

Ecuación para la corriente de difusión en el electrodo de gotas de mercurio

POR EL

DR. D. ANTONIO SERNA SERNA

OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Desde hace varios años se viene trabajando en este Laboratorio en Polarografía ordinaria y Polarografía oscilográfica.

Desde un principio se nos planteó el problema de qué ecuación convenía aplicar para hallar la corriente límite de difusión de los iones reducibles u oxidables a estudiar. Para ello se hicieron comprobaciones de las distintas ecuaciones existentes en la Literatura Polarográfica, o sea las de ILKOVIC, STREHLOV-STACKELBER y LINGANE-LOVERIDGE, en lo que consistió nuestro trabajo de Licenciatura.

En todas las deducciones de la corriente de difusión se suponen ciertas aproximaciones para hacer un tratamiento matemático posible. Una de las aproximaciones es la de considerar la gota de mercurio como una esfera perfecta creciente con el tiempo, y cuyo radio inicial es cero. Nosotros hemos admitido el resto de las aproximaciones, pero no ésta, y pasamos a considerar que la gota tiene una forma de segmento esférico de una base, constante e igual a la del capilar, creciente con el tiempo. Se trataba, pues, de encontrar una ecuación diferencial con estas consideraciones geométricas.

El objeto del presente trabajo es, pues, establecer una nueva ecuación para la corriente de difusión en el electrodo de gotas de mercurio, así como la comprobación experimental de la misma.



INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la corriente límite obtenida con el electrodo de gotas de mercurio, es producido por el estado límite de polarización de concentración que resulta de la disminución de la sustancia electro-reducible o electro-oxidable en la superficie electródica por la reacción en el electrodo. Cuando se alcanza la corriente límite, la sustancia reducible u oxidable presente se reduce u oxida inmediatamente que llega a la superficie del electrodo, permaneciendo su concentración constante y despreciable frente a la concentración del resto de la disolución. Bajo estas condiciones, la corriente resultante de la reacción electródica es prácticamente independiente de la fuerza electromotriz aplicada, y viene regida solamente por la velocidad con que llega la sustancia reducible u oxidable a la superficie electródica.

Las fuerzas que hacen llegar los iones a la superficie electródica son de dos tipos:

- a) Una fuerza difusora proporcional al gradiente de concentración en la superficie electródica.
- b) Una fuerza eléctrica proporcional a la diferencia de potencial entre la superficie electródica y la disolución.

Así, pues, la corriente límite puede ser considerada como la suma de la corriente de difusión y de la corriente de emigración eléctrica.

Sabemos que la corriente eléctrica es transportada por igual por los iones presentes en la disolución, tanto si toman parte en la reacción electródica como si no, siendo la fracción correspondiente a cada tipo de iones proporcional a la concentración con que se encuentran en la disolución, así como a su carga y movilidad. Si añadimos un exceso de sal indiferente (cuyos iones no toman parte en la reacción electródica), el nú-



mero de transferencia de los iones reducibles u oxidables es reducido prácticamente a cero, transportando los iones ajenos al proceso la casi totalidad de la corriente eléctrica, de tal forma que la corriente de difusión es, prácticamente, la única responsable de la corriente límite.

En el caso de sustancias reducibles u oxidables sin carga, la corriente de difusión goza de un papel predominante, aun cuando la concentración sea muy pequeña, ya que las moléculas descargadas no están sujetas a emigración eléctrica en el mismo sentido que los iones. Pero, sin embargo, en el caso de moléculas descargadas dipolares, que poseen un momento eléctrico permanente o que puedan poseerlo adquiriéndolo (momento inducido), existirá una cierta emigración eléctrica, ya que el campo eléctrico de un microelectrodo no es homogéneo y aumenta rápidamente en torno al electrodo. En tal campo, las moléculas dipolares descargadas, no solamente se orientan, sino que marchan hacia el electrodo, debido a que el gradiente de potencial eléctrico es mayor en el frente que en el fondo de las moléculas. Pero, de todas formas, cuando en la disolución se encuentra presente un gran exceso de sal indiferente es anulada casi por completo, tanto la orientación como la emigración eléctrica de las moléculas dipolares.

ILKOVIC (1) fué el primero que resolvió el complejo problema de la difusión en el electrodo de gotas, encontrando una ecuación para la corriente resultante, haciendo uso de las leyes de la difusión. Supone que las partículas que se mueven hacia el electrodo lo hacen únicamente bajo el impulso de fuerzas difusoras, no interviniendo para nada las fuerzas debidas al campo eléctrico. Aplicó la segunda ley de FICK para la difusión lineal al caso del electrodo de gotas, en el que la superficie no es constante, sino que se renueva continuamente, siguiendo una forma totalmente esférica, encontrando la ecuación:

$$i_t = 709 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{I})$$

ILKOVIC supuso un crecimiento lineal en el volumen de la gota con el tiempo:

$$\frac{4}{3} \cdot \pi r_1^3 = \frac{m_1}{d} \cdot t \quad (\text{II})$$

donde r_1 es el radio de la gota considerada como una esfera formada en el tiempo t , y m_1 es la velocidad de flujo desde el capilar en gr/seg., y $d = 13,6$ es el peso específico del mercurio. Así pues, la ecuación (II) puede ser escrita bajo la forma

$$r_1 = a \cdot t^{1/3} \quad (\text{III})$$

donde

$$a = \left(\frac{3 m_1}{4 \pi d} \right)^{1/3} \quad (\text{IV})$$

y el área de la gota de mercurio viene dada por

$$A = 4 \pi r_1^2 = 4 \pi a^2 \cdot t^{2/3} = 4 \pi \left(\frac{3 m_1}{4 \pi d} \right)^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (\text{V})$$

Sea x la distancia desde la superficie electródica. El movimiento de la disolución junto a la gota, debido a su expansión, podrá ser representado por

$$A \cdot x = \text{constante}$$

Y por tanto la capa de difusión está comprimida en una capa más delgada. STACKELBERG designa este efecto de convección por el vocablo «Seifenblasenmodell».

La velocidad de aproximación de la disolución a la superficie de la gota será

$$v = \frac{dx}{dt} = - \frac{x}{A} \cdot \frac{dA}{dt} = - \frac{2x}{3t} \quad (\text{VI})$$

La concentración del despolarizador está completamente determinada por las dos variables independientes x y t :

$$C = C(x, t) \quad (\text{VII})$$

y de aquí

$$dC = \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dt + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dx \quad (\text{VIII})$$

Si D es el coeficiente de difusión, la segunda ley de Fick nos da:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{IX})$$

En estas ecuaciones $\partial C / \partial t$ indica el cambio en concentración con el tiempo en la posición de un valor fijo de x , que es regido, no solamente por la difusión sino también por la convección. De las ecuaciones anteriores, obtendremos la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{X})$$

ILKOVIC integró esta ecuación por un procedimiento muy complicado. Sin embargo, puede hacerse por un procedimiento más sencillo, como el

efectuado por T. KAMBARA y J. TACHI (2). Estos introducen una nueva magnitud, s , definida por

$$s = \frac{x}{2 \sqrt{3/7 \cdot D \cdot t}}$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} C &= C^* \text{ cuando } x > 0 \text{ y } t = 0 \\ C &= C^0 \text{ cuando } x = 0 \text{ y } t > 0 \end{aligned} \quad (\text{XI})$$

La solución apropiada de la ecuación diferencial (X) es, entonces

$$C = C^0 + (C^* - C^0) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{2}{\sqrt{3/7 \cdot D \cdot t}}} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha \quad (\text{XII})$$

donde C^* y C^0 son las concentraciones en el seno de la disolución y en la superficie electródica respectivamente; el gradiente de concentración viene dado por

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C^* - C^0}{\sqrt{3/7 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{7 x^2}{12 D t}\right) \quad (\text{XIII})$$

y el gradiente de concentración en la superficie de la gota es:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = (C^* - C^0) / \sqrt{3/7 \cdot \pi \cdot D \cdot t} = \frac{C^* - C^0}{d_{\delta_1}} \quad (\text{XIV})$$

donde d_{δ_1} es el espesor de la capa de difusión en el electrodo de gotas, la superficie de la cual, supondremos plana, puesto que el radio de la gota es mucho mayor que el espesor de la capa de difusión.

