

# MATERIALES Y MÉTODOS

## Determinación de las Disoluciones de Análisis y sus Concentraciones

### Parte I: $\text{In}_2\text{S}_3$

Esta sección del presente trabajo se elaboró en base a la formulación química desarrollada por Sandoval-Paz *et al.* [20] para la síntesis de películas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$ :

#### Formulación química de $\text{In}_2\text{S}_3$ :

10 mL de cloruro de indio,  $\text{InCl}_3$ , 0.10 M

20 mL de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.50 M

20 mL de tioacetamida,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , 1.0 M

50 mL de agua desionizada

Después de añadir al vaso de reacción las disoluciones anteriores se obtiene la formación de una sola disolución de reacción que, de acuerdo a la formulación y al volumen final, contiene la siguiente concentración de cada reactivo añadido (tomando en cuenta que éstos aún no han reaccionado entre sí):

Cloruro de indio,  $\text{InCl}_3$ , 0.010 M

Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.100 M

Tioacetamida,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , 0.200 M

Considerando esta proporción molar de los reactivos, en un trabajo previo [8] se definieron varias disoluciones principales de estudio por potenciometría, las cuales comienzan conteniendo un solo compuesto, continúan con la mezcla de dos reactivos y terminan con una disolución que contiene todos los reactivos necesarios para la síntesis del  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Estas disoluciones están enlistadas en la Tabla 2. Dichas disoluciones corresponden a una disminución de diez veces la concentración original de los reactivos. En ellas se toman en cuenta todas las combinaciones posibles de los reactivos, esto con el objetivo de identificar todas aquellas especies químicas con posibilidad de formarse sin temor a omitir alguna de ellas, así como para facilitar su identificación.

Además, para obtener una mayor certeza en la identificación de las especies químicas y sus constantes de formación, también se realizaron estudios potenciométricos donde se modificaron las proporciones molares de los reactivos de las disoluciones anteriores, esperando el mismo resultado para cada análisis semejante. Todas las disoluciones se prepararon con una concentración de  $\text{KCl}$  0.100 M, que sirvió para fijar la fuerza iónica. Antes de cada experimento se realizó una titulación de  $\text{HCl}$  0.033 M, misma que sirvió como una especie de blanco, para con ello notar de manera clara la forma en que se trabajó en cada serie experimental. Además, todas las disoluciones fueron tituladas con  $\text{KOH}$  0.248 M, por lo que este reactivo se presenta en cada análisis, omitiéndose su mención. En el caso del reactivo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se utilizó la sal  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , donde el ión  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  se transforma en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a valores de pH ácidos.

## **Parte II: CdS**

Esta sección del presente trabajo se elaboró en base a las dos siguientes formulaciones químicas, mismas que varían únicamente en la fuente de iones  $\text{OH}^-$ :

**Tabla 2.** Disoluciones de análisis por potenciometría de la formulación química de  $\text{In}_2\text{S}_3$

| FORMULACIÓN QUÍMICA DE $\text{In}_2\text{S}_3$ |   |
|--|---|
| 1  | $\text{InCl}_3$ 1.0 mM  |
| 2  | $\text{CH}_3\text{COOH}$ 10 mM  |
| 3  | $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 20 mM  |
| 4  | $\text{InCl}_3$ 1.0 mM y $\text{CH}_3\text{COOH}$ 10 mM                                   |
| 5  | $\text{InCl}_3$ 1.0 mL y $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 20 mM                                 |
| 6  | $\text{CH}_3\text{COOH}$ 10 mM y $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 20 mM                         |
| 7  | $\text{InCl}_3$ 1.0 mM, $\text{CH}_3\text{COOH}$ 10 mM y $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 20 mM |

Formulación química No. 1:

12 mL de cloruro de cadmio,  $\text{CdCl}_2$ , 0.05 M

20 mL de citrato de sodio,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0.50 M

05 mL de hidróxido de potasio,  $\text{KOH}$ , 0.50 M

10 mL de tiourea,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 0.50 M

53 mL de agua desionizada

Formulación química No. 2:

12 mL de cloruro de cadmio,  $\text{CdCl}_2$ , 0.05 M

20 mL de citrato de sodio,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0.50 M

15 mL de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , 4.0 M

10 mL de tiourea,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 0.50 M

43 mL de agua desionizada

Después de añadir al vaso de reacción las disoluciones anteriores se obtiene la formación de una sola disolución de reacción que, de acuerdo a la formulación y al volumen final, contiene la siguiente concentración de cada reactivo añadido (tomando en cuenta que éstos aún no han reaccionado entre sí):

Para la formulación química No. 1:

Cloruro de cadmio,  $\text{CdCl}_2$ , 0.006 M

Citrato de sodio,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0.100 M

Hidróxido de potasio,  $\text{KOH}$ , 0.025 M

Tiourea,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 0.050 M

Para la formulación química No. 2:

Cloruro de cadmio,  $\text{CdCl}_2$ , 0.006 M

Citrato de sodio,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0.100 M

Amoníaco,  $\text{NH}_3$ , 0.600 M

Tiourea,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 0.050 M

Considerando esta proporción molar de los reactivos, se definieron varias disoluciones principales de estudio por potenciometría, las cuales comienzan conteniendo un solo compuesto, continúan con la mezcla de dos reactivos y terminan con una disolución que contiene todos los reactivos necesarios para la síntesis de CdS. Estas disoluciones están enlistadas en las Tablas 3 y 4, para las formulaciones químicas No. 1 y No. 2, respectivamente. Dichas disoluciones corresponden a una disminución de veinte veces la concentración original de los reactivos. En ellas se toman en cuenta todas las combinaciones posibles de los reactivos con el objetivo de identificar todas las especies químicas con posibilidad de formarse, sin omitir alguna de ellas, así como para facilitar su identificación.

