

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^A

TOMO IV

FASCICULO 2.^º



1949

INDICE

	<u>Página</u>
Memoria reglamentaria sobre la labor realizada por la Academia de Ciencias de Zaragoza en el curso 1948 - 49, por José María Iñíguez	5
Origen y mejora genética de las plantas cultivadas, por Ramón Esteruelas Rolando	9
Aplicación del criterio de convergencia de Toeplitz a las series potenciales, por Roberto Araujo	27
Determinación de la capacidad de la doble capa eléctrica con el electrodo de vena de mercurio, por Angel Marín Górriz	31

MEMORIA REGLAMENTARIA SOBRE LA LABOR REALIZADA POR LA ACADEMIA DE CIENCIAS DE ZARAGOZA EN EL CURSO 1948-49

por JOSE M.^a IÑIGUEZ

SECRETARIO GENERAL DE LA ACADEMIA

ESTA Academia, siguiendo la norma tradicional, inició sus actos públicos del curso 1948-49 con una sesión solemne, en la que el discurso inaugural fué leído por el académico D. Julián Bernal Nievas, sobre el tema "La enseñanza y la investigación en las Ciencias experimentales". Como indica el título, analizó el conferenciante detenidamente la misión de la Universidad en este aspecto de la enseñanza; señaló los tres periodos, de acumulación, de selección y de incubación que comprende la educación científica de los alumnos, en los que debe atenderse con sumo cuidado a los dos últimos, posteriores al estudio de la carrera y fundamentales para la formación del hombre de ciencia. Determina el sentido y alcance de la investigación y la misión del investigador, y termina exponiendo las normas que han de guiar a la enseñanza para el mejor logro de los fines expresados.

En sus sesiones públicas la Academia atendió preferentemente en el pasado curso a honrar la memoria del que fué su presidente y académico fundador Excmo. Sr. D. Paulino Savirón y Caravantes. A este efecto, y en unión de la Facultad de Ciencias, se organizó un cursillo de conferencias dedicado a la exposición de los diferentes aspectos de la Ciencia a que dedicó su atención este excelente maestro.

El día 8 de marzo se celebró la primera conferencia, a cargo del catedrático y académico D. Juan Martín Sauras, sobre el tema "Aplicaciones de la Radioquímica a la Química inorgánica". Expuso el conferenciante, en un detenido bosquejo, el curso que ha seguido el estudio de los fenómenos radioquímicos desde que en 1915 inició Rutherford los primeros trabajos de investigación atómica; destacó la importancia de los descubrimientos de los esposos Curie, continuados por el matrimonio Joliot-Curie. Dió a conocer cómo se ha logrado la producción de elementos radioactivos artificiales, y en especial los transuránicos. Hizo ver la importancia trascendental de estos elementos y el estado en que actualmente se encuentra la radioquímica, terminando con una evocación de la gran labor realizada por el profesor D. Paulino Savirón en su cátedra de Química inorgánica, en la que tanta aplicación hallan estos modernos estudios.

El día 10 de marzo pronunció una conferencia D. Fernando Fernández García, director de la fábrica "Cementos Portland Zaragoza, S. A.", fundada y acertadísimo dirigida por el señor Savirón. El tema de su

discurso fué: "Tres momentos en la historia del cemento". Analizó el confeccionante las fases distintas por que ha pasado la fabricación del cemento, que desde su comienzo fué objeto de estudio preferente por el doctor Savirón, y señaló el papel tan importante que este ilustre investigador desempeñó en este aspecto de la química industrial, en la que con gran acierto dió varias veces orientaciones decisivas, que han servido para perfeccionar la fabricación de tan imprescindible material de construcción.

El día 12 de marzo habló el académico D. Vicente Gómez Aranda, catedrático de la Facultad de Ciencias y director del Instituto del Combustible, sobre el tema: "Veinticinco años de evolución en las técnicas de aprovechamiento de carbones". Comenzó recordando la acertadísima labor realizada por D. Paulino Savirón al estudiar el aprovechamiento de los lignitos aragoneses, quien señaló ya en aquellos años, con sorprendente intuición, normas que descubrimientos recientes habían de confirmar. Estudió después la evolución que en los últimos veinticinco años ha experimentado la técnica del aprovechamiento de los carbones y obtención de carburantes, y terminó con un examen comparativo de los resultados que la investigación ha encontrado en relación con los diferentes medios de aprovechamiento y destilación de carbones utilizados hoy.

Terminó el cursillo con una conferencia del académico y catedrático D. Julián Bernal, sobre "Orientaciones actuales de la Química analítica". Comenzó recordando la labor realizada por el doctor Savirón en Química analítica, enseñanza a la que dedicó gran parte de su vida académica, creando una verdadera escuela caracterizada por sus firmes fundamentos científicos y el esmero y finura en el trabajo. Señaló luego los aspectos que en su evolución ha tenido la química analítica, fijándose con detenimiento en el que ofrece interés especialísimo de actualidad, basado en la gravimetría automática mediante la termobalanza de Chevenard, que ha permitido a Duval elaborar la técnica del análisis automático. Terminó el doctor Bernal haciendo algunas indicaciones sobre las reacciones catalíticas e inducidas, y en especial el análisis volumétrico, citando los resultados de investigaciones realizadas sobre esta materia en su propio laboratorio.

El curso de conferencias públicas organizadas por la Academia se cerró brillantísimamente con un solemnisimo acto que esta corporación organizó como homenaje a Su Santidad el Papa Pío XII en sus bodas de oro sacerdotales. Se celebró este acto el día 3 de abril, y fué dedicado a destacar la labor realizada por este Sumo Pontífice de protección e impulso del progreso científico, principalmente en la Academia Pontificia de Ciencias, a la que dedica especialísimo interés, hasta el punto de pronunciar personalmente cada año el discurso inaugural. Asistieron al acto todas las primeras autoridades zaragozanas, y en el salón, totalmente lleno de público, figuraban expresamente invitados los estudiantes extranjeros que actualmente viven en España amparados por la Obra Católica de Asistencia Universitaria.

Comenzó el acto con unas palabras del presidente de la Academia, Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto, que expuso la finalidad de la solemne sesión y el propósito que al organizarla había tenido nuestra Corporación. Habló a continuación el académico numerario D. Juan Bautista Bastero Beguiristain, quien analizó y destacó la labor que el Pontífice

Pío XII viene realizando en relación con la Ciencia, señalando las acertadísimas frases, a veces proféticas, de sus discursos.

El académico correspondiente don José María Albareda Herrera, secretario general del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, desarrolló después el tema "El Papa, poder de la Verdad y de la Caridad", y terminó el acto con un documentadísimo discurso-resumen, pronunciado por el excelentísimo y reverendísimo señor Arzobispo de Zaragoza, Dr. don Rigoberto Domenech y Valls. La Academia cursó sendos telegramas a monseñor J. B. Montini, sustituto de la Secretaria de Estado de Su Santidad, y al excelentísimo y reverendísimo señor Nuncio Apostólico en Madrid, monseñor Gaetano Cicognani. Los discursos leídos en este acto fueron impresos en un folleto que se distribuyó entre los asistentes, y del cual se enviaron ejemplares lujosamente encuadernados al excelentísimo señor Nuncio de Su Santidad y al Sumo Pontífice, quien ha manifestado su agradecimiento por este homenaje en una expresiva carta escrita por monseñor J. B. Montani, y ha distinguido a esta Academia con su bendición apostólica.

De acuerdo con lo que se dijo en la Memoria del pasado curso, la Academia ha anunciado un concurso de premios, esperando que se presentarán a él importantes trabajos.

Han sido elegidos académicos de número, en la Sección de Exactas, el catedrático de Mecánica racional de esta Facultad de Ciencias, actualmente jubilado, don Juan Marco Montón, quien durante más de veinticinco años ha venido realizando una meritisima labor en la enseñanza de esta asignatura; y en la Sección de Naturales, don José Sinués Urbiola, director de la Escuela Industrial de Zaragoza, y director general de la Caja de Ahorros y Monte de Piedad de esta capital, el cual, en su labor acertadísima de impulso de la economía aragonesa, ha dedicado especial atención a la agricultura, creando y sosteniendo la magnífica Escuela de Economía Rural de Cogullada.

Ha sido nombrado académico correspondiente nacional el doctor don José María González Barredo, que fué catedrático de Química teórica de esta Facultad de Ciencias, y se encuentra desde hace varios años en los Estados Unidos realizando importantes trabajos de investigación. Asimismo se ha elegido académico correspondiente extranjero al ilustre y sabio doctor Gastón Julia, profesor de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Paris y de la Escuela Politécnica, universalmente conocido por sus importantísimos trabajos de investigación en el campo de la ciencia matemática, y muy especialmente en la actualidad sobre los fundamentos matemáticos de la mecánica atómica.

El académico numerario don Pedro Abellanas Cebollero ha obtenido un señaladísimo triunfo al alcanzar, en reñidas oposiciones, la cátedra de Geometría proyectiva de la Universidad de Madrid. Su ausencia de Zaragoza le obliga a cesar reglamentariamente como miembro de número de esta Academia, habiendo sido nombrado académico correspondiente.

La Academia ha visto con sumo agrado la designación para el cargo de presidente del Consejo Superior de Obras Públicas del académico correspondiente excelentísimo señor don Manuel Lorenzo Pardo, miembro fundador de esta Academia, a cuyo desarrollo contribuyó durante muchos años desempeñando con gran entusiasmo y acierto el cargo de secretario general. También ha complacido vivamente a esta Corporación el merecido

premio concedido a su presidente, excelentísimo señor don Francisco Pascual de Quinto, condecorado recientemente con la gran Cruz del mérito agrícola.

Aun cuando las dificultades creadas por las restricciones eléctricas, debidas a la pertinaz sequía, han retrasado notablemente su publicación, la Academia ha seguido editando su revista, cada vez más solicitada en intercambio por entidades científicas nacionales y extranjeras, que van nutriendo nuestra biblioteca. También se ha editado la Memoria titulada "Mecánica cuántica", escrita por el académico don José María Iñiguez, y cuya publicación ha sido costeada, como ya dijimos el año pasado, por el excelentísimo señor don Tomás Romojaro, protector decidido y entusiasta del progreso científico.

Hemos de hacer constar con gratitud que el excelentísimo Ayuntamiento de Zaragoza ha contribuido con una subvención a aliviar la situación económica de esta Academia, esperando que su ejemplo será seguido por otras entidades zaragozanas.

La muerte ha causado durante el pasado curso sensibles bajas en esta corporación. El día 17 de febrero falleció el académico de número excelentísimo señor don Miguel Mantecón Arroyo, insigne ingeniero de caminos, que fué uno de nuestros más entusiastas miembros fundadores. En el mismo mes falleció el académico electo don Vidal Martínez Falero, ingeniero de montes, jefe de la División Hidrológica Forestal, y en Lérida falleció el académico correspondiente don Alfonso Benavent, inspector jubilado del Cuerpo de Ingenieros de Caminos. Descansen en paz estos queridos compañeros.

ORIGEN Y MEJORA GENETICA DE LAS PLANTAS CULTIVADAS

Discurso pronunciado en la solemne sesión inaugural celebrada el día
27 de noviembre de 1949

por RAMON ESTERUELAS ROLANDO

Constituiría, para quien supiera exponerlo acertadamente, tarea enjundiosa y para los oyentes disertación amena, el hilvanar un relato histórico sobre la agricultura mundial, o referido exclusivamente a nuestro solar patrio, en el cual el tema de esta conferencia fuera ciñéndose acompasadamente al cuerpo general de la exposición. Pero observaríamos en lo histórico profundas lagunas que harían perder al proceso biológico, esa continuidad que le es peculiar y que justifica el sinnúmero de teorías, que han tratado y tratan de explicar las sucesivas transformaciones que tienen lugar en la naturaleza, bien de un modo casuístico, o merced a la intervención más o menos directa de la mano del hombre.

* * *

Preciso es, no obstante, realizar un breve análisis histórico de las sucesivas civilizaciones, que nos aleccione sobre las circunstancias que más destacadamente influyeron en la evolución de la agricultura a través de los tiempos.

Las investigaciones prehistóricas aportan cada día nuevos e interesantes descubrimientos sobre la remota historia de las razas, pueblos y civilizaciones, merced a la ayuda de un conjunto de ciencias auxiliares que les proporcionan técnicas adecuadas.

El progreso de las técnicas biológicas, en época reciente, ha contribuido destacadamente al impulso de las investigaciones prehistóricas, merced a la adopción de claves para clasificación de frutos y semillas y a las investigaciones sobre análisis del polen o palinología, que ofrece perspectivas muy interesantes.

En las excavaciones prehistóricas se encuentran restos de plantas, frutos y semillas, y en los diversos estratos, polen, proviniendo todo ello, bien de plantas que fueron cultivadas, especies silvestres o restos de plantas recolectadas y almacenadas que servían de alimento al hombre primitivo.

Todo este material, una vez clasificado, nos da una idea sobre la alimentación, cultivos principales, malas hierbas existentes en los mismos, plantas medicinales y, al propio tiempo (por la coexistencia de especies

cultivadas en distintas comarcas), nos indican posibles relaciones comerciales con los países de origen de algunas de estas plantas.

Del mismo modo, las especies silvestres nos aclaran las características de emplazamiento del poblado, si se trata de construcciones lacustres, en zonas pantanosas, en praderas, zonas de bosque, estepas, etc.

En suma, que estas aportaciones de la biología con sus técnicas son un poderoso auxiliar de la investigación prehistórica, enriqueciendo de manera valiosa el acervo histórico, y en relación con nuestros objetivos, ambos aspectos ayudarán a dilucidar sobre el origen de buen número de especies cultivadas, problema que, aun hoy día, se presenta bastante confuso para algunas de ellas.

* * *

El hombre primitivo se limitó simplemente a utilizar aquellos frutos o plantas silvestres más a su alcance, sin que parezca hallarse vestigios de cultivo hasta la época comprendida entre los milenios décimo y sexto, durante la cual aquellas poblaciones primitivas se extendieron, acompañadas de algunas plantas de cultivo, al próximo Oriente y Norte de Africa, procedentes, según parece, de comarcas situadas más al Este, en tanto que en el Norte y Centro de Europa, parece referirse los primeros intentos de cultivo a la época que comprende los milenios sexto al segundo. Un gran número de plantas de cultivo ha sido hallada en las construcciones lacustres de Suiza, correspondientes al final de la edad de piedra y edad de bronce. Todos los restos de plantas de cultivo, hallados en las más antiguas viviendas humanas, acusan largos períodos evolutivos, sin que los orígenes se hayan identificado, ni siquiera por los hallazgos más remotos.

El proceso histórico, al que seguiremos refiriéndonos, pone de manifiesto la sucesión de civilizaciones que, aun ejerciendo profundas transformaciones en casi todos los órdenes de la vida, costumbres y tradiciones, apenas si modifican la estabilidad en lo que pudiéramos llamar, a través de los tiempos, "arte de cultivar", y así, vemos cómo la mayoría de las especies cultivadas actualmente lo eran ya en épocas remotas. Precisaremos llegar a épocas recientes, para que en el cultivo de las plantas se aprecie la aplicación de severas normas científicas. No obstante, esta afirmación no debe llevarnos a subestimar el inmenso valor de la experiencia, varias veces milenaria, acumulada por el hombre en materia de agricultura, así como la consecuente influencia del progreso agrícola en la prosperidad de las naciones, que constituye, al propio tiempo, un valioso índice de su grado de civilización.

Transcurrido el período prehistórico, la agricultura evoluciona considerablemente a través de las civilizaciones egipcia y china. La agricultura egipcia es la más antigua de Occidente y, posiblemente, anterior a la agricultura china en Oriente, pues aun en el supuesto de que esta última hubiera tenido origen y desarrollo propios, no pueden negarse las grandes influencias que, a través de las relaciones comerciales, tuvieron los avan-

ces de la civilización egipcia sobre China, sin que existiera por parte de esta última una reciprocidad.

Comienzan a utilizarse entonces buen número de instrumentos para el cultivo y manipulación de los productos agrícolas, siendo elevado el número de especies cultivadas, principalmente de los cereales, forrajeras, plantas textiles y especies oleaginosas y de frutales, iniciándose por aquella época las primeras instalaciones para el riego artificial.

Sin embargo, las dos naciones que dejaron una huella más profunda en el mundo antiguo, contribuyendo extraordinariamente al progreso agrícola y al de la civilización en general, fueron Grecia y Roma. Sin duda, Grecia fué maestra de Roma y, aunque conquistada políticamente por ésta, a su vez la conquistó por la cultura en general.

Florecieron durante estas civilizaciones los escritores geórgicos, que hasta el comienzo de la Era Cristiana vienen representados principalmente por: Hesiodo (Boecia IX), Magone (Cartago VI), Epicarmo (Siracusa V), Kutsami (Caldeo V), Demócrito (Mileto VI), Senofonte (Atenas IV), Teofrasto (Lesbos III), Catón (Tuscolo II), Barrone (Rieti I).

Durante esta época se introdujeron profundas innovaciones en los sistemas culturales, intensificándose los cultivos hortícola y frutal y realizándose progresos notables en la mayor parte de las plantas de gran cultivo, que ya eran entonces conocidas, hasta el extremo de citarse para el trigo cifras de producción que alcanzaban los 1.500 kgs. por hectárea, cifras a adoptar con las consiguientes reservas.

Los instrumentos aratorios se modifican ventajosamente y los animales se utilizan de modo amplio en el cultivo de la tierra. Los drenajes para el saneamiento del terreno y las instalaciones para el riego entraban dentro de la práctica agraria de aquella época.

Comienza después, a partir del II siglo (antes de la Era Cristiana), un período de inestabilidad y decadencia en el desenvolvimiento del cultivo, aunque, no obstante, la técnica agrícola progresaba sensiblemente, según puede observarse a través de las publicaciones de aquella época, entre las que descuellan por su importancia las de Columela (Cádiz 42 d. de J. C.), Plinio 2.º (Como 79 d. de J. C.), Emiliano Palladio (Roma IV, d. de J. C.), Casiano Baso (X d. de J. C.), entre otros.

A pesar del estímulo, hacia una mejor manera de cultivar, propugnado por los escritores mencionados, debido a un sinnúmero de causas, en su mayor parte consecuentes a la organización política de aquellos tiempos, la decadencia agrícola continuó, culminando en el siglo X, en cuyos comienzos conoció Europa sus peores tiempos y la civilización sufrió graves quebrantos.

La ciencia, a pesar de la inquietud existente en determinados medios intelectuales, mal podía avanzar en un momento en que se calificaban de brujerías todas las manifestaciones científicas.

Se debe al cristianismo el que, a través de las órdenes religiosas monásticas, pudiera ser conservada la tradición agraria romana e incluso mejorados aquellos sistemas, en lo posible, dentro de lo que permitían las con-

diciones de aquel tiempo. Del mismo modo fueron conservadas, para las generaciones venideras, las obras geórgicas acumuladas durante tantos siglos.

Para los países del Mediterráneo se inicia un nuevo período de florecimiento agrícola con los árabes, los cuales habían asimilado, en sus expansiones sucesivas hacia Oriente, cuanto se había conservado de bueno en la civilización oriental.

Realizaron grandes progresos en las implantaciones de regadíos artificiales; importaron numerosas especies y variedades de plantas, tales como el cedro, el naranjo, limonero, granado, caña de azúcar, azafrán y otras. El olivo no experimentó durante esta época grandes progresos en su cultivo y otro tanto ocurrió con la vid, a pesar de ser el alambique de origen árabe.

Un vasto tratado recopiló toda la experiencia agrícola árabe y fué debido a Ibn-el-Arvan, árabe de Sevilla, que lo escribió hacia el año 1150.

Como reflejo de este progreso agrícola surgen nuevos escritores geórgicos en los países mediterráneos.

Transcurren para la agricultura, a partir del aquel tiempo, alternativas diversas, hasta que, mediado el siglo xv, un hecho notable viene a reavivar el progreso cultural en todos sus aspectos. Fué la imprenta, que permitió la mayor difusión de los conocimientos, haciéndolos llegar hasta los rincones más apartados. Esta invención, al marcar la iniciación de la civilización moderna, señala igualmente una delimitación entre la agricultura antigua y lo que había de ser, en el futuro, la moderna agricultura.

Otro hecho fundamental contribuyó a incrementar el número de especies de que, hasta entonces, se disponía para el cultivo, y éste fué el descubrimiento de América, de donde fueron importadas la patata, maíz, cacahuete, tabaco, girasol, tomate, pita, quino, coca y otras.

Sin embargo, aparte de esas nuevas aportaciones al conjunto de plantas cultivadas, la agricultura de los países meridionales, en el final del siglo xv y durante los siglos xvi, xvii y mitad del xviii, no conoció gran avance, no obstante el impulso que, al igual que en períodos anteriores, dieron a la técnica agrícola, con sus publicaciones, los escritores de aquel tiempo. En el centro y norte de Europa el perfeccionamiento en los cultivos, fué más intenso y continuado.

Los más destacados escritores, sobre temas relacionados con la agricultura, durante estos períodos, fueron: Estienne (Francia, 1504), Alonso de Herrera (España-Talavera, XVI), Gallo (Italia, 1500), Palissy (Francia, 1510), Olivier de Serres (Francia, 1539), Tanara (Italia, xvii).

La segunda mitad del siglo xviii se caracterizó por un resurgimiento de las ciencias físicas y naturales, que repercutieron intensamente en la técnica agrícola. Estos avances permitían analizar y enjuiciar los problemas agrícolas desde un punto de vista científico y con ello dieron nacimiento a la agronomía o ciencia agrícola.

Nuevos escritores publicaron obras relacionadas con la técnica agrícola

durante aquel período transitorio, y entre ellos se encuentran Young (Inglaterra, 1750), Re (Italia, 1780) y Taher (Alemania), entre otros.

Ello nos muestra, una vez más, cómo la ciencia pura constituye el verdadero manantial del progreso y, por lo que afecta a la agricultura, cómo el conocimiento de las leyes de la naturaleza constituye el fundamento de toda intervención útil del hombre, con miras a su aprovechamiento.

Los siglos XIX y XX reflejan un maravilloso progreso en todas las actividades del saber humano y especialmente en las ciencias fisicoquímicas y naturales, así como en sus numerosas aplicaciones.

En las postrimerias del XVIII y comienzos del XIX la química, afianzada por Lavoisier, realiza rápidos progresos y constituye el elemento básico de la investigación agrícola. Chaptal (1823) publica sus obras de química aplicada a la agricultura; Boussingault (1839) realiza sus estudios sobre nutrición en los vegetales; Liebig (Alemania, 1840) publica sus obras de química aplicada a la industria y agricultura; Lawes (1843), en colaboración con Gilbert, funda la Estación Experimental de Rothamsted, y el Conde de Gasparin, el primer Instituto Agronómico en Versalles.

A partir de esta fecha el ritmo de las transformaciones se acelera, y se registran más progresos en cien años que durante los siglos hasta entonces transcurridos.

De ello ha sacado la agricultura ventajas provechosísimas y se han iniciado prácticas agrícolas, consecuentes a la aplicación de la mecánica a la agricultura, así como de las ciencias fisicoquímicas y naturales en general.

De entre las ramas de la biología y por su importancia en la mejora de las plantas cultivadas, destaca una ciencia contemporánea, la citogenética, que, merced a un mejor conocimiento y localización del mecanismo de la herencia en los diversos organismos y dentro de las limitaciones peculiares a lo biológico, nos proporciona la posibilidad de obtener nuevas formas adaptadas a las más diversas exigencias de cultivo y de medio.

El siglo XX marcará una era decisiva en las aplicaciones biológicas a la agricultura, dándole definitivamente el rango científico que le corresponde.