Si $n \cdot F$ (F =faraday) es el equivalente eléctrico de la reacción electródica de una mol de despolarizador, se ve por la primera ley de FICK que la intensidad de la corriente instantánea es dada por

$$i = \left(\frac{112 \cdot \pi}{3}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{3}{4 \pi d}\right)^{2/3} \cdot n \cdot F \cdot (C^* - C^0) \cdot D^{1/2} \cdot m_1^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{XV})$$

Si t_1 es el tiempo de goteo (edad de la gota), la corriente media vendrá dada por

$$i = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i \cdot dt \quad (\text{XVI})$$

de donde

$$i = \frac{6}{7} \cdot \left(\frac{112 \pi}{3}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{3}{4 \pi d}\right)^{2/3} \cdot n \cdot F \cdot (C^* - C^0) \cdot D^{1/2} \cdot m_1^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{XVII})$$

o sea que

$$i = \frac{6}{7} \cdot i_{\text{máx.}}$$

donde $i_{\text{máx.}}$ es el valor máximo de la corriente instantánea. Empleando las siguientes unidades:

- i en microamperios.
- m en miligramos/segundo.
- C en milimoles/litro.
- F faraday = 96500 culombios.

y sustituidas en la ecuación XVII nos da la (I).

Esta ecuación ha sido reencontrada por MCGILLAVRY y RIDEAL (3), partiendo de la ecuación diferencia para la difusión esférica simétrica. Usan la transformación del sistema de coordenadas dado por

$$r^3 - \rho^3 = a^3 \cdot t \quad (\text{XVIII})$$

donde ρ es la distancia desde la superficie de la gota y x se refiere a la misma magnitud que en la deducción de ILKOVIC. De aquí se deduce que

$$v_0 = d\rho / dt = 0 \quad (\text{XIX})$$

lo que indica que la disolución no debe aproximarse a la superficie de la gota durante la expansión de ésta, considerando que la disolución y la superficie de la gota son empujadas hacia el centro de la gota con velocidades diferentes. Esto es, evidentemente erróneo. Obtienen el mismo resultado final que ILKOVIC.

También encontraron la ecuación (I) STREHLOV y STACKELBERG (4), por un procedimiento que, resumido, consiste en lo siguiente:

Supongamos que ocurre un proceso de difusión en un electrodo estacionario. La segunda ley de FICK dará

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div. grad. } C = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{XX})$$

Empleando las condiciones de contorno dadas anteriormente, se ve que la integral apropiada es

$$C = C^0 \cdot \frac{r_1}{r} + C^* \left(1 - \frac{r_1}{r}\right) + (C^* - C^0) \cdot \frac{r_1}{r} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{r-r_1}{\sqrt{Dt}}} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha \quad (\text{XXI})$$

El gradiente de concentración en la superficie electródica es dado por

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=r_1} = (C^* - C^0) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right) = \frac{C - C^0}{\partial r} \quad (\text{XXII})$$

donde δ_r es el espesor de la capa de difusión en el electrodo esférico, que vendrá dado por

$$\frac{1}{\delta_r} = \frac{1}{r_i} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \quad (\text{XXIII})$$

Se puede demostrar desde esta fórmula que, en este caso, la ecuación correspondiente a la ecuación integral de STACKELBERG es dada por

$$\pi D \int_0^t \frac{r_i^2}{\delta_r} \cdot dt = r_i^3 \left[\left(\frac{\delta_r}{r_i - \delta_i} \right)^2 + 2 \left(\frac{\delta_r}{r_i - \delta_i} \right) \right] \quad (\text{XXIV})$$

Además, si suponemos un crecimiento lineal en el volumen de la gota de mercurio, es evidente que

$$r_i = a \cdot t^{1/3} \quad (\text{XXV})$$

y si esta relación se lleva a la anterior ecuación, podremos obtener el espesor de la capa de difusión alrededor del electrodo de gotas. Para ello, escribamos

$$p = \delta_r / (r_i - r_{\delta_i}) \quad (\text{XXVI})$$

y, por tanto

$$\pi D \cdot a \int_0^t t^{1/3} \cdot \frac{p+1}{p} \cdot dt = a^3 \cdot t (p^2 + p) \quad (\text{XXVII})$$

que diferenciada con respecto al tiempo nos da

$$\begin{aligned} \pi D \cdot a \cdot t^{1/3} (p+n1) &= a^3 [(p^3 + 2p^2) + 2t(p+1)p \cdot \dot{p}] = \\ &= a^3 [2(p^3 + p^2) + 2t(p+1)p \cdot \dot{p}] \quad (\text{XXVIII}) \end{aligned}$$

donde $\dot{p} = dp/dt$. Se establece entonces que la relación anterior vale aproximadamente

$$\begin{aligned} \pi D \cdot t^{4/3} &= a^2 (2p^2 t + 2p \cdot \dot{p} \cdot t^2) = \\ &= a^2 \cdot \frac{d(p^2 t^3)}{dt} \quad (\text{XXIX}) \end{aligned}$$

Por integración de esta ecuación se obtiene

$$a^2 p^2 t^3 = \frac{3}{7} \cdot \pi \cdot D \cdot t^{3/7} \quad (\text{XXX})$$

donde la constante de integración es cero. Además

$$\frac{1}{p} = \frac{r_1 - d\delta_r}{d\delta_r} = \left(\frac{r_1^2}{(3/7)\pi Dt} \right)^{1/2} \quad (\text{XXXI})$$

por consiguiente establece que el espesor de la capa de difusión de un electrodo de gotas viene dado por

$$\frac{1}{d\delta_r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{\sqrt{(3/7)\pi Dt}} \quad (\text{XXXII})$$

La teoría anteriormente desarrollada da cuenta de la curvatura de la gota de mercurio y es reducida a la ecuación general

$$i_t = A \cdot t^{1/6} + B \cdot t^{1/3} \quad (\text{XXXIII})$$

donde A y B son constantes

De una manera similar, LINGANE y LOVERIDGE (5), demostraron la curvatura de la superficie electródica, desarrollando una ecuación modificada, idéntica a la de STRELOV y STACKELBERG. Ambas ecuaciones tienen la forma

$$i_t = 607 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \left(1 + \frac{k \cdot D^{1/2} \cdot t^{1/6}}{m^{1/3}} \right) \quad (\text{XXXIV})$$

donde las distintas magnitudes están dadas en las unidades acostumbradas. Esta ecuación difiere de la de ILKOVIC en el término en el paréntesis, que corresponde a la corrección debida a la curvatura de la superficie electródica. Según STREHLOV y STACKELBERG, el valor de k es 17 a 25° C, mientras que LINGANE y LOVERIDGE dan un valor para ella de 39.

La ecuación de ILKOVIC ha sido examinada experimentalmente de varias formas. Resumidas son las siguientes:

a) *Comparación entre los valores observados de la corriente de difusión media y los calculados teóricamente según dicha ecuación.*

ILKOVIC (6), LINGANE y KOLTHOFF (17), McNEVIN y BALLIS (8), experi-

mentaron en disoluciones acuosas. Cuando el despolarizador es un ión el coeficiente de difusión lo calcularon por medio de la ecuación de NERNST

$$D = \frac{\lambda R T}{k \cdot F^2} \quad (\text{XXXV})$$

donde λ y z son la conductancia equivalente y la valencia del ión despolarizante, y R y T son la constante universal de los gases y la temperatura absoluta respectivamente. Para los valores de λ empleados en los cálculos del coeficiente de difusión, ILKOVIC, MCGILLAVRY y RIDEAL, y LINGANE y KOLTHOFF establecieron diferentes opiniones. Concluiremos, sin embargo, que estos experimentos dieron desviaciones menores que un 10 por cien. Es importante que para el mismo ión reducible, ión cadmio; se observan diferentes desviaciones cuando se cambian la naturaleza y concentración de los electrolitos soportes.

b) *Constancia de la «corriente de difusión constante»*. MAAS (9), la definió como

$$K = \frac{i_d}{C \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2}} \quad (\text{XXXVI})$$

siendo constante la concentración del despolarizador. LINGANE ha trabajado extensamente en la constancia de esta cantidad y sus trabajos demuestran que, prácticamente, lo es.

c) *Dependencia de la corriente media de la altura de la reserva de mercurio*.

Cuando la disolución a electrolizar y el capilar son dados, es obvio que

$$m \sim P$$

y

$$m \cdot t = \text{constante}$$

donde P representa la altura de la reserva de mercurio, o sea, la presión estática que actúa sobre el extremo del capilar. De aquí se deduce que

$$i_d \sim p^{1/2} \quad (\text{XXXVII})$$

Esta fué la primera relación encontrada y verificada por ILKOVIC. LINGANE insiste en la necesidad de una corrección para la presión exterior, siendo ILKOVIC el primero que reconoció la existencia de tal presión.

aunque la consideró despreciable, ya que el radio de la gota es prácticamente nulo frente a la altura de la reserva de mercurio.

d) *Curva corriente-tiempo.*

Según la ecuación de ILKOVIC

$$i \sim t^{1/6} \quad (\text{XXXVIII})$$

Los experimentos realizados sobre el cambio de intensidad de corriente durante la vida de una gota no son suficientemente claros. Los resultados obtenidos por ILKOVIC y ANTWEILER (10) sugieren sólo aproximadamente la validez de la anterior ecuación.

