

COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO  
DEL SISTEMA  $Zn(Hg)-Zn(II)$  CON  
ELECTRODO AMALGAMADO

POR

JOSE ACOSTA RUBIO



Esta memoria, presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas, fue leída el 27 de junio de 1966 ante el tribunal formado por los Catedráticos: Dr. D. José Virgili Vinadé (Presidente), Dr. D. Juan Sancho Gómez y Dr. D. Antonio González y González (Vocales), Dr. D. Agustín Arévalo Medina (Ponente) y Dr. D. Benito Rodríguez Ríos (Secretario), y calificada por unanimidad de Sobresaliente *cum laude*.

La parte experimental de este trabajo se realizó en los laboratorios de Química Física de la Universidad de La Laguna, durante los años 1962-66, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Agustín Arévalo Medina, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su estímulo y dirección en la realización del mismo.

Igualmente quiero hacer constar mi agradecimiento al Patronato de Igualdad de Oportunidades por la beca concedida, y que permitió la realización de esta Tesis.



PARTE I  
INTRODUCCION

**Ondas catódicas.** El problema de la reversibilidad del sistema  $Zn(II) + 2e \rightarrow Zn(Hg)$  ha sido motivo de discusión. Así, Kolthoff y Lingane (1), (2), señalan que la reducción del cinc en el electrodo de gotas no es perfectamente reversible en disoluciones de NaOH, pues los polarogramas salen con una pendiente menor que la que corresponde a un proceso bieletrónico. Heyrovsky (3), utilizando curvas  $V-t$ , saca la conclusión de que el proceso es irreversible, tanto en medios ácidos como alcalinos, encontrando una diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico de 0,6 voltios. Dirske (4), por otro lado, trabajando en medios fuertemente alcalinos, dedujo, a partir de las líneas de Tomes, que la reducción del cinc en KOH es reversible, mientras que en NaOH procede irreversiblemente. Sin embargo, Landsberg y cols. (5), (6), no han encontrado diferencias de comportamiento entre el NaOH y el KOH, pero señalan que la gelatina influye en el valor de la corriente límite, potencial de semionda y cinética del proceso. Trabajando posteriormente con técnicas oscilográficas encontraron los siguientes datos en los electrolitos citados:

		Sin gelatina	Con gelatina
		KOH	$E_{1/2}$ $n \cdot \alpha$
NaOH	$E_{1/2}$ $n \cdot \alpha$	-1,46 0,8	-1,37 0,5

Es significativo el hecho de que las teorías de las ondas reversibles y cuasirreversibles elaboradas en los últimos años hayan tomado como sistema representativo el de este metal para el análisis de sus ondas (7). Así, Koryta (8) aplica la teoría de Matsuda (9) a la reducción polarográfica del  $Zn(II)$  y obtiene en  $NO_3Na$  valores de los parámetros cinéticos.

Tamamushi y cols. (10) y (12), trabajando en presencia de supresores en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  y  $\text{NO}_3\text{K}$ , presentan sus resultados sobre el mismo aspecto utilizando el tratamiento teórico de Matsuda (11) para ondas cuasirreversibles y dan valores de  $\alpha$  (coeficiente de transferencia de carga) casi el 90% mayores que los dados por Koryta. Aplicando la teoría de Koutecky para procesos irreversibles a la reducción polarográfica del  $\text{Zn(II)}$  en disoluciones de oxalato potásico y de  $\text{NaOH}$ , Behr y cols. (13) obtuvieron valores de la constante de velocidad  $k$  y del coeficiente de transferencia  $\alpha$ . Con electrolitos de fondo no complejantes, como  $\text{ClO}_4\text{Na}$  y  $\text{NO}_3\text{Na}$ , estos autores observan un aumento de la reversibilidad.

Un estudio más detallado que el de Landsberg sobre la influencia de los coloides lo hicieron Sawyer y Kula (14), quienes encontraron que con gelatina al 0,002% hay proporcionalidad entre la corriente límite y la concentración de  $\text{Zn(II)}$  en  $\text{NaOH}$  1M en el intervalo 0,05 a 8 mM. Pero si la concentración de ésta rebasa el 0,005% los resultados no son aprovechables cuantitativamente.

Otro aspecto de gran interés en la polarografía del cinc es el conocimiento de las especies iónicas existentes en disolución y de sus equilibrios, según la naturaleza de los electrolitos de fondo utilizados, especialmente aquellos que forman complejos. De este aspecto se han ocupado numerosos investigadores de gran prestigio, como son Lingane, Stackelberg, Morinaga, el propio Heyrovsky y muchos otros (15-18).

**Ondas anódicas.** El estudio de las ondas anódicas del cinc, empleando electrodos de gota amalgamados, ha atraído asimismo la atención (19), pero el número de trabajos existentes es mucho menor. Ello es explicable, sin duda, por las dificultades que entraña el método.

En este sentido, uno de los trabajos amplios es el de Furman y Cooper (20), quienes obtuvieron datos de constantes de difusión y potenciales de semionda para varios metales (Cu, Tl, Pb, Cd y Zn) amalgamados en distintos electrolitos de fondo.

Tockstein (19) ha ensayado la teoría de Ilkovic (21) o sus modificaciones (22) en las corrientes de difusión anódicas.

En un trabajo posterior, Furman y Cooper (23) calculan los coeficientes de difusión del cinc amalgamado, encontrado una buena concordancia con los obtenidos por otras técnicas experimentales, según se describe en la literatura.

Weischedel (24) trabaja con amalgamas de cinc al 0,235% en  $\text{NaOH}$  1M en presencia de gelatina, obteniendo resultados sobre el coeficiente de difusión.

En estudios más recientes con electrodos amalgamados de Cu y Zn, confirma Sagadieva (25) la posibilidad de determinar la solubilidad de metales en mercurio a partir de la proporcionalidad entre la corriente límite polarográfica y la concentración del metal en la amalgama.

Recientemente (1963), Babkin (26) ha tratado con detalle la variación de la corriente límite anódica del cinc en función de la presión de goteo de la amalgama dentro del intervalo de concentración 2 a 20 mM. Encuentra que hasta concentraciones de cinc inferiores a 12 mM y alturas de mercurio inferiores a 39 cm la corriente límite es proporcional a la concentración de cinc en la amalgama. No tenemos referencia de los electrolitos de fondo utilizados.

Tanto Furman y Cooper como Stromberg (27) calculan el coeficiente de difusión  $D$  para el cinc amalgamado, encontrando valores del orden de  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$  (aproximadamente doble que el del cinc iónico).

La relación entre las corrientes límites anódicas y la concentración de metal amalgamado es la base de la técnica desarrollada por Kemula y cols. (28).

Furman y Cooper encuentran entre los  $E_{1/2}$  anódico y catódico en NaOH una separación de 0,25 voltios. Según Stromberg y Guterman (29), en presencia de gelatina la separación se acentúa, encontrando que en KOH 0,1M con 0,1% de gelatina la separación es de 0,32 a 0,58 voltios. Estos autores encuentran también que la pendiente de las líneas de Tomes discrepa.

Los potenciales obtenidos superponiendo una tensión alterna de muy pocos milivoltios al  $V$  polarográfico, técnica seguida por Sancho y cols. (30), en el caso del sistema Zn(Hg) y Zn(II) 2mM en LiOH 1M confirman una separación del orden de unos 0,3 mV.

Kemula y cols. (31), por métodos potenciométricos, han considerado también la separación entre los  $E_{1/2}$  anódicos y catódicos en NaOH y la variación del potencial de equilibrio  $E^0$  del sistema Zn(Hg)-Zn(II).

Kichmayr (32) demuestra que el  $E_{1/2}$  (rever) no es constante, sino por debajo de una actividad determinada de los átomos metálicos en la amalgama.

En relación con los aspectos cinéticos del sistema Zn(Hg)-Zn(II) debe consultarse la bibliografía enumerada al final del capítulo, de los números (33) al (42).

Por el resumen expuesto se puede comprobar que el equilibrio electrodo Zn(Hg)-Zn(II) posee una evidente actualidad y constituye un tema en desarrollo, tanto desde el punto de vista polarográfico como del de la cinética electroquímica. Asimismo, se puede observar que los trabajos con electrodo de gota amalgamado no son numerosos y sólo en los más recientes se ha empezado a abordar el estudio de las características difusivas de las ondas anódicas y la variación de los potenciales de semionda en algunos electrolitos de fondo.

El tema despertó nuestro interés, primero, por ampliar las técnicas de trabajo en las investigaciones que sobre polarografía se desarrollan en la cátedra de Química Física de esta Universidad por el Prof. Arévalo, poniendo a punto el método para preparar y polarografiar amalgamas, y,

en segundo lugar, por las especiales características del Zn en polarografía, al exhibir un comportamiento gradual entre la cuasirreversibilidad y la irreversibilidad, al cambiar de electrolito de fondo; circunstancias éstas tratadas con el Zn(II), pero apenas consideradas a través del proceso anódico.

Quedan por desarrollar en el futuro experimentos ya iniciados sobre ondas mixtas, otros en presencia de NaOH y los que, con fines comparativos, hicimos con amalgamas de Pb y Cd.

## BIBLIOGRAFIA

1. KOLTHOFF, I. M., y LINGANE, J. J.: *Polarography*, Cap. XIX. Interscience Pub. Nueva York, 1952.  
MILNER, G. W. C.: *The principles and Applications of Polarography*, págs. 283 y 351. Longmans Green and Co. Londres, 1957.
2. KOLTHOFF, I. M., y LINGANE, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 976 (1939).
3. HEYROVSKY, J.: *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 212 (1947).
4. DIRKSE, T. P.: *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **5**, 1 (1955).
5. LANDSBERG, R., STOCKMAN, V., y GEISSLER, W.: *Wiss Z. Techn. Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg*, **3**, 29 (1960).
6. DIRKSE, T. P.: *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **33**, 387 (1962).
7. DELAHAY, P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4944 (1951); **75**, 1430 (1953); *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, cap. 4. Interscience Pub., Nueva York, 1954.  
DELAHAY, P., y STRASSNER, J. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5219 (1951).  
KIVALO, P., OLDHAM, K. B., y LAITINEN, H. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4148 (1952).  
KOUTECKY, J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953).  
KERN, J. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4234 (1954).  
WEBER, J., y KOUTECKY, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 597 (1955).  
KOUTECKY, J., y CISEK, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 836 (1956).  
WEBER, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 1424 (1959).  
RANGLES, J. E. B.: *Can. J. Chem.*, **37**, 238 (1959).  
REINMUTH, W. H., y ROGERS, L. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 802 (1960).  
MEITES, L., e ISRAEL, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1961).  
GELLINGS, P. G.: *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenge. phys. Chem.*, **66**, 477, 481, 799 (1962); 167 (1963).
8. KORYTA, J.: *Electrochem. Acta*, **6**, 67 (1962).
9. MATSUDA, H., y AYABE, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 134 (1956).
10. TAMAMUSHI, R., ISHIBASHI, K., y TANAKA, N.: *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **35**, 209 (1962).
11. MATSUDA, H., y AYABE, Y.: *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges physik. Chem.*, **61**, 489 (1957); **62**, 957 (1958).
12. TAMAMUSHI, R., y TANAKA, N.: *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **39**, 117 (1963).
13. BEHR, B., DOJLIDO, J., y MALYSZKO, J.: *Roczniki Chem.*, **36**, 725 (1962).
14. SAWYER, D. T., y KULA, G.: *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 407 (1962).
15. LINGANE, J. J.: *Chem. Rev.*, **29**, 1 (1941).  
CROW, D. R., y WESTWOOD, J. V.: *Quarterly Rev.*, XIX, núm. 1, 57 (1965).
16. STACKELBERG, M. V., y FREYHOLD, H. V.: *Z. Elektrochem.*, **46**, 120 (1940).

17. MORINAGA, K., y NOMURA, T.: *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.*, **79**, 204 (1958).
18. GERISCHER, H.: *Z. physik. Chem.*, **202**, 302 (1953).
19. LINGANE, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 976 (1939).  
HEYROVSKY, J., y KALOUSEX, M.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **11**, 464 (1939).  
STACKELBERG, M. V., y FREYHOLD, H. V.: (16).  
TOCKSTEIN, A.: *Coll. Czech. Chem. Commun*, **16**, 101 (1951); *Chem. Listy*, **45**, 193 (1951).
20. FURMAN, N. H., y COOPER, V. Ch.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5667 (1950).
21. ILKOVIC, D.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934).
22. LINGANE, J. J., y LOVERIDGE, B. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 438 (1950).  
STREHLOW, H., y STACKELBERG, M. V.: *Z. Electrochem.*, **54**, 51 (1950).  
KAMBARA, T., y TACHI, I.: *Proc. I. Congreso Inter. Polar*. Praga, 1951, Pt. I, pág. 126.  
MATSUDA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 343 (1953).  
KOUTECKY, J.: *Czech. Cas. Fys.*, **2**, 50 (1953).  
KOUTECKY, J., y STACKELBERG, M. V.: *Progress in polarography*, Interscience Pub. Nueva York, 1962.
23. COOPER, W. Ch., y FURMAN, N. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6183 (1952).
24. WEISCHDEL, F.: *Z. Physik*, **85**, 29 (1933).
25. ZAGADIEVA, K. Zh., y KOZLOVSKII, M. T.: *Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. S. S. R. Ser. Kim.* (1959), **1**, 22; *Ibid.*, **17**, núm. 1, 77 (1961); *C. A.*, **54**, 24022a y **55**, 13134d.
26. BABKIN, G. N.: *Izv. Vysskikh. Uchebn. Zavedenii Khim. i Khim. Teknol.*, **G. 223** (1963); *C. A.*, **59**, 10987d.
27. STROMBERG, A. C.: *Trudy Chetvertogo Soveshchaniyapo Elektrokhemii Moscow*, **213** (1956); *C. A.*, **54**, 8416g; *Zhur. Fiz. Khim.*, **31**, 1704 (1957); *C. A.*, **52**, 7923c; *Electroanal. Abs.*, **2**, 93 (1964).
28. KEMULA, W., y KUBLIK, Z.: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, **2**, 123. Interscience Pub., 1963.
29. STROMBERG, A. G., y GUTERMAN, M. J.: *Zhur. Fiz. Khim.*, **27**, 993 (1953).
30. ALBALADEJO, J.: Tesis doctoral. Pub. Univ. Murcia.
31. KEMULA, W., BEHR, B., y DOJLIDO, J.: *Roczniki Chem.*, **34**, 741 (1960).
32. KIRCHMAYR, H. R.: *Electrochim. Acta*, **9**, 459 (1964).
33. MEITES, L.: *Polarographic Techniques*, 2.<sup>a</sup> ed., 232. Interscience Pub. J. Wiley, 1965.
34. REINMUTH, W. H.: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, **I**, 241. Interscience Pub., 1960.
35. JORDAN, J., y JAVICK, R. A.: *Electrochim. Acta*, **6**, 23 (1962).
36. RANGLES, J. E. B.: *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 1 (1947).  
ERSHLER, B. V.: *Zh. Fiz. Khim.*, **22**, 683 (1948).
37. RANGLES, J. E. B., y SOMERTON, P.: *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 951 (1952).
38. DOSS, K. S., y AGARVAL, H. P.: *J. Phys. Chem.*, **54**, 804 (1950).
39. GERISCHER, H.: *Z. Electrochem*, **55**, 98 (1951); *Z. Physik. Chem.*, **197**, 286 (1951); **202**, 302 (1953).
40. HUSH, N. S., y BLACKLEDGE, J.: *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 420 (1963).
41. GAGLIOTI, V., SARTORI, G., FURLANI, C., y FURLANI, A.: *Ricerca Scientifica*, **2**, 398 (1962).
42. HAMELIN, A.: *Electrochimica Acta* **9**, 289 (1964).

## APARATOS Y TECNICAS OPERATORIAS

**Productos y disoluciones.** Para la preparación de las disoluciones de KOH se emplearon productos Merck p.a. y agua destilada previamente hervida en matraces de vidrio Pirex muy insoluble. Las valoraciones se hicieron por dos métodos a fin de contrastar los resultados. Uno consistía en valorar frente a CIH de normalidad conocida, y el otro en valorar las disoluciones alcalinas contra ftalato ácido de potasio, también Merck p.a. Estas disoluciones alcalinas (10 en total de concentraciones entre 0,01 y 4,0 M) se almacenaban en frascos de polietileno, previamente tratados durante varios días con disoluciones de análoga concentración. Para la salida de las disoluciones asegurando la no carbonatación, en el tapón del frasco se adoptó un sistema como el de la figura 1. El tubo de respiración A contiene abstronlita (producto granulado de la casa D'Hemio, absorbente de  $\text{CO}_2$ ) y permite ser cerrado fuera de uso con un tapón de goma. El tubo de salida B es también de polietileno y va provisto de una pinza y de un tapón. Dando presión a través de A y abriendo la pinza P se extraen las porciones de disolución deseadas.

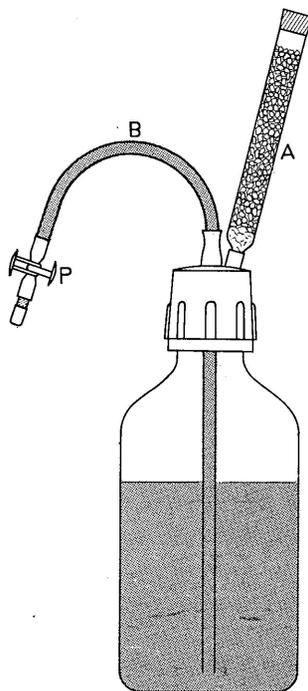


FIG. 1.

Para la preparación de las amalgamas por vía electrolítica a intensidad de corriente constante se utilizó cloruro de cinc en disolución concentrada, diluida posteriormente hasta obtener una de  $\text{pH}$  6,0. Para el estudio de ondas catódicas se emplearon disoluciones de cloruro de cinc de concen-

traciones 0,0950 M y 0,294 M. Ambas de la casa Merck p.a. y valoradas con EDTA, utilizando como indicador negro de eriocromo T.

Las disoluciones de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  se prepararon a partir de un producto Fluka p.a., obteniendo concentraciones de esta sal iguales a las de las disoluciones de KOH.

Los supresores de máximos ensayados en este trabajo han sido Tilo-sa C-600 y MH50 (ambos de la casa Fluka), en disolución al 0,2%, goma arábiga en disolución al 57% y al 28% en peso y gelatina en disolución al 0,5% y al 0,25%, siguiendo la técnica descrita por Meites (1).

Las adiciones de sales de cinc, coloides, etc., en cantidades muy pequeñas a las disoluciones de fondo polarográficas se han realizado con microjeringas Burroughs, las cuales van provistas de un tornillo y cabeza micrométrica para regular el avance del émbolo y permiten operar con un volumen máximo de 0,5 ml de disolución, haciendo lecturas con una precisión de 0,0002 ml. Las disoluciones se inyectan a través de agujas hipodérmicas de acero inoxidable.

El mercurio ha sido sometido a purificación química, goteando en lluvia fina por una columna a través de nítrico diluido y posteriormente a una triple destilación en vacío.

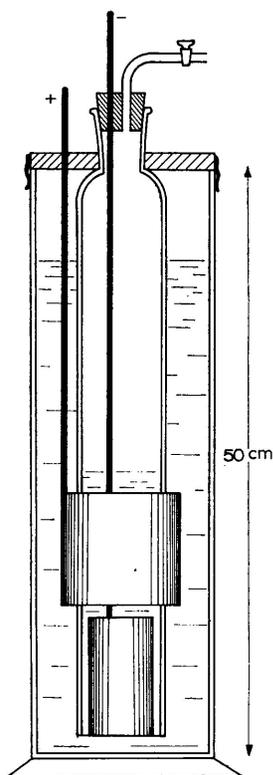


FIG. 2. Generador de hidrógeno.

tensión de 6 voltios con un consumo de 4 a 5 amperios. La cámara de almacenamiento del gas permite impulsar la salida con suficiente presión y buen ritmo. La velocidad de salida se regula por una llave de aguja.

**Polarógrafo.** Numerosos ensayos y estudios de este trabajo se han efectuado con polarógrafos «Radiometer», mods. PO3 y PO4. Las experiencias que presentamos se efectuaron con el modelo PO4. Es, como el PO3, de inscripción a pluma, pero con banda de registro de 250 mm, lo que permite una ganancia de precisión con vistas a trabajos de investigación (2).

**Generador de hidrógeno.** Se ha utilizado hidrógeno electrolítico para eliminar el oxígeno de las disoluciones polarográficas. El electrolizador está inspirado en el modelo de Palmer (3). Es un generador semiautomático, tipo Kipp, con electrodos de níquel y como electrolito NaOH al 15-20% (Fig. 2). Como fuente de tensión actúa un rectificador de selenio que aplica una

**Termostato.** Hemos empleado el modelo 220000 de la casa Bühler Tübingen de 14 litros de capacidad, que puede operar entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $250^{\circ}\text{C}$ , con una estabilidad en la temperatura de  $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ . Va provisto de bomba de impulsión regulable que permite impulsar el agua del baño al exterior a una velocidad máxima de 10 litros por minuto. El termostato se reguló con un termómetro de contacto para operar a  $25^{\circ}\text{C}$ , tomando como referencia la indicación de un termómetro Gallenkamp contrastado con escala de  $22^{\circ}\text{C}$  a  $33^{\circ}\text{C}$  dividida en  $0,01^{\circ}\text{C}$ .

El agua del termostato circulaba en una vasija exterior de plástico transparente y de forma cilíndrica, con capacidad aproximada de 1 litro. A través de la tapa se disponen la célula polarográfica, los electrodos de referencia, frasco de saturación y termómetro de control.

**Generador de corriente constante.** Se ha recurrido a un aparato montado de acuerdo con la descripción de Svec y Peterson (4) y ensayado con éxito en el laboratorio de prácticas de la Cátedra para determinar números de transporte por el método del límite móvil. El circuito y características de sus elementos se describen en la figura 3. La regulación de corriente puede hacerse de modo continuo entre 0,1 y 5 mA, con una estabilidad del orden de 0,05%.

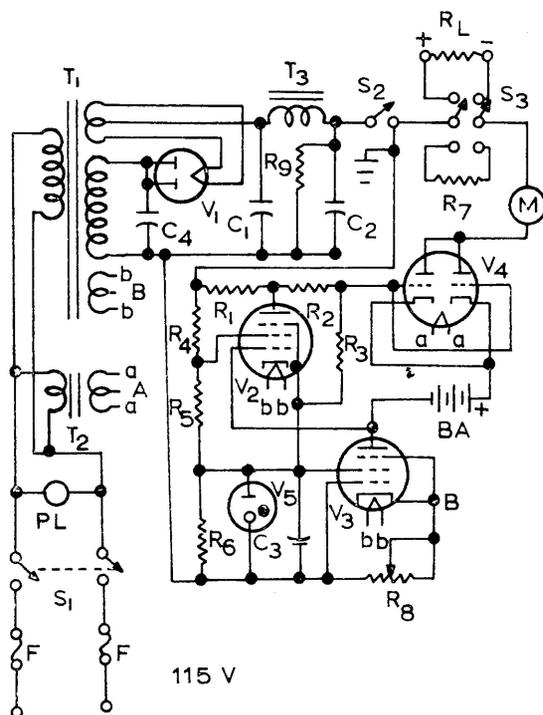
**Potenciómetro.** El potenciómetro es de la casa «Radiometer», modelo pH Meter 4. Puede utilizarse para medir ff. ee. mm. en el intervalo 0-1,5 V, con una precisión de  $\pm 0,2$  mV.

Las medidas perturbadas por la fluctuación del electrodo de gotas se han realizado tomando como lectura de equilibrio aquélla en la que la aguja del indicador oscila por igual respecto a la línea de cero.

**Conductómetro.** El conductómetro PYE, con montaje en puente de Wheatstone y tubo de RR.CC. como detector de cero, cubre lecturas de 0,1 a  $10^7$  ohm en cuatro intervalos. Hasta  $10^3$  ohm la frecuencia del puente es de 5 kc/s y en las escalas superiores de 300 c/s. La señal de equilibrio se logra con bastante estabilidad a pesar de la fluctuación del electrodo de gotas, en especial en la segunda mitad de la vida de la gota.

**Preparación y manipulación de las amalgamas.** La obtención de amalgamas de concentración determinada puede lograrse por alguno de los siguientes métodos: a) por disolución de una cantidad pesada de metal en un volumen o peso conocido de mercurio; b) por electrólisis de una sal soluble de metal, usando como cátodo una cantidad conocida de mercurio, y c) diluyendo adecuadamente amalgamas concentradas obtenidas por los métodos anteriores.

El método a) es muy cómodo y rápido para la preparación de amalgamas concentradas; no así para las diluidas, puesto que la cantidad de



BA Pila 12V	R <sub>8</sub> 5 K Pot. log.
C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> : 10 mf, 1000V	R <sub>9</sub> : 20K 50W
C <sub>3</sub> : 0.01 mf, 400V	R <sub>L</sub> : Resistencia de carga (Célula)
C <sub>4</sub> : 0.85 mf, 1000V	S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> : Interruptor doble contacto
F: Fusible 2A	T <sub>1</sub> : Transformador de alimentacion.
M: Miliamp. 0-5 mA	400 / 400V 100mA; 5V 2A; 6, 3V 3A
R <sub>1</sub> : 150K, 2W	T <sub>2</sub> : Transformador de alimentacion, 125V 1A
PL: Lámpara neón	T <sub>3</sub> : 10H. 110 ma.
R <sub>2</sub> : R <sub>3</sub> : 1M 1/2W	V <sub>1</sub> : 5Y3
R <sub>4</sub> : 40K 10W	V <sub>2</sub> : 6AU6
R <sub>5</sub> : 10K 10W	V <sub>3</sub> : 6SJ7
R <sub>6</sub> : 100K 1W	V <sub>4</sub> : 6SL7
R <sub>7</sub> : 47K 1W (carga interna)	V <sub>5</sub> : 0B2

FIG. 3. Generador de corriente constante.

métal que hay que manejar es muy pequeña. Por ejemplo, para 10 ml de amalgama 0,3 mM se requieren 0,196 mg de cinc, cantidad difícilmente manejable. A pesar de las dificultades, en alguna ocasión probamos el método. Un pequeño gránulo de cinc, pesado en microbalanza, se dispuso en una pequeña navicilla en la parte superior de la célula; en ella se ha colocado la cantidad requerida de mercurio y se hace pasar en su

interior una corriente de nitrógeno que lo agita, al tiempo que mantiene una atmósfera inerte. En tales condiciones, por simple giro de la navicilla, cae el cinc sobre el mercurio, observándose su disolución progresiva con el tiempo. Las amalgamas así obtenidas producen ondas anódicas equivalentes a las preparadas por el método electrolítico y su estabilidad es también análoga.

El método electrolítico *b)* puede realizarse ya sea en régimen de potencial constante o de intensidad constante.

La primera variante exige tomar volúmenes determinados de mercurio y de sal metálica, cuyo depósito completo interesa. Aunque tampoco ha sido éste nuestro método adoptado, también lo probamos en variadas circunstancias.

En la célula, en forma de pera de 50 ml de capacidad, ponemos 10 ml de mercurio y 20 ml de ClK 0,2M, que actúa de electrolito conductor, y, finalmente, los ml calculados de sulfato de cinc 0,01M. El contacto con el mercurio (cátodo) se establece por medio de una punta de platino, y con la disolución por medio de una hélice de plata. La tensión aplicada es de 1,2 voltios y el tiempo de 4 a 5 horas. Aunque teóricamente el depósito no puede ser completo, la cantidad no depositada es despreciable frente al total.

La otra variante exige disponer de un generador de corriente constante, regulable dentro de un cierto intervalo. Hemos operado con el indicado en la figura 3. La elección de la disolución electrolítica más idónea para nuestro propósito ha exigido numerosos ensayos, encontrando un excelente rendimiento en la de cloruro de cinc aproximadamente 0,1M y  $pH=6,0$ . El régimen de corriente que encontramos más adecuado ha sido de 1 mA para la obtención de amalgamas diluidas y de 2 mA para las concentradas. La repetibilidad de resultados y facilidad de obtener amalgamas de concentración deseada con precisión justifica lo hayamos adoptado a lo largo de nuestro trabajo. El esquema y descripción del montaje electrolítico puede verse en la figura 4.

En cuanto a la preparación de amalgamas por dilución de otras más concentradas (aunque el método ha sido empleado por algunos autores) estimamos que, aparte de ser laborioso, no aporta ventajas respecto a la preparación directa.

La manera de hacer fluir las amalgamas a través de los capilares polarográficos, una vez obtenidas, se describirá en el apartado de *método operatorio*.

El gas empleado para eliminar el oxígeno de la cámara en donde se halla la amalgama, así como para hacerla fluir dando presión, fue en principio el hidrógeno de procedencia industrial, el cual se privaba de trazas de oxígeno haciéndolo pasar primero por pirogalol en medio alcalino y luego por virutas de cobre a 600 °C (operación que implicaba

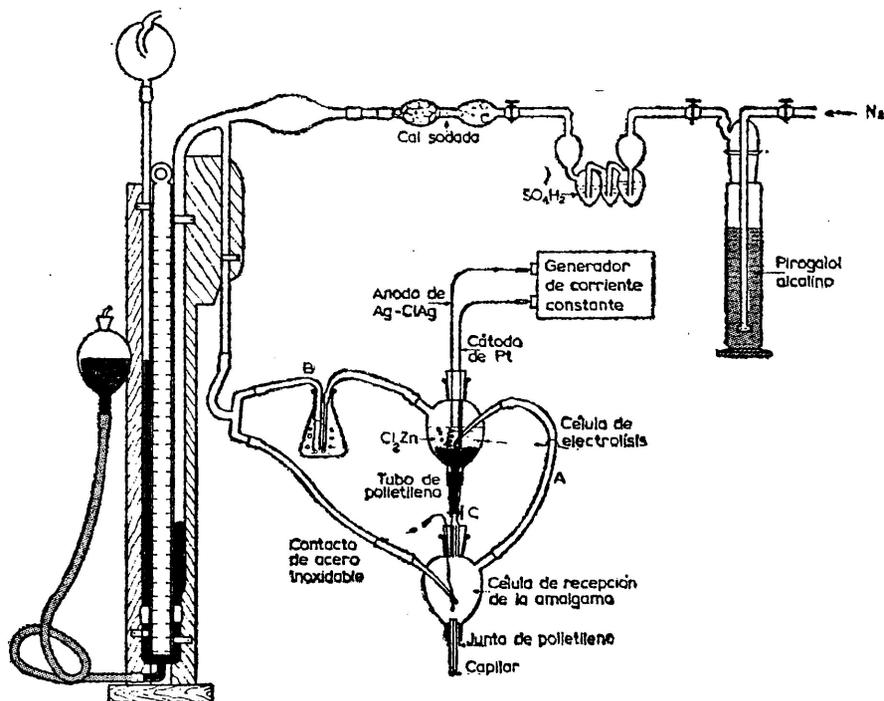


FIG. 4. Dispositivo de preparación electrolítica de amalgamas y sistema de presión para regular un flujo a través del capilar.

el riesgo de explosión de surgir un fallo en la conducción del hidrógeno). El empleo del hidrógeno lo suprimimos porque, aparte de lo incómodo que resultaba su manejo, pudimos comprobar que, después del tratamiento indicado, contenía algo de cloruro de hidrógeno, que atacaba manifiestamente las amalgamas. A pesar de todo, antes de abandonarlo definitivamente, lo continuamos utilizando un cierto tiempo, previo lavado con disolución concentrada de NaOH.

El nitrógeno ha sido el gas adoptado definitivamente para la finalidad arriba señalada. Comprobamos polarográficamente que su contenido en oxígeno podía despreciarse en la práctica. Sólo se observaba en la corriente residual en CIK 0,1M una ligerísima deformación en su linealidad; no obstante, se sometió a purificación haciéndolo pasar por pirrogalol alcalino y luego por ácido sulfúrico concentrado para eliminar la humedad y posibles alcalinidades arrastradas, finalmente por cal sodada como medio de seguridad para evitar posibles salpicaduras del ácido. Un nuevo ensayo de la corriente residual polarográfica en CIK 0,1M sometido a burbujeo durante 15 minutos con este nitrógeno corresponde a la corriente de carga típica de este electrolito.

Conseguir el goteo regular de las amalgamas no es la mayoría de las veces empresa fácil. Tales dificultades están relacionadas con mínimas alteraciones mecánicas de los orificios y paredes del capilar y hacen de todo punto imprescindible la atención cuidadosa de éste. Antes y después de cada sesión de trabajo se hace necesario un lavado a fondo del capilar con ácido nítrico concentrado y luego con agua destilada caliente, secando por último con aire exento de partículas pulverulentas. Se ha ensayado el siliconado del capilar succionando a su través durante unos minutos una disolución de aceite de silicona en tetracloruro de carbono, lavando luego con tetracloruro de carbono purísimo y dejando secar, por último, en la estufa a 120 °C durante 2 horas. El resultado de este tratamiento, a pesar de sus ventajas, no condujo a la superación definitiva de las dificultades. Con todo, es frecuente que al cabo de una sesión de tres o cuatro horas de funcionamiento, las características del goteo experimentan un cambio manifiesto.

**Células y electrodos.** Las células polarográficas son simples tubos de ensayo de vidrio Pyrex con pared gruesa, sección interna 2,3 cm y longitud aproximada de 10 cm. El cierre se hace con un tapón de goma hervido durante largo tiempo con una disolución de sulfito para eliminar compuestos sulfurados. A su través pueden deslizarse con cierre hermético el capilar, dos puentes salinos, tubos de entrada y salida de gas inerte y dos guías cortas de tubo metálico para la adaptación de la aguja de las microjeringas, que actúan a la vez de cierre.

Para determinar los flujos de mercurio,  $m$ , se adapta en el tapón de la célula un dispositivo de recogida de gotas diseñado en este laboratorio (Fig. 5), que permite recoger *in situ* un número de gotas determinado, controlando el tiempo con un cronómetro, y extraerlas automáticamente con un ligero incremento de la presión en el interior de la célula.

Los electrodos de referencia, de calomelanos saturado y de óxido mercuríco, KOH 1,0M, se han preparado en vasijas en forma de tubo de ensayo con el fondo ligeramente estrangulado y utilizando productos Merck p.a. sometidos a purificación. Para evitar la penetración de películas de líquido entre el mercurio y la pared del tubo, las vasijas electródicas se sometieron previamente a un tratamiento de siliconado. La conexión eléctrica con el mercurio se hace con puntas de platino, cuya superficie se ha amalgamado por vía electrolítica para garantizar el

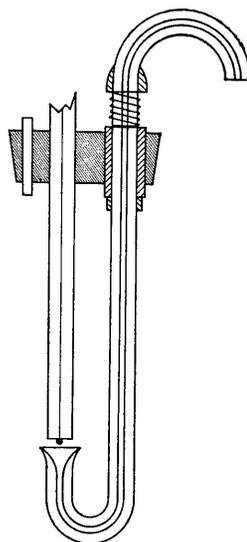


FIG. 5. Dispositivo para la medida de flujos.

contacto. El platino queda soldado en un tubo de vidrio y se une a la conexión de cobre con una soldadura de plata. Va montado el tubo en el tapón de cierre en el cual existe una boca corta de vidrio que facilita el paso del puente salino con holgura y el cierre hermético del electrodo fuera de uso.

La unión con la célula se establece con puentes salinos en forma de horquilla. Hemos utilizado varios tipos, de acuerdo con la naturaleza de nuestros estudios. Los de  $\text{ClK}$  se llenaban con la disolución saturada y cristales de la sal, cerrando los extremos con tapones de papel de filtro prensado. Los estudios con  $\text{ClO}_4\text{Na}$  se efectuaron con puentes mixtos: la rama del E.C.S. se llena con  $\text{ClK}$  en agar-agar y la otra con disolución saturada de  $\text{ClNa}$  y cierre de papel de filtro. Los electrodos de  $\text{OHg-KOH}$  1,0M llevan el puente conectado al tapón de cierre permanentemente y, además, un pequeño tubo con abstronlita, para evitar la carbonatación del electrolito. Los puentes salinos fueran de uso se conservan mante-

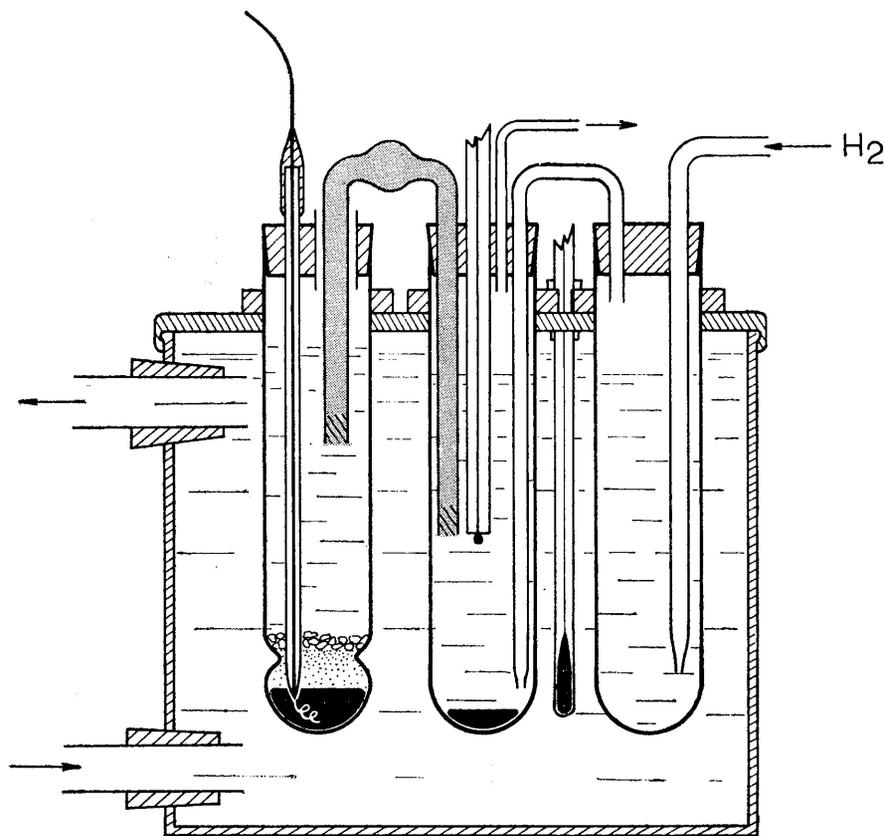


FIG. 6.

niendo sus extremos en disoluciones idénticas a las que contienen cerrándolos con tapones en forma de dedal, asimismo cebados.

