

# Polarografía oscilográfica

POR

JUAN SANCHO Y AGUSTIN AREVALO

*Catedrático y Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias*

## **Polarografía**

La Polarografía o registro automático de las curvas, intensidad de corriente-voltaje obtenidas, por lo general, con un electrodo de gotas de Hg, ha abierto, desde hace poco más de veinticinco años, un campo nuevo a la investigación, ocupando de hecho sus aplicaciones un puesto destacado entre las técnicas modernas de análisis. Concurren a valorar estas aplicaciones analíticas una serie de circunstancias favorables no encontradas hasta ahora en ningunas otras técnicas. Un polarograma puede revelar a veces la presencia de cuatro o cinco sustancias mezcladas y la proporción en que se encuentran y esto, empleando cantidades mínimas de problema (se opera con volúmenes hasta de 1 c. c. en los que las sustancias se encuentran a concentraciones del orden 0,001 a 0,00001 molar), prescindiendo de reactivos y separaciones previas y con la ventaja de poder repetir el polarograma si así interesa, ya que el consumo de sustancias por los fenómenos electroquímicos durante los registros es tan débil (la intensidad de corriente es del orden de la millonésima de amperio y la operación no lleva más de cinco minutos) que, prácticamente, no se altera la concentración de uno a otro.

Por todo esto, es fácilmente explicable que sobre el circuito eléctrico de obtención de valores: intensidad de corriente-tensión o voltaje aplicado, y abreviadamente de curvas corriente-voltaje; muy sencillo en esencia, se hayan diseñado y construido multitud de aparatos de registro valiosos por su sensibilidad y muy útiles por lo cómodo de su manejo.



Fundamentalmente, los polarógrafos no constan más que de una fuente de tensión regulable o «potenciómetro» que es la que se aplica a los electrodos de la célula donde está contenida la disolución en estudio, y de un aparato de lectura o registro de la intensidad de corriente que corresponde a cada valor aplicado de tensión, la cual es, como antes indicamos, del orden de  $10^{-6}$  A.

La célula electrolítica puede ser un tubo de ensayo ancho y de poca altura. El anodo es una capa de mercurio en el fondo de la célula o un semielemento de calomelanos que hace contacto con la disolución. El catodo es el elemento esencial de la Polarografía pues son los fenómenos que en él ocurren los que caracterizan la técnica. Ha de ser un microelectrodo de superficie renovable, estas condiciones las reúne inmejorablemente el electrodo de gotas de mercurio (se ha utilizado asimismo, con éxito, el microelectrodo rotatorio de platino).

El electrodo de gotas de Hg surgió en Electroquímica en los intentos de medir potenciales absolutos recurriendo a electrodos de cero; consiste en una conducción de mercurio que se hace fluir por un tubo capilar regulando la velocidad de flujo, por la altura del depósito enlazado con el capilar por un tubo de goma. A causa de la tensión superficial, el Hg que fluye se acumula en el orificio del capilar formando una gota creciente, la cual llega a desprenderse al alcanzar un determinado peso, iniciándose inmediatamente la formación de otra. El fenómeno se repite de modo periódico. Al introducir dicho electrodo en una disolución que contenga sustancias electro-reducibles o electro-oxidables, es decir, capaces de adquirir electrones o de cederlos en la gota para determinados potenciales de la misma, se tiene completa la célula polarográfica. (De los fenómenos que determinan el aprovechamiento de las curvas corriente-voltaje en el análisis polarográfico, insistiremos más adelante).

La fig. 1 muestra de modo esquemático el circuito polarográfico. A la derecha el sistema potenciométrico; consta de una batería de corriente continua, por lo general un acumulador de plomo de 6 voltios, y de un alambre o «puente» de poca resistencia. El potencial se toma entre *A* y el extremo *C* del cursor móvil leyéndolo en el voltímetro *V*. Más preciso es emplear un puente de resistencia uniforme—sección constante y homogénea—con lo cual, ajustando mediante resistencias variables en serie con el puente la caída de potencial entre sus extremos, por ejemplo 2 voltios, se puede entonces leer directamente la fracción de voltaje para cada posición del cursor en una escala que acompaña al puente.

A la izquierda y en serie se encuentran el galvanómetro calibrado, *G*, para la medida de la corriente y la célula. El galvanómetro ha de

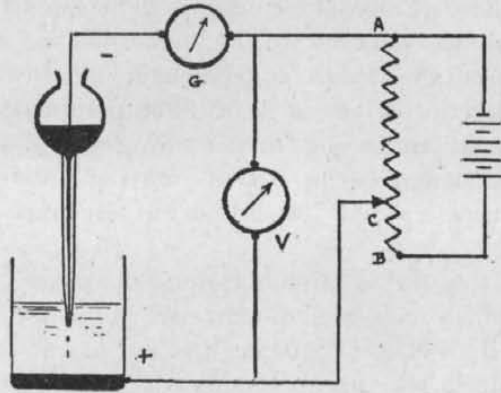


FIG. 1

ser muy sensible; se han empleado mucho los de espejo, con los cuales pueden apreciarse sobre una escala a 1 m de distancia corrientes de  $0,01 \cdot 10^{-6}$  A por mm de escala. Un sistema de resistencias en serie y paralelo permite el paso por el galvanómetro de fracciones determinadas de la corriente total al objeto de poder realizar cualquier lectura dentro de la escala.

### Tipos de polarógrafos

El primer polarógrafo comercial (fig. 2) fué lanzado por el propio HEYROVSKI, iniciador de estos estudios, y SHIKATA en 1925 (1); precisamente el método de obtención automático y registro fotográfico de las curvas

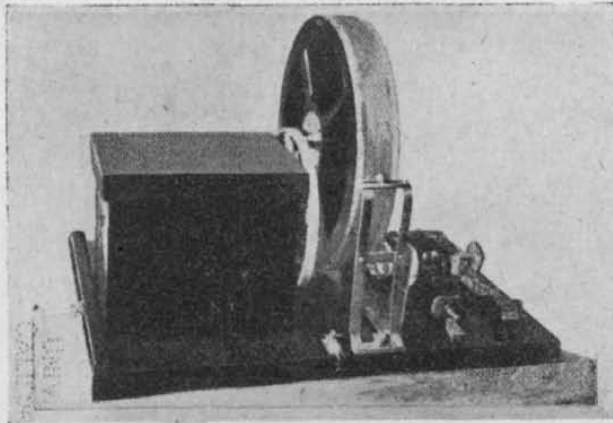


FIG. 2

corriente-voltaje de este aparato consagró para estos métodos analíticos basados en el uso del polarógrafo la denominación de «polarografía». Aunque se ha discutido (2) la conveniencia de sustituir tal denominación no muy descriptiva por la de «Voltamperometría» o más sencillamente «Voltimetría» en la que mencionan los dos términos tensión-corriente que intervienen en las curvas, sea por deferencia a HEYROVSKY o por la extensión que ya ha adquirido creemos difícil pueda ser desplazada.

En la figura 3, se da el esquema del polarógrafo de HEYROVSKY y SHIKATA. Como puede verse, el puente del potenciómetro va arrollado sobre un tambor *B* en el que dá 20 vueltas, por lo que cada paso de espira equivale a  $1/20$  de la f. e. m., total aplicada a sus extremos (2 ó 4 voltios). El ajuste del puente (2 ó 4 voltios) se hace intercalando una pila WESTON patrón, en vez de la célula, hasta llevar a cero el galvanómetro. El puente es accionado por un motor eléctrico de velocidad regulable, *A*. El movimiento del tambor del puente se trasmite a otro, *C*, al que va arrollada una banda de papel fotográfico. Cada vuelta del puente hace avanzar el papel fotográfico en 1 cm. por lo cual corresponde a cada cm. de banda una variación de voltaje de 100 ó 200 mV, según tomemos 2 ó 4 voltios en el puente.

El galvanómetro *E* es uno de espejo, y proyecta el rayo procedente de la lámpara *G* sobre el papel fotográfico a través de una mirilla para-

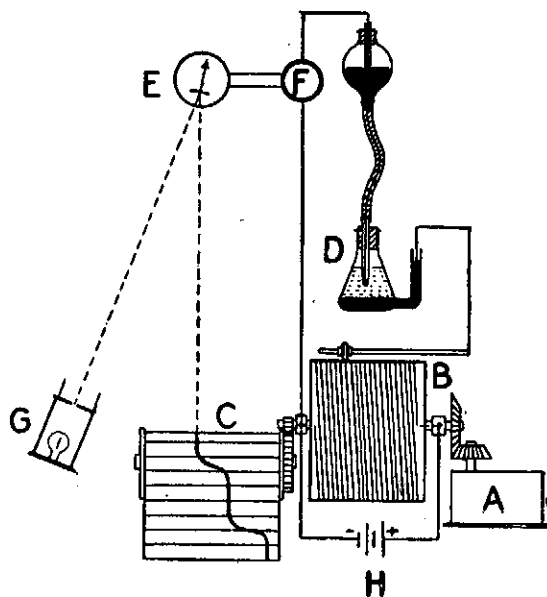


FIG. 3

lela al eje del tambor  $F$ , representa el shunt para la regulación de la sensibilidad. El paso de corriente a través del galvanómetro desplaza el rayo luminoso a lo largo de la mirilla. El movimiento del tambor y los desplazamientos del rayo siguen las variaciones tensión-corriente, dando

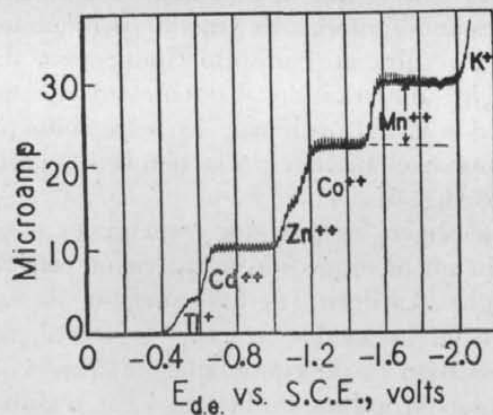


FIG. 4

las curvas conocidas en polarografía. Un polarograma de este tipo puede observarse en la figura 4.

El modelo más reciente del polarógrafo de HEYROVSKY es el fabricado por E. H. SARGENT y Co. de Chicago (fig. 5), sus circuitos



FIG. 5



y características de funcionamiento son esencialmente las mismas del descrito. Una variante de estos aparatos, con la finalidad de hacerlo fácilmente portátil, es el «Micropolarógrafo» introducido recientemente por los Drs. V. y J. Nejedly (Praga), que es un modelo simplificado del polarógrafo de Heyrovsky-Shikata normal. Todas sus partes, incluso el galvanómetro, están montadas de modo permanente, con lo que se facilita su manejo y resulta un conjunto compacto y de poco volumen; prescinde de baterías, alimentando el potenciómetro mediante una unidad rectificadora de la C. A. ordinaria. El potenciómetro es de una sola vuelta y gira unido con el tambor de la banda fotográfica sin piñón reductor de velocidad (fig. 6).

Si bien desde su origen los aparatos comerciales hayan sido de registro automático, ello no ha impedido la aparición en el mercado de los polarógrafos manuales, es decir, de los provistos de escalas visibles de voltaje e intensidad en los cuales se lee la corriente para valores determinados de voltaje, todo lo próximos que interese y con ellos se hace a mano la representación gráfica de la onda. En realidad, pueden hacer-

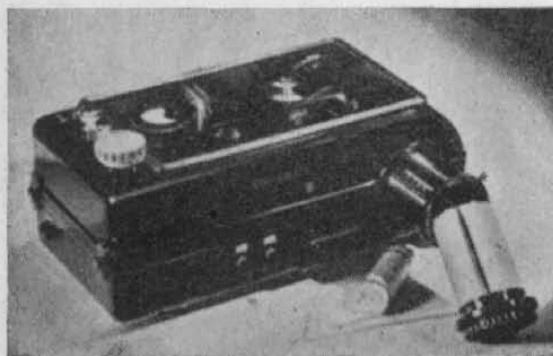


FIG. 6

se con estos instrumentos muchas medidas polarográficas, incluso con mayor precisión que con los fotográficos (3) y en cuanto a la molestia que aportan por la representación manual, se reduce extraordinariamente, en especial en análisis de rutina en los cuales solamente interesa medir la corriente de difusión, es decir, la altura de onda, para lo cual basta en la mayoría de los casos con las lecturas extremas, no siendo necesario conocer toda la onda. Además los aparatos manuales son muy útiles en valoraciones amperométricas (método de análisis por el que se determina el punto estequiométrico mediante medidas polarográficas y que es muy semejante al conductimétrico).

De este tipo de polarógrafos manuales citaremos los últimamente aparecidos.

El fabricado por la E. H. SARGENT and Co, Chicago (fig. 7) reúne las siguientes características:

**Potenciómetro:** De tambor, 10 vueltas. Escala del voltímetro, 3 voltios. Precisión de toda la escala 1 %. Va provisto de una escala integradora que permite lecturas hasta el 0,1 %. Alimentación, pilas secas.

**Galvanómetro:** De espejo. Proyecta sobre una escala translúcida convenientemente curvada de 30 cm Shunt tipo Ayrton. Sensibilidad desde  $0,006 \text{ A}$  a  $6 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  por mm de escala.

**Otras:** Un potenciometro adicional para desplazar en uno u otro sentido los voltajes del potenciómetro. Una resistencia intercalable en sustitución de la célula de  $250.000 \Omega$  para calibración del galvanómetro.



FIG. 7

Otro polarógrafo manual es el fabricado por la CAMBRIDGE INSTRUMENTAL Co. (fig. 8).

**Potenciómetro:** De puente móvil. Se calibra frente a una pila tipo contenida en el aparato. Alimentación por C. A. de la línea auto-rectificada.

**Galvanómetro:** Puede emplearse para lectura directa de corriente o como aparato de cero. Shunt tipo Ayrton para el ajuste de la sensibilidad. Posee un regulador de «damping» o período de oscilación del galvanómetro para facilitar la lectura del valor medio de corriente por gota de Hg.

**Otras:** Potenciómetro complementario para medir la corriente en función del voltaje i. R creado en los extremos de una resistencia patrón en serie con el circuito empleando el galvanómetro como aparato de cero.

Circuito de contracorriente o compensación para los desplazamientos de la escala del potenciómetro.





FIG. 8

Junto a los polarógrafos de registro fotográfico automático tipo Heyrovsky-Shikata y los manuales han surgido otros de inscripción directa y visible, los cuales suponen un avance casi definitivo en los intentos de simplificar la técnica polarográfica haciéndola cómoda, automática y exacta a la vez.

En ellos, el giro del tambor potenciométrico, que aplica la f. e. m. a la célula polarográfica, controla el avance de una banda de papel, de arriba a abajo, mientras que el aparato de registro de la corriente posee una aguja inscriptora de desplazamiento en horizontal, con lo cual se obtienen en pocos minutos los polarogramas y el proceso de los mismos de modo visible.

La cuestión esencial de estos polarógrafos radica en la amplificación de las corrientes debilísimas polarográficas al objeto de hacerlas llegar a aparatos más sólidos y menos delicados que los galvanómetros ordinarios, toda vez que han de accionar agujas o plumas inscriptoras. Se ha resuelto con válvulas y recurriendo a circuitos de pasos de amplificación típicos en radio.

Además, se suele transformar la medida de intensidad en medida de tensión intercalando una resistencia conocida en el circuito y derivando dos tomas entre sus extremos al aparato de medida, con ello se mide la magnitud  $i \cdot R$  que es proporcional a la corriente  $i$ .

Entre los más conocidos citaremos en primer lugar el ELECTROQUI-



MÍOGRAFO Leeds & Northrup (fig 9), aparato perfectamente estudiado y construído. He aquí algunas de sus características más importantes:

El ajuste o calibrado del puente se realiza frente a una pila Weston patrón que lleva el aparato y que se controla mediante uno de los mandos.

El polarógrama puede realizarse con voltajes crecientes o decrecientes, iniciándolos ya sea en cero o en otro valor de voltaje prefijado y abarcando cualquier intervalo.

No requiere baterías ya que lleva un circuito rectificador alimentado con la C. A. de la red.

La medida de la corriente en función de la caída i.R de tensión, se realiza en un potenciómetro de registro Speedomax previa amplificación. La sensibilidad máxima puede reducirse en todo un gran rango de fracciones de la corriente total.

