

Medida de coeficientes de difusión (*)

POR EL

Dr. JUAN BAUTISTA VIDAL-ABARCA DIEZ DE REVENGA

INTRODUCCION

Desde que, hace ya más de doce años, se iniciaron en la Cátedra de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia trabajos e investigaciones sobre técnicas polarográficas, se planteó el problema de decidir sobre qué ecuación era de mejor aplicación para encontrar la corriente límite de difusión de los iones electro-oxidables o electro-reducibles, frente al electrodo de gota de mercurio, que se pretendían estudiar.

Varias eran las ecuaciones que se conocían cuyas deducciones se basaban en ciertas aproximaciones en la génesis de la gota de mercurio con el fin de posibilitar un tratamiento matemático conveniente. Entre ellas son de destacar las siguientes:

Ecuación de ILKOVIC (1):

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Ecuación de STREHLOV y VON STAKELBERG (2):

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 + \frac{17 D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right]$$

Ecuación de LINGANE y LOVERIDGE (3):

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 + \frac{39 D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right]$$

(*) Trabajo subvencionado por la Junta de Energía Nuclear.



Ecuación de KOUTECKY (4):

$$i_o = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 + \frac{34 D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/6}} + 100 \frac{D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/6}} \right]$$

Como una de las aportaciones del equipo de trabajo de la Cátedra de Química Física para dilucidar este problema, se ha obtenido la siguiente ecuación para la corriente límite de difusión (5):

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

En todas ellas, las magnitudes que intervienen tienen el significado habitual en los trabajos polarográficos. (Véase: «Polarography», 1952. Kolthoff y Lingane, pág. 63. Vol. I). La constante «a» que aparece en la ecuación (I) representa el radio del capilar electródico y viene en cm.

Problema inmediato a la obtención de cualquier relación teórica es intentar su comprobación mediante hechos experimentales; y esto ha sido hecho por SANCHO y SERNA (5) analizando las curvas de vida de gota obtenidas para los cationes Cd^{+2} , Cu^{+2} y Tl^+ . Sin embargo, dicha comprobación no resuelve el problema de una manera definitiva porque entre todas las magnitudes que intervienen en la ecuación (I) existe una, el coeficiente de difusión «D» de la especie iónica que se despolariza en el electrodo de gota, que debe ser obtenida por técnicas extrapolarográficas, rompiendo así el círculo vicioso que supone el emplear en la comprobación de una ecuación polarográfica nueva, valores obtenidos a partir de otras ecuaciones del mismo carácter establecidas previamente.

Por ello, y como paso previo a una justificación experimental más sólida de la ecuación (I), nos hemos planteado el problema de determinar experimentalmente coeficientes de difusión de especies iónicas situadas en condiciones análogas a las polarográficas, pero sin que en el fundamento de dicho cálculo se encuentre involucrado ninguno de los principios químico-físicos que caracterizan la Polarografía, para verificar, en una segunda etapa, la validez de la citada ecuación con los valores obtenidos.

ANTECEDENTES TEORICOS Y BIBLIOGRAFICOS

Si no estuviera bastante justificado el estudio de la difusión para resolver el problema concretado en la «Introducción» de este trabajo, bastaría considerar que tiene un especial interés teórico para llegar a comprender la naturaleza de los diversos fenómenos de transporte, además de su trascendencia práctica en relación con muchos y diversos procesos químicos, físico-químicos y metalúrgicos.

Aunque los fenómenos de difusión se verifican tanto en fase sólida, como líquida y gaseosa, vamos a ocuparnos únicamente de la difusión en disoluciones líquidas, dado que es el caso que más frecuentemente se presenta y se relaciona más directamente con nuestro objeto, aunque en la actualidad, y a consecuencia de los problemas planteados por la ingeniería nuclear, la difusión tanto en fase sólida como en sales fundidas, va adquiriendo atención creciente.

El término «difusión» surge de la observación de que tanto los gases como las sustancias disueltas siempre tienden a distribuirse uniformemente por la totalidad del volumen disponible.

De todos aquellos aspectos según los cuales se puede considerar la difusión, destaca por su gran interés aquel en que átomos, moléculas o iones se mueven en conjuntos de átomos, moléculas o iones análogos, ya que las consideraciones teóricas que se deducen son más exactas que las obtenidas de la difusión en general, y por ello pueden revelar información más completa sobre la intimidad de los procesos de transporte. Este aspecto de la difusión se conoce con el nombre de «autodifusión», y estrictamente hablando, supone la difusión de algo en su copia exacta.

Como quiera que no hay posibilidad de seguir el movimiento de partículas que no posean alguna característica distinta de las que forman el medio donde se mueven, parece que esta faceta de la difusión no dejaría de ser algo meramente especulativo. Sin embargo, la existencia de los radioisótopos, con la facilidad actual de disponer de ellos en mayor canti-

dad y diversidad, ha hecho posible que la autodifusión sea objeto de investigación en el laboratorio y no una idea exclusivamente teórica; ya que, si bien la autodifusión, como ya hemos indicado, no hay posibilidad de medirla, sí lo es la interdifusión de isótopos, que es un proceso muy parecido a la autodifusión, por lo que se consideran los coeficientes de difusión isotópica como los coeficientes de autodifusión, y más aún después de haberse comprobado que el efecto isotópico es muy pequeño y desde luego menor que el error experimental generalmente aceptado (6).

Por otra parte, la posibilidad de utilizar átomos marcados (trazadores) ha hecho menos penosa la técnica de la medida de los gradientes de concentración al facilitar en gran manera el trabajo experimental.

La mayor dificultad que se ha encontrado para la exactitud en las medidas de difusión en fase líquida es la mezcla que se produce debido a la convección; sin embargo, cuando existe un gradiente de concentración, hay presente también simultáneamente un gradiente de densidad el cual se puede utilizar para suprimir las corrientes de convección. Naturalmente, si no existe dicho gradiente de densidad, está ausente este efecto estabilizador.

Con el fin de conseguir dicho efecto se ha recurrido al empleo de tubos estrechos como células de difusión, pues entonces un gradiente muy pequeño en la densidad basta para suprimir la convección, con la ventaja de que la pequeña diferencia en concentraciones que se necesita para conseguir tal gradiente no es bastante para influir apreciablemente en los resultados.

Esta idea básica ha sido el origen de varios métodos para medir coeficientes de difusión, alguno de los cuales reseñaremos más adelante.

En este punto conviene definir un matiz de la difusión en fase líquida, puesto que ayuda a comprender mejor el papel que los radioisótopos desempeñan en el estudio, medida e interpretación de este fenómeno químico-físico.

La autodifusión, que como ya hemos dejado dicho supone el movimiento de algo en su copia exacta, no es más que un caso particular de un aspecto más general de la difusión: la «difusión trazadora» (7). Con este nombre se designa el caso en que, en una disolución salina de concentración finita y uniforme se difunde un cierto ión radiactivo que está presente en una cantidad tan pequeña que se puede considerar como una «traza». Por ejemplo, Na-22 a una concentración menor que 10^{-4} M en una disolución de cloruro potásico 1 M (nótese que éste es el caso de las disoluciones polarográficas). Y llamaremos «autodifusión», cuando el ión marcado se difunde en la disolución de una sal, uno de cuyos iones es de

la misma especie química que el ión que se difunde. Esto es, Na-22 o Cl-38 en una disolución de cloruro sódico.

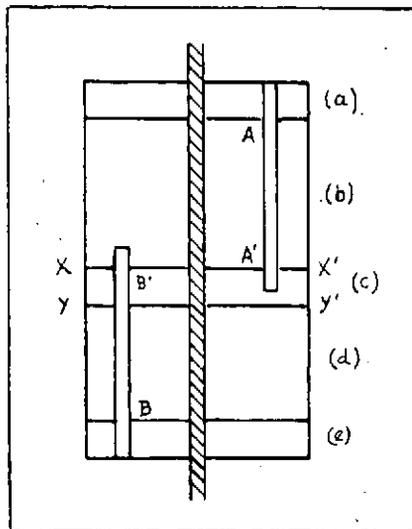
Como ya dijimos, la idea de disminuir la convección ha sido el fundamento de diversos métodos experimentales para la determinación de los coeficientes de difusión, de los cuales damos una breve referencia en lo que sigue.

Uno de los métodos consiste en utilizar como célula para la difusión grandes tubos de vidrio de unos 11 cm de diámetro cuyas partes medias se llenan de disoluciones idénticas, excepto en que una de ellas contiene el trazador. Una vez que se produce la difusión, la radiactividad se mide a intervalos sobre la mitad activa del tubo y a una distancia determinada del límite original entre las dos disoluciones. La disminución de la actividad debida a la difusión viene dada por la ecuación

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$$

donde: D es el coeficiente de difusión; C_0 es la concentración inicial de trazador, y C es la concentración después de un tiempo t y a una distancia x . Esta ecuación permite el cálculo de D resolviéndola mediante aproximaciones sucesivas.

Por este método se determinaron los coeficientes de autodifusión de los iones Na^+ y Cl^- en disoluciones de ClNa a distintas concentraciones, empleando Na-22 (14,8 h) y Cl-38 (38 min.) como trazadores (8). Sin em-



bargo, a causa del diámetro comparativamente grande de los tubos de difusión que se emplean, este método resulta muy sensible a vibraciones y perturbaciones que fácilmente pueden dar origen a fenómenos de convección que invalidan las medidas.

Con el fin de salvar estos inconvenientes, WANG y KENNEDY (9) idearon otra técnica de medida en la que utilizan como células de difusión tubos de 1,5 mm de diámetro. Dichos tubos se encuentran vaciados en un cuerpo cilíndrico de plástico polimerizado que va montado sobre un eje vertical. Dicho cuerpo está dividido en secciones que pueden girar alrededor del eje de manera que queden perfectamente encarados cualquiera de los tubos cilíndricos. Con el fin de facilitar la rotación se empleó en las uniones grasa de sílica de alto vacío como lubricante.

El límite entre las disoluciones se forma del siguiente modo (ver fig.):

El tubo AA' se llena con disolución marcada y después se cierra girando la parte superior del aparato (a) alrededor del eje. El tubo BB' se llena con disolución inactiva. Los tubos cortos cerrados en los extremos AA' y BB' son para impedir la formación de burbujas en los cuerpos centrales de las células de difusión. Girando las partes (c), (d) y (e) conjuntamente alrededor del eje, el tubo BB' se puede mover hasta que se oponga el AA', siendo xx' el plano de giro. En ese momento comienza la difusión entre las dos disoluciones.

El coeficiente de difusión se determina resolviendo gráficamente, para «Dt», la ecuación:

$$\frac{2A}{C_0 S} = \int_{-\infty}^{+2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] dx$$

en donde: A es la cantidad total de difundido entre los valores -2 y $-\infty$ de la dimensión x , y S es el área de la sección del capilar.

De este método no hemos encontrado referencia posterior en la literatura, pero se ha dado a entender que la grasa empleada puede conducir a errores y que las uniones no resultan bien formadas (10).

En otro de los métodos, se deja difundir una disolución a la que se ha incorporado el trazador en otra disolución idéntica pero no «marcada», a través de un gran número de capilares muy finos: esto es, un disco de vidrio poroso en donde la convección es despreciable en condiciones normales. Se conoce como el método de «la célula con diafragma», y se ha utilizado para calcular, entre otros muchos, los coeficientes de autodifusión del ión Na^+ en disoluciones de yoduro sódico a diferentes concentraciones (11). Sus principales errores proceden del calibrado de la célula

y de la posibilidad de un efecto de adsorción superficial sobre el disco de vidrio cuando se utilizan disoluciones muy diluídas. El coeficiente de difusión se determina por medio de la expresión

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = - \left[\frac{s}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \right] D t$$

en donde: ΔC_0 es la diferencia en la concentración de trazador en los dos compartimentos de la célula al comienzo de la difusión; ΔC es la diferencia en concentración después de la difusión, l es la longitud promedio de los capilares del disco separados, S es la sección efectiva, t es el tiempo de difusión y D es la constante de difusión. El valor de S/l para una célula determinada se halla mediante una experiencia de calibrado con un soluto cuyo coeficiente de difusión sea conocido.

Y por último, se ha utilizado ampliamente el «método capilar», que consiste en llenar finos capilares cerrados por un extremo con disolución trazadora, sumergirlos en un baño de difusión durante un cierto intervalo de tiempo, transcurrido el cual se extraen del baño y se determina la concentración del trazador que ha permanecido en los tubos.

