

Estudio oscilográfico de procesos reversibles e irreversibles en el electrodo de gotas

POR EL

DR. AGUSTIN AREVALO MEDINA

Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias

INTRODUCCION

La idea de emplear el tubo de rayos catódicos para el registro de las curvas, intensidad de corriente-voltaje, polarográficas, ha abierto nuevas perspectivas al estudio íntimo de los electrodepósitos en los microelectrodos de mercurio al someter a estos a potenciales rápidamente cambiantes. La naturaleza reversible o irreversible de los procesos electródicos es una de las cuestiones experimentables con las técnicas oscilográficas y su interés alcanza las propias bases teóricas de la Polarografía (1).

MATHESON y NICHOLS (2), al describir el primer polarógrafo de rayos catódicos trataron de comprobar la concordancia entre las corrientes de difusión obtenidas en sus oscilo-polarogramas, aplicando voltajes dentoaserrados con valores de pico 0 y $-2,4$ voltios, y las calculadas con la ecuación de ILKOVIC (3) para procesos reversibles. Las desviaciones eran notables, tanto por la no aplicabilidad de la ecuación de ILKOVIC en las condiciones impuestas por tal técnica, como por la no reversibilidad de los procesos en estudio, lo que exigió la introducción de factores correctivos en sus cálculos.

(1) *Anales Univ. de Murcia*. Curso 1951-52 2.º trimestre, 173-230.

(2) L. A. MATHESON y N. NICHOLS: *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 73, 193 (1938).

(3) D. ILKOVIC: *Collection Czechoslov Chem. Commun*, 6, 498 (1934); *J. Chim. phys.* 35, 129 (1938).



RANGLES (4) y SEVCIK (5), independientemente, han llegado, por consideraciones y cálculos más rigurosos a la ecuación que establece el valor para la corriente de difusión máxima o de pico, debido a un proceso de electroreducción en el electrodo de gotas al aplicarle voltajes cambiantes o «barridos» de gran velocidad, en el supuesto de procesos electródicos totalmente reversibles. El estudio experimental realizado por estos autores mostró un acuerdo aceptable en los pocos casos que consideraron: Sus ecuaciones, que en esencia coinciden con una de la forma

$$i = K. n^{3/2}. D^{1/2}. m^{2/3}. t^{2/3}. v^{1/2}. c$$

(donde:

n = número de electrones.

D = coeficiente de difusión del ión.

m = velocidad de flujo del mercurio.

t = vida de la gota.

v = velocidad de aplicación del barrido.

c = concentración iónica),

han sido sometidas recientemente por DELAHAY (6) a un análisis experimental más completo, mostrando que las desviaciones observadas pueden servir de excelente criterio sobre el grado de irreversibilidad de una reacción electródica. El estudio de los diagramas $i = f(v^{1/2})$ é $i = f(m.t)^{2/3}$ ofrece un gran interés para este fin comparativo y le ha permitido establecer que el depósito del Tl^+ ocurre de modo auténticamente reversible, el del Cd^{2+} , admitido ordinariamente como reversible, manifiesta una pequeña irreversibilidad y el del H^+ es un ejemplo de irreversibilidad completa. Tales resultados prueban que la velocidad de la reacción electródica es un factor determinante de la corriente junto con la difusión iónica hacia el electrodo.

La técnica oscilográfica de HEYROVSKY (7) fué dirigida, casi desde su origen, a investigar la naturaleza de las reacciones en los microelectrodos de mercurio con preferencia al logro de un nuevo método polarográfico. El microelectrodo queda sometido a impulsos de voltaje creciente y decreciente, de forma senoidal o de onda rectangular (8) con valores de pico 0 y $-2,5$ voltios y frecuencia 50 c. p. s. Las figuras obtenidas en la pantalla, al ser sincronizadas con la base de tiempo del oscilógrafo constituyen curvas voltaje-tiempo con una rama creciente «catódica» y otra decreciente «anódica». Los procesos electródicos originan en sus potenciales de re-

(4) J. E. B. RANGLES: *Trans. Faraday Soc.*, 44, 332 (1948).

(5) A. SEVCIK: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 13, 349 (1948).

(6) P. DELAHAY: *J. Phys. Colloid Chem.*, 54, 630 (1950).

(7) J. HEYROVSKY: *Chem. Listy C. A.*, 35, 155 (1941).

(8) J. HEYROVSKY y F. FORBET: *Z. physik. Chem.*, 77, 193 (1943).



ducción y oxidación «escalones» sobre la curva $v-t$ ofreciendo un método interesante para estudiar su grado de reversibilidad.

Esta técnica ha permitido a HEYROVSKY y colaboradores (9), agrupar a los iones Tl^+ , Pb^{+2} , Cd^{+2} , K^+ , Na^+ y Sn^{+2} como «reversibles oscilográficamente», encontrando igualmente reversibles las reducciones iónicas $Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^+$, $Cu^+ \rightleftharpoons Cu$; $Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+2}$ y $U^{VI} \rightleftharpoons U^V$. El Zn^{+2} , Mn^{+2} y Cr^{+3} en disoluciones neutras, amoniacaes o alcalinas manifiestan una irreversibilidad acusada, en tanto que las disoluciones de Fe^{+2} , Ni^{+2} y Co^{+2} son totalmente irreversibles.

La reversibilidad del proceso de reducción del formaldehído, para condiciones distintas de pH, ha sido investigada con la técnica de HEYROVSKY, empleando barridos triangulares, por BIEBER y TRUMPLER (10).

La idea de MULLER, GARMAN, DROZ y PETRAS (11) de aplicar al microelectrodo un potencial desplazable, ligeramente «ondulado»—superponiendo al voltaje de continua, tomado del potenciómetro ordinario, otro alterno de poca amplitud (10 - 50 m.v)—, registrando las variaciones de la corriente en el oscilógrafo fué modificada por BOEKE y VAN SUCHTELEN (12) tratando de precisar más exactamente por medio de figuras cerradas tales variaciones en la corriente al alcanzar el voltaje de continua el intervalo de una onda polarográfica, por su gran interés para fines analíticos cuali y cuantitativos.

La teoría del comportamiento del electrodo de gotas al ser sometido a voltajes «ondulados», en procesos reversibles ha sido establecida por RANGLES (13) y por BREYER y GUTTMANN (14). La célula polarográfica se comporta en tales condiciones como un circuito (fig. 1), constituido por

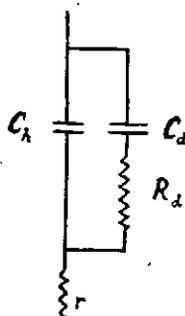


FIG. 1

- (9) J. HEYROVSKY: *Faraday Society Discussion*, n.º 1, 212 (1947).
 (10) R. BIEBER y G. TRUMPLER: *Helv. Chim. Acta*, 30, 971 (1947).
 (11) R. H. MÜLLER, R. L. GARMAN, M. E. DROZ y J. PETRAS: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 330 (1938).
 (12) J. BOEKE y H. VAN SUCHTELEN: *Rev. Tech. Philips.*, 4, 243 (1939).
 (13) J. E. B. RANGLES: *Faraday Society Discussion*, n.º 1, 11 (1947).
 (14) B. BREYER y F. GUTTMANN: *Trans. Faray Soc.*, 42, 645 (1946); y 43, 785 (1946).

una resistencia en serie r , que representa tanto lo del electrolito como cualquier otra de polarización existente, y un acoplamiento en paralelo de un condensador C_h , correspondiente a la capacidad de la doble capa, junto a la superficie del electrodo, con una resistencia R_d y condensador C_d , denominadas por BREYER y GUTTMANN resistencia y capacidad «dinámicas», las cuales varían, a diferencia de aquellas, por estar ligadas a la reacción electródica.

En procesos reversibles, al alcanzarse el potencial de reducción, R_d y C_d presentan un mínimo y máximo relativo, respectivamente (15), con lo que la corriente a través de todo el sistema se hace máxima.

La técnica de BOEKE y van SUCHTELEN ofrece, a nuestro juicio, características muy valiosas para estudiar la reversibilidad de procesos electródicos, pues en vez de encontrar el potencial de reducción y oxidación intermitentemente a lo largo de la ramas catódica y anódica, de gran amplitud 0 a $-2,5$ voltios, basta con desplazar el voltaje de continua y los semiciclos del voltaje alterno «exploran» con sus cambios rápidos la naturaleza del proceso para cada valor del voltaje de continua. En este sentido hemos orientado el presente trabajo, deseando aportar un método y resultados más exactos que los reseñados hasta ahora.

(15) B. BREYER y F. GUTTMANN: *Faraday Soc. Discussion*, n.º 1, 19 (1947).



PARTE TEÓRICA

La Polarografía se funda en los cambios que experimenta la corriente de una célula electrolítica al ir aplicando un potencial creciente al electrodo de gotas. Prescindiendo de las variaciones debidas al crecimiento de la gota, que pueden reducirse con galvanómetros de buena amortiguación, las motivadas por el potencial aplicado en el electrodo son de tal naturaleza que hasta alcanzar aquel un valor característico para cada proceso, el electrodo se encuentra polarizado y no permite más que el paso de una corriente constante—sea la de capacidad o la de difusión motivada por algún proceso electródico ya sobrepasado—; alcanzado el potencial característico la corriente aumenta de modo rápido durante un determinado intervalo—aproximadamente doscientos milivoltios—, pasado el cual, el efecto despolarizante motivado por la reacción electródica se anula por una causa de polarización nueva —velocidad límite de difusión—, estabilizándose de nuevo la corriente. La altura de estos escalones de corriente u *ondas* polarográficas y el llamado *potencial de onda media* (potencial al cual corresponde la mitad del incremento total de la corriente) se ha visto resultan valiosos con fines analíticos cualitativos y cuantitativos.

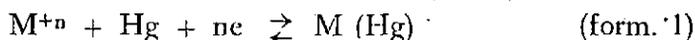
Para el curso de la corriente durante la vida de una gota a potenciales en que se alcanzan las corrientes límites de difusión, encontró Ilkovic (3) una ecuación del tipo $i = K \cdot c \cdot t^{1/6}$.

Cuando un electrodo de gotas sometido a un potencial «ondulado» de poca amplitud, desplazable (fig. 2), se despolariza por haberse alcanzado el intervalo de potenciales favorables a un proceso electródico, la corriente alterna o «componente» de alterna experimenta grandes modificaciones. Si, como ocurre en Polarografía, la despolarización se interrumpe al seguir aumentando el potencial por alcanzarse la velocidad límite de difu-

máxima corriente, la resistencia de la célula experimenta una variación, con lo cual se hace más pequeña la diferencia de fase entre la corriente y la tensión. Es por tanto, a juicio de los autores, esta disminución de desfase en el umbral de onda la que causa las variaciones en la corriente alterna, coincidiendo en el potencial de onda media la máxima modificación.

El estudio teórico de la dinámica del electrodo de gotas sometido a potenciales alternos de poca amplitud, se ha realizado, como dijimos, independientemente por RANGLES y por BREYER y GUTTMANN, y aunque sus métodos difieren, en definitiva, coinciden en el esquema eléctrico que puede reemplazar al proceso electroquímico en el potencial de onda media (fig. 1).

RANGLES, partiendo de unas condiciones iniciales del equilibrio



tales que la concentración de iones y metal en la disolución acuosa y en la amalgama, respectivamente, sean iguales, deduce la función a que se ajusta la corriente que aparece cuando se aplica al electrodo, en tales condiciones, un barrido alterno de poca amplitud. Para la resolución de dicho problema recurre por una parte a la ecuación de la difusión lineal $\partial C/\partial t = D\partial^2 C/\partial x^2$ para las condiciones estacionarias, estableciendo una ecuación para la *onda de difusión* de longitud dada por $2\pi\sqrt{2D/\omega}$ y de amplitud decreciente con la distancia a la interfase según una función exponencial; a partir de esta ecuación deduce la amplitud y el ángulo de desfase de la corriente.

El valor que encuentra para $I_{\sim} = I \cos(\omega t + \Phi)$ es:

$$I_{\sim} = n.F.A.D.\Delta C_0 \sqrt{\frac{\omega D}{2}} \cos(\omega t + \theta + \frac{\pi}{4}) \quad (\text{form. 2})$$

A = área del electrodo.

D = coeficiente de difusión.

ΔC_0 = amplitud de la variación de concentración junto a la interfase.

θ = ángulo de fase de la variación de la concentración respecto a la tensión del barrido.

Por otra parte, recurre a la teoría de las velocidades de reacción de los dos procesos del equilibrio (form. 1), encontrando otra ecuación para la corriente. La igualación de ambas expresiones le permite relacionar el proceso electroquímico con uno puramente eléctrico de comportamiento análogo (fig. 1) y deducir las siguientes equivalencias:

$$R_d = \frac{RT}{n^2 F^2 AC} \left(\sqrt{\frac{2}{\omega D} + \frac{1}{k}} \right) \quad (\text{form. 3})$$

$$C_d = \frac{n^2 F^2 AC}{RT} \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \quad (\text{form. 4})$$

k = velocidad de las reacciones opuestas en el potencial de equilibrio.
 C = concentración iónica.

(Las demás magnitudes tienen su significado conocido).

El estudio de RANDES está limitado, como se ve, a las variaciones de corriente en el potencial de equilibrio, admitiendo que la oscilación de las concentraciones, no se reduce sólo a la interfase, sino que afecta al modo de onda de amplitud decreciente, tanto a la disolución acuosa como a la amalgama adyacente.

BREYER y GUTTMANN, teniendo en cuenta que la frecuencia del barrido que se emplea (la de la red, 50 c. p. s.) es pequeña, en comparación con el tiempo de «relajación» de los procesos, parten directamente de la ecuación de la onda polarográfica en procesos reversibles (16)

$$E = E_{0,5} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (\text{form. 5})$$

i_d = corriente límite de difusión

para calcular las características eléctricas del comportamiento del electrodo en las condiciones que venimos estudiando, prescindiendo de los efectos de difusión «armónica» tenidos en cuenta por RANDES. Distinguen entre capacidad de la doble capa de HELMHOLTZ-GOUY, C_b , con su resistencia de fuga, motivada por la disolución fondo, que es de valor constante (siempre que se opere a potenciales por bajo de los que inician la descarga de los iones «fondo») y capacidad y resistencia «dinámicas» variables, las cuales aparecen a consecuencia de los procesos de despolarización cuando se alcanzan potenciales para el equilibrio reversible (form. 1). El cálculo de la resistencia dinámica, R_d , es sencilla a partir de la ecuación de la onda polarográfica:

$$R_d = dE/di = - \frac{RT}{nF} \frac{i_d}{i(i_d - i)} \quad (\text{form. 6})$$

(16) J. HEBROVSKY y D. ILKOVIK: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 7, 198 (1935).

que presenta un mínimo para $i = i_a / 2$, o sea, en el potencial de onda media. Su valor en dicho punto es:

$$R_d = \frac{4RT}{nFi_d} \quad (\text{form. 7})$$

El hallazgo de C_d , para poder predecir la corriente alterna a través de la célula, es más laborioso, habiendo de recurrir a consideraciones que implican la ecuación de ILKOVIC para la corriente de difusión y el grosor, d , del espacio de carga iónica en el cual tiene lugar el proceso electrodiódico. La expresión de C_d , que omitimos por su complicación, tiene su valor máximo cuando se cumple: $E + V \cos \omega t = E_{0,5}$; en cuyo punto la capacidad viene dada por:

$$C_d = \frac{C_{ox} n^2 F^2 (mt)^{2/3} d}{2,35 RT} \quad (\text{form. 8})$$

Una publicación más reciente (17) de éstos autores considera las curvas de «campana» como resultado de una operación diferencial aplicada a la onda polarográfica reversible pudiéndolas denominar «derivadas de las ondas polarográficas».

Siendo así, resulta fácil probar a partir de la fórmula 5 o mejor de,

$$i = \frac{i_a}{e - \frac{nF}{RT} (E_{0,5} - E) + 1} \quad (\text{form. 9})$$

que la curva de campana, $di/dE = f(E)$, presenta un máximo para $E = E_{0,5}$, el cual sería proporcional a i_a y, por tanto, a la concentración, toda vez que $i_a = k \cdot C$, o sea, habría una relación lineal entre la intensidad máxima de la componente de alterna y la concentración.

Los autores, partiendo de las expresiones de R_d y C_d , dan para la corriente diferencial durante la despolarización, la siguiente fórmula:

$$I_{\infty} = V \cdot \cos \omega t \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{\omega \cdot C} + \frac{1}{R} \right) \quad (\text{form. 10})$$

$$C = C_h + C_d$$

(17) B. BREYER, F. GUTMAN y S. HACOBIAN: *Australian J. Scient. Research.*, 3, 558 y, 567 (1950).



Estos trabajos, quizás los más amplios, se han limitado a procesos reversibles y, aun en ellos, han interesado concretamente a los autores las relaciones entre la intensidad máxima en las curvas de campana con la concentración, para fines analíticos. Indudablemente, ofrece asimismo gran interés el curso de la componente de alterna para otros potenciales distintos del de onda media, como también las variaciones que experimenta en su amplitud durante la vida de la gota, en procesos reversibles o no reversibles. El estudio de los ciclos de corriente lo consideramos también de gran valor teórico pues permite seguir, diríamos, de modo continuo la reacción electródica.

Nosotros hemos afrontado esta cuestión experimental desde dos puntos de vista. Uno, el más inmediato, registrando las variaciones de la corriente con una base de tiempo lineal; y otro, también interesante, empleando una base senoidal.

El estudio con base de tiempo lineal ha sido posible mediante dos técnicas de registro. Por inscripción de dicha corriente en la banda de un electrocardiógrafo y por impresión de una banda fotográfica en desplazamiento horizontal con la señal de las placas verticales del oscilógrafo a las cuales se hace llegar la corriente

Si bien los resultados obtenidos con electrocardiógrafo han sido útiles, y desde luego, son de ejecución cómoda y rápida, la técnica presenta ciertas limitaciones, tanto por la inercia de respuesta del aparato, que, aunque sea pequeña en este caso, puede enmascarar las señales, como por su disposición para registros más lentos que los que aquí nos ocupan.

La fotografía de la deflexión vertical de la pantalla del oscilógrafo con película móvil, desplazándose a velocidad constante, no hemos podido resolverlo de un modo definitivo por las dificultades de gestión de cámaras apropiadas para ello. No obstante, a manera de ensayo, se ha realizado con éxito, la adaptación de una CONTAX accionando el paso de película con una manivela acoplada a la corona de arrastre del rollo. Estos registros ofrecen una ondulación motivada por el balanceo de la máquina al hacer girar la manivela y, además, no hay una separación uniforme de los ciclos de corriente, debida a la irregularidad del arrastre.

Indicaremos de pasada, que este estudio podría seguirse asimismo empleando la base de tiempo del oscilógrafo. El trabajo de MÜLLER y colaboradores, ya citado, realiza algo de esto, aunque con otra finalidad. Tiene el inconveniente de la poca amplitud de la pantalla y de la superposición de los ciclos sucesivos debidos al retorno del haz en cada barrido. Si se ajusta con la frecuencia de la corriente la de la base de tiempos, o se toma para éstos un múltiplo de aquélla, pueden hacerse coincidir unos ciclos con los que siguen al nuevo barrido, quedando aparentemente quietos, sobre la pantalla, con sólo el crecimiento debido al desarrollo

de las gotas. En realidad, este método puede servir para fines exploratorios pero no es tan riguroso, pues de hecho, como se ha indicado, los ciclos que se observan en la pantalla resultan de la superposición, en grupos de idéntica duración, de los que ocurren durante la vida de la gota. En particular los ciclos correspondientes al comienzo de la gota son difíciles de observar, por ser los que experimentan cambios de amplitud más rápidos; sólo las ondas del final de la vida de gota, por su pequeña modificación en amplitud, se prestan al estudio y a la captación fotográficas.

La base senoidal puede lograrse con éxito mediante un oscilógrafo. El circuito fundamental que hemos empleado lleva a las placas verticales de un oscilógrafo, transformadas en tensión, la intensidad de la componente de alterna del circuito de la célula. Para seguir en la pantalla dicha corriente, que conserva la misma naturaleza ondulatoria y periódica que el potencial ondulado que la origina (fig. 3), se someten las placas horizontales a una tensión alterna, sacada del propio transformador que nos da la componente de alterna $V \cos \omega t$ superpuesta al potencial de continua, E ; si esta base de tiempo senoidal, de la misma frecuencia que el fenómeno estudiado, se desfasa con respecto a él, podrá seguirse dicho fenómeno por las modificaciones de una figura cerrada de forma más o menos elíptica. Realmente, cada ciclo completo motiva una figura distinta, pero dada la frecuencia del barrido (50 c. p. s. por lo general), la inercia de la pantalla fluorescente, por una parte, y la persistencia de las imágenes para el observador, por otra, las hace aparecer como una sola figura en crecimiento continuo durante la formación de la gota. En algunas de las fotografías que acompañamos en la parte experimental pueden observarse estas figuras aisladas por ciclo de corriente que escapan a la percepción directa.