Dispone también de un control, de «damping», que apenas introduce distorsión en la forma de la onda.

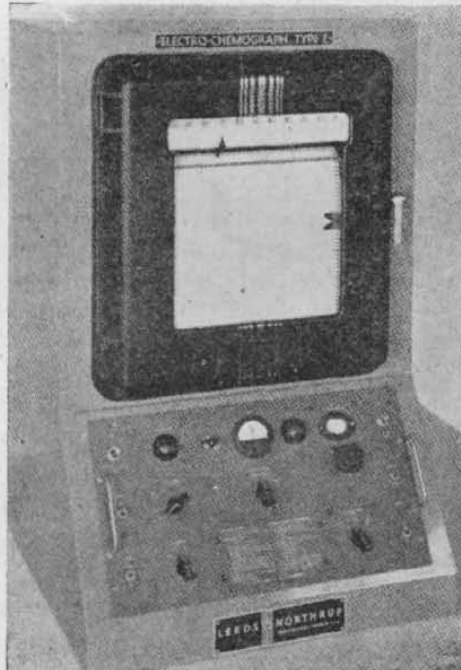


FIG. 9

Otro polarógrafo de registro visible es el VOLTAMÓGRAFO de la Cambridge Instrument Co. (fig. 10).

Posee, como el ELECTROQUIMIÓGRAFO, una pila para el calibrado del potenciómetro y un control para el voltaje entre sus extremos en los siguientes rangos: + 0,2 a - 0,7; - 0,4 a - 1,4; y - 0,8 a - 2,8 voltios. Registra la



FIG. 10

corriente transformada en tensión, después de amplificada, con un galvanómetro de inscripción a pluma. La sensibilidad puede variarse a saltos entre  $0,0025$  y  $2,5 \cdot 10^{-6}$  A por mm de banda. La banda de papel tiene dimensiones pequeñas: 8 cm en el eje de corrientes y 17 en el de voltaje, lo cual le resta precisión para medidas cuantitativas.

La Casa **RADIOMETER** de Copenhague ha lanzado últimamente un polarógrafo de registro visible que es sin duda el más completo, sólido y preciso de los de este tipo. La cátedra de Química-Física de la Facultad de Ciencias posee uno de ellos (fig. 11) y ha podido comprobar, en relación con trabajos que se realizan actualmente en sus laboratorios, la perfección de su funcionamiento.

El sistema de amplificación de la corriente es distinto a los anteriores. La caída de tensión creada por la corriente en una resistencia de gran precisión, se transforma en corriente alterna por un vibrador; en estas condiciones, la amplificación resulta sin error. La corriente amplificada es convertida de nuevo en continua mediante un rectificador de óxido cuproso pasando entonces al miliamperímetro registrador. Este sistema de amplificación origina una corriente continua de salida de polaridad fija, independientemente de la que tuviera la caída i.R del circuito de la célula, por ello el miliamperímetro marca siempre en el mismo sentido independientemente del que lleve la corriente en la célula.





FIG. 11

### El oscilógrafo de rayos catódicos en Polarografía

Entre los intentos de perfeccionar las técnicas de registro y medida de las curvas polarográficas y que han motivado los aparatos hasta aquí reseñados, marcan un campo nuevo aquellos en los que se hace intervenir el oscilógrafo de rayos catódicos.

La parte esencial de un oscilógrafo es el tubo de rayos catódicos (fig. 12). En un vacío casi completo se dispone de un «cañón» de electrones o «haz de rayos catódicos» al cual se le hace atravesar por dos campos eléctricos, sucesivamente, creados por unas láminas o placas paralelas. Las de deflexión horizontal (verticales en la figura) se someten ordinariamente a una variación de tensión «barrido» conocido el cual sirve de base o referencia para el fenómeno que ocurre en las otras placas; las placas de deflexión vertical recogen las señales del fenómeno en estudio. El haz electrónico es cortado a su salida de las placas por una

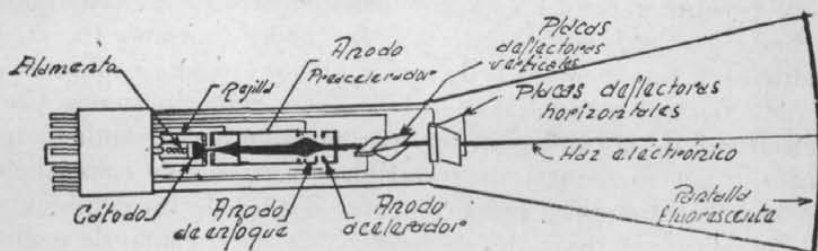


FIG. 12

pantalla fluorescente, con lo cual cede su energía en forma radiante, pudiéndose seguir su recorrido gracias a la persistencia de la pantalla que lo registra en líneas y figuras más o menos caprichosas.

Los oscilógrafos, de una actualidad justificadísima—televisión, radar, etc.—, están llamados a ocupar un lugar preferente en todo género de laboratorios de control físicos, mecánicos, eléctricos, etc. por sus innumerables aplicaciones y rapidez de servicio. Aun así, no han encontrado hasta muy recientemente aplicaciones valiosas a procesos de control químico.

Sus posibilidades de servir, tanto de voltímetro como de galvanómetro libre de inercia le señalaron como muy adecuado para la medida de las corrientes debilísimas variables del electrodo de gotas en Polarografía. (Téngase en cuenta que los galvanómetros, por sensibles que sean, vienen afectados de una inercia mecánica la cual puede motivar en el caso de los polarógrafos automáticos, en los que se aplica el voltaje creciente de modo continuo, un retardo de las medidas, haciendo que las ondas se retrasen).

La forma de realizar tal adaptación ha sido muy variable ya que son muchos los trabajos surgidos desde el primero de MATHESON y NICHOLS en el año 1938 en este intento. En principio, sí diremos que se altera bastante la técnica polarográfica ordinaria y que a lo largo de tales investigaciones se han abierto grandes perspectivas para el conocimiento íntimo de los procesos en el electrodo de gotas.

### Curvas corriente-voltaje

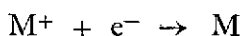
Para conocer las particularidades de la ya denominada Polarografía oscilográfica deberemos referirnos previamente y de modo resumido a la naturaleza de las curvas C-V y al establecimiento de ellas en un polarograma ordinario.

Supongamos, caso más frecuente, que se unen las dos tomas del potenciómetro a los electrodos de la célula polarográfica de forma que el polo negativo queda aplicado al electrodo de gotas. El cursor del potenciómetro permite variar el voltaje aplicado entre ambos electrodos desde 0 hasta p.e.  $-2$  voltios, ya sea de modo continuo (polarógrafos automáticos) a una velocidad de aprox. 1 voltio cada 3 minutos o por saltos (polarógrafos manuales) todo lo próximos que interesen. Como el otro electrodo de la célula, ya sea por su superficie grande (capa de mercurio) o por su naturaleza reversible (electrodo de calomelanos de referencia) no se modifica prácticamente al paso de las débiles corrientes polarográficas, es decir, no se *polariza*, no hay caída de voltaje en él o muy pequeña, como asimismo es pequeña la que ocurre en la



disolución, puede admitirse, en principio, que el voltaje aplicado a la célula corresponde al potencial en la interfase gota de mercurio-disolución.

Las reacciones electroquímicas ocurren al alcanzar el electrodo un determinado potencial mínimo, el llamado potencial de reducción u oxidación de la substancia en las condiciones dadas y a potenciales por bajo de él la polarización del electrodo impide el paso de la corriente. No obstante, en la práctica polarográfica la corriente no es nula antes de alcanzar el potencial de depósito de algún ión, la presencia del oxígeno disuelto, unas veces, que tiene su primera reducción a potencial bajo, así como la existencia de una corriente residual o de «condensador», inevitable por la renovación continua del mercurio y separación de las gotas cargadas superficialmente, motiva el paso de una corriente débil y creciente con el potencial antes de llegar a algún potencial de depósito. Al alcanzar la barrera de potencial que impedía el proceso de descarga:



comienza el paso de corriente y el proceso de depósito o de electroreducción. Rebasado el potencial de reducción el equilibrio se desplaza hacia la derecha, con lo que la corriente aumenta rápidamente y proseguiría este aumento con el del voltaje aplicado a los electrodos de no surgir otro efecto de polarización, debido a la limitación en la velocidad de suministro de iones a la superficie de la gota y agotamiento de todos los iones que alcanzan el electrodo, por lo cual, poco después de sobrepasar el potencial de depósito, vuelve a estabilizarse la corriente en un valor límite, denominándose «corriente límite» o «corriente de difusión». Queda de este modo explicada la forma de escalón de las curvas C-V (fig. 4) y quedan sólo por ver sus características especiales que permiten servirse de ellas para fines cuantitativos y cualitativos de la substancia que las producen.

El potencial de equilibrio de un sistema de oxidación-reducción tipo  $M^+ + e \rightleftharpoons M$  que venimos considerando, viene expresado por

$$E = cte - \frac{RT}{zF} \ln \frac{aM^+}{aM} \quad I$$

siendo  $aM^+$  y  $aM$  las actividades de los iones y átomos del metal respectivamente, que pueden sustituirse con bastante aproximación por sus concentraciones, con lo cual:

$$E = cte - \frac{RT}{zF} \ln \frac{cM^+}{cM} \quad II$$

Este potencial, como hemos dicho ya, coincide prácticamente con el voltaje aplicado entre ambos electrodos y al variar éste se establecerá una

determinada relación entre la concentración iónica de la interfase gota-disolución y la concentración de metal superficialmente amalgamado. En el escalón de entrada el equilibrio está desplazado hacia los iones no habiendo por ello depósito y  $cM^+$  coincide con la concentración  $c$  M de toda la disolución, en tanto que  $cM$  es cero. En el escalón de salida la concentración iónica  $cM^+$  en la interfase se anula debido a la reducción de todos los iones que llegan a la gota, en tanto que la concentración de la amalgama adquiere su valor máximo  $c_{\max}$  M. La parte intermedia de la onda abarca todos los valores de la relación  $cM^+/cM$  al pasar  $cM^+$  de  $c_0$  M<sup>+</sup> que tiene en la disolución, a cero.

La corriente que atraviesa el circuito en ese intervalo está relacionada con la disminución de  $cM^+$  en la interfase, cuando sea  $\frac{1}{2} c_0$  M<sup>+</sup>, la corriente será la mitad de la total, o sea  $\frac{1}{2} I_0$ , en tanto que la de metal en la amalgama será asimismo  $\frac{1}{2} c_{\max}$  M. Al valor que toma el potencial en dicho punto se le denomina de «onda media» y viene dado por:

$$E_{1/2} = cte - \frac{R I}{z F} \ln \frac{\frac{1}{2} c_0 M^+}{\frac{1}{2} c_{\max} M} \quad \text{III}$$

El potencial de onda media es interesantísimo en polarografía, por ser independiente de la concentración de la substancia, ya que la relación  $c_0 M^+/c_{\max} M$  se mantiene constante cualquiera que sea la concentración de partida, con lo cual  $E_{1/2}$  viene a depender únicamente de la naturaleza de la substancia y es un dato característico para su reconocimiento cualitativo.

Por otra parte, el incremento de la corriente puede servir de medida de la concentración si se hace depender la llegada de los iones a la gota exclusivamente de la difusión; de aquí el empleo de otros iones de potencial de depósito más alejado en concentración muy superior, los cuales son los que se encargan casi exclusivamente del transporte de corriente, debido al campo eléctrico creado por la diferencia de potencial entre los electrodos. Estos iones los aporta un electrólito «fondo» ClK, NO<sub>3</sub>K, etc., en concentraciones 0,1 a 1 M.

### Ecuación de Ilkovic

Queda aún por destacar en esta explicación resumida del mecanismo de la onda polarográfica los efectos de trabajar con un electrodo de superficie pequeña y variable. Ocurre que la corriente varía durante la formación de cada gota. El estudio de dicha función corriente-tiempo durante la vida de una gota ha de tener en cuenta las características, tanto de la substancia electroreducible (concentración, coeficiente de difusión, etc.) como las de la gota (formación, crecimiento superficial,

desplazamiento en el líquido, etc.) Esta ecuación fué deducida primeramente por ILKOVIC (4) y es de un valor extraordinario en Polarografía, ya que permite predecir, no sólo cualitativa sino cuantitativamente, la influencia de los distintos factores que la rigen. Su forma final es:

$$I_1 = 706.n.D^{1/2}.C.m^{2/3} t^{1/6} \text{ microamperios} \quad \text{IV}$$

en la que  $n$  es el número de electrones que intervienen en el proceso,  $D$  es el coeficiente de difusión de las substancias expresado en  $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ ,  $C$  es la concentración de la misma en moles por c. c. y  $m$  es la masa de mercurio que fluye medida en  $\text{mg. seg}^{-1}$ .

En dicha ecuación puede observarse:

A)  $i = f(t^{1/6})$  o sea una parábola de orden  $1/6$  (fig. 13) y por tanto la corriente aumenta al principio de un modo brusco para tender pronto, asintóticamente, a un valor límite.

B)  $i = \text{cte}.C$ , o sea, queda comprobada la proporcionalidad entre la corriente y la concentración cuando el proceso ocurre sólo a causa de la difusión.

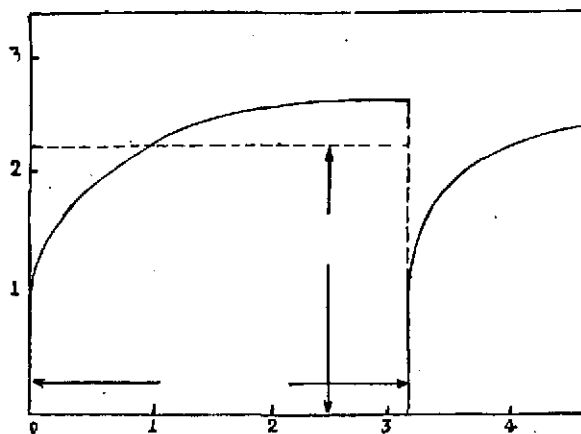


FIG. 13

Por cada gota y potencial aplicado habrá por tanto una variación de corriente, de acuerdo con la ecuación de ILKOVIC y de emplear galvanómetros libres de inercia, capaces de seguir fielmente las variaciones de corriente, el polarograma sería semejante al de la fig. 14, del cual sólo interesaría la envolvente o perfil superior.

Como quiera que se eligen galvanómetros de gran período de oscilación, es decir, de respuesta lenta, estos desplazamientos por gota tienen un intervalo mucho más reducido que se mantiene en torno a un va-

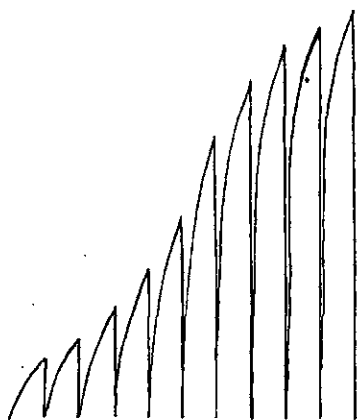


FIG. 14

lor medio que prácticamente coincide con el calor promedio de corriente deducido de la ecuación de ILKOVIC:

$$i = 605 n.D^{1/2} .C.m^{2/3} .t_{\max}^{1/6} \quad \text{V}$$

En la fig. 15 puede verse claramente lo expuesto.

Los polarogramas resultan, por ello, de trazado ligeramente dentoaserrado. El control de «damping», al que se hizo referencia en la revisión de polarógrafos, sirve para reducir la amplitud de esta oscilación inevitable.

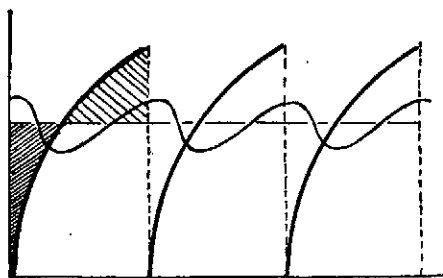


FIG. 15

### Tipos de polarografía oscilográfica

Al considerar en conjunto los trabajos de aplicación del oscilógrafo en polarografía aparecidos desde el primero de MÜLLER, GARMAN, DROZ y PETRAS en 1938 hasta los más recientes de DELAHAY, es posible hacer una clasificación de ellos en tres grupos.