Además, para obtener una mayor certeza en la identificación de las especies químicas y sus constantes de formación, también se realizaron estudios potenciométricos donde se modificaron las proporciones molares de los reactivos de las disoluciones anteriores, esperando el mismo resultado para cada análisis semejante. Todas las disoluciones se prepararon con una concentración de KCl 0.100 M, que sirvió para fijar la fuerza iónica. Antes de cada experimento se realizó una titulación de HCl 0.033 M, misma que sirvió como una especie de blanco, para con ello notar de manera clara la forma en que se trabajó en cada serie experimental. Además, todas las disoluciones fueron tituladas con KOH 0.248 M, por lo que este reactivo se presenta en cada análisis, omitiéndose su mención. En el caso del reactivo  $\text{NH}_3$  se utilizó la sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , donde el ión  $\text{NH}_4^+$  se transforma en  $\text{NH}_3$  al alcanzar valores de pH alcalinos.

**Tabla 3.** Disoluciones de análisis por potenciometría de la formulación química No. 1

| FORMULACIÓN QUÍMICA NO. 1 |   |
|---------------------------|---|
| 1                         | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM  |
| 2                         | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM   |
| 3                         | (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM   |
| 4                         | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM y Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM  |
| 5                         | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM y (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM  |
| 6                         | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM y (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM                           |
| 7                         | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM, Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM y (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM |

**Tabla 4.** Disoluciones de análisis por potenciometría de la formulación química No. 2

| <b>FORMULACIÓN QUÍMICA NO. 2</b> |  |
|----------------------------------|--|
| 1                                | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM *   |
| 2                                | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM *  |
| 3                                | (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM *  |
| 4                                | NH <sub>3</sub> 30 mM  |
| 5                                | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM y Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM *   |
| 6                                | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM y (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM *   |
| 7                                | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM   |
| 8                                | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM y (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM *  |
| 9                                | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM  |
| 10                               | (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM  |
| 11                               | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM, Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM y (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM *                      |
| 12                               | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM, Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM  |
| 13                               | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM  |
| 14                               | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM                           |
| 15                               | CdCl <sub>2</sub> 0.3 mM, Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 5.0 mM, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS 2.5 mM y NH <sub>3</sub> 30 mM |

\* Disoluciones repetidas en la formulación No. 1, ubicadas en la tabla 2.

### **Descripción del Equipo Utilizado**

Se utilizó un controlador de temperatura *Programmable Polystat Temperature Controller*, de *Cole-Parmer*, para mantener la disolución de estudio a 25 o 30 °C (dependiendo del análisis). Se utilizó una parrilla magnética *Thermolyne*, de *Mirak*, necesaria para mantener una agitación constante de la disolución (200 revoluciones por minuto). Para verificar la temperatura de la disolución se utilizó un sensor de temperatura, *Temperature Controller Digi-Sense*. Se utilizó una bureta automática *Buret/Dispenser 350*, de *Brinkmann*, que agrega cantidades precisas de la disolución alcalina, haciendo que la técnica de potenciometría sea muy confiable. Para detectar los cambios de pH de la disolución a medida que se agregaron las alícuotas de disolución patrón, se utilizó un electrodo combinado *Orion ROSS 8102BN*, de *Thermo Electron Corporation*. Este electrodo se conectó a un pH-metro *Orion 920A+*, de *Thermo Electron Corporation*, el cual tradujo directamente las lecturas a valores de pH.