Este método de trabajo ofrece el atractivo de seguir, por los cambios de formas de la figura, las alteraciones de la corriente de modo rápido y preciso, como también la determinación de los potenciales de corriente máxima y, por tanto, de onda media, así como la naturaleza reversible o irreversible del proceso electroquímico en estudio. Como, por otra parte, es asequible a la fotografía, lo consideramos como más adecuado para tales estudios. Ello no resta interés a los métodos con base de tiempo lineal, que, fundamentalmente, se hacen imprescindibles para tener la visión punto a punto del fenómeno.

También hemos atendido en nuestro estudio la influencia sobre la corriente alterna al introducir modificaciones en el barrido superpuesto al potencial de continua. De tales modificaciones nos han parecido más importantes: la supresión de uno u otro de los semiciclos y los cambios de frecuencia.

Con vistas a comprobar la reversibilidad del ión Cd^{+2} y para inves-

tigar experimentalmente el mecanismo del proceso electródico en presencia de corriente alterna, nos ha parecido interesante cambiar el sentido de aquel:

Iones en disolución → gota de Mercurio,
por el opuesto:

Metal en amalgama → disolución vacía.

Esto ha exigido la preparación de una amalgama de Cd de concentración adecuada.

Finalmente, se ha sometido a revisión y ampliación el estudio de los incrementos de corriente alterna, a partir de las curvas de campana, en los potenciales de pico, en relación con la concentración de substancias, tema iniciado por BREYER y colaboradores.

Circuitos y aparatos

Circuito fundamental.—Corresponde al diseñado en la fig. 4. Consiste esencialmente en:

a) un potenciómetro de continua, alimentado por batería, que permite tomar potenciales desde cero a -3 V.

b) un transformador de entrada que introduce en el circuito de la célula polarográfica una tensión regulable de alterna de poca amplitud.

c) un sistema desfasador de la tensión que se aplica a las placas horizontales de un oscilógrafo y que proviene del transformador de entrada.

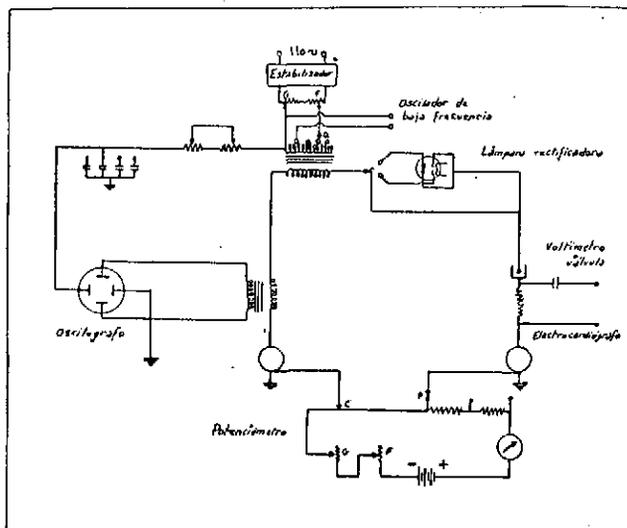


FIG. 4

d) un transformador que lleva las señales del circuito de la célula a las placas verticales del oscilógrafo.

e) una válvula rectificadora con dos posiciones que permite suprimir uno u otro semiciclo de la tensión de alterna introducida en el circuito.

f) dos conexiones, una para introducir como fuente de alimentación del circuito, un oscilador de baja frecuencia sustituyendo a la tensión ordinaria de la red, y otra, entre los extremos de una resistencia R en serie con la célula, que permite seguir la componente de alterna en el circuito, sea con el voltímetro a válvula, con el electrocardiógrafo o con el oscilógrafo.

Describiremos los elementos de este circuito con detalles:

Potenciómetro.—Es de tipo de puente con cursor manual. Consta de un hilo de un metro sobre soporte de madera. La resistencia del hilo es pequeña (16 ohmios); en serie con él hay otras dos resistencias iguales, perfectamente calibradas, de hilo grueso de doble arrollamiento para evitar efectos inductivos; también unos reostatos grueso y fino, en cascada, y un miliamperímetro *Trüb-Täuber*, tarado en corriente continua, con un error menor de 0,0012 A. en la escala empleada de 0 a 0,3. El puente queda tarado ajustando con los mandos grueso y fino, de manera que el consumo en el circuito sea de 0,160 A. En estas condiciones, entre los extremos del puente, hay una caída de tensión de un voltio, con error de ± 1 mV. Con la ficha P en cero, el cursor permite aplicar cualquier voltaje entre cero y menos un voltio; en la posición 1, voltajes entre -1 y -2 voltios y en la posición 2 entre -2 y -3 voltios.

El calibrado del puente, se ha realizado frente a un *Ph-Meter Philips*, construyéndose la escala correspondiente y acoplándola al soporte del puente y sobre la cual se desliza un índice largo unido al cursor. El contacto del cursor con el hilo es de platino y viene asegurado por una pieza de madera con núcleo de plomo unida al cursor.

Transformador de entrada.—Consta de un primario con dos sistemas de control para la tensión de entrada de la red: uno, a puntos, tomando más o menos devanado con la llave Q, y otro continuo, potenciométrico, en la entrada del estabilizador con dos reostatos F y G. La resistencia intermedia sirve para proteger el transformador de algún cortocircuito ocasionado por las condiciones extremas de los potenciómetros grueso y fino en el ajuste. El secundario es de espiras grandes de poca resistencia. En conjunto el transformador, actúa reduciendo la tensión. De este modo, la tensión o barrido que se introduce en el circuito de la célula puede modificarse a voluntad y entre intervalos relativamente amplios. Ordinariamente, la llave Q, se coloca en una posición adecuada y sólo se actúa con los ajustes potenciométricos. Se hizo el calibrado del barrido para varias posiciones del ajuste grueso, manteniendo el ajuste fino en cero, mediante el voltímetro a válvula.

Sistema desfasador.—Lo constituye un montaje de resistencias varia-

bles en serie y una batería de condensadores en paralelo unidos a tierra. Da origen a un adelanto en la corriente próximo a 90° , la cual se aplica a las placas horizontales del oscilógrafo.

Transformador para la señal.—Es un transformador de ganancia con primario de espira grande y de poca resistencia; el secundario lleva la tensión a las bornas verticales del oscilógrafo.

Oscilógrafo.—Hemos empleado el modelo GM-3156 *Philips*. Va provisto de un amplificador para la señal vertical que le dá una sensibilidad máxima de un milivoltio por centímetro de pantalla. Posee un generador de barrido «dento-serrado» que dá una base de tiempo lineal en el eje horizontal, de frecuencia ajustable entre 0,25 y 2000 barridos por segundo, es decir, desplazamientos del haz de extremo a extremo de la pantalla en tiempos desde 4 a $1/2000$ segundos. El aparato permite prescindir de su sistema de barrido, empleando cualquier otro que interese aplicado desde fuera. Esto ha sido necesario en nuestro caso, utilizando un barrido senoidal tomado del transformador de entrada a través del sistema desfasador. La pantalla del tubo de rayos catódicos tiene un diámetro de 9 cms. Una retícula de celuloide superpuesta a la pantalla facilita las medidas de la figura refiriéndolas a unos ejes rectangulares.

Válvula rectificadora.—Es una doble diodo 6H6, de emisión por caldeo para evitar las corrientes parásitas que pueden surgir a causa de la tensión que alimenta a los filamentos. En el diagrama se ha colocado la llave en la conexión que aísla la válvula del circuito. A uno u otro lado la corriente alterna no puede pasar más que en un solo sentido y se obtiene por tanto la eliminación de uno u otro semiciclo.

Oscilador de baja frecuencia.—Modelo GM-2307, *Philips*. Suministra una amplia gama de frecuencias (5-16000 ciclos por segundo). La onda generada, de tipo senoidal, posee una distorsión muy pequeña y una gran constancia en el ajuste de la frecuencia. El oscilador va acondicionado de forma que resulta insensible en la práctica a las fluctuaciones de la tensión de la red.

Electrocardiógrafo.—Modelo *Edin* de la *Electronics Co.*, de registro directo a pluma. Se alimenta con la tensión de la red, incorporando su estabilizador de tensión, circuito rectificador de corriente y circuito amplificador para las señales, de respuesta prácticamente lineal. Esto permite prescindir de galvanómetros sensibles (de espejo o de cuerda)—aparatos muy delicados—, reemplazándolos por un miliamperímetro más normal y sobre todo de mayor solidez. La respuesta de los registros es rápida ya que el aparato está diseñado para seguir fenómenos cuya frecuencia llegue hasta 100 c. p. s. Los estudiados por nosotros, han sido, por lo general, de 50 c. p. s. o de frecuencia menor, por tanto es muy pequeño el error de inercia del aparato.

Voltímetro a válvula.—Modelo GM-4131 *Philips* para trabajos con baja frecuencia, en una gama de 25 á 15.000 c. p. s. La resistencia de entrada en el rango de 10 mV, en que hemos realizado la mayor parte de las medidas, es de 120 Megohms, por tanto, es despreciable el consumo del aparato durante la medida. Su estabilización da errores menores del 1 % para variaciones en la tensión de entrada del 5 %.

Estabilizador.—De tipo magnético, ha sido diseñado especialmente con objeto de mejorar la forma de onda, suprimiendo armónicos, y corregir asimismo el factor de potencia. Como quiera que el estabilizador toma la corriente de un elevador-reductor de tipo continuo a la entrada de la red, se logra estabilizar la tensión en un orden del 0,3 %, eliminando completamente causas de error en las medidas del circuito por variaciones en la tensión de la red.

El conjunto de transformadores, válvula rectificadora, sistema desfasador y resistencia en serie va incluido en una caja de madera quedando en el panel superior los mandos de los distintos potenciómetros, las llaves de cambio y las entradas y bornas para las conexiones de la célula, potenciómetro de continua, placas del oscilógrafo, voltímetro a válvula, etc. Los transformadores van blindados con pantallas electrostáticas bloqueando de este modo al circuito de señales externas.

Célula polarográfica.—De tipo tubo de ensayo, ancho y corto (3 cms de diámetro), boca expansionada para admitir un tapón; éste, de goma,, da entrada al capilar, al tubo de paso del hidrógeno, al vástago del electrodo de calomelanos—o conexión de platino si se emplea ánodo de mercurio en el fondo de la célula—y a una boca de cristal con tapón esmerilado para las adiciones de muestras a la disolución fondo. El conjunto cierra perfectamente asegurando la eliminación del oxígeno una vez expulsado por la corriente de gas inerte.

Los capilares para el electrodo de gotas se han preparado estirando suavemente a la llama vástagos de termómetro, graduando el corte de la porción estirada hasta lograr la velocidad de goteo normal (una gota cada dos o cuatro segundos en una disolución de cloruro potásico).

El depósito de mercurio es un embudo de llave, cilíndrico, de 150 cc de capacidad. La conexión se realiza mediante alambre de platino en tubo de vidrio con mercurio que queda inserto en el tapón que cierra el depósito. El depósito está enlazado con la rama lateral de un tubo en \perp (T acostada) por un tubo de goma de poco diámetro interior y pared gruesa para que los codos no rompan la vena de mercurio. Los enlaces y el tubo de goma han sido previamente desulfurados por tratamientos con lejías de SO_2Na_2 y de NaOH en caliente. La rama superior de la pieza de enlace comunica con un tubo abierto de poco diámetro, acoplado a una regleta y la inferior enlaza con el capilar. La altura h del nivel de

mercurio en el depósito con respecto al orificio de salida, se determinó para el calibrado del capilar con un catetómetro.

El electrodo de calomelanos montado por nosotros en una vasija especial de la casa *Schot-Gen* se preparó empleando productos *Merck* p. a. y mercurio bidestilado. Se dispuso en un vaso de forma alta con disolución saturada de cloruro potásico con cristales en exceso. El puente y vástago de conexión se hizo con un tubo acodado lleno de agar-agar al 4 por mil en disolución saturada de cloruro potásico.

Polarógrafo.—Las curvas polarográficas, hasta tanto no dispusimos de polarógrafo automático, se tomaron por lecturas directas en galvanómetro de espejo provisto de escala esmerilada y con sensibilidad máxima de $2,76 \cdot 10^{-7}$ A.mm (Aparato de la casa *Allochio-Bacchini*).

Los polarogramas que incluimos en este trabajo se han obtenido con un polarógrafo *Radiometer* de inscripción directa, que constituye un aparato de montaje sólido y de gran precisión. La corriente del circuito de la célula, origina entre los extremos de una resistencia calibrada, en serie con ella, una caída de tensión, i. R, proporcional a dicha corriente. Para lograr una amplificación totalmente exenta de error incluye el aparato un sistema vibrador que transforma previamente en corriente alterna la señal de continua; a la salida del amplificador es de nuevo transformada en continua mediante un rectificador de óxido cuproso pasando entonces al miliamperímetro inscriptor.

El *Radiometer* puede aplicar a la célula, de un modo continuo, barridos automáticos crecientes de dos voltios de intervalo; otro potenciómetro, permite superponer un voltaje determinado de continua comprendido entre +1 y -1 voltio, fijando de este modo el comienzo del barrido automático, que puede abarcar cualquier intervalo de los usuales para trabajos polarográficos.

El aparato permite asimismo trabajar manualmente por saltos de potencial y lecturas del miliamperímetro en la escala acoplada al tambor de arrastre de la banda.

La regulación de sensibilidad puede hacerse dentro de amplios límites. Un mando fija el orden decimal entero en cuatro saltos: 1, 10, 100 y 1000; y otro permite fraccionar dicho orden en cinco saltos: 1'5, 2, 3, 5 y 7.

Lleva también reguladores o controles de «damping» para amortiguar la oscilación debida a la variación de la corriente por el crecimiento de la gota, y de compensación de la corriente de carga motivada por efectos de capacidad en la gota e independiente del fenómeno polarográfico.

Generador de hidrógeno.—La corriente de hidrógeno se ha obtenido con un aparato Kipp a partir de un zinc de buena calidad y clorhí-

drico diluido. La corriente de gas se lava primero con disolución de NaOH para retener el clorhídrico que pudiera ser arrastrado y luego se hace pasar por otro lavador con la misma disolución empleada como fondo, en cada caso, al objeto de saturar al gas con vapor de agua a la misma presión y no haya errores en las concentraciones de los líquidos polarográficos debidos al arrastre o aumento de agua en la célula al paso del hidrógeno.

Registro fotográfico.—Las fotografías que ilustran el trabajo se han tomado con cámara *Contax* de objetivo 1:2 *Sonnar* y película *Kodak plus XX*.

Productos

Mercurio: El empleado para el electrodo de gotas y la preparación de amalgamas hubo de someterse a un proceso de purificación cuidadoso. Primeramente dos destilaciones a un vacío de 15 mm en un aparato que nos fué construído en tres piezas de vidrio *Pyrex*, según diseño inspirado en MATHEWS y WILLIAMS (18), y después por purificación electrolítica de acuerdo con FER'YANCHICH (19) en un montaje que difiere bastante del empleado por este autor. Consta de una columna de vidrio abierta por ambos extremos de 3 cm de diámetro y 55 cm de altura, en posición vertical; su extremo inferior se introduce, sin llegar al fondo, en un vaso de precipitados de forma alta de 3,7 cm de diámetro y 7 de altura. El vaso se llena hasta la mitad con mercurio bidestilado, en la columna se vierte ácido nítrico 1:20 hasta unos 3 cm del borde superior. Sobre la columna hay un embudo grande con el mercurio a purificar que lo deja fluir por un pequeño capilar introducido en el ácido. El mercurio cae en forma de lluvia recogiéndose en el fondo del vaso. Entre ambos depósitos de mercurio, se aplica una diferencia de potencial de tres voltios actuando el lecho de mercurio del vaso como ánodo. El mercurio que cae experimenta una purificación química favorecida por la gran superficie que presenta a la acción del nítrico, y luego, al llegar al fondo, una oxidación electrolítica. Cualquier impureza metálica que hubiera podido ser arastrada en la destilación queda, de este modo, en disolución. Al acumularse el mercurio en el vaso, desborda, siendo conducido por un embudo de pared estriada, en el que se apoya todo el sistema, al frasco de almacenamiento.

(18) F. DANIELS, J. H. MATHEWS y J. W. WILLIAMS: *Prácticas de Química Física*. Ed. M. Martín.

(19) F. A. FER'YANCHICH: *Trudy Komissii Arul. Khim. ot del Khim Nauk Akad Nauk, S. S. S. R., C. A.*, 2 (5), 87, 9 (1949).



Sales: La gran mayoría de ellas se han tomado de frascos pro-análisis *Merck*. Otras, como el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, se prepararon por nosotros a partir de productos iniciales de garantía (en el caso que indicamos, de plomo en polvo y ácido nítrico *Merck*), recristalizando después. Aquellas en que interesaban en condiciones de absoluta pureza (por ejemplo el KCl para los electrodos de calomelanos y las disoluciones fondo) se sometieron los productos originales a varias recristalizaciones en agua bidestilada.

PARTE EXPERIMENTAL

A) Estudio de $i \sim = f(t)$ para valores constantes del potencial de continua, E

I.—REGISTRO CON BASE DE TIEMPO LINEAL

a) *Con electrocardiógrafo.*—Han sido numerosos los registros obtenidos con electrocardiógrafo, más de trescientos, incluyendo estudios sistemáticos, con distintos iones, de las variaciones de los picos de corriente en función de la concentración, acompañado del registro simultáneo de las curvas corriente-tiempo con sólo la componente de continua, estudios introduciendo modificaciones en el barrido (amplitud, frecuencia, eliminación de uno u otro semiciclo de la onda, etc. De todo este material experimental hemos seleccionado los referentes a tres cationes, Cd^{+2} , Zn^{+2} y Mn^{+2} , los cuales pueden servir, respectivamente, de referencia como tipos de procesos totalmente reversibles, sólo aparentemente, e irreversibles en el electrodo de gotas.

Hasta lograr la técnica de los registros con electrocardiógrafo, sensibilidad adecuada, cuidado de la aguja inscriptora y tinta, eliminación de señales parásitas, etc., hubieron de hacerse muchos ensayos. Aparte de pormenores mecánicos, diremos se vió la conveniencia de tener conectado el aparato varios minutos antes de comenzar los registros y de variar la sensibilidad por medio de la resistencia en serie con la célula mejor que desde el propio aparato (los valores de resistencia con que han sido tomados los diferentes registros se indican en cada caso); tampoco interesan goteos largos, pues rebasados los dos segundos de vida de gota la función $i \sim = f(t)$ se repite prácticamente sin modificaciones, variando tan sólo y de modo suave la amplitud de los ciclos.

Ya se indicó que la velocidad de arrastre de la banda de papel, 2,5 cm/seg impide una buena separación en el registro de cada ciclo (téngase en cuenta corresponden dos oscilaciones por mm de banda). Esto ofrece algunos inconvenientes como son el impedir un análisis detallado del curso de la corriente y el que la inscripción resulte poco limpia, ya que la proximidad de los trazos se presta a la formación de manchas. Para la limpieza del registro se ha observado conviene regular éstos de forma que queden comprendidos en una faja de dos cms, a lo sumo; si las oscilaciones son mayores la aguja funciona mal.

A pesar de lo indicado respecto a la poca separación de los ciclos de la corriente, estos registros nos parecen de gran interés, ya que su perfil o silueta guarda una relación estrecha con la naturaleza del proceso electrodico como mostraremos en este estudio.

Todos los registros se han tomado sobre dos o tres gotas sucesivas, no tanto para seleccionar el mejor, como para ver la constancia y la periodicidad de la corriente a lo largo de las gotas, las cuales se han mantenido en todos los casos. Simultáneamente y sin interrumpir el funcionamiento del electrocardiógrafo se han registrado los cambios de corriente resultantes de suprimir en el barrido total cada uno de los semiciclos, mediante un cambio rápido de la llave que intercala una u otra posición de la válvula rectificadora. Respecto a los registros tomados cortando semiciclos, se ha de observar que a causa de la resistencia que la válvula introduce en la total del circuito, aunque no sea muy elevada, influye con respecto al barrido total originando una reducción en la corriente, explicando esta razón el que no se cumpla siempre que la suma de los picos de ambas ondas de corriente rectificadas iguale a la obtenida con el barrido completo.