DIVERSIDAD GENERAL DE FORMAS

A través del proceso evolutivo de la agricultura se aprecia cómo, bajo civilizaciones diversas, el hombre ha tratado de adoptar al cultivo buen número de especies vegetales, buscando entre la diversidad de formas aquellas que le resultaban más valiosas para satisfacer sus necesidades de todo orden.

Si analizamos el reino vegetal (y en el animal llegaríamos a conclusiones análogas) apreciamos que se halla constituido por una inmensidad de formas que afectan, no sólo a los grados superiores, especies, subespecies

y variedades, sino aun dentro de éstas; hasta el extremo de que consideramos la variabilidad como una condición inherente al ser vivo.

Todo ser vivo posee un conjunto de características y cualidades, que sucesivamente va transmitiendo por herencia y que constituyen su *genotipo*, el cual, a su vez, está localizado en la célula vegetal, en el núcleo, citoplasma, y en los plastidios, siendo aquél la integración de todos ellos.

Supuesto el ser vivo en un medio ambiente constante, las variaciones de genotipo serían, en generaciones sucesivas, consecuentes a las leyes que rigen la herencia, y el *fenotipo* o aspecto somático reflejaría externamente dichas modificaciones.

Ahora bien, el medio influye sobre el ser vivo imprimiéndole *modificaciones no hereditarias*, pero que alteran su fenotipo. Por lo tanto, las causas de la variabilidad fenotípica general, en las formas vegetales, corresponden, de una parte, a las diferencias genotípicas, y de otra, a las condiciones del medio ambiente, estableciéndose la ecuación de fenotipo = genotipo + ambiente.

El genotipo se halla integrado por un conjunto de unidades básicas o disposiciones hereditarias, llamadas *genes*, localizados en el núcleo celular, en los *chromosomas* y que, aisladamente o en forma condicionada por un efecto simple o múltiple, constituyen la *causa hereditaria* de una característica del ser vivo.

El cromosoma es el portador del gene, ocupando éste un lugar fijo y determinado. El número de genes, aunque no totalmente conocido en las diversas especies, es en general muy elevado; así, por ejemplo, para la *Drosophila* llega a varios millares.

Los genes continúan unidos al cromosoma durante los procesos de división vegetativa, se combinan en la fecundación y experimentan la división reductora. Sufren análogos procesos a los cromosomas, y así, cuando se produce intercambio, éste es función del que se realiza en los cromosomas respectivos. Las intercombinaciones son libres y al azar, heredándose conjuntamente los genes del mismo cromosoma o porción de él.

La combinación de los genes lleva pareja la de las cualidades o caracteres, encubriendo los genes dominantes la aparición de los caracteres correspondientes a sus alelomórficos recesivos o, en algunos casos, dando lugar a acuerdos intermedios.

La masa hereditaria correspondiente al citoplasma es transmitida a veces en la herencia materna y los plastidios no tienen una participación, claramente determinada, en la herencia.

Los cromosomas, con su contenido génico, forman el genomio, que es fijo y determinado para cada organismo.

Los organismos o células, que poseen en su genomio una dotación completa de cromosomas, de acuerdo con la especie a que pertenecen se denominan *haploides*, y cuando estas dotaciones se modifican, alteran o se integran en un número que no corresponde al básico señalado, dan lugar a las series llamadas de un modo genérico *poliploides*, si el número total

de cromosomas es múltiplo del número básico, y *heteroploides*, si es distinto al de la serie euploide correspondiente.

* * *

Localizado así, a grandes rasgos, el material hereditario, merced al poderoso avance de la citogenética y del establecimiento de las leyes de la herencia, descubiertas por Mendel, ha sido posible dilucidar algunos aspectos de la evolución de las especies y aparición de nuevas formas, ya que no señalar el origen de aquéllas.

De antiguo se suscitó este problema, que nunca pierde actualidad, y desde los comienzos del siglo XIX, sucesivamente, Lamarck, Darwin, Nagelli, Weissmann, De Vries, suscitaron teorías diversas sobre este proceso.

La teoría defendida por Lamarck y Nagelli, que sostiene cómo determinadas desviaciones fenotípicas podrían llegar a ser hereditarias, siempre que las condiciones externas actuasen en el mismo sentido y con la persistencia precisa, es hoy día inadmisibles y no ha tenido ninguna confirmación experimental.

El concepto de que la modificación fenotípica no es hereditaria, si no corresponde a una variación genotípica, es premisa fundamental en la genética actual. A estas variaciones genotípicas se les denomina, genéricamente, *mutaciones*, y pueden afectar al conjunto del genomio, a los cromosomas o a los genes, siendo estas últimas muy frecuentes.

Desde el punto de vista de evolución de las especies y por su utilización en la mejora de las plantas, son de gran interés las variaciones en el equipo cromosómico o genomio.

Las mutaciones del genomio se producen por alteraciones en la división celular, especialmente en la división reductora, debidas a causas diversas externas, o por anomalías consecuentes a determinados cruzamientos.

Estas y otras causas, cuyo detalle excede de esta descripción somera, dan lugar a las formas poliploides y heteroploides, originando esa gran variabilidad genotípica y consecuente fenotípica, que integra el conjunto de formas naturales.

Son, otras veces, las mutaciones de cromosomas (consecuentes a fragmentaciones, fusiones, divisiones anormales, etc), y también las mutaciones de genes, al modificar su estructura, las que contribuyen a incrementar igualmente la variabilidad de formas existentes.

Naturalmente, que de este modo no se obtienen solamente variaciones hereditarias en formas aisladas, sino que el cruzamiento entre ellas y consiguiente segregación mendeliana, cuando de ésta se derivan formas viables, viene a contribuir análogamente a producir esas transformaciones, que constantemente enriquecen el mundo vegetal.

El aumento del equipo cromosómico, a que nos hemos referido, lleva parejo el aumento del volumen celular, y con ello, en general, de las restantes magnitudes orgánicas, dando lugar a veces a formas gigantes.

Las formas poliploides, tetraploides, como consecuencia de posibles cruzamientos con formas haploides, originan triploides fértiles, de las que, a su vez, por divisiones reductoras anormales, se formarán las series diferenciadas en algún cromosoma, a las que hemos denominado heteroploides.

Estos procesos de transformación y evolución de las especies son lentos y continuados, en lugar de obedecer a grandes procesos mutatorios.

Las mutaciones de genes, cromosomas y genomio, en suma, son, como hemos dicho, una de las causas de la gran variabilidad genotípica, como fundamento para la transformación y evolución de las especies, y este variadísimo material va siendo identificado, desde hace algún tiempo, en el mundo vegetal.

Las nuevas formas, al igual que las ya existentes, tienden hacia una expansión geográfica en áreas determinadas, cuya amplitud es muy variable y es función de las características de dichas zonas y de las de la planta en sí. Asimismo, el fenómeno del vicarismo o exclusión en las áreas de expansión común, de formas afines de formación reciente, influye notablemente en la localización de especies y formas determinadas.

La selección natural, en definitiva, influirá sobre las formas mutantes, según su mayor o menor adaptación al medio ambiente y, por ello, en general, para un medio determinado se encuentra más justificada la evolución, consecuente a una serie de pequeñas mutaciones (con mayores posibilidades de adaptación) que las que provienen de transformaciones más intensas.

En todo este complejo proceso evolutivo de las especies vegetales existentes, como consecuencia de sus variaciones genotípicas, hay un aspecto que no ha sido resuelto, y es el relativo a la neoformación de un gene, ya que los procesos mutativos conocidos no representan más que transformaciones de un material genotípico ya existente, sin que la cuestión de una auténtica neoformación haya tenido solución experimental, ni encuentre explicación en ninguna teoría científica formal.

Del mismo modo, es preciso considerar que, aun en el proceso evolutivo, es característica de las mutaciones el que obedezcan a causas arbitrarias y se produzcan sin dirección fija. Por esto, debe rechazarse toda idea de ortogénesis mientras entendamos por tal una transformación genotípica dirigida hacia un objetivo determinado. La actuación experimental para provocar mutaciones conduce ciertamente a resultados satisfactorios, pero imprevisibles e inorientables, y únicamente, manejando una gran cantidad de material, pueden aparecer casualmente algunas mutaciones que sean útiles para los trabajos de mejora de plantas.

Se contribuye únicamente a incrementar la aparición de mutaciones y controlar los resultados, pero continúa siempre el libre juego de las leyes naturales.

Hay, sin embargo, un fenómeno que parece estar en desacuerdo con esta idea y pudiera interpretarse como una limitación a esa variabilidad arbitraria, y es el principio de las series homólogas (Vavilov, 1922; Phi-

liptschenko, 1927; Roemer, 1936). Según este principio, se producen a veces mutaciones en un tipo, especie o género, que posteriormente se repiten en forma análoga en especies o tipos afines. Esto suele afectar, en general, a series enteras. Es un hecho de gran importancia para la mejora de plantas, pues de los resultados obtenidos al provocar una mutación en individuos determinados, podemos suponer lo que ocurrirá en la serie a que pertenecen. Este principio no está, por otra parte, en contradicción con la variabilidad arbitraria, ya que, si la mutación obedece en los genes a la acción sobre moléculas aisladas y de una estructura determinada, ello implicará posibilidades, igualmente determinadas de variación, y en organismos afines, con un contenido génico también afín, no es improbable que, por iguales causas actuantes, obtengamos mutaciones análogas.

ORIGEN DE LAS PLANTAS CULTIVADAS

Los procesos conducentes a la transformación y neoformación de las especies silvestres, son esencialmente los mismos que presiden la formación de las plantas cultivadas.

Como en aquéllas, son las mutaciones y cruzamientos las que dan lugar al gran número de variantes que posteriormente sufren un proceso de selección, bien de una manera natural, en las formas silvestres, o mediante la intervención más o menos directa de la mano del hombre, en las formas cultivadas.

Al referirnos a las formas cultivadas, en esta descripción, lo hacemos pensando en ese sinnúmero de variedades locales, no selectas, que el hombre utiliza de un modo rutinario y que constituyen poblaciones vegetales de una gran heterogeneidad, entre las cuales destacan, aisladamente, individuos valiosos, que sirven de punto de partida para procesos selectivos más avanzados y, en suma, proporcionan las especies y variedades que constituyen en agriculturas progresivas los cultivos selectos.

El punto de partida de toda selección ha sido siempre las formas silvestres, con su abundante material génico y consiguientes cualidades, no modificadas por cultivo alguno, y a partir de cuyas formas silvestres, en épocas remotas, iban siendo sucesivamente seleccionadas estas formas cultivadas, rudimentarias, que aún son objeto de cultivo en algunos apartados continentes e incluso en lugares recónditos del nuestro. Constituyen conjuntos cuya escasa homogeneidad indica la rudimentaria labor selectiva realizada.

Poseen estas clases, no selectas, un material génico de inestimable valor, que corresponde a ecotipos bien adaptados a características agroecológicas muy desfavorables y variadas.

Una de las tareas más urgentes de los seleccionadores de plantas consiste en localizar y conservar dichas formas, ya que de ellas podrán obtener material abundante para su labor de mejora, con vistas a la obtención de variedades selectas. Si aquellas variedades locales, primitivas, se

van modificando por un cultivo selectivo y, como consecuencia de él, uniformando sus cualidades, desaparecerá ese material génico de modo irremparable, y sólo una mutación, poco probable, podría ofrecernos de nuevo algunos caracteres inherentes a los genes que fueron eliminados.

Ha de utilizarse, pues, el material génico que encierran estas formas, para la mejora de las plantas cultivadas, pero, al propio tiempo, debe realizarse una labor de conservación de dicho material, procurando para ello la menor intervención posible en lo que constituye el libre juego de las leyes naturales.

La producción de estas formas cultivadas primitivas a partir de las especies silvestres, de cuya diversidad de formas nos hemos ocupado con anterioridad, aun obedeciendo a las mismas causas que para éstas, es proceso que, en la mayor parte de los casos, resulta de difícil identificación, pero que, en suma, es consecuencia de hibridaciones espontáneas, entre formas mutantes, que al segregarse según las leyes de la herencia mendeliana, proporcionan un material abundante sobre el cual el hombre pudo comenzar la selección escogiendo las formas más destacadas.

No es fácil identificar siempre a qué formas silvestres, como material de parida, corresponden las formas cultivadas, pero, no obstante, en muchas de ellas se van identificando, y así, por ejemplo, es muy probable que las razas de avena cultivada procedan de las formas silvestres existentes en el Asia Central y Occidental, *avena fatua* y también de las especies mediterráneas *A. sterilis* y *A. trigosa*; el centeno cultivado actualmente parece proceder del *secale montanum*, subespecie *anatolicum*, que se extiende por la zona mediterránea hasta el Asia Central y, en fin, otros muchos que podrían citarse.

Las mutaciones en las especies silvestres han acrecido, como hemos dicho, el número de formas, posteriormente cultivadas, pero tal vez sea la poliploidia la que ha dado lugar en este proceso evolutivo a un mayor número de formas cultivadas procedentes de especies silvestres.

Para casi todas las especies objeto de cultivo se han producido series poliploides.

AVENA	14	28	42				
BRASSICA	18	36					
PRUNUS	16	17	18	19	24	32	48
TRIFOLIUM	14	16	28	32	48	96	260
TRITICUM	14	28	42				

Las diversas modificaciones citológicas han producido estas series poliploides en las plantas, y como, en muchos casos, ello va unido a la aparición de formas gigantes, con el aumento consiguiente en sus cualidades valiosas, se concibe que dichas plantas, aparecidas de un modo casuístico, hayan sido objeto de selección por el hombre.

Este poliploidismo inicial ha podido producirse consecuente a hibri-

daciones, en las que no ha existido una separación posterior de los conjuntos haploides de cromosomas, en la división reductora.

Es muy probable que la mayor parte de las especies cultivadas de plantas de gran cultivo, tales como trigo, avena, remolacha, caña de azúcar, algodón, especies frutales, etc., hayan tenido como base de selección híbridos poliploides, con cualidades destacadas para el cultivo.

Estos procesos originarios han sido objeto de análisis para gran número de plantas cultivadas, habiéndose identificado en muchos casos las especies de partida de las diversas plantas de cultivo poliploides.

Estas formas primeramente cultivadas constituyen la base de la ulterior mejora genética de especies vegetales, de lo que vamos a ocuparnos brevemente.

MEJORA GENETICA DE LAS PLANTAS CULTIVADAS

Hemos examinado, a grandes rasgos, la evolución de la agricultura a través de los tiempos, señalando sus épocas de crisis o de auge, acorde con el menor o mayor progreso de las Ciencias en general. La gran variedad de formas existentes en el mundo vegetal, parece tener a la luz de los conocimientos modernos, una explicación a sus procesos evolutivos, desde el punto de vista científico estricto, ya que no a su origen. Las formas cultivadas, que hoy constituyen las variedades locales rudimentarias a las que podríamos denominar "ecovariedades rurales", hemos visto igualmente cómo han podido evolucionar a partir de las especies silvestres a las que son afines.

Queda un último aspecto a señalar, en este proceso evolutivo general, cual es el de la intervención metódica del hombre, mediante la selección genética, para la obtención de las plantas cultivadas selectas, base de los actuales cultivos progresivos.

La primera intervención del hombre en el proceso de selección es casi inconsciente, pues se limita a utilizar para el cultivo aquellas plantas que mejor satisfacen sus necesidades, pero de todos modos es evidente que este sistema, continuado, conduciría a un cierto dominio de lo bueno sobre el resto.

Más tarde la idea selectiva iba adquiriendo consistencia, al escogerse lo mejor, reproduciéndolo y eliminando el resto. Este método selectivo era tanto más eficaz, cuanto más fácilmente podía distinguirse, por sus cualidades, aquello que había de ser seleccionado y de este modo aparecen esbozos de selección, especialmente basados en caracteres morfológicos, de color y tamaño en frutos y semillas, que condujo más tarde a la selección de plantas enteras y en definitiva a la selección en masa, primer escalón en la mejora de plantas.

Estos procedimientos rutinarios son mejorados de una manera decisiva en el año 1860 por Jacques de Vilmorin, con la introducción de la

selección individual y estudio comparativo, en la fase vegetativa de las descendencias.

De esta suerte pudieron apreciarse, durante la vegetación en las descendencias o familias, diferencias manifiestas y, al propio tiempo, la extraordinaria variabilidad existente en las mismas; una selección genealógica se iniciaba entonces.

Las observaciones durante la vegetación vinieron posteriormente completadas por el estudio, en las descendencias, de los rendimientos y características destacadas, y de esta labor, en la que de manera tan activa intervino Fruwirth, se derivó un gran avance para la selección de algunas plantas cultivadas, tales como trigo y remolacha, entre otras.

Sin negar el valor que estos últimos sistemas tienen, hemos de reconocer que el progreso consecuente a su aplicación había de ser muy limitado, ya que el método selectivo mencionado, así como para las especies de fecundación cruzada, dada la gran variedad de formas que constantemente aparecen en sus cruzamientos espontáneos, el material primario base de la selección se enriquecía constantemente; en cambio, para las plantas que se autofecundan, las posibilidades de mejora progresiva se iban limitando cada vez más, pues, en definitiva, la población vegetal seleccionada iba adquiriendo una homogeneidad con el consiguiente empobrecimiento en formas nuevas que sirvieran de partida para un nuevo avance en la mejora.

Todo ello vino a demostrar la ineficacia de la selección en líneas puras, tal como fué reconocida por Johannsen, como método progresivo en la mejora de especies vegetales, aunque ello suponga siempre un avance inicial.

No obstante, hubieron de transcurrir bastantes años para implantar un nuevo sistema, cual fué el de la aplicación de las leyes de Mendel a la mejora de plantas mediante la hibridación. Desgraciadamente, los trabajos del monje austriaco publicados en Brünn, en 1865, permanecieron ignorados durante más de 30 años y fueron conocidos en los comienzos del siglo xx. Con las leyes de Mendel sobre transmisión de caracteres, el arte del seleccionador se transforma en una ciencia que con posterioridad Bateson en 1906 denominaría Genética. Estas leyes vinieron a ser el hilo de Ariadna que permitió moverse en el laberinto representado por la segregación en los híbridos y explicar las variaciones anormales en las descendencias, que hasta entonces no tuvieron justificación.

La importancia de estas leyes fué primeramente puesta de manifiesto por Tschermak, y posteriormente en Svalöv (Suecia), hacia 1908, Nilsson-Ehle inició sus trabajos de hibridación, continuados en los demás países por diversos seleccionadores, tales como Biffen en Inglaterra, Strampelli en Italia, Baur en Alemania y otros, abriendo de este modo unos horizontes ilimitados a la mejora de las especies vegetales.

La mejora por hibridación, en una especie determinada, presupone el cultivo, examen y valoración de gran número de especies afines a aquella que se pretende mejorar y de un elevado conjunto de forma pertenecientes a las mismas, al propio tiempo que se investigan las formas silvestres

de la misma especie, para obtener de ellas los genes que le faltan a la forma cultivada.

Claró está que la mejora por hibridación no llena todas las posibilidades que hoy pueden alcanzarse en la mejora de plantas (si consideramos aquel método aisladamente), pero merced a los avances sobre investigación cromosómica, que la Citogenética ha puesto de manifiesto, los complejos problemas de las segregaciones en los híbridos en determinadas circunstancias, así como otros referentes a la esterilidad en aquéllos, han logrado una explicación científica de la que antes carecían.

Las posibilidades de obtención de híbridos, han rebasado el campo de las razas y especies, habiéndose logrado híbridos intergenéricos en formas completamente viables.

Hemos analizado, cómo los equipos cromosómicos característicos de una especie pueden experimentar variaciones numéricas, bien porque a consecuencia de anomalías durante el proceso de división, algunos cromosomas aislados no se separen y el número total de cromosomas, quede incrementado en esos cromosomas remanentes, así como también es frecuente que este fenómeno se repita en las descendencias subsiguientes a determinados cruzamientos interespecíficos y de un mismo género.

Este conjunto de anomalías citológicas, denominadas genéricamente aneuploidía, influyen alterando notablemente el proceso hereditario.

Los cromosomas remanentes actúan modificando considerablemente las características de la planta, y así, por ejemplo, en los cruzamientos entre el trigo común (*triticum vulgare* $n = 21$) y el *triticum dicocoides* $n = 14$ vemos cómo en las generaciones subsiguientes se produce una segregación pluriforme, dando lugar a nuevas y variadas formas distintas a las de los progenitores y cuyo número de cromosomas oscila entre 28 y 42. Asimismo en el cruzamiento entre el *triticum durum* $n = 14$ y el *triticum vulgare* $n = 21$, vemos cómo, en la división reductora en el híbrido, se producen anomalías citológicas, las cuales, tras la autogamia en la F_2 , originan un gran número de segregaciones y al propio tiempo una limitación de la fertilidad.

Consideremos la producción de la poliploidía. La poliploidía, singularmente frecuente en las plantas cultivadas, puede surgir, como hemos indicado, a consecuencia de cruzamientos intergenéricos, entre otras muy diversas circunstancias. Así, por ejemplo, entre el rábano (*raphanus satibus*, $2n = 18$) y la col (*brassica oleracea*, $2n = 18$) se obtiene un híbrido, el colirrábano, y en este caso, debido a la diversidad existente entre los progenitores, los cromosomas del híbrido no pueden acoplarse en la división reductora y en lugar de separarse como cromosomas aislados, experimentan un desdoblamiento longitudinal, al igual que ocurre en la división vegetativa de la célula. Como consecuencia de ello, se obtienen tras la fecundación, híbridos tetraploides, dando lugar a lo que se denomina alopoliploidía.

En otras ocasiones los poliploides se originan por paralización durante

la división celular, una vez verificado el desdoblamiento longitudinal de los cromosomas, con lo cual las células afectadas pueden constituir el punto de partida de órganos y formas poliploides.

Alteraciones en la división nuclear, con poliploidia subsiguiente (autopoliploidia), pueden producirse experimentalmente por variaciones de temperatura, por los rayos X, por estímulos mecánicos y por la acción de ciertos alcaloides, como la colchicina y otros, actuando todas estas causas sobre un gran número de especies cultivadas, cuyo material puede utilizarse después en los trabajos de mejora.

Ya nos hemos referido anteriormente a la existencia de series poliploides en los grupos más diversos de plantas cultivadas, tales como trigo, avena, trébol, patata y otros y analizado sus procesos originales.

Si tenemos en cuenta que la poliploidia lleva consigo, en general, un aumento del volumen celular y orgánico, deduciremos su importancia práctica en la mejora de plantas agrícolas, aunque este aumento de volumen es susceptible de variaciones en algunos casos, por circunstancias atribuibles fundamentalmente a determinadas combinaciones de genes y a dependencias plasmáticas.

Además de las posibilidades que en la labor de mejora de plantas nos proporcionan las hibridaciones, poseemos todavía un nuevo recurso para la obtención de formas nuevas, cual es el de la provocación artificial de mutaciones.

Como hemos indicado, no es posible dirigir dichas mutaciones hacia un objetivo concreto, pero si como consecuencia de tratamientos adecuados, obtenemos formas interesantes, éstas pueden servirnos de punto de partida para la creación de nuevas variedades. Además, si operamos con un número elevado de plantas de una especie determinada y llegamos a obtener, por mutación, formas con características de interés para el cultivo, basándonos en la ley de las series homólogas, podremos intentar se provoquen mutaciones análogas, en individuos de la misma especie o variedad, utilizando idénticos tratamientos.