STEGHART y MCKENZIE (11), observaron osciloscópicamente que las curvas corriente-tiempo se desviaban considerablemente de la ecuación de ILKOVIC. Los resultados fueron los siguientes:

1.^o) Las curvas corriente-tiempo son, aproximadamente, parábolas de orden 1/3 con una pequeña discontinuidad alrededor del primer tercio de segundo.

2.^o) La representación $\log i$ frente a $\log t$ es aproximadamente una línea recta en cada caso. La inclinación media es 0,29 y no $0,17 = 1/6$ que es requerido por la ecuación de ILKOVIC.

3.^o) La razón de $i_{\text{máx}}$ a la corriente media (determinada gráficamente) tiene un valor medio de 1,29, en lugar de $1,17 = 7/6$.

Todo esto fué confirmado, en parte, por TAYLOR, SMITH y COOTER (12), en el caso del ión cadmio en cloruro potásico 0.1 M. Concluyen estos últimos diciendo que no se puede aplicar un único valor al exponente de t durante toda la vida de la gota.

KAMBARA, SUZUKI y TACHI (13), observaron que en el final de la vida de la gota este exponente queda comprendido entre los valores de $1/4$ y $1/5$, pero no dan suficiente información experimental que permita precisar de la justeza de su información.

AYREY y SMALES (14), encontraron que la anterior ecuación se verificaba con una desviación del 2,5 % desde 0,75 segundos hasta el final de una gota de 3,9 segundos de vida. De acuerdo con los antes citados observaron que el crecimiento de la corriente durante el período inicial de la vida de la gota era más pequeño que el correspondiente a $1/6$.

MEITES y MEITES (15), demostraron que la curva corriente-tiempo se aproxima a la ecuación de STREHLOV-STACKELBERG después del primer segundo de una gota de 3,5 segundos, pero no da razón tal ecuación de los valores anormalmente pequeños encontrados para el primer segundo. Estos valores anormales los atribuyen, en parte, al hecho de que la velocidad de flujo, no es constante durante toda la vida de la gota, ya que es

más pequeña al principio, debido a que la presión creada por la tensión interfacial es más grande cuando la gota es más pequeña. Sin embargo, concluyen, la discrepancia observada es demasiado grande para que se pueda atribuir a este único efecto.

AYREY y SMALES (16), sugieren que, a causa del proceso de reducción durante la vida de la gota, la disolución en torno al capilar queda parcialmente agotada y la nueva gota muestra en su primera fase los efectos de esta pérdida de concentración, dando valores menores que los teóricos.

SMITH (17), ha aportado experimentos con un electrodo de gotas de tiempos extraordinariamente largos (de 16 segundos a 8 minutos) con capilares de gran orificio (0,216 mm). Con esta formación lenta de gotas obtiene una corriente correspondiente a una parábola de orden $1/2$, respondiendo por tanto a la ecuación

$$i_t = k \cdot t^{1/2} \quad (\text{XXXIX})$$

MCDONALD y WETMORE (18), aprovechando los valores encontrados por PATTERSON y BURT-GERRANS (19), para el coeficiente de difusión del cobre en presencia de ácido sulfúrico diluido, construyeron las curvas teóricas deducidas mediante las ecuaciones de ILKOVIC, STREHLOV-STACKELBERG, LINCANE-LOVERIDGE, encontrando que los valores experimentales coinciden en el final de la gota con los de ILKOVIC, en tanto que en su primera fase son bastante más pequeños. Las construídas con las otras dos ecuaciones dan valores demasiado elevados durante toda la vida de la gota.

La discusión de los efectos que conducen a una corriente límite cinética que no sigue la ecuación de ILKOVIC ha sido dada por BRDICKA y WIESNER (19). En su tratamiento admiten que la ecuación química ocurre sólo en la superficie del electrodo, con lo que viene limitada a reacciones heterogéneas. El desarrollo lo hicieron tan sólo para la corriente límite.

DELAHAY (20), ha ampliado estos estudios, mostrando que el valor límite de la corriente media se incrementa con la vida de la gota, pero que la magnitud de este incremento depende de la constante de velocidad de la reacción heterogénea. Cuando $K/D^{1/2}$ es menor que 0,05 la corriente límite es virtualmente independiente de la vida de la gota. Cuando esta relación es mayor que 5, la corriente límite se aproxima al valor dado por la ecuación de ILKOVIC.

PARTE TEÓRICA

En todas las deducciones de ecuaciones para la corriente de difusión en el electrodo de gotas son hechas varias suposiciones:

- a) Considerar las soluciones electrolizadas como soluciones ideales, pudiendo entonces aplicar las leyes de FICK.
- b) Considerar que el despolarizador es transferido a la superficie electródica únicamente por difusión.
- c) Considerar que la gota se dilata concéntricamente y que la capa de difusión es homogénea alrededor de ella.
- d) Considerar el volumen de la gota proporcional al tiempo.
- e) Considerar la curvatura de la gota de mercurio despreciable, lo que supone que los radios de la gota de mercurio son mucho mayores que el espesor de la capa de difusión.

Si examinamos estas suposiciones veremos que:

- a) Las soluciones electrolizables no son, ni con mucho, soluciones ideales.
- b) Que la intensidad de corriente es afectada considerablemente por la naturaleza y concentración del electrolito fondo, así como por la adición del supresor de máximos, lo que nos hace pensar que hay otras fuerzas además de las difusoras.
- c) La gota no se dilata concéntricamente, ya que empieza teniendo una superficie mínima (la del menisco de mercurio correspondiente al capilar) y crece en forma de segmento esférico tendiendo asintóticamente a una esfera, cuyo centro se desplaza verticalmente. Además, según STACKELBERG, la capa de difusión será más delgada en la parte inferior de la gota que junto al capilar.
- d) En cuanto a la proporcionalidad del volumen y el tiempo existe una pequeña influencia de la presión externa, que varía con el volumen de la gota, pero que ya ILKOVIC demostró que era totalmente despreciable, y más tarde McNEVIN y BALLIS (21) lo comprobaron mediante microfotografías de la gota.

Varias de las suposiciones son inevitables para poder hacer un tratamiento matemático posible. Algunas de ellas se pueden eliminar, ya que su influencia es muy pequeña, pero las de consideraciones geométricas, tales como forma y curvatura de la gota deben dar lugar a apreciables efectos, debiendo ser revisada la teoría de ILKOVIC, como ya hicieron KAMBARA y TACHI (22).

Con respecto a la forma de la gota, en los trabajos de MCNEVIN y BALLIS y en el de SMITH (23), sobre propiedades no eléctricas en el electrodo de gotas de mercurio, observamos en las microfotografías obtenidas por estos autores, que las gotas, al principio de su formación son como un segmento esférico de una sola base, de radio igual al del capilar, pudiéndola considerar en una primera aproximación como perteneciente a una esfera de radio infinito con lo que la superficie de la gota es un plano y creciendo la altura de este segmento hasta formar uno de radio igual al del capilar, cuya altura será igual al radio básico y por tanto es una semiesfera. Sigue creciendo la gota, tendiendo asintóticamente a una esfera, por lo cual habremos de trabajar sobre una ecuación diferencial obtenida considerando la gota como el segmento esférico antes descrito y no sobre la ecuación diferencial para la difusión esférica simétrica.

Seguiremos, para hallar dicha ecuación diferencial, el camino seguido por MCGILLAVRY y RIDEAL en su deducción de la ecuación para la difusión esférica.

El número de moles que se difunde a través de la superficie del segmento esférico, que será

$$S = \pi (a^2 + h^2) \quad (\text{XL})$$

siendo a el radio del capilar y h la altura del segmento, en un tiempo dt , viene dado por la primera ley de FICK:

$$dN_h = \pi (a^2 + h^2) \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial h} \cdot dt \quad (\text{XLI})$$

donde D es el coeficiente de difusión.

