

Comportamiento oscilopolarográfico de amalgamas en el electrodo de gotas

POR EL

DR. JOSE ALBALADEJO MUÑOZ

INTRODUCCION

La técnica de superponer un pequeño voltaje de alterna (milivoltaje de alterna) al potencial de continua polarográfico y el estudio de las variaciones que experimenta la componente de alterna en el electrodo de gotas de mercurio, a lo largo de los potenciales de una onda polarográfica, se ha comprobado como de un gran interés para dilucidar sobre los fenómenos que ocurren en los procesos electródicos en relación con su cinética.

Los trabajos realizados en este laboratorio han puesto a punto dicha técnica, habiéndose diseñado un circuito adaptado para poder registrar las variaciones de la componente de alterna en distintas bases de tiempo, así como sus valores máximos por gota en función del potencial de continua, que actúa sobre la misma. La descripción del circuito y algunos de los resultados obtenidos al operar con iones metálicos, pueden verse en (1).

A. ARÉVALO (2), ha abordado, con un interés meramente comproba-

(1) A. RODRÍGUEZ y J. SANCHE: *Anales Real Sociedad Española de Física y Química*, B, XLIX, 657 (1953).

J. SANCHE y A. ARÉVALO: *Anales Real Sociedad Española de Física y Química*, B, XLIX, 663 (1953).

J. SANCHE, A. ARÉVALO y R. GUZMÁN: *Anales Real Sociedad Española de Física y Química* B, L, 237 (1954).

(2) A. ARÉVALO. Tesis doctoral: *Anales Universidad de Murcia* (1953).



torio, el problema del comportamiento de amalgamas actuando como electrodo de gotas, frente a disoluciones fondo puras y operando con estas técnicas.

Los resultados obtenidos, mostraron las grandes posibilidades que encierra el estudio combinado, tanto del proceso ión metálico \rightarrow metal amalgamado, como el inverso de redisolución del metal amalgamado a ión en la disolución fondo, puesto que, si bien es cierto que la oscilación del milivoltaje de alterna establece en ambos casos el equilibrio $\text{Me}(+n) + n\text{e} = \text{Me}(\text{Hg})$, la naturaleza del sistema, dependiente de su mayor o menor reversibilidad, ha de venir relacionada con el hecho de operar en cada caso con un exceso de forma oxidada o reducida en la disolución o en el electrodo, respectivamente. Tales estudios conducen a una mejor explotación de las distintas etapas que ocurren en un proceso electroquímico completo.

Todo ello ha motivado la elección, como tema de tesis doctoral, de este trabajo con amalgamas. No se ha pretendido hacer un estudio exhaustivo de la cuestión, pero sí completarlo en forma lo más amplia posible para el caso de algunos metales, objeto de numerosas investigaciones polarográficas. Estos han sido el Cd y el Zn. El primero como ejemplo de ión cuyo comportamiento electroquímico se tiene como «típicamente reversible» y el segundo como ión que se aparta manifiestamente de la reversibilidad.

I

RESUMEN TEÓRICO DE LOS TRABAJOS CON ELECTRODOS AMALGAMADOS

Corriente de difusión

El hecho determinante del valor práctico de las ondas polarográficas consiste, como es sabido, en el establecimiento de un estado de polarización al alcanzarse en la superficie del microelectrodo, la velocidad límite de difusión de la sustancia reducible de que se trate.

El cálculo de la corriente límite de difusión en el electrodo de gotas, condujo a ILKOVIC (3) al establecimiento de la conocida ecuación:

$$i_d = 607 n D_c^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (1)$$

Estudios más rigurosos sobre las leyes de difusión, que toman en cuenta la curvatura del electrodo y el efecto de desplazamiento de la disolución durante el crecimiento de la gota, han conducido al establecimiento de otras ecuaciones que, conservando en esencia la forma de la primitiva de ILKOVIC, han mejorado, con términos correctivos, su aplicación experimental (4 y 5). Una recopilación del tema puede verse en J. SANCHO, A. RODRÍGUEZ y A. SERNA (6).

(3) D. ILKOVIC: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934).

(4) J. LINGANE y B. A. LOVERIDGE: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1425 (1944).

(5) H. STREBLOW y M. VON STACKELBERG: *Z. Elektrochem.*, **54**, 51 (1950).

(6) J. SANCHO, A. RODRÍGUEZ y A. SERNA: *Anales Real Sociedad Española de Física y Química*. En publicación.



En definitiva, el punto de partida de todas ellas coincide en admitir, que, al rebasarse el potencial de reducción de una sustancia, se llega a un estado tal que el fenómeno electródico alcanza un valor constante, dependiente de la difusión, al llegar al gradiente máximo en la caída de concentración en la interfase.

Este proceso, considerado en el sentido sustancia en disolución-electrodo, ha de ocurrir igualmente en el sentido inverso, al operar con gotas amalgamadas de cualquier metal, siendo en este caso el flujo de metal a la superficie para su oxidación a ión metálico, bajo los efectos de un potencial, regido igualmente por un fenómeno de difusión que, al alcanzar el estado límite de la misma, originará un valor constante para la corriente. Esto indica que, por simple modificación del signo y de los coeficiente de difusión (D_a por D_c), sean totalmente aplicables las ecuaciones citadas para i_d .

H. STREHLOW y M. VON STAKELBERG (5), han aplicado la ecuación:

$$i_d = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \left(1 \pm \frac{BD^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right) \quad (2)$$

al caso de la difusión anódica en los electrodos amalgamados, tomando el signo negativo y calculando para B un valor de 30. Estos autores trataron de comprobar la validez de dicha ecuación empleando una amalgama de cadmio 0,0139 M, goteada sobre ClK 0,1 M. Sus resultados mostraron ciertas discrepancias cuando la relación de las características del capilar $t^{1/6}/m^{1/3}$ es inferior a un cierto valor, por encima del cual se logra, al menos cualitativamente, una gran concordancia con lo previsto.

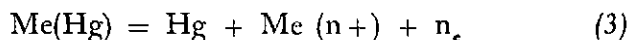
Esta experiencia, ha sido criticada por I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE (7), los cuales han considerado que la concentración de cadmio en la amalgama era excesiva, en relación a la del electrólito fondo empleado, siendo probable que en tales condiciones, la velocidad de difusión del metal no sea sola la que rijan el proceso total, sino que intervengan otros fenómenos (convección en la amalgama, diferencias de densidad), aparte de la influencia de la difusión de los iones Cl^- , relativamente en defecto en esta relación de concentraciones, hacia la superficie de la gota.

Ondas polarográficas.—Curva intensidad voltaje

El uso de las amalgamas en un electrodo de gotas producirá las llamadas ondas anódicas, polarogramas que serán en todo análogos a los

(7) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE: *Polarography*, 2.^a ed., pág. 75 (1952).

usuales obtenidos con iones metálicos, variando tan sólo el sentido de la corriente, de acuerdo con la ecuación:



Si este proceso anódico transcurre reversiblemente, se le puede aplicar la ley de Nernst para los procesos de depósito con formación de amalgama y llegar, como para el caso de las ondas catódicas, al establecimiento de una ecuación del tipo:

$$E = E^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (4)$$

que relaciona el potencial para cualquier punto de la onda con la corriente total i , y con la corriente de difusión i_d .

Por tratarse del proceso inverso al de depósito de iones metálicos, si la oxidación y reducción ocurren de un modo reversible, el potencial de onda media del polarograma anódico ha de coincidir con el del catódico. De no ser así, será más positivo el del anódico, indicando un fenómeno electroquímico irreversible.

Medidas realizadas con electrodos amalgamados

Sobre la base teórica anteriormente expuesta, ha sido motivo de trabajos experimentales la medida de diversas magnitudes relacionadas con el comportamiento de las amalgamas. En los apartados que siguen, trataremos de resumir los resultados de mayor interés.

Problema de la difusión.—Determinación experimental del coeficiente de difusión en el Hg

Todos los métodos utilizados para determinar coeficientes de difusión, se basan en las numerosas posibilidades físicas de apreciar cambios de concentración. En el caso de las amalgamas no son tan abundantes estas posibilidades como en las disoluciones acuosas, ya que los métodos ópticos, análisis químicos, cambios de densidades, etc., o bien son inaplicables o de difícil ejecución, habiendo adquirido los métodos electroquímicos la máxima atención por la facilidad de manejo y precisión en los

resultados. Entre estos métodos, se emplearon los basados en medidas de potenciales y conductimétricas (8, 9, 10 y 11).

En la actualidad, han resultado muy interesantes los métodos que emplean medidas polarográficas, ya que pueden servir tanto para su determinación, como para comprobar la aplicabilidad de las ecuaciones deducidas para la corriente límite.

A partir de la ecuación de ILKOVIC (1), se encuentra:

$$i_d / C m^{2/3} t^{1/6} = - 607 n D^{1/2} = \text{cte.} = I_D \quad (5)$$

en la que I_D se llama «constante de la corriente de difusión». Esta ecuación permite, que una vez determinados i_d , C , m y t , podamos calcular el valor del coeficiente de difusión D .

Los valores para D , calculados de esta forma, resultan sólo aproximados, ya que I_D no es rigurosamente constante (véase la ecuación 2).

Por otra parte, el método es aplicable solamente con amalgamas diluídas, que vengan regidas solamente por las leyes de difusión.

El estudio de los coeficientes de difusión de ciertas amalgamas ha permitido conocer la existencia de compuestos intermetálicos en las mismas (12).

G. REBOUL y F. BON (13), empleando el oscilógrafo como aparato de registro del curso de la corriente durante la formación de una gota, observaron que la presencia de impurezas metálicas en el mercurio, motivaba la aparición de escalones en las curvas corriente-tiempo y aprovecharon este hecho para hacer determinaciones de coeficiente de difusión, haciendo difundir el metal en estudio a lo largo de una columna de mercurio y detectando la presencia del metal en la gota, por la aparición de deformaciones en estas figuras. Sus trabajos son más bien una aportación de técnica operatoria, ya que no presentan datos experimentales.

Proporcionalidad de i_d con la concentración

J. HEYROVSKY y M. KALOUSEK (14), estudiaron el comportamiento de amalgamas de Cu, Pb, Cd y Zn, en concentraciones que no excedían del 0,005 %. Para estos autores, las ondas anódicas obtenidas guardan linealidad con la concentración, si bien no presentan datos demostrativos.

(8) G. MEYER: *Ann. Physik. Chem.*, **61**, 225 (1897).

(9) M. VON WOGAU: *Ann. Physik.*, **23**, 345 (1907).

(10) COHEN y BRUINS: *Z. Physik. Chem.*, **109**, 397 (1924).

(11) V. WEISCHEDL: *Z. Physik.*, **85**, 29 (1933).

(12) C. COOPER y H. FURMAN: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6183 (1952).

(13) G. REBOUL y F. BON: *Compt rend.*, **224**, 1263 (1947).

(14) J. HEYROVSKY y M. KALOUSEK: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **11**, 464 (1939).



Este asunto se ha discutido más recientemente por H. FURMAN y C. COOPER (15), los cuales comparan su técnica mejorada, respecto a los autores anteriores, para acometer estudios cuantitativos y han mostrado que la relación $i_d / m^{2/3} t^{1/6}$ está en buena proporción con la concentración, en las amalgamas de Cd, Pb y Cu.

Influencia de la disolución fondo

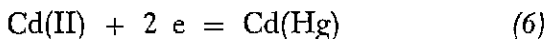
De acuerdo con la ecuación (1), i_d ha de ser independiente del electrolito fondo. No obstante se ha encontrado por H. FURMAN y C. COOPER (15) que no siempre es cierto, ya que existen disoluciones fondo (nitrato potásico y tartrato sódico potásico para el Cd y el hidróxido sódico y cianuro potásico para el Zn) en que i_d alcanza valores más altos que los calculados.

Es interesante el punto de vista de estos autores al indicar que para el establecimiento de la corriente regida por la difusión (i_d auténtica), se ha de operar con electrolitos muy «receptivos» de los iones metálicos que se producen al gotear las amalgamas, o sea, medios capaces de formar complejos muy poco ionizados, ya que en estos medios es donde sus valores concuerdan mejor con los calculados a partir de la ecuación.

Curvas intensidad-voltaje

Sobre este punto ha coincidido, preferentemente, la atención de la mayor parte de los investigadores que han trabajado con amalgamas, al objeto de comprobar la validez de la ecuación de las ondas polarográficas (4) y determinar los potenciales de onda media anódicos, por su interés analítico.

El primer trabajo amplio en este sentido es el de J. HEYROVSKY y M. KALOUSEK ya citado (14) y luego el de J. J. LINGANE (16), que ha trabajado con amalgamas de Cd en presencia de Cd(II), para analizar la onda mixta anódica-catódica resultante y deducir la reversibilidad del proceso:



Más recientemente, H. FURMAN y C. COOPER (15), con una técnica más depurada, obtuvieron las ondas anódicas de los metales Cd, Tl, Cu, Pb y Zn, en diferentes disoluciones fondo, comprobando los potenciales de onda media obtenidos, con los de los iones metálicos correspondientes sobre Hg puro.

(15) H. FURMAN y C. COOPER: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5667 (1950).

(16) J. J. LINGANE: *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 976 (1939).

A. G. STROMBERG y M. J. GUTERMAN (17), y A. G. STROMBERG y A. I. ZELYANSKAYA (18), con análoga orientación, presentaron resultados obtenidos con amalgamas de Zn, Cd, Pb, Sn, Tl y Bi, en diferentes electrolitos fondo, comparando la influencia de la gelatina y el alcanfor, sobre los potenciales de onda media.

De los resultados de todos estos autores resumimos tan sólo lo referente a las amalgamas de Cd y Zn, que son el objeto preferente de nuestro trabajo.

Cadmio

Presenta ondas bien definidas. Sus potenciales de onda media anódico y catódico apenas difieren (unos pocos mV) en disoluciones fondo de ClK 0,1 M, NO₃K 0,1 M, CINH₄-OHNH₄ 1 M, IK 1 M, tartrato Na-K 0,5 M, lo que indica que su reducción transcurre reversiblemente en dichos medios. En disolución de CNK 1 M, se ha encontrado una diferencia entre los potenciales de onda media anódico y catódico, de 0,12 V (15), lo que indica una irreversibilidad en este medio, que está de acuerdo con lo previsto por I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE (19), pero que discrepa de lo establecido por E. PINES (20), y por M. DAMASSIEUX y J. HEYROVSKY (21). La presencia de coloide (gelatina) no influye, resultando al parecer, la película de coloide, permeable a los iones Cd(II), de poco volumen (17). El alcanfor, en cambio, motiva en disolución fondo de ClK 0,1 M diferencias de hasta 0,89 V.

Respecto a las pendientes de las curvas de TOMES (22), encuentran A. G. STROMBERG y M. J. GUTERMAN (17), los valores de 0,033 y 0,040 para las ondas anódicas y catódicas (valor teórico 0,030).

Zinc

Los trabajos verificados con estas amalgamas, producen buenas ondas en las disoluciones de ClH 0,1 M, CNK 1 M, CINH₄-OHNH₄ 1 M, y OHNa 1 M, en presencia de gelatina y el ClK 0,1 M y SCNK 0,1 M regulado a pH = 2, para eliminar máximos (15). Tan sólo en ClK 0,1 M, regulado a pH = 2, la diferencia de los potenciales de onda media anódico y catódico es casi nula (proceso reversible). En las disoluciones de cloruro amónico-amoniaco 1 M, OHNa 1 M, y en OHK 1 M (17), la

- (17) A. G. STROMBERG y M. J. GUTERMAN: *Zhur. Fiz. Khim.*, 27, 993 (1953).
 (18) A. G. STROMBERG y A. I. ZELYANSKAYA: *Trudy Komissii, Anal. Khim.; Akad. Nauk S. S. R. Otdel, Kim. Nauk*, 4 (7), 5 (1952).
 (19) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE: *Polarography*, 2.^a ed., pág. 209 (1952).
 (20) E. PINES: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1, 387 (1929).
 (21) M. DAMASSIEUX y J. HEYROVSKY: *Bull. Soc. Chim.*, 45, 30 (1929).
 (22) J. TOMES: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 9, 12, 81, 150 (1937).



diferencia de potenciales de onda media anódico y catódico es de 0,26, 0,26 y 0,32 V respectivamente, mostrando el proceso electródico para el Zn en medios amoniacal y alcalino, es irreversible. Esto está de acuerdo con lo previsto por I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE (23), al analizar las ondas catódicas del Zn(II) en estos medios.

Se ha obtenido una onda anódica en CNK 1 M, la cual no aparece con Zn(II) en dicho medio, lo cual es un resultado interesante. El potencial de onda media anódico es de $-1,1$ V (E. C. S.) y parece estar de acuerdo con E. PINES (20), en la formación del complejo $Zn(CN)_4^{2-}$. Según A. G. STROMBERG y M. J. GUTERMAN (17), en disolución fondo de OHK 0,1 M adicionada con gelatina al 0,1 %, exalta la diferencia de potenciales de onda media anódico-catódico de 0,32 á 0,58 V, lo que atribuyen a la impermeabilidad de la película de gelatina adsorbida en la gota, para el gran volumen del ión ZnO_2^{2-} formado. El alcance, igualmente, origina una diferencia entre estos potenciales tan marcado que en el caso del Zn, llega á 0,82 V. Las pendientes de las líneas de TOMES en OHK 0,1 M, discrepan mucho del valor teórico

$$(k_a = 0,15 \text{ y } k_c = 0,29)$$

Preparación de las amalgamas

Para el estudio cuantitativo de amalgamas, es fundamental un control cuidadoso en su preparación y manejo, debido a su fácil oxidabilidad. En su trabajo, H. FURMAN y C. COOPER (15), atribuyen algunos de los resultados anormales obtenidos por J. HEYROVSKY y M. KALOUSEK (14), precisamente a que se hubieran oxidado parcialmente las amalgamas por ellos preparadas, al contacto con el oxígeno del aire. Es por ello, que estos autores diseñaron un sistema de preparación de goteo de la amalgama, que permite hacer todas las operaciones en ausencia completa de aire, asegurando de este modo la reproducibilidad de los resultados. El sistema lo prepararon, con vistas a una fácil limpieza y montaje, en piezas intercambiables, consistiendo en esencia la idea de los autores en desplazar el aire totalmente de las conducciones del aparato con una corriente de gas nitrógeno, que no altera la amalgama y presionando sobre la columna de flujo para el goteo, igualmente con nitrógeno a presión.