En esta rápida visión de las posibilidades de mejora genética de las especies cultivadas, se pone de manifiesto bien claramente la decisiva influencia que en ello han tenido los progresos de las ciencias en general y muy especialmente, en estos últimos tiempos, los avances logrados en la citogenética, base de la Fitotecnia moderna.

Citaremos por lo demostrativo un ejemplo que muestra bien a las claras el progreso evolutivo en la mejora de plantas y nos referimos a una de aquellas en la que más intensamente se ha trabajado: la remolacha azucarera.

En el año 1800, Achard, de unas remolachas que probablemente contendrían alrededor del 4,50 ó 5 % de azúcar y con un peso insignificante, logró extraer el 3 %.

Vilmorin, en 1861, después de haber aplicado los procedimientos de mejora, de que hemos dado cuenta, llegó a obtener remolachas con cerca

del 15 % de riqueza y con un rendimiento total en azúcar por hectárea de unos 2.000 kilos aproximadamente. A partir de aquella fecha, según datos estadísticos centro-europeos y merced a una labor continuada de mejora genética, se obtienen los siguientes resultados:

Períodos	Rendimiento en azúcar por hectárea, kgs.
1871 - 1881	2.190 - 2.460
1881 - 1891	2.460 - 3.670
1891 - 1901	3.670 - 4.000
1901 - 1950	4.000 - 7.500 (experimental)

Estas cifras son más elocuentes que ningún otro argumento que pudiera esgrimirse para destacar la importancia de la labor científica en los trabajos de mejora de plantas.

CENTROS DE ORIGEN DE LAS PLANTAS CULTIVADAS

En definitiva, bien se trate de valorar o analizar los procesos que han dado lugar a la ingente variedad de formas existentes en el mundo vegetal, la evolución de éstas hacia las primeras formas cultivadas o, por último, la consecuente mejora de las últimas, mediante la aplicación de los conocimientos que la Citogenética nos proporciona, observaremos que el aspecto más interesante lo constituye la identificación de las formas silvestres primigenias y su zona de expansión natural.

Las zonas naturales de origen de las plantas cultivadas, no se hallan regularmente distribuidas en los diversos continentes, sino que, por el contrario, es de zonas relativamente reducidas y estrechamente delimitadas, de donde provienen originariamente la mayor parte de las plantas que actualmente se cultivan.

En estas zonas originarias hállanse numerosas especies y variedades, con esa profusión de formas en constante evolución a la que nos hemos referido y muchas de las cuales todavía no han sido identificadas.

Es bien conocido, de acuerdo con las investigaciones actuales, que en Afganistán y especialmente en Etiopía existen numerosísimas formas de trigo, que sucesivamente han ido dispersándose en la comarca geográfica que constituye su área de expansión. Otro tanto ocurre en las cordilleras de América Central y algunas de América del Sur, donde en época reciente han sido descubiertas variadísimas formas de patata, que han proporcionado un considerable material para la mejora genética de esta especie.

En relación con estas zonas naturales de origen, se emitieron hipótesis por Unger y Schweinfurth, que fueron confirmadas por Vavilov y le impulsaron a sentar su interesante teoría de los centros génicos o centros de origen para las plantas cultivadas.

La delimitación señalada por Vavilov comprende una zona muy estrecha del hemisferio Norte que agrupa las montañas mediterráneas, las del SO. de Asia y las del Asia Central hasta China, con una desviación hacia Abisinia, y por lo que respecta al continente americano, los países montañosos de Centro y en Sudamérica se prolonga hasta el Perú en el hemisferio Sur.

En los trópicos, la exuberante riqueza de formas silvestres utilizables, hace que excepto en raros casos apenas se procediera al cultivo, quedando por lo tanto excluidos estos terrenos de los posibles lugares de origen de plantas cultivadas. Tampoco Australia y las zonas más centrales de Africa del Sur han producido ninguna planta de cultivo, y otro tanto ha ocurrido en general con las zonas de la Eurasia Septentrional, Norte-américa y Sudamérica, excepto las localizaciones señaladas en las zonas delimitadas anteriormente.

En las zonas mencionadas por Vavilov se encuentran países de alta montaña y los antiguos centros culturales correspondientes a las comarcas fertilizadas por el Nilo, las altas mesetas del Irán, Mesopotamia, el país de los hindúes, algunas zonas fluviales de China, Méjico, Perú y otros.

Una lógica deducción nos llevaría a situar en las zonas de antigua civilización el lugar de origen de las plantas cultivadas, pero las investigaciones realizadas parecen indicar que ello no es exacto, sino que los centros originarios se encuentran en las zonas montañosas y que la colonización de las fértiles llanuras fué hecha por pueblos que ya estaban en posesión de estas especies primigenias, que inicialmente seleccionaron entre el conjunto de plantas silvestres.

Examinemos brevemente estos diversos centros de origen de las plantas cultivadas:

1.º El centro mediterráneo, que comprende las costas montañosas de Africa del Norte y del Este, Palestina, Siria, sur y suroeste de Asia Menor, Grecia, Italia y España. Quedan excluidos de esta zona originaria Argel, Túnez y Marruecos.

En los centros descritos se encuentran formas originarias de cáñamo, avena bizantina, diversas especies de los géneros vicia, lens y lathyrus; gran número de hortalizas, especies forrajeras, especialmente del género lupinos, olivo, higuera y otros muchos frutales.

2.º El llamado centro etíope, que comprende Abisinia y Eritrea, de gran importancia por su gran riqueza en clases de trigos, incluido el espelta y el conjunto de trigos tetraploides; además diversas especies en cebadas y guisantes. La producción de formas genéticamente condicionadas, no se encuentra con tanta profusión en lugar alguno de la tierra.

3.º El centro correspondiente al suroeste de Asia, que según recientes investigaciones se divide en otros dos: el de Afganistán, Cachemira y Turquestán, de una parte, y de otra, Persia y la zona de Transcaucasia (Armenia y Curdistán); ambos centros quedan unidos y separados al propio tiempo por las altas mesetas del Irán.

Encontramos en estas zonas abundantes formas de trigo (*triticum vul-*

gare y *T. compactum*, sólo en Armenia hay más de 200 variedades) e igualmente centeno, cáñamo, especies forrajeras como alfalfa y trébol, y hacia el Este las especies leguminosas más usuales: guisantes, garbanzos, lentejas y muchas hortalizas. Son comarcas de irradiación de gran número de especies frutales (peral, manzano, membrillero, cerezo, granado, nogal, almendro e higuera). La importancia mayor de esta zona de origen la constituye el ser el centro primigenio del cultivo de la vid.

4.º Centro correspondiente al Asia del Sur. Comprende parte de la India, archipiélago malayo, Indochina y Siam.

Es centro originario de gran número de especies, tales como caña de azúcar, algunas variedades de arroz y otras; variedades de naranjo y limonero que proceden de la India del Norte, y el plátano y cocotero, que son de origen indomalayo.

5.º Zonas montañosas de China, que comprenden los valles altos del Hoango y el Yangtse-kiang, Nepal y zonas limítrofes.

Es zona de origen de plantas muy valiosas, entre las que se encuentran los mijos con gran número de variedades, la cebada de seis hileras (*hordeum hexasticum*), el alfortón o trigo sarraceno y la soja, esa valiosísima planta que allí encuentra un gran número de especies y variedades; asimismo la rubia, el cáñamo, adormidera, gran número de crucíferas, especialmente del género *brassica* y otras muchas plantas hortícolas. La morera, el avellano, especies de frutales de los géneros *malus*, *pirus* y *prunus* y algunas especies de citrus, con gran variedad de formas.

6.º El centro correspondiente al Nuevo Continente, que comprende las zonas de América Central desde Méjico a Costa Rica, como centro característico de origen del maíz, los judías, el algodón, el cacao, el tomate, la pimienta y algunas otras plantas, y, por último, en aquel continente, en las montañas de América Central y en las del Perú, en el sur, se halla el centro de origen de la patata, uno de los alimentos principales de nuestros tiempos.

Este es en conjunto el material de que se dispone para ser cultivado por el hombre.

Estudios genéticos comparativos han demostrado la existencia de zonas de gran riqueza génica, que contrasta con la pobreza de otras, observándose además que en las primeras las características señaladas suelen tener como base factores dominantes, observándose los caracteres recesivos en los límites de la zona de expansión, en donde se constituyen, por tal causa, endemismos locales.

Las hipótesis de Vavilov, amén de su valor de orden especulativo, para investigar sobre el origen de las especies, poseen una extraordinaria importancia en lo que respecta a la mejora genética de plantas, y así como se ha reconocido la necesidad de conservar las variedades locales primitivas, como base de ulteriores mejoras, es igualmente urgente investigar y conservar ese inmenso material génico que se encuentra en los centros de origen, especialmente en aquellos en que todavía no ha intervenido el cultivo progresivo, modificando las formas existentes.

Los estudios genéticos han hecho apreciar la ingente cantidad de material de que disponemos para la futura labor de mejora de las especies cultivadas, en ese mundo originario de las diversas especies y que, a pesar de los milenios transcurridos, ese valioso material ofrece actualmente análogas o superiores posibilidades a las que hubieran podido obtenerse de él en los primeros tiempos del cultivo de las plantas.

Aunque la evolución notable de la técnica y la aplicación de métodos científicos a la agricultura, por lo que respecta a la mejora de plantas, es relativamente reciente, puede afirmarse que merced a la estrecha colaboración entre las Ciencias Agronómicas y las Físicoquímicas y Biológicas, en general, el progreso realizado en tan corto espacio de tiempo ha sido sorprendente y las perspectivas futuras se nos muestran en extremo alentadoras.

Es cierto que la Agricultura posee peculiaridades complejas que obligan a que las evoluciones sean lentas, asimilando el medio agrícola mesuradamente el progreso de las técnicas científicas, pero no es menos cierto que en la época actual, ha dejado de ser la Agricultura exclusivamente el "arte de cultivar", para, sin abandonar esta interesantísima y peculiar faceta, adquirir, en muchos aspectos, una modalidad de industria con su adecuada tecnología, extendiéndose al medio natural, los progresos alcanzados por las otras ciencias con las que estrechamente colabora.

Preciso es fomentar e intensificar la investigación agronómica, con el firme apoyo de las otras ciencias, y a este respecto merece recordarse lo que en la segunda mitad del siglo XIX escribía el eminente agrónomo Conde de Gasparin, director del Instituto Agronómico de Versalles y cuyas ideas conservan aún actualidad: "Ninguna rama del saber humano es independiente de las otras y, menos que ninguna, la agricultura. Privados de la ayuda de las otras ciencias, los hechos agrícolas no constituyen más que un engañoso empirismo, al que de un modo falso se decora con el pomposo nombre de práctica. Constituye una extraña ilusión atribuir exclusivamente el progreso de la Agronomía, esa clase de ciencia, puesta al alcance de todo el mundo y que parece ser la única que se quiere valorar, cuando, en realidad, la práctica debe ser consecuencia y complemento de los principios científicos".

APLICACION DEL CRITERIO DE CONVERGENCIA DE TOEPLITZ A LAS SERIES POTENCIALES

por ROBERTO ARAUJO

1. Vamos a extender al campo complejo este algoritmo de convergencia para dar luego una aplicación del mismo a las series potenciales, estableciendo primeramente los dos teoremas siguientes:

Teorema 1.—Sea $z_0 z_1 z_2 \dots z_n \dots$ una sucesión de números complejos que tiene por límite α ; y supongamos que los elementos numéricos de la matriz (A)

$$\begin{vmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} & \dots & a_{0n} & \dots \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & \dots \\ a_{k0} & a_{k1} & a_{k2} & \dots & a_{kn} & \dots \end{vmatrix} \quad (A)$$

satisfacen las condiciones siguientes:

1.º Los elementos de cada fila forman una sucesión nula, o sea tendiendo a cero; esto es, para toda $k \geq 0 \lim_{n \rightarrow \infty} a_{kn} = 0$

$$n \rightarrow \infty$$

2.º Existe una constante H tal que la suma de los módulos de cualquier números de términos de cualquier columna es inferior a H ; por consiguiente, para cada $l \geq 0$ y $n \geq 0$ la suma

$$|a_{0l}| + |a_{1l}| + \dots + |a_{nl}| < H \quad (B)$$

Entonces, la sucesión de los números

$$z'_l = a_{0l} z_1 + a_{1l} z_1 + \dots + a_{nl} z_n + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} a_{nl} z_n$$

tiene por límite α , si las series $\sum_{n=0}^{\infty} a_{nl} = 1$. (3.ª condición).

Ante todo, observemos que en virtud de (B) la serie $\sum_{n=0}^{\infty} a_{nl}$ converge absolutamente, y por ello es convergente la serie que define z'_l . Poniendo en lugar de $z_n = \alpha + \delta_n$ siendo $|\delta_n| < \frac{\epsilon}{H}$ para $n \geq \nu$ y designando por A_l la serie $\sum_{n=0}^{\infty} a_{nl}$, se podrá dar al término z'_l la expresión siguiente

$$z'_l = \alpha A_l + (\delta_0 a_{0l} + \delta_1 a_{1l} + \dots + \delta_{\nu} a_{\nu l}) + (\delta_{\nu+1} a_{\nu+1 l} + \delta_{\nu+2} a_{\nu+2 l} + \dots + \delta_n a_{nl} + \dots)$$

Cuando $l \rightarrow \infty$, cada término del primer paréntesis en virtud de la primera condición tiende a cero; y tomando módulos en los términos del segundo paréntesis, se ve que la serie que encierra es en módulo inferior a $\frac{\varepsilon}{H} H = \varepsilon$. Luego, haciendo que $l \rightarrow \infty$, es $\lim z_l' = \alpha 1_l = \alpha$. Se reconoce fácilmente que $|z_l'| \rightarrow |\alpha|$.

Si la sucesión z_n es nula bastan las dos primeras condiciones, como es fácil de ver.

COMPORTAMIENTO DE LA SERIE POTENCIAL $\sum a_n z^n$ SOBRE LA CIRCUNFERENCIA DE CONVERGENCIA

1. Si una serie potencial $\sum a_n z^n$ tiene un círculo de convergencia de radio r aplicándole la transformación de homotecia $z = r\gamma$ se convierte en la serie potencial $\sum a_n \gamma^n$, en que $a_n' = a_n r^n$, siendo el radio de convergencia de esta nueva serie la unidad, como se ve fácilmente por el teorema de Cauchy-Hadamard. Así, que el problema que nos ocupa podemos referirlo a series potenciales cuyo radio de convergencia sea la unidad; y aun hasta al caso particular de ver cómo se comporta la serie en el punto $z = 1$; pues para cualquier otro punto z nos bastaría aplicar a la serie la rotación $z' = e^{-i\varphi} z$, en que φ es el argumento de z , para reducir el producto al punto $z = 1$.

2. Demostremos el siguiente teorema: Si la serie potencial $\sum a_n z^n$ converge en $z = 1$ y designamos por $s = \sum a_n$, es $\lim_{z \rightarrow 1} \sum a_n z^n = s$, cuando z al tender a 1 queda dentro de un ángulo de vértice $z = 1$ de lados simétricos respecto al eje real y conteniendo el punto $z = 0$.

Para demostrarlo acudiremos al criterio general de convergencia de Toeplitz.

Tomaremos para los números a_{kn} los valores $a_{kn} = (1 - z_k) z_k^n$, siendo z_k interior al ángulo mencionado y, por lo tanto, $|z_k| < 1$, y aplicaremos dicho criterio a la sucesión

$$s_n = a_1 + a_2 + \dots + a_n \text{ que tiende a } s = \sum a_n.$$

Si se cumplen las tres condiciones del criterio de convergencia de Toeplitz la sucesión

$$B_k = \sum_0^{\infty} (1 - z_k) z_k^n s_n = (1 - z_k) \sum_0^{\infty} s_n z_k^n = \sum_0^{\infty} a_n z_k^n = f(z_k) \quad (1)$$

tiene como límite s cuando $z_k \rightarrow 1$ quedando dentro del ángulo.

La primera condición es que $\lim_{n \rightarrow \infty} a_{kn} = 0$, para todo valor natural de k , lo que se verifica porque el segundo factor de a_{kn} es z_k^n , y como $|z_k| < 1$ $\lim_{n \rightarrow \infty} z_k^n = 0$.

La tercera condición también se cumple, pues $A_k = (1 - z_k) \sum_0^{\infty} z_k^n = 1$, para todo valor natural de k , por ser $\sum_0^{\infty} z_k^n = \frac{1}{1 - z_k}$

La segunda condición es que exista una constante A tal, que para todo punto $z_k \neq 1$ dentro del mencionado ángulo $A_k' = |1 - z_k| \sum_0^{\infty} |z_k|^n < A$. Lo cual se cumplirá evidentemente si logramos determinar una constante A tal que para toda $z = z_k \neq 1$ y dentro del ángulo se tenga

$$|1 - z| \sum_0^{\infty} |z|^n = \frac{|1 - z|}{1 - |z|} < A \quad (2)$$

Para ello escribamos $z = 1 - \rho(\cos \theta + i \operatorname{sen} \theta)$, y como $\theta < \theta_0 < \frac{\pi}{2}$, siendo $2\theta_0$ la magnitud del ángulo en que está el punto variable z_k y podemos suponer que ρ verifica la doble desigualdad $0 < \rho < \cos \theta_0$, puesto que $\rho \rightarrow 0$ cuanto $z_k \rightarrow 1$.

Ahora bien, consideremos la función

$$\varphi(\rho, \theta) = \frac{\rho}{1 - \sqrt{1 - 2\rho \cos \theta + \rho^2}} = \frac{|1 - z|}{1 - |z|};$$

la cual hay que probar que se mantiene inferior a una constante A , cuando $z_k \rightarrow 1$. Esta función de dos variables ρ, θ , se puede sustituir por otra de una ρ , que sea mayor que ella y sea también inferior a una constante. En efecto, como $|\theta| < \theta_0$, $\cos \theta > \cos \theta_0$, y $2\rho \cos \theta > 2\rho \cos \theta_0$.

Luego

$$\sqrt{1 - 2\rho \cos \theta + \rho^2} < \sqrt{1 - 2\rho \cos \theta_0 + \rho^2};$$

y por lo tanto

$$\varphi(\rho, \theta) < \varphi(\rho, \theta_0)$$

Pero la función

$$\varphi(\rho, \theta_0) = \frac{\rho}{1 - \sqrt{1 - 2\rho \cos \theta_0 + \rho^2}}$$

es una función que no está definida para $\rho = 0$, pero tiene en este punto el límite funcional $\frac{1}{\cos \theta_0}$, como se reconoce fácilmente aplicando a la función la regla del Marqués de l'Hospital.

Por lo tanto para $0 < \rho < \delta$ se tendrá

$$\varphi(\rho, \theta) < \varphi(\rho, \theta_0) < \frac{2}{\cos \theta_0}$$

quedando así probado el teorema. Se nota, además, por lo observado al establecer el criterio de convergencia de Toeplitz que la convergencia de $f(z_k)$ a s es absoluta.

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO (*)

por ANGEL MARIN GORRIZ

INTRODUCCION

Constituye el objeto del presente trabajo el estudio del electrodo de vena de mercurio, recientemente introducido en la polarografía, para aplicarlo a la determinación de la capacidad de la doble capa eléctrica formada en la interfase mercurio/electrólito.

Fundamentamos la aplicación de este electrodo para tal finalidad, en las propiedades que posee, según luego describiremos, las cuales permiten operar en condiciones muy distintas a las de otros electrodos utilizados anteriormente con este mismo fin. Estas condiciones son muy ventajosas si se comparan con las dificultades que se presentan al realizar las medidas de capacidad de la doble capa por métodos que requieren electrodos de mercurio fundamentalmente estáticos.

Dedicamos la primera parte de nuestro trabajo al estudio de la mecánica del electrodo de vena, con objeto de conseguir una técnica polarográfica con la cual sea posible realizar la determinación de estudio de curvas intensidad-potencial obtenidas con este electrodo en ausencia de oxígeno.

En la segunda parte nos referimos al proceso de la formación de la doble capa en el electrodo de vena, y en la tercera describimos las medidas de capacidad de la misma, realizadas con toda precisión en distintos electrolitos a diferentes concentraciones.

BREVE RESUMEN DE LOS METODOS UTILIZADOS EN LAS MEDIDAS DE CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Desde que HELMHOLTZ (35) consideró la doble capa como un condensador de capacidad constante, han sido muchos los investigadores que han

(*) Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al profesor doctor Rius Miró, cuyos consejos fueron tan útiles para la realización de este trabajo.

realizado medidas de la capacidad de la doble capa eléctrica del sistema formado por un metal sumergido en una solución de un electrólito químicamente indiferente, tal como el cloruro de potasio. Fué su causa el gran interés despertado por la íntima relación que existe entre esta capacidad y otras propiedades superficiales, tales como la tensión superficial del metal, la carga superficial específica, el potencial electrocinético, potencial zeta como actualmente se denomina, etc.

La posibilidad de utilizar el mercurio como electrodo metálico en muchas soluciones, con la ventaja de su superficie más fácilmente mensurable, reproducible y renovable, ha hecho que numerosos investigadores hayan dedicado su trabajo a la medida de la capacidad de una superficie de mercurio en contacto con numerosos electrólitos (25, 46, 7, 13, 62, 42, 72, 65, 6, 77, 19, 31).

Sin embargo, el estudio comparativo de los resultados indica en muchos casos un importante desacuerdo. Ya PROSKURNIN y FRUMKIN, en 1935 (72), demostraron que este hecho era debido, en gran parte, a los efectos producidos por vestigios de impurezas superficialmente activas, que ejercen una acción considerable sobre las capacidades que se miden.

A pesar de todo, como indica GRAHAME (31), las citadas discrepancias no son totalmente eliminadas, aun teniendo en cuenta estas acciones superficiales, pues aparecen anomalías también en casos en los que tal explicación no puede admitirse.

GRAHAME (31) llega a la conclusión de que, utilizando técnicas adecuadas y métodos de cálculo apropiados, pueden obtenerse valores de la capacidad de la doble capa por tres métodos independientes que concuerdan entre sí.

Al agrupar las distintas técnicas que se han utilizado con este fin, hemos considerado conveniente, para mayor sencillez comparativa, hacerlo en tres grupos, de acuerdo con los fenómenos estudiados, a partir de los cuales se obtienen por medidas valores de los que se deduce en cada caso el correspondiente a la capacidad.

Al final de la descripción somera que hacemos de los tres grupos hemos incluido un cuadro esquemático que resume todos ellos, permitiendo observar claramente el conjunto.

El *primer grupo* comprende las medidas de capacidad que se deducen de las curvas electrocapilares.

La relación termodinámica entre la curva electrocapilar y la capacidad de la doble capa, a la vista del actual concepto de ésta (26, 27, 3, 4, 11, 37, 71, 75, 17, 50, 21, 12, 33), puede deducirse considerando que la acumulación o la carencia de electrones en la superficie de un metal sumergido en una solución es un caso "ideal" de adsorción superficial en el cual las partículas adsorbidas son electrones.

De esta manera se puede aplicar al sistema la conocida ecuación de adsorción de Gibbs, expresada en unidades eléctricas.

Así tendremos que:

$$\left(\frac{d\sigma}{dE}\right)_s = q = CE \quad (1)$$

para superficie constante, siendo σ la tensión superficial del mercurio, E la diferencia de potencial, tomada como cero en el máximo electrocapilar, q la carga por unidad de superficie y C la capacidad integral o estática definida por GRAHAME (31).

No es posible realizar la derivación de esta ecuación con relación a E , para obtener:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dE^2}\right) = C \quad (2)$$

pues los valores de C que se obtienen a partir de las curvas electrocapilares, no son constantes y dependen de E .