Análogamente, el número de moles que se difunde a través de la superficie resultante al incrementar h en dh :

$$dN_{h+dh} = \pi [(h+dh)^2 + a^2] D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial h} \right)_{h+dh} dt \quad (\text{XLII})$$

que también podemos escribirla en la forma

$$dN_{h+dh} = \pi [(h+dh)^2 + a^2] \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial h} + \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} \cdot dh \right) dt \quad (\text{XLIII})$$

donde desarrollando y eliminando términos en $(dh)^2$ y $(dh)^3$ obtenemos:

$$dN_{h+dh} = \pi D \left(h^2 \frac{\partial C}{\partial h} + h^2 \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + 2h \cdot dh \frac{\partial C}{\partial h} + a^2 \frac{\partial C}{\partial h} + a^2 \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} \cdot dh \right) dt \quad (\text{XLIV})$$

El cambio en concentración con el tiempo m en un valor dado de h , y en un tiempo dado, es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dN_{h+dh} - dN}{\pi(h^2 + a^2) \cdot dh \cdot dt} \quad (\text{XLV})$$

en la que sustituimos las expresiones (XLI) y (XLIII), obteniendo finalmente, la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + \frac{2h}{a^2 + h^2} \cdot \frac{\partial C}{\partial h} \quad (\text{XLVI})$$

La resolución de tal ecuación diferencial no ha sido verificada por grandes dificultades matemáticas, por lo que ha sido preciso intentar un tratamiento distinto aunque con la misma idea fundamental.

Este es el siguiente:

En esta deducción hemos seguido el procedimiento usado por Ilkovic, o sea considerar el electrodo como plano, pero con área creciente, siguiendo una ley de crecimiento que él consideró la de una esfera y nosotros la de un segmento esférico de base constante.

El volumen de este segmento esférico, formado en el tiempo t , en un capilar cuyo flujo consideraremos constante e igual a m , viene dado por

$$\frac{\pi h}{2} \left(a^2 + \frac{h^2}{3} \right) = \frac{m}{\delta} \cdot t \quad (\text{XLVII})$$

donde δ es la densidad del mercurio. De aquí

$$h^3 + 3a^2h - \frac{6mt}{\pi\delta} = 0 \quad (\text{XLVIII})$$

y poniendo h en función de t :

$$h = [At + (A^2t^2 + a^6)^{1/2}]^{1/3} + [At - (A^2t^2 + a^6)^{1/2}]^{1/3} \quad (\text{XLIX})$$

donde $A = 3mt/\pi$

La intensidad de corriente viene dada por

$$\bar{i} = \frac{1}{t} \int_0^t dQ = \frac{1}{t} \int_0^t nF \frac{DCS}{\sqrt{D\pi t}} \cdot dt \quad (\text{L})$$

donde C es la concentración de la sustancia electrooxidable o electro-reducible, D el coeficiente de difusión y S el área del segmento esférico:

$$S = \pi (a^2 + h^2)$$

con lo que

$$i = \frac{nFCD^{1/2}\pi^{1/2}}{t} \left[\int_0^t \frac{a^2}{t^{1/2}} dt + \int_0^t \frac{[At + (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3} + [At - (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3}}{t^{1/2}} dt - 2a^2 \int_0^t \frac{dt}{t^{1/2}} \right] \quad (\text{LI})$$

que llamaremos respectivamente I_1 , I_2 e I_3 . Su cálculo es:

$$I_1 + I_3 = - \int \frac{a^2 \cdot dt}{t^{1/2}} = -2a^2 t^{1/2} \quad (\text{LII})$$

e

$$I_3 = \int_0^t \frac{[At + (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3} + [At - (A^2t^2 + a^2)^{1/2}]^{1/3}}{t^{1/2}} dt \quad (\text{LIII})$$

Haciendo el cambio

$$At = a^3 \cdot \text{sh } x \quad (\text{LIV})$$

obtendremos

$$I_2 = \frac{2 \cdot a^{7/2}}{A^{1/2}} \int \frac{\text{sh } 2/3 \cdot x \cdot \text{ch } x}{(\text{sh } x)^{1/2}} dx = \frac{2a^{7/2}\sqrt{2}}{4A^{1/2}} \int \frac{e^{5x/3} - e^{x/3} + e^{-x/3} - e^{-5x/3}}{e^x - e^{-x}} dx$$

que desarrollando en serie nos da

$$I_2 = \frac{2a^{7/2} 3\sqrt{2}}{A^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n-1)!}{n! \cdot 2^n} \cdot e^{-2nx} \left[\frac{e^{7x/6}}{12n+7} + \frac{e^{-x/6}}{12n+1} - \frac{e^{-x/6}}{12n+5} + \frac{e^{-5x/3}}{12n+12} \right] \quad (\text{LV})$$

Invirtiendo el cambio:

$$e^x = \frac{3mt + (9m^2t^2 + \pi^2 \delta^2 a^6)^{1/2}}{\pi \delta a^3} = s$$

y llevando las (LII) y (LV) a (LI) obtenemos

$$i = -2nFCa^2 \left(\frac{D\pi}{t}\right)^{1/2} + \frac{6\sqrt{2}nFC\pi \left(\frac{Da^7\delta}{3m}\right)^{1/2}}{t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n-1)!}{n!-2^n} \cdot s^{-2n} \cdot \left[\frac{-s^{7/6}}{13n-8} + \frac{s^{-1/6}}{12n+1} + \frac{s^{-5/6}}{12n+5} + \frac{s^{-5/3}}{12n+10} \right] \quad (\text{LVI})$$

Si efectuamos el desarrollo y verificamos el cálculo del primer término obtenemos la expresión

$$\frac{6\sqrt{2}nFC\pi \left(\frac{Da^7\delta}{7t}\right)^{1/2}}{7t} \cdot s^{7/6} \quad (\text{LVII})$$

Como los capilares usados en Polarografía tienen un radio del orden de $5 \cdot 10^{-5}$ cm., $\pi^2 \delta^2 a^6$ es del orden de 10^{-12} , lo que lo hace prácticamente nulo, siendo entonces

$$s \simeq \frac{6mt}{\pi \delta a^3}$$

con lo que este primer término queda reducido a

$$\frac{6^{4/3}}{21} nFC\delta^{-2/3} m^{2/3} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \cdot t^{1/6} \quad (\text{LVIII})$$

Efectuando el segundo término del desarrollo, obtenemos de idéntica forma

$$\frac{6^{4/3}}{3} \cdot nFCD^{1/2} \pi^{7/6} a^4 \delta^{2/3} m^{-2/3} \cdot t^{-7/6} \quad (\text{LIX})$$

Los términos siguientes del desarrollo pueden ser considerados nulos para valores de t mayores de 10^{-2} segundos, ya que los exponentes de a son 6, 10, etc.

Conjuntando, las ecuaciones (LVIII) y (LIX) y llevando a la (LVI) nos queda

$$i = \frac{6^{5/3}}{21} \delta^{-2/3} \pi^{-1/2} n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [1 - 7.6^{2/3} \pi \delta^{2/3} a^3 (mt)^{-2/3} + 7.6^{-4/3} \pi^{5/3} \delta^{4/3} a^4 (mt)^{-4/3}]$$

en la que verificando operaciones y pasando a las unidades acostumbradas en Polarografía, obtenemos fácilmente

$$i = 705 \cdot n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 - 2.10^4 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{2/3} + 14.10^5 \left(\frac{a^4}{mt} \right)^{4/3} \right] \quad (\text{LX})$$

donde a viene dado en cms.

PARTE · EXPERIMENTAL

En el estudio experimental de las curvas de vida de gota, se han seguido diversos métodos, de acuerdo con los instrumentos de que se disponía, a partir del primer trabajo realizado por ILKOVIC. En este trabajo y en algunos posteriores, realizados con aparatos de registro directo, de tipo óptico, como los usuales en electrocardiografía (galvanómetro de cuerda del tipo Einthoven) sin ningún circuito de amplificación, se han obtenido registros que difieren totalmente de la curva real. En estos aparatos, aun trabajando con tensiones muy débiles, siempre inferiores a 1 mV que es la condición normal de trabajo en un electrocardiógrafo, se observa una fuerte distorsión de la curva en aquellos instantes en que la relación di/dt se aproxima al máximo valor, cosa que ocurre precisamente en los momentos iniciales de la vida de la gota.

Para hacer un estudio comparativo de los diferentes métodos de medida, nosotros hemos registrado curvas corriente-tiempo mediante diferentes procedimientos que a continuación detallaremos:

A) *Con electrocardiógrafo*

Se ha empleado para los registros electrocardiográficos de las curvas de vida de gota, uno del tipo «Officine Galileo», con circuitos amplificadores de alta estabilización y elevada ganancia, con respuesta aproximadamente lineal.

