

Estudio oscilopolarográfico de reversibilidades de procesos Red-Ox en el electrodo de gotas

POR EL

DR. RICARDO GUZMAN GIMENEZ (*)

La aplicación en Polarografía de técnicas con corrientes alternas o pulsantes, empleando el Oscilógrafo de R. R. C. C.—iniciada en el año 1938 por MÜLLER, GARMAN, DROZ y PETRAS—ha abierto un nuevo camino prometedor para el estudio de los complejos procesos que intervienen en la cinética del electrodo.

De los trabajos aparecidos, se pueden hacer dos grandes grupos:

a) Aquellos que intentan reproducir polarogramas en la pantalla del Oscilógrafo, de la misma naturaleza de los obtenidos en Polarografía ordinaria, y

b) Derivaciones a otros campos, como consecuencia de la conjunción circuito polarográfico-Oscilógrafo.

Si bien los trabajos del primer grupo son de un extraordinario interés, ya que permiten considerar al oscilógrafo como un excelente aparato de control en análisis—el registro se hace durante la vida de una sola gota, no perturba la presencia del oxígeno ni se presentan máximos tan frecuentes en Polarografía ordinaria, se puede precisar el p. o. m. con un error menor de 10 mV y se pueden determinar iones cuyos p.o.m. se encuentren próximos, 20 mV, mientras que en la ordinaria han de diferenciarse en 65 mV—en los últimos años han aumentado los trabajos encaminados a esclarecer los fenómenos que ocurren en el electrodo activo polarográfico.

(*) Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias.



En este orden de ideas se sabe, que las corrientes de difusión polarográficas, pueden utilizarse para determinar coeficientes de difusión y conocer la naturaleza de la reacción electródica por evaluación del número de electrones que intervienen en la misma, por molécula; así mismo, el p. o. m. para sistemas red-ox reversibles, que originan corrientes puras de difusión, puede servir, para la determinación de potenciales normales de oxidación y para determinar las fórmulas y constantes de disociación de iones complejos en disolución (1).

Una cuestión abordada ya por algunos investigadores es la de la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos red-ox en el electrodo activo, ya sea, el de gotas de Hg, el de vena de Hg ó microelectrodos rotatorios de Pt, Au, etc.

Los electrodos en trabajo presentan fenómenos específicos altamente complejos y el esclarecimiento de cualquier proceso anódico o catódico particular es un difícil problema físico-químico.

Para una reducción polarográfica (proceso catódico) no puede en principio ser aplicada de una manera general la ecuación de NERNST para un potencial de electrodo reversible, ya que durante las medidas pasa una corriente débil y por tanto el proceso debe considerarse como cinético.

La ecuación de HEYROVSKY e ILKOVIC, sólo es aplicable al análisis de ondas polarográficas corriente-voltaje, cuando se considera que la polarización de concentración motivada por la velocidad límite de difusión es el único fenómeno que controla el proceso.

En un proceso de reducción de una molécula o ión X a una sustancia Y (2), pueden tomar parte los siguientes procesos:

- a) La sustancia X, puede no reducirse como tal, pero puede convertirse en otra X' que precede a la reducción.
- b) Difusión de X (y de X' cuando intervenga), del seno de la disolución a la superficie del electrodo; este es el proceso determinante de la velocidad para las reducciones «reversibles».
- c) Adsorción de X en la superficie del electrodo.
- d) Reacción de transferencia electrónica lenta, la cual es probablemente la causa más común de las reducciones «irreversibles».
- e) Desorción de Y, de la superficie del electrodo.
- f) Difusión de Y hacia el interior de la superficie del electrodo.
- g) El producto inicial puede ser una sustancia Y', en vez de Y, siendo entonces importante la conversión de una en otra.
- h) Adsorción y desorción de sustancias extrañas que interfieren con la reacción que se estudia.

(1) H. ALAITTINEN, A. R. *Physical Chemistry* 1, 309 (1950).

(2) C. TANFORD and SWAWZONEK, A. R. 3, 247 (1952).



2) Una reducción que implique más de un electrón, puede ocurrir en etapas (aun cuando ella dé una sola onda) y cada etapa puede a su vez comprender alguno de los procesos señalados.

El problema general de la cinética de los electrodos, es en gran parte insoluble (3). Sin embargo, en los últimos años se han sometido a análisis matemático algunos sucesos especiales y las ecuaciones obtenidas son aplicables a ciertos casos conocidos.

De los estudios teóricos hasta ahora realizados, pueden derivarse dos conclusiones o generalizaciones importantes:

1.^a) Salvo en los casos en que procesos lentos del tipo *a*), jueguen un papel importante, se obtendrá una corriente límite a potenciales suficientemente altos, la cual corresponde a una concentración nula junto a la superficie y obedece a la ecuación de ILKOVIC (4) ó a una de sus modificaciones (5), (6), (7).

2.^a) Bajo condiciones limitantes adecuadas se llega a las ondas polarográficas «reversibles». Estas condiciones son, que todos los procesos sean muy rápidos comparados con el de la difusión. Si procesos del tipo *g*) é *i*), adquieren importancia, el proceso total es más complicado, apartándose los resultados del caso límite de la reversibilidad.

Cuando aparece un proceso del tipo *a*), la corriente límite, no obedece a la ecuación de ILKOVIC y vendrá controlada por la velocidad de la reacción y por la difusión. Estudios cuantitativos de procesos de este tipo han sido realizados por BRDICKA y WIESNER (8), (b) pero los primeros, según LINGANE se basan en hipótesis casi arbitrarias (9) y por KOUTECKY y BRDICKA los segundos, utilizan un artificio matemático complicado. Recientemente DELAHAY (10), ha propuesto un tratamiento que elimina algunas dificultades de las teorías anteriores. Considera una substancia X que se transforma en otra X', la cual es la que se reduce. X se transforma en X' según transcurre la reducción de X'. Si la transformación $X \rightarrow X'$, es de primer orden, la velocidad de transformación de una en otra dependerá de la conc. de X en la superficie del electrodo y para un área de 1 cm², tendremos:

$$dN_x = k \rightarrow C dt \quad (2)$$

donde *k* es la constante de velocidad, en cm/seg y C la concentración en moles por cc.

- (3) BUCKRIS, J. O. *J. Electrochem. Soc.* 98, 153C-57 (1951).
 (4) KOLTHOFF, I. M. y LINGANE, J. J. *Polarography*.
 (5) H. EYRING L. MARKER y T. C. KWON, *J. A. J. Phy. Colloid. Chem*, 53, 1453 (1953).
 (6) P. VAN RYSSELBERGHE. *J. Am. Ch. Soc.* 68, 2047 (1947).
 (7) J. SANCHO, A. RODRÍGUEZ y A. SERNA. (Por publicar).
 (8) BRDICKA y KWIESNER. *Collection. Czechoslov. Chem. Commun.* 12, 138 (1947).
 (9) J. J. LINGANE, *Anal. Chem.* 21.
 (10) P. DELAHAYE and *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4944 (1951).



Se supone que el proceso $X' \rightarrow X$ es despreciable, ya que X' se reduce al tiempo de formarse.

Como la constante k en la expresión (2) está en $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ y en las reacciones de primer orden se expresa en seg^{-1} , se puede introducir una constante convencional k' , escribiendo la (2) en la forma:

$$dN_x = k' C \delta dt \quad (3)$$

en la que δ representa el grosor de una monocapa de sustancia reducible en la superficie de electrodo de 1 cm^2 . El producto δC es así, la concentración en moles/ cm^2 de sustancia reducible.

El número dN_x de moles de X difundiendo hacia el electrodo será proporcional al gradiente de la concentración en la superficie del electrodo y al coeficiente de difusión D de la sustancia X . Para un área igual a 1 cm^2 (11), tendremos:

$$dN_x = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} dt \quad (4)$$

donde dx es la distancia del electrodo. Combinando las ecuaciones (2) y (4), obtenemos para la condición límite la siguiente ecuación:

$$D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = k C_{x=0} \quad (5)$$

La concentración C de sustancia X es la solución de la ecuación para la difusión lineal y para la condición límite representada por la ecuación (5).

La corriente i a través de la célula electrolítica es proporcional al flujo de sustancia en el electrodo, motivado por el cambio de carga por mol de sustancia reducida en el área del electrodo (12). Multiplicando el flujo por la carga desarrollada en el proceso electrodo y por el área del electrodo, se obtiene la ecuación para la corriente:

$$i = n F A C_0 k \left[1 - \Phi \left(k \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right] e^{-\frac{k^2 t}{D}} \quad (6)$$

n , es el número de electrones que interviene en el proceso electrodo.

(11) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE. *Interscience P. Inc.* New York, p. 17.

(12) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE. *Interscience P. Inc.* New York, p. 21.



F, el de Faraday.

A, el área del electrodo en cm^2 .

C_0 , la concentración de substancia reaccionante en moles/cc.

k, es la constante de velocidad en cm. seg^{-1} .

D, es el coeficiente de difusión de la substancia reaccionante en $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$

t, es el tiempo pasado desde el comienzo de la electrolisis en segundos.

$\Phi(k\sqrt{\frac{t}{D}})$, representa la integral de error

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{k\sqrt{\frac{t}{D}}} e^{-z^2} dz \quad (7)$$

para el tiempo $t = 0$, la corriente tiene un valor finito, $i = nFAC_0k$, en contraste con el valor $i = \infty$ para una corriente enteramente controlada por la difusión.

Para aplicar estas expresiones al caso del electrodo de gotas de Hg, basta reemplazar en la fórmula (6), el área del electrodo por la de la gota, calculada en función de las características del capilar. Además se desarrolla la integral de error y se introduce en la ecuación así obtenida el valor $k = \infty$. La fórmula resultante es idéntica con la ecuación de ILKOVIC, excepto en la constante numérica (13). Se llega a la ecuación:

$$i = 1255 n m^{2/3} t^{2/3} C_0 k \left[1 - \Phi(k t^{1/2} D^{-1/2}) \right] e^{k^{1/2} t D^{-1}} \quad (8)$$

donde m es la velocidad de flujo del Hg en mg. seg^{-1} , é i se expresa en microamperios.

La fórmula (8) es por tanto la ecuación general para la corriente polarográfica controlada por la velocidad de un proceso electroquímico de primer orden y por la difusión hacia el electrodo.

Cuando $kD^{-1/2}$ es menor que $0,05 \text{ seg}^{-1/2}$; la corriente viene determinada prácticamente por la velocidad de reacción; si $kD^{-1/2}$ es mayor que $5 \text{ seg}^{-1/2}$ la corriente viene determinada por la difusión y si $kD^{-1/2}$ está comprendido entre $0,05$ y $5 \text{ seg}^{-1/2}$ la corriente viene determinada simultáneamente por la velocidad de la reacción y por la difusión.

En el caso de un proceso electroquímico irreversible, la constante de velocidad es una función del potencial del electrodo de gotas de Hg. En una onda polarográfica, el tramo inicial corresponde a corrientes muy

(13) D. ILKOVIC, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 6, 498, (1934).

bajas que son determinadas frecuentemente por la velocidad de reacción electroquímica. A medida que el electrodo de gotas va haciéndose más negativo (en el caso de un proceso catódico), la constante de velocidad y la intensidad de la corriente aumentan. En estas condiciones la corriente viene determinada por la velocidad de reacción y por la difusión, pero en la parte plana de salida de la onda, el producto $kD^{-1/2}$ es mayor que $5 \text{ seg}^{-1/2}$ y por tanto la corriente viene determinada prácticamente por la difusión, obteniéndose resultados casi idénticos a los deducidos de la ecuación de ILKOVIC. Así pues, la forma de una onda irreversible vendrá determinada por la dependencia de la constante de velocidad con el potencial de la gota de Hg. Si k aumenta rápidamente con el potencial, se obtiene una onda elevada; si el aumento es lento, aparecen ondas aplanadas.

El valor de la constante k , que figura en la fórmula (8), dada para procesos «irreversibles», se calcula en función del potencial del electrodo de gotas, aplicando la fórmula:

$$k = \frac{KT}{h} \delta e^{\frac{-\Delta F^* + n_a \alpha F \eta}{RT}} \quad (9)$$

K , es la constante de BOLTZMAN.

h , constante de PLANCK.

δ , la distancia promedio entre dos moléculas ó iones en la disolución que reaccionan en el electrodo, expresada en cm.

ΔF^* la energía libre de activación del proceso electroquímico.

n_a , el número de electrones.

η la sobretensión del proceso electroquímico.

α , el coeficiente de transferencia.

La sobretensión η es igual a la diferencia algebraica entre el potencial real para un valor de corriente y el potencial «reversible» correspondiente al mismo valor de corriente.

La energía libre y $n_a \alpha$ se pueden calcular de la gráfica $\log k - \eta$ (14).

El valor δ necesario para el cálculo de ΔF^* , corresponde—como ya se ha indicado—a la distancia media entre dos iones o moléculas de la substancia reaccionante junto al electrodo, pero en realidad se considera como el factor de conversión de concentración en volumen a concentración en superficie (15).

Los valores de D , coeficiente de difusión, se calculan aplicando la ecuación de ILKOVIC para cada caso.

(14) P. DELAHAY y E. JACOB STRASSNER. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1767 (1951).

(15) P. DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4944 (1951).

Para BRDICKA y WIESNER, la corriente límite, en reacciones controladas por la reducción, es independiente de la altura de la columna de Hg. DELAHAY ha estudiado esta cuestión, resultando esta independencia cierta, sólo cuando $kD^{-1/2}$ es menor de 0'05, como se deduce de la gráfica, fig. 1.

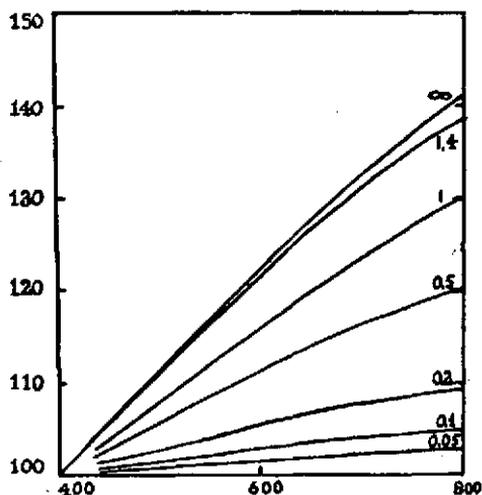
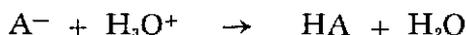


Fig. 1.—Variaciones de la corriente límite en función de la altura de Hg, para diferentes valores de $kD^{-1/2}$. $kD^{-1/2}$ se expresa en $\text{seg}^{-1/2}$. La corriente en % del valor para $h = 400$ mm.

BRDICKA, WIESNER y DELAHAY, han aplicado sus estudios al caso del ión piruvato. La corriente obedece a los valores teóricos encontrados por estos autores en función del pH.

La reacción es:



la velocidad junto a la superficie del electrodo, será proporcional al producto de las concentraciones superficiales de iones piruvato e hidronio. El tratamiento teórico de este caso particular no puede ser muy riguroso, ya que la reacción es heterogénea (16), y además, excepto en la superficie del electrodo, donde la concentración de HA es cero, la reacción opuesta también ocurre. Por ello, para tener una expresión más exacta, han de tenerse en consideración las dos reacciones del proceso y por tanto tendrán que cumplirse las ecuaciones:

(16) BRDICKA y R. K. WIESNER. *Collection Czechoslov. Commun.*, 12, 134, 49 (1947).

$$\frac{(\text{HA})}{dt} = D \frac{2(\text{HA})}{x^2} + k_1 (\text{H}^+) (\text{A}^-) - k_2 (\text{HA}) \quad (10)$$

$$\frac{(\text{A}^-)}{dt} = D' \frac{2(\text{A}^-)}{x^2} - k_2 (\text{H}^+) (\text{A}^-) + k_2 (\text{HA})$$

k_1 y k_2 no son independientes y su relación k_1/k_2 es igual a la constante de disociación del ácido pirúvico.

KOUTECKY y BRDICKA han encontrado una solución para estas ecuaciones, aunque su procedimiento se hace muy complicado, ya que consideran a otros donadores de protones, aparte de los iones H_3O^+ , que intervienen en la reacción.

Siguiendo el método de estos autores, SAITO (17), ha estudiado la reducción de ácidos α -halogenados, encontrando resultados análogos a los obtenidos con el ácido pirúvico, siendo la única diferencia la aparición de dos ondas en lugar de una. Este hecho, al igual que la variación del p. o. m. con el pH, pueden explicarse si se tiene en cuenta que la reacción de combinación es muy rápida y que la transferencia electrónica es muy lenta.

El mismo artificio simplificado ha sido aplicado por HANUS y BRDICKA (18) a las corrientes límites, para la reducción de ácidos dibásicos y sus aniones, en el rango de pH para el cual están presentes los dos aniones en disolución. De esta manera obtienen dos ondas, la primera debida a la reducción del H_2A formado por recombinación



la segunda, a un potencial más negativo, debida a la reducción del HA^- . la reacción (a) se supone que es muy rápida, con lo que existe un equilibrio entre A^{2-} y HA^- en la superficie del electrodo. Si representamos por i_1 e i_2 las corrientes límites de las dos ondas, la corriente de difusión total será la suma de ambas. HANUS y BRDICKA, encontraron que

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{k'_t (a_{\text{H}^+} + k_2)} \quad (11)$$

donde a_{H^+} es la actividad del ión hidrógeno, k_2 la segunda constante de disociación del H_2A y k'_t una constante que depende de la constante de velocidad de la reacción (b), el coeficiente de difusión medio y las carac-

(17) E. SAITO. *Bull. Soc. Chim. France*. 408-8 (1948), 1185-87 (1950).

(18) V. HANUS y R. BRDICKA. *Chem. Listy*, 44, 291-97 (1950).





terísticas del capilar. Esta ecuación se ha comprobado para los ácidos málico, citracónico y fumárico.

La ecuación (11), muestra una curva en forma de S para $i/i_1 + i_2$ en función del pH. Cuando la reacción (b) es relativamente pequeña, la forma de la curva es idéntica a una de equilibrio, o sea, que

$$\frac{i_1}{i_1 + i_2} = \frac{a_{H^+}}{K + a_{H^+}}$$

Cuando la reacción (b) es relativamente rápida, la curva se eleva casi al doble y entonces tenemos

$$\frac{i_1}{i_1 + i_2} = \frac{(a_{H^+})^2}{(K + a_{H^+})}$$

K es una constante que relaciona las k_2 y k_1' .

KORYTA (19), ha hecho otra aplicación del mismo tratamiento estudiando la disociación del complejo nitrilo-triacetato de cadmio por el ión hidrógeno, en la reducción polarográfica de este complejo.

Otro tipo de reacciones, tratado por varios autores (20), (21), es el de las reducciones electródicas de transferencia electrónica lenta. Para su estudio, se ha recurrido a la teoría de las velocidades absolutas de reacción, considerando al proceso de reducción como reversible



y que la velocidad final del proceso, debe ser la diferencia entre las velocidades de reacción en uno u otro sentido. Hay que tener en cuenta que en un tratamiento cinético de un proceso, ha de considerarse a éste como reversible, no implicando esto una reversibilidad termodinámica. Para que la reacción (12) tenga lugar, tendrá que ir acompañada de la reacción correspondiente en el electrodo de referencia, además, hay que suponer que la reacción (12) tiene lugar en ausencia de cualquier otro potencial aplicado.

Si representamos por k_1 y k_2 las constantes de velocidad de ambos procesos, tendremos:

$$k_1/k_2 = K = e^{-nFE^0/RT} \quad (13)$$

(19) J. KORYTA, *Proc. I. Pol. Congr.* 1, 798-802 (Prague), (1951).

(20) M. KALOUSEK y A. TOCKSTEIN, 1, 563-69, *idem*.

(21) S. GLADSTONE K. LAIDLER y H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, 552-99 (Mc Graw-Hill-Book Co. Inc. N. Y. (1941).



donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción y E° es el potencial normal de la reacción.

Un valor negativo, indica que la reducción de X es menos fácil que la reacción inversa en el electrodo de referencia.

Cuando se aplica un potencial negativo, que es lo que se tiene en polarografía, tiene lugar un aumento de la velocidad final de reducción. Este incremento será debido, bien a un aumento en la velocidad de reducción o a una disminución en la velocidad de la reacción contraria y entonces habrá que considerar una fracción, α , del efecto de la reacción en el sentido de la reducción y una fracción $1 - \alpha$ para la reacción contraria, pudiendo tomar α valores comprendidos entre 0 y 1.

La corriente final de reducción será

$$i = nFA \left[C_x k_1 e^{-\alpha nEF/RT} - C_y k_2 e^{(1-\alpha)nEF/RT} \right] \quad (14)$$

siendo A la superficie del electrodo y C_x y C_y , las concentraciones de X e Y en moles por cc.

En la fórmula anterior, deberían reemplazarse las concentraciones por las actividades, pero en realidad esto no es necesario, salvo en el caso en que hubiese que comparar los resultados para distintos disolventes.

Una expresión matemática exacta de esta cuestión resulta muy compleja, ya que requeriría el conocimiento íntimo de la reacción. Sólo es posible hacer un estudio de este tipo, si suponemos que la reacción de reducción tiene lugar en una sola etapa y que sólo hay que sobrepasar una barrera de potencial.

La concentración de X en la superficie, alcanza rápidamente el estado estacionario, o sea, que la velocidad final, dada por (14), está exactamente equilibrada por la velocidad de difusión

$$i = nFAk_{Dx}(C_x^\circ - C_x) \quad (15)$$

donde C_x° es la concentración de X en la disolución, y k_{Dx} se calcula a partir de la correspondiente ecuación de difusión. EYRING y colaboradores, admiten un grosor constante para la capa de difusión, con lo que resulta un valor para k_{Dx} proporcional al coeficiente de difusión de X ; en realidad sólo se cumple la proporcionalidad entre D_x y $D_x^{1/2}$.

De las ecuaciones (13), (14), (15), se llega a la siguiente expresión, que relaciona la intensidad con el voltaje:

$$i = nFAK_{Dx} \frac{C^o_x - C_y e^{(E-E^o)nF/RT}}{1 + \frac{K_{Dx}}{k_1} e^{nFE/RT}} \quad (16)$$

C^o_x , concentración de la substancia reducible en la disolución K_{Dx} constante de difusión deducida de la ecuación de ILKOVIC, A, área del electrodo.

Cuando E alcanza valores negativos altos, las dos exponenciales se hacen igual a cero, resultando

$$i = i_d = K_{Dx} nFA C^o_x \quad (17)$$

que responde a la ecuación de ILKOVIC.

Si k_1 es lo suficientemente grande, el segundo término del denominador desaparece aún para pequeños valores de E, llegándose a las curvas de corriente-voltaje «reversibles» (22).

Cuando el producto de reducción Y es soluble en la disolución o bien en el Hg, entonces la concentración en la superficie del electrodo será cero, llegándose a una expresión:

$$\ln \frac{i}{i_d - i} = \ln \frac{K_{Dy}}{K_{Dx}} + \frac{nF}{RT} (E^o - E) \quad (18)$$

la cual conduce a 25°, a la expresión:

$$\frac{(-E)}{d \log \frac{i}{i_d - i}} = \frac{0,059}{n} \quad (19)$$

Esta relación lineal entre el potencial y $\log i/i_d - i$, es el criterio aplicado a las ondas polarográficas para comprobar su «reversibilidad» o «irreversibilidad».

