametría de redisolución anódica de la amalgama litio / cadmio	63
5.3	CINETICA DE DESCOMPOSICION DE LAS AMALGAMAS DE LITIO EN CONTACTO CON LiOH ACUOSO	66
5.3.1	Descomposición de amalgamas binarias	67
5.3.2	Descomposición de amalgamas ternarias	74
5.4	INTERCAMBIO ISOTOPICO DE AMALGAMAS DE LITIO EN CONTACTO CON LiOH ACUOSO	80
5.4.1	Sistema Li(Hg)/LiOH(H ₂ O)	80

5.4.2 Sistema LiCd(Hg)/LiOH(H ₂ O)	83
6. DISCUSION Y CONCLUSION	88
6.1 IDENTIFICACION DE ESPECIES INTERMETALICAS	88
6.2 CINETICA DE DESCOMPOSICION	94
6.3 INTERCAMBIO QUIMICO	98
7. REFERENCIAS	102

LISTADO DE FIGURAS

Figura	Contenido	Página
1	Cela para Electrólisis de Preparación de Amalgamas	35
2	Celda Voltamétrica de Electrodo Rotatorio	44
3	Celda de Contacto para Separación Isotópica	46
4	Voltametría de Redisolución Anódica de Sistema $KCd(Hg) / KCl(DMSO)$	59
5	Voltametría de Redisolución Anódica del Sistema Li, Na, K y $Cd(Hg) / KCl(DMSO)$	62
6	Voltametría de Redisolución Anódica del Sistema $LiCd(Hg) / LiCl(DMSO)$	64
7	Descomposición del sistema $Li(Hg)/LiOH(H_2O)$ a $17.0\text{ }^\circ C$, sin reposo	68
8	Descomposición del sistema $Li(Hg)/LiOH(H_2O)$ a $43.1\text{ }^\circ C$ sin reposo	69
9	Descomposición del sistema $Li(Hg)/LiOH(H_2O)$ a $47.7\text{ }^\circ C$ con reposo	70

10	Variación del Ln k del sistema Li(Hg) sin reposo, en contacto con LiOH(H ₂ O), con la temperatura [K]	72
11	Variación del Ln k del sistema Li(Hg) con reposo, en contacto con LiOH(H ₂ O), con la temperatura [K]	73
12	Descomposición del sistema LiCd(Hg) /LiOH(H ₂ O) a 44.6 °C, con reposo	75
13	Variación del Ln k del sistema LiCd(Hg) sin reposo, en contacto con LiOH(H ₂ O), con la temperatura [K]	77
14	Variación del Ln k del sistema LiCd(Hg) con reposo, en contacto con LiOH(H ₂ O) con la temperatura [K]	78
15.	Variación del factor de separación con la temperatura como Ln α v/s 1/T, para el sistema Li(Hg)/LiOH(H ₂ O)	82
16.	Variación del factor de separación con la temperatura como Ln α v/s 1/T, para el sistema LiCd(Hg)/LiOH(H ₂ O) sin reposo	85
17.	Variación del factor de separación con la temperatura como Ln α v/s 1/T, para el sistema LiCd(Hg)/LiOH(H ₂ O) con reposo	86

LISTADO DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
1	Condiciones tipo de electrólisis para la obtención de amalgamas de litio, Li(Hg) y LiM(Hg) , con $\text{M} = \text{Bi}, \text{Cd}$ y Cu	40
2	Condiciones de los contactos $\text{Li(Hg)}/\text{LiOH(H}_2\text{O)}$	50
3	Condiciones de los contactos $\text{LiCd(Hg)}/\text{LiOH(H}_2\text{O)}$	51
4	Concentración del metal en la solución acuosa de LiOH 2.5 M, durante el período de contacto con su amalgama binaria	55
5	Corrientes de oxidación en el sistema $\text{K(Hg)}/\text{KCl(DMSO)}$	61
6	Corrientes de oxidación en el sistema $\text{Li(Hg)}/\text{LiCl(DMSO)}$	65
7	Constantes de velocidad de reacción de descomposición de amalgamas binarias, en función de la temperatura	71
8	Energías de activación del sistema $\text{Li(Hg)}/\text{LiOH(H}_2\text{O)}$	74

9	Constantes de velocidad de reacción de descomposición de amalgamas ternarias, en función de la temperatura	76
10	Energías de activación del sistema $\text{LiCd(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$	79
11	Composición isotópica de fases del sistema $\text{Li(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$, después del período de contacto	81
12	Entalpía del intercambio isotópico en el sistema $\text{Li(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$	83
13	Composición isotópica de fases del sistema $\text{LiCd(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$, después del período de contacto	84
14	Entalpía del intercambio isotópico en el sistema $\text{LiCd(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$	87

RESUMEN

El conocimiento de las características de las amalgamas está centrado fundamentalmente en métodos de resistividad para sistemas binarios. Ultimamente se ha podido establecer la existencia de un alto ordenamiento estructural y la presencia de especies intermetálicas que, como impurezas, afectan mediciones altamente sensibles, en áreas de la voltametría. La amalgama de litio forma parte de un sistema desarrollado para la separación isotópica a gran escala, el proceso ha sido estudiado en sus distintos parámetros pero no hay antecedentes del fraccionamiento isotópico en presencia de metales ternarios, presentes en la amalgama. Utilizando la últimas técnicas voltamétricas, desarrolladas para el análisis de trazas, se aborda esta investigación para determinar el efecto de la presencia del cadmio, seleccionado en base a criterios de compatibilidad con el sistema, en las estructuras intermetálicas de la amalgama. Los resultados de mediciones de voltametría de redisolución anódica por pulso diferencial (differential pulse anodic stripping voltammetry) acusan la presencia de un compuesto

intermetálico de estructura persistente a la oxidación de potasio y litio, de lenta formación y destrucción el cual muestra un carácter aniónico, lo cual justifica los corrimientos de los potenciales de oxidación de los metales amalgamados. Los resultados de energías de activación para la reacción de descomposición de amalgamas de litio en contacto con el agua, permiten establecer que este intermetálico afecta el mecanismo de esta reacción, elevando la energía del estado activado a condición que exista el suficiente tiempo que permita su formación. Se propone un mecanismo de reacción acorde a estos resultados. El estudio de la composición isotópica establece que el intermetálico afecta el equilibrio termodinámico de las fases en contacto. Las determinaciones de las composiciones isotópicas de los sistemas no aseguran un valor exacto para los factores de separación, pero permiten establecer una diferencia en el signo de las entalpías del equilibrio isotópico. La entalpía del intercambio isotópico para las amalgamas binarias resulta negativa y con un valor dentro del orden de las publicadas, mientras que las del sistema ternario son positivas, indicando con esto el carácter endotérmico del proceso.

ABSTRACT

The knowledge of the properties of amalgams is centered fundamentally on resistivity methods for binary systems. Recently, it has been possible to establish high structural order and the presence of intermetallic species that, as impurities, produce effects on highly sensitive voltammetric measurements. Lithium amalgams are used on lithium isotope separation, the process has been studied in its different parameters, but there is no information on the isotopic separation in the presence of ternary metals diluted in the amalgam. The latest voltammetric technique developed for trace analysis is used for the study, to determine the effects of the presence of cadmium, which has been selected on compatibility criteria with the system, in the intermetallic structures of the amalgam. The differential pulse anodic stripping voltammetry indicates the presence of an intermetallic persistent structure after the potassium and lithium oxidation. This structure has a slow formation and destruction rate, with an anionic character, which accounts for the oxidation potential displacement of the amalgamated metals. The activation

energy results of amalgam decomposition reaction in contact with water, allows to establish the intermetallic effects on this reaction, raising the energy of the activated state, on condition that there were time to form it. A reaction mechanism is proposed that agrees with these results. The study of the isotopic composition indicates that the intermetallic species affect the thermodynamic equilibrium between the phases in contact. The measurements of the system's isotopic composition do not give exact values for the separation factors, but they establish a difference in the sign of enthalpies of the isotopic equilibria. The enthalpy for the isotopic exchange for the binary amalgam is negative, with a value that agrees with those in the literature. Nevertheless, those of the ternary systems are positive, indicating an endothermic character process.

1. INTRODUCCION.-

La importancia del litio en la energía nuclear está dada por la diferencia en las propiedades nucleares de sus isótopos ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$, lo que ha justificado la investigación y desarrollo de diferentes procesos de separación isotópica caracterizados por factores de separación. Un proceso de intercambio isotópico de litio, entre una fase acuosa de LiOH y una amalgama de litio en contacto, es la base del presente trabajo. El tema se desarrolla en torno al efecto que puede tener un elemento adicional en la amalgama, que denominaremos ternario, en las estructuras intermetálicas, estabilidad del sistema en contacto y, finalmente, en el factor de separación.

El litio se encuentra ampliamente distribuído a través de la tierra en minerales como silicatos de aluminio y litio como petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), eucryptita (LiAlSiO_4), micas, fosfatos, salmueras y otros minerales menores. El litio se encuentra en salares de Chile, Bolivia y Perú.^{1,2} También se encuentra en el mar desde donde existe interés en su

extracción.³ Su extracción de los salares se efectúa por concentración del cloruro y precipitación del carbonato por evaporación solar.⁴

La estructura electrónica de metal alcalino más liviano le confiere al litio propiedades especiales. Su potencial de ionización (5.39 eV) es indicativo de su facilidad para formar el ión Li^+ . No existe ninguna evidencia sobre la existencia de estados de oxidación diferentes de +1. El elevado potencial de reducción (-3.045 V) es causa para que resulte imposible obtener el metal por electrólisis de sus sales en solución acuosa.

El poder polarizante del ión litio es el mayor de todos los iones alcalinos, confiriéndole una tendencia particularmente grande a solvatare y a formar uniones covalentes. El ión hidratado $\text{Li}^+(\text{aq})_n$ en agua posee un radio efectivo mayor que el del Cs^+ , estimándose a éstos en 3.40 Å y 2.28 Å respectivamente.⁴ En la naturaleza se encuentra formado por dos isótopos estables, ${}^6\text{Li}$ con un peso atómico de 6.0151247 y una abundancia de 7.5634% y ${}^7\text{Li}$ con un peso atómico 7.0160039 y abundancia natural de 92.4368%. Las propiedades nucleares de los isótopos del litio son muy diferentes, mientras el ${}^7\text{Li}$ ofrece una baja sección eficaz a la absorción de neutrones térmicos (0.037 barns), la sección eficaz de ${}^6\text{Li}$ es de 940 barns.⁵

El carbonato de litio es obtenido de minerales y salmueras naturales, formando la base de la producción técnica de todos los demás compuestos de litio. Un uso importante del carbonato de litio está en la fabricación de vidrios, esmaltes y cerámicas donde, después de su descomposición térmica a óxido, actúa como fundente reduciendo la viscosidad y aumentando la resistencia química. Otro uso importante está en la electrólisis del aluminio, donde reduce el punto de fusión del baño con economía de energía y otros materiales.

Otros compuestos y principales usos son el cloruro de litio (LiCl) para la producción de litio metálico, hipoclorito de litio (LiOCl) como agente desinfectante y decolorante, hidruro de litio (LiH) como agente selectivo de reducción de grupos polares como ésteres, amidas, nitrilos y otros. Existe así una amplia gama de aplicaciones de compuestos de litio tanto inorgánicos como organometálicos.⁴ Sin embargo, los mayores esfuerzos de la investigación en litio se concentran actualmente en su potencialidad en la tecnología de baterías secundarias y en el área nuclear, donde se presenta como el único combustible en la generación de energía por fusión termonuclear controlada de deuterio y tritio. El principio del reactor de fusión utiliza el deuterio extraído del agua de mar y el tritio, generado por el bombardeo neutrónico sobre una envoltura del mismo

reactor. La envoltura se encuentra tras una primera pared, constituida por algunos materiales de litio enriquecido en litio-6 que permite la generación autosostenida de tritio durante la operación del reactor.⁶

El eventual desarrollo de la tecnología de los reactores de Fusion DT a nivel comercial implica una gran demanda de ${}^6\text{Li}$ en el futuro. De ello el interés constante en contar con métodos de enriquecimiento óptimos. Entre los procesos de enriquecimiento de litio que han superado la etapa experimental, está el método de intercambio químico. Este proceso se basa en el contacto de una amalgama de litio con una solución de litio en agua o solvente orgánico. Los factores de separación reportados por este método están en el orden de 1.06-1.07, lo cual sigue motivando la obtención de conocimiento que puede ser útil en el desarrollo de nuevas tecnologías de enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$ o en el mejoramiento de las ya existentes.^{7,8}

El contacto de sistemas amalgama-binaria/solución en equilibrio conduce a un enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$ en la fase amalgama respecto a la solución. La razón de esta diferente distribución isotópica se debe a diferencias de energía libre (o funciones de partición) en el proceso de transferencia de los isótopos ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ entre ambas fases.

Las diferencias de energía libre son causadas fundamentalmente por diferencias en frecuencias vibracionales y rotacionales que dependen de la masa de los isótopos. Esta diferencia afecta finalmente a la constante del equilibrio que controla la distribución de los isótopos entre las fases, resultando diferente a la equipartición de los isótopos. El efecto se acrecienta cuando existe diferencia entre las fuerzas de los enlaces químicos a los isótopos que participan en el intercambio isotópico entre las fases. Sin embargo, existe un límite, dado que estas fuerzas deben permitir un intercambio rápido, lo cual ha sugerido la posibilidad de utilizar catalizadores que pudieran favorecer el proceso.⁹

La presencia de un metal ternario en la amalgama de litio ofrece la posibilidad de alterar el entorno del litio y las fuerzas de enlace a las que está sometido en la amalgama. La hipótesis principal de este trabajo supone que la incorporación de un metal ternario afecta las fuerzas enlazantes del litio amalgamado, lo cual puede reflejarse en modificaciones de estructura, de constantes cinéticas y de equilibrio isotópico que pudieran ser mayores o menores de acuerdo a la intensidad de estos enlaces.

El propósito de este trabajo es así realizar un estudio sistemático de la influencia de diversos metales

en las propiedades de amalgamas de litio, enfocando especialmente la atención en su incidencia en el equilibrio isotópico, en el comportamiento de la cinética de descomposición del sistema, y en los factores estructurales de la fase amalgama.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

Con objeto de ordenar el análisis de la bibliografía, comenzamos analizando las diversas características fisico-químicas de las amalgamas que se explican postulando la existencia de asociaciones o estructuras en estos sistemas líquidos. Se continúa analizando un método para el estudio experimental de las amalgamas que permite seguir su transformación por efecto de la adición de metales. En una tercera etapa, examinamos los aspectos cinéticos de la descomposición que sufren las amalgamas de litio en contacto con agua y el efecto catalítico de metales e impurezas. A continuación se definen algunos criterios útiles en la selección de metales para la formación de amalgamas ternarias. Con los antecedentes anteriores, se abordan finalmente los aspectos relativos al equilibrio isotópico tanto en sus aspectos prácticos como teóricos para, finalmente, terminar con una presentación del método de análisis isotópico de litio que ha sido adoptado para este trabajo.

2.1 CARACTERISTICAS FISICAS DE LAS AMALGAMAS

Los datos publicados para la solubilidad del litio en mercurio líquido a temperatura ambiente van desde 0.032 hasta 0.047 % en peso, indicándose un valor medio de 0.039%.¹⁰ Los resultados de las propiedades termodinámicas de amalgamas ternarias de Na con K, Rb, Cs o Sr investigadas por un método de equilibrio, muestran que para el proceso $M(\text{Hg}) = M^+ (\text{gas}) + e^- (\text{gas})$ ocurre disminución de la entalpía desde Li al Cs con un fuerte aumento de la entropía. Ello es consistente con la hipótesis que los metales alcalinos amalgamados están ionizados y que el electrón tiende a entrar a la fase mercurio desde la fase gaseosa.¹¹

La dependencia de la concentración de varias propiedades termodinámicas de sistemas binarios fundidos pueden ser interpretada por la formación de complejos químicos. Sin embargo, el solo cálculo de la energía libre de Gibbs mediante este modelo no es suficiente para demostrar explícitamente su existencia.¹²

La formación de celdas de concentración en amalgamas ternarias de litio con los metales Bi, Sn, Cd y Cu cuyos voltajes son sustancialmente altos, se explica mediante

la existencia de compuestos intermetálicos.^{13,14}

Un estudio de calores de solución en fase sólida de amalgamas ternarias de Li con Zn, Cd, Sn y Pb informa de distintas fases sólidas a 25 °C, lo cual da indicios de posibles interacciones entre estos metales y litio en fase líquida.¹⁵ El estudio del sistema LiSn líquido a 360-590° C utilizando celdas galvánicas demuestra la existencia de tres fases en las cuales se presentan compuestos de estequiometría nominal LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂, y Li₂₂Sn₅, dependientes de la temperatura y de la composición.¹⁶

La difracción de neutrones por aleaciones líquidas de LiSn es otra técnica que permite establecer el grado de orden que se aprecia de las estructuras en el líquido. Los resultados publicados por Ablas et al,¹⁷ muestran propiedades estructurales del sistema LiSn semejante a las del LiPb con una evidente transferencia de carga desde el litio al estaño.¹⁷ Un resultado semejante se obtiene por la medición difracción de neutrones, desplazamientos de Knight y resistividad eléctrica de los sistemas líquidos LiSn, NaPb, LiGe, KPb y RbPb. Estas medidas se explican por la existencia de compuestos intermetálicos formando racimos aniónicos en todos estos sistemas, aunque estos mismos autores exceptúan al sistema LiSn.¹⁸

Las aleaciones líquidas de mercurio con los metales alcalinos muestran un comportamiento especial de la energía termoeléctrica Q en función de la composición a temperatura constante: el valor de Q posee un mínimo a unos pocos porcentaje de átomos del metal alcalino.^{19,20} Esta situación ocurre entre otras para amalgamas de Cs y de Li, donde se observan variaciones sistemáticas en los valores de resistividad eléctrica y de potencia termoeléctrica al adicionar el metal a la aleación líquida.^{21,22} Las funciones de correlación de las propiedades de estos sistemas dan cuenta de transferencias de carga del Li al Hg y cambios estructurales donde parece muy importante la correlación átomo-átomo.²³

Por otra parte, el estudio de propiedades termodinámicas dependientes de la concentración de aleaciones líquidas litio-cadmio sugirieren un modelo de interacciones basadas en pares.²⁴ De acuerdo a la clasificación propuesta por Kozlovsky et al,¹¹ las amalgamas de los metales alcalinos, alcalino-térreos y algunas tierras raras forman compuestos, observándose interacciones entre los metales en aleaciones líquidas. Los demás metales se presentan en cambio como átomos estadísticamente distribuidos formando soluciones.¹¹

De acuerdo a la revisión de estos autores, los potenciales de celdas de concentración de amalgamas ternarias tiene una variación lineal con $\log([A_1]/[A_2])$, donde $[A_1]$ y $[A_2]$ son las concentraciones de los metales en el electrodo, cuando no hay interacción entre los metales amalgamados. Sin embargo, se observan desviaciones de la linealidad en las amalgamas ternarias de Au-Zn, Au-Cd, Au-Sn, Au-In, Cu-Zn, Cu-Sn, Sb-Zn, Sb-Cd, Sb-In, Ni-Sn las cuales se explican por interacciones intermetálicas.¹¹

Del análisis anterior, se aprecia que los resultados de diversas técnicas de medición se explican postulando la existencia de interacciones y compuestos intermetálicos. Considerando propiedades electroquímicas de las amalgamas, la Voltametría de Redisolución Anódica VRA, (Anodic Stripping Voltammetry, ASV) constituye uno de los métodos más precisos para estudiar estos compuestos intermetálicos en amalgamas. Permite también estudiar los efectos del medio y la interferencia de metales en el análisis por desnudamiento potenciométrico.^{25,26}

La presencia de metales codepositados en el electrodo impide un desnudamiento cuantitativo, a menos que las concentraciones de todos sean extremadamente bajas. Ello se manifiesta en la aparición de nuevos

máximos debido a interacciones en el seno de la amalgama. Este efecto, que ha sido particularmente problemático cuando se analizan metales trazas debido a la aparición de señales voltamétricas, crece con el tiempo de reposo del electrodo e interfiere con las señales de los elementos trazas.^{27,28} La voltametría de redisolución anódica (VRA) ha permitido postular la existencia de diferentes intermetálicos en amalgamas tales como CdAg(Hg) y ZnCo(Hg) por la aparición de nuevos máximos de corriente con reducción o eliminación de señales de oxidación de los metales puros.^{11,29}

2.2 VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA

La técnica VRA puede aplicarse con electrodos de mercurio como electrodo de trabajo en diversas formas pudiendo éstos ser de pozo, gota colgante o película.³⁰ Sin embargo, el Electrodo de Película de Mercurio (EPM) ha sido el más estudiado como electrodo de trabajo en VRA para la determinación de trazas de iones de metales pesados en solución acuosa.³¹ Su funcionamiento es muy sensible a la presencia de intermetálicos en la amalgama.³²

Los EPM se pueden obtener por electrólisis,^{32,33} raspando el soporte sobre una lija fina sumergida en

la homogeneidad de la amalgama diluída. El proceso que caracteriza a la VRAPD es la reoxidación gradual de los componentes de la amalgama mediante un barrido lineal en el sentido positivo a una velocidad de 2 a 20 mV/s, sobre el cual se sobrepone un pulso de potencial de onda cuadrada. La onda tiene una amplitud de 25 a 50 mV con una duración de 50 ms y una velocidad de repetición de 0.5 a 5 segundos. La técnica mide la corriente antes del pulso y justo antes que el pulso termine en la sección en que la razón corriente faradaica/corriente no-faradaica es máxima, registrando la diferencia de ambas señales como respuesta de corriente.³⁷

El pico de corriente registrada está dado por la ecuación:³⁸

$$i_p = 0.138 \frac{Q_m}{t} \quad [1]$$

donde Q_m es la carga en Coulombs producida por el metal total en el electrodo y t es el ancho del pico en segundos. Es claro de esta ecuación que la intensidad de corriente es proporcional a la concentración del metal que se oxida a ese potencial, cuya posición es característica del tipo del metal que originalmente estaba en solución.³⁹

Se estima que los compuestos intermetálicos son de formación lenta. Esta característica es aprovechada de hecho para el análisis elemental por métodos voltamétricos en el que los compuestos intermetálicos interfieren negativamente.^{40,41} Así mismo, las señales nuevas que aparecen cuando el metal permanece amalgamado por más de 60 hrs. son atribuibles a especies intermetálicas.^{28,42}

El Electrodo de Película de Mercurio es así un sensor que, en un medio no acuoso y técnicas como la VRAPD, permite estudiar las corrientes de oxidación de compuestos intermetálicos en amalgamas ternarias de metales alcalinos.