Nosotros hemos elegido este último método como técnica de medida por su simplicidad de experimentación, por su mejor encaje en las posibilidades de nuestro laboratorio y porque creemos que sus resultados pueden ser lo suficientemente precisos para nuestro objeto. Por ello, más adelante, haremos un detallado estudio crítico del mismo.

BASE MATEMÁTICA DE LA MEDIDA DE LA DIFUSIÓN CON TRAZADORES

Todas las experiencias de difusión en fase líquida se basan en poner en contacto dos disoluciones de diferente concentración química o isotópica, una de las cuales puede ser un disolvente puro, a través de una interfase común.

Posiblemente la condición más esencial que debe cumplir cualquier artificio experimental es que los volúmenes de difusión estén dispuestos de manera que proporcionen una solución razonablemente simple de la ecuación de difusión a emplear.

La ecuación general de la difusión en un espacio tridimensional es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C) \quad (\text{II})$$

en donde: C es una concentración de la sustancia que se difunde; t es el tiempo de difusión; D es el coeficiente de difusión, y ∇ es el operador «laplaciano».

En general, D es una función de la concentración. Pero en la difusión trazadora, como la concentración química es la misma en todo el sistema de difusión, y como la diferencia en las propiedades difusivas de los isótopos se puede despreciar, el valor de D deberá ser constante en todo el sistema. Por tanto, la ecuación (II) se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{III})$$

Si consideramos ahora que la difusión tiene lugar a lo largo de una dimensión solamente, la ecuación anterior queda reducida a:

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

que se conoce como la ley de Fick de la difusión unidimensional.

La separación de variables en la ecuación (IV) se consigue haciendo

$$C = Q(x) \cdot T(t)$$

con lo que dicha ecuación se puede escribir así:

$$D \frac{\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}{Q(x)} = \frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{T(t)} \quad (\text{V})$$

El primer término sólo es función de «x» y el segundo sólo de «t». Por tanto, la cantidad a la que cada miembro sea igual no deberá depender ni de «x», ni de «t»; es decir, tendrá que ser una constante. Esto lo podemos representar por: $-D k^2$, siendo «k» una constante arbitraria.

Entonces, para el segundo miembro de (V) tendremos la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{T} = -D k^2$$

que resuelta obtenemos:

$$T = \text{Const} \frac{e^{-Dk^2 t}}{k}$$

Y para el primer miembro, de una manera análoga,

$$\frac{D \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}{Q} = -D k^2$$

o bien:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} = -k^2 Q$$

ésto es:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + k^2 Q = 0 \quad (\text{VI})$$

La solución de esta ecuación es de la forma

$$Q = K'_k e^{ikx}$$

en donde K'_k es una constante para un valor k dado, y k puede tomar valores positivos y negativos.

Por consiguiente, la solución de la ecuación (IV) es:

$$c(x,t) = \sum Q_k T_k = \int_{-\infty}^{+\infty} K(k) e^{ikx - Dk^2 t} dk \quad (\text{VII})$$

Ahora bien, si en el tiempo $t = 0$, la concentración C es C_0 , tenemos:

$$C_0(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(k) e^{ikx} dk$$

Haciendo uso de la transformación de FOURIER, que dá:

$$K(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\xi) e^{-ik\xi} d\xi$$

la ecuación (VII) se convierte en:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\xi) e^{ik(x-\xi) - Dk^2 t} d\xi dk = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{D\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\xi) e^{-(x-\xi)^2/4Dt} d\xi \end{aligned}$$

que es la solución más general de la ecuación diferencial (IV).

Una solución particular de gran interés es aquella que responde a las siguientes condiciones de entorno:

$$C_0 = \begin{cases} C_0 & \text{para } x > 0 \\ 0 & \text{para } x < 0 \end{cases}$$

Entonces resulta:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{Dt}{l^2}}} \right] \quad (\text{VIII})$$

que se puede escribir:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4 l^2} \right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (\text{IX})$$

en donde: x es la coordenada según la cual se realiza la difusión; C_0 es la concentración inicial del trazador, y l es la distancia recorrida por la sustancia que se difunde al cabo del tiempo t .

La concentración media de trazador en el espacio que inicialmente la contiene al cabo del tiempo t viene dada por:

$$\frac{C_{av}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp. \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4 l^2} \right] \quad (\text{X})$$

que desarrollada origina la siguiente serie:

$$\frac{C_{av}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4 l^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9 \pi^2 Dt}{4 l^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25 \pi^2 Dt}{4 l^2}} + \dots \right) \quad (\text{XI})$$

Esta serie es rápidamente convergente, si el valor de Dt/l^2 es mayor que 0,2 (22), por lo que todos los términos siguientes al primero se pueden despreciar con un error menor que 0,2 %.

Entonces queda la siguiente expresión:

$$\frac{C_{av}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4 l^2}} \quad (\text{XII})$$



en donde: C_0 es la concentración del ión cuyo coeficiente de difusión «D» se quiere determinar, al comienzo de la experiencia; C_t es la concentración de dicho ión al cabo del tiempo de difusión t , y l es la longitud del capilar.

La previa aplicación de logaritmos neperianos y el paso posterior a logaritmos vulgares hace que la expresión anterior tome la forma siguiente:

$$D = \frac{4.2'303}{\pi^2} \frac{l^2}{t} \log \left(\frac{C_0}{C_{av}} \cdot \frac{8}{\pi^2} \right) \quad (\text{XIII})$$

que es la que utilizamos en todas nuestras determinaciones de coeficientes de difusión:

EL METODO CAPILAR

Como ya hemos hecho constar, todas las determinaciones de coeficientes de difusión realizadas por nosotros se han efectuado con esta técnica de trabajo. Por tanto, parece indicado detenernos en un análisis de la misma presentando su fundamento, particularidades operatorias, método de cálculo, errores y otros detalles.

Esquemáticamente, el método capilar consiste en dejar difundir en un gran baño de difusión, la misma disolución pero «marcada» con trazador radiactivo, alojada en finos capilares cerrados por un extremo, durante un cierto lapso de tiempo, transcurrido el cual se determina la concentración retenida en los capilares.

Los iniciadores de esta técnica fueron ANDERSON y SADIGGTON (13), quienes para estudiar el proceso de agregación de los isopolíwolframatos, realizaron medidas de difusión utilizando este procedimiento de los capilares cerrados por un extremo. Desde entonces han aparecido casi medio centenar de trabajos basados en él, siendo de destacar los realizados por WANG y colaboradores (7, 9, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 19), así como los de MILLS y otros (20, 21, 22, 23, 24, 25).

A continuación exponemos algunos detalles de esta técnica de trabajo.

La célula de difusión está constituida, en general, por tubos capilares de vidrio de una longitud que oscila entre 2 y 6 cm, y un diámetro interno de 0,6-0,8 mm. Sin embargo, se han empleado capilares de mayores dimensiones (7 cm de longitud y 2 mm de diámetro) cuando por la poca actividad específica de la disolución trazadora interesaba que la célula contuviese una mayor cantidad de la misma (26). También se han usado células de sílice en medidas de difusión en sales fundidas debido a las elevadas temperaturas de trabajo (27). El tubo capilar ha de ser de sección uniforme, lo cual se comprueba llenándolo con mercurio y pesando, o bien por observación bajo microscopio. Uno de los extremos de la célula ha de ser cerrado convenientemente, para lo cual se le fija una tapa de

vidrio esmerilado mediante alguna sustancia adhesiva adecuada. Se ha utilizado una pequeña pieza de vidrio de microscopio unida con Araldita C. N. 502 (Ciba Company) (28). El otro extremo se aplana con carburo fino lo más perfectamente posible según un plano normal al eje del capilar.

Las células así dispuestas se llenan por medio de finas pipetas manejadas bien a mano, por un micromanipulador o mediante una jeringuilla médica; en todo caso, hay que cuidar que el extremo de la pipeta llegue hasta el fondo de la célula para impedir la formación de burbujas durante el proceso de llenado. El vaciado también se realiza con el empleo de micropipetas, o mediante centrifugación (20).

Para la realización de cada medida se utilizan tres o cuatro células, las cuales se fijan en soportes adecuados de plástico o de acero inoxidable.

El volumen del baño de difusión varía desde 100 cc hasta un litro, siendo distinta, por tanto, la forma del recipiente utilizado. Se ha empleado desde un simple vaso de precipitados hasta un matraz redondo de varias bocas. Se ha diseñado un recipiente de poca capacidad, 50 cc, cuando el baño de difusión es la disolución de una sal de precio elevado (29).

Las medidas se deben realizar manteniendo la temperatura constante durante toda la experiencia. Excepto las de ANDERSON y SADDINGTON (13), que se efectuaron a 20°, y los trabajos de WANG sobre autodifusión del agua líquida, que se realizaron entre 0° y 55° (14,15), todas las demás lo fueron a 25°, termostatando adecuadamente el conjunto formado por la célula y el baño de difusión.

El tiempo que ha de durar cada experiencia no es posible fijarlo de antemano; se precisa un ensayo previo de orientación. Se han indicado tiempos entre 2 días y medio y 10 días, aunque el criterio más conveniente parece ser que es tomar como tiempo medio de difusión el preciso para que el capilar retenga las dos quintas partes de la actividad que inicialmente se ha colocado en él.

El empleo de la fórmula (XII) en la determinación del coeficiente de difusión supone la medida experimental de la relación C_{av}/C_0 en donde, C_{av} es la concentración en la célula capilar al cabo del tiempo de difusión t , y C_0 es la concentración inicial en dicha célula. Dado que la concentración de una especie radiactiva es proporcional al número de desintegraciones detectadas en un intervalo determinado de tiempo, las magnitudes C_{av} y C_0 se pueden conocer utilizando el adecuado equipo de contaje.

Para ello se procede como sigue: con el fin de hallar C_{av} se llena el tubo capilar con la disolución marcada que se ha de difundir por medio

de una micropipeta, teniendo gran cuidado en que no se produzca contaminación en las paredes exteriores de aquél. En alguna ocasión se ha recurrido a envolver los capilares con sustancias hidrófobas, como el cloruro de trimetilsilicona que bajo el nombre comercial de «Desicote» fabrica la Beckman Instruments Inc. (California, U.S.A.) (20). Una vez verificada la difusión se extrae el capilar del baño, se seca con papel absorbente la película de líquido que pudiera haber quedado adherida y el contenido del mismo se transfiere a un portamuestras adecuado para medidas de radiactividad, al cual se unen las aguas de lavado procedentes de hasta diez enjuagues de la célula capilar, en algunos casos. Después de evaporar bajo lámpara de rayos infrarrojos la muestra queda lista para el contaje.

Para medir la actividad inicial del capilar, C_0 , se vuelve a llenar y vaciar varias veces con la disolución trazadora, extrayendo el contenido de la última vez de manera análoga a como se hizo anteriormente, se lleva a otro portamuestras junto con las aguas de lavado y se deseca a la lámpara. Con el fin de atenuar errores, esta operación se repite tres veces a fin de tomar un valor promedio. Las medidas de los contajes de C_{av} y C_0 se han de verificar sucesivamente para evitar correcciones debidas a la disminución de la radiactividad y la estabilidad del circuito del equipo de contaje. Se ha estimado que cualquier error que pudiera atribuirse al espesor de la muestra es despreciable. Pero en el caso de disoluciones concentradas, donde las muestras contienen bastante sólido inerte que puede ocasionar una disminución considerable de la eficacia de contaje, se añade a las muestras procedentes de los capilares una cantidad calculada de disolución inactiva para que todas las muestras contengan la misma cantidad de sólido inerte. De esta forma, se elimina el error que pudiera aparecer al medir la relación C_{av}/C_0 (7).

ERRORES EN EL METODO CAPILAR

La utilidad de cualquier medida químico-física es tanto mayor cuanto mejor se conoce la magnitud del error o errores cometidos al obtenerla.

La determinación experimental del coeficiente de difusión viene afectada de varios de ellos, de importancia y transcendencia varia. Es, por tanto, útil hacer una breve exposición de los mismos y un comentario crítico final.