J. B. RANGLES (24), ha preparado amalgamas por simple electrólisis, pasando, durante el tiempo que dura el proceso, corriente de nitrógeno a través de la disolución y sifonando la amalgama preparada por el capilar de goteo convenientemente acodado. J. HEYROVSKY (25), describe un

(23) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE: *Polarography*, 2.^a ed., pág. 504 (1952).

(24) J. B. RANGLES: *Faraday Soc. Discussion*, 1, 11 (1947).

(25) J. HEYROVSKY: *Anal. Chimica Acta*, 8, 197 (1953).

sistema muy sencillo para preparar las amalgamas. La célula electrolítica consiste en una ampolla de vidrio, en forma de peonza, que enlaza por el pico inferior, mediante un tubo de caucho, con el capilar. La salida está regulada por una pinza de presión.

Desde otro punto de vista, son de gran valor los estudios verificados por varios autores sobre las condiciones más favorables para la obtención de amalgamas con un gran número de metales. Quizás sea el más interesante y completo en este sentido el de R. BOCK y K. G. HACKSTEIN (26), cuyas experiencias sobre 20 metales les ha permitido establecer una serie de conclusiones sobre las mejores condiciones experimentales, rendimientos en el depósito, disoluciones electrolíticas apropiadas, tiempo, temperaturas, condiciones eléctricas, etc. H. CORIOU y colaboradores (27), para determinar impurezas metálicas en el uranio y calcio, describen un aparato para electrolizar dichas impurezas sobre un cátodo de mercurio que se renueva por goteo adicional y sifonación automática, la cual mantiene limpia y constante la superficie del cátodo. Sus experiencias, sobre seis metales diferentes, muestran que es posible llegar a unas condiciones en que se puede agotar totalmente el ión metálico presente en la disolución. Indican un tiempo de depósito doble para el Zn que para el Cd.

Goteo de las amalgamas

El flujo de las amalgamas a través de los capilares presenta efectos marcados de viscosidad que dificultan, a partir de una determinada concentración en metal, el goteo regular de la amalgama. J. HEYROVSKY y M. KALOUSEK (14), observaron que, al operar con amalgama de concentración superior al 0,005 %, aparecían ya irregularidades en el goteo, ocasionadas por la adhesión de la amalgama a las paredes del tubo capilar. En el trabajo de H. FURMAN y C. COOPER (15), se dan resultados obtenidos con amalgamas a concentración próxima de 0,008 %, con buenos resultados al parecer. Si se tiene en cuenta que, para ciertos metales, por ejemplo el Zn, una concentración de 0,005 % corresponde aproximadamente a 10^{-2} M y que los trabajos polarográficos se realizan a concentraciones menores (10^{-3} á 10^{-4} M), en general, el comportamiento de la amalgama, respecto a su aumento de viscosidad, no ha de presentar problemas difíciles de resolver.

(26) R. BOCK y H. G. HACKSTEIN: *Z. Anal. Chem.*, **138**, 339 (1953).

(27) H. CORIOU, etc.: *J. Chimie physique*, **48**, 55 (1951).

grando el rápido agotamiento del ión metálico que se ha de amalgamar. Respecto a la pureza del Hg, queda asegurada teniendo en cuenta que se ha sometido a una purificación electroquímica en medio ácido, seguida de una bidestilación al vacío.

Disoluciones electrolíticas

Como líquidos conductores se ensayaron las siguientes disoluciones: Ácidos clorhídrico, sulfúrico, acético y perclórico y los sulfatos amónico y sódico, dando los mejores resultados el ácido perclórico en concentración 0,1 M. En los restantes casos, sea por no reunir las condiciones de pureza absoluta necesaria en estos trabajos (presencia de Pb en el sulfúrico), o por efectos secundarios (formación de las amalgamas de los cationes alcalinos correspondientes), hubo de prescindirse de ellos.

Las sales de los metales a depositar, Cd y Zn, se añadieron en forma de los sulfatos correspondientes. Tanto el ácido perclórico, como las sales de Cd y Zn, eran productos P. A. Merck.

Amalgama de cadmio

Nos ha interesado operar con una concentración del metal en la amalgama, del orden que se emplea en polarografía ordinaria con los iones, para poder obtener resultados comparables. De acuerdo con esta idea, nos ha parecido aceptable una concentración de $0,6 \cdot 10^{-3}$ M, o sea, aproximadamente de un 0,001 %. Se ha obtenido electrolizando sobre 10 cc de Hg una disolución de 20 cc de perclórico 0,1 M y 0,6 cc de la disolución de Cd (II) 0,01 M.

El amperaje se mantuvo en torno a los 9 mA durante el tiempo de electrolisis, que fué de 8 horas, demostrado como suficiente, analizando oscilopolarográficamente el líquido residual, encontrando éste exento del ión a amalgamar.

Amalgama de zinc

Análogamente, sobre 10 cc de Hg, se electrolizó la mezcla de 20 cc de ácido perclórico 0,1 M y 2 cc de la disolución 0,01 M de Zn(II). Se obtiene una amalgama del orden de $2 \cdot 10^{-3}$ M en Zn. El paso de corriente y el tiempo de electrólisis, fué análogo al del Cd.

Manejo de las amalgamas

Durante la preparación de las amalgamas, el orificio de salida de la célula permanece cerrado mediante un tapón. Transcurrido el tiempo

de amalgamación y sin interrumpir la electrólisis, se une el tubo de goma de conducción con el vástago de salida de la célula, se dobla el tubo formando una U, y entonces, con el extremo de una varilla, se hace saltar el tapón, fluyendo así la amalgama por el tubo, hasta alcanzar un nivel de equilibrio. Después, bajando con cuidado el extremo de salida del tubo hasta que la amalgama queda rasante al orificio, se coloca el capilar, en cuyo momento puede invertirse y colocarse a una altura conveniente para lograr la velocidad de goteo deseada. Estas operaciones se facilitan empleando una goma de paredes gruesas, rica en caucho, que permite hacer poco gasto de la amalgama en la columna e ir viendo en cada momento la altura alcanzada por la amalgama en su interior. En estas condiciones, si previamente se ha desplazado el aire del tubo de goma mediante una corriente de nitrógeno, queda eliminado: 1.º la oxidación de la amalgama y 2.º la oclusión de burbujas de aire en la conducción, que dificulta el goteo.

Célula polarográfica

Se ha utilizado un modelo sencillo, de tipo tubo de ensayo ancho y corto (3 × 5 cm), con el cierre de tapón de goma provisto de los agujeros necesarios para el capilar, electrodo de referencia, borboteo de gas inerte, adición de líquidos, etc. El electrodo de referencia utilizado, es el de Calomelanos Saturado, con puente de ClK saturado, taponado en los extremos con papel de filtro.

A lo largo del trabajo, se han empleado capilares distintos. Uno de tipo barómetro marino, del equipo del polarógrafo Radiometer en uso en este laboratorio, y otro, preparado estirando suavemente un vástago de termómetro a la llama. En ambos casos, los tiempos de goteo empleados oscilan entre 2 y 6 segundos.

Circuito oscilo-polarográfico

Corresponde al diseñado en la fig. 2. A continuación reseñamos los diferentes elementos integrantes:

- S_1 y S_2 = rectificadores de Se de 125 V y 100 mA.
- R_1 y R_2 = resistencias variables de 10.000 ohms. que actúan de amortiguadores para el circuito primario de T_1 .
- R_3 = resistencia fija de 1.000 ohms. protectora de los potenciómetros P_1 y P_2 .
- P_1 y P_2 = potenciómetros divisores de la tensión de barrido (oscilación de alterna.

- T_1 = transformador con entrada simétrica para un oscilador de baja frecuencia.
 C_m = conmutador de cinco posiciones.
 D = rectificador doble diodo tipo 6H6 (filamento 6 V cc).
 S_3 y S_4 = diodos de germanio tipo IN59 y G53 (Sylvania).
 C = célula polarográfica.
 R_1 = resistencia de 400 ohms para lecturas de diferencia de potencial con tomas fraccionadas.
 G = galvanómetro.
 P_3 = potenciómetro de diseño especial, para lecturas de $E^{1/2}$ con precisión de $\pm 0,5$ mV.
 T_2 = transformador multiplicador.
 F_2 = caja de décadas en capacidades, del circuito desfasador.
 P_4, P_5, P_6 = reostatos en cascada, para la calibración del puente.
 B = acumulador de tres elementos.
 K = clavija para variar la resistencia del puente.

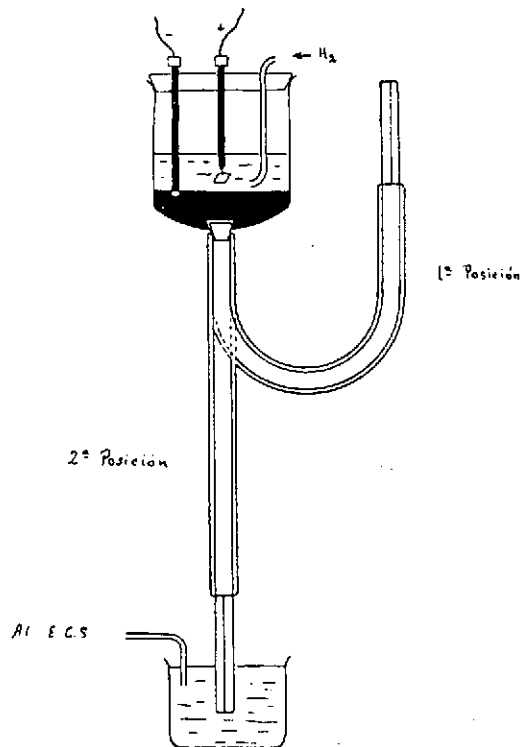


FIG. 2.—Circuito oscilopolarográfico

Todo el circuito va incluido en una caja de madera, quedando en el panel superior los mandos de los distintos potenciómetros, llaves de cambio y las entradas y bornas para las conexiones de la célula, potenciómetro de continua, placas del oscilógrafo, voltímetro a válvula, oscilador, etc. Los transformadores van blindados con pantallas electrostáticas para evitar señales externas.

Consiste esencialmente en:

a) un potenciómetro de continua, alimentado por una batería, que permite tomar potenciales desde 0 á -3 V.

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

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

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

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

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

El oscilógrafo, voltímetro a válvula y oscilador empleados en este estudio, son Philips, tipos GM3156.E, GM4132 y GM2307, respectivamente.

Técnicas de registro

Para determinar las modificaciones de la componente de alterna, al operar con los potenciales ondulados o semi-ondulados, hemos aplicado los métodos ya expuestos en otros trabajos y que resumimos a continuación.

1.º) Registro con base de tiempo senoidal.—Consiste en llevar sobre las placas verticales del oscilógrafo la componente de alterna, haciendo actuar simultáneamente en las horizontales un barrido de alterna de igual frecuencia. Cada ciclo de corriente determina la formación de una figura cerrada en la pantalla del oscilógrafo, en crecimiento constante durante la vida de la gota. Esta figura, prescindiendo de la deformación de tamaño debida al crecimiento de la gota, varía con el potencial de con-

tinua aplicado, lo que ofrece un método rápido para seguir por estas variaciones de forma geométrica de la figura, los procesos electródicos. Estas figuras se han registrado fotográficamente en los segundos finales (excepto que se diga otra cosa), de la vida de la gota, en los que apenas hay variación de forma por el crecimiento.

2.º) Registro con base de tiempo lineal.—Se logra, haciendo actuar la componente de alterna en estudio, sobre las placas verticales del oscilógrafo, suprimiendo el barrido horizontal. El registro de estas variaciones se logra, fotografiando la señal del oscilógrafo, con película en movimiento horizontal. Fijado el potencial de continua, se tiene así el desarrollo de la corriente durante el crecimiento de una gota.

3.º) Registro de $I \sim f(E)$.—Se obtiene por lectura en el voltímetro a válvula de la deflexión máxima por gota, para distintos valores de E fijados con el potenciómetro de continua. Al representar estos valores picos de corriente en función del voltaje, a lo largo del intervalo de potencial correspondiente a un proceso, se obtienen las curvas de campana, con máximos bien definidos.

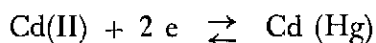
Registro fotográfico

Todas las fotografías, se han realizado con una cámara Cossor - 1428 provista de motor 1429, diseñada especialmente para acoplarse a estudios con oscilógrafo. La película utilizada ha sido Gevaert Gevapan 30.

RESULTADOS Y DISCUSION

III

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO



Fluoruro potásico 0,1 M

Agrupamos las figuras en base senoidal, correspondientes al empleo del Cd(Hg) en presencia de coloide, en las figuras 3 al 11, y en distintas condiciones de amplitud y frecuencia de la ondulación del potencial de alterna superpuesto. La comparación de forma de las figuras tomadas a potenciales equidistantes del de máxima simetría, muestran una gran reversibilidad del equilibrio $\text{Cd(II)} + 2 e = \text{Cd(Hg)}$ por su gran simetría; es posible, con un análisis más minucioso, observar desviaciones de trazado que no las hace totalmente superponibles girándolas 180°, resultando más abiertas las correspondientes a potenciales más negativos del de máxima simetría. No se acompañan las del Cd(II) por no presentar ningún dato de interés.

Las curvas de campana obtenidas con Cd(II) y Cd(Hg), son bastante concordantes, gráficas I a III. Muestran los máximos poco definidos y son de trazado simétrico, en especial las obtenidas con Cd(II). Los máximos de las curvas, aplicando voltajes semiondulados, coinciden prácticamente en el caso de Cd(Hg) y resultan diferentes en unas unidades al operar con el Cd(II); el resultar más deprimido el de la curva obtenida con la semiondulación positiva, indica la existencia de una ligera irreversibilidad en el proceso anódico, en estas condiciones. La adición de co-loide, gráfica II, al emplear amalgama, disminuye el paso de corriente y mejora las curvas obtenidas con las semiondulaciones, aunque insinúan todavía la irreversibilidad observada en el caso del Cd (II).

FLUORURO POTASICO 0,1 M

TABLA I

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M

$t = 5,2$ seg.; $T.^{\circ} = 16,5^{\circ}$

- V (E.C.S.)	I	I	I
0,300	44	22	22
0,350	42	21	21,5
0,400	41,5	19,5	21
0,450	46,5	19	27,5
0,500	59	19	44
0,550	82,2	24	52,5
0,570	—	—	53
0,600	93	44,5	52,5
0,620	93,5	—	—
0,650	92	50,5	48,5
0,670	—	51	—
0,700	79,5	49,5	24
0,750	59	48	21,5
0,800	46	25,5	21,5
0,850	40,5	22	21
0,900	36	21	21
0,950	35	21	21

TABLA II

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ Mt = 4,5 seg.; T.^a = 20°

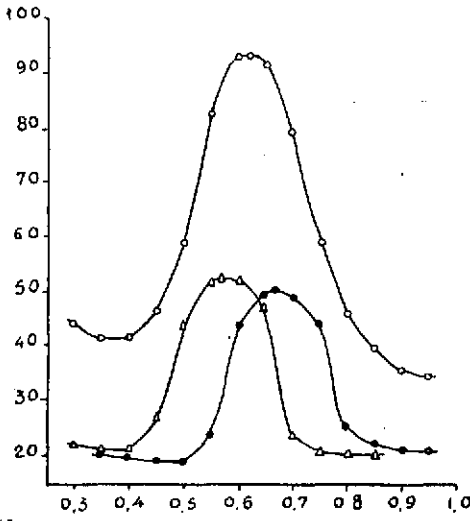
-V (E.C.S.)	I	I	I
0,350	30	16	16
0,400	36	16	21
0,450	50	18	35
0,500	71	27	41
0,550	74	39	41
0,570	75	—	—
0,600	73	40	38
0,650	65	38	24
0,700	48	32	18
0,750	35	21	17
0,800	32	18	—

FLUORURO POTASICO 0,1 M

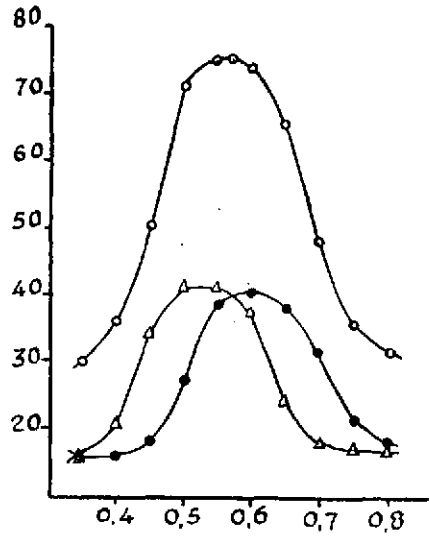
TABLA III

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 5,2 seg.; T.^a = 13°

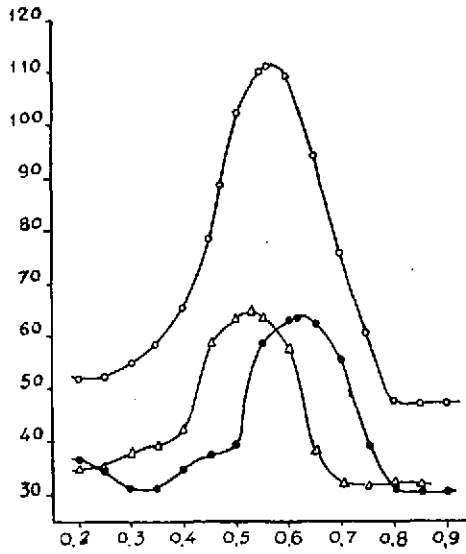
-V (E.C.S.)	I	I	I
0,200	52	36	35
0,250	52	34	35
0,300	55	31	38
0,350	58	31	39
0,400	65	35	42
0,450	78,5	37	59
0,500	102	39	63
0,525	—	—	64,5
0,550	110	58	63
0,560	111	—	—
0,600	109	62,5	57
0,615	—	63	—
0,650	94	62	38
0,700	76	55	32
0,750	60	39	32
0,800	47	31	32
0,850	47	30	31
0,900	47	30	31



Gráfica I



Gráfica II



Gráfica III



Cloruro potásico 0,1 M

Mostramos el estudio seguido con Cd(Hg) en esta disolución, en presencia de coloide, en las condiciones ordinarias de trabajo, registrando las figuras en el potencial de máxima y en potenciales equidistantes, figs. 12 a la 17. Hemos registrado la forma de la figura correspondiente al potencial de máxima simetría en los primeros momentos de la vida de la gota, pues debido a la mayor separación entre las ramas de la elipse, desviaciones de sólo 4 ó 5 mV en la precisión de potenciales, origina deformaciones asimétricas en la figura, que permiten la localización más exacta del potencial de máxima simetría.