Los procesos «irreversibles», frecuentemente dan también líneas rectas, para representaciones de E, frente a $\log i/i_d - i$, pero el valor de la pendiente de estas rectas experimentales, se aparta del valor teórico RT/nF para el proceso.

Si k_1 no es lo suficientemente grande para producir una onda reversible, entonces la corriente para cualquier voltaje, debe ser más pequeña que lo previsto por la ecuación (18) y surgen curvas corriente-voltaje, que pueden calcularse por la ecuación (16).

TANAKA y TAMAMUSHI (23), han realizado un análisis completo de la ecuación (16) y admiten que la relación lineal entre E y $\log i/i_d - i$ se

(22) I. KOLTROFF y J. J. LINGANE, *Polarography*.

(23) M. TANAKA y R. T. TAMAMUSHI, *Proc. I. Pol. Congr. (Prague)*, 1, 486-524.

mantiene en procesos asociados con grandes sobretensiones, pero la pendiente de la recta RT/nF , varía por la introducción de un factor, α , en el denominador:

$$\frac{(-E)}{\text{dlog} \frac{i}{i_d - i}} = \frac{0,059}{\alpha n} \quad (\text{a } 25^\circ) \quad (20)$$

Los autores comprobaron esta ecuación para la reducción del Ti^{+4} , en medio ácido, encontrando para α un valor de 0,6.

Ambos investigadores han deducido ecuaciones para el caso en que ambas interacciones tengan lugar sin transferencia electrónica tipo (a) y a través de un proceso electrónico lento. Han dado cuenta sobre la influencia del pH en la determinación del p. o. m., en la reducción de las mezclas ácido pirúvico-piruvato, encontrando un valor para α , de 0,028.

Esta ecuación no es enteramente aplicable a la reducción de iones metálicos complejos, sólo es aplicable al caso en que ocurran las etapas sucesivas de la reacción de descomposición del ión complejo, reducción u oxidación y finalmente formación de un nuevo ión complejo—. Este esquema de reacción, está demasiado simplificado y TANAKA y TAMAMUSHI han encontrado su no aplicabilidad al caso del tiocianato de Ni.

EYRING y colaboradores (24), han estudiado desde otro punto de vista las ondas polarográficas, resultando de gran valor para el caso de la sobretensión de hidrógeno (25). Supone el método la existencia de dos barreras de energía, en vez de una y llega a la siguiente expresión:

$$i = nFA(C_x K_1 e^{-\alpha n F/RT} - C_y k_2 e^{(1-\alpha) n \eta F/RT}) \quad (21)$$

en la que se coloca el sobrevoltaje, en vez del potencial aplicado.

El intento hecho para utilizar esta ecuación para las ondas polarográficas «irreversibles» es un tanto especulativo, ya que la ecuación (21) no es universalmente aceptada, ni aún para la interpretación del sobrevoltaje de Hidrógeno (26).

Haciendo uso de la ecuación (21), podemos llegar para un gran sobrevoltaje a la ecuación:

$$\frac{(-E)}{\log i/i_d - i} = \frac{0,059}{\beta} \quad (22)$$

donde β es igual a $\alpha n/(1 + \alpha)$. Si se aplica esta ecuación a la reducción

(24) H. EYRING., L. MANKER y T. C. KWON. *J. Phys. E. Colloid Chem* 53, 1453 (1949)

(25) G. E. KIMBALL, S. GLADSTONE y A. GLASNER. *J. Chem. Phys.* 9, 91-96 (1941).

(26) A. HICKLING. *Quart. Reus. (London)*, 3, 95-125 (1949).

del Ti^{+4} en medio ácido, se obtiene para β un valor de 1,6, que es absolutamente imposible.

EYRING y colaboradores han aplicado la ecuación (21) para el ácido nitrobenzoico a varios valores de pH, pero ellos no tienen en cuenta la posibilidad de una interconversión entre el ácido y su anión, proceso que es muy probable que ocurra, lo mismo que para el sistema pirúvico-piruvato.

LLOPIS (27) ha realizado un amplio estudio de las ondas polarográficas fundándose en la teoría de las velocidades absolutas de reacción, llegando a ecuaciones generales que comprenden no sólo a iones en sus varios estados de valencia, sino incluso aplicables al caso de moléculas neutras. Así por ejemplo, para la reducción total de iones metálicos, propone la siguiente ecuación:

$$i = \frac{id}{\left[\frac{K_s}{i_0} e^{\frac{(\gamma n F)(E-E_0)}{RT}} + \frac{K_s}{K_a} e^{\frac{n F(E-E^0)}{RT}} \right] + 1} \quad (23)$$

que incluye los casos límites:

a) Procesos completamente reversibles en los que i_0 es muy grande, entonces:

$$E = E_0 + \frac{RT}{\gamma n F} \ln \frac{K_a}{K_s} + \frac{RT}{n F} \ln \frac{i_0 - i}{i} \quad (24)$$

b) Procesos completamente irreversibles, en los que i_0 es muy pequeño, entonces:

$$E = E_0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{i_0}{K_s} + \frac{RT}{n F} \ln \frac{i_0 - i}{i} \quad (25)$$

Entre ambos casos será válida la expresión (23). De aquí se deduce que sólo se tendrán líneas rectas para las representaciones de TOMES en los casos extremos.

TANFORD (28) ha hecho recientemente una revisión de estas ecuaciones, comprobando la validez de la ecuación (23) para el caso de los iones Pb^{+2} , Cu^{+2} y Cd^{+2} en medios ClK y NO_3K , en presencia de seroalbúmina como supresor de máximos; además, ha comprobado que la corriente límite obtenida para una onda irreversible es idéntica con la de una onda reversible, excepto en el caso en que haya diferencias en el

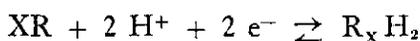
(27) LLOPIS. *Anal. R. S. F. y Q.*

(28) C. TANFORD. *J. Am. Chem. Soc.*



tiempo de goteo; en el potencial para el cual, se alcanza la corriente de difusión, de acuerdo a lo previsto en la ecuación (23).

Las desviaciones en el valor de la pendiente RT/nF encontradas en las representaciones de TOMES, para el caso de ondas irreversibles, así como la insensibilidad de los potenciales de onda media con la temperatura, han sido explicadas en parte por VAN RYSELBERGHE (29), el cual afirma que muchas ondas polarográficas «irreversibles» son el resultado de equilibrios sucesivos de sistemas «reversibles», y la ecuación observada debe responder a un equilibrio de polimerización-adsorción. Considera una reacción del tipo



como «reversible»; el equilibrio viene regido por la isoterma de FREUNDLICH

$$C_{dis} = K C_{superf}^z$$

donde z es un parámetro mayor que la unidad. Se llegó a una ecuación de las ondas polarográficas en función de los parámetros x y z

$$E = E_0'' + (RT/2F) \ln(i_d - i)x/c^z \quad (26)$$

Los parámetros x y z se calculan a partir de curvas experimentales. Hay que tomar una gran precaución en el significado físico de x y z , y parece dudoso que la insensibilidad del potencial de onda media con la temperatura, pueda tomarse como indicativa de la «reversibilidad», ya que una energía de activación, elevada en la reacción electrónica primaria en el electrodo, podría ser una causa más razonable para tal insensibilidad.

VAN RYSELBERGHE, ALKIRE y MAC GEE (30) han aplicado la teoría anterior modificada al caso de disoluciones sin tamponar, sin haber encontrado resultados satisfactorios.

Una teoría más aproximada de las ondas polarográficas «irreversibles», debe hacerse sobre la base siguiente (31).

Hay que distinguir entre:

a) aquellas reacciones con una forma determinante del potencial «reversible» (32), en las cuales la velocidad viene determinada por una reacción subsiguiente en la solución.

(29) VAN P. RYSELBERGHE. *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2047-49 (1946).

(30) VAN P. RYSELBERGHE, G. J. ALKIRE y J. M. MC. GEE, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 20-50-56 (1946).

(31 al 38) *Annual Review of Phys. Chem.* I (1950).

b) aquellas en que la velocidad viene determinada por la transferencia electrónica de la propia reacción.

De un gran valor han sido las aportaciones de la polarografía oscilográfica (33), ya que facilitan de un modo indirecto métodos nuevos para seguir la cinética de reacciones en electrodos.

Las técnicas que aplican al electrodo de gotas voltajes rápidamente cambiantes, generalmente en forma lineal, con una amplitud de barrido que comprende al intervalo de voltajes usado en polarografía (0 a -2 volt.), ya sea de forma pulsante (voltajes senoidales o triangulares) (34), (35), (36), (37), (38), o a impulsos, en la fase final del crecimiento de la gota, han planteado el problema de calcular la corriente límite en estas condiciones.

MATHESON y NICHOLLS hicieron un estudio de las curvas C-V polarográficas por un método oscilográfico (39), procurando una sincronización del goteo con el barrido lineal de alterna de 30 ciclos por segundo por ellos empleado.

Posteriormente RANDLES y SEVCICK han hecho un estudio, desde el punto de vista de la difusión, admitiendo que las restantes fases de la reacción sean muy rápidas, han llegado a la ecuación

$$i = K.n^{1/2} D^{1/2}.m^{1/3} t^{2/3} V^{1/2} c \quad (27)$$

donde aparece, junto a las magnitudes ya conocidas, la velocidad del barrido en voltios por seg.⁻¹.

El estudio de los diagramas $i = f(V^{1/2})$ é $i = f(m.t.)^{2/3}$ puede servir para estudiar el grado de «irreversibilidad» de las reacciones en el electrodo y así han podido comprobar que el talio se comporta como totalmente reversible, el Cd^{+2} , admitido ordinariamente como reversible presenta una cierta «irreversibilidad», y el H^+ es prácticamente «irreversible».

HEYROVSKI y FOREJT (40), han utilizado las curvas voltaje-tiempo oscilográficas para determinar «reversibilidades». Aplican a un microelectrodo apropiado un voltaje pulsante de 50 ciclos por seg de onda senoidal o cuadrada. Alternativamente, el eje vertical puede corresponder a la derivada del potencial, lo cual equivale a considerar a esta curva como la derivada de la potencial-tiempo.

Estas curvas muestran una rama creciente o catódica, en la cual el depósito de iones metálicos produce un tiempo de parada ó escalón horizontal a un potencial para el cual tiene lugar el proceso de reducción y otra rama decreciente o anódica en la que aparece otro escalón debido al

(39) L. A. MATHESON y N. NICHOLS, *Trans. Elektrochem. Soc.* 73, 193-210 (1938).

(40) J. HEYROVSKI y J. FOREJT. *Z. Physik. Chem.* 193, 77-96 (1947).



proceso de reoxidación. En los procesos «reversibles» este escalón aparece en ambas ramas para el mismo potencial, mientras que en los «irreversibles»; el escalón anódico aparece para valores más positivos o hasta puede no aparecer.

HEYROVSKI (41) distingue cuatro grupos diferentes de cationes por su comportamiento:

a) Iones Tl^+ , Na^+ y K^+ muestran comportamiento «reversible» independientemente de la naturaleza del electrolito y de sustancias adsorbibles. El Cu^+ tiene un comportamiento semejante al Tl^+ .

b) Los iones Pb^{+2} y Cd^{+2} muestran comportamiento «reversible» en todos los electrolitos. No obstante películas absorbidas, tales como la gelatina, interfieren en el proceso catódico.

c) Los iones Sn^{+4} , Sn^{+2} , Bi^{+3} , Sb^{+3} , In^+ son reversibles en presencia de cloruros o bromuros, pero «irreversibles» en otros medios.

d) El Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn son «irreversibles» constantemente, excepto el Cu^{+2} en medio cloruro, que se comporta como «reversible».

BIEBER y TRUMPLER (42) utilizando la técnica de HEYROVSKY, pero empleando el electrodo de vena, han demostrado la «reversibilidad» del proceso de reducción de un producto inicial del formaldehído seguido de una transformación «irreversible» a un producto final. Este estudio lo han realizado para varios valores de la concentración y del pH y para distintos valores de la frecuencia. Utilizaron un pulsor triangular de voltaje.

MÜLLER y colaboradores (43) superponen una corriente alterna (60 c. p. s.) a una célula polarográfica. Esta idea ha sido seguida y modificada por BOECKE y VAN SUCHTELLEN (44) y PRYTH y OSTERUD (45); la variación de corriente en la célula polarográfica es llevada a la pantalla del oscilógrafo, siguiendo las alteraciones que sigue la corriente alterna cuando se alcanza el potencial de reducción. En el potencial de onda media la figura se hace más simétrica.

El comportamiento del electrodo de gotas, sometido a campos alternos de poca amplitud, desplazables, ha sido estudiado por RANGLES (46) y por BREYER y GUTTMANN (47) para el caso de procesos «reversibles».

RANGLES introduce la constante de velocidad de las dos reacciones

(41) J. HEYROVSKI. *Faraday Soc. Discussio.* 1, 224-25 (1947).

(42) R. BIEBERY, G. TRUMPLER. *Helv. Chim. Acta.* 30, 971-90 (1947).

(43) R. H. MÜLLER, R. I. GARMANN, M. E. DROZ y J. PETRAS. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 339-41 (1938).

(44) J. BOECKE y VAN SUCHTELLEN. *Z. Elektrochem.* 45, 753-56 (1993).

(45) M. PRYTH y T. OSTERUD. *Tids. K. Bergvesen Met.* 1, 27-391 (1941).

(46) J. E. B. RANGLES. *Faraday Soc. Discussion.* 1, 11-19 (1947).

(47) B. BREYER y F. GUTTMAN. *F. Australian. J. Sci.* 8, 21-22 (1945).



puestas y aplica la ecuación diferencial para la difusión lineal, a fin de obtener una ecuación para la corriente alterna y vectores de voltaje y su ángulo de fase. Considera al conjunto de la célula equivalente a una capacitancia C_d y una resistencia R_d en serie y demostró que la resistencia varía linealmente con el recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. Empleó un electrodo de gotas amalgamado. Encontrando que, en procesos «reversibles», al alcanzarse el potencial de reducción R_d y C_d adquieren un valor mínimo y máximo respectivamente, y la corriente a través de todo el sistema se hace máxima.

BREYER y GUTTMANN realizaron experimentos análogos, sólo que utilizando un electrodo de gotas de mercurio en sustitución del de amalgamas, y en el que durante la medida del voltaje de alterna estaba pasando una corriente continua determinada.

Llaman a R_d y C_d resistencia y capacidad dinámica, definiendo la capacidad dinámica como la velocidad de cambio de la carga con el potencial total aplicado (continuo y alterno) y muestran el valor máximo de ésta en el p. o. m. Este valor máximo de C_d , teniendo en cuenta la ecuación de ILKOVIC, se expresa en función de la concentración, las constantes del capilar y coeficientes de reducción de la sustancia reducible y de la amplitud y frecuencia de la f. e. m. de alterna. También se introduce una cantidad d , la cual es una medida del grosor de la capa en que

La expresión para C_d es:

$$C_d = \frac{C_{ox} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot (mt)^{2/3} \cdot d}{2,35 RT} \quad (28)$$

El cálculo de R_d se consigue fácilmente partiendo de la ecuación de la onda polarográfica:

$$R_d = \frac{dE}{di} = \frac{-RT}{nF} \cdot \frac{i_d}{i(i_d - i)} \quad (29)$$

que presenta un mínimo para $i = i_d / 2$; esto es, en el potencial de onda media, su valor es:

$$R_d = \frac{4RT}{nFi_d} \quad (30)$$

Experimentalmente han comprobado que para procesos tales como la descarga del Zn^{+2} y Cd^{+2} y la reducción de la *i*-aminofenacina aparece un máximo para el Cd en el p. o. m. La altura del máximo que debería ser proporcional a la concentración no lo era exactamente, lo cual se ex-

plica, según los autores, por estar en serie la resistencia del circuito y la capacidad estática ordinaria de la doble capa.

En una publicación más reciente (48) estos autores consideran a las curvas de campana como el resultado de una operación diferencial aplicada a la onda polarográfica «reversible», pudiéndose demostrar fácilmente que la curva de campana $di/dE = f(E)$ presenta un máximo para $E = E_{1/2}$. Este máximo será proporcional a i_d y por tanto a la concentración, ya que, según esto, habría una relación lineal entre la intensidad máxima de la componente de alterna y la concentración.

Los autores sólo han estudiado procesos reversibles y con fines analíticos.

Resulta de gran utilidad el estudio de las curvas de campana para seguir la naturaleza reversible o irreversible de procesos electroquímicos, no sólo en el potencial de pico, sino a lo largo del intervalo de potenciales de la onda polarográfica.

Nuestro trabajo se ha orientado principalmente al estudio de «reversibilidades» de algunos procesos red-ox en los que no se produce depósito sobre la gota de mercurio. Hemos utilizado para ello un circuito diseñado especialmente, siguiendo la idea de BOECKE y VAN SUCHTELEN, que nos permite superponer al potencial de continua un voltaje alterno de poca amplitud y una frecuencia de 50 c. p. s., a la vez que suprimir uno u otro semiciclo del voltaje de alterna precisando así la acción de cada uno de ellos.

La cuestión experimental de seguir las variaciones de la corriente, la hemos orientado en dos formas distintas:

- a) con una base de tiempos senoidal,
- b) con una base de tiempos lineal.

La base de tiempos senoidal se logra mediante el empleo de un oscilógrafo llevando a las placas verticales la intensidad de la componente de alterna procedente de la célula, transformada en tensión, y que conserva la misma naturaleza ondulatoria que el potencial ondulado que la origina. Las placas horizontales se someten a una tensión alterna sacada del propio transformador que nos da la componente de alterna superpuesta al potencial de continua, y si esta base de tiempo, de la misma frecuencia que el fenómeno, se desplaza con respecto a él, se podrán seguir estos fenómenos por las modificaciones de una figura cerrada, de forma más o menos elíptica. Se forma una figura completa por cada ciclo de corriente, pero dado la frecuencia empleada (50 c. p. s.), la persistencia de imágenes y la inercia de la pantalla aparece una sola figura que aumenta con el crecimiento de la gota. Este método permite seguir las alteraciones de

(48) D. C. GRAHAME. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1207 (1941).



la corriente de un modo rápido y preciso, lo mismo que la determinación de p. o. m. por variaciones de forma en la figura de fondo.

La base de tiempo lineal ha permitido estudiar el desarrollo de la corriente durante la vida de la gota, fotografiando la deflexión vertical de la pantalla lograda con película fotográfica móvil, desplazable a velocidad constante.

Circuito fundamental

El esquema fundamental del circuito empleado por nosotros, está representado en la fig. 2. Consiste esencialmente en:

- Un potenciómetro de continua, alimentado por una batería, que permite tomar potenciales de 0 á -3 V.
- Un transformador de entrada que introduce en el circuito de la célula polarográfica una tensión regulable de alterna de poca amplitud.
- Un sistema desfasador de la tensión que se aplica a las placas horizontales del oscilógrafo y que proviene del transformador de entrada.
- Un transformador que lleva las señales del circuito de la célula a las placas verticales del oscilógrafo.
- Una válvula rectificadora con dos posiciones, que permite suprimir uno u otro semiciclo del potencial de alterna introducido en el circuito.

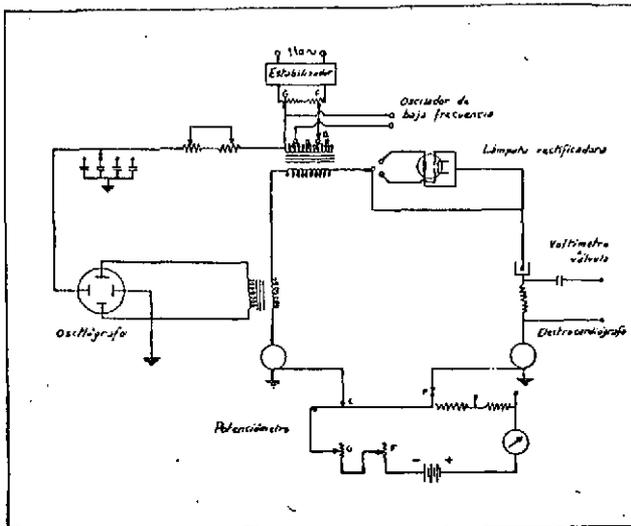


Fig 2

f) Una resistencia de 400 ohms con varias tomas, para la utilización simultánea del circuito con el voltímetro a válvula, un aparato de registro directo y, si se desea, con el propio oscilógrafo. A su vez, con la introducción de un transformador de baja impedancia secundaria, para superar la tensión de alterna de barrido logramos mantener constantes las resistencias puras e impedancias del circuito exterior de la célula.

El circuito está dispuesto para, mediante varios conmutadores, simultanear varias medidas y para el trazado de curvas corriente-voltaje, intercalando un galvanómetro, según el método original de HEYROVSKY.

A continuación se describe con algún detalle los elementos del circuito.

Potenciómetro.—Es de tipo de puente con cursor manual. Consta de un hilo de un metro, sobre soporte de madera. El hilo es de una aleación de Ni-Cu con una resistencia específica de 48,8 microhms por cm, lo que hace que, dado su diámetro de 0,2 mm, su resistencia sea de 16 ohms y con un coeficiente de temperatura nulo entre 0° y 300° C, con sección perfectamente uniforme. Mediante unos reostatos, grueso y fino, en cascada, se puede intercalar un miliamperímetro; el empleado por nosotros es de cuadro móvil de la casa «Trüb-Täuber», que permite el tarado del puente. Para ello se ajustan los reostatos de manera que el consumo del circuito sea de 0,160 A; en estas condiciones, entre los extremos del puente, habrá una caída de potencial de 1 V, con un error de + ó - 1 mV. Montadas en serie con el puente, hay otras dos resistencias iguales a él, para evitar efectos inductivos. Con la clavija en la posición 0, el cursor permite tomar cualquier potencial entre 0 y -1 V en la posición 1, potenciales entre -1 y -2 V y en la 3, de -2 á -3 V. El calibrado del puente se ha realizado frente a un pH-meter «Philips», que permite apreciar diferencias de potencial con un error de 0,5 mV, construyendo la escala correspondiente y acoplándola al soporte del puente y sobre la cual se desliza un índice largo unido al cursor. El contacto de éste con el hilo es de Pt y viene asegurado por una pieza de madera con núcleo de Pb 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. 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 va-

riarse a voluntad y entre límites 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 mediante un voltímetro a válvula.

El primario de este transformador tiene un punto medio que permite la conexión de un oscilador de baja frecuencia en circuito simétrico con toma media a masa. En estas condiciones la calibración gruesa del barrido se hace con el atenuador del oscilador. Esta conexión nos permite trabajar con barridos de diferentes frecuencias y formas de onda.

Como al intercalar los circuitos rectificadores «media onda» del doble diodo 6H6 (ó los diodos de germanio) no se trabaja en condiciones análogas con respecto al potencial de continua, se antepone al primario del transformador un sistema de rectificadores de válvula o de selenio que nos pueden suministrar una corriente pulsante unidireccional y superponerla en el primario del transformador a la corriente continua.

Las resistencias de elevado valor que «shuntan» los circuitos rectificadores, tienen la misión de amortiguar, dentro de las exigencias del circuito, las extracorrientes de ruptura en el primario del transformador.