En el primero, el más numeroso, se incluyen aquellos intentos encaminados a reproducir sobre la pantalla del oscilógrafo polarogramas de la misma naturaleza que los obtenidos en la polarografía ordinaria.

En los otros dos se agrupan lo que pudiéramos llamar derivaciones a otros campos surgidas al conjuntar oscilógrafo y célula polarográfica. Incluiremos por una parte las técnicas de aplicación a la célula de voltajes simétricos (senoidales, triangulares, etc.) desplazados de forma que sus valores extremos o de «pico» abarquen de 0 a  $-2$  voltios, y por otra, la del empleo de una componente de alterna de muy poca amplitud, aprox. 10 mV, sumada a la corriente continua procedente del potenciómetro.

### Reproducción de polarogramas en la pantalla

Aunque sea el trabajo de MÜLLER y colaboradores el que inicia cronológicamente este nuevo aspecto de la Polarografía, puede afirmarse que la idea de reproducir el polarograma en la pantalla de un oscilógrafo fué acometida experimentalmente por vez primera por MATHESON y NICHOLS, ya que el trabajo de aquéllos es de fines distintos.

La publicación de MATHESON y NICHOLS surgió quince años después de los trabajos iniciales de HEYROVSKY y por tanto del empleo del polarógrafo, por ello, señalan asimismo los autores las particularidades desfavorables intrínsecas de este nuevo método al enjuiciar su valor práctico:

Rapidez de indicación, posibilidad de tener registros polarográficos continuos en condiciones de seguir fenómenos variables, lentos o rápidos y eliminación de máximos (\*).

La forma de superar estos hechos favorables ha sido objeto de trabajos sucesivos por otros autores, como asimismo el estudio teórico del comportamiento del electrodo de gotas en las condiciones especiales de este tipo de técnica.

Para obtener en la pantalla de un oscilógrafo una figura continua indicadora del fenómeno en estudio, es necesario que éste ocurra en un tiempo inferior al de persistencia de la imagen por efectos de fluorescencia. Tal circunstancia exige obtener los polarogramas en un tiempo muy inferior al corriente en los métodos conocidos y siempre durante la vida de una gota.

---

(\*) Es frecuente en Polarografía ordinaria que el curso normal de los polarogramas se vea alterado por un aumento brusco de corriente seguido de un decrecimiento también rápido de ésta. La causa de aparición de estos «máximos» no está todavía aclarada por completo, atribuyéndose a fenómenos de adsorción en la gota, no obstante, la adición en pequeñas cantidades de substancias coloidales, colorantes, etc., permite eliminarlos.

Con el fin de hacer del oscilógrafo un registrador de curvas corriente-voltaje, basta en principio con que la deflexión horizontal del haz electrónico sea proporcional a la d.d.p. aplicada a la célula, así aparecen los voltajes como abscisas en tanto que la deflexión vertical, ordenadas, es proporcional a la corriente que pasa durante el «barrido» de voltaje.

En el primer circuito (fig. 16) de MATHESON y NICHOLS (5), la d.d.p. cambiante entre los electrodos era de forma senoidal obtenida con voltaje de alterna de 60 ciclos por segundo y de 1,5 voltios de «pico» al cual al sumarle un voltaje constante de  $-1,5$  voltios con un potenciómetro varía entre 0,  $-3,0$ , etc. voltios con la frecuencia indicada. Este voltaje, llevado a las placas horizontales comunica al rayo un movimiento armónico de vaivén sobre el eje horizontal o de potenciales.

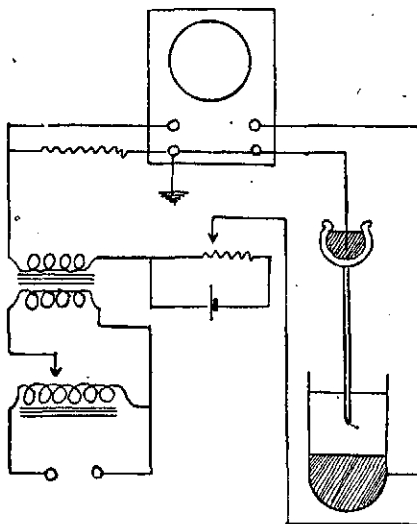


FIG. 16

La corriente que atraviesa el circuito, crea una tensión  $iR$  entre los extremos de una resistencia en serie con la célula que es proporcional a ella, y después de su amplificación actúa sobre las placas deflectoras verticales.

Por la acción simultánea de ambos desplazamientos el haz electrónico dibujará dos polarogramas por cada onda de barrido, uno creciente, al pasar de 0 a  $-3$  voltios y otro decreciente al retroceder desde  $-3$  a 0 voltios. El primero es el que interesa, ya que el de retorno por encontrar la gota superficialmente amalgamada por los depósitos anteriores y la in-

terfase, por el lado de la disolución, parcialmente agotada por la rapidez con que se efectúa el proceso de depósito, carece de valor. Por otra parte, dada la frecuencia de los barridos, ocurren muchos de ellos durante la vida de cada gota y como la superficie de éstas no se mantiene constante, cada barrido da un polarograma distinto en los que la corriente aumenta respecto a los anteriores. La fig. 17 representa este trazado que surge en la pantalla para el caso de un ión.

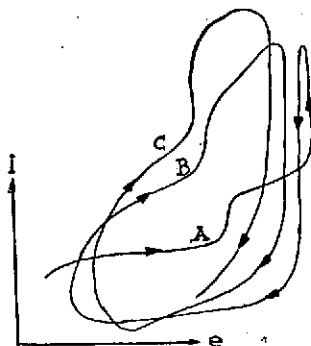


FIG. 17

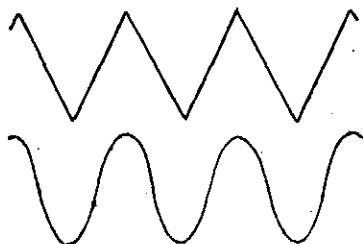
Para evitar esa multiplicidad de polarogramas emplearon un capilar de goteo rapidísimo y que entraba en sincronismo con los ciclos de barrido, con lo que al coincidir un barrido durante la vida de cada gota, los polarogramas se repiten idénticos de una a otra gota dando una sola figura.

El empleo de un barrido de variación senoidal tiene el inconveniente de aplicar un voltaje de forma armónica en el tiempo y por tanto no es constante la velocidad de aumento, factor este interesantísimo para la comparación de este tipo de polarogramas en que los fenómenos del electrodo ocurren rapidísimamente.

### Barrido lineal

MATHESON y NICHOLS ensayaron con éxito un «voltaje lineal de barrido» procedente de un condensador cargado con una batería de 45 voltios a través de una resistencia variable de 20.000 ohmios y descargado periódicamente por un contacto *S* accionado a motor que crea un cortacircuito. El voltaje aumenta uniformemente desde 0 a  $-2,4$  voltios aproximadamente, en un tiempo pequeñísimo, el de apertura de circuito, y luego vuelve a caer a 0 en un tiempo igual en el que se realiza el con-

tacto por  $S$ , iniciándose un nuevo barrido. En la fig. 18 *a* se da la forma de este voltaje lineal de barrido o de «diente de sierra», mostrando en la fig. 18 *b* el voltaje senoidal primeramente empleado.



FIGS. 18 a y 18 b

La velocidad del motor regula los tiempos de apertura y cierre del circuito y por tanto la frecuencia de los barridos. En sus experimentos trabajaron con 30 por segundo.

Con esta modificación el circuito total queda como se indica en la fig. 19. De emplear goteos en sincronismo con los barridos habrá un solo polarógrafo por gota, apareciendo estacionario sobre la pantalla, al sucederse aquellas.

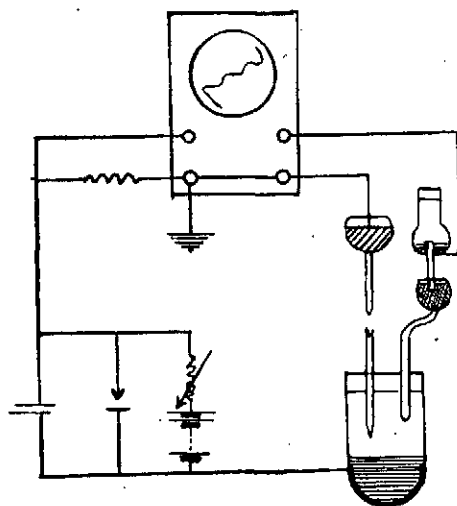


FIG. 19

Comparando estos polarogramas (fig. 20), que pueden fotografiarse, con los conocidos, hay una semejanza fundamental y variaciones muy importantes que considerar.



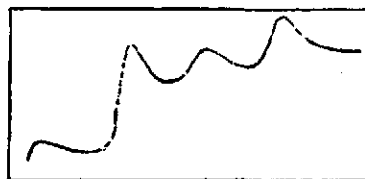


FIG. 20

1.<sup>a</sup> Al comienzo de la curva se produce una elevación rápida de corriente. Se debe principalmente a la gran magnitud de la corriente de carga, motivada por la variación rapidísima del voltaje, que supera en mucho a la observada en Polarografía ordinaria.

2.<sup>a</sup> La corriente de difusión no se estabiliza en un valor constante al rebasar el potencial de descomposición. Aumenta bruscamente y luego empieza a disminuir a potenciales superiores, dando origen a «picos» en el polarograma. La causa de ello estriba en el agotamiento progresivo de sustancia electroreducible en la interfase, toda vez que la difusión no es capaz, en el brevísimo tiempo de barrido de dichos potenciales, de restablecer el equilibrio.

3.<sup>a</sup> Los potenciales de onda media, característicos de las sustancias, están desplazados a valores más negativos en varias décimas de voltio de los establecidos en Polarografía.

Para la relación: corriente de carga/corriente de difusión, en función de la velocidad de crecimiento del barrido, encontraron la expresión:

$$i_c/i_d = K.n^{1/2} \left( \frac{2}{a^{1/2}} + \frac{0,43 a^{1/2}}{1-0,65 a} \right) \quad \text{VI}$$

siendo  $a$  la relación tiempo de barrido/tiempo de goteo que para el caso de sincronismo se transforma en:

$$i_c/i_d = K.n \quad \text{VII}$$

El aumento de  $i_c$  respecto a  $i_d$  al aumentar la velocidad del barrido es indudablemente una desventaja del método. Con un tiempo de barrido de un segundo y vidas de gota de 2 a 3 segundos la relación de ambas corrientes sería del mismo orden de las observadas en Polarografía, pero el tiempo de barrido viene limitado superiormente por el amplificador del oscilógrafo que no trabaja bien a señales lentas. Estos autores aplican la ecuación de Ilkovic para la corriente de difusión a los polarogramas

obtenidos, y aún cuando introducen factores de corrección para adaptarla a estas condiciones de trabajo, la comprobación es sólo aproximada.

La técnica de MATHESON y NICHOLS se aparta de las condiciones normales del trabajo de los polarógrafos ordinarios, tanto por lo que respecta al empleo de barridos rápidos, como a goteos casi cien veces mayores que los normales. Este último hecho añade por otra parte la irregularidad de las gotas que al influir sobre la corriente dará origen a un polarograma de trazado difuso poco adecuado para estudios cuantitativos. El método no conduce en estas condiciones a un aparato analítico capaz de superar a los polarógrafos. Ha sido, no obstante, la idea base para trabajos ulteriores que resuelven prácticamente muchas de sus limitaciones.

El no emplear goteos lentos se debió tanto al hecho de originar una sucesión de polarogramas por gota, que hace muy confusa la figura, como a las complicaciones creadas por el regreso de los barridos y al amalgamado superficial de la gota de uno a otro barrido. Dos soluciones han permitido mantener en la Polarografía oscilográfica el goteo clásico:

La de RANGLES y AYREY (6) perfeccionada por SNOWDEN y PAGE (7) aplicando un solo barrido, creciente, por gota en la última fase de crecimiento (cuando la superficie es prácticamente constante) y la de DELAHAY (8) con barrido múltiple pero que regresan bruscamente a cero dejando además un intervalo de tiempo «muerto» hasta el barrido siguiente, al objeto de que los productos de depósito se oxiden y entren de nuevo en la disolución dejando limpia a la superficie de la gota para el nuevo barrido.

La primera solución apuntada conduce a unas condiciones de trabajo más aceptables, tanto por lo que respecta al goteo como por permitir dilatar en el tiempo el barrido, el cual es en este caso de 0,1 a 0,5 segundos, o sea de 3 a 15 veces superior a los de MATHESON y NICHOLS. Tales ventajas, en cuanto a la precisión de resultados, exigen renunciar a la obtención de un polarograma continuo sobre la pantalla toda vez que estos aparecen de modo periódico por la naturaleza pulsante de los barridos.

### **Circuito de Randles**

RANGLES (9) ha descrito con detalles un «Polarógrafo de RR. CC.» partiendo de la idea de MATHESON y NICHOLS e introduciendo varias modificaciones encaminadas a lograr que los «picos» de las curvas C-V oscilográficas, en correspondencia con los escalones de los polarogramas

ordinarios sean reproducibles y proporcionales a la concentración de la substancia reducible. Estas modificaciones son:

1.º Un «generador de barridos lineales pulsantes» íntimamente ligado a la vida de la gota. Cada gota ha de someterse a un barrido, iniciándose éstos en el mismo instante de crecimiento de aquéllas.

2.º Un circuito electrónico «compensador» para mantener constante la velocidad del barrido aplicado a la célula independientemente de la corriente que pase. La resistencia en serie con la célula crea una caída de tensión que se resta a la aplicada a ella durante el barrido; como dicha caída depende de la corriente, si ésta varía—como ocurre a lo largo del barrido—el crecimiento de éste dejará de ser lineal.

Las figs. 21 y 22 corresponden a los esquemas empleados por RANDLES para los circuitos indicados.

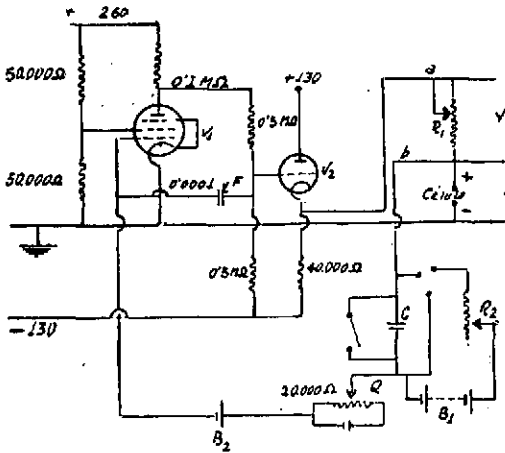


FIG. 21

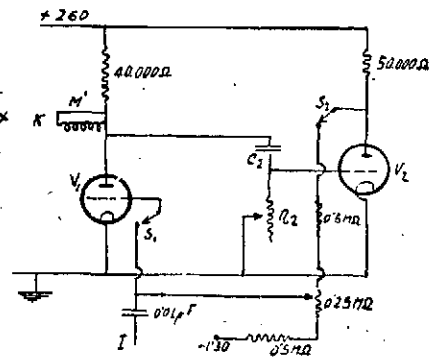


FIG. 22

El barrido se origina por la carga del condensador  $C$ , a través de la resistencia  $R_2$  por la batería  $B_1$  (fig. 21). El condensador tiene una capacidad relativamente pequeña,  $8 \mu F$ , ya que no debe tomar corriente alguna durante el proceso de carga, por ello la batería  $B_1$  no tiene prácticamente consumo. La velocidad de carga del condensador se controla con la resistencia  $R_2$  que puede variarse a saltos (reostato de puntos). El contacto  $K$  en el circuito del condensador, que determina en posición «abierta» la carga del condensador y aplicación de barrido a la célula, y en la «cerrada», o de cortacircuito, la descarga y cese del barrido, está controlado por un sistema electrónico de sincronismo en relación con el electrodo de gotas.