El gas inerte borbotea previamente por un tubo lavador lleno con la disolución de fondo en cada caso para asegurar tanto la constancia de temperatura como su saturación en vapor de agua.

Célula, electrodos de referencia y saturador se montan a través de orificios y anillos de apoyo de goma en la tapa de la vasija de plástico que actúa como termostato. Un esquema del conjunto puede verse en la figura 6.

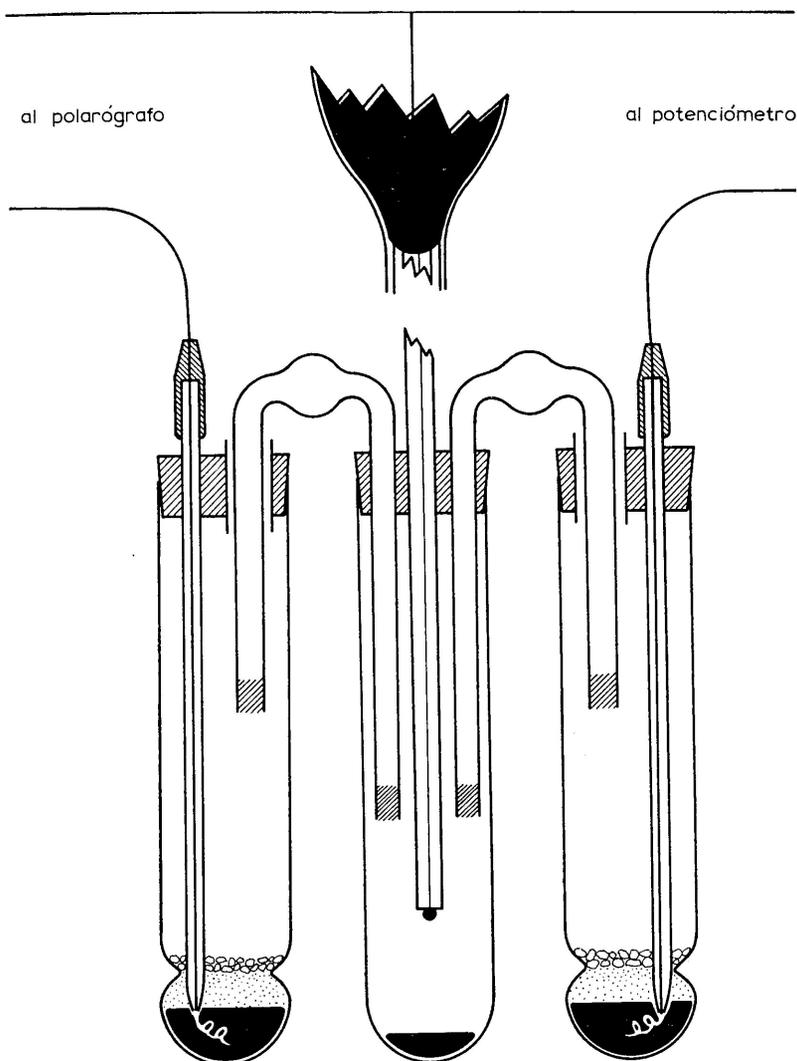


FIG. 7.

Se ha operado con dos electrodos de referencia, permutándolos con frecuencia para contrastar curvas polarográficas en régimen de trabajo o para efectuar medidas de potenciales, actuando uno de ellos como electrodo de referencia (Fig. 7).

**Método operatorio.** Se describe aquí el método seguido y operaciones habituales en una de las sesiones de trabajo.

Se monta el sistema indicado en la figura 4. En la célula superior se vierten 10 ml de mercurio medidos con error inferior a 0,03 ml y unos 20 ml de disolución electrolítica. Se ajusta el burbujeo del nitrógeno y se mantiene durante 25 ó 30 minutos (en este tiempo el termostato y la vasija alcanzan su régimen de temperatura). Para comenzar la electrólisis bajamos el ánodo de Ag/ClAg hasta que quede sumergido en la disolución electrolítica y, una vez ajustado el paso de corriente a 2 mA en el estabilizador, se cierra el circuito poniendo a la vez el cronómetro en marcha. Durante la electrólisis se mantiene el burbujeo de nitrógeno, el cual actúa a la vez de agitador del mercurio uniformando en todo momento la amalgama. Al cabo del tiempo calculado se interrumpe el paso de corriente y elevamos el ánodo manteniendo la agitación con el nitrógeno aún durante otros diez minutos. Se abre luego la pinza *C* para comunicar con la célula inferior y con cuidado se transvasa la amalgama, casi en su totalidad, exenta de disolución electrolítica. Desconectada la goma *A* de la célula superior y unida ahora al tubo *B* se procede al aumento de presión hasta lograr en el sistema manométrico de control el valor deseado. La presión la referimos a la altura de mercurio, sumando la diferencia de niveles en el manómetro a la existente entre la superficie libre de la amalgama en el bulbo y el extremo del capilar. Dicha altura real de mercurio, corregida por el efecto de la contrapresión debida a las disoluciones polarográficas, da la conocida altura eficaz  $h_{ef}$ . La amalgama fluye por el capilar y en estas condiciones se acopla la célula polarográfica con la disolución de fondo en estudio y se inicia el paso de hidrógeno para desairearla. Comprobada polarográficamente la eliminación del oxígeno (no menos de 20 minutos de borboteo) se procede al registro de polarogramas.

Los polarogramas se registran en las condiciones de mínima velocidad de aplicación del potencial que permite el PO4 (100 mV/min) y con la velocidad de arrastre más favorable para la medida de *V* (50 mV/cm de banda). Se obtuvieron polarogramas aplicando el potencial una vez en sentido creciente y otra en sentido decreciente (posiciones «forward» y «reverse» del aparato) y en muchos casos se repitieron los registros. La medida de los  $V_{1/2}$  deducidos de cada pareja de polarogramas suministra un valor libre del efecto de inercia de los polarógrafos automáticos. El damping (posición 5 por lo general) es moderado y mantiene la oscilación de corriente en torno a un valor medio repetible, al cual referimos

las medidas de corriente ( $i_d/2$ ,  $i_a$ , etc.). Se ha elegido la sensibilidad más adecuada para comparar entre sí series de resultados o bien la que conduce al máximo aprovechamiento de la banda polarográfica.

El registro de los polarogramas va seguido del análisis de sus características para completar la información precisa en nuestro trabajo.

La resistencia de la célula se ha determinado para cada electrolito de fondo haciendo uso de un registro de  $I$  frente a  $V$ , con el polarógrafo, en la zona de potenciales en los cuales comienza la descarga del catión del soporte. De la pendiente de la recta obtenida se calcula el valor de  $R$  aplicando la ley de Ohm. Las medidas de  $R$  eran comprobadas sistemáticamente midiéndolas con el puente de conductividades PYE. Estos valores resultan siempre inferiores a los obtenidos con las rectas  $I=f(V)$ , lo que es explicable, ya que tomada entre los electrodos de la célula no incluye la resistencia del resto del circuito polarográfico. Las consideramos más aceptables tanto por la razón apuntada como por efectuarse la medida en un régimen de goteo del capilar análogo a aquel en el que se obtienen los polarogramas. Las discrepancias entre ambas técnicas afectan las correcciones de caída óhmica  $IR$  tan sólo en las décimas de milivoltio, por tanto, dentro de un orden de error inferior al de los datos experimentales.

El  $V_{1/2}$  se determina en cada polarograma por el método de las tres tangentes trazadas por los valores medios de las oscilaciones de corriente, y tomando como  $\frac{1}{2}i_d$  el punto medio del segmento central. Los  $V_{1/2}$  correspondientes a los registros en «forward» y «reverse» se promedian luego dando el  $V_{1/2}$  del proceso. El paso de estos datos a los  $E_{1/2}$  polarográficos los hemos efectuado corrigiéndolos de acuerdo con la caída óhmica debida a la corriente total en el punto de  $V_{1/2}$ . La importancia de los  $E_{1/2}$  en nuestro estudio nos ha obligado a controlar severamente la validez y precisión de tales determinaciones. Se ha recurrido (Fig. 7) a la medida de potencial del e.d.g. frente a un E.C.S. de referencia, idéntico al de trabajo, manteniendo constante el voltaje del polarógrafo para el cual la aguja oscila en torno al valor  $\frac{1}{2}i_d$  previamente determinado. Dicho potencial, medido con el potenciómetro, tiene una precisión superior a 0,2 mV y corresponde al potencial de semionda en ausencia de corriente, es decir,  $E_{1/2}$ . Otra medida inmediata con el potenciómetro del valor de  $V$  que está actuando nos permite conocer  $V_{1/2}$ , pudiendo comprobar de este modo tanto la coincidencia de los  $E_{1/2}$  por ambos caminos como la validez de la corrección  $IR$  de los datos basados en los polarogramas. En todas estas medidas se permutan los electrodos de calomelano para asegurar la repetibilidad de los datos.

En las medidas de corriente a partir de los polarogramas se ha procurado mantener el criterio más adecuado en cada caso. La estimación de las  $i_d$  viene condicionada a diversos factores, tales como alteraciones provocadas por la formación de máximos, emplazamiento variable de las

ondas en el eje de potenciales, según la concentración del electrolito de fondo, naturaleza anódica o catódica del proceso que no permite conocer con análogo rigor el curso de la corriente residual, etc. Se ha optado como criterio más general determinar  $i_d$  a partir de las tres tangentes trazadas en el polarograma por los puntos medios de las oscilaciones, aceptando como valor el incremento observado en el eje de las  $I$  entre los dos puntos de intersección. Cuando hay máximos tomamos la tangente trazada por la corriente límite a potenciales en los cuales no perturban la presencia de aquéllos. En cambio, en el análisis minucioso de la curva completa para deducir los parámetros cinéticos del proceso electroquímico [por ejemplo, las representaciones de  $\log i/(i_d - 1)$  frente a  $E$ ] ha sido necesario tomar en cuenta la corriente residual del electrolito soporte o, en su defecto, recurrir al trazado de una línea auxiliar prolongando el pie del polarograma, procurando que su inclinación coincida con la de la tangente superior. El valor de  $I$  para cada  $V$  se determina como incremento de las  $I$  del polarograma respecto a la de la corriente residual o la de la citada línea auxiliar.

El flujo de mercurio se ha determinado a potencial fijo, elegido en cada caso en la zona en que se alcanza el valor límite de la corriente polarográfica. El dispositivo de recogida de las gotas ya ha sido descrito. Se recogían 20 gotas controlando el tiempo de caída, las cuales se extraían aumentando suavemente, con hidrógeno, la presión en el interior de la célula y se pasaban finalmente a un pequeño pesasustancias. Lavado repetidamente el glóbulo de mercurio con agua destilada y una vez seco, se efectuaba la pesada con una precisión del orden de  $\pm 0,05$  mg.

El control de vida de gota se mantenía durante toda la sesión de trabajo a ciertos potenciales de referencia, lo que permitía asegurar la regularidad en el flujo de las amalgamas.

Cada sesión de trabajo se planeaba en orden a efectuar diversas observaciones, efecto de la columna de mercurio, concentración del electrolito de fondo, presencia de coloides, etc., aprovechando en lo posible la amalgama preparada. Por lo general, después de tres o cuatro horas, la alteración de la amalgama se hace ostensible, bien por irregularidad en el goteo o por pérdida de altura en los polarogramas, tanto más cuanto más diluida sea aquélla. Las operaciones finales incluyen necesariamente la limpieza escrupulosa del montaje de amalgamado y muy especialmente del capilar.

## BIBLIOGRAFIA

1. MEITES, L.: *Polarographic Techniques*, 1.<sup>a</sup> ed., pág. 135. Interscience Pub. Nueva York, 1955.
2. SUÁREZ, J. M.: Tesina de Licenciatura. Univ. La Laguna. Junio, 1963.
3. PALMER, W. G.: *Experimental Physical Chemistry*, pág. 212. Cambridge Univ. Press. 1954.
4. SVEC, H. J., y PETERSON, N. C.: *J. Chem. Education*, **40**, 37, 1963.



PARTE III  
RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPITULO I  
Zn(Hg) en KOH

A) Amalgama de cinc 0,30 mM en KOH

Se han estudiado las correspondientes ondas anódicas en disoluciones de KOH 0,010, 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 M.

**1. Observaciones sobre la morfología de las ondas.** Los polarogramas presentan, en general, la corriente límite bien definida entre las concentraciones de KOH 0,10 a 2,0 M. Al aumentar la dilución aparecen máximos cada vez más acentuados. En las disoluciones concentradas, 3,0 y 4,0 M, se observan, si el goteo es rápido, un máximo redondeado de poca altura. El pie de las ondas resulta algo inclinado, en especial a concentraciones altas de KOH, a causa de la importancia relativa de la corriente residual frente a la del proceso anódico.

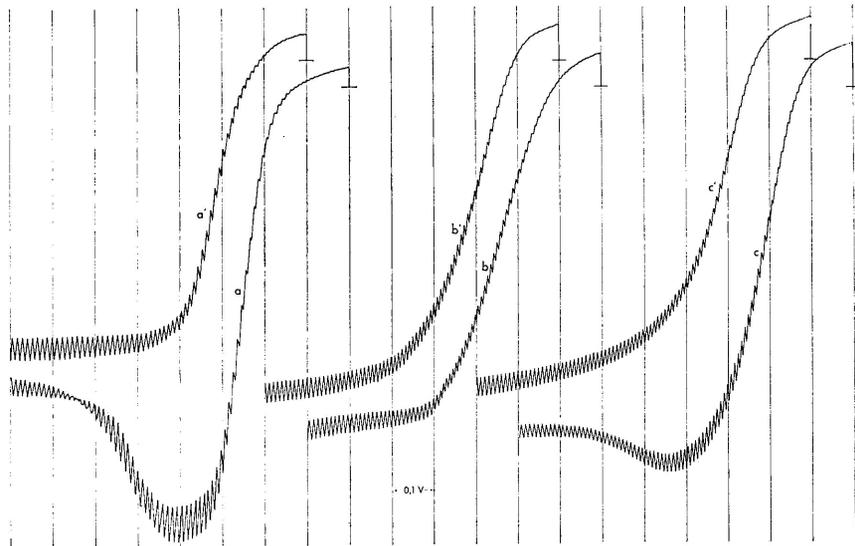


FIG. I-1. Polarogramas de Zn(Hg) 0,30 mM. Tipos de máximos al variar la concentración de KOH y efecto de la goma arábica. *a)* KOH 0,02 M; *a')* KOH 0,02 M + 0,90<sup>0</sup>/<sub>00</sub> goma arábica; *b)* KOH 0,20 M; *b')* KOH 0,20 M + 0,18<sup>0</sup>/<sub>00</sub> goma arábica; *c)* KOH 3,0 M; *c')* KOH 3,0 M + 0,18<sup>0</sup>/<sub>00</sub> goma arábica.

Los máximos de corriente citados se eliminan por adición de gelatina o de goma arábica. En el caso de la disolución 0,010 M es suficiente un 0,025 por mil de gelatina o un 0,50 por mil de goma arábica. La presencia de coloide afecta visiblemente el codo de la corriente límite, el cual aparece muy redondeado en las disoluciones concentradas con pérdida de la definición de aquella.

En la figura I-1 pueden observarse las características señaladas.

**2. Datos cuantitativos.** Los datos obtenidos en este estudio están recopilados conjuntamente, con fines comparativos, en el apartado B) de este capítulo, tabla I-4, con los obtenidos en el estudio de la amalgama 0,90 mM. Los valores que aquí figuran son el resultado de una meticulosa

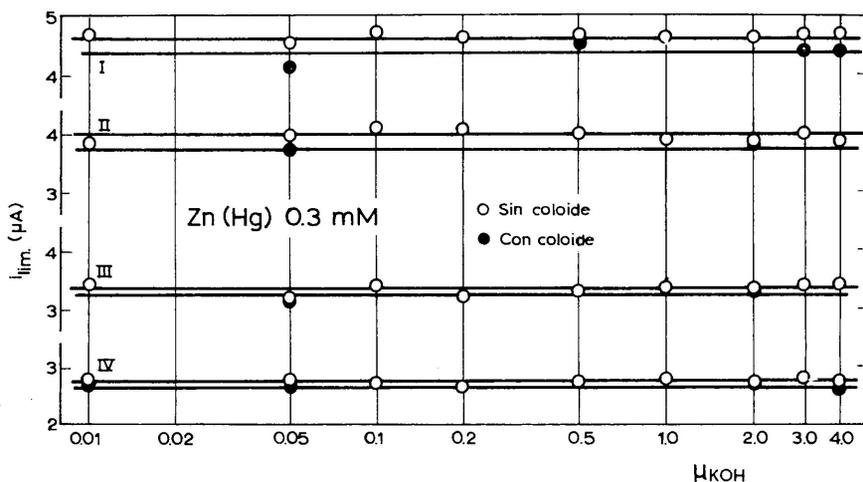


FIG. I-2.  $i_{lim}$  Zn(Hg) 0,30 mM en KOH.

selección de entre las series de polarogramas de mayor garantía. Las cuatro presiones de Hg ensayadas sistemáticamente en todos nuestros estudios equivalen a alturas eficaces de 56,7, 48,7, 41,7 y 34,7 cm de Hg y se simbolizan en las tablas con los números romanos I, II, III y IV, respectivamente.

Para facilitar su discusión, la mayoría de los datos tabulados han sido representados gráficamente. Así, en la figura I-2 se representan las corrientes límites en función del logaritmo de la fuerza iónica del medio; en la I-3 las corrientes límites medias se representan frente a la raíz de la altura eficaz de mercurio; en las I-4 a y b se ponen de manifiesto las variaciones de los potenciales de semionda frente al logaritmo de la vida de la gota (con referencia al electrodo de Hg/OHg sin o con coloide); en la I-5 se observa cómo varían los potenciales de semionda (con refe-

rencia al ECS) con los logaritmos de las concentraciones de KOH; y en la I-6 se dan las líneas de Tomes.

a) CORRIENTE LÍMITE Y CONSTANTE DE DIFUSIÓN. En la figura I-2 puede observarse: 1.º, que la  $i_{lim}$  es prácticamente independiente de la concentración de KOH a las cuatro alturas de mercurio estudiadas; 2.º, que la gelatina rebaja ligeramente la altura de los polarogramas, siendo

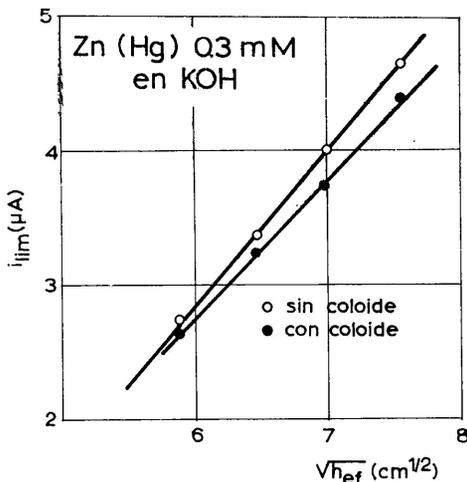


FIG. I-3.  $\bar{i}_{lim}$  Zn(Hg) 0,30 mM en KOH en función de  $h_{ef}^{1/2}$ .

este efecto más notable al operar con gotas de vida corta. De esta figura hemos deducido, por interpolación, valores medios de  $i_{lim}$  para cada  $h_{ef}$  de Hg. Su variación con  $h_{ef}^{1/2}$ , (Fig. I-3), muestra una buena linealidad. Las intersecciones de las rectas con los ejes determinan los valores:

	Sin gelatina	Con gelatina
$(\bar{i}_{lim})_{h_{ef}^{1/2}=0}$	-4,0 <sub>5</sub>	-3,3 <sub>0</sub>
$(h_{ef}^{1/2})_{\bar{i}_{lim}=0}$	3,5 <sub>5</sub>	3,2 <sub>7</sub>

En la tabla I-1 se resumen los datos y resultados a que se llega para el valor de la constante de difusión  $I_d$  y coeficiente de difusión  $D$  del Zn en la amalgama 0,30 mM operando con las alturas eficaces I y IV.

La proporcionalidad de  $\bar{i}_{lim}$  con  $h_{ef}^{1/2}$  no es la que cabe esperar de seguir el proceso anódico la ecuación de Ilkovic, pues, como se ha señalado, la extrapolación de  $\bar{i}_{lim}$  no pasa por el origen, sino que da un valor no nulo de  $h_{ef}^{1/2}$  (algo mayor que 3) cuando  $\bar{i}_{lim}$  se hace cero.

TABLA I-1

Características difusivas del Zn(Hg) 0,30 mM en disoluciones de KOH

$h_{ef}$	Gelatina ( $\frac{0}{100}$ )	$\bar{t}_{lim}/0,30$	$\tau$ seg	$m$ (*) mg/seg	$D \cdot 10^5$ cm <sup>2</sup> /seg	$I_d$
I		15,5	2,74	3,60	2,12	5,5 <sub>9</sub>
IV		9,1 <sub>7</sub>	4,73	2,22	1,18	4,1 <sub>8</sub>
I	< 0,025	14,7	2,80	3,60	1,90	5,2 <sub>7</sub>
IV	< 0,025	8,8 <sub>3</sub>	4,73	2,22	1,09	4,0 <sub>1</sub>

(\*) Los flujos « $m$ » y las vidas de gota « $\tau$ » son valores medios tomados a  $V=-0,8$  volt. vs. Hg/OHg para todas las disoluciones de KOH. Como, por otra parte, estas magnitudes poseen unos límites de oscilación muy pequeños al pasar de una a otra amalgama, se han adoptado con carácter general en el trabajo para el cálculo de  $D$  e  $I_d$ .

La desviación respecto a la ecuación de Ilkovic es, asimismo, causa de que tanto  $D$  como  $I_d$  dependan del valor de la presión de goteo y no muestren buena concordancia.

b) POTENCIALES DE SEMIONDA. Con los datos de la tabla general del apartado B) hemos realizado el análisis de la variación del potencial de semionda en función de la vida de la gota. La figura I-4, en la que se representan valores de  $E_{1/2}$  frente a  $\log \tau$ , en todas las condiciones experimentales ensayadas, permite formular las siguientes observaciones: 1.<sup>a</sup>,  $E_{1/2}$  se hace más negativo al aumentar la vida de la gota, creciendo linealmente en valor absoluto con  $\log \tau$ ; 2.<sup>a</sup>, la pendiente de las rectas —pequeña en las disoluciones de KOH más diluidas— muestra un valor prácticamente independiente de la concentración a partir de 0,1 M (tabla I-2); 3.<sup>a</sup>, la presencia de coloide desplaza los  $E_{1/2}$ , pero no influye notablemente en la dependencia de esta magnitud con  $\log \tau$ .

Al objeto de establecer la variación de  $E_{1/2}$  con la concentración de KOH, hemos deducido valores de potenciales de semionda para una misma vida de gota, interpolando en las gráficas de la figura I-4 a cada concentración de KOH. Los datos correspondientes a  $\log \tau=0,550$ , equivalente a una vida de gota de 3,55 seg, se dan en la tabla I-2 y se representan en la figura I-5, frente a  $\log c_{KOH}$ .

Se observa: 1.<sup>o</sup>, que en las disoluciones diluidas  $E_{1/2}$  apenas varía, incrementando luego en valor absoluto al aumentar la concentración de KOH; 2.<sup>o</sup>, que el incremento viene definido, *grosso modo*, por dos tramos lineales, el último de menor pendiente; 3.<sup>o</sup>, la representación gráfica de  $E_{1/2}$  en las disoluciones con gelatina muestra una pendiente menor en el tramo intermedio. A una concentración próxima a 0,5 M los  $E_{1/2}$  coinciden, es decir, el coloide no afecta la forma de los polarogramas.

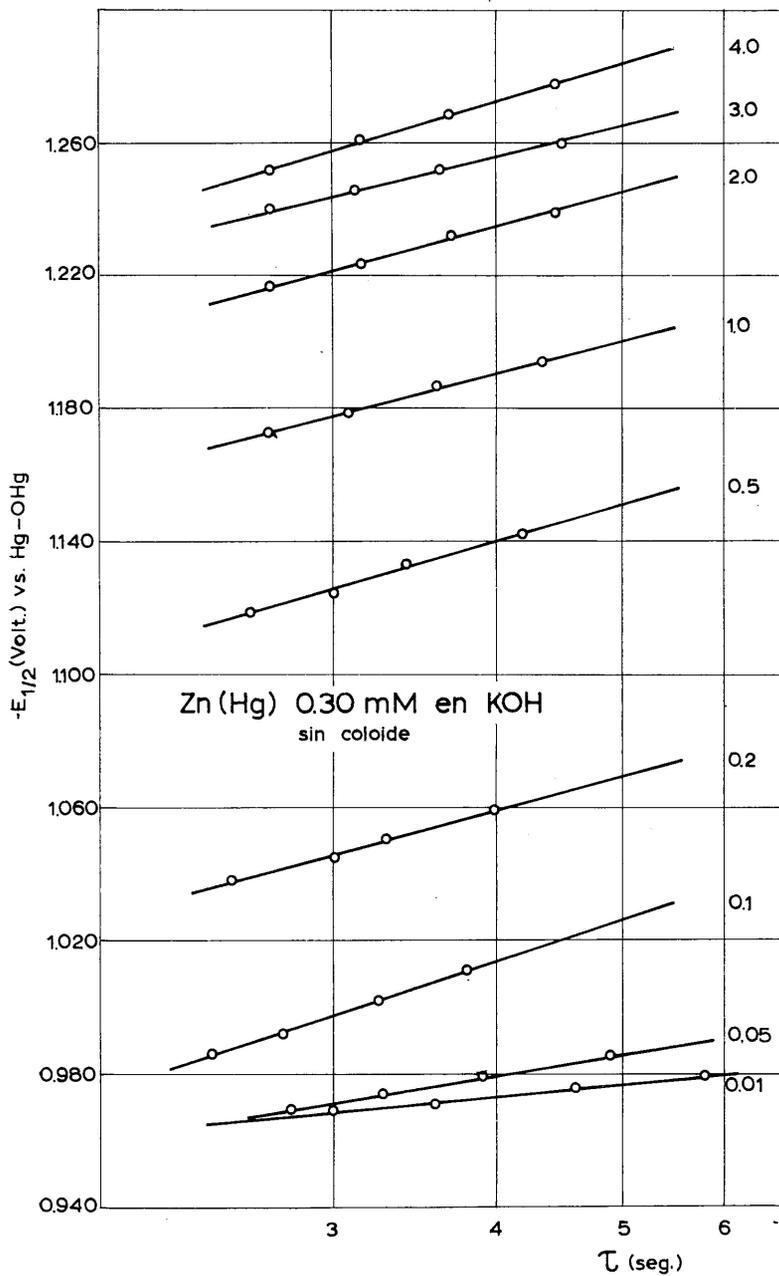


FIG. I-4 a.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 0,30 mM en KOH a diferente vida de gota.

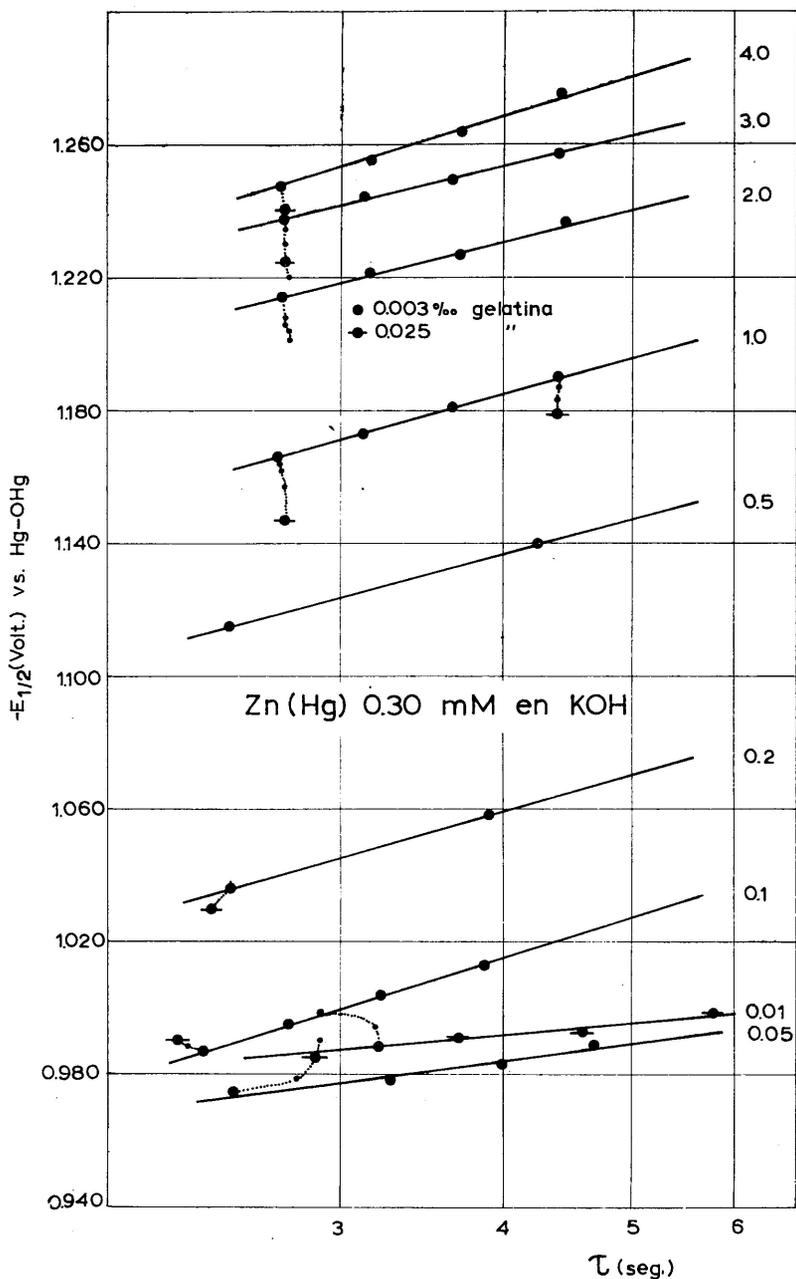


FIG. I-4 b.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 0,30 mM en KOH a diferente vida de gota. Supresor (gelatina).

TABLA I-2

Potenciales de semionda del Zn(Hg) 0,30 mM, calculados a  $\tau=1$  y  $\tau=3,55$  seg, en disoluciones de KOH, referidas al electrodo de Hg/OHg(KOH 1 M)

$c_{\text{KOH}}$	$(\bar{E}_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=1}$		$(\bar{E}_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=3,55}$		$d\bar{E}_{1/2}/d \log \tau$	
	Sin gelatina	Con gelatina	Sin gelatina	Con gelatina	Sin gelatina	Con gelatina
0,010			0,971	0,990		
0,050			0,976	0,981		
0,10	0,937	0,940	1,007	1,008	126	124
0,20	0,996	0,992	1,053	1,053	104	114
0,50	1,072	1,083	1,134	1,131	113	108
1,0	1,129	1,119	1,185	1,179	102	110
2,0	1,169	1,171	1,229	1,226	108	98
3,0	1,197	1,196	1,251	1,249	93	93
4,0	1,201	1,196	1,266	1,262	116	120
			Promedio ... ..		$109 \pm 8$	$109 \pm 9$

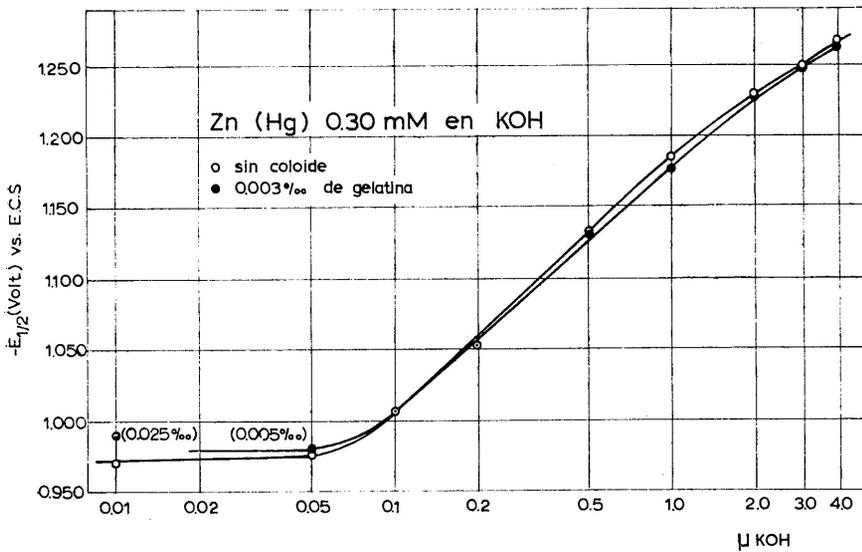


FIG. I-5.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 0,30 mM ( $\tau=3,55$  seg) en función de  $\log c_{\text{KOH}}$ .



c) PARÁMETROS CINÉTICOS. El estudio cuantitativo de las curvas  $I-V$  se ha efectuado sobre polarogramas seleccionados entre las muchas series obtenidas de acuerdo con un criterio riguroso para garantizar la regularidad del goteo, estabilidad de la amalgama y equivalencia entre los

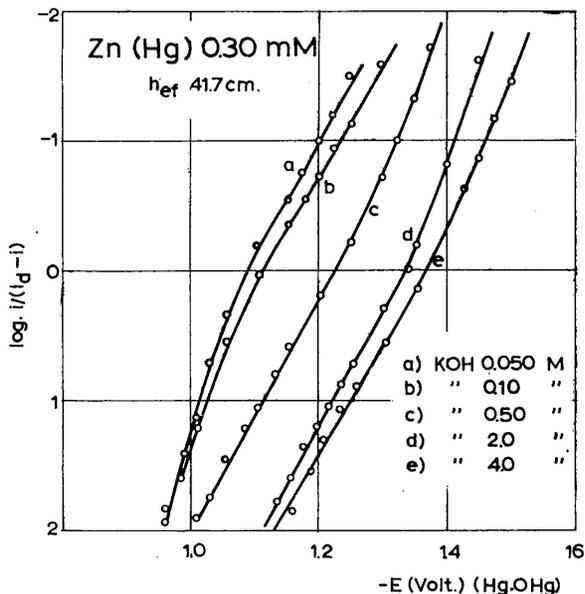


FIG. I-6.

registros en uno y otro sentido de aplicación del potencial. Damos en este estudio el análisis de una serie de polarogramas a distinta concentración de KOH. En la figura I-6 se representan gráficamente las líneas  $\log [i/(i_d - i)]$  frente a  $E$ , y en la tabla I-3 se resumen las características más importantes obtenidas de su análisis, indicando los intervalos de potencial.

TABLA I-3

Datos de las curvas  $I-V$  del Zn(Hg) 0,3 mM a partir de las líneas  $\log i/(i_d - i)$  frente a  $E$  ( $h_{ef}=41,7$  cm; sin coloide)

$c_{KOH}$	$dE/d \log [i/(i_d - i)]$ en milivolt.		$(1 - \alpha)n$	
0,050	60 (-0,86 -0,94)	116 (-1,0 -1,13)	0,99	0,51
0,10	68 (-0,88 -0,94)	128 (-1,04 -1,15)	0,87	0,46
0,50	118 (-0,95 -1,16)	58 (-1,26 -1,28)	0,50	1,02
2,0	121 (-1,07 -1,18)	60 (-1,35 -1,3)	0,49	0,99
4,0	140 (-1,10 -1,16)	83 (-1,37 -1,44)	0,42	0,71

Las representaciones de  $\log [i/(i_d - i)]$  frente a  $E$  (líneas de Tomes) se hicieron en papel milimetrado con escalas ampliadas (2 mV y 0,02  $\log [i/(i_d - i)]$  por cada mm) para determinar mejor la pendiente de las dos ramas y los intervalos de tangencia. Los intervalos de linealidad figuran entre paréntesis en la tabla y van precedidos del valor de la pendiente en mV. Se dan primero los datos de la rama inicial, la que corresponde a la zona de polarograma próxima a la corriente límite. Por esta razón, en la figura I-6 aparece invertida respecto a la usual la escalada  $\log [i/(i_d - i)]$ .