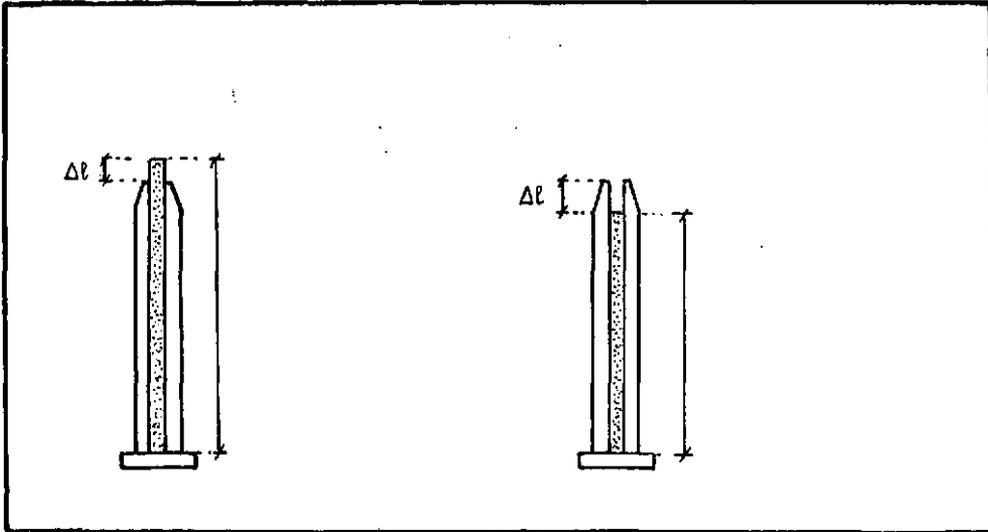
AGITACIÓN DEL BAÑO DE DIFUSIÓN

Dado que las condiciones límites para aplicar la ecuación (XII) a los estudios de difusión con trazadores, imponen que sea nula la concentración en el extremo abierto de los capilares, parece necesario utilizar algún tipo de corriente de convección para que esto sea posible. Sin embargo, hay diferencias de opinión entre los investigadores sobre la necesidad de agitar la disolución que constituye el baño de difusión. Así, mientras ANDERSON y SADDINGTON (13), BURKELL y SPINKS (30), HAYCOC y colaboradores (31), y KRAUSS y SPINKS (32) no agitan, WANG y colaboradores (7, 10, 14, 15, 16, 17, 18), y MILLS y KENNEDY (20, 21, 22, 23), sí lo hacen. Por ello no es de extrañar que ante esta disparidad de criterio se hayan realizado investigaciones sobre la influencia que la agitación pueda tener en la determinación del coeficiente de difusión.

Según WANG (7), una agitación lenta produce suficiente convección en el baño sin ocasionar vibraciones apreciables, y también ha encontrado que cuando la agitación no existe o es insuficiente, la longitud real de la trayectoria de difusión es mayor que la longitud del capilar. Pero aun cuando la agitación sea suficiente, puede ocurrir que el pequeño volumen de disolución que contiene el capilar en su parte más alta sea arrastrado por la corriente de convección, de modo que la trayectoria real de la difusión será más corta que la longitud geométrica del capilar.

Con el fin de determinar la magnitud del error debido a la agitación, WANG procedió así:

Se llenaron con la misma disolución trazadora capilares uniformes de



la misma sección pero de distinta longitud y se colocaron en posiciones equivalentes dentro del baño de difusión. Supóngase que sean l_1, l_2, l_3, l_4 las longitudes de cuatro capilares uniformes, y t_1, t_2, t_3, t_4 los tiempos que se dejan difundir. Como estos capilares tienen igual área y adoptan posiciones equivalentes dentro del baño, es claro que la diferencia, Δl , entre la longitud de la trayectoria de difusión y la longitud geométrica del capilar debe ser la misma para los cuatro capilares. Sean A_1, A_2, A_3, A_4 las cantidades de trazador que permanecen en cada capilar después de la difusión. La concentración promedio de ión trazador a lo largo de la trayectoria total de difusión en el capilar n.º 1, será:

$$\frac{A_1}{(l_1 - \Delta l) a}$$

donde «a» es el área de la sección del capilar, que es la misma para todos. Análogamente para el capilar n.º 2 tendremos:

$$\frac{A_2}{(l_2 - \Delta l) a}$$

Y así con los restantes.

La ecuación (XII) se puede expresar fácilmente como:

$$D \frac{t}{l^2} = \frac{4}{\pi^2} \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{C_0}{C_{AV}} \right) \quad (\text{XIV})$$

la que aplicándola a los capilares núms. 1 y 2 sucesivamente, y después de eliminar C_0 entre las dos ecuaciones resultantes, nos dá:

$$D \left(\frac{t_1}{(l_1 - \Delta l)^2} - \frac{t_2}{(l_2 - \Delta l)^2} \right) = \frac{4}{\pi^2} \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{A_2 (l_1 - \Delta l)}{A_1 (l_2 - \Delta l)} \right) \quad (\text{XV})$$

De una manera análoga, para los capilares núms. 3 y 4, se tiene:

$$D \left(\frac{t_3}{(l_3 - \Delta l)^2} - \frac{t_4}{(l_4 - \Delta l)^2} \right) = \frac{4}{\pi^2} \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{A_4 (l_3 - \Delta l)}{A_3 (l_4 - \Delta l)} \right) \quad (\text{XVI})$$

Estas dos últimas ecuaciones se pueden resolver para « D » y « Δl ».

Los resultados de la aplicación de este tratamiento teórico a la difusión del ión Na^+ en disolución de cloruro potásico, quedan recogidos en la siguiente tabla tomada de la referencia (7):

Difusión trazadora del ión Na^+ en CLK

0,375 M, a 25°

($C_0 = 2.835$ imp/seg por ml de disolución)

<u>l (cm)</u>	<u>a (mm²)</u>	<u>t. 10⁻⁵ (seg)</u>	<u>A (imp/seg)</u>	<u>D (*)</u>
2,14	0,1870	1.209	3,94	1,30.10 ⁻⁵
2,77	»	2 077	4,92	1,32. »
4,10	»	4.340	2,56	1,32 »
4,79	»	6.049	8,71	1,32. »

Por otra parte, el valor de « D » calculado aplicando los cuatro primeros valores de esta tabla a las ecuaciones (XV) y (XVI), y resolviendo el sistema resulta ser: $1,31 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg. Por lo que se deduce que la corrección Δl para el efecto de la agitación es completamente despreciable, al menos en las condiciones operatorias de WANG.

Sin embargo, el problema de la agitación es considerado por casi la totalidad de los investigadores que se han ocupado de esta clase de medi-

(*) Valor calculado de la ecuación (XVI) despreciando Δl .

das químico-físicas. Así, MILLS y KENNEDY (20) realizan experiencias para determinar cuál es la velocidad de agitación que hace nulo a ΔI . Para ello, difunden iones Cl^- en cloruro potásico y encuentran, para sus condiciones geométricas particulares, la de 100 rpm. MILLS y ADAMSON (21) deducen, al difundir ClNa 3,9 M en ClNa 3 M, que el coeficiente de difusión diferencial depende de la longitud de la célula capilar y de la velocidad de agitación e indican que, para longitudes entre 4 y 5,6 cm y velocidades de agitación de 100 rpm, los valores para el coeficiente de difusión del ión Na^+ son constantes dentro del error usual del 2%. FRIEDMAN y KENNEDY (33) al difundir Cl-36 en ClK 0,05 M usando células de 2 a 6 cm, encontraron los siguientes resultados:

Velocidad de agitación	Efecto ΔI
90 rpm	0 mm
0 »	1,5 »
180 »	-0,2 »

por lo que 90 rpm resultaba ser la velocidad óptima de agitación para su geometría de trabajo.

DWORKING, ESCUE y VAN ARTSDALEN (27), en un trabajo de difusión en nitratos fundidos agitan a 100 rpm.

Cuando la difusión tiene lugar en baños de pequeño volumen parece ser que la convección producida por agitación se puede sustituir por la convección debida a diferencias de temperatura. Así se deduce de los resultados dados a conocer por BORNE y WEIL (29), quienes utilizaron baños de difusión de 50 cc de volumen y no encontraron diferencias apreciables en los valores de «D», dentro de los límites de error generalmente admitidos, tanto cuando el baño se agitó a 50-60 rpm, como cuando se estableció una ligera convección térmica al crear un gradiente de temperatura manteniendo el nivel dentro de la célula un centímetro más alto que el nivel del agua en el baño termostático.

La agitación se puede conseguir mediante un agitador de grandes palas de plástico o material inerte que se acopla a la vasija que contiene el baño de difusión por medio de un cierre hidráulico (7, 10, 14, 15, 16, 20), o bien por un agitador accionado magnéticamente que se desliza sobre juntas de vidrio esmerilado (21). Este último procedimiento tiene la ventaja de que elimina la transmisión de la vibración del motor y los choques dados en el recipiente por el movimiento del mercurio.

De lo expuesto se puede concluir que, aun cuando el error debido a la ausencia o exceso de agitación parece no afectar al coeficiente de difusión de forma inadmisiblemente, resulta conveniente efectuar experiencias previas

de calibrado para las condiciones geométricas particulares utilizadas en la medida; esta precaución es necesaria indudablemente cuando se haga uso de la agitación para mantener las condiciones límites exigidas por la ecuación de difusión.

MEZCLA MECÁNICA EN LA INMERSIÓN Y EXTRACCIÓN DE LAS CÉLULAS CAPILARES

Otra probable fuente de error del método capilar puede radicar en la convección mecánica que aparece cuando se forma o se rompe una película entre dos disoluciones; esto es, cuando se sumerge o se extrae la célula de difusión del baño circundante, pues existe la posibilidad de que algo de la disolución radiactiva contenida en la célula se pueda perder por mezcla con el baño. El efecto será aproximadamente equivalente al producido por una difusión normal en un tiempo Δt . MILLS y KENNEDY (20) investigaron la magnitud de este posible error para lo cual llenaron seis células con disolución «marcada» después de haberlas calibrado convenientemente. Sobre la cara superior de cada célula se depositaron grandes gotas de disolución trazadora con el fin de simular condiciones experimentales reales. Entonces fueron sumergidas y extraídas inmediatamente de un gran baño de difusión y de la misma forma que en un ensayo normal. El exceso de disolución en el vértice del capilar se secó cuidadosamente con papel absorbente y se procedió a medir la actividad del contenido de la célula. Los resultados que obtuvieron los citados investigadores se recogen en la siguiente tabla:

Capilar	Calibrado (imp/mín)	Actividad después de la inmersión (imp/mín)	% disminución
1	6.160	6.125	0,6
2	6.619	6.447	2,7
3	6.192	6.021	2,8
4	6.112	6.192	0,3
5	6.231	6.186	0,7
6	6.183	6.126	0,9

En la tabla anterior se observa que el mayor porcentaje en la disminución de la actividad es 2,8 % y el promedio de solo 1,3 %.

Los anteriores valores de la actividad se sustituyeron en la ecuación (XII) la cual, teniendo en cuenta que el valor de «D» era conocido de experimentos previos para el ión que se utilizaba en esta experiencia, fue posible resolver para la incógnita «t».

El valor de «t» así obtenido, que se consideró como el tiempo equivalente de difusión Δt , era del orden de 100 segundos. Como el tiempo normal de una experiencia de difusión es del orden de 350.000 segundos, resultaba que el error introducido en «D» e imputable a la convección mecánica por inmersión y extracción de las células del baño, es sólo de un 0,3 %, el cual puede ser prácticamente despreciado.

TEMPERATURA

Las variaciones rápidas de temperatura influyen notablemente en los valores de los coeficientes de difusión, pues al ocasionar corrientes de convección dentro de los capilares aportan un factor dinámico extraño a la movilidad del ión debida exclusivamente al puro proceso de difusión. Por ello, es necesario controlar cuidadosamente la temperatura del baño durante la experiencia, y tener la precaución de mantener sumergidos los capilares en el baño antes de que se inicie la difusión hasta unos 9/10 de su longitud durante 30 minutos aproximadamente, para alcanzar el equilibrio térmico.