Los registros se dan en grupos de a tres, el del centro es el obtenido con barrido completo, el superior cuando actúa sólo el semiciclo positivo, o sea, el que desplaza el potencial de continua a valores menos negativos; y el inferior al actuar aisladamente el semiciclo negativo que hace avanzar por tanto el potencial negativo aplicado al electrodo de gotas.

La escala de tiempo de estos registros aparece con signo cambiado al objeto de facilitar la comparación de los resultados obtenidos cuando actúan los semiciclos, con los análogos del oscilógrafo, que se expondrán más adelante.

Estudio del cadmio

Le corresponden las figuras 5-14' ambas inclusive.

Las siete primeras muestran la componente de alterna para varios valores de voltaje, a lo largo del intervalo de onda, elegidos de tal forma

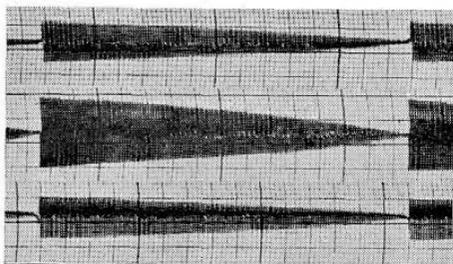


Fig. 5
 Pot. entrada: $-0,515$ V. vs. E. C. S.
 $R = 300$ Ohm.

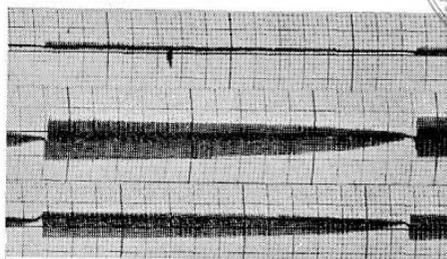


Fig. 6
 40 mV antes Epico: $-0,605$ V.

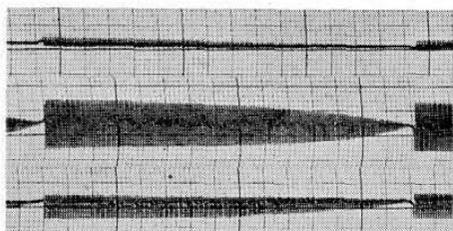


Fig. 7
 20 mV antes Epico: $-0,625$ V

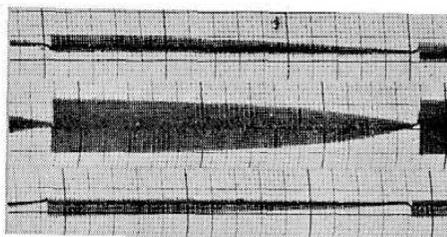


Fig. 8
 Epico: $-0,645$ V

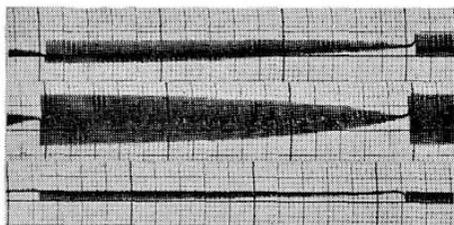


Fig. 9
 20 mV después Epico: $-0,665$ V

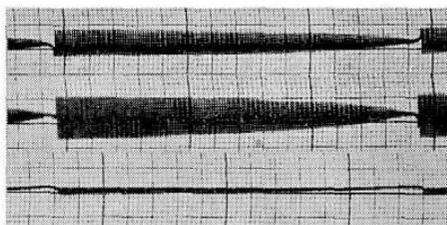


Fig. 10
 40 mV después Epico: $-0,685$ V

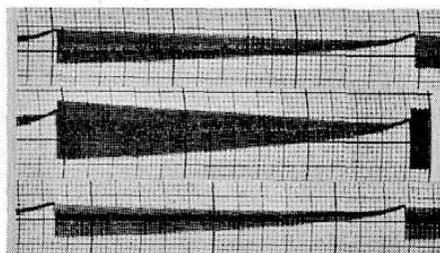


Fig. 11
 Pot. salida: $-0,775$ V; $R = 300$ Ohm

$$Cd^{2+} I_s = f(I)$$

conc: $3,1 \cdot 10^{-4}$ M en ClK 1 N
 barrido alterna: 45 mV
 frecuencia: 50 c.p.s.; $R = 25$ Ohm
 Registro superior: Act. semiciclo positivo
 » central: » barrido completo
 » inferior: » semiciclo negativo

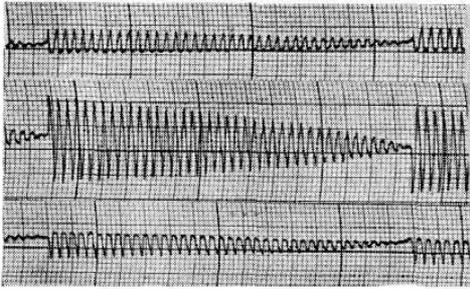


Fig. 12

barrido alterna: 45 mV; frecuencia 14 c.p.s.

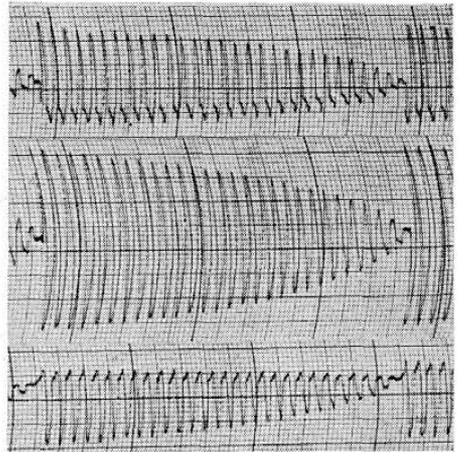


Fig. 13

barrido alt. 125 mV; frecuencia 10 c.p.s.

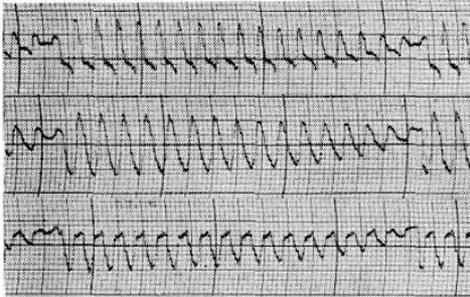


Fig. 14

barrido alterna 45 mV; frecuencia 6 c.p.s.

$$Cd^{+2} \quad I_s = f(t)$$

conc.: $3.1 \cdot 10^{-4} M$ en CLK 1° N
Registros tomados en Epico
(orden registros ya citados)

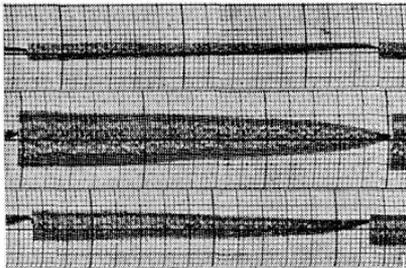


Fig. 15

20 mV antes Epico: -1,00 V. vs E.C.S.

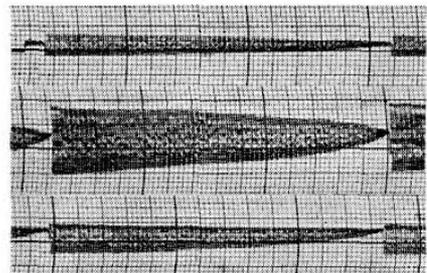


Fig. 16

Epico: -1,020 V

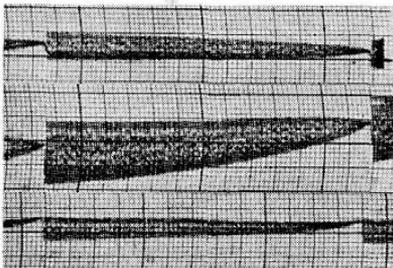


Fig. 17

20 mV después Epico: -1,040 V

$$Zn^{+2} \quad I_s = f(t)$$

Conc.: $8.1 \cdot 10^{-4} M$ en CLK 1° N
barrido alterna: 50 mV
frecuencia: 50 c.p.s.
R = 50 Ohm
(orden registros ya citado)

que resulten simétricos respecto al que corresponde al valor máximo de corriente. Este potencial de «pico», E_{pico} , coincide con el potencial de onda media polarográfico. Se han tomado dos registros extremos, uno en el «potencial de entrada», es decir inmediatamente antes de iniciarse variaciones en la componente de alterna a causa del proceso despolarizante, y otro en el «potencial de salida» o sea una vez iniciada la nueva polarización del electrodo por alcanzarse la velocidad límite de difusión de la sustancia al electrodo. En el intervalo de onda se ha registrado el correspondiente al potencial de «pico» y dos más, a cada lado de él separados, en 20 y 40 mV, respectivamente.

Para los efectos de sensibilidad, indicaremos que los registros correspondientes al potencia de entrada y de salida, en que la corriente es muy pequeña, se tomaron entre los extremos de una resistencia de 300 ohmios en serie con la célula, los restantes con sólo 25 ohmios.

Puede observarse:

1.º Las figuras con barrido completo son simétricas respecto al eje de tiempos (algunas asimetrías iniciales son sólo aparentes, siendo motivadas por la no coincidencia de la caída de la gota en un valor de corriente próximo al eje de cero).

2.º En los registros con barrido completo, prescindiendo de los tomados en el potencial de entrada y de salida, en los que se empleó distinta resistencia, va aumentando la amplitud de la corriente al aproximarse los potenciales al de «pico» existiendo una correspondencia de amplitud en los tomados a potenciales simétricos respecto a aquel.

3.º Los registros con barrido rectificado, muestran a -40 mV del potencial de «pico», un gran predominio de la corriente debida al semiciclo negativo sobre la del semiciclo positivo; a -20 mV esta diferencia es mucho menos marcada; sólo para E_{pico} , ambas corrientes logran igualarse; pasado este potencial los términos se invierten, a un potencial 20 mV superior predominan los efectos del semiciclo positivo y a 40 mV la diferencia es aún más marcada. También aparece, como antes se dijo de las amplitudes de corriente con barrido completo, una concordancia, en este caso opuesta, de las corrientes de los semiciclos para valores simétricos del potencial con relación al de «pico».

4.º Los registros obtenidos en los potenciales límites de la onda inmediatamente antes y después de ella, figs. 5 y 11, muestran la misma simetría observada en todas las figuras de barrido completo. El efecto de cortar semiciclos no altera la simetría de ambas componentes; en realidad, en tales puntos hay una polarización del electrodo y ambos ciclos se comportan de forma análoga dando origen a una componente de alterna, sin modificaciones de trazado.

Las figs. 12, 13 y 14 corresponden a registros con baja frecuencia en

el potencial de máxima corriente; los 50 c. p. s. de la frecuencia de la red se reducen a 14, 10 y 6 c. p. s. respectivamente. En las de 14 y 6 c. p. s. la amplitud del barrido se mantiene como en los casos anteriores aumentándolo mucho en la de 10 c. p. s.

A frecuencias de 14 c. p. s. se mantiene todavía la simetría de la figura y la igualdad entre las corrientes de los semiciclos. Con frecuencias aun más pequeñas, fig. 14, ya no se observa la simetría característica entre ambas corrientes en el potencial de «pico».

También resulta interesante la fig. 13, por actuar un barrido de baja frecuencia y gran amplitud. Se puede observar el crecimiento simétrico de la corriente al actuar el barrido completo; al rectificar uno u otro semiciclo el resultado es distinto. La corriente debida al semiciclo negativo presenta una curva más regular que la del semiciclo positivo, lo cual muestra la línea de cero curvada de modo creciente, siendo de mayor amplitud sus picos.

Resulta por tanto, que para bajas frecuencias se altera la simetría entre las corrientes de los semiciclos.

El trazado ligeramente dentado que ofrecen estos registros, en especial los rectificadas en las proximidades del eje de cero de corriente, se deben a señales parásitas introducidas por la frecuencia de la red que alimenta al oscilador.

Estudio del zinc

Le corresponden las figuras 15-19 ambas inclusive.

De ellas las tres primeras trabajando con la frecuencia de la red y las otras con barrido de frecuencia más baja.

Las primeras se tomaron entre los extremos de una resistencia de 50 ohmios y a potenciales simétricos de E_{pico} separados de él en 20 mV. No se hace un estudio tan amplio como en el Cd para no recargar en exceso, limitándonos estrictamente a los registros necesarios para caracterizar el comportamiento de este ión.

En la observación de estos registros encontramos:

1.º La amplitud de la componente alterna a barrido completo es máxima en el potencial de onda media, no son en cambio iguales, como ocurre en el Cd, las componentes correspondientes a voltajes simétricos.

2.º La simetría con respecto al eje de los registros con barrido completo no es tan acusada como en el caso del Cd. El perfil inferior en los registros centrales está ligeramente más encorvado que el inferior (prescindimos en esta observación de los desplazamientos totales de la figura motivados posiblemente por falta de ajuste del cero de la aguja inscriptora).

3.º Los registros con semiciclos muestran en general un comportamiento semejante a los del cadmio con ligeras «disimetrías». Antes del potencial de «pico», la corriente del semiciclo negativo supera a la del positivo; en el E_{pico} deberían ser de igual magnitud, no obstante puede observarse se mantiene ligeramente superior la corriente del semiciclo negativo, finalmente rebasado E_{pico} los aumentos que experimenta la corriente del semiciclo positivo en relación a la del negativo no se corresponden, cambiando signos, con los obtenidos a potenciales simétricos, la diferencia entre ambas corrientes es menor.

Los registros con barridos de frecuencia muy baja (figs. 18-19) no permiten obtener nada distinto a lo dicho para este ión y para los registros análogos del cadmio.

Estudio del manganeso

Le corresponden las figs. 20-26 ambas inclusive.

Las cinco primeras tomadas sobre 100 ohmios y con frecuencia de la red, muestran el curso de $i \sim = f(t)$ para otros tantos valores del potencial. Se han elegido los de entrada y salida, el de onda y media y otros dos separados de este último en 20 mV.

Estos registros difieren bastante de los anteriores, mostrando claramente un comportamiento distinto del modo de actuar los semiciclos del barrido. Destacaremos como hechos más importantes a observar:

1.º La máxima amplitud de la corriente no se localiza de un modo tan acentuado como en el Cd y Zn; prácticamente no hay un potencial de máxima corriente sino un intervalo de potencial en que la corriente es máxima.

2.º El perfil de las crestas o picos de corriente en las figuras con barrido completo es prácticamente asimétrico. La envolvente inferior sigue una curva que recuerda a la de la ecuación de ILKOVIC; la envolvente superior es prácticamente lineal.

3.º Los registros al actuar los semiciclos aisladamente muestran 20 mV antes del potencial de «pico» una corriente con semiciclo negativo que supera en mucho a la del semiciclo positivo; en el potencial de «pico» la diferencia persiste con poca variación y aún pasado en 20 mV dicho potencial a pesar del aumento que experimenta la corriente del semiciclo positivo llega a superar a la del negativo.

4.º Las figuras correspondientes a los potenciales de entrada y de salida, alejadas del intervalo en que ocurren los procesos de despolarización, no manifiestan modificaciones en cada semiciclo, la amplitud de uno y otro es igual en cada caso.

Los efectos de modificar la frecuencia del barrido se muestran en las figuras 25 y 26, ambas tomadas en el potencial de «pico», la primera con una frecuencia de 40 c. p. s. y la otra con sólo 15. No hay modificaciones sobre las ya anotadas para la frecuencia ordinaria en cuanto a la forma de la figura con barrido completo y la desigualdad marcada entre las corrientes de los semiciclos.

I.—REGISTRO CON BASE DE TIEMPO LINEAL

b) *Con película fotográfica y oscilógrafo de rayos catódicos.*—Ya se indicó en la parte teórica que este tipo de registro se ha realizado en condiciones mecánicas improvisadas y de ahí que carezcan los resultados que acompañamos de la regularidad y perfección de los tomados con electrocardiógrafo, no obstante tienen la ventaja de dar una separación mayor a los ciclos de corriente facilitando así su estudio.

La velocidad del arrastre puede determinarse sobre el mismo registro teniendo en cuenta que cada ciclo completo ocurre en 1/50 segundo y que la fotos se muestran en copia directa.

Presentamos en las figuras 27-31 las fotografías tomadas para el Cd^{+2} y en las 32-35 las correspondientes al Mn^{+2} .

Las primeras están tomadas a gran velocidad de paso de película, aproximadamente 10 cm/seg, por tanto cuatro veces superior a las de los registros con el electrocardiógrafo. Todas se han obtenido con la misma amplificación en el oscilógrafo y por tanto resultan comparables. Sólo se recogen trozos de las modificaciones de la corriente durante una fracción de la vida de la gota; hemos procurado captar, por ser los más significativos, los cambios que se producen en el momento de la caída.

Las figuras 29 y 30, tomadas a la entrada y salida de la onda fuera del intervalo de potenciales de equilibrio, permiten observar la poca amplitud de la componente de alterna y su carencia de distorsión.

Las 27 y 28 a potenciales antes y después del de onda media, muestran en principio un paso de corriente superior al de los registros anteriores, y una asimetría en los semiciclos. En el tomado antes del potencial de «pico» los semiciclos superiores o positivos son muy puntiagudos, los inferiores o negativos, resultan más redondeados: las ramas de subida son lineales, las de bajada tienen un pequeño escalón, muy acusado en los primeros ciclos (iniciación de la gota) y mucho más suave en los últimos. El registro tomado más allá del E_{pico} muestra los mismos hechos pero invertidos: los picos agudos se dan en los semiciclos negativos y los redondeados en los superiores, positivos; la rama de subida es la que ofrece el escalón y la de bajada es lineal (estas modificaciones se siguen perfectamente con la técnica de figuras cerradas).

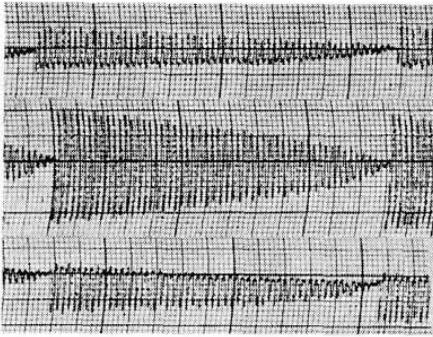


Fig. 18.—barrido: 50 mV
frecuencia: 20 c.p.s.

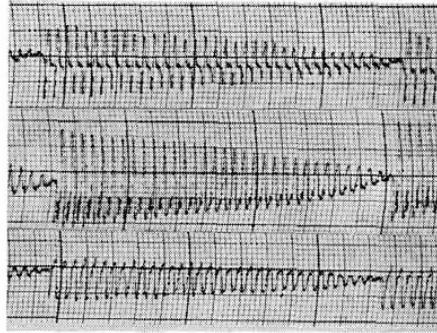


Fig. 19.—barrido: 50 mV
frecuencia: 13 c.p.s.

Zn^{+2}
conc.: $8,12 \cdot 10^{-4}$ M ClK 1 N
registros en Epico. R = 50 Ohm

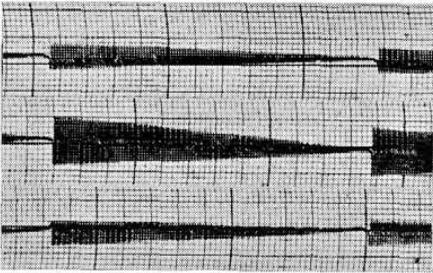


Fig. 20
Pot. de entrada: -1.400 V. vs E.C.S.