Sistema desfasador.—Lo constituye un montaje de resistencias variables en serie y una batería de condensadores en paralelo, unida a masa. Este diseño es análogo al clásico de KIPPING para lograr figuras elípticas. Este circuito nos permite utilizar la misma tensión de barrido aplicada a las placas verticales del oscilógrafo. Se ajustan los valores de las resistencias y condensadores de manera que se produzcan un desfase de 90°; las figuras serán elípticas y sus ejes dependerán de la relación

$$\frac{R}{1/\omega C}$$

Como los potenciales aplicados no son iguales y mucho menos los factores de amplificación de los circuitos vertical y horizontal la solución anterior, será siempre 1.

Si no se tratase de una capacidad dinámica y las reacciones fuesen totalmente «reversibles», con un barrido sinusoidal puro, no habría distorsión y la figura característica sería una elipse.

Transformador para la señal.—Es un transformador de ganancia, con primario de espira grande y poca resistencia. El secundario lleva la tensión a las placas verticales del oscilógrafo. Se pueden utilizar las diferentes tomas de la resistencia R_s , en circuito divisor de tensión, para llevar la caída de potencial producida directamente a las placas verticales del oscilógrafo.

Oscilógrafo de rayos catódicos.—Hemos empleado el modelo GM-1356

«Philips». Va provisto de un amplificador para la señal vertical que le da una sensibilidad máxima de 1 mV por cm de pantalla. Posee un generador de barrido «dento-serrado» que da una base de tiempos lineal en el eje horizontal, de frecuencia ajustable entre 0,25 y 2000 barridos por segundo, es decir, desplazamientos del haz electrónico de extremo a extremo de la pantalla en tiempos desde 4 hasta $1/2000$ segundos. El aparato prevee pueda interesar otra base de tiempos distinta a la que él incorpora y permite prescindir de ella, pudiendo aplicarse la que interese desde el exterior, como ha sido en nuestro caso, ya que aplicamos el 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.

En algunos de nuestros trabajos se ha prescindido del amplificador del oscilógrafo y se han utilizado dos amplificadores conectados directamente a las placas del mismo. Estos amplificadores son de corriente continua de alta ganancia, con estabilizador y bajo nivel de señales parasitarias.

Válvula rectificadora.—Es un doble diodo 6H6, de emisión por caldeo indirecto—en nuestras medidas de precisión, el caldeo se realiza en c.c.—para evitar las corrientes parásitas que puedan surgir a causa de la tensión que alimenta los filamentos. En el diagrama se ha colocado la llave en posición que aísla la válvula del circuito. A uno y 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.

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

Como todos los estabilizadores de este tipo «a núcleo saturado», introducen error en la forma de la onda, por aportación de varios armónicos, se han diseñado unos filtros tipo T que no han producido mejora alguna.

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.

Polarógrafo.—Se ha utilizado el «Radiometer» de inscripción directa. Este aparato, puede aplicar a la célula de un modo continuo barridos crecientes de 2 V de intervalo. Otro potenciómetro superponiendo un potencial fijo de continua que puede tomar cualquier valor entre +1 y -1 V, fija de este modo el comienzo del barrido.

La regulación de sensibilidad, S, puede hacerse dentro de límites amplios. Incluye reguladores o controles de «Damping»—para amortiguar la oscilación debida al aumento de la corriente por el crecimiento de la gota—y de Compensación de la corriente de «carga»—causada por efecto de capacidad en la gota—independiente del fenómeno polarográfico.

Cámaras fotográficas.—En las de paso continuo de película, se empleó una cámara «Cossor» modelo 1428, provista de motor, diseñada especialmente para registros en oscilógrafo. Posee 3 velocidades de arrastre. Para las instantáneas, cámara «Contax» de objetivo 1 : 2 «Sonnar». En todos los casos la película ha sido «Kodak Plus XX».

PARTE EXPERIMENTAL

Estudio de las curvas I-V. Criterio de reversibilidad

Las curvas I-V, se han registrado con el polarógrafo trabajando con sensibilidades que varían de 1/100 a 1/500, el mando de «damping» en la posición 5 ó 6 que son las más convenientes para obtener polarogramas poco dentados y el de compensación de la corriente de carga en la posición 0 ó 1. Siempre hemos utilizado 10 cc de la disolución fondo adicionando la disolución del ión en estudio con una microbureta. Antes de cada registro se pasó hidrógeno durante ocho minutos a fin de eliminar el oxígeno en la disolución. Como agente supresor de máximos se empleó la goma arábica. La célula se mantuvo en termostato a una temperatura de $25^{\circ} \text{C} \pm 0,05^{\circ}$; como electrodo de referencia se utilizó el de pozo de mercurio. Los tiempos de goteo varían entre dos y cuatro segundos.

Presentamos las copias directas de los polarogramas originales de los cuales se han deducido las gráficas correspondientes a la función: $I = f(\text{conc.})$.

Para el estudio de la reversibilidad se ha aplicado el criterio corrientemente utilizado en polarografía de representar las curvas de TOMES, tomando $\log i/(i_d - i)$ frente a V. Por operar con un polarógrafo de inscripción directa, los valores de i necesarios para dicho estudio no se han obtenido por lecturas punto a punto. En papel vegetal se han copiado los polarogramas y llevados sobre papel milimetrado ha sido posible tomar valores de i para distintos valores de V con toda precisión.

Para cada serie de polarogramas indicamos el módulo de equivalencia de las alturas de onda en micro-amperios de corriente. En el calibrado

del polarógrafo Radiometer se encontró que una deflexión en el eje de corriente correspondiente a 1 mm de banda de papel, equivale a un paso de corriente de $2,86 \cdot 10^{-1}$ A, cuando se trabaja con el mando «Amplificador de corriente» en la posición 100 y sin reducir la sensibilidad del aparato. El paso a los módulos de corriente para cualquier posición del mando de Sensibilidad (s) la da la relación:

$$\frac{10^{-6}}{s \cdot 2,86 \cdot 10^{-10}} \quad \text{mm por microamp.}$$

Recojemos en tablas los valores de $\log i/i_d - i$ en f(V) para cada concentración, así como los p. o. m. y valores de las pendientes de las líneas de TOMES.

Estudios con potenciales ondulados. Criterio de reversibilidad

Las variaciones de la componente de alterna en el circuito polarográfico, se han seguido en la pantalla del oscilógrafo, tomando como ya se ha indicado, bases de tiempo lineal y senoidal.

Registros con base de tiempos senoidal.—Hemos utilizado el circuito diseñado en la fig. 2. Se conectan las bornas del transformador de señal de la corriente del circuito con las de deflexión vertical del oscilógrafo, y las del desfasador de la corriente, con las de deflexión horizontal. Preparada la célula polarográfica, se conecta el oscilógrafo, dejando pasar algunos minutos, hasta lograrse las condiciones de régimen de trabajo. Con los controles de amplitud de barrido, intensidad y enfoque del haz electrónico, se logra una figura limpia y de trazo fino. Desplazando luego el cursor del potenciómetro de continua a lo largo del intervalo en que aparece la onda polarográfica, puede hacerse un estudio de las variaciones que experimenta la figura fondo.

La figura fondo, es redondeada, con ligeras deformaciones causadas por los armónicos de la red. Esta figura permanece inalterada, prescindiendo de las modificaciones debidas al crecimiento de la gota, siempre que nos movamos fuera del intervalo de onda. Al alcanzar el potencial de entrada de una onda polarográfica, en la figura fondo se inicia un pico por la parte inferior derecha dirigido hacia abajo y que aumenta rápidamente con el potencial. Simultáneamente se va desarrollando la figura por su parte superior, mostrando una mayor curvatura y ensanchamiento por el lado izquierdo. Para un valor del potencial, que coincide con el de onda media polarográfica, si el proceso es reversible coinciden ambos alargamientos en magnitud y forma, pero pasado el

p. o. m. los fenómenos se invierten, las ramas de la deformación superior conservan por más tiempo el alargamiento que terminan por desaparecer en el potencial de salida de la onda, recuperando la figura la forma fondo.

Las fotografías se han tomado en el p. o. m. y separándose de dicho valor de máxima corriente en un mismo intervalo de mV, por uno y otro lado. En todos los casos se cortó cada uno de los semiciclos. En procesos reversibles, como hemos indicado, aparece claramente una equivalencia invertida de forma con todo el barrido, las deformaciones coinciden en una y otra figura invirtiendo lo superior y derecho por lo inferior e izquierdo, lo cual queda aún más patente al actuar los semiciclos aisladamente.

Registros con base de tiempos lineal.—Se han realizado fotografian-do la deflexión vertical del oscilógrafo con película de paso horizontal, utilizando la velocidad menor de la cámara (1,02 cm.seg⁻¹) a fin de seguir las variaciones de la componente de alterna durante la vida de una gota para potenciales determinados de continua en el intervalo de la onda polarográfica. Se han tomado registros en el potencial de máxima corriente y a otros superiores e inferiores a él en 50 ú 80 mV. Se aplicó primero el barrido completo y luego cada uno de los semiciclos para comparar su modo de actuar. Agrupando los registros de tres en tres, correspondientes a cada valor de V según actúe todo el barrido o cada uno de los semiciclos para poderlos comparar.

La reversibilidad de un proceso viene indicada por la simetría de la figura en el potencial de máxima corriente, así como por la equivalencia de forma de las obtenidas al actuar cada uno de los semiciclos. Para valores separados igualmente del potencial de onda media ha de existir una equivalencia invertida entre dichas figuras.

Estos registros se han tomado durante dos o tres gotas para comprobar la constancia del fenómeno.

Estudio de $I_{\max} = (V)$. Criterio de reversibilidad

Se han tomado los valores de la corriente alterna en el momento de máximo crecimiento de la gota empleando el voltímetro a válvula intercalado entre los extremos de una resistencia en serie con el circuito de la célula para los distintos potenciales de continua que abarcan todo el intervalo de onda. En general, se obtienen unas curvas que presentan un pico o valor máximo que coinciden prácticamente con el p. o. m. polarográfico.

Se han aplicado potenciales de 25 en 25 mV, leyendo en la escala superior del voltímetro. Las gráficas se representan tomando como ordena-

das lecturas de la escala del voltímetro; siempre acompañamos el módulo para el paso de tales unidades a microamperios de alterna.

Este módulo se puede sacar fácilmente puesto que se conoce la resistencia de donde se deriva la señal al voltímetro y la escala utilizada. Como la resistencia intercalada es de 300 ohms, 300 divisiones de la escala $-10^{-2}/3.10^2$ A, equivalente a 1,1 microamperios por cada 10 divisiones de la escala.

En general se utilizó un barrido de la componente de alterna, de 45 mV, manteniéndolo constante en cada estudio para todas las determinaciones.

Para estas lecturas no es necesario eliminar el oxígeno, ya que éste no interfiere cuando se trabaja con corriente alterna.

Muy útil como se verá para el estudio de la reversibilidad, sobre todo en procesos aparentemente reversibles, es el estudio comparado de las curvas de campana cuando suprimimos uno y otro semiciclo de la corriente alterna mediante la válvula rectificadora del circuito y el de la correspondiente a todo el barrido.

Recogemos los estudios correspondientes al Fe^{+3} en oxalato amónico y citrato potásico y al UO_2^{+2} en $NH_2OH.ClH$, ya que para el caso del CrO_4^- , su irreversibilidad está perfectamente comprobada por los registros fotográficos.



$CrO_4^{=}$ en Cloruro amónico 1 N - amoniaco 2 N

Comprende este estudio las figuras 3-23. Los polarogramas se han registrado utilizando como disolución fondo 10 c c de la disolución, resultando una disolución tampón a pH 8-9. El $CrO_4^{=}$ se adicionó con una microbureta de una disolución 0,01 M de $CrO_4(NH_4)_2$, los registros se hicieron sobre cinco concentraciones, las cuales se indican en las tablas correspondientes. Los dos primeros polarogramas se hicieron con una sensibilidad de 1/300, habiendo tenido que reducirla a 1/500 para las tres restantes, a fin de que nos cupiera en la banda del papel; los mandos de damping y compensación de la corriente de carga se mantuvieron en las posiciones damp.=6, comp.=1. En la parte izquierda de los polarogramas indicamos el módulo correspondiente de transformación en microamperios. Se obtienen curvas muy empinadas, lo cual demuestra que la constante de velocidad del proceso electródico aumenta rápidamente con el potencial; presentan un primer tramo de crecimiento rápido y un pico que no debe ser del tipo de los máximos aparecidos en polarografía, ya que no desaparece con la adición de coloide, y además de aparecer en todas las ondas, acentuándose con la adición de $CrO_4^{=}$. Como i_a , se tomó el valor de la corriente en estos picos, observándose la mala proporcionalidad entre ΔI en este pico y la concentración. Los p. o. m. se mantienen para todas las concentraciones alrededor de 0,156. De la función $\log i/i_a - i$ frente a E, se observa que no se obtienen líneas definidas, presentando por la mitad una inflexión más o menos amplia, encontrándose direcciones definidas para cada rama. Los valores de sus pendientes tienden a igualarse en un valor constante al aumen-



tar la concentración, el cual se encuentra en torno a 0,020, lo que está de acuerdo con un valor para $n=3$.

Los registros obtenidos empleando la base senoidal del oscilógrafo nos muestran la falta de simetría en la figuras cerradas cuando nos situamos 60 mV antes y después del p. o. m.

Las figuras obtenidas empleando la base lineal de tiempos nos ponen de manifiesto que se trata de una reacción electroquímica anómala, produciéndose un paso de corriente grande casi al comienzo de la gota; como consecuencia de la rapidez de cambio de la actuación de los semiciclos de la corriente alterna superpuesta (50 c : p : s). Esta deformación se hace máxima en el p. o. m. La influencia de la reducción se pone de manifiesto en las figuras 15 y 23 como resultado de suprimir precisamente, los semiciclos que no favorecen la reacción, ya que cuando nos situamos 60 mV antes del p. o. m. la acción del voltaje de alterna, 45 mV, consiste en desplazarnos el potencial de continua hacia la derecha e izquierda respectivamente y como estamos situados al comienzo de la onda polarográfica la supresión del semiciclo superior hace que actúe el semiciclo que pudiéramos llamar «catódico», ya que por desplazarnos el potencial de continua hacia valores más negativos, nos favorece el proceso de reducción. Cuando nos situamos 60 mV después del p. o. m. (tramo de salida) la deformación aparece cuando se suprime la parte inferior actuando el semiciclo que llamaríamos «anódico», ya que lo que hace es desplazar el potencial de continua hacia valores menos negativos situándonos dentro de la onda y favoreciendo el proceso de oxidación. Cuando actúa el otro semiciclo nos metemos en valores del potencial, para los cuales el proceso viene controlado prácticamente por la difusión. La desigualdad de las áreas de las figuras resultantes cuando actúa el semiciclo catódico, fig. 18, y anódico, fig. 23, nos confirman en la irreversibilidad del proceso $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ en este medio.

$\text{CrO}_4^{=}$ en Hidróxido sódico 0,5 M

Comprende las figuras 24 a 44. Se utilizó como disolución fondo 10 c c de NaOH 0,5 M con coloide (goma arábica al 5^o/₁₀₀).

Se han obtenido cinco polarogramas en las siguientes condiciones: $D=6$, $s=1/300$, $C=1$, los cuales corresponden a las concentraciones que se indican en la tabla. Su p.o.m. no varía con la concentración y su valor, $-0,845$, está de acuerdo con el aparecido en la bibliografía. La corriente de difusión guarda una proporcionalidad bastante aceptable con la concentración del ión $\text{CrO}_4^{=}$ y su magnitud está en buen acuerdo con el valor $n=3$ deducido de la ecuación de ILKOVIC.

El valor de las pendientes de las líneas de TOMES en su tramo inferior y superior oscilan en torno a 0,059 que corresponde a $n = 1$; lo que está de acuerdo con lo dicho por LINGANE de que la onda no corresponde a un paso de tres electrones, lo que nos indica que se trata de un proceso «irreversible».

El estudio oscilográfico, figuras 27-44, nos muestra al proceso $\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3}$ como auténticamente irreversible, ya que ni siquiera en el p. o. m. resulta la figura simétrica, como se observa de la comparación de las figuras resultantes de suprimir uno y otro semiciclo de la c. a. La misma falta de simetría se aprecia todavía más, comparando las figs. 27-35 tomadas 60 mV antes y después del p. o. m. Las figuras correspondientes a los registros con base lineal de tiempos nos acusan de una manera más clara la falta de simetría y la diferencia de las áreas de los tramos en que se favorece la oxidación y la reducción.

CrO₄²⁻ en Cloruro potásico 0,1 N

Comprende las figuras 45-65. Las consecuencias para las que se han registrado los polarogramas, se dan en las tablas correspondientes. Las condiciones de trabajo, fueron: $D=5$, $S 1/200$, $C=1$. Se obtienen ondas acostadas, lo que hace pensar en un proceso electródico lento, mostrando una clara asimetría respecto a $E_{1/2}$. La primera onda corresponde al paso Cr^{+6} a Cr^{+3} y la segunda al paso Cr^{+3} a Cr . La corriente de difusión no es exactamente proporcional a la concentración de cromato, pero la altura de la primera onda, aumenta de una manera bastante regular con la concentración. Los p. o. m. se conservan alrededor de $-0,129$ y los de la segunda onda, aumentan con la concentración hasta un valor constante de $-0,905$ V.

La gráfica de las pendientes de TOMES, presenta para este ión, dos tramos bien definidos y distintos entre sí, para cada uno de los valores de la concentración, aproximándose más a la pendiente teórica el primer tramo, aunque se aparta bastante, por lo que no se puede considerar como reversible polarográficamente.

Las figuras correspondientes cerradas, demuestran que se trata de un proceso próximo a la «reversibilidad»; la figura en el p. o. m. es simétrica, siéndolo igualmente, la resultantes de suprimir los semiciclos anódico y catódico. El estudio de las figuras desarrolladas, nos pone de manifiesto, que no se trata de un proceso totalmente reversible, puesto que las figuras en que actúa uno solo de los semiciclos (50 mV antes y después del p. o. m.), no son simétricas.

$\text{CrO}_4^{=}$ en Tartrato potásico 0,1 M

Comprende las figuras 66-86. Se pusieron en la célula polarográfica 10 c.c de tartrato potásico 0,1 M y las concentraciones utilizadas se dan en las tablas correspondientes. Se obtienen polarogramas bien definidos; su forma algo aplanada, nos indicó que la velocidad de la reacción de reducción, es mucho más lenta que para el caso del $\text{CrO}_4^{=}$ en cloruro amónico. Todos los polarogramas se han registrado en las siguientes condiciones: $D=5$; $S=1/500$; $C=1$.

Los p. o. m. deducidos de las curvas de TOMES, se encuentran en general un poco más elevados, que los deducidos directamente de los polarogramas. Los valores de las pendientes variando de una concentración a otra, se apartan del valor teórico, lo que nos indica que se trata de un proceso «polarográficamente irreversible».

Las figuras cerradas, figs. 69-77, no presentan picos muy acusados, existiendo una zona en la que la figura no sufre una alteración apreciable, hecho también comprobado, con el voltímetro a válvula, resultando varios valores del potencial, para los cuales se obtiene un mismo $\Delta I \infty$.

La irreversibilidad queda comprobada por la falta de simetría de las figuras tomadas 50 mV antes y después del p. o. m., tanto cerradas, como de barrido lineal y cortando un semiciclo y otro.

Discusión

Queda patente que la primera etapa de reducción del $\text{CrO}_4^{=}$ ocurre a través de un proceso complejo irreversible en el que la disolución fondo participa decisivamente. Es posible la existencia de formas intermedias de reducción que ocurren con velocidades distintas y a potenciales próximos durante el intervalo de onda. Los datos aquí obtenidos, ondas polarográficas asimétricas y extendidas en amplios intervalos de voltaje, curvas $\log i/(i_{\infty} - i) - E$ con dos ramas y valores de «n» próximos a uno o fraccionarios y curvas $I_{\text{pico}} = f(V)$ amplias y con pequeñas variaciones de corriente, predominando en las curvas obtenidas con semiciclos la del semiciclo negativo, aportan suficiente material experimental para considerar la gran irreversibilidad de esta reducción y la posibilidad de algún estado de valencia intermedio en el paso Cr (VI) a Cr (III).

Por otra parte el producto final de la reducción, Cr (III), formado en la interfase, puede experimentar reacciones secundarias, solvatación, formación de compuestos insolubles, etc.; que al alterar la doble capa crean

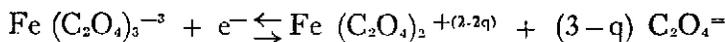
nuevas causas de polarización. KOLTHOFF (1), atribuye la falta de proporcionalidad de i_a con la concentración en el caso de ClK, electrolito fondo, a la formación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, insoluble, de acuerdo con (I), que altera la superficie de la gota. Los resultados obtenidos con el $\text{CINH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$ son, a nuestro juicio, un caso extremo de bloqueo de la gota por películas insolubles pues aparte de los OH^- formados en la reducción la disolución fondo coopera a la precipitación del $\text{Cr}(\text{III})$. La aparición de picos en estos polarogramas puede interpretarse como consecuencia del paso de corriente durante el crecimiento de la gota, ya que no sigue, en este caso, la parábola de orden $1/6$ de ILKOVIC (véase fig. b ó c envolvente inferior), aumentando rápidamente al comienzo (superficie de mercurio limpia) para luego disminuir al quedar bloqueada la gota con la película de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Al aumentar el voltaje este fenómeno se acusará más, crecimiento brusco y caída de la corriente a valores más pequeños. Como el Polarógrafo, debido al control de Damping (D) amortigua las oscilaciones de la corriente durante la vida de la gota, registrando valores promedios, puede ocurrir que, a voltajes más negativos que aquellos de los picos, los promedios de corriente resulten inferiores. Esta interpretación puede aplicarse al caso del ClK explicando en parte el cambio en el crecimiento de la onda polarográfica en su mitad superior que se hace más manifiesto al aumentar la conc. de $\text{Cr}(\text{VI})$, como queda reflejado en la fig. 46. Es interesante hacer notar que en el estudio de la rama creciente de los polarogramas en $\text{CINH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$ se ha llegado, fig. 46, a un valor para $n=3$ no encontrado en ninguna de las otras disoluciones, ello hace pensar que en esta disolución fondo la reducción total $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Cr}(\text{III})$ ocurre con gran rapidez.

En la disolución fondo, NaOH , dada la rapidez de formación de CrO_2 , no hay bloqueo de la gota por películas insolubles, lográndose buena proporcionalidad entre las corrientes de difusión y la concentración. Los resultados semejantes obtenidos con el tartrato, del que no hemos encontrado datos bibliográficos, cuyas ondas son las más regulares como también las curvas $\log i/(i_a - i)$, nos inducen a creer no se produzcan compuestos insolubles, existiendo más bien acción complejante favorable, siendo debida la irreversibilidad observada a los distintos saltos de valencia durante la reducción. Los pasos de corriente elevados como también la buena proporcionalidad existente entre i_a y la concentración hace a esta disolución muy adecuada para la determinación polarográfica de cromatos.

Fe⁺³ en Oxalato amónico saturado

Comprende las figuras 87-108. Se utilizó una disolución 0,1 M de sulfato férrico-amónico. Los polarogramas se registraron en las condiciones: D=5; S=1/200; C=1. Se observa un ligero desplazamiento de los p. o. m. con la concentración y hay linealidad perfecta entre la concentración e ΔI . La onda polarográfica responde al proceso:



Por utilizar como electrodo de referencia el pozo de Hg, no se puede polarografiar el Fe⁺³ sin formar complejo, ya que se reduce a un potencial positivo, +0,51 V, para el cual tiene lugar la disolución anódica del Hg y la onda no correspondería a la verdadera reducción del férrico.