FRIEDMAN y KENNEDY (33) se han ocupado de este aspecto de las medidas de difusión y han encontrado que cuando la temperatura del baño varía $0,01^\circ$ la de los capilares cambia $0,001^\circ$. También han realizado un ensayo aumentando diez veces la temperatura y han observado que sólo se produce un aumento aparente del 0,05 % en el valor del coeficiente de difusión. Creemos que esta conclusión quizá no se ajuste a la realidad. Por el contrario, estimamos como absolutamente necesario una estabilidad térmica lo más perfecta posible para poder confiar en el valor que se obtenga.

DIFERENCIAS DE DENSIDAD ENTRE LA DISOLUCIÓN TRAZADORA Y EL BAÑO DE DIFUSIÓN

En experiencias de difusión ordinaria, en las que existe presente un gradiente de concentración, la densidad se puede utilizar para suprimir la convección y mezcla de volumen. Este efecto estabilizador está ausente en los experimentos de difusión trazadora y autodifusión.

Con objeto de hacer posible estos últimos tipos de medidas, y según hemos visto, se ha recurrido al empleo de finas células de difusión. Pero además de esta precaución, MILLS y KENNEDY (20) han intentado conseguir este efecto estabilizante enriqueciendo el agua de las disoluciones trazadoras con óxido de deuterio. Sus experiencias dieron por resultado que, cuando se utilizó un 10 % de D_2O , los coeficientes de difusión me-

didados eran un 3 % más altos que en los ensayos normales; sin embargo, un enriquecimiento del 2% en D₂O no afectó al valor de «D» dentro del error experimental. Por otra parte, indicaremos que no hemos encontrado ninguna otra referencia en la literatura sobre este punto.

ADSORCIÓN DE IONES POR LAS PAREDES DE LA CÉLULA

La posibilidad de que las paredes de los capilares puedan adsorber iones radiactivos de los que «marcan» la disolución contenida en los mismos, puede proporcionar un anómalo coeficiente de difusión.

MILLS y KENNEDY (20), y WANG (34), se han ocupado de esta potencial causa de error. Los primeros indican que en experiencias con Na-22 se observó actividad residual en los capilares aún después de repetidos lavados, y que el efecto es mucho más acusado cuando se emplean disoluciones de una gran actividad específica. Sin embargo, este efecto no fue observado con K-42, Rb-86 y I-131. WANG trata de eliminar este posible error adicionando, tanto a la disolución contenida en la célula como a la del baño, suficiente cantidad de una sal inerte que contenga el ión cuya difusión se quiere medir, y establece (10) que como el diámetro interno de los capilares es grande en comparación con el de los iones hidratados, se puede demostrar que el posible error de adsorción en una disolución 0,005 M es menor que el 0,2 % aun cuando se suponga que la superficie total interna de los capilares está cubierta por una capa monomolecular de iones.

DIFERENCIAS DE «pH»

La diferencia de pH que puede existir entre la disolución trazadora y la que constituye el baño de difusión también puede afectar al valor del coeficiente de difusión.

Parece que este tipo de error no debiera existir en la difusión trazadora y en la autodifusión —mayor importancia puede tener en la difusión diferencial—, ya que son mínimas las diferencias que deben existir entre la disolución que se difunde y la disolución en donde se difunde. Pero no conviene olvidar que muchas de las disoluciones que contienen los trazadores son ácidas o básicas; por tanto, se debe tener la precaución de neutralizar cuidadosamente.

En relación con este punto, se ha realizado un conjunto de medidas (20), en las que una serie de disoluciones trazadoras de diferente pH se dejaron difundir en baños neutros. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Coefficientes de autodifusión del ión Na⁺ en disolución de cloruro sódico

Concentraciones peso form/100 de H ₂ O	pH del trazador	pH del baño	D, 10 ⁹ (cm ² /seg)
0,1	3,1	7	1,330 ± 0,005
»	7	»	1,325 ± 0,030
1,0	7	»	1,301 ± 0,020
»	1,5	»	1,567 ± 0,050
»	2,8	»	1,788 ± 0,020
»	10,0	»	1,463 ± 0,004
»	12,5	»	1,444 ± 0,030
»	5	5	1,290 ± 0,020

Se puede observar que las discrepancias en los pH de la disolución trazadora y el baño pueden ocasionar variaciones en el valor del coeficiente de difusión. Se ha sugerido (20) que este efecto puede estar relacionado con los elevados coeficientes de difusión de los iones H⁺ y OH⁻, aunque se precisan nuevos estudios para llegar a conclusiones definitivas.

Otro aspecto de este problema es la acidez que comunica a las disoluciones la presencia de CO₂ disuelto. Sin que hasta el momento se haya precisado la magnitud de este efecto, es recomendable un tratamiento de desgasificación de las disoluciones burbujeando un gas inerte en su seno.

GRADIENTES DE CONCENTRACIÓN

Las condiciones ideales para la difusión trazadora y la autodifusión exigen que las concentraciones de baño y la disolución que se difunde sean esencialmente las mismas.

Cuando se trata de bajas concentraciones y sobre todo, cuando la disolución trazadora tiene un volumen de 1 ó 2 cc, se necesita gran cuidado en el control de la concentración, ya que puede aparecer una diferencia en concentración que represente un considerable porcentaje.

Con este objeto, se ha investigado el efecto de una diferencia de concentración a distintas concentraciones totales (20), y para ello se han realizado medidas en las que existe un gradiente de concentración del 5 % entre el trazador y el baño. En todos los casos, la disolución trazadora contenía un 2 % de D₂O para asegurar que el gradiente de concentración lo era siempre en la misma dirección.

La tabla siguiente presenta los resultados conseguidos al difundir Na⁺ en ClNa, a 25°:

Concentración del trazador (peso form/lt)	Concentración del baño (peso form/lt)	$D \times 10^5$ (cm ² /seg)
0,950	1,000	1,285 ± 0,006
1,000	1,000	1,310 ± 0,010
1,050	1,000	1,348 ± 0,020
0,010	0,010	1,347 ± 0,010
0,0105	0,010	1,336 ± 0,010

Según se puede apreciar de los datos anteriores, a concentraciones muy bajas el coeficiente de difusión no está afectado apreciablemente por un gradiente de concentración relativamente pequeño entre la disolución «marcada» y el baño. Por el contrario, a concentraciones elevadas el efecto se acusa más intensamente para la misma diferencia en concentraciones; pero dado que a altas concentraciones no es de esperar que las disoluciones tengan una diferencia de concentración del 1 %, y a concentraciones bajas no es probable un gradiente mayor de un 5 %, se puede concluir que el efecto del potencial de difusión resultante de la concentración de soluto no es una fuente importante de error.

OTRAS FUENTES DE ERROR

Las pequeñas burbujas de aire o gas disuelto y las partículas de materia extraña que puedan encontrarse en las células capilares pueden provocar un efecto vibratorio o de agitación y repercutir desfavorablemente sobre el valor del coeficiente de difusión. Pero un filtrado cuidadoso y un tratamiento de desgasificación anula prácticamente estas posibles fuentes de error.

Aunque de lo que acabamos de exponer parece a primera vista que los datos de coeficientes de difusión obtenidos por el método capilar vienen afectados de errores de diversa índole, es preciso resaltar que la magnitud de casi todos ellos es despreciable o incapaz de invalidar las medidas.

La transcendencia de la mayoría de los errores citados puede ser superada con adecuadas precauciones experimentales, y en los que ésto no es posible, una técnica refinada los puede tener bajo control para que no influyan decisivamente.

Consecuentemente con ello, nos hemos esforzado en cuidar al máximo todas las fases de las medidas realizadas mediante la aplicación de la

experiencia de anteriores investigadores y la recogida por nosotros conforme avanzábamos en el trabajo.

En el deseo de aportar algo positivo en la perfección de la técnica experimental del método capilar, hemos intentado profundizar en el error debido a la adsorción de iones por las paredes de la célula capilar, y más adelante presentamos los trabajos efectuados con este fin y las conclusiones obtenidas de los mismos:

APARATOS Y RADIOISOTOPOS

1) Equipo de contaje *Philips*.

Para la medida de las magnitudes C_0 y C_{av} se ha utilizado un equipo contador *Philips* integrado por un tubo Geiger-Müller, una unidad de alta tensión estabilizada y una unidad contadora o «scaler».

El tubo Geiger-Müller está alojado en una sonda modelo PW 4.100 construída de aluminio. Dicha sonda está provista de una ventana de mica con una superficie de unos 6 centímetros cuadrados aproximadamente.

La unidad de alta tensión estabilizada, tipo PW 4.020, suministra la alta tensión para el tubo G-M, convierte los impulsos y permite regular el tiempo muerto (dead time) del tubo.

La unidad contadora, tipo G-M 4.810, consiste en un aparato contador de tres décadas capaz de registrar hasta 10.000 impulsos por segundo.

Las características principales de este equipo contador son:

- Elevada velocidad de recuento.
- Lectura directa del número de impulsos sin interpolaciones adicionales.
- Posibilidad de poder utilizar cualquier tubo contador G-M con tensión de trabajo de hasta 2.000 volt.
- La existencia de un circuito protector que impide la sobrecarga del tubo Geiger.
- Acoplamiento de un cronómetro a voluntad.
- Tiempo muerto ajustable por pasos.
- Ajuste mecánico y eléctrico de cero.
- Sensibilidad de entrada variable.

El tubo Geiger alojado en la sonda PW 4.100 responde a las siguientes características:

Dimensiones: Longitud, 9,5 cm
Diámetro, 3,3 cm
Atmósfera: Neon + argon + halógeno
Mezcla extintora

Sensible a: Radiaciones beta y gamma.

Tensión de trabajo: 700 voltios aproximadamente.

Longitud mínima de la zona lineal de la característica: 200 voltios.

Pendiente de la zona lineal de la característica. 0,04 por ciento y por voltio.

Tiempo muerto: 240 microsegundos.

Fondo: 50 imp/min (no apantallado).

Fondo: 26 imp/min (apantallado).

Espesor de la ventana: 3,5 - 4,5 mg/cm² (mica).

Vida mínima probable: 10⁹ impulsos.

2) Equipo de contaje JEN Modelo E-6.

Este aparato fue aportado por la Junta de Energía Nuclear y es un equipo compacto construido para proporcionar la tensión estabilizada necesaria para el funcionamiento de un detector de radiactividad (contador Geiger o contador de centelleo), y contar y registrar los impulsos generados por él mismo como respuesta a la radiación.

El número total de impulsos proporcionados por el detector durante el tiempo queda registrado mediante la combinación de un numerador mecánico de cuatro cifras, que indica las centenas, y dos escalas decimales en cascada con el correspondiente dispositivo de interpolación, indicando las decenas y las unidades.

Las principales características de este aparato de contaje son:

— El aparato registra impulsos de entrada negativos de amplitud superior a 0,7 voltios.

— La velocidad máxima del registrador mecánico es de 10 impulsos por segundo regularmente espaciados.

— Poder de resolución de la escala: 20 microsegundos.

— Alta tensión: de polaridad positiva respecto al chasis y continuamente variable entre 300 y 2.000 voltios.

Este equipo de contaje lleva conectado un tubo Geiger-Müller, modelo F 48 B, alojado en un castillete de plomo, de las siguientes características:

— Tensión inicial: 1.220 voltios.

— Tensión final: 1.400 voltios.

— Tensión óptima de funcionamiento: 1.280 voltios.

- Pendiente del «plateau»: 5 por ciento por 100 voltios.
- Fondo (a 1.280 volt.): 55 imp/min.
- Espesor de la ventana: 6 mg/cm².

3) Termostato

En las experiencias de calibrado con el ión Zn⁺² se ha utilizado un baño termostático de agua, provisto de resistencia de caldeo, agitador y regulador automático de temperatura, del modelo fabricado por la firma «M. Belenguer». Aun cuando la casa constructora asegura que dicho conjunto permite fijar y mantener la temperatura con un error de $\pm 0,01^\circ$, nosotros no hemos conseguido tal constancia, ni aun sustituyendo los contactos metálicos originales del termorregulador por otros de platino.

Dada la fundamental importancia de la estabilidad de la temperatura durante las experiencias de difusión se ha conseguido disponer de un termostato de circulación, tipo NB, fabricado por la casa «Colora», de Würtemberg (Alemania).

Este termostato constituye un perfeccionamiento de los ultra-termostatos de Höppler, y se caracteriza por su alta constancia de temperatura, excelente construcción y sencillo funcionamiento.