El hecho de que la capacidad C no sea constante en la doble capa al variar el potencial, se deduce ya de las mismas curvas electrocapilares, que no son parábolas perfectas. Esto sucede únicamente en contados casos, entre los que se puede citar el del nitrato de potasio (47), el cual da una capacidad aproximadamente constante de 13 microfaradios por centímetro cuadrado.

Generalmente, la capacidad es mayor en la rama positiva de la curva electrocapilar, es decir, para potenciales más positivos que el correspondiente al del máximo electrocapilar, y aumenta con potencial positivo creciente. Para la rama negativa, los resultados obtenidos por GOUY (25) proporcionan para la capacidad valores muy próximos a los 17-18 microfaradios por centímetro cuadrado.

Es, por tanto, necesario escribir la ecuación 2 tal como lo hace GRAHAME (31), de la manera siguiente:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dE^2}\right) = C' \quad (3)$$

en donde C' es la capacidad diferencial definida por él.

Esta capacidad y la capacidad integral, denominada también estática (1), están relacionadas mediante las ecuaciones 1 y 3 de esta manera:

$$C' = \frac{dq}{dE} = \frac{d(CE)}{dE} \quad (4)$$

pudiéndose calcular fácilmente C a partir de C' integrando la (3) y sustituyendo en (1):

$$C = \frac{1}{E} \int_0^E C' dE \quad (5)$$

La diferencia aquí señalada en cuanto a las capacidades, diferencial y estática, que no se suele tener en cuenta en electricidad a causa del valor constante de la capacidad en los condensadores allí utilizados, es importante, y evita confusiones. En los resultados publicados por numerosos investigadores no se menciona explícitamente qué tipo de capacidad es la determinada en sus trabajos experimentales.

A partir de curvas electrocapilares se calcula, por tanto, C' , la capacidad diferencial, por medio de la segunda derivada de la curva electrocapilar.

El *segundo grupo* comprende las medidas de capacidad obtenidas a partir de curvas *intensidad de corriente-potencial*. Dentro de este grupo se encuentra el método polarográfico de gotas usado por distintos investigadores que determinaron la carga por unidad de superficie para un potencial dado o para una serie sucesiva de ellos (76, 56, 20 y 5).

También se incluyen aquí los métodos que utilizan una intensidad constante, en los que se determina la variación del potencial con el tiempo en formas distintas (62, 60, 64, 53, 45, 59, 8, 1, 9, 17, 11 y 2). En este grupo los valores de la capacidad obtenidos corresponden a los criterios de capacidad estática o diferencial, según que en la curva intensidad-potencial se haga uso simplemente del cociente carga/potencial, por unidad de superficie, o bien se utilice la derivada de la citada curva, ecuación 4, respectivamente.

Al *tercer grupo* corresponden todas aquellas técnicas en las que la capacidad se determina por medida directa, utilizando una corriente alterna, equilibrando este valor frente a otra capacidad conocida, en un puente de capacidades.

Dentro de este grupo cabe hacer una subdivisión interesante, según utilicen las técnicas un electrodo estático de mercurio o un electrodo de superficie continuamente renovada (método polarográfico) (46, 48, 49, 65, 6, 23, 24, 51, 31 y 32).

Con estos dispositivos de medida la capacidad determinada directamente es la diferencial. Como siempre, la capacidad integral, estática, puede calcularse, en todo caso, a partir de la diferencial por medio de la ecuación 5.

RESUMEN ESQUEMATIZADO DE LOS DISTINTOS METODOS USADOS PARA LA DETERMINACION DE CAPACIDADES DE LA DOBLE CAPA

Capacidades calculadas por...	}	valores deducidos a partir de curvas electrocapilares. (Grupo 1.º)	Capacidad diferencial calculada a partir de la 2.ª derivada de la curva.
		valores deducidos a partir de la curva intensidad-potencial. (Métodos polarográficos, de gotas y <i>vena de mercurio</i> . Métodos de intensidad constante). (Grupo 2.º)	Capacidad diferencial calculada a partir de la 1.ª derivada de la curva. Capacidad estática, obtenida por medio del cociente carga/potencial.
		valores deducidos por medida directa de la capacidad. Electrodo de mercurio con superficie estática o con superficie renovada. (Métodos polarográficos de gotas y de <i>vena de mercurio</i>). (Grupo 3.º)	Capacidad diferencial medida directamente.

CONSIDERACIONES COMPARATIVAS ACERCA DE LOS DISTINTOS METODOS

De manera comparativa, a la vista de los resultados experimentales obtenidos, se deduce que las técnicas más adecuadas para la realización de medidas de capacidad de la doble capa son aquellas en las que se puede mantener perfectamente limpia la superficie del mercurio, evitando la acción de sustancias capilarmente activas, que, parcial o totalmente, enmascaran la medida que se trata de realizar.

El trabajo, en este sentido, de FRUMKIN y sus colaboradores ha sido muy eficaz, pues ha permitido mejorar los dispositivos de medida y los electrodos utilizados.

Así, GRAHAME (31) utiliza en sus medidas de capacidad diferencial de la doble capa un electrodo de gotas de mercurio similar a los que se emplean en polarografía con una superficie de mercurio continuamente renovada, salvando, de este modo, de manera bastante convincente, la presencia de impurezas que, aun estando presentes, no afectan sensiblemente la medida de capacidad, a diferencia de la que sucede con los electrodos estáticos de mercurio, en los que tales impurezas, superficialmente activas, impiden obtener resultados satisfactorios.

Las soluciones de electrólitos deben estar exentas de oxígeno, y ser preparadas a partir de productos químicamente puros, recientemente recristalizados y, en ciertos casos, tratados de manera conveniente para eliminar de ellos la materia orgánica. Debe evitarse todo contacto del mercurio y de la solución de electrólito con grasa u otras substancias

orgánicas. Estas condiciones son fundamentales en las operaciones en donde se realiza este tipo de medidas.

De esta manera se consigue una concordancia perfecta entre los resultados que se obtienen por las distintas técnicas.

Los datos publicados por GRAHAME (33), expresados en forma de capacidad integral, estática, a partir de investigaciones practicadas con toda precisión, ya sea determinando la capacidad integral directamente, ya la capacidad/diferencial, ecuación 5, o por medio de la tensión superficial a través de la ecuación 1, demuestran claramente que los resultados obtenidos por los tres métodos de medida más importantes coinciden de manera muy satisfactoria.

Es posible, gracias a esta concordancia de resultados establecer una teoría general de la electrocapilaridad (33), la cual encuentra un fuerte apoyo y confirmación en estas medidas de capacidad de la doble capa.

En cuanto a medidas de capacidad en sí, en general, parece ser que los valores más precisos se obtienen, salvo en determinados casos, mediante el empleo de los métodos del tercer grupo, antes citado, o sea en los que se determina directamente la capacidad diferencial.

Los valores obtenidos para esta capacidad, a lo largo de los potenciales correspondientes, suministran cifras del orden de los 15 a los 20 microfaradios, por centímetro cuadrado, en la rama negativa, y para la rama positiva (denominación electrocapilar), un valor medio de 35 microfaradios aproximadamente, cifras que en cada solución de electrólito dependen de la concentración del mismo, siendo a su vez características, dentro de estos límites, para el propio electrólito en cuestión.

DESCRIPCION DE LA TECNICA UTILIZADA

Nuestra técnica tiene como fundamento la utilización de un electrodo de mercurio continuamente renovado y, por lo tanto, con superficie nueva, creada a razón de unos 6 centímetros cuadrados por segundo.

Dadas las dimensiones del electrodo, que está constituido por una vena de mercurio obtenida mediante un capilar, cuya construcción y características describiremos después, resulta que un elemento de superficie de la vena de mercurio está en contacto con la solución de electrólito solamente un tiempo del orden de la centésima de segundo. Como se ve, un intervalo muy pequeño que permite únicamente a las sustancias que se adsorben en un tiempo menor actuar adsorbidas "sobre" el mercurio.

La obtención de este electrodo de mercurio en forma de vena es en esencia idéntica a la descrita por RÍUS y LLOPIS (66), con anterioridad utilizada por otros investigadores con diferentes finalidades (16, 38, 39, 54).

Empleamos un dispositivo eléctrico externo para la polarización del mercurio, utilizando como ánodo, bien uno exterior, aislado de la célula polarográfica por medio de una llave de vidrio, etc., o bien el mismo mercurio del fondo de la célula.

La medida del potencial de la vena de mercurio se realiza mediante una sonda, suficientemente separada de la misma, colocada de manera fija a lo largo de las operaciones, la cual se une, a través de un "puente salino"; a un semielemento de calomelanos saturado.

Queremos señalar, en primer término, dos ventajas fundamentales de la técnica utilizada por nosotros.

Disminuímos grandemente la posibilidad de contaminación del mercurio por sustancias superficialmente activas. En nuestras experiencias, la superficie creada por segundo es unas 600 veces mayor que en las de GRAHAME (31).

La determinación directa del potencial del mercurio, frente a un semielemento tipo, nos permite la evaluación del potencial correspondiente al máximo electrocapilar y el estudio de la curva intensidad-potencial y las deducidas de ella, frente al potencial de ese semielemento, lo cual no es posible realizar cuando se determinan los potenciales exclusivamente con relación al del máximo electrocapilar (31).

También nos es posible determinar, con una aproximación bastante grande, el potencial correspondiente al máximo electrocapilar por medio de la longitud de la vena, que, como se sabe (66), presenta un mínimo en ese punto, fenómeno que nosotros hemos comprobado repetidamente con mayor precisión.

La posibilidad de eliminar totalmente el oxígeno disuelto en la solución de electrolito a investigar, mediante ebullición a reflujo, en corriente de hidrógeno, así como la fácil determinación, en circuito abierto, con la vena aislada eléctricamente, del potencial correspondiente, hacen que este método sea muy adecuado, por su precisión, para la determinación de los máximos electrocapilares (28, 29, 30, 36, 61, 68, 22) cuyo potencial viene medido frente a un semielemento tipo conocido. La gran velocidad de renovación de la superficie del electrodo de vena de mercurio permite realizar esta determinación con menos peligro de que las impurezas fácilmente adsorbibles ejerzan una acción perjudicial.

La determinación de la capacidad de la doble capa eléctrica puede realizarse con este tipo de electrodo por dos procedimientos: 1.º, partiendo del valor que adquiere la primera derivada de la curva intensidad-potencial, en cada punto, y 2.º, por determinación directa de la capacidad mediante una corriente alterna y un puente de medida de capacidades.

En cualquier caso, el electrodo de vena presenta una ventaja muy importante sobre el de gotas de mercurio, debida a la constancia con el tiempo de la superficie activa y del fenómeno de renovación continua del electrodo, sin fenómenos periódicos, tales como la formación de gotas, dentado de las curvas, etc.

En el presente trabajo nos limitaremos de manera exclusiva, en cuanto a la determinación de capacidades se refiere, al empleo del primer procedimiento antes citado.

Por lo tanto, los valores de la capacidad diferencial expresados en

microfaradios por centímetro cuadrado, los calculamos para cada potencial mediante la ecuación:

$$\frac{di}{dE} = C' S_c \quad (6)$$

en donde i representa intensidad en microamperios, E potencial en voltios, y S_c superficie creada por segundo, expresada en centímetros cuadrados.

DESCRIPCION DE LOS APARATOS

Hemos utilizado distintos montajes, fundamentalmente todos ellos a base de un electrodo de vena de mercurio, tanto en nuestros estudios preliminares como en las medidas definitivas.

El aparato que muestra la figura 1 corresponde a un sistema empleado para estudiar el comportamiento de la vena, producida por un capilar sometido a presiones variables de mercurio por encima del orificio capilar, a lo largo de una serie de potenciales de polarización del mercurio.

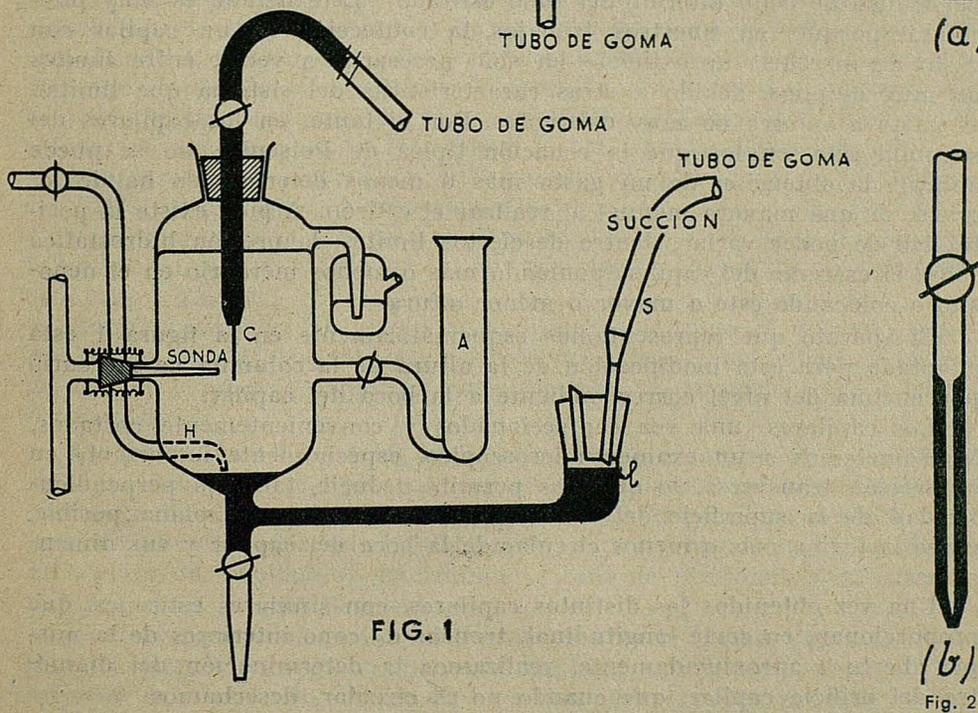
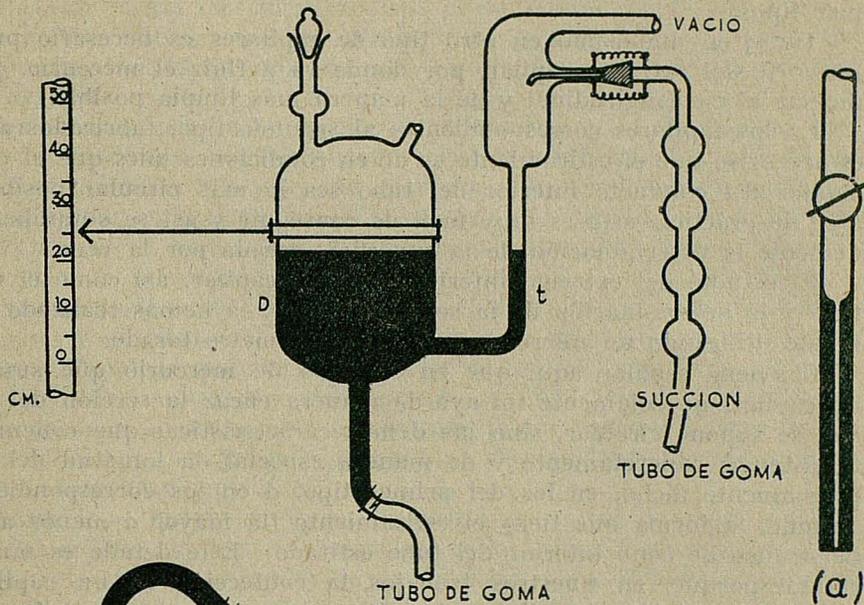
En esencia, consta de un capilar C , alimentado por un depósito de mercurio cuyo nivel se mantiene prácticamente constante a lo largo de la operación. El mercurio es recuperado lateralmente, del fondo, por succión a través de la rama inferior de la célula polarográfica, I , mediante vacío conseguido con una trompa de agua, estabilizado por medio de un frasco Mariotte, que lo limita, y por un recipiente de gran capacidad que amortigua las variaciones de presión (66).

El capilar que utilizamos en este aparato es intercambiable con otros, de manera que pueden utilizarse una serie de ellos y compararlos entre sí.

Los capilares que hemos utilizado corresponden a dos tipos diferentes. Un primer tipo, figura 2-a, está constituido por un tubo de vidrio cuya sección interior es capilar a lo largo de uno o varios centímetros, soldado por su parte superior a otro tubo de vidrio de características normales, que se une, ya directamente o a través de un tubo de goma, al depósito superior de mercurio D .

Eligiendo convenientemente el diámetro interior del tubo capilar (desde unas décimas de milímetro hasta un milímetro o algo más) y la longitud total del mismo, pueden obtenerse de manera sencilla distintos capilares con gastos diferentes. En general, todos los capilares del tipo primero presentan la característica de tener una velocidad de salida para el mercurio relativamente pequeña.

En los capilares del segundo tipo, el capilar propiamente dicho está constituido por un tubo de vidrio ordinario, de paredes gruesas, el cual es estirado ligeramente, permitiendo que se acumule vidrio, de manera que su diámetro interior quede reducido a un valor del orden de la décima de milímetro. El estrechamiento capilar en estos tubos es muy



corto en sentido longitudinal, como puede verse en la figura 2-b, frente a las dimensiones en el mismo sentido de los otros capilares del primer tipo.

Tanto en uno como en otro tipo de capilares es necesario practicar un corte del extremo capilar, por donde va a fluir el mercurio, perpendicular al eje longitudinal y de la manera más limpia posible.

En los capilares correspondientes al segundo tipo, fabricados a mano, es necesario que el estiramiento se dé en condiciones tales que el extremo capilar del conducto interior del tubo sea lo más circular posible. Con algo de práctica, esto es muy fácil de conseguir y así se simplifica grandemente la determinación de la superficie creada por la vena.

El estudio del extremo inferior del tubo capilar, así como el del orificio y la determinación de la sección de éste, la hemos realizado ópticamente utilizando un microscopio y un micrómetro tarado.

Conviene señalar aquí que en el gasto de mercurio que suministra un capilar, no solamente influye de manera eficaz la sección del orificio que se supone circular, sino las demás características que concurren en el sistema; concretamente y de manera especial, la longitud del capilar propiamente dicho, en los del primer tipo, o en los correspondientes al segundo, la forma que tiene el estiramiento (la mayor o menor abertura del tronco de cono interior del tubo estirado). Este detalle es muy interesante porque, en nuestros trabajos, la confección de un capilar con gasto de mercurio aproximado ha sido necesaria, a veces, entre límites no muy amplios, debido a otras características del sistema que limitan el gasto a valores no muy diferentes. Por lo tanto, en los capilares del segundo tipo, en los que la ecuación típica de Poiseuille no se puede aplicar, la obtención de un gasto más o menos determinado ha de lograrse de una manera manual al realizar el estirón, si bien existe la posibilidad de poder variar, dentro de ciertos límites, la presión hidrostática sobre el extremo del capilar, poniendo más o menos mercurio en el depósito o colocando éste a mayor o menor altura.

El aparato que representamos esquemáticamente en la figura 1 está adaptado para esta modificación de la altura de la columna de mercurio por encima del nivel correspondiente a la boca del capilar.

Los capilares una vez confeccionados y convenientemente cortados, los sometemos a un examen microscópico, especialmente importante en su sección transversa, lo que nos permite deducir, tanto la perpendicularidad de la superficie del corte, que debe ser lo más plana posible, como la forma más o menos circular de la boca del capilar y sus dimensiones.

Una vez obtenidos los distintos capilares, con similares estirones, que proporcionan, en corte longitudinal, troncos de cono interiores de la misma abertura aproximadamente, realizamos la determinación del diámetro del orificio capilar, que cuando no es circular, desechamos.

En el dispositivo del microscopio que empleamos resulta valer cada unidad de desplazamiento de la cabeza del micrómetro $8,733 \cdot 10^{-4}$ milí-

metros, con lo que el error introducido en la medida del diámetro del orificio capilar viene a ser del orden del uno por mil, precisión que se puede alcanzar dadas las características de la reglilla de tarado.

En aquellos orificios que no son totalmente circulares tomamos los dos diámetros, máximo y mínimo, que en ningún caso difieren entre sí en más del 5 %.

El depósito superior de mercurio D requiere que la relación de secciones entre la del cuerpo del mismo y la del tubo lateral t , por donde se recoge el mercurio que proviene de la succión, sea lo más grande posible para evitar oscilaciones en el nivel del mercurio del depósito, que repercutirían en el gasto a través de la presión hidrostática sobre el extremo inferior del capilar.

En el aparato descrito en la figura 1, el depósito superior de mercurio es móvil y se puede colocar a voluntad a lo largo de una barra graduada en milímetros que permite fijar a su vez el cero de lecturas en la misma. Esto nos capacita para operar con una serie de presiones de mercurio desde 0 a 50 cm. Este es el único factor variable dentro de las demás condiciones mecánicas del sistema capilar-depósito que mantenemos prácticamente constantes.

La posibilidad de variación en la altura del nivel de mercurio por encima del orificio capilar, se realiza mediante la unión del depósito superior con el capilar por medio de un tubo de goma, lavada en caliente con solución diluida de sosa cáustica, posteriormente desalcalinizada, abundantemente lavada y puesta en contacto con mercurio circulante, de manera que en el mercurio ya "no se ensucia" aparentemente. (Realmente, como veremos, tampoco lo manifiesta en las medidas de capacidad.)

Adoptamos una disposición análoga, con el mismo fin, en el tubo de succión s hacia el depósito superior.

El capilar está introducido siempre dentro del electrólito a una profundidad tal, que la altura de líquido por encima del orificio capilar sea siempre la misma.

El valor cero en las presiones lo fijamos elevando el depósito superior hasta una altura tal, que el mercurio llega exactamente al borde del orificio capilar. A cualquier nivel superior, el mercurio fluye a través del capilar.

La observación del capilar, ya colocado en el aparato, así como de la vena de mercurio que procede del mismo, la realizamos mediante un anteojo montado en catetómetro que mide con la precisión de 0,05 milímetros. De esta manera es posible observar muy bien cuanto sucede en el interior del capilar, al determinar el cero de presiones y al calcular la longitud de la vena de mercurio.

Un factor esencial en esta determinación es la buena iluminación de la vena. Hemos conseguido un resultado muy satisfactorio mediante un pequeño faro colocado detrás de la célula polarográfica provisto de un cristal esmerilado-blanco, que produce un fondo luminoso en el que se hace perfectamente visible la vena, en negro.

corto en sentido longitudinal, como puede verse en la figura 2-b, frente a las dimensiones en el mismo sentido de los otros capilares del primer tipo.

Tanto en uno como en otro tipo de capilares es necesario practicar un corte del extremo capilar, por donde va a fluir el mercurio, perpendicular al eje longitudinal y de la manera más limpia posible.

En los capilares correspondientes al segundo tipo, fabricados a mano, es necesario que el estiramiento se dé en condiciones tales que el extremo capilar del conducto interior del tubo sea lo más circular posible. Con algo de práctica, esto es muy fácil de conseguir y así se simplifica grandemente la determinación de la superficie creada por la vena.

El estudio del extremo inferior del tubo capilar, así como el del orificio y la determinación de la sección de éste, la hemos realizado ópticamente utilizando un microscopio y un micrómetro tarado.