2.3 DESCOMPOSICION DE AMALGAMAS

La descomposición de amalgamas de metales alcalinos en contacto con agua es especialmente relevante en procesos de enriquecimiento isotópico del litio por el método del intercambio químico.⁵ Esta reacción ha sido estudiada bajo diferentes condiciones de temperatura, acidez de la solución etc.^{43,44,45}



La reacción tiene gran incidencia en la obtención industrial de hidróxido de sodio.^{46,47} Este proceso es catalizado por metales como Ti y otros metales como Fe, Co, Mn, Cd, Ni solos o formando aleaciones, pudiendo combinarse con grafito en condiciones apropiadas de presión y temperatura.⁴⁸

2.4 CRITERIOS DE SELECCION DEL METAL TERNARIO

Los metales V, Fe, Nb, Mo, Ta, Cr y W se caracterizan por su resistencia al ataque del Hg.⁴⁹ Los metales alcalinos reaccionan con el agua, los alcalino térreos lo hacen cuando están amalgamados. Aunque las aleaciones AlLi tienen diversas aplicaciones, el uso del aluminio como metal ternario es problemático pues bajo las condiciones experimentales el aluminio forma el hidróxido.⁵⁰

La entalpía de formación (ΔH) de aleaciones de litio es otro parámetro útil para la selección del metal ternario. Mientras el ΔH de formación de aleaciones de

LiMg es pequeño,⁵¹ las aleaciones de litio con Ag, Pb, Tl, In y Bi exhiben valores de ΔH más negativos.⁵²

Por la facilidad de difusión en el mercurio y su reducido costo, pueden considerarse los elementos Cu, Zn, Cd, Sn, Pb y Bi.⁴⁹ La reactividad de estos metales con soluciones alcalinas es variada: mientras el cobre puede ser suficientemente inerte a las bases fuertes, el zinc se disuelve en éstas por su tendencia a formar cincatos. En condiciones normales, el silicio es muy poco reactivo; el Sn es algo más reactivo y el Pb lo supera en reactividad. Estos dos últimos elementos son atacados lentamente por soluciones alcalinas en frío y rápidamente en caliente, formando estañatos y plumbatos.⁵⁰

El Sn y Cd poseen densidades electrónicas y electronegatividades muy cercanas a las del mercurio.⁵³ Esto es de interés al momento de seleccionar el metal ternario por la homogeneidad electrónica que podría observarse en torno al litio amalgamado.

Aunque el litio forma diversas aleaciones con Bi, Cd, Cu y Sn, cuya caracterización es bien conocida,¹⁰ se ha encontrado que la reacción de los metales amalgamados es influenciada por el orden en que éstos son incorporados al mercurio. Así por ejemplo, una mezcla Cu

y Cd amalgamada produce fases cuya identidad depende de la secuencia en la introducción de los metales a la amalgama.⁵⁴ Las solubilidades de estos metales en mercurio son: Bi 1.46%, Cd 5.86%, y Cu 0.002%.¹⁰

2.5 INTERCAMBIO QUIMICO

La separación isotópica de ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$, por intercambio químico del ión litio en contacto con la amalgama binaria de litio, es un método que ha sido investigado para numerosos solventes y condiciones. El factor de separación α , determinado para este sistema se encuentra entre 1.028 y 1.085.⁽³⁵⁾ En sistemas acuoso-orgánico y orgánico-orgánico el efecto isotópico es poco significativo ($\alpha = 1.005$) indicando que la forma química del ión Li^+ es muy similar en ambas fases.⁵⁵

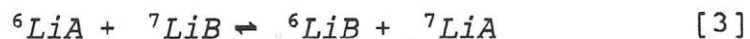
La amalgama de litio es un buen agente reductor; ello limita la cantidad de solventes que pueden ser utilizados en los sistemas de contacto para lograr el intercambio isotópico en equilibrio. En todos los estudios informados hasta la fecha, la amalgama de litio se lleva al equilibrio con una fase acuosa u orgánica conteniendo un compuesto de litio. La velocidad del proceso de intercambio es extremadamente rápida y siempre se observa una concentración de ${}^6\text{Li}$ en la fase

amalgama.^{35,55,56}

2.6 CONSIDERACIONES TEORICAS DEL EQUILIBRIO ISOTOPICO

La separación isotópica del litio ha sido investigada por distintos métodos tales como: láser,⁵⁷ espectroscopía de radiofrecuencia,⁵⁸ cromatografía de intercambio iónico,⁵⁹ fotoionización solar,⁶⁰ plasma rotatorio,⁶¹ intercambio químico con compuestos macrocíclicos,⁶² electromagnético,⁶³ electromigración⁶⁴ e intercambio químico con amalgamas.⁶⁵

La teoría estadística del intercambio isotópico entre dos fases inmiscibles en equilibrio de la forma:



establece que si cada molécula en las fases A y B contiene un átomo de litio, la constante de equilibrio K para el intercambio está dada por:

$$K = \frac{[{}^6\text{LiB}][{}^7\text{LiA}]}{[{}^6\text{LiA}][{}^7\text{LiB}]} = \frac{\frac{[{}^6\text{LiB}]}{[{}^7\text{LiB}]}}{\frac{[{}^6\text{LiA}]}{[{}^7\text{LiA}]}} \quad [4]$$

El grado de separación isotópica se expresa mediante el factor de separación elemental α^* , definido como:

$$\alpha^* = \frac{\frac{N'}{1-N'}}{\frac{N''}{1-N''}} = \frac{R'}{R''} \quad [5]$$

donde N' y N'' son las fracciones molares de la especie isotópicas de interés en la fracción enriquecida y empobrecida del sistema respectivamente y R es así la abundancia relativa en cada fracción.

Dada la relación $[^6\text{Li}] \ll [^7\text{Li}]$, es posible determinar las fracciones molares como:

$$\frac{N'}{1-N'} = \frac{1}{n} \frac{[^7\text{Li}_{n-1}^6\text{LiB}]}{[^7\text{Li}_n\text{B}]} \quad [6]$$

y

$$\frac{N''}{1-N''} = \frac{1}{m} \frac{[^7\text{Li}_{m-1}^6\text{LiA}]}{[^7\text{Li}_m\text{A}]} \quad [7]$$

Dividiendo la ecuación [6] por la ecuación [7], se obtiene:

$$\alpha^* = \frac{m}{n} K \quad [8]$$

Esta expresión muestra que, cualquiera sea la estequiometría de la reacción de intercambio, el factor de separación elemental, α^* tiene directa dependencia con la constante de equilibrio.

La separación isotópica del litio por el método de intercambio químico corresponde al siguiente equilibrio:



mediante la cual, el ${}^6\text{Li}$ se concentra en la fase amalgama y el factor de separación corresponde a la constante de equilibrio.

La determinación de un valor de α^* para la fase gaseosa, puede obtenerse a través de datos puramente espectroscópicos.⁶⁶ En esta fase, las constantes de equilibrio de reacciones de intercambio isotópico se caracterizan por ser levemente diferentes de la unidad. Su cálculo está sometido a serias imprecisiones, dado que la variación de la energía libre del equilibrio resulta de una diferencia de números grandes. Un método más simple y directo utiliza las razones de funciones de

partición.⁶⁸ El cálculo del factor de separación α para la reacción de intercambio, como la razón de funciones de partición de cada fase, demuestra que los mayores valores de α se obtienen para las reacciones con enlaces químicos mayormente diferenciados a los átomos isotópicos entre las dos moléculas intercambiantes. Se observa sin embargo, un desmedro en la velocidad de intercambio, la que en muchos casos resulta muy baja.^{67,68}

La teoría estadística de Bigeleisen permite demostrar que las funciones de partición crecen con la energía del enlace químico al elemento isotópico, deduciendo así que el isótopo pesado de A se concentra preferentemente en la especie molecular con los enlaces más fuertes, mientras que los isótopos livianos están favorecidos en la especie con los enlaces más débiles, siendo el estado gaseoso sin enlaces hacia A el óptimo teórico. Zhavoronkove et al, en 1978, resumió esta teoría indicando que los mayores factores de separación isotópica se encuentran en reacciones de intercambio en las cuales existe una gran diferencia en tres aspectos:⁶⁹

1. Estado de oxidación del elemento isotópico.
2. Tipo de ligantes coordinados.
3. Configuración de las esferas de coordinación.

Podemos inferir de esta teoría que, dependiendo de la magnitud de la fuerza de los enlaces al litio en aleaciones metálicas líquidas, se podrían obtener factores de separación diferentes a los observados en el sistema binario LiHg líquido, si se modificara el entorno del litio en la aleación en contacto con la fase acuosa de LiOH. Es claro empero, que en condiciones normales de presión y temperatura no es posible contactar una aleación binaria líquida de litio que no sea una amalgama. Sin embargo, podría aproximarse a este sistema si incluyéramos metales ternarios a la amalgama líquida de litio, en concentraciones suficientemente altas como para suponer un entorno al litio distinto del entorno de la amalgama binaria, y suficientemente baja para no perder la fluidez que permita un rápido intercambio isotópico entre fases líquidas.

2.7 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA MASA

Por último, existen dos propiedades características de los procesos de separación isotópica por intercambio químico:

1. Todos los factores de separación isotópica por intercambio químico se aproximan a la unidad, esto es $\alpha = 1.000$ a temperatura infinita.

2. Al aumentar el peso atómico disminuye la diferencia relativa entre los isótopos del elemento y crece la dificultad para su separación isotópica. Así, el valor de α decrece con la masa, cuando se va de isótopos livianos a pesados.^{70,71}

El efecto de la temperatura en el valor de α puede estudiarse a través de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\frac{d \ln \alpha}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad [10]$$

Suponiendo que el cambio de la entalpía del intercambio isotópico es independiente de la temperatura en un rango estrecho, esta ecuación permitirá obtener conclusiones respecto a los enlaces de las especies de litio que participan en el equilibrio isotópico.

Por último durante la formación electrolítica de amalgamas de litio se induce un efecto isotópico principalmente de tipo cinético, sin embargo este efecto es transitorio y ocurre en el mismo sentido al intercambio isotópico del equilibrio.^{72,73}

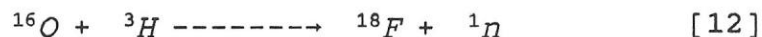
2.8 ANALISIS ISOTOPICO

La determinación de factores de separación isotópica del litio implica disponer de un método para determinar razones isotópicas ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$. La espectrometría de masas permite determinar razones isotópicas en una sola operación, existiendo diferentes procedimientos para el análisis isotópico de litio.⁷⁴

Un método a nuestro alcance para determinar la razón isotópica del litio, utiliza las propiedades nucleares diferentes para estos isótopos.^{75,76} El método, consiste en irradiar la muestra de litio con neutrones térmicos a densidades de flujo relativamente bajas $\phi < 10^{13}$ neutrones/cm²s, con lo cual se produce la reacción:



Si no hay reacciones secundarias del tritio formado la cantidad de tritio es proporcional al ${}^6\text{Li}$ presente en la muestra. Si la muestra está en medio acuoso u otro con alto contenido de oxígeno, ocurre la reacción secundaria inducida:



El Fluor-18 tiene una vida media de 110 min emitiendo una radiación de aniquilación de 0.635 MeV por el 97% de sus desintegraciones que puede ser captada por espectrometría gamma a los 511 KeV. El método usa una muestra de referencia, de abundancia isotópica conocida, irradiada simultáneamente con la muestra a analizar.

El número de núcleos de tritio N_T , formados durante la irradiación de ${}^6\text{Li}$ está dado por la relación.⁷⁷

$$N_T = [{}^6\text{Li}] N_o V \sigma_{n,t} \phi_t f t \quad [13]$$

con: $[{}^6\text{Li}]$ = Concentración de litio-6, [g/ml].

$$N_o = 6.023 \times 10^{23} \quad [\text{mol}^{-1}].$$

V = Volumen de la muestra, [ml].

$\sigma_{n,t}$ = Sección eficaz para la reacción [19], [cm^2].

ϕ_t = Flujo de neutrones térmicos no perturbados, [$\text{n}/\text{cm}^2\text{s}$].

t = Tiempo de irradiación, [s].

f = Constante de autoapantallamiento y depresión del flujo neutrónico.

A diferencia del método de espectrometría de masas que mide razones isotópicas en forma directa, por este método sólo se mide la concentración $[{}^6\text{Li}]$. Por ello es

necesario medir la concentración de litio total por métodos analíticos estándares, y de esta manera conocer la concentración de ${}^7\text{Li}$ por diferencia. La comparación de ambos métodos espectrometría gamma y espectrometría de masas muestra ventajas significativas para el primero, como método de rutina para el análisis de ${}^6\text{Li}$ en muestras líquidas.⁷⁸

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.-

El problema que se identifica en este trabajo es determinar la existencia de condiciones que pudieran aumentar el enriquecimiento isotópico en el sistema amalgama de litio/hidróxido de litio acuoso.

Como una aproximación al problema se plantea la hipótesis que la modificación del entorno del litio amalgamado induce modificaciones estructurales en el líquido, afectando el comportamiento cinético de la descomposición de la amalgama en contacto con agua y el intercambio isotópico del litio.

Esta hipótesis conduce a las siguientes hipótesis experimentales:

- a. El equilibrio isotópico es suficientemente rápido para ser detectable al término del período de contacto.
- b. La descomposición de la amalgama es suficientemente lenta para permitir el equilibrio isotópico y la

separación de fases para el análisis de ${}^6\text{Li}$.

c. Los compuestos intermetálicos son de lenta formación, en relación al intercambio isotópico.

El hecho que en la amalgama de litio se encuentre otro elemento, seleccionado entre aquellos con que forma aleaciones binarias de fases estables y/o inertes a la descomposición, hace suponer que nuevas especies intermetálicas facilitan o dificultan reacciones de intercambio de acuerdo a la fuerza de los enlaces y electronegatividad del metal coordinado en la fase amalgama.

El primero de los objetivos experimentales que es necesario lograr, es determinar la existencia de un metal que pueda afectar el entorno del litio en una amalgama ternaria, pero sin que su probable actividad catalítica afecte la estabilidad del sistema. Los antecedentes expuestos conducen a seleccionar al Bi, Cd, Cu y Sn para evaluar la estabilidad de amalgamas ternarias con litio.

Por otra parte, el metal debe ser lo suficientemente soluble para formar amalgamas de alta concentración, pero sin llegar a afectar la fluidez de la amalgama y luego el intercambio químico.

4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.-

Las condiciones impuestas al trabajo en la sección anterior orientan la metodología seguida en los procedimientos experimentales. Primeramente se explican la preparación de la solución de LiOH, de la amalgama binaria de litio, y de los metales que fueron considerados para ser ensayados como elemento ternario en la amalgama de litio. A continuación se describen los procedimientos para evaluar la estabilidad de la amalgamas ternarias en contacto con agua y seleccionar el metal ternario. Se continúa con la descripción del método voltamétrico seguido para estudiar la estructura de la amalgama, se escogieron litio y potasio, para el estudio voltamétrico con objeto de comprobar los efectos observados en un metal. Las técnicas seguidas para el contacto de fases contemplan un período de 60 minutos, para permitir una alta concentración de compuestos intermetálicos, que sea detectable voltaméricamente.

Con objeto de correlacionar los resultados voltamétricos con otras propiedades del sistema, se

estudia la cinética de la descomposición de la amalgama ternaria en contacto con agua y las características del intercambio isotópico del litio entre las fases en contacto.

Se termina con la metodología de los análisis elementales e isotópicos para calcular el factor de separación de cada contacto.

4.1 SOLUCION STOCK DE HIDROXIDO DE LITIO

Se preparó una solución stock de LiOH de concentración aproximadamente 2.5 M disolviendo LiOH.H₂O (Aldrich, P.A.) en agua previamente deionizada y desgasada de carbonato mediante burbujeo de argón. Esta solución se usó en la formación de las amalgamas de litio para los estudios cinético y de intercambio químico.

El agua utilizada en todos los experimentos fue purificada en un desionizador Kotterman Modelo 7012, el cual entregaba agua con conductividades menores a 1 micro-Siemens (10^{-6} Mho).

La preparación de la solución stock de LiOH resultó lenta con formación de un precipitado de carbonato de litio por la reacción con el CO₂ del aire. La solución

transparente se logró por desgasificación previa del agua con burbujeo de argón y posterior filtración del precipitado. La solución stock fue almacenada en botellas de polietileno de alta densidad, cerradas después de un burbujeo de argón. La concentración de litio en esta solución aseguraba la disponibilidad del metal, al final de la electrólisis.

4.2 PRODUCCION ELECTROLITICA DE AMALGAMAS

La formación electrolítica de la amalgama de litio se realizó en una celda de electrólisis como la muestra la Figura 1. La celda consistió en un vaso cilíndrico de vidrio Pyrex de 53 mm de diámetro por 80 mm de alto de fondo cónico evacuable por una llave de vidrio. El cátodo consistió en un pozo con 25 ml de mercurio y contacto de alambre de platino. La celda se llenó con 50 ml de solución stock de LiOH 2.5 M en la cual se sumergió un ánodo. El ánodo consistió en un disco de acero inoxidable AINSI 316 de 5 cm de diámetro que se ubicó paralelo a la superficie del mercurio a una distancia de 2 cm aproximadamente. El disco contaba con perforaciones de 1 a 3 mm de diámetro para permitir el ascenso de burbujas de los gases producidos y una perforación central, por la que pasaba el eje de una hélice que agitaba la interfase a una velocidad de 125 rpm.

Las electrólisis de la solución de LiOH stock se efectuaron a temperatura ambiente y a potencial controlado utilizando una fuente de poder Hewlett-Packard 6448-B con capacidad para 0-600 V y 0-1.5 A de corriente continua. El potencial fue ajustado de modo de tener una corriente de 1 Amp, medida con un amperímetro analógico de la Standard Electric Co. Ltd. modelo ST-38 DC para 1 A. El término de la electrólisis se fijó, midiendo la carga circulada (Q_{ef}) con un integrador de corriente. Este está basado en un amplificador operacional como integrador de tensión que integraba la tensión como caída de una resistencia patrón. Este instrumento fue fabricado en el laboratorio de electrónica del CEN La Reina y acondicionado para estas mediciones.