Los p. o. m. aumentan algo con la concentración y su valor nos indica que se trata de un complejo bastante más estable que los correspondientes en citrato y tartrato. Los valores de los p. o. m., deducidos de las líneas de TOMES, están en buen acuerdo con los calculados directamente de los polarogramas; pero los valores de las pendientes se separan bastante del valor teórico, 0,059, para el paso de un solo electrón, según lo cual el Fe⁺³ en este medio resulta «polarográficamente irreversible».

El estudio oscilográfico, fig. 90-107, nos muestra éste, como un proceso auténticamente reversible, como se puede apreciar en la perfecta simetría de la figura, en el p. o. m. y cuando nos desplazamos 55 mV antes y después de éste. Las figuras de barrido nos muestran la igualdad en las áreas de las fotos resultantes, cuando se suprime el semiciclo superior (proceso catódico), 55 mV antes y la de suprimir el semiciclo inferior (proceso anódico), 55 mV después del p. o. m.

De una manera más clara y convincente, resulta el estudio con el voltímetro a válvula. Presentamos las curvas de campana correspondientes a una concentración de $5,0 \cdot 10^{-3}$ moles, cuando actúa todo el barrido de alterna y cuando se anula cada uno de los semiciclos. Cuando actúa todo el barrido, el potencial de pico de máxima corriente, coincide con el de p. o. m., debido a la naturaleza simétrica del potencial ondulado superpuesto; pero cuando actúa un solo semiciclo, se producen desplazamientos en el potencial de pico, apareciendo un adelanto cuando se trabaja con el semiciclo negativo (gráfica de puntos negros) y un retraso cuando actúa el semiciclo positivo (curva de triángulos).

Las alturas de onda para ambos semiciclos resultan idénticas, siendo éste un criterio muy significativo sobre la reversibilidad de un proceso auténticamente reversible, como en el caso del Fe⁺³ en oxalato, en el cual se favorecen ambos procesos con la misma intensidad.

Fe⁺³ en Tartrato potásico 0,1 M

Comprende las figuras 109-129. Las condiciones de los polarogramas: $D=5$; $S=1/200$; $C=1$. Los p. o. m. varían en general con la concentración hasta un valor de $-0,250$ en que se estabilizan. El valor obtenido es mucho más bajo que el bibliográfico. Hay proporcionalidad entre las concentraciones e ΔI . Los p. o. m. deducidos de las líneas de TOMES coinciden con los obtenidos de los polarogramas y los valores de las pendientes nos presentan al Fe^{+3} en este medio como un proceso irreversible, pero menos que el Fe^{+3} en oxalato. Los registros oscilográficos, figs. 102-128, nos muestran una falta de simetría en las figuras obtenidas, tanto con base lineal, como senoidal, 60 mV antes y después del p. o. m., lo cual indica que se trata de un proceso «oscilográficamente irreversible».

Fe⁺³ en Citrato sódico 0,5 M

Comprende las figs. 130-151. Se obtienen ondas muy levantadas, lo que indica que se trata de un proceso electrónico rápido. Los p. o. m. varían poco con la concentración y hay proporcionalidad entre la misma e ΔI . Se han registrado en las condiciones $D=6$; $S=1/100$; $C=1$. Los valores de las pendientes se aproximan bastante al valor teórico para el caso de un solo electrón, pudiéndose considerar como reversible polarográficamente.

La observación de las figuras cerradas obtenidas en el oscilógrafo, así como las de barrido lineal, nos muestran al Fe^{+3} en este medio como casi reversible, pero un estudio más detallado con el voltímetro a válvula, nos muestra que el proceso catódico, representado por la gráfica de puntos negros, viene favorecido más que el proceso anódico, líneas de triángulos.

Esto hace pensar en la no reversibilidad total del F^{+3} en este medio.

UO₂⁺² en Carbonato amónico

Comprende las figuras 152-171. Los polarogramas, se han verificado en las condiciones: $D=5$; $S1/500$; $C=0$. Se obtienen ondas aplanadas. Los p. o. m. se mantienen alrededor de un valor de $-1,180$ V habiendo proporcionalidad entre la concentración e ΔI . Los valores de las pendientes nos dicen que se trata de un proceso irreversible ya que los valores se separan bastante del teórico correspondiente a un paso de dos electrones.

Las figuras del oscilógrafo nos muestran asimismo al UO_2^{+2} como irreversible.

UO₂⁺² en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M

Comprende las figuras 172-191. Los polarogramas se hicieron a $D=5$; $S=1/500$; $C=O$. Hay proporcionalidad entre las concentraciones e ΔI . Las curvas de TOMES nos dan pendientes que se acercan mucho a los valores teóricos deducidos para el caso de un solo electrón.

Las figuras 178-191 obtenidas en el oscilógrafo, nos muestran que la reducción del ión uranilo, en este medio es un proceso auténticamente reversible, así como del estudio de las curvas correspondientes al voltímetro a válvula.

Discusión final

A lo largo de este trabajo, se ha hecho constantemente alusión a fenómenos de simetría en las variaciones de la corriente alterna, al explorar el intervalo de voltajes en que ocurre una reducción en el electrodo de gotas, con un voltaje de continua ondulado o semi-ondulado. Tales fenómenos de simetría, se han presentado como criterio sobre el grado de reversibilidad de los procesos electroquímicos en estudio.

Para fundamentar estos puntos de vista, indicaremos que en Electroquímica, se consideran como procesos reversibles, aquellos en que preestablecido un estado de equilibrio, se desplaza en uno u otro sentido rápidamente al modificar el potencial con incrementos de uno u otro signo, sin existir barreras energéticas que los impidan o diferencien.

De acuerdo con GRAHAME (48), y BREYER y GUTMANN (49), las modificaciones de la componente de alterna, con la presencia de un máximo para un valor del potencial, coincidente con el de onda media polarográfica, son debidas a las modificaciones que experimente la capacidad de la doble capa eléctrica (pseudo-capacidad o capacidad dinámica) a causa de la oscilación periódica de la carga de los iones que se reducen y vuelven otra vez a la disolución, es decir, por un equilibrio red-ox, motivado por la variación creciente y decreciente del potencial aplicado a la gota. La relación entre ambas formas, oxidada y reducida, depende en primer lugar del potencial de continua y para cada valor de éste, de la forma del voltaje superpuesto. Si bien es cierto que los semiciclos son simétricos, su forma de actuar es distinta. El negativo altera el equilibrio establecido por el potencial de continua con un impulso creciente de potencial que favorece la reducción, en tanto que el semiciclo positivo inicia sus efectos con impulsos decrecientes, tendentes a la disminución u oxidación de la forma reducida; puede preverse por ello, que sólo cuando ambos procesos

(49) B. BREYER y F. GUTTMAN. *Faraday Soc. Disc.* 1, 19 (1947).

de reducción y oxidación ocurran con la misma velocidad (caso de procesos auténticamente reversibles), los efectos de corriente creados por los semiciclos de barrido, aunque desplazados, serán coincidentes. Teniendo en cuenta que operamos con disoluciones de forma oxidada únicamente, al alcanzarse los potenciales de reducción, nos desenvolvemos en la zona en que dicho proceso ocurre favorablemente en tanto que los productos de reducción formados pueden no oxidarse con la misma velocidad (proceso no reversible), con lo cual serán distintos los efectos de uno y otro semiciclo, resultando menos eficaz para la oscilación de cargas iónicas, el semiciclo positivo que se reflejará en la depresión de sus máximos de corriente, así como en las asimetrías de las figuras que representan tales variaciones.

CONCLUSIONES

1) Se ha realizado un estudio por los métodos clásicos empleados en polarografía del comportamiento de algunos procesos red-ox utilizando el criterio de las líneas de TOMES para conocer el carácter más o menos reversible de los mismos.

2) Utilizando un circuito diseñado especialmente que permite trabajar con potenciales ondulados y semiondulados se han estudiado los mismos procesos red-ox de una forma mucho más precisa.

3) Se describen y dan resultados de tres técnicas para el estudio de las variaciones de la corriente alterna en el umbral de la onda polarográfica de tales procesos red-ox incluyendo los criterios que determinan el grado de reversibilidad.

4) En el estudio de la reducción del ión CrO_2^- se encuentra lo siguiente:

En disolución $\text{CINH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$ manifiesta comportamiento irreversible.

En disolución NaOH manifiesta comportamiento irreversible.

En disolución Tartrato potásico manifiesta comportamiento parcialmente irreversible.

En disolución ClK manifiesta comportamiento casi reversible.

5) En el estudio de la reducción del Fe^{+3} se observa lo siguiente:

En disolución $(\text{COONH}_4)_2$ manifiesta comportamiento reversible.

En disolución Tartrato potásico manifiesta comportamiento irreversible.

En disolución Citrato potásico manifiesta comportamiento ligeramente irreversible.

En disolución $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ comportamiento irreversible.

En disolución $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ comportamiento reversible.



CrO₄²⁻ en Cloruro amónico 1 M - Amoníaco 2 MConc. x 10⁻³ M 1.ª onda

		I	E _{1/2}
I	0,31	2,9	-0,117
II	0,62	7,25	-0,105
III	1,0	11,5	-0,102
IV	1,2	13,0	-0,105
V	1,3	14,0	-0,112

CrO₄²⁻ en Cloruro amónico 1 M - Amoníaco 2 M

Temperatura 25° t = 2,9 seg. (1.ª onda)

E	log i/(i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
-0,07	-1,416	-1,457	-1,532	-1,486	-1,620
-0,09	-0,827	-0,714	-0,511	-0,614	-0,526
-0,1	-0,544	—	-0,125	-0,392	-0,381
-0,11	—	-0,094	0,338	0,100	-0,011
-0,12	-0,097	—	0,729	0,530	0,332
-0,13	—	0,493	1,161	0,891	0,838
-0,14	0,375	—	1,51	—	1,436
-0,15	—	1,053	—	1,892	—
-0,16	0,827	—	—	—	—
-0,17	—	1,685	—	—	—
-0,18	1,201	—	—	—	—
-0,20	1,724	—	—	—	—
E _{1/2}	-0,128	-0,118	-0,105	-0,110	-0,112
b	0,086	0,067	0,054	0,053	0,053

CrO₄ en Cloruro amónico-amoniaco 1M - 2M

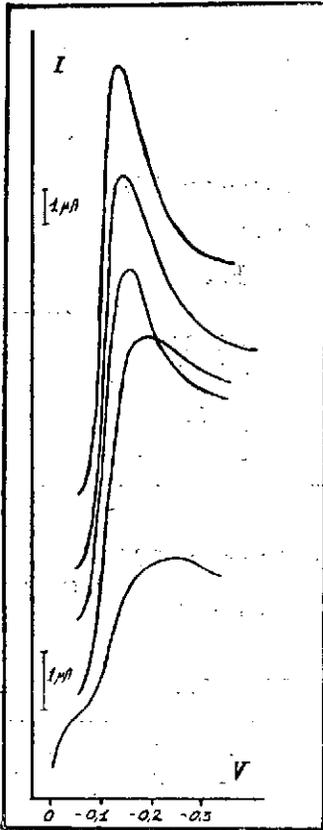


Fig. 7.—Polarogramas

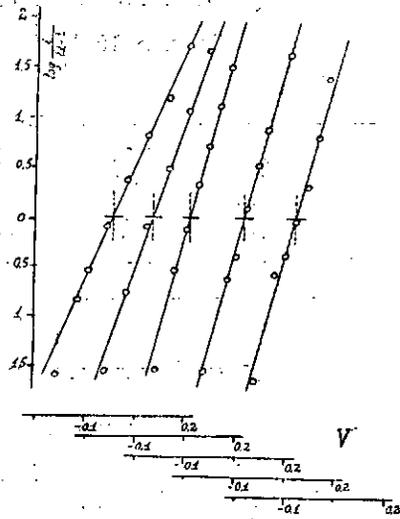


Fig. 4.—Representación de $V = f[\log i/(i_d - i)]$

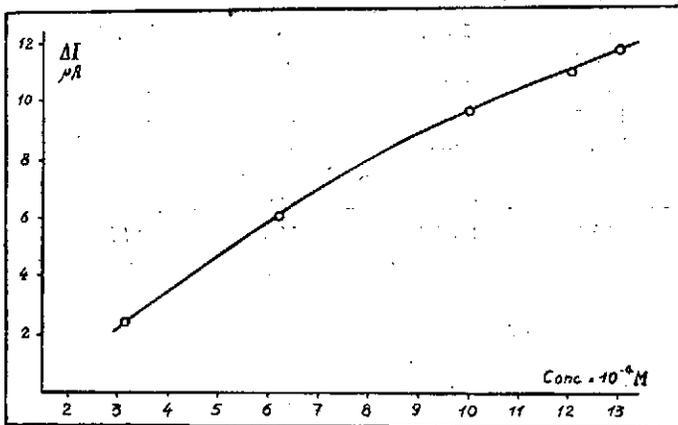
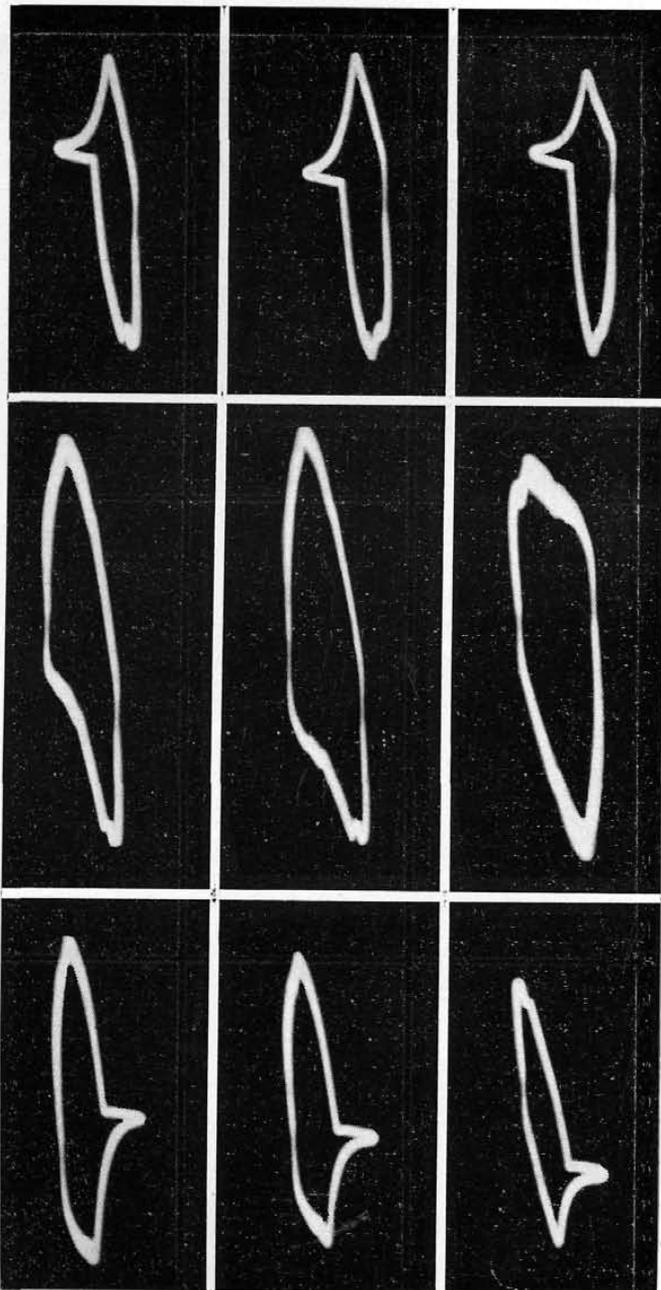


Fig. 5.—Relación ΔI - concentración



$\text{CrO}_4^{=}$ en Cloruro amónico 1 M - Amoniaco 2 M



60 mV antes P.O.M.

P. O. M.

60 mV desp. P.O.M.

Fig. 6.—Cortando semiciclo superior

Fig. 9.—Cortando semiciclo superior

Fig. 12.—Cortando semiciclo superior

Fig. 7.—Barrido completo

Fig. 10.—Barrido completo

Fig. 13.—Barrido completo

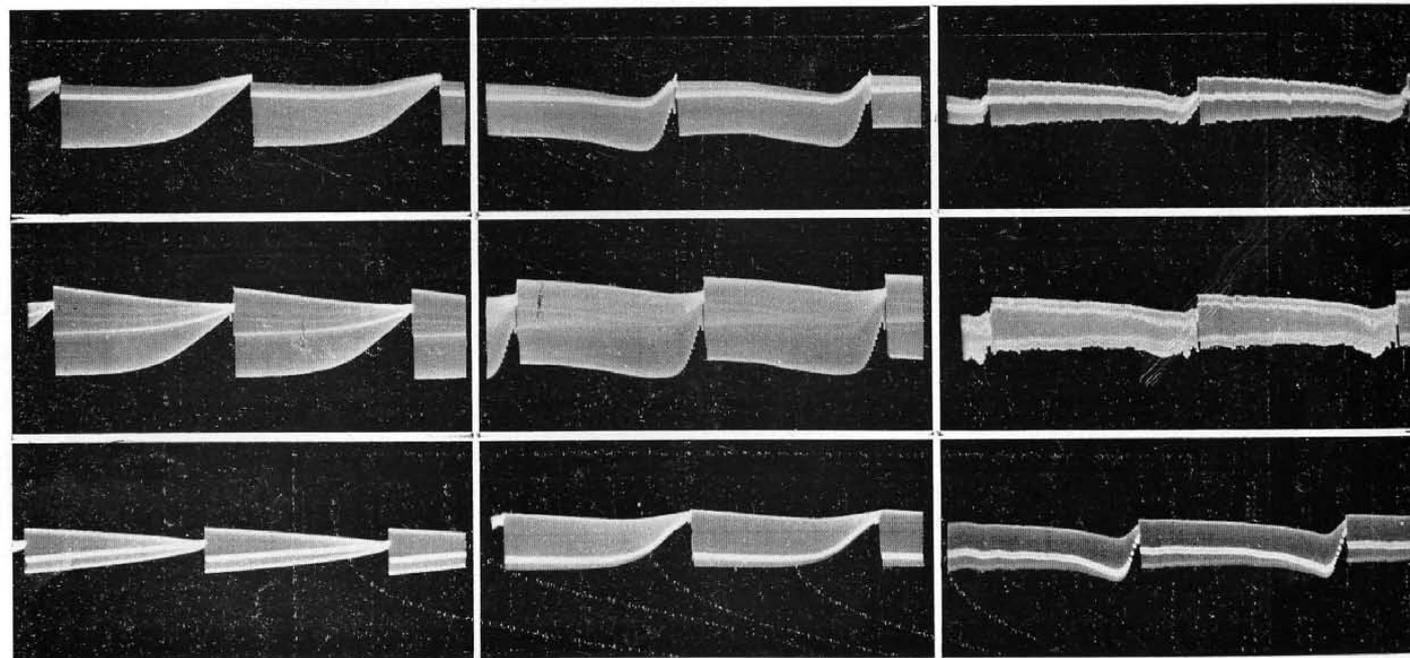
Fig. 8.—Cortando semiciclo inferior

Fig. 11.—Cortando semiciclo inferior

Fig. 14.—Cortando semiciclo inferior



CrO_4^{2-} en Cloruro amónico 1 M - Amoníaco 2 M



60 mV antes del P. O. M.

- Fig. 15.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 16.*—Barrido completo
- Fig. 17.*—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 18.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 19.*—Barrido completo
- Fig. 20.*—Cortando semiciclo inferior

60 mV después del P. O. M.

- Fig. 21.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 22.*—Barrido completo
- Fig. 23.*—Cortando semiciclo inferior

CrO₄⁼ en Hidróxido sódico 0,5 M.

	Conc. x 10 ⁻⁴ M	Δ I	E _{1/2}
I	5,1	2,55	- 0,845
II	6,5	4,50	- 0,855
III	7,7	6,35	- 0,845
IV	9,0	8,50	- 0,855

CrO₄⁼ en Hidróxido sódico 0,5 M

Temperatura 25° C t = 2,7 seg.