El parámetro  $(1 - \alpha)n$  se ha calculado para cada rama a partir de la ecuación de Kern (\*), sustituyéndolo en donde figura  $\alpha n$  por tratarse de un proceso de oxidación:

$$E_{d.e.} = E_{1/2} - \frac{0,05915}{\alpha n} \log \frac{i}{i_d - i},$$

que es una modificación de la de Koutecky, haciendo intervenir valores de corriente media, que son los medidos por nosotros.

La discusión de estos resultados se efectuará en la parte IV de la presente memoria.

## B) Amalgama de cinc 0,90 mM en KOH

Se han estudiado las correspondientes ondas anódicas en las disoluciones de KOH 0,010, 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 M.

**I. Observaciones sobre la morfología de las ondas.** Aparecen máximos de corriente a todas las concentraciones de KOH (Fig. I-7). Cuando la fuerza iónica,  $\mu$ , es menor o igual que 0,2, los máximos son anchos y acusados, en especial en los medios muy diluidos. Con fuerzas iónicas superiores a 0,2 son más pequeños y de forma triangular. En general, al disminuir la velocidad de goteo, los máximos se atenúan e incluso desaparecen siempre que la fuerza iónica sea superior a 0,2 (figura I-8).

La adición de goma arábica o gelatina confiere al polarograma el trazado normal, apreciándose siempre una pérdida en la definición del codo de la corriente límite, el cual se hace más redondeado. Asimismo, en el intervalo 0,050 a 0,20 M es observable una deformación del pie y parte creciente de la onda por la presencia del coloide y un desplazamiento de la misma hacia potenciales más negativos (Fig. I-9). Las concentraciones necesarias para la eliminación del máximo llegan a ser del 0,15 y

(\*) KERN: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4234 (1934).

FIG. I-7.

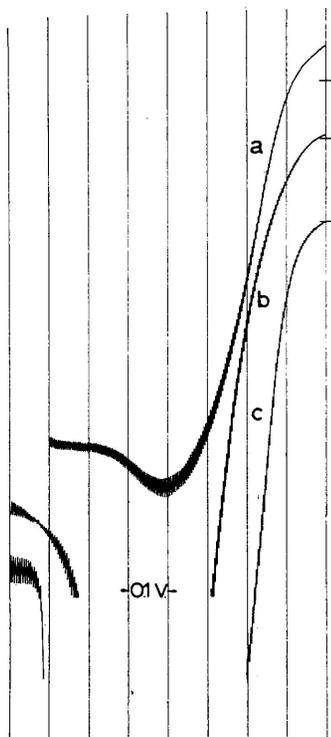


FIG. I-8.

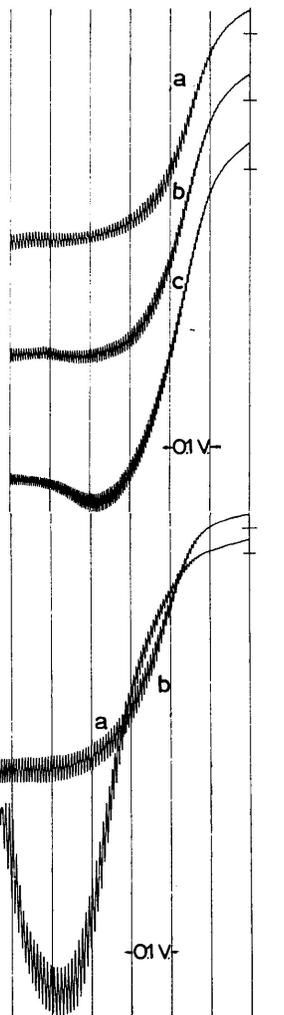


FIG. I-9.

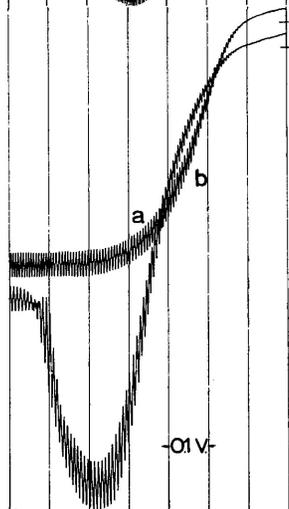


FIG. I-7. Zn(Hg) 0,90 mM, KOH;  $h_{ef}$  56,7 cm; a) 2,0 M; b) 0,10 M; c) 0,010 M.

FIG. I-8. Zn(Hg) 0,90 mM, KOH 2,0 M; a)  $h_{ef}$  34,7 cm; b)  $h_{ef}$  41,7 cm; c)  $h_{ef}$  48,7 cm.

FIG. I-9. Zn(Hg) 0,90 mM, KOH 0,010 M;  $h_{ef}$  34,7 cm; a) 0% goma arábica; b) 0,54% goma arábica.

del 3,0 por mil de gelatina o de goma arábica, respectivamente, en las disoluciones de KOH 0,010 M, siendo suficiente a partir de  $\mu$  mayor o igual que 0,1 concentraciones casi diez veces menores.

**2. Datos cuantitativos.** En la tabla I-4 se encuentran recopilados los resultados obtenidos con las amalgamas 0,30 y 0,90 mM.

La sistemática seguida en la interpretación de resultados es la misma que la ya señalada en el apartado 2, sección A) de este capítulo.

a) **CORRIENTE LÍMITE Y CONSTANTE DE DIFUSIÓN.** En la figura I-10 puede observarse: 1.º, que el supresor de máximos hace disminuir la  $i_{lim}$ , en especial cuanto más corta es la vida de la gota. Dada la influencia

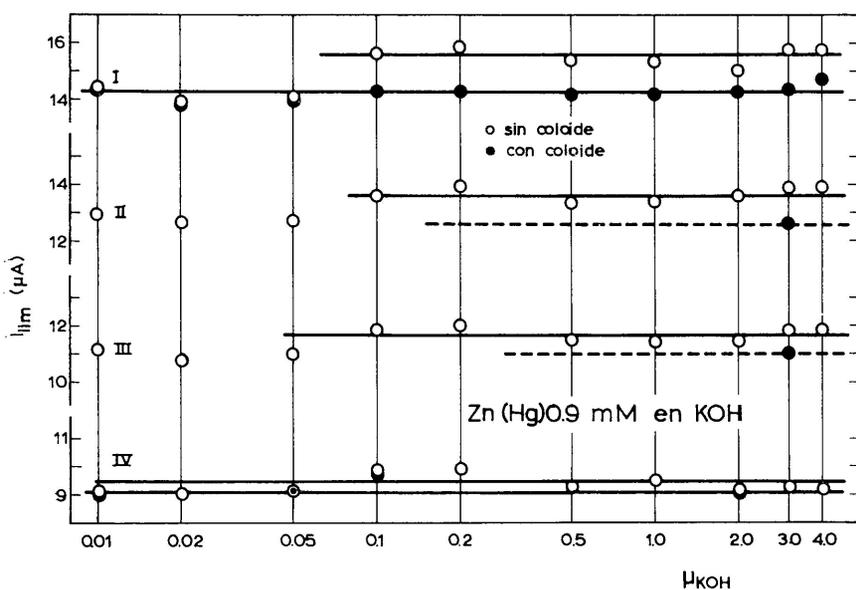


FIG. I-10.  $i_{lim}$  Zn(Hg) 0,90 mM en KOH.

del supresor aun en mínimas cantidades, entendemos que las oscilaciones observables en las  $i_{lim}$  deben atribuirse no tanto a la inestabilidad de la amalgama como a eliminaciones incompletas del coloide en las células de uno a otro experimento; 2.º, que, en general, son independientes de la fuerza iónica. En las disoluciones más diluidas las  $i_{lim}$  sin coloide no discrepan tanto de las obtenidas con él; no obstante, dada la dificultad de estas medidas, recurriendo a una zona del polarograma en la que la corriente límite no es afectada por el máximo—potenciales muy alejados del de semionda—su valor es posible carezca de la debida coherencia con los restantes.

TABLA I-4

Resumen de datos obtenidos a partir de las ondas anódicas del Zn(Hg) 0,30 y 0,90 mM en disoluciones de KOH

c <sub>KOH</sub>	h <sub>ef</sub>	Zn(Hg) 0,30 mM					Zn(Hg) 0,90 mM				
		τ (seg)	Gelatina (%)	i <sub>lim</sub> μA	-E <sub>1/2</sub> (volt.)		τ (seg)	Goma arábica (%)	i <sub>lim</sub> μA	-E <sub>1/2</sub> (volt.)	
					Hg/OHg	ECS				Hg/OHg	ECS
0,010	I	3,0	—	4,7	0,969	1,07	2,90	—	14,5	0,982	1,085
	II	3,6	—	3,8 <sub>6</sub>	0,971		3,80	—	13,0	0,984	
	III	4,6	—	3,4 <sub>1</sub>	0,976		5,0	—	11,2	0,988	
	IV	5,8	—	2,8 <sub>0</sub>	0,979		6,0	—	9,2	0,990	
	I	3,22	0,025		0,988	1,08	3,8	3,2	14,4	0,990	1,096
	I	3;20	0,050		0,994						
	II	3,7	0,025		0,991						
	III	4,6	0,025		0,993						
IV	5,8	0,025	2,7 <sub>5</sub>	0,998		6,4	3,2	9,1	0,993		
0,020	I						2,83	—	14,0	0,980	1,080
	II						3,55	—	12,7	0,989	
	III						4,50	—	10,8	0,995	
	IV						6,0	—	9,1	1,004	
	I						3,2	1,6	13,9	0,991	1,110
0,050	I	2,79	—	4,5 <sub>5</sub>	0,969	1,075	2,78	—	14,2	0,971	1,083
	II	3,28	—	3,9 <sub>8</sub>	0,974		3,47	—	12,7	0,976	
	III	3,90	—	3,2 <sub>0</sub>	0,979		4,07	—	11,0	0,982	
	IV	4,90	—	2,8 <sub>0</sub>	0,985		5,80	—	9,2	0,994	
	I	2,8	0,005	4,1 <sub>2</sub>	0,975	1,128	3,08	1,1	14,0	0,998	1,135
	I	2,79	0,013		0,978						
	I	2,87	0,025		0,985						
	I	2,90	0,050		0,990						
	II	3,28	0,005	3,7 <sub>2</sub>	0,978						
	III	4,00	0,005	3,1 <sub>2</sub>	0,983						
	IV	4,70	0,005	2,6 <sub>3</sub>	0,989		5,40	1,1	9,2	1,021	
	I	2,43	—	4,7 <sub>2</sub>	0,986	1,114	2,74	—	15,7	1,006	
II	2,74	—	4,1 <sub>0</sub>	0,992		3,30	—	13,6	1,010		
III	3,25	—	3,4 <sub>0</sub>	1,002		4,10	—	11,9	1,016		
IV	3,80	—	2,7 <sub>3</sub>	1,011		5,18	—	9,9	1,019		
0,10	I	2,36	0,003		0,987	1,133	2,90	0,54	14,4	1,056	1,174
	I	2,30	0,013		0,988						
	I	2,26	0,025		0,991						
	II	2,74	0,003		0,995						
	III	3,23	0,003		1,004						
	IV	3,87	0,003		1,013		5,10	0,54	9,6	1,083	

TABLA I-4 (Continuación)

$c_{\text{KOH}}$	$h_{ef}$	Zn(Hg) 0,30 mM					Zn(Hg) 0,90 mM					
		$\tau$ (seg)	Gela- tina (‰)	$i_{lim}$ $\mu A$	$E_{1/2}$ (volt.)		$\tau$ (seg)	Goma arábiga (‰)	$i_{lim}$ $\mu A$	$-E_{1/2}$ (volt.)		
					Hg/OHg	ECS				Hg/OHg	ECS	
0,20	I	2,51	—	4,6 <sub>6</sub>	1,038	1,155	2,74	—	15,9	1,050	1,174	
	II	3,02	—	4,0 <sub>8</sub>	1,045		3,20	—	13,9	1,058		
	III	3,31	—	3,2 <sub>0</sub>	1,051		3,76	—	12,0	1,065		
	IV	4,0	—	2,6 <sub>5</sub>	1,059		4,50	—	9,9	1,073		
	I	2,48	0,003		1,036	1,166	2,80	0,54	14,3	1,090	1,111	
	I	2,40	0,025		1,030							
	IV	3,90	0,003		1,058							
0,50	I	2,60	—	4,7 <sub>0</sub>	1,119	1,245	2,73	—	15,4	1,119	1,251	
	II	3,01	—	4,0 <sub>0</sub>	1,125		3,17	—	13,3	1,126		
	III	3,42	—	3,3 <sub>0</sub>	1,133		3,71	—	11,5	1,136		
	IV	4,20	—	2,7 <sub>5</sub>	1,142		4,51	—	9,3	1,146		
	I	2,62	0,003	4,5 <sub>1</sub>	1,115	1,246	2,73	0,18	14,2	1,129	1,261	
	IV	4,25	0,003		1,140							
1,0	I	2,68	—	4,6 <sub>1</sub>	1,173	1,305	2,69	—	15,4	1,173	1,305	
	II	3,10	—	3,9 <sub>0</sub>	1,179		3,09	—	13,4	1,181		
	III	3,61	—	3,3 <sub>6</sub>	1,187		3,66	—	11,4	1,188		
	IV	4,36	—	2,8 <sub>0</sub>	1,194		4,42	—	9,5	1,195		
	I	2,69	0,003	4,4 <sub>2</sub>	1,166	1,294	2,72	0,18	14,2	1,166	1,298	
	I	2,70	0,005		1,164							
	I	2,71	0,008		1,162							
	I	2,73	0,013		1,157							
	I	2,73	0,025		1,147							
	II	3,13	0,003		1,173							
	III	3,65	0,003		1,181							
	IV	4,41	0,003		1,190							
	IV	4,42	0,005		1,187							
	IV	4,40	0,008		1,183							
	IV	4,40	0,025		1,179							
2,0	I	2,70	—	4,6 <sub>2</sub>	1,217	1,365	2,69	—	15,1	1,221	1,366	
	II	3,10	—	3,9 <sub>0</sub>	1,224		3,15	—	13,6	1,227		
	III	3,72	—	3,3 <sub>4</sub>	1,232		3,75	—	11,5	1,233		
	IV	4,42	—	2,7 <sub>6</sub>	1,239		4,50	—	9,2	1,283		
	I	2,72	0,003		1,214	1,342	2,68	0,54	14,3	1,204	1,348	
	I	2,73	0,005		1,208							
	I	2,73	0,008		1,206							
	I	2,74	0,01		1,204							
	I	2,74	0,013		1,201							
	II	3,17	0,003	3,8 <sub>0</sub>	1,222							
	III	3,72	0,003	3,2 <sub>7</sub>	1,227							
	IV	4,48	0,003	2,7 <sub>1</sub>	1,237		4,36	0,54	9,1	1,223		

TABLA I-4 (Continuación)

$c_{\text{KOH}}$	$h_{ef}$	Zn(Hg) 0,30 mM					Zn(Hg) 0,90 mM				
		$\tau$ (seg)	Gela- tina (‰)	$i_{lim}$ $\mu\text{A}$	$-E_{1/2}$ (volt.)		$\tau$ (seg)	Goma arábiga (‰)	$i_{lim}$ $\mu\text{A}$	$-E_{1/2}$ (volt.)	
					Hg/OHg	ECS				Hg/OHg	ECS
3,0	I	2,70	—	4,7 <sub>0</sub>	1,240	1,387	2,68	—	15,8	1,246	1,393
	II	3,14	—	4,0 <sub>0</sub>	1,246		3,13	—	13,9	1,252	
	III	3,64	—	3,4 <sub>1</sub>	1,252		3,68	—	11,8	1,257	
	IV	4,42	—	2,8 <sub>1</sub>	1,260		4,44	—	9,3	1,264	
	I	2,72	0,003	4,4 <sub>2</sub>	1,238	1,277	2,66	0,54	14,4	1,231	1,377
	I	2,73	0,005		1,235						
	I	2,73	0,008		1,230						
	I	2,73	0,025		1,225						
	I	2,74	0,05		1,220						
	II	3,14	0,003		1,245		3,07	0,54	12,6	1,237	
	III	3,66	0,003		1,250		3,61	0,54	11,0	1,244	
	IV	4,44	0,003		1,258		4,43	0,54	9,2	1,251	
4,0	I	2,70	—	4,7 <sub>0</sub>	1,252	1,407	2,68	—	15,8	1,263	1,415
	II	3,16	—	3,8 <sub>6</sub>	1,261		3,13	—	13,9	1,268	
	III	3,70	—	3,4 <sub>1</sub>	1,269		3,65	—	11,8	1,274	
	IV	4,40	—	2,7 <sub>6</sub>	1,278		4,41	—	9,2	1,280	
	I	2,70	0,003	4,4 <sub>0</sub>	1,248	1,401	2,69	0,18	14,7	1,254	1,406
	I	2,73	0,008		1,248						
	I	2,73	0,025		1,241						
	II	3,18	0,003		1,256						
	III	3,72	0,003		1,264						
	IV	4,44	0,003	2,6 <sub>0</sub>	1,276						

Los valores medios de  $i_{lim}$  para cada  $h_{ef}$  de mercurio en el intervalo de fuerza iónica ensayado se recogen en la tabla I-5. Se han obtenido promediando gráficamente en la figura I-10.

TABLA I-5

$i_{lim}$  ( $\mu\text{A}$ ) Zn(Hg) 0,90 mM en KOH

$h_{ef}$ (cm)	Sin goma arábica	Con goma arábica
56,7	15,6	14,3
48,7	13,6	12,6
41,7	11,8	11,0
34,7	9,5	9,2

Los valores de  $\bar{i}_{lim}$  varían, como puede observarse en la figura I-11, proporcionalmente con  $h_{ef}^{1/2}$ . Las intersecciones de las rectas con los ejes son:

	Sin goma arábica	Con goma arábica
$(\bar{i}_{lim})_{h_{ef}^{1/2}=0}$	-11,9	-8,9
$(h_{ef}^{1/2})_{\bar{i}_{lim}=0}$	- 3,27	2,85

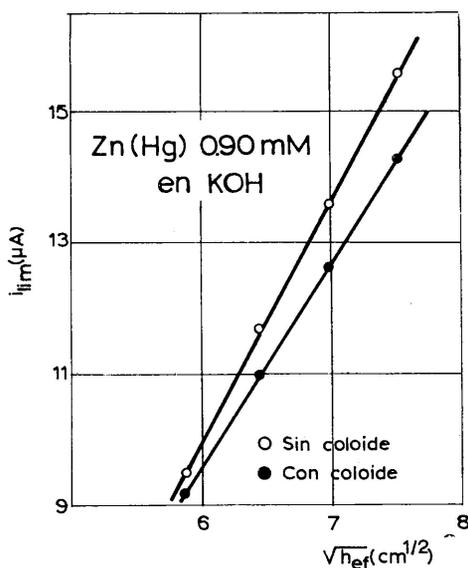


FIG. I-11.  $\bar{i}_{lim}$  Zn(Hg) 0,90 mM en KOH en función de  $h_{ef}^{1/2}$ .

En la tabla I-6 se recogen los datos y resultados a que se llega para el valor de la constante de difusión  $I_d$  y coeficiente de difusión  $D$  del Zn en la amalgama 0,90 mM, a partir de los resultados correspondientes a las alturas eficaces I y IV.

Al igual que en la amalgama 0,30 mM, la recta  $\bar{i}_{lim} - h_{ef}^{1/2}$  no pasa por el origen, lo que indica que en el proceso anódico no se cumple la ecuación de Ilkovic. Como consecuencia, el valor de  $D$  y de  $I_d$  dependen de la presión de goteo.

b) POTENCIALES DE SEMIONDA. A partir de los datos de la tabla I-4 se ha realizado el análisis de la variación de  $E_{1/2} - \log \tau$ . Su estudio, en las condiciones experimentales ensayadas (Figs. I-12 a y b), lleva a las

TABLA I-6

Características difusivas del Zn(Hg) 0,90 mM en disoluciones de KOH

$h_{ef}$	Goma arábica (%)	$\bar{i}_{lim}/0,90$	$\tau$ (seg)	$m$ (mg/seg)	$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /seg)	$I_d$
I		17,3	2,74	3,60	2,64	6,2 <sub>4</sub>
IV		10,5	4,73	2,22	1,55	4,7 <sub>8</sub>
I	< 1,6	15,9	2,80	3,60	2,20	5,6 <sub>0</sub>
IV	< 1,6	10,2	4,73	2,22	1,46	4,6 <sub>4</sub>

mismas consideraciones que señalamos en la amalgama 0,30 mM, es decir, hay un incremento de los potenciales de semionda lineal con  $\log \tau$ , siendo la pendiente prácticamente constante a fuerzas iónicas superiores a 0,1, tanto con o sin goma arábica. El efecto del coloide desplazando los  $E_{1/2}$  es, asimismo, comparable.

De las figuras I-12 se obtienen, por interpolación, potenciales de semionda a una misma vida de gota ( $\tau=3,55$  seg) para comparar en análogas condiciones el efecto de la concentración de KOH sobre  $E_{1/2}$ . Estos datos se dan en la tabla I-7 y se representan en la figura I-13 frente a  $\log c_{KOH}$ .

TABLA I-7

Potenciales de semionda del Zn(Hg) 0,90 mM, calculados a  $\tau=1$  y  $\tau=3,55$  seg en disoluciones de KOH, referidos al electrodo Hg/OHg/KOH 1 M

$c_{KOH}$	$(\bar{E}_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=1}$		$(\bar{E}_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=3,55}$		$d\bar{E}_{1/2}/d \log \tau$	
	Sin goma arábica	Con goma arábica	Sin goma arábica	Con goma arábica	Sin goma arábica	Con goma arábica
0,010			0,984	0,990		
0,020			0,988	0,993		
0,050		0,951	0,978	1,004		
0,10	0,978	1,007	1,011	1,066		96
0,20	1,006		1,062	1,100	103	107
0,50	1,052		1,132	1,142	146	
1,0	1,132		1,186	1,178	98	
2,0	1,190	1,164	1,231	1,215	74	91
3,0	1,211	1,191	1,256	1,243	82	95
4,0	1,229	1,215	1,272	1,268	80	96
			Promedio ... ..		97 ± 18	97 ± 4

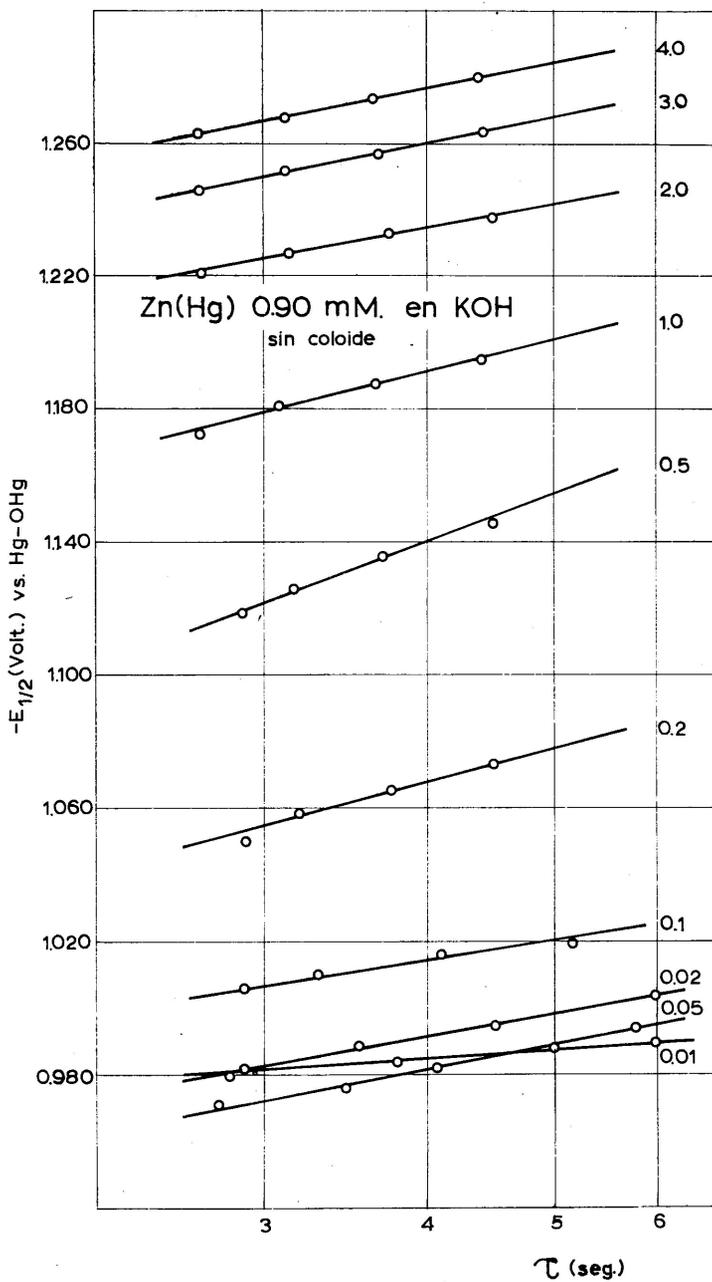


FIG. I-12 a.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 0,90 mM en KOH a diferente vida de gota.

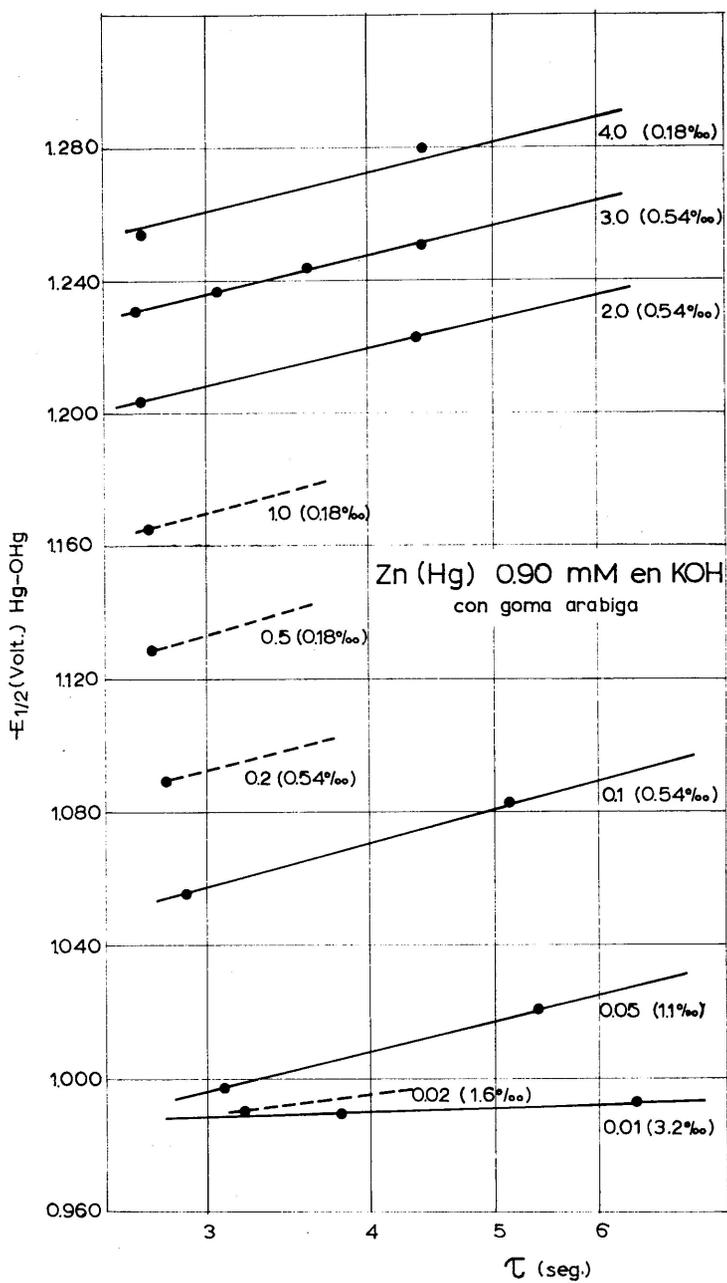


FIG. I-12 b.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 0,90 mM en KOH a diferente vida de gota. Supresor (goma arábica).

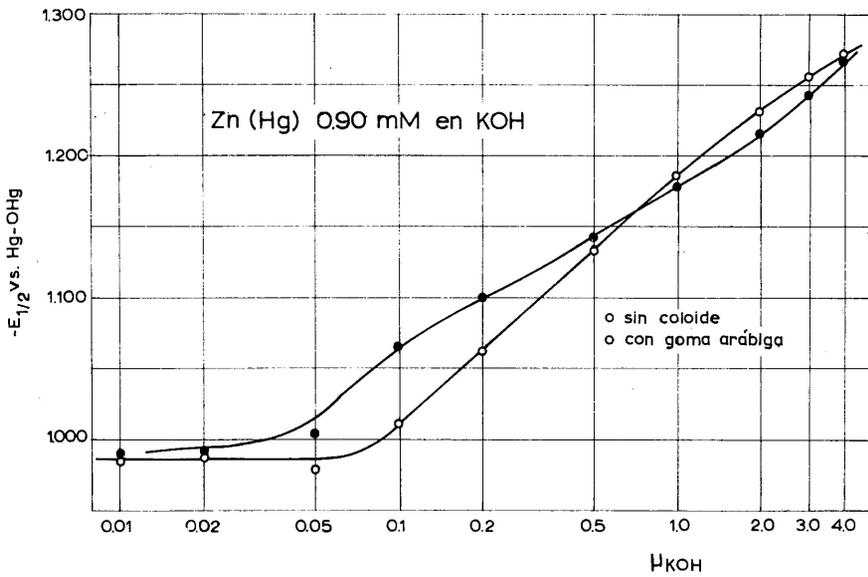


FIG. I-13.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 0,90 mM ( $\tau=3,55$  seg) en función de  $\log c_{KOH}$ .

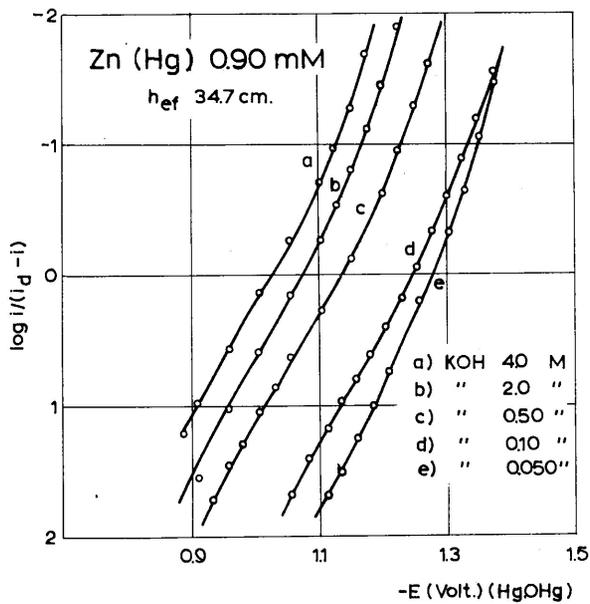


FIG. I-14.

Se observa que los  $E_{1/2}$ , en ausencia de coloide, están en buena concordancia con los de la amalgama 0,30 mM; no así los obtenidos en presencia de goma arábiga. La concentración de supresor de máximos ejerce, como se ha indicado, gran influencia sobre la morfología de la onda. Las pendientes de las líneas  $E_{1/2} - \log \tau$  presentan en este estudio una mayor oscilación en ausencia de coloide. El valor medio queda más bajo que en la amalgama 0,30 mM, pero concuerdan dentro de la desviación que presentan las medidas.

c) PARÁMETROS CINÉTICOS. En la figura I-14 y en la tabla I-8 anotan los datos obtenidos en el análisis de cinco polarogramas correspondientes a este estudio de la amalgama 0,90 mM.

TABLA I-8

Datos de las curvas I-V del Zn(Hg) 0,90 mM a partir de las líneas  $\log [i/(i_d - i)]$  frente a E. [ $h_{ef} = 34,7$  cm; (\*) con goma arábiga.]

$c_{\text{KOH}}$	$dE/d \log [i/(i_d - i)]$ en milivoltios		$(1 - \alpha)n$	
0,050 (*)	116 (-0,88 -1,08)	62 (-1,14 -1,18)	0,51	0,95
0,10 (*)	116 (-0,95 -1,05)	65 (-1,20 -1,22)	0,51	0,91
0,50	121 (-0,94 -1,16)	72 (-1,23 -1,30)	0,49	0,82
2,0	120 (-1,06 -1,19)	78 (-1,32 -1,37)	0,49	0,76
4,0	99 (-1,10 -1,21)	52 (-1,37 -1,40)	0,60	1,14

### C) Amalgama de cinc 1,50 mM en KOH

Se han estudiado las correspondientes ondas anódicas en disoluciones de KOH 0,010, 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 M.

**1. Observaciones sobre la morfología de las ondas.** Al igual que con la amalgama 0,90 mM, las ondas anódicas, a la concentración 1,5 mM, presentan máximos en la corriente límite en todo el intervalo de concentraciones de KOH estudiado. Es de destacar el cambio de morfología de los citados máximos al pasar de las disoluciones diluidas a las concentradas. Hasta la disolución 0,1 M los máximos, muy pronunciados, muestran codos casi en ángulo y caídas bruscas de la corriente de difusión. La disolución 0,2 M y las de concentración superior dan máximos de menor magnitud, alcanzándose tanto la corriente máxima como la límite, de forma más suave y gradual (Fig. I-15). Los goteos lentos atenúan los máximos.

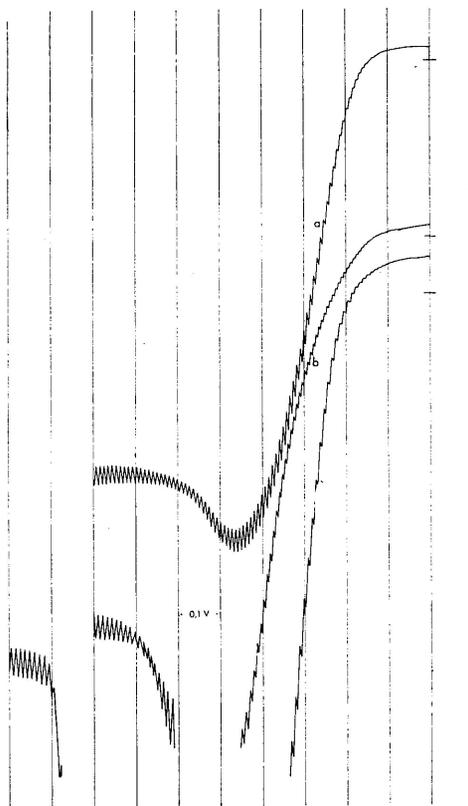


FIG. I-15. Polarogramas de Zn(Hg) a concentración 1,5 mM ( $h_{of}=56,7$  cm).  
 a) KOH 2,0 M. b) KOH 0,10 M. c) KOH 0,020 M.

La eliminación de los máximos se consigue en todos los casos adicionando goma arábiga. La concentración requerida es, por término medio, de 0,20 por mil; si bien en las disoluciones más diluidas, 0,20 y 0,01 M, debe aumentarse en ocho o doce veces dicho límite. Como en los estudios con las amalgamas de concentración más baja, el coloide influye en el desarrollo de las curvas  $I-V$ , redondeando el codo de la corriente límite, sobre todo a partir de las disoluciones de fuerza iónica mayor o igual a 1,0 M, en las cuales la definición de dicha corriente no es tan perfecta como en las concentraciones medias de KOH.