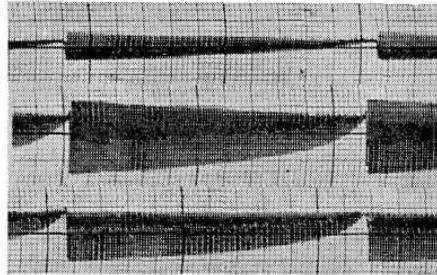


Fig. 21
20 mV antes Epico: -1.500 V

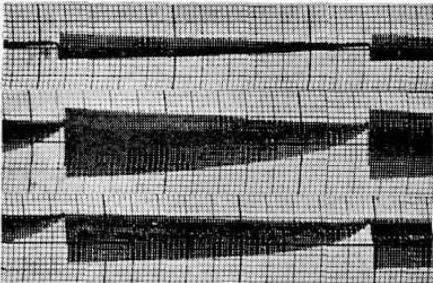


Fig. 22
Epico: -1.520 V

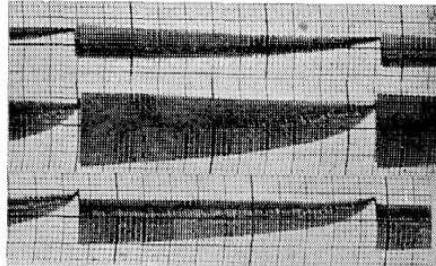


Fig. 23
20 mV después Epico: 1.540 V

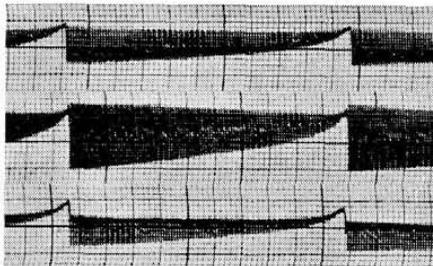


Fig. 24
Pot. de salida: -1.650 V

Mn^{+2} $I_S = f(t)$
conc.: $0,92 \cdot 10^{-3}$ M en ClK 1 N
barrido alterna: 50 mV
frecuencia: 50 c.p.s.; R = 100 Ohm
(orden registros ya citado)

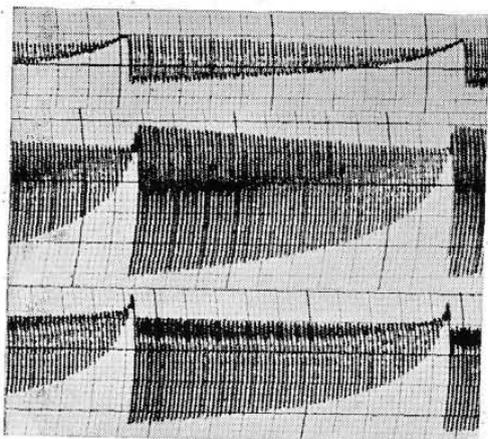


Fig. 25.— Mn^{+2} id anteriores
frecuencia: 35 c.p.s.
registros en Epico

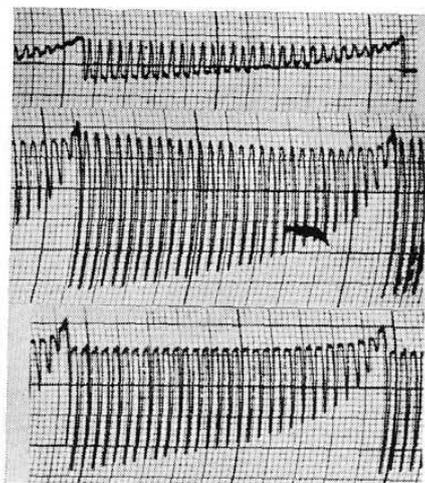


Fig. 26.— Mn^{+2} id. anteriores
frecuencia: 15 c.p.s.
registros en Epico

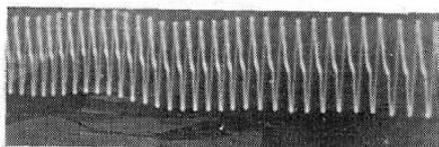


Fig. 27
50 mV, antes Epico: $-0,560$ V. vs E.C.S.



Fig. 28
50 mV después Epico: $-0,630$ V

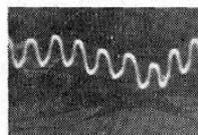
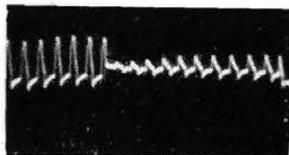


Fig. 29
Pot. entrada: $-0,450$ V

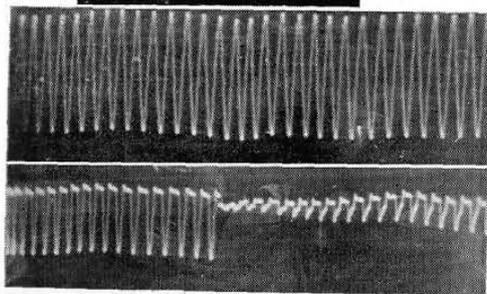


Fig. 30
Pot. salida: $-0,770$ V

$$Cd^{+2} \quad I_s = f(t)$$

conc.: $2,2 \cdot 10^{-4}$ M en ClK $0,1$ N
barrido allerno: 45 mV
frecuencia: 50 c.p.s.
amplif. oscil.: 20 %

Fig. 31.—Epico: $-0,610$ V
(orden registros ya citado)



En el potencial de «pico» la simetría es perfecta (fig. 31 central), ambas ramas aparecen libres de deformaciones.

Las figs. 31 sup. e inf. muestran la corriente al suprimir en el barrido uno u otro de los semiciclos. En los comienzos de la gota, pueden observarse en ambas figuras el escalón de bajada y de subida, respectivamente, que desaparecen al aumentar la superficie de la gota. Esto prueba hay un comportamiento distinto del proceso en la primera fase de la gota del que se da cuando ésta alcanza una superficie prácticamente constante, cosa que tiene su explicación pues equivale a superponer a los fenómenos del equilibrio iónico, regido por el potencial ondulado, los de variación de concentración a causa del aumento de la superficie electródica.

Los registros del Mn^{+2} tomados con menor velocidad de arrastre, captan la evolución de la corriente a lo largo de toda la gota. Sólo el correspondiente al potencial de «pico» (fig. 34), se ha tomado con gran velocidad de paso de película.

En estas figuras se aprecia una ráfaga luminosa a lo largo de su parte central, es debida a los «escalones» en las ramas de bajada y que concentran por más tiempo la señal luminosa y dan la sensación de un trazo continuo.

En la figura 32, tomada antes del E_{pico} , se ve que los ciclos no están todavía muy deformados. Los escalones aparecen muy bajos.

En la figura 35, para un voltaje más negativo que E_{pico} , se observa ya la asimetría del contorno de los picos de corriente; los escalones están muy desplazados hacia el centro y en los ciclos finales apenas se notan.

En la figura 34 puede seguirse la evolución de estos escalones en el potencial de «pico». Al principio de la gota estos escalones aparecen casi arriba y los semiciclos positivos están achatados; los ciclos finales no muestran más anomalía que la del escalón en las ramas de bajada. Esto confirma lo ya comentado en el caso del Cd sobre el comportamiento del proceso al comienzo de la gota.

Las figuras 33 dan la silueta total de la corriente en el potencial de «pico» a barrido completo y rectificando cada semiciclo de corriente. Puede observarse como los escalones se desplazan a lo largo de la figura con tendencia a bajar.

II.—REGISTROS CON BASE DE TIEMPO SENOIDAL

Agrupamos aquí los resultados obtenidos con el oscilógrafo empleando el circuito de la fig. 4. La función $i \sim = f(t)$ para cada potencial de continua viene representada como hemos visto por una onda de amplitud creciente y cuyas modificaciones, en la forma y amplitud de los ciclos, resultan relacionadas a su vez con el potencial de continua aplica-

do. Como se verá, el empleo de una base de tiempo periódica senoidalmente ofrece un gran interés con vistas al estudio de tales modificaciones en íntima relación con la reversibilidad de los procesos electródicos.

Se han escogido de los numerosos datos experimentales acumulados sólo aquellos más sobresalientes y significativos para el fin que nos hemos propuesto. Por ello, nos ha parecido suficiente, para juzgar el grado de reversibilidad de los procesos con criterio rápido y seguro, observar las figuras cerradas que se obtienen en la pantalla en el potencial de «pico», y a otros dos potenciales, tomados en el intervalo de la onda, simétricos con respecto al de «pico». (Al referirnos en alguna foto a figuras de entrada o de salida entiéndase corresponden a valores dentro ya del intervalo de onda y, por tanto, modificadas por los procesos electródicos).

Las fotos de estas figuras se han tomado por lo general con una exposición de $1/25$ seg y siempre a la misma distancia de la pantalla y como quiera que en su reproducción fotográfica se ha tomado la misma posición de ampliadora, resultan comparables entre sí.

Se han captado los momentos finales del crecimiento de la figura, en tales condiciones la superficie de la gota crece de un modo tan lento que prácticamente la figura permanece invariable durante unos instantes. En algunos casos nos ha parecido interesante mostrar la figura ya sea en las fases iniciales o intermedias.

El método operativo consiste en conectar las bornas de salida del desfasador y transformador de señal de corriente del circuito con las de deflexión horizontal y vertical respectivamente del oscilógrafo. Preparada la célula polarográfica con la disolución a estudiar y ajustado el goteo conveniente, aproximadamente 3 segundos, se conecta el oscilógrafo dejando pasar varios minutos para que alcance las condiciones de régimen de trabajo; se fija luego la amplitud del barrido de alterna y se gradúan los controles de intensidad y enfoque del haz sobre la pantalla hasta lograr figuras de trazo limpio, centrando finalmente sobre ambos ejes para proceder a su estudio. En estas condiciones sólo queda maniobrar el cursor del potenciómetro de continua siguiendo simultáneamente en la pantalla las modificaciones de la figura «fondo».

La figura «fondo» es redondeada con ciertas deformaciones causadas por los armónicos que acompañan a la tensión de la red. Esta figura permanece sin modificar, prescindiendo de las variaciones debidas al crecimiento de la gota, siempre que nos movamos fuera del intervalo de onda. Cuando se alcanzan los potenciales de entrada de una onda polarográfica la figura «fondo» acentúa un pico por la parte inferior derecha que aumenta rápidamente al desplazar el potencial. Al mismo tiempo se va desarrollando la figura por su parte superior mostrando una mayor cur-



vatura y ensanchamiento por el lado izquierdo. Para un valor del potencial, que coincide con el de onda media polarográfico, si el proceso es reversible conciden ambos alargamientos en magnitud y forma, transformándose la figura en una elipse muy alargada en posición oblicua. Pasado este potencial los fenómenos se invierten, las ramas de la deformación superior conservan por más tiempo su alargamiento en pico, redondeándose antes las ramas inferiores. En el potencial de salida de la onda la figura recupera de nuevo la forma «fondo».

Todas las evoluciones de la figura ocurren en el eje vertical, o sea el que corresponde a las variaciones de corriente, ya que el barrido horizontal que da la base de tiempo mantiene constante su amplitud.

El proceso descrito puede seguirse tanto en un sentido como en otro en cuanto al movimiento del cursor del potenciómetro.

Determinado el potencial de onda media por la simetría de la figura, se eligen los potenciales simétricos respecto a él en un entorno adecuado, para poderlos comparar en las mejores condiciones, y se procede a la fotografía de la figura correspondiente a cada uno de estos tres potenciales. No es necesaria una obscuridad completa para los registros pues la proximidad de la máquina a la pantalla (20 cms) y la intensidad luminosa de la señal impresiona bien la película aún, con cierta semiobscuridad.

En los casos de iones muy irreversibles no es fácil determinar el potencial de máximo alargamiento, pues la elipse no se alarga en ambos sentidos, sino sólo en el de su mitad inferior; puede recurrirse entonces al voltímetro a válvula que nos mide la intensidad de pico de la corriente y determinar por lectura el potencial de corriente máxima, como ya se verá, aun así resulta algo confuso el valor exacto de dicho potencial por no ser muy acusado dicho máximo.

Hechas estas observaciones nos referiremos a los distintos casos que hemos experimentado, los cuales han sido ordenados de mayor a menor reversibilidad:

Talio (figs. 36-41).

Es un ejemplo típico de simetría en torno al potencial de «pico».

Damos dos series de fotos obtenidas, una con barrido de amplitud usual (45 mV) y otra con barrido de sólo 20 mV. El comportamiento es análogo. Puede observarse la simetría perfecta respecto al centro de figura de los registros en el potencial de «pico», en especial el obtenido con barrido de poca amplitud. Las figuras que aparecen, 40 mV antes y después del potencial de «pico» muestran, respectivamente, deformaciones inferior izquierda y superior derecha totalmente simétricas más apreciables a barridos altos que en los bajos. Todo ello denota el compor-

tamiento totalmente reversible del Tl en el electrodo de gotas. Los procesos catódicos y anódicos siguen las variaciones del potencial del barrido sin ninguna irreversibilidad, esto explica la perfecta simetría de las figuras en torno al potencial de «pico».

Plomo (figs. 42-44)

Las fotos correspondientes a este catión se obtuvieron con un circuito de «ensayo» cuyo sistema desfasador era distinto al del circuito definitivo ya reseñado y con el que se han obtenido todas las restantes. Esto explica que la oblicuidad de las figuras sea de sentido contrario al de las otras, fenómeno debido a los ángulos de desfase entre la señal vertical y la base de tiempos senoidal, lo cual para nada afecta al proceso electroquímico.

Se registraron con una exposición larga, 0,5 segundos, por ello aparecen las figuras con un trazado muy grueso en las partes extremas que son siempre las más modificadas por el crecimiento de la corriente.

En estas fotos, como se verá luego en las del cadmio, puede observarse la existencia de una gran simetría de forma en las figuras en torno a E_{pico} y el alargamiento similar de las dos mitades de la elipse en E_{pico} . No obstante, una observación minuciosa permite señalar ligeras diferencias entre las figuras de entrada y salida (o sea antes y después de E_{pico} en un mismo número de mV). El alargamiento inferior de la figura de entrada es mayor que el correspondiente alargamiento superior de la figura de salida, lo que puede comprobarse con la escala de la retícula que se intercaló al fotografiar.

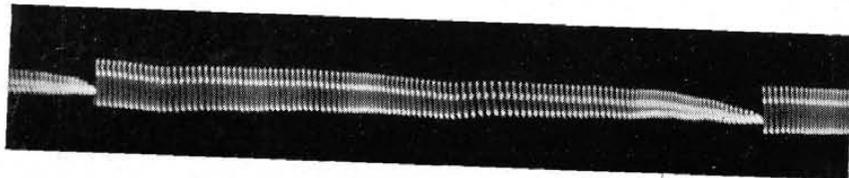
Existe por tanto en este caso un ligero apartamiento de las condiciones de auténtica reversibilidad.

Cadmio (figs. 45-48)

En este catión, algo discutido en cuanto a su reversibilidad, se hace patente la importancia del método de trabajo con base de tiempos senoidal para precisar la naturaleza de un proceso electroquímico mediante las alteraciones de forma que ofrecen las figuras cerradas del oscilógrafo.

Como se ha indicado para el plomo no es posible, rigurosamente, considerar estos procesos como auténticamente reversibles. Aunque las desviaciones de simetría sean poco marcadas no pasan tampoco desapercibidas.

Las figuras de entrada y salida tomadas a 60 mV a uno y otro lado de E_{pico} no son totalmente superponibles; puede observarse una



$Mn^{2+} I S = f(t)$
 conc.: 0,92.10⁻³ M en CH₁ I N
 barrido alterna: 50 mV; frecuencia: 50 c.p.s.

Fig. 32
 40 mV antes Epico: -1,480 V. vs. E.C.S.

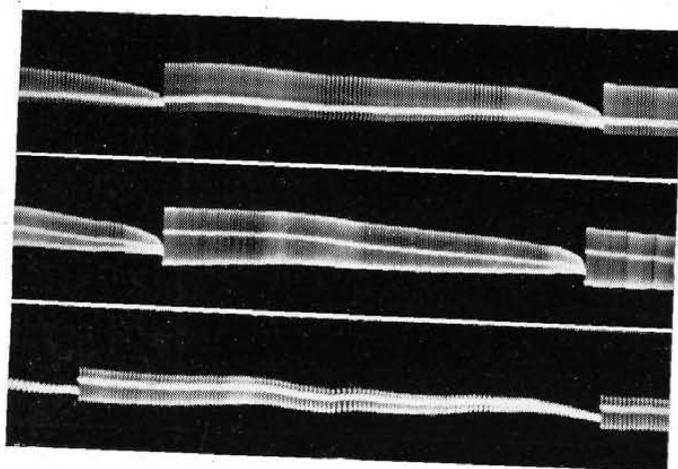


Fig. 33

Epico: -1,520 V (orden registros ya citado)

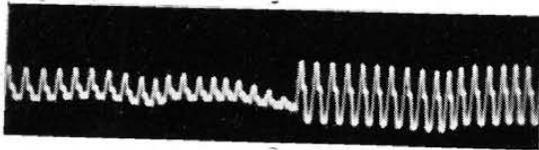


Fig. 34

Epico (aumentando velocidad arrastre)

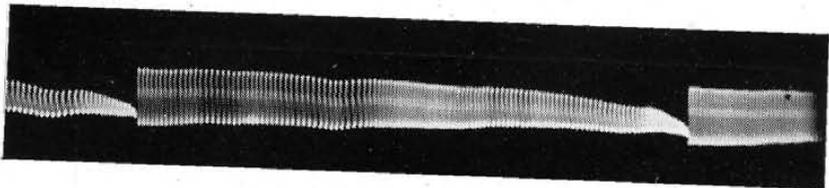


Fig. 35

40 mV. después Epico: -1,560 V



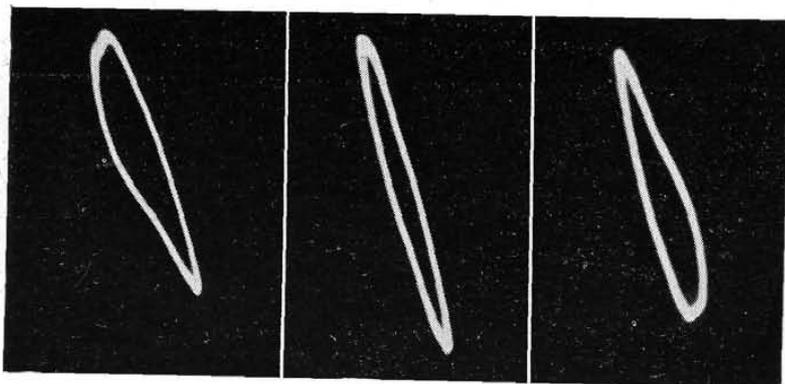


Fig. 36 Fig. 37 Fig. 38
 - 0,410 V Epico: - 0,450 V - 0,490 V
 Tl⁺ conc.: $4,1 \cdot 10^{-4}$ en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil. 80 %

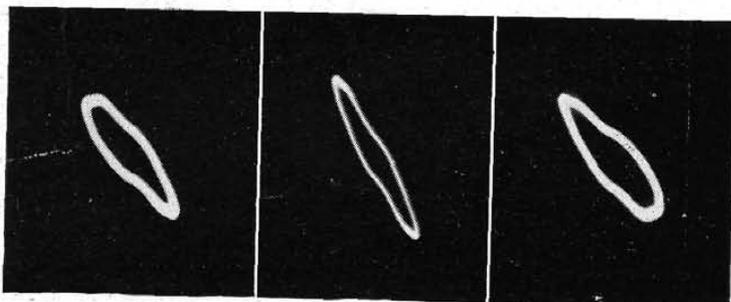


Fig. 39 Fig. 40 Fig. 41
 Tl⁺ Id. anteriores barrido: 20 mV

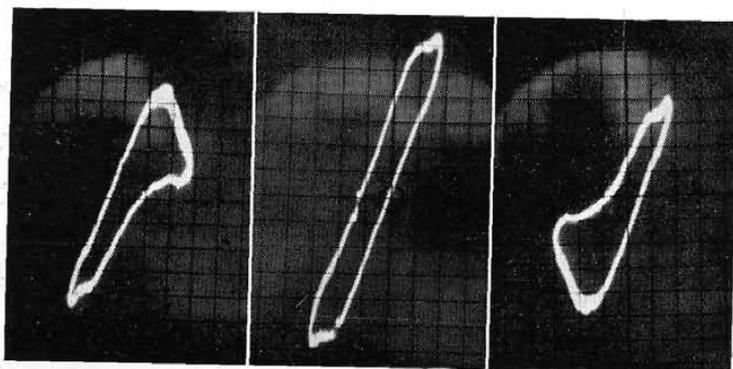


Fig. 42 Fig. 43 Fig. 44
 - 0,360 V Epico: - 0,400 V - 0,460 V
 Pb²⁺ conc. $1,45 \cdot 10^{-3}$ M en ClK 1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil. = max.