E	log i / (i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
- 0,72	- 1,495	- 1,699	- 2,137	- 1,697	- 2,244
- 0,74	- 1,071	- 1,194	- 1,273	- 1,208	- 1,383
- 0,76	- 0,796	- 0,867	- 0,854	- 0,963	- 1,064
- 0,78	- 0,595	- 0,602	- 0,575	- 0,772	- 0,669
- 0,80	- 0,374	- 0,348	- 0,359	- 0,629	- 0,426
- 0,82	- 0,194	- 0,118	- 0,114	- 0,478	- 0,139
- 0,84	0,053	0,155	0,100	- 0,309	0,120
- 0,86	0,260	0,389	0,301	- 0,092	0,320
- 0,88	0,514	0,658	0,538	0,114	0,517
- 0,9	0,732	0,865	0,746	0,336	0,686
- 0,92	1,176	1,279	0,947	0,508	0,892
- 0,94	1,491	1,690	1,209	0,794	1,134
- 0,96	—	—	1,525	1,068	1,633
- 0,98	—	—	—	1,386	—
E	- 0,830	- 0,828	- 0,830	- 0,865	- 0,840
b	0,090	0,077	0,090	0,084	0,083

CrO_4^{2-} en Hidróxido sódico 0,5 M

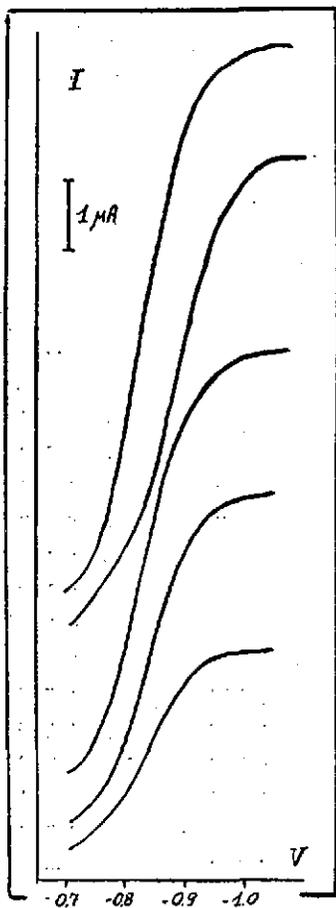


Fig. 24.—Polarogramas

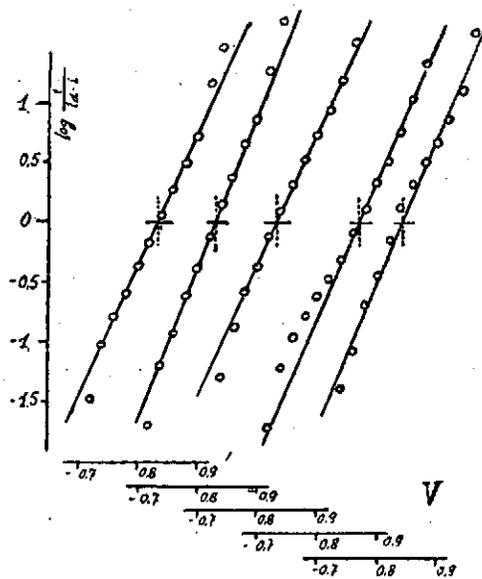


Fig. 25.—Representación de $V = f[\log i/(i_d - i)]$

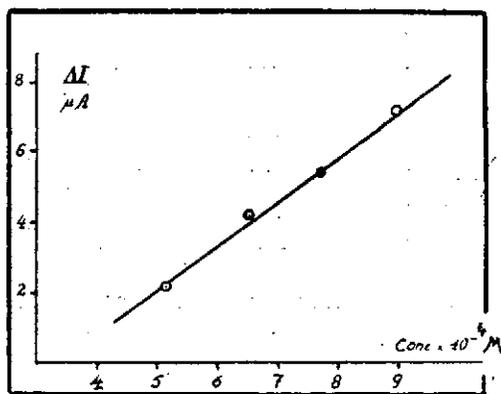
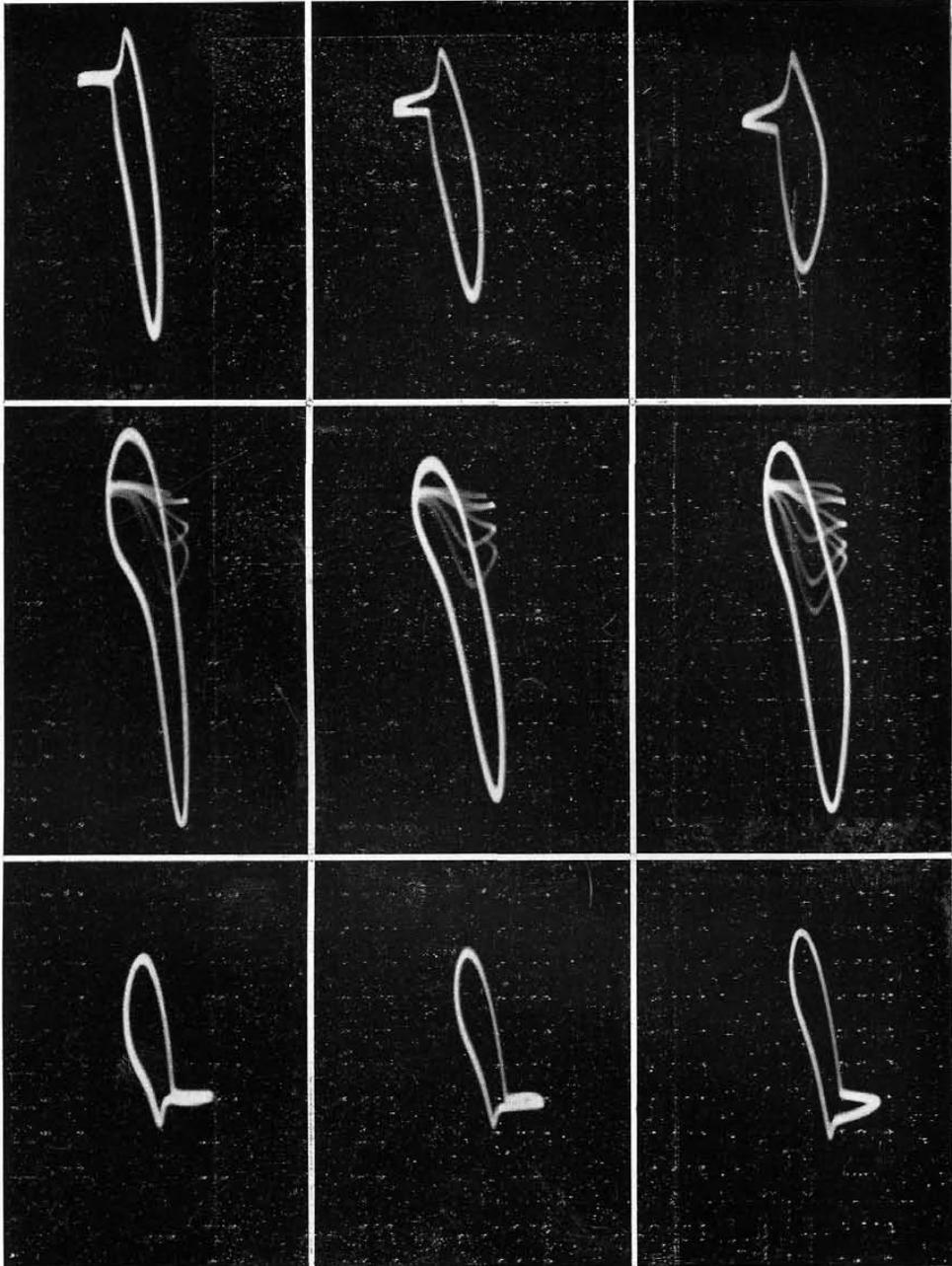


Fig. 26.—Relación ΔI - concentración



$\text{CrO}_4^{=}$ en Hidróxido sódico 0,5 M



60 mV antes del P. O. M.

P. O. M. - 0,845

60 mV después del P. O. M.

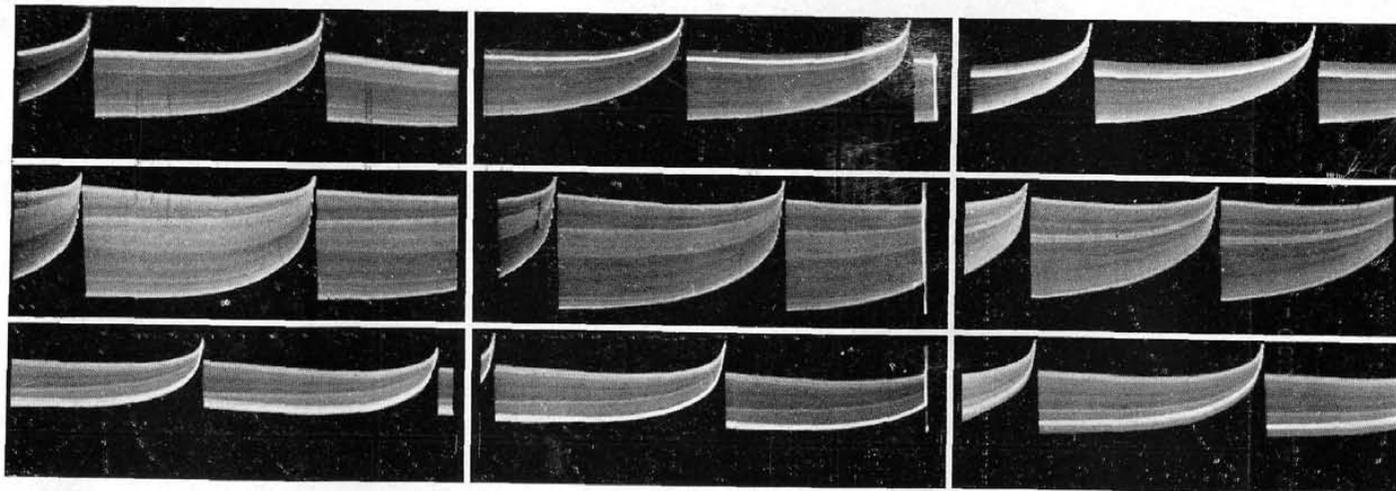
Fig. 27
Cortando semicíclo superior
Fig. 28
Barrido completo
Fig. 29
Cortando semicíclo inferior

Fig. 30
Cortando semicíclo superior
Fig. 31
Barrido completo
Fig. 32
Cortando semicíclo inferior

Fig. 32
Cortando semicíclo superior
Fig. 33
Barrido completo
Fig. 34
Cortando semicíclo inferior



$\text{CrO}_4^{=}$ en Hidróxido sódico 0,5 M



60 mV antes del P. O. M.

- Fig. 36.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 37.*—Barrido completo.
- Fig. 38.*—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 39.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 40.*—Barrido completo
- Fig. 41.*—Cortando semiciclo inferior

60 mV después del P. O. M.

- Fig. 42.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 43.*—Barrido completo
- Fig. 44.*—Cortando semiciclo inferior

CrO₄⁼ en Cloruro potásico 0,1 M

	Conc. x 10 ⁻⁴	Primera onda		Segunda onda	
		ΔI	$E_{1/2}$	ΔI	$E_{1/2}$
I	2,0	2,2	-0,135	1,0	-0,805
II	3,6	4,45	-0,130	3,0	-0,875
III	5,0	5,8	-0,129	4,2	-0,905
IV	6,7	7,0	-0,125	5,5	-0,905
V	8,1	7,75	-0,125	7,2	-0,905

CrO₄⁼ en Cloruro potásico 0,1 M (1.^a onda)

Temperatura 25° C t = 2,9 seg

E	log i / (i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
-0,025	-1,428	-1,558	-1,347	-1,152	-1,138
-0,050	-0,959	-1,006	-0,864	-0,886	-0,719
-0,075	-0,650	-0,693	-0,440	-0,539	-0,395
-0,1	-0,480	-0,362	-0,090	-0,176	-0,093
-0,125	-0,171	-0,010	0,118	0,045	0,107
-0,150	0,133	0,316	0,347	0,216	0,164
-0,175	0,412	0,566	0,561	0,456	0,461
-0,2	0,743	0,816	0,796	0,642	0,626
-0,225	1,243	1,140	1,045	0,856	0,827
-0,250	2,042	1,635	1,347	1,104	0,991
-0,275	—	—	—	1,773	1,191
-0,3	—	—	—	—	1,416
$E_{1/5}$	-0,131	-0,120	-0,110	-0,118	-0,108
b	0,077	0,060	0,106	0,073	0,080
		0,094	0,109	0,121	0,134

CrO_4^{2-} en Cloruro potásico 0,1 M

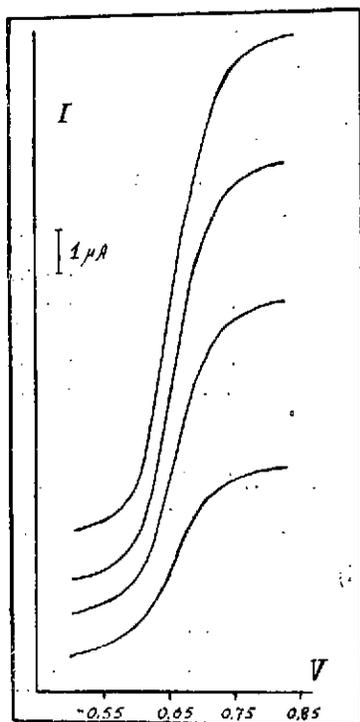


Fig. 45.—Polarogramas

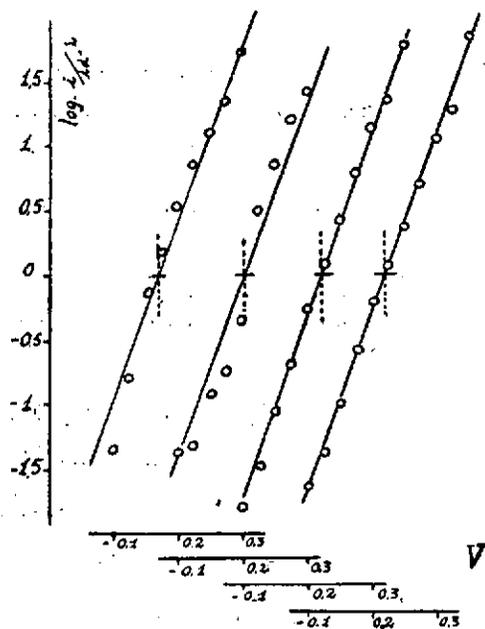


Fig. 46.—Representación de $V = f[\log i/(i_d - i)]$

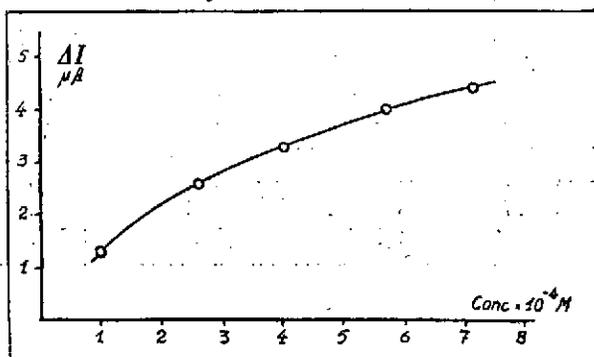
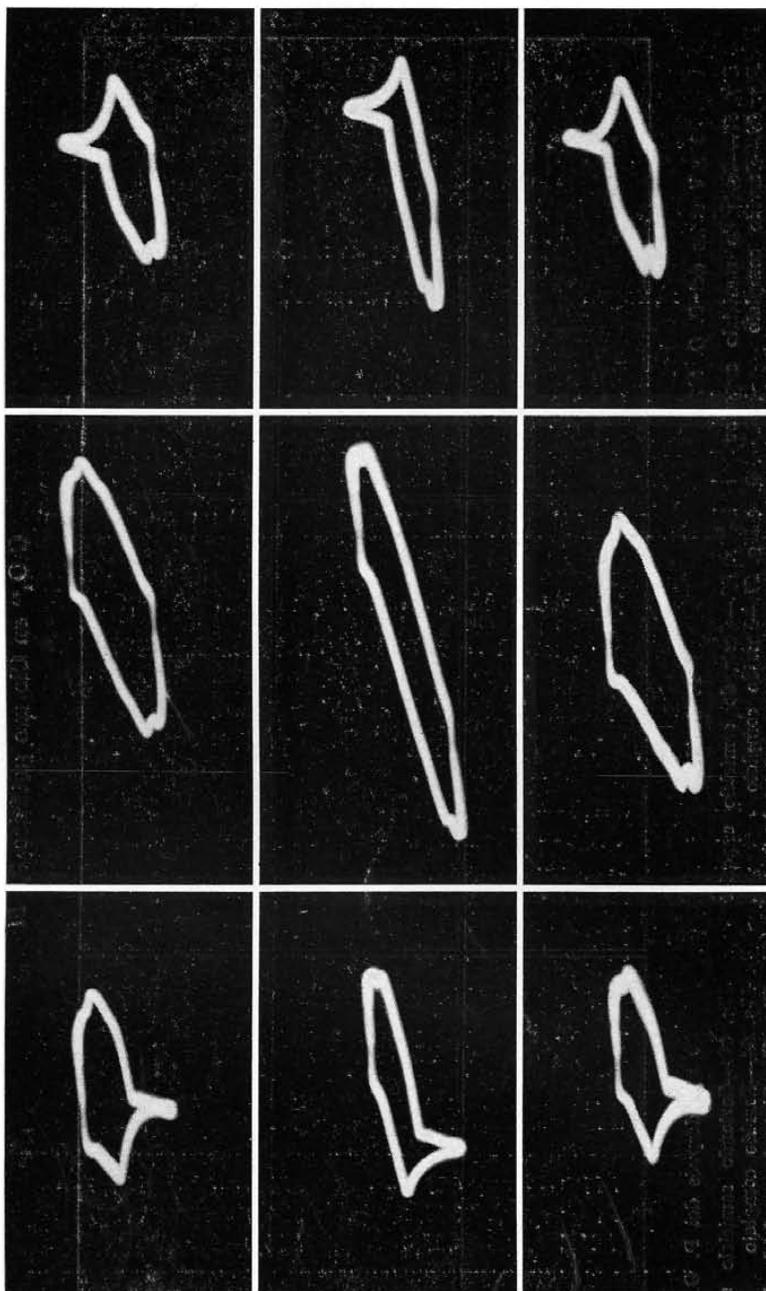


Fig. 47.—Relación ΔI - concentración

$\text{CrO}_4^{=}$ en Cloruro potásico 0,1 M



50 mV antes del P. O. M.

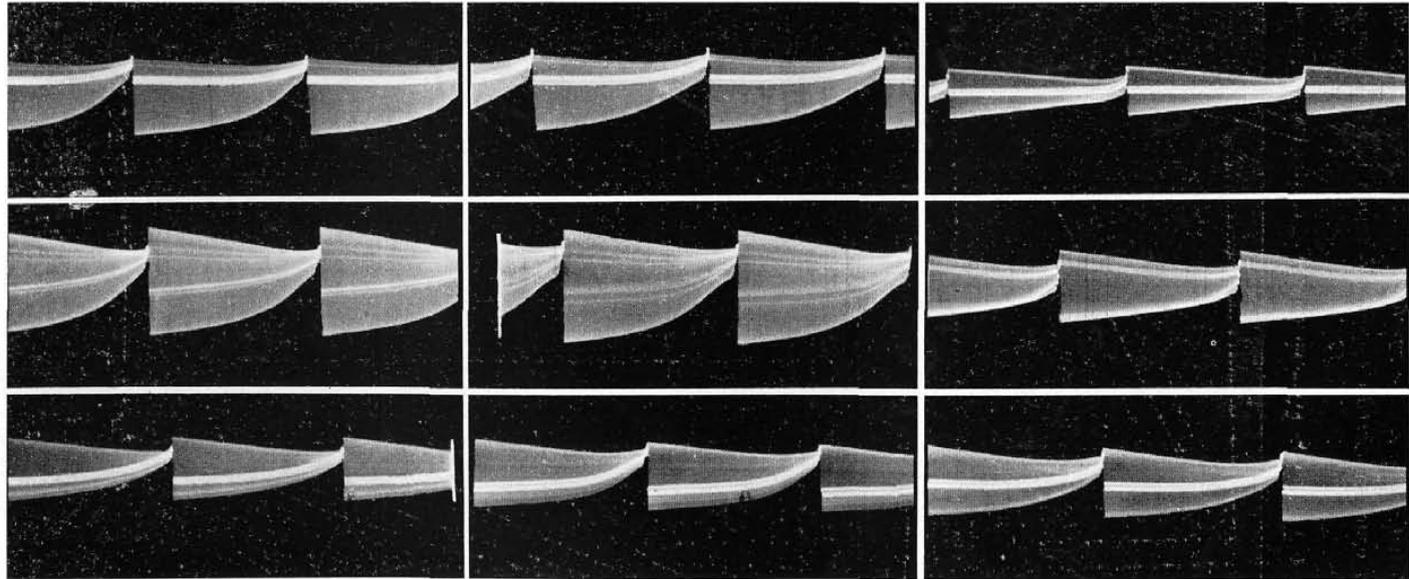
P. C. M.

50 mV después del P. O. M.

<i>Fig. 48</i> Cortando semiciclo superior	<i>Fig. 51</i> Cortando semiciclo superior	<i>Fig. 54</i> Cortando semiciclo superior
<i>Fig. 49</i> Barrido completo	<i>Fig. 52</i> Barrido completo	<i>Fig. 55</i> Barrido completo
<i>Fig. 50</i> Cortando semiciclo inferior	<i>Fig. 53</i> Cortando semiciclo inferior	<i>Fig. 56</i> Cortando semiciclo inferior



CrO_4^{2-} en Cloruro potásico 0,1 M



50 mV antes del P. O. M.

- Fig. 57.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 58.*—Barrido completo
- Fig. 59.*—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 60.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 61.*—Barrido completo
- Fig. 62.*—Cortando semiciclo inferior

50 mV después del P. O. M.

- Fig. 63.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 64.*—Barrido completo
- Fig. 65.*—Cortando semiciclo inferior.

$\text{CrO}_4^{=}$ en Tartrato potásico 0,1 M

	Conc. x 10^{-4} M	ΔI	$E_{t/2}$
I	2,1	1,95	- 0,910
II	4,3	4,10	- 0,925
III	5,8	5,60	- 0,925
IV	7,3	7,10	- 0,960
V	8,4	8,10	- 0,925

$\text{CrO}_4^{=}$ en Tartrato potásico 0,1 M

Temperatura 25 C° t = 3,0 seg.

E	log $i/(id-i)$				
	I	II	III	IV	V
- 0,8	- 1,349	- 1,221	- 1,181	- 1,331	- 1,174
- 0,84	- 0,900	- 0,762	- 0,777	- 0,937	- 0,903
- 0,88	- 0,565	- 0,402	- 0,433	- 0,545	- 0,588
- 0,90	- 0,339	- 0,244	- 0,294	- 0,392	- 0,432
- 0,92	- 0,177	- 0,088	- 0,152	- 0,231	- 0,294
- 0,94	- 0,010	0,079	0,009	- 0,061	- 0,164
- 0,96	0,150	0,220	0,143	0,058	0,010
- 0,98	0,310	0,307	0,267	0,216	0,123
- 1,0	0,467	0,477	0,420	0,391	0,263
- 1,04	0,889	0,723	0,703	0,710	0,555
- 1,08	1,351	1,060	1,008	1,042	0,808
- 1,12	—	1,322	1,390	1,445	1,079
- 1,16	—	1,840	1,864	1,742	1,367
- 1,20	—	—	—	—	1,824
$E_{t/2}$	- 0,940	- 0,930	- 0,938	- 0,946	- 0,958
b	0,126	0,136	0,143	0,133	0,142



CrO_4^{2-} en Tartrato potásico 0,1 M

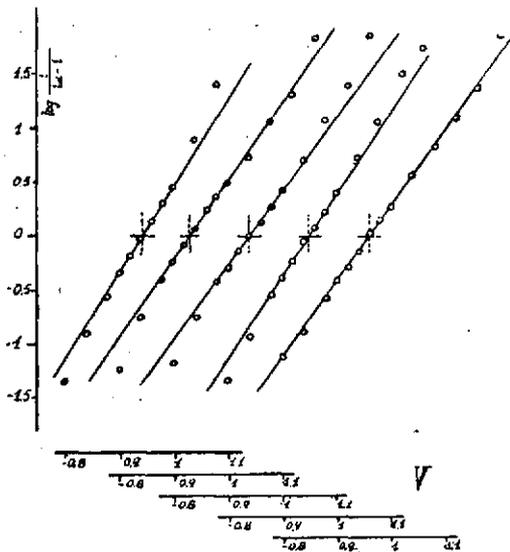
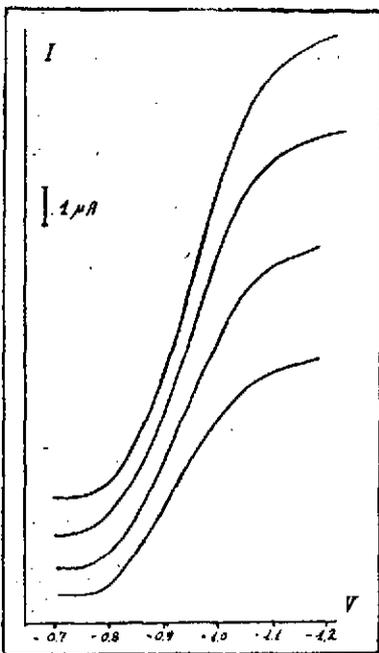