La electrólisis sin baño termostatzado produjo un alza de temperatura de 2 °C/hr que no afectó al proceso. Por este resultado no se controló la temperatura.

4.3 AMALGAMA DE LITIO DE STOCK

La solubilidad del litio en mercurio es 0.034% a temperatura ambiente.¹⁰ Con objeto de no alcanzar ese límite y normalizar el consumo eléctrico, se definió como concentración máxima el valor de 0,030% para la amalgama de litio preparada por electrólisis. Dado que en cada

preparación se utilizaron distintas cantidades de mercurio, fue necesario estimar cada vez la carga eléctrica necesaria para alcanzar tal concentración límite.

El mercurio usado fue de calidad comercial 99.5% de pureza, envasado en cilindros de fierro y de procedencia china (Diamond & Shamrock de Chile S.A.I.). Para su uso, fue limpiado de las impurezas superficiales de óxido de fierro provenientes del envase, mediante su paso por un embudo de papel filtro con un agujero, en el cual se retuvo la película de óxido antes de pasar la última gota de mercurio.^{49,79}

El análisis químico cualitativo por fluorescencia de rayos X no mostró impurezas detectables en mercurio.

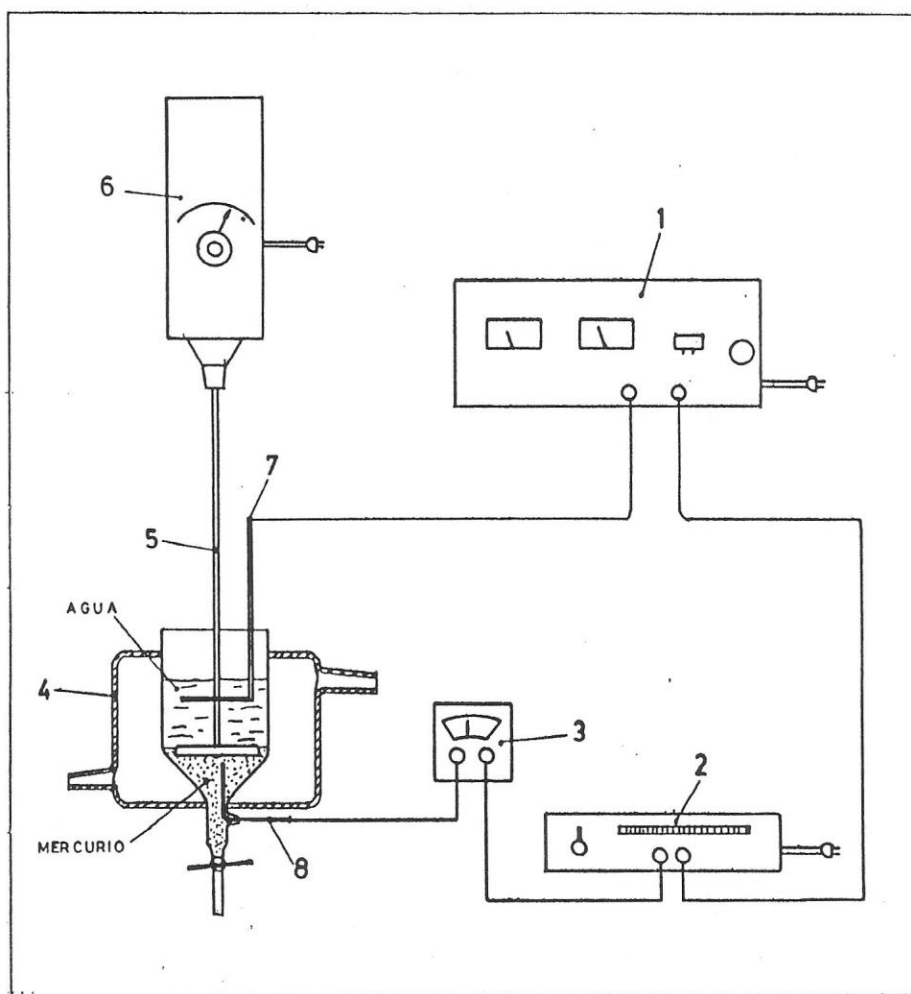
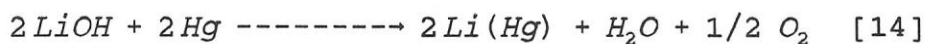


Figura 1. Celda Para Electrólisis de Preparación de Amalgamas.

Partes: 1-Fuente de poder (Hewlett-Packard 6448-B,DC). 2-Integrador de Corriente (Descrito en texto). 3-Amperímetro (Std. Electric Mod. ST-38). 4-Celda (Pyrex). 5-Eje forrado en Teflón. 6-Agitador (Caframo Mod. Heidolph). 7-Anodo (Acero inoxidable). 8-Cátodo (Pt/Hg).

En todas las preparaciones de amalgamas binarias de litio se usó mercurio fresco.

La electrólisis se efectuó bajo campana para extraer el hidrógeno producido por la descomposición de la amalgama de litio y el oxígeno producido por la electrólisis:



La extracción de la amalgama producida se hizo por la llave inferior de la celda, hacia matraces secos, sellados con grasa de silicona y en ambiente de argón para evitar la descomposición de la amalgama de litio por la humedad ambiental o por la reacción con nitrógeno:



El nitruro de litio se observó en amalgamas expuestas al aire ambiental, caracterizado como una costra gris oscuro sobre el mercurio. Amalgamas reposadas al aire por varios días terminaban con gruesas costras, sin detectar litio en la fase mercurio. El Li_3N reacciona con agua, según la reacción:



La masa de litio electrolizada efectivamente m_{ef} , fue calculada a partir de la carga medida Q_{ef} , como:

$$m_{ef} = \frac{A Q_{ef}}{F} \quad [17]$$

La electrólisis de preparación de amalgamas de litio consistió en aplicar un potencial de 3.4 V, que resultó del ajuste de la corriente a 1 A, durante el tiempo necesario para circular una carga Q que cumpliera la relación $Q/M = 4.38$ C/g. Esto permitió obtener concentraciones de litio amalgamado en el orden de 0.026%. Los valores obtenidos del análisis de las muestras siempre resultaron inferiores al calculado, debido a la descomposición de la amalgama de litio en contacto con el agua presente en la celda de electrólisis. Tal descomposición impidió estimar datos exactos de la eficiencia del proceso.

4.4 AMALGAMAS BINARIAS DE Bi, Cd, Cu y Sn

Las amalgamas binarias de los metales seleccionados pueden ser preparadas por la vía electrolítica o por mezcla directa del mercurio con el metal. Las amalgamas de los metales seleccionados fueron preparadas por mezcla directa, al aire y a temperatura ambiente.

El Bi (metal 99.99% purís. granulado, Fluka AG) viene con una película de color gris oscuro producto de la reacción de oxidación al contacto con el aire.⁴⁸ El óxido de bismuto impide la amalgamación del metal. La preparación de la amalgama 1.4% consistió en sumergir el metal flotante sobre el mercurio, lavando la película de óxido con HNO₃ diluído agregado con agitación y posterior lavado con agua.

El Cd (metal 99.99% purum, en barra, Fluka AG) se disuelve fácilmente en mercurio formando amalgamas estables. La preparación de amalgama se hizo poniendo cadmio metálico en contacto con mercurio puro durante 3 días. Tras la disolución de la barra se obtuvo una amalgama de concentración inicial de 3.32 ± 0.05 % en Cd. Esta concentración se fue reduciendo hasta 1.67 ± 0.01 % por su uso sucesivo en los contactos con LiOH acuoso.

El Cu (metal P.A. en polvo, Fluka AG) forma amalgamas diluídas. Dada su baja solubilidad en el mercurio, su preparación en forma saturada ~ 0.002 %, se hizo por contacto Cu-Hg dejándolo reposar por más de 4 días.

El Sn (metal 99.5% granulado Fluka AG) fue amalgamado al 0.62% en forma semejante al cadmio.

Las amalgamas saturadas fueron liberadas del exceso de metal y de sus óxidos con un embudo de papel filtro agujereado tras algunos días de reposo. Los productos se almacenaron en frascos de polietileno de alta densidad. Estas amalgamas fueron analizadas y utilizadas en experimentos sucesivos.

Para establecer la reactividad de los metales amalgamados al contacto prolongado con LiOH acuoso, se puso 10 g de la amalgama en contacto con 10 ml de solución LiOH stock a 27 °C, recogiendo alícuotas de 0.5 ml de la solución acuosa durante el tiempo de contacto y midiéndose la variación de la concentración del metal en la solución acuosa.

4.5 AMALGAMAS TERNARIAS

Amalgamas del tipo $LiM(Hg)$ con $M = Bi, Cd$ y Cu , fueron preparadas a partir de 40 g de amalgama binaria $M(Hg)$ utilizadas en la celda de electrólisis como pozo catódico y con 40 ml de solución stock de LiOH como electrolito soporte. La electrólisis se efectuó en condiciones ambientales, durante el tiempo necesario para obtener la carga requerida. Un ejemplo de las condiciones generales de preparación de estas amalgamas puede verse en la Tabla siguiente.

TABLA 1. CONDICIONES TIPO DE ELECTROLISIS PARA LA
OBTENCION DE AMALGAMAS DE LITIO, Li(Hg) y
LiM(Hg), CON M = Bi, Cd y Cu.

Amalgama	Hg [g]	Potencial [V]	Q requerido [C]	Q _{ef} [C]	Litio % _{calc.}
LiHg	506	3.0	2110	2276	0.034
LiBiHg	486	3.0	2031	2299	0.034
LiCdHg	568	3.0	2368	2581	0.033
LiCuHg	646	3.0	2697	2850	0.031

Nota: %_{calc.} = Porcentaje calculado a partir de Q_{ef}.

4.6 VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA POR PULSO DIFERENCIAL

Una vez seleccionado experimentalmente el metal ternario de entre los elementos candidatos, se procedió a estudiar las características voltamétricas de la amalgama ternaria. La celda utilizada fue construída según diseño descrito en la literatura.⁸⁰ Se seleccionó esta celda por su sensibilidad frente a intermetálicos cuando se trata de análisis de trazas metálicas.^{32,81,82}

Las características del electrodo rotatorio de película de mercurio son determinantes en el estudio del efecto de metales ternarios en las propiedades voltamétricas de la amalgama de litio.

La celda se construyó en cuarzo Vitreosil y estuvo provista de un sistema de agitación que consiste en un eje de acero inoxidable AINSI 316 montado con un rodamiento sobre una estructura de plástico Technil, que cerraba la celda. El electrodo rotatorio de película de mercurio, se depositó sobre un disco de carbono - vítreo de 28 mm² de área, adaptado de un electrodo plano de carbono vítreo (EG&G, PARC, modelo G0021). Durante el depósito se mantuvo en rotación a 2000 RPM (Agitador Caframo Modelo Heidolph). La atmósfera de la celda se mantuvo con flujo de argón y la temperatura se fijó en 25 °C sumergiéndola en un baño termostatzado, como se muestra en la Figura 2.

La investigación voltamétrica se hizo utilizando un Electrodo de Calomelano Saturado (ECS) como referencia. Tal electrodo se conectó a la celda a través de capilar Luggin. El sistema fue comandado a través de un Analizador Polarográfico PARC, Modelo 174A, conectado a un Registrador XY PARC, Modelo RE0074.

La celda para el depósito in-situ de mercurio sobre el electrodo de carbono vítreo de 0.28 cm^2 de área fue cargada con 5-7 ml de una solución desgasada con argón, de Cloruro de Hg (II) 0.2-0.3 M en DMSO con Perclorato de Tetraetilamonio (PTEA) 0.1 M empleado como electrolito soporte. Concentraciones menores de mercurio no permitieron producir la película, la que se preparó cada vez que se cargaba la celda.

El depósito se efectuó con un potencial constante de -1.5 V que se aplicó durante 5 min, bajo agitación y a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. El electrodo de carbono-vítreo se hizo rotar a 2000 RPM durante el depósito.

Una vez depositada la película de mercurio, la cual fue visible a través de la celda, se agregaron alícuotas de 0.03 ml aproximadamente, de soluciones de NaCl o KCl (P.A. Merck), LiCl (P.A. J.T. Backer Chem. Co.). La solución de CdCl_2 fue preparada a partir de Cadmio metálico (Fluka AG) el que se hizo reaccionar con HCl concentrado. Todas estas sales fueron disueltas en DMSO (Merck y Fluka AG) con PTEA (Fluka AG) 0.1 M. El depósito de los metales K y Cd se efectuó del mismo modo que el del mercurio, siguiendo el mismo período de reposo predeterminado entre 30 s y 3 días, sin potencial aplicado.

Terminado el período de reposo, el potencial del electrodo de trabajo se barrió anódicamente desde el potencial de depósito, hacia potenciales más positivos a una velocidad de barrido de 1 mV/s con el electrodo en reposo en un rango de 3.0 V. Las condiciones del modo Pulso Diferencial fueron: Velocidad de repetición del pulso, 0.5 s; Potencial del pulso, 25 mV, registrándose la diferencia de corriente de oxidación de los metales amalgamados, producida por el pulso superpuesto al barrido. Como alternativa, el puente salino fue reemplazado por un disco de cuarzo Vycor de 4 mm de diámetro por 3 mm de largo, unido a un capilar Luggin a través de un tubo de Teflón termocontractable (PARC Electrochemical Accessories NG-0100).

Como solución de trabajo de potasio se usó KCl en DMSO con PTEA 0.1 M (DMSO/PTEA). Esta solución se preparó por dilución de 0.10 ml de una solución saturada de KCl en DMSO/PTEA en 10 ml de solución DMSO/PTEA, así $[KCl, DMSO/PTEA] \leq 0.0002 M$.

Las condiciones instrumentales para el depósito de mercurio y litio y posterior redisolución anódica del electrodo fueron las mismas que las empleadas para el potasio, excepto el potencial de depósito que para el litio fue de -2.00 Volts.

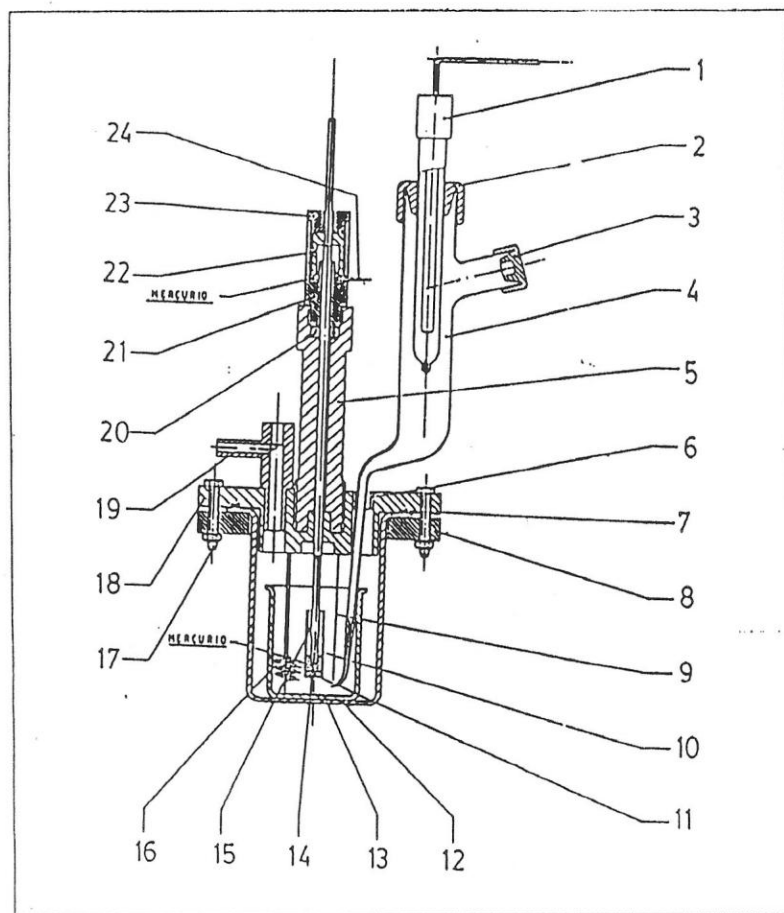


Figura 2. Celda Voltamétrica de Electrodo Rotatorio.⁷⁹

Partes: 1-Electrodo de referencia (ECS). 2- y 3-Tapones. 4-Capilar Luggin. 5-Soporte del eje de rotación. 6-Buje. 7-Aro sello. 8-Flange inferior. 9-Aguja. 10-Tubo. 11-Electrodo rotatorio (Carbón-vítreo). 12- y 13-Vasos. 14-Eje de rotación. 15-Buje. 16-Contraelectrodo (Platino). 17-Perno. 18-Flange superior. 19-Salida de gases. 20-Rodamiento. 21-Cubeta para mercurio. 22-Campana de contacto. 23-Tapón. 24-Contacto (Platino).

4.7 CONDICIONES DE CONTACTO DE FASES

AMALGAMA/SOLUCION ACUOSA

Para el estudio de la cinética de la descomposición de las amalgamas en contacto con el agua al igual que la reacción de intercambio isotópico entre el litio amalgamado y el presente en la solución acuosa de LiOH en equilibrio, se montó otra celda como se muestra en la Figura 3.

La celda de contacto consistió en un vaso cilíndrico de vidrio Pyrex de 68 mm de diámetro interno, 90 cm de alto y de fondo plano con una llave de evacuación rápida. Se llenó con 35 ml (400 g) aproximados de amalgama y 40 ml de LiOH 0.6 M. La celda contó con una doble camisa por la que circuló agua desde un baño termostatzado, con objeto de controlar la temperatura de contacto. La interfase se agitó con una hélice en rotación a 125 rpm. La toma de muestras se hizo desde la fase acuosa durante el contacto; por evacuación de la celda se retiraron las muestras de amalgama para el análisis isotópico.

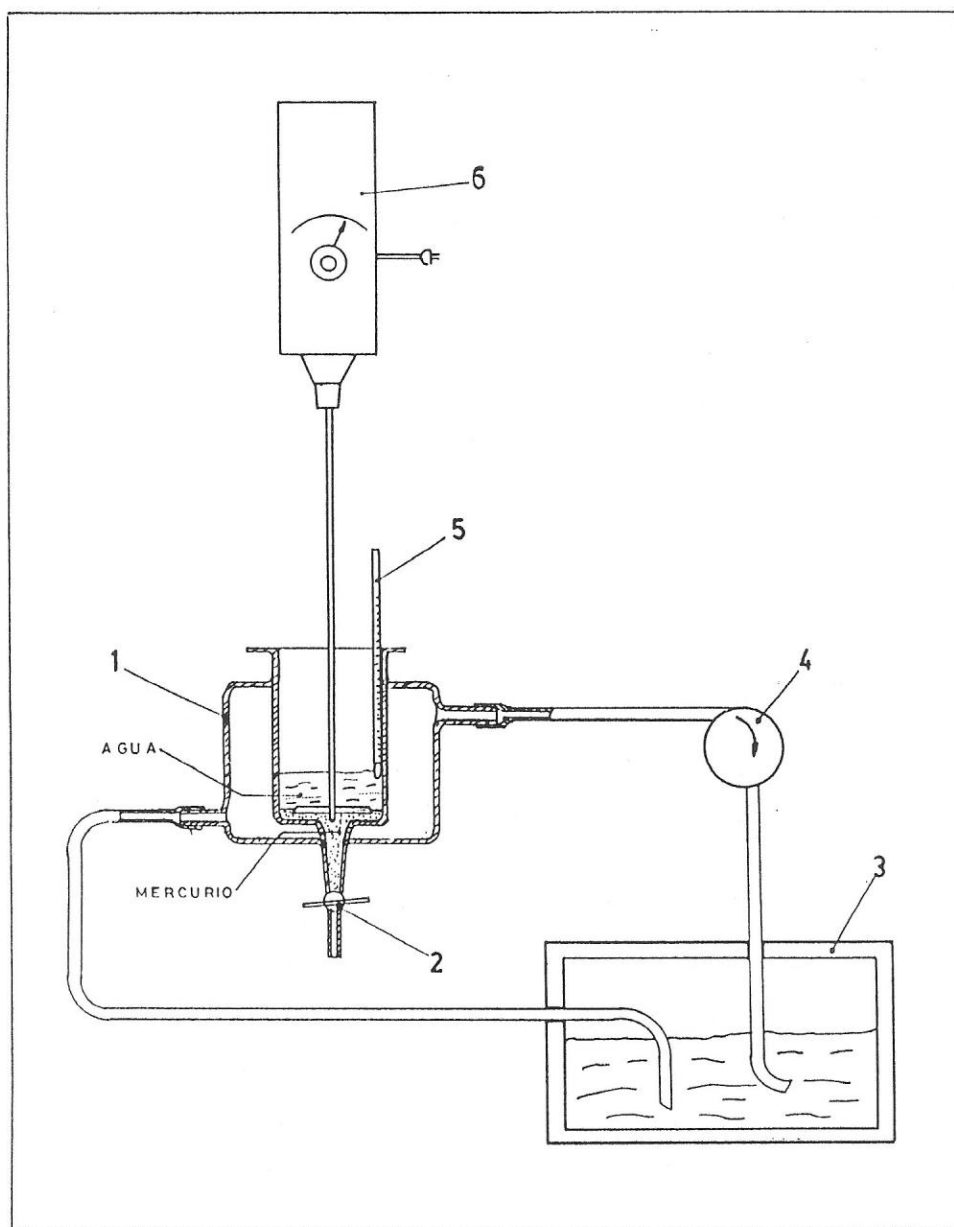


Figura 3. Celda de Contacto Para Separación Isotópica.