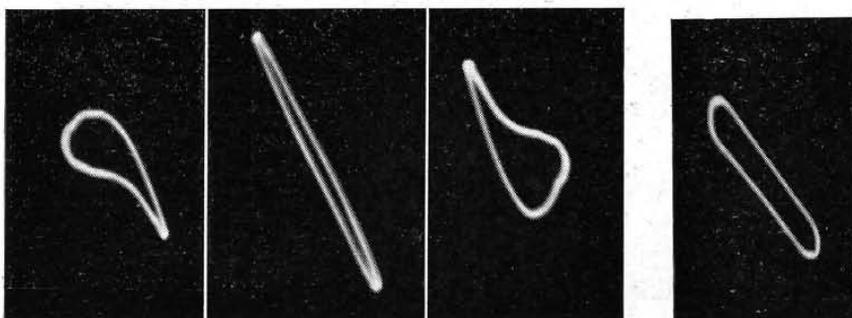


Fig. 45 *Fig. 46* *Fig. 47* *Fig. 48*
 - 0,545 V Epico : - 0,605 V - 0,665 V Epico (comienzo de la fig.)
*Cd*²⁺: conc. $4,60 \cdot 10^{-4}$ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil. 80 %

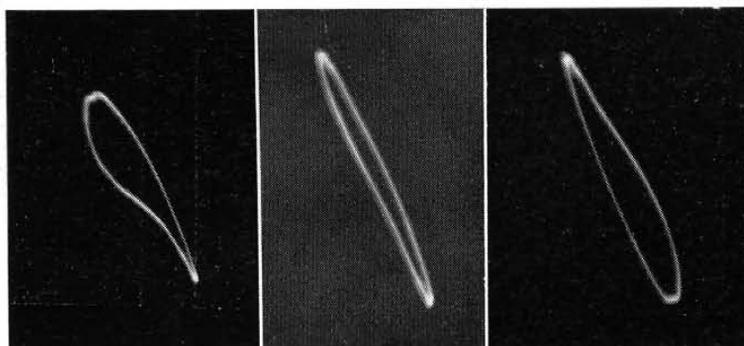


Fig. 49 *Fig. 50* *Fig. 51*
 - 0,975 V Epico : - 1,025 V - 1,075 V
*Zn*²⁺: conc. $1,30 \cdot 10^{-3}$ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil. 70 %

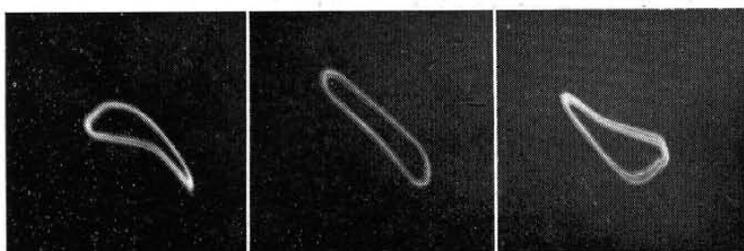


Fig. 52 *Fig. 53* *Fig. 54*
*Zn*²⁺ Id. anteriores (comienzo de las figs.)



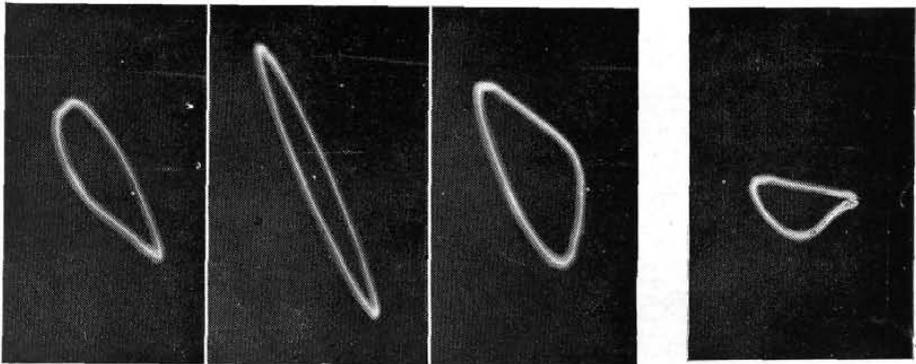


Fig. 55 Fig. 56 Fig. 57 Fig. 58
 -0,030 V Epico: - 0,130 V -0,230 V -0,230 V (comienzo fig.)
 Cu⁺²: conc. 1,30.10⁻³ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil. 70 %

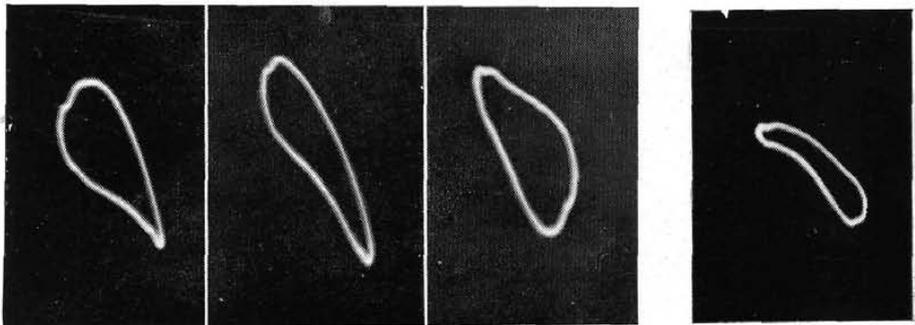


Fig. 59 Fig. 60 Fig. 61 Fig. 62
 - 1,505 V Epico: - 1,545 V -1,585 V Epico (comienzo fig.)
 Mn⁺²: conc. 1,30.10⁻³ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil.: máxima

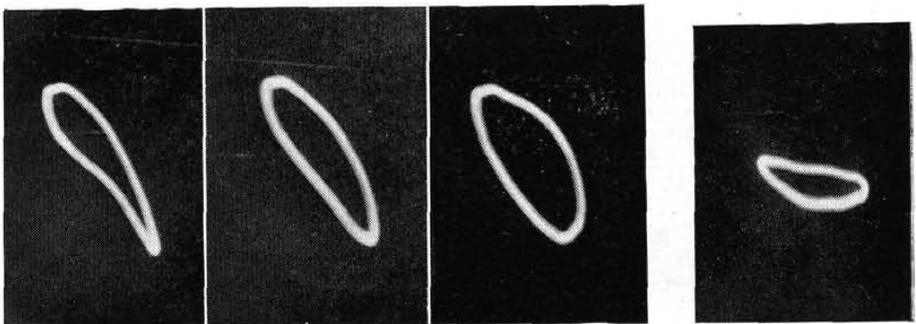


Fig. 63 Fig. 64 Fig. 65 Fig. 66
 - 1,300 V Epico: - 1,350 V -1,400 V -1,400 V (cominz. fig.)
 IO₃⁻: conc. 0,91.10⁻³ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil.: máxima

«depresión» de alturas en las mitades superiores con relación a las correspondientes mitades inferiores. Esto nos indica que el equilibrio



no transcurre con la misma velocidad en ambos sentidos.

Si admitimos que cada semiciclo del barrido afecta de modo diferente al equilibrio iónico, será el semiciclo negativo, que incrementa el voltaje de continua aplicado a la gota o valores más negativos, el que favorece la reducción en tanto que el semiciclo positivo vendrá más afectado por la velocidad de la reoxidación. Estos semiciclos positivos y negativos quedan reflejados en magnitud y forma en las mitades superior e inferior de las figuras, respectivamente, de aquí que tales diferencias correspondan a la que existe entre ambos sentidos del equilibrio.

En el caso del cadmio y otros iones que siguen pueden observarse depresiones más o menos acentuadas de las mitades superiores, lo que nos indica el grado de irreversibilidad motivado por los procesos anódicos.

Zinc (figs. 49-54)

En este ión se muestran algo más marcados los efectos de un proceso irreversible. Si nos fijamos en las figuras de entrada y de salida al final del crecimiento se aprecia que la parte superior de la figura de entrada no está tan modificada como la parte inferior de la figura de salida; la reversibilidad exigiría una figura de entrada más elevada superiormente.

La asimetría queda también perfectamente reflejada en las figuras de entrada y salida tomadas al principio del crecimiento; casualmente se ha captado en ellas las figuras individuales de algunos ciclos, que en este caso resultan muy valiosas, para ver como las modificaciones de una traza a otra son más acentuadas por la parte inferior.

En el potencial de onda media se confirma lo dicho, tanto en la figura tomada al principio como al final del crecimiento. El alargamiento superior es más corto que el inferior (téngase en cuenta que el centro del cero de corriente no coincide con el de la figura).

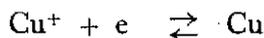
Cobre (figs. 55-58)

Este proceso electródico corresponde (20) a la segunda etapa en la re-

(20) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE: *Polarography*, Interscience Publishers Inc., New York, 279 (1941).



ducción del ión cúprico en el electrodo de gotas, o sea, al equilibrio:



Guarda una gran semejanza con lo observado en el caso del zinc. El proceso es irreversible, lo que puede deducirse más fácilmente a partir de las figuras de «entrada» y «salida» al final del crecimiento, que de lo que ocurre en el potencial de «pico», quizá en esto último influya, favoreciendo la simetría de la elipse, el hecho de trabajar con menos amplificación en el oscilógrafo, pues con la máxima del aparato resultaba, para la concentración empleada, una elipse con los picos comprendidos en los bordes redondeados de la pantalla, zona que debe salvarse por dar figuras erróneas.

Manganeso (figs. 59-62)

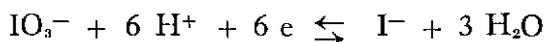
Constituye un ejemplo claro de proceso electródico en el cual hay un comportamiento muy distinto del modo de actuar ambos semiciclos del barrido. En este caso la asimetría se ve muy bien en las figuras correspondientes al potencial de «pico», tanto al final como al comienzo de la gota; la primera presenta ambas mitades muy diferentes en magnitud y forma; la segunda muestra casi acostada la mitad superior.

En la de entrada y salida los «picos» no están tampoco igualmente sinusados, el inferior resulta más puntiagudo.

Obsérvese la gran ventaja que ofrece el método de registro con base senoidal sobre el de base lineal, comparando estas figuras con las semejantes, 29 y 30 ya comentadas.

Iodato (figs. 63-66)

El comportamiento del iodato en el electrodo de gotas corresponde, según RYLICH (21), al siguiente equilibrio:



Era de esperar por la complejidad del proceso que no fuera completamente reversible. La figura de entrada muestra una deformación inferior bastante marcada, lo que indica que la reacción procede de izquierda a derecha reversiblemente. En las figs. 65-66, tomadas 50 mV después del potencial de «pico» no hay más que una ligera deformación superior, algo más destacada en la correspondiente al principio del crecimiento.

(21) C. RYLICH: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 7, 288. (1935).



to; la tomada al final del crecimiento tiende ya a recuperar la forma redondeada de la figura fondo.

En la figura tomada en el potencial de onda media no aparece la elipse típica de los procesos reversibles, la mitad superior está achatada con respecto a la mitad inferior.

Es este un caso en el que observándose proceso de reoxidación, su curso es muy irreversible con relación al proceso de reducción.

Hidrógeno (figs. 67-71)

El comportamiento del H^+ es de los que muestran un proceso de descarga reversible y ausencia prácticamente completa de procesos de reoxidación o anódico.

Lo primero queda indicado por la aparición de las deformaciones inferiores, tanto en las figuras de entrada como en el potencial de «pico», análogas a las de otros iones reversibles, si bien en este caso sea necesario operar con concentraciones superiores, y para lo segundo basta comparar las partes superiores de las figuras 67 y 69 de entrada y salida respectivamente tomadas al final del crecimiento; en la de entrada se conserva todavía la forma de la figura fondo, pues sólo corresponden deformaciones por la parte inferior; como quiera que en la figura de salida se mantiene la misma forma sin modificaciones prueba una ausencia total de proceso anódico.

Cobalto y Níquel (figs. 72-80)

Los estudiamos juntos por su analogía de comportamiento en el electrodo de gotas. Constituyen ejemplos de marcada irreversibilidad. No obstante, existen entre ellos características diferenciales muy interesantes.

En ambos casos se ha operado con la misma concentración lo cual favorece el estudio comparativo.

La deformación catódica en las figuras de entrada es mucho más acentuada en el Co que en el Ni. En el potencial de «pico», el Co exhibe un pico inferior que denota «cierta» reversibilidad en el proceso de depósito; el Ni sólo manifiesta este pico al principio de la figura, al final la figura se parece a la fondo como si ésta hubiera girado, su proceso de depósito no sigue apenas las modificaciones impuestas por el barrido mostrando pues, una gran irreversibilidad catódica. Al sobrepasar el potencial de «pico» el Co sólo presenta modificaciones por su parte inferior debidas a los procesos catódicos remanentes, pero la superior permanece igual a la de la figura fondo, mostrando ello la ausencia total de proceso anódico. El Ni en cambio sí manifiesta modificaciones, aun-

que pequeñas, por la parte superior, lo que prueba que la irreversibilidad anódica no es completa en él.

B) Estudio de $i_{\max} = f(E)$ y su relación con la concentración

Concentración

Intercalando el voltímetro a válvula entre los extremos de la resistencia en serie con la célula se pueden medir las variaciones de la componente de alterna y leer para cada valor del voltaje continuo que actúa el valor máximo de esta componente correspondiente a los instantes finales de crecimiento de la gota. Si estos picos de corriente se representan en función del voltaje a lo largo del intervalo de onda, se obtienen unas curvas de «campana» con un valor de «pico» muy pronunciado. Al potencial en que aparece le denominan E_{pico} y coincide prácticamente con el $E_{0,5}$ polarográfico. Este registro manual de curvas de «campana», que pueden considerarse como polarogramas con corriente alterna, se ha realizado operando con disoluciones de distinta concentración, cuatro por lo general, para observar en tales condiciones la evolución de dichas curvas y la relación de sus incrementos en el potencial de «pico» con la concentración. Simultáneamente y tanto con idea de tener un control de referencia como para contrastar resultados se han registrado los polarogramas de continua de tales disoluciones al objeto de seguir en ellos la proporcionalidad entre los incrementos de corriente y concentraciones empleadas y comparar los $E_{0,5}$ clásicos en polarografía con los E_{pico} de la polarografía alterna.

El método seguido para estas determinaciones ha consistido en aplicar potenciales de 25 en 25 mV al electrodo, abarcando todo el intervalo en que ocurre el proceso de despolarización y leer para cada uno en el voltímetro a válvula la deflexión máxima de corriente por gota.

Las lecturas del voltímetro se han expresado en divisiones leídas en su escala superior, ya que, para todos los efectos, la relación de proporcionalidad entre tales lecturas con los valores reales de la corriente alterna hace se acomoden lo mismo para nuestro estudio. Los gráficos se han referido a esas unidades arbitrarias de la escala (marcada entre 0 y 300) y en cada caso se acompaña, junto al eje de corriente, el módulo para el paso de tales unidades a microamperios de alterna.

Este módulo puede sacarse fácilmente, ya que es conocida la resistencia R de la que se deriva la señal al voltímetro y la escala de trabajo utilizada en el voltímetro. La resistencia no es inductiva para que no enmascare la corriente que se busca y su valor es de 300 ohmios. Todos los datos a excepción de los del Cd^{2+} en la concentración IV se tomaron en

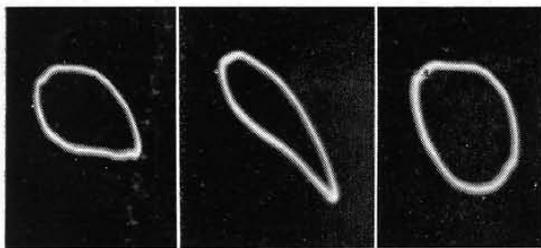


Fig. 67 Fig. 68 Fig. 69
 - 1,450 V Epico: - 1,570 V - 1,690



Fig. 70 Fig. 71
 Epico (comz. fig.) - 1,690

H⁺: conc. $1,30 \cdot 10^{-3}$ N en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil.: máxima

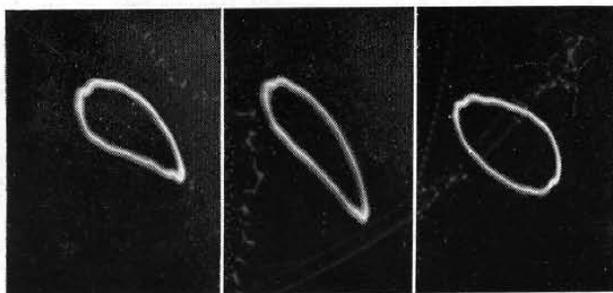


Fig. 72 Fig. 73 Fig. 74
 - 1,180 V Epico: - 1,280 V - 1,380 V



Fig. 75
 - 1,380 (comienzo fig.)

Co²⁺: conc. $2,15 \cdot 10^{-3}$ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil.: máxima

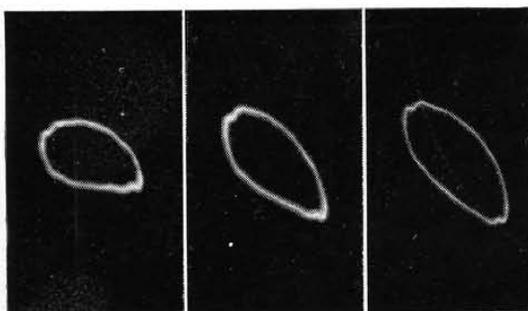


Fig. 76 Fig. 77 Fig. 78
 - 0,980 V Epico: - 1,050 V - 1,120 V

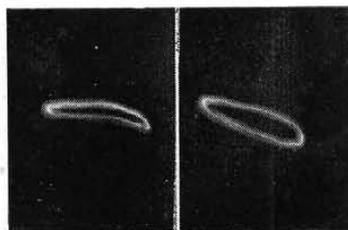


Fig. 79 Fig. 80
 - 0,980 V (comz. fig.) - 1,120 V

Ni²⁺: conc. $2,15 \cdot 10^{-3}$ M en ClK 0,1 N; barrido: 45 mV; amplif. oscil.: máxima