De las figuras tomadas a potenciales equidistantes, cabe hacer análogo comentario al citado por el FK, resultando ligeramente más acusadas las diferencias de forma.

Las curvas de las gráficas IV y V son de un trazado simétrico con picos acentuados e igualdad de los máximos en las curvas obtenidas con potenciales semiondulados, lo cual revela un comportamiento reversible del equilibrio $\text{Cd(II)} + 2 e = \text{Cd(Hg)}$ en esta disolución fondo.

CLORURO POTASICO 0,1 M

TABLA IV

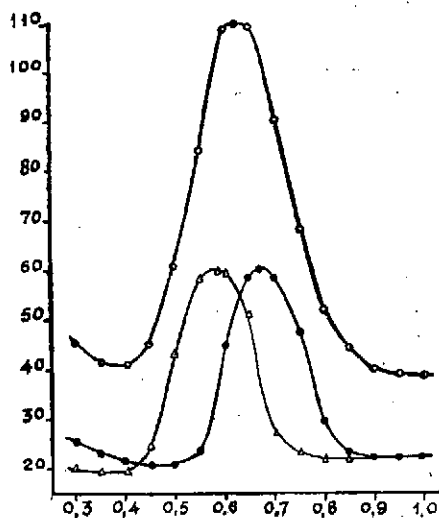
Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ Mt = 5,2 seg.; T.^a = 17,5°

-V (E.C.S.)	I	I	I
0,300	45	25	20
0,350	42	23	19,5
0,400	41	21,5	19,5
0,400	45,5	20,5	24
0,500	60,5	20,5	43
0,550	84	23	58,5
0,590	—	—	60
0,600	109	44,5	59,5
0,620	110	—	—
0,650	109	58,5	51
0,680	—	60	—
0,700	90,5	58,5	27
0,750	68	47,5	23
0,800	52	29	22
0,850	44	23	22
0,900	39	22	22,5
0,950	39	22	22,5
1,000	39	22	22

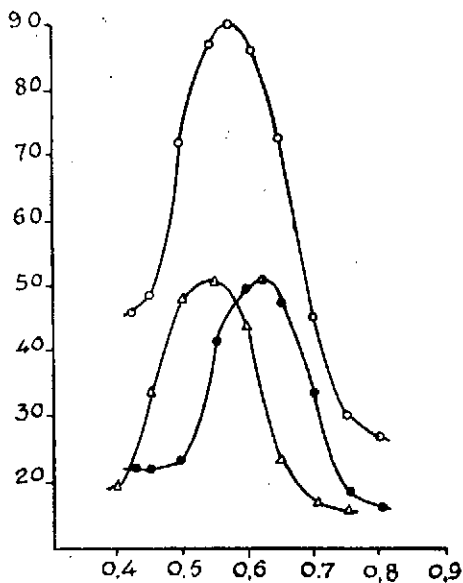
TABLA V

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M $t = 4,5$ seg.; $T^{\circ} = 20^{\circ}$

-V (E.C.S.)	I	I	I
0,400	—	—	20
0,425	46	22	—
0,450	48	22	34
0,500	72	24	48
0,550	87	42	51
0,585	90	—	—
0,600	86	49	44
0,625	—	51	—
0,650	73	47	23
0,700	45	34	17
0,750	30	18	16
0,800	27	16	—



Gráfica IV



Gráfica V

Bromuro potásico 0,1 M

Las curvas de campana en esta disolución fondo, gráficas VI y VII, nos muestran el comportamiento de la misma. El comienzo de todas ellas viene afectado por la corriente debida a la capacidad de la doble capa en esta disolución; en general, guardan buena simetría, mostrando sus valores de pico algo redondeados, más las de la amalgama que las del ión. Los máximos de las curvas obtenidas con los semiciclos, muestran un ligero predominio en la del semiciclo negativo, que indica una mayor velocidad en el proceso catódico, tanto al partir de la forma Cd(II) como de la Cd(Hg).

No se acompaña estudio con fotografías en el oscilógrafo, por no aportar datos de interés.

BROMURO POTASICO 0,1 M

TABLA VI

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ Mt = 5,2. seg.; T.^a = 16,5°

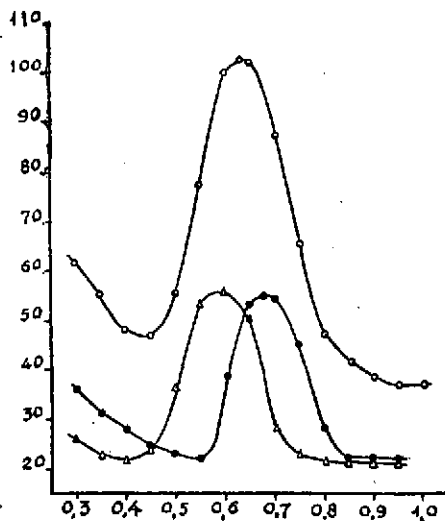
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,300	61,5	36	26
0,350	55	31	23
0,400	48	28	22
0,450	47	24	23
0,500	55	23	36
0,550	77	21,5	53
0,590	—	—	56
0,600	100	38,5	55,5
0,630	102,5	—	—
0,650	102	53	50
0,680	—	54,5	—
0,700	87	54	28
0,750	65	45	23
0,800	47	28	21,5
0,850	42	22	21,5
0,900	38	22	21,5
0,950	37	22	—

BROMURO POTASICO 0,1 M

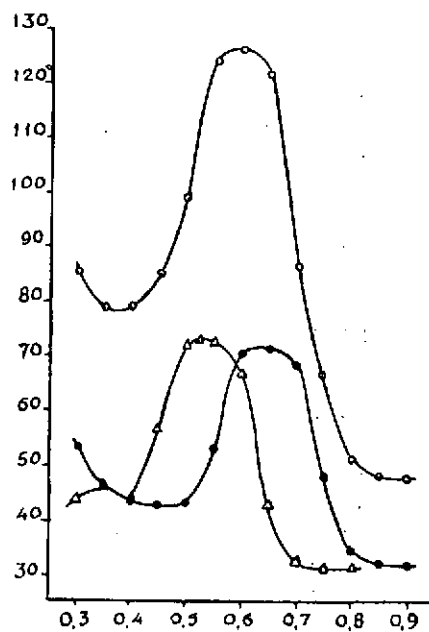
TABLA VII

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ $t = 5,2 \text{ seg.}; T.^{\circ} = 13^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,300	85	53	44
0,350	79	46	46
0,400	79	43	44
0,450	85	44	57
0,500	99	43	72
0,525	—	—	72,5
0,550	124	53	72
0,600	126	70	67
0,650	117	71,5	43
0,700	86	68	32
0,750	67	48	31,5
0,800	51	34	31,5
0,850	48	32	—
0,900	48	32	—



Gráfica VI



Gráfica VII

Ioduro potásico 0,1 M

Los registros de figuras, realizados en el orden ya citados, muestran mayores desviaciones en las simetrías de forma de las figuras de parejas equidistantes, con relación a la de los otros halogenuros vistos, en particular las tomadas a 120 mV del potencial de máxima simetría. Las figuras 18 al 22 corresponden al estudio y en ellas, la fig. 22, muestra superpuestas las correspondientes a los potenciales $-0,71$ y $-0,75$ V debido a que se tomaron inadvertidamente así.

El efecto de la disolución fondo, por su corriente de capacidad variable en el intervalo de establecimiento de las curvas, distorsiona notablemente el trazado de las mismas, como podemos apreciar en las gráficas VIII y IX. Lo más destacable es la carencia de picos definidos, apareciendo máximos muy achatados. Las alturas de las curvas con semicírculos, son prácticamente coincidentes a partir del Cd(II) y ligeramente superior la del semicírculo negativo partiendo de Cd(Hg), lo que indica una mayor rapidez del proceso de depósito.

IODURO POTÁSICO 0,1 M

TABLA VIII

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M $t = 5,2$ seg.; $T^{\circ} = 17,5^{\circ}$

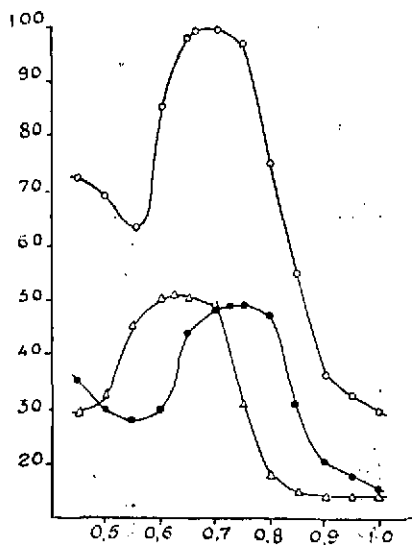
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,450	82,5	45,5	40
0,500	79	40	43
0,550	83	38	55,5
0,600	95,5	39,5	61
0,625	—	—	61,5
0,650	108	54	61
0,660	110	—	—
0,700	109	59	60,5
0,735	—	59,5	—
0,750	107,5	58,5	41
0,800	85	57,5	28
0,850	65	42	25
0,900	46	30	24,5
0,950	43	28	24
1,000	39	25	24

IODURO POTASICO 0,1 M

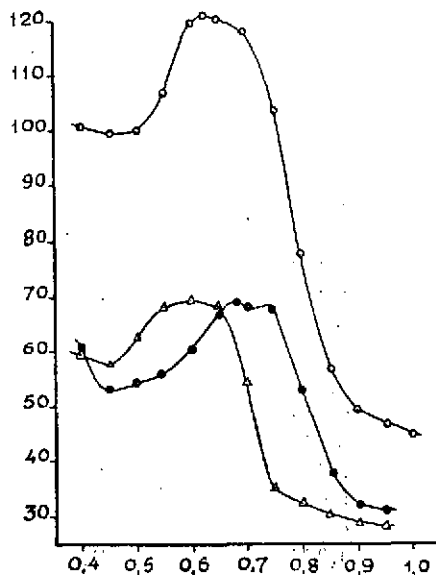
TABLA IX

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M $t = 5,2$ seg.; $T.^{\circ} = 12,5^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,400	101	61	60
0,450	100	53	58
0,500	100	55	63
0,550	107	56	69
0,600	120	60,5	69,5
0,630	121	—	—
0,650	120	68	69
0,690	—	69	—
0,700	119	68,5	55
0,750	104	68	35
0,800	78	53	33
0,850	57	38	31
0,900	50	32	29
0,950	47	31	29
1,000	45	—	—



Gráfica VIII



Gráfica IX

Hidróxido de litio 1 M

En esta disolución, debido a la precipitación del Cd(II) en forma de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, no es posible su estudio, ya que el Producto de Solubilidad de la especie disminuye en tal grado la concentración del ión, que su reducción no modifica la figura fondo. Al operar con Cd(Hg) es posible llegar al equilibrio amalgama-ión cadmio, que sufrirá la reacción secundaria de precipitación del Cd(II) capaz de alterar la reversibilidad del proceso primario. Acompañamos los registros fotográficos correspondientes a unas condiciones tales de la ondulación superpuesta, que manifiesta claramente tanto la asimetría de formas, como la supremacía de las deformaciones anódicas sobre las catódicas. Este bloqueo de los Cd(II) se manifiesta, no sólo en la disminución del alargamiento de las mitades inferiores de las figuras, sino en el hecho curioso del aumento considerable de la vida de la gota, que llega incluso a duplicarse en los potenciales más positivos del de máxima simetría, que corresponde a la zona en que empieza a alcanzarse la velocidad límite de difusión del Cd en la amalgama hacia la superficie de la gota electrodo. Figuras 23 a la 29.

Este impedimento de la caída de la gota, se debe a la formación de una película de $(\text{OH})_2\text{Cd}$ en el entorno de la misma, que altera la tensión superficial del Hg amalgamado, reteniéndola hasta un valor de crecimiento muy superior.

La gráfica X representa la curva de campana en esta disolución fondo obtenida con Cd(Hg). Podemos observar que no presenta la simetría típica de los procesos reversibles; las ramas de la izquierda, de predominio del proceso anódico, caen de modo lento, lo que nos indica la existencia de una irreversibilidad en el proceso $\text{Cd}(\text{Hg}) = \text{Cd}(\text{II}) + 2e$ motivada por la precipitación de parte de los iones formados en la disolución de la amalgama, en la interfase amalgama-disolución, en forma de $(\text{OH})_2\text{Cd}$. Las ramas de la derecha presentan por el contrario una marcha normal de procesos rápidos. La irreversibilidad pues, surge al rebasar el potencial de máxima simetría hacia potenciales menos negativos.



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE VETERINARIA
BIBLIOTECA

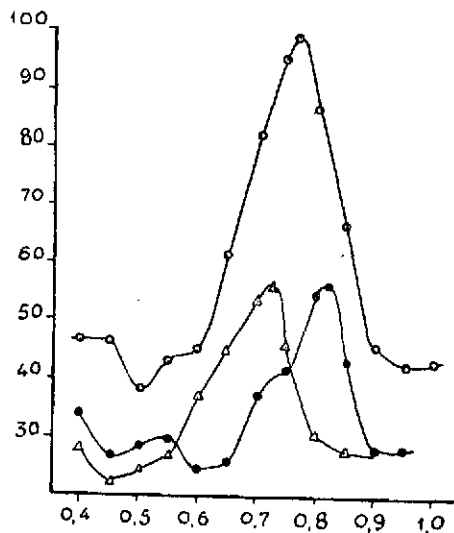


HIDROXIDO DE LITIO 1 M

TABLA X

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M
 t = anormal; T.^a = 13°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,400	47	34	28
0,450	47	27	23
0,500	38	28	25
0,550	43	30	27
0,600	45	25	37
0,650	62	26	45
0,700	82	37	54
0,725	—	—	56
0,750	94,5	42	46
0,765	99	—	—
0,800	87	55	30
0,820	—	56	—
0,850	67	43	28
0,900	45	28	28
0,950	43	28	—
1,000	43	—	—



Gráfica X

Citrato de litio 0,1 M

Esta disolución fondo resulta ser para el Cd de las más favorables para la reversibilidad del equilibrio entre Cd(II) y la Cd(Hg). Damos las figuras del potencial de máxima y las equidistantes a 80 mV, figuras 30 a la 32, que como puede comprobarse son perfectamente superponibles.

Igualmente el estudio de las ondas de campana nos muestran esta disolución como excelente en orden a favorecer la reversibilidad del equilibrio estudiado. Su trazado es de una simetría perfecta y en particular partiendo del Cd(II), gráfica XI, los picos son muy acentuados; todo ello revela la gran rapidez de ambos procesos del equilibrio, que tiene prácticamente la misma velocidad en los dos casos, gráfica XII.