Partes: 1-Celda (Pyrex). 2-Llave de paso ancho. 3-Recipiente termo-regulado. 4-Bomba peristáltica. 5-Termómetro. 6-Agitador (Caframo Mod. Heidolph).

Las operaciones para cada contacto consistieron en:

Vaciar la celda de electrólisis

Pesar la porción de amalgama para el contacto

Desmontar sistema de agitación para electrólisis

Montar sistema de agitación de contacto

Llevar el sistema a una temperatura de régimen

El tiempo transcurrido entre el término de la electrólisis y el inicio del contacto de las fases fue mayor o igual a 20 min. Para evaluar la incidencia de la concentración de intermetálicos y suponiendo que, para estos efectos, la velocidad de su formación fuera lenta, se hicieron contactos con amalgamas sin reposo (20 min de envejecimiento) y con reposo (67 horas de envejecimiento).

El contacto se inició cada vez cargando la celda con una solución acuosa de LiOH 0.6 M, cuya concentración resultó semejante a la del litio en la fase amalgama ya dispuesta en el fondo de la celda. De acuerdo a experiencias con otros solventes, se ha estimado que bastan 30 min de contacto para lograr un equilibrio isotópico entre las fases amalgama y solvente no-acuoso.³⁵

Durante el período de contacto se tomaron muestras

de ambas fases, cada 6 min. Por problemas de descomposición o heterogeneidad, la muestra de amalgama fue descartada, continuándose sólo con la toma de 0.5 ml de muestra de la solución de LiOH durante el contacto, a las cuales se les determinó el contenido de litio total.

Se consideró un tiempo de 60 min para dar por terminado el período de contacto separando las fases. La fase acuosa se envasó sin más tratamiento.

La fase amalgama se trató con 50 ml de agua caliente para extraer el litio amalgamado por descomposición total de la amalgama. Se formó una solución de LiOH que se envasó para el análisis. A ambas muestras les fueron analizadas el contenido de litio total y litio-6. Las condiciones experimentales adoptadas finalmente para medir la cinética de descomposición y el intercambio isotópico de las amalgamas en contacto con la solución acuosa de LiOH se muestran en las Tablas 2 y 3 siguientes.

4.8 ANALISIS ELEMENTAL TOTAL

La preparación de muestras para el análisis de metales en amalgamas se hizo por disolución de la muestra con ácido nítrico concentrado y posterior

dilución con agua desionizada. El análisis cuantitativo de los metales Li, Bi, Cd y Cu, se hizo por absorción atómica usando espectrofotómetros Perkin-Elmer Modelos 560 y 2380 empleando llama de aire-acetileno.⁸³

4.9 FACTOR DE SEPARACION ISOTOPICA DE LITIO

Las razones isotópicas del litio de las fases amalgama R', y fase acuosa R'', se calcularon de los datos entregados por el análisis de cada fracción: concentración de litio tota y de ${}^6\text{Li}$ obtenido por activación neutrónica según procedimiento desarrollado para este proyecto.⁸⁴ Ambos resultados fueron obtenidos con el cálculo respectivo de la desviación estándar.

TABLA 2. CONDICIONES DE LOS CONTACTOS Li(Hg)/LiOH(H₂O)

Medición	Temperatura	Reposo	[LiOH(H ₂ O)]	[Li(Hg)]
Nº	°C	>67hrs	[M]	[%]
23	2.3 ± 0.2	sin	0.59	0.025
39	13.9 ± 0.9	sin	0.69	0.027
19	17.0 ± 0.2	sin	0.60	0.026
34	21.0 ± 0.5	sin	0.67	0.029
31	30.8 ± 0.8	sin	0.69	0.029
21	32.9 ± 0.5	sin	0.59	0.020
22	43.1 ± 0.4	sin	0.60	0.021
24	3.9 ± 1.2	con	0.61	0.024
37	11.0 ± 1.5	con	0.68	0.026
10	15.5 ± 0.2	con	0.56	0.020
35	20.7 ± 0.7	con	0.68	0.029
36	30.3 ± 0.7	con	0.61	0.027
26	31.0 ± 1.0	con	0.57	0.026
27	47.7 ± 0.3	con	0.62	0.023

Nota: [], Concentración inicial para Li y media para Cd.

TABLA 3. CONDICIONES DE LOS CONTACTOS LiCd(Hg)/LiOH(H₂O)
 Medición Temperatura Reposo [LiOH(H₂O)] [Li(Hg)] [Cd(Hg)]

Nº	°C	>67hrs	[M]	[%]	[%]
15	4.0 ± 0.5	sin	0.54	0.021	3.04 ± 0.06
14	17.5 ± 0.5	sin	0.54	0.025	3.10 ± 0.04
30	23.5 ± 0.5	sin	0.67	0.028	2.91 ± 0.05
46	27.4 ± 0.9	sin	0.67	0.026	1.70 ± 0.04
29	33.3 ± 0.3	sin	0.65	0.028	2.91 ± 0.05
48	41.0 ± 1.0	sin	0.68	0.027	1.67 ± 0.01
13	48.6 ± 0.5	sin	0.61	0.026	3.09 ± 0.05
38	7.5 ± 0.6	con	0.67	0.028	3.09 ± 0.08
18	16.5 ± 0.3	con	0.60	0.028	2.18 ± 0.05
33	21.6 ± 0.5	con	0.66	0.028	3.32 ± 0.05
40	22.7 ± 0.3	con	0.61	0.023	1.75 ± 0.04
44	28.4 ± 0.2	con	0.71	0.026	1.63 ± 0.07
17	31.8 ± 0.3	con	0.59	0.027	2.19 ± 0.04
32	33.0 ± 1.0	con	0.68	0.028	3.30 ± 0.05
42	35.5 ± 0.5	con	0.60	0.023	1.74 ± 0.05
28	44.6 ± 0.7	con	0.60	0.024	3.21 ± 0.06
16	46.3 ± 0.7	con	0.67	0.024	3.17 ± 0.03

Nota: [], Concentración inicial para Li y media para Cd.

El procedimiento de cálculo del factor de separación isotópica del litio α , se efectuó con el cálculo de R' y R'' según:

$$\alpha = \frac{R'}{R''} = \frac{\left[\frac{N_6}{N_7}\right]'}{\left[\frac{N_6}{N_7}\right]''} \quad [18]$$

Donde N_6 y N_7 son las fracciones molares de ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ respectivamente, en la fase amalgama (') y acuosa (''), dadas por

$$N_6 = \frac{0.001 [{}^6\text{Li}]}{6} \quad [19]$$

$$N_7 = \frac{[\text{Li}_T] - 0.001 [{}^6\text{Li}]}{7} \quad [20]$$

donde los valores de Litio Total $[\text{Li}_T]$ en $[\text{g/l}]$ y de Litio-6 $[{}^6\text{Li}]$ en $[\text{ppm}]$ son resultados que tienen una desviación estándar por cada medida. El procedimiento de cálculo del error propagado del valor de α , se hizo por métodos estándares de derivadas parciales.⁸⁵

5. RESULTADOS.-

El primer objetivo del trabajo experimental se logró determinando la existencia de un metal que pudo formar una amalgama ternaria con litio suficientemente estable para las reacciones de intercambio isotópico. Con este metal se investigaron las propiedades voltamétricas de amalgamas ternarias de potasio y de litio, observándose ciertas regularidades con respecto al tiempo de aparición de señales voltamétricas y a la solubilidad del metal alcalino en amalgamas ternarias. A continuación se investigó el efecto de la presencia de un tercer elemento en la amalgama sobre la reactividad de la misma. Ello se realizó mediante un estudio de la cinética de descomposición de la amalgama de litio en función de la temperatura. Se observaron diferencias significativas en el comportamiento de ambos tipos de sistemas, que podrían explicarse por la existencia de interacciones metálicas en el seno de la amalgama. Finalmente, se estudió la influencia de la adición del tercer componente sobre el

equilibrio isotópico. Los análisis isotópicos señalan diferencias fundamentales entre amalgamas binarias y ternarias, que se manifiestan entre otras, en parámetros termodinámicos asociados a este proceso.

5.1 SELECCION DEL METAL TERNARIO: Bi, Cd y Cu

5.1.1 Reacción del metal con mercurio e LiOH acuoso

Todas las amalgamas almacenadas al aire mostraron cierta opacidad, explicable por la formación de una delgada película de óxido, la cual desaparecía al contacto con LiOH recuperando su brillo metálico. La excepción fue Sn(Hg), la cual reaccionó con el hidróxido con producción de gases. Ello se explica por la formación de iones estanatos.⁵⁰ Esta reactividad descartó al estaño como metal ternario.

Las amalgamas binarias de Bi, Cd y Cu en contacto con una solución de LiOH acuoso no mostraron reactividad; no se observa disolución de estos metales por reacción con el hidróxido de litio durante 60 min a 27 °C, tiempo programado para el contacto. A tiempos de 100 min tampoco se observan aumentos notorios en la concentración del metal en la fase acuosa, como se observa en la Tabla 4:

TABLA 4. CONCENTRACION DEL METAL EN LA SOLUCION ACUOSA DE LiOH 2.5 M, DURANTE EL PERIODO DE CONTACTO CON SU AMALGAMA BINARIA.

Tiempo [min]	Temperatura [°C]	Concentración		
		Bi [ppm]	Cd [ppm]	Cu [ppm]
0	27	0.0	0.0	0.0
23	27	<5.0	2.1	---
48	27	<5.0	---	3.4
76	27	<5.0	3.6	3.8
97	27	<5.0	3.7	3.8
Descomposición máxima:		<0.035%	0.011%	1.9%

Aunque la disolución de cobre al contacto de su amalgama con hidróxido de litio es baja, la baja solubilidad del cobre en relación con la del bismuto y cadmio llevó a descartar su uso.

5.1.2 Reacción de amalgamas ternarias de litio con la fase acuosa en contacto.

En la electrólisis del LiOH con cátodo de amalgama

de bismuto no se obtuvo como producto estable la amalgama ternaria de litio debido a su inmediata descomposición al contacto con agua de acuerdo a la ecuación [2].

Antes de descartar definitivamente al bismuto, se ensayó la reactividad de la amalgama LiBi(Hg) frente al sistema LiCl disuelto en Dimetilsulfóxido (DMSO). Se seleccionó este solvente por existir antecedentes de su baja reactividad hacia metales alcalinos.^{35,36} La fase LiCl(DMSO) se empleó para su electrólisis con cátodo de Bi(Hg), observándose la misma reactividad presentada frente al agua, aunque con una reacción menos violenta. El análisis de la fase mercurio de una muestra tomada inmediatamente después de realizada la electrólisis indica ausencia de litio. Este resultado indica que el bismuto cataliza eficientemente la reacción de descomposición. Por ello se descartó este metal como componente de la amalgama ternaria.

El único metal de los ensayados, cuya amalgama ternaria de litio mostró suficiente estabilidad al contacto con LiOH acuoso fue el cadmio.

5.2 ESTUDIO VOLTAMETRICO DE AMALGAMAS TERNARIAS

5.2.1 Voltametría de redisolución anódica de la amalgama potasio / cadmio.

El electrodo de película de mercurio (EPM) sobre carbono-vítreo registra la curva 1 de redisolución anódica mostrada en Figura 4. Esta curva se obtuvo con 5.0 ml de DMSO/PTEA en la celda y corresponde al solvente con las especies presentes en la celda como impurezas. La Figura 4 resume los resultados como intensidades relativas de corriente, destacando la posición de los máximos de corriente en el eje X de potenciales.

El registro de corrientes de oxidación del EPM, después del depósito de potasio a partir de la adición de 0.030 ml de solución de KCl en DMSO/PTEA a la celda, muestra un primer máximo a -0.75 V, Figura 4 (curva 2).

Cuando se agregan 8.4×10^{-4} moles de CdCl_2 a la celda, el máximo observado a -0.75 V, se desplaza hacia un potencial más negativo (-0.85 V), aumentando la corriente de oxidación ubicada en los -0.1 V, Figura 4 (curva 3).

Al aumentar la presencia de cadmio en la celda a 2.5×10^{-3} moles, se observa crecimiento de la corriente de oxidación a los -0.85 V y un ensanchamiento del máximo de corriente en la zona de los -0.1 V hacia un potencial más positivo abarcando una zona cercana a los $+0.2$ V, mostrando un área bajo la curva 4 de 0.0191 [mA/V].

La corriente de oxidación del máximo a -0.75 V aumenta después de adiciones de KCl. Al agregar CdCl aumenta la intensidad de corriente a -0.85 V. El experimento continúa redepositando los metales y desconectando el sistema del polarógrafo durante 2 días. La curva 5 muestra el barrido anódico que se observa después del período de reposo. Se observan dos máximos a -0.85 y -0.1 V. Este último máximo no muestra el ensanchamiento y corrimiento hacia potenciales más positivos. El área bajo la curva de este pico es de 0.0173 [mA/V], levemente inferior al registrado en la curva 4.

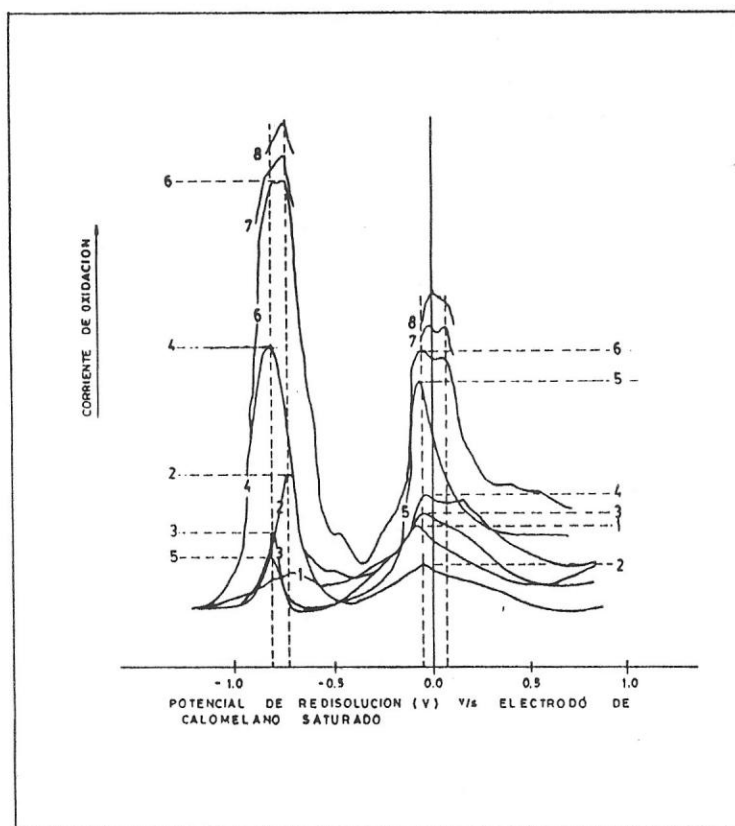


Figura 4. Voltametría de redisolución anódica del sistema $\text{Kcd(Hg)} / \text{KCl(DMSO)}$. (Detalles en Tabla 5). Curvas: 1-Redisolución anódica desde mercurio puro. 2-Efecto de adición de 6.0×10^{-6} moles de KCl . 3-Efecto de adición de 8.4×10^{-4} moles de CdCl_2 . 4-Efecto del aumento de $[\text{Cd}]$ a 2.5×10^{-3} moles en la celda. 5-Efecto de 2 días de envejecimiento del sistema en contacto. 6-Efecto del re-depósito, después del envejecimiento. 7-Efecto de barrido rápido a 10 mV/s, registrando sólo el paso a 1 mV/s. 8-Efecto de barrido rápido a 20 mV/s, registrando sólo el paso a 1 mV/s.

Si a continuación se vuelve a efectuar el depósito sin modificar la composición del medio, la corriente de oxidación vuelve a aumentar y se recupera el ensanchamiento del pico a $-0.1V$ apareciendo dos picos a $-0.85V$ y $-0.75V$ (curva 6).

Nuevos redepósitos del mismo sistema se continuaron con un barrido a 10 mV/s a pluma alzada, registrando las zonas de la curva 7 a 1 mV/s . Al aumentar la velocidad de barrido a 20 mV/s a pluma alzada registrando sólo la porción de la curva 8 a 1 mV/s , la cual se logra a así los 7 min aproximadamente después del término del respectivo depósito. Se observa que a los 7 min no se registra el pico a los $-0.85V$.

La Tabla 5 detalla las condiciones del experimento descrito.

La saturación del EPM con la adición de KCl y $NaCl$ en exceso a la celda, provoca una reducción de la corriente de oxidación en la zona de los -0.8 V y un aumento de la corriente de oxidación centrada en $+0.3\text{ V}$ (Figura 5).

TABLA 5. CORRIENTES DE OXIDACION EN EL SISTEMA

K(Hg) / KCl (DMSO)

Nº	Alícuotas de Soln. Reposo			Corriente de Oxidación		
	K	Cd	t _r	(a-0.85 V)	(a-0.75 V)	b _{1/2}
	[ml]	[ml]	[s]	[mA]	[mA]	[V]
1	-----	-----	30	-----	0.01	0.25
2	0.030	-----	30	-----	0.05	1.30
3	-----	0.020	30	0.03	-----	0.70
4	0.040	-----	30	0.11	-----	0.21
5	-----	-----	3800 min	0.02	-----	0.09
6	-----	-----	30	-----	0.34	0.21

Condiciones:

Volumen de electrolito : 5 ml.

Electrolito: [PTEA] 0.1 M en DMSO.

[CdCl₂, DMSO/PTEA]: 0.042 M. [KCl,

[DMSO/PTEA] : ≤0.0002 M.

[HgCl₂, DMSO/PTEA]: 0.2-0.3 M.Notación: t_r: Tiempo de reposo antes de redissolver.

b_{1/2}: Ancho de pico de corriente de oxidación del
K a media altura.