Su ficha técnica es la siguiente:

- Rango de empleo: -30° a $+250^\circ$ C.
- Valor medio de la constancia de la temperatura: $0,01^\circ$ C.
- Potencia del motor: 45 watios.
- Capacidad de la bomba (para agua): 10 lt/min.
- Capacidad de calentamiento: 500/1.000/1.500 watios.
- Válvula «tiratrón»: Pl 21.
- Capacidad del baño: 13,6 litros.

Para temperaturas superiores a 80° C el líquido del baño ha de ser aceite.

4) Aparato de succión «Adams».

La extracción de las cantidades precisas de los frascos portadores de los isótopos radiactivos las hemos realizado empleando un aparato de succión tipo «Adams», que consiste en un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable en cuyo interior, y a un paso de rosca muy estrecho, se mueve un émbolo que produce el vacío necesario para la succión. Este artificio se acopló a una micro-pipeta, con lo que fue posible separar de los frascos originales las partes alícuotas de disolución activa necesarias para «marcar» las disoluciones empleadas.

Este aparato lo conseguimos de la «Nuclear Chicago Corporation».

5) Radioisótopos

En nuestras medidas hemos utilizado los isótopos radiactivos que a continuación relacionamos junto con alguna de sus características más significativas.

Manganeso-54

Vida media: 291 días.

Forma química: Cl_2Mn en disolución.

Actividad específica: 1 curio/gramo de Mn.

Radiaciones: Captura electrónica (con emisión de rayos X de 5,4 keV)

Gamma: 0,84 MeV (100 %).

Zinc-65

Vida media: 245 días.

Forma química: Cl_2Zn en disolución.

Actividad específica: 100 milicurios/gramo de Zn.

Radiaciones: Captura electrónica (con emisión de rayos X de 8,0 keV)

Gamma: 1,11 MeV (45 %).

Talio-204

Vida media: 3,56 a 4,26 años.

Forma química: SO_4Tl_2 en disolución.

Actividad específica: 200-400 milicurios/gramo de Tl.

Radiaciones: beta, 0,77 MeV (98 %).

captura electrónica: 2 %.

Todo el material radiactivo ha sido suministrado por «The Radiochemical Centre», de Amersham (Gran Bretaña) a través de la Junta de Energía Nuclear.

6) Productos y reactivos químicos.

Todas las sustancias químicas utilizadas en las experiencias procedían de la firma «Merck» y eran de la calidad «p.a.».

TECNICA EXPERIMENTAL

Como ya indicamos al final del párrafo «Antecedentes teóricos y bibliográficos» la técnica utilizada por nosotros en todas las medidas ha sido la del método capilar, que consiste en utilizar finos capilares como tubos de difusión que una vez llenos de la disolución marcada se dejan difundir en un baño constituido por una disolución exactamente igual a la que llena los capilares, excepto que no está marcada como sucede con aquélla.

Las células de difusión las hemos obtenido cortando convenientemente tubos capilares de barómetro, las cuales se alisaban y aplanaban por sus extremos mediante un adecuado esmerilado con carborundo fino, procurando conseguir una superficie normal al eje del capilar.

Las dimensiones promedio de nuestras células han sido:

longitud: 1,945 - 3,960 cm
diámetro interno: 0,65 mm
diámetro externo: 5,5 mm

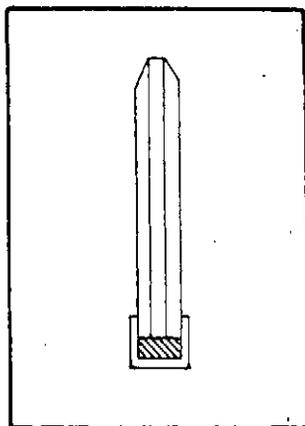
La uniformidad del capilar se comprobó llenando con mercurio y posterior observación microscópica de la columna obtenida. Por lo general, en cada medida se utilizaron cuatro de estas células, procedentes todas ellas del mismo tubo capilar y por tanto, con idéntica sección y características.

Según requiere la técnica del método capilar, las células de difusión deben ser cuidadosamente cerradas por un extremo. La bibliografía aporta escasos antecedentes sobre este detalle, por lo que nosotros nos hemos visto obligados a ensayar diversos procedimientos.

No fue problema conseguir unos discos de material inerte (ebonita, plástico) del mismo diámetro que las células, para que sirviesen a modo de «tapadera» de las mismas, pero sí lo fue conseguir un adhesivo que soportase la inmersión en el baño de difusión durante varios días. Recurrimos a productos existentes en el comercio, tales como «Kolinon», «Imedio», «Cementit», etc., e incluso ensayamos uno de procedencia francesa, «Colle Scotch», pero ninguno de ellos proporcionó resultados aceptables.

Tras varios intentos hemos salvado este inconveniente utilizando papel adhesivo transparente «Kores» con el que rodeamos el extremo del capilar que se quiere cerrar, sujetándolo firmemente mediante un anillo de goma para impedir que se desprenda durante el período de inmersión en el baño.

En las experiencias realizadas a temperaturas superiores a 25° C, este procedimiento de cierre no fue satisfactorio al desprenderse de la célula el papel adhesivo.



Recurrimos entonces a discos de ebonita de diámetro igual al de los tubos capilares, que unimos por medio de una disolución de «plexiglás» en cloroformo. Aseguramos la firmeza y hermeticidad de este cierre por medio de una caperuza de goma cortada de la parte superior de los depósitos de carga de que van provistas las plumas estilográficas corrientes. La figura anterior ilustra sobre este punto.

Para llenar y vaciar estas células se deben usar finas pipetas manejadas a mano, por medio de un micro-manipulador o mediante una jeringuilla médica. Nosotros hemos conseguido excelentes resultados empleando agujas hipodérmicas de calibre adecuado al diámetro interno de las células, provistas de un tubo de goma cerrado por un extremo para conseguir

la succión. Con el fin de que no se formen burbujas dentro de los capilares durante el llenado se debe tener la precaución de despuntar las agujas, eliminando el corte a bisel que presentan habitualmente.

El intervalo de difusión no es posible fijarlo de antemano; son necesarias experiencias previas.

En los «Resultados» indicamos concretamente los tiempos de difusión empleados en cada caso. Siempre hemos procurado que dichos intervalos tuviesen semejanza con los recogidos en la literatura. En las experiencias a temperaturas superiores a los 25° C, hemos reducido convenientemente los intervalos de difusión dado que la movilidad de los iones se encuentra exaltada.

El uso de la fórmula (XIII) supone el conocimiento de la relación C_0/C_{av} . Teniendo en cuenta que la concentración de una especie radiactiva es proporcional al número de desintegraciones detectadas en un tiempo determinado, dichas magnitudes se pueden conocer mediante las adecuadas velocidades de desintegración de la especie que se difunde medidas con un equipo de contaje.

Hemos procedido como sigue:

Para hallar C_{av} se llena la célula con la disolución marcada mediante la aguja hipodérmica a que antes hemos hecho referencia, teniendo cuidado de que no se contaminen las paredes exteriores. Una vez transcurrido el período de difusión se extrae el capilar del baño, se seca con papel de filtro la película de líquido que pudiera haber quedado adherida y el contenido del mismo se transfiere a un porta-muestras al cual se añaden las aguas de lavado procedentes de varios enjuagues de la célula capilar. Después de evaporar bajo lámpara de rayos infrarrojos, se lleva el porta-muestras a un desecador de cloruro cálcico durante varias horas, después de lo cual la muestra queda lista para su contaje.

Para medir la actividad inicial de la célula, o sea, C_0 , se vuelve a llenar la célula (una vez limpia y descontaminada) con la disolución de trazador, se extrae su contenido y se traslada a otro porta-muestras junto con las aguas de repetidos lavados; después se procede como se ha indicado para la medida de C_{av} .

Con el fin de evitar correcciones para la disminución de la estabilidad del circuito de contaje y la actividad de la muestra, las medidas C_{av} y C_0 se han verificado inmediatamente una después de otra.

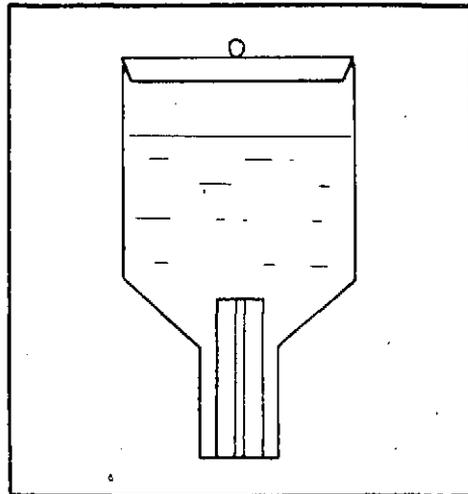
Hemos estimado que cualquier error debido a la autoabsorción de radiactividad atribuible al espesor de la muestra es despreciable, ya que se han utilizado disoluciones diluídas.

Dado que las condiciones de entorno para las que se obtiene la ecua-

ción (XIII) exigen que sea nula la concentración de trazador en el extremo abierto de las células es necesario utilizar algún tipo de corriente de convección dentro del baño para hacer ésto posible.

Como ya indicamos, estas corrientes de convección se obtienen generalmente por agitación mecánica del baño de difusión a velocidades no superiores a 100 rpm; sin embargo, no cabe duda que cualquier otra forma de obtener dicha corriente de convección será igualmente válida.

En este aspecto concreto hemos seguido la idea de BORNE y WEILL (29), dada a conocer a su estudio sobre complejos del ioduro de plata, que consiste en utilizar baños de vidrio ordinario para cada una de las células. Dichos baños son de poca capacidad, unos 60 cc, y están formados por dos cilindros coaxiales superpuestos y enlazados por una superficie cónica. El cilindro superior (de 3,5 cm de diámetro y 7,5 cm de longitud) contiene la disolución inactiva, y en el más bajo (2 cm de longitud y 1 cm de diámetro) se aloja el capilar y lo mantiene en posición vertical.



Este conjunto se sumerge en el baño de temperatura regulada durante unos treinta minutos antes de dar comienzo el período de difusión con el fin de obtener el adecuado equilibrio térmico. Con este mismo fin, la disolución inactiva se calentó hasta una temperatura próxima a la de la experiencia, antes de llenar completamente los baños de difusión.

En este tipo de baño la corriente de convección se consigue procurando que el nivel del baño se mantenga un centímetro más alto que el del baño termostático; es decir, se sustituye la agitación mecánica por una agitación térmica.

CALIBRADO DE APARATOS Y DEL CONJUNTO EXPERIMENTAL

a) Del equipo de contaje «Philips».

Con el fin de averiguar el voltaje óptimo de trabajo del tubo Geiger utilizado en la medida de las velocidades de desintegración se determinó su curva característica y la pendiente del «plateau» o parte plana de dicha curva.

Para ello se preparó una muestra patrón de óxido de uranio evaporando bajo la lámpara de rayos infrarrojos una suspensión de 15 g de óxido de uranio en 60 ml de acetona y 4 ml de una disolución de goma arábiga al 2 por ciento. Dicha muestra estaba depositada en un porta-muestras de aluminio adecuado. Con dicha muestra se realizaron medidas de velocidades de desintegración a diferentes voltajes del tubo contador. Los valores que se obtuvieron fueron los siguientes:

<i>Voltajes</i>	<i>Impulsos/minuto</i>
675	1,153
700	8.884
750	14.933
800	15.543
850	15.814
900	15.875
950	16.318
1.000	16.678
1.050	16.907
1.100	17 193

para una posición 7 del mando de sensibilidad; 200 del «tiempo muerto», y una radiación fondo de 57 impulsos por minuto. La curva característica se encuentra representada en la figura 1.