CITRATO DE LITIO 0,1 M

TABLA XI

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 5,2 seg.; T.^a = 15°

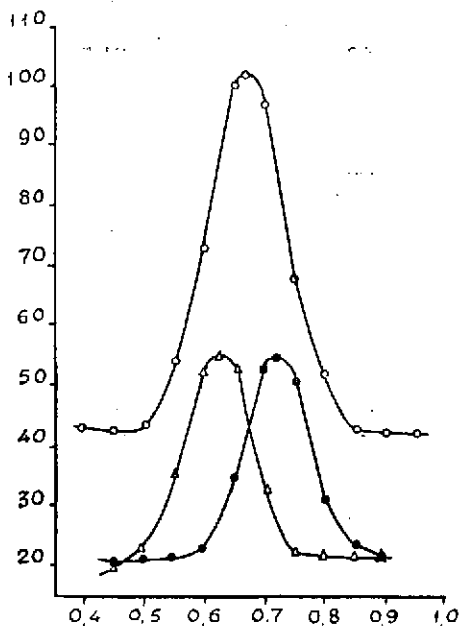
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,450	42	22	21,5
0,500	43	21,5	23
0,550	54,5	21,5	35,5
0,600	73	21,5	53
0,630	—	—	55,5
0,650	100	34,5	52,5
0,665	102	—	—
0,700	96	53	33
0,720	—	54,5	—
0,750	68	50,5	22
0,800	52	31	22
0,850	43	24	22
0,900	43	22	22
0,950	43	—	—

CITRATO DE LITIO 0,1 M

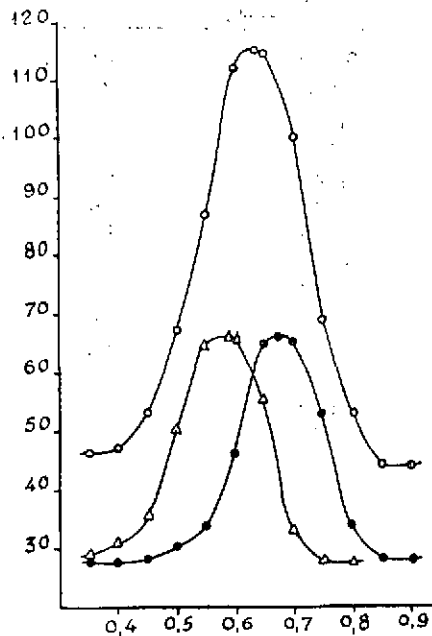
TABLA XII

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M $t = 5,2$ seg.; $T.^{\circ} = 12,5^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,350	46	28	29
0,400	47	27	30,5
0,450	53	28	35
0,500	67	32	50
0,550	87	33	64,5
0,590	—	—	66
0,600	112	46	65
0,640	115	—	—
0,650	114	65	55
0,675	—	65,5	—
0,700	100	65	33
0,750	69	53	28
0,800	53	34	28
0,850	44	28	—
0,900	44	28	—



Gráfica XI



Gráfica XII

Acido perclórico 0,5 M

Damos los resultados obtenidos en esta disolución fondo operando con el Cd(II) y el Cd(Hg), figs. 33 a 42, por presentarse ciertos detalles de interés que prueban un comportamiento irreversible en distintos sentidos, según se parta al establecer el equilibrio de uno u otro extremo. Aisladamente cada uno de estos estudios muestra divergencias de trazado en las fotografías tomadas a potenciales equidistantes. Lo interesante consiste en observar que, estos trazados de las figuras no se corresponden en ambos estudios, antes bien, resultan opuestos. Las formas de las figuras 33 y 34 del Cd(II), antes del potencial de máxima simetría, corresponden después de girar 180° a las figuras del Cd(Hg) a potenciales más negativos del de máxima simetría, fig. 42, y otro tanto con las figuras 37-38 y 39-40. Esto prueba que no hay coincidencia total en ambos sentidos del equilibrio, motivado por la naturaleza de la disolución fondo.

Las curvas de campana correspondiente a este estudio se presentan en las gráficas XIII y XIV. En general, el trazado de estas curvas es bastante simétrico y corresponde a un proceso rápido en ambos sentidos y de naturaleza bastante reversible.

Las curvas obtenidas al actuar los semiciclos ofrecen anomalías en cuanto a sus alturas de pico; partiendo del Cd(II) resulta más alta la de la derecha, o sea, la que se obtiene con el semiciclo positivo, ocurriendo lo contrario con la de Cd(Hg). Como normalmente, si no son iguales ambos máximos se debe a que el proceso no transcurre reversiblemente, en cuyo caso predomina el máximo de las curvas con el semiciclo que favorece el proceso catódico o anódico, según partamos de forma iónica o amalgama (semiciclos negativos o positivos), los resultados aquí obtenidos son distintos a lo que cabía esperar, volviéndose a manifestar, al igual que con las figuras cerradas, el comportamiento especial de esta disolución fondo.

Tales resultados ponen de manifiesto que existe una ligera irreversibilidad en el proceso catódico, cuando partimos para crear el equilibrio del Cd (II), pero en el caso de crearlo a partir de Cd(Hg), esta irreversibilidad se da en el proceso anódico o de disolución.

ACIDO PERCLORICO 0,5 M

TABLA XIII

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloide $t = 2,5$ seg.; $T^{\circ} = 18^{\circ}$

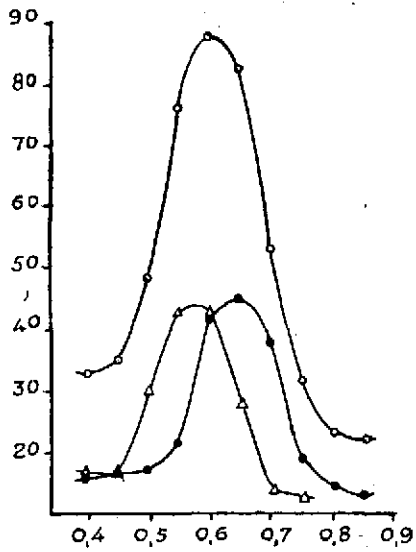
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,400	33	16	17
0,450	35	17	17
0,500	48	17	30
0,550	76	21	43
0,600	88	42	43
0,650	83	45	27
0,700	53	38	14
0,750	32	19	13
0,800	23	14	—
0,850	22	13	—

ACIDO PERCLORICO 0,5 M

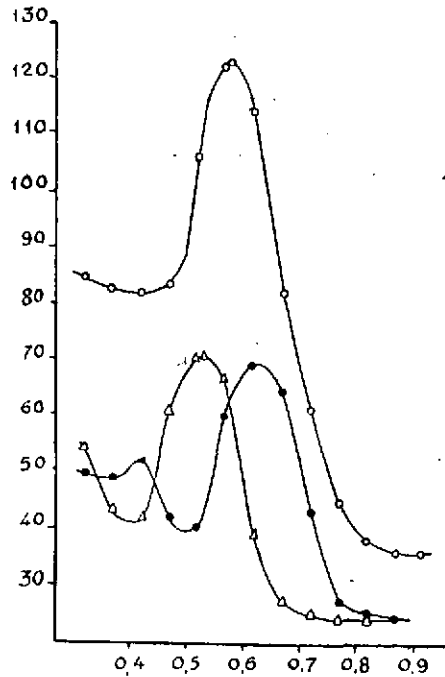
TABLA XIV

Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M $t = 5,2$ seg.; $T^{\circ} = 12^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,320	85	50	54
0,370	83	49	43
0,420	82	52	42
0,470	83,5	42	61
0,520	106	40	70
0,530	—	—	71
0,570	122	60	67
0,578	123	—	—
0,620	114	69	39
0,670	82	64	27
0,720	61	43	25
0,770	45	27	24,5
0,820	38	25	24,5
0,870	36	24	24
0,920	36	24	—



Gráfica XIII



Gráfica XIV

Cloruro amónico-hidróxido amónico

Las gráficas XV y XVI muestran las curvas de campana del Cd(II) y el Cd(Hg) que resultan en esta disolución.

Poseen una buena simetría en el trazado de sus ramas mostrando picos bastante marcados; no obstante se aprecian diferencias en las alturas de las curvas obtenidas con los semiciclos, predominando en ambos casos la obtenida con el semiciclo negativo. Esto nos permite considerar que el equilibrio ión-amalgama ocurre en este electrólito fondo con bastante rapidez en ambos sentidos, siendo ligeramente superior la velocidad del proceso catódico o de depósito.

No acompañamos en este caso figuras oscilográficas, pues no aportan datos de mayor interés que los comentados a partir de las curvas de campana.

CLORURO AMONICO-HIDROXIDO AMONICO

TABLA XV

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ M

$t = 5,2$ seg.; $T.^{\circ} = 10^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,600	52	32	31
0,650	50	30,5	31
0,700	54	30	36,5
0,750	69	31	51,5
0,800	93	33	69,5
0,825	—	—	71,5
0,850	108	54	68,5
0,860	110	—	—
0,900	104	66,5	47
0,910	—	67,5	—
0,950	79	63,5	33
1,010	55	44	29
1,050	45	33	27
1,100	43	29	27
1,150	42	27	—



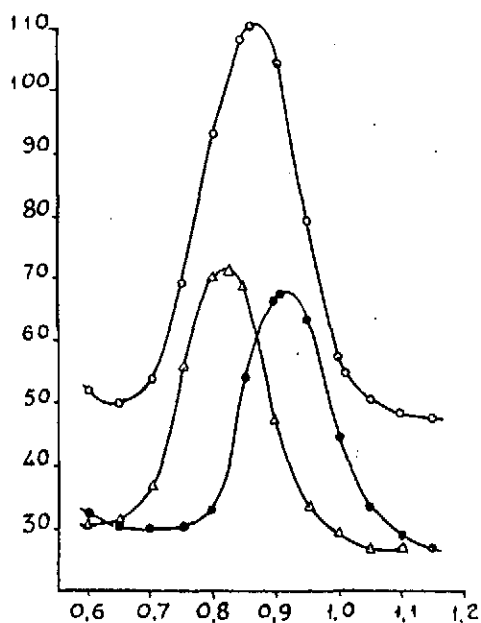
COLORURO AMONICO-HIDROXIDO AMONICO

TABLA XVI

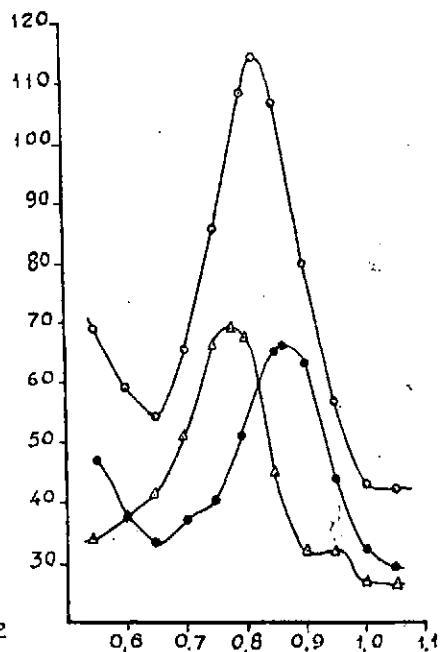
Cd(Hg) 0,6. 10⁻³ M

t = 5,2 seg.; T.^a = 12°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,550	69,5	49	34
0,600	59	38	37
0,650	54,5	33	41
0,700	66,5	37	51
0,750	86,5	40	67
0,775	—	—	69,5
0,800	109	51,5	67,5
0,815	115	—	—
0,850	107,5	65	45
0,890	—	66	—
0,900	80	63,5	32
0,950	57	44	32
1,010	43	31	27
1,050	43	29	27



Gráfica XV



Gráfica XIV



Sulfato de potasio 0,1 M

Las curvas de campana obtenidas a partir de ambas formas extremas del equilibrio se representan en las gráficas XVII y XVIII.

Poseen características muy análogas, tales como desarrollo simétrico de sus ramas, picos ligeramente redondeados y buena concordancia entre las alturas de los máximos en las curvas con potenciales semiondulados. Todo ello conduce a considerar que el equilibrio entre el ión Cd y el Cd amalgamado se establece en esta disolución con buena reversibilidad partiendo de una u otra forma del sistema.

El estudio de figuras en el oscilógrafo no se incluye, por no aportar datos de mayor interés que los expuestos.

SULFATO POTASICO 0,1 M

TABLA XVII

Cd(II) $0,6 \cdot 10^{-3}$ Mt = 5,2 seg.; T.^a = 15,5°

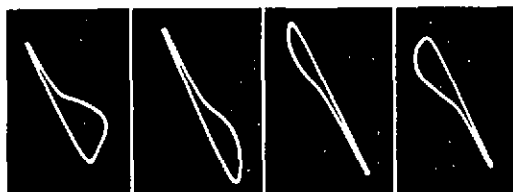
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,400	68	35,5	29
0,450	64	34,5	38
0,500	72	31	56
0,550	92	39	58
0,565	—	—	59
0,600	106	57,5	49
0,615	107,5	—	—
0,650	104	58	27
0,700	82	46,5	23
0,750	59,5	28	22,5
0,800	47	22	22
0,850	43	22	—

Figs. 3-7



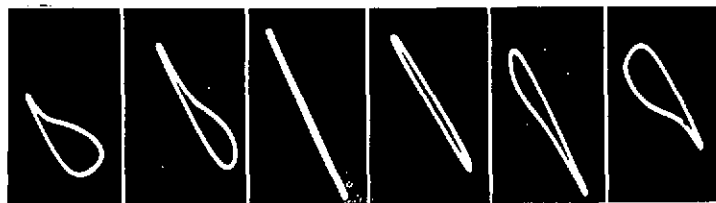
-0.45 -0.49 -0.57 -0.65 -0.69 V
 Cd(Hg) en FK 0,1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 11-8



-0.69 -0.65 -0.49 -0.45 V
 Cd(Hg) en FK 0.1 M; con coloide; 20 c.p.s. y 60 mV.

Figs. 17-12



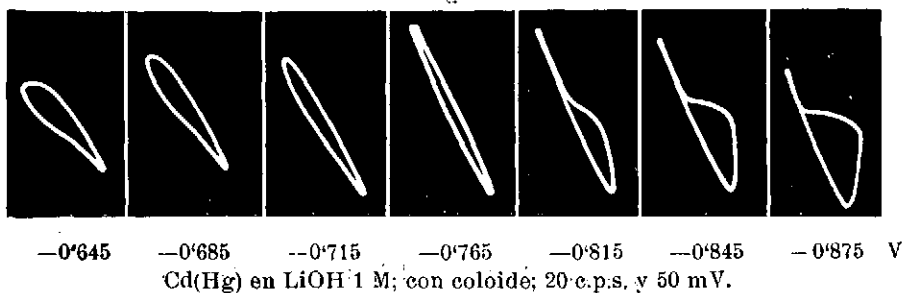
-0.70 -0.66 -0.58 -0.58 -0.50 -0.48 V
 Cd(Hg) en ClK 0.1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV

Figs. 18-22

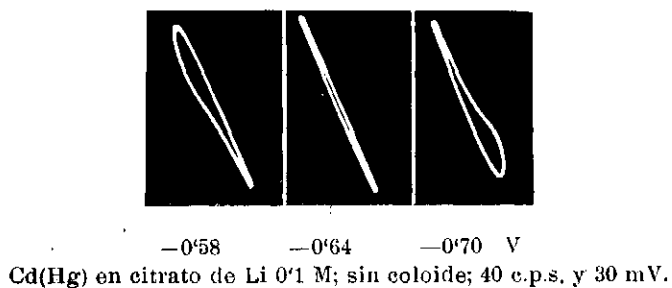


-0.55 -0.51 -0.63 -0.63 -0.71 y -0.75 V
 (final) (principio)
 Cd(Hg) en IK 0.1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV

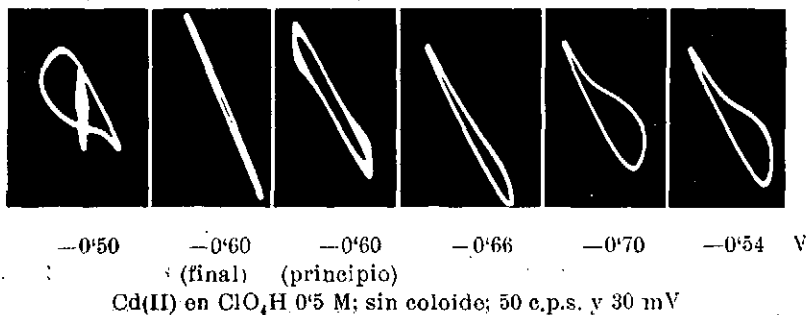
Figs. 23-29



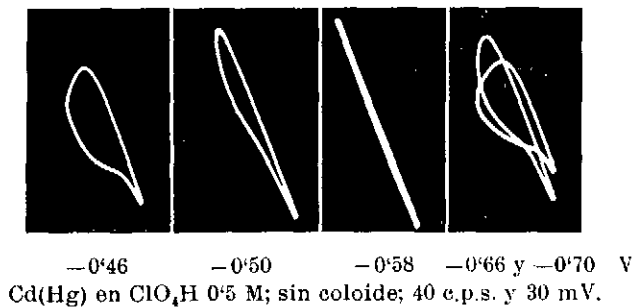
Figs. 30-32



Figs. 33-38



Figs. 39-42



NOTA.—Las figuras de —0'54 V del grupo 33-38 y la —0'66 y —0'70 V del grupo 39-42 están invertidas.