Conviene señalar aquí que en el gasto de mercurio que suministra un capilar, no solamente influye de manera eficaz la sección del orificio que se supone circular, sino las demás características que concurren en el sistema; concretamente y de manera especial, la longitud del capilar propiamente dicho, en los del primer tipo, o en los correspondientes al segundo, la forma que tiene el estiramiento (la mayor o menor abertura del tronco de cono interior del tubo estirado). Este detalle es muy interesante porque, en nuestros trabajos, la confección de un capilar con gasto de mercurio aproximado ha sido necesaria, a veces, entre límites no muy amplios, debido a otras características del sistema que limitan el gasto a valores no muy diferentes. Por lo tanto, en los capilares del segundo tipo, en los que la ecuación típica de Poiseuille no se puede aplicar, la obtención de un gasto más o menos determinado ha de lograrse de una manera manual al realizar el estirón, si bien existe la posibilidad de poder variar, dentro de ciertos límites, la presión hidrostática sobre el extremo del capilar, poniendo más o menos mercurio en el depósito o colocando éste a mayor o menor altura.

El aparato que representamos esquemáticamente en la figura 1 está adaptado para esta modificación de la altura de la columna de mercurio por encima del nivel correspondiente a la boca del capilar.

Los capilares una vez confeccionados y convenientemente cortados, los sometemos a un examen microscópico, especialmente importante en su sección transversa, lo que nos permite deducir, tanto la perpendicularidad de la superficie del corte, que debe ser lo más plana posible, como la forma más o menos circular de la boca del capilar y sus dimensiones.

Una vez obtenidos los distintos capilares, con similares estirones, que proporcionan, en corte longitudinal, troncos de cono interiores de la misma abertura aproximadamente, realizamos la determinación del diámetro del orificio capilar, que cuando no es circular, desechamos.

En el dispositivo del microscopio que empleamos resulta valer cada unidad de desplazamiento de la cabeza del micrómetro $8,733 \cdot 10^{-4}$ mili-

metros, con lo que el error introducido en la medida del diámetro del orificio capilar viene a ser del orden del uno por mil, precisión que se puede alcanzar dadas las características de la reglilla de tarado.

En aquellos orificios que no son totalmente circulares tomamos los dos diámetros, máximo y mínimo, que en ningún caso difieren entre sí en más del 5 %.

El depósito superior de mercurio D requiere que la relación de secciones entre la del cuerpo del mismo y la del tubo lateral t , por donde se recoge el mercurio que proviene de la succión, sea lo más grande posible para evitar oscilaciones en el nivel del mercurio del depósito, que repercutirían en el gasto a través de la presión hidrostática sobre el extremo inferior del capilar.

En el aparato descrito en la figura 1, el depósito superior de mercurio es móvil y se puede colocar a voluntad a lo largo de una barra graduada en milímetros que permite fijar a su vez el cero de lecturas en la misma. Esto nos capacita para operar con una serie de presiones de mercurio desde 0 a 50 cm. Este es el único factor variable dentro de las demás condiciones mecánicas del sistema capilar-depósito que mantenemos prácticamente constantes.

La posibilidad de variación en la altura del nivel de mercurio por encima del orificio capilar, se realiza mediante la unión del depósito superior con el capilar por medio de un tubo de goma, lavada en caliente con solución diluida de sosa cáustica, posteriormente desalcalinizada, abundantemente lavada y puesta en contacto con mercurio circulante, de manera que en el mercurio ya "no se ensucia" aparentemente. (Realmente, como veremos, tampoco lo manifiesta en las medidas de capacidad.)

Adoptamos una disposición análoga, con el mismo fin, en el tubo de succión s hacia el depósito superior.

El capilar está introducido siempre dentro del electrolito a una profundidad tal, que la altura de líquido por encima del orificio capilar sea siempre la misma.

El valor cero en las presiones lo fijamos elevando el depósito superior hasta una altura tal, que el mercurio llega exactamente al borde del orificio capilar. A cualquier nivel superior, el mercurio fluye a través del capilar.

La observación del capilar, ya colocado en el aparato, así como de la vena de mercurio que procede del mismo, la realizamos mediante un anteojo montado en catetómetro que mide con la precisión de 0,05 milímetros. De esta manera es posible observar muy bien cuanto sucede en el interior del capilar, al determinar el cero de presiones p y al calcular la longitud de la vena de mercurio.

Un factor esencial en esta determinación es la buena iluminación de la vena. Hemos conseguido un resultado muy satisfactorio mediante un pequeño faro colocado detrás de la célula polarográfica provisto de un cristal esmerilado-blanco, que produce un fondo luminoso en el que se hace perfectamente visible la vena, en negro.

Es interesante hacer destacar aquí la necesidad de que la vena resulte paralela al eje del anteojo-catetómetro y esté contenida en un plano que pase por el mismo, tanto por el enfoque como por el error que se cometería al determinar la longitud.

Otra parte importante del aparato es la sonda para la medida de los potenciales de polarización del mercurio, la cual se une al semielemento patrón a través de un puente salino. Se determina, pues, la F. E. M. de la pila formada por el semielemento y el mercurio/electrólito, por medio de un sistema ordinario de medida de F. E. M.

La entrada de hidrógeno, para la eliminación del oxígeno disuelto, se realiza por el tubo *H* que está acodado y estirado hacia abajo y cuyo extremo queda al nivel del mercurio del fondo. La salida se realiza a través de un pequeño cierre con mercurio o con un líquido, sin más complicación.

El hidrógeno, que utilizamos en todas nuestras operaciones para eliminar el oxígeno de las soluciones de electrolitos investigadas, lo obtenemos electrolíticamente en una campana, siendo después lavado por agua y por permanganato, y, finalmente, hecho pasar por un pequeño horno relleno de asbesto platinado, calentado eléctricamente a 400° C para eliminar todo vestigio posible de oxígeno. La práctica nos ha demostrado que la presencia de este horno no es absolutamente necesaria, ya que el hidrógeno no arrastra cantidades apreciables de oxígeno cuando la campana de electrolisis está suficientemente caliente (a una temperatura de 50° C).

Finalmente, el ánodo *A* utilizado en el circuito de polarización del mercurio está adosado al aparato, bien separado por una llave de vidrio que permita el paso de la corriente necesaria para lograr dicha polarización, o bien aislado mediante un pedacito de porcelana porosa soldada convenientemente al vidrio.

La colocación de los capilares en este aparato, así como el cierre de la boca de la célula polarográfica del mismo, la realizamos mediante un tapón de goma, lavada como anteriormente se ha descrito, la cual no entra en contacto con el líquido en ningún momento de la operación.

Tanto este aparato como los demás utilizados son lavados antes de cada experiencia con ácido nítrico y especialmente con mezcla crómica, durante un buen rato, y repetidamente lavados después con agua bidestilada recién preparada, exenta de materia orgánica.

Una vez insistentemente lavados, son cuidadosamente secados. En ningún momento se engrasan sus llaves, y únicamente, cuando es necesario, se lubrican con el mismo líquido a investigar contenido en el aparato.

En algunos casos se ha utilizado también un depósito superior de mercurio de los denominados de presión constante, que se describen para aparatos de polarografía de gotas, adaptados convenientemente para un mayor gasto de mercurio. No resultan aquí prácticos tales dispositivos, ya que no proporcionan con un diseño sencillo la posibilidad de una

operación continua, como en el caso de volver a emplear por recuperación, mediante succión, el mercurio recogido en la parte inferior.

Sólo resultan prácticos en caso de usar capilares muy finos, de gasto muy reducido, que permite llevar a cabo una operación sin que se llegue a agotar el mercurio que fluye a presión constante. Es indudable que uno de tales depósitos (54, 58, 70, 57, 44, 52), de dimensiones muy grandes, podría ser utilizado teóricamente durante un tiempo suficiente, pero la realización práctica, así como las casi inapreciables ventajas sobre nuestro sistema de recuperación, que también proporciona una presión de mercurio suficientemente constante, ha hecho que no hayamos empleado ninguno de los dispositivos citados.

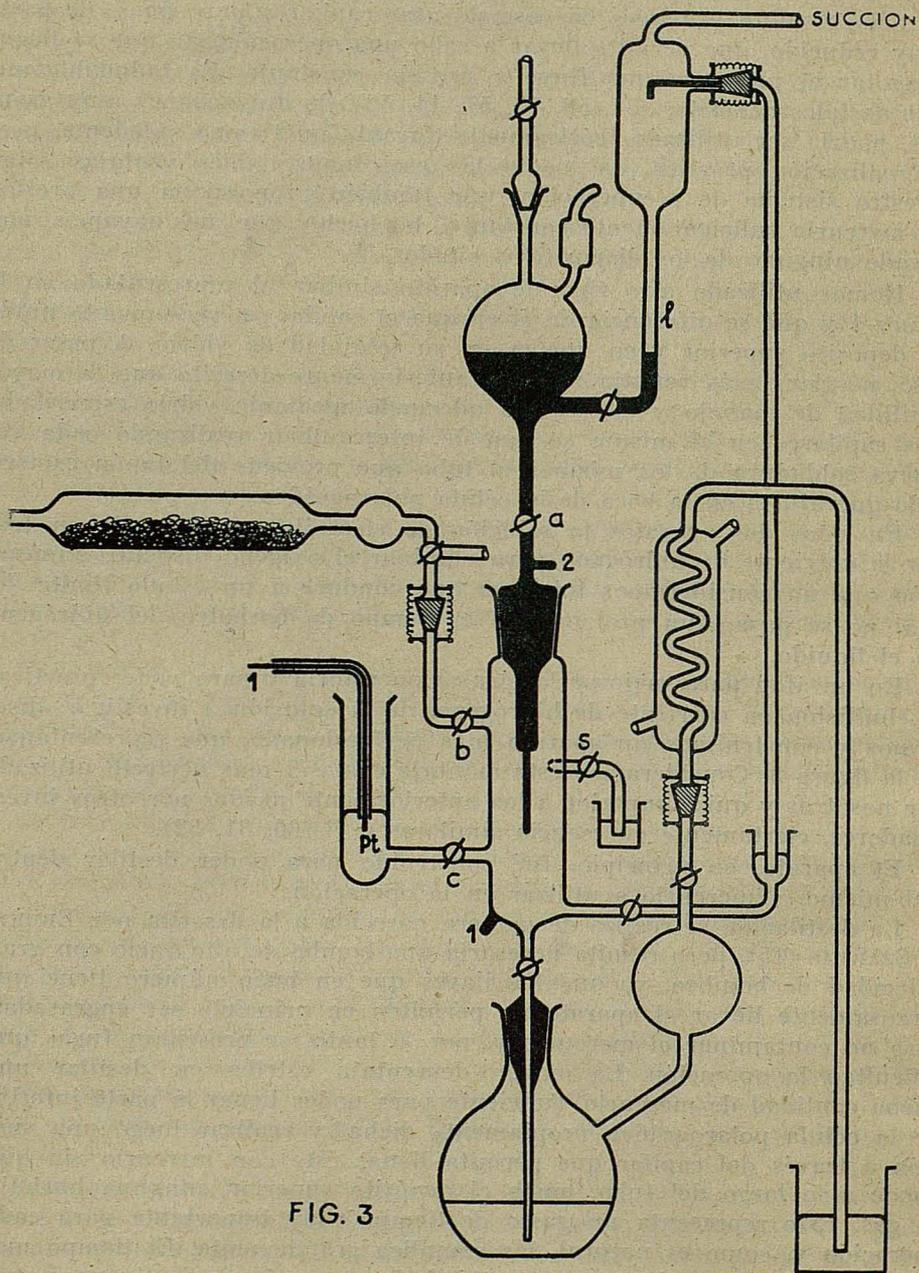
Hemos utilizado otro tipo de aparato similar al representado en la figura 1 y que se diferencia de él en que el capilar va rígidamente unido al depósito superior y en que es en su totalidad de vidrio. A pesar de esto, no tiene más ventaja sobre el anteriormente descrito que la mayor facilidad de manejo y cierre más adecuado mediante vidrio esmerilado. Los capilares en el mismo se han de intercambiar realizando cada vez nueva soldadura de los mismos al tubo que proviene del tapón esmerilado que ajusta en la boca de la célula polarográfica.

En estos dos aparatos la solución de electrólito era tratada en frío por la corriente de hidrógeno para eliminar el oxígeno disuelto, eliminación que no consideramos total, ya que conduce a un estado límite del cual no se pasa, aun prolongando el tiempo de borboteo del hidrógeno en el líquido.

En un afán para mejorar la técnica operatoria y para poder practicar la ebullición en corriente de hidrógeno, de la solución a investigar, diseñamos y construimos un aparato más perfeccionado, que representamos en la figura 3. Consideramos este montaje como el más perfecto utilizado por nosotros y quizá superior a los anteriormente usados por otros investigadores, ciertamente en esencia similares a él (66, 31, 32).

El aparato, en principio, fué construido para poder destilar dentro del mismo el mercurio a utilizar en la operación.

La destilación se realiza de manera parecida a la descrita por ERDÉY-G. SZARVAS (15), pero resulta necesaria una bomba de alto vacío con gran velocidad de bombeo, ya que las llaves que en buen número tiene que forzosamente llevar el aparato no permiten en principio ser engrasadas, para no contaminar el mercurio y, por lo tanto, se presentan fugas que dificultan la operación. La mayor desventaja estriba en destilar una buena cantidad de mercurio, suficiente para poder llenar la parte inferior de la célula polarográfica propiamente dicha, y realizar luego una succión a través del capilar que permita llenar éste con mercurio sin que quede a lo largo del tubo, hasta el depósito superior, ninguna burbuja de gas. Esto representa un gasto de tiempo muy importante para cada operación y, como es natural, las complica grandemente. El tiempo medio requerido para obtener la cantidad de mercurio necesaria para realizar cada experiencia, vaciado y llenado subsiguiente del capilar, etcé-



tera, viene a ser de ocho horas en total, que en las circunstancias actuales no puede alcanzarse sin algunas interrupciones de la energía eléctrica o del servicio de agua.

No describimos detalladamente la manipulación, en esencia sencilla, para realizar esta operación de destilado, ya que hemos podido prescindir de ella al comprobar que no era absolutamente necesaria.

En efecto, los resultados obtenidos con mercurio destilado dentro del aparato, tridestilado por tanto, ya que se partía de bidestilado, coinciden totalmente con los obtenidos a partir de mercurio bidestilado introducido directamente en depósito superior, realizando en ambos casos idéntico tratamiento con la solución de electrólito objeto de experiencia.

Esta comprobación experimental cuyo resultado era "a priori" fácil de imaginar, dada la limpieza del aparato frente a materia orgánica y la calidad del mercurio empleado, así como de modo principal la gran velocidad de renovación de la superficie del electrodo de mercurio utilizado, nos fué de gran utilidad y nos ha permitido emplear con carácter definitivo, en nuestras experiencias de medida de capacidad de la doble capa, el aparato mostrado en la figura 3 y que describimos a continuación.

El aparato consta fundamentalmente de tres partes.

La superior está constituida por un depósito de mercurio muy parecido al descrito en el aparato de la figura 1, con llave en el tubo lateral *l*, por donde proviene el mercurio elevado desde la parte inferior del aparato por succión, la cual permite llenar el capilar desde su parte inferior por vacío practicado en su interior. La llave *a* que interrumpe la salida del mercurio por el capilar, no es engrasada, en general, aunque la práctica nos ha demostrado que un ligero engrase de la misma en los bordes exteriores, e incluso un engrase ordinario, no afectan para nada las medidas a realizar.

De esta manera se mejora mucho la marcha del aparato, ya que se asegura la permanencia del mercurio dentro del capilar durante todo el tiempo que dura la operación.

Como en los depósitos similares, descritos con anterioridad, la relación de secciones del depósito y pequeño tubo lateral, que alimenta al primero con el mercurio que proviene de la succión, es muy grande. Esto contribuye, de manera esencial, como antes indicamos, a mantener constante el nivel de mercurio y, por consiguiente, a la obtención de una superficie creada en el electrodo de vena igualmente constante a lo largo de una operación.

Por la parte media del capilar (en este aparato siempre se utilizaron capilares del tipo 2, de gran gasto) existe soldado un dispositivo de vidrio que hace de tapón esmerilado, el cual cierra la boca de la parte media del aparato, la célula polarográfica propiamente dicha.

Esta parte media consta, como puede verse, de un cuerpo central más bien delgado, de diámetro no superior a los 3 cm., al cual van adosados una serie de tubos provistos de sus llaves de vidrio correspondientes.

Por *b* entra el hidrógeno que proviene finalmente del horno de

asbesto platinado, antes citado, y que está unido a él por un cierre de vidrio esmerilado sin engrasar, provisto de patillas y muelles que lo mantienen perfectamente cerrado.

El ánodo auxiliar va adosado directamente a la célula polarográfica y está separado de ella por medio de una llave *c* que permite el paso de la corriente necesaria para realizar la polarización del mercurio.

S es una sonda de características semejantes a las descritas anteriormente para los otros aparatos y que, como allí, se une por su otro extremo con un semielemento de calomelano saturado, a través de un puente salino, y que, con la llave de vidrio cerrada correspondiente, permite practicar la medida del potencial del electrodo de vena.

La salida lateral por la parte inferior de la célula polarográfica tiene por objeto, como siempre, recoger el mercurio que ha fluído del capilar, y mediante succión, mezclado con aire, lanzarlo de nuevo arriba, al depósito superior.

Por la parte inferior hay también una salida, que termina a una profundidad conveniente y que sirve para el borboteo del hidrógeno en la vasija que constituye la porción inferior del aparato. Hay un ensanchamiento del tubo de vidrio, esmerilado exteriormente, que encaja cerrando perfectamente la boca del matracito inferior que sirve para hervir en él la solución de electrólito problema.

Este matracito, cuya cabida viene a ser de unos 50 a 100 c. c., lleva adosada una salida hacia arriba con una bola de vidrio de un tamaño aproximado de 50 c. c. de capacidad, la cual se une, mediante un cierre esmerilado, por encima de una llave de vidrio, con un pequeño refrigerante, todo él de vidrio, que sirve para condensar el líquido evaporado en la ebullición, el cual es devuelto al matraz. La salida superior del refrigerante es llevada, mediante tubo de goma, a un vaso en donde se hace un cierre de agua de pocos centímetros y por donde sale el hidrógeno del aparato.

La bola de vidrio que acabamos de citar tiene un empleo muy interesante, pues permite, por calentamiento de la misma, hacer presión y conseguir elevar el líquido desde el matracito a la célula polarográfica. Para ello se ha de cerrar previamente la llave, colocada precisamente encima de la bola. De esta manera no se hace vacío alguno en ningún momento en el aparato y se consigue evitar así la posible entrada de aire (oxígeno) a través de cualquier llave o cierre.

El funcionamiento es como sigue: una vez lleno hasta una altura conveniente el capilar y depósito superior con mercurio, y con la llave de paso del mercurio cerrada, se encajan las tres partes del mismo, así como el pequeño refrigerante.

Por medio del tubito, que hace de ánodo exterior, se llenan con la solución a investigar la parte media, la sonda y la aducción lateral inferior de salida del mercurio (ésta solamente hasta la mitad del pequeño recipiente lateral que comunica con el cuerpo central). A continuación se cierran las dos llaves correspondientes a la sonda, abriendo la llave

correspondiente, a la parte inferior de la célula, al matracito colocado debajo. Se añade un exceso de unos 5 c. c. de líquido, que se deja pasar también a la parte inferior, dejando una pequeña cantidad del mismo en el ánodo auxiliar, para conseguir un cierre líquido en él. Hecho esto, se cierra también la llave del ánodo auxiliar y se comienza a pasar corriente de hidrógeno.

El gas entra por la parte superior de la célula, llena a ésta y borbotea en el líquido que está en el matracito, y sale, a través de la boia y refrigerante, por el cierre de agua colocado a la salida de este último.

Cuando la mayor parte del oxígeno que contenía el aparato y la solución ha sido desalojado, prácticamente a la media hora, se comienza a calentar el líquido problema y se mantiene en ebullición suave, en corriente de hidrógeno, durante dos horas o más. En la práctica hemos comprobado que al cabo de una hora de ebullición en estas condiciones, está eliminado totalmente el oxígeno, si la corriente de hidrógeno es intensa. Sin embargo, nosotros siempre la hemos mantenido por encima de la hora, aproximadamente dos horas o más. El pequeño refrigerante y la bola permiten recoger el líquido evaporado, que es devuelto al matracito, con lo que la concentración de electrolito no resulta sensiblemente modificada.

Una vez eliminado totalmente el oxígeno, para lo cual es importante dejar salir la corriente de hidrógeno durante unos minutos por cada una de las llaves del cuerpo central del aparato, sonda, ánodo auxiliar y salida del mercurio, todas ellas con cierre líquido, se deja enfriar el matracito y su contenido, refrigerando algo por fuera con agua, hasta alcanzar la temperatura deseada.

Se cierra entonces la llave colocada debajo del refrigerante y se calienta la bola de vidrio con agua caliente, con lo que se consigue, sin perder la presión interior de hidrógeno de unos pocos centímetros de agua, hacer subir al líquido desde el matracito hasta el cuerpo central, llenándolo casi completamente.

Una vez conseguido esto, se cierra la llave de comunicación entre el cuerpo central y matracito, y la de entrada del hidrógeno. A continuación se introduce mercurio en la célula, abriendo la llave de paso al capilar.

Aprovechando el exceso de presión dentro de la célula, debido al mercurio que va cayendo, se llenan sucesivamente la sonda y el ánodo auxiliar con líquido interior exento de oxígeno, y cuando hay cantidad de mercurio suficiente, se abre la llave de salida del mismo hacia el pequeño depósito lateral y se empieza a hacer funcionar la succión. El aparato funciona, a partir de este momento, en forma continua.

Es interesante señalar aquí la ventaja de mantener en el interior de la célula un pequeño exceso de presión, ya que de esta manera el aparato está en condiciones de trabajar durante varias horas, si fuese necesario, de manera continua, sin acusar presencia de oxígeno en el interior. Solo al cabo de muchas horas se pone de manifiesto la entrada de este gas

por desplazamiento del potencial correspondiente al máximo electrocapilar en unos pocos milivoltios.

El aparato, como puede verse en la figura 3, va provisto de dos contactos de platino, soldados al vidrio, 1 y 2, colocados en la parte inferior de la célula polarográfica y en el capilar, respectivamente. Mediante ellos se establece el contacto eléctrico con el mercurio.

Queremos señalar aquí que la ventaja fundamental de este aparato sobre el mostrado en la figura 1 y similares, también utilizados por nosotros, consiste en la posibilidad de eliminar totalmente el oxígeno, en un tiempo relativamente corto, mediante ebullición de la solución de electrólito, a reflujo, en corriente de hidrógeno. Se comprueba experimentalmente la eliminación total del oxígeno por el potencial de la vena a circuito abierto, eléctricamente aislada, que corresponde, como se sabe, al del máximo electrocapilar.

Operamos además con un ligero exceso de presión de hidrógeno dentro del aparato durante toda la operación con lo que nuestro sistema resulta superior al de ERDEY-G. SZARVAS (15), que hace uso de vacío en muchas de las operaciones preliminares, lo que admite la posibilidad de entrada de oxígeno por alguna de las llaves o cierres carentes de grasa y únicamente lubricados con la misma solución investigada.

Es interesante hacer destacar aquí, también, la superioridad que tiene nuestro sistema sobre otros muy buenos, anteriormente utilizados (77, 31, 32), en cuanto al electrodo de vena se refiere y a la posibilidad, acabada de mencionar, de practicar la ebullición del líquido problema, durante un tiempo prácticamente indefinido, sin alterar apreciablemente la concentración de electrólito, facilitando así la eliminación más perfecta del oxígeno hasta ser total.