**2. Datos cuantitativos.** Los datos obtenidos en este estudio están recopilados conjuntamente, con fines comparativos, en el apartado D) de este capítulo, tabla I-13, con los obtenidos en el estudio de la amalgama 3,0 mM. La pauta seguida es la ya indicada en la amalgama 0,30 mM.

a) CORRIENTE LÍMITE Y CONSTANTE DE DIFUSIÓN. En la tabla general del apartado D) figuran para todas las disoluciones ensayadas, con indicación de la proporción de coloide añadida, el valor de la  $i_{lim}$  anódica. Los datos tabulados se representan en la figura I-16 y, como puede obser-

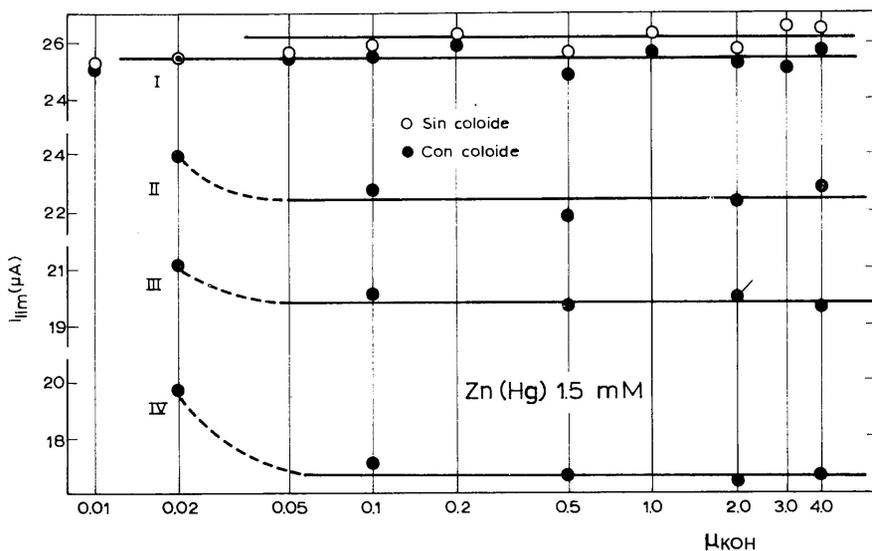


FIG. I-16.  $i_{lim}$  Zn(Hg) 1,50 mM en KOH.

verse, la dispersión que muestran, dentro del error experimental, confirma la independencia de la  $i_{lim}$  con la fuerza iónica del medio para cada presión de goteo a partir de 0,05 M.

Las líneas de interpolación en la figura I-16 definen el valor de  $\bar{i}_{lim}$  para cada  $h_{ef}$  en esta amalgama. Estos datos se dan en la tabla I-9, y su dependencia con  $h_{ef}^{1/2}$  se representa gráficamente en la figura I-17. La relación es perfectamente lineal, si bien, como en las amalgamas ya

TABLA I-9

$\bar{i}_{lim}$  (μA) · Zn(Hg) 1,50 mM en KOH

$h_{ef}$ (cm)	Sin goma arábica	Con goma arábica
56,7	26,1	25,4
48,7	—	22,4
41,7	—	19,7
34,7	—	16,6

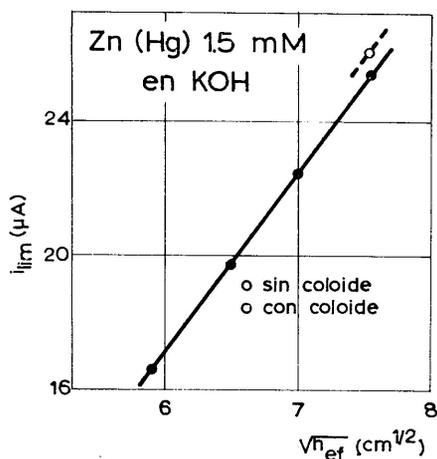


FIG. I-17.  $\bar{i}_{lim}$  Zn(Hg) 1,50 mM en KOH en función de  $h_{ef}^{1/2}$ .

comentadas, el cumplimiento de la ecuación de Ilkovic es sólo aparente, ya que la recta no pasa por el origen. Las intersecciones con ambos ejes son:

$$(\bar{i}_{lim})_{h_{ef}^{1/2}=0} = -14,4$$

$$(h_{ef}^{1/2})_{\bar{i}_{lim}=0} = 2,75$$

En la tabla I-10 completamos el estudio de las características difusivas de las ondas anódicas, con los datos correspondientes a la pendiente de  $\bar{i}_{lim}$  frente a  $c_{Zn(Hg)}$ , al coeficiente de difusión y la constante de difusión a las alturas de Hg I y IV.

TABLA I-10

Características difusivas del Zn(Hg) 1,50 mM en disolución de KOH

$h_{ef}$	Goma arábica (%)	$\bar{i}_{lim}/1,50$	$\tau$ (seg)	$m$ (mg/seg)	$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /seg)	$I_d$
I		17,4	2,74	3,60	2,6 <sub>8</sub>	6,2 <sub>8</sub>
I	0,54	16,9	2,80	3,60	2,4 <sub>8</sub>	6,0 <sub>5</sub>
IV	0,54	11,1	4,73	2,22	1,7 <sub>2</sub>	5,0 <sub>4</sub>

b) POTENCIALES DE SEMIONDA. Con los datos de la tabla general del apartado D) hemos llevado valores de  $E_{1/2}$  en cada disolución de KOH frente a  $\log \tau$ . En la figura I-18 puede observarse la proporcionalidad

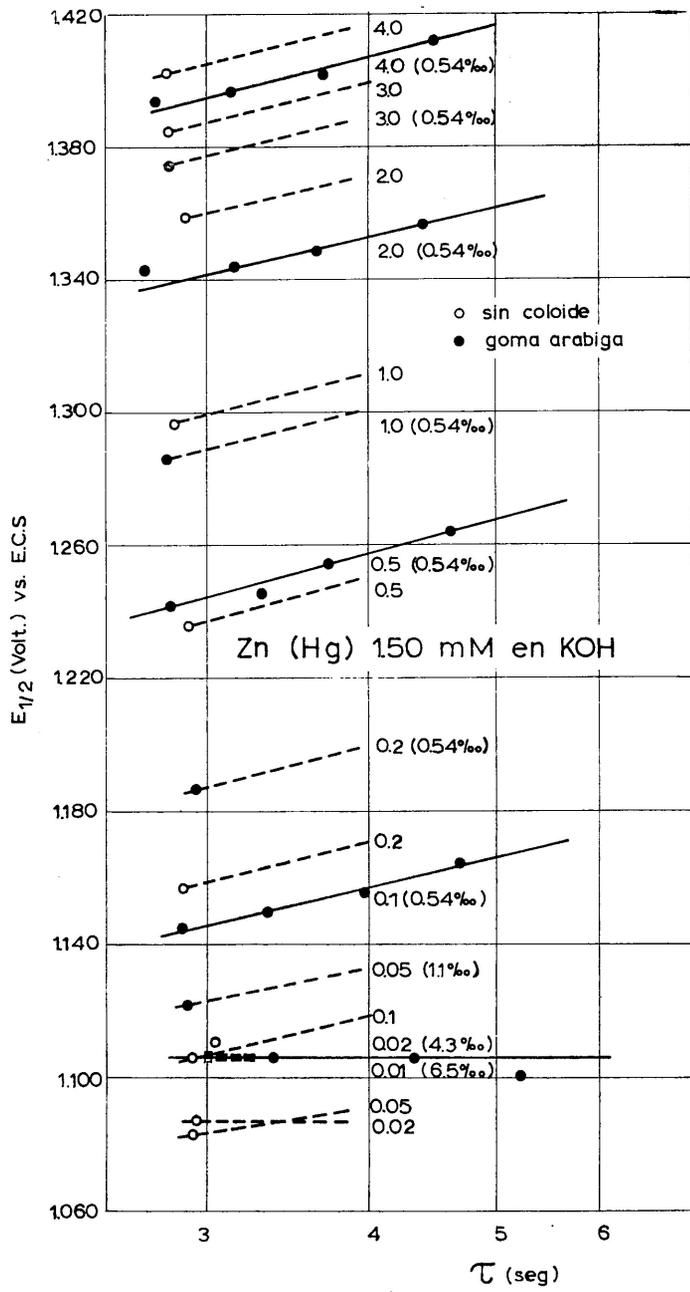


FIG. I-18.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 1,50 mM en KOH a diferente vida de gota.

entre ambas magnitudes a partir de la disolución 0,1 M y la constancia de la pendiente de las correspondientes rectas. En la figura se representan, asimismo, los datos obtenidos en ausencia de coloide, y para poder interpolar valores de  $E_{1/2}$  a una vida de gota dada se han trazado líneas auxiliares de pendiente igual a la de las rectas experimentales con goma arábica.

Interpolando en la figura I-18 sobre las líneas experimentales y extrapolando las restantes, hemos obtenido potenciales de semionda a vidas de gota 1 seg y 3,55 seg. Estos datos y el valor de la pendiente de cada línea se recogen en la tabla I-11.

TABLA I-11

Potenciales de semionda del Zn(Hg) 1,50 mM calculados a  $\tau=1$  y  $\tau=3,55$  seg en disoluciones de KOH, referidos al E.C.S.

$c_{\text{KOH}}$	$(E_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=1}$ Con goma arábica	$(E_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=3,55}$		$dE_{1/2}/d \log \tau$ Con goma arábica
		Sin goma arábica	Con goma arábica	
0,010		1,105 (*)	1,107 (*)	
0,020		1,087 (*)	1,106	
0,050		1,088 (*)	1,129 (*)	
0,10	1,102	1,114 (*)	1,153	91
0,20		1,166 (*)	1,195 (*)	
0,50	1,195	1,245 (*)	1,252	103
1,0		1,306 (*)	1,296 (*)	
2,0	1,298	1,366 (*)	1,388	90
3,0		1,394 (*)	1,384 (*)	
4,0	1,348	1,411 (*)	1,402	98
			Promedio ... ..	96 ± 5

(\*) Valores obtenidos por extrapolación a partir de un solo dato experimental.

En la figura I-19 se han representado gráficamente los  $E_{1/2}$  a una vida de gota  $\tau=3,55$  seg. Hasta la disolución de KOH 0,05 M no varía, o muy poco, el  $E_{1/2}$ , haciéndose luego más negativo al aumentar la fuerza iónica. La pendiente es menor en presencia de supresor, lo que ocasiona el cruce de ambas líneas.

c) PARÁMETROS CINÉTICOS. En la figura I-20 y en la tabla I-12 anotamos el resultado del estudio de varias curvas  $I-V$  correspondientes a esta amalgama.

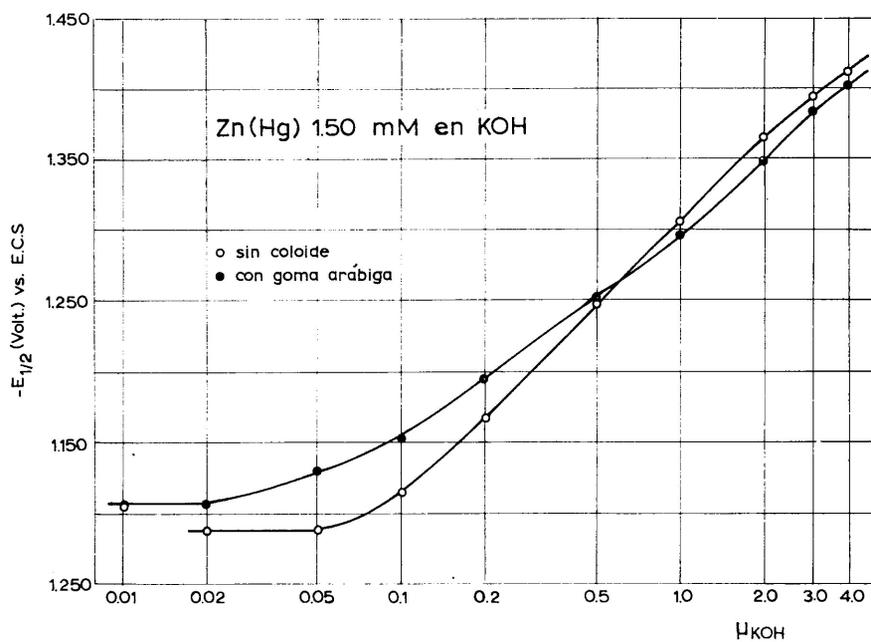


FIG. I-19.  $E_{1/2}$  ( $\tau=3,55$  seg) frente a  $\log c_{\text{KOH}}$ .

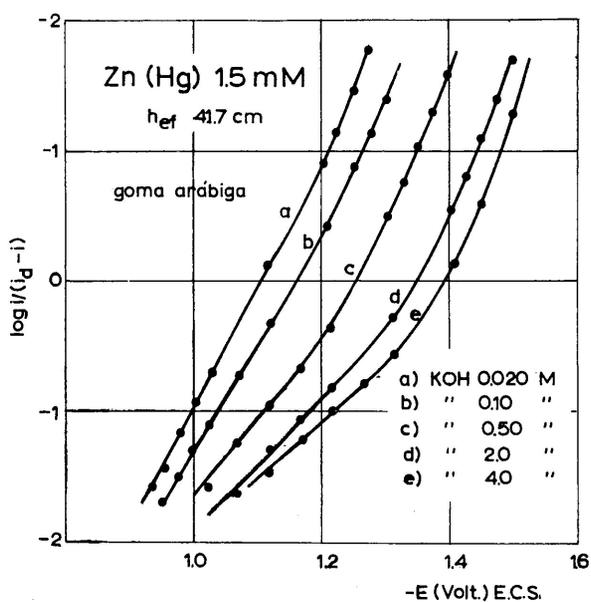


FIG. I-20.

TABLA I-12

Datos de las curvas I-V del Zn(Hg) 1,50 mM a partir de las líneas de Tomes.  
( $h_{ef}=41,7$  cm, en presencia de goma arábica.)

$c_{KOH}$	$dE/d \log [i/(i_d - i)]$ en mV		$(1-\alpha)n$	
0,020	110 (-0,92 -1,14)	60 (-1,22 -1,28)	0,54	0,74
0,10	121 (-0,96 -1,20)	80 (-1,22 -1,30)	0,49	0,63
0,50	175 (-1,04 -1,18)	120 (-1,28 -1,40)	0,34	0,67
2,0	197 (-1,08 -1,24)	100 (-1,41 -1,51)	0,30	0,73
4,0	228 (-1,14 -1,28)	90 (-1,46 -1,55)	0,26	0,88

#### D) Amalgama de cinc 3,0 mM en KOH

Se han estudiado las correspondientes ondas anódicas en disoluciones de KOH 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 M.

**I. Observaciones sobre la morfología de las ondas.** Los polarogramas presentan máximos a todas las concentraciones de KOH ensayadas. El intervalo de voltaje afectado por tales corrientes anómalas no llega a 0,3 voltios en la disolución 1,0 M, aumentando en amplitud tanto en las disoluciones de mayor concentración (0,4 V en la 4,0 M) como en las más diluidas (0,6 y 0,7 V en las 0,02 M y 0,01 M, respectivamente). Coinciden estas observaciones con el cambio de morfología de los máximos, elevados y abruptos en las disoluciones diluidas y de menor altura y redondeados en las más concentradas.

En presencia de goma arábica desaparecen los máximos, observándose en las disoluciones de fuerza iónica menor que 0,2 un desdoblamiento de la onda. Este desdoblamiento comienza en las proximidades de la corriente límite, pero al aumentar la dilución se inicia a potenciales más negativos. En KOH 0,02 M la nueva onda alcanza una altura próxima a la mitad de la corriente total. La separación de ambas ondas es de 0,15 a 0,20 V. No nos ha sido posible aprovechar muchas de estas curvas para medidas cuantitativas por la falta de definición de la corriente límite, ya que el incremento de la concentración de coloide ejerce un efecto muy acusado sobre ella. En las disoluciones de fuerza iónica igual o mayor que 0,5 los polarogramas tienen un trazado bien definido aun en las disoluciones más concentradas, en las cuales, a diferencia de lo observado con las amalgamas de concentración más baja, la corriente límite muestra un mejor desarrollo.

Una concentración de 0,20 % de goma arábica es, por lo general, suficiente para suprimir los máximos en las disoluciones de KOH de

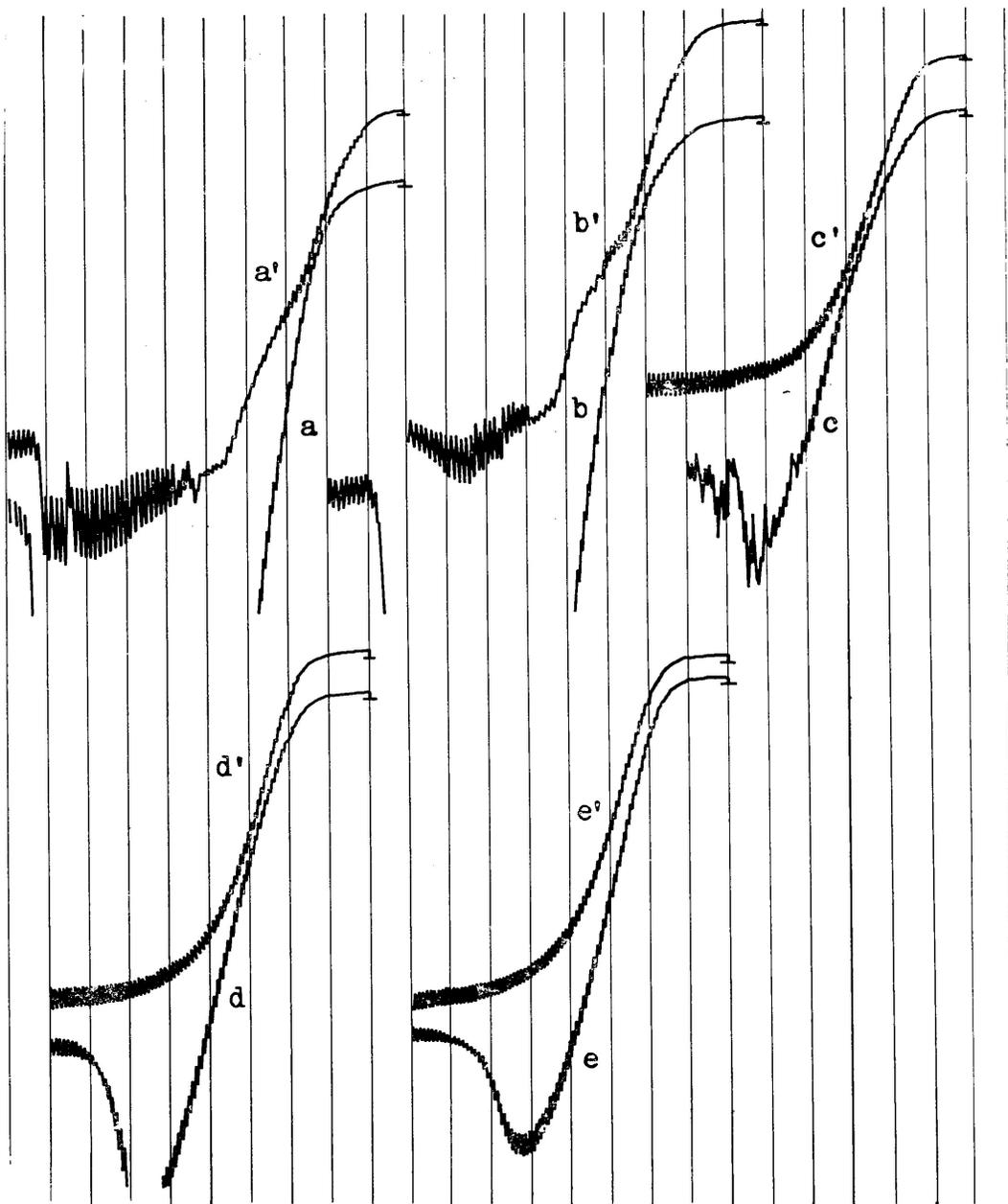


FIG. I-21.  $Zn(Hg)$  3,0 mM  $h_{ef}$ : 56,7 cm; a, d') KOH 0,02 M; b, b') KOH 0,05 M; c, c') KOH 0,20 M; d, d') KOH 0,50 M; e, e') 2,0 M; a')  $+2,20/_{00}$  goma arábica; b')  $+0,36/_{00}$  goma arábica; c', d', e')  $+0,18/_{00}$  goma arábica.

concentración 0,2 M o superiores. En las más diluidas se requieren concentraciones mayores (3,2<sup>o</sup>/<sub>00</sub> en la 0,020 M).

En la figura I-21 reproducimos una serie de polarogramas a concentración creciente de KOH, los cuales ilustran las observaciones de este apartado.

**2. Datos cuantitativos.** En la tabla I-13 se encuentran recopilados los resultados obtenidos con las amalgamas 1,50 y 3,0 mM.

TABLA I-13

Resumen de los datos obtenidos a partir de las ondas anódicas del Zn(Hg) 1,50 y 3,0 mM en disoluciones de KOH

c <sub>KOH</sub>	h <sub>cl</sub>	Zn(Hg) 1,50 mM					Zn(Hg) 3,0 mM				
		τ (seg)	Goma arábica (%o)	i <sub>lim</sub> (μA)	-E <sub>1/2</sub> (voltios)		τ (seg)	Goma arábica (%o)	i <sub>lim</sub> (μA)	-E <sub>1/2</sub> (voltios)	
					Hg/OHg	ECS				Hg/OHg	ECS
0,010	I	3,0	—	25,2	—	1,105					
	I	3,0	6,5	25,0	—	1,107					
0,020	I	2,95	—	25,4	—	1,087	2,80	—	51,5	—	1,123
	I	3,05	4,3	25,4	—	1,110	3,23	4,3	51,5	—	1,133
	II	3,38	4,3	23,9	—	1,106	3,80	4,3	47,9	—	1,128
	III	4,35	4,3	21,1	—	1,106	3,75	4,3	43,4	—	1,124
	IV	5,25	4,3	19,6	—	1,101	4,46	4,3	38,6	—	1,130
	I	2,93	—	25,6	—	1,083	3,18	—	50,7	—	1,097
0,050	I	2,91	1,1	25,4	—	1,122	2,70	4,3	50,7	—	1,132
	I						3,10	4,3	50,4	—	
	I	2,93	—	25,8	—	1,106	2,79	—	51,0	—	1,115
0,10	I	2,86	0,54	25,4	—	1,145	3,10	1,1	51,2	—	1,157
	II	3,36	0,54	22,7	—	1,150	3,61	1,1	45,9	—	1,157
	III	3,97	0,54	20,0	—	1,156	3,95	1,1	40,6	—	1,159
	IV	4,70	0,54	17,0	—	1,165	4,25	1,1	34,7	—	1,166
	I	2,89	—	26,2	—	1,157	2,87	—	51,5	—	1,164
0,20	I	2,95	0,54	25,8	—	1,187	3,13	2,2	51,0	—	1,196
	II						3,76	2,2	45,9	—	1,203
	III						4,76	2,2	40,3	—	1,213
	IV						5,65	2,2	34,2	—	1,222
0,50	I	2,91	—	25,6	—	1,236	2,84	—	52,6	—	1,237
	I	2,82	0,54	24,8	—	1,242	2,85	1,1	50,4	—	1,246
	II	3,32	0,54	21,8	—	1,246	3,20	1,1	45,1	—	1,252
	III	3,73	0,54	19,6	—	1,255	3,85	1,1	39,5	—	1,261
	IV	4,63	0,54	16,6	—	1,264	4,60	1,1	33,6	—	1,267

TABLA I-13 (Continuación)

$c_{\text{KOH}}$	$h_{ef}$	Zn(Hg) 1,50 mM					Zn(Hg) 3,0 mM				
		$\tau$ (seg)	Goma arábiga (‰)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ (voltios)		$\tau$ (seg)	Goma arábiga (‰)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ (voltios)	
					Hg/OHg	ECS				Hg/OHg	ECS
1,0	I	2,85	—	26,3	—	1,297	2,81	—	52,9	—	1,299
	I	2,80	0,54	25,6	—	1,286	2,76	1,1	50,1	—	1,288
	II						3,22	1,1	45,3	—	1,293
	III						3,79	1,1	40,6	—	1,299
	IV						4,40	1,1	34,2	—	1,306
2,0	I	2,90	—	25,7	—	1,359	2,72	—	53,5	—	1,352
	I	2,70	0,54	25,2	—	1,343	2,67	0,54	50,4	—	1,334
	II	3,16	0,54	22,3	—	1,344	3,12	0,54	45,4	—	1,342
	III	3,65	0,54	19,9	—	1,349	3,67	0,54	39,8	—	1,351
	IV	4,42	0,54	16,4	—	1,357	4,42	0,54	34,2	—	1,361
3,0	I	2,81	—	26,5	—	1,385	2,72	—	53,8	—	1,382
	I	2,81	0,54	25,0	—	1,375	2,70	0,54	50,4	—	1,363
	II						3,12	0,54	44,8	—	1,370
	III						3,67	0,54	39,6	—	1,379
	IV						4,48	0,54	33,7	—	1,391
4,0	I	2,84	—	26,4	—	1,402	2,74	—	54,0	—	1,401
	I	2,74	0,54	25,6	—	1,394	2,66	0,54	50,6	—	1,379
	II	3,14	0,54	22,8	—	1,397	3,11	0,54	44,8	—	1,388
	III	3,70	0,54	19,6	—	1,402	3,63	0,54	39,5	—	1,394
	IV	4,50	0,54	16,6	—	1,412	4,37	0,54	33,9	—	1,405

La sistemática seguida en la interpretación de resultados es la misma que la ya citada en el apartado 2, sección A) de este capítulo.

a) CORRIENTE LÍMITE Y CONSTANTE DE DIFUSIÓN. Las  $i_{lim}$  se han representado gráficamente en la figura I-22. La dispersión que muestran algunos puntos debe atribuirse a errores experimentales. Confirman estos resultados que las  $i_{lim}$  en la oxidación del Zn no varían con la concentración del electrolito de fondo a concentraciones superiores a la 0,1 M en presencia de supresor de máximos. El estudio sin supresor a la  $h_{ef}:l$  muestra que la  $i_{lim}$  incrementa proporcionalmente con el  $\log c_{\text{KOH}}$ . En la disolución 0,02 M las  $i_{lim}$  son mayores a todas las alturas de Hg del estudio.

Las líneas de interpolación en la zona de estabilidad de las  $i_{lim}$  definen valores medios para esta magnitud a cada presión de goteo. Estos valores se dan en la tabla I-14 y su dependencia con  $h_{ef}^{1/2}$  en la figura I-23.

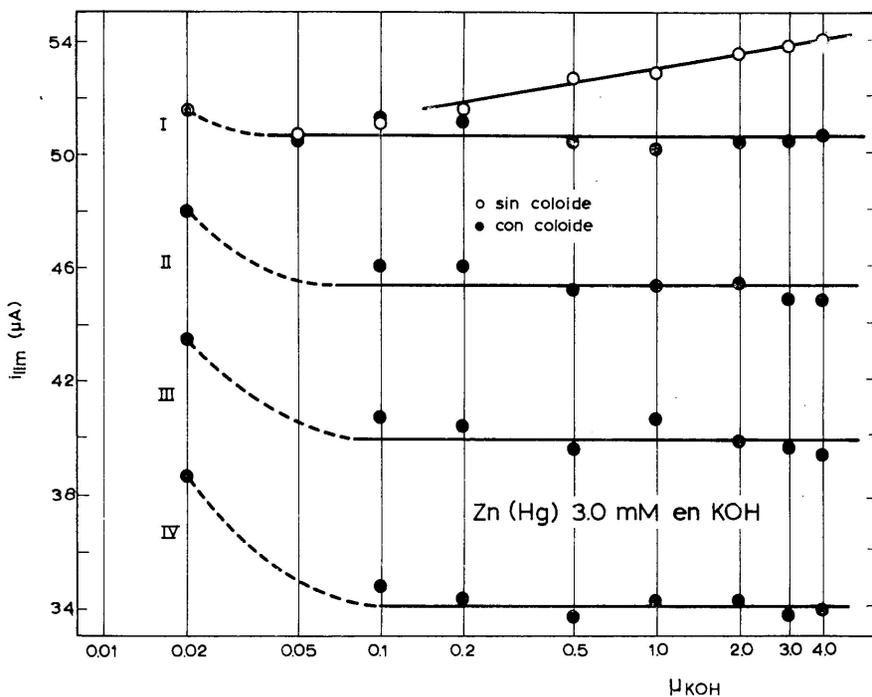


FIG. I-22.  $i_{lim}$  Zn(Hg) 3,0 mM en KOH.

TABLA I-14

$\bar{i}_{lim}$  ( $\mu A$ ) Zn(Hg) 3,0 mM en KOH

$h_{ef}$ (cm)	Sin goma arábica	Con goma arábica
56,7	52,4	50,6
48,7	—	45,3
41,7	—	39,9
34,7	—	34,0

Las  $\bar{i}_{lim}$  aparecen bien alineadas, pero la recta no pasa por el origen. Los puntos de corte con los ejes son:

$$(\bar{i}_{lim})_{h_{ef}=0} = -28$$

$$(h_{ef}^{1/2})_{\bar{i}_{lim}=0} = 2,7$$

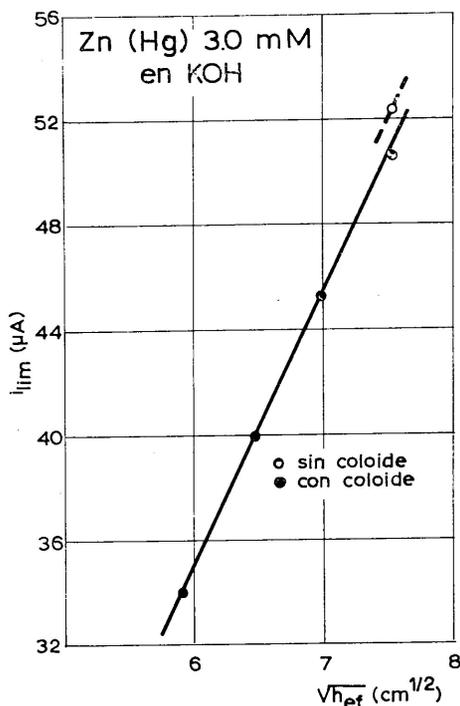


FIG. I-23.  $\bar{i}_{lim}$  Zn(Hg) 3,0 mM en KOH, en función de  $h_{ef}^{1/2}$ .

En la tabla I-15 completamos el estudio de las características difusivas de las ondas anódicas con los datos correspondientes a la pendiente de  $\bar{i}_{lim}$  frente a  $c_{Zn(Hg)}$ , al coeficiente de difusión y a la constante de difusión del Zn en la amalgama.

TABLA I-15

*Características difusivas del Zn(Hg) 3,0 mM en disolución de KOH*

$h_{ef}$	Goma arábica (%)	$\bar{i}_{lim}/3,0$	$\tau$ (seg)	$m$ (mg/seg)	$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /seg)	$I_d$
I	—	17,5	2,74	3,60	2,71	6,3 <sub>1</sub>
I	1,1	16,9	2,80	3,60	2,4 <sub>8</sub>	6,0 <sub>5</sub>
IV	1,1	11,3	4,73	2,22	1,7 <sub>9</sub>	5,1 <sub>3</sub>

b) POTENCIALES DE SEMIONDA. Con los datos que figuran en la tabla general I-13 se han obtenido las representaciones de los potenciales de semionda frente al logaritmo de la vida de la gota (Fig. I-24). Existe una dependencia lineal entre ambas magnitudes. La pendiente no varía notablemente con la concentración de KOH a partir de la disolución

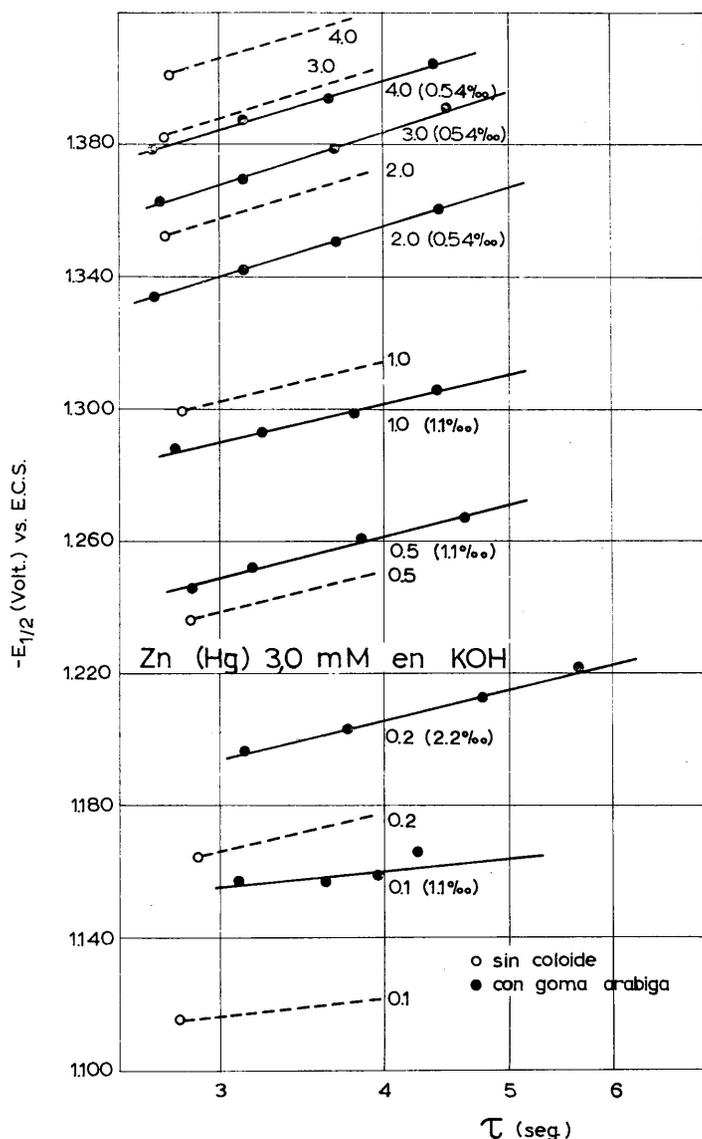


FIG. I-24.  $E_{1/2}$  Zn(Hg) 3,0 mM en KOH a diferente vida de gota.

0,2 M. Se representan también valores aislados de potenciales de semi-onda en ausencia de coloide para extrapolar con líneas auxiliares el valor correspondiente a las vidas de gota  $\tau=1$  seg y  $\tau=3,55$  seg. Los  $E_{1/2}$  deducidos de la figura I-24, así como la pendiente de las líneas  $E_{1/2}-\log \tau$ , se recopilan en la tabla I-16.

TABLA I-16

Potenciales de semionda del Zn(Hg) 3,0 mM calculados a  $\tau=1$  y  $\tau=3,55$  seg en disoluciones de KOH, referidos al E.C.S.

$c_{\text{KOH}}$	$(\bar{E}_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=1}$	$(\bar{E}_{1/2} \text{ volt.})_{\tau=3,55}$		$dE_{1/2}/d \log \tau$
	Con goma arábica	Sin goma arábica	Con goma arábica	Con goma arábica
0,050		1,10 (*)	1,13 (*)	
0,10	1,136	1,120 (*)	1,158	40?
0,20	1,148	1,173 (*)	1,201	96
0,50	1,201	1,246 (*)	1,256	102
1,0	1,245	1,309 (*)	1,297	94
2,0	1,281	1,367 (*)	1,349	124
3,0	1,306	1,397 (*)	1,377	128
4,0	1,326	1,415 (*)	1,393	122
		Promedio ... ..		111 ± 14

(\*) Valores obtenidos por extrapolación a partir de un solo dato experimental.

En la figura I-25 se representan los  $E_{1/2}$  a  $\tau=3,55$  seg en función de la concentración de KOH.

c) PARÁMETROS CINÉTICOS. El análisis de un grupo de polarogramas representativos de esta amalgama ha dado los datos que resumimos en la tabla I-17 y las líneas logarítmicas de la figura I-2. Al igual que

TABLA I-17

Datos de las curvas I-V del Zn(Hg) 3,0 mM a partir de las líneas  $\log [i/(i_d-i)]$  frente a E ( $h_{ef}=34,7$  cm, en presencia de goma arábica)

$c_{\text{KOH}}$	$dE/d \log [i/(i_d-i)]$ en milivoltios		$(1-a)n$	
	0,050	135 (-0,94 -1,08)	83 (-1,24 -1,33)	0,44
0,10	117 (-1,00 -1,16)	93 (-1,30 -1,36)	0,50	0,64
0,50	160 (-1,08 -1,18)	84 (-1,35 -1,39)	0,37	0,70
2,0	196 (-1,04 -1,26)	64 (-1,45 -1,51)	0,30	0,92
4,0	260 (-1,08 -1,24)	59 (-1,46 -1,52)	0,23	1,00

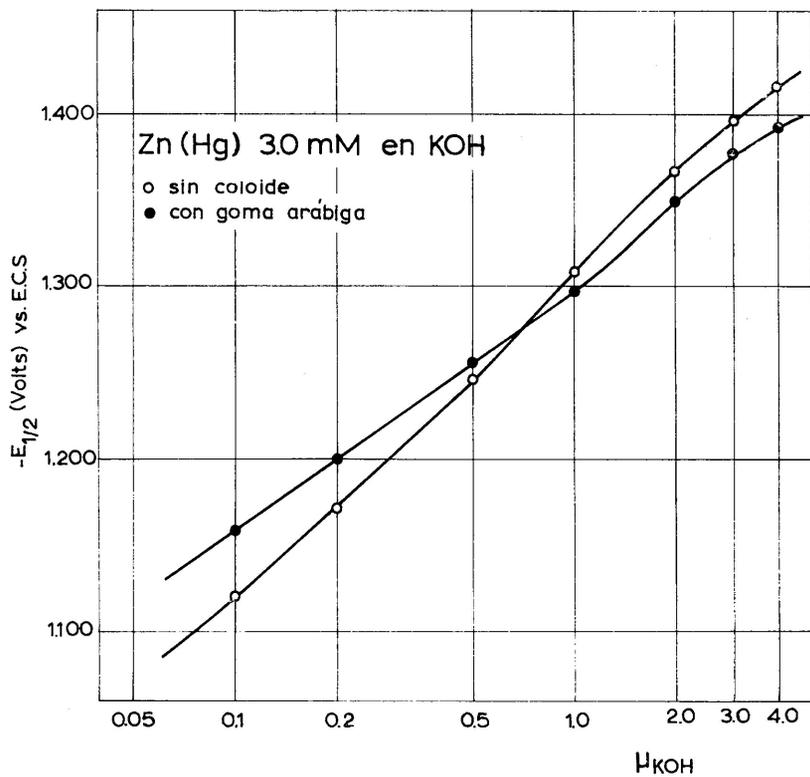


FIG. I-25.  $E_{1/2}$  ( $\tau=3,55$  seg) frente a  $\log c_{\text{KOH}}$ .