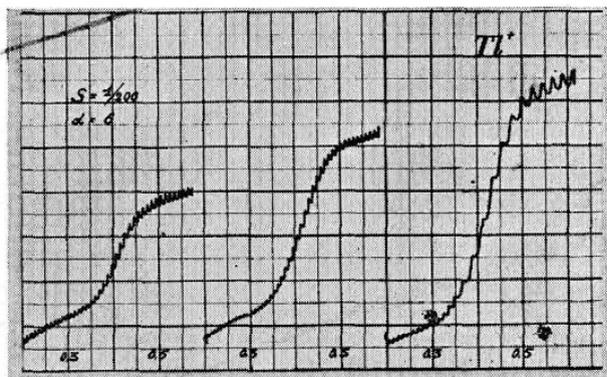


Fig. 81. Polarogramas. Tl⁺

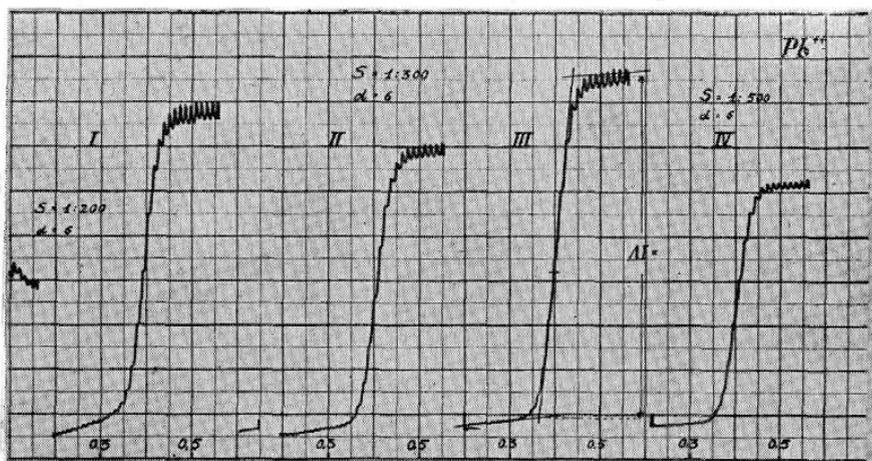


Fig. 82. Polarogramas. Pb⁺²

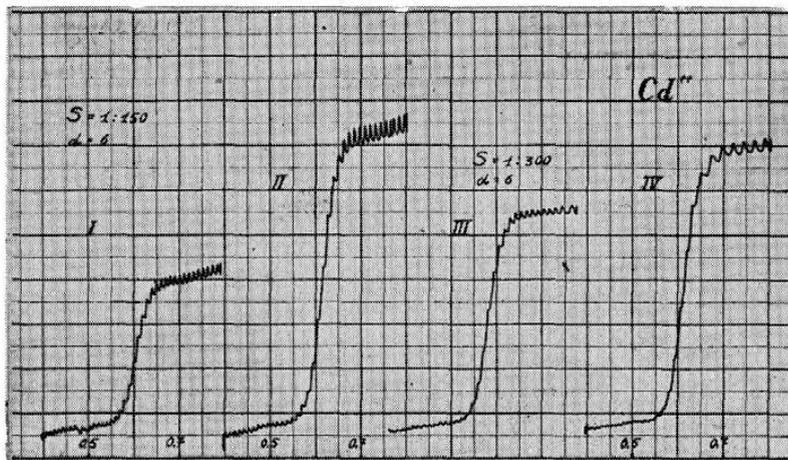


Fig. 83. Polarogramas. Cd⁺²

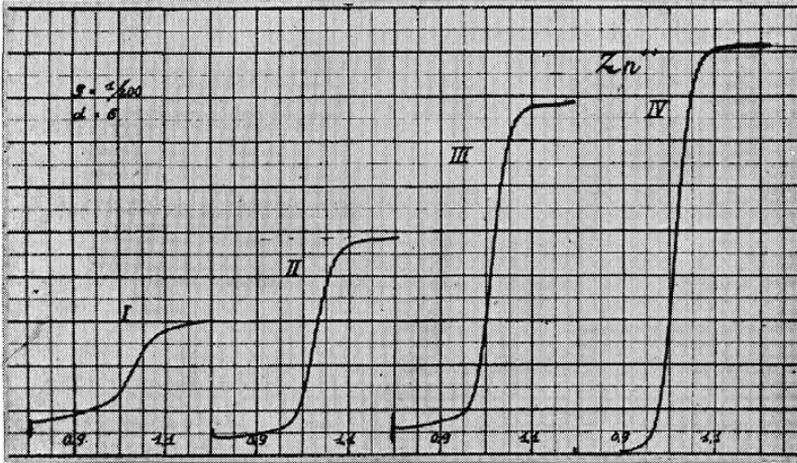


Fig. 84. Polarogramas. Zn⁺²

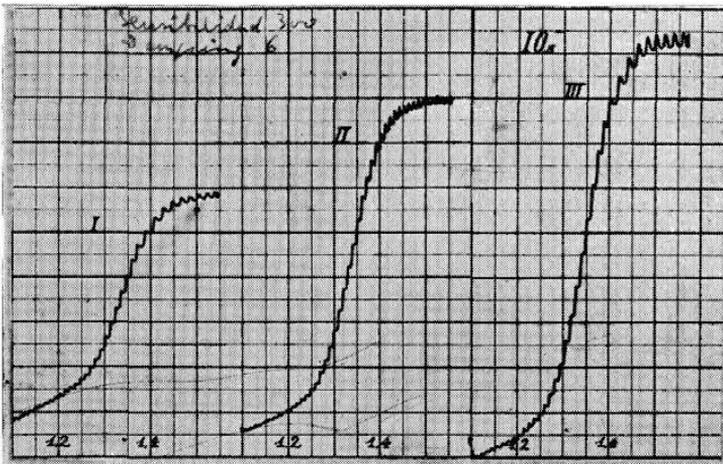


Fig. 85. Polarogramas. IO₃⁻

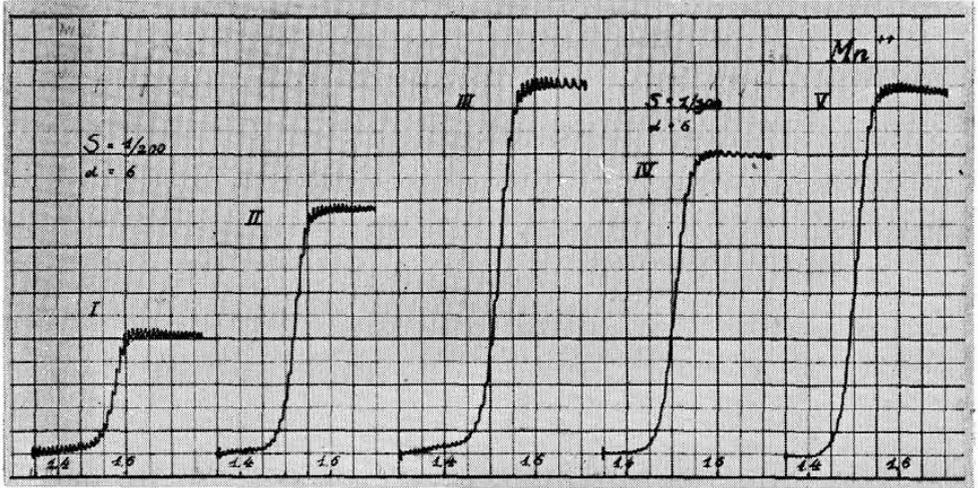


Fig. 86. Polarogramas. Mn^{+2}

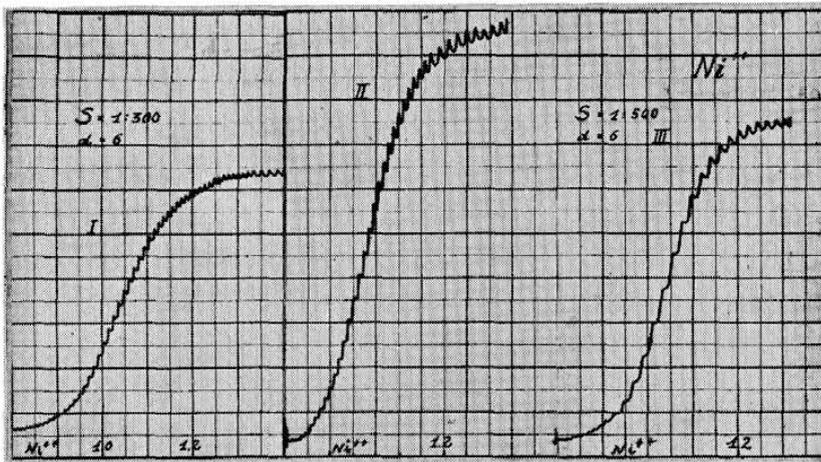


Fig. 87. Polarogramas. Ni^{+2}

la escala de máxima sensibilidad del voltímetro, 10 mV a toda la escala. Corresponde por tanto a toda la escala (300 unidades) un paso de corriente de $10^{-2}/3 \cdot 10^2$ amp, o sea, $1,1 \mu\text{A}$ por cada diez unidades de escala.

El barrido de la componente de alterna se mantuvo constante para todas las determinaciones y en un valor de 45 mV que satisface en general para todos los casos.

Las concentraciones se aumentaban añadiendo sobre la disolución fondo (10 cc KCl 0,1 N) un mismo número de gotas de la disolución 0,01 M del ión en estudio tomadas de una microbureta. Se trabajó siempre en ausencia de oxígeno desplazándolo previamente a cada determinación con corriente de hidrógeno a través de la disolución; también en presencia de coloide (goma arábica al uno por mil) para suprimir máximos en los registros polarográficos. Todas las medidas se hicieron empleando como ánodo el electrodo de calomelanos saturado, a temperatura de 20° y con una velocidad de goteo alrededor de 3,3 segundos (las constantes del capilar se indican en las tablas).

La determinación de los incrementos de corriente en los polarogramas así como la de los potenciales de onda media se ha realizado por un procedimiento sencillo consistente en trasladar sobre un papel transparente el perfil de la onda registrada mediante tres trazos a regla, marcando dos líneas de la escala de potenciales para que sirvan de referencia. Llevada esta copia sobre un papel milimetrado y haciendo coincidir los trazos de referencia con los del papel (cada 100 mV un centímetro de banda), puede hallarse por transparencia, con bastante exactitud, tanto el incremento de corriente, como el potencial en que este incremento se reduce a la mitad. En el tercer polarograma del estudio que presentamos del Pb^{+2} se indica el procedimiento seguido para estas determinaciones gráficas.

Los incrementos de alterna, $\Delta I \sim$, se han tomado por lo general como diferencia entre el valor de la corriente al comienzo de la curva de «campana» y el de máxima correspondiente al «pico» de dicha curva, excepto en los casos del Pb^{+2} y Tl^+ cuyos intervalos de curva vienen notablemente afectados por la variación de la corriente de carga, en los cuales se ha tomado para $\Delta I \sim$ la distancia entre el valor de corriente «pico» y el punto de la línea interpolada correspondiente a la corriente de carga para E_{pico} . También en la curva III del estudio del Pb^{+2} se representa gráficamente cuanto hemos indicado.

Se han incluido en este estudio algunos de los muchos casos que hemos estudiado, eligiendo un número de ellos en el que vengan incluidos cationes reversibles e irreversibles típicos y otros de comportamiento intermedio; también se ha incluido el anión IO_3^- .

Los resultados se dan en las Tablas I a XIV acompañando la repre-



sentación gráfica de las curvas de campana (figs. 89, 91, 93, 95, 97, 99 y 101) y los correspondientes polarogramas (figs. 81-87). Las figs. 88, 90, 92, 94, 96, 98 y 100 corresponden a las gráficas de la función $\Delta I = f(c)$ tanto en continua, deducida de los polarogramas, como en alterna a partir de las curvas de campana. Se han representado juntas, tomando la misma escala de concentraciones. En el eje de la derecha, puntos triangulares, se representan los valores de corriente alterna y en el de la izquierda, puntos en círculo, los de continua.

Se aprecia que en los iones reversibles o con pequeña irreversibilidad, Tl^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , IO_3^- , las curvas de campana poseen gran simetría y acusan perfectamente, por variaciones bruscas a ambos lados, el máximo de corriente en el potencial de «pico». Prescindiendo del Pb^{2+} y Tl^+ , que por tener su intervalo de curva muy próximo a los potenciales de entrada vienen afectadas por el curso de la corriente de carga, decreciente, con el potencial, en los restantes casos hay un regreso de la curva, al salir de la onda, a los mismos valores de corriente que poseía al iniciarse.

En los iones con marcada irreversibilidad, Mn^{2+} y Ni^{2+} , aquí incluídos, observamos algunas características comunes por lo que se refiere a sus curvas de campana. Menor simetría; ramas descendentes más lentas que las de subida; desniveles en la corriente en los potenciales de entrada y de salida (estos últimos son ligeramente superiores). Y de modo especial es de destacar el pequeño incremento que producen en la corriente para una concentración de referencia.

En el gráfico de la figura 102 se expresan para una misma concentración los incrementos de corriente alterna para los iones que presentamos. Esta gráfica que consideramos de gran valor significativo muestra ser el Cd^{2+} el que motiva modificaciones mayores en tanto que el Ni^{2+} no tiene representación en la escala que hemos empleado.

Los potenciales de onda media deducidos de las ondas polarográficas mantienen gran concordancia en todos los casos con los deducidos para el potencial de «pico». Las observaciones realizadas simultáneamente con el oscilógrafo coinciden así mismo al mostrar la simetría máxima de las figuras en éstos potenciales de «pico». Los codos de entrada y salida de las curvas de campana coinciden también con la aparición y desaparición de los «picos» inferior y superior, respectivamente, de la figura fondo en la pantalla.

El estudio de la función $\Delta I_{\omega} = f(c)$, muestra en general una falta de linealidad observándose una tendencia de estos incrementos a adquirir un valor límite que se alcanza tanto antes cuanto más reversible es el ión. Esta relación aparentemente exponencial muestra en el primer tramo una mayor linealidad. Los iones reversibles alcanzan pronto la parte

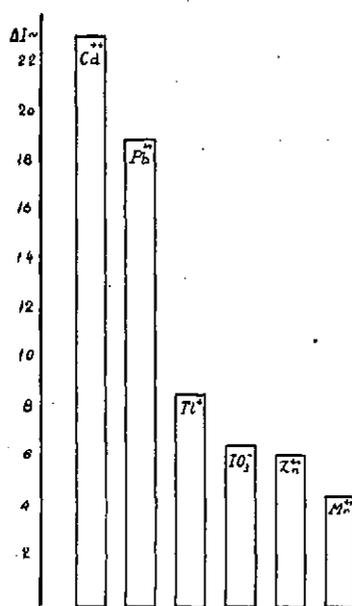


Fig. 102

no lineal, en cambio los más irreversibles, cuyos incrementos son menores con la concentración, extienden más el intervalo de la proporcionalidad, en algunos casos es tan buena como la existente partiendo de los polarogramas en corriente continua.

TABLA I

Tl⁺ 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 3,5 segundos; m = 1,183 mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

Volts. E. C. S.	I ∞ en Voltímetro a válvula				
	I 0,081 cc	II 0,163 cc.	III 0,263 cc	IV 0,363 cc	V 0,453 cc
0,250	63	72	76		78
0,275	—	67	72		—
0,300	54	63	69		70
0,325	—	62	69		—
0,350	52	63	76		78
0,375	57	72	89		91
0,400	62	82	103		110
0,425	66	92	116		126
0,430	—	—	—		132
0,440	—	—	—		136
0,450	68	97	121		137
0,460	68	99	121		—
0,470	—	98	—		133
0,475	68	96	117		—
0,500	73	88	100		123
0,525	58	76	82		102
0,550	53	64	71		72
0,575	48	57	61		60
0,600	48	52	53		53
0,625	—	51	52		51

TABLA II

	Conc. 10 ⁻⁴ M	$\Delta I = \frac{\Delta I_{\infty}}{\Delta I_0}$	ΔI_{∞}	E _{0,5}	E _{plcc}
I	0,794	—	20	—	-0,460
II	1,60	2,45	45	-0,415	-0,460
III	2,36	3,85	64	-0,419	-0,455
IV	3,50	5,35	—	-0,425	—
V	4,33	—	80	—	-0,450

TABLA III

Cd²⁺ 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 3,3 segundos: m = 1,183 mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

Volts. E. C. S.	I ∞ en Voltímetro a válvula			
	I 0,24 cc	II 0,48 cc	III 0,75 cc	IV 1,00 cc
0,400	59	63	67	69
0,450	59	63	69	69
0,475	59	63	72	72
0,500	62	73	85	87
0,525	83	101	118	126
0,550	113	146	167	171
0,575	159	206	234	240
0,600	186	256	288	294
0,605	—	261	296	300
0,610	189	263	300	303
0,615	—	260	299	297
0,620	188	258	—	295
0,650	150	194	240	246
0,675	106	131	170	177
0,700	76	96	118	123
0,725	63	70	82	90
0,750	60	62	69	69

TABLA IV

	Conc. 10 ⁻⁴ M	ΔI _∞	ΔI _∞	E _{0,5}	E _{pfc0}
I	2,34	3,3	130	-0,605	-0,610
II	4,58	6,4	200	-0,613	-0,610
III	6,97	9,3	232	—	-0,610
IV	9,09	12,3	235	-0,615	-0,610

TABLA V.

Pb⁺² 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 3,6 segundos: m = 1,183 mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

Volts. E. C. S.	I ₂ en Voltímetro a válvula			
	I 0,082 cc	II 0,166 cc	III 0,248 cc	IV 0,330 cc
0,050	118	138	167	172
0,100	102	118	145	148
0,150	89	102	126	126
0,200	79	90	108	110
0,250	73	85	106	110
0,275	80	95	118	125
0,300	96	114	142	150
0,325	118	145	125	184
0,350	150	182	216	230
0,375	180	—	—	—
0,380	182	214	270	284
0,390	186	244	276	290
0,400	182	240	280	290
0,410	—	—	276	—
0,425	150	202	252	270
0,450	117	155	198	220
0,475	90	115	150	168
0,500	68	85	112	128
0,525	55	65	86	92
0,550	50	54	70	72
0,575	50	50	62	64
0,600	—	50	58	60
0,625	—	—	58	60

TABLA VI

	Conc. 10 ⁻⁴ M	ΔI _∞	E _{pico}		Vol. añad. ^o	Conc. 10 ⁻⁴ M	ΔI _∞	E _{pico}
I	3,19	130	0,390	I'	0,74	6,89	-6,95	-0,395
II	6,22	182	0,395	II'	1,02	9,09	-9,3	-0,402
III	9,02	206	0,400	III'	1,24	11,03	-11,55	-0,396
IV	11,67	216	0,400	IV'	1,49	13,0	-13,5	-0,398

TABLA VII

Zn²⁺ 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 2,21 segundos; m = 1,372 mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

I en Voltímetro a válvula

Volts. E. C. S.	I 0,41 cc	II 0,81 cc	III 1,26 cc	IV 1,79 cc
0,875	33	33	34	34
0,900	33	34	34	35
0,925	33	35	38	40
0,950	34	38	47	53
1,010	45	89	128	147
1,025	53	104	149	159
1,050	50	96	125	153
1,075	43	75	93	121
1,100	42	54	65	81
1,125	37	42	45	55
1,150	36	39	41	43
1,175	33	34	38	39
1,200	33	34	37	38

TABLA VIII

	Conc. 10 ⁻⁴ M	ΔI	ΔI_s	E _{0,5}	E _{pico}
I	3,94	2,2	20	-1,025	—
II	7,49	4,3	71	-1,025	-1,025
III	11,2	7,0	116	-1,100	-1,025
IV	15,2	9,1	125	-1,010	-1,025

TABLA IX

IO₃ K 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 3,3 segundos; m = 1,183 mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

Volts. E. C. S.	I _s en Voltímetro a válvula			
	I 0,18 cc	II 0,30 cc	III 0,41 cc	IV 0,80 cc
1,125	48	48	52	52
1,150	48	48	52	52
1,175	48	48	52	57
1,200	50	48	56	60
1,225	51	52	61	69
1,250	52	56	66	82
1,275	54	59	72	90
1,300	55	62	74	97
1,310	—	—	—	98
1,325	56	64	74	99
1,350	56	64	71	99
1,375	55	62	68	90
1,400	52	59	63	81
1,425	50	56	59	72
1,450	48	52	54	62
1,475	48	50	53	56
1,500	—	49	—	52

TABLA X

	Conc. 10 ⁻⁴ M	ΔI=	ΔI _s	E _{0,5}	E _{pico}
I	1,77	4,3	8,2	-1,335	-1,340
II	2,91	6,72	16,1	-1,342	-1,338
III	3,82	8,7	22,2	-1,348	-1,320
IV	7,41	—	47	—	-1,330

TABLA XI

 Mn^{+2} 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 3,3 segundos; $m = 1,183$ mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

Volts. E. C. S.	I ∞ en Voltímetro a válvula				
	I 0,26 cc	II 0,53 cc	III 0,78 cc	IV 0,94 cc	V 1,21 cc
1,350	49	49	53	47	48
1,375	49	49	53	47	49
1,400	50	51	56	48	51
1,425	52	53	57	52	55
1,450	55	56	59	58	62
1,475	57	63	67	69	78
1,500	58	67	77	82	92
1,525	59	71	83	86	96
1,550	60	72	83	85	95
1,575	59	69	79	82	88
1,600	59	68	77	75	77
1,625	57	66	70	67	67
1,650	55	61	64	59	60
1,675	54	59	61	57	58
1,700	54	58	59	55	57
1,725	54	58	59	55	57
1,750	54	—	—	—	—

TABLA XII

	Conc. $10^{-4}M$	ΔI_{∞}	$\Delta I_{0.5}$	$E_{0.5}$	E_{pico}
I	2,53	2,6	11	-1,525	-1,55
II	5,03	5,3	23	-1,525	-1,54
III	7,23	7,9	30	-1,520	-1,537
IV	8,59	9,75	39	-1,510	-1,535
V	10,79	12,0	49	-1,505	-1,535

TABLA XIII

Ni²⁺ 0,01 M

Disolución fondo: 10 cc de KCl 0,1 N

Vida de gota: 3,3 segundos; m = 1,183 mg/seg. Temperatura 20° C

Barrido alterna: 50 mV

I_s en Voltímetro a válvula

Volts. E. C. S.	I 1,04 cc	II 1,35 cc	III 1,66 cc
0,800	28	28	28
0,850	28	28	28
0,875	28	28	28
0,900	29	28	29
0,925	29	29	30
0,950	29	30	31
0,975	30	31	32
1,010	31	32	34
1,025	31	33	34
1,050	31	33	35
1,075	31	33	35
1,100	31	32	34
1,125	30	31	33
1,150	30	31	32
1,175	29	30	32
1,200	29	29	31
1,225	29	29	31

TABLA XIV

	Conc 10 ⁻³ M	ΔI=	ΔI _s	E _{0,5}	E _{pico}
I	0,94	5,6	3	-1,045	-1,05
II	1,19	8,9	5	-1,03	-1,05
III	1,42	11,6	7	-1,045	-1,05