MONTAJE ELECTRICO

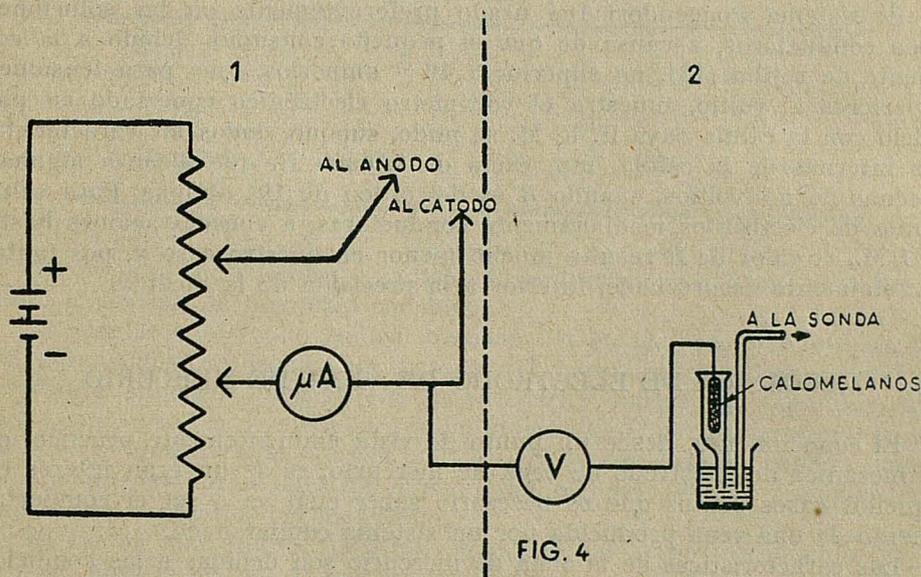
El circuito eléctrico que utilizamos en nuestras medidas viene representado esquemáticamente en la figura 4 y consta, en esencia, de dos partes: la primera, destinada a obtener la polarización del mercurio, y la segunda, dedicada a la medida del potencial del electrodo de vena frente al semielemento de calomelanos saturado.

Para la polarización, positiva o negativa del mercurio, empleamos un montaje en potenciómetro a base de un "potenciómetro de radio" de resistencia conveniente, adaptada a la resistencia interna de la solución de electrólito investigada.

Normalmente, en nuestras experiencias hemos empleado dos montajes. Uno de ellos consta de dos potenciómetros montados como tal, en serie entre sí y, a su vez, en serie con otro que funciona como resistencia solamente. Los valores en ohmios son, respectivamente: 500,500 y 100. Así se consigue una regulación muy fina de los potenciales de polarización.

El segundo montaje utiliza dos potenciómetros montados como tal, de elevada resistencia, y es usado en casos excepcionales cuando se ha operado con soluciones muy diluidas, poco conductoras, empleando el ánodo auxiliar separado por la llave de vidrio.

El voltaje descargado a través de los potenciómetros se obtuvo de una pila seca. Salvo casos excepcionales, era de muy pocos voltios. La pila seca citada fué aislada de la mesa de laboratorio con parafina.



Solamente en casos especiales, principalmente a causa de utilizar un ánodo auxiliar separado por una llave de vidrio en soluciones poco conductoras, ha sido necesario emplear para la polarización del mercurio voltajes algo elevados, del orden de la decena de voltios, pero la caída de tensión interna de la célula, representada por el producto RI , era prácticamente total debida a la resistencia grande impuesta por la llave de vidrio que separa el ánodo auxiliar de la célula de polarización del mercurio.

Al utilizar como ánodo el mercurio yacente en la parte inferior de la célula polarográfica, ya no es necesario pasar de unos pocos voltios. Hemos comprobado experimentalmente después la identidad de las curvas intensidad-potencial utilizando uno u otro ánodos, en el intervalo considerado.

El aparato de medida de intensidades, esquemáticamente representado en la figura, es simplemente un microamperímetro tipo "Cambridge" debidamente contrastado y cuya sensibilidad se ajusta en cada caso a las necesidades de la operación. Cuando fué necesario, se emplearon "schun-

tados" convenientemente verificados para la correlación total de las medidas.

El potencial de la vena se ha medido siempre frente al electrodo saturado de calomelanos, y se ha empleado para ello un voltímetro electrónico de válvula gemela, anteriormente descrito por nosotros (67), y, cuando fué preciso, un sistema Poggendorf para medida de F. E. M. con aparato de cero muy sensible, galvanómetro de espejo "Cambridge". En ambos casos se precisaba ± 1 milivoltio.

El sistema Poggendorf fué usado preferentemente en las soluciones poco conductoras, a causa de que el pequeño consumo, debido a la corriente de rejilla (18), no superior a 10^{-7} amperios, que, para tensiones superiores al voltio, muestra el voltímetro electrónico conectado en paralelo con la célula cuya F. E. M. se mide, supone, dadas las características internas de la célula, una caída de tensión Ri que alcanza algunas decenas de milivoltios, cuando R es del orden de 10^6 ohmios. Para soluciones de electrólitos medianamente conductoras, a concentraciones hasta 0,01 M., el valor de R resulta mucho menor en nuestro caso y, por tanto, Ri totalmente despreciable, inferior a la precisión de la medida.

MECANICA DE ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

El conocimiento, desde un punto de vista eminentemente práctico, de la mecánica del electrodo de vena de mercurio, es de un gran interés en aquellos casos en los que es necesario saber cuál va a ser el comportamiento de una vena producida por un sistema capilar dado.

Las características de la vena de mercurio son debidas a las condiciones mecánicas y electrocapilares a las que está sometido el sistema capilar. Es de gran importancia, pues, conocer la relación que existe entre estas condiciones y las magnitudes de la vena de mercurio que tienen más interés para la utilización de ésta como electrodo de superficie constantemente renovada.

Las magnitudes más importantes de la vena en este sentido, desde un punto de vista polarográfico, son la sección, la longitud y la velocidad de salida del mercurio. A partir de ellas se puede calcular la superficie creada en la unidad de tiempo; el intervalo de tiempo que transcurre desde que un elemento de superficie sale del capilar hasta que queda fuera de acción eléctrica al perderse la continuidad en la vena, es decir, el tiempo de vida electródica de este elemento de superficie; y la superficie total de la región continua de la vena.

Con este fin hemos estudiado los gastos y las longitudes de vena producida por distintos capilares, sumergidos en diferentes soluciones de electrólitos, en función de la presión por encima de la boca del capilar y del potencial de polarización del mercurio, medido frente al electrodo saturado de calomelanos.

En primer término procedimos a la construcción de una serie de capi-

lares, todos ellos del tipo segundo (figura 2-b), con estirón rápido en la punta, los cuales fueron tarados ópticamente, siendo rechazados aquellos cuyo orificio capilar no era totalmente circular.

Elegimos cuatro de ellos, con gastos bastante diferentes y con diámetros cuyos valores se expresan en la tabla I.

TABLA 1

Capilar estirón rápido	2	3	5	7
Diámetro en cm. 10^{-2}	1,01	1,46	1,46	1,22

En primer lugar hemos estudiado la influencia del potencial sobre el gasto a presión de mercurio constante.

El resultado obtenido en las medidas del gasto, practicadas a distintos potenciales, realizadas por pesada del mercurio que fluye a presión constante, superior a los 10 cm. de mercurio, durante 60 segundos, medidos con precisión de medio segundo, indica que *el gasto permanece constante para una presión y unas características del sistema capilar dadas*, o bien que las variaciones del mismo son menores que la precisión con que fueron realizadas las medidas.

El factor más influyente aquí, en cuanto al error introducido, es el tiempo, pues la pesada es mucho más exacta.

La precisión alcanzada por nosotros en la medida del tiempo es superior al 1 por 100. Los potenciales extremos dentro de los que las experiencias fueron efectuadas, son 0,00 y $-1,50$ voltios, frente al electrodo de calomelanos saturado. Las soluciones de electrólito utilizadas han sido CIK 0,10 N y ácido nítrico 0,138 N.

El mercurio se recogía cada vez en la parte inferior de un aparato como el representado en la figura 1 y era pesado después de seco en una balanza ordinaria de análisis, al miligramo.

Posteriormente hemos realizado una serie de investigaciones encaminadas al estudio, a potencial constante, del gasto de un capilar en función de la presión de mercurio.

Los gastos fueron determinados como se indica más arriba, y las presiones *contadas para cada capilar a partir de un cero fijado* para cada uno de ellos, como se indicó en la descripción de los aparatos. El error en la determinación del valor de la presión es, por término medio, del 1 por ciento.

El valor constante del potencial a lo largo de todas estas determinaciones fué de $-1,500$ voltios. La solución de electrólito empleada es ácido nítrico 0,138 N.

Los resultados obtenidos para cada capilar sometido a las presiones de mercurio correspondiente se muestran en la tabla II.

TABLA II

Presiones en cm. de mercurio	Gastos en gramos de mercurio por minuto			
	Cap. 2	Cap. 3	Cap. 5	Cap. 7
2	6,31	9,91	10,05	7,43
5	7,80	13,34	14,18	10,63
10	9,67	17,05	19,07	13,33
15	11,24	20,23	22,84	15,53
20	12,60	22,92	25,92	17,57
25	13,91	25,32	29,15	19,36
30	15,17	27,44	31,60	20,94
35	16,06	29,46	34,30	22,35

Del estudio analítico de los gastos y presiones de mercurio así relacionados, se deduce que *el gasto es función lineal de la raíz cuadrada de la presión, para valores de ésta superiores a los 5 cm. de mercurio* (cuando en realidad existe vena).

$$G' = R' \sqrt{h} + T' \quad (7)$$

Expresando G' en cc. por segundo, resulta:

$$G = \frac{G'}{13,6 \times 60} = R \sqrt{h} + T \quad (7a)$$

siendo

$$R = \frac{R'}{13,6 \times 60} \text{ y } T = \frac{T'}{13,6 \times 60}$$

Puesto que el gasto está relacionado con la velocidad de salida a través de la sección del capilar por la ecuación:

$$G = s \cdot V \quad (7b)$$

resulta también que

$$V = R'' \sqrt{h} + T'' \quad (8)$$

en donde

$$R'' = \frac{R}{s} \text{ y } T'' = \frac{T}{s}$$

Según (7a) y (8), prescindiendo en ellas de la constante correspondiente, independiente de h , *el gasto o la velocidad de salida son directamente proporcionales a la raíz cuadrada de la altura h , de acuerdo con el teorema de Torricelli.*

Definiendo como "gasto reducido", $G_r = G - T$, al relacionar G_r con \sqrt{h} se obtiene una recta que pasa por el origen de coordenadas, cuya pendiente tiene un valor, calculado de los resultados experimentales expresados en unidades cegsimales, igual al producto de una constante k por la sección del capilar y por el factor $\sqrt{2g}$.

$$G_r = k \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{2gh} \quad (9)$$

o bien

$$G = k \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{2gh} + T \quad (9a)$$

siendo $R = k \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{2g}$ (ecuación 7a).

Aplicando un razonamiento análogo para la velocidad de salida y definiendo como "velocidad reducida" $V_r = V - T''$, se deduce fácilmente que $V_r = k \sqrt{2gh}$ (10).

La constante k , introducida en estas expresiones, cuyo valor es característico para cada capilar e independiente de h , dentro del intervalo considerado, equivale al coeficiente práctico del gasto utilizado en hidrodinámica.

Los valores de T' , para cada capilar, ecuación 7, no parecen depender del diámetro del orificio y muestran estar ligados a k mediante una relación del tipo $C = T' \cdot k^n$ siendo $n = 2$ ó $n = 3$.

TABLA III

Capilares	R'	T'	k	$T' \cdot k^2$	$T' \cdot k^3$	K'	$U \cdot k^3$
2	2,275	2,70	0,78 ₀	1,67	1,31	369	0,0655
3	4,417	3,20	0,73 ₀	1,71	1,25	397	0,0585
5	5,290	2,01	0,87 ₄	1,53	1,34	341	0,535
7	3,300	2,85	0,78 ₁	1,74	1,36	331	0,0620

Los valores obtenidos para k , que vienen indicados en la tabla III, son muy aceptables dadas las características troncocónicas del estrechamiento capilar, y no parecen depender del diámetro del orificio de salida.

Las curvas presentadas en las figuras 5, 6, 7, 8, correspondientes a los capilares que se indican, ponen de manifiesto cuanto acabamos de señalar.

Posteriormente fueron realizadas otras experiencias para estudiar la influencia del potencial y de la presión sobre la longitud de la vena.

La medida de las presiones se realizó como se ha indicado con anterioridad.

Las longitudes de la vena se midieron por medio de un catetómetro en la forma mencionada al describir el aparato utilizado en estas experiencias (figura 1).

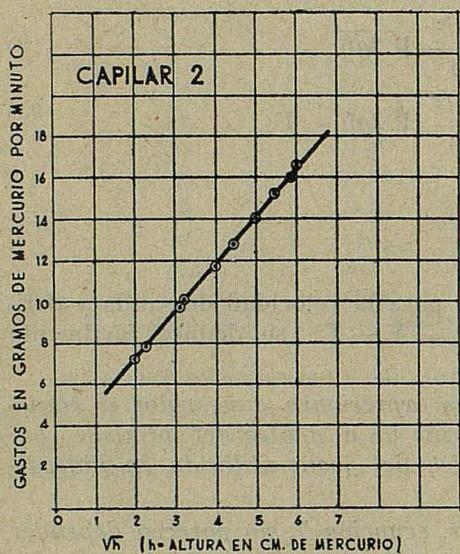


FIGURA -5-

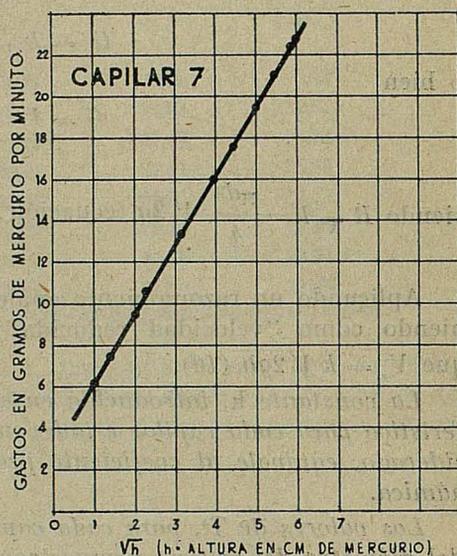


FIGURA -6-

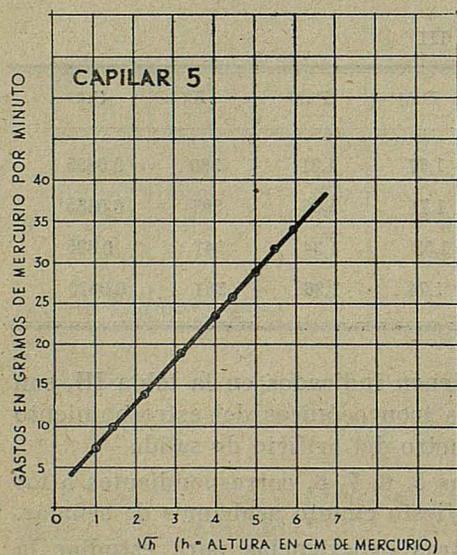


FIGURA -7-

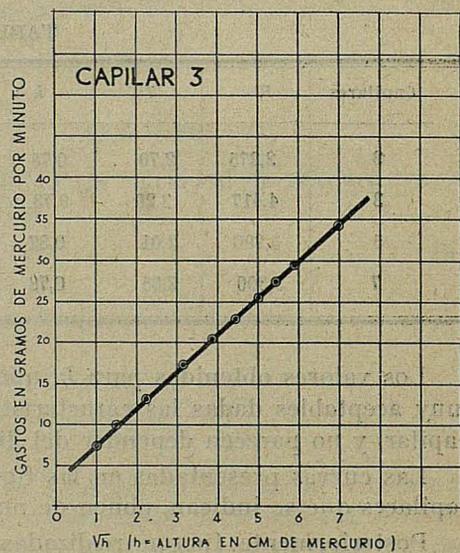


FIGURA -8-

La vena muestra una sección constante a partir de la salida del orificio capilar, hasta que, finalmente, se rompe de manera súbita dando lugar a un penacho de gotitas, con lo que se pierde la continuidad y el contacto con el resto del mercurio.

Allí parece terminar el electrodo metálico continuo.

El límite de la zona de continuidad en el mercurio se puede suponer con bastante aproximación en capilares del tipo 2.º, con presión de mercurio estabilizada y sin la existencia de trepidaciones intensas, al final de la parábola negra que se ve sobre fondo blanco, figura 9, según nuestro sistema de iluminación.

De esta manera se obtiene un punto de referencia totalmente reproducible a lo largo de las medidas, con lo que el error introducido en la determinación de la longitud de la vena es muy pequeño y prácticamente constante durante la operación.

Presentada así, la vena puede ser considerada cilíndrica y con una longitud y , por tanto, con una superficie que pueden calcularse con error muy pequeño, el cual para venas de algunos milímetros de longitud no es superior al 5 % en ningún caso.

La medida de longitud de vena que utilizamos en nuestras experiencias, dada la disposición del capilar y del catetómetro, indicada en un principio, representa la distancia entre el orificio capilar y el extremo de la parábola negra que se divide por el antejo.

En la serie de experiencias cuyos resultados se agrupan en las tablas IV a XXXV, se han determinado, a lo largo de una serie variable de potenciales negativos, medidos frente a calomelanos saturado, las longitudes de vena correspondientes, empleando los capilares 2, 3, 5 y 7, sometidos a las presiones de mercurio que se indican.

Los resultados se han representado gráficamente en las figuras 10, 11, 12 y 13 y en las 15, 16, 17 y 18.

Las figuras 10 a 13 muestran unas curvas obtenidas al relacionar, para cada capilar, la longitud de la vena con la presión de mercurio, manteniendo constante el potencial, cuyo valor era de 1,500 voltios. De esta manera se ha pretendido ajustar a un valor dado la influencia de la tensión superficial, ligada al potencial por la curva electrocapilar.

Gráficas de este tipo, que relacionan la longitud con la presión de mercurio, pueden obtenerse a partir de los datos mostrados en las figuras 15 a 18, tomando las longitudes de vena para un potencial constante. Nosotros hemos elegido el valor potencial $-1,500$ V. porque allí es donde

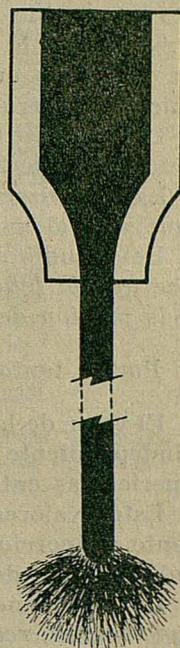


FIG. 9

la vena tiene una longitud suficientemente elevada para que el error introducido en la medida de la misma resulte muy pequeño, prácticamente mínimo, y porque es un potencial todavía inferior al de descarga de los iones H^+ .

La solución utilizada para estas experiencias, en el seno de la cual está sumergido el capilar que da origen a la vena de mercurio, es ácido nítrico 0,138 N. Previamente fué eliminado el oxígeno disuelto, en frío, por medio de una corriente intensa de hidrógeno puro electrolítico mantenida ininterrumpidamente durante más de tres horas.

La temperatura, aproximadamente constante, durante todas las experiencias fué de 20° C.

La polarización del mercurio fué conseguida mediante un circuito semejante al mostrado en la figura 4.

Del estudio de las curvas correspondientes a las figuras 10 a 13 se deduce que *la longitud de la vena, a potencial constante, es función lineal de la presión de mercurio, medida como antes indicamos.*

$$\text{Por lo tanto} \quad L = K h + U \quad (11)$$

El valor de la constante K , característico para cada uno de los capilares e independiente de h , dentro del intervalo considerado, oscila en nuestras experiencias entre 0,020 y 0,055, expresando L y h en centímetros.

Estos valores, como puede verse en la tabla III, parecen ser directamente proporcionales, en cada caso, al cuadrado del diámetro del capilar y al cuadrado de la constante k del gasto, anteriormente introducida.

De esta manera *es posible deducir una constante general para todos los capilares, K' , relacionada con K mediante:*

$$K' = \frac{k^2 d^2}{K} \quad (12)$$

Así se obtiene para todos ellos un valor medio de $K' = 360$, aproximadamente constante, el cual no difiere de los valores experimentales para cada caso en más del 10 %.

Por otra parte, *la constante U , también independiente de h , cuyas dimensiones físicas representan una longitud, parece estar relacionada con k mediante una relación: $U' = U k^3$, resultando U' aproximadamente constante, como puede verse en la tabla III.*

No es nuestra intención penetrar en el sentido físico de los resultados obtenidos al estudiar la variación del gasto y de la longitud de la vena con la presión de mercurio y el potencial.

Nuestro trabajo se encamina exclusivamente a la obtención de normas aproximadas, si no cuantitativas, que sirvan de orientación para predecir el comportamiento de una vena, dentro del campo de variabilidad usado en la polarografía con este tipo de electrodo.

Queremos únicamente hacer aquí alguna consideración sobre los re-

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

TABLA IV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	3
0,00 cc.	450	3
0,05	1324	9
0,10	1414	11
0,15	1414	12
0,20	1464	13
0,30	1490	13
0,40	1516	13
0,50	1528	13
0,60	1540	14
0,70	1550	14
0,90	1576	15
1,00	1584	16
1,50	1620	16
3,00	1730	16

No hay formación de burbujas.
 Presión: 2 cm. de mercurio.
 Capilar 2.

TABLA V

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	449	7
0,00 cc.	425	7
0,05	1237	16
0,10	1375	20
0,20	1425	23
0,30	1455	25
0,40	1475	25,5
0,50	1496	26
0,60	1505	26
0,80	1525	26
1,00	1546	26
1,50	1586	27
2,00	1609	26
3,00	1669	25,5
5,00	1781	24
10,00	2001	23

Formación de pocas burbujas.
 Presión: 5 cm. de mercurio.
 Capilar 2.

TABLA VI

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	460	7
0,00 cc.	456	7
0,05	1140	34
0,10	1344	36
0,20	1418	37
0,30	1450	38
0,40	1470	38,5
0,50	1490	38,5
0,60	1496	39
1,00	1538	39
1,50	1566	38
2,00	1600	39
3,00	1640	38
5,00	1726	37
10,00	1908	34
12,80	2000	33

Formación de pocas burbujas.
 Presión: 10 cm. de mercurio.
 Capilar 2.

TABLA VII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	460	39
0,00 cc.	460	39
0,05	1024	42
0,10	1300	43
0,20	1384	46
0,30	1416	47
0,40	1438	48
0,50	1458	48
0,60	1486	49
1,00	1504	49
1,50	1530	49
2,00	1556	50
3,00	1596	49
5,00	1860	48
10,00	1818	46
17,40	2000	43

Formación de burbujas. Long. punteadas, vena se difumina y blanquea. Presión: 15 centímetros de mercurio.
 Capilar 2.

TABLA VIII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	46
0,00 cc.	450	47
0,05	960	51
0,10	1270	56
0,20	1360	57
0,30	1400	58
0,40	1424	58
0,50	1434	58
0,60	1452	58
0,80	1466	60
1,00	1484	61
1,50	1510	61
3,00	1568	61
5,00	1630	61
10,00	1752	58
15,00	1870	54
21,2v	2000	54

Formación de abundantes burbujas. Long. punteadas, mala visibilidad. Presión: 20 cm. de mercurio. Capilar 2.

TABLA IX

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	36
0,00 cc.	460	56
0,03	890	38
0,10	1250	63
0,20	1352	66
0,30	1388	68
0,40	1408	68
0,50	1424	69
0,60	1440	69
0,80	1458	70
1,00	1370	71
1,50	1496	72
3,00	1544	72
5,00	1598	72
10,00	1696	73
15,00	1790	71
20,00	1870	68
25,00	1960	63
25,40	2000	61

Formación de muchas burbujas. Long. punteada, mala visibilidad. Presión: 25 cm. de mercurio. Capilar 2.