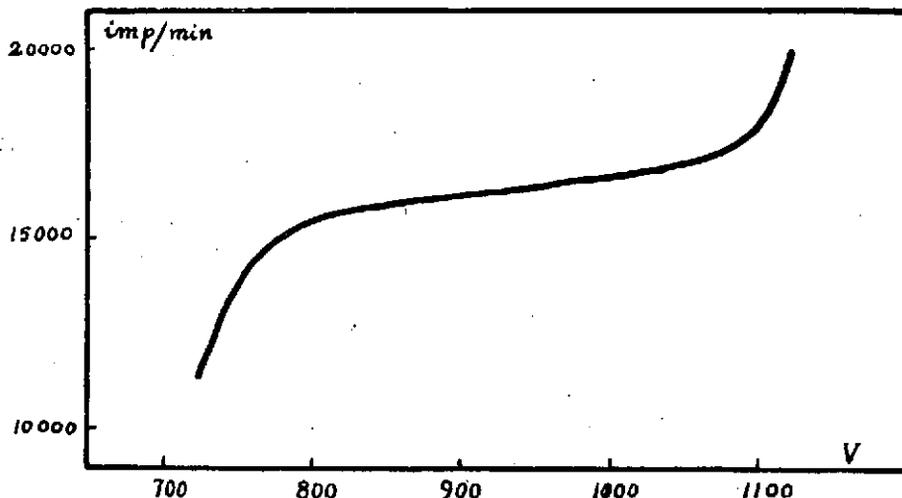


Figura 1.—Curva característica del tubo G-M utilizado con el equipo de contaje «Philips»

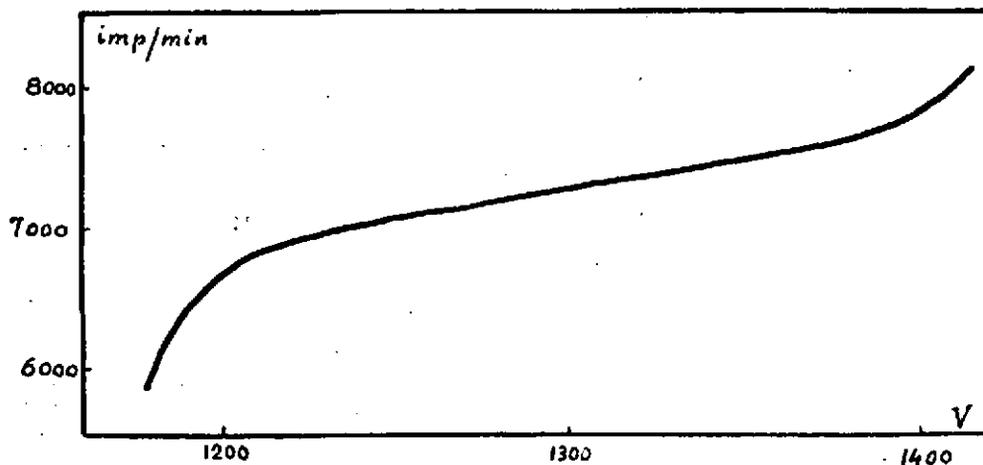


Figura 2.—Curva característica del tubo G-M utilizado con el equipo de contaje JEN Mod. E-5

La pendiente de esta curva se ha calculado mediante la expresión

$$\frac{(C_f - C_e) 100 / \frac{C_f + C_e}{2}}{V_f - V_e} = \% \text{ por voltio}$$



en donde: C_f es la velocidad de contaje correspondiente al voltaje V_f (fin del «plateau»), y C_e es la misma para V_e (voltaje de comienzo de «plateau»).

En nuestro caso:

$$\begin{array}{ll} V_e = 750 \text{ voltios} & C_e = 14.933 \text{ imp/min} \\ V_f = 1110 \text{ »} & C_f = 17.194 \text{ »} \end{array}$$

valores que llevados a la expresión anterior nos proporciona el valor de: 0,0402 voltios.

De la gráfica representada en la figura 1 se deduce que el voltaje óptimo de trabajo para el tubo G-M utilizado es de 900 voltios.

b) Del equipo de contaje JEN Modelo E-6.

La figura 2 representa la curva característica del tubo Geiger de este equipo.

La tensión óptima de funcionamiento es la de 1.280 voltios y la pendiente del «plateau» es de 0,05 voltios.

c) Del conjunto experimental empleado en las medidas de difusión.

Con el fin de calibrar el artificio experimental y contrastarlo con datos procedentes de la literatura, hemos reproducido las medidas realizadas por WANG (34) sobre la difusión trazadora del ión Zn^{+2} en disolución de cloruro potásico 0,1 M.

La disolución empleada como medio de difusión fue:

Cloruro potásico 0,1 M
Cloruro de zinc 0,005 M
Acido clorhídrico 0,0005 M

La presencia de cloruro de zinc tenía por objeto reducir al mínimo los efectos de la adsorción sobre las paredes de los capilares y la del ácido clorhídrico para evitar fenómenos de hidrólisis. Una parte alícuota de esta disolución se «marcó» con unos milímetros cúbicos de la disolución de $Zn-65$ radiactiva y es la que se utilizó para llenar las células de difusión.

En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos en tres experiencias y en las que se ha utilizado células capilares de distinta longitud:

Coeficientes de difusión del ión Zn^{+2} en ClK 0,1 M, a 25°

Long. capilar (cm.)	Tiempo de dif. (seg)	C_o imp/min	C_{av} imp/min	$D \cdot 10^5$ cm ² /seg	Valor medio de D
3,91	319.800	987	579	0,626	
3,78	»	999	584	0,593	
3,96	»	865	562	0,439	0,604.10 ⁻⁵
3,96	»	813	450	0,758	
3,91	318.600	1.220	655	0,801	
3,78	»	1.047	615	0,586	0,731.10 ⁻⁵
3,96	»	1.028	556	0,807	
3,08	190.200	707	390	0,777	
2,90	»	651	298	0,541	0,642.10 ⁻⁵
2,97	»	777	455	0,610	

El valor obtenido por WANC en el trabajo citado es $0,729 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg, apreciándose la buena concordancia entre nuestras experiencias y la tomada como referencia, sobre todo teniendo en cuenta que se utilizó en la medida el baño termostático «Belenguer» que adolecía, como ya indicamos, de cierta imprecisión en su funcionamiento. Sin embargo, estos resultados previos nos indicaron que nuestras medidas estaban dentro de la precisión necesaria para nuestro objeto.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION

Aunque todos los trabajos que conocemos sobre determinación de coeficientes de difusión se han efectuado a temperatura constante, no hemos encontrado ninguna referencia de que se haya estudiado la influencia de la temperatura sobre dicha constante químico-física medida por el método capilar. Sí se ha estudiado el efecto que sobre «D» puede ejercer las pequeñas variaciones de temperatura del baño termostático debidas a corrientes de convección en el interior de las células de difusión (33).

Por ello, hemos creído interesante realizar medidas de «D» a diferentes temperaturas, aprovechando la oportunidad de disponer del ultratermostato de precisión «Colora», que describimos en el párrafo «Aparatos y radioisótopos».

Este estudio lo hemos efectuado con el ión Mn^{+2} , utilizando su radioisótopo 54. El baño de difusión fue una disolución de cloruro potásico 0,01 M, que a la vez era 0,005 M en cloruro de manganeso.

La técnica experimental empleada ha sido esencialmente análoga a la que habitualmente se ha utilizado en todas las medidas incluidas en este trabajo. Sólo se ha alterado, naturalmente, la temperatura del baño termostático.

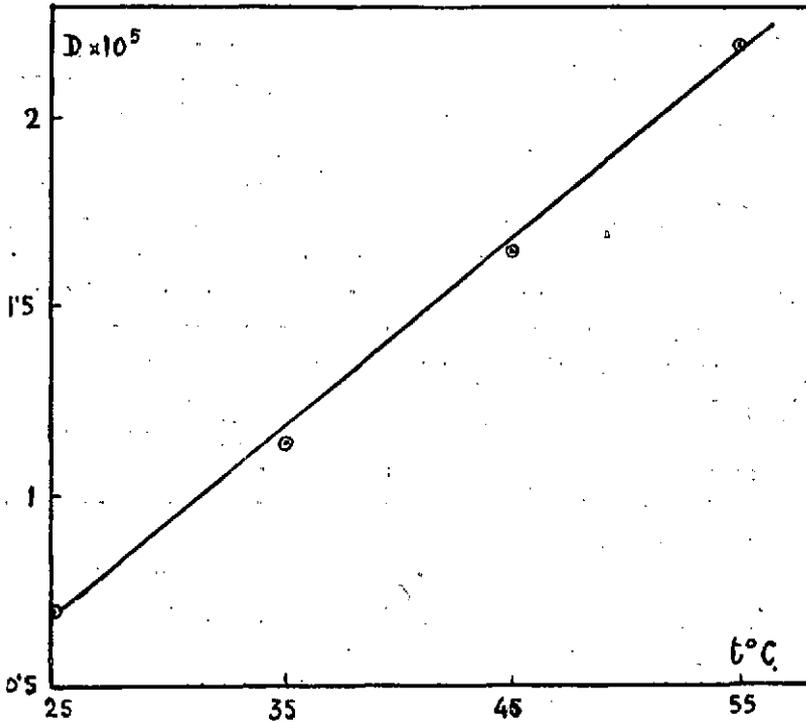
El intervalo de temperatura investigado ha sido el comprendido entre 25° y 55° C, con medidas a 25°, 35°, 45° y 55° C. En las medidas efectuadas a estas tres últimas temperaturas se ha tomado la precaución de desgasi-ficar las disoluciones sometiéndolas a un proceso de evaporación a presión reducida.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Coeficientes de difusión del ión Mn^{+2} en disolución de ClK 0,01 M + Cl_2Mn 0,005

Capilar (cm)	Tiempo de dif. (seg)	C_o imp/min	C_{av} imp/min	$D \cdot 10^5$ cm ² /seg	Valor medio
TEMPERATURA: 25°					
3,91	507.000	3.641	1.665	0,6997	0,6991.10 ⁻⁵
3,78	»	3.509	1.567	0,6810	
3,96	»	3.155	1.444	0,7166	
TEMPERATURA: 35°					
3,91	262 800	4.866	2 511	1,065	1,124.10 ⁻⁵
3,78	»	4.468	2.131	1,168	
3,96	»	4.148	2.078	1,164	
3,96	»	4 659	2.393	1,102	
TEMPERATURA: 45°					
3,78	256 200	6.291	3.012	1,189	1,652.10 ⁻⁵
3,96	»	5.668	2.135	1,936	
3,96	»	5.819	2.253	1,832	
TEMPERATURA: 55°					
3,91	153.900	6.529	2 680	2,737	2,200.10 ⁻⁵
3,78	»	6.385	3.182	1,827	
3,96	»	5.739	2.773	2,124	
3,96	»	5.745	2.790	2,114	

Estos resultados se representan gráficamente a continuación:



EL ERROR DE ADSORCION EN EL METODO CAPILAR

Uno de los errores que afectan la determinación experimental del coeficiente de difusión de una especie iónica por el método capilar, se debe a la retención o adsorción de iones por las paredes del tubo de vidrio utilizado como célula de difusión.

Este fenómeno tiene la consecuencia de disminuir el valor de la magnitud « $C_{r,v}$ » que interviene en el cálculo de « D », es decir, la concentración media de trazador que permanece en la célula después de transcurrido el intervalo de difusión.

Este punto concreto sólo ha sido considerado brevemente por WANG (34), quien para disminuir la influencia del citado proceso de adsorción añade a la disolución considerada como medio de difusión, una pequeña concentración de una sal no radiactiva que contiene el mismo ión cuya velocidad de difusión se trata de medir.

De esta forma, como la cantidad total adsorbida de una especie química debe tener un límite superior que es función de la superficie absorbente, se establece una competencia entre los iones marcados y los inertes que ocasiona una disminución de la relación entre el número de iones radiactivos adsorbidos y los libres en el seno de la disolución. Por otra parte, la cantidad de sal inerte adicionada debe ser suficiente para que la adsorción de iones activos por las paredes de las células se reduzca notablemente, pero una gran concentración perturbaría considerablemente la atmósfera iónica en la que se mueve la sustancia marcada, aun cuando no se introduzcan iones extraños, con la consiguiente alteración de la medida experimental.

Otros investigadores aceptan la idea de WANG, realizan sus medidas en condiciones análogas, pero no dedican más atención a esta probable fuente de error.

Nosotros hemos creído interesante aportar algunos hechos experimentales con el ánimo de que puedan contribuir, tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo, a precisar este aspecto de la medida de difusión con trazadores.

Si se mide la actividad residual en la célula de difusión después de un número variable de lavados del mismo capilar con agua, es posible comprobar si en posteriores lavados se sigue extrayendo actividad. De este modo se puede conocer el número de lavados necesario para hacer despreciable la cantidad de iones que permanecen en el interior del capilar.

Tras conseguir que un nuevo lavado con agua resulte prácticamente ineficaz se vuelve a lavar la célula con una disolución diluída de un ión cuya carga sea mayor que la del ión cuyo coeficiente de difusión se pretende determinar.