El circuito de sincronismo (fig. 22) es una combinación de «multivibrador» y «flip-flop».  $M$ , es un relé del tipo telegráfico que cuando es

atravesado por la corriente actúa sobre el contacto  $K$  cerrándolo. El proceso de trabajo del circuito es como sigue: El cambio brusco a cero en la corriente de la célula, motivado por la caída de la gota de mercurio, origina un impulso en  $I$  que actuando sobre la rejilla de la válvula  $V_1$  (impulso positivo) la hace conductora, cerrándose  $K$  y cargando negativamente a la rejilla de la válvula  $V_2$  a través del condensador  $C_2$ , con lo que queda dicha válvula bloqueada. Dicho bloqueo es transitorio debido a que el potencial negativo de la placa tiene una fuga a tierra regulada por el reostato  $R$ , por ello al cabo de un cierto tiempo vuelve a funcionar permitiendo el paso de corriente con lo cual se bloquea  $V_1$ , entonces el relé no tiene paso de corriente y abre el contacto  $K$ . Durante el tiempo de corto-circuito no hay barrido, corresponde a un tiempo de «delay» o tiempo de quiescencia (fase inicial de crecimiento de la gota). Con la apertura de  $K$  se inicia el barrido (fase final de la gota) que se prolonga hasta el instante de caída de la gota pues entonces el impulso originado por la caída brusca de la corriente cierra el contacto  $K$  según el proceso ya explicado.

Queda de este modo asegurada la reproducibilidad de los polarogramas de uno a otro barrido, ya que encuentran a las gotas en el mismo instante de crecimiento. Como se ha dicho, este tiempo de quiescencia se ajusta al valor que interese mediante el reostato  $R$ .

El circuito compensador está incluido en la fig. 21. Consiste en una válvula pentodo  $V_1$  de alta ganancia acoplada al cátodo de la  $V_2$ . Cualquier variación pequeña en el potencial, respecto a tierra, de la rejilla de  $V_1$ , se transforma en una variación grande de potencial, en la dirección opuesta, del punto  $a$ . Los autores eligen como más adecuada una relación de ganancia de 1:200, con lo cual un cambio en la caída de potencial a través de  $R$  (creado por ejemplo, por los cambios de corriente en la célula) origina otro de 99,5 % del valor de aquel en el punto  $a$  y del 0,5 % en el punto  $b$ , ambos con relación a tierra. De este modo los cambios en la caída de potencial a través de la resistencia en serie con la célula sólo altera la diferencia de potencial aplicada a los electrodos en un 0,5 % de dichos cambios.

Describe además RANDES las características de los amplificadores empleados para llevar las señales de barrido y corriente a las placas del oscilógrafo.

### Circuito de Snowden y Page

Ultimamente han aparecido nuevas aportaciones al circuito de RANDES llevándolo a un alto grado de perfección. SNOWDEN y PAGE de la «General Anilin» han construido y puesto a punto un Polarógrafo de

de RR. CC. cuyas trece unidades esquematizadas en la fig. 23 responden de modo completo a todas las exigencias de un aparato de análisis cualitativo y cuantitativo. Ello en cambio es a costa de tal número de circuitos electrónicos que lo hacen muy compacto y requiere un servicio muy especializado.

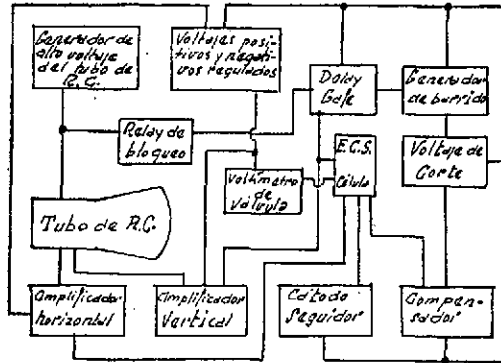


FIG. 23

El ciclo completo de procesos que tienen lugar en dicho polarógrafo es el siguiente:

Cuando la gota se desprende el decrecimiento brusco en la corriente, traducido en variación de tensión por la resistencia en serie con la célula, pone en funcionamiento el circuito «delay gate» o relé de tiempo quiescente entre barrido y barrido. Este circuito corta automáticamente el barrido llevándolo a cero y manda además al «blanking relay» o «relé de borrado» que reduce el voltaje del cátodo del tubo de RR-CC para suprimir la señal del haz sobre la pantalla durante el tiempo de quiescencia (esto protege la pantalla de quemaduras ocasionadas por la señal estacionaria y además al dejar la pantalla a oscuras, facilita la fotografía de los polarogramas sin necesidad de un cuidado especial para sincronizar el tiempo de exposición con el de barrido). Transcurrido el tiempo de quiescencia, que se fija previamente hasta un valor máximo de 5 segundos y con una precisión superior a 1 %, el circuito del relé de tiempo quiescente actúa simultáneamente sobre el «relé de borrado» y sobre el generador de barrido. El haz vuelve a ser luminoso y se inicia el barrido y con él el polarograma. Al alcanzar el voltaje los  $-2,5$  voltios, otro circuito, el «voltaje clipper» o «voltaje de corte», interrumpe el crecimiento del barrido estabilizándolo en dicho valor hasta el instante de caída de la gota. La introducción de este circuito de cizalla para limitar el potencial máximo del barrido y que no quede a expensas del momen-



to de caída de la gota, que de prolongarse permitiría se alcanzaran voltajes muy elevados en los últimos instantes, protege al capilar de deterioros asegurando la reproducibilidad de las gotas. Téngase en cuenta que a potenciales altos, la velocidad de flujo del mercurio aumenta, y con ello el desgaste periférico del orificio de salida del capilar, con lo que las gotas se desprenden antes, llegando a inutilizarse en poco tiempo.

Las gráficas de la fig. 24 representan: 1.º el curso de los barridos si las gotas fuesen de idéntica duración; 2.º el curso práctico en el circuito empleado por RANDES y 3.º el modificado con el «voltaje clipper» de SNOWDEN y PAGE.

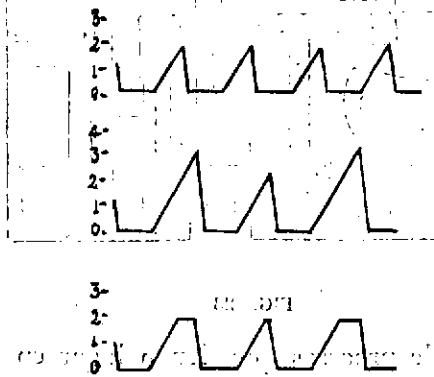


FIG. 24

El circuito «compensador» de estos autores introducido para conseguir la linealidad del barrido entre los electrodos, independiente de la caída de tensión, que aparece en la resistencia en serie con la célula de la que se deriva la señal de corriente al amplificador de las placas verticales, resuelve prácticamente dicho intento. Ya se indicó que el compensador de RANDES reduce la influencia de esta variación hasta el 0,5%. Como puede apreciarse en el diagrama 25 difiere del de dicho autor.

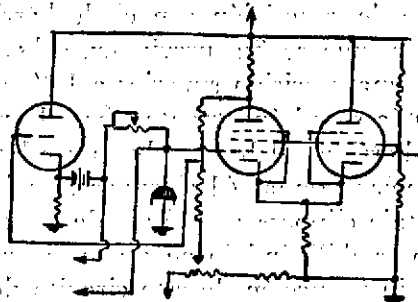
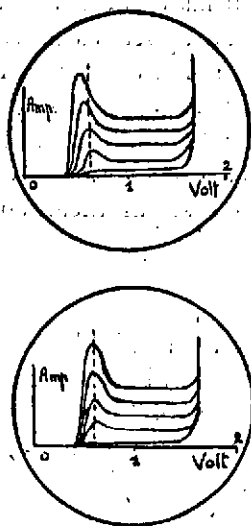


FIG. 25

Su funcionamiento es tal que cualquier variación en la tensión de barrido al paso de la corriente por la célula, origina otra igual y contraria que neutraliza o «compensa» casi en su totalidad tales variaciones. En la comprobación que realizaron de la eficacia de tal compensador trabajando con una célula falsa (potenciómetro variable de 5.000 a 45.000 ohmios) encontraron que cambios de 0,2 a 0,8 voltios que ocurren sin la presencia del compensador, se reducían a otros del orden de 0,03 voltios al intercalarlo. Así pues, puede asegurarse que la deflexión horizontal, eje de voltaje en el oscilo-polarograma, es proporcional al tiempo y cualquiera que sea la concentración de la substancia electro-reducible su identificación puede hacerse con todo rigor. En las figs. 26 a y b se reproducen, en el caso del ión Cd, registros, para varias concentraciones, sin compensador y con él.



FIGS 26 a y b

El generador de barrido consta también de un condensador de carga. El diagrama de la fig. 27, en el cual se incluye el circuito generador de barrido, muestra el contacto del relé en posición de carga del condensador. Lo alimenta una tensión de + 300 voltios por medio de una resistencia grande cuya magnitud, regulable con dos reostatos grueso y fino, permite variar la velocidad de carga desde 0,1 a 1 segundo todo el barrido (en sus trabajos han empleado como más adecuados barridos de 0,2 a 0,5 segundos).

La amplitud del barrido alcanza desde + 0,5 voltios a -2,5 voltios, permitiendo con ello el estudio de substancias cuyos potenciales de onda media son ligeramente positivos.

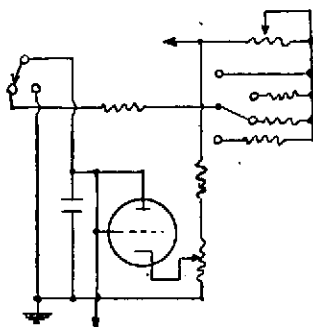


FIG. 27

Los autores describen en su trabajo el funcionamiento de cada uno de los circuitos citados como las características de los amplificadores empleados (de corriente continua aplicados a resistencia). El tubo de rayos catódicos es un DU-MONT 5LP7, con pantalla de 12,7 cm. de diámetro.

Descritos los polarógrafos de RANGLES y de SNOWDEN y PAGE que aprovechan completamente las posibilidades de la idea inicial de MATHESON y NICHOLS, indicaremos los resultados experimentales logrados por ellos y los estudios realizados simultáneamente para interpretar los oscilo-polarogramas.

### Resultados experimentales

Ya se indicó al comentar los resultados de MATHESON y NICHOLS que las curvas corriente-voltaje obtenidas sobre la pantalla del oscilógrafo presentan a consecuencia del agotamiento parcial de la substancia, junto a la superficie del electrodo por la rapidez del barrido, un trazado escarpado. Este hecho sería perjudicial siempre y cuando que la posición y altura de tales picos no guarden una relación estrecha con la naturaleza de las substancias que los originan y la concentración de las mismas—al igual que ocurre entre el potencial de onda media y altura de onda en los polarogramas ordinarios—. Tanto la interpretación teórica como los resultados experimentales confirman que los picos de los oscilo-polarogramas pueden servir para todos los efectos analíticos conocidos en Polarografía ordinaria, aparte de ofrecer unas características particulares que hacen a la técnica valiosísima para el estudio de los procesos rápidos.

Aún así, SNOWDEN y PAGE, han intentado, con éxito, mediante la integración eléctrica, antes de su reproducción sobre la pantalla, unos oscilo-polarogramas cuya semejanza con los ordinarios puede apreciarse en la fig. 28. No obstante ellos mismos indican que ésto supone una complicación innecesaria en la que poco o nada se gana.

Es interesante citar que por diferenciación eléctrica lograron un «espectro» del oscilo-polarograma que responde cualitativamente a la naturaleza de las sustancias electroreducibles.

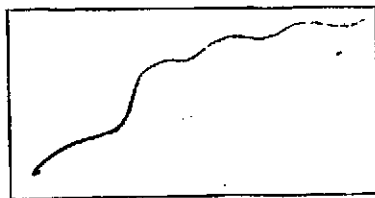


FIG. 28

Tanto RANGLES como SNOWDEN y PAGE comprobaron:

1.º Desviaciones de sólo  $\pm 1,5\%$  de los potenciales de onda media obtenidos por la forma usual.

2.º Posibilidad de determinaciones cuyos potenciales de onda media no difieran en más de 0,1 voltio.

3.º Proporcionalidad entre la concentración y la altura de los picos en los polarogramas.

Los resultados fueron obtenidos a partir de numerosos experimentos con más de quince iones metálicos y empleando tanto el electrodo de gotas de Hg como el microelectrodo rotatorio de platino.

En el aspecto que pudiéramos llamar de utilidad práctica de tales polarógrafos es sin duda una desventaja el tener que recurrir a la fotografía de los oscilo-polarogramas dado el carácter pulsante y transitorio de éstos sobre la pantalla, con lo que la rapidez perseguida en la nueva técnica viene condicionada al aparato de registro fotográfico que implica un tiempo de operación muy superior. Por ello el que se haya intentado por los autores de ambos polarógrafos simplificar la determinación cuantitativa a partir de la altura de los picos, recurriendo a la modificación de un mando eléctrico. Se ha visto que variando la resistencia en serie con la célula hasta lograr que el pico sea exactamente igual a una altura «tipo» preestablecida, dado que los amplificadores responden linealmente, puede establecerse entre el valor conveniente de resistencia que permita tal igualación y la concentración  $c$ , la expresión:

$$R \cdot c = k$$

VIII

El valor de la constante es en este caso la altura del pico «tipo».

La relación entre  $R$  y  $c$  es la de una hipérbola equilátera, por ello, si se representa  $R$  en función de  $c$  en un papel de rayado hiperbólico,

o recíproco; resultan líneas rectas. La fig. 29 muestra el resultado de varios experimentos de este tipo. En abscisas,  $R \cdot 10^{-3}$ , y en ordenadas,  $c \cdot 10^{-4}$  M. Los diagramas A y B, con  $Mn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ , respectivamente, en  $NH_4OH$  1 N; el C, con  $Zn^{+2}$  en  $KCl$  1 N, y el D, con  $Pb^{+2}$  en  $HCl$  1 N.

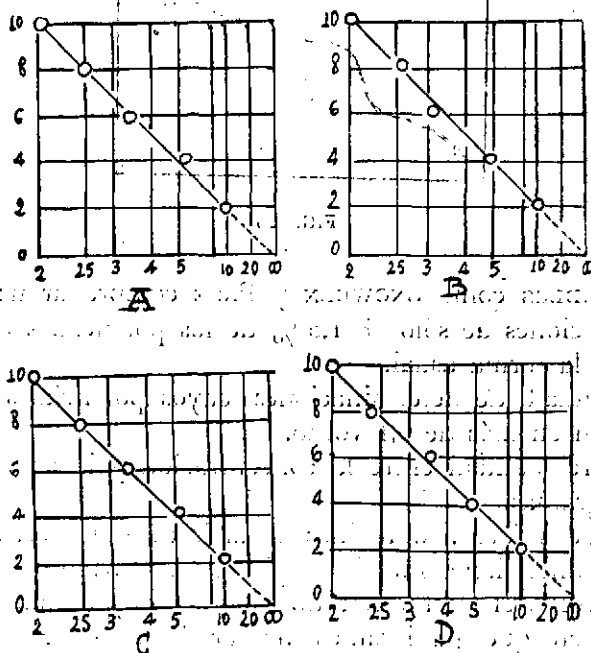


FIG. 29

La precisión que puede alcanzarse con el Polarógrafo de RR. CC. en análisis cuantitativo es de  $\pm 4\%$  cuando se utiliza la técnica de registro fotográfico, y de  $\pm 2\%$  al emplear la del ajuste de  $R$ .

A pesar de los resultados citados en polarografía inorgánica, su interés es secundario, a juicio de los autores, en comparación a los que pueden esperarse de su aplicación en el campo orgánico y en el de la cinética de reacciones. SNOWDEN y PAGE presentan algunos resultados preliminares que confirman su afirmación. Los tipos de reacciones para los cuales han utilizado el Polarógrafo de RR. CC. les ha permitido observar:

- 1.º La velocidad de reacciones foto-sensibles.
- 2.º Calor de descomposición de compuestos diazoicos.
- 3.º Formación de colorantes azoicos por reacciones de copulación.
- 4.º Reacción entre formaldehído y acetona en medio ligeramente básico con la formación de cetobutanol.

Tres ejemplos del primer tipo de reacción mencionado quedan resu-



midos en la fig. 30, en la cual se representan los datos obtenidos cuando; A) la p-toluidina diazotada; B) la sal doble de estaño y diazo-etilbencilo y C) la sal doble de zinc y diazo-dietilamino, son expuestas en la célula polarográfica a la radiación ultravioleta de una lámpara H 6 colocada a 15 cm. de la célula. Como puede verse por la representación lineal del fenómeno concentración ión-tiempo, estos ejemplos constituyen una excelente ilustración de reacciones de orden cero. En apariencia el factor limitante de la velocidad es la absorción de un fotón, por ello la velocidad de reacción no depende de la concentración. Estas reacciones se han realizado a la temperatura de 4°C, impidiendo, de esta forma, la posibilidad de aparición de calores de descomposición procedentes de algunos de los reactivos.