Fig. 66.—Polarogramas

Fig. 67.—Representación de $V = f[\log i/(i_d - i)]$

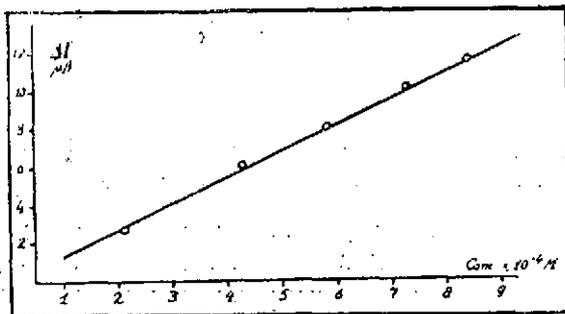
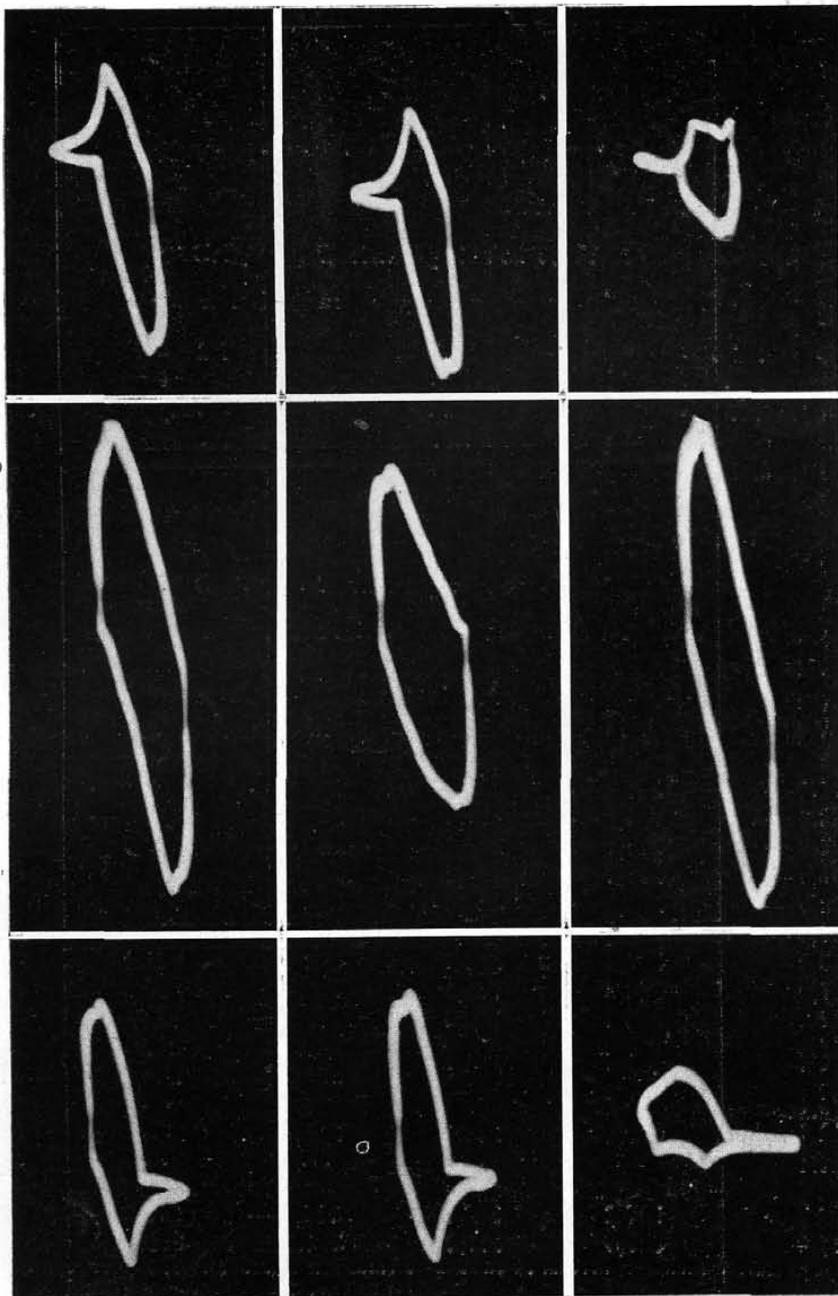


Fig. 68.—Relación ΔI - concentración



$\text{CrO}_4^{=}$ en Tartrato potásico 0,1 M



50 mV antes del P. O. M.

Fig. 69

Cortando semiciclo superior

Fig. 70

Barrido completo

Fig. 71

Cortando semiciclo inferior

P. C. M.

Fig. 72

Cortando semiciclo superior

Fig. 73

Barrido completo

Fig. 74

Cortando semiciclo inferior

50 mV después del P. O. M.

Fig. 75

Cortando semiciclo superior

Fig. 76

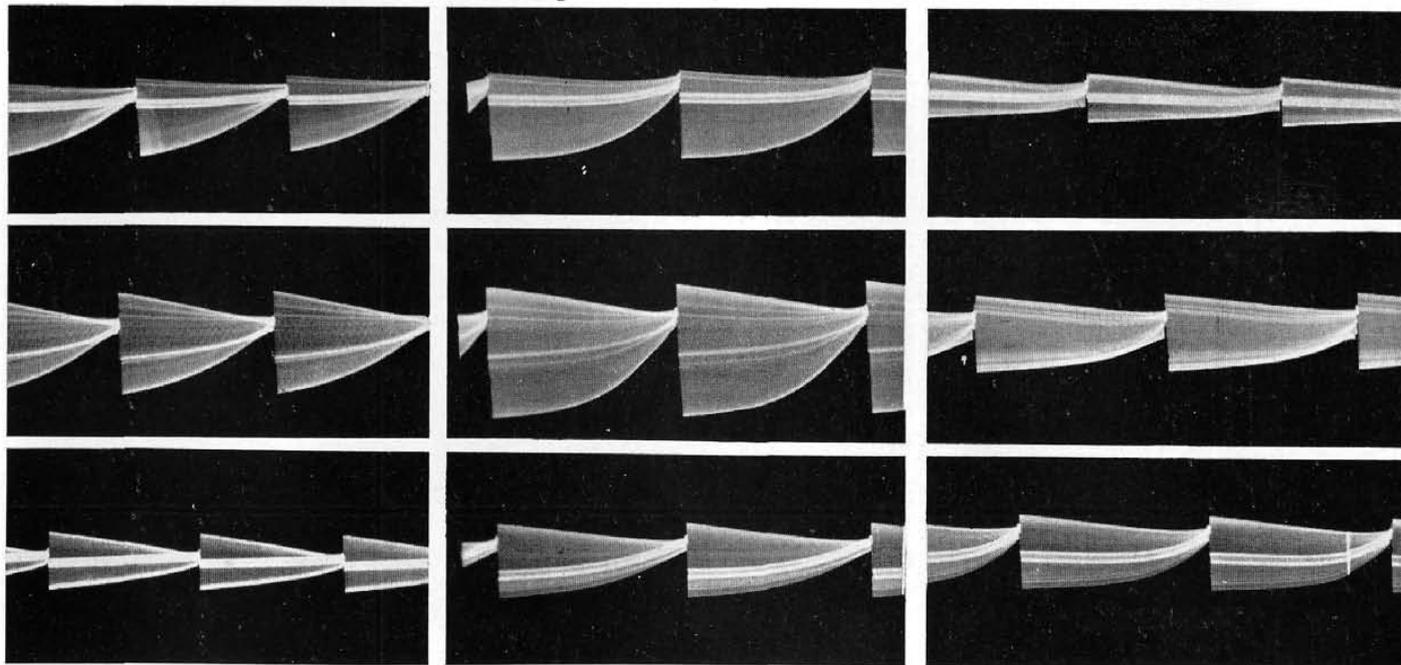
Barrido completo

Fig. 77

Cortando semiciclo inferior



$\text{CrO}_4^{=}$ en Tartrato potásico 0,1 M



50 mV antes del P. O. M.

- Fig. 78.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 79.—Barrido completo
Fig. 80.—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 81.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 82.—Barrido completo
Fig. 83.—Cortando semiciclo inferior

50 mV después del P. O. M.

- Fig. 84.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 85.—Barrido completo
Fig. 86.—Cortando semiciclo inferior

Fe³⁺ en Oxalato amónico saturado

	Conc. x 10 ⁻³ M	ΔI	E _{1/2}
I	2,5	1,5	-0,455
II	4,4	3,1	-0,480
III	5,8	4,6	-0,497
IV	8,2	7,0	-0,498

Fe³⁺ en Oxalato amónico saturado

Temperatura 25° C t = 2,9 seg

E	log i / (i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
-0,35	-1,280	-1,796	—	-1,678	-2,137
-0,37	-0,955	-1,200	-1,678	-1,252	-1,538
-0,39	-0,767	-0,955	-1,357	-1,000	-1,276
-0,41	-0,602	-0,721	-1,027	-0,757	-1,066
-0,43	-0,368	-0,518	-0,830	-0,569	-0,772
-0,45	-0,153	-0,347	-0,562	-0,442	-0,575
-0,47	0,140	-0,097	-0,314	-0,247	-0,330
-0,49	0,44	0,117	-0,079	-0,019	-0,089
-0,51	0,813	0,367	0,179	0,215	0,165
-0,53	1,462	0,699	0,443	0,477	0,420
-0,55	—	0,954	0,751	0,794	0,677
-0,57	—	1,771	1,179	1,167	0,983
-0,59	—	—	1,541	1,663	1,342
-0,61	—	—	—	—	1,832
E _{1/2}	-0,460	-0,460	-0,500	-0,490	-0,500
b	0,086	0,091	0,078	0,081	0,082



Fe³⁺ en Oxalato amónico saturado

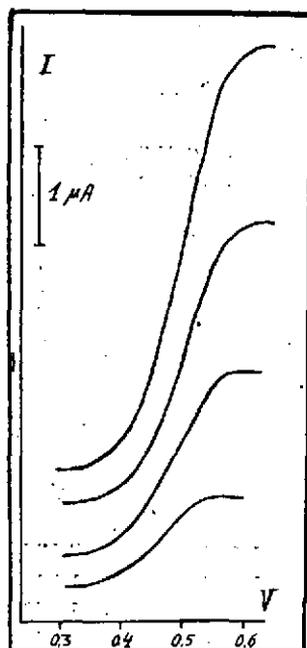


Fig. 87.—Polarogramas

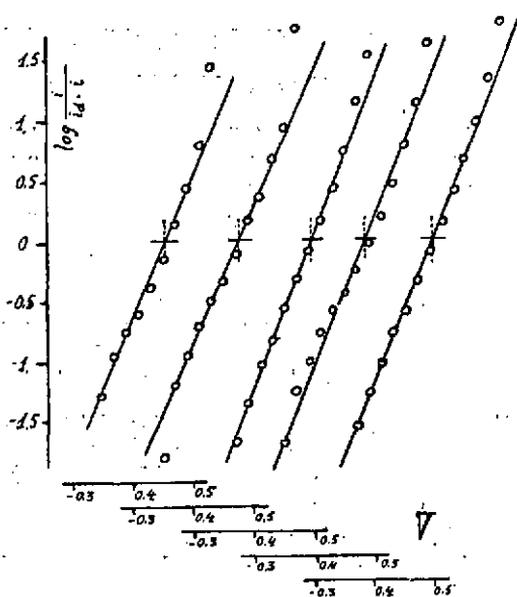


Fig. 88.—Representación de $V = E[\log i / (i_d - i)]$

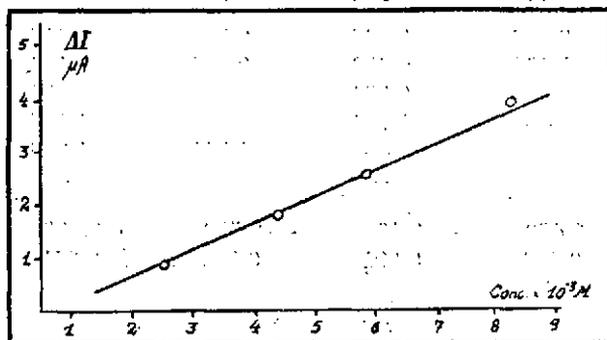
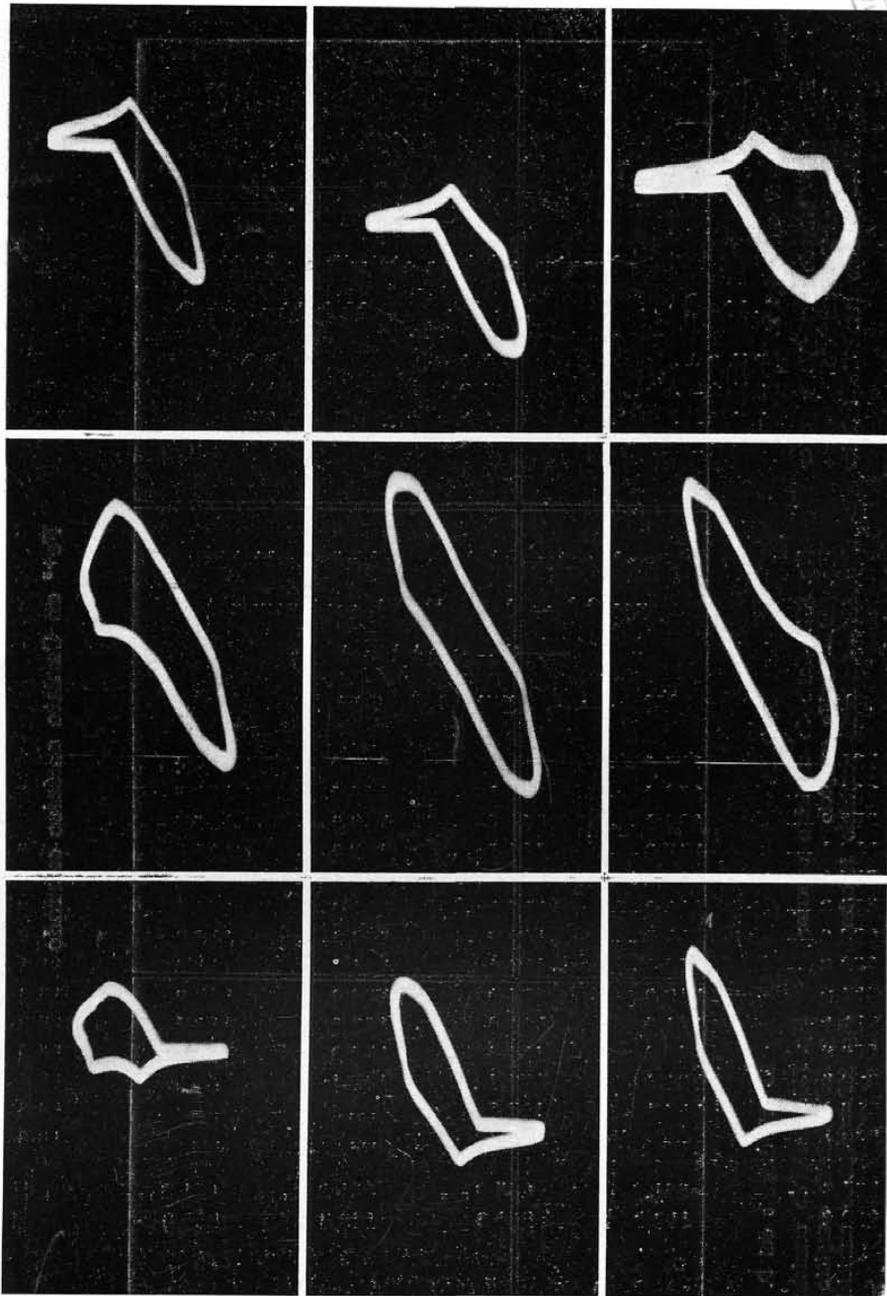


Fig. 89.—Relación ΔI - concentración

Fe²⁺ en Oxalato amónico saturado



55 mV antes del P. O. M.

P. O. M.

55 mV después del P. O. M.

Fig. 90
Cortando semiciclo superior

Fig. 93
Cortando semiciclo superior

Fig. 96
Cortando semiciclo superior

Fig. 91
Barrido completo

Fig. 94
Barrido completo

Fig. 97
Barrido completo

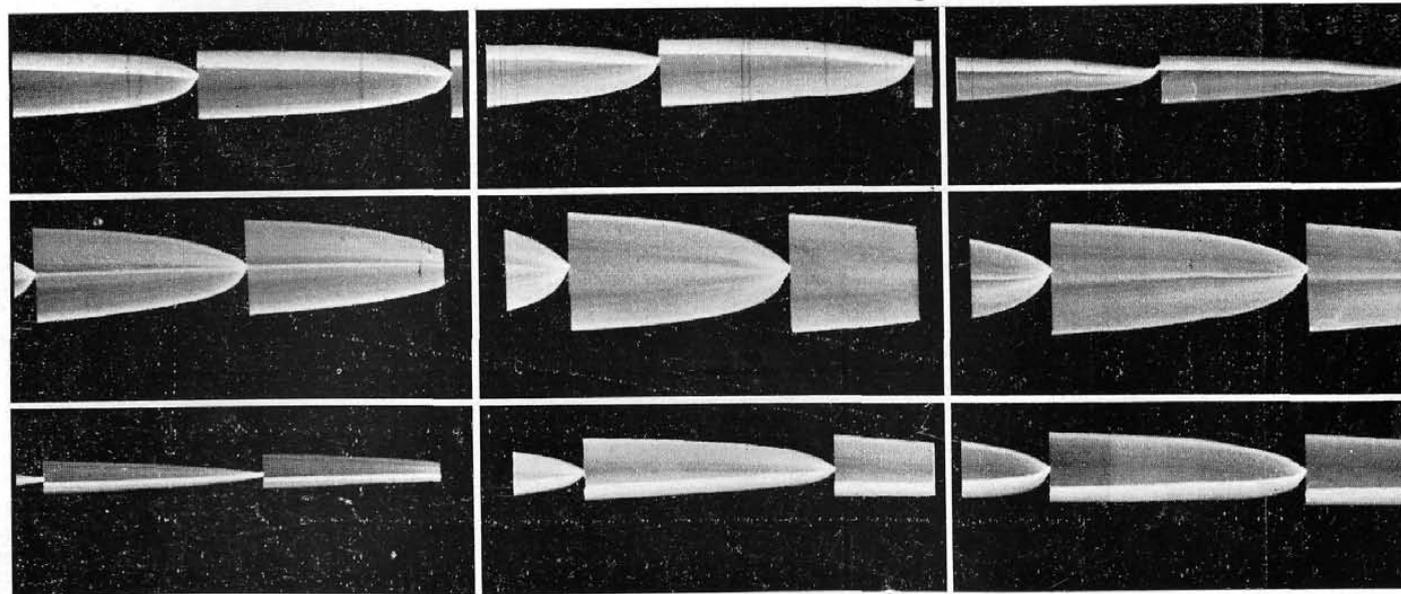
Fig. 92
Cortando semiciclo inferior

Fig. 95
Cortando semiciclo inferior

Fig. 98
Cortando semiciclo inferior



Fe³⁺ en Oxalato amónico saturado



55 mV antes del P. O. M.

- Fig. 99.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 100.*—Barrido completo
- Fig. 101.*—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 102.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 103.*—Barrido completo
- Fig. 104.*—Cortando semiciclo inferior

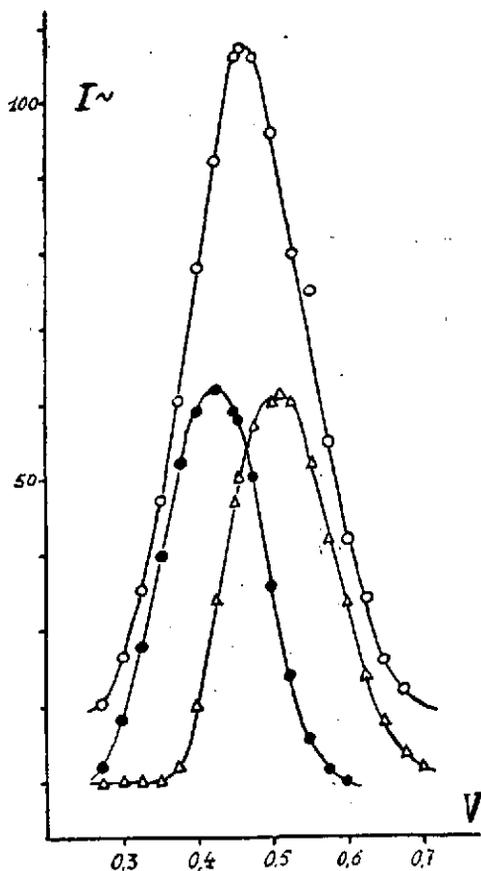
55 mV después del P. O. M.