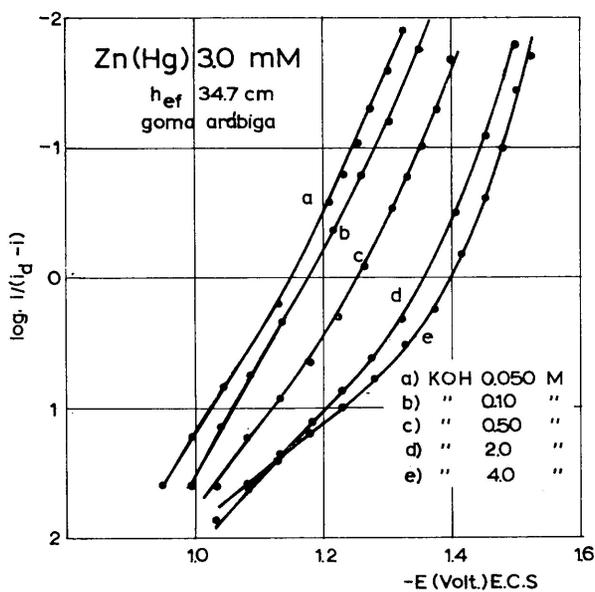


FIG. I-26.

en las amalgamas más diluidas, las curvas  $I-V$  muestran dos tramos diferenciados. La primera mitad corresponde a un proceso menos irreversible que la segunda. Los potenciales entre paréntesis corresponden con los intervalos de variación lineal a partir de los cuales se han determinado las pendientes.

## CAPITULO II

### Zn(II) en KOH

Se han estudiado cuatro concentraciones de Zn(II) (0,25, 0,75, 1,35 y 2,70 mM) en las disoluciones de KOH 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 M.

**I. Observaciones sobre la morfología de las ondas.** Las ondas correspondientes a las concentraciones altas de Zn(II) (1,35 y 2,70 mM) no dan máximos del tipo clásico, pero sí muestran alteraciones al alcan-

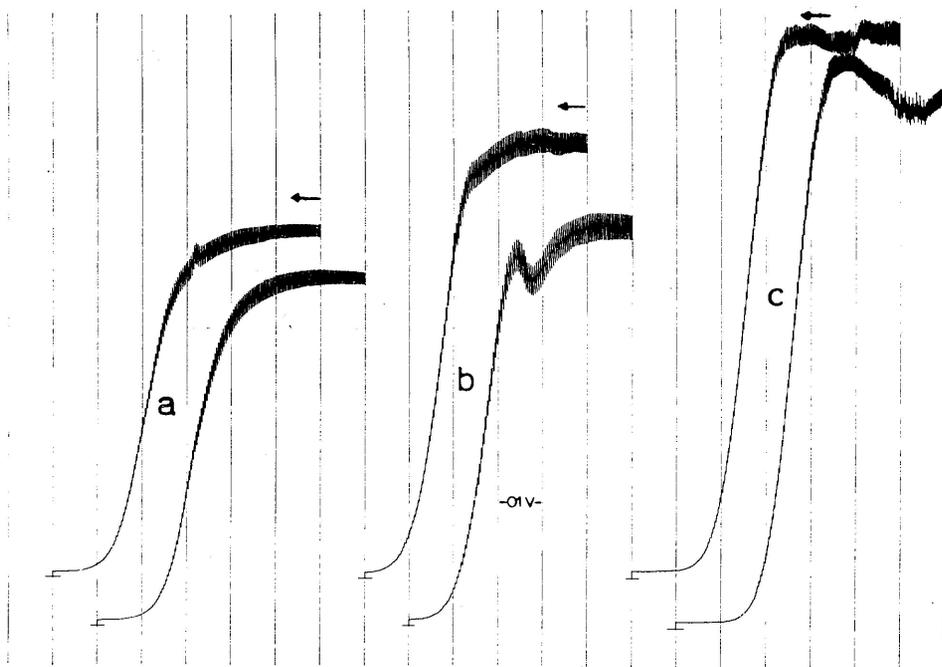


FIG. II-1. Zn(II) 2,70 mM en KOH.  $h_{ef}$ : 56,7 cm; a) KOH 0,10 M; b) KOH 0,50 M; c) KOH 3,0 M. ( $\leftarrow$ ) aplicación del potencial en «reverse».

zarse la corriente límite. En las disoluciones 0,10 y 0,20 M, el codo se extiende y aparece en ocasiones un pequeño desdoblamiento, no observable si el polarograma se registra a potencial decreciente («reverse»). En KOH 0,50 M o más concentrada, el codo se acentúa y llegan a aparecer pequeños máximos análogos a los de las correspondientes ondas anódicas. Su trazado no coincide exactamente al hacer el registro del polarograma en uno u otro sentido (Fig. II-1).

En general, cuando se opera con gotas de vida larga, disminuyendo la presión del mercurio, las irregularidades citadas se atenúan e incluso no aparecen en todo el intervalo de concentraciones de KOH. En este último caso los polarogramas poseen buena definición, aunque no tienen una simetría completa (Fig. II-2).

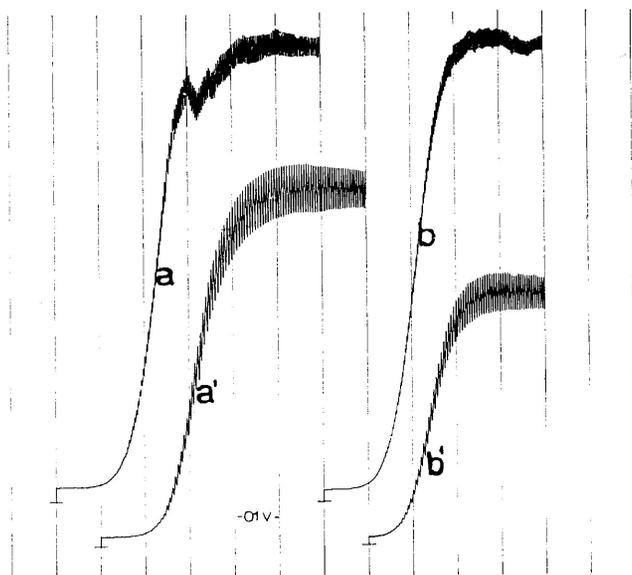


FIG. II-2. Zn(II) 1,35 mM en KOH. *a, a'*) KOH 0,20 M; *b, b'*) KOH 3,0 M; *a, b*)  $h_{ef}$ : 56,7 cm; *a', b'*)  $h_{ef}$ : 34,7 cm.

La adición de gelatina ejerce un efecto variable. Confiere, en general, una forma más regular a la corriente límite y mejora el trazado del polarograma en las disoluciones 0,10 a 1,0 M, pero a las concentraciones superiores la corriente límite se alcanza de modo monótono, restándole toda definición. Este efecto en las disoluciones concentradas de KOH incrementa al aumentar las adiciones de gelatina y la velocidad de goteo (Fig. II-3).

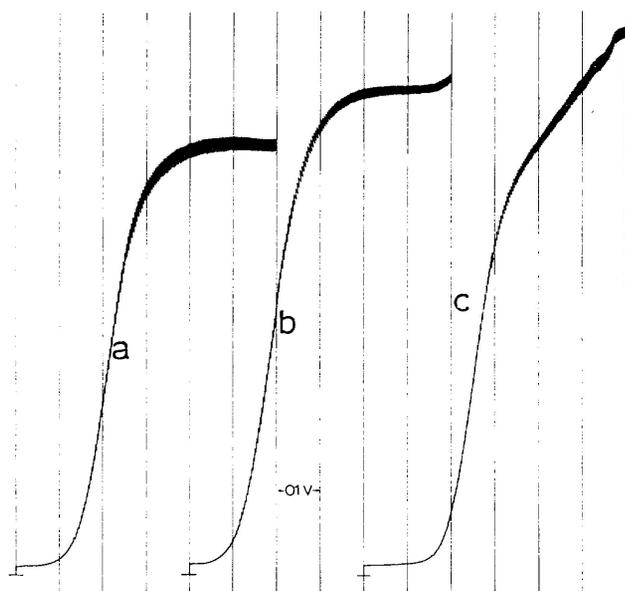


FIG. II-3. Zn(II) 1,35 mM en KOH.  $h_{ef}$ : 56,7 cm. a) KOH 0,10 M; b) KOH 0,50 M; c) KOH 3,0 M.

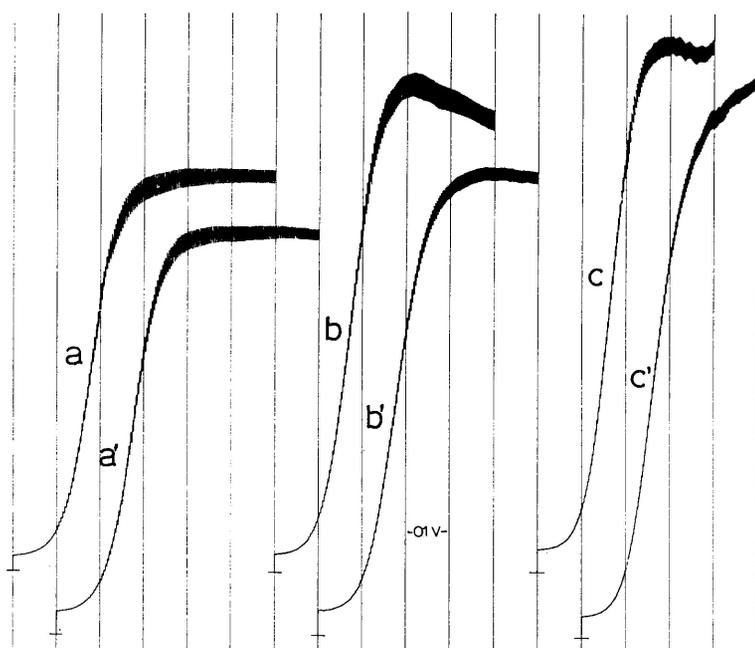


FIG. II-4. Zn(II) 0,75 mM en KOH.  $h_{ef}$ : 56,7 cm. a, a') KOH 0,050 M; b, b') KOH 0,50 M; c, c') KOH 4,0 M; a', b') +0,025% gelatina; c') +0,013% gelatina.

Los polarogramas de las concentraciones más bajas de Zn(II) (0,25 y 0,75 mM) dan corrientes límites bien formadas, de codo algo extendido, en las disoluciones de KOH 0,050, 0,10 y 0,20 M. En las concentración superior se observan ligeras deformaciones e irregularidades de trazado que no se repiten al invertir el sentido de aplicación del potencial.

Al igual que en los polarogramas más arriba comentados, la definición de la corriente límite mejora evidentemente al operar con goteos lentos. El efecto de la gelatina se traduce en una mayor regularidad en el trazado de la onda, resultando polarogramas de simetría más aceptable en el intervalo de concentraciones 0,050 a 1,0 M. En las de concentración superior la corriente límite pierde definición por presentar un crecimiento rápido que la confunde con la de descarga del potasio (Fig. II-4).

El coloide influye en todos los casos amortiguando las oscilaciones de corriente en los polarogramas, lo que refleja alteraciones en las curvas  $i-t$  de cada gota, en particular a fuerzas iónicas elevadas. La disolución de KOH 0,050 M es la más baja que permite el estudio de ondas catódicas sin que aparezcan efectos de precipitación. Aun en esta disolución no es posible el estudio de concentraciones de Zn(II) superior a 1 mM.

**2. Datos cuantitativos.** En la tabla II-1 se relacionan los resultados obtenidos a las distintas concentraciones de Zn(II) ya referidas. Se operó con el electrodo de calomelanos saturado.

TABLA II-1

*Datos de las ondas catódicas del Zn(II) en disoluciones de KOH*

$c_{Zn^{++}}$ mM	$c_{KOH}$ M	$h_{ef}$	$\tau$ (seg)	Gelatina (%)	$i_{lim}$ ( $\mu A$ )	$-E_{1/2}$ (volt.) ECS
0,25 <sub>2</sub>	0,050	I	1,95	—	2,46	1,367
		I	1,95	0,025	2,46	1,368
	0,10	I	1,93	—	2,4 <sub>8</sub>	1,390
		I	1,95	0,025	2,4 <sub>8</sub>	1,393
		II	2,22	0,025	2,1 <sub>8</sub>	1,391
		III	2,56	0,025	1,9 <sub>9</sub>	1,389
		IV	3,19	0,025	1,8 <sub>5</sub>	1,388
		I	1,81	—	2,6 <sub>4</sub>	1,423
	0,20	I	1,82	0,025	2,6 <sub>4</sub>	1,429
		I	1,80	—	3,0 <sub>0</sub>	1,468
	0,50	I	1,80	0,025	2,9 <sub>0</sub>	1,474

TABLA II-1 (Continuación)

$c_{Zn^{++}}$ mM	$c_{KOH}$ M	$h_{ef}$	$\tau$ (seg)	Gelatina (%)	$i_{lim}$ ( $\mu A$ )	$-E_{1/2}$ (volt.) ECS	
0,75 <sub>3</sub>	1,0	I	1,81	—	3,4 <sub>5</sub>	1,502	
		I	1,81	0,013	2,9 <sub>2</sub>	1,502	
	2,0	I	1,80	—	3,5 <sub>0</sub>	1,528	
		I	1,79	0,013	2,9 <sub>0</sub>	1,526	
	3,0	I	1,78	—	3,5 <sub>0</sub>	1,545	
		I	1,76	0,013	3,0	1,546	
		II	2,08	0,013	2,6	1,540	
		III	2,41	0,013	2,2	1,535	
	4,0	IV	2,95	0,013	1,9	1,529	
		I	1,72	—	3,4 <sub>5</sub>	1,560	
	0,050	I	1,71	0,013	3,2	1,567	
		I	1,92	—	6,7 <sub>0</sub>	1,368	
	0,10	I	1,90	—	6,8 <sub>0</sub>	1,387	
		I	1,91	0,025	6,8 <sub>0</sub>	1,389	
	0,20	I	1,80	—	7,0 <sub>0</sub>	1,420	
		I	1,83	0,025	7,0 <sub>0</sub>	1,425	
	0,50	I	1,80	—	7,7 <sub>0</sub>	1,463	
		I	1,79	0,25	7,7 <sub>0</sub>	1,470	
	1,0	I	1,81	—	9,2 <sub>0</sub>	1,495	
		I	1,81	0,013	7,8	1,497	
	2,0	I	1,80	—	9,5 <sub>0</sub>	1,527	
		I	1,80	0,013	7,9	1,526	
	3,0	I	1,81	—	9,4 <sub>0</sub>	1,543	
		I	1,80	0,013	8,0	1,546	
	4,0	I	1,74	—	9,2	1,557	
		I	1,72	0,013	8,0	1,565	
	1,35 <sub>2</sub>	0,050	I	1,92	—	6,3 <sub>0</sub>	1,374
			I	1,92	0,025	6,3	1,372
0,10	0,10	I	1,93	—	11,2	1,399	
		I	2,16	0,025	11,0	1,403	
		II	2,32	0,025	9,8 <sub>4</sub>	1,402	
		III	2,71	0,025	8,9 <sub>4</sub>	1,400	
		IV	3,23	0,025	8,1 <sub>0</sub>	1,395	

TABLA II-1 (Continuación)

$c_{Zn^{++}}$ mM	$c_{KOH}$ M	$h_{ef}$	$\tau$ (seg)	(%) Gelatina	$i_{lim}$ ( $\mu A$ )	$-E_{1/2}$ (volt.) ECS	
2,70 <sub>5</sub>	0,20	I	2,08	—	12,2	1,419	
		I	2,10	0,025	12,2	1,431	
	0,50	I	1,87	—	12,9	1,463	
		I	1,90	0,025	12,9	1,477	
	1,0	I	I	1,84	—	14,2	1,493
			I	1,87	0,025	13,0	1,499
			II	2,16	0,025	11,4	1,492
			III	2,52	0,025	10,2	1,487
			IV	3,04	0,025	9,2	1,485
	2,0	I	I	1,79	—	15,6	1,523
			I	1,82	0,025	13,2	1,524
	3,0	I	I	1,68	—	15,4	1,542
			I	1,69	0,013	13,2	1,543
	4,0	I	I	1,70	—	14,7	1,559
			I	1,70	0,013	13,7	1,564
			II	2,01	0,013	12,8	1,560
			III	2,41	0,013	11,0	1,555
			IV	2,94	0,013	8,8	1,546
	0,10	I	I	1,96	—	18,2	1,402
			I	1,98	0,025	18,1	1,403
	0,20	I	I	2,12	—	23,8	1,419
			I	2,10	0,025	23,8	1,427
	0,50	I	I	1,90	—	24,5	1,461
			I	1,91	0,025	24,5	1,477
	1,0	I	I	1,84	—	25,8	1,491
			I	1,85	0,025	25,8	1,496
	2,0	I	I	1,81	—	28,5	1,520
			I	1,82	0,025	27,2	1,522
	3,0	I	I	1,66	—	27,6	1,539
			I	1,66	0,013	27,0	1,542
	4,0	I	I	1,69	—	27,1	1,57
			I	1,68	0,013	27,0	1,566

a) CORRIENTE LÍMITE Y CONSTANTE DE DIFUSIÓN. Las  $i_{lim}$  se han determinado en todos los casos a la altura eficaz de 56,7 cm (la que hemos venido representando por I) y ocasionalmente se realizaron ensayos a altura variable (alturas II, III y IV).

La representación de las  $i_{lim}$  frente a la concentración de Zn(II) (Fig. II-5), permite establecer los siguientes hechos:

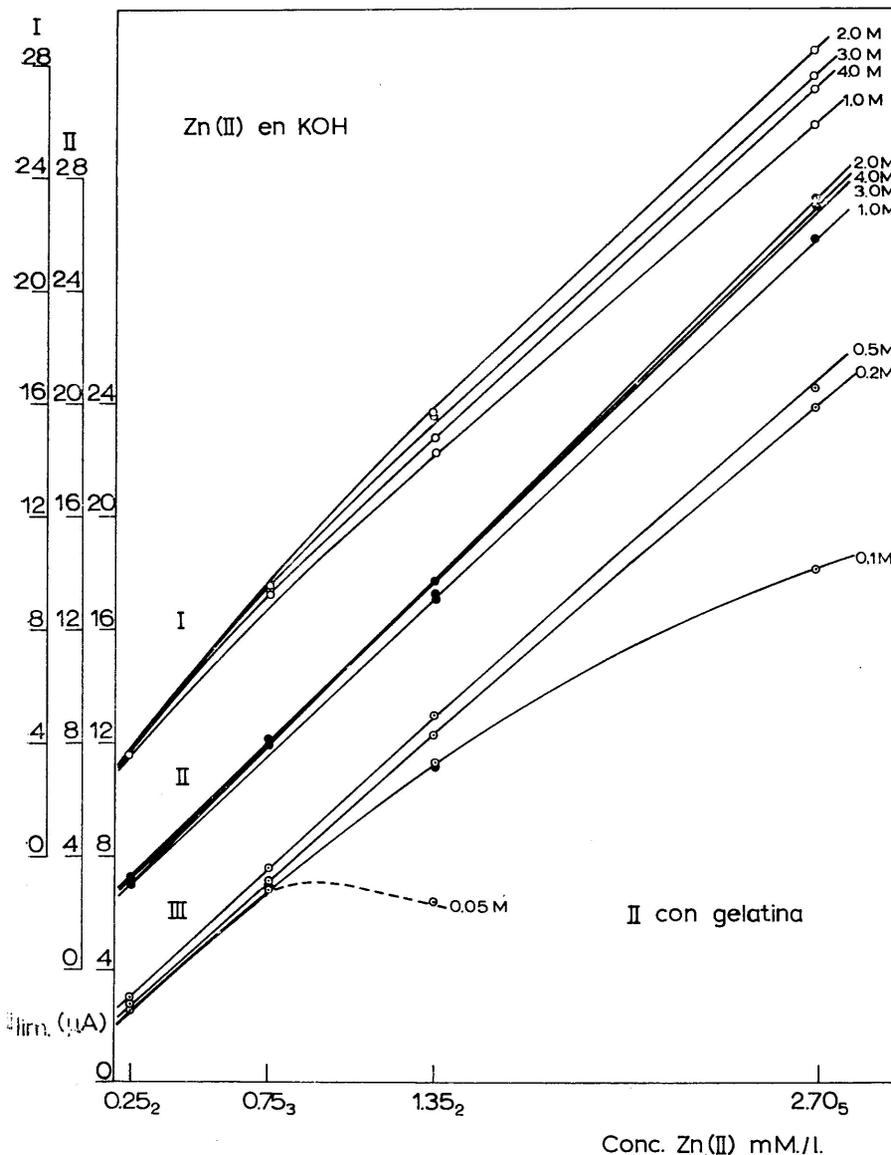


FIG. II-5.

a) La no linealidad de las  $i_{lim}$  a concentraciones de Zn(II) superiores a 1 mM en KOH 0,1 M o inferior, lo que puede atribuirse al desplazamiento de las formas básicas del Zn(II) hacia especies de menor basicidad y solubilidad. Aun en KOH 0,2 y 0,5 M se aprecia una ligera desviación si el Zn(II) es más concentrado de 2 mM (haz III).

b) En ausencia de supresor de máximos no hay proporcionalidad (haz I) a fuerzas iónicas elevadas, siendo diferentes las  $i_{lim}$  al pasar de una a otra concentración de KOH.

c) La presencia de gelatina hace disminuir notablemente las diferencias de las  $i_{lim}$  en las disoluciones de KOH de concentración elevada y permite obtener dependencias lineales corriente-concentración, perfectamente aprovechables con fines cuantitativos (haz II). El efecto de la gelatina es despreciable en las disoluciones de KOH de concentración inferior a 1,0 M (haz III).

En la tabla II-2 figuran los datos de otro estudio efectuado a la concentración 1,35 mM de Zn(II) frente al electrodo de Hg/OHg/KOH 1 M.

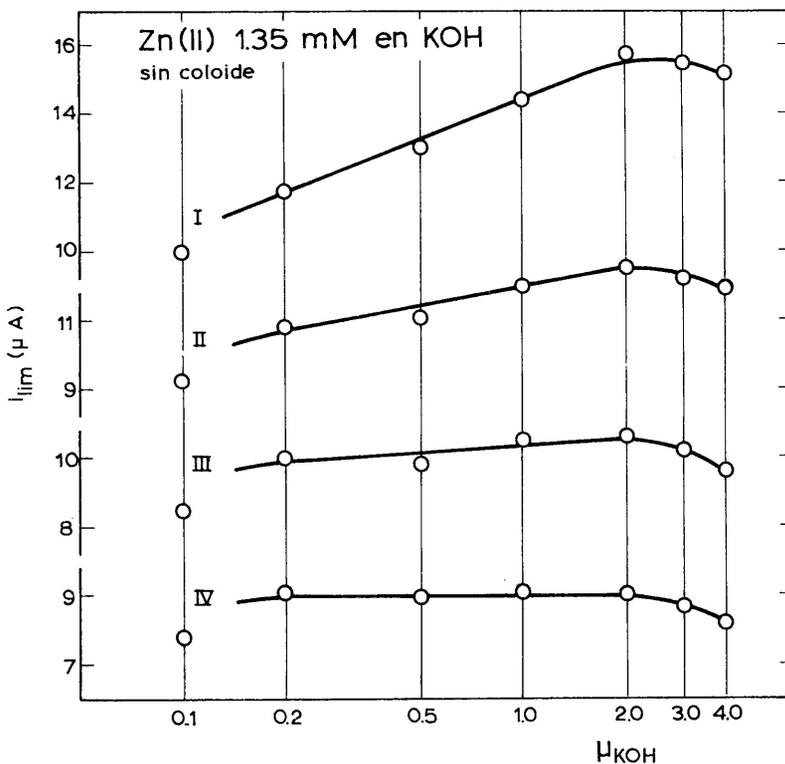


FIG. II-6.  $i_{lim}$  Zn(II) 1,35 mM (en ausencia de gelatina) a diferentes concentraciones de KOH.

TABLA II-2

$c_{\text{KOH}}$	$h_{ef}$	$\tau$ (seg)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios (Hg/OHg)
0,10	I	1,91	10,0	1,297
	II	2,25	9,2 <sub>4</sub>	1,296
	III	2,63	8,5 <sub>2</sub>	1,295
	IV	3,13	7,7 <sub>4</sub>	1,290
0,20	I	1,93	11,8	1,315
	II	2,23	10,8	1,313
	III	2,60	9,9 <sub>6</sub>	1,309
	IV	3,12	9,0 <sub>9</sub>	1,309
0,50	I	1,87	13,0	1,347
	II	2,17	11,1	1,342
	III	2,53	9,8 <sub>4</sub>	1,340
	IV	3,03	8,9 <sub>4</sub>	1,340
1,0	I	1,83	14,4	1,372
	II	2,12	12,0	1,368
	III	2,49	10,5	1,367
	IV	2,99	9,9 <sub>2</sub>	1,361
2,0	I	1,78	15,7	1,385
	II	2,07	12,5	1,382
	III	2,43	10,6	1,377
	IV	2,91	9,4	1,372
3,0	I	1,74	15,4	1,403
	II	2,06	12,2	1,395
	III	2,40	10,2	1,392
	IV	2,86	8,7	1,386
4,0	I	1,71	15,2 <sub>0</sub>	1,421
	II	2,02	11,9 <sub>2</sub>	1,412
	III	2,34	9,6 <sub>0</sub>	1,408
	IV	2,84	8,2 <sub>0</sub>	1,400

Los valores de las  $i_{lim}$  en ausencia de supresor a las cuatro alturas de mercurio generalizadas en nuestro trabajo se han representado en la figura II-6 en función de la fuerza iónica de KOH. Es interesante comprobar cómo al disminuir la presión de flujo las  $i_{lim}$  se hacen independientes de la concentración del electrolito de fondo en el intervalo 0,2 a 2,0 M. Los goteos rápidos dan valores de  $i_{lim}$  que aumentan de modo sensiblemente proporcional con el logaritmo de la concentración de KOH en el intervalo 0,2 a 2,0 M indicado. A  $h_{ef}=56,7$  cm la  $i_{lim}$  en KOH 2,0 M supera en más de un 30% a la que se obtiene en KOH

0,2 M. A partir de la disolución 2,0 M la situación se invierte, observándose una disminución de los valores de  $i_{lim}$ . Los puntos obtenidos con la disolución 0,1 M son bajos como consecuencia del desplazamiento del equilibrio hacia la especie zincato.

Para efectuar el análisis de los valores de  $i_{lim}$  en relación con la  $h_{ef}$  hemos considerado tan sólo los correspondientes a las fuerzas iónicas 0,2 y 2,0. En el primer caso estimamos han de ser poco importantes los efectos específicos originados por la fuerza iónica, en tanto que en el

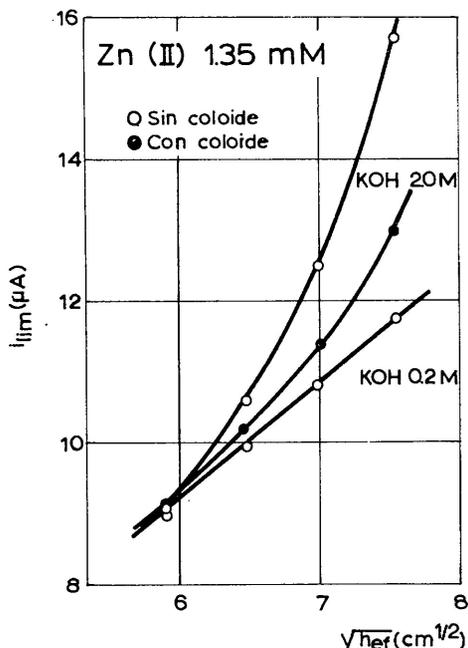


FIG. II-7.  $i_{lim}$  Zn(II) 1,35 mM en KOH en función de  $h_{ef}^{1/2}$ .

segundo éstos alcanzan su mayor influencia. En la figura II-7 puede comprobarse que la dependencia es proporcional, estando además los puntos alineados con el origen sólo en el caso de la disolución 0,2 M.

Un estudio análogo en presencia de gelatina al 0,025 ‰, tomando los datos de la tabla II-1, puede observarse en la figura II-8. Las rectas a puntos, alineadas con el origen, se acomodan a los datos experimentales mejor en la disolución 0,1 M que en la 1,0 M. En este último caso la desviación de la pendiente de Ilkovic es menor que en ausencia de coloide.

En la tabla II-3 figuran valores para la constante de difusión  $I_d$  y el coeficiente de difusión del Zn(II) obtenidos con los datos de las  $i_{lim}$  y  $h_{ef}$  discutidos en los párrafos precedentes.

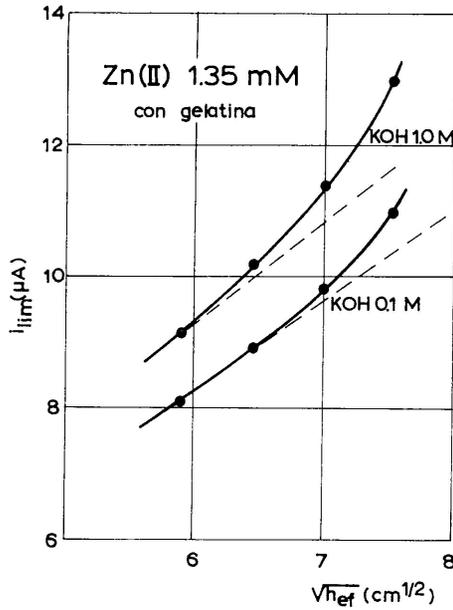


FIG. II-8.  $i_{lim}$  Zn(II) 1,35 mM en KOH (con gelatina) en función de  $h_{ef}^{1/2}$ .

TABLA II-3

Características difusivas del Zn(II) 1,35 mM en disoluciones de KOH

$c_{KOH}$ M	$h_{ef}$	$i_{lim}$ ( $\mu A$ )	$i_{lim}/h_{ef}^{1/2}$	$\tau$ (seg)	$m$ (mg/seg)	$I_d$	$D \cdot 10^5$ ( $cm^2/seg$ )
0,2	I	11,8	1,58	1,93	3,60	3,33	0,752
	II	10,8	1,55	2,23	3,11	3,28	0,730
	III	9,9 <sub>6</sub>	1,54	2,60	2,67	3,26	0,723
	IV	9,0 <sub>9</sub>	1,54	3,12	2,22	3,27	0,724
	Promedio:					3,28 ± 0,02	0,732 ± 0,01
2,0	I	15,7	2,08	1,78	3,60	5,65	
	II	12,5	1,79	2,07	3,11	3,84	
	III	10,6	1,64	2,43	2,67	3,51	
	IV	9,0 <sub>4</sub>	1,53	2,91	2,22	3,29	
0,1 (*)	II	9,8 <sub>4</sub>	1,41	2,32	3,11	2,92	
	III	8,9 <sub>4</sub>	1,38	2,71	2,67	2,91	
	IV	8,10	1,37	3,23	2,22	2,90	
1,0 (*)	III	10,2	1,57	2,52	2,67	3,36	
	IV	9,2 <sub>0</sub>	1,56	3,04	2,22	3,33	

(\*) Con gelatina.

Se han calculado valores de  $D$  y promedios sólo en la disolución 0,2 M, la no afectada por la fuerza iónica. Como puede observarse,  $i_{lim}/h_{ef}^{1/2}$  es constante y la desviación media pequeña para  $I_d$  y  $D$ . Los datos en la disolución 2,0 M tienden al valor de la 0,2 M al disminuir la presión de goteo y aumentar la vida de la gota. Los datos en presencia de gelatina confirman estas observaciones, o sea, la aplicabilidad de la ecuación de Ilkovic a fuerza iónica baja y las desviaciones al aumentar la fuerza iónica, acentuada si el goteo es rápido. El valor en torno a 2,91 para  $I_d$  en KOH 0,1 M se separa del deducido en la disolución 0,2 M a causa del efecto de precipitación anteriormente comentado en aquella disolución, si la concentración de Zn(II) es superior a 1 mM.

b) POTENCIALES DE SEMIONDA. Los datos de  $E_{1/2}$  tabulados en las II-1 y II-2 se han representado en escala logarítmica frente a la vida de la gota en las figuras II-9 a y b. Se observa, tanto en el estudio sin gelatina como en su presencia: 1.º, la disminución de los  $E_{1/2}$  en valor absoluto, de modo sensiblemente proporcional con el logaritmo de  $\tau$ ; 2.º, que la pendiente de estas rectas incrementa al aumentar la concentración del electrolito de fondo.

De los datos correspondientes al estudio más completo con Zn(II) —1,35 mM sin supresor— y los obtenidos en la tabla II-1 operando con

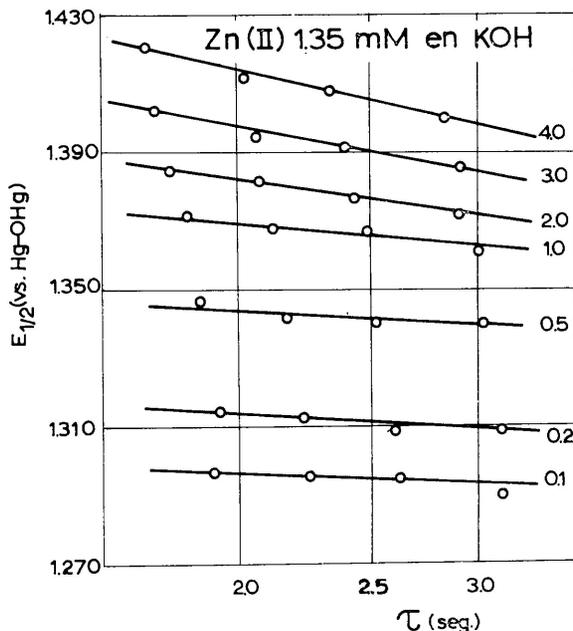


FIG. II-9 a. Zn(II) 1,35 mM en KOH a diferente vida de gota en ausencia de supresor.

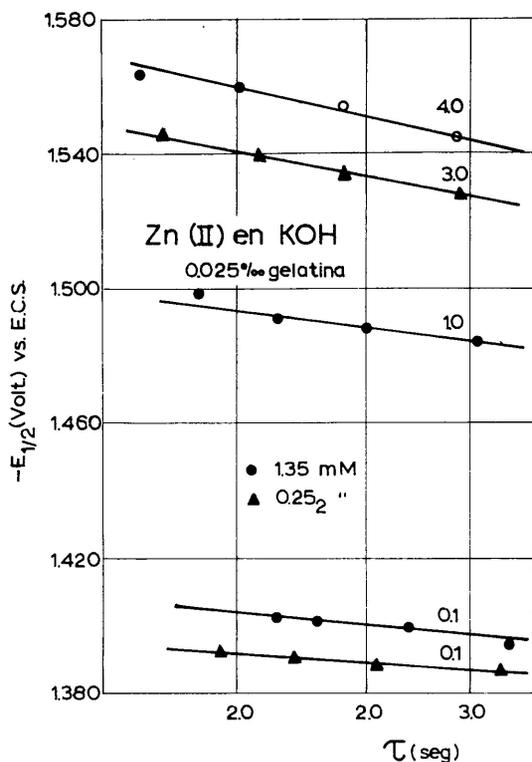


FIG. II-9 b. Zn(II) 0,25<sub>2</sub> y 1,35 mM en KOH a diferente vida de gota en presencia de gelatina.

valores medios de las cuatro concentraciones de Zn(II) ensayadas, interpolados luego o extrapolados en el caso de disoluciones sin supresor, estudiadas a una sola presión de goteo, para que queden referidas a una misma vida de gota  $\tau=3,16$ , se establecen los potenciales de semionda de la tabla II-4, cuya representación gráfica se hace en la figura II-10.