La figura 31 muestra un caso de reacción de primer orden, el calor de descomposición de la sal doble de zinc y diazo-dietilamino a 50°C. Esta es una reacción relativamente lenta a tal temperatura, pero ha mostrado la estabilidad de respuesta del aparato para reacciones de larga duración a más de las que ocurren rapidísimamente.

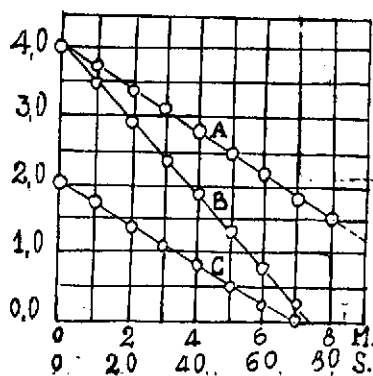


FIG. 30

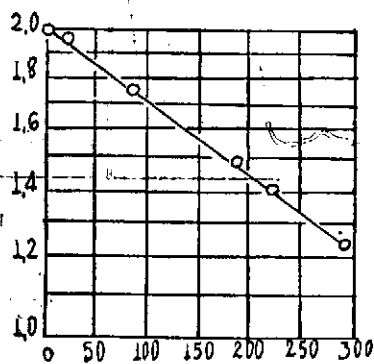


FIG. 31

La fig. 32 representa una serie de fotografías obtenidas en la formación de un colorante diazónico por copulación del ácido sulfanílico diazotado y la pirrazolona sulfonada. En la primera fotografía aparecen cuatro picos, el primero y tercero se deben al oxígeno residual, el segundo y cuarto muestran la presencia de ácido sulfanílico-diazotado. Las otras son fotografías obtenidas a los 16, 32, 64 y 128 segundos, respectivamente, del momento de adición del copulador. En la última, la reacción se da ya por concluída. Los datos numéricos de la Tabla I dan las concentraciones para los dos reactivos y el producto de la reacción medidos sobre

las fotografías en los tiempos indicados. Llevando dichos valores a la fórmula que da el valor de  $k$  para una reacción de segundo orden:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{IX}$$

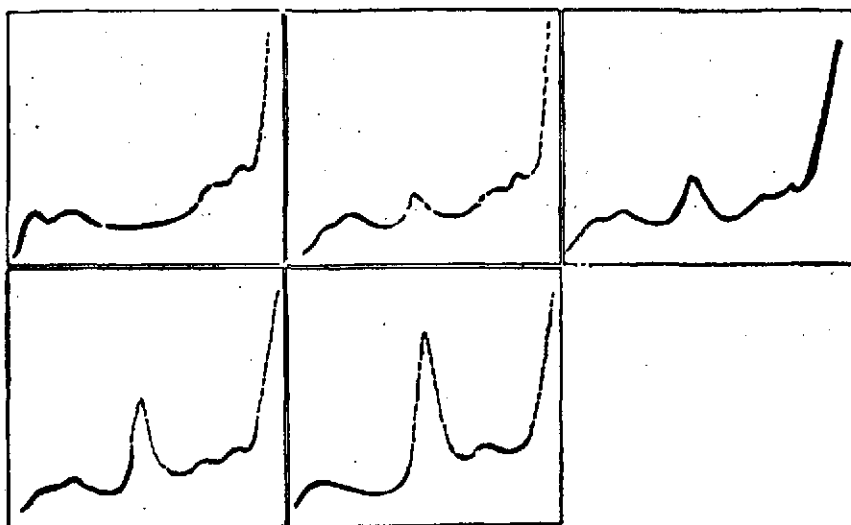
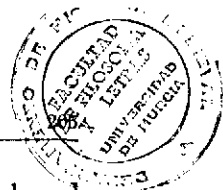


FIG. 32

TABLA I

Datos obtenidos en la copulación del ácido diazo-sulfanílico con el ácido pirrazolonsulfónico

Tiempo después de la adición del copulador $t$	Conc. molar del colorante formado: $x$	Conc. molar del diazoico remanente: $b-x$	Conc. molar del copulador remanente: $a-x$
0	0,00	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
16	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$
32	$0,37 \cdot 10^{-4}$	$0,63 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$
64	$0,58 \cdot 10^{-4}$	$0,42 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$
128	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,00	$1,00 \cdot 10^{-4}$



donde  $a$  y  $b$  son las concentraciones iniciales del copulador y de la sal de diazonio, respectivamente y  $x$  la concentración del colorante formado para cada valor de  $t$ . Se encuentran los siguientes valores para  $k$ .

A los 16 segundos	$k = 80,7$	litros.moles <sup>-1</sup> .seg <sup>-1</sup>
» » 32 »	= 89,4	» » »
» » 64 »	= 82,9	» » »

La aproximación de estos valores confirma se trata de una reacción de segundo orden, con lo cual puede tomarse para  $k$  el valor promedio de 81,0 litros.mol<sup>-1</sup>.seg<sup>-1</sup>. Este valor está de acuerdo con los resultados observados por ELOFSON, EDSBERG y MECHERLY (10), los cuales han investigado muchas reacciones lentas de diazo copulación por medio del polarógrafo ordinario.

### Corriente de difusión

La teoría de la difusión en el electrodo de gotas, a barridos rápidos, ha sido desarrollada por RANGLES (11) y posteriormente por SEVCIK (12).

Bajo los efectos de un barrido de voltaje creciente, a velocidad 0,1 a 1 voltio por segundo, el electrodo alcanza potenciales a los cuales ocurren reacciones electródicas. Como resultado de ello la concentración de la substancia reaccionante junto a la superficie del electrodo disminuye en tanto que la difusión tiende a reponer dicha pérdida. La velocidad de ambos procesos es tal, que el crecimiento tanto del espesor de la capa de difusión, como de la diferencia de concentración a través de dicha capa, afecta de hecho a la corriente de difusión en el electrodo, motivando por su influencia opuesta los picos de corriente característicos.

La deducción de tal corriente de difusión, no puede hacerse sobre la hipótesis de una capa de difusión de grosor constante, siendo necesario resolver la ecuación dinámica de difusión para las condiciones cambiantes originadas por la variación de concentración junto a la superficie del electrodo.

$$\frac{R.T}{nF} \ln \frac{C_{\text{Hg}}}{C_{\text{disol.}}} = \alpha (t - t_0) \quad \text{X}$$

$R, T, n$  y  $F$  tienen su significado habitual.

$C_{\text{Hg}}$  = concentración del metal en la superficie del Hg.

$C_{\text{disol.}}$  = concentración del ión junto a la interfase.

$\alpha$  = constante relacionada con el potencial aplicado y su velocidad.

$t_0$  = tiempo en el cual  $C_{\text{Hg}}$  iguala a  $C_{\text{disol.}}$

Dicha ecuación la resuelve RANGLES por un método gráfico a partir

a) De la relación entre la concentración de la substancia en el Hg



y la de sus iones en la interfase, en función del potencial, y por tanto del tiempo.

Para esto, parte de dos hipótesis: 1.ª Solubilidad del producto de reducción en el Hg. 2.ª Rapidez del proceso electroódico. O sea, que considera el depósito como reversible, tomando además en consideración el caso de iones metálicos

y b) De la ecuación de difusión lineal hacia una superficie plana (2 p. 18), recurriendo al método de diferencias finitas para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales propuesto por EHMONS (13).

Después de hacer la corrección de paso de la difusión hacia un electrodo plano por la que ocurre en el de gotas de superficie esférica y cambiante, se llega a la siguiente expresión para la corriente de difusión:

$$i = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot \alpha^{1/2} \cdot \delta C_0 \quad \text{XI}$$

ecuación que guarda gran analogía con la de ILKOVIC (v. p. ants.), y en la que todas las variables tienen el mismo significado que en dicha ecuación. Aparece además  $\alpha$ , que relaciona la corriente de difusión con la velocidad de barrido y  $\delta C_0$ , que lo hace con las variaciones de concentración. Por métodos gráficos resulta un valor máximo para  $\delta C_0$  de 0,300; entonces la corriente máxima, es decir, la correspondiente al pico del oscilo-polarograma, vendrá dado por:

$$i_{\max} = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t_{\max}^{2/3} \cdot \alpha^{1/2} \quad \text{XII}$$

La comprobación experimental se muestra en la figura 33. La línea continua corresponde a la traza del oscilo-polarograma, y la de puntos a valores calculados sobre la ecuación de difusión. Como puede

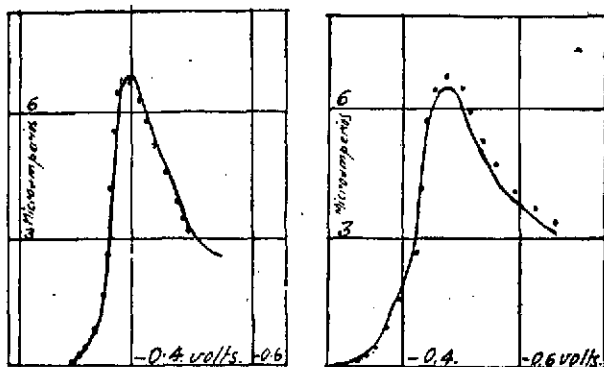


FIG. 33

observarse hay un buen acuerdo entre ambas y muestran que la hipótesis de la reversibilidad es justificada en el caso del  $Tl^+$  y  $Pb^{+2}$ . En cuanto al máximo de corriente, puede verse por la tabla II que en el caso del  $Mn^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  hay divergencias apreciables que nos indican no hay reversibilidad en el proceso de depósito de dichos iones.

TABLA II

Ión $c=0,25.10^{-3}M$	$t_{max}$ (seg)	$t_{max}^{2/3}$	D $cm^2,seg^{-1}$	$i_{max}$ (Calc) $\mu A$	$i_{max}$ (Exp) $\mu A$	% dif.
$Tl^+$	7,41	3,80	$2,0.10^{-5}$	3,52	3,42	-2,7
$Pb^{+2}$	7,26	3,75	$0,98.10^{-5}$	6,88	6,93	+0,7
$Co^{+2}$	7,09	3,69	$0,72.10^{-5}$	5,80	6,14	+5,8
$Mn^{+2}$	4,49	3,72	$0,72.10^{-5}$	4,27	3,61	-15
$Zn^{+2}$	5,90	3,26	$0,72.10^{-5}$	5,12	3,70	-28

Se señaló al referirnos al circuito de MATHESON y NICHOLS los efectos desfavorables de la corriente de carga en esta técnica de barridos rápidos. En la disposición de trabajo adoptado por RANGLES y SNOWDEN y PACE de aplicación de barridos prácticamente lineales y coincidentes en la última fase de crecimiento de la gota de Hg, es decir, cuando su superficie apenas varía, la corriente de carga es prácticamente lineal y tan pequeña que no produce modificación o distorsión en la figura; habiéndose probado que es despreciable cuando se miden corrientes de difusión originadas por concentraciones iónicas superiores a  $10^{-5}M$ .

### Trabajos de Delahay

La segunda solución con éxito a los problemas que implicaba la técnica de MATHESON y NICHOLS, se debe a PAUL DELAHAY (14), de la Universidad de Louisiana. Se indicó anteriormente que la aportación de este autor consistía en aplicar al electrodo de gotas un barrido de tipo «diente de sierra» dejando de uno a otro un tiempo de quiescencia (fig. 34),



FIG. 34

para eliminar los fenómenos de re-oxidación que ocurren en los regresos de cada barrido, alterando así los o-polarogramas sucesivos. Por lo demás, ya que la frecuencia de los barridos es superior a la del goteo, aparecen una sucesión de o-polarogramas crecientes por gota. Ello no supone inconveniente alguno, pues tomando fotográficamente los correspondientes a varias gotas aparecerá uno superior limitante correspondiente a la fase final de la gota, que es el tomado en consideración para fines analíticos. Este método lo denomina el autor de «multi-barrido», distinguiéndolo de los antes citados de «uni-barrido».

En la fig. 35 damos esquemáticamente las distintas unidades de este polarógrafo oscilográfico y su interdependencia.

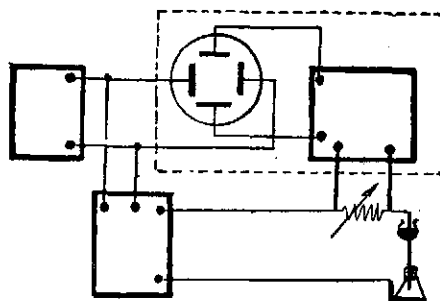


FIG. 35

El oscilador de voltaje de diente de sierra  $S$ , da la deflexión horizontal a las plazas 1 y 2 del oscilógrafo (DU MONT 208 B), y una fracción de él, después de amplificar la corriente en  $A$ , se aplica a la célula polarográfica. La corriente en el circuito de la célula motivada por los barridos se lleva como tensión entre los extremos de  $R$  a las placas verticales previa amplificación por  $A_2$ .

El circuito de barrido se funda en la carga de un condensador a corriente constante, a través de un pentodo 65J7 descargado periódicamente por medio de un tetrodo de gas 2051.

Posteriormente DELAHAY, en unión de STIEHL (15), han modificado grandemente los circuitos, tanto con la introducción de amplificadores de continua en vez de los de alterna, como por lo que se refiere a la flexibilidad del oscilador de barrido. El diagrama del circuito se da en la figura 36.

La pendiente del voltaje de «diente de sierra» se ajusta con los mandos  $S_1$  y  $S_2$ ; al mover  $S_1$  desde  $r_5$  a  $r_{10}$ , manteniendo  $S_2$  en  $r_{11}$ , se aumenta el tiempo de quiescencia. Se obtiene un aumento mayor de dicho período dejando  $S_1$  en la posición extrema  $r_{10}$  y haciendo recó-



rrer a  $S_2$  desde  $r_{11}$  a  $r_{16}$ . Con ello, la relación entre el período quietescente  $t_q$  y el de barrido lineal  $t_b$  puede ajustarse entre límites de 0,1 a 0,9. La amplitud del barrido se ajusta con los mandos  $S_3$  y  $S_4$ , grueso y fino respectivamente. El potencial inicial o de arranque del barrido se regula con los potenciómetros  $p_1$  (fino) y  $p_2$  (grueso) que desplazan la onda por la superposición de una tensión constante.

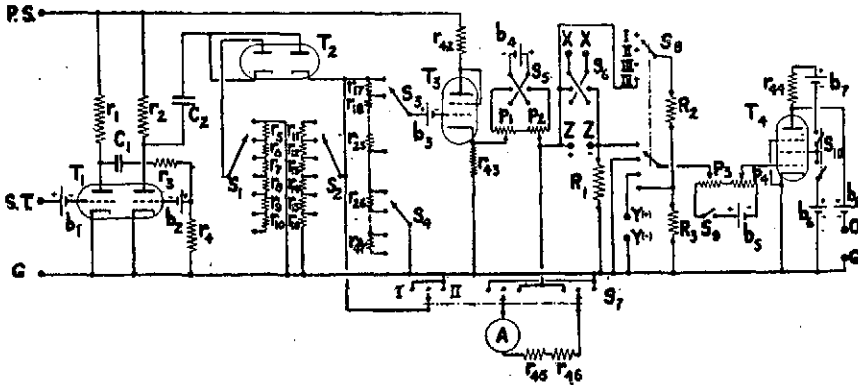


FIG. 36

El circuito de barrido y los amplificadores son alimentados con voltajes de continua obtenidos en una unidad rectificadora y transformadora del voltaje ordinario de 110 de la red.

La fig. 37 muestra un oscilopolarograma obtenido con una disolución de  $\text{IO}_3\text{K}$  durante la formación de varias gotas; en él se observa la sucesión de curvas y la aparición de los máximos ya citados, más acusados en los correspondientes a la última fase de crecimiento de la gota, ya que en las primeras, el crecimiento rápido de la superficie compensa el agotamiento de los iones reducidos a potenciales altos.