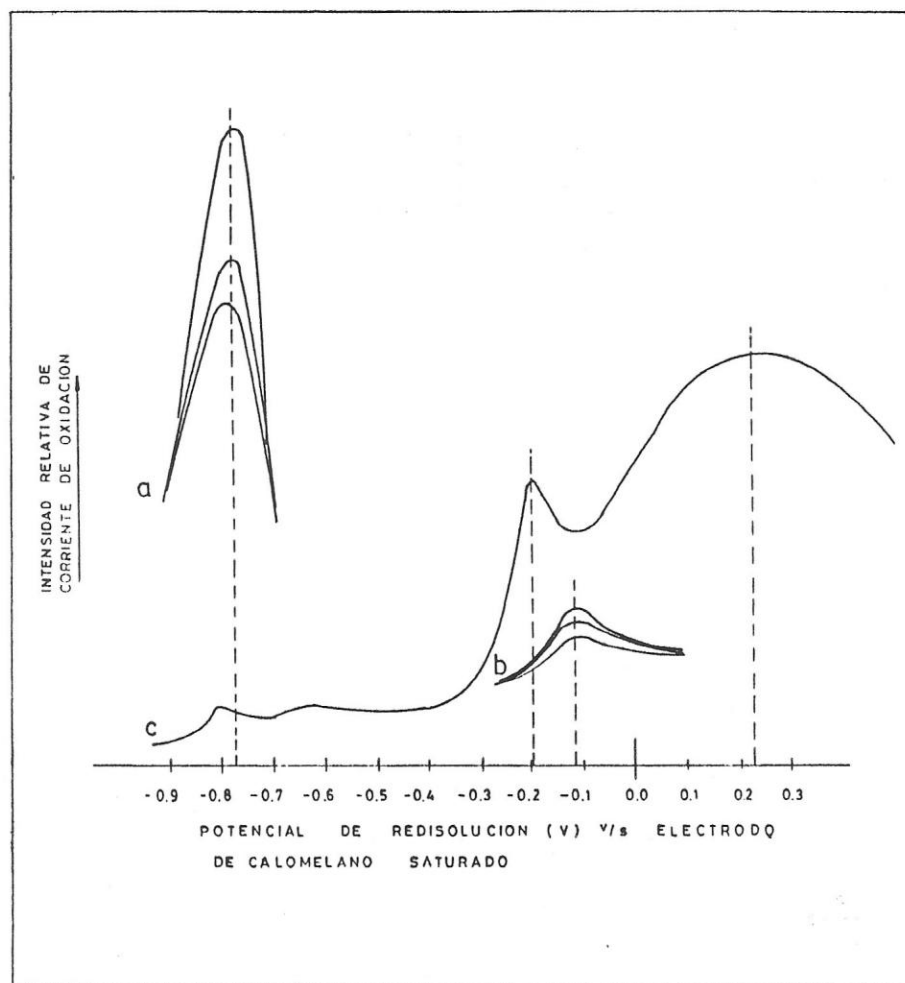


Figura 5. Voltametría de Redisolución Anódica del Sistema Li, Na, K y Cd (Hg)/ KCl (DMSO).
Curvas: a-Posición y efecto de la adición de litio en solución. b-Posición y efecto de la adición de Cd en solución. c-Efecto de la adición en exceso de Na y K.

5.2.2 Voltametría de redisolución anódica de la amalgama litio / cadmio

En la Figura 6 se muestra un barrido anódico de la amalgama ternaria de litio. Al aumentar la concentración del litio se observa un crecimiento de la corriente en los -0.8 V (curva 4). Al aumentar la concentración de litio en la celda y después de repeticiones del depósito a esta concentración, las corrientes de redisolución no muestran congruencia con la concentración, indicando con ésto la saturación del EPM. La Tabla 6 detalla las adiciones efectuadas.

Como en el caso del potasio, se observa un fuerte aumento de la corriente de oxidación del litio con la adición de cadmio, y la aparición de una leve corriente de oxidación a un potencial mayor de -0.1 V cuando el contenido de cadmio en la celda supera los 2.9×10^{-6} moles (curva 8). La adición de Cd al sistema ternario no provocó corrimientos de potenciales del litio en el rango estudiado.

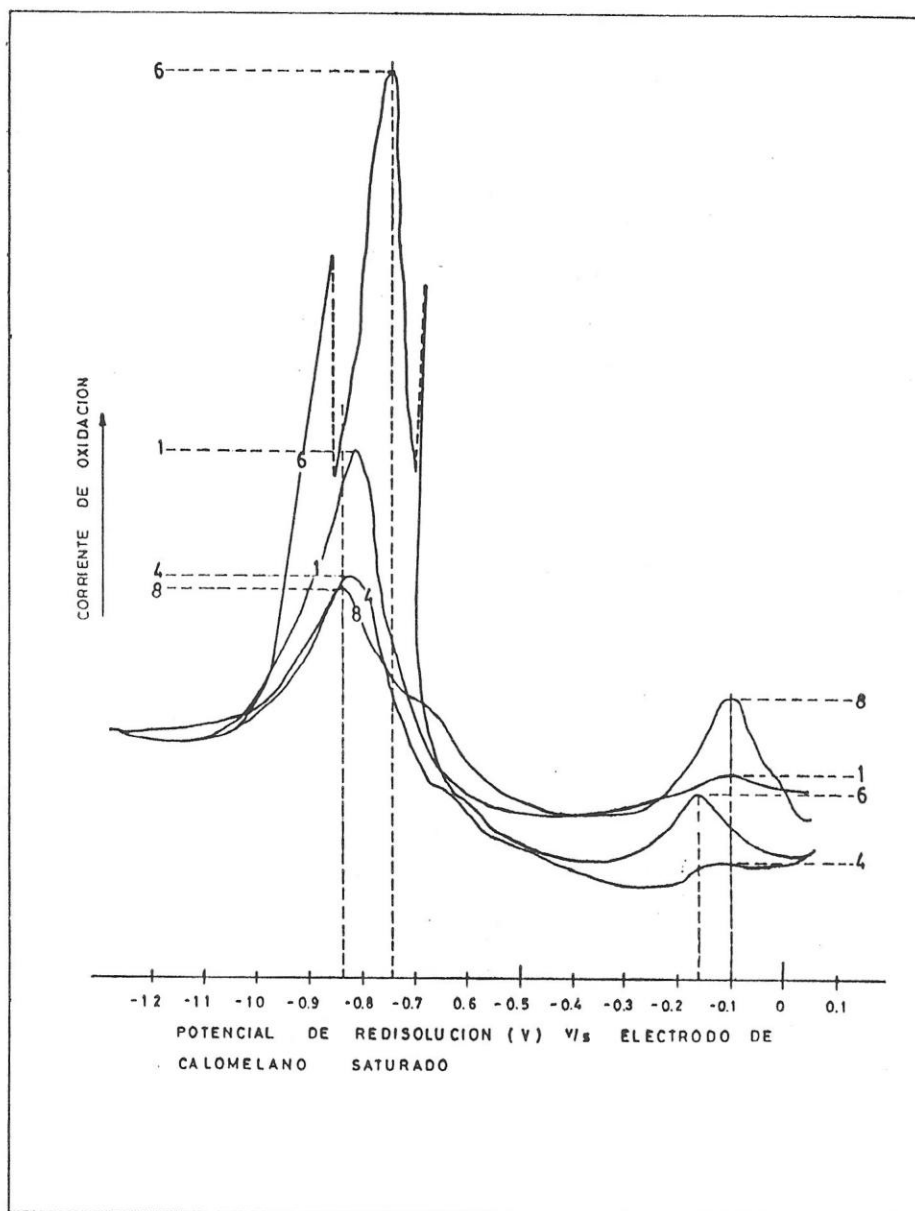


Figura 6. Voltametría de redisolución anódica del sistema $\text{LiCd(Hg)} / \text{LiCl(DMSO)}$. (Las condiciones experimentales de las curvas se dan en la Tabla 6, de acuerdo a la numeración de esta Figura)

TABLA 6. CORRIENTES DE OXIDACION EN EL SISTEMA
Li(Hg)/LiCl(DMSO)



Nº	Metal en Adición		Reposo	Corrientes de Oxidación		
	Li [ml]	Cd [ml]	t_r [s]	(a-0.80 V) [mA]	$b_{1/2}$ (a-0.10 V) [V]	[mA]
1	0.030	-----	30	0.049	0.16	<0.001
2	0.030	-----	30	0.043	0.16	0.006
3	0.040	-----	30	0.068	0.07	
4	0.040	-----	30	0.029	0.12	0.004
5	-----	-----	30	0.035	0.16	
6	-----	0.030	30	0.288	0.11	0.011
7	-----	0.040	30	0.195	0.16	0.007
8	-----	-----	975 min	0.035	0.20	0.018
9	-----	0.040	30	0.145	0.15	

Condiciones: Volumen de electrolito= 7 ml.
Electrolito= [PTEA] 0.1 M en DMSO. [Cd] en DMSO = 0.042 M en alícuota. [Li] en DMSO = 0.042 M en alícuota. Hg en celda = 0.2-0.3 M.

Notación: t_r = Tiempo de reposo, antes de redissolver. $b_{1/2}$ = Ancho de pico corriente de oxidación del Li a media altura.

5.3 CINETICA DE DESCOMPOSICION DE LAS AMALGAMAS DE LITIO EN CONTACTO CON LiOH ACUOSO

Durante el período de contacto de la amalgama con la fase acuosa se observó un burbujeo regular proveniente de puntos en la superficie de la amalgama en contacto con agua. Existen factores de:

- transferencia de masa, como la difusión.
- forma de contacto, directo o en retroceso
- dinámica de fluidos, grado de turbulencia
- area de superficie interfacial
- geometría de la celda de reacción,

que pueden afectar las reacciones heterogéneas como la observada.⁸⁶ Por ello se tuvo especial cuidado en mantener todos estos factores constantes y así poder evaluar el efecto de la temperatura en la cinética de descomposición. La concentración del cadmio fue reducida desde 3.32% a 1.66%, mientras que la concentración de litio fue menor al 0.030%, correspondiendo a una relación at.Cd/at.Li entre 7/1 y 4/1 y dada la descomposición de la amalgama de litio, se consideró una abundancia constante en Cd.

Para cada experimento se graficó el Aumento de [LiOH] v/s Tiempo. Se puede apreciar que en un período de contacto de 1 hora existe un período inicial, donde el aumento de la concentración de litio en la fase acuosa tiene un comportamiento lineal con una pendiente k . Se observó, sin embargo, alta dispersión en los resultados de las determinaciones de litio total en la fase acuosa. Por ello, algunos experimentos cinéticos completos debieron ser descartados del análisis.

5.3.1 Descomposición de amalgamas binarias.

La cinética de descomposición de la amalgama de litio de acuerdo a la reacción [2], que se produce tras poner en contacto con agua, inmediatamente después de formada la amalgama mostró mayor dispersión de los datos tomados a temperaturas inferiores a 30 °C, con un r^2 de 0.939 como muestra la Figura 7.

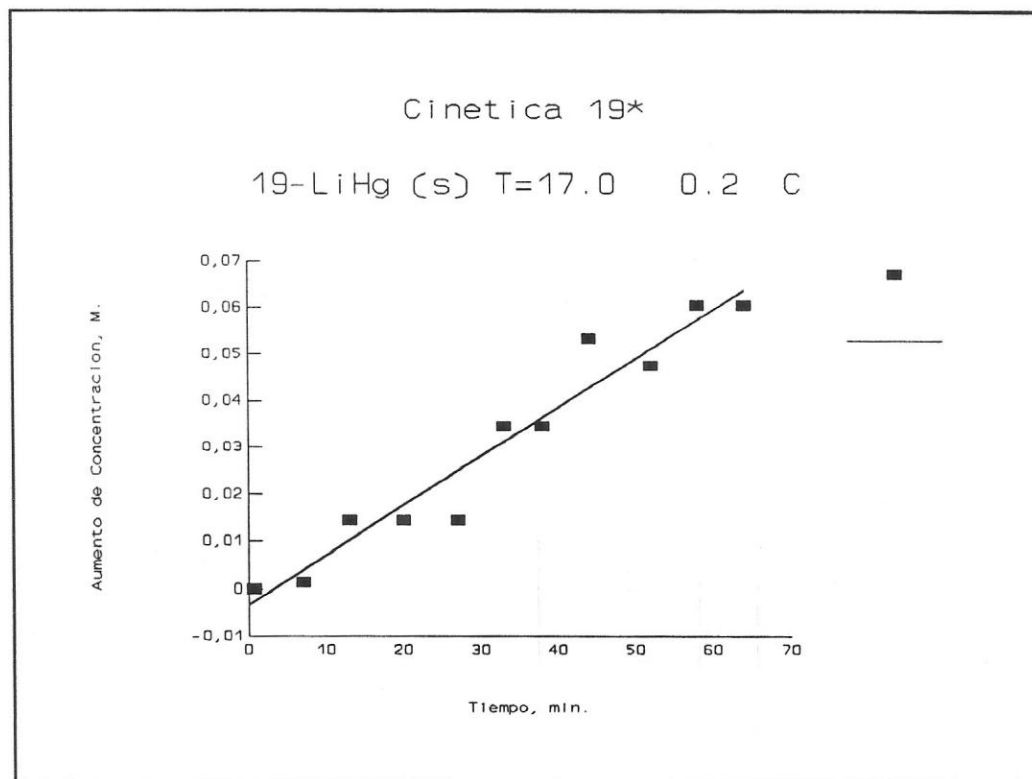


Figura 7. Descomposición del sistema $\text{Li(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$ a $17.0\text{ }^\circ\text{C}$, sin reposo.

La dispersión de datos es menor a mayor temperatura, como se aprecia en la cinética efectuada a $43.1\text{ }^\circ\text{C}$ para la cual se calcula un r^2 de 0.990 (Figura 8).

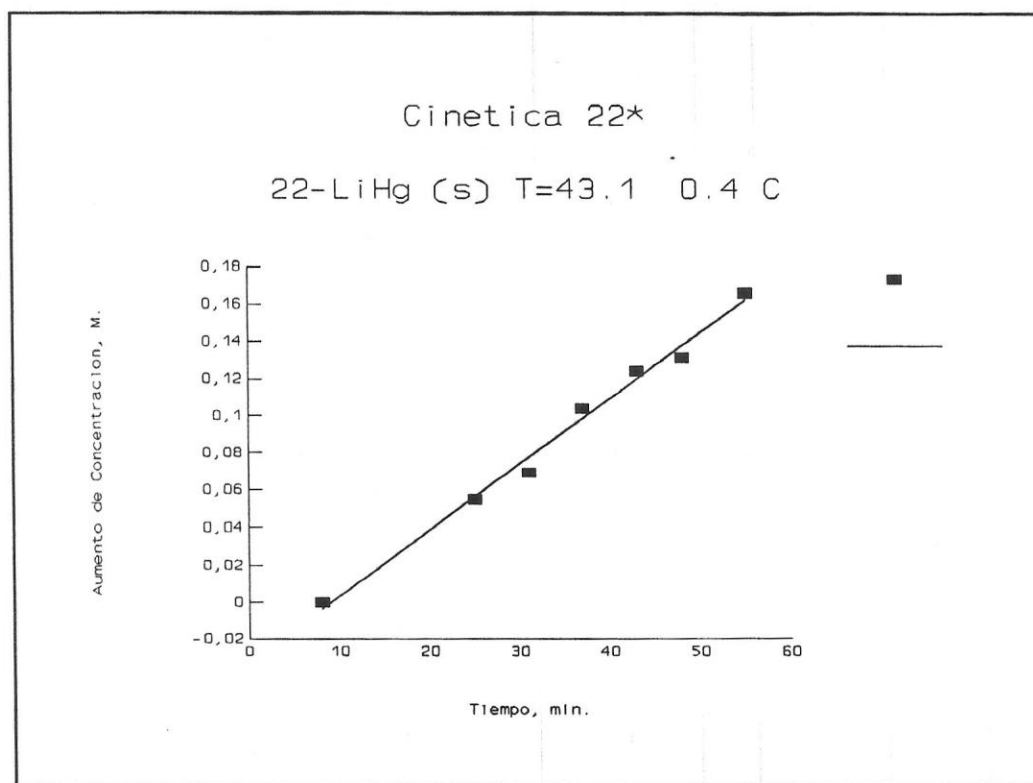


Figura 8. Descomposición del sistema

Li(Hg)/LiOH(H₂O) a 43.1 °C, sin reposo.

La dispersión es menor cuando la descomposición se efectúa después de un período de reposo. Esto se puede observar en la Figura 9 que representa una cinética realizada a 47.7 °C, ($r^2 = 0.983$). Para la cinética sin reposo (17.0 °C) el valor de r^2 es 0.939 (Figura 7), mientras que con reposo (20.7 °C) el valor de r^2 alcanza 0.970.

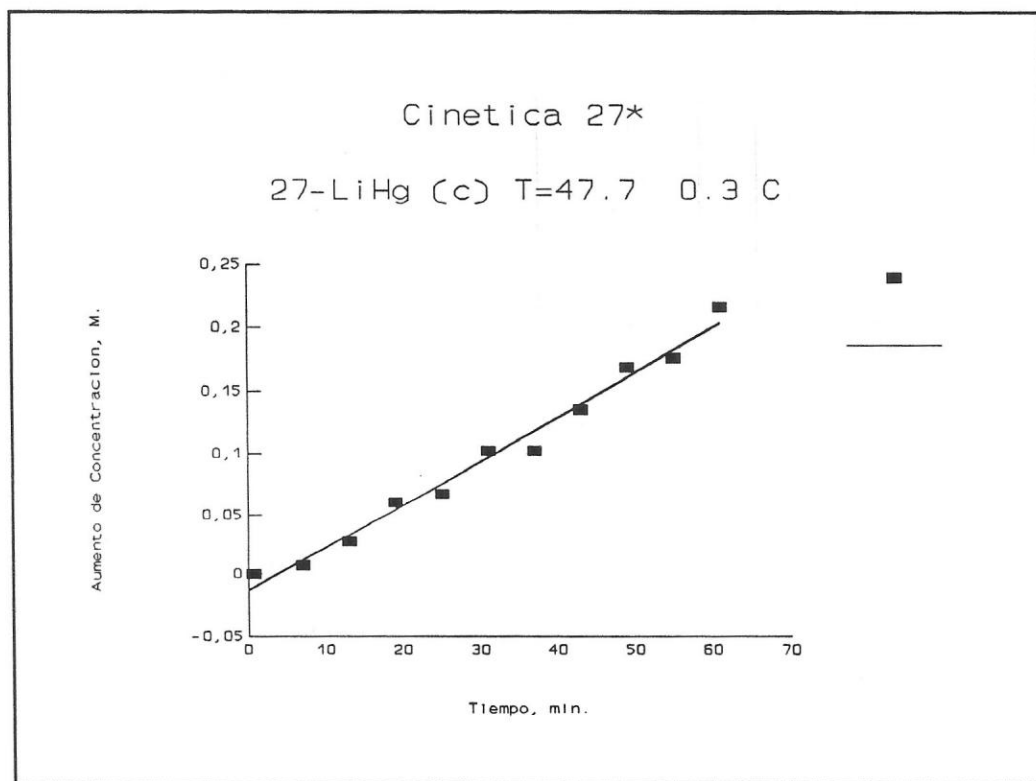


Figura 9. Descomposición del sistema

Li(Hg)/LiOH(H₂O) a 47.7 °C, con reposo.

El valor de la constante cinética de los sistemas binarios estudiados se resumen en la Tabla 7. En ella se puede observar una leve tendencia a la disminución del error relativo de la constante cinética al aumentar la temperatura.

TABLA 7. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION DE
DESCOMPOSICION DE AMALGAMAS BINARIAS, EN FUNCION
DE LA TEMPERATURA.

Sistema binario: Li(Hg)/LiOH(H₂O).

Temperatura °C	Medición Nº	Reposo	Constante Cinética 1000 k [M/min]	%Error Relativo
2.3	23	sin	0.94 ± 0.07	7.1
11.0	37	con	1.36 ± 0.17	12.4
17.0	19	sin	1.05 ± 0.09	8.4
20.7	35	con	1.35 ± 0.09	6.6
21.0	34	sin	1.40 ± 0.13	9.6
30.3	36	con	1.86 ± 0.12	6.3
30.8	31	sin	1.42 ± 0.10	6.7
32.9	21	sin	1.98 ± 0.13	6.5
43.1	22	sin	3.51 ± 0.16	4.3
47.7	27	con	3.55 ± 0.16	4.4

El gráfico $\ln k$ v/s $1000/T$ permite estimar de la Energía de Activación para la reacción de descomposición de la amalgamas binarias contactada con agua conforme a la ecuación:

$$\ln k = -\left[\frac{E_a}{1000R}\right] \left[\frac{1000}{T}\right] + \ln A \quad [21]$$

en que $R = 1.9872$ [Kcal/mol] siendo A una constante. Las Figuras 10 y 11 muestran este comportamiento para las amalgamas binarias sin reposo y con reposo respectivamente.