- Fig. 105.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 106.*—Barrido completo
- Fig. 107.*—Cortando semiciclo inferior

Fe³⁺ en Oxalato amónico saturado

E	Δ I %		
	onda completa	semiciclo inf.	Id. sup.
-0,275	20	12	10
-0,300	26	18	10
-0,325	35	28	10
-0,350	47	40	10
-0,375	60	52	12
-0,400	78	59	20
-0,425	94	62	34
-0,450	106	59	47
-0,455	107	58	50
-0,475	106	50	57
-0,500	97	36	60
-0,510	—	—	61
-0,525	80	24	60
-0,550	75	16	52
-0,575	55	12	42
-0,600	42	10	34
-0,625	34	—	24
-0,650	26	—	18
-0,675	22	—	14
-0,700	—	—	12



Fe³⁺ en Oxalato amónico saturadoFig. 108.—Curvas $I \sim = f(V)$

Actuando todo el barrido (línea de círculos)

Actuando todo el semicírculo catódico (línea de puntos)

Actuando el semicírculo anódico (línea de triángulos)

Fe³⁺ en Tartrato potásico 0,1 M

	Conc. x 10 ⁻³ M	ΔI	E _{1/2}
I	1,1	0,90	-0,235
II	2,6	1,35	-0,235
III	3,7	2,10	-0,240
IV	5,19	2,89	-0,235
V	6,10	3,50	-0,250
VI	8,60	4,55	-0,250

 Fe³⁺ en Tartrato potásico 0,1 M

Temperatura 25° C t = 3,2 seg

E	log i / (i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
-0,125	—	—	—	-1,286	-1,911
-0,150	—	—	-1,424	-0,947	-1,247
-0,175	—	-1,174	-1,091	-0,742	-0,932
-0,2	-1,804	-0,652	-0,658	-0,420	-0,672
-0,225	-0,294	-0,340	-0,393	-0,218	-0,425
-0,25	0,037	-0,055	-0,135	-0,013	-0,181
-0,275	0,382	0,262	0,100	0,217	0,064
-0,3	0,677	0,461	0,328	0,426	0,267
-0,325	1,083	0,684	0,572	0,650	0,462
-0,35	1,653	1,025	0,740	0,882	0,686
-0,375	—	1,531	0,973	1,209	0,877
-0,4	—	—	1,398	1,832	—
E _{1/2}	-0,245	-0,255	-0,270	-0,260	-0,275
b	0,078	0,079	0,108	0,109	0,107

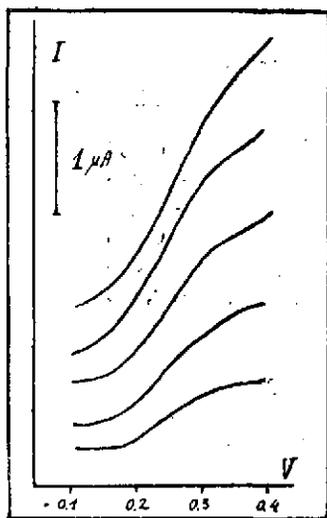
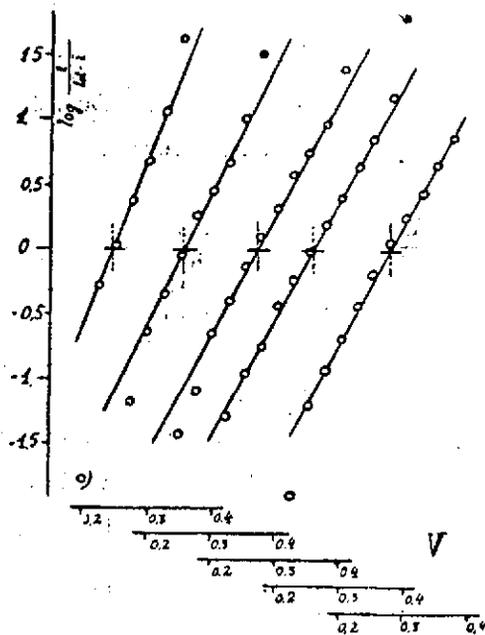
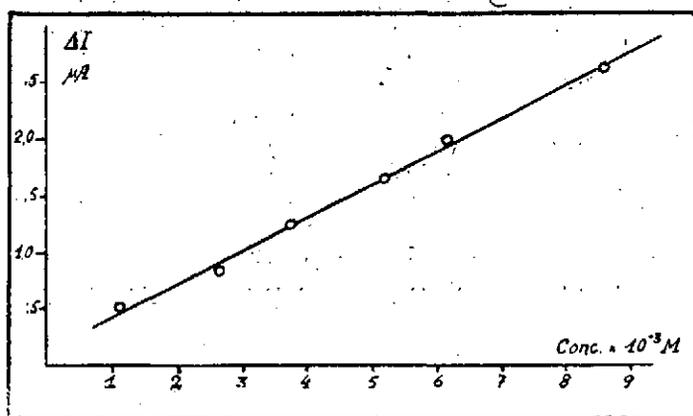
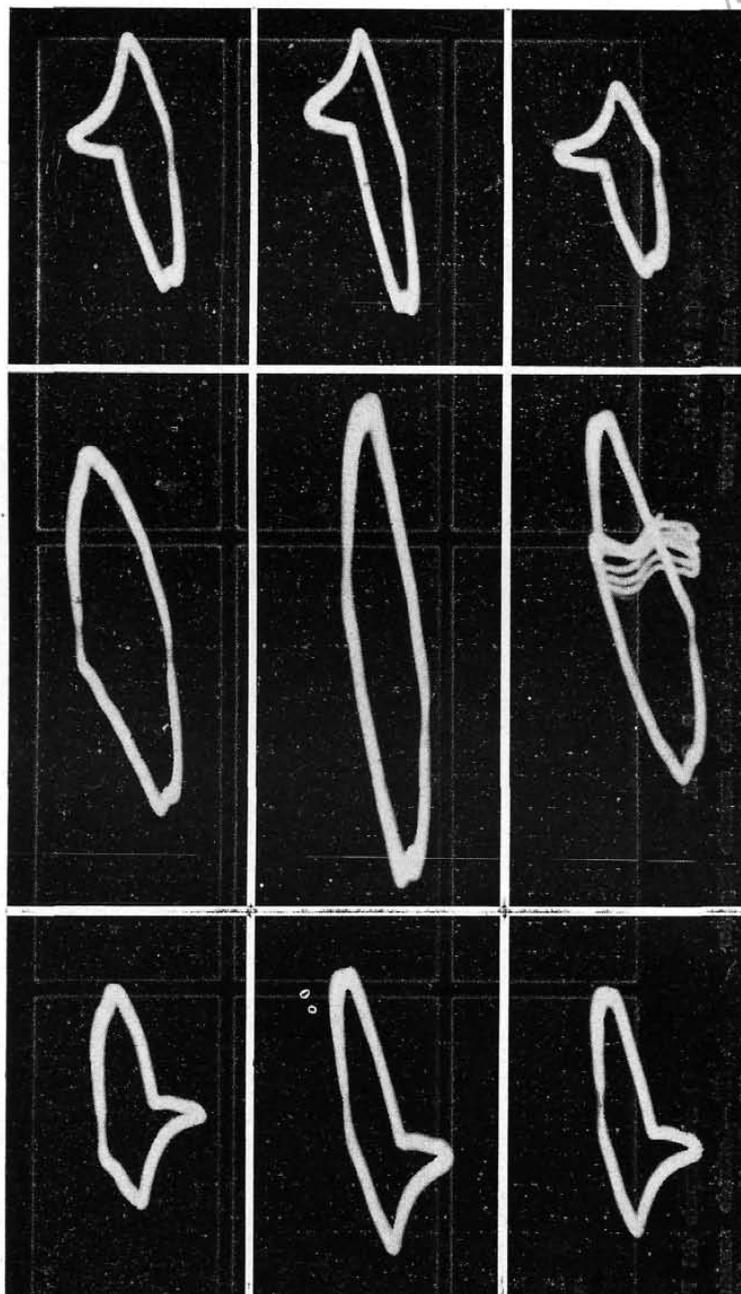
Fe³⁺ en Tartrato potásico 0,1 M

Fig. 109.—Polarogramas

Fig. 110.—Representación de $V = [\log i / (i_d - i)]$ Fig. 111.—Relación ΔI - concentración

Fe³⁺ en Tartrato potásico 0,1 M



60 mV antes P.O.M.

P. O. M.

60 mV desp. P.O.M.

Fig. 112.—Cortando semiciclo superior

Fig. 115.—Cortando semiciclo superior

Fig. 116.—Cortando semiciclo superior

Fig. 113.—Barrido completo

Fig. 116.—Barrido completo

Fig. 117.—Barrido completo

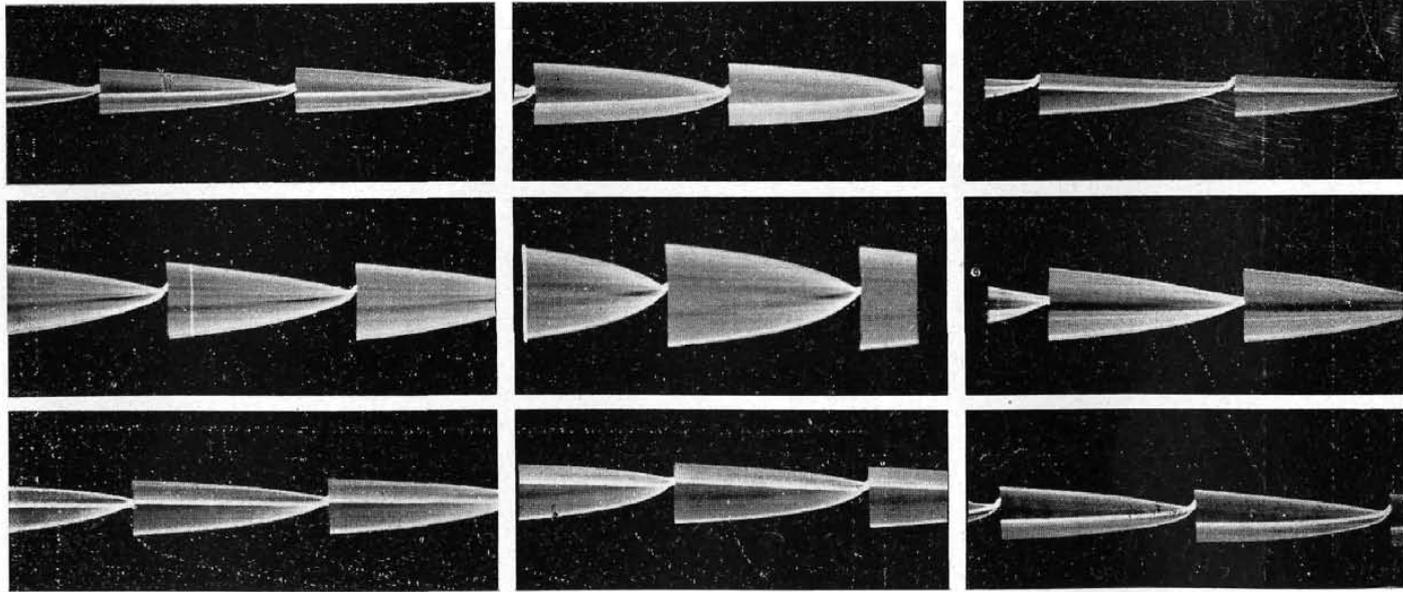
Fig. 114.—Cortando semiciclo inferior

Fig. 117.—Cortando semiciclo inferior

Fig. 118.—Cortando semiciclo inferior



Fe^{+3} en Tartrato potásico 0,1 M



30 mV antes del P. O. M.

- Fig. 121.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 122.*—Barrido completo
- Fig. 123.*—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 124.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 125.*—Barrido completo
- Fig. 126.*—Cortando semiciclo inferior

60 mV después del P. O. M.

- Fig. 127.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 128.*—Barrido completo
- Fig. 129.*—Cortando semiciclo inferior

Fe³⁺ en Citrato sódico 0,5 M

	Conc. $\times 10^{-3}$ M	ΔI	$E_{1/2}$
I	1,95	1,50	-0,355
II	3,90	2,60	-0,345
III	6,20	4,80	-0,322
IV	8,50	7,25	-0,320
V	9,90	9,15	-0,330

Fe³⁺ en Citrato sódico 0,5 M

Temperatura 25° C t = 3,2 seg.

E	log i / (i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
-0,200	—	—	—	-1,553	-1,854
-0,225	—	-1,381	-1,550	-1,183	-1,287
-0,250	—	—	-1,112	-0,857	-0,914
-0,300	-0,742	-0,520	-0,377	-0,275	-0,334
-0,350	-0,035	0,061	0,363	0,356	0,258
-0,375	0,274	0,455	0,814	0,721	0,567
-0,400	0,602	0,865	1,332	1,265	0,911
-0,425	0,954	1,480	2,194	2,153	1,552
-0,450	1,462	—	—	—	—
$E_{1/2}$	-0,350	-0,335	-0,325	-0,310	-0,320
b	0,070	0,071	0,075	0,078	0,082



Fe³⁺ en Citrato sódico 0,5 M

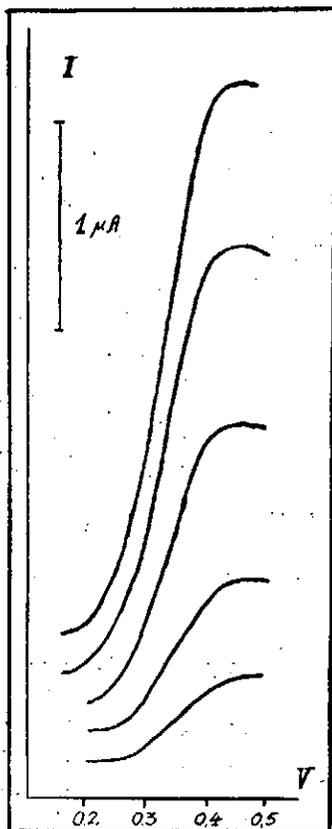


Fig. 130.—Polarogramas

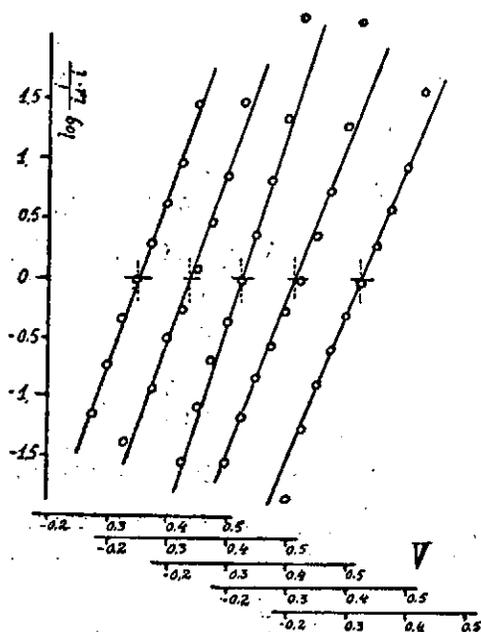


Fig. 131.—Representación de $V = f[\log i/(i_d - i)]$

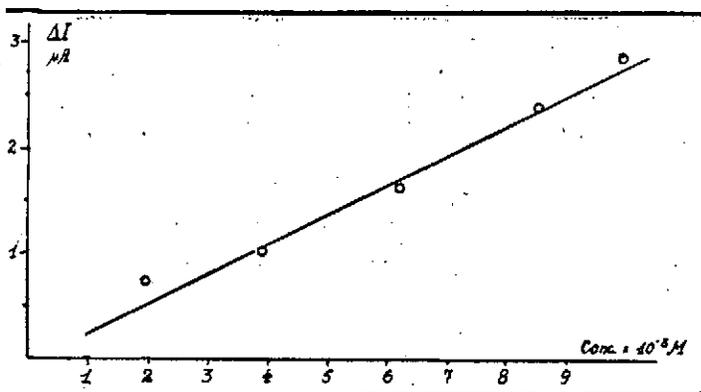
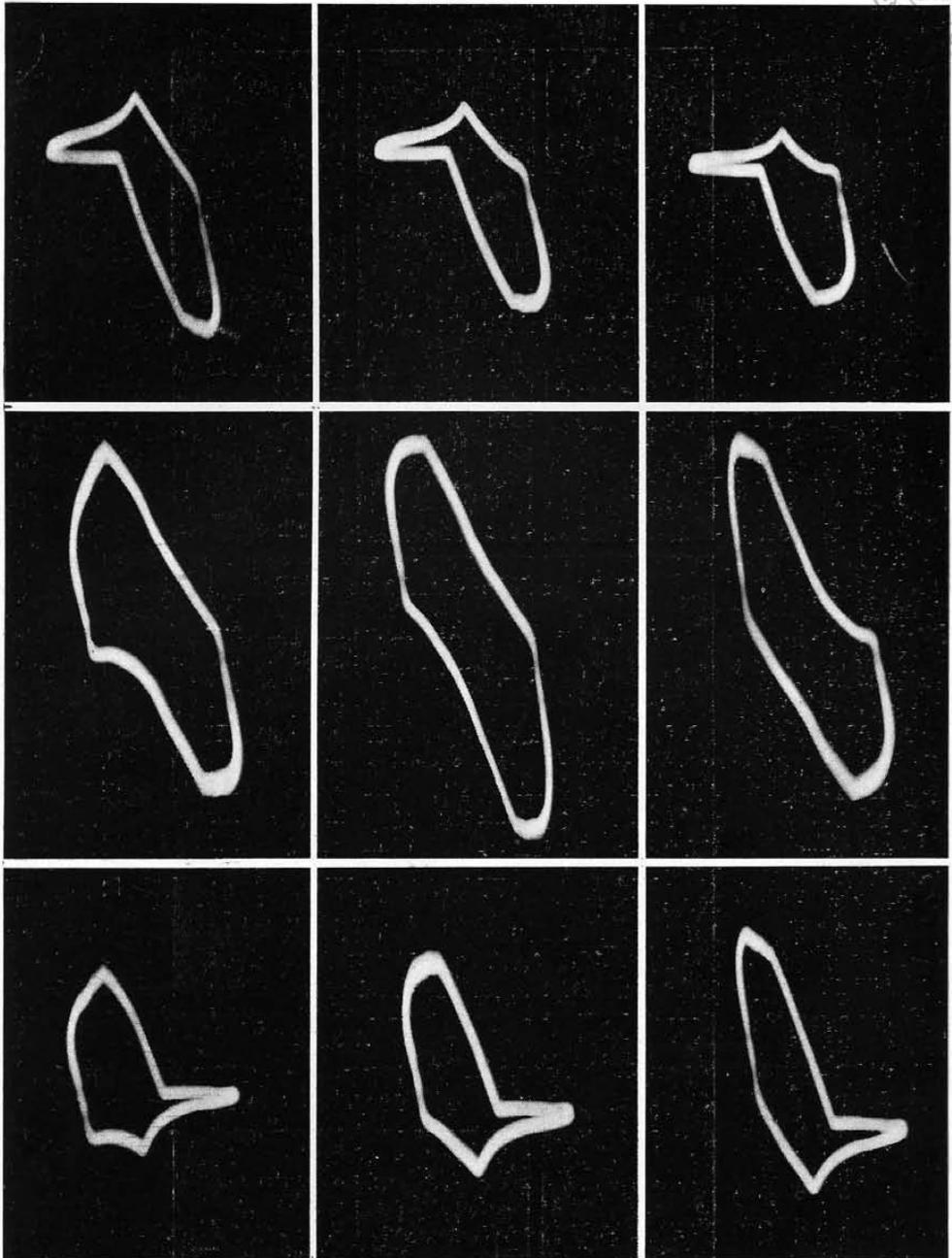


Fig. 132.—Relación ΔI - concentración



Fe³⁺ en Citrato sódico 0,5 M



50 mV antes del P. O. M.

P. O. M.

50 mV después del P. O. M.

Fig. 133
Cortando semiciclo superior

Fig. 136
Cortando semiciclo superior

Fig. 139
Cortando semiciclo superior

Fig. 134
Barrido completo

Fig. 137
Barrido completo

Fig. 140
Barrido completo

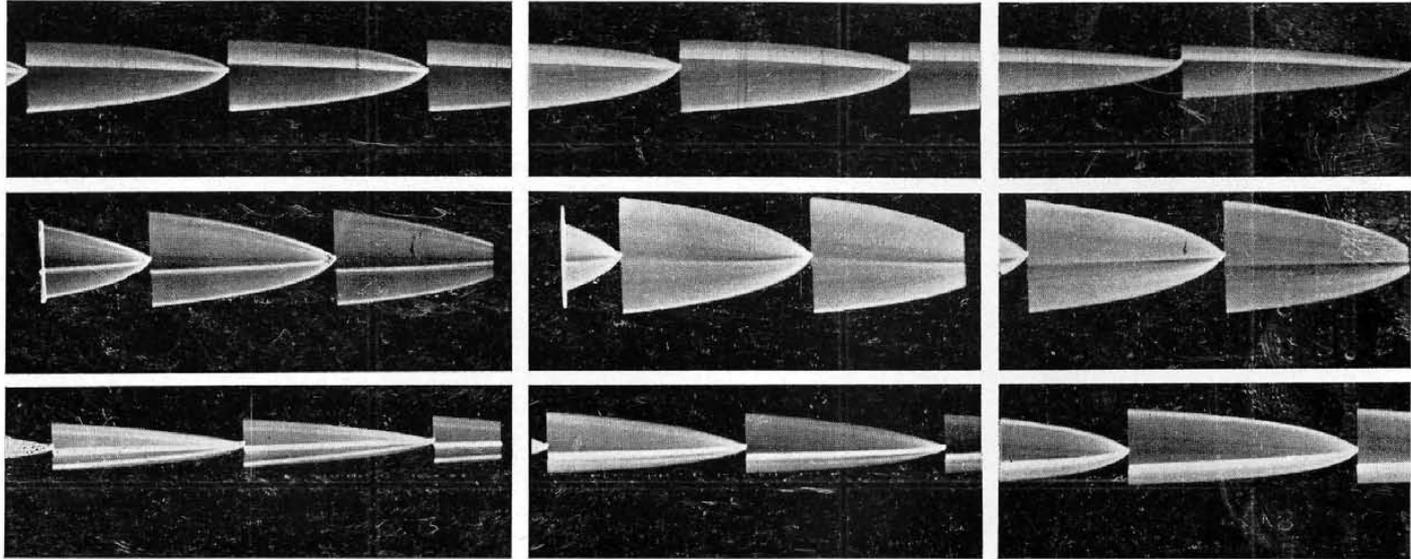
Fig. 135
Cortando semiciclo inferior

Fig. 138
Cortando semiciclo inferior

Fig. 141
Cortando semiciclo inferior



Fe³⁺ en Citrato sódico 0,5 M



50 mV antes del P. O. M.

- Fig. 152.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 153.—Barrido completo
Fig. 154.—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 155.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 156.—Barrido completo
Fig. 157.—Cortando semiciclo inferior

50 mV después del P. O. M.

- Fig. 156.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 157.—Barrido completo
Fig. 158.—Cortando semiciclo inferior

Fe³⁺ en Citrato sódico 0,5 M

E	Δ I S		
	onda completa	semiciclo inf.	Id. sup.
-0,200	70	41	43
-0,225	67	39	41
-0,250	72	43	40
-0,275	92	55	42
-0,300	130	80	54
-0,325	180	104	78
-0,350	216	118	100
-0,360	224	120	108
-0,375	223	117	111
-0,400	202	97	106
-0,425	150	65	82
-0,450	100	41	57
-0,475	65	30	38
-0,500	47	26	30
-0,525	38	24	26
-0,550	36	—	25



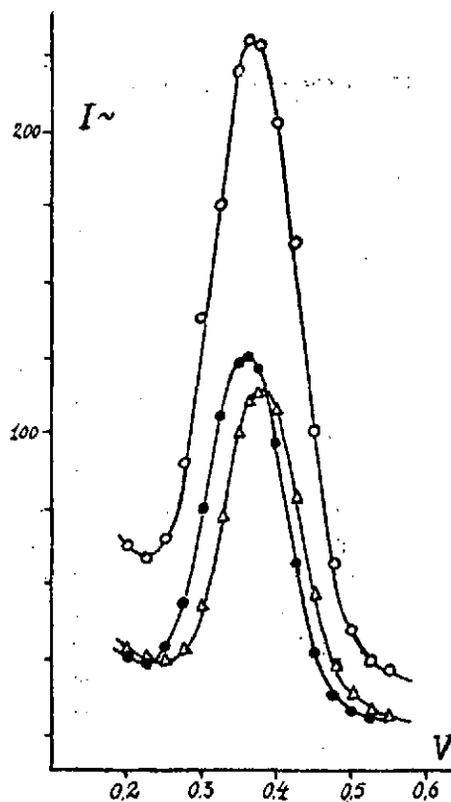
Fe^{+3} en Citrato sódico 0,5 M

Fig. 151.—Curvas $I \sim f(V)$

Actuando todo el barrido (línea de círculos)
Actuando todo el semicírculo catódico (línea de puntos)
Actuando el semicírculo anódico (línea de triángulos)

UO₂⁺² en Carbonato amónico 2 M

	Conc. x 10 ⁻³ M	Δ I	E _{1/2}
I	1,3	2,8	-1,175
II	2,3	4,6	-1,210
III	3,2	6,0	-1,180
IV	4,2	7,7	-1,205

UO₂⁺² en Carbonato amónico 2 M

Temperatura 25° C t = 2,7 seg.