Todas las medidas verificadas con electrocardiógrafo adolecen de una pobre respuesta ante las variaciones de tensión e intervalos de tiempo muy pequeños. Prescindiendo de los errores, motivados por los circuitos amplificadores de estos aparatos de medida, existe un error de magnitud más elevada, que es debido especialmente a la inercia mecánica del miliamperímetro de inscripción directa, agravada notablemente con la de-

sigualdad de «resbalamiento» de la plumilla inscriptora. Por otra parte, en todos los registros electrocardiográficos se hace siempre difícil el mantenimiento de la línea de potencial medio.

En nuestras medidas, y precisamente en el intervalo de máximo interés para nuestro estudio, el brusco descenso de corriente en el instante final de la vida de la gota, provoca un fuerte desplazamiento de la plumilla inscriptora, que motiva translaciones de la línea de potencial nulo, con irregularidades de tipo amortiguado a lo largo de la curva corriente-tiempo.

Es un gran inconveniente para nuestro trabajo el no poder modificar las velocidades de arrastre del papel, ya que con los electrocardiógrafos ordinarios o con otros aparatos de inscripción directa no se logran de manera eficaz grandes velocidades de arrastre.

B) *Con oscilógrafo de rayos catódicos.*

Hemos empleado el modelo GM-1356 «Philips». Va provisto de un amplificador para la señal vertical que le da una sensibilidad máxima de 1 m V por cm. de pantalla. Posee un generador de barrido dento-aserrado que da una base de tiempo lineal en el eje horizontal, de frecuencia ajustable entre 0.25 y 2000 barridos por segundo, es decir, desplazamientos del haz electrónico de extremo a extremo de la pantalla desde 4 hasta 1/2000 segundos.

No necesitamos modificar para nada los tiempos habituales de goteo, ya que aplicando a la corriente polarográfica el tiempo de barrido del oscilógrafo con frecuencias mayores que las de la vida de la gota, no obtenemos en la pantalla una imagen estable que nos marque un ciclo de goteo, sino un punto que es la traza del fenómeno con velocidades de translación que varían con la frecuencia del barrido. Es así como el mando de frecuencia de un oscilógrafo nos permite obtener una amplia gama de velocidades de arrastre del punto luminoso, logrando hacer un estudio detallado del fenómeno que nos interesa. Las imágenes obtenidas en la pantalla las hemos fotografiado con una cámara «Cossor», modelo 1428, provista de motor y especialmente diseñada para registros oscilográficos. En algunas de las fotografías se ha usado el arrastre propio de la película, eliminando el barrido del oscilógrafo, actuando, de este modo, únicamente las deflexiones verticales. Esto se hizo para eliminar el error debido a la curvatura de la pantalla del oscilógrafo.

C) *Con amplificador de c.c. y registro simultáneo.*

Para eliminar los errores que pudiéramos tener con el empleo de un amplificador de corriente alterna como el del oscilógrafo empleamos el amplificador GM-4530 «Philips» de corriente continua, registrando los resultados obtenidos con el «Recorder Kelvin & Hughes, de alta estabilidad y sensibilidad, donde la inercia de la plumilla queda prácticamente eliminada.

En las primeras medidas se encontraron errores debidos al desplazamiento vertical del fenómeno estudiado. Estos errores eran debidos a varias causas:

a) Variaciones de la tensión de alterna de los circuitos de alimentación de los distintos sistemas adoptados para el registro de las curvas corriente-tiempo. Fué corregido con el empleo de un estabilizador de tipo magnético, diseñado especialmente para mejorar la forma de la onda, suprimiendo armónicos y corrigiendo asimismo el factor de potencia. Con esto se consiguió una estabilidad en la tensión del 0.1 % y una frecuencia prácticamente estable de 50 c.p.s.

b) Deformaciones y distorsiones provocadas por campos externos al circuito de medida. Para la supresión de éstos, se realizaron todas las medidas en una «jaula de Faraday», adonde todas las conexiones y tomas de corriente llegan perfectamente blindadas hasta el interior de los aparatos eléctricos.

El suministro de corriente lleva intercalado un transformador de relación 1/1, para aislar nuestras tomas de corriente de la red general.

La tensión de continua era tomada desde un potenciómetro, alimentado por una batería, que permitía tomar potenciales de 0 a -3 voltios. El potenciómetro es de tipo puente con cursor manual. El hilo es de una aleación de Ni-Cu con una resistencia específica de 48.8 microhms por cm, lo que hace que, dado su diámetro de 0,2 mm, su resistencia sea de 16 ohmios y con un coeficiente de temperatura prácticamente nulo entre 0° y 300° C, con sección perfectamente uniforme. Mediante unos reostatos, grueso y fino, en cascada, se puede intercalar un miliamperímetro. El empleado por nosotros es de cuadro móvil de la casa «Trüb-Täuber», que permite el tarado del puente. Para ello, se ajustan los reostatos de manera que el consumo del circuito sea de 0.160 amperios. En estas condiciones entre los extremos del puente habrá una caída de potencial de 1 voltio, con un error menor que 1 mV. Montadas en serie con el puente hay otras dos resistencias iguales a él, para evitar efectos inductivos. Con la clavija en la posición cero, el cursor permite tomar cualquier potencial entre 0 y -1 V. en la posición 1, potenciales entre -1 y -2 V, y en la 2, potenciales entre -2 y -3 V.

El calibrado del puente se ha realizado frente a un pH-Meter «Philips», que permite apreciar diferencias de potencial con un error menor que 0,5 mV, construyendo la escala correspondiente y acoplándola al soporte del puente, sobre la cual se desliza un índice largo unido al cursor. El contacto de éste con el hilo es de platino y viene asegurado por una pieza de madera unida al cursor.

RESULTADOS

Tabulamos a continuación las curvas obtenidas para los cationes estudiados, o sea Cd^{++} , Tl^{+} y Cu^{++} , en distintas condiciones de concentración, flujo de goteo y diámetro del capilar.

Los coeficientes de difusión del cadmio y talio han sido hallados por LANZA y GIACOMETTI (24), habiendo hecho nosotros uso de ellos.

El del cobre es de McDONAL y WETMORE (25).

La corriente la hemos medido suponiendo que se cumple la ecuación de ILKOVIC en el instante final de la vida de la gota, y comparando todas las demás ordenadas con la ordenada límite.

Hemos calculado los valores de la corriente de difusión por aplicación de las ecuaciones de ILKOVIC, LINGANE-LOVERIDGE, STREHLOV-STACKELBERG y de la ecuación (LX), comparando los resultados obtenidos con los hallados experimentalmente.

En las cinco primeras curvas de cadmio hemos hecho una representación log-log, que da una idea de la variación del exponente de t .

En las curvas para las que no se ha construido la gráfica, éstas son muy semejantes a las cinco primeras.

C A D M I O

Curva I (Figuras 1a y 1b)

C = 0,3846 mM/litro; m = 2,601 mgrs/seg; a = 43 micras

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.38	1.44	1.40	0.86	—
0.05	1.80	1.90	1.82	1.02	1.1
0.1	2.03	2.15	2.08	1.56	1.6
0.3	2.43	2.62	2.51	—	—
0.5	2.65	2.96	2.87	2.61	2.6
0.8	2.87	3.13	2.98	—	—
1.0	2.97	3.38	3.26	2.96	3.0
1.25	3.09	3.39	3.32	—	—
1.5	3.18	3.50	3.35	3.16	3.15
1.25	3.27	3.61	3.41	—	—
2.03	3.35	3.70	3.49	3.35	3.35

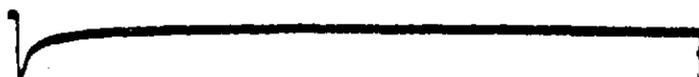


Fig. 1a

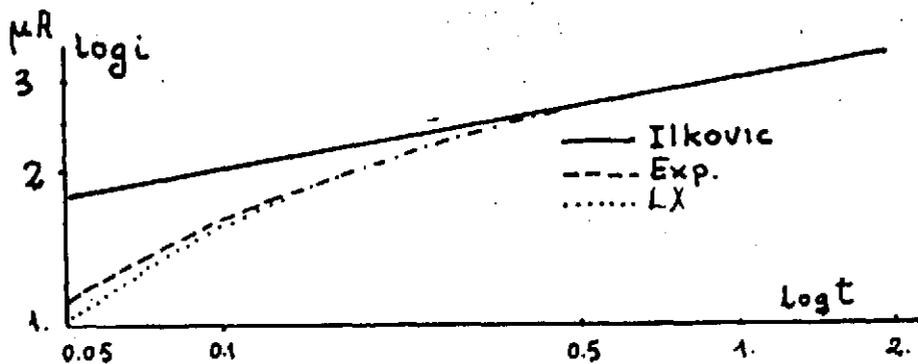


Fig. 1b

Curva II (Figuras 2a y 2b)