El aumento de los  $E_{1/2}$  (vs. ECS) es sensiblemente proporcional con  $\log c_{\text{KOH}}$ . La línea de potenciales referidos al electrodo de Hg/OHg presenta un crecimiento menos rápido y una especie de discontinuidad entre el intervalo de fuerza iónica 1,0 y 2,0. La diferencia, como comentaremos en la discusión, se debe a la no corrección de los potenciales de unión de líquidos.

c) PARÁMETROS CINÉTICOS. Las líneas de Tomes, al igual que en las ondas anódicas, presentan dos pendientes diferenciadas, mayor en la segunda mitad, lo que indica una mayor irreversibilidad del proceso al aumentar el potencial catódico. Las pendientes de ambas ramas, así

TABLA II-4

Potenciales de semionda y potenciales con  $\tau$

$c_{\text{KOH}}$	Zn(II) 0,25 a 2,7 mM		Zn(II) 1,35 mM	
	$E_{1/2}$ (vs. ECS) mV		$E_{1/2}$ mV (vs. Hg/OHg)	$dE_{1/2}/d \log \tau$ mV
	Sin gelatina	Con gelatina		
0,05	1363 ± 3	1365		
0,10	1387 ± 4	1390	1293	10,2
0,20	1411 ± 2	1421	1309	30,7
0,50	1453 ± 4	1464	1339	35,8
1,0	1484 ± 5	1486	1362	46,0
2,0	1513 ± 4	1515	1370	61,4
3,0	1529 ± 3	1532	1382	79,1
4,0	1544 ± 2	1552	1396	97,2

como los intervalos de tangencia y valores de  $n\alpha$ , deducidos de la ecuación de Kern, figuran en la tabla II-5. Las representaciones gráficas correspondientes pueden verse en las figuras II-11, 12 y 13.

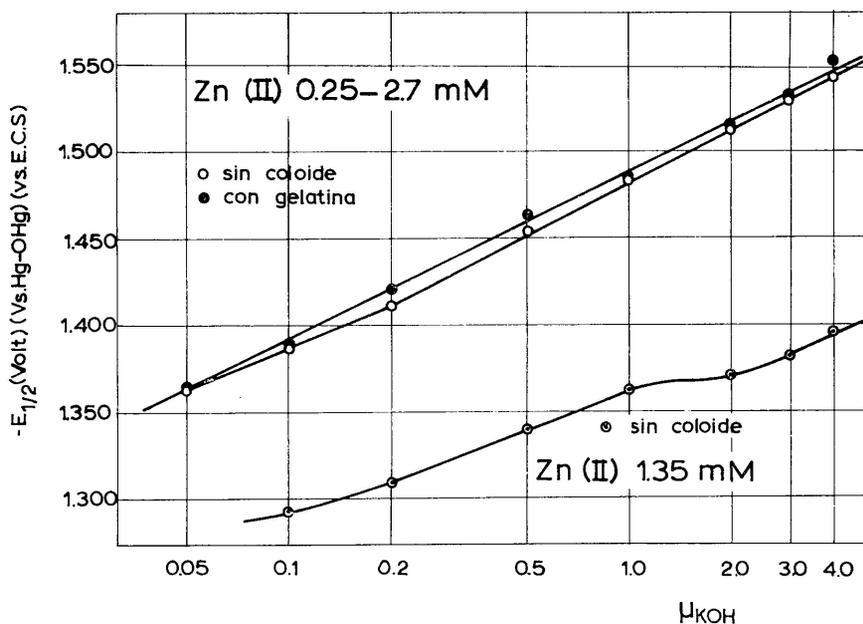


FIG. II-10.  $E_{1/2}$  Zn(II) en función de  $\log c_{\text{KOH}}$  ( $\tau=3,16$  seg).

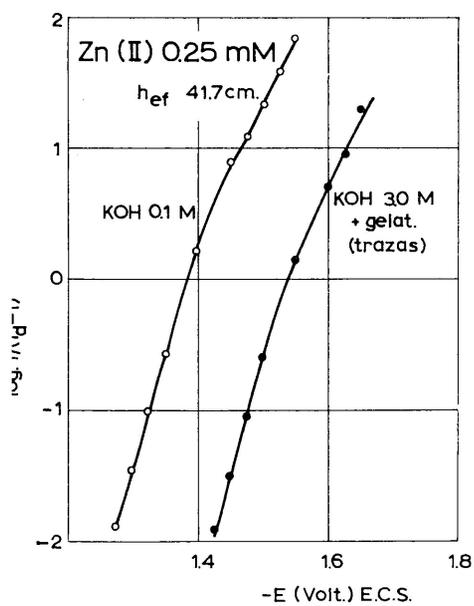


FIG. II-11.

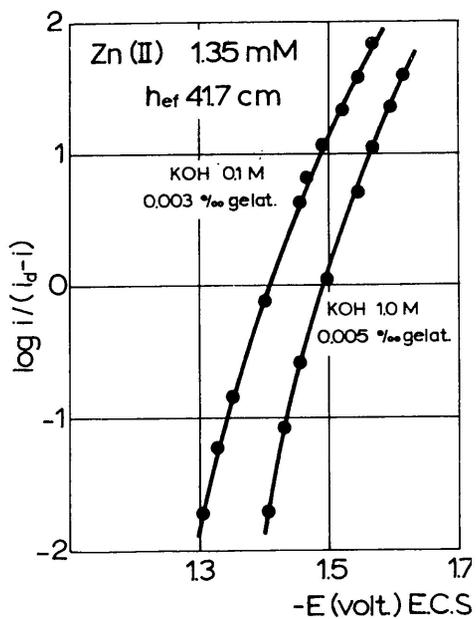


FIG. II-12.

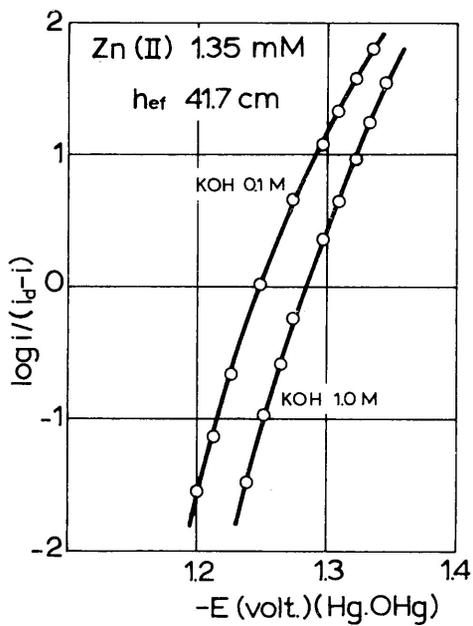


FIG. II-13.

TABLA II-5

Datos de las curvas  $i$ - $V$  del Zn(II) a partir de las líneas  $\log [i/(i_d - i)]$  frente a  $E$

$c_{\text{KOH}}$	$dE/d \log [i/(i_d - i)]$ en mV		$na$	
	$c_{\text{Zn(II)}} = 0,25 \text{ mM}; h_{ef} = 41,7 \text{ cm}; \text{ECS}$			
0,10	54 (-1,27 -1,35)	105 (-1,44 -1,55)	1,09	0,54
3,0 (*)	54 (-1,43 -1,55)	94 (-1,56 -1,65)	1,09	0,66
	$c_{\text{Zn(II)}} = 1,35 \text{ mM}; h_{ef} = 41,7 \text{ cm}; \text{ECS}$			
0,10 (*)	58 (-1,29 -1,38)	100 (-1,46 -1,56)	1,02	0,59
1,0 (*)	37 (-1,39 -1,41)	73 (-1,51 -1,59)	1,60	0,74
	$c_{\text{Zn(II)}} = 1,35 \text{ mM}; h_{ef} = 41,7 \text{ cm}; \text{Hg/OHg/KOH } 1 \text{ M}$			
0,10	56 (-1,18 -1,26)	103 (-1,34 -1,47)	1,05	0,57
1,0	45 (-1,25 -1,28)	82 (-1,38 -1,51)	1,31	0,72

(\*) Valores con gelatina.

### CAPITULO III

#### Zn(Hg) y Zn(II) en $\text{ClO}_4\text{Na}$

El presente estudio se ha realizado con una amalgama 0,90 mM (ondas anódicas) y con disoluciones de Zn(II) 0,753 mM (ondas catódicas), siendo el electrolito de fondo  $\text{ClO}_4\text{Na}$  a las siguientes concentraciones: 0,010, 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 M.

**I. Observaciones sobre la morfología de las ondas.** *Ondas anódicas.* Sin coloide aparecen máximos cuya forma evoluciona al variar la fuerza iónica de un trazado trapezoidal ( $\mu < 0,5$ ) al de tipo triangular más conocido ( $\mu \geq 1$ ) (Fig. III-1). La magnitud de estos máximos disminuye al incrementar la fuerza iónica (dejan de observarse a  $\mu = 4$ ) y al aumentar la vida de la gota (Fig. III-2).

En presencia de gelatina llegan a eliminarse. La concentración necesaria es menor cuanto mayor es la fuerza iónica. La presencia de supresor en exceso afecta claramente la morfología del polarograma, la onda resulta más extendida, rodeándose el codo de la corriente límite (Fig. III-3).

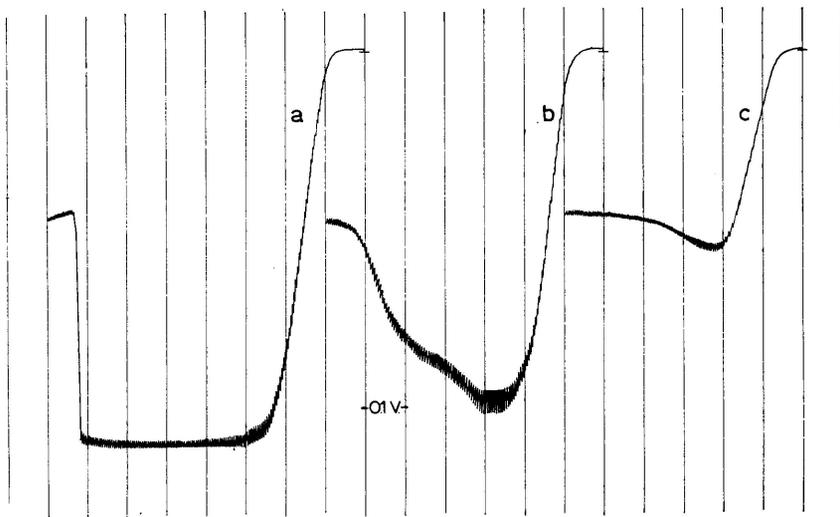


FIG. III-1. Zn(Hg) 0,90 mM,  $h_{ef}$ : 56,7 cm; a)  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,10 M; b)  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,20 M; c)  $\text{ClO}_4\text{Na}$  1,0 M.

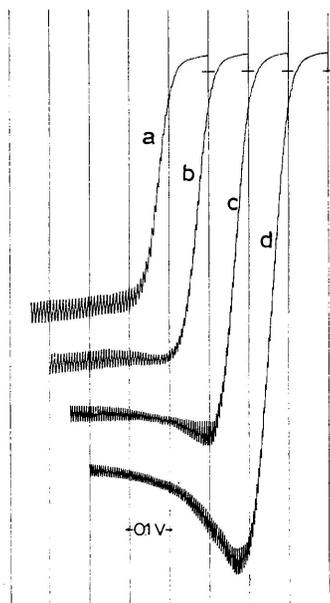


FIG. III-2. Zn(Hg) 0,90 mM en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  1,0 M. a)  $h_{ef}$ : 34,7 cm; b)  $h_{ef}$ : 41,7 cm; c)  $h_{ef}$ : 48,7 cm; d)  $h_{ef}$ : 56,7 cm.

Este efecto es mucho menos apreciable cuando el electrólito de fondo es más concentrado, en especial con vidas de gota largas.

*Ondas catódicas.* No muestran máximos sino a concentraciones de electrólito de fondo tan bajas como 0,01 M (máximo pequeño de tipo

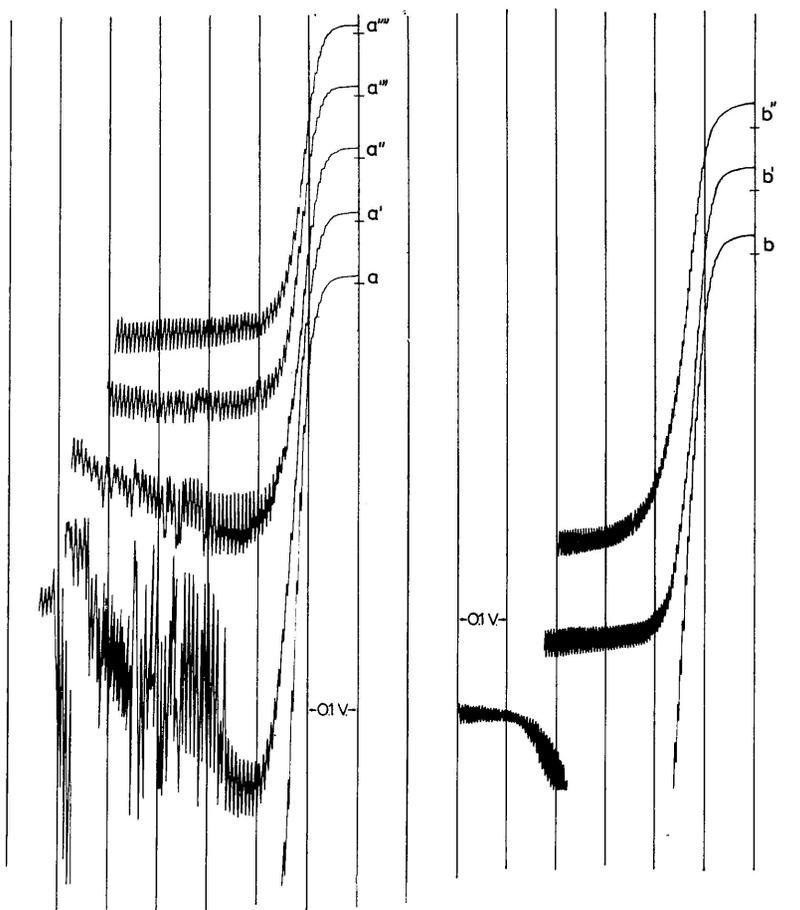


FIG. III-3. Zn(Hg) 0,90 mM. a)  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,10 M ( $h_{ef}=34,7$  cm); a')  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,10 M + 0,012 $\%$  de gelatina; a'')  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,10 M + 0,025 $\%$  de gelatina; a''')  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,10 M + 0,050 $\%$  de gelatina; a''')  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,10 M + 0,075 $\%$  de gelatina; b)  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,50 M ( $h_{ef}=48,7$  cm); b')  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,50 M + 0,025 $\%$  de gelatina; b'')  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,50 M + 0,075 $\%$  de gelatina.

triangular). Las ondas tienen un trazado bien definido a fuerzas iónicas bajas ( $\mu \leq 0,2$ ). La simetría se pierde progresivamente al aumentar la fuerza iónica (la corriente límite no se estabiliza y el codo se redondea). (Fig. III-4, grupo a).

El máximo citado desaparece con gelatina. La presencia de este supresor influye de modo distinto en cada uno de estos grupos de polarogramas. A fuerza iónica baja ( $\mu < 0,2$ ) los polarogramas no manifiestan cambio alguno apreciable; no obstante, cuando  $\mu \geq 0,2$  la gelatina hace dis-

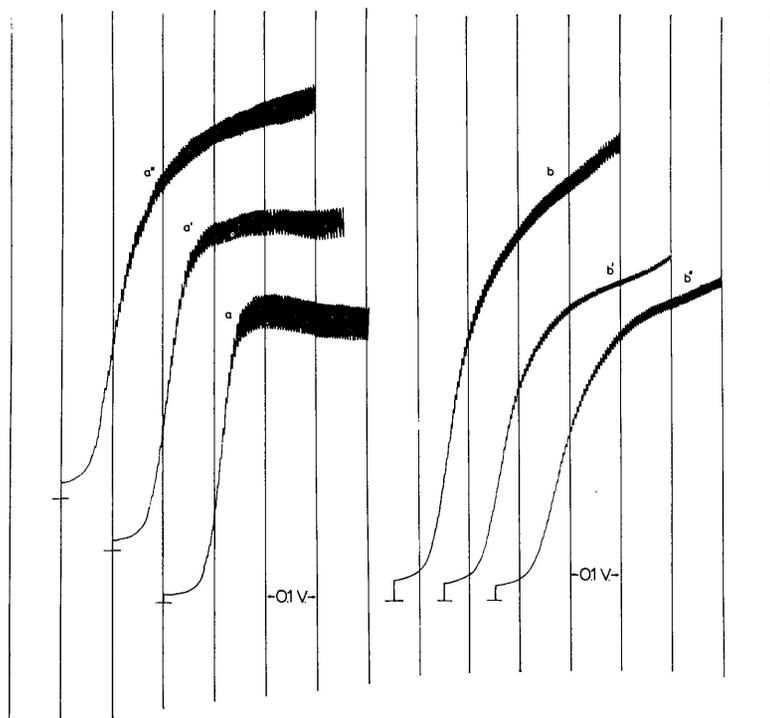


FIG. III-4. Zn(II) 0,75<sub>3</sub> mM. a) ClO<sub>4</sub>Na 0,050 M ( $h_{ef}=48,7$  cm); a') ClO<sub>4</sub>Na 0,50 M ( $h_{ef}=48,7$  cm); a'') ClO<sub>4</sub>Na 2,0 M ( $h_{ef}=48,7$  cm); b) ClO<sub>4</sub>Na 4,0 M ( $h_{ef}=56,7$  cm); b') ClO<sub>4</sub>Na 4,0 M + 0,025‰ gelatina; b'') ClO<sub>4</sub>Na 4,0 M + 0,050‰ gelatina.

minuir la corriente límite y mejora parcialmente la simetría del polarograma (Fig. III-4 b). El primer efecto es más acentuado cuanto mayor es la fuerza iónica y menor la vida de la gota.

**2. Datos cuantitativos.** En la tabla III-1 se dan los resultados obtenidos operando con la amalgama 0,90 mM (ondas anódicas), así como con disoluciones de Zn(II) 0,75<sub>3</sub> mM (ondas catódicas) en el electrolito de fondo ClO<sub>4</sub>Na. Con tales datos se han hecho representaciones gráficas, sobre las cuales hemos hecho diversas observaciones, que seguidamente comentaremos.

TABLA III-1

$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$	$h_{ef}$	Zn(Hg) 0,90 mM en $\text{ClO}_4\text{Na}$				Zn(II) 0,75 <sub>3</sub> mM en $\text{ClO}_4\text{Na}$				
		$\tau$ (seg)	Gelatina (‰)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios ECS	$\tau$ (seg) (-1,3 V)	Gelatina (‰)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios ECS	
0,010	I	2,83	—	15,8	0,995	2,43	—	6,9 <sub>0</sub>	0,993	
	II	3,94	—	12,0	0,999	2,84	—	6,3 <sub>6</sub>	0,994	
	III					3,32	—	5,5 <sub>0</sub>	0,995	
	IV					3,96	—	5,4 <sub>0</sub>	0,994	
	I	2,93	0,075	14,9	0,981	2,40	0,012	6,9 <sub>6</sub>	0,995	
	I	2,70	0,10	13,9	0,975	2,44	0,025	6,9 <sub>5</sub>	0,996	
	I					2,45	0,050	6,9 <sub>0</sub>	0,996	
	II	3,92	0,050	11,1	0,985					
	III					3,28	0,050	5,8 <sub>2</sub>	0,997	
		I	2,71	—	17,0	0,996				
0,020	II	3,10	—	15,0	0,997					
	III	3,79	—	13,2	1,001					
	IV	4,48	—	10,8	1,004					
	I	2,67	0,050	13,5	0,981					
	I	2,67	0,075	13,0	0,969					
	II	3,10	0,050	12,2	0,980					
	IV	4,20	0,050	9,1 <sub>2</sub>	0,982					
		I	2,90	—	15,7	1,004	2,44	—	7,3 <sub>5</sub>	1,000
		II	3,38	—	13,7	1,005	2,87	—	6,7 <sub>2</sub>	1,001
		III	3,97	—	11,8	1,006	3,33	—	6,0 <sub>0</sub>	1,002
0,050	IV	4,78	—	9,8 <sub>3</sub>	1,008	4,01	—	5,5 <sub>8</sub>	1,002	
	I	2,85	0,050	14,6	0,989	2,44	0,025	7,2 <sub>0</sub>	1,003	
	I	2,80	0,075	14,3	0,986					
	I	2,66	0,10	14,1	0,983					
	II	3,34	0,050	13,1	0,990	2,86	0,025	6,6 <sub>6</sub>	1,003	
	II					2,84	0,050	6,6 <sub>6</sub>	1,006	
	III	3,86	0,050	11,5	0,991	3,31	0,025	6,0 <sub>5</sub>	1,006	
	III	3,65	0,10	11,0	0,984					
	IV	4,60	0,050	9,6 <sub>1</sub>	0,992	4,02	0,025	5,6 <sub>0</sub>	1,006	
	IV					4,01	0,050	5,5 <sub>8</sub>	1,007	
	IV				3,92	0,075	5,5 <sub>8</sub>	1,007		
0,10	I	2,85	—	16,1	1,006	2,38	—	7,0 <sub>5</sub>	0,998	
	II	3,34	—	14,3	1,007					
	III	3,92	—	12,0	1,007	3,26	—	5,8 <sub>2</sub>	0,998	
	IV	4,70	—	10,1	1,008					
	I	2,81	0,075	14,7	0,993	2,42	0,050	6,9 <sub>0</sub>	0,999	
	I	2,69	0,10	14,0	0,988					
	II	3,23	0,075	13,1	0,994					
	III	3,77	0,075	11,4	0,995	3,28	0,025	5,9 <sub>0</sub>	1,000	
	III					3,28	0,050	5,8 <sub>5</sub>	1,000	
	IV	4,70	0,012	10,0	0,998					

TABLA III-1 (Continuación)

$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$	$h_{ef}$	Zn(Hg) 0,90 mM en $\text{ClO}_4\text{Na}$				Zn(II) 0,75 <sub>3</sub> mM en $\text{ClO}_4\text{Na}$			
		$\tau$ (seg)	Gelatina (%)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios ECS	$\tau$ (seg) (-1,3V)	Gelatina (%)	$i_{lim}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios ECS
0,20	IV	4,71	0,025	9,8 <sub>0</sub>	0,997				
	IV	4,65	0,050	9,7 <sub>1</sub>	0,997				
	IV	4,54	0,075	9,4 <sub>2</sub>	0,997				
	I	2,84	—	16,2	1,003	2,42	—	7,6 <sub>8</sub>	1,002
	II	3,30	—	14,6	1,001				
	III	3,85	—	12,5	1,001				
	IV	4,62	—	10,0	1,001	3,95	—	5,7 <sub>0</sub>	1,003
	I	2,73	0,050	14,1	0,981	2,42	0,025	7,2 <sub>5</sub>	1,003
	I	2,61	0,075	13,8	0,963				
	IV	4,14	0,075	9,6 <sub>0</sub>	0,965	3,86	0,025	5,6 <sub>0</sub>	1,003
	I	2,86	—	16,4	0,990	2,40	—	8,5 <sub>5</sub>	1,002
	0,50	II	3,32	—	14,5	0,991	2,80	—	7,4 <sub>0</sub>
III		3,90	—	12,0	0,993				
IV		4,71	—	9,5 <sub>2</sub>	0,993	3,89	—	5,7 <sub>5</sub>	1,004
I		2,84	0,025	14,6	0,986	2,41	0,025	7,2 <sub>6</sub>	1,003
I						2,40	0,050	7,0 <sub>8</sub>	1,008
II		3,29	0,025	13,5	0,986	2,79	0,025	6,7 <sub>8</sub>	1,005
II		3,24	0,050	13,0	0,986				
II		3,09	0,075	12,7	0,968				
III		3,88	0,025	11,5	0,988				
IV		4,66	0,025	9,4 <sub>0</sub>	0,989	3,87	0,025	5,6 <sub>4</sub>	1,005
IV		4,32	0,075	9,1 <sub>1</sub>	0,967	3,87	0,050	5,5 <sub>2</sub>	1,010
1,0		I	2,84	—	16,0	0,982			
	II	3,32	—	14,1	0,983				
	III	3,88	—	11,9	0,985				
	IV	4,66	—	9,7 <sub>3</sub>	0,986				
	I	2,84	0,012	14,4	0,979				
	I	2,85	0,025	14,0	0,979				
	I	2,73	0,075	13,5	0,952				
	II	3,33	0,012	12,8	0,981				
	III	3,86	0,012	11,5	0,982				
	III	3,85	0,025	11,3	0,981				
	IV	4,64	0,012	9,3 <sub>1</sub>	0,985				
	2,0	I	2,80	—	16,2	0,970	2,35	—	9,8 <sub>4</sub>
II		3,33	—	14,2	0,971	2,72	—	8,1 <sub>0</sub>	0,999
III		3,92	—	11,9	0,975	3,20	—	6,3 <sub>6</sub>	0,992
IV		4,70	—	9,8 <sub>0</sub>	0,976	3,81	—	5,7 <sub>6</sub>	0,993
I		2,79	0,0025	15,7	0,968	2,35	0,012	7,9 <sub>8</sub>	0,998
I		2,79	0,0075	15,0	0,967				
I		2,80	0,012	14,5	0,965				

TABLA III-1 (Continuación)

$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$	$h_{ef}$	Zn(Hg) 0,90 mM en $\text{ClO}_4\text{Na}$				Zn(II) 0,75 <sub>3</sub> mM en $\text{ClO}_4\text{Na}$			
		$\tau$ (seg)	Gelatina (%)	$i_{\text{lim}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios ECS	$\tau$ (seg) (-1,3 V)	Gelatina (%)	$i_{\text{lim}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{1/2}$ voltios ECS
3,0	II					2,75	0,012	6,8 <sub>4</sub>	0,992
	III					3,20	0,012	6,1 <sub>8</sub>	0,990
	III					3,25	0,025	5,8 <sub>8</sub>	0,992
	III					3,24	0,050	5,8 <sub>8</sub>	1,000
	IV	4,72	0,012	9,4 <sub>0</sub>	0,975	3,81	0,012	5,5 <sub>8</sub>	0,992
	IV	4,74	0,025	9,3 <sub>1</sub>	0,969				
	I	2,83	—	16,0	0,959	2,44	—	9,6 <sub>6</sub>	0,989
	II	3,31	—	13,4	0,959				
	III	3,92	—	11,6	0,960	3,33	—	6,6 <sub>0</sub>	0,984
	IV	4,69	—	9,6 <sub>1</sub>	0,960				
	I	2,82	0,025	14,1	0,954	2,46	0,025	7,2 <sub>6</sub>	0,990
	I	2,75	0,075	13,8	0,935	2,48	0,050	6,7 <sub>8</sub>	0,996
	II	3,29	0,025	13,2	0,955				
	III					3,34	0,025	5,9 <sub>4</sub>	0,988
	III					3,34	0,050	5,7 <sub>6</sub>	0,995
	IV	4,64	0,025	9,4 <sub>2</sub>	0,956				
4,0	I	2,80	—	15,5	0,947	2,42	—	8,0 <sub>4</sub>	0,969
	IV					3,92	—	5,4 <sub>6</sub>	0,968
	I					2,42	0,025	6,5 <sub>4</sub>	0,971
	I					2,44	0,050	6,2 <sub>4</sub>	0,975
	IV					3,93	0,025	5,2 <sub>2</sub>	0,970
	IV					3,93	0,050	4,8 <sub>6</sub>	0,975

a) CORRIENTE LÍMITE Y CONSTANTE DE DIFUSIÓN. *Ondas anódicas.* La figura III-5, en la que se representan las corrientes límites frente a la fuerza iónica a cada una de las presiones de goteo habituales en nuestro trabajo, nos pone de manifiesto que las  $i_{\text{lim}}$  pueden considerarse prácticamente independientes de la fuerza iónica del electrólito de fondo, ya que las fluctuaciones que se observan en algunas disoluciones estimamos pueden atribuirse a errores experimentales. La presencia de gelatina rebaja en todos los casos las  $i_{\text{lim}}$  y en un grado que depende de la concentración de supresor añadida. Observamos también que el efecto de la gelatina se hace menos acentuado al disminuir la presión de goteo.

Los valores medios de las  $i_{\text{lim}}$  para cada  $h_{ef}$ , deducidos gráficamente (líneas de la figura III-5), son los dados en la tabla III-2. Con ellos hemos analizado la influencia de la presión de goteo. En la figura III-6 se comprueba que  $i_{\text{lim}}$  varía proporcionalmente con la raíz cuadrada de la

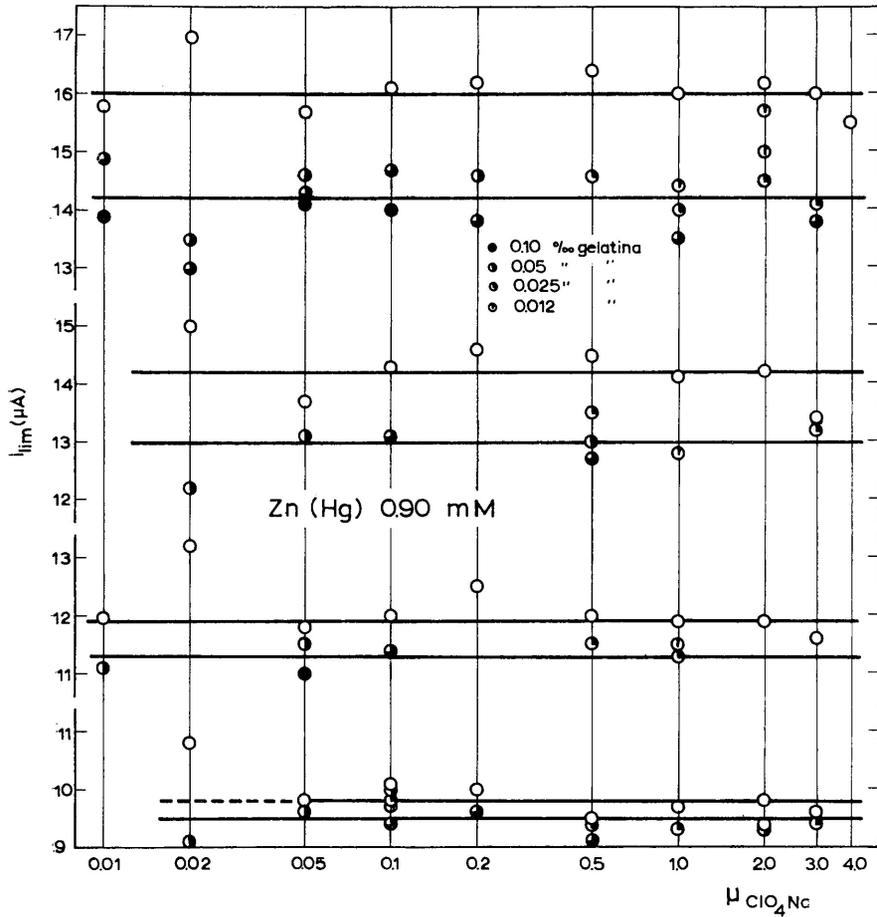


FIG. III-5.  $i_{lim}$  Zn(Hg) 0,90 mM en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ .

TABLA III-2

$\bar{i}_{lim}$  ( $\mu\text{A}$ ) Zn(Hg) 0,90 mM en  $\text{ClO}_4\text{Na}$

$h_{ef}$ (cm)	$\bar{i}_{lim}$		$\bar{i}_{lim}/h_{ef}^{1/2}$	
	Sin gelatina	Con gelatina	Sin gelatina	Con gelatina
56,7	16,0	14,2	2,12	1,89
48,7	14,2	13,0	2,03	1,86
41,7	12,0	11,3	1,86	1,75
34,7	9,8 <sub>0</sub>	9,5 <sub>0</sub>	1,65	1,61

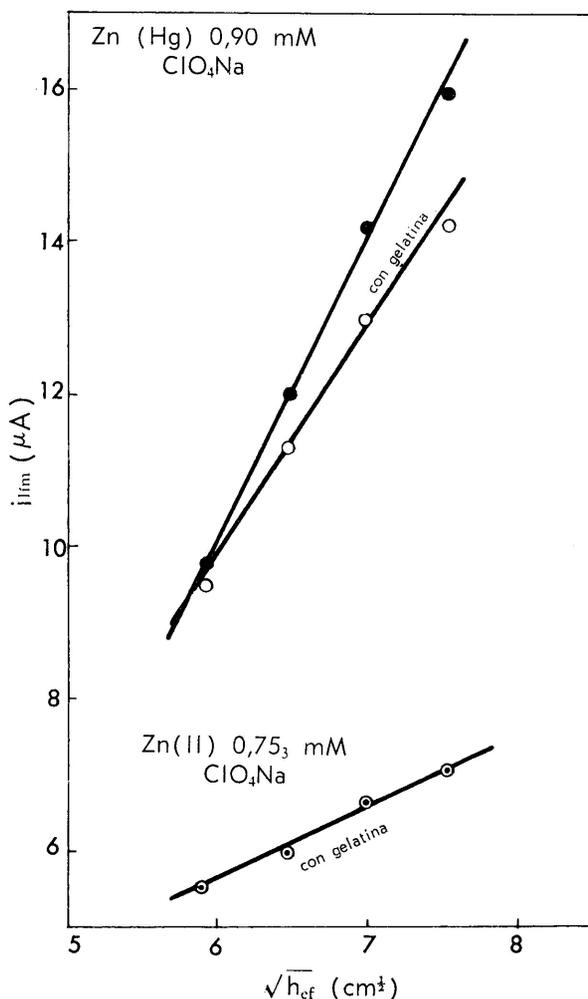


FIG. III-6.  $\bar{i}_{lim}$  frente a  $h_{ef}^{1/2}$  en ClO<sub>4</sub>Na.

altura eficaz de mercurio, si bien los puntos no están alineados con el origen, lo que, por otra parte, explica la no constancia de la relación  $\bar{i}_{lim}/h_{ef}^{1/2}$ . Tal resultado demuestra que la oxidación del Zn en electrodos amalgamados frente a ClO<sub>4</sub>Na, al igual que hemos visto ocurre en KOH, no sigue la ecuación de Ilkovic. Debe señalarse, no obstante, que la desviación es menor si se opera en presencia de gelatina. Las intersecciones de ambas rectas con los ejes son asimismo comparables a las obtenidas en el estudio de esta amalgama frente a disoluciones de KOH.

Los valores son:

	Sin gelatina	Con gelatina
$(\bar{i}_{lim})_{h_{ef}^{1/2}=0}$	-13,3	-7,50
$(h_{ef}^{1/2})_{\bar{i}_{lim}=0}$	3,40	2,55

Los resultados obtenidos para  $I_d$  y  $D$  figuran en la tabla III-3 para las alturas eficaces 56,7 cm y 34,7 cm (I y IV, respectivamente), valores extremos utilizados en nuestro trabajo.

TABLA II-3

Características difusivas del Zn(Hg) 0,90 mM en disolución de  $\text{ClO}_4\text{Na}$

$h_{ef}$	Gelatina (%)	$i_{lim}/0,90$	$\tau$ (seg)	$m$ (mg/seg)	$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /seg)	$I_d$
I		17,8	2,84	3,60	2,75	6,36
IV		10,9	4,70	2,22	1,62	4,89
I	$\leq 0,075$	15,8	2,72	3,60	2,19	5,68
IV	$\leq 0,050$	10,6	4,70	2,22	1,52	4,74

*Ondas catódicas.* La magnitud de la corriente límite, en las diversas condiciones ensayadas, se representan en la figura III-7. La dispersión de valores es mínima en todos los casos, por lo que el análisis de estos datos permite establecer los siguientes hechos sobre la reducción del Zn(II):

1.º La  $i_{lim}$  varía con la fuerza iónica del medio en ausencia de coloide, siendo muy apreciable este efecto cuanto más corta es la vida de la gota.

2.º La  $i_{lim}$  tiende a estabilizarse, haciéndose independiente de la fuerza iónica del medio en un intervalo amplio al añadir gelatina a concentraciones usuales en polarografía.

3.º La diferencia entre las  $i_{lim}$ , con o sin gelatina, tiende a desaparecer al disminuir la presión de flujo sobre el mercurio, es decir, con vidas de gota largas.

4.º Las  $i_{lim}$ , en ausencia de gelatina, pasan por un máximo relativo, aproximadamente a fuerza iónica 2,0.

Tales resultados, en ausencia de supresor, son concordantes con los obtenidos en los estudios con KOH.