### **Obtención de las Curvas de Titulación de las Disoluciones de Análisis**

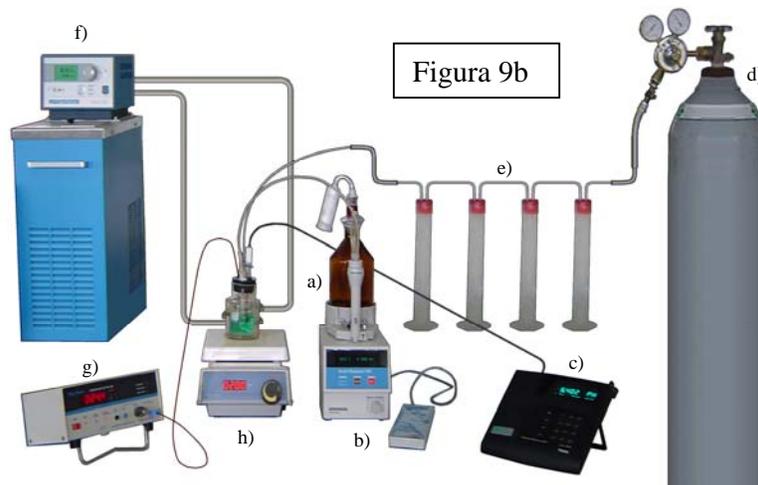
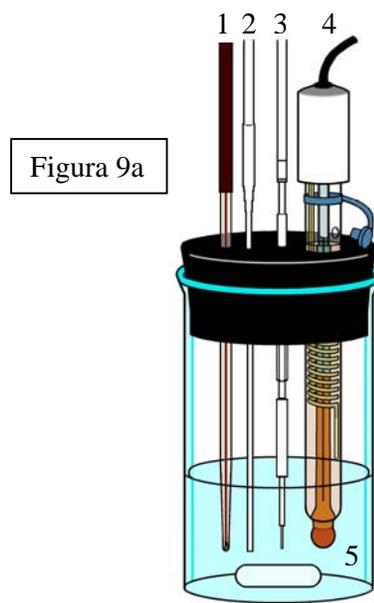
Al momento de terminar la preparación de la disolución de estudio en cuestión, misma que se transfirió a un vaso Berzelius de 200 mL, se sumergió un agitador magnético en ella. El vaso con la disolución se colocó dentro de un recipiente conectado al controlador de temperatura. Este recipiente se colocó sobre la parrilla magnética. Al vaso se le colocó un tapón con cuatro orificios destinados a diferentes propósitos. Por un orificio se introdujo un sensor de temperatura; por otro orificio entró el inyector de nitrógeno, el cual fue necesario para mantener una atmósfera libre de CO<sub>2</sub>; por un tercer orificio se introdujo el inyector de

disolución patrón (en este caso KOH 0.248 M); finalmente, un cuarto orificio fue necesario para la entrada del electrodo combinado. Todo este montaje constituyó la celda electroquímica que permitió la medición del pH de la disolución (Figura 9).

Ahora bien, inmediatamente después de su preparación, cada una de las disoluciones de estudio se valoró a una temperatura controlada de 25 °C, para el caso de las formulaciones químicas No. 1 y No. 2 de CdS, y 30 °C para el trabajo adicional de la formulación química de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La titulación de dichas disoluciones se llevó abarcando un pH de ~1.5 hasta 12.3, siempre que esto fuera posible. La obtención del pH ácido se logró con la adición de HCl 1.719 M; cuando se utilizaron 0.500, 1.000 y 2.000 mL del ácido se logró bajar el pH de una disolución de 50.0 mL hasta 1.77, 1.47 y 1.18, respectivamente.

### **Obtención de las Especies Presentes en Disolución y sus Constantes de Formación por medio de Hyperquad2000**

Para los análisis por medio de *Hyperquad2000*, las curvas de titulación experimentales fueron analizadas individualmente y tras proponer modelos óptimos teóricos se obtuvieron las especies presentes en la disolución y sus constantes de formación. Para ello, primeramente se analizaron aquellas titulaciones de disoluciones que contenían un solo reactivo presente. Posteriormente, se analizaron progresivamente aquellas titulaciones de dos, tres y cuatro reactivos en una misma disolución. Los resultados obtenidos de una titulación sencilla de un solo reactivo se introdujeron en las titulaciones mixtas, más complejas, así se facilitó el análisis de estas últimas. Con todo esto se logró obtener las especies presentes en disolución y sus constantes de formación.



**Figura 9.** La figura 9a corresponde a la celda electroquímica utilizada para mediciones potenciométricas, la cual presenta los siguientes elementos: 1) sensor de temperatura, 2) inyector de nitrógeno, 3) inyector de disolución patrón alcalina, 4) electrodo combinado *Orion ROSS 8102BN* de *Thermo Electron Corporation* y 5) disolución de estudio. La figura 9b se refiere al equipo completo de potenciometría, donde se distinguen los siguientes componentes: a) celda electroquímica para mediciones potenciométricas, b) bureta automática *Buret/Dispenser 350* de *Brinkmann*, c) pH-metro *Orion 920A+* de *Thermo Electron Corporation*, d) tanque de nitrógeno, e) disoluciones purificadoras de nitrógeno, f) controlador de temperatura *Programmable Polystat Temperature Controller* de *Cole-Parmer*, g) detector de temperatura *Digi-Sense Temperature Controller* de *Cole-Parmer Instrument Company* y h) parrilla magnética *Thermolyne* de *Mirak*.

## **Obtención de Diagramas de Especies Químicas vs pH de la Disolución**

Este paso fue muy sencillo. Las especies y sus constantes de formación encontradas por medio de *Hyperquad2000* se introdujeron en otro programa llamado *Species*, el cual procesa la información para mostrarla en forma de porcentaje de especies presentes con respecto al pH de la disolución. Estos resultados pueden presentarse gráficamente gracias a otras herramientas como *Microcal Origin*, donde se muestran de una forma clara y sencilla.