$C = 0,7407 \text{ mM/litro}; m = 2,6 \text{ mgrs/seg}; a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	2.66	2.78	2.70	1.75	—
0.05	3.48	3.68	3.55	3.35	3.3
0.1	3.90	4.15	4.00	3.83	3.8
0.3	4.69	5.05	4.82	—	—
0.5	5.10	5.53	5.26	5.08	5.0
0.8	5.52	6.02	5.71	—	—
1.0	5.73	6.27	5.93	5.73	5.7
1.25	5.95	6.53	6.17	—	—
1.5	6.13	6.75	6.37	6.13	6.1
1.75	6.29	6.94	6.54	—	—
2.00	6.43	7.11	6.69	6.45	6.43

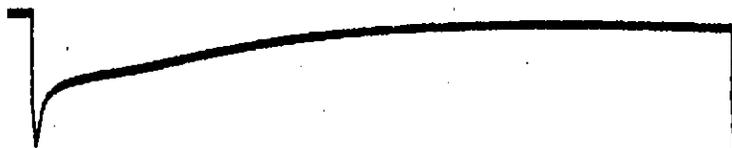


Fig. 2a

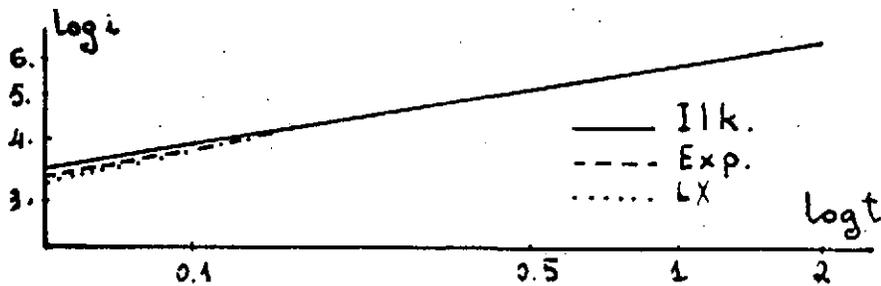


Fig. 2b

Curva III (Figuras 3a y 3b)

$C = 0,3846 \text{ mM/litro}$; $m = 1,409 \text{ mgrs/seg}$; $a = 57 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	0.91	0.97	0.94	0.45	0.5
0.05	1.20	1.28	1.23	0.92	1.0
0.1	1.34	1.45	1.39	1.22	1.2
0.3	1.61	1.77	1.67	—	—
0.5	1.76	1.94	1.83	1.74	1.75
0.8	1.90	2.12	1.98	—	—
1.0	1.98	2.21	2.06	1.98	2.0
1.25	2.05	2.30	2.15	—	—
1.5	2.12	2.38	2.22	2.12	2.1
1.75	2.13	2.39	2.23	—	—
2.0	2.22	2.51	2.33	2.22	2.2
2.5	2.39	2.60	2.41	2.29	2.3

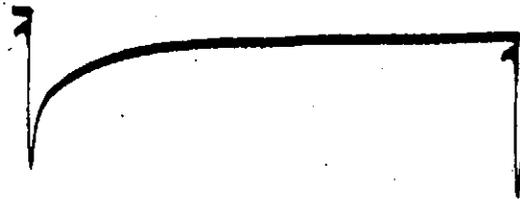


Fig. 3a

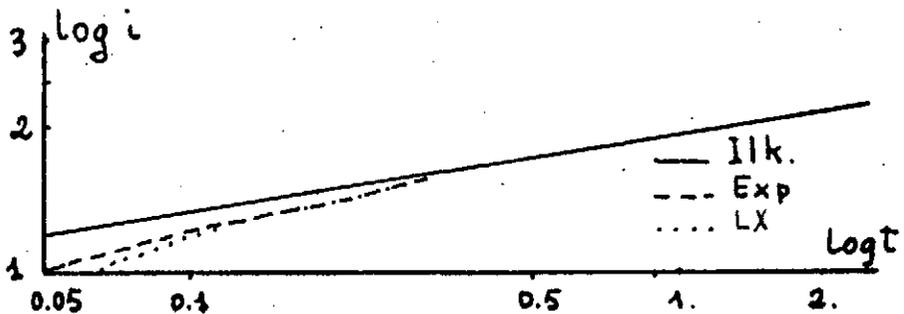


Fig. 3b

Curvas IV (Figuras 4a y 4b)

$C = 0,385$ mM/litro. $m = 2,771$ mgrs/seg; $a = 57$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.44	1.50	1.46	0.75	—
0.05	1.88	1.99	1.92	1.24	1.25
0.1	2.11	2.25	2.22	1.98	2.0
0.2	2.37	2.54	2.49	2.12	2.15
0.3	2.54	2.73	2.68	2.37	2.4
0.4	2.66	2.87	2.77	2.58	2.6
0.5	2.76	2.99	2.85	2.73	2.8
0.8	2.99	3.25	3.16	—	—
1.0	3.10	3.39	3.26	3.09	3.1
1.25	3.22	3.53	3.45	—	—
1.31	3.25	3.56	3.58	3.25	3.25



Fig. 4a

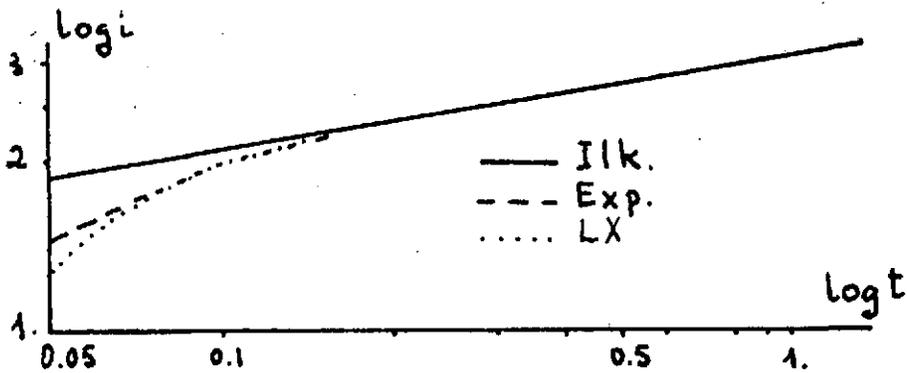


Fig. 4b



Curva V (Figuras 5a y 5b)

$C = 0,3486 \text{ mM/litro}; m = 3,235 \text{ mgrs/seg}; a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.59	1.66	1.62	1.02	—
0.5	2.09	2.20	2.18	1.86	1.8
0.1	2.34	2.48	2.39	2.31	2.3
0.2	2.63	2.80	2.69	2.52	2.6
0.3	2.81	3.01	2.89	2.78	2.8
0.4	2.95	3.17	3.04	2.88	2.9
0.5	3.06	3.31	3.15	2.97	3.0
0.6	3.16	3.41	3.26	—	—
0.7	3.24	3.51	3.34	—	—
0.8	3.31	3.59	3.42	3.29	3.3
0.9	3.38	3.67	3.49	—	—
1.0	3.44	3.74	3.55	3.44	3.4
1.25	3.57	3.89	3.69	—	—
1.5	3.68	4.02	3.81	3.68	3.7
1.75	3.78	4.14	3.91	—	—
1.92	3.85	4.21	3.98	3.85	3.85



Fig. 5a

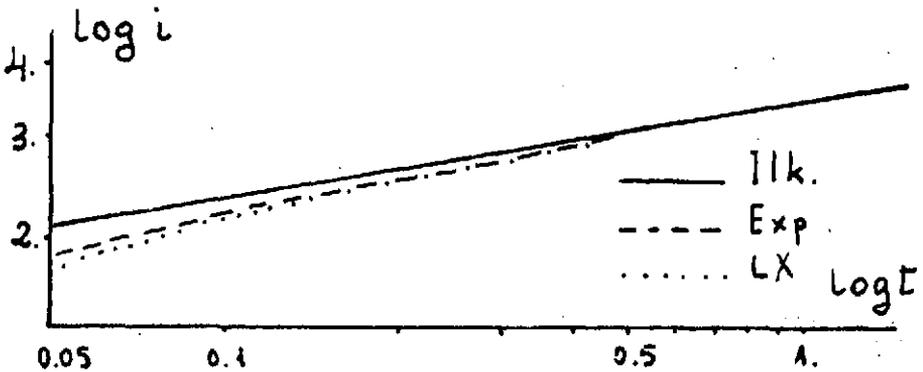


Fig. 5b

Curva VI (Figura 6)