Como quiera que un ión de mayor carga desplaza a otro que la tenga menor de la superficie sobre la que se encuentre retenido, este último proceso de lavado del interior de la célula eliminará de la misma la casi totalidad de los iones de menor carga adsorbidos en su interior.

Las adecuadas medidas con un equipo de conteo nos proporcionarán los datos necesarios para las oportunas consideraciones.

Las experiencias han sido realizadas con Mn-54 en disolución de cloruro potásico 0,01 M, que a su vez era 0,005 M en cloruro de manganeso, y a 25° C. Como agente desplazante para el ión manganeso se ha empleado el ión Al(+3) (La disolución diluída de dicho ión se obtuvo disolviendo 0,5 g de sulfato de aluminio en 20 cc de agua).

La disolución marcada con el radioisótopo se extrajo de los capilares en unas ocasiones a los pocos minutos de haberlos llenado, es decir, operando de igual modo que en el calibrado de las células cuando se trata de conocer C_0 ; en otros casos, la misma disolución se dejó en el interior del capilar por espacio de varios días y se mantuvo sumergido en un baño de difusión para operar en condiciones análogas a las de las medidas de C_{av} .

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

ANTES DE LA DIFUSION (C_0)

Capilar	Actividad extraída después de seis lavados con agua	Actividad extraída después de otros 6 lavados con agua	Actividad después de lavar con ion Al (+3)
1	5.696 imp/min	25 imp/min	— imp/min
2	5.430 »	1 »	67 »
3	4.881 »	33 »	45 »
4	4.745 »	37 »	49 »

DESPUES DE LA DIFUSION (C_{av})

1	2.612 imp/min	23 imp/min	282 imp/min
2	2.717 »	26 »	313 »
3	2.693 »	42 »	287 »
4	2.607 »	85 »	281 »

(Todos los valores recogidos en la tabla anterior se encuentran corregidos para la radiación fondo existente en el momento de la medida).

La consideración de los datos contenidos en la tabla precedente sugiere las siguientes ideas:

Si al lavar con agua se obliga al líquido a recorrer varias veces las paredes internas de la cédula de difusión mediante manipulaciones convenientes de la micropipeta, se puede conseguir con seis de dichos lavados acuosos que la actividad residual que puede extraerse de nuevo con posteriores lavados con agua, esté comprendida entre un 0,5 y un 3 por ciento de la actividad retenida por el capilar antes de dar comienzo al proceso de lavado.

El lavado con agua sólo resulta aceptable cuando la disolución marcada permanece poco tiempo en la célula capilar, ésto es, en las medidas de C_0 . En caso contrario, dicho lavado no es completo y aun permanece en el capilar una actividad que supone alrededor de un 10 por ciento de la actividad retenida por el capilar antes de dar comienzo al proceso de lavado.

Este resultado es fácilmente explicable si se tiene en cuenta las magnitudes de los tiempos que permanece la disolución en ambos casos dentro de la célula de difusión, y sustenta la hipótesis, por otra parte, que la adsorción iónica por las paredes de la célula no es un proceso rápido sino que necesita un tiempo considerable.

Por todo ello, creemos necesario lavar los capilares después de transcurrido el intervalo de difusión con una disolución diluída de un ión de mayor carga que el que se difunde. Y la actividad que presente dicho

líquido de lavado unirla a la que ha permanecido en el capilar, o sea, a C_{av} .

A fin de poner de manifiesto, desde el punto de vista cuantitativo, la importancia de este último lavado de la célula capilar, hemos calculado los valores del coeficiente de difusión D , tanto en el caso de tomar para C_{av} la velocidad de contaje obtenida sin considerar la actividad arrastrada por el último lavado con la disolución de ión de mayor carga, como en el caso contrario. Así tenemos:

	Valores para D $\times 10^5$ Mn(+2)	
	Capilar 1	Capilar 2
Sin incluir en C_{av} la actividad debida al último lavado	0,789	0,652
Considerando la actividad debida al último lavado	0,630	0,523

Los datos anteriores ponen de manifiesto que la retención de actividad por las paredes del capilar influye sobre el valor del coeficiente de difusión haciendo que dicho valor sea superior al real, y que el porcentaje de dicho aumento supere al 15 por ciento.

RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE DIFUSION

1) Se han medido los coeficientes de difusión del ión Mn^{+2} en disoluciones de cloruro potásico.

Las características de las disoluciones empleadas fueron las siguientes:

a)	ClK	0,05 M	pH = 6,88
	Cl ₂ Mn	0,005 M	
	Gelatina	0,005 %	
b)	ClK	0,1 M	pH = 6,80
	Cl ₂ Mn	0,005 M	
	Gelatina	0,005 %	
c)	ClK	0,25 M	pH = 6,72
	Cl ₂ Mn	0,005 M	
	Gelatina	0,005 %	

Los valores de C_0 y C_{av} recogidos en las tablas que siguen se han medido con el equipo de contaje «Philips», con el tubo G-M alojado en cas tillete de plomo, un voltaje de trabajo de 900 voltios, sensibilidad 7 y tiempo muerto de 200 microsegundos.

Los valores obtenidos son los siguientes:

Disolución de: ClK 0,05 M; Cl₂Mn 0,005 M y gelatina 0,005 %. A 25° C

Capilar (cm)	Tiempo de dif. (seg)	C_0 imp/min	C_{av} imp/min	$D \cdot 10^5$ cm ² /seg	Valor medio
2,97	249.900	1.600	800	0,6908	0,6749.10 ⁻⁵
2,97	»	1.617	763	0,7748	
2,98	»	1.485	805	0,5791	
2,97	»	1.573	807	0,6549	

Disolución de: ClK 0,1 M; Cl_2Mn 0,005 M y gelatina 0,005 %. A 25° C

2,97	427.500	1 227	494	0,8586	
2,98	»	1.361	508	0,7974	$0,7974 \cdot 10^{-5}$

Disolución de: ClK 0,25 M; Cl_2Mn 0,005 M y gelatina 0,005 %. A 25° C

2,97	344.400	1.193	506	0,7628	
2,97	»	1.286	499	0,8614	
2,98	»	1.322	621	0,6362	$0,7158 \cdot 10^{-5}$
2,97	»	1.178	571	0,6030	

2) Se han medido también, los coeficientes de difusión del ión Tl^+ en disoluciones de sulfato potásico.

Las características de las disoluciones empleadas fueron las siguientes:

- a) SO_4K_2 0,01 M
 SO_4Tl_2 0,0001 M
- b) SO_4K_2 0,025 M
- c) SO_4K_2 0,001 M
 SO_4Tl_2 0,0001 M

Los valores que se obtuvieron se recogen en las siguientes tablas:

Disolución de: SO_4K_2 0,01 M + SO_4Tl_2 0,0001 M. A 25° C

Capilar (cm)	Tiempo de dif. (seg)	C_0 imp/min	C_{av} imp/min	$D \cdot 10^8$ cm^2/seg	Valor medio
3,91	435.300	62 855	21.411	1,2341	
3,98	»	57.880	16.934	1,3557	
3,96	»	54.585	18.876	1,2438	$1,3144 \cdot 10^{-5}$
3,96	»	54.608	16.688	1,4243	

Disolución de: SO_4K_2 0,025 M. A 25° C

3,91	335.700	52.021	21.342	1,2612	
3,98	»	51.684	20.305	1,2497	
3,96	»	44.015	19.640	1,1302	$1,1901 \cdot 10^{-5}$
3,96	»	44.287	19.877	1,1194	

Disolución de: SO_4K_2 0,001 M + SO_4Tl_2 0,0001 M. A 25° C

3,91	442.500	36.893	18 277	0,6894	
3,96	»	26.239	13.095	0,6966	$0,6930 \cdot 10^{-5}$

COMPROBACION DE LA ECUACION PARA LA CORRIENTE DE DIFUSION EN EL ELECTRODO DE GOTAS

Los coeficientes de difusión que hemos obtenido experimentalmente mediante la técnica capilar, tienen la finalidad de comprobar la validez de la ecuación

$$i = 705 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 - 2.10^4 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{2/3} + 14 \cdot 10^8 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{4/3} \right]$$

Esta comprobación debe realizarse fundamentalmente para los períodos inicial y final de la vida de la gota formada en el electrodo de mercurio.

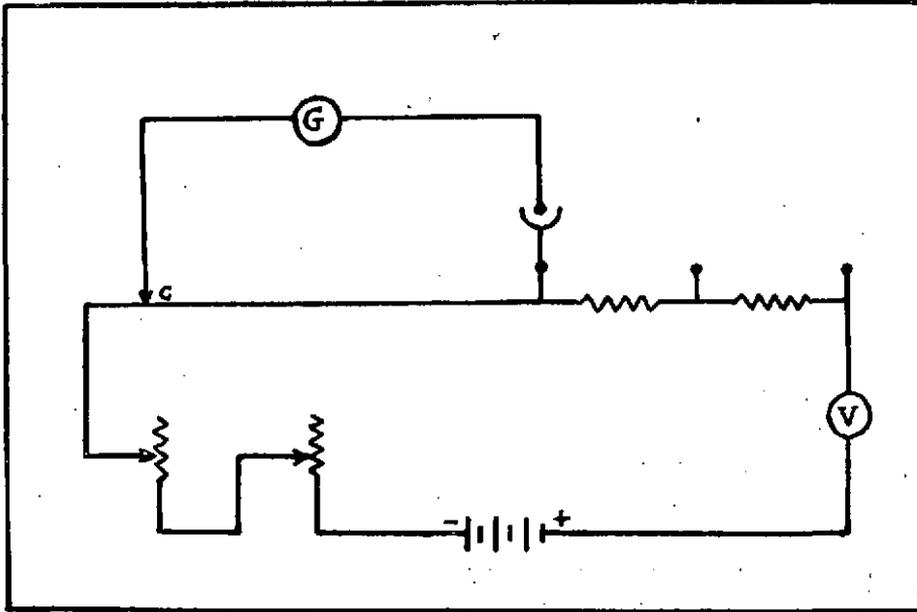
En esta parte presentamos los trabajos efectuados para la verificación de la citada ecuación en la parte final de la vida de la gota, esto es, la correspondiente a la corriente límite de difusión.

Con este fin los valores de los coeficientes de difusión dados en el párrafo «Resultados», se han llevado a la ecuación anterior para calcular los correspondientes valores de «i» (corriente de difusión), valores que pudiéramos llamar teóricos.

Por otra parte, se han medido experimentalmente las corrientes de difusión utilizando el circuito cuyo esquema damos en la página siguiente, siendo parte principal del mismo un galvanómetro «Allochio Bacchini» de alta precisión.

Las experiencias de comprobación se han realizado tanto con el ión

Mn(+2), como con el ión Tl(+1) y los resultados obtenidos se resumen en la tabla I.



Esquema del circuito empleado en la comprobación de la ecuación para la corriente límite de difusión en el electrodo de gotas de mercurio

TABLA I

Disolución	Tiempo de goteo (seg)	Flujo de Hg (mg/s)	$D \times 10^5$ cm ² /seg	Pot de salida	i_a teor. (microamp)	i_a exp. (microamp)
EXPERIENCIAS CON EL ION Mn. (+2)						
ClK 0,05 M	2,3	2,2443	0,6749	-1,7	30,35	29,1
Cl ₂ Mn 0,005 M						
Gelatina 0,0005 %						
ClK 0,1 M	2,68	1,8477	0,7974	-1,7	29,73	28,3
Cl ₂ Mn 0,005 M						
Gelatina 0,0005 %						
ClK 0,25 M	2,7	1,8200	0,7158	-1,7	27,90	26,8
Cl ₂ Mn 0,005 M						
Gelatina 0,005 %						
EXPERIENCIAS CON EL ION Tl (+1)						
SO ₄ K ₂ 0,01 M	2,5	2,1726	1,3144	-0,35	4,284	4,51
SO ₄ Tl 0,0001 M						
SO ₄ K ₂ 0,001 M	2,75	2,1607	0,6930	-0,35	4,337	4,54
SO ₄ Tl ₂ 0,0001 M						



COMENTARIO

Dado que la finalidad de obtener experimentalmente datos de coeficientes de difusión era comprobar la validez de la ecuación (I), se ha incorporado a las disoluciones fondo en las que se ha dejado difundir el ión $Mn(+2)$, una pequeña concentración de un supresor de máximos (0,005 % de gelatina), para situar las experiencias en condiciones polarográficas. No se ha hecho así con el ión $Tl(+1)$, ya que este ión presenta un comportamiento polarográfico normal.