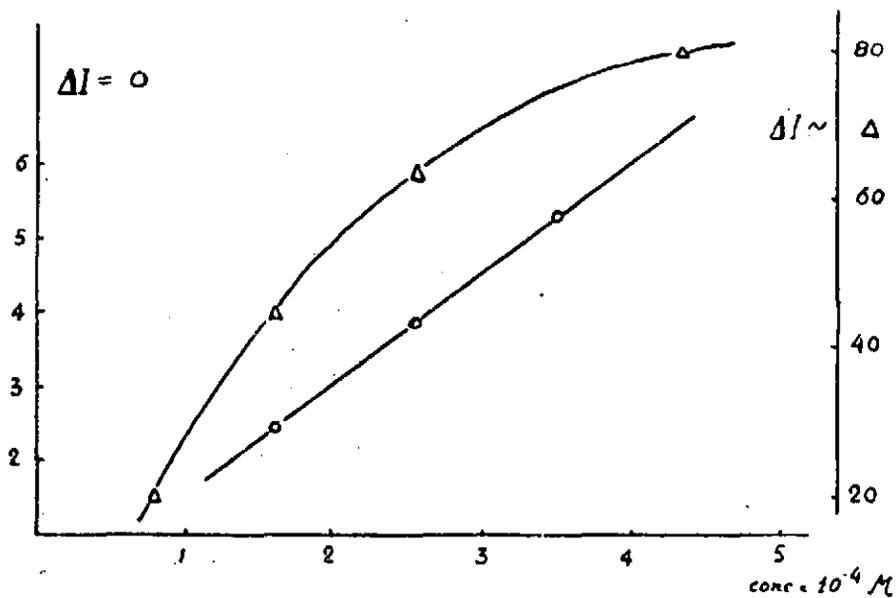


Fig. 88 $Tl^+ \Delta I = f(c)$

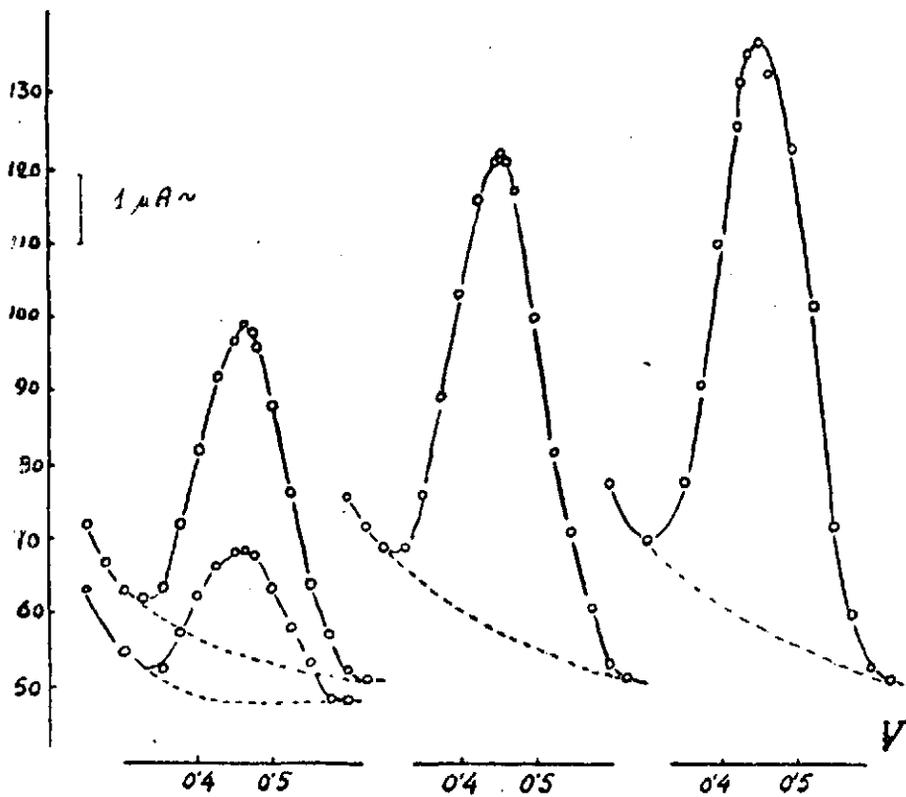


Fig. 89 $Tl^+ I_{max} \sim = f(V)$



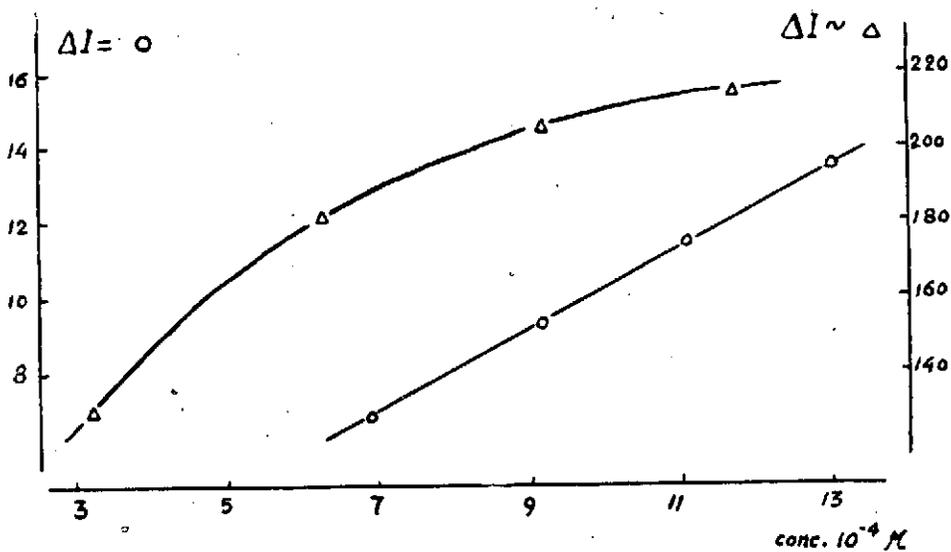


Fig. 90 $Pb^{+2}: \Delta I = f(c)$

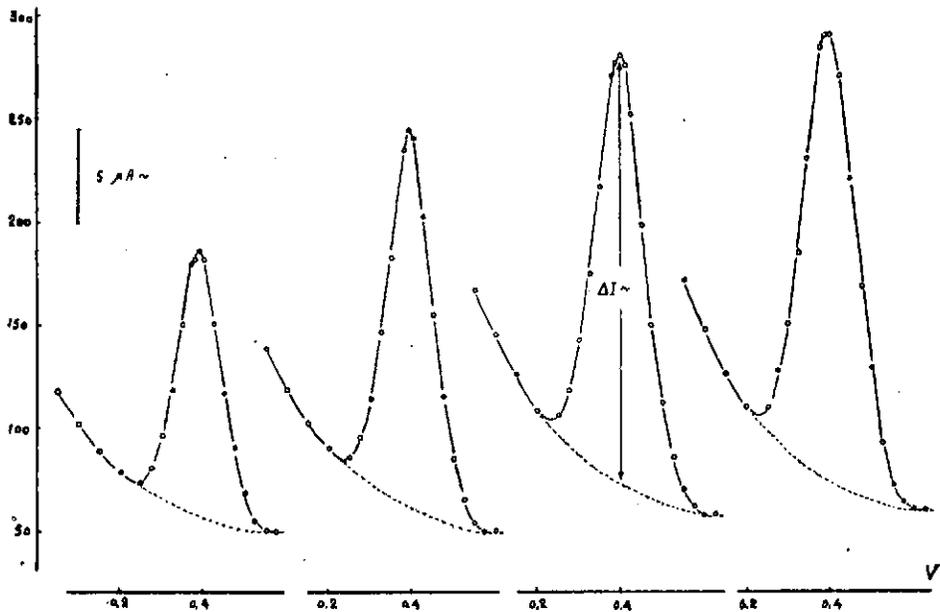


Fig. 91 $Pb^{+2}: I_{max} \sim = f(V)$

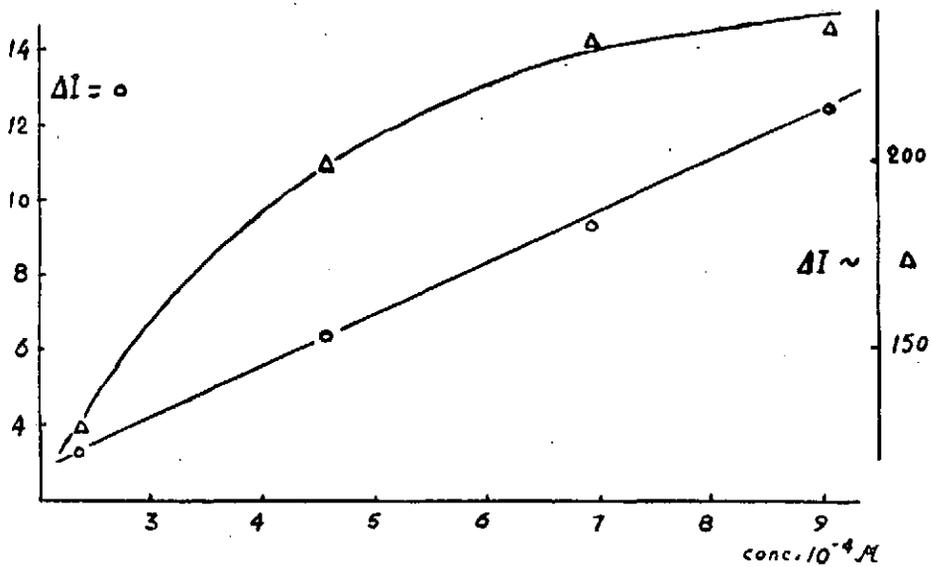


Fig. 92 $Cd^{+2}: \Delta I = f(c)$

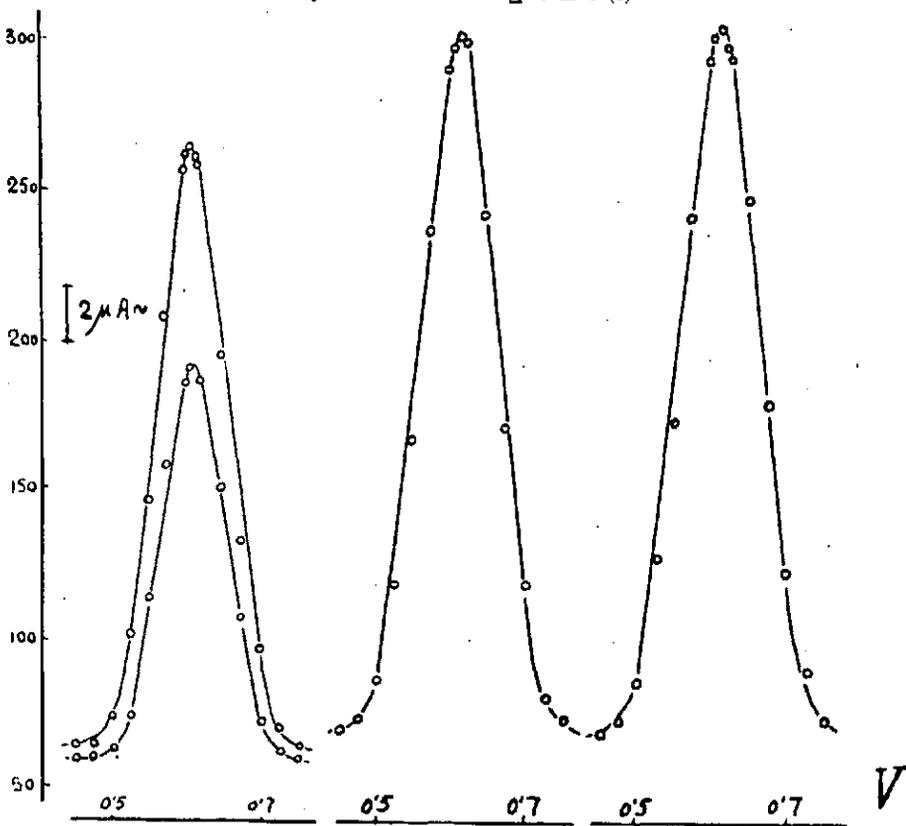


Fig. 93 $Cd^{+2} \quad I_{max} \sim = f(v)$

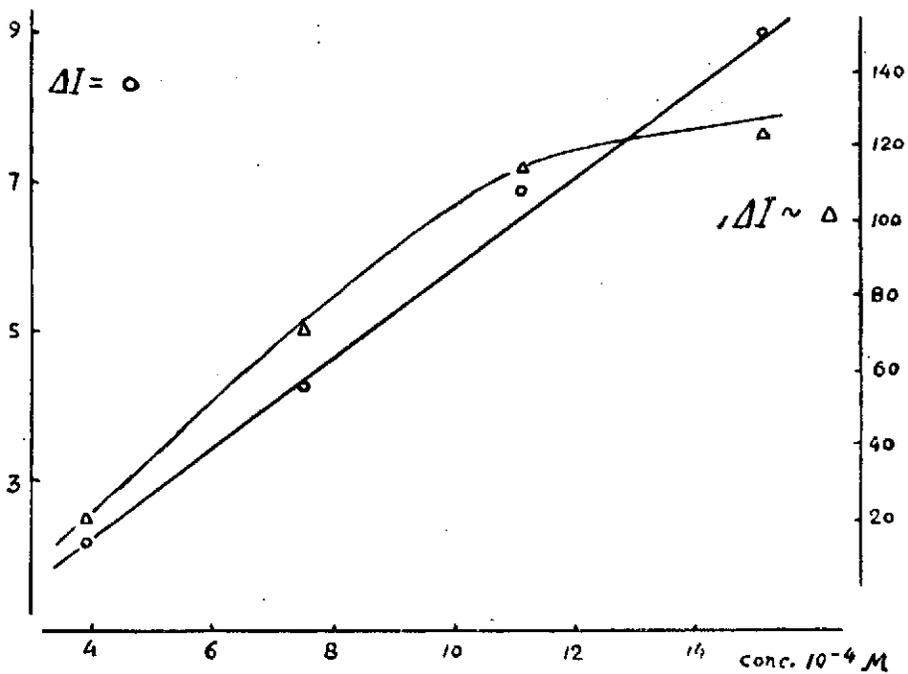


Fig. 94 Zn^{+2} : $\Delta I = f(c)$

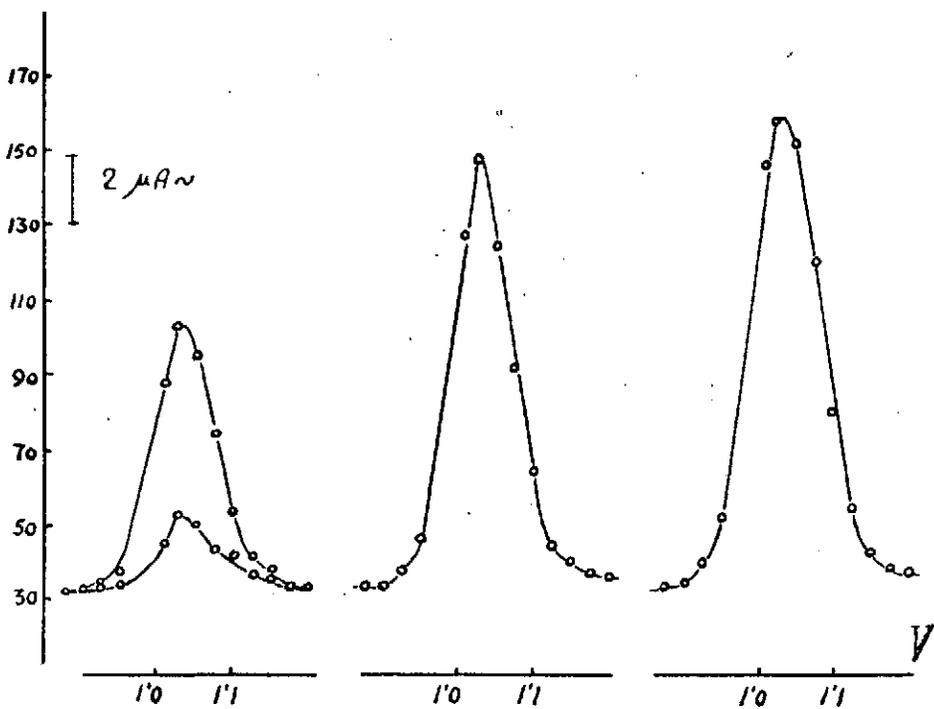


Fig. 95 Zn^{+2} : $I_{max} \sim = f(v)$

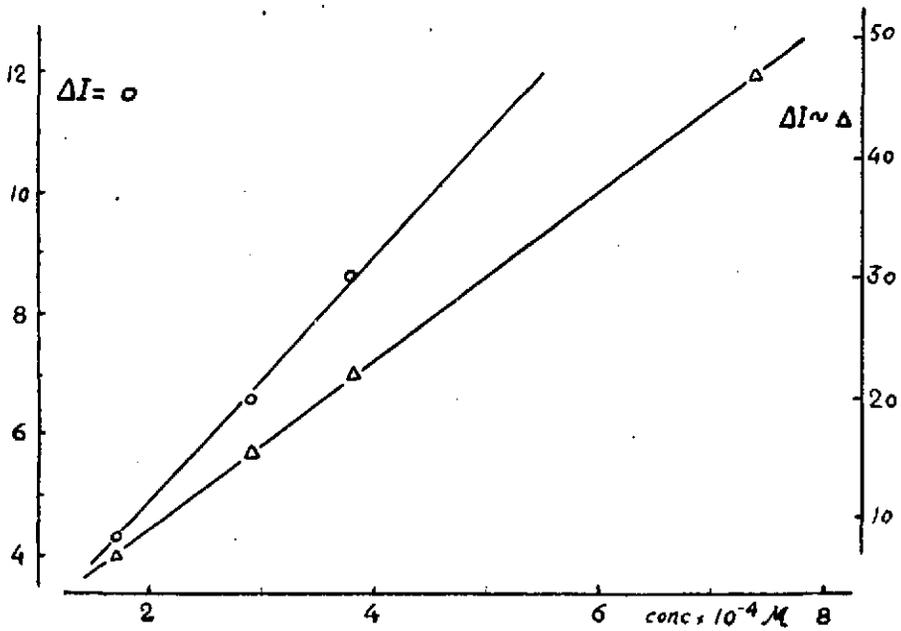


Fig. 96. IO_3^- : $\Delta I = f(c)$

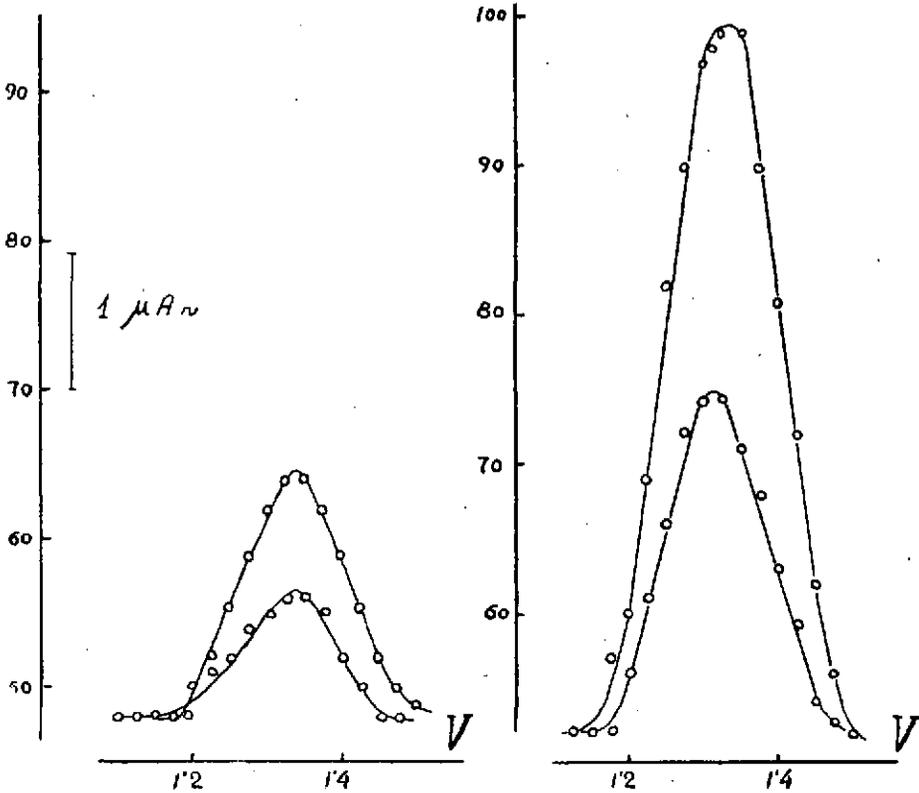


Fig. 97. IO_3^- : $I_{\text{max}} = f(V)$

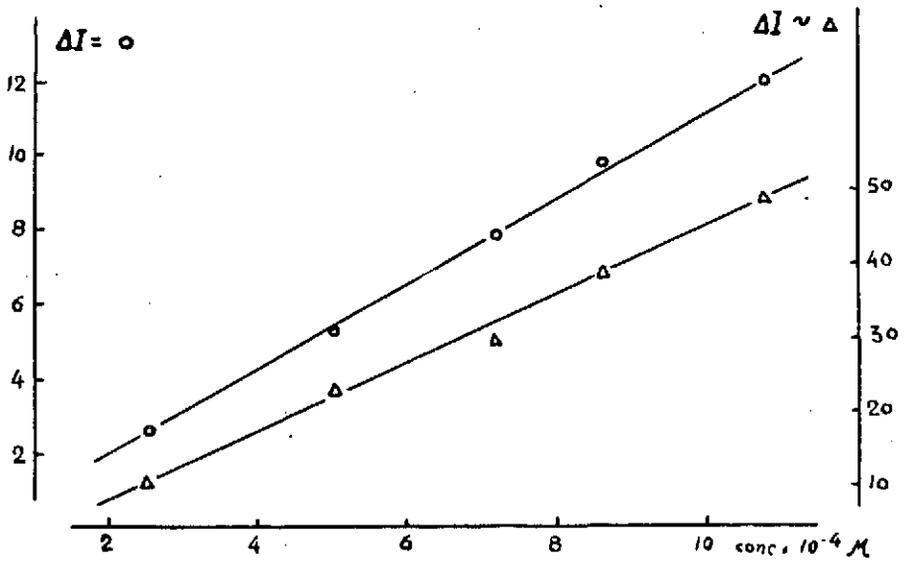


Fig. 98 $Mn^{2+} \Delta I = f(c)$

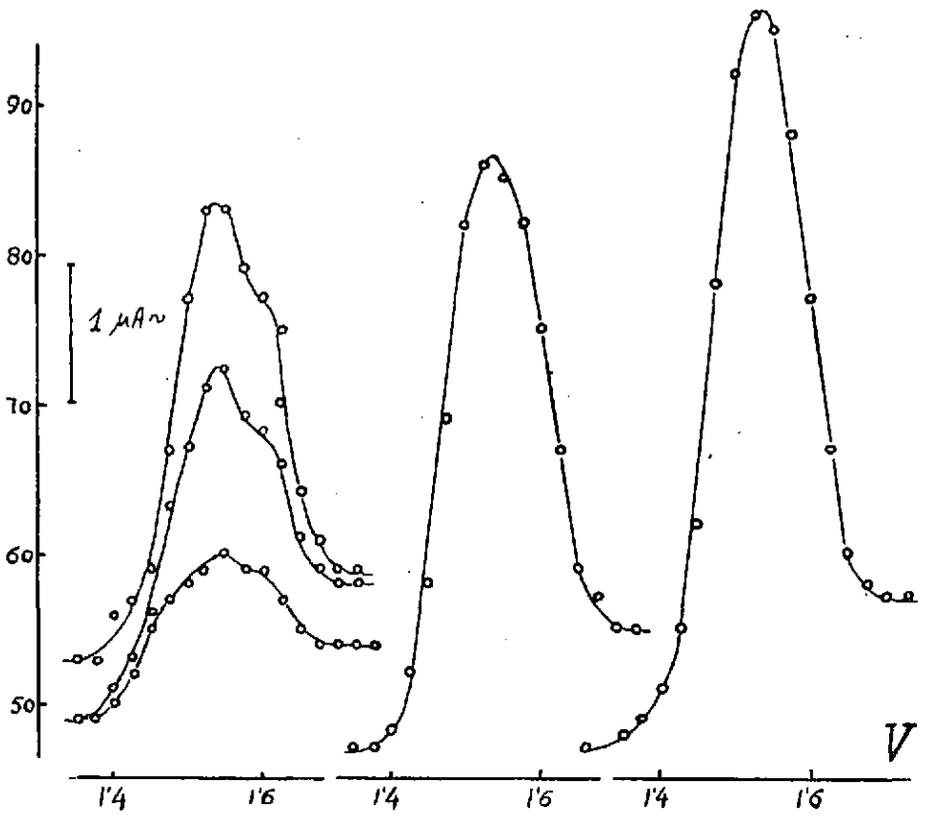


Fig. 99 $Mn^{2+}: I_{max} = f(V)$



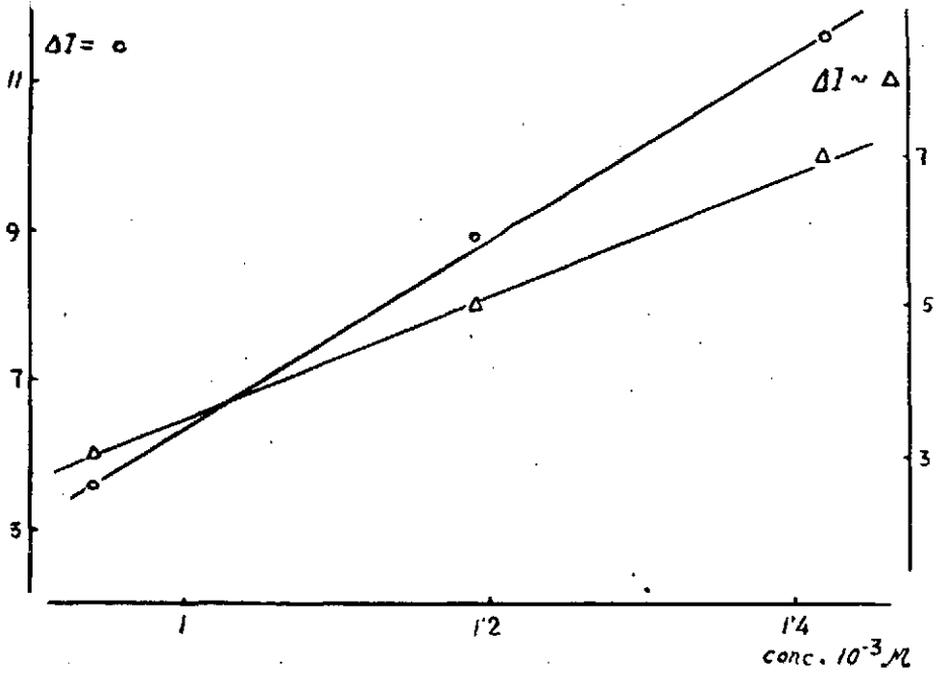


Fig. 100 Ni^{+2} : $\Delta I = f(c)$

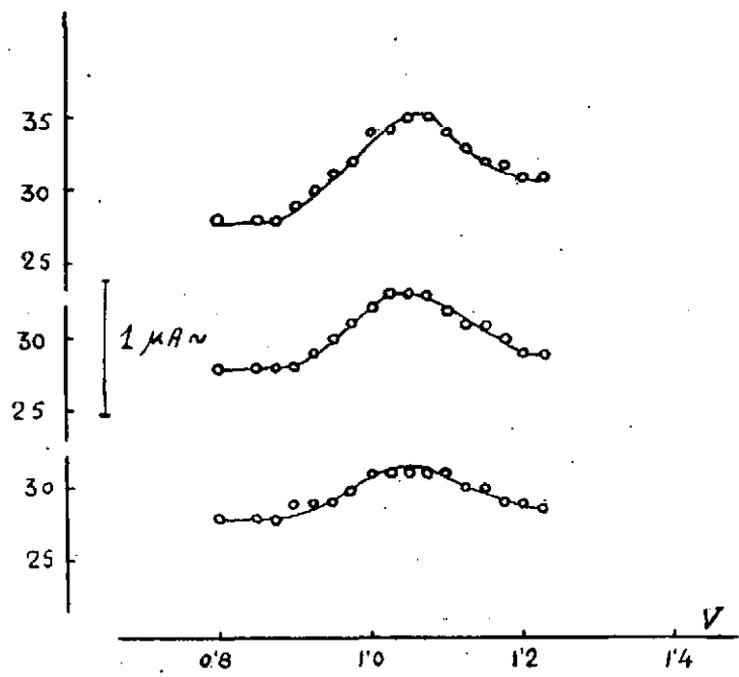


Fig. 101 Ni^{+2} : $I_{\text{max}} \propto c$

C) Estudio de $i \sim = f(t)$ en amalgamas, con base senoidal

Hemos limitado este estudio a la amalgama de Cadmio.

Se ha preparado con mercurio purificado según el método descrito en la parte «circuitos y aparatos», empleando una vasija acondicionada especialmente para evitar la oxidación de la amalgama tanto durante su formación como después en el proceso de conducción al electrodo de gotas.

Como vasija electrolítica sirvió un embudo cilíndrico de llave de 150 cc de capacidad, provisto de tapón de goma que da entrada al tubo para paso de hidrógeno, al agitador con cierre de mercurio y a los electrodos de conexión del mercurio que actúa de cátodo y del que hace de ánodo. El vástago de salida del embudo está unido a un tubo acodado terminado en T, la rama interior de esta T enlaza con un tubo de goma no muy largo que va al capilar enlazándose ambos mediante otro tubo en T con llave en el vástago.

El mercurio a amalgamar se dispone en el fondo de la vasija; como electrólito se emplea una disolución 0,1 M de sulfato de cadmio. El ánodo va montado en un recipiente pequeño, semiesférico, de vidrio, abierto superiormente y que cierra por su parte inferior por un tubo acodado todo en una sola pieza; este tubo va inserto asimismo al tapón de cierre. Este recipiente se llena de mercurio hasta la mitad, haciendo la conexión anódica por el interior del vástago; sobre el recipiente anódico se coloca un algodón para impedir que los productos de oxidación que se forman en la superficie del mercurio caigan sobre la amalgama a causa de la agitación. Este recipiente queda sumergido en la disolución electrolítica.

La tensión se mantuvo en torno a 2 voltios y el consumo entre 50 y 60 miliamperios. La electrólisis se prolongó un 20 % más del tiempo necesario para obtener una amalgama 10^{-3} molar en cadmio. Esta concentración es del mismo orden que las iónicas que hemos venido empleando. Tanto antes de empezar la electrólisis como durante ella se hizo pasar corriente de hidrógeno a través de la disolución para eliminar el oxígeno disuelto.

Antes de concluir la electrólisis se hace pasar por el tubo de goma, a través del vástago de la T próxima al capilar, corriente de hidrógeno, eliminando de esta manera el oxígeno para el momento de dejar caer la amalgama; después de unos minutos se cierra la llave de entrada del gas. Sin suspender la electrólisis se va dejando caer la amalgama del embudo por el tubo acodado que la conduce al de goma que hace las

veces de columna y permite fluya por el capilar con más o menos velocidad de goteo.

Preparado el electrodo de gota, se hacen inmediatamente las conexiones estableciendo el circuito con la célula polarográfica en la cual se coloca la disolución fondo «vacía» (ClK 0,1 M) y se procede al estudio de las figuras en el oscilógrafo.

Como era de esperar los fenómenos ocurren de un modo idéntico a los que se observan con el cadmio iónico.

Acompañamos este estudio con las fotografías de las figuras que aparecen sobre la pantalla en un amplio rango de potenciales encajando al intervalo de onda (figs. 103-115).

Se muestra la figura fondo antes de llegar al umbral de onda y pasado éste; la figura de iniciación del pico catódico y la de desaparición del pico anódico, la del potencial de pico y las correspondientes a potenciales 50 mV antes y después. En estos tres valores de potencial, los más significativos, se muestran las fotografías de las figuras que se observan al cortar uno u otro semiciclo de barrido.

Algunas de las fotos han resultado cortadas por defecto de centrado de la cámara durante los registros. No obstante, puede apreciarse la simetría de dichas figuras en torno al potencial de «pico».

También empleando el cadmio en amalgama, y por tanto invirtiendo el orden del proceso electroquímico puede observarse, por la no coincidencia entre las figuras tomadas antes y después del potencial de «pico», la ligera irreversibilidad que ya se señaló al trabajar con disoluciones iónicas.

DISCUSION

A lo largo de la exposición de los resultados experimentales se ha realizado un análisis detallado de una serie de hechos tratando de encontrar una relación de dependencia entre las variaciones de la componente de alterna, asequible al registro y estudio, y los procesos que ocurren en el electrodo de gotas en las condiciones de trabajo impuestas. Se han intercalado ideas y términos que conviene resumir de conjunto.

Un punto de partida para establecer esta relación consiste en considerar el comportamiento en el electrodo de gotas de un sistema $Ox \rightleftharpoons Red$, reversible, en función del potencial de continua que rige al electrodo.

Si la disolución sólo contiene la forma oxidada, será preciso un valor mínimo de potencial para iniciar la reducción; hasta alcanzar dicho valor, en la interfase Hg-disolución sólo existe la forma oxidada en la misma concentración que tiene en el interior de la disolución. Iniciada la re-

ducción, para cada valor del potencial corresponde una relación en las concentraciones de ambas formas oxidada y reducida en el equilibrio. Al aumentar el potencial, esta relación se desplaza rápidamente hacia la forma reducida alcanzándose un estado en el cual la difusión resulta insuficiente para hacer llegar a la interfase la concentración de forma oxidada necesaria para establecerse el equilibrio, con lo cual, al desaparecer de la interfase instantáneamente la forma oxidada se tiene el otro estado límite en el equilibrio $C_{ox} = 0$. Esta modificación en las concentraciones de una y otra forma (oxidada y reducida) del equilibrio que asimila el curso de una onda polarográfica al de las curvas de oxidación-reducción potenciométricas, explica el significado del potencial de «pico» como punto en que dicho equilibrio iguala las concentraciones de ambas formas, antes de dicho potencial (potenciales menos negativos) predomina en el equilibrio la forma oxidada, más allá (potenciales más negativos), la reducida.