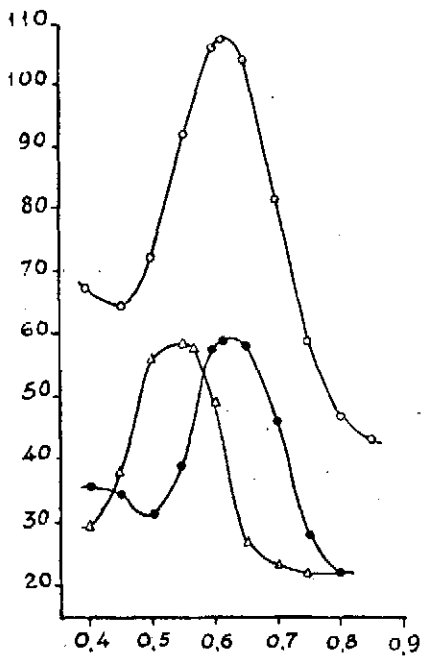
SULFATO POTASICO 0,1 M

TABLA XVIII

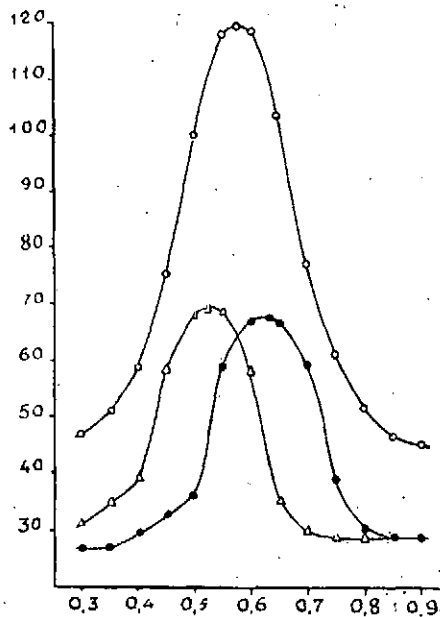
Cd(Hg) $0,6 \cdot 10^{-1}$ M

t = 5,2 seg.; T.^a = 13°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,300	47	27	31
0,350	51	27	35
0,400	59	30	39
0,450	75	33	58
0,500	100	36	68
0,525	—	—	69
0,550	118	58,5	68,5
0,575	119	—	—
0,600	118	67	58
0,635	—	67,5	—
0,650	103	66	35
0,700	77	59	30
0,750	61	39	29
0,800	52	30	—
0,850	46	29	—
0,900	45,5	29	—



Gráfica XVII

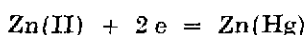


Gráfica XVIII



IV

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO



Fluoruro potásico 0,1 M

Las figuras correspondientes a esta disolución fondo nos la muestra como una de las más favorables para la reversibilidad del proceso $\text{Zn(II)} = \text{Zn(Hg)}$. Como puede observarse en las obtenidas con el Zn(II) , figuras 43 a la 48, aparece una gran simetría en las tomadas a potenciales equidistantes del de máxima; en las correspondientes al proceso de disolución, figuras 49-53, se nota un predominio de las deformaciones superiores de tipo anódico en las tomadas a valores más negativos que el potencial de máxima simetría con respecto a las deformaciones catódicas correspondientes. La adición de coloide, figuras 54 a la 57, no altera los resultados anteriores.

En las gráficas XIX y XX se representan las curvas de campana obtenidas a partir de Zn(II) y Zn(Hg) . Las primeras tienen un trazado de gran simetría, el pico de la curva obtenida con la ondulación completa es muy marcado, y las obtenidas con potenciales semiondulados son prácticamente superponibles. Las curvas de la amalgama son bastantes concordantes pero presentan una superioridad en la altura de la curva correspondiente a la semiondulación positiva. Estos datos corresponden a un establecimiento rápido del equilibrio $\text{Zn(II)} = \text{Zn(Hg)}$, apareciendo como más rápido el proceso anódico.

FLUORURO POTASICO 0,1 M

TABLA XIX

Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloide $t = 2,5$ seg.; $T.^{\circ} = 20^{\circ}$

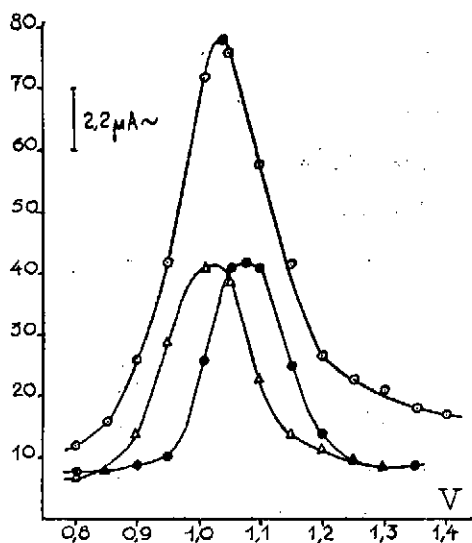
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	12	8	7
0,850	16	8	8
0,900	26	9	14
0,950	42	10	29
1,010	72	26	41
1,040	78	—	—
1,050	76	41	39
1,075	—	42	—
1,100	58	41	23
1,150	42	25	14
1,200	27	14	12
1,250	23	10	10
1,300	21	9	9
1,350	18	9	9
1,400	17	—	—

FLUORURO POTASICO 0,1 M

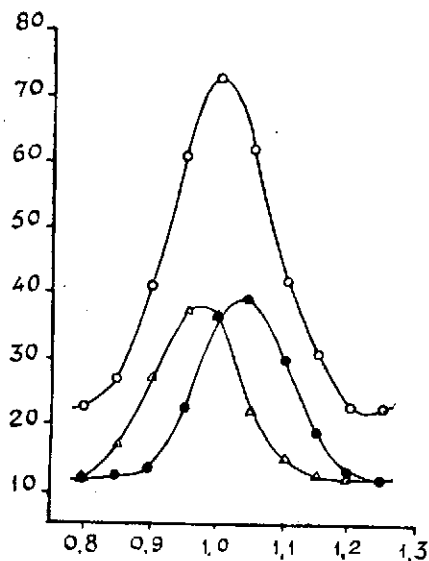
TABLA XX

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloide $t = 3,7$ seg.; $T.^{\circ} = 20^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	23	12	12
0,850	27	12	17
0,900	41	13	27
0,950	61	22	37
1,010	73	36	36
1,050	62	39	22
1,100	42	30	15
1,150	31	19	13
1,200	23	13	12
1,250	23	12	—



Gráfica XIX



Gráfica XX

Cloruro potásico 0,1 M

Por las figuras 58 a la 72 vemos que la marcha del proceso ofrece, en esta disolución fondo, cierta diferencia manifiesta entre las fotografías tomadas a potenciales equidistantes, las cuales se acentúan en las correspondientes a 120 mV a derecha e izquierda del potencial de máxima simetría. En las obtenidas con Zn(II), se nota menos diferencia entre las deformaciones anódicas y catódicas que con las obtenidas a partir de Zn(Hg) en las cuales predomina la parte anódica. La presencia de coloide al operar con Zn(Hg) elimina las oscilaciones que se producen durante el crecimiento de la gota y que se observan en las fotografías obtenidas a potenciales más positivos del de máxima simetría. Por otra parte esta adición de coloide tiende a igualar las formas de las figuras a potenciales equidistantes, figs. 70 y 71, no obstante siguen siendo más acentuados los alargamientos superiores, anódicos, de las figuras.

El estudio de las curvas correspondientes se dá en las gráficas XXI y XXII. Estas curvas de campana nos muestran un comportamiento del equilibrio $Zn(II) = Zn(Hg)$ muy análogo al que tienen en disolución fondo de FK, es decir, que se acomoda rápidamente a los cambios impuestos por la ondulación del potencial, exaltándose ligeramente el proceso de disolución en el caso de partir de la amalgama de Zn al establecer el equilibrio.

CLORURO POTASICO 0,1 M

TABLA XXI

Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 2,6 seg.; T.^a 20°

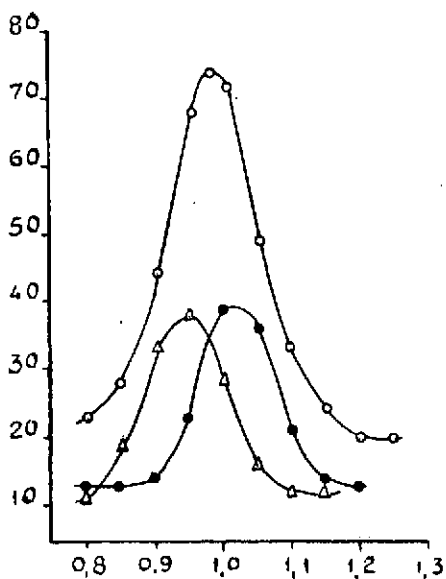
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	19	12	10
0,850	19	11	10
0,900	27	11	16
0,950	45	11	32
1,010	70	29	36
1,025	72	—	—
1,050	70	37	31
1,100	56	35	17
1,150	38	24	12
1,200	23	15	11
1,250	19	11	—
1,300	18	11	—

CLORURO POTASICO 0,1 M

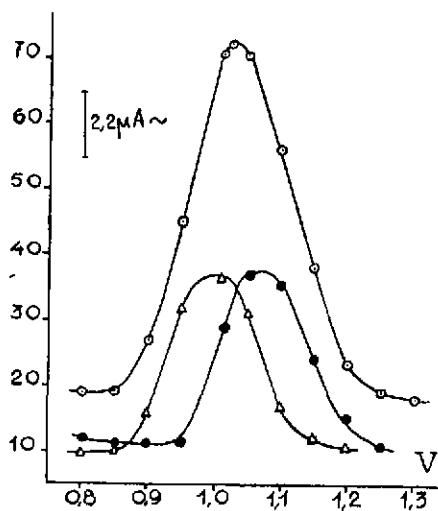
TABLA XXII

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 3,7 seg.; T.^a = 20°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	23	13	11
0,850	28	13	18
0,900	44	14	33
0,950	68	23	38
0,980	74,5	—	—
1,010	72	39	28
1,050	49	36	16
1,100	33	21	12
1,150	24	14	12
1,200	20	13	—
1,250	20	—	—



Gráfica XXI



Gráfica XXII

Bromuro potásico 0,1 M

Al operar sin coloide, figuras 73 a la 78 y 85 a la 89, se observa una gran simetría de formas, sobre todo al emplear Zn(II). En el caso de la amalgama de Zn, esta simetría es grande en las fotografías tomadas a 80 mV a uno y otro lado del potencial de simetría; en cambio, se pierde en las obtenidas a 120 mV, figuras 85 y 89. La adición de coloide (goma arábica) motiva en este caso la aparición de efectos interesantes, cuales son la alteración de la reversibilidad en el proceso de depósito del Zn(II), figuras 79 a la 84; obsérvese la falta de correspondencia entre las figuras equidistantes; es curioso en cambio que con las obtenidas con Zn(Hg) no se notan diferencias de formas exaltándose tan sólo, relativamente, la parte anódica frente a la catódica, figuras 90 a la 93.

Las curvas de campana, gráficas XXIII y XXIV, son de trazado perfectamente simétrico, siendo prácticamente superponiblese las curvas obtenidas con potenciales semi-ondulados. Todo ello prueba la naturaleza reversible del equilibrio en estudio en esta disolución fondo.

BROMURO POTASICO 0,1 M

TABLA XXIII

Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 2,3 seg.; T.^o = 20°

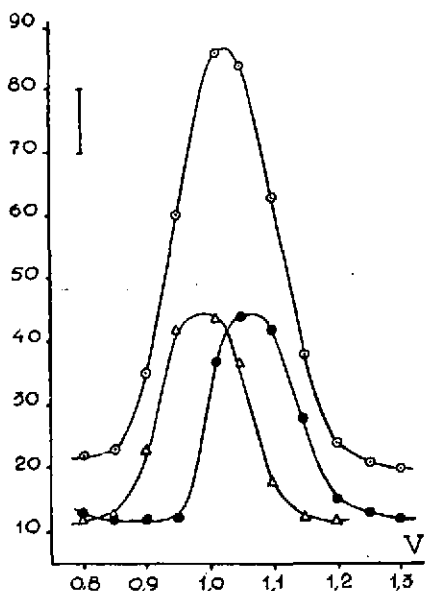
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	23	13	12
0,850	23	12	13
0,900	35	12	23
0,950	60	12	42
1,010	86	37	44
1,050	84	44	37
1,100	63	42	18
1,150	38	28	13
1,200	24	15	12
1,250	21	13	—
1,300	20	12	—

BROMURO POTASICO 0,1 M

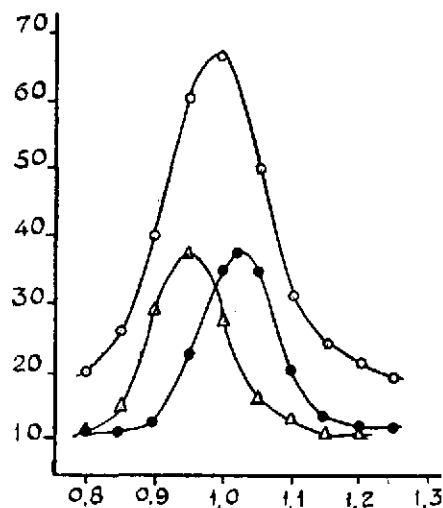
TABLA XXIV

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 3,7 seg.; T.^o = 20°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	20	11	11
0,850	26	11	15
0,900	40	12	29
0,950	60	23	37
0,960	—	—	38
1,000	67	35	27
1,030	—	37	—
1,050	50	35	15
1,100	31	20	13
1,150	24	13	11
1,200	21	12	11
1,250	19	11	—



Gráfica XXIII



Gráfica XXIV

Ioduro potásico 0,1 M

Los resultados son prácticamente análogos a los obtenidos con la disolución de cloruro y bromuro potásico. Damos las figuras 94 a la 102, perteneciente al Zn amalgamado, operando sin coloide y con él. Se mantiene una marcada reversibilidad en las proximidades del potencial de máxima simetría que se altera en los potenciales equidistantes más alejados. La adición de coloide altera la equivalencia de los alargamientos anódico y catódico de las figuras, destacando los anódicos. Prescindiendo de la distorsión que causa en el principio de las curvas de campana la capacidad de la disolución fondo, estas curvas obtenidas partiendo de Zn(II) y Zn(Hg), gráficas XXV y XXVI, respectivamente, manifiestan una gran simetría, valores de pico acusados y buena equivalencia entre las curvas obtenidas con los potenciales semi-ondulados, lo que está de acuerdo con un comportamiento análogo al ya comentado para la disolución de BrK, o sea, resulta perfectamente reversible.

IODURO POTASICO 0,1 M

TABLA XXV

Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 2,5 seg.; T.^a = 20°

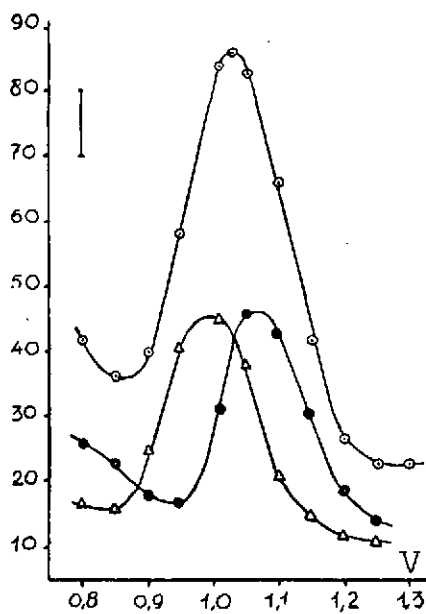
- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	42	26	17
0,850	33	23	16
0,900	40	18	25
0,950	58	17	41
1,010	84	31	45
1,030	86	—	—
1,050	83	46	38
1,100	66	43	21
1,150	42	31	15
1,200	27	19	12
1,250	23	14	11
1,300	23	—	—

IODURO POTASICO 0,1 M

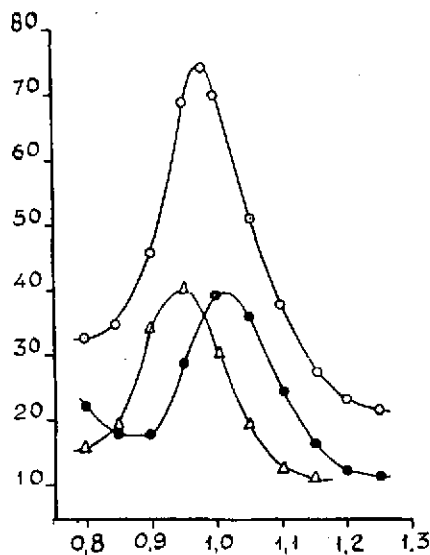
TABLA XXVI

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 3,7 seg.; T.^a = 20°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	33	22	16
0,850	35	18	19
0,900	46	18	34
0,950	69	29	40
0,980	74	—	—
1,000	70	39	30
1,050	51	36	19
1,100	38	24	12
1,150	27	16	11
1,200	23	12	—
1,250	21	11	—
1,300	20	—	—



Gráfica XXV



Gráfica XXVI

Cloruro amónico-hidróxido amónico

Tiene lugar en esta disolución fondo la formación de un complejo de Zn amoniacal, cuyo potencial de reducción aparece a un valor más negativo que el del Zn(II), lo que impide a tales potenciales, que se verifique el proceso anódico, en tanto que al trabajar con Zn(Hg), los iones Zn(II) formados experimentan la complejación, lo cual altera la reversibilidad del proceso sencillo $\text{Zn(Hg)} \rightleftharpoons \text{Zn(II)}$. Al comparar las figuras que se obtienen con el ión y con la amalgama, se observa que los impulsos de la corriente, manifestados en forma de amplitud de los picos de las figuras son más acusados en los debidos al proceso de depósito o catódico, que los motivados por el proceso anódico o de disolución, como se manifiesta en las deformaciones marcadas para el caso del Zn(II), figuras 103 a la 108. En el estudio con Zn(Hg) en condiciones normales de trabajo, 40 c. p. s. y 30 mV de amplitud de oscilación, puede apreciarse la inexistencia de deformaciones en la parte inferior de las figuras tomadas a potenciales más positivos del de máxima simetría, lo que indica la rápida desaparición de los Zn(II) formados, para formar el complejo amoniacal. (Figs. 117 a la 121).

Acompañamos un estudio del efecto producido al variar la frecuen-

cia y amplitud de la onda de alterna superpuesta, que prueba la existencia conjunta de los dos fenómenos anódico y catódico en una misma figura. Se puede observar la semejanza de formas, si se comparan las figuras obtenidas en estas condiciones, en orden creciente y decreciente de potenciales, de las fotografías del Zn(Hg) y Zn(II) respectivamente (figs. 109 y 127; figs. 110 y 126; figs. 112 y 125; figs. 113 y 124; figs. 115 y 123; figs. 116 y 122), existiendo para el potencial intermedio, alrededor de $-1,25$ V, una identidad de figura correspondiente a un tipo de elipse con sus dos picos iguales de largos, pero sin la continuidad típica de las figuras del potencial de máxima simetría.