No tenemos referencia alguna de que se haya medido el coeficiente de difusión del ión $Mn(+2)$ por el método capilar, ni por ningún otro método en los que se utilicen isótopos radiactivos. Creemos, por tanto, que los valores que presentamos en este trabajo pueden considerarse como originales.

El comportamiento del coeficiente de difusión del manganeso frente a la concentración de electrolito soporte es completamente análogo, entre otros, al del ión $Zn(+2)$ en cloruro y nitrato potásicos (34), y al del ión $Na(+1)$ en cloruro sódico (21). La elevación del valor de «D» a valores intermedios de la concentración de ClK aun no está claramente justificada; se atribuye a alteraciones en la atmósfera iónica del ión que se difunde provocadas por fenómenos de hidratación.

Respecto al ión $Tl(+1)$ hemos encontrado que se ha medido su coeficiente de difusión por el método capilar en disoluciones de ClK utilizando el radioisótopo $Tl-204$ (19).

Los valores que se citan son:

Disolución	$D \times 10^5$ (cm ² /seg)
ClK 0,005 F + ClTl 0,0005 F	1,92
ClK 0,2 F + ClTl 0,0005 F	1,79

También C. R. RULFS (54), basándose en medidas polarográficas, ha aportado los siguientes valores para D_{Tl+} en diversas disoluciones:

Disolución	$D \times 10^5$ (cm ² /seg)
H ₂ O	2,00
NO ₃ K 1 M	1,79
NO ₃ K 0,1 M	1,67
ClK 0,1 M	1,67

P. LANZA y G. GIACOMETTI (55) han encontrado que en disolución de cloruro sódico 0,1 M, el valor de D_{Tl+} es $1,97 \times 10^{-5}$, valor obtenido de medidas polarográficas.

Finalmente, y usando el método Cottrel, MACERO y RULFS (56), han citado este otro valor:

Disolución	$D \times 10^5$ (cm ² /seg)
ClK 0,1 M	1,58

En los tres últimos trabajos no se ha utilizado para las medidas ningún radioisótopo del talio, y se debe advertir que los valores dados por RULFS (54), y por LANZA y GIACOMETTI (55), se ha obtenido haciendo uso precisamente de una ecuación para la corriente de difusión en el electrodo de gota de mercurio.

Los valores del coeficiente de difusión del ión talio recogidos en este trabajo, resultan ser algo más bajos que los citados anteriormente. Sin embargo, este hecho no es de extrañar ya que los medios de difusión han sido distintos en sus características químicas, y por consiguiente, en las interacciones que ejercen frente al ión que se difunde.

Con el fin de independizar nuestras medidas de influencias de geometría y disposición de elementos operativos experimentales, efectuamos el calibrado del conjunto experimental frente a datos conocidos con anterioridad. La buena concordancia entre los valores que obtuvimos para la difusión del ión Zn(+2) en disolución de cloruro potásico y los aportados por WANG en el mismo caso confirmaron aun más la necesidad de acompañar al dato numérico del coeficiente de difusión las características de la disolución que actúa como medio de difusión.

La validez de la ecuación (I) para la corriente de difusión en el electrodo de gotas se ha realizado utilizando los valores de D para los dos iones estudiados en nuestro trabajo, manganeso y talio.

Los valores de las dos últimas columnas de la tabla I, confirman dicha validez dentro del error experimental generalmente admitido.

Por último, y respecto al error de adsorción que afecta a las medidas de difusión por el método capilar, hacemos notar la demostración experimental de su importancia y cómo la interacción entre iones de diversa carga puede superar adecuadamente este factor de error.

CONCLUSIONES

Primera

Se ha hecho un estudio del método capilar con trazadores radiactivos para la determinación experimental de coeficientes de difusión de especies iónicas situadas en condiciones polarográficas.

Segunda

Se han analizado y ponderado, a la luz de la bibliografía, todos los factores de error que pueden afectar la determinación experimental de dicha constante químico-física.

Tercera

Se ha determinado el coeficiente de difusión del ión $Mn(+2)$ en disoluciones de cloruro potásico, utilizando como ión trazador en radioisótopo Mn-54, con los siguientes resultados:

Cloruro potásico 0,05 M	}	$0,6749 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Cloruro de manganeso 0,005 M		
Gelatina 0,005 %		
Cloruro potásico 0,1 M	}	$0,7974 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Cloruro de manganeso 0,005 M		
Gelatina 0,005 %		
Cloruro potásico 0,25 M	}	$0,7158 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Cloruro de manganeso 0,005 M		
Gelatina 0,005 %		

Cuarta

Se ha determinado el coeficiente de difusión del ión $Tl(+1)$, en disoluciones de sulfato potásico, empleando como ión trazador el radioisótopo Tl-204, con los siguientes resultados:

Sulfato potásico 0,01 M	}	1,3144.10 ⁻⁵ cm/seg
Sulfato de talio 0,0001 M		
Sulfato potásico 0,025 M		1,1901 10 ⁻⁵ cm/seg
Sulfato potásico 0,001 M	}	0,6930.10 ⁻⁵ cm ² /seg
Sulfato de talio 0,0001 M		

Quinta

Se hace uso de los datos recogidos en las anteriores conclusiones para comprobar la validez de la ecuación

$$i = 705 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 - 2 \cdot 10^4 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{2/3} + 14 \cdot 10^8 \left(\frac{a^3}{mt} \right)^{4/3} \right]$$

para la corriente de difusión en el electrodo de gotas de mercurio, la cual resulta cierta en el ámbito de la corriente límite de difusión.

Sexta

Se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión, y se ha observado un comportamiento lineal para el ión Mn(+2) en el rango de temperatura comprendido entre los 25° y los 55° centígrados.

Séptima

Se ha estudiado el error de adsorción en el método capilar, tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo, y se ha observado que dicho error afecta a la medida del coeficiente de difusión por exceso y en una magnitud que en algunos casos puede superar al 15 por ciento.

Octava

De acuerdo con lo anterior, se propone modificar la técnica capilar para la determinación del coeficiente de difusión en el sentido de añadir a la actividad media retenida por la célula de difusión aquella que resulta arrastrada por un conveniente lavado de la misma con una disolución de un ión cuya carga sea superior a la del ión que se difunde.

BIBLIOGRAFIA

- (1) D. ILKOVIC, *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1943).
- (2) H. STREHLOV y M. VON STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, **54**, 51 (1950).
- (3) J. J. LINGANE y B. A. LOVERIDGE, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 438 (1950).
- (4) J. KOUTECKY, *Ceskoslovensky cas, fys*, **2**, 117 (1952).
- (5) a) J. SANCHO, A. RODRÍGUEZ y A. SERNA, *An. R. S. E. de Física y Química. L(B)*, 913 (1954).
- b) A. SERNA SERNA, «Una nueva ecuación para la corriente de difusión en el electrodo de gotas de mercurio». Tesis doctoral. Publicaciones de la Univ. de Murcia (1959).
- c) A. SERNA, A. RODRÍGUEZ y J. SANCHO, *An. R. S. E. de Física y Química. LVII (B)*, 673 (1961).
- (6) A. ADAMSON, J. COBBLE y J. NIELSEN, *J. Chem. Phys.* **17**, 740 (1949).
- (7) J. H. WANG, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1182 (1952).
- (8) L. JEHLE, Ph. D. Thesis. University of California, Berkeley, 1938.
- (9) J. H. WANG y J. W. KENNEDY, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2080 (1950).
- (10) J. H. WANG y S. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1611 (1952).
- (11) A. ADAMSON, *J. Chem. Phys.*, **15**, 762 (1947).
- (12) RADIOACTIVITY APPLIED TO CHEMISTRY.—A. C. WAHL Ed. John Wiley & Sons Inc. New York, 1951, pág. 77.
- (13) J. S. ANDERSON y K. SADDINGTON, *J. Chem. Soc.*, S-381 (1949).
- (14) J. H. WANG, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 510 (1951).
- (15) J. H. WANG, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4181 (1951).
- (16) J. H. WANG, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1612 (1952).
- (17) J. H. WANG; CH. V. ROBINSON y J. S. EDELMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 446 (1953).
- (18) J. H. WANG, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1769 (1953).
- (19) J. H. WANG y F. M. POLESTRA, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1584 (1954).
- (20) R. MILLS y J. W. KENNEDY, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5696 (1953).
- (21) R. MILLS y A. W. ADAMSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3454 (1955).
- (22) R. MILLS, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6116 (1955).
- (23) R. MILLS, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1258 (1957).
- (24) R. MILLS y E. W. GODBOLD, *Austral. J. Chem.*, **11**, 1 (1958).
- (25) R. MILLS y E. W. GODBOLD, *Austral. J. Chem.*, **12**, 102 (1959).
- (26) R. H. SAMBORN y E. F. ORLEMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3726 (1955).
- (27) A. S. DWORKING, R. B. ESCUE y E. R. VAN ARTSDALEN, *J. Phys. Chem.*, **64**, 872 (1960).
- (28) J. P. DUX y J. STEIGMAN, *J. Phys. Chem.* **62**, 288 (1958).
- (29) E. BORNE y M. J. WEILL, *J. Phys. Chem.*, **64**, 258 (1960).
- (30) J. E. BURKELL y J. W. T. SPINKS, *Can. J. Chem.*, **30**, 311 (1952).
- (31) E. W. HAYCOCK, B. J. ALDER y J. H. HILDEBRAND, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1601 (1953).
- (32) C. J. KRAUS y J. W. T. SPINKS, *Can. J. Chem.*, **32**, 71 (1954).
- (33) A. M. FRIEDMAN y J. W. KENNEDY, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4499 (1955).
- (34) J. H. WANG, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1528 (1954).



- (35) A. P. BRADY y D. J. SALLBY, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 914 (1948).
- (36) A. GEMANT, *J. Applied Phys.* **19**, 1160 (1948).
- (37) S. G. WHITEWAY, D. F. MAC LENNAN y C. C. COFFIN, *J. Chem. Phys.*, **18**, 229 (1950).
- (38) R. E. HOFFMAN, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1567 (1952).
- (39) B. A. J. LISTER y L. A. MAC DONALD, *J. Chem. Soc.* 4315 (1952).
- (40) J. SALVINIEN, R. MARIIGNAN y S. CORDIER, *Compt. rend.*, **238**, 888 (1954).
- (41) J. ROLFE, *Proc. Phys. Soc.*, **67 B**, 401 (1954).
- (42) L. H. STEIN y P. C. CARMAN, *J. S. African Chem. Inst.*, **9**, 55 (1956).
- (43) P. C. CARMAN y L. H. STEIN, *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 619 (1956).
- (44) A. LODDING, *Z. Naturforsch. IIa*, **200** (1956).
- (45) J. W. CORBETT y J. H. WANG, *J. Chem. Phys.*, **25**, 422 (1956).
- (46) J. A. ELLARD, W. D. WILLIAMS y L. R. DAWSON, *Trans. Kentucky Acad. Sci.*, **18**, 8 (1957).
- (47) R. JEANNERET y F. GRUN, *Helv. Chim. Acta.*, **41**, 1304 (1958).
- (48) R. MATSUURA y Y. KOGA, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **32**, 1143 (1953).
- (49) R. MILLS, *Jour. Phys. Chem.*, **63**, 1873 (1959).
- (50) W. LANGE, W. PIPPEL y F. RENDEL, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **221**, 238 (1959).
- (51) P. Ya. SILVER, *Zhur. Fiz. Khim.*, **33**, 1065 (1959).
- (52) J. P. DUX y J. STEIGMAN, *J. Phys. Chem.*, **63**, 269 (1959).
- (53) R. MILLS y L. A. WOLF, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2068 (1959).
- (54) C. R. RULFS, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2071 (1954).
- (55) P. LANZA y G. GIACOMETTI, «Su di un metodo relativo per la determinazione dei coefficienti di diffusione».—Suplemento a «La Ricerca Scientifica».—Anno 22.^o (1952). Pág. 91.
- (56) D. J. MACERO y C. L. RULFS, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2042 (1959).