En sucesivos trabajos (16, 17, 18), DELAHAY y colaboradores, han ido desentrañando numerosos aspectos del mecanismo de la polarografía oscilográfica y sus características especiales. Destacaremos:

#### A) Validez de la ecuación de RANGLES-SEVCIK de la altura de onda.

Una transformación sencilla de la ecuación de SEVCIK, ha permitido a DELAHAY compararla con la de RANGLES (XII), comprobando de este modo que se trata de una misma expresión de la forma general:

$$i = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

XIII

( $v$  = velocidad de aplicación del barrido en voltios/segundo)

cuya única discrepancia estriba en el valor resultante para  $k$ . RANDES dedujo para ella el valor 2,344 y según la ecuación de SEVCIK dicha constante vale 1,852.

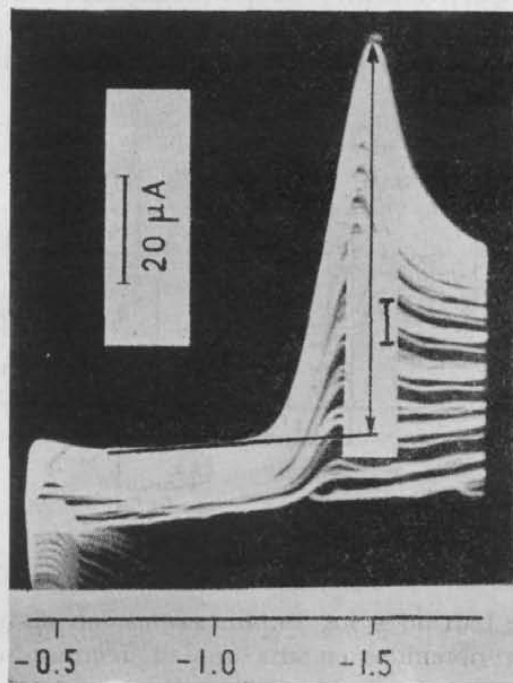


FIG. 37

RANDES comprobó estar de acuerdo su ecuación con las alturas de onda de los o-polarogramas en el caso del  $Tl^+$  y el  $Pb^{+2}$ . SEVCIK limitó su trabajo experimental a probar la proporcionalidad entre la altura de los picos y los factores  $v$  y  $C$ . Los resultados de DELAHAY están más de acuerdo con la ecuación de RANDES.

DELAHAY estudió todos los factores que determinan la altura de los picos.

$$1.^\circ I = f(C).$$

La figura 38 prueba se cumple la proporcionalidad prevista.

El apartamiento en el caso del  $CrO_4^{=}$  para concentraciones por bajo de  $10^{-4}$  M cabe atribuirlo a la velocidad de la reacción electroquímica que para tales valores influye en el establecimiento de la corriente máxima.

$$2.^\circ I = f(v^{1/2}).$$

La fig. 39 muestra cuatro de sus resultados correspondientes a los iones  $Tl^+$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  e  $H^+$ . La línea rayada corresponde a los valores

calculado por la fórmula XIII y los de trazo continuo a los resultados experimentales. ( $v$  en volt/seg).

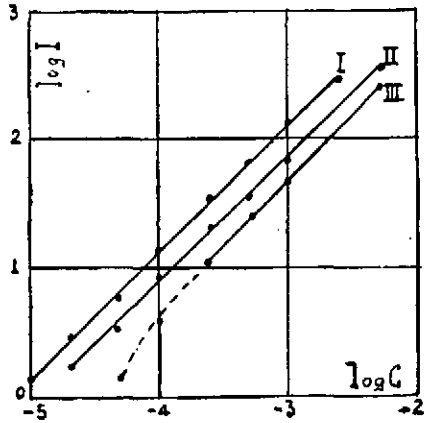


FIG. 38

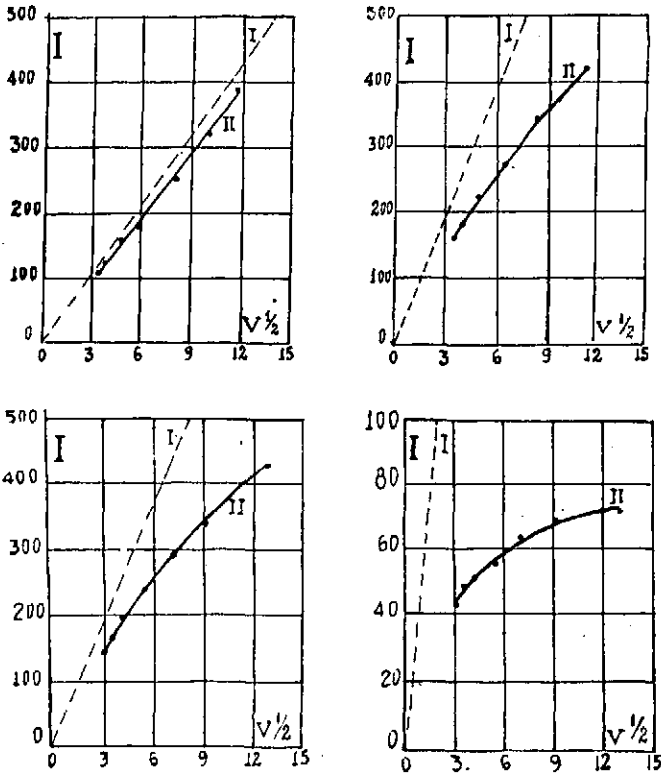


FIG. 39

En el caso del  $Tl^+$  la concordancia es completa dentro del intervalo de velocidades estudiado. En el caso del  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  la desviación es muy marcada y tanto mayor al aumentar la velocidad del barrido. El  $H^+$  se aparta aún más: es un proceso electroódico irreversible.

Se explican tales resultados admitiendo que en procesos reversibles, la velocidad de la reacción electroódica es muy grande, pudiéndose aplicar (XIII) para todo valor de  $v$  (caso del  $Tl^+$ ), mientras que en los procesos irreversibles dicha rapidez es más limitada, por lo cual, para determinadas velocidades de barrido no puede alcanzarse el paso de corriente esperado por (XIII), siendo tanto mayor el apartamiento cuanto mayor sea  $v$ , surgiendo curvaturas en los diagramas  $I = f(v^{1/2})$ .

$$3.^\circ \quad I = f[(mt)^{2/3}]$$

Se sabe (2. p. 70) que el producto  $m.t$  es, con muy poco error, independiente de la presión sobre el electrodo de gotas. Consecuencia de ello será que la altura de los máximos de corriente resulte independiente de la presión del mercurio (altura del depósito). La fig. 40 muestra, que, en general, no se cumple lo previsto; se observan en ciertos casos, los más numerosos, aumentos en la corriente con la altura del depósito, y en otros disminución.

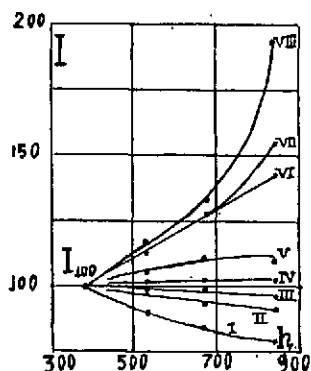


FIG 40

I -  $Sb^{+3}$ ; II -  $Pb^{+2}$ ; III -  $Cd^{+2}$ ; IV -  $Tl^+$ ; V -  $IO_3^-$  en medio ácido;  
VI -  $Ni^{+2}$ ; VII -  $IO_3^-$  en medio básico; VIII -  $H^+$

La desviación más pequeña se da en la reducción de iones conocidos como reversibles  $Tl^+$ ,  $Cd^{+2}$ , mientras que en los depósitos irreversibles, las variaciones son mucho mayores. En estas últimas no se cumple por tanto (XIII) y los exponentes de  $m$  y  $t$  no son iguales a  $2/3$  y desde luego son diferentes entre si. Los intentos de calcular estos exponentes para algunas de las reacciones estudiadas han resultado infructuosos,

no siendo posible encontrar una fórmula para  $I$  en reacciones irreversibles con sólo la modificación de los exponentes de  $m$  y  $t$ .

El estudio de  $I = f[(mt)^{2/3}]$  puede conducir, al igual que  $I = f(v^{1/2})$  antes comentado, para determinar si un proceso electródico ocurre reversible o irreversiblemente.

Como resumen de este estudio queda bien manifiesto que cualquier factor que afecte la velocidad de la reacción electródica, modificará la altura de los picos, siendo por tanto necesario trabajar en condiciones tales que dicha velocidad sea conocida. Esto introduce una dificultad que no se da en Polarografía ordinaria.

DELAHAY ha interpretado además la velocidad del proceso en el electrodo en función de la energía de activación de la reacción, comprobando algunas consecuencias muy importantes.

### B) Influencia de la corriente de carga o de capacidad.

Esta corriente puede expresarse por la fórmula:

$$i_c = 4.81 \left( \frac{m}{\delta_m} \right)^{2/3} \cdot t^{1/3} \left[ \frac{dC_o}{dE} \cdot E + C_o \right] \nu + 3.20 C_o \left( \frac{m}{\delta_m} \right)^{2/3} \cdot t^{1/3} \cdot E \quad \text{XIV}$$

$m$  = peso en gramos de Hg que fluye por segundo.

$\delta_m$  = densidad del Hg en gr/cm<sup>3</sup>.

$C_o$  = capacidad en faradios de 1 cm<sup>2</sup> de la doble capa.

$E$  = potencial en voltios de la gota de Hg.

$t$  = tiempo en segundos en el cual se registra la onda.

$\nu$  = velocidad en volt/seg del barrido de voltaje,

De esta fórmula se deduce:

1.º Para un potencial dado, la corriente de carga  $i_c$  es función lineal de la velocidad de barrido  $\nu$  y como quiera que el segundo término de la expresión es muy pequeño puede admitirse la proporcionalidad entre  $i_c$  y  $\nu$ .

2.º La corriente de carga, varía con el potencial  $E$  del electrodo de gotas ya que la capacidad  $C$  es una función del potencial  $E$ .

Se comprende pues, que la corriente de carga produzca por una parte una distorsión general del o-polarograma, tanto mayor cuanto mayor sea  $\nu$  ya que ésta afecta a  $i_c$  proporcionalmente y a  $I$  según su raíz cuadrada, y por otra parte influirá en la altura de los picos de onda.

Tal distorsión se hace patente en el esquema de la fig. 41. La altura medida es más pequeña que la real a causa de la disminución de  $i_c$  durante el barrido.

En ciertos casos puede presentarse un pico en la corriente de carga (Tl<sup>+</sup> en disolución fondo de KNO<sub>3</sub>), entonces este pico aumenta la al-

tura de los de corriente que aparecen en el mismo intervalo de potenciales.

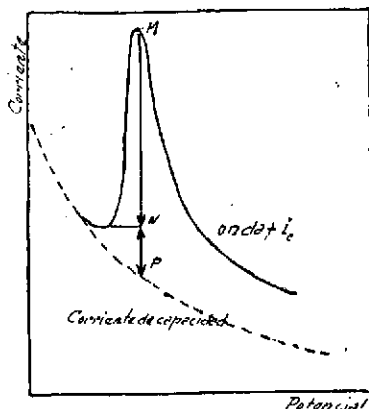


FIG. 41

### C) Influencia de la resistencia en el circuito de medida.

Ya se ha hecho alusión en los polarógrafos de RANDES y de SNOWDEN y PAGE a la alteración de la linealidad del barrido aplicado a la célula a consecuencia de la caída óhmica producida en el circuito de medida. Esta caída de tensión  $\delta = r(I + i_c)$  ( $r$ , resistencia total del circuito;  $I$  e  $i_c$ , corriente máxima en el o-polarograma y la de carga o capacidad respectivamente), hubo de ser contrarrestada por aquellos autores mediante un circuito «compensador».

La fig. 42 muestra este efecto en los o-polarogramas correspondientes a una misma gota traducido en un desplazamiento de los picos de máxima corriente y en una reducción de altura. El de la izquierda se obtuvo sin incluir resistencia alguna en el circuito y el de la derecha con una resistencia de 2.000 ohmios. DELAHAY y STIEHL han calculado a partir de los intervalos de desplazamiento, «s», la resistencia del circuito.

El diagrama 43 muestra el curso del potencial aplicado a la célula en el caso ideal de no haber caída óhmica en el circuito (I) y cuando ésta se produce (II). La diferencia entre ambas líneas nos mide la variación de esta caída de tensión para cada valor del potencial. Como puede apreciarse, no es proporcional con el tiempo pues al alcanzar el potencial de depósito esta caída es máxima, con lo cual disminuye la velocidad del barrido apareciendo una curvatura.

Aunque en la práctica la caída óhmica sea pequeña, a lo sumo de



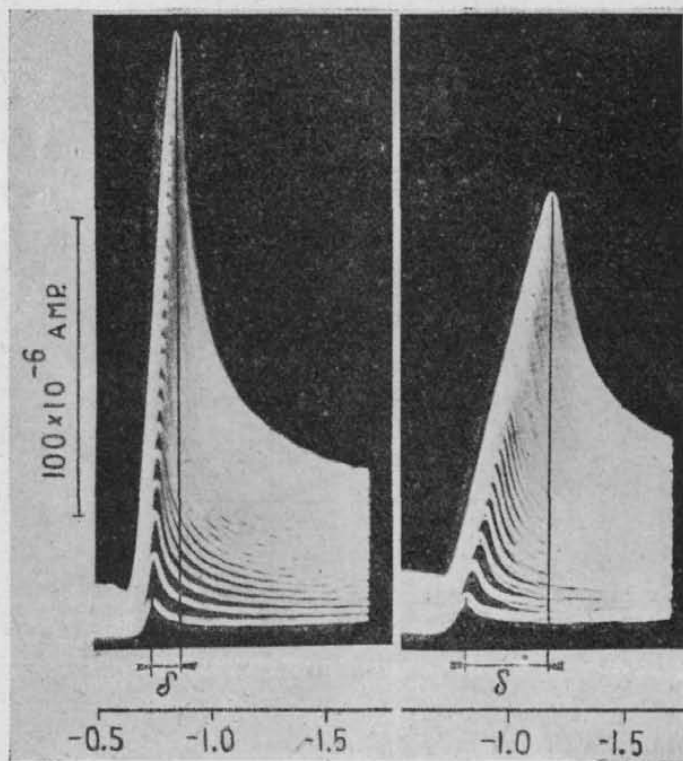


FIG. 42

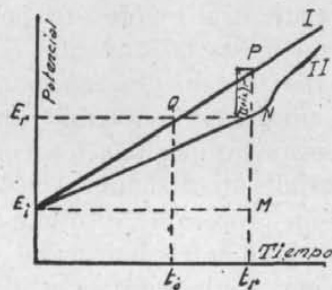


FIG. 43

0,1 volt., la alteración de la linealidad del barrido hace que no sea aplicable de un modo riguroso la ecuación de RANDES-SEVCIK a los picos de corriente máxima.

El cálculo teórico de la velocidad del barrido, teniendo en cuenta el efecto de la resistencia del circuito, ha permitido a DELAHAY modificar la ecuación para  $I$  de la forma:

$$I = K.v^{1/2} \left[ \frac{E_i - E_p}{E_i - E_p + r(I + i_c)} \right]^{1/2} \quad \text{XV}$$

$E_i$  potencial inicial del barrido.

$E_p$  potencial en el pico de corriente máxima.

el factor introducido disminuye al aumentar  $v$ , pues, como se indicó,  $i$  (corriente de carga) varía linealmente con  $v$ , por tanto el efecto de  $r$  es tanto mayor cuanto mayor sea  $v$  (fig. 44).

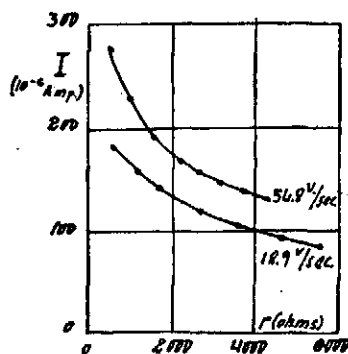


FIG. 44

#### D) Influencia de los procesos anódicos.

El método de multi-barrido origina unos problemas peculiares en el electrodo que son los relativos al regreso del potencial al valor de partida y el tiempo quiescente hasta la iniciación del nuevo barrido.