Las figuras 128 al 130 se han obtenido tratando de poner de manifiesto el pico anódico, inexistente durante el depósito del Zn(II) en el complejo amoniacal a consecuencia del potencial en que ocurre esta descarga. La figura 128 se ha tomado en $-1,05$ V y por la inexistencia de depósito en este potencial, tiene la forma de las figuras fondo típicas. La figura 130 se ha tomado en $-1,40$ V y muestra el pico catódico típico del proceso de depósito. La figura 129 se ha tomado en los últimos momentos de la vida de la gota, pasando rápidamente el potenciómetro desde $-1,40$ a $-1,05$ V, una vez que se había producido sobre la gota parte de la amalgama de Zn por el proceso catódico de descarga, en el intento de ver el pico anódico del fenómeno. Como puede verse y era de esperar, el Zn(Hg) formado durante el tiempo de la vida de la gota en que hemos permitido depositarse al Zn(II) por el potencial que teníamos aplicado, vuelve a disolverse, lo que se manifiesta por el pico anódico o superior de la figura. Resumiendo diremos que en $-1,05$ V no hay depósito ni disolución; en $-1,40$ V hay depósito pero no disolución, pero si desde este potencial y sobre una gota amalgamada, en los últimos instantes de su vida pasamos rápidamente a $-1,05$ V, nos aparecerá la disolución.

En la figura 131 se ha logrado registrar en base lineal, sobre una misma gota, el proceso de depósito de los iones amino-zinc, mitad derecha de la fotografía, y disolución del zinc depositado en dicho proceso, al pasar rápidamente el potencial a un valor menos negativo que facilita el fenómeno anódico (deformación superior de la figura).

En la gráfica XXVII se agrupan las curvas de campana obtenidas a partir de Zn(II), sin y con coloide. La primera, de gran simetría, tiene una rama de entrada de crecimiento lento y ramas descendentes muy bruscas; la adición de coloide hace más semejantes ambas ramas, exaltando la diferencia de alturas en las curvas con potenciales semiondulados a favor de la obtenida con el negativo, correspondiente al fenómeno de depósito.

Por otra parte, las curvas obtenidas con Zn(Hg) gráfica XVIII, manifiestan igualmente un trazado asimétrico y con un marcado predominio de la curva con la semionda positiva. Todo el estudio nos confirma la existencia, en cada caso, de procesos totalmente irreversibles que corresponden a cada uno de los sentidos en que se inicie el equilibrio $Zn(II) = Zn(Hg)$.

CLORURO AMONICO-AMONIACO 1 M -1 M (C)

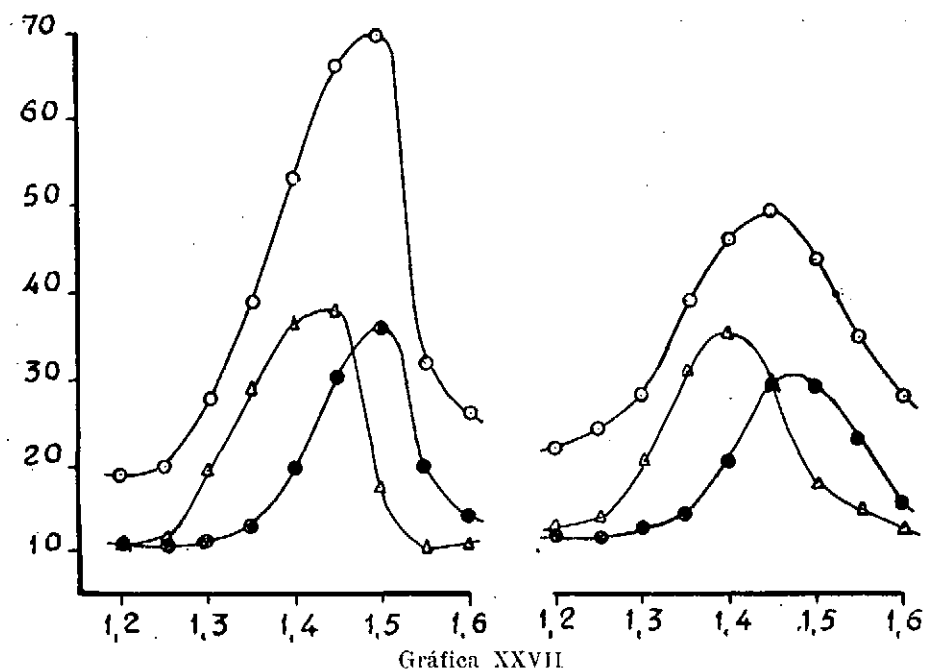
TABLA XXVII

Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloide				Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M			
t = 2,5 seg.; T. ^a = 20°				t = 2,5 seg.; T. ^a = 20°			
-V(E.C.S.)	I	I	I	-V(E.C.S.)	I	I	I
1,200	19	11	11	1,200	22	12	13
1,250	20	11	12	1,250	24	12	14
1,300	28	11	20	1,300	28	13	21
1,350	39	13	29	1,350	39	14	39
1,400	53	20	36	1,400	46	21	35
1,450	66	30	38	1,450	49	29	29
1,500	70	36	18	1,500	49	29	18
1,550	32	20	11	1,550	35	23	15
1,600	26	14	11	1,600	28	16	13

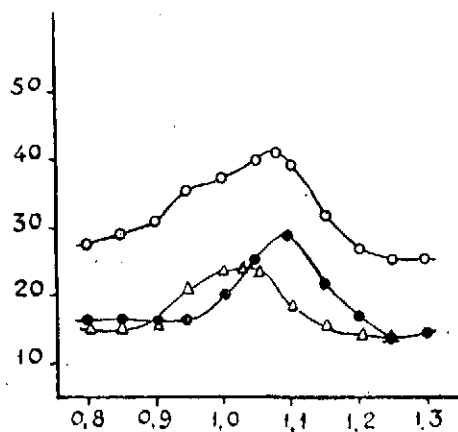
CLORURO AMONICO-AMONIACO 1 M -1 M (C)

TABLA XXVIII

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloide			
t = 3,7 seg.; T. ^a = 20°			
-V(E.C.S.)	I	I	I
0,800	28	16	15
0,850	29	16	15
0,900	31	16	17
0,950	35	16	21
1,000	37	20	23
1,030	—	—	24
1,050	40	25	23
1,080	41	—	—
1,100	39	29	18
1,150	32	22	15
1,200	27	17	14
1,250	25	14	14
1,300	25	14	—



Gráfica XXVII



Gráfica XXVIII

Hidróxido de litio 1 M

El interés de esta disolución fondo nos ha inducido a estudiar más ampliamente su comportamiento que el de las restantes. El Zn(II) es transformado en ión zincato en presencia de hidróxidos, por ello el que nos encontremos, no con el equilibrio $\text{Zn(II)} + 2 e = \text{Zn(Hg)}$, sino con el zincato = Zn(Hg) , que ha de diferir de aquel tanto en lo que respec-

ta al potencial como en su naturaleza. Por otra parte, dada la existencia de unas fases de descomposición o formación del ión zincato, han de aparecer iones $Zn(II)$, cuya presencia debería ser acusada en el proceso de disolución al operar con amalgamas, si la velocidad de formación del ión zincato fuera inferior a las frecuencias de barrido de la componente de alterna superpuesta en la experiencia. Hemos enfocado el estudio, tratando de observar la aparición de esta fase reversible $Zn(Hg) = Zn(II)$, modificando para ello la amplitud y la frecuencia de la ondulación de alterna superpuesta. Tanto los resultados obtenidos con iones zincato, como los de disolución del $Zn(Hg)$ en el $OHLi$ 1 M, dan figuras auténticamente irreversibles. Los primeros con deformaciones exclusivamente por la parte inferior de la figura (procesos catódicos marcados y rápidos) y las figuras de amalgama, muestran las deformaciones exclusivamente por la parte superior (procesos anódicos marcados y rápidos); los potenciales de máxima deformación no coinciden, como era de esperar ya que el equilibrio es zincato = $Zn(Hg)$, siendo el del zincato más negativo en unos 400 á 500 mV. Aparecen por tanto separados por un intervalo de potencial los procesos zincato $\rightarrow Zn(Hg)$ ($-1,50$ V) y el $Zn(Hg) \rightarrow$ zincato ($-1,10$ V), pero dada la rapidez con que ocurren, hemos podido hacerlos aparecer simultáneamente en la misma figura por modificación de la frecuencia y amplitud de la ondulación de alterna superpuesta. Las figuras del zincato son las 132 a la 144 y se han tomado con una amplitud de 30 mV, variando en estas condiciones la frecuencia. En general, apenas aparecen los picos superiores correspondientes al proceso anódico, no obstante se ve claro que con 20 c. p. s. se insinúa dicho proceso (fig. 138). Al aumentar la amplitud de la onda a 50 mV, se hace un estudio análogo de modificación de frecuencia, como muestran las figuras 145 a la 152. En este caso, el fenómeno anódico es apreciable y tanto más cuanto menor es la frecuencia, lo que prueba el efecto de exaltación debido a la lentitud de la oscilación del barrido de alterna (frecuencias bajas). Las figuras 153 a la 159 recogen las modificaciones de los oscilogramas trabajando con una gran amplitud de onda, 90 mV. Vemos que se puede llegar a obtener figuras en las que ambas formaciones (anódica y catódica) lleguen a ser iguales. No obstante, es de notar la separación existente entre las ramas izquierda y derecha de los picos de la figura, o sea, se pierde la forma elíptica típica de la figura en los potenciales de máxima corriente obtenidas con procesos auténticamente reversibles.

Los resultados obtenidos empleando $Zn(Hg)$ son en todo correspondientes, pero invirtiendo el sentido de las deformaciones que en este caso son por la parte superior, debido al carácter anódico del proceso que las motiva. Con una amplitud de ondulación de 30 mV, se ha seguido el pro-

ceso empleando dos frecuencias distintas; la primera serie, figuras 160 a la 171, con 50 c. p. s., no muestran la existencia en tales condiciones de fenómeno catódico, pero al reducir la oscilación a 25 c. p. s., figuras 172 a la 183, se aprecia la presencia de fenómeno catódico, desde $-1,35$ V, correspondiente al depósito de los iones zincato formados tras del proceso de disolución del $Zn(Hg)$. La superposición de ambos extremos del equilibrio, $Zn(Hg) =$ zincato, se logra claramente variando la amplitud de la oscilación a 50 mV, figuras 184 a la 190. Con frecuencia de 50 c. p. s. se logra una iniciación catódica desde $-1,25$ V; si reducimos ahora la frecuencia a valores más lentos, 25 c. p. s., figuras 191 a la 197, ambos fenómenos, catódico y anódico, llegan a mostrarse equivalentes en $-1,35$ V aproximadamente, si bien la figura no presenta la elipse típica, igual que ocurre si se emplea $Zn(II)$.

En la fig. 198, con base de tiempo lineal, el registro b) se ha obtenido manteniendo fijo el potencial de continua en el valor indicado. El desarrollo de los semiciclos superiores corresponde a un proceso marcadamente anódico. El registro a), es en su primera parte idéntico al anterior, habiendo desplazado luego rápidamente el cursor del potenciómetro a un valor más negativo alcanzando el potencial de depósito de los iones zincato formados por el proceso anódico, siendo debido el pico en la mitad inferior a la inversión del sentido del fenómeno electrodoico.

Como dato interesante presentamos las fotografías de las figuras obtenidas empleando simultáneamente $Zn(Hg)$ y $Zn(II)$ complejoado en forma de zincato y a una concentración igual, en las figuras 199 a la 202. Estas figuras manifiestan una simetría distinta de las obtenidas en procesos reversibles. En $-1,15$ V, el fenómeno anódico se hace máximo, correspondiendo la figura en $-1,55$ V a la de máxima deformación catódica. En los potenciales intermedios, la intensidad de ambos fenómenos disminuye, llegando a un potencial en que se igualan dichos procesos, dando entonces una figura simétrica, de menos amplitud en sus deformaciones que la de cualquiera de los procesos aisladamente.

En las gráficas XXIX y XXX, podemos ver las curvas de campana en esta disolución fondo. Partiendo de $Zn(II)$, nos muestra un pequeño incremento de corriente que corresponde a un proceso lento, la falta de simetría en la curva, especialmente de la obtenida con la onda completa y el predominio de la curva producida por la semionda negativa.

Los fenómenos al operar con $Zn(Hg)$, bien sea sin coloide o con coloide, manifiestan pequeños incrementos de corriente e intervalos de curva muy amplios, carencia de simetría y predominio de la curva debida a la semionda positiva. Como en el caso del Cloruro Amónico-Hidróxido Amónico, revelan estos resultados la existencia de dos procesos distintos, ambos irreversibles, correspondientes a la iniciación del equilibrio

en las formas iónica o amalgamada. La existencia de estos procesos se observa claramente en la gráfica XXIX-XXX, obtenida con una mezcla de igual concentración de iones y amalgama de Zn, en donde los dos máximos corresponden a los potenciales a los cuales cada uno de los procesos se manifiesta más intensamente.

HIDROXIDO DE LITIO 1 M

TABLA XXIX

Zn(II) $1 \cdot 10^{-3}$ M ; sin coloidet = 3,4 seg.; T.^a = 18,4°

- V (E. C. S.)	I	I	I
1,200	22	12	12
1,250	23	12	13
1,300	26	12	17
1,350	32	13	22
1,375	—	—	23
1,400	35	16	22
1,450	33	19	18
1,475	—	20	—
1,500	32	19	15
1,550	29	16	14
1,600	26	15	14
1,650	25	14	—

HIDROXIDO DE LITIO 1 M

TABLA XXX

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 3,7 seg.; T.^a = 20°Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ Mt = 3,7 seg.; T.^a = 20°

-V(E.C.S.)	I	I	I	-V(E.C.S.)	I	I	I
0,900	26	12	14	0,850	28	13	14
0,950	28	13	15	0,900	29	13	15
1,000	32	14	18	0,950	32	14	16
1,050	37	17	19	1,000	33	14	17
1,100	38	20	18	1,050	35	16	17,5
1,150	35	21	17	1,100	37	18	18
1,200	34	20	17	1,150	38	19	18,5
1,250	33	19	16	1,200	37	20	18
1,300	30	18	13	1,225	—	20,5	—
1,350	27	16	11	1,250	35	20	16
1,400	23	13	10	1,300	33	19	14
1,450	20	10	—	1,350	30	17	12
1,500	18	10	—	1,400	26	13	11
				1,450	22	12	11
				1,500	20	11	—
				1,550	20	11	—

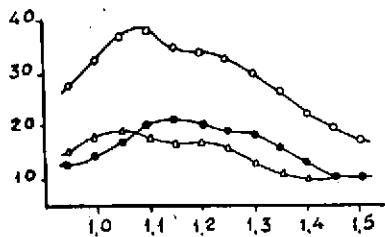
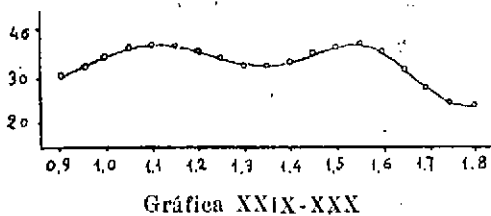
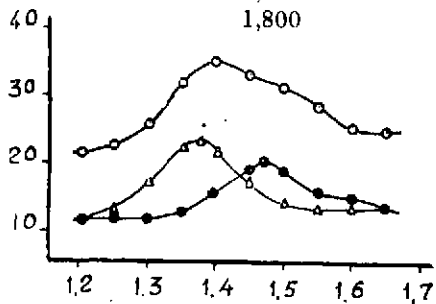
HIDROXIDO DE LITIO 1 M

TABLA XXIX-XXX

Zn(II) + Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-8}$ M; sin coloide

t = 3,7 seg.; T.^a = 20°

-V(E. C. S.)	I
0,900	31
0,950	33
1,000	35
1,050	37
1,100	37,5
1,150	37,5
1,200	36,5
1,250	35
1,300	33
1,350	33
1,400	34
1,450	35,5
1,500	37
1,550	38
1,600	36
1,650	32
1,700	28
1,750	25
1,800	24



Gráfica XXX



Sulfocianuro potásico 1,0 M

Presentamos las fotografías con el Zn(II) y Zn(Hg), que corresponden a las figuras en el potencial de máxima simetría y las tomadas a dos potenciales equidistantes del mismo, figs. 203 a la 218. En ellas queda visible la gran simetría de forma de las figuras a dichos potenciales equidistantes, lo que prueba la reversibilidad del equilibrio $Zn(II) = Zn(Hg)$ en esta disolución fondo. Las figuras 208 a la 210 y 216 a la 218, tomadas en el potencial de máxima simetría actuando la onda superpuesta de alterna completa o cada uno de los semiciclos, confirman aún más esta reversibilidad.

Las gráficas XXXI y XXXII correspondientes a las curvas de campana, en esta disolución fondo, son bastante concordantes en su forma y simetría. Al comparar las alturas relativas de los máximos en las curvas tomadas con potenciales semi-ondulados, se aprecia una ligera superioridad del proceso catódico, tanto en el caso del Zn(II) como del Zn(Hg), lo cual altera ligeramente la reversibilidad del equilibrio.