En tales condiciones, si se superpone una oscilación senoidal de poca amplitud y una determinada frecuencia a un potencial de continua correspondiente al intervalo de una onda, si el ión es reversible, habrá una oscilación del equilibrio correspondiente a dicho potencial, de análoga frecuencia, pasando por los valores que a cada punto establece la oscilación.

Antes del potencial de onda media $C_{ox} > C_{red}$, por tanto los efectos en la oscilación del equilibrio motivarán desplazamientos más intensos hacia los procesos de reducción; pasado el potencial de «pico» los términos se invierten $C_{red} > C_{ox}$ y las oscilaciones de tales equilibrios son preferentemente oxidantes; sólo en el potencial de onda media en que $C_{ox} = C_{red}$ el equilibrio es modificado por igual en uno y otro sentido.

Si se tiene en cuenta que la frecuencia impuesta a la oscilación del potencial es de 50 c. p. s. puede pensarse que el establecimiento de la oscilación del equilibrio no se realice sólo por transporte iónico, pudiendo alcanzarse en cada instante el equilibrio por un estado de carga en la interfase realizado por transferencias electrónicas.

La interfase actúa, de todos modos, como un condensador y la oscilación de la carga electrónica motiva el paso de una corriente cuyas características dependen del estado particular del equilibrio $C_{ox} \rightleftharpoons C_{red}$ para el potencial de continua que se aplique. Antes del potencial de onda media esta corriente es predominantemente catódica, es decir, favorece la reducción y una vez rebasado este potencial de equilibrio la corriente, de tipo anódico, favorecerá los fenómenos de oxidación.

Estas consideraciones idealizadas para un sistema perfectamente reversible, que en nuestro estudio hemos visto realizarse en el Tl^{+2} , pueden servir de referencia para juzgar el comportamiento de otros sistemas.

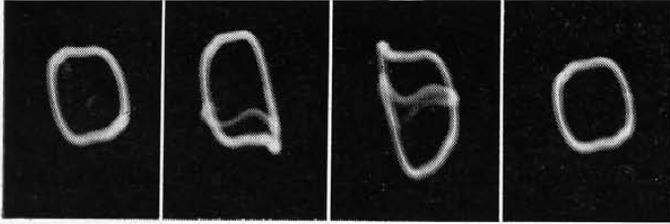


Fig. 103
 -0,200 V
 fig. «fondo»

Fig. 104
 - 0,480 V
 pot. entrada

Fig. 105
 -0,725 V
 pot. salida

Fig. 106
 -1,000 V
 fig. «fondo»

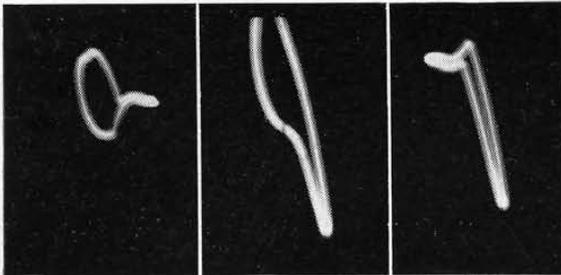


Fig. 107

Fig. 108

Fig. 109

- 0,550 V. vs E. C. S.
 Fig. izqda.: Act. semiciclo positivo
 » central » barrido completo
 » dcha. » semiciclo negativo

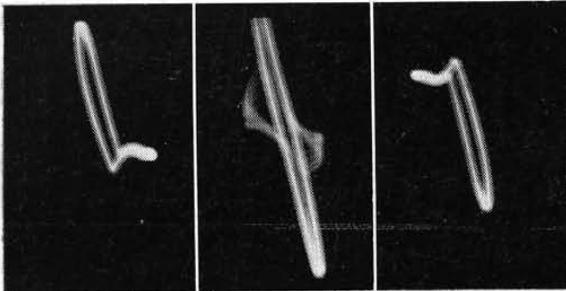


Fig. 110

Fig. 111

Fig. 112

Epico: - 0,600 V. vs. E. C. S.
 (orden figuras antes citado)

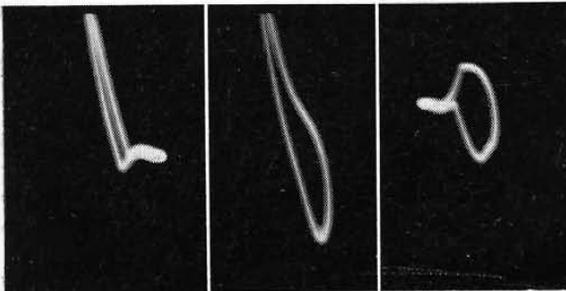


Fig. 113

Fig. 114

Fig. 115

- 0,650 V. vs. E. C. S.
 (orden figuras antes citado)

Cd+ en amalgama
 conc.: aprox. 10^{-3} M
 disolución fondo: ClK 0,1 N
 barrido alterna: 40 mV
 amplif. oscil.: 60 %



Nosotros al considerar el semiciclo inferior como responsable de la oscilación catódica, es decir, del proceso de depósito y el superior como causante de los de oxidación nos encontramos en unas condiciones ventajosísimas para hablar no sólo de reversibilidades o irreversibilidades totales, sino incluso catódicas y anódicas.

Así, el Tl^+ , muestra una reversibilidad catódica y anódica idénticas dada la simetría exacta de sus figuras a potenciales simétricos en torno al de onda media.

El Zn^{+2} , otro caso, muestra reversibilidad catódica y anódica, pero menor esta última con relación a la primera, ello da una cierta irreversibilidad al proceso total.

Hemos considerado en estos razonamientos un establecimiento de los equilibrios condicionados exclusivamente por los valores del potencial en cada instante; si tenemos en cuenta que el electrodo de gotas está en constante crecimiento superficial, se introduce un fenómeno secundario que alterará los resultados, en especial, cuando el crecimiento sea muy rápido. No obstante, como se sabe, al final de la vida de la gota la superficie adquiere un valor prácticamente constante, siendo entonces perfectamente aplicables las consideraciones anteriores.



CONCLUSIONES

1.^a Se ha puesto a punto un circuito para el estudio de la reversibilidad de los procesos en el electrodo de gotas de mercurio, tan empleado en Polarografía, mediante la superposición al potencial de continua que rige al electrodo de un pequeño voltaje de alterna (45 mV).

2.^a En el estudio de las variaciones de la componente de alterna en el intervalo de la onda polarográfica por inscripción en base lineal con un electrocardiógrafo y por métodos oscilo-fotográficos se ha encontrado un comportamiento reversible en el ión Cd^{+2} , una cierta irreversibilidad en el ión Zn^{+2} y una marcada irreversibilidad en el ión Mn^{+2} .

3.^a En el estudio que hemos realizado empleando para el registro de la corriente una base senoidal en combinación con el oscilógrafo de rayos catódicos se han encontrado los siguientes resultados:

Tl^{+} ; auténticamente reversible.

Cd^{+2} y Pb^{+2} ; muestran una ligera irreversibilidad.

Cu^{+2} y Zn^{+2} ; parcialmente irreversibles.

Mn^{+2} y IO_3^{-} ; muestran una marcada irreversibilidad.

H^{+} , Co^{+2} y Ni^{+2} ; prácticamente irreversibles.

4.^a Se ha comprobado que cada sentido del equilibrio electródico viene favorecido por uno u otro de los semiciclos del potencial alterno superpuesto, habiéndose obtenido registros con sólo semiciclos de un mismo signo de la componente superpuesta. El estudio comparativo de tales resultados se ha comprobado ser de gran valor en orden a conocer el comportamiento de un ión en el electrodo de gotas.

5.^a Se ha realizado un estudio de la relación que liga a los valores máximos de corriente alterna en el potencial de pico con la concentración en el caso de los iones Tl^{+} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , IO_3^{-} y Ni^{+2} . Este estudio se ha seguido comparativamente con el que liga a los incrementos de corriente continua con la concentración a partir de los correspondientes polarogramas.

6.^a Se ha abordado la preparación de la amalgama de Cd^{+2} cambiando con ello el sentido de las condiciones de trabajo ordinarias; los resultados son de gran interés para la interpretación de los fenómenos que ocurren en el electrodo al operar con potenciales «ondulados».

Este trabajo, que ha constituido la tesis doctoral del autor, se ha realizado en los Laboratorios de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia, bajo la dirección del Catedrático de la misma, doctor D. Juan Sancho Gómez.