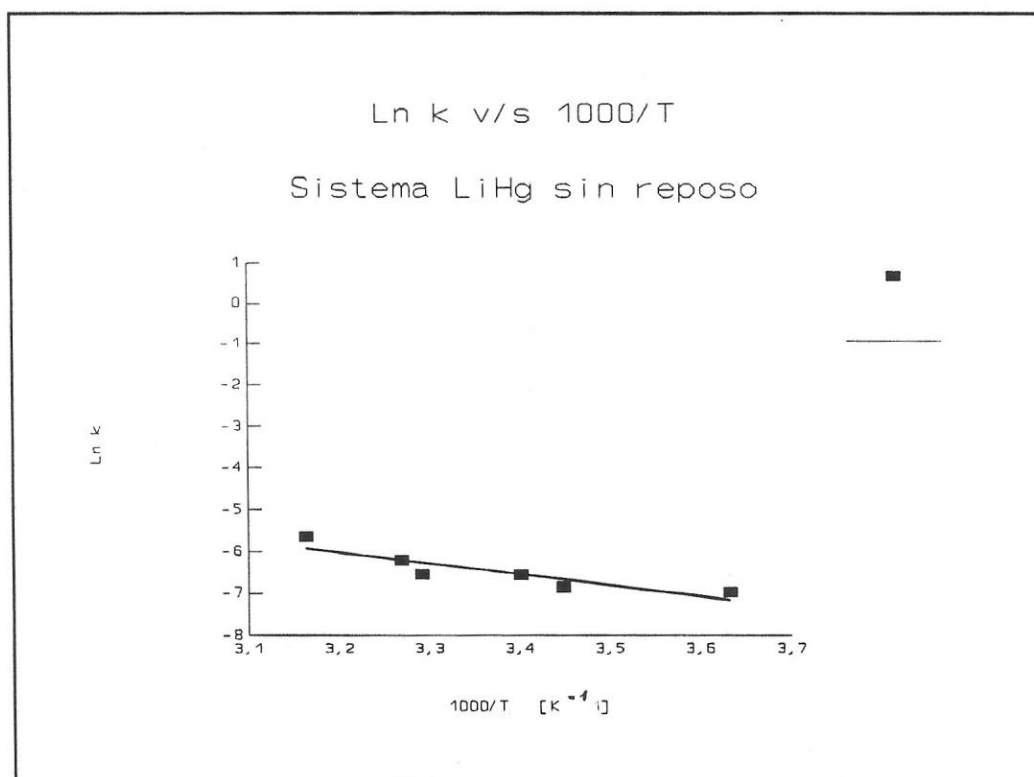


Figura 10. Variación del $\ln k$ del sistema $\text{Li}(\text{Hg})$ sin reposo, en contacto con $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$, con la temperatura [K].

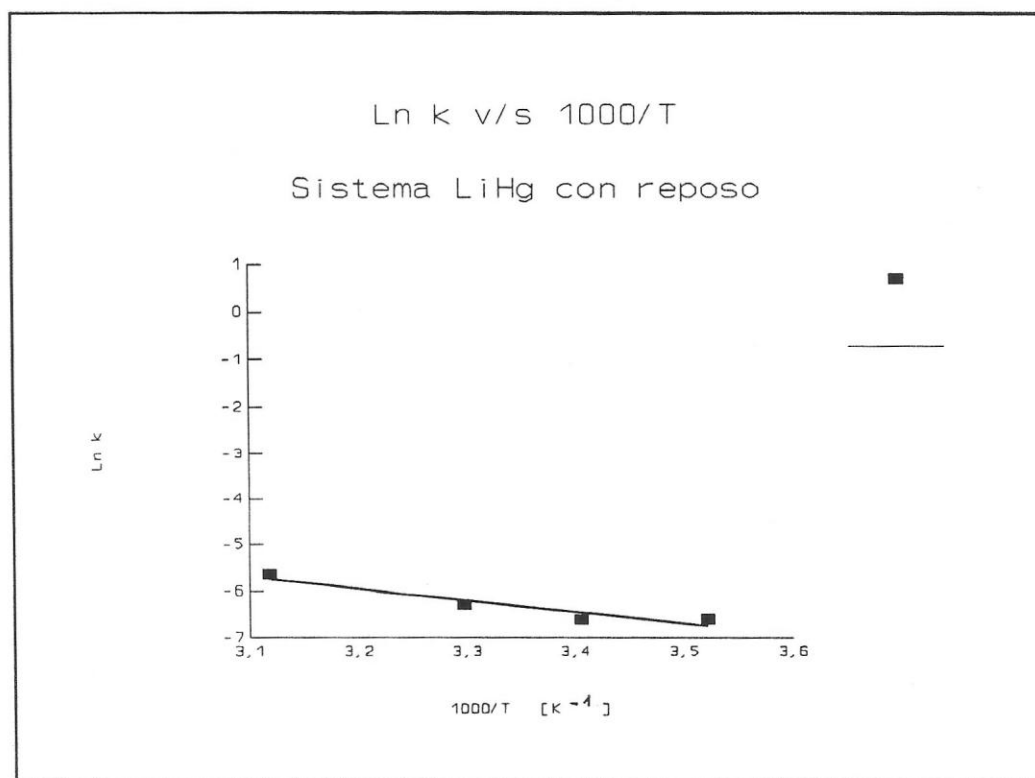


Figura 11. Variación del Ln k del sistema Li(Hg) con reposo, en contacto con LiOH(H₂O), con la temperatura [K].

El error relativo de la energía de activación E_a para cada sistema, considerado por separado, resulta mayor que el error relativo obtenido para el sistema con todos los puntos experimentales, sin considerar la diferencia por el reposo. Este último lo denominaremos sistema mixto. Estos resultados se muestran en la Tabla 8:

TABLA 8. ENERGIAS DE ACTIVACION DEL SISTEMA

Reposo	Li(Hg)/LiOH(H ₂ O)	
	Energía de Activación [Kcal/mol]	Error Relativo [%]
No	5,18 ± 1,31	25
Si	4,99 ± 1,20	24
Mixto	5,18 ± 0,84	16

5.3.2 Descomposición de amalgamas ternarias.

Con la presencia del cadmio en la amalgama ternaria de litio, se observa una mayor linealidad en la reacción de su descomposición al contacto con el agua, en particular para contactos después de un período de reposo, como lo muestra la Figura 12, para la descomposición a 44.6 °C del sistema LiCd(Hg)/LiOH(H₂O).

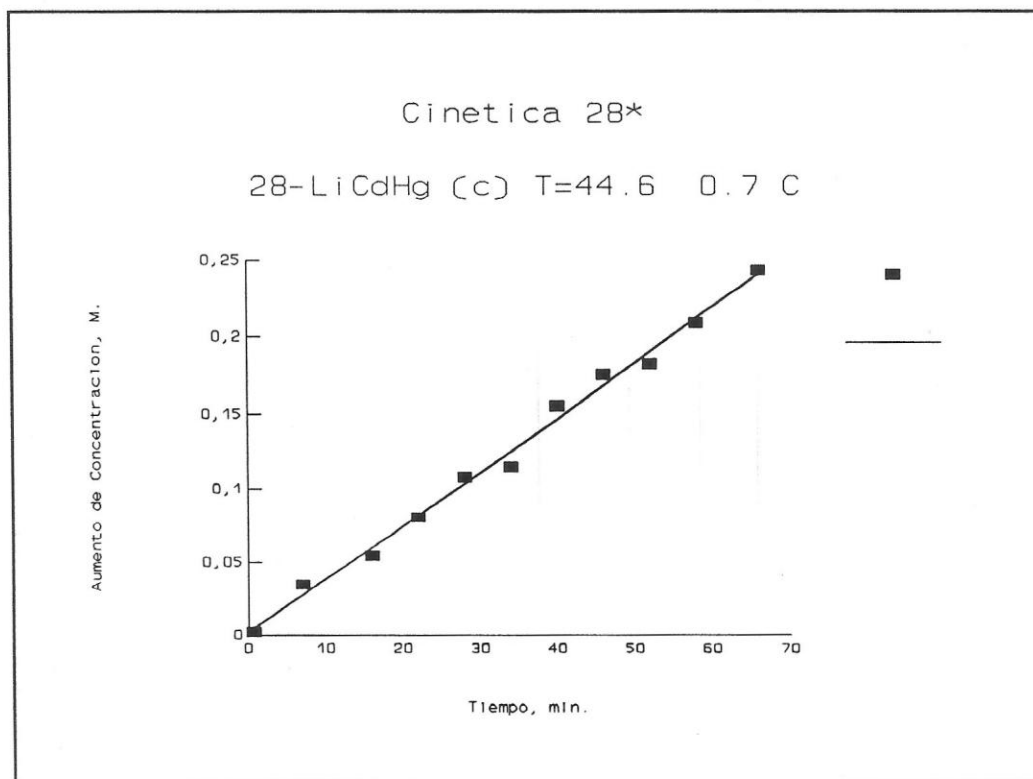


Figura 12. Descomposición del sistema LiCd(Hg)/LiOH(H₂O)
a 44.6 °C, con reposo.

Los valores de las constantes cinéticas de los sistemas ternarios estudiados se resumen en la Tabla 9:

TABLA 9. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION DE
DESCOMPOSICION DE AMALGAMAS TERNARIAS, EN
FUNCION DE LA TEMPERATURA.

Sistema Ternario: LiCd(Hg)/LiOH(H₂O).

Temperatura °C	Medición Nº	Reposo	Constante Cinética 1000 k [M/min]	%Error Relativo
4.0	15	sin	1.32 ± 0.09	6.9
17.5	14	sin	1.24 ± 0.10	7.7
21.6	33	con	1.43 ± 0.12	8.3
23.5	30	sin	2.10 ± 0.12	6.0
27.4	46	sin	2.34 ± 0.18	7.8
28.8	44	con	1.47 ± 0.15	9.9
29.0	11	con	1.47 ± 0.14	9.5
31.8	17	con	1.93 ± 0.12	6.5
33.0	32	con	2.19 ± 0.13	5.9
33.3	29	sin	3.58 ± 0.22	6.1
35.5	42	con	2.43 ± 0.09	3.5
41.0	48	sin	4.02 ± 0.13	3.1
44.6	28	con	3.61 ± 0.10	2.8
48.9	13	sin	5.64 ± 0.24	4.1

En forma análoga al caso de las amalgamas binarias, el error relativo en el valor de la constante cinética disminuye a medida que aumenta la temperatura. El gráfico $\ln k$ v/s $1000/T$ para estimar de la Energía de Activación para la reacción de descomposición de la amalgamas ternarias contactada con agua conforme a la ecuación [21] se muestra en las Figuras 13 y 14:

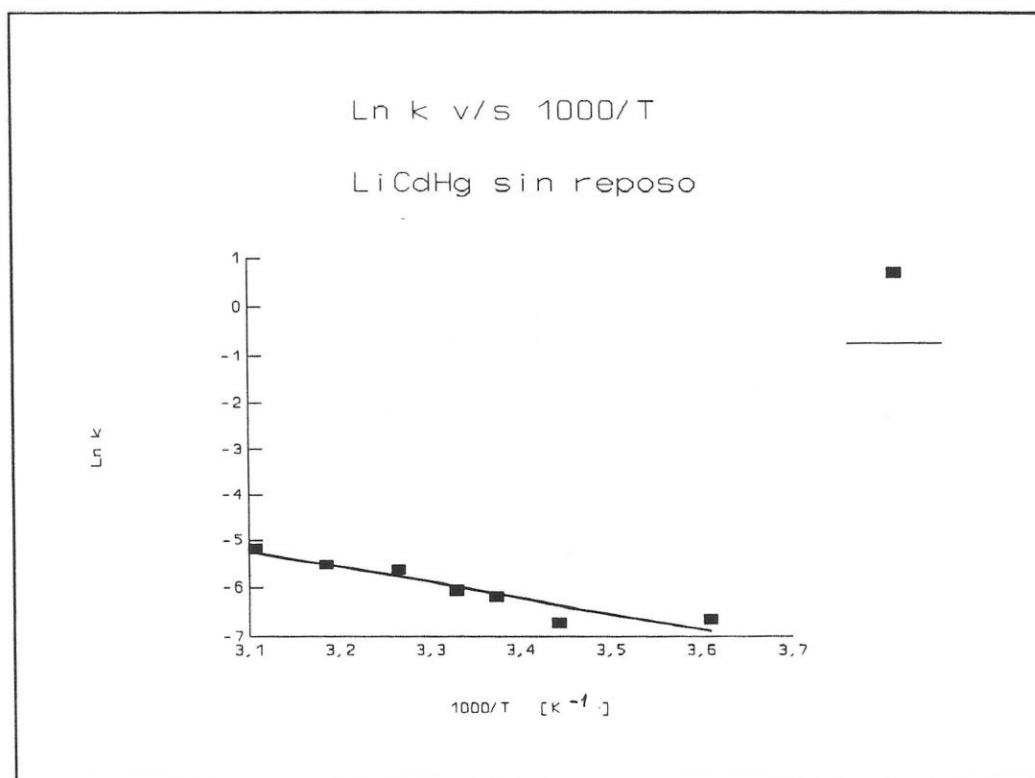


Figura 13. Variación de $\ln k$ del sistema LiCd(Hg) sin reposo, en contacto con LiOH(H₂O), con la temperatura [K].

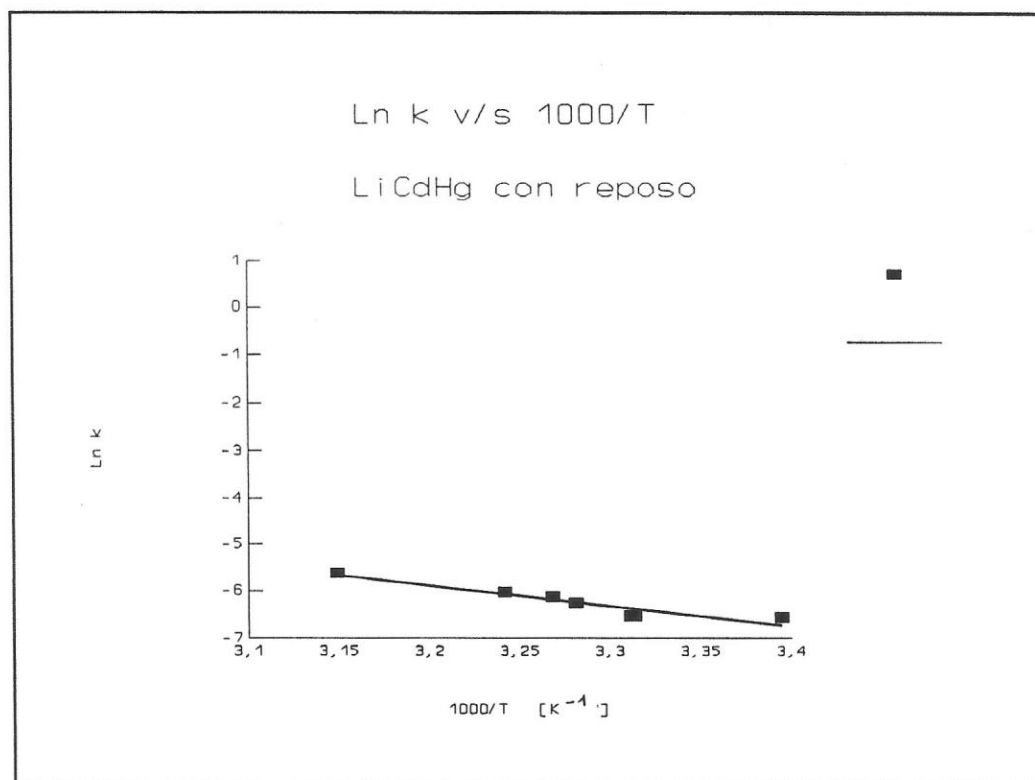


Figura 14. Variación de Ln k del sistema LiCd(Hg) con reposo, en contacto con LiOH(H₂O), con la temperatura [K].

La energía de activación para la descomposición de las amalgamas ternarias en contacto con la fase acuosa aumenta con el reposo previo de la amalgama. El error relativo de la energía de activación E_a para cada sistema, considerado por separado, resulta menor que el error relativo obtenido para el sistema con todos los puntos experimentales, sin considerar la diferencia por

el reposo. Como en el caso del sistema binario, a este último lo denominaremos sistema mixto. Estos resultados se muestran en la Tabla 10:

TABLA 10. ENERGIAS DE ACTIVACION DEL SISTEMA

Reposo	LiCd(Hg)/LiOH(H ₂ O)	
	Energía de Activación [Kcal/mol]	Error Relativo [%]
No	6.37 ± 1.02	16
Si	8.44 ± 1.38	16
Mixto	6.03 ± 1.20	33

En general y tras el período de contacto, se aprecia un aumento de la concentración de litio en la fase acuosa que alcanza en algunos casos el 30%. Esto indica fuerte descomposición de la amalgama en contacto con el agua.

5.4 INTERCAMBIO ISOTOPICO DE AMALGAMAS DE LITIO EN CONTACTO CON LiOH ACUOSO

5.4.1 Sistema Li(Hg)/LiOH(H₂O)

En la Tabla 11 se muestran los resultados de los análisis isotópicos de muestras tomadas de cada fase del sistema Li(Hg)/LiOH(H₂O) tras 60 min de contacto. Se puede apreciar que se produce enriquecimiento del ⁶Li en la fase amalgama. El error relativo del factor de separación α , obtenido del análisis de ⁶Li por activación neutrónica [⁶Li] y de la determinación de litio total [LiT] es sin embargo elevado. La evaluación del método de análisis con muestras de litio de distinta composición isotópica preparadas a partir de estándares obtenidos del Centro Nuclear de Jülich, Alemania, mostró diferencias de hasta un 6.5% en el contenido de ⁶Li.⁸⁴

TABLA 11. COMPOSICION ISOTOPICA DE FASES DEL SISTEMA
Li(Hg)/LiOH(H₂O), DESPUES DEL PERIODO DE
CONTACTO

Med. Rep.	T	L	[LiT]	[⁶ Li]	α	Error
Nº	[°C]		[g/l]	[ppm]		Rel. %
23	sin	2.5 H ₂ O	5.40±0.17	385.50±7.71	1.104±0.117	10.6
		Hg	1.90±0.04	148.60±3.74		
24	con	3.9 H ₂ O	5.27±0.05	381.10±7.62	1.125±0.094	8.3
		Hg	2.82±0.07	227.30±5.46		
37	con	11.0 H ₂ O	5.89±0.05	410.10±7.38	1.105±0.062	5.6
		Hg	1.00±0.01	76.40±1.45		
39	sin	13.9 H ₂ O	5.68±0.05	397.10±7.94	1.097±0.069	6.3
		Hg	1.48±0.02	112.70±2.03		
34	sin	21.0 H ₂ O	5.62±0.05	409.30±8.19	1.065±0.077	7.3
		Hg	1.43±0.03	110.40±2.21		
22	sin	43.1 H ₂ O	7.10±0.12	494.60±9.89	1.038±0.091	8.8
		Hg	1.14±0.02	83.23±2.08		
27	con	45.7 H ₂ O	6.79±0.08	519.00±10.3	1.060±0.080	7.5
		Hg	2.25±0.02	181.40±5.05		

Notas: Med = Medición. Rep.= Reposo mayor de 67 hrs. T =
Temperatura de contacto. [LiT] = Concentración de litio
total. [⁶Li] = Concentración de litio-6. L = Fase
líquida. α = Factor de Separación Isotópica del Litio.

La determinación del cambio de entalpía asociada al intercambio isotópico mostrado en la ecuación [9] en este sistema se efectuó siguiendo la variación del factor de separación con la temperatura, de acuerdo a la relación graficada en la Figura 15.

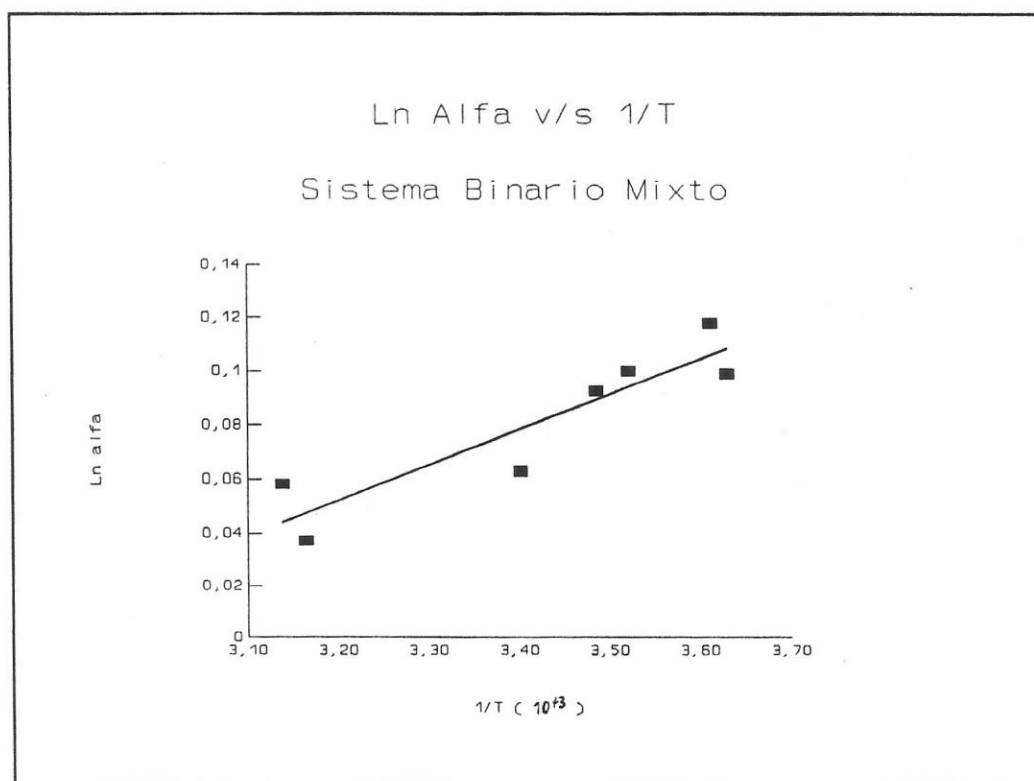


Figura 15. Variación del factor de separación con la temperatura como $\text{Ln } \alpha$ v/s $1/T$ [1/K], para el sistema $\text{Li(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$.