SULFOCIANURO POTÁSICO 0,1 M

TABLA XXXI

Zn(II) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloidet = 3,4 seg.; T.^a = 18,4°

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	35	20	17
0,850	32	19	15
0,900	37	16	23
0,950	54	15	39
0,975	67	20	42
1,000	—	—	43
1,010	77	29	42
1,035	78	—	—
1,050	75	42	32
1,100	59	40	20
1,150	41	28	15
1,200	30	18	13
1,250	26	15	13
1,300	24	13	—

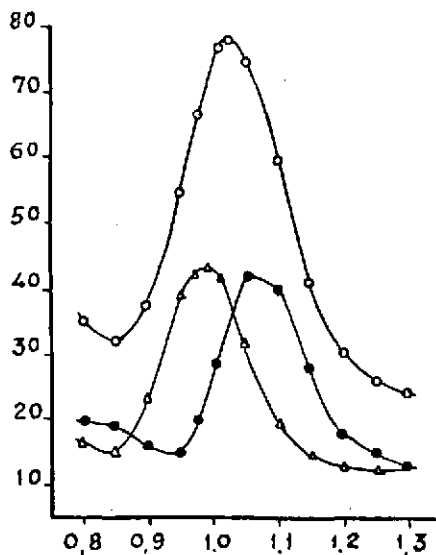
SULFOCIANURO POTASICO 0,1 M

TABLA XXXII

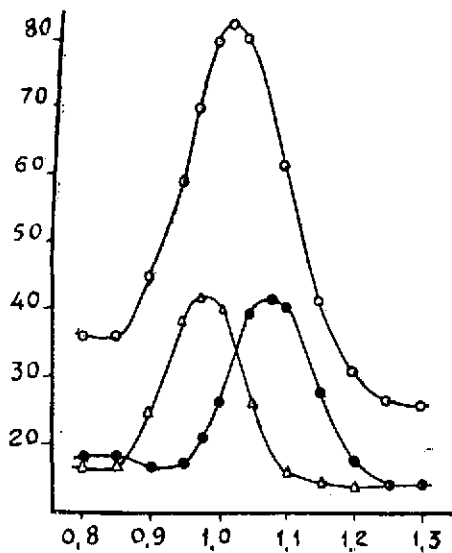
Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M

$t = 3,7$ seg.; $T.^{\circ} = 19^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	36	18	17
0,850	36	18	17
0,900	45	17	25
0,950	59	17	38
0,975	70	21	42
1,010	80	26	40
1,030	82	—	—
1,050	80	39	36
1,090	—	41	—
1,100	61	40	16
1,150	41	27	15
1,200	31	17	14
1,250	27	14	—
1,300	26	14	—



Gráfica XXXI



Gráfica XXXII



Acido perclórico 0,1 M

En esta disolución fondo (figs. 219-231), el equilibrio $Zn(II)=Zn(Hg)$ presenta tanto al operar con Zn iónico o amalgamado las características de procesos rápidos en ambos sentidos, pudiendo apreciarse pequeñas diferencias de forma en las figuras oscilográficas que prueban la precisión del método para registrar ligeras alteraciones en la reversibilidad de procesos electródicos, como puede apreciarse en las figs. 223 y 225. En las figs. 227 y 231, obtenidas con frecuencia y amplitud menor de ondulación, se aprecia una mayor aproximación a la reversibilidad perfecta.

El análisis de las curvas de campana, gráficas XXXIII y XXXIV, presenta claros desniveles en los valores de entrada y salida de las ramas, que no pueden atribuirse, como en otras disoluciones fondo, a distorsiones debidas a la capacidad de las mismas, pues como se observa en este caso son puestas según partamos del Zn iónico o amalgamado para establecer el equilibrio. El escalón más alto corresponde a los potenciales en que se alcanzan las corrientes de difusión límites (desde $-1,2$ V a valores más negativos para el Zn iónico y, desde $-0,85$ V a valores más negativos para el Zn iónico, y desde $-0,85$ V a valores más positivos para el Zn amalgamado). También es de señalar la falta de coincidencia de las curvas obtenidas con los potenciales semi-ondulados, siendo en cada caso predominante la correspondiente al sentido en que se inicia el equilibrio.

ACIDO PERCLORICO 0,5 M

TABLA XXXIII

$Zn(II) 2 \cdot 10^{-3}$ sin coloide
 $t = 2,9$ seg.; $T.^{\circ} = 18^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	23	13	12
0,850	22	13	11
0,900	27	13	16
0,950	46	13	33
0,975	58	14	38
1,010	73	18	40
1,040	78,5	—	—
1,050	78	36	35
1,100	74	37	24
1,100	74	37	24
1,150	45	28	18
1,200	35	20	15
1,250	32	17	15
1,300	32	16	15



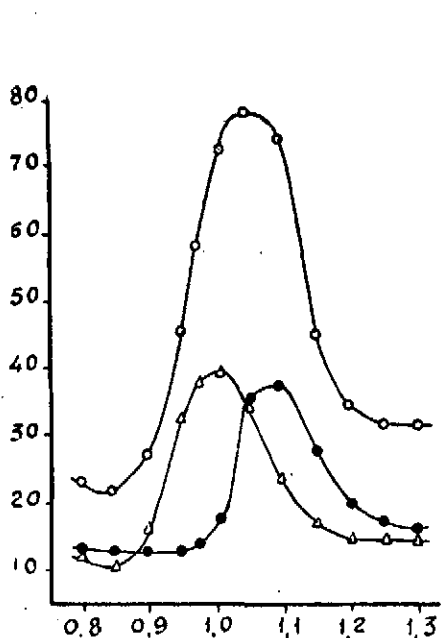
ACIDO PERCLORICO 0,5 M

TABLA XXXIV

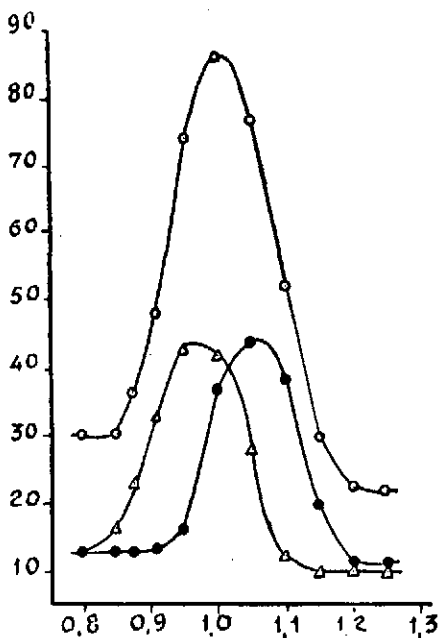
Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M; sin coloide

$t = 3,7$ seg.; $T^{\circ} = 20^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,800	30	13	13
0,850	30	13	16
0,875	36	13	23
0,900	48	13	33
0,950	74	16	43
1,000	86	37	42
1,050	77	44	28
1,100	52	38	12
1,150	30	20	10
1,200	22	11	10
1,250	22	11	—



Gráfica XXXIII



Gráfica XXXIV



Citrato de litio 0,1 M

El estudio de los oscilogramas en esta disolución fondo, al modificar las condiciones de frecuencia y amplitud de la onda de alterna superpuesta al potencial de continua, expone claramente el gran interés de esta técnica para conocer el comportamiento de ciertos procesos electroquímicos.

En esta disolución fondo los iones $Zn(II)$ forman complejo, con lo cual el potencial de depósito de estos nuevos iones se hace tan negativo, que no presentan reducción en el intervalo polarográfico ordinario. Al operar con la amalgama de Zn, forzosamente han de producirse iones $Zn(II)$ como primera etapa de disolución, los cuales, si la velocidad de formación del complejo es muy grande, irán siendo «eliminados» del equilibrio reversible $Zn(Hg) = Zn(II) + 2e$. La magnitud con que ocurra este proceso secundario se reflejará en asimetrías de forma en los oscilogramas. En las figuras 232 a la 236, obtenidas con 40 c. p. s. y el mando de amplitud de barrido en 40, se observa un predominio del proceso anódico, deducido a partir de la mayor deformación en las mitades superiores de los oscilogramas; no obstante, el proceso manifiesta parcialmente una cierta reversibilidad, lo que indica que una cierta proporción de los iones $Zn(II)$ quedan en el equilibrio que impone la oscilación del potencial sin llegar a formar complejo en tales condiciones.

Al reducir la frecuencia de la ondulación a 20 c. p. s. y el mando de la amplitud de barrido en 20, favorecemos experimentalmente la formación del complejo dado que hay tiempo suficiente para dicho proceso entre cada oscilación. En efecto, las figuras 242 a la 247 son, como puede observarse, marcadamente anódicas, no apareciendo prácticamente el proceso catódico, lo cual prueba que el transcurso de $1/20$ de segundo, es suficiente para la formación del completo Zn - citrato.

En estas condiciones experimentales se ha ensayado el efecto de añadir coloide a la disolución fondo. Las figuras son en general más reducidas de tamaño, lo que corresponde a un menor paso de corriente. El curso de las figuras 247 a la 252 hace ver los efectos de película, debidos al coloide presente, que conduce a acentuar la irreversibilidad del proceso.

Las figuras sin coloide antes del potencial de máxima corriente, presentan una multiplicidad de trazado por su parte superior, como puede observarse. Para esclarecer este fenómeno hemos recurrido al registro de la corriente en base de tiempo lineal.

En la figura 253, quedan registradas las variaciones de la componente de alterna a lo largo de la vida de una gota (téngase en cuenta que la escala de tiempo está cambiada de signo). Las oscilaciones y multiplici-

Figs. 43-48



-0.92 -0.96 -1.04 -1.04 1.12 1.16 V
 (final) (principio)

Zn(II) en FK 0.1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 49-53



-0.87 -0.91 -0.99 -1.07 -1.11 V
 Zn(Hg) en FK 0.1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 54-57



-0.88 -0.92 -1.08 -1.12 V
 Zn(Hg) en FK 0.1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 58-63



-0.905 -0.945 -1.025 -1.025 -1.105 1.145 V
 (final) (principio)

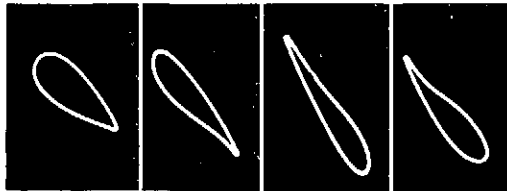
Zn(II) en ClK 0.1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 64-68



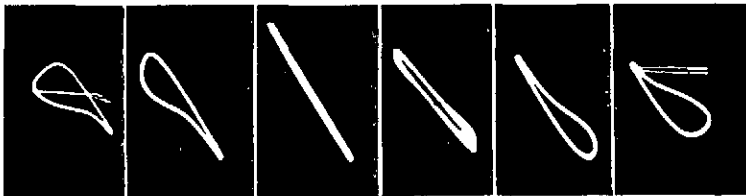
-0.36 -0.90 -0.98 -1.06 1.10 —
Zn(Hg) en ClK 0.1 M; sin coloide; 40 e.p.s. y 30 mV.

Figs. 69-72



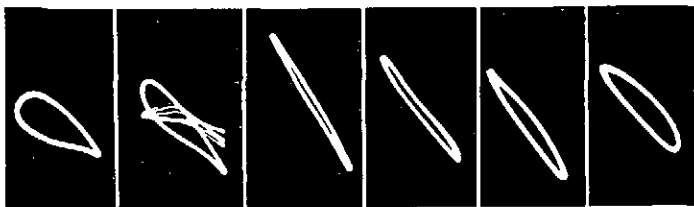
-0.86 -0.90 -1.06 -1.10 V
Zn(Hg) en ClK 0.1 M; con coloide; 40 e.p.s. y 30 mV.

Figs. 73-78



-0.905 -0.945 -1.025 -1.025 -1.105 -1.145 V
(final) (principio)
Zn(II) en BrK 0.1 M; sin coloide; 40 e.p.s. y 30 mV.

Figs 79-84



-0.905 -0.945 -1.025 -1.025 -1.105 -1.145 V
(final) (principio)
Zn(II) en BrK 0.1 M; con coloide; 40 e.p.s. y 30 mV.



Figs. 85-89



-0.865 -0.905 -0.985 -1.065 -1.105 V
Zn(Hg) en BrK 0.1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 90-93



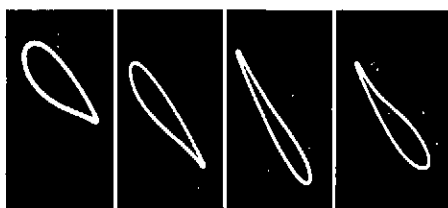
-0.865 -0.905 -1.065 -1.105 V
Zn(Hg) en BrK 0.1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 94-98



-0.86 -0.90 -0.98 -1.06 -1.10 V
Zn(Hg) en IK 0.1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 99-102



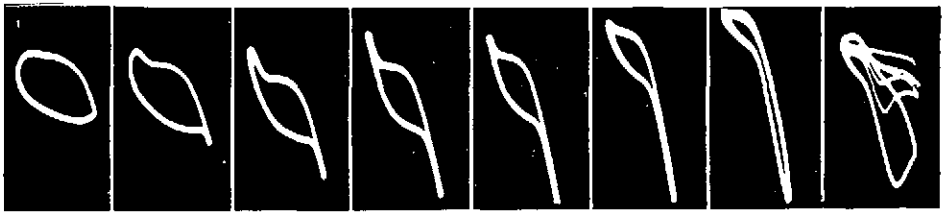
-0.86 -0.90 -1.06 -1.10 V
Zn(Hg) en IK 0.1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 103-108



-1.10 -1.35 -1.42 -1.50 -1.50 -1.58 V
 (final) (principio)
 Zn(II) en $\text{ClNH}_4-\text{NH}_4\text{OH}$; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 109-116



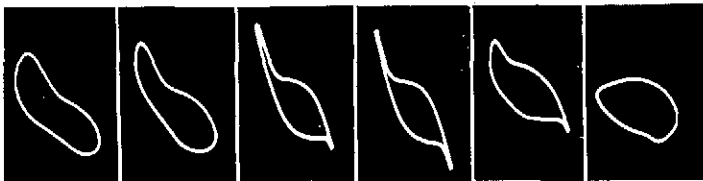
-1.10 -1.15 -1.20 -1.25 -1.30 -1.35 -1.42 -1.50 V
 Zn(II) en $\text{ClNH}_4-\text{NH}_4\text{OH}$; sin coloide; 15 c.p.s. y 60 mV.

Figs. 117-121



-0.96 -1.00 -1.08 -1.16 -1.20 V
 Zn(Hg) en $\text{ClNH}_4-\text{NH}_4\text{OH}$, sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 122-127



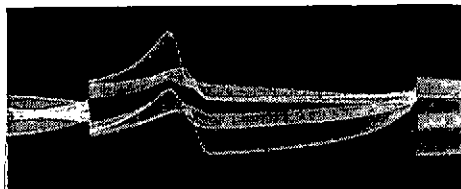
-1.00 -1.08 -1.16 -1.20 1.30 -1.40 V
 Zn(Hg) en $\text{ClNH}_4-\text{NH}_4\text{OH}$; sin coloide; 20 c.p.s. y 60 mV.

Figs. 128-130



-1.05 -1.05 -1.40 V
 Zn(II) en $\text{CINH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$; sin coloide; 50 c.p.s. red y 30 mV.

Fig. 131



$I=f(t)$ -1.45 V. (VS. E.C.S.)
 Zn(II) 2×10^{-3} M en $\text{CINH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$

Figs. 132-136



-1.26 -1.32 -1.40 -1.48 -1.54 V
 Zn(II) en LiOH 1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 137-140



-1.26 -1.32 -1.40 -1.48 V
 Zn(II) en LiOH 1 M; sin coloide; 20 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 141-144



-1.26 -1.32 -1.40 -1.48 V
 Zn(II) en LiOH 1 M; sin coloide; 15 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 145-147



-1.32 -1.40 -1.48 V
Zn(II) en LiOH 1 M; sin coloide;
40 c.p.s. y 50 mV.

Figs. 148-150



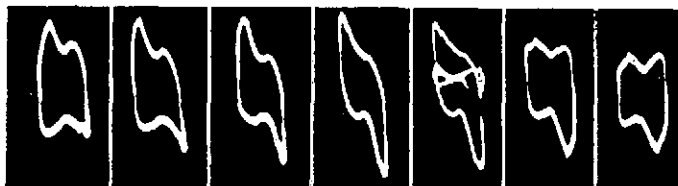
-1.32 -1.40 -1.48 V
Zn(II) en LiOH 1 M; sin coloide;
25 c.p.s. y 50 mV.

Figs. 151-152



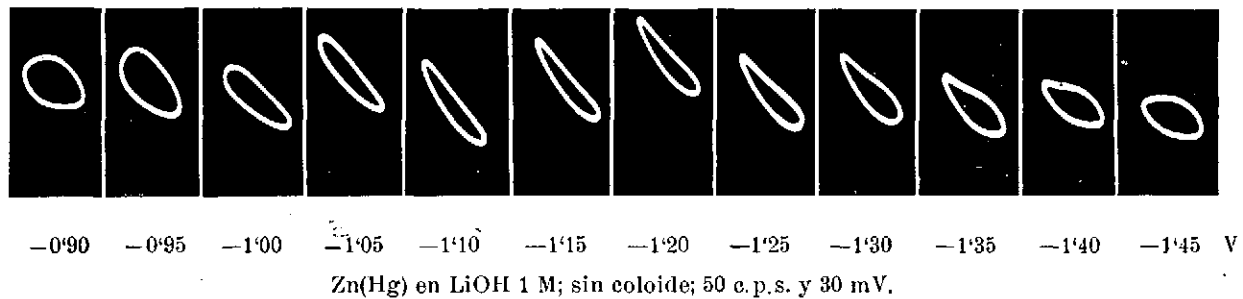
-1.32 -1.40 V
Zn(II) en LiOH 1 M; sin coloide; 15 c.p.s. y 50 mV.