Como consecuencia del proceso de reducción, a lo largo del barrido, la concentración de la substancia reducible junto a la superficie de la gota disminuye progresivamente en relación con la que posee la disolución. Al caer el barrido al potencial inicial y durante el período quiescente, ocurrirá *siempre* un proceso de difusión de la substancia hacia la gota, a consecuencia del gradiente establecido, y en *determinados casos* un proceso de reoxidación de la substancia depositada o amalgamada en el microelectrodo.

En procesos reversibles la velocidad del proceso anódico es muy grande, por lo cual la reoxidación ocurre de modo completo durante el período quiescente, restableciéndose prácticamente la concentración inicial; el nuevo barrido encontrará por tanto a la gota «limpia» y una concentración de substancia reducible en su superficie idéntica a la que posee la disolución. En estos casos los picos de corriente máxima obedecen a la ecuación de Randles-Sevcik.

En el caso de una reacción electroquímica irreversible la velocidad de la reacción anódica depende del valor del potencial durante el período quiescente. Si el proceso de reoxidación requiere una gran sobretensión (es muy irreversible) sobre el potencial de equilibrio, su velocidad será muy pequeña y el tiempo de quiescencia no será suficiente para completar el proceso anódico y restablecer la concentración inicial junto a la superficie de la gota. El nuevo barrido (fig. 45) se iniciará con

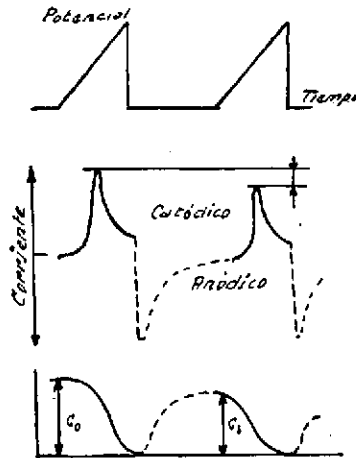


FIG. 45

una gota parcialmente amalgamada y con una concentración de sustancia reducible inferior a la de la disolución. El o-polarograma mostrará los picos de corriente máxima más bajos que los previstos por la ecuación de RANDLES-SEVCIK.

De las numerosas sugerencias experimentales de este estudio se ha comprobado:

1.º Al modificar la duración relativa del tiempo de quiescencia se modifican las alturas de los picos.

2.º Al variar la velocidad del barrido para una relación constante  $t_{\text{quiesc.}}/t_{\text{barr.}}$ , varía la altura de los picos. Este efecto, unido al de la limitación en la velocidad de la reacción electroquímica, explica las desviaciones en los diagramas  $I = f(v^{1/2})$ .

3.º Al modificar el potencial inicial del barrido, o sea, el aplicado durante el período quiescente se modifican las alturas de los picos de corriente máxima.

La fig. 46 da cuenta de lo señalado.

Otros aspectos que han sido considerados por DELAHAY en este campo son la fluctuación en la vida de la gota motivada por la variación del

potencial y la no multiplicidad de la frecuencia de barrido con la de goteo (fig. 47), la distorsión en los o-polarogramas en el caso de ondas sucesivas y resolución de las mismas, y la influencia de agentes supresores de máximos en polarografía ordinaria.

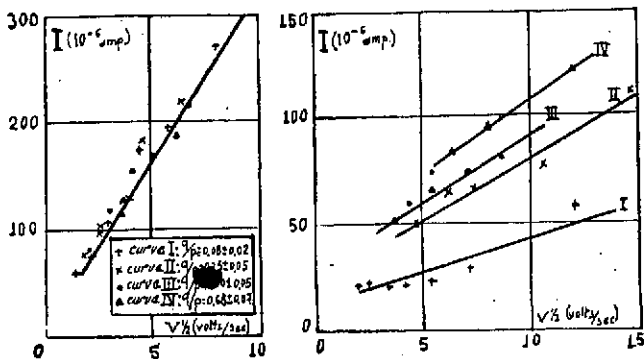


FIG. 46

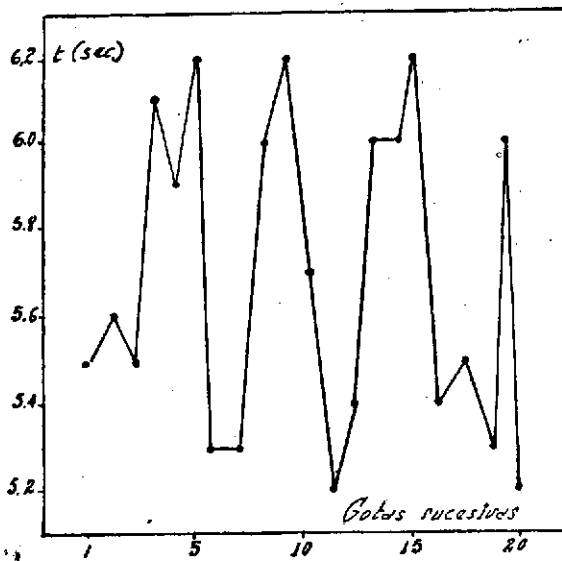


FIG. 47

### Técnica de Heyrovsky

HEYROVSKY dió a conocer en 1941 (19) unos resultados sobre la electrodeposición de metales en el electrodo de gotas obtenidos por métodos oscilográficos. El interés de tal técnica para el estudio de la reversibilidad y velocidad de los procesos que ocurren en los electrodos

de mercurio durante períodos muy cortos, 0,1 a 0,001 seg, ha motivado una sucesión de trabajos suyos y en colaboración sobre distintos iones metálicos. También otros autores, BIEBER y TRUMPLER (20), han empleado la misma técnica de HEYROVSKY con pequeñas modificaciones, concretamente, para investigar el mecanismo de la reducción del formaldehído.

El circuito de HEYROVSKY (fig. 48) es bastante sencillo. *A* es un generador de corriente alterna, *R*, es una resistencia variable muy elevada (superior a 1 megohm); *M*, es la célula polarográfica y *E* un potenciómetro de corriente continua. La llave *K* puede conectar el sistema de resistencia, *r*, y condensador *c*, en paralelo con la célula al objeto de obtener sobre la pantalla, la curva derivada del fenómeno que se estudia.

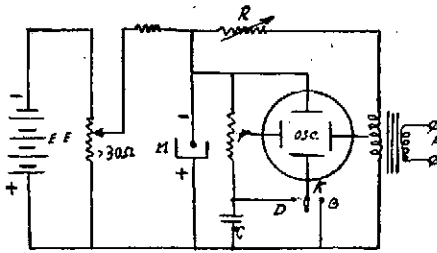


FIG. 48

El voltaje de alterna puede tomarse directamente de la red (50 c.p.s.). También han utilizado un voltaje rectangular o de onda cuadrada consistente en impulsos cortos de corriente constante (fig. 49) cambiando periódicamente de valor. El tubo generador de estos impulsos ha sido construído por FOREJT (24).



FIG. 49

El oscilógrafo empleado es un Philips GM 3156 y en otros trabajos con frecuencias más elevadas el GM 3152.

El voltaje alterno de aprox. 100 V, al caer a través de la gran resistencia *R*, sólo permite el paso de una corriente muy débil del orden de  $10^{-4}$  amperios que varía de acuerdo con la tensión actuante; téngase en cuenta que la fuerza contraelectromotriz o de polarización que la célula opone no supone en estas condiciones ni el 1 % del voltaje apli-

cado. El potenciómetro tiene por finalidad desplazar la tensión de alterna para que no se apliquen al microelectrodo potenciales positivos que motivarían la disolución del mercurio. Se ajusta para que los valores extremos sean 0 y  $-2$  volt.

La tensión creada entre ambos electrodos de la célula se lleva a las placas verticales del oscilógrafo. La deflexión horizontal la dá el propio oscilógrafo que va provisto de un circuito de base de tiempo lineal sincronizable con la frecuencia del voltaje de alterna. De este modo y ya que el electrodo estático de mercurio es impolarizable, la figura obtenida sobre la pantalla corresponde a la del potencial del microelectrodo en función del tiempo, es decir, una curva potencial-tiempo.

La periodicidad de cambio de la tensión aplicada al microelectrodo determina que unas veces se vea sometido a un potencial creciente negativamente «semionda catódica» y otras a un potencial decreciente «semionda anódica». Si se ajusta la resistencia  $R$  de manera que los valores extremos de estos cambios sean insuficientes, el más positivo para disolver al mercurio y el más negativo para depositar a los iones de la disolución fondo (0 a  $-2$  volt por lo general), la curva potencial tiempo obtenida en la pantalla en ausencia de procesos despolarizantes es del tipo de la fig. 50.

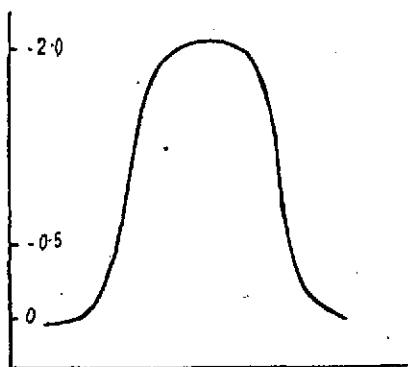


FIG. 50

La presencia de un proceso despolarizante dentro de ese intervalo de potenciales motiva que al alcanzarse su potencial de reducción se produzca una caída de tensión en la célula a causa del aumento en el paso de corriente y tanto mayor cuanto mayor sea ésta, con lo cual la curva potencial-tiempo, refleja esta caída de tensión con una detención en su crecimiento de corta duración y relacionada con el paso de corriente y por tanto con la concentración del despolarizante. El fenómeno se repite en la onda anódica correspondiente al proceso de reoxida-



ción. El potencial de este escalón anódico puede coincidir con el catódico, esto ocurre en todas las disoluciones de  $Pb^{+2}$ , (fig. 51), y también en aquellas en que el Pb forma complejos, por ejemplo, citratos, tartratos, cianuros, disoluciones alcalinas de plumbito, habiendo observado anólo-

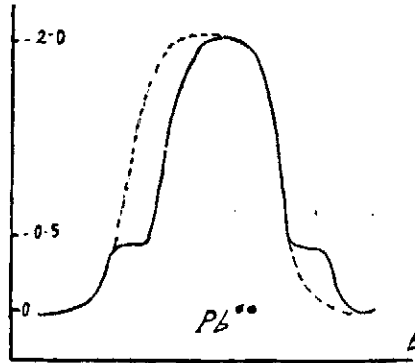


FIG. 51

go comportamiento con disoluciones de  $Tl^+$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Sn^{+2}$ . Tales procesos los denomina «oscilográficamente reversibles». Igual reversibilidad ha encontrado HEYROVSKY (21) en la reducción parcial de algunos iones en las que interviene un electrón, por ejemplo,  $Cu^{+2}-Cu^+$ ,  $Cu^+-Cu$ ,  $Fe^{+3}-Fe^{+2}$ ,  $Cr^{+3}-Cr^{+2}$ ,  $U^{VI}-U^V$ , etc.

En otros casos, la curva potencial-tiempo presenta una asimetría por lo que respecta a estos escalones catódico y anódico. Una disolución neutra, ácida, amoniacal o alcalina, conteniendo  $Zn^{+2}$  da una curva del tipo de la fig. 52. El escalón debido al proceso de despolarización catódica es varias décimas de voltio más negativo que el escalón anódico.

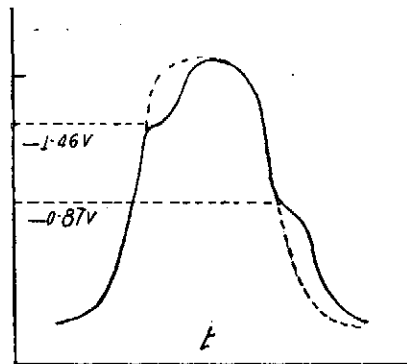


FIG. 52

HEYROVSKY ha observado que estos escalones se aproximan al aumentar la temperatura como también al trabajar con frecuencias inferiores a la ordinaria de 50 c.p.s si bien nunca llegan a hacerse completamente reversibles. El  $Mn^{+2}$  y el  $Cr^{+2}$  se comportan de modo análogo al  $Zn^{+2}$ . Una irreversibilidad total se da en las disoluciones de  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  y  $Co^{+2}$  (fig. 53) en las que no se observa escalón anódico.

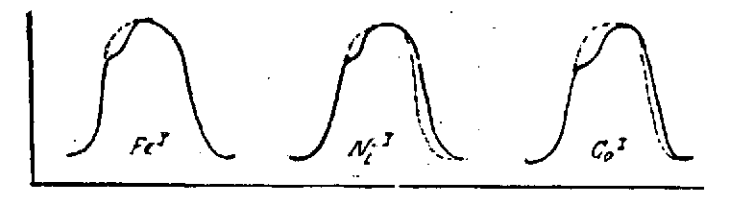


FIG. 53

Un estudio más exacto de estos escalones se logra con las curvas derivadas de las potencial-tiempo. Estas se obtienen al intercalar con la llave *K* una capacidad de 0,03  $\mu F$  mucho más pequeña que la del microelectrodo, y una resistencia 1000 ohm en paralelo con la célula. En estas condiciones la deflexión vertical sobre la pantalla del oscilógrafo correspondiente a la caída de tensión  $i.r$  y sus cambios con el tiempo dependen directamente de la velocidad de carga  $k.dV/dt$  del condensador. La fig. 54 muestra el curso de una curva potencial-tiempo y de su correspondiente  $dV/dt$  en función del tiempo.

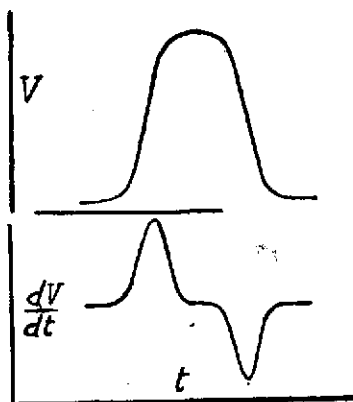


FIG. 54

Las curvas derivadas se han utilizado para determinaciones cuantitativas de velocidades de electrodepositos. Un ejemplo de este tipo se da en la fig. 55, en la que se comparan las curvas debidas a los iones  $Cu^{+2}$  y

$\text{Pb}^{2+}$  en disolución fondo de  $\text{HNO}_3$ . La curva  $a$  muestra la rama catódica de la curva potencial-tiempo del  $\text{Cu}^{2+}$  y la  $b$  la del  $\text{Pb}^{2+}$ . La diferencia de la línea punteada debida al electrólito puro es mucho más acusada en el depósito del plomo. En consecuencia la curva derivada muestra una «hendidura» más pronunciada en el caso del plomo que en el depósito del cobre. Las áreas rayadas en las curvas  $a'$  y  $b'$  pueden tomarse como proporcionales al número de coulombios necesarios para depositar los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  y en consecuencia las áreas correspondientes a los tiempos  $t$  y  $t'$  dan una medida de la velocidad de depósito de ambos metales; esta es varias veces mayor para el  $\text{Pb}^{2+}$  que para el  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución de sus nitratos.

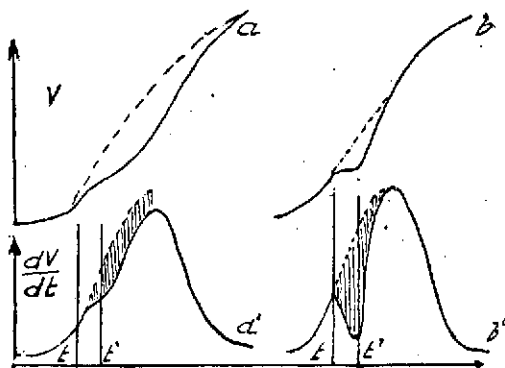


FIG 55

### Electrodo de vena

En el método de HEYROVSKY se ha sustituido el microelectrodo de gotas por el de vena de mercurio. La variación superficial de la gota no permite oscilogramas estables aparte de los efectos molestos de la corriente de carga también variable durante dicho crecimiento, por ello el que se haya buscado la solución con un electrodo fluyente o de vena que reúne las mismas características que el de gota, superficie pequeña y en renovación constante, a más de poseer una superficie invariable. Dicho electrodo va montado en una vasija especial (fig. 56) en forma de A. Contiene en una de sus ramas el capilar (aprox. 0,1 mm. de orificio de salida) que lanza la vena de Hg hacia el otro brazo el cual lo conduce a un crisol de hierro y de éste vierte a otro recipiente por un orificio al tiempo de irse llenando. El volumen de electrólito (aproximadamente 18 c.c.) se regula para que esté el nivel constante en todo momento al objeto de mantener invariable la longitud de la vena (entre 4 y 6 mm.). El tubo que lleva soldado la rama de salida sirve tanto,

para enrasar el volumen de electrólito como para la entrada de  $H_2$  u otro gas inerte al comienzo de la operación. El depósito de Hg está unido al capilar por un tubo de goma para regular la presión de salida siendo su altura con respecto al orificio de salida de 50 cm. por término medio. La velocidad de salida es en estas condiciones de unos 100 cm/seg, por esto, si la longitud de la vena es de 5 mm y la frecuencia del barrido es de 50 c.ps. la vena renueva su superficie cuatro veces durante un ciclo. La cantidad de Hg que fluye es de 1 Kg. por hora por término medio. En estas condiciones los oscilógramas obtenidos son estáticos y reproducibles siempre que se opere en las mismas condiciones de vena de mercurio.