TABLA X

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	460	64
0,00 cc.	44	64
0,05	850	70
0,10	1236	76
0,20	1354	81
0,30	1392	81
0,40	1420	82
0,50	1438	82
0,60	1448	83
0,80	1468	84
1,00	1484	83
1,50	1504	84
3,00	1554	85
5,00	1598	86
10,00	1686	87
20,00	1830	83
30,00	1976	81
33,00	2000	81

Formación de muchas burbujas. Long. punteada, mala visibilidad. Presión: 30 cm. de mercurio. Capilar 2.

TABLA XI

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	470	76
0,00 cc.	470	76
0,05	824	78
0,10	1204	85
0,20	1344	88
0,30	1386	91
0,40	1410	92
0,50	1420	96
0,60	1438	96
0,80	1456	97
1,00	1470	96
1,50	1496	95
3,00	1546	96
5,00	1588	98
10,00	1662	98
20,00	17,58	97
30,00	1930	95
43,00	2000	91

Formación de muchísimas burbujas. Long. punteadas, mala visibilidad. Presión 35 cm. de mercurio. Capilar 2.

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

TABLA XII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	456	1
0,00 cc.	456	1
0,05	1324	5
0,10	1412	7
0,20	1464	7
0,30	1494	8
0,40	1516	9
0,50	1532	9
0,60	1546	9
0,80	1568	10
1,00	1486	9
1,50	1624	10
3,00	1735	11
5,00	1846	12
7,80	2000	13

No hay formación de burbujas.
Presión: 2 cm. de mercurio.
Capilar 7.

TABLA XIII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	452	7
0,00 cc.	458	7
0,05	1224	13
0,10	1372	17
0,20	1432	19
0,30	1464	20
0,40	1482	21
0,50	1500	21,5
0,60	1512	22
0,80	1530	22
1,00	1548	23
1,50	1580	24
3,00	1656	24,5
5,00	1752	24,5
11,00	2000	23

Formación de algunas burbujas.
Presión: 5 cm. de mercurio.
Capilar 7.

TABLA XIV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	458	17
0,00 cc.	462	16
0,05	984	24
0,10	1270	40
0,20	1368	42
0,30	1404	43
0,40	1430	43
0,50	1444	43,5
0,60	1548	43,5
0,80	1480	43,5
1,00	1482	44
1,50	1526	44
3,00	1590	44
5,00	1654	42
10,00	1800	37

Formación de abundantes burbujas.
Presión: 10 cm. de mercurio.
Capilar 7

TABLA XV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	452	53
0,00 cc.	430	53
0,05	920	53
0,10	1216	54
0,20	1344	57
0,30	1382	57
0,40	1404	57
0,50	1422	57
0,60	1438	57
0,80	1456	57
1,00	1476	57
1,50	1500	57
3,00	1550	57
5,00	1606	57
10,00	1700	57
15,00	1796	52
27,2	2000	51

Formación de abundantes burbujas.
Presión: 15 cm. de mercurio.
Capilar 7

TABLA XVI

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	444	67
0,00 cc.	418	68
0,05	842	68
0,10	1140	68,5
0,20	1306	69
0,30	1350	70
0,40	1378	70
0,50	1394	71
0,60	1408	71
0,80	1428	71
1,00	1444	72
1,50	1468	73
3,00	1518	73
5,00	1560	74
15,00	1710	72
38,00	2000	64

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 20 cm. de mercurio
Capilar 7

TABLA XVII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	446	79
0,00 cc.	450	78
0,05	846	80
0,10	1110	82
0,20	1290	85
0,30	1338	85
0,40	1364	84
0,50	1384	87
0,60	1400	87
0,80	1416	85
1,00	1434	86
1,50	1458	87
3,00	1504	87
5,00	1556	88
15,00	1680	86
30,00	1838	82
46,00	2000	82

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 25 cm. de mercurio.
Capilar 7

TABLA XVIII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	452	90
0,00 cc.	458	90
0,05	784	93
0,10	1056	94
0,20	1272	97
0,30	1324	101
0,40	1350	102
0,50	1370	102
0,60	1384	101
0,80	1406	102
1,00	1420	101
1,50	1448	101
3,00	1496	101
5,00	1536	101
15,00	1650	101
30,00	1790	101
35,5	2000	101

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 30 cm. de mercurio
Capilar 7

TABLA XIX

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	446	104
0,00 cc.	460	104
0,05	764	107
0,10	1016	109
0,20	1246	114
0,30	1304	114
0,40	1336	117
0,50	1354	118
0,60	1370	117
0,80	1392	117
1,00	1404	116
1,50	1432	117
3,00	1478	117
5,00	1516	117
15,00	1624	122
30,00	1790	120
65,5	2000	119

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 35 cm. de mercurio.
Capilar 7

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

TABLA XX

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	452	2
0,00 cc.	432	2
0,05	1314	5
0,10	1406	9
0,20	1454	11
0,30	1484	12
0,40	1504	12
0,50	1520	12,5
0,60	1536	13
0,80	1560	13
1,00	1580	14
1,50	1618	12.
3,00	1711	14.
5,00	1814	15.
8,70	2000	15.

Formación de algunas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 2 cm. de mercurio
Capilar 5

TABLA XXI

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	442	12
0,00 cc.	426	12
0,05	1140	19
0,10	1282	23
0,20	1392	26
0,30	1422	27
0,40	1444	27
0,50	1470	29
0,60	1478	29
0,80	1494	30
1,00	1512	31
1,50	1544	32
3,00	1614	33.
5,00	1698	33.
10,00	1860	31.
15,00	2008	31,5.

Formación de algunas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 5 cm. de mercurio.
Capilar 5

TABLA XXII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	39
0,00 cc.	436	39
0,05	970	57
0,10	1220	61
0,20	1328	62
0,30	1372	63
0,40	1400	63
0,50	1418	63
0,60	1426	63
0,80	1454	63
1,00	1468	63
1,50	1496	63
3,00	1556	63
5,00	1618	61,5.
10,00	1736	59.
15,00	1842	57.
20,00	1940	55.
23,2	2000	54.

Formación de algunas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 10 cm. de mercurio.
Capilar 5

TABLA XXIII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	444	78
0,00 cc.	450	78
0,05	864	80
0,10	1136	84
0,20	1160	85
0,30	1344	86
0,40	1370	86
0,50	1388	86
0,60	1401	87
0,80	1422	88
1,00	1440	88
1,50	1470	88
3,00	1520	89.
5,00	1570	87.
10,00	1660	84.
20,00	1820	79.
32,0	2000	79.

Formación de algunas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 15 cm. de mercurio.
Capilar 5

TABLA XXIV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	104
0,00 cc.	444	104
0,05	300	106
0,10	1074	107
0,20	1280	111
0,30	1330	113
0,40	1360	113
0,50	1384	114
0,60	1392	114
0,80	1414	114
1,00	1430	115
1,50	1458	115
3,00	1508	115
5,00	1556	115
10,00	1628	115
20,00	1760	115
30,00	1880	115
40,00	2000	115

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 20 cm. de mercurio.
Capilar 5

TABLA XXV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	440	121
0,00 cc.	440	121
0,05	730	124
0,10	1018	129
0,20	1244	136
0,40	1336	142
0,50	1358	142
0,60	1379	143
0,80	1396	142
1,00	1410	142
1,50	1438	142
3,00	1484	143
10,00	1580	142
20,00	1676	142
30,00	1764	142
40,00	1850	141
55,00	2000	141

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 25 cm. de mercurio.
Capilar 5

TABLA XXVI

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	145
0,00 cc.	444	145
0,05	712	146
0,10	996	154
0,20	1224	164
0,40	1324	167
0,60	1360	168,5
0,80	1382	169
1,00	1398	169,5
3,00	1472	171
5,00	1508	172
10,00	1560	173
20,00	1628	173
30,00	1704	172
40,00	1776	172
50,00	1860	172
60,00	2000	171

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 30 cm. de mercurio.
Capilar 5

TABLA XXVII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	450	168
0,00 cc.	442	168
0,05	706	171
0,10	980	179
0,20	1204	191
0,40	1314	194
0,60	1350	198
0,80	1372	199
1,00	1390	200
3,00	1462	203
5,00	1498	204
10,00	1552	204
20,00	1620	204
30,00	1678	203
40,00	1734	203
50,00	1787	203
60,00	1846	203
70,00	1896	203
85,00	2000	203

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 35 cm. de mercurio.
Capilar 5

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

TABLA XXVIII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	442	3
0,00 cc.	430	3
0,05	1236	10
0,10	1350	11
0,20	1404	12
0,30	1434	14
0,40	1454	14,5
0,50	1470	16
0,60	1484	17
0,80	1506	17
1,00	1522	17
1,50	1532	19
3,00	1610	20
5,00	1698	22
10,00	1882	22
12,8	2000	22

Formación de muy pocas burbujas.
Presión: 2 cm. de mercurio.
Capilar 3

TABLA XXIX

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	444	12
0,00 cc.	444	12
0,05	1110	20
0,10	1286	26
0,20	1360	20
0,30	1390	32
0,40	1412	33
0,50	1424	34
0,60	1438	35
0,80	1456	37
1,00	1470	38
1,50	1500	39
3,00	1570	40
5,00	1644	41
100,00	1798	42
15,0	1840	36
15,9	2000	37

Formación de abundantes burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 10 cm. de mercurio.
Capilar 3.

TABLA XXX

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	432	42
0,00 cc.	420	42
0,05	930	56
0,10	1210	59
0,20	1316	60
0,30	1360	59
0,40	1384	60
0,50	1400	59
0,60	1416	59
0,80	1432	59
1,00	1450	59
1,50	1478	58
3,00	1536	62
5,00	1584	64
10,00	1700	64
15,0	1790	62
20,0	1930	57
22,1	2000	52

Formación de abundantes burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 10 cm. de mercurio.
Capilar 3

TABLA XXXI

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	420	74
0,00 cc.	420	74
0,05	816	74
0,10	1140	77
0,20	1280	80
0,30	1328	81
0,40	1356	82
0,50	1372	82
0,60	1386	82
0,80	1406	82
1,00	1424	81
1,50	1450	80
3,00	1502	81
5,00	1544	82
10,00	1628	82
15,0	1724	82
20,0	1800	82
25,0	1896	82
32,0	2000	82

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 15 cm. de mercurio.
Capilar 3

TABLA XXXII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	432	92
0,00 cc.	420	92
0,05	776	95
0,10	1084	98
0,20	1262	102
0,40	1348	103
0,60	1378	103
0,80	1398	103
1,50	1440	103
3,00	1488	103
10,00	1580	103
15,00	1640	103
20,00	1676	103
25,0	1720	102
30,0	1822	102
40,0	1956	102

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 20 cm. de mercurio.
Capilar 3

TABLA XXXIII

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	432	112
0,00 cc.	428	112
0,05	720	114
0,10	1036	118
0,20	1236	124
0,40	1324	126
0,60	1358	126
0,00	1392	126
3,00	1470	125
5,00	1512	125
10,00	1578	125
30,0	1816	125
20,00	1700	125
40,0	1850	124
50,0	2000	124

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 25 cm. de mercurio.
Capilar 3

TABLA XXXIV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	444	136
0,00 cc.	444	136
0,05	710	142
0,10	1010	141
0,20	1226	145
0,40	1314	148
0,60	1348	151
0,80	1370	151
1,00	1376	151
3,00	1444	151
5,00	1488	151
10,00	1544	151
20,0	1630	151
30,0	1710	150
40,0	1810	150
50,0	1930	150
23,0	2000	150

Formación de muchas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 30 cm. de mercurio.
Capilar 3

TABLA XXXV

mA	-mV	Long. vena en mm. 10
0,00 ca.	420	144
0,00 cc.	420	144
0,05	670	149
0,10	960	157
0,20	1180	166
0,40	1290	172
0,60	1330	173
0,80	1350	173
1,00	1366	173
3,00	1438	174
5,00	1476	173
10,00	1530	173
20,0	1608	173
30,0	1680	173
40,0	1578	172
50,0	1900	172
60,0	1900	172
70,0	1976	171

Formación de muchísimas burbujas.
Long. punteadas, mala visibilidad.
Presión: 35 cm. de mercurio.
Capilar 3

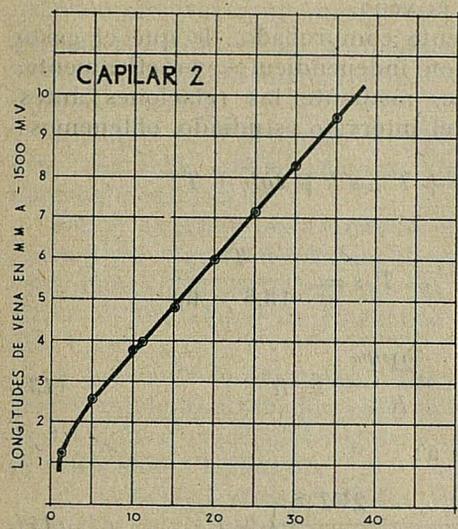


FIGURA -10-

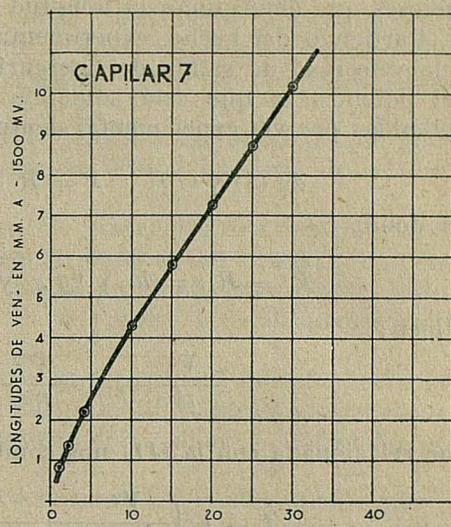


FIGURA -11-

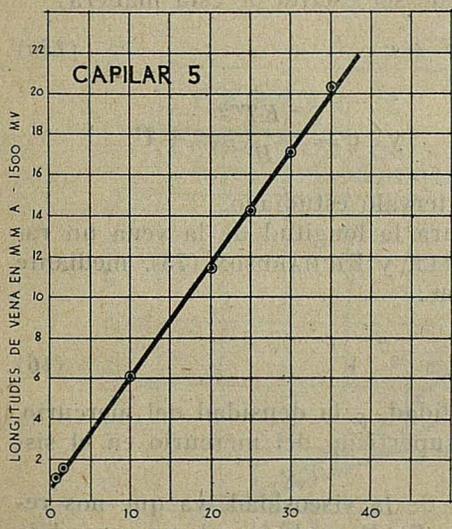


FIGURA -12-

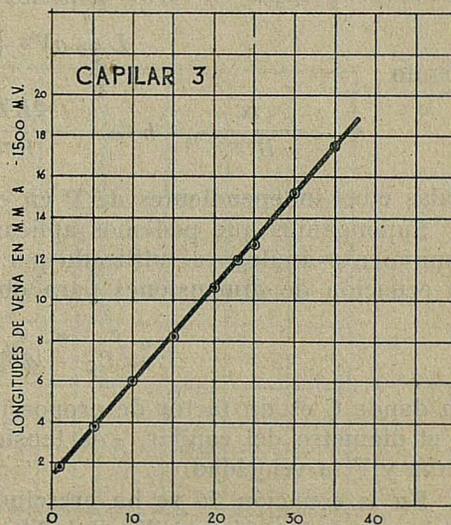


FIGURA -13-

sultados obtenidos a partir de las ecuaciones 7, 8 y 11, en cuanto a los factores que determinan la longitud de la vena.

Partiendo del hecho, experimentalmente comprobado, de que el gasto o la velocidad de salida del mercurio son independientes, prácticamente, del potencial a que está sometido éste, mediante las relaciones antes obtenidas por vía experimental dentro del intervalo estudiado, obtenemos:

$$\text{de (8) y (10)} \quad V = R'' \sqrt{h} + T'' = k \sqrt{2gh} + T''$$

en donde

$$R'' = R/s = k \sqrt{2g}. \quad \text{y} \quad T'' = T/s = \frac{T'}{13.6 \times 60}$$

o bien:

$$\frac{V^2}{R''^2} + \frac{T''^2}{R''^2} - \frac{2VT''}{R''^2} = h \quad (13)$$

que relacionada con la (11) nos conduce a:

$$L = K \left(\frac{V^2}{R''^2} + \frac{T''^2}{R''^2} - \frac{2VT''}{R''^2} \right) + U \quad (14)$$

en la que, agrupando los términos según las potencias decrecientes de V , resulta:

$$L = \frac{K}{R''^2} V^2 - \frac{2KT''}{R''^2} V + \left[\frac{KT''^2}{R''^2} + U \right] \quad (15)$$

la cual, expresada en forma general, puede ser escrita de esta manera:

$$L = aV^2 + bV + c \quad (15a)$$

siendo

$$a = \frac{K}{R''^2}, \quad b = -\frac{2KT''}{R''^2} \quad \text{y} \quad c = \frac{KT''^2}{R''^2} + U,$$

todas ellas independientes de V en el intervalo estudiado.

Supongamos que podemos aplicar para la longitud de la vena un razonamiento análogo al utilizado por TYLER y RICHARDSON (73), mediante la ecuación de dimensiones para obtener:

$$L = C \rho^{\frac{n}{2}} d^{1+\frac{n}{2}} \sigma^{-\frac{n}{2}} V^n \quad (16)$$

en donde C es un factor de proporcionalidad, ρ la densidad del mercurio, d el diámetro del capilar, σ la tensión superficial del mercurio en el sistema y V la velocidad.

En la ecuación 16 se ha prescindido de la viscosidad, ya que nos referimos a la "región positiva" de la curva $L...V$, es decir, a la comprendida entre las velocidades críticas inferior y superior (73).

Al relacionar la longitud de una vena líquida en general con la velo-

cidad de salida del fluido por el orificio capilar, deducida por el cociente gasto/sección, se obtienen del trabajo antes mencionado unas curvas del tipo de la representada gráficamente en la figura 14, trazo punteado (73), en la que pueden distinguirse tres regiones importantes o fases superpuestas.

En la 1, la relación L/V crece con V debido a la formación de gotas muy cerca del orificio capilar, dando lugar a una longitud de la vena anormalmente corta.

En la 2, existe (exceptuando el caso del mercurio) una relación lineal entre L y V (fig. 13-b), debida al movimiento laminar del líquido, y que está controlada principalmente por la tensión superficial. Esta región representa la posibilidad de existencia de la vena entre las velocidades críticas, V_1 y V_2 .

A partir de la velocidad crítica superior, V_2 , y para velocidades superiores, existe una relación hiperbólica entre L y V , produciéndose la rotura de la vena a causa del régimen turbulento de la misma controlado por la viscosidad (Región 3).

La velocidad crítica inferior viene determinada principalmente por la perturbación introducida en la vena por la formación de gotas, mientras que la viscosidad y la tensión superficial son los factores predominantes en el punto crítico superior correspondiente a la velocidad V_2 (74).

El mercurio presenta, frente a otros líquidos, anomalías considerables dentro de este comportamiento general, probablemente debidas a su gran densidad, pero en conjunto puede ser estudiado comparativamente con ellos (73).

Los valores de las velocidades que podemos obtener nosotros mediante

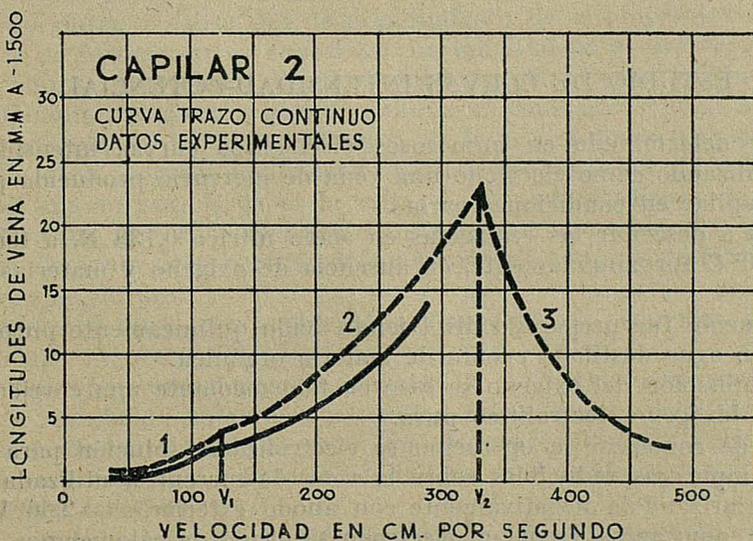


FIGURA -14-

nuestro dispositivo experimental están comprendidas entre estos valores críticos, inferior y superior, como puede comprobarse en la curva representada en la figura 14 con trazo continuo. En ella se indica en ordenadas el valor de la longitud de vena medido en milímetros, y en abscisas las velocidades de salida del mercurio en centímetros por segundo deducidas por medio del gasto y la sección (ecuación 6-b).

Esta curva muestra una gran semejanza con las obtenidas por TYLER (73) y otros investigadores (74 y 69) para dicha región de velocidades, y corresponde, en todo caso, a valores crecientes de la longitud para velocidades cada vez mayores.

Suponiendo que la longitud total de la vena, en su región continua, es igual a la suma algebraica de los tres términos que incluye la ecuación 15-a, si aplicamos a cada uno de ellos por separado la ecuación 16 obtendremos una relación que estará representada, en forma general, de la manera siguiente:

$$L = L_1 + L_2 + L_3 = C_1 \sigma d^2 \sigma^{-1} V^2 + C_2 \sigma^{1/2} d^{3/2} \sigma^{-1/2} V + C_3 d \quad (17)$$

La facilidad de variar σ por polarización del mercurio, con la posibilidad de fijarla en un valor determinado y de poseer la misma ventaja en cuanto a la variable V se refiere, es de gran interés. El estudio, dirigido en este sentido, de la variación de L con el potencial, de manera semejante a como se ha realizado con otro fin en las experiencias cuyos resultados se muestran gráficamente en las curvas correspondientes a las figuras 15, 16, 17, 18 y 23, sería de un valor considerable para el mejor conocimiento de las causas que influyen y determinan la estabilidad de una vena de mercurio y que, por tanto, imponen a ésta una longitud determinada.

ESTUDIO DE CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL

Hemos determinado en numerosos electrolitos curvas intensidad-potencial utilizando como electrodo una vena de mercurio producida por un sistema capilar en condiciones varias.

Vamos a describir las realizadas en ácido nítrico 0,138 N, a temperatura de 20° C aproximadamente, en ausencia de oxígeno y materias reducibles.

La solución fué preparada disolviendo ácido químicamente puro, para análisis, en agua destilada exenta de materia orgánica.

La eliminación del oxígeno se hizo en frío mediante una corriente intensa de hidrógeno electrolítico puro.

Antes de comenzar la operación se electroliza la solución para depositar las impurezas reducibles sobre la vena de mercurio, utilizada como cátodo, polarizándola negativamente con ánodo exterior a -2,00 V. que se miden, como antes, frente al electrodo saturado de calomelanos.

En esta serie de operaciones hemos utilizado un aparato del tipo re-

presentado en la figura 1, empleando los capilares, antes citados, 2, 3, 5 y 7, determinando con cada uno de ellos curvas intensidad-potencial a distintas presiones de mercurio, desde 2 a 35 centímetros, medidas como hemos indicado con anterioridad.

Las intensidades se han medido con una precisión superior al 1 % mediante un microamperímetro Chauvin, debidamente contrastado, y los potenciales con un error de ± 5 milivoltios usando un voltímetro electrónico (67).