Figs. 153-159

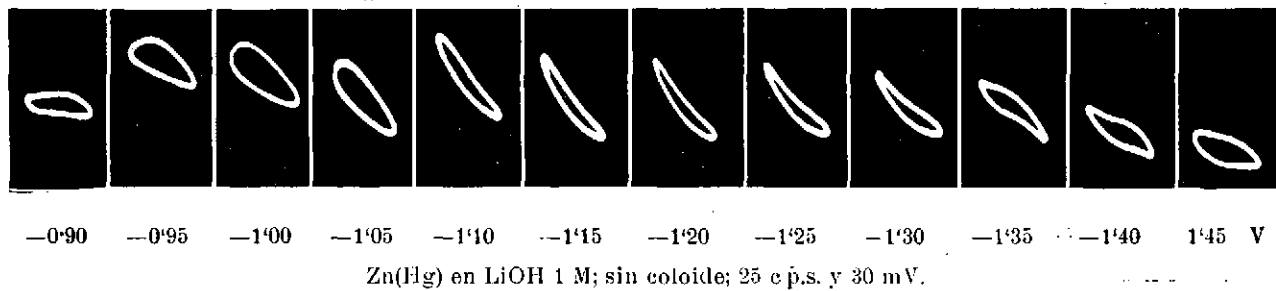


-1.10 -1.15 -1.25 -1.35 -1.40 -1.50 -1.55 V
Zn(II) en LiOH 1 M; con coloide; 50 c.p.s. red y 90 mV.

Figs. 160-171



Figs. 172-183



Figs. 203-207



-0'92 -0'96 -1'04 -1'12 -1'16 V
 Zn(II) en SCNK 0'1 M; sin coloide; 50 c.p.s. red y 30 mV.

Figs. 208-210



-1'04 V
 superior completa inferior
 Zn(II) en SCNK 0'1 M; sin coloide; 50 c.p.s. red y 30 mV.

Figs. 211-215



-0'91 -0'95 -1'03 1'11 1'15 V
 Zn(Hg) en SCNK 0'1 M, con coloide; 50 c.p.s. red y-30 mV.

Figs. 216-218



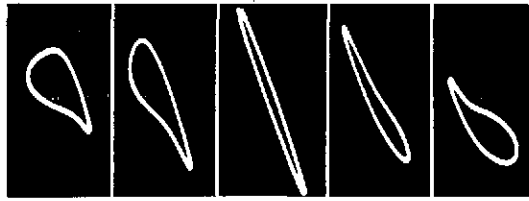
-1'03 V
 superior completa inferior
 Zn(Hg) en SCNK 0'1 M; con coloide;
 50 c.p.s. red y 30 mV.

Figs. 219-221



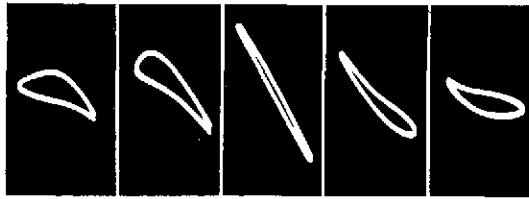
-0'96 -1'04 -1,12 V
 Zn(Hg) en ClO₄H 0'5 M; sin coloide;
 50 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 222-226



-0.89 -0.93 -1.01 -1.09 -1.13 V
Zn(Hg) ClO₄H 0.5 M; sin coloide; 50 c.p.s. y 30 mV.

Figs. 227-231



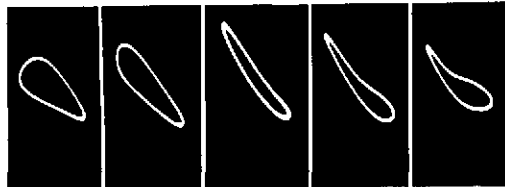
-0.89 -0.93 -1.01 -1.09 -1.13 V
Zn(Hg) en ClO₄H 0.5 M; sin coloide; 20 c.p.s. y 20 mV.

Figs. 232-236



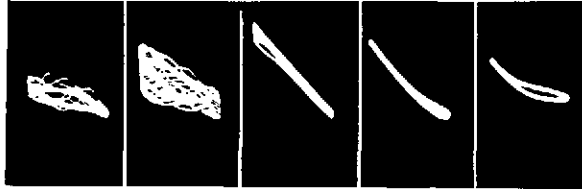
-0.86 -0.90 -0.98 -1.06 -1.10 V
Zn(Hg) en citrato de Li 0.1 M; sin coloide; 40 c.p.s. y 40 mV.

Figs. 237-241



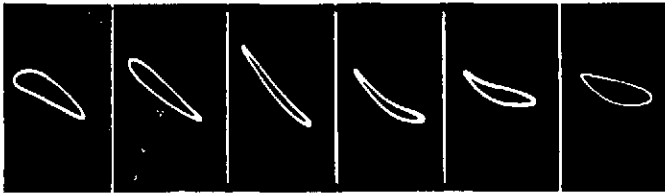
-0.86 -0.90 -0.98 -1.06 -1.10 V
Zn(Hg) en Citrato de Li 0.1 M; con coloide; 40 c.p.s. y 30 mV

Figs. 242-246



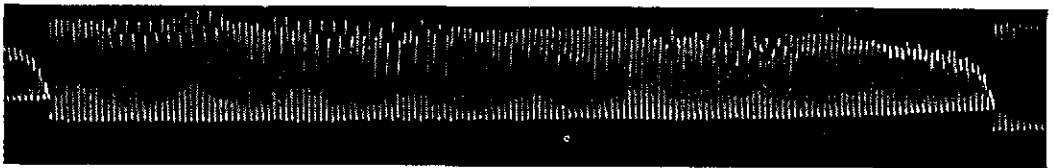
-0'86 -0'90 -0'98 -1'06 -1'10 V
Zn(Hg) en Citrato de Li 0'1 M; sin coloide; 20 c.p.s. y 20 mV.

Figs. 247-252



-0'86 -0'90 -0'98 -1'06 -1'10 -1'15 V
Zn(Hg) en Citrato de Li 0'1 M; con coloide; 20 c.p.s. y 20 mV.

Fig. 253



$I=f(t)$ -0'90 V (VS. E.C.S.)
Zn(Hg) en citrato de Li 0'1 M; sin coloide.

dad de trazado que aparecían en las figuras cerradas, responden, según este registro en base lineal de tiempo, a alteraciones en la parte superior de los semiciclos de la corriente. Por ser estos semiciclos los modificados por el proceso anódico, tales alteraciones han de corresponder a fenómenos secundarios en la disolución del Zn(Hg). Siendo el principal de ellos la formación, difusión, etc. del complejo Zn-citrato, esto nos indica que transcurre de un modo irregular existiendo ciclos (picos deprimidos) en los cuales el proceso de disolución del zinc queda como frenado y resultando en general alterados en mayor o menor grados por este efecto de resistencia la totalidad de los ciclos.

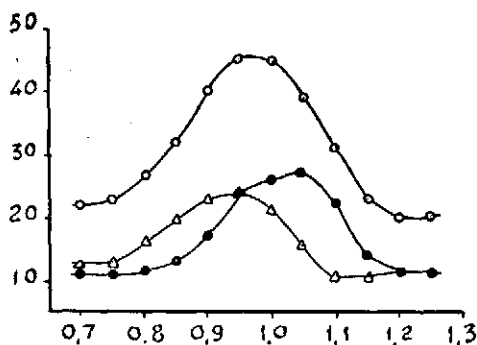
La irreversibilidad parcial encontrada a través del estudio realizado con las figuras del oscilógrafo, se traduce en las curvas de campana, gráfica XXXV, en una gráfica con trazado ligeramente asimétrico en sus ramas, cierta amplitud en el intervalo de curva y superioridad del máximo de corriente en la curva con la semionda positiva, lo que está de acuerdo con la naturaleza anódica característica del equilibrio en esta disolución.

CITRATO DE LITIO 0.1 M

TABLA XXXV

Zn(Hg) $2 \cdot 10^{-3}$ M $t = 3,7$ seg.; $T.^{\circ} = 20^{\circ}$

- V (E. C. S.)	I	I	I
0,700	22	11	12
0,750	23	11	13
0,800	27	12	16
0,850	32	13	20
0,900	40	17	23
0,950	45	24	24
1,000	45	26,5	22
1,050	39	27	16
1,100	31	22	11
1,150	23	14	11
1,200	20	11	—
1,250	20	11	—



Gráfica XXXV

V

COMENTARIO FINAL

Los resultados expuestos sobre el comportamiento de los equilibrios $\text{Cd(II)} = \text{Cd(Hg)}$ y $\text{Zn(II)} = \text{Zn(Hg)}$, en el electrodo de gotas, operando en diversas disoluciones fondo, partiendo de una u otra forma extrema, dejan en claro ciertos aspectos relacionados con la reversibilidad de dichos equilibrios al operar con la técnica de potenciales ondulados.

Dejando aparte las observaciones de detalle que a partir de las figuras oscilográficas y curvas de campana, nos han permitido precisar ligeras irregularidades en las oscilaciones del equilibrio a potenciales equidistantes al de máxima simetría, hemos encontrado para ambos equilibrios un comportamiento reversible en la mayor parte de las disoluciones fondo, existiendo una coincidencia de resultados, tanto si el equilibrio en la interfase metal-disolución se crea a partir de forma iónica o de la amalgama. Esto nos indica, para casos reversibles:

1.º) Que el equilibrio se establece entre ambas formas consideradas, realizándose el tránsito de una a otra a través de procesos anódicos y catódicos que no implican etapas intermedias.

2.º) Que resulta indistinto partir de la forma iónica o amalgamada y que, una vez encontrado un comportamiento simétrico en los registros, puede afirmarse la naturaleza reversible del equilibrio sin necesidad de iniciarlo partiendo de la otra forma extrema.

Las irreversibilidades se han manifestado por deformaciones preferentes en un solo sentido de las figuras cerradas o por desigualdades en las

curvas de campana, que cambian de sentido (predominio del semiciclo positivo o negativo) al operar con una forma u otra, tal como ocurre con el Zn en Cloruro amónico-Hidróxido amónico, lo cual nos lleva a afirmar en tales casos:

1.º) Que el equilibrio no se establece entre las formas extremas Zn(II) y Zn(Hg) directamente, sino a través de procesos intermedios de formación de complejos.

2.º) Que se hace necesario para conocer el proceso completo, el obtener resultados utilizando tanto la forma iónica como la amalgamada.

Tales resultados pueden por otra parte reflejarse comparando los valores de pico de las curvas de campana obtenidas al actuar la ondulación completa, empleando forma iónica o amalgamada. En la tabla XXXVI se observa que, en los casos de reversibilidad, la diferencia de los potenciales de máxima correspondientes a una misma disolución fondo, se mantienen en torno a unos 30 ó 50 mV (15), siendo mucho mayor en aquellos en que aparece la irreversibilidad. La pequeña diferencia entre los potenciales de máxima en procesos reversibles, la estimamos debida a un efecto de asimetría del proceso, es decir, al hecho de iniciarse el equilibrio en la doble capa desde el lado de la disolución o del de la gota de Hg.

Las diferencias elevadas en el caso del Zn en Cloruro amónico-Hidróxido amónico y OHLi, están más relacionadas con la irreversibilidad del equilibrio. Los iones complejos de Zn(II) en tales medios, se reducen en una condiciones de potencial en las cuales, el Zn depositado

TABLA XXXVI.

ELECTROLITO FONDO	E _{máx.} (-V. E. C. S.)			E _{máx.} (-V. E. C. S.)		
	Cd(II)	Cd(Hg)	Diferencia	Zn(II)	Zn(Hg)	Diferencia
FK 0,1 M	0,620	0,565	0,055	1,040	1,000	0,040
ClK 0,1 M	0,625	0,580	0,045	1,032	0,980	0,052
BrK 0,1 M	0,630	0,600	0,030	1,025	0,990	0,035
IK 0,1 M	0,700	0,650	0,050	1,030	0,980	0,050
ClNH ₄ -OHNH ₄	0,870	0,825	0,045	1,450	1,080	0,370
ClO ₄ H 0,5 M	0,610	0,580	0,030	1,050	1,005	0,045
Citrato Li 0,1 M	0,670	0,635	0,035	—	0,975	—
OHLi 1 M	—	0,765	—	1,400	1,100	0,300
SO ₄ K ₂ 0,1 M	0,620	0,575	0,045	—	—	—
SCNK 0,1 M	—	—	—	1,030	1,000	0,030

queda retenido en la gota, resultando ineficaz la oscilación impuesta por el potencial ondulado, siendo sólo eficaces los impulsos catódicos (figuras con deformación inferior); lo contrario ocurre al operar con Zn(Hg),

este se oxida a potenciales menos negativos y los iones formados escapan del equilibrio por requerir potenciales más negativos para depositarse, siendo entonces eficaces solamente los impulsos anódicos (figuras con deformación superior).

Queda tras de esto, una breve discusión al considerar los resultados de J. HEYROVSKY (28), con el Zn(II) empleando su técnica oscilográfica de someter a la gota a impulsos crecientes y decrecientes de gran amplitud (ceró a -2 V) y 50 c. p. s. de frecuencia. Según este autor, el Zn(II) manifiesta un comportamiento irreversible en disoluciones neutras, ácidas ó amoniacales, por presentarse en los oscilogramas v-t, el escalón catódico a $-1,46$ V y el anódico a $-0,87$ V. La interpretación de esta irreversibilidad, lleva a este autor a admitir la existencia de una primera forma de reducción Zn(I) y a la descarga rápida en un proceso de dismutación $2 \text{Zn(I)} \rightarrow \text{Zn(II)} + \text{Zn}$, lo cual requiere, según él, un potencial más negativo que el normal, en tanto que la disolución del Zn ocurre a un potencial mucho más positivo.

Nuestra técnica difiere de la de este autor en la amplitud de la oscilación del potencial, que nos permite, ya que operamos con un milivoltaje desplazable, explorar el entorno de la onda polarográfica mejor y seguir con más detalle el proceso electroquímico, por ello el que discrepemos de sus interpretaciones, pues de hecho y como hemos indicado, en buen número de disoluciones el equilibrio $\text{Zn(II)} = \text{Zn(Hg)}$ se establece reversiblemente y de modo análogo al del $\text{Cd(II)} = \text{Cd(Hg)}$, propuesto por numerosos autores como prácticamente reversible. Tan sólo los resultados en las disoluciones de Cloruro amónico-Hidróxido amónico y de $\text{OHLi } 1 \text{ M}$ están de acuerdo con esa diferencia de potenciales entre ambos procesos anódico y catódico, pero aun así la naturaleza de esta irreversibilidad es de tipo de formación de complejo y no debida a la existencia de los hipotéticos Zn(I).

Es extraño por otra parte, que J. HEYROVSKY llegue a obtener análogos resultados sobre la irreversibilidad del equilibrio $\text{Zn(II)} = \text{Zn(Hg)}$, operando en cualquier tipo de disolución (ácida, neutra, alcalina o amoniacal), puesto que los resultados de H. FURMAN y C. COOPER (15), por métodos polarográficos, coinciden con los nuestros en demostrar que en disoluciones ácidas o neutras existe una gran reversibilidad, encontrando tan sólo que el proceso es irreversible al operar en medios alcalinos o amoniacales.

(28) J. HEYROVSKY *Oěst. Chem. Ztg.*, Enero-febrero (1947). J. HEYROVSKY y M. QUINZÍN: *Compt. rend.*

CONCLUSIONES

1.^a) Se ha aplicado la técnica de trabajo con potenciales ondulados y semiondulados desplazables al estudio de electrodos de gota amalgamados. Los resultados obtenidos demuestran la importancia de estos métodos en el análisis del comportamiento reversible o irreversible de los equilibrios electródicos.

2.^a) El estudio de los registros oscilográficos y el de las curvas de campana, permite establecer como criterio para procesos reversibles la simetría de las figuras y curvas en torno al potencial de simetría, permaneciendo bastante próximos los valores de éstos tanto si se inicia el equilibrio a partir del metal en forma iónica como de la amalgama. La inexistencia de esta simetría y la separación de los potenciales de máxima corresponde a procesos irreversibles.

3.^a) El estudio del equilibrio $\text{Cd(II)} = \text{Cd(Hg)}$ en FK, ClK, BrK, IK, SO_4K_2 , Citrato de Li, a concentración 0,1 M, ClO_4H 0,5 M y $\text{ClNH}_4\text{-OHNH}_4$, demuestra en general una gran reversibilidad, habiéndose observado ligeras influencias en uno u otro sentido del equilibrio que alteran la perfecta reversibilidad en algunas disoluciones fondo.

4.^a) El equilibrio $\text{Zn(II)} = \text{Zn(Hg)}$, posee con ligeras alteraciones debidas a la disolución fondo, un comportamiento bastante reversible en presencia de FK, ClK, BrK, IK, SCNK, a concentración 0,1 M y ClO_4H 0,5 M.

Las disoluciones fondo OHLi 1 M y $\text{ClNH}_4\text{-OHNH}_4$, alteran notablemente las características del equilibrio, resultando irreversible tanto si se parte del Zn(II) como del Zn(Hg) .

5.ª Se ha logrado hacer que aparezcan los procesos anódico y catódico de un equilibrio irreversible sobre un mismo registro oscilográfico, ya sea por desplazamiento rápido del potencial o por el empleo de ondulaciones superpuestas de mayor amplitud y menor frecuencia que las ordinarias.

6.ª) El empleo de electrodos amalgamados permite estudiar el comportamiento de los equilibrios en aquellas disoluciones fondo en las cuales no es posible hacerlo con la forma iónica. Tal es el caso del Cadmio en $\text{OHLi } 1 \text{ M}$ y del Zinc en Citrato de $\text{Li } 0,1 \text{ M}$.

Este trabajo, que ha constituido la tesis doctoral del autor, ha sido 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 Dr. D. Juan Sancho.