La distribución de los datos no señala una influencia del período de reposo. Valores de ΔH

calculados para los sistemas, considerando la existencia de un período de reposo se muestran en la Tabla siguiente:

TABLA 12. ENTALPIA DEL INTERCAMBIO ISOTOPICO EN EL SISTEMA BINARIO Li(Hg)/LiOH(H₂O)

Reposo	ENTALPIA [cal/mol]	Error Relativo [%]
No	-279.1 ± 55.0	19.7
Si	-239.6 ± 28.3	11.8
Mixto	-259.2 ± 51.7	19.9

5.4.2 Sistema LiCd(Hg)/LiOH(H₂O)

Valores del factor de separación α para amalgamas ternarias en contacto con la fase acuosa de LiOH se muestran en la Tabla 13:

TABLA 13. COMPOSICION ISOTOPICA DE FASES DEL SISTEMA
LiCd(Hg)/LiOH(H₂O), DESPUES DEL PERIODO DE
CONTACTO

Med. Rep. Nº	T [°C]	L	[LiT] [g/l]	[⁶ Li] [ppm]	α	%Error Relat.
15	sin 4.0	H ₂ O	4.69±0.05	346.10±6.92	1.078±0.083	7.7
			Hg 1.28±0.02	101.20±2.53		
18	con 16.5	H ₂ O	4.17±0.06	313.10±7.51	1.047±0.133	12.7
			Hg 0.54±0.02	42.38±2.08		
14	sin 17.5	H ₂ O	4.54±0.05	327.70±6.55	1.074±0.085	7.9
			Hg 1.45±0.02	111.80±3.13		
30	sin 23.5	H ₂ O	5.76±0.04	417.90±8.78	1.082±0.070	6.5
			Hg 1.91±0.02	149.10±2.98		
32	con 33.0	H ₂ O	6.29±0.06	452.00±9.49	1.061±0.070	6.3
			Hg 2.41±0.03	182.90±3.66		
28	con 44.6	H ₂ O	6.93±0.08	535.40±10.7	1.068±0.089	8.4
			Hg 0.55±0.01	44.97±1.39		
13	sin 48.6	H ₂ O	3.70±0.03	257.90±5.42	1.097±0.076	6.9
			Hg 1.05±0.01	79.74±2.31		

Notas: Med = Medición. Rep. = Reposo mayor de 67 hrs. T =
Temperatura de contacto. [LiT] = Concentración de litio
total. [⁶Li] = Concentración de litio-6. L = Fase
líquida. α = Factor de Separación Isotópica del Litio.

La determinación de la entalpía asociada al proceso de intercambio isotópico se hizo en forma análoga al caso del sistema binario. Tal cálculo se ilustra en las Figuras para los sistemas sin y con reposo respectivamente:

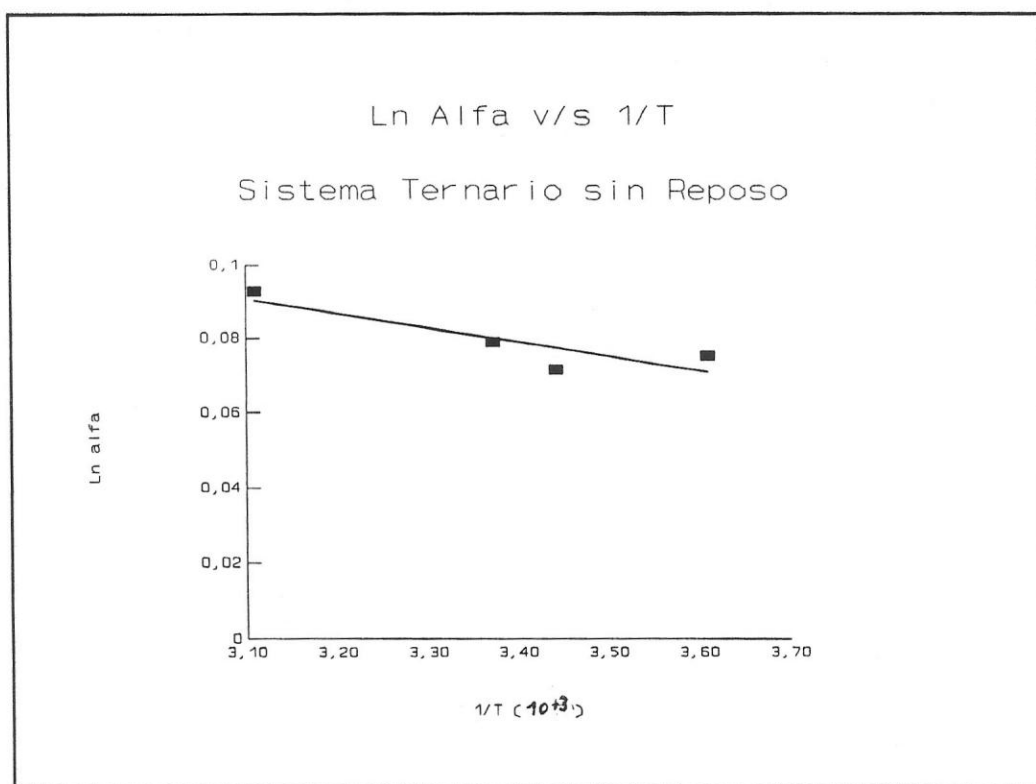


Figura 16. Variación del factor de separación con la temperatura como $\text{Ln } \alpha$ v/s $1/T$ [1/K], para el sistema $\text{LiCd(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$ sin reposo.

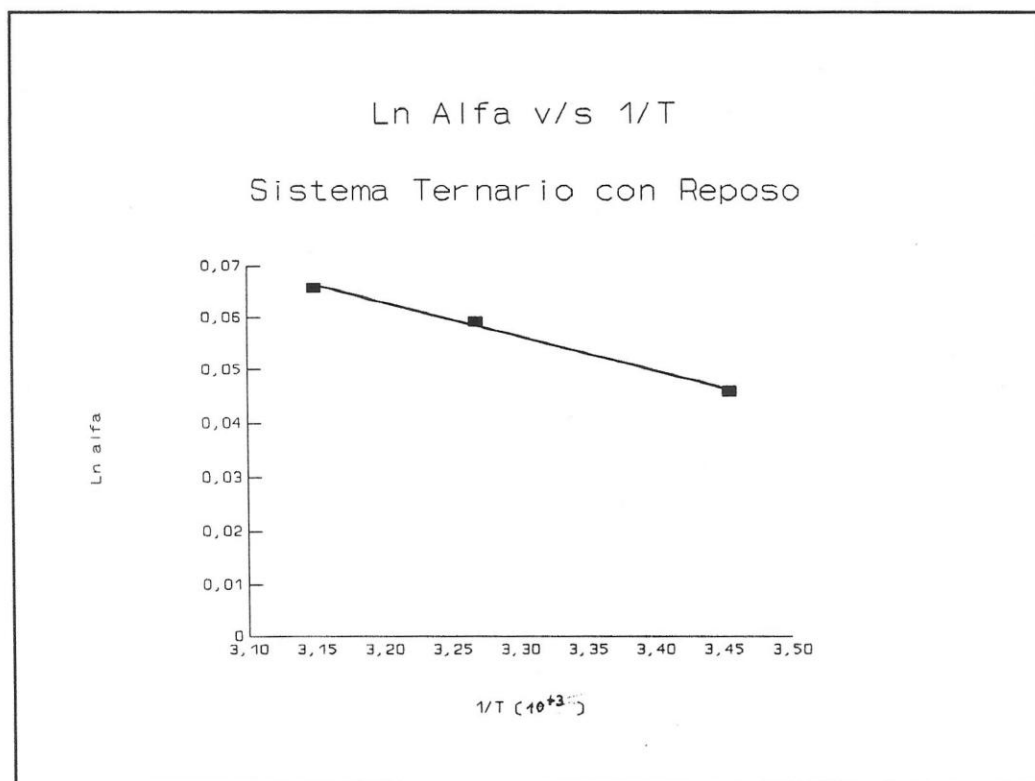


Figura 17. Variación del factor de separación con la temperatura como $\text{Ln } \alpha$ v/s $1/T$ [1/K], para el sistema $\text{LiCd(Hg)/LiOH(H}_2\text{O)}$ con reposo.

Las entalpías del intercambio isotópico en el sistema se muestra en la siguiente Tabla 14:

TABLA 14. ENTALPIA DEL INTERCAMBIO ISOTOPICO EN EL SISTEMA TERNARIO LiCd(Hg)/LiOH(H₂O)

Reposo	ENTALPIA [cal/mol]	Error Relativo [%]
No	77.2 ± 30.3	39.2
Si	130.2 ± 8.7	8.7
Mixto	47.1 ± 70.8	150.4

La comparación de los valores mostrados en la Tabla 14 sugiere que el período de reposo influye significativamente en los sistemas ternarios.

Considerando el conjunto de los casos estudiados, se observa que el valor del factor de separación cumple la relación $\alpha > 1.000$, indicando con ésto que el Litio-6 se concentra en la fase amalgama independientemente del período de reposo y de la presencia de Cadmio.

6. DISCUSION Y CONCLUSION.-

6.1 IDENTIFICACION DE ESPECIES INTERMETALICAS

Los resultados voltamétricos obtenidos para el sistema $K(Hg)/KCl(DMSO)$ en la Figura 4 y detallados en la Tabla 5, indican que las señales ubicadas entre los -0.85 y -0.75 V corresponden a oxidaciones del potasio, ya que su intensidad crece con la adición de este metal. La adición de cadmio afecta la intensidad y posición del máximo de corriente asignado al potasio: reduce la intensidad del pico a -0.75 en la curva 2 y lo desplaza a un potencial más negativo, alcanzando un valor de $-0,85$ en la curva 3 de la Figura 4. Este comportamiento señala un carácter más positivo del potasio en la amalgama ternaria.

El potencial de oxidación del cadmio se ubica en torno a los -0.1 V, lo que se deduce por el aumento de intensidad de corriente en esa zona en las Figuras 4 y 5, con la adición de cadmio. Dado que en el sistema inicial conteniendo potasio no existen otros elementos que puedan

causar corrientes de oxidación, la señal observada en torno a los +0.2 V en esta Figura 4 puede atribuirse a restos de especies de Cd en estructura electrónica proveniente del intermetálico formado originalmente por K y Cd en la amalgama. Se observa que al revés del caso del potasio, el corrimiento del potencial de oxidación del Cd hacia valores más positivos, implica la existencia de un carácter aniónico del cadmio en la amalgama ternaria. Una interpretación similar ha sido deducida de resultados de desplazamientos de Knight del ^7Li y resistividad eléctrica de aleaciones binarias líquidas con Pb y Sn, donde se postula una tendencia a una localización de electrones de conducción sobre el metal no-metálico.⁸⁷

Las señales observadas en el sistema Kcd(Hg) , parecen presentar un comportamiento análogo al descrito por otros autores. Ellos atribuyen algunas señales que interfieren en el análisis de trazas del metal por esta técnica a especies intermetálicas.^{27,28,29} En nuestro caso, la corriente de oxidación del K se corre levemente a potenciales más negativos y desaparece cuando la cantidad de elementos extraños como sodio y litio están en exceso (curva c de Figura 5).

De este análisis podemos inferir la existencia de compuestos intermetálicos Kcd en la amalgama que inducen

un cambio de energía libre en la redisolución del metal desde la amalgama mediante la ecuación:

$$\Delta G^* = -n_K F \Delta E_K + (-n_{Cd} F \Delta E_{Cd}) \quad [22]$$

donde ΔE_K y ΔE_{Cd} son los cambios de potencial desde la amalgama binaria a la ternaria de K y Cd respectivamente, n_K y n_{Cd} es la transferencia de electrones en la oxidación del metal y F es el número de Faraday. Utilizando las Figuras 4 y 5 para estimar los valores:

$$\Delta E_K = [-0.85 - (-0.75)] \text{ Volts y } \Delta E_{Cd} = [+0.2 - (-0.1)] \text{ Volt}$$

y los valores $n_K=1$, $n_{Cd} = 2$ y $F = 23.06 \text{ Kcal/Volt eq.}$, se obtiene el valor de -11.5 Kcal/mol como estimación del cambio de energía libre de oxidación provocado por la presencia de intermetálicos.

La estructura electrónica del cadmio, adquirida al formar el compuesto intermetálico con potasio, posee cierta inercia para recuperar el estado de oxidación del cadmio amalgamado puro una vez que el potasio ha sido totalmente oxidado de la amalgama por el barrido anódico.

Como se aprecia en las Figuras 4 y 5, el máximo de oxidación atribuido a la oxidación del Cd en el compuesto intermetálico persiste aún después de 14 min de transcurrida la oxidación del potasio por barrido anódico a 1 mV/s.

El barrido anódico de la amalgama reposada por 2 días en contacto con la humedad ambiental da como resultado las curvas 5 y 6 de la Figura 4. El potasio, cuya oxidación en presencia de intermetálicos ocurría a los -0.85 V, está en baja proporción por su reacción con el agua ambiente, como lo muestra el máximo de corriente a los -0.75 V en la curva 5. Ello indica que los intermetálicos no impiden la descomposición de la amalgama en contacto con el agua. Por otra parte, el máximo atribuido al cadmio puro a los -0.1 V presenta una alta intensidad, sin huellas de las señales persistentes del cadmio en amalgama binaria con el estado electrónico del intermetálico.

En el presente trabajo denominaremos como "racimo aniónico" a la especie de Cd persistente que se presenta como una estructura de átomos de cadmio amalgamado pesada en relación al potasio. Observando el ensanchamiento de máximo de corriente entre $+0.2$ y $+0.3$, puede inferirse que éste es debido a una mayor cantidad de enlaces intermetálicos por la formación de estructuras complejas.

Como se dijo anteriormente, la estructura del racimo de cadmio es de lenta destrucción, al persistir después de 14 minutos de retirado el potasio de la amalgama, probablemente debido a la influencia del elevado peso atómico del cadmio, en relación al potasio. Por la misma razón, la formación del intermetálico parece ser también lenta. Esta hipótesis se verifica en la misma Figura 4. Para apreciar la velocidad de formación del racimo de cadmio en la amalgama se efectuaron depósitos de la amalgama durante 5 min con barridos a 1 mV/s, tal como se muestra en la curva 6. En esta curva se aprecia que el intermetálico se ha formado antes de los 14 min, dado un leve corrimiento hacia potencial más negativo para la oxidación del potasio, manifestado como un pequeño hombro atribuido a la interacción del potasio en el intermetálico. Esto concuerda con el hombro que aparece a la derecha del máximo de oxidación del cadmio, atribuido a la presencia de racimo de cadmio.

Al efectuar el barrido a una velocidad mayor, reduciéndola a 1 mV/s sólo en la zona de los máximos como en la curva 7, trazada a 11 minutos de terminado el reposo, se aprecian desviaciones en los máximos de oxidación del potasio y del cadmio por la presencia de intermetálicos. En la curva 8 la concentración del intermetálico $KCd(Hg)$ ya no es detectable porque el potasio conserva su potencial de oxidación y el hombro

del cadmio es casi imperceptible a los 10 minutos de terminado el depósito.

El efecto del cadmio en la amalgama de litio fue menos intenso en cuanto a la aparición de nuevas señales atribuibles a la formación de intermetálicos LiCd(Hg) , sin embargo es notorio el aumento de la intensidad en la corriente de oxidación del litio por la adición de cadmio, como se observa en la Figura 6 lo cual implicaría una mayor solubilidad del litio en la fase amalgama por la formación de intermetálicos de cadmio.

Como fue indicado al comienzo, Itami et al²³ explican las propiedades eléctricas de las amalgamas de litio suponiendo electrones libres, lo que hace factible la transferencia de carga del metal alcalino hacia el mercurio.¹⁷

El supuesto anterior concuerda con los corrimientos observados para los potenciales de oxidación del potasio y del cadmio en los barridos anódicos de la amalgama ternaria. La electronegatividad del cadmio es 1.46 Kcal/mol, mientras que la del mercurio es 1.44 Kcal/mol,⁸⁸ lo cual implica que la presencia de cadmio en la amalgama facilita la transferencia electrónica del metal alcalino al medio, haciendo más estable su estado amalgamado ionizado, razón que provocaría un corrimiento del

potencial de oxidación del potasio hacia valores más negativos, como efectivamente se observa. Análogamente, al poseer el racimo un carácter aniónico, costará más oxidarlo hacia un catión solvatado en el barrido anódico, lo cual explica el corrimiento del potencial de oxidación hacia valores más positivos.

6.2 CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICION

En el estudio de la cinética de descomposición de las amalgamas se observó una dispersión en las determinaciones analíticas del metal. Esto ha sido confirmado también por autores que indican que estas determinaciones son influenciadas por la presencia de impurezas en el sistema.^{89,90}

La influencia de las impurezas fue más evidente en las amalgamas binarias. Debido probablemente a la formación de complejos activados que contienen la impureza. Ello justificaría la mayor dispersión de datos mostrada en la Figura 7. En la descomposición a baja temperatura se nota mejor la presencia de impurezas, la dispersión de puntos es mayor. A alta temperatura sin embargo el mecanismo de la descomposición de la amalgama pura sería preponderante no notando la influencia de impurezas. Es notable que el envejecimiento de las

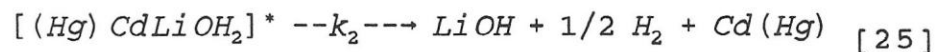
amalgamas tienen el mismo efecto, al reducir la dispersión de puntos como se observó en la Figura 9. Sin embargo, el mecanismo de reacción no se alteraría. Como puede deducirse de las Figuras 10 y 11, la energía de activación para la descomposición de la amalgama binaria sustantivamente no cambia con el envejecimiento de la amalgama; se estima alrededor de 5.18 ± 0.84 [Kcal/mol] el que está dentro de los errores experimentales (ver la Tabla 8).

El efecto de las impurezas es menos evidente en la descomposición de las amalgamas ternarias, tal como se vió en la Figura 12 la conducta lineal la siguieron un mayor número de puntos. Esto explica el mayor número de resultados considerados en la Tabla 9. Allí a la descomposición del sistema sin reposo le corresponde una energía de activación de 6.37 ± 1.02 [Kcal/mol], levemente superior al sistema binario (Tabla 10). Es notable sin embargo la influencia del período de reposo, éste eleva el valor de esta energía a 8.44 ± 1.38 [Kcal/mol], lo que puede atribuirse a una mayor concentración de racimos o a racimos más grandes que dificultan la descomposición.

Este resultado tiene relación con los resultados voltamétricos, de donde se concluyó la existencia de un compuesto intermetálico de lenta formación y destrucción.

Con ese antecedente podemos concluir que el cadmio inhibe la descomposición de la amalgama en la interfase cuando está formado el intermetálico; para ello requiere sin embargo de un período de reposo.

Un mecanismo que concuerda con estas observaciones puede ser el siguiente:



El complejo activado que se forma en la interfase $[(\text{Hg})\text{CdLiOH}_2]^*$, tiene una estructura muy cercana a la del compuesto intermetálico, reaccionando con un mecanismo con procesos elementales de constantes de velocidad k_1 , k_{-1} y k_2 respectivamente.