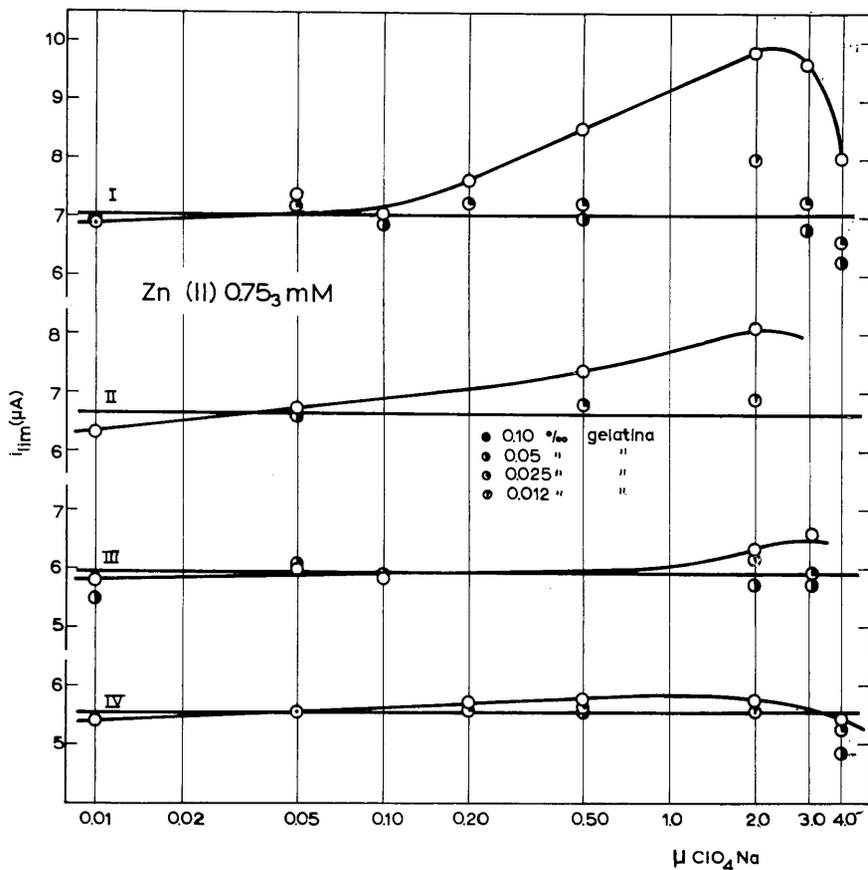


FIG. III-7.  $i_{lim}$  Zn(II) 0,75<sub>3</sub> mM en ClO<sub>4</sub>Na.

En la tabla III-4 damos los valores medios de  $i_{lim}$  en presencia de gelatina, deducidos de la figura III-7 para cada  $h_{ef}$ , y la relación  $\bar{i}_{lim}/h_{ef}^{1/2}$ . Como puede observarse en los datos tabulados y en la representación

TABLA III-4

$\bar{i}_{lim}$  del Zn(II) 0,75<sub>3</sub> mM en ClO<sub>4</sub>Na

$h_{ef}$ (cm)	$\bar{i}_{lim}$ ( $\mu$ A)	$\bar{i}_{lim}/h_{ef}^{1/2}$
56,7	7,05	0,93 <sub>6</sub>
48,7	6,62	0,94 <sub>8</sub>
41,7	5,97	0,92 <sub>4</sub>
34,7	5,55	0,94 <sub>2</sub>



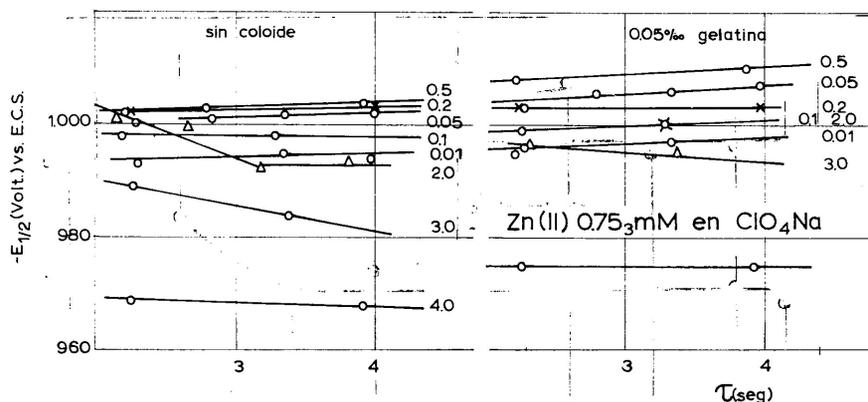


FIG. III-9.  $E_{1/2}$  Zn(II) 0,75<sub>3</sub> mM a diferentes  $\tau$ .

a) Los  $E_{1/2}$  son prácticamente independientes de  $\tau$  en el proceso catódico, pero muestran tendencia a aumentar en valor absoluto con el proceso anódico.

b) El crecimiento de los  $E_{1/2}$  en el proceso anódico es sensiblemente proporcional con  $\log \tau$ . La magnitud de la pendiente de estas líneas no está relacionada muy claramente con la fuerza iónica, si bien no supera en ningún caso los 5 mV/seg.

c) La presencia de gelatina modifica los  $E_{1/2}$ . El desplazamiento es opuesto en ambos procesos: en la reducción los  $E_{1/2}$  se hacen más negativos y en la oxidación menos negativos.

d) La importancia del desplazamiento de los  $E_{1/2}$  es mayor en las ondas anódicas e incrementa con la concentración de gelatina presente.

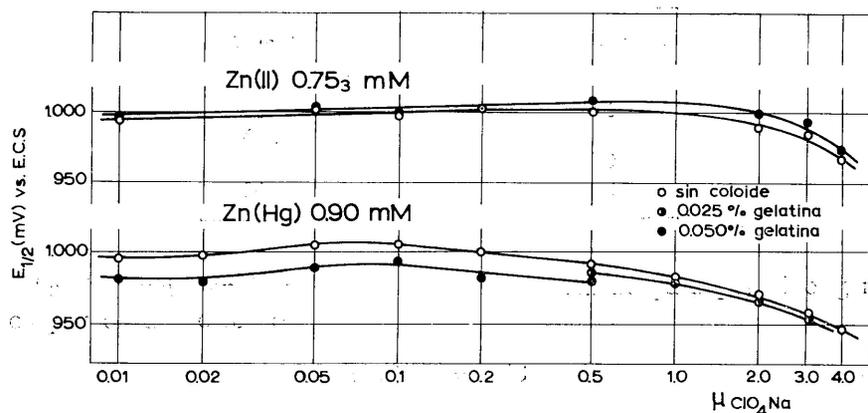


FIG. III-10.  $E_{1/2}$  en función de  $\log c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$  ( $\tau=3,16$  seg).

TABLA III-6

Potenciales de semionda y dependencia con  $\mu$ .

$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$	Zn(Hg) 0,90 mM		Zn(II) 0,75 <sub>3</sub> mM	
	$E_{1/2}$ V (vs. ECS)		$E_{1/2}$ V (vs. ECS)	
	Sin gelatina	Gelatina 0,050 ‰ (* ) 0,025 ‰	Sin gelatina	Gelatina 0,050 ‰
0,010	0,996	0,982	0,994	0,997
0,020	0,998	0,980		
0,050	1,005	0,990	1,001	1,005
0,10	1,007	0,994	0,998	1,000
0,20	1,001	0,982	1,003	1,003
0,50	0,992	0,980 (*) 0,987	1,003	1,009
1,0	0,983	(*) 0,980		
2,0	0,971	(*) 0,966	0,990	1,000
3,0	0,959	(*) 0,955	0,985	0,995
4,0	0,947		0,968	0,975

TABLA III-7

Datos de las curvas  $i$ - $E$  del Zn en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  a partir de las líneas  $\log [i/(i_d-i)]$  frente a  $E$ .

$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$ M	Gelatina (‰)	$dE/d \log [i/(i_d-i)]$ mV		$n$	$n(1-\alpha)$ $n \cdot \alpha$
Zn(Hg) 0,90 mM; $h_{ef}=34,7$ , (*) $h_{ef}=41,7$					
0,50	0,025	32 (-1,01 -1,05)	49 (-0,91 -0,94)	2	1,20
1,0	0,013	33 (-0,98 -1,03)	53 (-0,91 -0,94)	2	1,12
3,0	0,025	37 (-0,95 -1,00)	70 (-0,85 -0,91)	2	0,84
1,0 (*)	—	32 (-0,98 -1,04)	66 (-0,91 -0,93)	2	0,90
1,0 (*)	0,013	32 (-0,98 -1,04)	71 (-0,90 -0,92)	2	0,83
1,0 (*)	0,025	35 (-0,97 -1,04)	73 (-0,89 -0,91)	2	0,81
Zn(Hg) 0,75 <sub>3</sub> mM; $h_{ef}=34,7$ , (*) $h_{ef}=41,7$					
0,05	—	25 (-0,95 -1,05)	25 (-0,95 -1,05)	2	2
0,20	—	27 (-0,96 -1,02)	31 (-1,02 -1,05)	2	2
2,0	—	21 (-0,95 -0,97)	71 (-1,06 -1,12)	2	0,83
2,0 (*)	—	23 (-0,95 -0,97)	117 (-1,07 -1,12)	2	0,50
2,0 (*)	0,013	27 (-0,95 -0,98)	90 (-1,05 -1,13)	2	0,65
2,0 (*)	0,025	35 (-0,95 -0,99)	93 (-1,07 -1,13)	2	0,64
2,0 (*)	0,050	35 (-0,95 -0,99)	93 (-1,07 -1,13)	2	0,64

La variación de los potenciales de semionda con la concentración de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  se da en la tabla III-6 y su correspondiente representación gráfica en la figura III-10. Se han tomado valores interpolando a una misma vida de gota ( $\tau=3,16$  seg).

Todos estos resultados confirman la casi-reversibilidad polarográfica del sistema  $\text{Zn(II)-Zn(Hg)}$  en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , en especial al iniciar el equilibrio en el electrodo de gotas con  $\text{Zn(II)}$ . Es también de señalar a este respecto que la separación de los  $E_{1/2}$  anódico y catódico es del orden de unos pocos milivoltios en las concentraciones medias de  $\text{ClO}_4\text{Na}$ . La irreversibilidad es más acusada en el proceso anódico y, en general, cuando la fuerza iónica del medio se eleva.

c) PARÁMETROS CINÉTICOS. Las figuras III-11 y III-12 muestran las líneas de Tomes de un grupo de polarogramas seleccionados a fin de comprobar el efecto que ejerce sobre la cinética del proceso, tanto

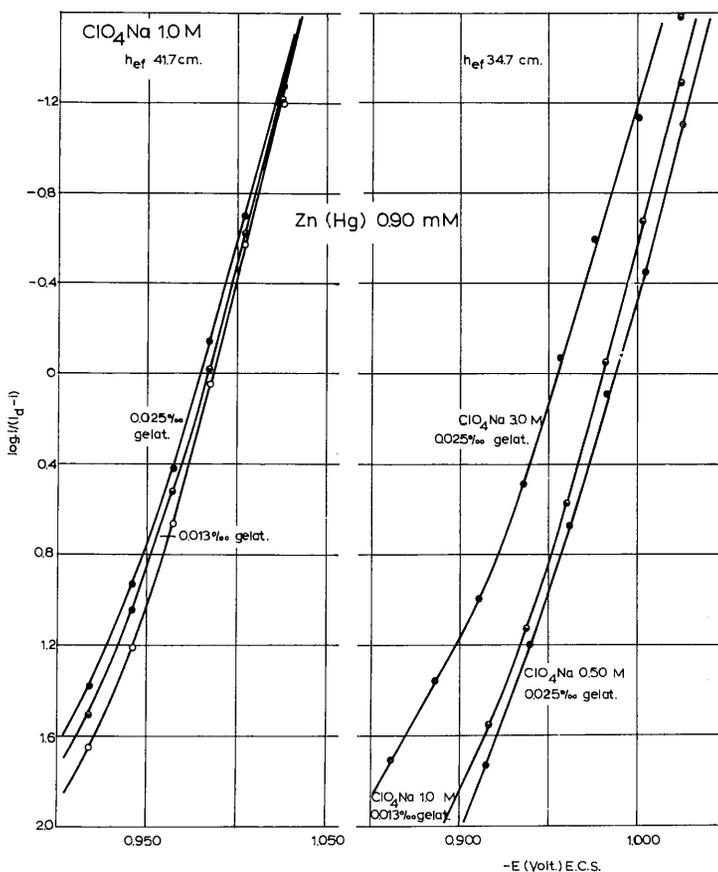


FIG. III-11.

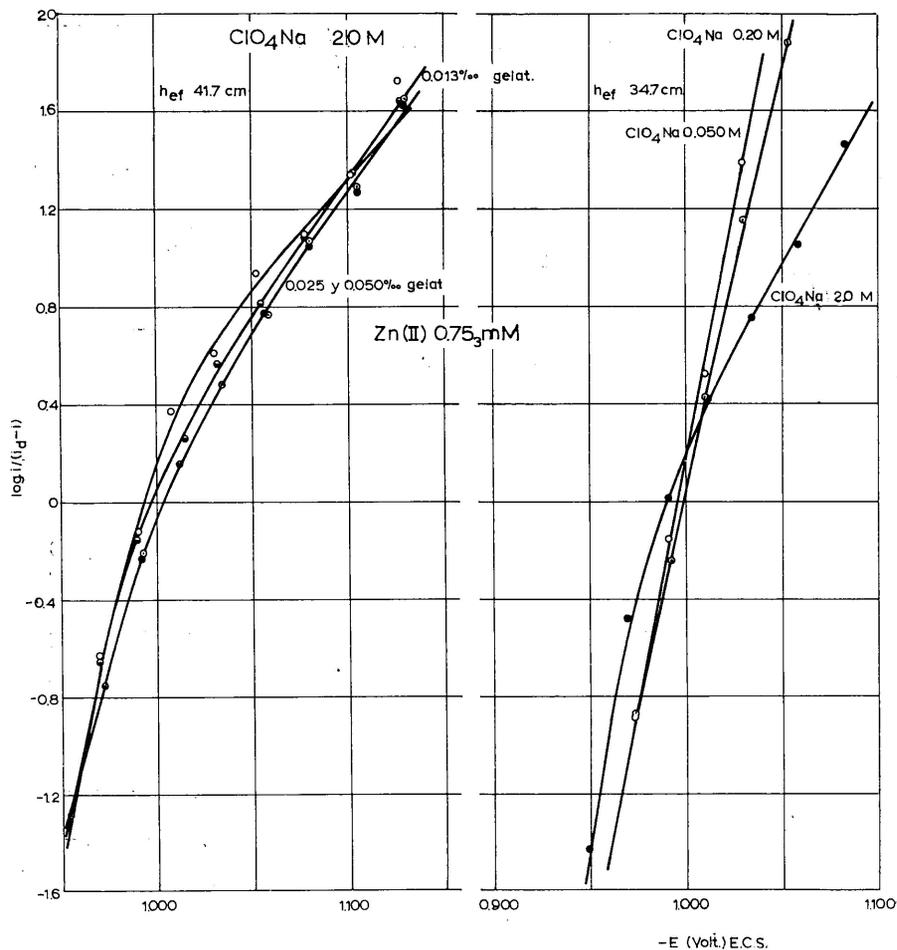


FIG. III-12.

anódico como catódico, la fuerza iónica y la presencia de supresor a diferentes concentraciones. El estudio de las pendientes de estas curvas se resume en la tabla III-7. Puede observarse que tanto en el proceso anódico como en el catódico la reacción está regida preferentemente por la difusión, el valor de la primera pendiente responde a una reacción bielectrónica reversible polarográficamente, no obstante, al aumentar la velocidad de reacción y aproximarse al valor que impone la corriente límite, se hace patente el control que también ejerce en el mecanismo de la reacción la velocidad de transferencia electrónica. La desviación de la reversibilidad se acentúa al aumentar la fuerza iónica, la concentración de gelatina y la presión de goteo.

PARTE IV  
RESUMEN Y DISCUSION DE RESULTADOS

El fraccionamiento en apartados y las diversas consideraciones sobre las que hemos planteado el estudio del sistema Zn(Hg)-Zn(II) hace necesaria una recopilación que conjunta los resultados para obtener una visión coherente del problema y proceder a su discusión.

**A) CORRIENTES LIMITES:**

**Ondas anódicas.** Se ha comprobado la proporcionalidad entre las alturas de onda y la concentración de sustancia electroactiva. Aunque en las amalgamas de Zn hay precedentes acerca de esta proporcionalidad, las conclusiones se han obtenido con pocos datos experimentales y, por lo general, en dominio de concentraciones de Zn relativamente alto, en el cual, si bien una pérdida de concentración es poco apreciable, los límites superan a los usuales en polarografía. En el presente trabajo se ha cubierto un intervalo de concentraciones de amalgamas diluidas, el cual ofrece mayores dificultades experimentales.

Kemula (1) cita de forma fragmentaria el efecto de la concentración del electrolito de fondo sobre la magnitud de la corriente límite. Nosotros podemos afirmar, después de los estudios con diez concentraciones de KOH y de  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , que el valor de la corriente límite no es afectado notablemente por la fuerza iónica del medio en el que se produce la oxidación de las amalgamas estudiadas. Tan sólo en el caso de las disoluciones 0,02 M se observan resultados discrepantes, en especial con las amalgamas más concentradas.

Las corrientes límites que tomamos como resultado del estudio en cada amalgama poseen, por lo expuesto, un carácter de magnitud media válido para un amplio dominio de fuerza iónica del electrolito de fondo. En la figura 1' se representan conjuntamente nuestros resultados para las  $i_{\text{lím}}$  en KOH a las cuatro presiones de mercurio y concentraciones de amalgama estudiadas. Como puede observarse, los puntos definen rectas bien alineadas con el origen.

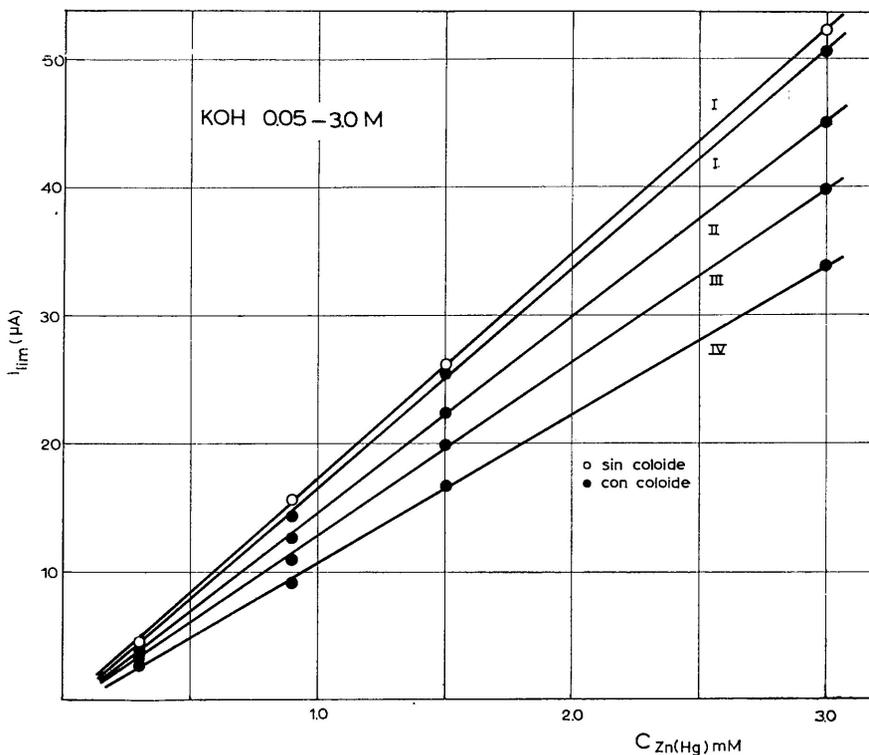


FIG. 1'.

¿Y qué ocurre si se cambia el electrólito de fondo? El siguiente cuadro nos dará la respuesta; en él se dan los valores de  $i_{lim}/0,90$  para la amalgama 0,90 mM:

$h_{ef}$	Sin supresor		Con supresor	
	KOH	$ClO_4Na$	KOH	$ClO_4Na$
56,7	17,3	17,8	15,9	15,8
48,7	15,1	15,8	14,0	14,4
41,7	13,1	13,3	12,2	12,5
34,7	10,5	10,9	10,2	10,6

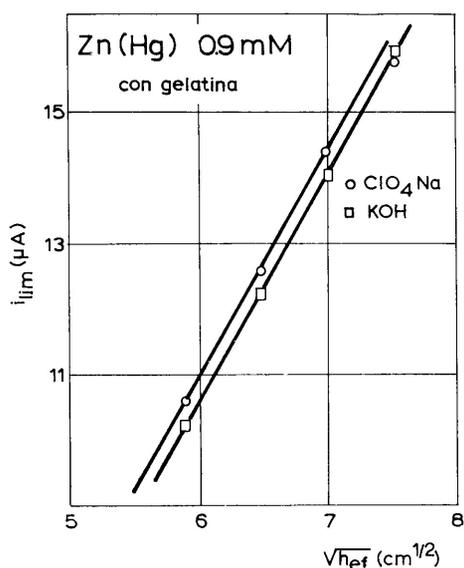
Se puede observar que las diferencias son sólo del orden del 4% en ausencia de supresor e inferiores al 3% en presencia de coloide. Dado que los productos de oxidación anódica del Zn son muy diferentes de uno a otro electrólito de fondo y que las diferencias señaladas pueden estimarse dentro de las oscilaciones que originan los supresores de má-

ximos, estimamos que lo dicho para la fuerza iónica puede generalizarse para la naturaleza del electrólito de fondo. En una palabra: *la oxidación del Zn(Hg) tiene lugar con una velocidad límite que es independiente del electrólito de fondo y de su concentración.*

Lo anteriormente afirmado está de acuerdo con una ecuación para el proceso de oxidación del tipo de la de Ilkovic:

$$i_{lim} = k \cdot D_{Zn(Hg)}^{1/2} \cdot c_{Zn(Hg)}$$

De hecho, aunque la linealidad con la concentración de Zn debe relacionarse con el control de la velocidad de oxidación por el transporte de éste a la superficie electródica en flujo difusivo, no es suficiente prueba



de la validez de la ecuación completa,  $k = f(m^{2/3}t^{1/6})$ , sin otros estudios en los que se analice la dependencia entre el valor de  $i_{lim}$  y el de las magnitudes capilares. Como es sabido, la proporcionalidad de  $i_{lim}$  con  $m^{2/3}t^{1/6}$  resulta equivalente a la proporcionalidad entre  $i_{lim}$  y  $h_{ef}^{1/2}$ . Nuestros resultados, variando las presiones de flujo de amalgama, nos llevan en todos los casos a la conclusión de que la proporcionalidad encontrada no es la prevista por la ecuación de Ilkovic. La representación de  $i_{lim}$  frente a  $h_{ef}^{1/2}$  da en todas las amalgamas líneas rectas, que al ser extrapoladas muestran abscisas en el origen próximas a 3, a la que corresponde una altura de 9 cm. Dicha regularidad se pone de manifiesto mejor al analizar la función  $i_{lim}/c_{Zn(Hg)}$  frente a  $h_{ef}^{1/2}$ . Los datos que tabulamos y que corresponden a estudios con supresor, confirman que las pendien-

tes de estas nuevas rectas poseen, con muy ligera desviación, el mismo valor ( $3,48 \pm 0,03$ ), desplazándose la ordenada en el origen al variar la concentración de la amalgama.

$c_{Zn(Hg)}$	$i_{lim}/c_{Zn(Hg)}$				Pendiente	Ordenada en el origen
	I	II	III	IV		
0,3 mM	14,7	12,5	10,8	8,8 <sub>3</sub>	3,51	-11,9
0,9 mM	15,9	14,0	12,2	10,2	3,47	-10,2
1,5 mM	16,9	14,9	13,1	11,1	3,51	-9,6
3,0 mM	16,9	15,1	13,3	11,3	3,42	-8,8
				Promedio ...	$3,48 \pm 0,03$	

Obtenemos de este modo la siguiente ecuación entre  $i_{lim}$  y la altura de mercurio:

$$i_{lim} = [(3,48 \pm 0,03)h_{cf}^{1/2} - b]c_{Zn(Hg)}$$

válida para cada amalgama si se conoce el valor correspondiente de  $b$ .

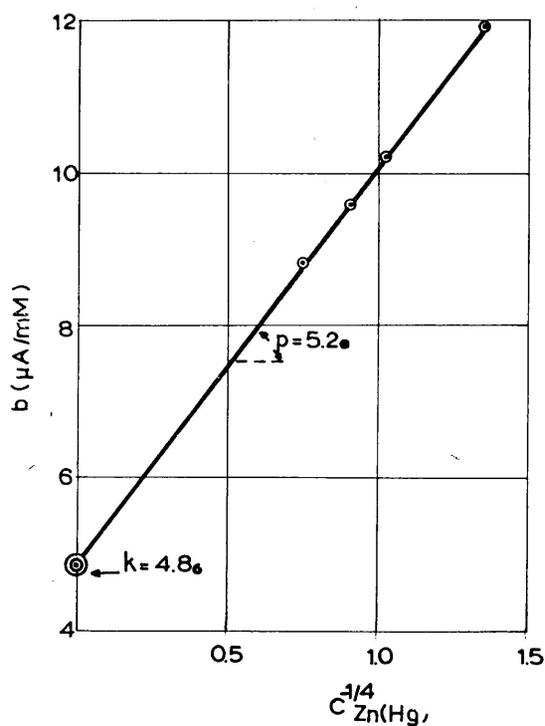


FIG. 2.

En el intento de generalizar el resultado hemos encontrado que las ordenadas en el origen,  $b$ , pueden expresarse con bastante exactitud por una función lineal del tipo

$$b = k + p \cdot c_{\text{Zn(Hg)}}^{-1/4}$$

como puede observarse en la figura 2'. A partir de esta representación hemos deducido los valores de las constantes  $k$  y  $p$ . Resulta así la ecuación general:

$$i_{\text{lim}} = (A \cdot h_{\text{ef}}^{1/2} - k - p \cdot c_{\text{Zn(Hg)}}^{-1/4}) c_{\text{Zn(Hg)}}$$

en la que  $A = 3,48 \pm 0,03$ ;  $k = 4,86 \pm 0,03$ ;  $p = 5,20 \pm 0,03$ .

Este tipo de ecuación explica el por qué las constantes de difusión  $I_d$ , deducidas de la ecuación de Ilkovic, son diferentes, tanto al variar la concentración de la amalgama como al pasar de una presión de goteo a otra. Como consecuencia, los coeficientes de difusión muestran estas mismas oscilaciones. He aquí un resumen comparativo de estas magnitudes:

$h_{\text{ef}}$	$c_{\text{Zn(Hg)}}$	Electrólito de fondo	Supresor %	$I_d$	$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /seg)
I	0,3 mM	KOH	—	5,59	2,1 <sub>2</sub>
	0,9 »	KOH	—	6,2 <sub>4</sub>	2,6 <sub>4</sub>
	0,9 »	ClO <sub>4</sub> Na	—	6,3 <sub>6</sub>	2,7 <sub>5</sub>
	1,5 »	KOH	—	6,2 <sub>8</sub>	2,6 <sub>8</sub>
	3,0 »	KOH	—	6,3 <sub>1</sub>	2,7 <sub>1</sub>
	0,3 »	KOH	0,025 gelatina	5,2 <sub>7</sub>	1,9 <sub>0</sub>
	0,9 »	KOH	1,6 goma arábica	5,6 <sub>7</sub>	2,2 <sub>0</sub>
	0,9 »	ClO <sub>4</sub> Na	0,075 gelatina	5,6 <sub>8</sub>	2,1 <sub>9</sub>
	1,5 »	KOH	0,54 goma arábica	6,0 <sub>5</sub>	2,4 <sub>8</sub>
	3,0 »	KOH	1,1 » »	6,0 <sub>5</sub>	2,4 <sub>8</sub>
IV	0,3 »	KOH	—	4,1 <sub>8</sub>	1,1 <sub>8</sub>
	0,9 »	KOH	—	4,7 <sub>8</sub>	1,5 <sub>5</sub>
	0,9 »	ClO <sub>4</sub> Na	—	4,8 <sub>9</sub>	1,6 <sub>2</sub>
	0,3 »	KOH	0,025 gelatina	4,0 <sub>1</sub>	1,0 <sub>9</sub>
	0,9 »	KOH	1,6 goma arábica	4,6 <sub>4</sub>	1,4 <sub>6</sub>
	0,9 »	ClO <sub>4</sub> Na	0,050 gelatina	4,7 <sub>4</sub>	1,5 <sub>2</sub>
	1,5 »	KOH	0,54 goma arábica	5,0 <sub>4</sub>	1,7 <sub>2</sub>
	3,0 »	KOH	1,1 » »	5,1 <sub>3</sub>	1,7 <sub>9</sub>

La discusión del cuadro precedente posee un marcado interés. En él se muestran cómo influyen sobre las magnitudes difusivas  $I_d$  y  $D$  las distintas condiciones de trabajo polarográficas. La de mayor efecto, como era de esperar, es el cambio de las variables capilares, representadas aquí

por las dos series de valores correspondientes a las presiones de flujo I y IV, extremas en nuestro trabajo. Ocurre que tal cambio en  $h_{ef}$  determina un incremento de  $I_d$  y  $D$  del orden de un 90%, lo que equivale a un incremento aparente—como lo califica Babkin (2)—de la concentración de la amalgama del mismo orden.

Un efecto importante sobre las magnitudes difusivas es la concentración de Zn en la amalgama. En las muy diluidas la disminución puede llegar a ser hasta de un 25%. A medida que aumenta la concentración se nota una cierta tendencia a la saturación, estabilizándose prácticamente los valores a partir de la 1,5 mM.

La presencia de coloides rebaja en todos los casos las magnitudes difusivas en un orden del 10%.

Los coeficientes de difusión medidos por otras técnicas experimentales por Weischedel (3) y por Chovnik (4) son  $1,67 \cdot 10^{-5}$  y  $1,9 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg, respectivamente. Los resultados de Furman y Cooper (5) están de acuerdo con el primero. Las condiciones de trabajo de estos autores corresponden a amalgamas 1 mM y 3,8 mM, siendo las características capilares semejantes a las nuestras en la altura de mercurio IV. Por lo cual este valor es análogo a los nuestros en presencia de supresor. El dato de Tocktein (6), por vía polarográfica en presencia de supresor,  $1,5 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> por segundo<sup>-1</sup>, hace suponer unas condiciones de trabajo (concentración de la amalgama y presión de flujo) diferentes de las de Furman y Cooper. Aún más bajo es el valor que encuentran Behr y col. (7), aplicando la ecuación de Ilkovic,  $D = 1,35 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg, que debe atribuirse al empleo por estos autores de capilares de flujo de mercurio menor que el de nuestra altura IV.

**Ondas catódicas.** El coloide ejerce un papel de nivelador de la corriente de difusión dentro de ciertos límites de concentración. En tales condiciones, tanto en KOH como en ClO<sub>4</sub>Na, la corriente de difusión es independiente de la fuerza iónica a todas las presiones de mercurio ensayadas.

En ausencia de supresor, el efecto de la fuerza iónica es apreciable. Las  $i_{lim}$  aumentan y pasan por un máximo relativo. Este efecto es del tipo descrito por Krjukowa (8) como máximos de «segunda especie», atribuibles a la agitación del mercurio a consecuencia de la velocidad de flujo. Las circunstancias que los favorecen, según este autor, coinciden con las aquí observadas: fuerzas iónicas altas, ausencia de sustancias tensoactivas y flujos de mercurio rápidos.

La representación de las corrientes límites medias en todo el dominio de fuerzas iónicas frente a la raíz cuadrada de la altura eficaz de mercurio nos indica que se cumple la ecuación de Ilkovic en presencia de coloide. En ausencia de éste, la ley sólo se cumple en el límite al ir disminuyendo la presión de flujo o si el electrólito de fondo no es muy

concentrado; es decir, en condiciones poco favorables para que aparezcan los máximos.

Las magnitudes difusivas obtenidas al operar con estas ondas son las siguientes:

	$I_d$	$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /seg)
KOH	$3,28 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,01$
ClO <sub>4</sub> Na	$3,44 \pm 0,01$	$0,806 \pm 0,002$

No hemos encontrado en la bibliografía datos acerca de las magnitudes difusivas en KOH. Sawyer y Kula (9) obtienen para  $I_d$  en NaOH 1 M con gelatina al 0,02<sup>o</sup>/<sub>100</sub> el valor de 3,54 utilizando los valores de pico de las oscilaciones. Supera al obtenido por nosotros, tanto por razón del criterio de medida de la  $i_{lim}$  (en nuestro trabajo se han medido respecto al punto medio de las oscilaciones) como por el cambio del catión; posiblemente a la fuerza iónica 1 M aún se dan efectos de máximos de segunda especie, a pesar de la presencia de gelatina. Se ha demostrado (Fig. II-8), que con KOH 1 M en presencia de gelatina no se cumple rigurosamente la ecuación de Ilkovic ni siquiera a las alturas de mercurio menores, obteniéndose valores altos de  $I_d$  (3,33).

Tamamushi y col. (10), por aplicación de la ecuación de Ilkovic, encuentran valores de  $I_d$  para diversos electrólitos de fondo neutros sólo y en mezclas. Para el ClO<sub>4</sub>Na 1 M a 25 °C encuentran el valor de  $3,44 \pm 0,03$ , que concuerda perfectamente con el obtenido por nosotros.

Es de destacar, a la vista de los datos obtenidos, que el coeficiente de difusión del Zn en la amalgama es prácticamente doble que el de los iones Zn(II) en la disolución.

## B) POTENCIALES DE SEMIONDA

El sistema Zn(Hg)-Zn(II) exhibe, principalmente en KOH, un comportamiento irreversible, por lo que el análisis del potencial de semionda y el estudio de los factores que lo condicionan poseen un gran valor informativo acerca de la cinética de la reacción.

**Ondas anódicas.** Hemos comprobado que los  $E_{1/2}$  varían principalmente por alguna de las siguientes causas: cambios en la presión de goteo, cambios en la naturaleza del electrolito de fondo y fuerza iónica del medio, presencia de sustancias tensoactivas y naturaleza del electrodo de referencia.

Por lo que respecta a los cambios en la presión de goteo hemos recurrido al criterio de representar los potenciales de semionda frente al logaritmo de la vida de la gota. La pendiente de las líneas es importante en KOH, mientras que en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  apenas hay variación. Esto nos indica que la oxidación de la amalgama es más reversible en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  que en KOH, ya que en los procesos totalmente irreversibles  $E_{1/2}$  es independiente de  $\tau$ . Los estudios en KOH, a todas las concentraciones de  $\text{Zn(Hg)}$  ensayadas, muestran una cierta regularidad en el valor de dichas pendientes. A fuerzas iónicas superiores a 0,05 ó 0,1 tienden, tanto en presencia como en ausencia de supresor, a un calor común y, aunque se aprecian oscilaciones respecto a él, es posible distinguir que al aumento de fuerza iónica corresponde un ligero incremento de la pendiente. Estimamos que tales oscilaciones responden en gran parte a errores experimentales de los  $E_{1/2}$ , dada la dificultad de su medida.

En el cuadro siguiente resumimos los valores medios encontrados, así como sus desviaciones, a fin de poder estimar el orden de error que afecta a las magnitudes cinéticas calculadas a partir de tales valores:

$c_{\text{Zn(Hg)}}$	$dE_{1/2}/d \log \tau$ (mV)	
	Sin coloide	Con coloide
0,3 mM	$109 \pm 8$	$109 \pm 9$
0,9 »	$97 \pm 18$	$97 \pm 4$
1,5 »	—	$96 \pm 5$
3,0 »	—	$111 \pm 14$

Meites e Israel (11), en su trabajo crítico sobre la aplicación de las teorías de las curvas  $i$ - $V$  polarográficas, encuentran que el potencial de semionda depende de la vida de la gota según:

$$E_{1/2} = -0,2412 + \frac{0,05915}{\alpha n} \log \frac{1,349k_0 t^{1/2}}{D_0^{1/2}}$$

lo cual indica que

$$dE_{1/2}/d \log \tau = 0,02957/\alpha n,$$

relación que, de ser aplicable a oxidación de amalgamas, cambiaría a la

$$dE_{1/2}/d \log \tau = -0,02957/(1-\alpha)n.$$

Con los datos del cuadro anterior se deduce, haciendo uso de esta fórmula, que  $(1-\alpha)n$  vale  $0,30 \pm 0,06$ . Debiendo entenderse que la des-

viación anotada recoge tanto la imprecisión de los datos experimentales como la variación del parámetro  $\alpha$  con la fuerza iónica del medio.

Que sepamos, no hay otros datos en la bibliografía que permitan contrastar los nuestros. Únicamente Kemula (12) dice haber observado que  $E_{1/2}$  varía con la vida de la gota, limitando su comentario a afirmar que esta dependencia no está de acuerdo cuantitativamente con la calculada a partir de la teoría de las ondas irreversibles.

Para conocer el efecto de otras variables polarográficas sobre el potencial de semionda, se hace necesario independizar esta magnitud de  $\tau$ . Meites (13) sugiere el empleo de  $E_{1/2}^0$ , el valor extrapolado a  $\log \tau=0$ , es decir, cuando  $\tau=1$  seg, y recomienda mantener dicho criterio al dar potenciales de semionda de procesos irreversibles con fines sistemáticos y comparativos. En las tablas de la parte experimental hemos dado estas constantes; sin embargo, por estimar más errónea la extrapolación, determinamos asimismo, por interpolación, el valor del potencial de semionda a una vida de gota intermedia de las empleadas en nuestro estudio. El desplazamiento de los  $E_{1/2}$  así calculados con la fuerza iónica del medio sigue una ley de variación análoga en todas las amalgamas con independencia de su concentración; no así entre los datos con o sin supresor o al pasar del electrodo de referencia de calomelanos al de mercurio-óxido mercúrico.