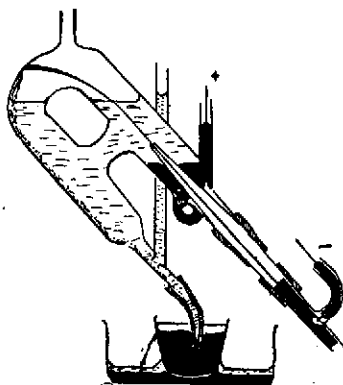


FIG. 56

Esta técnica oscilográfica está permitiendo a HEYROVSKY y colaboradores (21 - 25) profundizar en el mecanismo íntimo de los procesos en los microelectrodos de mercurio (velocidad de los depósitos, irreversibilidad y factores con ellos relacionados, magnitud de las corrientes de difusión, etc.).

Recientemente, R. BIEBER y G. TRUMPLER (20), han realizado un estudio sobre la reducción del formaldehído, empleando el método oscilopolarográfico descrito por HEYROVSKY. Este trabajo tiene su originalidad pues los autores describen un generador de voltaje triangular, más adecuado para la exactitud e interpretación de los resultados y también perfeccionan la vasija polarográfica de electrodo de vena (fig. 57), en cuanto a la regulación y constancia de la superficie de la vena y al acoplamiento de la conexión anódica (electrodo quieto de Hg o electrodo de calomelanos).

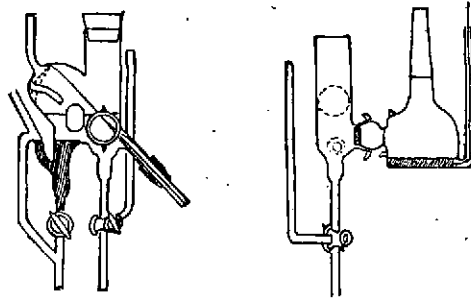


FIG. 57

### Trabajos de Müller y colaboradores

El tercer grupo de trabajos sobre el tema que nos ocupa se inició con uno de la misma época que el de MATHESON y NICHOLS, o sea en 1938, publicado por R. H. MÜLLER, R. L. GARMAN, M. E. DROM y J. PETRAS (26) de la Universidad de New-York. El método de estos autores difiere esencialmente del de aquellos y demás hasta aquí reseñados, siendo indudablemente de gran interés.

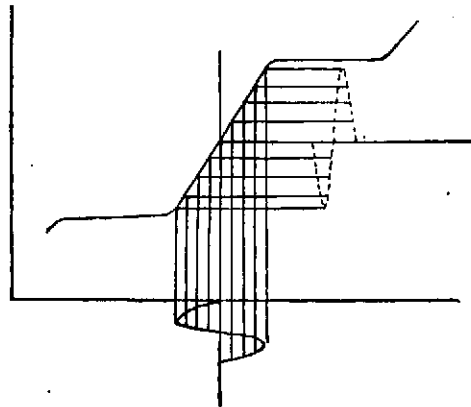


FIG. 58

Su teoría es en apariencia sencilla, tal como la describen ellos.

La curva de la fig. 58 representa una onda típica de polarograma. El potencial  $V$  corresponde al de onda media. Si a este potencial se le suma uno alterno pequeño de amplitud  $\Delta V$ , la corriente  $I$ , deberá ahora variar alrededor del valor medio  $H$ , originando una onda  $S$  de la

misma forma y frecuencia que el potencial superpuesto pero con una amplitud que depende de la altura de la onda  $\Delta I$ . Si se desplaza ahora el potencial de continua, la onda  $S$ , debe distorsionarse, por arriba o por abajo, según nos movamos en uno u otro sentido, a causa de su intersección con las porciones no lineales de la onda. Si se observa constantemente esta onda con el oscilógrafo, al desplazar el cursor del potenciómetro nos encontraremos un valor para el cual aparecerá la onda perfectamente senoidal, valor que corresponde al de onda media de la sustancia reducible.

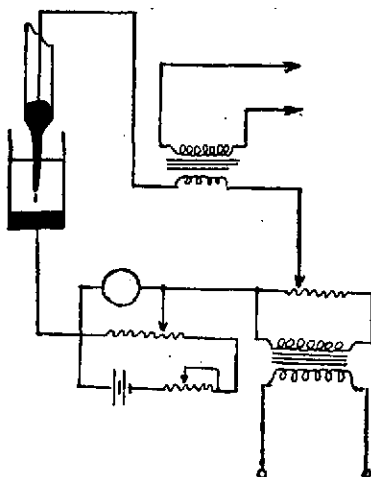


FIG. 59

El esquema de este circuito se da en la fig. 59.  $P$  es el potenciómetro de continua;  $T$  es un transformador alimentado por la red de 110  $V$  y de una relación tal que da una tensión de salida de 2,5  $V$ ;  $R$ , regula la amplitud del voltaje aplicado al circuito de la célula. La conexión con el electrodo de gotas pasa a través del primario de un transformador de mucha ganancia. El secundario va a parar a las placas deflectoras verticales del oscilógrafo. Las placas horizontales son sometidas a un barrido lineal que se sincroniza convenientemente con la frecuencia de la corriente superpuesta.

En la fig. 60 se representan las curvas observadas por ellos en el caso del  $Cd^{+2}$  en conc. 0,002  $M$  correspondientes al potencial de onda media (fig. central) y para desplazamientos pequeños del potencial en uno u otro sentido.

El potenciómetro se varía manualmente, pudiéndose precisar con facilidad el establecimiento de ondas simétricas. La figura muestra en



la pantalla un crecimiento progresivo durante la observación a causa del que experimenta la gota, desapareciendo momentáneamente al caer aquella. Los resultados son reproducibles dentro de límites muy pequeños (varios milivoltios) y coinciden con los obtenidos con polarógrafos ordinarios.

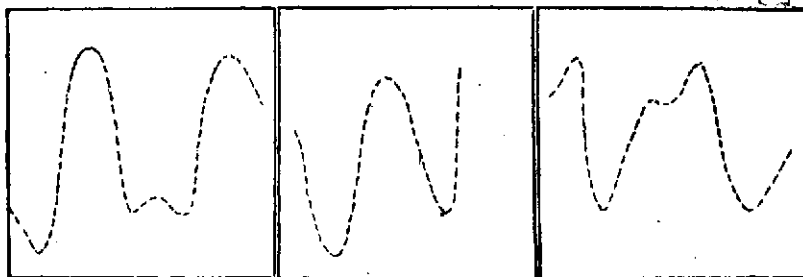


FIG. 60

Este método, como se ve, aporta una técnica interesante para la determinación de los potenciales de onda media. Además los autores señalan, de acuerdo con la fig. 60 del polarograma, que la altura de éste (proporcional a la concentración, como se sabe) viene reflejada en la de la onda de la pantalla siempre que se ajuste la amplitud del voltaje superpuesto a la de la onda polarográfica. No obstante no han llegado a una solución del problema cuantitativo.

#### Aportación de Boeke y van Suchtelen

Una modificación encaminada a precisar mejor el potencial de onda media fué aportada al año siguiente por J. BOEKE y H. VAN SUCHTELEN (27), de los Laboratorios de Philips. Consiste en tomar como base de tiempos en las placas horizontales, no un barrido lineal, sino la misma tensión de alterna de la que se toma el voltaje superpuesto al potencial de continua, de esta forma y desfasando ambas señales se obtienen en la pantalla figuras cerradas más ventajosas para el estudio de los fenómenos de forma.

La interpretación de tal simetría en los potenciales de onda media está basada en las variaciones bruscas de resistencia y capacidad eléctrica de la gota en torno a dicho potencial.

El circuito empleado queda esquematizado en la fig. 61. Su interpretación es sencilla teniendo en cuenta lo dicho. Las características especiales del mismo van citadas en el esquema. El oscilógrafo de rayos catódicos es un modelo Philips GM 3152.

Cuando  $R_1$  se lleva a su valor máximo, 100 ohmios, la tensión alterna sumada es de 100 milivoltios de pico. La tensión alterna se aplica a las placas horizontales del oscilógrafo por las bornas 1 y 2. En los extremos de la  $R_3$  se toma la tensión proporcional a la corriente que atraviese la célula y que motiva la deflexión vertical después de amplificar la señal llevándolas a las bornas 5 y 6.

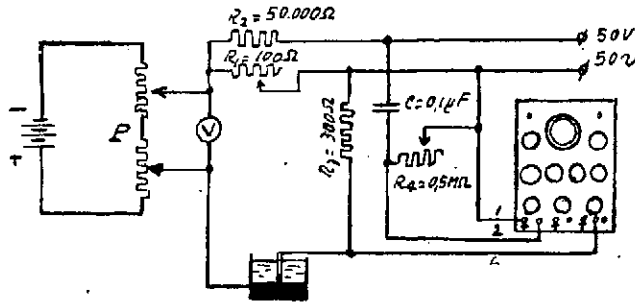


FIG. 61

De esta forma caracterizan al potencial de onda media por una figura sobre la pantalla prácticamente lineal, mientras que antes y después presenta a modo de lazos en uno y otro extremo.

Los autores han ideado por otra parte un montaje de puente en el que utilizando como aparato de cero un «ojo mágico» es posible determinar el potencial de onda media y tener además una magnitud proporcional a la altura de onda.

En el potencial de onda media la célula muestra, en las condiciones de trabajo citadas, una resistencia mínima; como a la frecuencia de 50 c.p.s. la célula actúa como un condensador puede determinarse el potencial para el cual se produce el mínimo de resistencia con un montaje en puente de Wheastone en el cual dos de sus ramas son de naturaleza capacitiva: célula por una parte y un sistema en paralelo de condensador y resistencia variable por otra; las otras dos ramas son resistencias puras. El circuito y sus características se dan en la fig. 62.

Su funcionamiento es el siguiente: A un potencial que se prevee no coincida con ninguno de onda media, o a cualquier potencial con sólo la disolución fondo, se ajusta  $R_2$  primero y luego  $R_3$  (regulador del voltaje superpuesto) de forma que en el instante de caída de la gota aparezca la cruz luminosa del ojo mágico lo más fina y nítida que sea posible. Equilibrado el puente y añadida la disolución problema, si se logró el ajuste con sólo la disolución fondo, se hace variar el potenciómetro localizando aquellos valores para los cuales se hace máxima la apertura de la cruz

luminosa. Estos valores corresponden a los potenciales de onda media. Si manteniéndose en ellos se restablece nuevamente el equilibrio del puente variando  $R$  la magnitud de la misma permite medir la concentración de la substancia reducible.

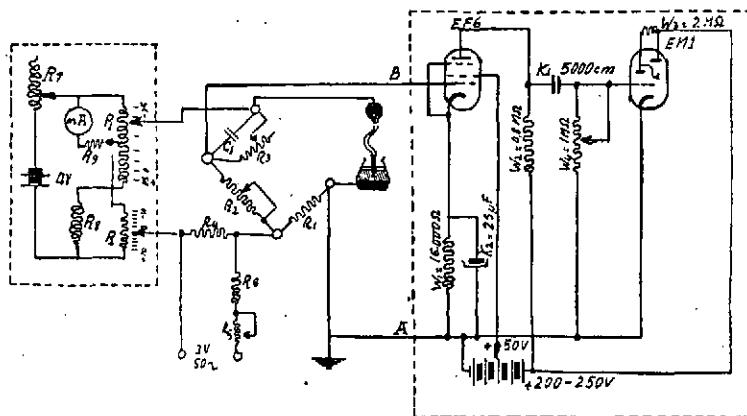


FIG. 62

Con una buena amplificación la sensibilidad de esta técnica puede llegar a equipararse con la de un galvanómetro de  $5 \cdot 10^{-8}$  amp. mm. m.

No obstante el interés de esta técnica, no ha sido aún sometida a suficientes ensayos para aceptarla con fines prácticos analíticos.

El estudio teórico del comportamiento del microelectrodo sometido a potenciales alternos de pequeña amplitud ha sido intentado por RANDELES (28) y por BREYER y GUTMAN (29-30). La exposición de tales estudios, muy interesante por lo que respecta a la dinámica de los electrodepósitos, cae fuera de los límites que nos hemos propuesto en este trabajo.

La presente recopilación ha sido motivada por la necesidad de puesta al día sobre las aplicaciones del oscilógrafo en estudios polarográficos para un plan de trabajo experimental que se viene realizando en los laboratorios de Química-Física de esta Universidad.

## NOTAS

- (1) J. HEYROVSKY y M. SHIKATA: *Rec. trav. chim.* **44**, 496 (1925).
- (2) I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE: *Polarography* Interscience Publishers Inc New York (1941).
- (3) R. K. LADISCH y C. E. BALMER: *Anal. Chem.* **21**, 679 (1949).
- (4) D. ILKOVIC: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **6**, 498 (1934); *J. chim. phys.* **35**, 129 (1938).
- (5) L. A. MATHESON y N. NICHOLS: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **73**, 193 (1938).
- (6) J. E. B. RANLDES y L. AIREY: *Analyst*, **72**, 301 y 304 (1947).
- (7) F. C. SNOWDEN y H. T. PAGE: *Anal. Chem.*, **22**, 969 (1950).
- (8) P. DELAHAY: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 402 (1950).
- (9) J. E. B. RANLDES: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 332 (1948).
- (10) M. ELOFSON, W. EDSBERG y R. MECHRELY: *J. Electrochem. Soc.*, **47**, 166 (1950).
- (11) J. E. B. RANLDES: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 327 (1948).
- (12) A. SEVCIK: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **13**, 349 (1948).
- (13) A. H. EHMONS: *Quart. J. Appl. Meths.*, **11**, 973 (1944).
- (14) P. DELAHAY: *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1279 (1949).
- (15) P. DELAHAY y G. L. STIEHL: *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 570 (1951).
- (16) P. DELAHAY: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 402 (1950).
- (17) P. DELAHAY: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 630 (1950).
- (18) P. DELAHAY y G. PERKINS: *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 586 (1951).
- (19) J. HEYROVSKY: *Chem. Listy*, **35**, 155 (1941).
- (20) R. BIBBER y G. TRUMPLER: *Helv. Chim. Acta*, **30**, 971 (1947).
- (21) J. HEYROVSKY: *Faraday Society Discussion n.º 1*, 212 (1947).
- (22) J. HEYROVSKY: *Z. Physik. Chem.*, **77**, 193 (1943).
- (23) J. HEYROVSKY: *J. Chem. Listy*, **40**, 61 (1946).
- (24) J. HEYROVSKY, F. SORM y J. FOREIT: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **12**, 11, (1947).
- (25) J. HEYROVSKY: *Proc. Intern. Congr. Pure and Applied Chem.*, London, **11**, 481 (1947).
- (26) R. M. MÜLLER, R. L. GARMAN, M. E. DROZ y J. PETRAS: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 339 (1938).
- (27) J. BOEKE y H. VAN SUGTELEN: *Philips'tech. Rundschau*, **4**, 213 (1939).
- (28) J. E. B. RANLDES: *Faraday Society Discussion n.º 1*, 11, (1947).
- (29) B. BREYER y F. GUTMAN: *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 645 y 650 (1946); **43**, 785 (1946).
- (30) B. BREYER, F. GUTMAN y S. HACOBIAN: *Australian J. Scient. Research.* **3**, 558 y 567 (1950).