$C = 1,176 \text{ mM/litro}$; $m = 3,805 \text{ mgrs/seg}$; $a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp</i>
0.01	5.44	5.65	5.52	4.55	—
0.05	7.12	7.48	7.25	6.85	6.7
0.1	7.99	8.44	8.16	7.82	7.8
0.3	9.60	10.25	9.85	—	—
0.5	10.45	11.22	10.74	10.43	10.35
0.8	11.30	12.21	11.65	—	—
1.0	11.70	12.68	12.07	11.69	11.5
1.5	12.55	13.69	12.98	12.55	12.5
2.0	13.17	14.39	13.63	13.17	13.1
2.5	13.67	14.99	14.17	13.67	13.7
3.1	14.17	15.59	14.70	14.17	14.1



Fig. 6

Curva VII (Figuras 7a y 7b)

C = mM/litro; m = 3,75 mgrs/seg; a = 57 micras

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	18.34	19.05	18.61	11.61	—
0.05	23.87	25.08	24.33	17.99	18.5
0.1	26.92	28.45	27.50	26.02	25.5
0.5	35.20	37.82	36.20	35.07	35.0
1.0	39.52	42.81	40.77	30.46	39.6
1.5	42.28	46.05	43.71	42.25	42.3
2.0	44.35	48.51	45.93	44.33	44.4
2.5	46.04	50.51	47.34	46.02	46.0
3.0	47.72	52.52	49.55	47.72	47.8



Fig. 7a

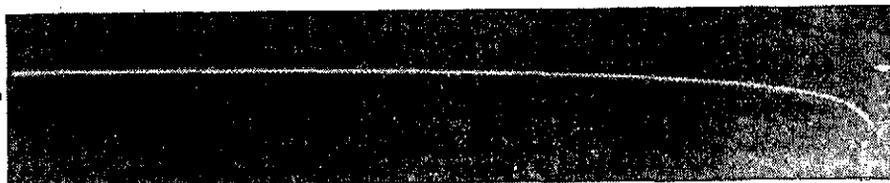


Fig. 7b

Curva VIII (Figuras 8a y 8b)

$C = 2,105 \text{ mM/litro}$; $m = 3,759 \text{ mgrs/seg}$; $a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	9.88	10.33	10.06	6.95	—
0.05	12.93	13.68	13.22	11.98	12.0
0.1	14.52	15.46	14.88	14.39	14.5
0.5	18.83	20.45	19.45	18.82	18.5
1.0	21.31	23.35	22.09	21.30	21.4
1.5	22.80	25.15	23.69	22.80	22.8
2.0	23.92	26.49	24.90	23.92	24.0
2.5	24.83	27.59	25.88	24.83	24.8
3.2	25.87	28.88	27.02	25.87	26.0

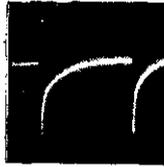


Fig. 8a



Fig. 8b

Curva IX (Figuras 9a y 9b)

$C = 0,3225$ mM/litro; $m = 1,387$ mgrs/seg; $a = 43$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	0.76	0.80	0.78	0.68	—
0.05	0.99	1.06	1.02	0.92	0.9
0.1	1.12	1.20	1.15	1.08	1.0
0.5	1.46	1.61	1.57	1.45	1.4
1.0	1.64	1.83	1.72	1.64	1.55
1.5	1.75	1.97	1.85	1.75	1.7
2.5	1.91	2.17	2.02	1.91	1.85
3.0	2.07	2.37	2.20	2.07	1.9
5.0	2.14	2.47	2.29	2.14	2.0
6.2	2.24	2.57	2.37	2.24	2.1



Fig. 9a

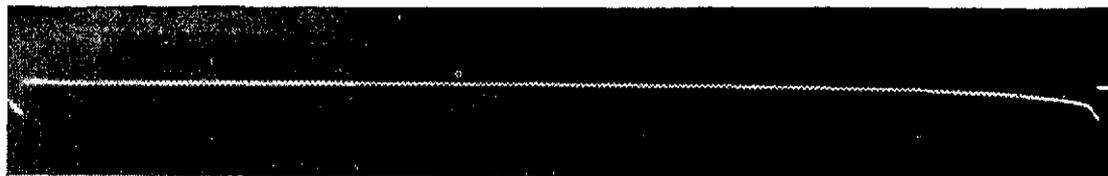


Fig. 9b

Curva X (Figuras 10a y 10b)

$C = 2.5 \text{ mM/litro}$; $m = 1.98 \text{ mgrs/seg}$; $a = 43 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	7.48	7.84	7.64	5.39	—
0.05	9.79	10.40	10.06	7.92	8.0
0.1	10.99	11.76	11.32	10.60	10.5
0.5	14.39	15.68	14.95	14.35	14.2
1.0	16.13	17.79	16.86	16.11	16.1
1.5	17.26	19.16	18.09	17.26	17.25
2.0	18.10	20.20	19.02	18.10	18.2
3.0	19.37	21.77	20.42	19.37	19.4
4.0	20.32	22.96	21.47	20.32	20.4
5.0	21.09	23.94	22.42	21.09	21.1



Fig. 10a

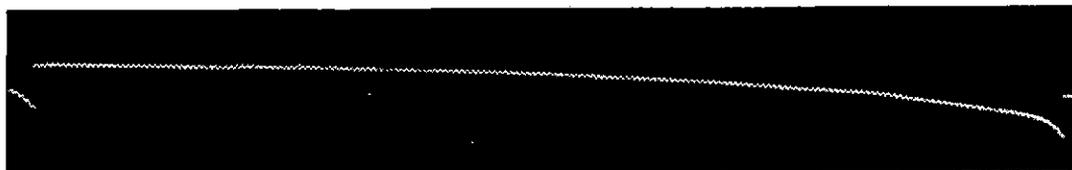


Fig. 10b

T A L I O

Curva XI (Figuras 11a y 11b)

$C = 1,178 \text{ mM/litro}$; $m = 2,355 \text{ mgrs/seg}$; $a = 57 \text{ micras}$

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	3.03	3.24	3.12	1.82	—
0.05	3.96	4.32	4.12	3.76	3.8
0.1	4.49	4.90	4.64	4.41	4.4
0.5	5.82	5.95	6.16	5.81	5.8
1.0	6.53	7.51	6.96	6.53	6.5
2.0	7.33	7.86	7.45	7.33	7.3
3.0	7.84	8.45	7.98	7.84	7.8
4.0	8.23	8.90	8.38	8.23	8.2



Fig. 11a

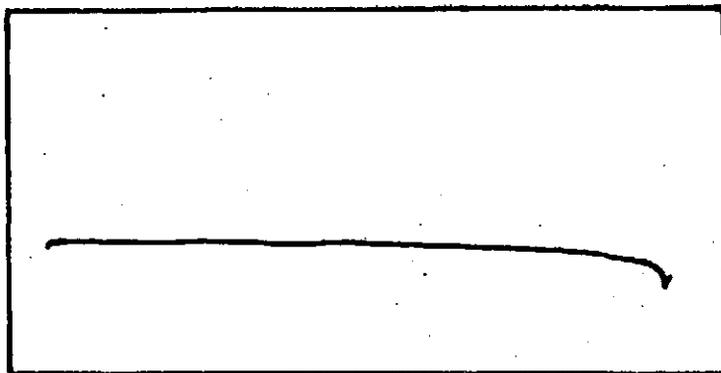


Fig. 11b

Curva XII (Figuras 12a y 12b)

$C = 0,625$ mM/litro; $m = 2,428$ mgrs/seg; $a = 43$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.64	1.75	1.68	0.92	—
0.05	2.14	2.34	2.23	1.80	1.8
0.1	2.41	2.65	2.51	2.37	2.3
0.5	3.15	3.57	3.53	3.12	3.1
1.0	3.53	4.06	3.76	3.53	3.5
2.0	3.97	4.63	4.25	3.97	4.0
3.0	4.24	5.00	4.57	4.24	4.2
3.95	4.45	5.28	4.81	4.45	4.4

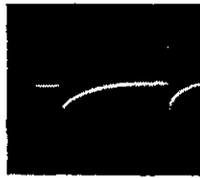


Fig. 12a

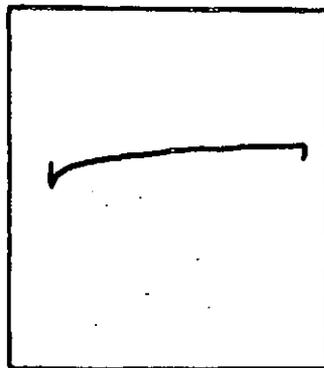


Fig. 12b

Curva XIII (Figuras 13a y 13b)