Como muestra el cuadro siguiente, en el que agrupamos, para facilitar la comparación, los  $E_{1/2}$  a  $\tau=3,55$  seg en diferentes condiciones, las concordancias entre los datos de las cuatro amalgamas se dan si éstos se han obtenido en análogos condiciones experimentales.

$c_{Zn(Hg)}$		$E_{1/2}$ en milivoltios							
		Sin supresor				Con supresor			
		Hg/OHg		ECS		Hg/OHg		ECS	
		0,3	0,9	1,5	3,0	0,3 Gel.	0,9 Goma	1,5 Goma	3,0 Goma
0,050	976	978	1088 (*)	110 <sub>0</sub> (*)	981	1004	1129 (*)	1130 (*)	
0,10	1007	1011	1114 (*)	1120 (*)	1008	1066	1153	1158	
0,20	1053	1062	1166 (*)	1173 (*)	1053	1100	1195 (*)	1201	
0,50	1134	1132	1245 (*)	1246 (*)	1131	1142	1252	1256	
1,0	1185	1186	1306 (*)	1309 (*)	1179	1178	1296 (*)	1297	
2,0	1229	1231	1366 (*)	1367 (*)	1226	1215	1348	1349	
3,0	1251	1256	1394 (*)	1397 (*)	1249	1243	1384 (*)	1377	
4,0	1266	1272	1411 (*)	1415 (*)	1262	1268	1402	1393	

(\*) Valores obtenidos por extrapolación a partir de un solo dato experimental.

No hay discrepancias en los de un mismo electrodo si se ha operado con supresor o en ausencia de él. La naturaleza del supresor es también específica, como revelan los resultados con las amalgamas 0,3 y 0,9 mM al cambiar la gelatina por la goma arábica. En todos los casos la presencia de supresores se manifiesta reduciendo la magnitud del intervalo de variación del  $E_{1/2}$  al cambiar la concentración de KOH.

El cambio del electrodo de referencia no influye simplemente, como cabe esperar, desplazando los  $E_{1/2}$  en la misma cuantía en que difieren los potenciales normales de ambos electrodos. Crecen más lentamente en el caso de ser medidos frente al electrodo de Hg·OHg·KOH 1 M. Este fenómeno demuestra la participación del potencial de unión de líquidos en la medida de  $E_{1/2}$ , ocasionada por la diferencia entre los puentes salinos de ClK saturado y de KOH 1 M. Es interesante la comprobación efectuada por nosotros de que al corregir los resultados con Hg·OHg por los  $E_j$  la variación de tales  $(E_{1/2})_{corr.}$  es sensiblemente paralela a la obtenida directamente frente al E.C.S.

En la estimación del potencial de unión de líquidos se ha recurrido a la fórmula aproximada de Henderson (14):

$$E_j = (2t_+ - 1)RT/F \ln c_1/c_2.$$

El número de transporte del  $K^+$  se ha tomado de las I.C.T. (15) y resulta independiente de la concentración de KOH en el intervalo 0,03 a 1,0 M. Lo extrapolamos a las concentraciones superiores de las que no hemos encontrado mejor referencia. También se han utilizado actividades en vez de concentraciones.

En el cuadro que sigue relacionamos la actividad de las disoluciones de KOH y de  $ClO_4Na$  utilizadas. En otra columna figuran los potenciales de unión de líquidos, cuya magnitud es importante, como puede comprobarse. Los coeficientes de actividad de los dos electrólitos se han tomado

Concentración de las disoluciones	$a_{KOH}$	$a_{ClO_4Na}$	$E_j$ (mV)
0,01	0,0087	0,0095	-54
0,02	0,0168	0,0178	-46
0,05	0,0403	0,0404	-35
0,10	0,0778	0,0775	-27
0,20	0,148	0,145	-20
0,50	0,357	0,341	-9
1,0	0,743	0,660	0
2,0	1,767	1,352	10
3,0	3,328	2,157	18
4,0	5,721	3,149	25

de la monografía de Robinson y Stokes (16). Por venir referidos a molaridades se calculó previamente, a partir de la densidad de estas disoluciones, la molaridad equivalente y, en una representación gráfica de los coeficientes, determinamos los de nuestro estudio por interpolación.

El hecho de que los potenciales de semionda frente al electrodo Hg·OHg muestren, una vez corregidos, una variación relativa muy poco diferente a la que se observa frente al de calomelanos, sugiere que con este último electrodo los  $E_j$  son de poca importancia. Ello es lógico por la poca diferencia entre los números de transporte de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  en el puente salino; además, como la concentración de esta sal es superior a la de las disoluciones de fondo, la corrección, siempre del mismo signo, se reflejará tan sólo en un ligero incremento de los  $E_{1/2}$  al ir disminuyendo la fuerza iónica. Los resultados pueden observarse en la figura 3', así como el cambio que origina en los desplazamientos de los  $E_{1/2}$  expresarlo frente a  $\log a_{\text{KOH}}$  en la figura 4'.

La variación de los  $E_{1/2}$  es una función lineal de  $\log c_{\text{KOH}}$  a partir de fuerzas iónicas superiores a 0,1, pero esta relación de proporcionalidad se pierde a fuerza iónica alta respecto a  $\log a_{\text{KOH}}$ . Si consideramos los resultados del estudio análogo de  $E_{1/2}$  en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , es evidente que hay un efecto salino, no específico, sobre los  $E_{1/2}$  independiente del que se produce en KOH por su carácter complejante del Zn(II). Efectos de esta naturaleza han sido comentados por Reinmuth y col. (17). Como comprobación se ha efectuado una nueva corrección de los  $E_{1/2}$  en KOH, de tal efecto salino en la hipótesis de ser independiente del de formación de complejo. En la figura 4' puede comprobarse que la nueva corrección conduce a una ley de dependencia de  $E_{1/2}$  con  $\log a_{\text{KOH}}$  sensiblemente lineal, especialmente en presencia de supresor.

El análisis de esta gráfica permite evaluar la relación

$$d(E_{1/2})_{\text{corr.}}/d \log a_{\text{KOH}}$$

entre los límites 189 y 211 mV.

La pequeña variación de los  $E_{1/2}$  con la concentración de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  a valores medios de ésta, confirma el comportamiento casi reversible del proceso en este electrólito, de acuerdo con los datos difusivos ya comentados. El desplazamiento a valores menos negativos a fuerza iónica elevada, se debe a los citados efectos salinos relacionados con cambios en la estructura de la doble capa.

**Ondas catódicas.** Son asimismo operantes en estas ondas los efectos comentados en el caso de las anódicas.

Los  $E_{1/2}$  varían proporcionalmente con  $\log \tau$ , pero la pendiente es de signo opuesto al que muestran los  $E_{1/2}$  anódicos. En KOH el valor



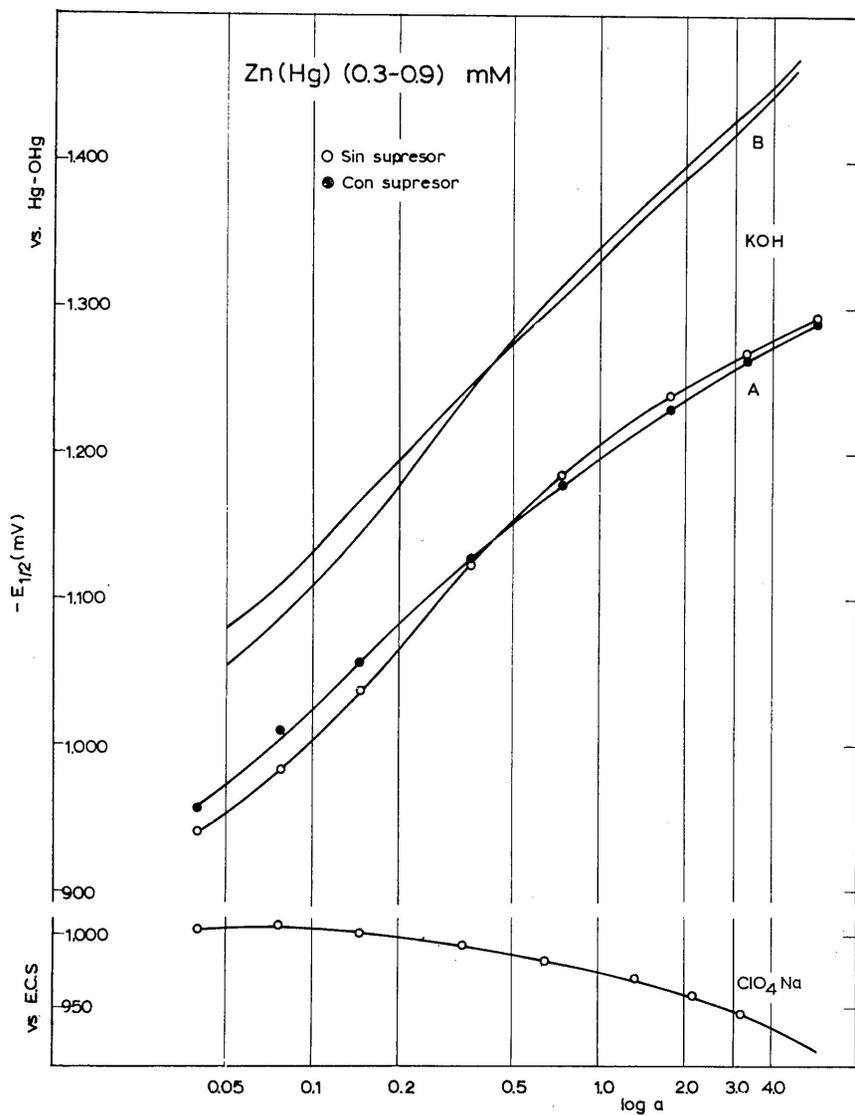


FIG. 4'. Potenciales de semionda del Zn(Hg) frente a log de actividades. A) Corregidos por el potencial de unión de líquidos; B) Corregidos por el efecto de fuerza iónica.

absoluto de la pendiente va en aumento al crecer la fuerza iónica del medio. En el caso del  $\text{ClO}_4\text{Na}$  la pendiente es prácticamente nula a todas las concentraciones.

Es apreciable la importancia de los potenciales de unión de líquidos en los  $E_{1/2}$  obtenidos frente al electrodo  $\text{Hg}\cdot\text{OHg}$ . Mucho menor es la de los supresores de máximos, concretada en un pequeño desplazamiento a valores más negativos en todo el dominio de fuerza iónica.

El desplazamiento de los  $E_{1/2}$  con la concentración del electrólito de fondo puede relacionarse con la constitución de las especies iónicas existentes y con el mecanismo de la descarga. El problema ha sido tratado por Gerischer (18) por métodos de compensación con corriente alterna empleando un electrodo amalgamado de gota estacionaria. Confirma la existencia del  $\text{Zn(II)}$  principalmente al estado de  $\text{Zn(OH)}_4^{=}$ , si bien la especie electroactiva es el  $\text{Zn(OH)}_2$ , siendo su reacción de descarga el proceso lento que controla la velocidad de reducción, resultado en el que abundan otros autores. Polarográficamente sólo tenemos referencia de este problema a través de Stackelberg (19) y de Behr (7). El primero se concreta a aceptar la reversibilidad del sistema  $\text{Zn(Hg)}\text{-Zn(II)}$  en  $\text{NaOH}$  y aplica la relación de Lingane (20) válida únicamente en procesos reversibles a  $25^\circ\text{C}$ :

$$dE_{1/2}/d \log c_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} p \, 59,15 \text{ mV.}$$

La representación gráfica de  $E_{1/2}$  frente a  $\log c_{\text{NaOH}}$  le confirma que los puntos experimentales quedan comprendidos entre las pendientes que corresponden a 3 y 4 ligandos. Behr trata el problema con el recurso de la teoría de Koutecky (21) para las ondas irreversibles y basa sus cálculos en los análisis de las curvas  $i\text{-}V$  y en el de la variación de  $E_{1/2}$  y  $E^0$  (potencial de equilibrio del sistema) con  $\log c_{\text{NaOH}}$ . Encuentra que el número de ligandos de la forma electroactiva es 2,3 y atribuye la desviación a no haber aplicado la corrección de actividad y de potencial de unión.

Al tratar por nuestra parte de atacar este problema nos hemos percatado de los errores que se pueden cometer si no se tiene en cuenta la vida de la gota al manejar los potenciales de semionda. Esta advertencia es destacada también por Meites en su monografía (13), por lo que preconiza, como antes se dijo, el empleo de  $E_{1/2}^0$ , bien por extrapolación de los  $E_{1/2}$  en un diagrama frente a  $\log \tau$  o a partir del producto  $n\alpha$  característico de la reacción, dado que

$$E_{1/2}^0 = E_{1/2} - \frac{0,02957}{n\alpha} \log t_{1/2}$$

De hecho,  $E_{1/2}^0$  es una constante independiente de  $\tau$  y, por tanto, da las características del proceso responsable de la onda:

$$E_{1/2}^0 = -0,2412 + \frac{0,05915}{n\alpha} \log \frac{1,349 \cdot k^0}{D^{1/2}}$$

De las gráficas  $E_{1/2}$  frente a  $\log \tau$  (Fig. II-9 a) se deducen, por extrapolación, los  $E_{1/2}^0$  que figuran en el siguiente cuadro. Damos, para comparar, los  $E_{1/2}$  a  $\tau=3,16$  seg de la tabla II-4, representados en la figura II-10.

$c_{\text{KOH}} \dots \dots \dots$	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0
$E_{1/2}(\tau=3,16 \text{ seg}) \dots \dots$	1.293	1.309	1.339	1.362	1.370	1.382	1.396
$E_{1/2}^0(\tau=1 \text{ seg}) \dots \dots \dots$	1.302	1.322	1.350	1.379	1.401	1.420	1.442

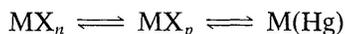
Estos potenciales de semionda son en milivoltios frente al electrodo de Hg/OHg/KOH 1 M.

La representación gráfica de estos valores es la línea C de la figura 5'; la línea B resulta de corregir la anterior por los  $E_j$ , y la línea A resulta de aplicar, además, la corrección por fuerza iónica (línea D) en el supuesto de ser equivalente al caso de la variación en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ . Esta corrección tiene verdadera importancia solamente a fuerzas iónicas elevadas.

En la línea A pueden distinguirse tres pendientes:

112 mV entre los valores de $a_{\text{KOH}}$	0,040 a 0,078
124 » » » » » » »	0,743 a 1,77
260 » » » » » » »	3,33 a 5,72

En procesos de descarga de especies complejas precedidas de una disociación:



como ocurre con el Zn(II) en medios alcalinos, la aplicación de los métodos polarográficos a la investigación de la cinética de tales reducciones, establece las siguientes relaciones de dependencia (22):

- I)  $dE_{1/2}/d \ln X = -(n-q)RT/n\alpha F$
- II)  $dE_{1/2}/d \ln t = RT/2n\alpha F$
- III)  $d \ln i/d \ln t = 2/3$

En nuestro trabajo se han obtenido datos para aplicar los criterios I y II; no así para el III, que requiere el empleo de técnicas oscilopolarográficas, de las cuales no hemos podido disponer.

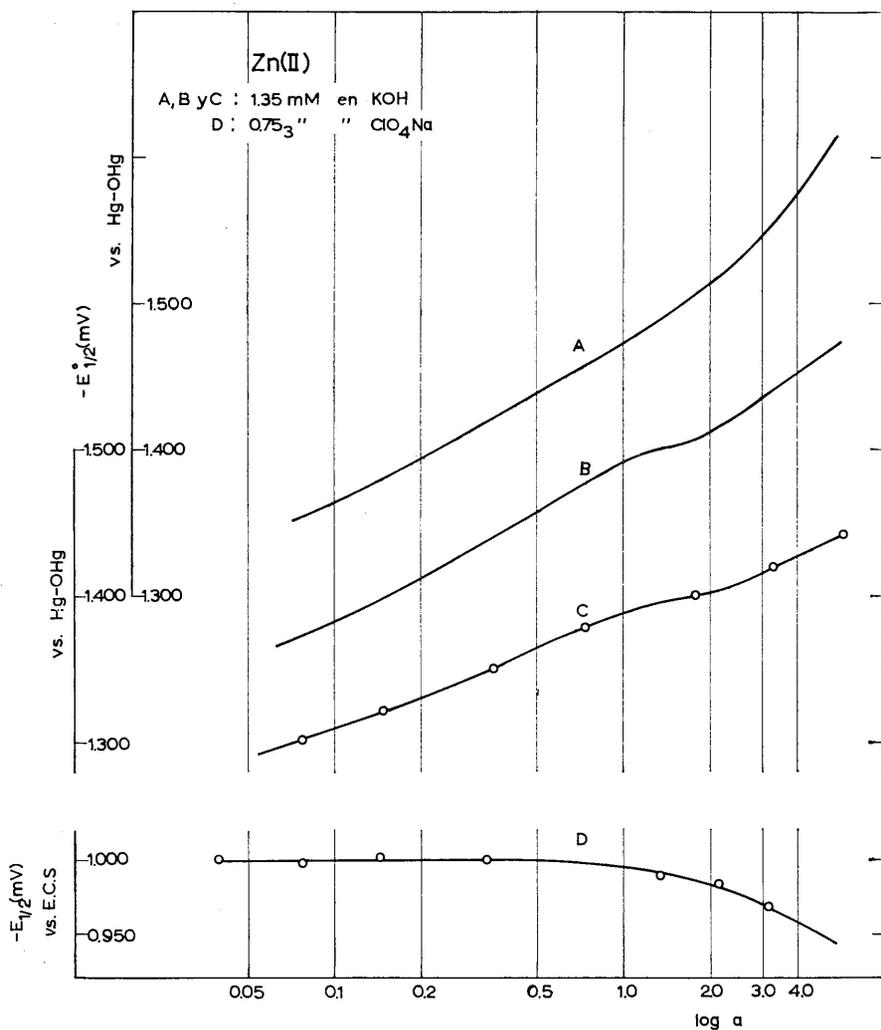


FIG. 5'. Potenciales d esemionda del Zn(II) frente a log de actividades. A) Corregidos por el efecto de fuerza iónica; B) Corregidos por el potencial de unión de líquidos.

Haciendo uso de los valores que figuran en la última columna de la tabla II-4, se obtienen para  $n\alpha$  los valores siguientes:

$c_{\text{KOH}}$ ... ..	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0
$n\alpha$ ... ..	2,92 ?	0,96	0,83	0,64	0,48	4,37	0,30

Puesto que la fórmula I) acepta la constancia de  $n\alpha$ , resulta no ser aplicable a nuestro caso, a no ser que se opere de una forma aproximada tomando valores medios de este parámetro en distintas zonas del intervalo total de actividades de KOH. El valor medio de  $n\alpha$  para cada una de las pendientes antes mencionadas arroja para  $q$ —número de ligandos del complejo que controla la transferencia electrónica—los valores siguientes:

$\overline{n\alpha}$	$dE_{1/2}/d \log a_{\text{KOH}}$	$n-q$	$q$
0,89	112	1,7	2,3
0,56	124	1,2	2,8
0,33	260	1,5	2,5

Behr y cols. (7) obtuvieron también un valor alto, 2,3, que interpretaron era atribuible a no haber aplicado correcciones por el potencial de unión de líquidos y el no hacer uso de actividades. En nuestro caso, en que hemos hecho las correcciones que Behr y cols. hicieron, opinamos que el fallo radica en la no constancia de  $\alpha$  al variar la concentración del complejante, lo que hace dudosa la aplicación directa de las expresiones I) y II).

### C) ASPECTOS CINÉTICOS

Se ha intentado, tanto en las curvas  $i$ - $E$  anódicas como catódicas, comprobar algunos resultados acerca de la irreversibilidad del sistema Zn(Hg)-Zn(II) estudiados con otras técnicas.

En el cuadro que sigue resumimos valores del parámetro  $(1-\alpha)n$ , deducido de las ondas de oxidación mediante la ecuación de Kern (véase la pág. 175).

Basta observar los resultados en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  y en KOH para notar que la irreversibilidad en KOH es manifiesta.

La existencia de dos pendientes, por lo general bien definidas, puede interpretarse como consecuencia de un cambio en el mecanismo del proceso al aumentar la velocidad de oxidación. La primera rama da, salvo excepciones, una pendiente menor y es la que expresa el grado de irreversibilidad de la reacción. En KOH el parámetro  $(1-\alpha)n$  viene muy afectado por la fuerza iónica y en menor grado por la concentración de Zn(Hg), manteniendo la variación una cierta regularidad. La dispersión se mantiene en torno a valores inferiores, aunque próximos a 0,5, lo que nos lleva a pensar fundadamente que  $n$  (número de electrones de la etapa lenta) es 1 y, en consecuencia, que el valor de  $\alpha$  es algo superior a 0,5.

$c_{\text{KOH}}$ \ / \ $c_{\text{Zn(Hg)}}$	$h_{ef}$	Supresor (%)	Primera rama				Segunda rama			
			0,30	0,90	1,50	3,0	0,30	0,90	1,50	3,0
0,020	III				0,54			0,74		
0,050	III		0,99	0,51		0,44	0,51	0,95	0,71	
0,10	III		0,87	0,51	0,49	0,50	0,46	0,91	0,63	
0,50	III		0,50	0,49	0,34	0,37	1,02	0,82	0,67	
2,0	III		0,49	0,49	0,30	0,30	0,99	0,76	0,73	
4,0	III		0,42	0,60	0,26	0,23	0,71	1,14	0,88	
$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$										
0,50	IV	0,025		1,20				2		
1,0	IV	0,013		1,12				2		
3,0	IV	0,025		0,84				2		
1,0	III			0,90				2		
1,0	III	0,013		0,83				2		
1,0	III	0,025		0,81				2		

Las ondas catódicas dan también representaciones logarítmicas que definen dos pendientes distintas. En este caso es la segunda la que corresponde a una mayor irreversibilidad en el mecanismo. En el cuadro que sigue agrupamos los valores de  $n\alpha$  en diferentes condiciones:

$c_{\text{KOH}}$ \ / \ $c_{\text{Zn(II)}}$	$h_{ef}$	Supresor (%)	Primera rama			Segunda rama		
			0,25	0,75	1,35	0,25	0,75	1,35
0,10	III		1,09			0,54		
0,10	III				1,05			0,57
0,10	III	0,025			1,02			0,59
1,0	III				1,31			0,72
1,0	III	0,025			1,60			0,74
3,0	III	0,013	1,09			0,66		
$c_{\text{ClO}_4\text{Na}}$								
0,050	IV			2			2	
0,20	IV			2			2	
2,0	IV			2			0,83	
2,0	III			2			0,50	
2,0	III	0,013		2			0,65	
2,0	III	0,025		2			0,64	
2,0	III	0,050		2			0,64	

Nuevamente queda confirmada la casi reversibilidad del sistema Zn(Hg)-Zn(II) frente a  $\text{ClO}_4\text{Na}$ . En los medios diluidos la pendiente es única en todo el ámbito de onda cuyo valor corresponde al teórico de un proceso reversible bielectrónico. Al incrementar la fuerza iónica resulta afectado el mecanismo de reacción y aparece una cierta irreversibilidad al aumentar la velocidad de la reacción.

En KOH, al igual que ocurre con las ondas anódicas, la fuerza iónica hace variar el parámetro  $n\alpha$ . Se confirma que  $n$  es igual a la unidad y  $\alpha$  superior a 0,5 en todos los casos. La notable influencia de la fuerza iónica en la estructura de la doble capa y de resultados en el mecanismo (17) lo vemos comprobado en la no concordancia de los  $n\alpha$  deducidos de las líneas de Tomes con los procedentes de la variación de  $E_{1/2}^0$  con  $\log \tau$ , lo cual confirma la necesidad de proceder con cautela al aplicar fórmulas teóricas con carácter general.

No parece, sin embargo, carente de fundamento afirmar que del análisis de los datos precedentes se deduce un valor de  $\alpha$  en KOH a fuerzas iónicas medias, entre 0,5 y 0,6.

Finalmente, damos los resultados del análisis minucioso de dos curvas  $i$ - $E$  representativas de la reducción del Zn(II) en cada uno de los electrolitos de fondo de este estudio. En la de KOH hemos aplicado el método de Matsuda y Ayabe, modificado por Koryta (23), y en la de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  el de Matsuda para procesos casi reversibles modificado por Tamamushi y col. (24). He aquí los resultados encontrados, en buena concordancia con los obtenidos por medio de otras técnicas:

	$c_{\text{Zn(II)}}$	$h_{ef}$	Supresor (%)	$\alpha$	$k^0$ cm/seg
KOH 1,0 M ... ..	1,35 mM	III	0,013	0,53	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{ClO}_4\text{Na}$ 0,50 M ... ..	0,75 mM	IV	—	0,26	$2,9 \cdot 10^{-3}$

## BIBLIOGRAFIA

1. KEMULA, W., BEHR, B., y DOJLIDO, J.: *Roczniki Chem.*, **34**, 741 (1960).
2. BABKIN, G. N.: *Izv. Vysskikh. Uchebn. Zavedenii Khim. i Khim. Teknol.*, **G 223** (1963); *C.A.*, **59**, 10987 d.
3. WEISCHEDEL, F.: *Z. Physik*, **85**, 29 (1933).
4. CHOVIK, N. G., y VASHCHENKO, V. V.: *J. Phys. Chem. URSS*, **37**, 276 (1963); *C.A.*, **58**, 13552 f.
5. FURMAN, N. H., y COOPER, W. Ch.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5667 (1950).
6. TOCKSTEIN, A.: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **16**, 101 (1951); *Chem. Listy*, **45**, 193 (1951).
7. BEHR, B., DOJLIDO, J., y MALYSZKO, J.: *Roczniki Chem.*, **36**, 725 (1962).
8. KRJUKOWA, T.: *Acta Physicochim URSS*, **22**, 381 (1947).
9. SAWYER, D. T., y KULA, G.: *J. Electroanal Chem.*, **3**, 407 (1962).
10. TAMAMUSHI, R., ISHIBASHI, K., y TANAKA, N.: *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **35**, 209 (1962).
11. MEITES, L., e ISRAEL, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1961).
12. KEMULA, W., BEHR, B., y DOJLIDO, J.: *Roczniki Chem.*, **34**, 741 (1960).
13. MEITES, L.: *Polarographic Techniques*, **243**, 2.<sup>a</sup> ed. Interscience Pub. John Wiley, 1965.
14. GLASSTONE, S.: *Introduction to Electrochemistry*, **213**. D. van Nostrand Co. Inc. Nueva York, 4.<sup>a</sup> reimpression, 1949.
15. *International Critical Tables*, **VI**, 311. Mac Graw-Hill.
16. ROBINSON, R. A., y STOKES, R. H.: *Electrolyte solutions*, 2.<sup>a</sup> ed. Butterworths Sc. Pub. 492 y 494 (1959).
17. REINMUTH, W. H., ROGERS, L. B., y HUMMELSTEDT, L. E. I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2947 (1959).
18. GERISCHER, H.: *Z. physik. Chem.*, **202**, 302 (1953).
19. STACKELBERG, M. v., y FREYHOLD, H. v.: *Z. Elektrochem*, **46**, 120 (1940).
20. LINGANE, J. J.: *Chem. Reviews*, **29**, 1-36 (1941).
21. KOUTECKY, J.: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953).
22. KORYTA, J.: *Electrochimica Acta*, **6**, 67 (1962).
23. KORYTA, J.: *Ibid.*, **1**, 26 (1959).
24. TAMAMUSHI, R., y TANAKA, N.: *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, **39**, 117 (1963).

PARTE V  
CONCLUSIONES

Del material experimental aquí recopilado y de la elaboración y discusión de los resultados obtenidos, podemos establecer una serie de hechos que constituyen las conclusiones del presente trabajo.

A) *Se ha logrado el montaje de un sistema para preparar amalgamas por vía electrolítica, cuyas principales características son:*

- a) control preciso de la cantidad de metal depositado;
- b) trasvase fácil de la amalgama al depósito de flujo y cómoda regulación de la presión;
- c) por operar en atmósfera inerte facilita la estabilidad de la amalgama;
- d) consumo mínimo de mercurio;
- e) dispositivo todo en vidrio y juntas de politeno de fácil limpieza.

B) *Características difusivas del proceso:*

I) El estudio sistemático de la oxidación de amalgamas de concentración 0,30, 0,90, 1,5 y 3,0 mM en disoluciones de KOH a diez concentraciones entre 0,01 y 4,0 M, y cuatro presiones de flujo, permite afirmar:

- a) la independencia de las  $i_{\text{lim}}$  de la concentración de KOH en los intervalos de  $c_{\text{Zn(Hg)}}$  y  $h_{\text{ef}}$  de este trabajo;
- b) la proporcionalidad entre las  $i_{\text{lim}}$  y  $c_{\text{Zn(Hg)}}$  en el intervalo de  $h_{\text{ef}}$  ensayado;
- c) la proporcionalidad entre las  $i_{\text{lim}}$  y  $h_{\text{ef}}^{1/2}$  en el intervalo de  $c_{\text{Zn(Hg)}}$  ensayado;
- d) el no cumplimiento de la ecuación de Ilkovic que regula la  $i_{\text{lim}}$  por la velocidad límite de difusión de la especie activa hacia el electrodo, de acuerdo con  $i_{\text{lim}}/h_{\text{ef}}^{1/2}$  constante. La ley encontrada es expresable por la relación:

$$i_{\text{lim}} = (A \cdot h_{\text{ef}}^{1/2} - k - p \cdot c_{\text{Zn(Hg)}}^{-1/4}) c_{\text{Zn(Hg)}}$$

en donde  $A = 3,48 \pm 0,03$ ;  $k = 4,86 \pm 0,03$ ;  $p = 5,20 \pm 0,03$ ;

e) los coeficientes de difusión aplicando la ecuación de Ilkovic dependen de  $h_{ef}$  y de la presencia de supresor. A cada presión de flujo tienden a un valor constante a partir de  $c_{Zn(Hg)}$  mayor que 1 mM.

II) El estudio sistemático de la oxidación de una amalgama 0,9 mM en disoluciones de  $ClO_4Na$  a diez concentraciones entre 0,01 y 4,0 M y cuatro presiones de flujo permiten afirmar:

- a) la independencia de las  $i_{lim}$  de la concentración de  $ClO_4Na$  en el intervalo de  $h_{ef}$  ensayado;
- b) la proporcionalidad entre las  $i_{lim}$  y  $h_{ef}^{1/2}$ ;
- c) la concordancia de los resultados con los obtenidos en KOH, tanto de  $i_{lim}/h_{ef}^{1/2}$  como de  $i_{lim}/0,9$ , demuestra, con una desviación inferior al 3% que la velocidad de oxidación en igualdad de condiciones es la misma con independencia de la constitución y concentración del electrólito de fondo.

III) Los resultados obtenidos con Zn(II) a concentración 0,25, 0,75, 1,35 y 2,70 mM en las disoluciones de KOH y bajo presiones de flujo ya indicadas, permiten afirmar:

- a) las  $i_{lim}$  muestran máximos de segunda especie en ausencia de supresores y  $h_{ef}$  altas al ir aumentando la concentración del electrólito de fondo;
- b) la relación  $i_{lim}/c_{Zn(II)}$  es constante en KOH a concentraciones en el entorno de la 0,2 M en presencia de gelatina al 0,025%<sub>20</sub>, en tales condiciones las posibilidades cuantitativas de la determinación de Zn(II) son óptimas. A concentraciones más bajas de KOH aparecen limitaciones debidas a cambios de constitución de las especies iónicas;
- c) La relación  $i_{lim}/h_{ef}^{1/2} = \text{constante}$  se cumple con exactitud en las condiciones señaladas en b). A fuerzas iónicas altas se observan desviaciones positivas al aumentar  $h_{ef}$ .
- d) en las condiciones en que es aplicable la ecuación de Ilkovic, la reducción del Zn(II) posee las siguientes características difusivas:

$$I_d = 3,28 \pm 0,02 \quad D_{Zn(II)} = (0,73 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

IV) Los resultados obtenidos con Zn(II) 1,35 mM en  $ClO_4Na$  a concentración variable y a cuatro presiones de mercurio, permite afirmar:

- a) las  $i_{lim}$  muestran máximos de segunda especie en ausencia de supresor y  $h_{ef}$  altas al aumentar la concentración del electrólito de fondo. Estos máximos se eliminan prácticamente al añadir supresores;

- b) la relación  $i_{lim}/h_{cf}^{1/2}$ , en presencia de gelatina, es constante, de acuerdo con la ecuación de Ilkovic, siendo válidas estas condiciones para la polarografía cuantitativa del Zn(II);
- c) el valor de las magnitudes difusivas del Zn(II), calculado de acuerdo con la ecuación de Ilkovic, es:

$$I_d = 3,44 \pm 0,01 \quad D_{Zn(II)} = (0,806 \pm 0,002) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

C) *Características de la curva i-E:*

I') Con base en los experimentos referidos en I), se puede establecer:

- a) los  $E_{1/2}$  varían sensiblemente por alguna de las siguientes causas:
- i) cambios en la concentración de KOH;
  - ii) cambios en las características capilares;
  - iii) cambios en el electrodo de referencia;
  - iv) presencia de supresores;

en igualdad de ii), iii) y iv) son independientes de la  $c_{Zn(Hg)}$ ;

- b) al aumentar la vida de la gota el  $E_{1/2}$  se hace más negativo. Se ha comprobado que esta variación es expresable por

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + k \cdot \log \tau$$

y se ha calculado el valor de  $E_{1/2}^0$  y de  $k$  en cada caso.

- c) la magnitud de los  $E_j$  es importante en los puentes de KOH del electrodo de Hg·OHg;
- d) la representación de los  $E_{1/2}$  a vida de gota constante, corregidos por el valor de  $E_j$  y el efecto salino, frente a  $\log a_{KOH}$ , es expresable por una recta de pendiente en torno a 200 mV. La magnitud de estos cambios debe atribuirse a la formación de complejos que sigue a la oxidación del cinc.

II') Con base en los experimentos referidos en II) se puede establecer:

- a) los  $E_{1/2}$  no son afectados o sólo muy ligeramente al cambiar las características capilares o por adición de supresores;
- b) a concentración alta de electrólito de fondo se produce un desplazamiento de  $E_{1/2}$  a valores más positivos como consecuencia de la variación de la estructura de la doble capa.

III') Con base en los experimentos referidos en III) puede establecerse:

- a) los  $E_{1/2}$  son afectados por las mismas causas citadas en I')-a) para las ondas anódicas, siendo sensiblemente independientes de la concentración de Zn(II);

- b)  $E_{1/2}$  se hace más positivo al aumentar la vida de la gota, y su variación es expresable por:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - k' \cdot \log \tau;$$

- los valores de  $E_{1/2}^0$  y de  $k'$  se han determinado para cada  $c_{\text{KOH}}$ ;
- c) la representación de los  $E_{1/2}^0$ , corregidos por los  $E_j$  y el efecto salino, frente a  $\log a_{\text{KOH}}$ , es expresable por una línea en la que se observan tres valores de la pendiente;
- d) la aplicación de criterios sobre reducción irreversible de especies complejas, conduce a un valor algo más alto del número de ligandos de la especie reducible.

IV') Con base en las experiencias referidas en IV) se puede establecer:

- a) los  $E_{1/2}$  no son afectados por cambios en las magnitudes capilares y sólo ligeramente por la presencia de supresores;
- b) a concentración alta del electrólito de fondo se observa, como en II')-b), un desplazamiento de  $E_{1/2}$  a valores más positivos.

D) *Parámetros cinéticos:*

- I) Las configuraciones de las líneas de Tomes nos permiten afirmar:
- a) la existencia de un cambio en el mecanismo al aumentar la velocidad del proceso, sea de oxidación o de reducción, caracterizado por un incremento de la irreversibilidad, más acentuado al aumentar la fuerza iónica;
- b) la casi reversibilidad del sistema Zn(Hg)-Zn(II) en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , en especial a fuerzas iónicas bajas, en cuyas condiciones la reacción se ajusta a la de un proceso reversible bielectrónico;
- c) el efecto que sobre  $\alpha$  ejercen la vida de gota, supresores y, en especial, la fuerza iónica, impide fijar un valor preciso para este parámetro; aun así debe estimarse que es superior a 0,5 en KOH y menor que 0,5 en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ .

II) Con base en teorías para procesos polarográficos irreversibles y cuasirreversibles se han determinado los siguientes parámetros:

KOH 1,0 M (Zn(II) + supresor):

$$\alpha = 0,53; \quad k^0 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm/seg};$$

$\text{ClO}_4\text{Na}$  0,50 M Zn(II):

$$\alpha = 0,26; \quad k^0 = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm/seg}.$$