E	log i / (i _d - i)			
	I	II	III	IV
-1,0'	—	-1,658	-1,602	-1,603
-1,05	-1,163	-1,149	-1,046	-1,141
-1,1	-0,719	-0,757	-0,712	-0,762
-1,15	-0,311	-0,373	-0,191	-0,380
-1,2	-0,108	-0,019	0,063	-0,017
-1,25	0,564	0,288	0,436	0,329
-1,275	0,778	—	—	—
-1,3	1,114	0,625	0,825	0,608
-1,35	1,740	1,030	1,326	0,994
-1,4	—	1,352	2,086	1,285
-1,45	—	—	—	1,727
E _{1/2}	-1,190	-1,210	-1,195	-1,200
b	0,107	0,146	0,126	0,111

UO_2^{+2} en Carbonato amónico 2 M

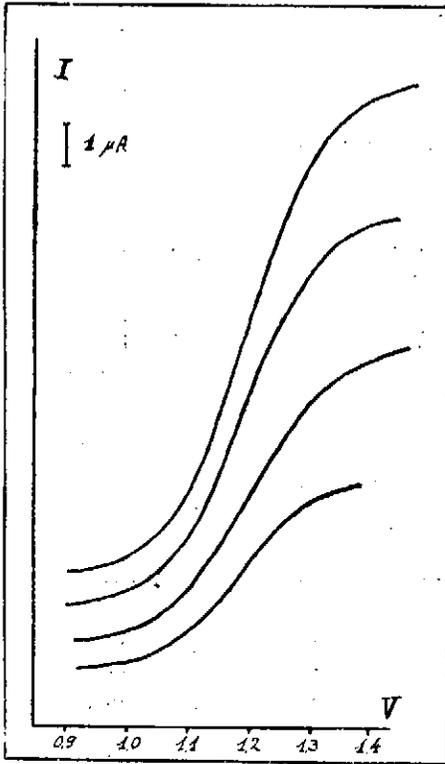


Fig. 152.—Polarogramas

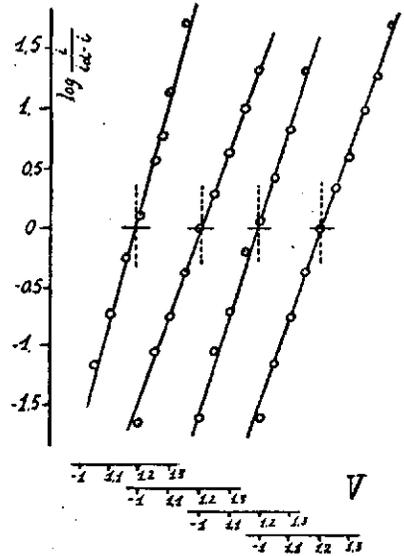


Fig. 153.—Representación de $V = f[\log i/(i_d - i)]$

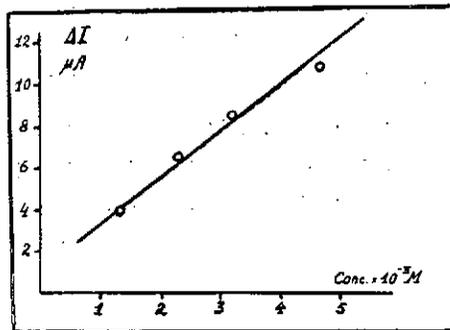
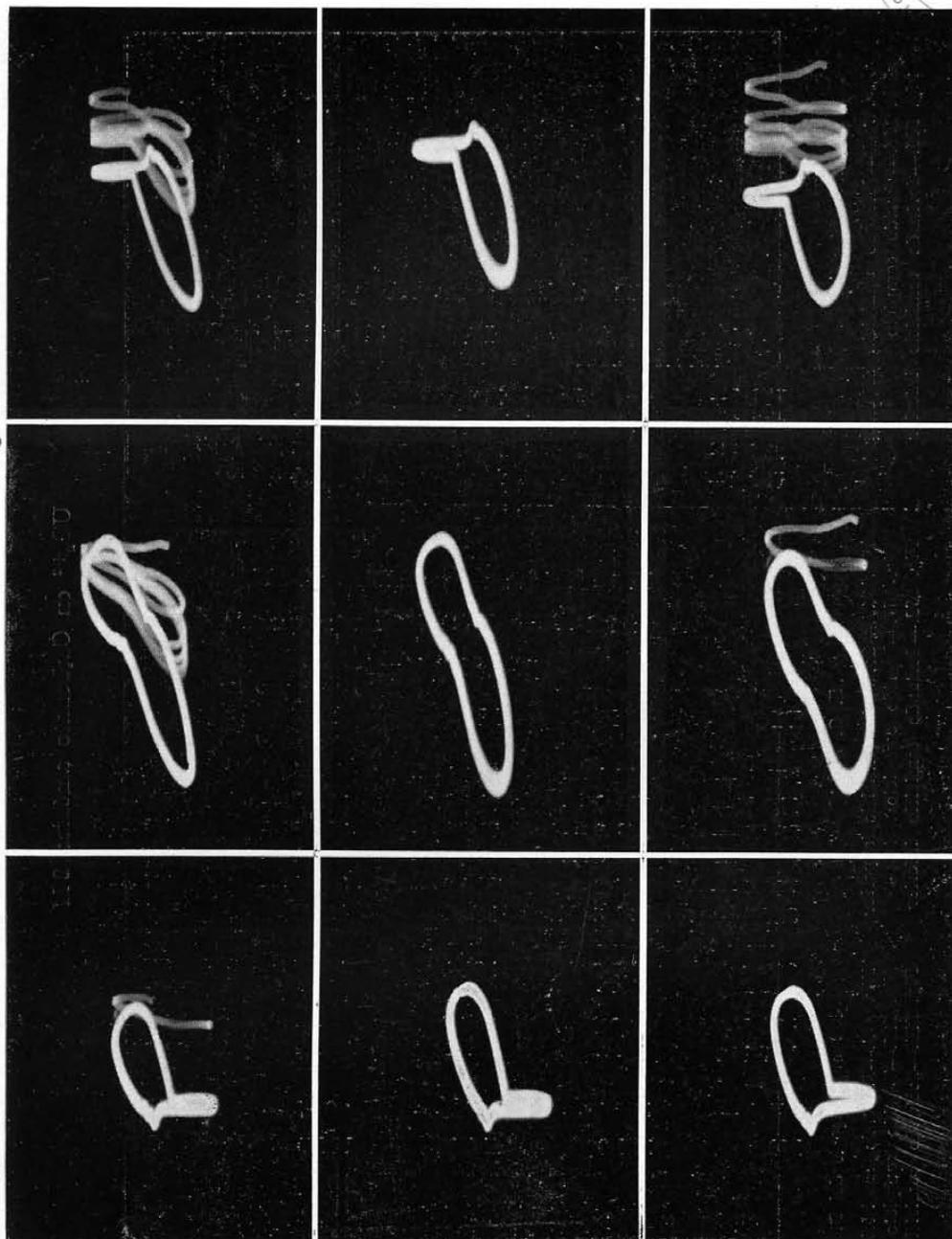


Fig. 154.—Relación entre ΔI —concentración



UO₂⁺² en Carbonato amónico 2 M



100 mV antes del P. O. M.

Fig. 155

Cortando semiciclo superior

Fig. 156

Barrido completo

Fig. 157

Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

Fig. 158

Cortando semiciclo superior

Fig. 159

Barrido completo

Fig. 160

Cortando semiciclo inferior

100 mV después del P. O. M.

Fig. 161

Cortando semiciclo superior

Fig. 162

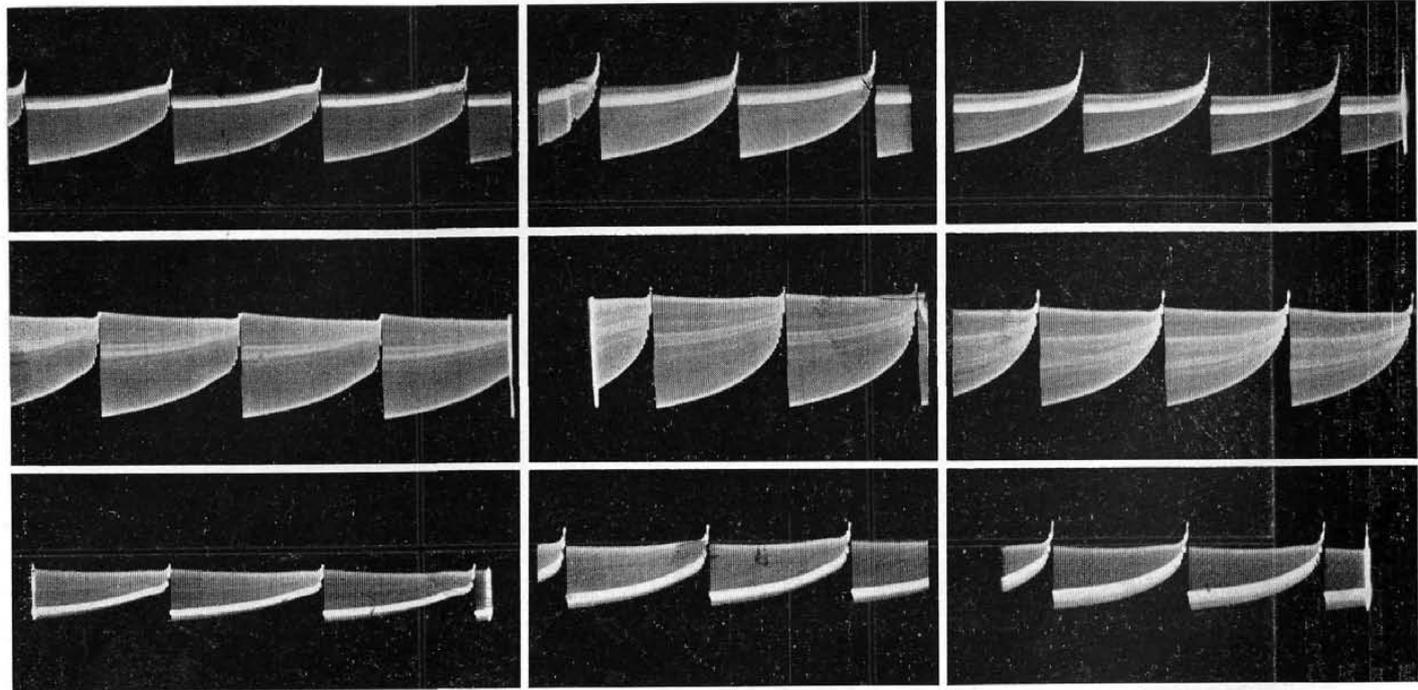
Barrido completo

Fig. 163

Cortando semiciclo inferior



UO_2^{+2} en Carbonato amónico 2 M



100 mV antes del P. O. M.

- Fig. 163.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 164.*—Barrido completo
- Fig. 165.*—Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

- Fig. 166.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 167.*—Barrido completo
- Fig. 168.*—Cortando semiciclo inferior

100 mV después del P. O. M.

- Fig. 169.*—Cortando semiciclo superior
- Fig. 170.*—Barrido completo
- Fig. 171.*—Cortando semiciclo inferior

UO₂⁺² en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M

	Conc. x 10 ⁻³ M	Δ I	E _{1/2}
I	1,18	2,8	-0,211
II	2,24	4,3	-0,215
III	3,05	6,15	-0,218
IV	3,75	7,15	-0,218

UO₂⁺² en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M

Temperatura 25° C t = 3,0 seg.

E	log i / (i _d - i)				
	I	II	III	IV	V
-0,1	-1,366	-1,370	-1,794	-1,648	
-1,125	-0,788	-1,34	-1,486	-1,387	
-0,150	-0,139	-0,924	-1,065	-1,014	
-0,175	0,170	-0,754	-0,699	-0,579	
-0,2	0,546	0,501	0,076	0,080	
-0,25	1,121	0,857	0,431	0,373	
-0,275	1,352	1,212	0,798	0,690	
-0,3	1,748	1,432	1,114	1,053	
-0,325	—	—	1,352	1,456	
-0,35	—	—	1,792	1,863	
E _{1/2}	-0,170	-0,200	-0,220	-0,220	
b	0,113	0,075	0,072	0,072	



UO₂⁺² en Clorhidrato de hidroxilamina 2.M

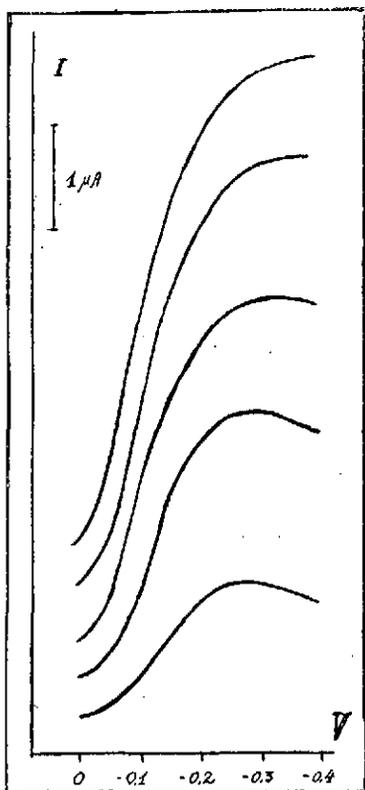


Fig. 172.—Polarogramas

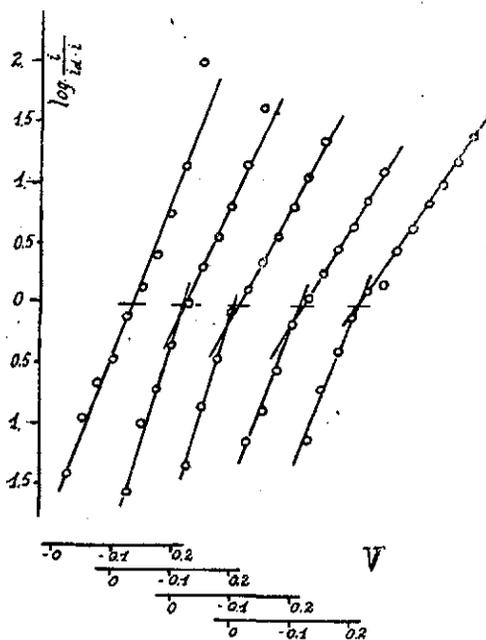


Fig. 173.—Representación de $V = f[\log i/(i - i_0)]$

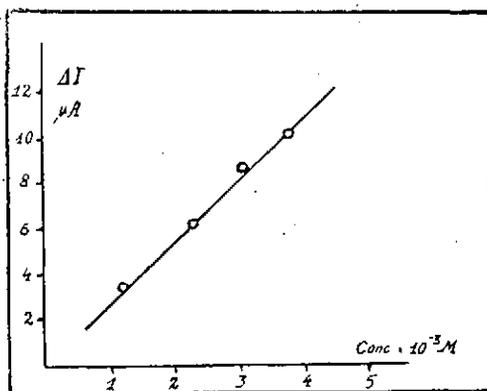
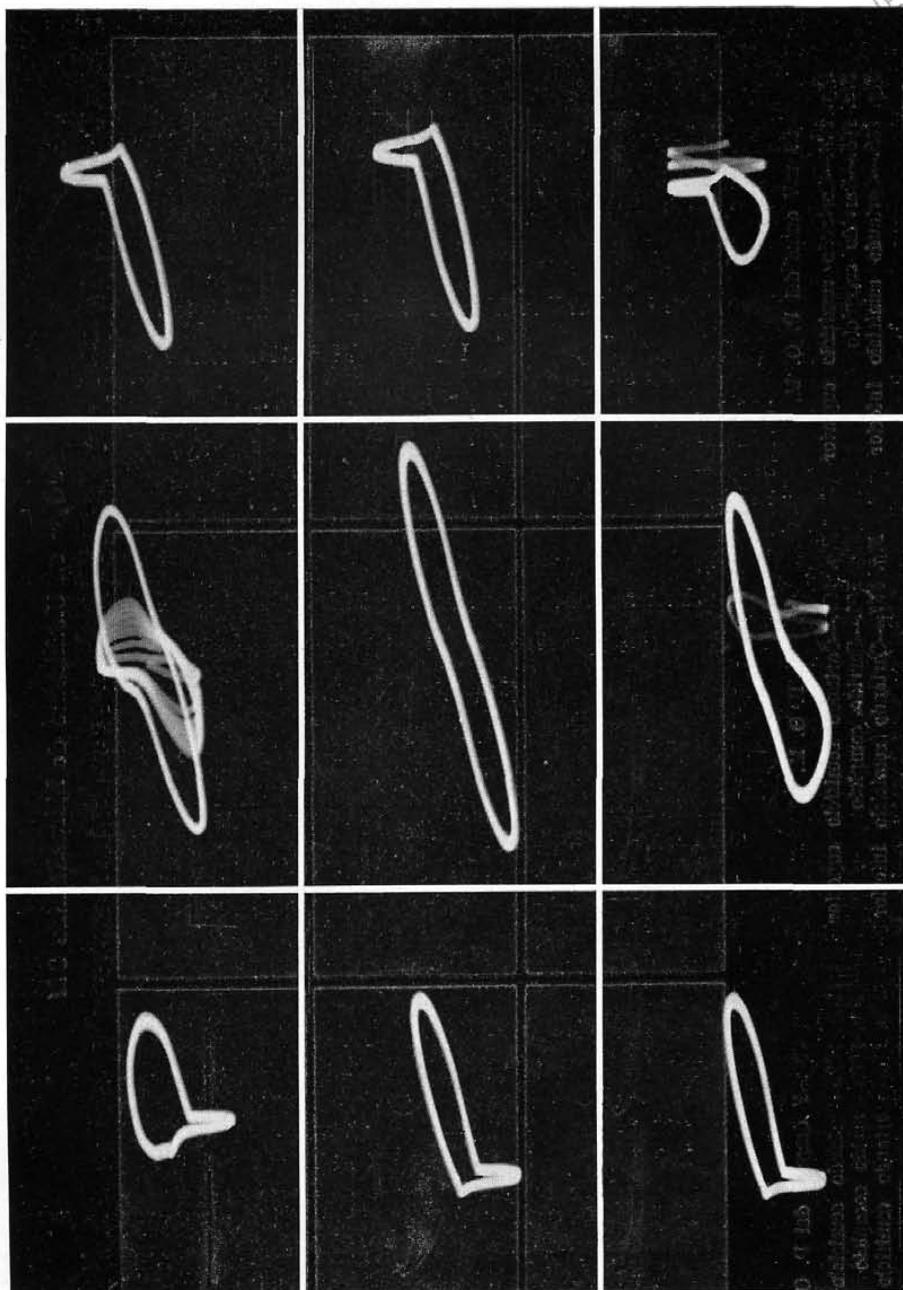


Fig. 174.—Relación ΔI - concentración



UO_2^{+2} en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M



80 mV antes del P. O. M.

Fig. 164

Cortando semiciclo superior

Fig. 165

Barrido completo

Fig. 166

Cortando semiciclo inferior

P. O. M.

Fig. 167

Cortando semiciclo superior

Fig. 168

Barrido completo

Fig. 169

Cortando semiciclo inferior

80 mV después del P. O. M.

Fig. 170

Cortando semiciclo superior

Fig. 171

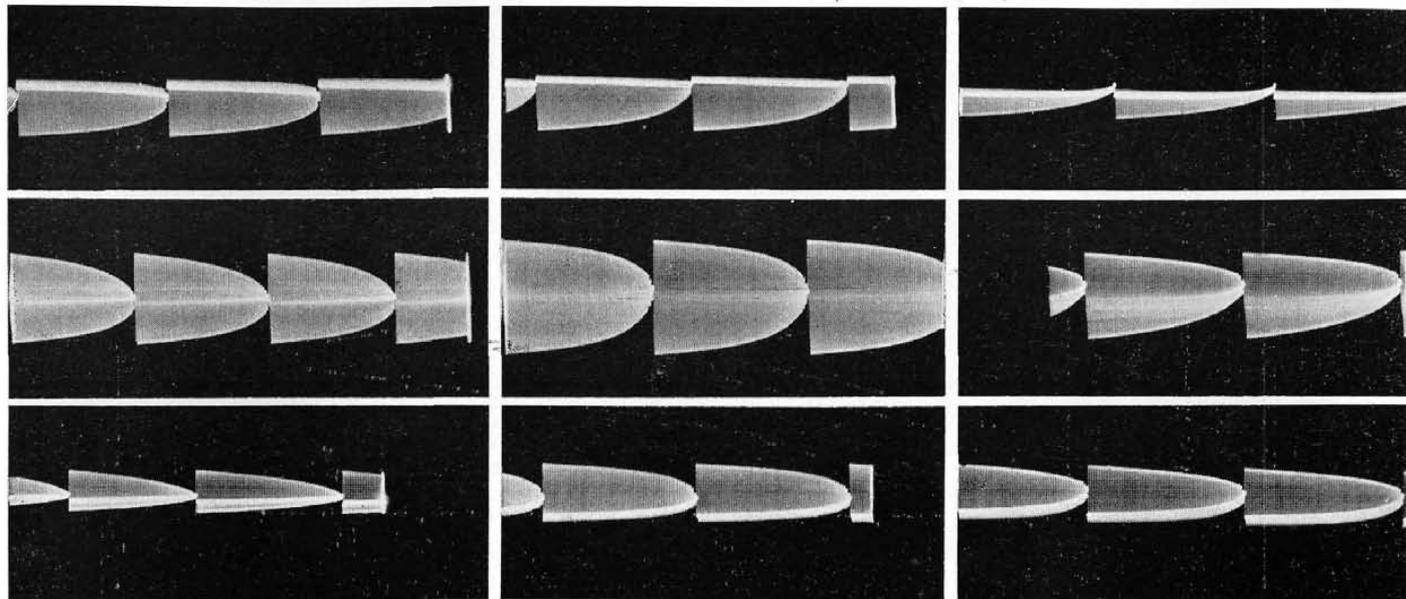
Barrido completo

Fig. 172

Cortando semiciclo inferior



UO_2^{+2} en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M



80 mV antes del P. O. M.

- Fig. 164.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 165.—Barrido completo
Fig. 166.—Cortando semiciclo inferior

— P. O. M. —

- Fig. 165.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 166.—Barrido completo
Fig. 167.—Cortando semiciclo inferior

80 mV después del P. O. M.

- Fig. 168.*—Cortando semiciclo superior
Fig. 169.—Barrido completo
Fig. 170.—Cortando semiciclo inferior

UO_2^{+2} en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M

E	$\Delta I \infty$		
	onda completa	semiciclo inf.	Id. sup.
-0,100	44	18	20
-0,125	58	26	17
-0,150	73	37	34
-0,175	92	46	36
-0,200	105	51	46
-0,210	106	50	49
-0,225	105	48	51
-0,250	90	38	48
-0,275	70	27	40
-0,300	52	19	28
-0,325	38	15	20
-0,350	34	14	15

UO_2^{+2} en Clorhidrato de hidroxilamina 2 M

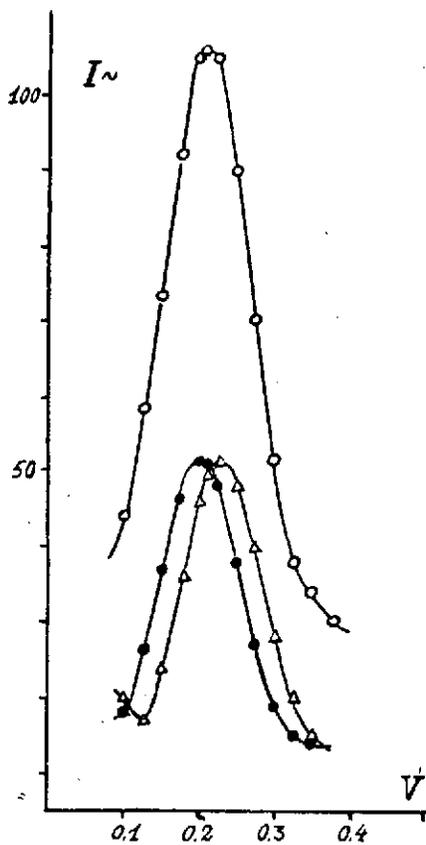
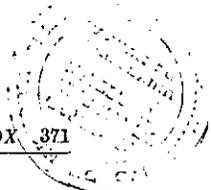


Fig. 192.—Curvas $I \sim = f(V)$

Actuando todo el barrido (línea de círculos)

Actuando todo el semicírculo catódico (línea de puntos)

Actuando el semicírculo anódico (línea de triángulos)



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.