$C = 0,625$ mM/litro; $m = 2,487$ mgrs/seg; $a = 43$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.01	1.67	1.78	1.71	1.00	—
0.05	1.87	2.01	1.93	1.77	1.8
0,1	2.45	2.68	2.55	2.41	2.35
0.5	3.20	3.62	3.38	3.18	3.1
1.0	3.59	4.12	3.82	3.59	3.6
2.0	4.03	4.69	4.32	4.03	4.0
3.0	4.31	5.07	4.65	4.31	4.3
3.9	4.52	5.35	4.88	4.52	4.5

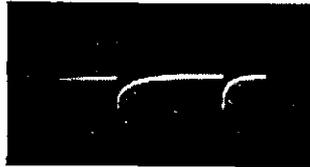


Fig. 13a

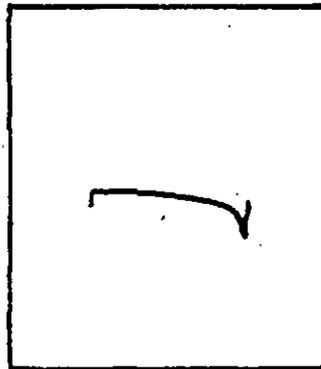


Fig. 13b

C O B R E

Curva XIV (Figura 14)

C = 62,64 mM/litro; m = 1,198 mgrs/seg; a = 100 micras

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.08	135.3	143.6	139.3	72.5	65.2
0.16	151.9	162.2	156.7	128.2	127.7
0.24	162.5	174.2	168.0	145.2	145.0
0.32	170.5	183.4	176.4	157.0	156.7
0.40	176.9	190.9	183.4	165.3	164.8
0.60	189.3	205.2	196.7	181.6	181.0
0.80	198.6	216.0	206.7	190.5	191.0
1.00	206.2	225.0	214.8	198.8	199.4
1.40	218.0	239.1	227.7	215.6	213.9
2.00	213.4	254.0	242.3	230.8	229.8
2.40	238.5	262.4	250.0	238.2	240.0
2.80	244.7	269.8	256.8	244.7	248.0
3.20	250.3	276.6	262.8	250.3	254.5

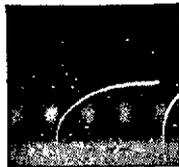


Fig. 14

Curva XV (Figura 15)

$$C = 10,42 \text{ mM/litro}; m = 1,169 \text{ mgrs/seg}; a = 100 \text{ micras}$$

<i>t</i>	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp</i>
0.04	25.03	26.7	25.8	11.2	—
0.08	28.1	30.25	29.1	15.9	16.4
0.12	30.1	33.2	31.9	22.2	—
0.16	31.5	34.25	32.3	26.8	27.3
0.24	33.7	36.8	35.2	31.8	32.0
0.32	35.4	38.8	37.0	34.6	34.2
0.40	36.7	40.4	38.4	35.5	35.7
0.60	39.3	43.5	41.2	38.9	38.7
1.0	42.8	47.7	45.0	42.1	41.3
1.40	45.3	50.8	47.8	45.0	44.2
1.80	47.2	53.2	49.9	47.0	—
2.20	48.8	55.2	51.7	48.7	47.9
2.80	50.8	57.7	53.9	50.8	49.2
3.60	53.0	60.5	56.4	53.0	53.6



Fig. 15

Curva XVI (Figura 16)

$C = 15,63$ mM/litro; $m = 1,202$ mgrs/seg; $a = 100$ micras

t	<i>Ilkov.</i>	<i>Ling.-Lov.</i>	<i>Str.-Stac.</i>	<i>LX</i>	<i>Exp.</i>
0.08	32.7	34.6	33.6	24.2	22.6
0.16	41.2	44.2	42.6	37.9	38.2
0.24	44.1	47.5	45.7	41.8	42.3
0.32	46.2	50.0	48.0	42.5	43.8
0.40	48.0	52.1	49.9	45.2	45.2
1.00	55.9	61.4	58.4	55.1	52.3
1.6	60.5	66.9	63.4	60.4	58.7
2.00	62.7	69.6	65.9	62.7	61.8
2.8	66.4	74.1	69.9	66.4	66.6
3.6	69.2	77.6	73.0	69.2	70.2

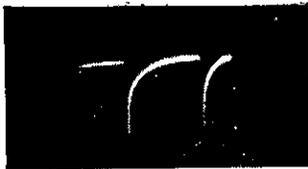


Fig. 16

CONCLUSIONES

1.ª—Se ha revisado la teoría de la difusión en el electrodo de gotas de mercurio, obteniendo para la misma la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + \frac{2h}{a^2 + h^2} \frac{\partial C}{\partial h}$$

2.ª—Mediante un procedimiento semejante al usado por ILKOVIC, y considerando la gota como un segmento esférico de una sola base se ha encontrado para la corriente de difusión una ecuación aproximada:

$$i = 705 nCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 \cdot 2 \cdot 10^4 \left(\frac{a^6}{mt} \right)^{2/3} + 14 \cdot 10^5 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{4/3} \right]$$

3.ª—Se han comprobado experimentalmente las distintas ecuaciones existentes que dan razón de la corriente de difusión en el electrodo de gotas, encontrando:

a) La ecuación de ILKOVIC es válida para el instante final de la vida de la gota, pero da valores anormalmente elevados en el resto de la curva, sobre todo en los instantes iniciales.

b) Las ecuaciones de LINGANE-LOVERDGE y de STREHLOV-STACKELBERG, dan valores excesivamente altos durante toda la vida de la gota.

c) Nuestra ecuación da valores bastante aproximados a los experimentales, observándose en los instantes iniciales que los hallados mediante la ecuación son menores que los experimentales, lo que atribuimos al hecho de haber despreciado los términos siguientes al segundo, y que pueden tener gran influencia para tiempos muy pequeños, ya que los exponentes de t en ellos son negativos.

Este trabajo 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 dicha asignatura, Dr. D. Juan Sancho Gómez.



BIBLIOGRAFIA

- (1) D. ILKOVIC: *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, **8**, 498 (1943).
- (2) T. KAMBARA e I. TACHI: *J. Electrochem. Soc. Japan*, **18**, 189 (1950).
- (3) D. MCGILLAVRY y E. K. RIDEAL: *Res. Trav. Chim.*, **56**, 1013 (1957).
- (4) H. STREBLOV y M. VON STACKELBERG: *Z. Elektrochem.*, **54**, 51 (1950).
- (5) J. J. LINGANE, y B. A. LOVERIDGE: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **72**, 348 (1950).
- (6) D. ILKOVIC: *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, **8**, 13 (1936).
- (7) I. M. KOLTHOFF y J. LINGANE: *Polarography*. Interscience Pub., 1952.
- (8) McNEVIN y BALLIS: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 660-5 (1943).
- (9) MAAS: *De Polarografische Methode met de druppelende Kwikelectrode ten Dienste van het Pharmaceutisch Onderzoek*. Amsterdam (1937).
- (10) ILKOVIC y ANTWEILER: *Z. Elektrochem.*, **44**, 719, 831, 888 (1938).
- (11) J. K. TAYLOR, R. E. SMITH y I. L. COOTER: *J. Research, Natl. Bur Standards*, **42**, 387 (1949).
- (12) F. L. STEGHART: *Chemistry and Industry*, 157 (1948).
- (13) H. A. MCKENZIE: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3147 (1948).
- (14) L. AYREY y T. SMALES: *Analyst*, **75**, 287 (1950).
- (15) L. MEITES y T. MEITES: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4843 (1950).
- (16) Véase la cita (14).
- (17) G. S. SMITH: *Nature*, **163**, 200 (1949).
- (18) J. McDONALD y F. E. WETMORES: *Trans. of the Faraday Society*: **341**, 533 (1951)
- (19) PATTERSON y B. GERRANS: *Can. J. Res.*, **22**, 5 (1944).
- (20) P. DELABAYH: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1190 (1953).
- (21) McNEVIN y BALLIS: Véase la cita (8).
- (22) T. KAMBARA e I. TACHI: Véase la cita (2).
- (23) G. S. SMITH: Véase la cita (17).
- (24) P. LANZA y GIACOMETTI: *Suppl. alla Ricerca Sci.*, 91-8 (1952).
- (25) McDONALD y WETMORE: Véase la cita (18).