Con esta notación, la velocidad de reacción v por cm^2 de superficie es:

$$v = k_2 [(Hg) CdLiOH_2]^* \quad [26]$$

expresada en términos de la concentración de la amalgama queda:

$$v = \frac{k_2 k_1 [LiCd(Hg)]}{k_1 [LiCd(Hg)] + k_{-1} + k_2} \quad [27]$$

El mecanismo propuesto tiene un paso determinante dado por la velocidad de descomposición del complejo activado. La estructura del intermetálico afectaría este paso subiendo la energía de activación para la reacción y de esta manera haciendo más lenta la descomposición.

Introduciendo el valor de la constante de equilibrio del complejo activado, $K = k_1/k_{-1}$ en la ecuación anterior entonces:

$$v = \frac{k_2 K [LiCd(Hg)]}{K [LiCd(Hg)] + 1 + \frac{k_2}{k_{-1}}} \quad [28]$$

Es conocido que esta expresión admite aproximaciones. Para este caso, un elevado valor de la constante de equilibrio con una alta concentración del intermetálico permiten aproximar $K[LiCd(Hg)] \gg 1$ y una descomposición lenta, comparada con la rápida formación del complejo activado conducen a:⁹¹

$$v = k_2 \quad [29]$$

Este mecanismo corresponde a la descomposición simple en la interfase caracterizada por la velocidad de reacción constante, como la observada en las figuras de gráficos cinéticos de este trabajo. Dado que la linealidad en la descomposición se observó tanto en amalgamas binarias como ternarias, el mecanismo sería también válido para el complejo activado sin cadmio, $[(\text{Hg})\text{LiOH}_2]^*$.

6.3 INTERCAMBIO QUIMICO

A semejanza de lo observado en el estudio de la cinética de descomposición de las amalgamas, no se nota una diferencia significativa en los resultados de las entalpías del equilibrio isotópico del litio en las fases acuosas obtenidos con y sin reposo de la amalgama. En la Figura 15 se han graficado los resultado sin considerar el reposo. Como lo muestra la Tabla 12, la entalpía del sistema mixto, considerado como referencia, es -259.2 ± 51.7 [cal/mol]. Este resultado está dentro de los rangos publicados por Okuyama et al,³⁵ para el sistema $\text{Li}(\text{Hg})/\text{LiCl}$ con la sal disuelta en solvente no acuoso en el que $\Delta H = -105.1$ cal/mol. Es notable, sin embargo, la

diferencia de signo con las entalpías obtenidas para la amalgama ternaria de LiCd(Hg) en contacto con LiOH en fase acuosa (Figuras 16 y 17).

Nuestros resultados indican que, a diferencia del equilibrio isotópico descrito por la ecuación [9] para el sistema binario, en el sistema ternario este equilibrio posee un $\Delta H > 0$ creciente con el período de reposo con un valor máximo estimado en $+130.2 \pm 8.7$ cal/mol. Este resultado muestra que el cadmio afecta la esfera de coordinación del litio amalgamado en el proceso de intercambio con la fase acuosa. Por el error experimental, sólo se puede aseverar que el valor de α del sistema binario es del orden del sistema ternario a temperatura ambiente, esta afirmación permite suponer que si la energía libre del intercambio de ambos sistemas es semejante, entonces:

$$\Delta H_b - T\Delta S_b \approx \Delta H_t - T\Delta S_t \quad [30]$$

donde los sub-índices b y t señalan los valores de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) para los sistemas binario y ternario respectivamente. Esta expresión permite estimar que la introducción del cadmio a la

amalgama de litio a 20 °C con reposo, produciría un aumento de la entropía del orden de 1.3 ± 0.2 cal mol⁻¹ Kelvin⁻¹. El intercambio isotópico en el sistema binario tiene un ΔS estimado en 124.3 cal mol⁻¹ Kelvin⁻¹, calculado a partir del factor de separación α a 21.0°C mostrado en la Tabla 11. El leve aumento de la entropía por la adición de cadmio indicaría que este metal tiene un efecto meramente entálpico en el intercambio isotópico.

Como se indicó en la introducción, el ideal teórico para lograr el máximo valor de α , una fase condensada debería estar en contacto con la fase gaseosa, siendo la amalgama binaria una aproximación experimental a la segunda con una reacción exotérmica.

Como resumen y, a la luz de los resultados anteriores, el equilibrio isotópico entre el Li⁺ de la fase acuosa y el amalgamado debe contemplar la participación de un compuesto intermetálico LiCd(Hg), con una estructura basada en átomos de cadmio, formando un racimo de carácter aniónico participando de un intercambio de isótopos de litio más rápido que el proceso de descomposición.

Estos resultados son importantes para un eventual desarrollo del proceso de enriquecimiento isotópico del litio por intercambio químico. La ventaja tecnológica que podría tener el usar cadmio en la fase amalgama es la posibilidad de aumentar el factor de separación isotópica a temperatura ambiente, con una corriente de sostén para contrarrestar esta reacción de descomposición.

Los resultados de este trabajo, sin embargo, deben ser considerados con prudencia. La precisión del análisis isotópico por el método de activación neutrónica no es apropiada para respaldar con precisión esta afirmación. Un estudio centrado en el equilibrio isotópico de amalgamas ternarias utilizando la espectrometría de masa de precisión, es una consecuencia necesaria de este trabajo.

7. REFERENCIAS.-

1. Ericksen, G.E. The Chilean Nitrate Deposits. What is the origin of this unique combination of minerals? Amer. Sci. 71 (4), 366 (1983).
2. Vila Gajardo, Tomás. Geología y geoquímica de los salares andinos. Provincia de Antofagasta (Chile). Memoria Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile (1974).
3. Takeuchi, T. Extraction of lithium from sea water with metallic aluminium. J.Nucl.Sci. Technol. 17 (12) 922 (1980).
4. Bauer, R.J. Lithium und Lithiumverbindungen. Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie. Band 16, 261-277 (1980).
5. Benedict, M.; Pigford, T.; Levi, H. Nuclear Chemical Engineering. McGraw Hill (1981).

6. Hartley, J.N.; Gore, B.S.; Young, J.R. Potential lithium requirements for fusion power plants. En: Penner, S.S. Lithium Needs and Resources. Pergamon Press. p 337 (1978).
7. Okuyama, K.; Okada, I.; Saito, N. The isotope effect in the isotope exchange equilibria of lithium in the amalgam-solution system. J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2283 (1973).
8. Collén, B. Electrolytic separation of lithium isotopes in aqueous solutions of lithium chloride using a mercury cathode. Acta Chem. Scand. 17, 2410 (1963).
9. Bigeleisen, J. The theory of chemical exchange equilibria. En London, H. (Ed.) Separation of Isotopes. George Newnes Ltd. p.100 (1961).
10. Hansen, M.; Anderko, K. Constitution of Binary Alloys. Mc. Graw Hill Book Co. New York (1958).
11. Kozlovsky, M.; Zebreva, A. Intermetallic compounds in amalgams. Prog. Polarogr. 3, 157 (1972).
12. Bhatia, A.B.; Hargrove, W.H. Concentration fluctuations and thermodynamic properties of some compound forming binary molten systems. Phys. Rev. B. 10,

3186 (1974).

13. Foster, M.S.; Wood, S.E.; Crouthamel, C.E.;
Thermodynamics of binary alloys. I. The lithium-bismuth
system. *Inorg. Chem.* 3, 1428 (1964).

14. Foster, M.S.; Crouthamel, C.E.; Wood, S.E.
Thermodynamics of binary alloys. II. The lithium-tin
system. *J. Phys. Chem.* 70, 3024 (1966).

15. Filippova, L.M.; Zebreva, A.I.; Zhumakanov, V.Z.
Study of complex lithium-containing amalgams by the
method of continuously Thermometric titration. *Ukr. Khim.
Zh. (Russ. Ed.)* 47, 473 (1981).

16. Wen, C.J.; Huggins, R.A. Thermodynamic study of the
lithium-tin system. *J. Electrochem. Soc.* 128, 1181
(1981).

17. Alblas, B.P.; Van der Lugt, W.; Dijkstra, V.; Van
Dijk, C. Structure of liquid lithium-tin alloys. *J. Phys.
F.* 14, 1995 (1984).

18. Alblas, B.P.; Van der Marel, C.; Geertsma, W.;
Meijer, J.A.; Van Oosten, A.B.; Dijkstra, J.; Stein, P.C.;
Van de Lugt, W. Experimental results for liquid
alkali-group IV alloys. *J. Non-Cryst. Solids* 61-62, 201
(1984).

19. Faber, T.E. Introduction to theory of liquid metals. Cambridge University Press. p 530 (1972).
20. Shimoji, M. Liquid Metals. London: Academic. p 283 (1977).
21. Shimoji, M.; Itami, T.; Takahashi, S. Higher-order correlation effects on thermodynamic and electronic properties of liquid alloys, J. Non-Crys. Solids 61-62 (1), 135 (1984).
22. Itami, T.; Wada, T.; Shimoji, M. Evidence of the higher order correlation effects on the properties of liquid mercury. J. Phys. F.: Met. Phys. 12, 1959 (1982).
23. Itami, T.; Takahashi, S.; Shimoji, M. Thermoelectric power minimum and electrical resistivity of liquid-based alloys containing Li. J. Phys. F.: Met. Phys. 14, 427 (1984).
24. Prasad, L.C.; Singh, R.N. Quasichemical model for liquid lithium-cadmium alloys. Z. Naturforsch. A.: Phys. Sci. 44 (6), 529 (1989).
25. Obiols, J.; Devesa, R.; Malet, A. Study of the copper-zinc interference in the potentiometric stripping analysis. Analyst 113 (10), 1529 (1988).

26. Gunasinghamn, K.P.Ang.; Ngo, C.C. Mewdium effects in the stripping voltammetry of mercury. *Analyst* 113 (10) 1533 (1988).
27. Florence, T.M. Determination of the trace metals in marine samples by anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 35, 237 (1972).
28. Flato, J.B. The renaissance in polarographic and voltammetric analysis. *Anal. Chem.* 44, 75A (1972).
29. Ficker, H.K.; Meites, L. A new method for the study of intermetallic compound formation in mixed amalgams. *Anal. Chim. Acta* 26, 172 (1962).
30. Copeland, T.R.; Skogerboe, R.K. Anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* 46, 1257A (1974).
31. Brainina, Kh. Z. Film stripping voltammetry. *Talanta* 18, 513 (1971).
32. Yoshida, Z. Preparation of an ideal thin mercury electrode and its electrochemical property. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 562 (1981).
33. Hartley, A.M.; Hiebert, A.G.; Cox, J.A. Preparation and properties of a platinum-based mercury film

electrode. *Electroanal. Chem.* 17, 81 (1968).

34. Moros, S.A. Mercury film electrode for precision voltammetry. *Anal. Chem.* 34, 1584 (1962).

35. Okuyama, K.; Okada, I.; Saito, N. The isotope effect in the isotope exchange equilibria of lithium in the amalgam-solution system. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 2283 (1973).

36. Vydra, F.; Stulik, K.; Julakova, E. *Electrochemical Stripping Analysis*. Ellis Horwood Ltd.(1977).

37. Wang, J. *Stripping Analysis. Principles, instrumentation and application*. VHC Publishers, Inc. p.30 (1985).

38. Osteryoung, R.A.; Christie, J.H. *Anal. Chem.* 46, 351 (1974).

39. Siegerman, H.; O'Dom, G. Differential pulse anodic stripping of trace metals. *Amer. Lab.* 4(6), 59 (1972).

40. Meites, L. *Polarographic Techniques* 2nd. Ed. Interscience Pub. a Div. of John Wiley & Sons (1965).

41. Krammer C.J.M.; Gou-Hui, Yu; Duinker, J.C.

Optimization and comparison of four mercury electrodes in speciation studies by differential-pulse anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta.* 164, 163 (1984).

42. Yoshida, Z.; Kihara, S. Anodic stripping voltammetry at a nickel-based mercury film electrode. *Anal. Chim. Acta* 172, 39 (1985).

43. Reboul, M.; Sohm, J.C.; Besson, J. Variation of thermodynamic functions during decomposition of lithium amalgam by an aqueous solution of lithium hydroxide. *C.R. Acad. Sci. Paris., Ser. C.* 268 (19) 1654 (1969).

44. Dunning, W.; Kilpatrick, M. The rate of reaction of amalgams with acids II. Sodium amalgams. *J. Phys. Chem.* 42, 215 (1938).

45. Bockris, J.O'M.; Watson, R. The mechanism of hydrogen evolution at a mercury cathode in alkaline solution. *J. Chim. Phys.* 49, 70 (1952).

46. Cotton, R.C.; Tophan, A.R. (Imperial Chemical Industries Ltd.) Apparatus and process for the decomposition of a metal amalgam. *Brit.* 1.056.440 (Cl. C22c) Jan. 25, 1967. *Appl.* July 29, 1964.

47. Deriaz, M.G.; Edwards, G.E. (Imperial Chemical Industries, Ltd.) Decomposing alkali metal amalgams. Brit. 851,461. Oct. 19, 1960. Chemical Abstract 55: 9807e (1961).
48. Chassaing, P.; Coillard, J. (Pechinery Compagnie de Produits Chimiques Electrometallurgiques) Material for the decomposition of amalgams. Fr. 1,304,054, Sept 21, 1962. Appl. July 10, 1961; 10 pp. Chemical Abstract 58: 2148c (1963).
49. Drake, H.J. Mercury. En: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. Ed. 15, 143 (1981).
50. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. Química Inorgánica Avanzada. Limusa - Wiley (1969).
51. Sommer, F. Z. Metallkde 70, 359 (1970).
52. Sommer, F.; Fischer, B.; Predel, B. Determination of the formation enthalpies of lithium alloys with indium, thallium, tin, lead and bismuth. En: Mater. Behav. Phys. Chem. Liq. Met. Syst. (Proc. Conf.)1981. p.395. Ed. by Borgstedt, H.U. Plenum. New York. N.Y. (1982).
53. Desre, P.; Itami, T.; Morikawa, Y.; Shimoji, M. The solute triplet partial structure factor in the longwave

limit of highly diluted liquid binary alloys: applications to liquid mercury alloys with the minimum in the thermoelectric power Q . J. Phys.: Condensed Mater. 1 (20), 3267 (1989).

54. Kraikaeva, A.A.; Lange, A.A.; Bukhman, S.P. Study of the reaction of metals in the copper-cadmium-mercury system. Izv. Akad. Nauk. Koz. S.S.R. Ser. Khim. 4, 9 (1983).

55. Palko, A.A.; Drury, J.S.; Begun, C.M. Lithium isotope separation factors of some two phase equilibria systems. J. Chem. Phys. 64 (4), 1828 (1976).

56. Lewis, G.N.; MacDonald, R.T. The separation of lithium isotopes. J. Amer. Chem. Soc. 58, 2519 (1936).

57. Davis, J.I. Atomic vapor laser isotope separation. IEEE Trans. Nucl. Sci. 30, 24 (1983).

58. Amirav, A.; Even, U. Isotope separation in molecular beams using R-F spectroscopy. J. Appl. Phys. 51, 1 (1980).

59. Fujine, S.; Saito, K.; Shiba, K.; Itoi, T. Steady-state characteristics of lithium isotope separation by a circuit of continuous displacement

chromatography. *Separ. Sci. Technol.* 17, (13-14) 1545 (1983).

60. Mariella, R.P. Isotope separation by solar photoionization. U.S. Patent document 4,320,300/A/. Int. Cl. B01J1/10. 16 Mar. 1982. vp.-Appl-079751.

61. Okamoto, T.; Kiyose, R.; Suzuki, A. Static characteristics analysis of lithium isotope separation by means of plasma centrifuge. *Nippon Genshiryoku Gakkai-Shi* 21 (7), 596 (1979).

62. Nishizawa, K.; Watanabe, H.; Ishino, S.-I.; Shinagawa, M. Lithium isotope separation by cryptand (2_B,2,1) polymer. *J.Nucl. Sci. Technol.* 21 (2), 133 (1984).

63. Perovic, B. The scientific and technical foundations of electromagnetic isotope separation theory. *Vacuum* 33, 511 (1983).

64. Córdova, M.; Garrido, L. Separació isotópica del litio. *Nucleotécnica* 6 (10), 59 (1985).

65. Bigeleisen, J.; Meyer, M.G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261 (1947).

66. Bigeleisen, J. Gilbert N. Lewis and the beginning of isotope chemistry. *J. Chem. Educ.* 61, 108 (1984).

67. Bigeleisen, J. The significance of the product and sum rules to isotope fractionation processes. En: *Proceed. Symp. Isotop. Separ. Amsterdam 1957*. Ed. by Kistemaker et al. North-Holland Pub. Co. p.121 (1958).

68. Villani, S. *Isotope Separation*. American Nuclear Society (1976).

69. Zhavoronkov, N.M.; Knyazev, D.A.; Ivlev, A.A.; Klinskii, G.D. Principles of the selection of chemical systems for the separation of isotopes. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 52, 513 (1978).

70. London, H. *Separation of Isotopes*. George Newnes Ltd. London (1961).

71. Kistemaker, J.; Bigeleisen, J.; Nier, A.O.C. *Proceedings of the Internatinal Symposium on Isotope Separation*. Amsterdam 1957. North-Holland Pub. Co. (1958).

72. Collén, B. Electrolytic separation of lithium isotopes in aqueous solutions of lithium chloride using a mercury cathode. *Acta Chem. Scand.* 17, 2410 (1963).

73. Fujie, M.; Fujii, Y.; Nomura, M.; Okamoto, M. Isotope effects in electrolytic formation of lithium amalgam. *J. Nucl. Sci. Technol.* 23, 330 (1986).
74. Mathews, C.K. The applications of thermal ionization mass spectrometry in nuclear technology. En: BARC. Proceedings of the Seminar on Mass Spectrometry-Applications and Current Trends. Bombay. March 20-22 1978. Bombay Dept. of Atomic Energy. p.41 (1978).
75. Kaplan, L.; Wilzbach, K.E. Lithium isotope determination by neutron activation. *Anal. Chem.* 26, 1797 (1954).
76. Bilibin, L.B.; Lvov, A.A.; Naumova, I.I. Activation analysis as a means of determining the isotope composition of lithium. *At. Energy (USSR)* 10, 528 (1961).
77. Travesí, A. Análisis por Activación Neutrónica. Teoría, práctica y aplicaciones. JEN, Madrid (1975).
78. Wolfle, R.; Neubert, A. Determination of isotopic composition of lithium by neutron activation analysis; comparison with mass spectrometry. *J. Radioanal. Chem.* 39, 375 (1977).

79. Gordon, C.L.; Wickers, E. Purification of mercury and its physical properties. *Anal. N.Y. Acad. Sci.* 65, 369 (1957).

80. Sipos, L.; Magjer, T.; Branica, M. A universal voltammetric cell. *Croat. Chem. Acta* 46, 35 (1974)

81. Valenta, P.; Mart, L.; Rutzel, H. New potentialities in ultra trace analysis with differential pulse anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 82, 32727 (1977).

82. Mart, L.; Nurnberg, H.W.; Valenta, P. Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters. Part III. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 300, 350 (1980).

83. Andonie, Oscar. Laboratorio de Análisis Químico. CEN Lo Aguirre. Comisión Chilena de Energía Nuclear.

84. Muñoz, L.; Gras, N.; Cortés, E.; Cassorla, V. Determinación de litio-6 mediante análisis por activación neutrónica. *Nucleotécnica* 5, 25 (1985).

85. Daniels, F.; Mathews, J.H.; Williams, J.W.; Bender, P.; Alberty, R.A. *Experimental Physical Chemistry* 6th Ed. (1962).

86. Perry, R.H.; Chilton, C.H. Chemical Engineers' Handbook. Mc Graw-Hill Book Co. (1973).
87. Van der Marel, C.; Van Oosten, A.B.; Geertsma, W.; Van der Lugt, W. The electrical resistivity of liquid Li-Sn, Na-Sn and Na-Pb alloys: strong effects of chemical interactions. J. Phys. F: Met. Phys. 12, 2349 (1982).
88. Little, E.J.; Jones, M.M. A complete table of electronegativities J. Chem. Ed. 37, 231 (1960).
89. Fletcher, F.A.; Kilpatrick, M. The rate of reaction of amalgams with acids. I. Lithium amalgams. J. Phys. Chem. 42, 113 (1938).
90. Korshunov, V.N.; Iofa, Z.A. Kinetics of the decomposition of alkali metal amalgams in alkaline solution of electrolytes. Doklady Akad Nauk SSSR 141, 143 (1961).
91. Castellan, G.W. Physical Chemistry. Addison-Wesley Pub. Co. Chap. 30 (1967).