Al realizar las medidas de intensidad y de potencial se determinó también simultáneamente la longitud de la vena, medida que va afectada de un error más elevado en venas cortas, ya que no precisamos más allá de 0,1 mm.

Las curvas que muestran las figuras 15, 16, 17 y 18, que relacionan el potencial con la longitud de vena a distintas presiones de mercurio para los capilares que se indican, se comienzan hacia potenciales más negativos a partir del cero de intensidades. La longitud de la vena es creciente en esta región, resultando el error de medida inferior al 5 %:

Las curvas de las figuras 15, 16, 17 y 18 demuestran que la longitud de la vena, desde el valor mínimo que corresponde aproximadamente al máximo electrocapilar, va aumentando hasta un potencial, aproximadamente constante, de $-1,500$ V. A partir de entonces comienza a decrecer la longitud de manera más ostensible para venas largas, correspondiente a valores altos de la presión.

Aunque este decrecimiento parece estar en contradicción con la curva electrocapilar cuya forma es semejante a una parábola invertida (figura 23), esta disminución de la longitud se manifiesta muy claramente. Este decrecimiento podría ser consecuencia de la destrucción de la vena a alturas superiores a causa del desprendimiento de las burbujas de hidrógeno que se forman en su superficie. La longitud para esta región de potencial resulta más difícil de determinar porque la vena va tomando un color blanquecino con lo que disminuye el contraste debido al sistema de iluminación. A la vez se observa el desprendimiento de abundantes burbujas de hidrógeno, fácilmente visibles, que se desprenden en mayor cantidad cuanto más larga es la vena, o sea para presiones de mercurio más elevadas, que corresponden a una mayor duración del tiempo de vida del elemento de superficie del mercurio en donde se están formando las burbujas de gas.

Para venas muy cortas, obtenidas con presiones pequeñas, las burbujas son apenas perceptibles.

En las tablas anteriormente citadas, IV a XXXV, en donde se muestran los resultados obtenidos, se indica como "mala visibilidad" el comienzo de destrucción de la vena por el desprendimiento del hidrógeno, el cual va acompañado de la dificultad de medida de la longitud por la causa antes señalada.

En conjunto, las curvas intensidad-potencial, gráficamente representadas en las figuras 19, 20, 21 y 22, muestran una parte recta hasta un po-

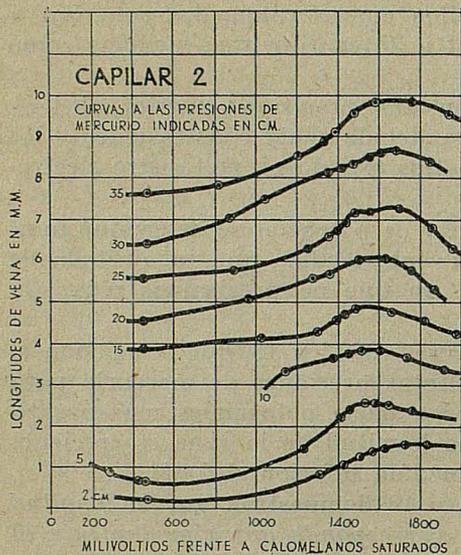


FIGURA -15-

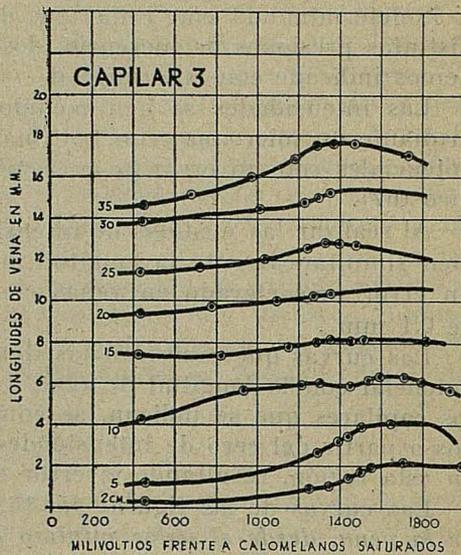


FIGURA -16-

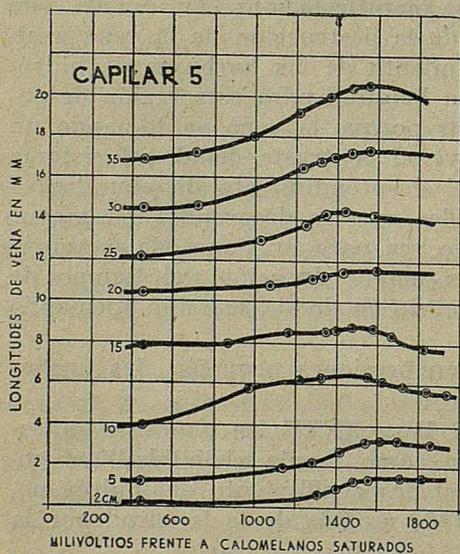


FIGURA -17-

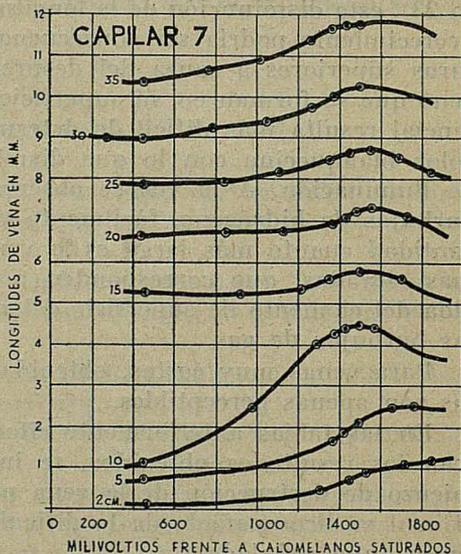


FIGURA -16-

tencial, aproximadamente constante en todas ellas, de $-1,300$ voltios, a partir del cual la curva se levanta rápidamente adquiriendo la intensidad valores muy elevados para potenciales no superiores a $-1,600$ voltios.

La parte recta tiene una pendiente tanto más elevada cuanto mayor es la presión de mercurio sobre el capilar productor de la vena.

Las curvas se extienden hacia potenciales más negativos para menores gastos, obtenidos por presiones de mercurio inferiores.

La reproducibilidad de las curvas es total en todo su transcurso, presentándose de manera continua sin otras particularidades que las señaladas.

El cero de intensidades en el microamperímetro "0_{cc}", corresponde al mínimo de longitud en la vena para un potencial que coincide con el que tiene ésta aislada, en circuito abierto (indicado en las tablas como "0_{ca}").

El valor de este potencial osciló siempre en todas las experiencias alrededor de -440 milivolts., con alteraciones no superiores a ± 10 milivolts.

La determinación de la capacidad diferencial de la doble capa mediante la curva intensidad-potencial, se realiza, como en un principio indicamos, por medio de la primera derivada de la curva para cada potencial (ecuación 6).

Para referirla a la unidad de superficie es necesario dividir el valor así obtenido por la "superficie creada" por segundo, que, como se sabe, es la superficie electródica que se produce cada segundo, como consecuencia del flujo del mercurio por el capilar.

Esta superficie se calcula en venas cilíndricas por el producto de la circunferencia de la base recta del cilindro por la velocidad lineal de salida del mercurio.

Conocido el diámetro del capilar y el gasto del mismo para una presión de mercurio dada, mediante la relación entre el gasto y la velocidad lineal: $G = s \cdot V$, se obtiene la velocidad lineal. La superficie creada, por tanto, resulta ser:

$$S_c = \pi d \cdot G/s = \frac{\pi d G}{\frac{\pi d^2}{4}} = \frac{4G}{d} \quad (18)$$

en donde S_c , la superficie creada, vendrá expresada en centímetros cuadrados por segundo, si se miden G y d en centímetros cúbicos por segundo y en centímetros, respectivamente.

De la relación (18) y de la anteriormente deducida para el gasto en función de la altura de mercurio, h , sobre el capilar (9-a), se deduce que la superficie creada por segundo es función lineal de la raíz cuadrada de la presión de mercurio:

$$S_c = A \sqrt{h} + B \quad (19)$$

siendo A y B características de cada capilar e independientes de h .

La ecuación 19 expresa bien claramente la necesidad de mantener constante la presión de mercurio a lo largo de una curva intensidad-poten-

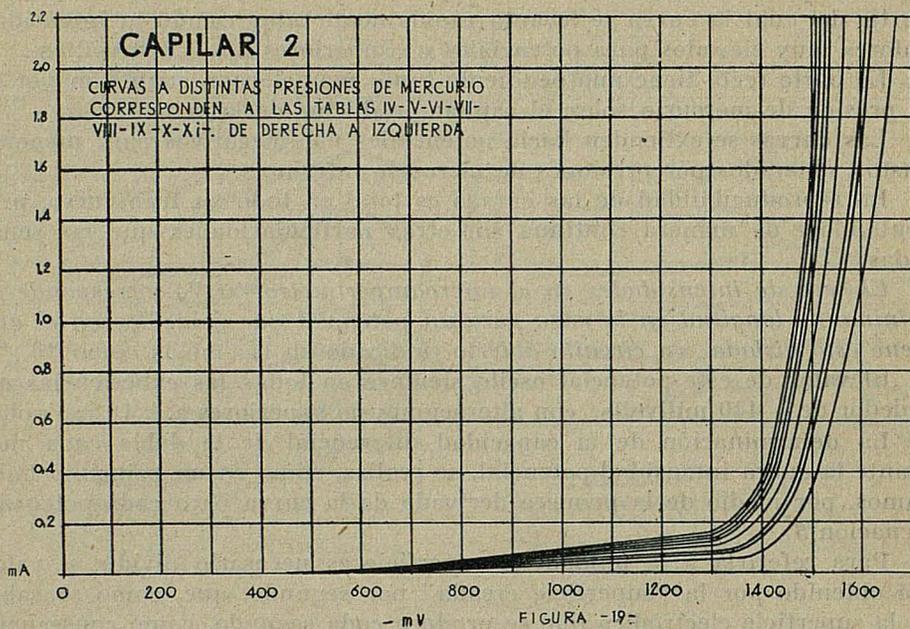


FIGURA -19-

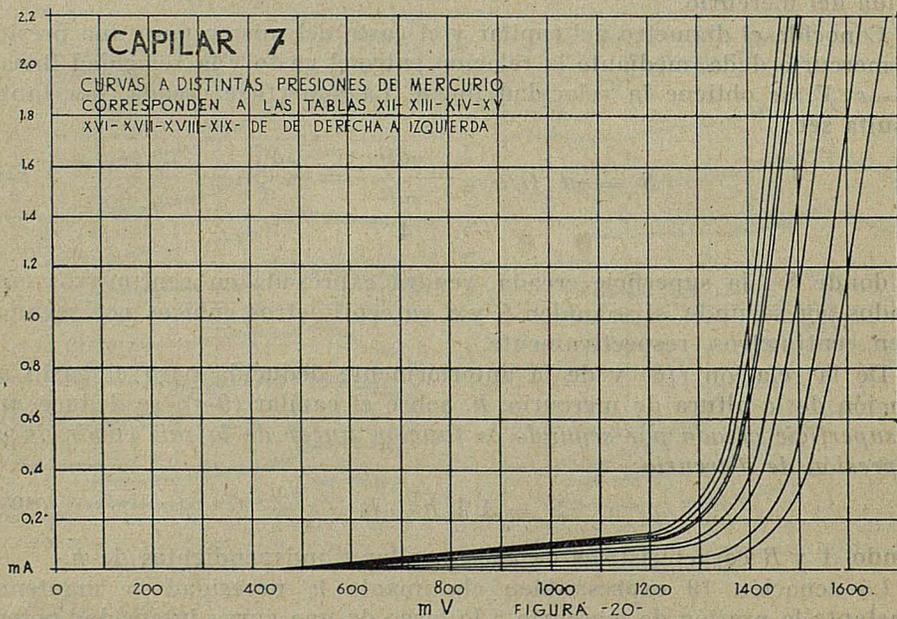
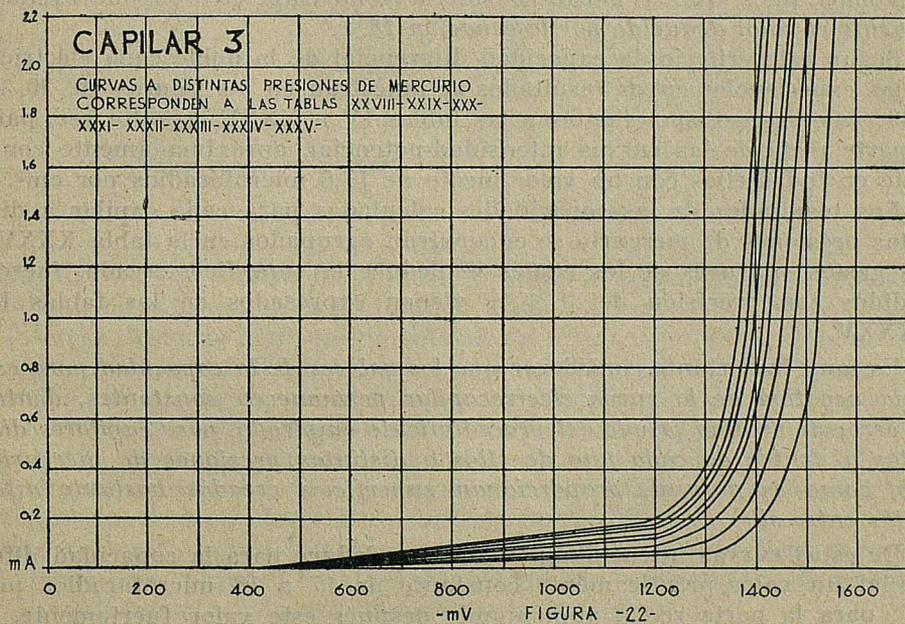
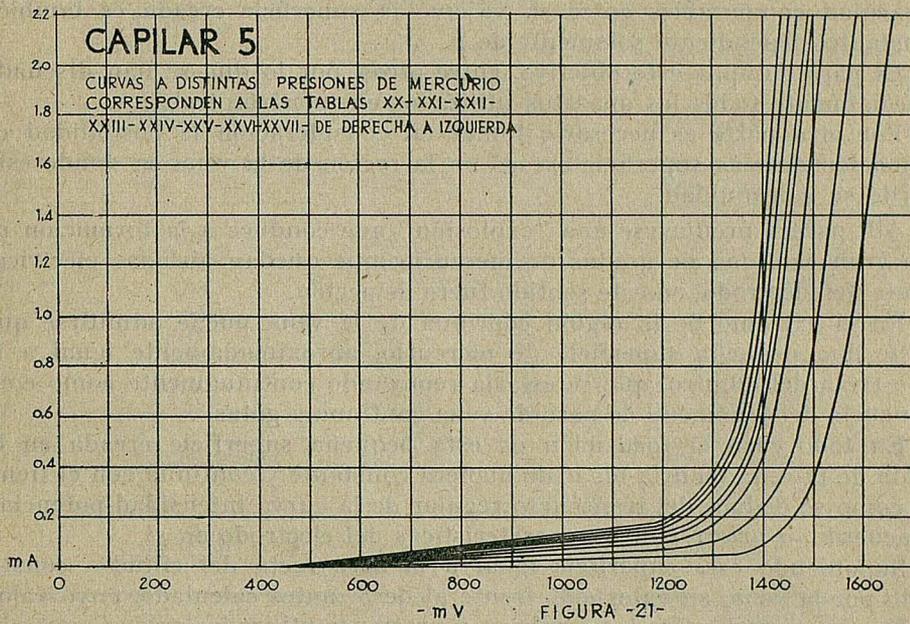


FIGURA -20-



cial. De esta manera se obtienen para todos los puntos de ella valores de la capacidad comparables entre sí, ya que la superficie creada es también constante, dependiente solamente de h .

Es para cumplir este objetivo, entre otros, por lo que se han diseñado especialmente todos los aparatos utilizados en nuestros trabajos.

Por otra parte es necesario tomar en consideración la posibilidad de formación de más superficie creada en la región de la vena en donde ésta pierde su continuidad.

Allí parece producirse una "explosión" que conduce a la formación de una gran cantidad de gotitas de mercurio, que quedan aisladas eléctricamente del electrodo, en este sentido fuera de acción.

En el extremo de la región continua de la vena puede admitirse que existe una pequeña superficie de mercurio, aproximadamente igual a la base recta del cilindro, que se estaría renovando continuamente como consecuencia del fenómeno de paso de vena continua a gotas.

En todo caso la formación de esta pequeña superficie creada en la punta de la vena tendría lugar de manera constante y continua con el tiempo, como se deduce del transcurso regular de la curva intensidad-potencial, de acuerdo, *a priori*, con las características del electrodo en sí.

Suponiendo esta superficie igual a la base recta del cilindro constituido por la vena, su valor πd^2 , frente al de S_c antes calculado, cuyo valor medio aproximado para los capilares y presiones utilizados es de 5 cm^2 por segundo, resultaría ser del orden de 10^{-4} cm^2 , es decir, prácticamente despreciable frente a S_c .

Vemos, pues, que *se puede considerar como superficie creada exclusivamente el valor deducido por la ecuación 18.*

Según este criterio, la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica, en las experiencias cuyos resultados se muestran en las figuras 19, 20, 21 y 22 (valores correspondientes a las tablas IV a XXXV) resulta ser, para la parte recta de las curvas intensidad-potencial, aproximadamente constante en todas ellas con un valor medio de 17,6 microfaradios por cm^2 .

Los resultados de las capacidades calculadas para cada capilar a distintas presiones de mercurio se encuentran agrupados en la tabla XXXVI. Los gastos, a través de los cuales se deduce la superficie creada, fueron medidos con precisión del 1 % y vienen expresados en las tablas IV a XXXV.

Es muy importante considerar que *los valores de la capacidad para esa rama negativa de la curva electrocapilar permanecen constantes, dentro del error de medida propio del procedimiento empleado, para capilares distintos y dentro de cada uno de ellos a distintas presiones de mercurio, que, como es natural, proporcionan superficies creadas bastante diferentes entre sí.*

De estas curvas intensidad-potencial se deduce para la capacidad diferencial un valor prácticamente constante de 17 a 18 microfaradios por cm^2 , para la parte recta, aumentando después este valor fuertemente, a

TABLA XXXVI

Presión en cm. de mercurio. Superficie creada en $\text{cm}^2 \times$ segundo.
Capacidad en μF por cm^2 .

CAPILAR 2			CAPILAR 3		
Cm.	Sup. creada	Cap.	Cm.	Sup. creada	Cap.
2	3,07	18,6	2	3,32	18,7
5	3,78	16,6	5	4,46	16,8
10	4,75	15,8	10	5,80	16,8
15	5,49	15,8	15	6,88	18,4
20	6,17	15,8	20	7,74	18,2
25	6,75	17,2	25	8,49	19,5
30	7,39	17,1	30	9,25	19,2
35	7,77	17,5	35	9,90	18,8
Valor medio		16,9	Valor medio		18,5

CAPILAR 5			CAPILAR 7		
Cm.	Sup. creada	Cap.	Cm.	Sup. creada	Cap.
2	3,35	16,9	2	3,22	17,8
5	4,71	14,9	5	4,31	17,8
10	6,42	14,6	10	5,36	17,9
15	7,66	15,8	15	6,29	16,2
20	8,76	18,4	20	7,09	16,7
25	9,74	17,8	25	7,77	16,3
30	10,71	16,9	30	8,45	19,9
35	11 41	16,3	35	9,02	20,2
Valor medio		16,8	Valor medio		18,0

Valor medio total = 17,6 $\mu\text{F} \times \text{cm}^2$.

partir de $-1,400$ Volts., haciéndose ya nulo el concepto de capacidad como tal, cuando la curva se levanta.

Interesa destacar aquí que la utilización de un aparato no totalmente de vidrio, con partes de goma, que podría contaminar a pesar de todo al mercurio, no afecta la medida de las capacidades, las cuales coinciden cuantitativamente con los resultados obtenidos en el mismo electrólito y para esta región de potenciales por otros procedimientos (65, 6, 77, 31) más enojosos casi todos ellos, a causa de la facilísima contaminación del mercurio en el electrodo estático durante las medidas.

Seguramente la gran velocidad de renovación de la superficie, superficie creada muy grande, hace posible practicar correctamente la medida sin que la contaminación del mercurio se manifieste.

FORMACION DE LA DOBLE CAPA EN EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

La superficie "aparente" del electrodo de vena, a través de la cual puede tener lugar el paso de la corriente eléctrica, se está renovando continuamente, de forma que un elemento de superficie del mercurio tiene una vida efímera, de fracciones de segundo, desde que sale de la boca del capilar hasta que llega al extremo inferior de la vena, a partir del cual, desde el punto de vista electródico, queda anulada su existencia.

Esta fracción de tiempo está determinada por dos factores: velocidad lineal del mercurio y longitud de vena.

La primera, como se deduce de lo expuesto con anterioridad, es constante para un sistema capilar dado al fijar el valor de la presión de mercurio por encima del orificio capilar. Su valor se calcula por medio del gasto y la sección del capilar mediante la relación antes citada: $G = s \cdot V$.

El cociente L/V , de la longitud de vena por la velocidad lineal de salida del mercurio, nos dará la medida del tiempo de vida de un elemento de superficie del mercurio:

$$L/V = t \quad (20)$$

Por lo tanto, la longitud de vena, fijadas las condiciones mecánicas del sistema capilar, significa una magnitud proporcional al tiempo de vida del elemento de superficie. La velocidad lineal es el factor de proporcionalidad.

La longitud de vena, determinadas las demás condiciones del sistema, varía con el potencial de acuerdo con la curva electrocapilar, dando una parábola invertida, más o menos achatada según las características que concurren en el sistema capilar de que se trata, siendo, por lo tanto, dependiente también el tiempo de vida del elemento de superficie del potencial de la vena (Fig. 23).

En los capilares descritos con anterioridad y en las condiciones en que se les ha utilizado, el tiempo que transcurre desde que el elemento de superficie sale de la boca del capilar hasta que queda fuera de acción electródica, viene a ser unas milésimas de segundo.

Por tanto, en las condiciones de nuestro electrodo, todos los procesos relativamente lentos, cuya evolución apreciable requiera un tiempo mayor de la centésima de segundo, no podrán realizarse en el electrodo de vena, ni, por tanto, se pondrán de manifiesto.

La formación de la doble capa sobre una superficie de mercurio requiere un tiempo que ha sido calculado con mucha precisión (33). Se admite un valor de la millonésima de segundo o menor, como tiempo necesario para alcanzar el establecimiento, virtualmente completo, del equilibrio iónico dentro de la doble capa.

El fenómeno en sí de formación de esta doble capa se produce como si se tratase de una capacidad pura, lo cual quiere decir que se realiza tan

rápida que se puede considerar como instantánea en las condiciones de experiencia.

En el electrodo de vena este proceso de formación de la doble capa lo podemos imaginar de la manera siguiente. Al salir el mercurio del capilar, el elemento de superficie entra en contacto con el electrólito, quedando sometido con ello a la acción eléctrica de interfase. Entonces, de manera instantánea, prácticamente en un tiempo del orden del microsegundo, queda formada sobre él la doble capa.

Este tiempo corresponde, en una vena como la utilizada por nosotros, a una distancia recorrida en ella por el elemento de superficie, del orden de la milésima de milímetro, o, cuando más, a una unidad del orden superior.

Es, por tanto, en una región muy próxima al orificio del capilar en donde se puede suponer que tiene lugar la formación de la doble capa. A partir de entonces, el elemento de superficie, siempre que el potencial a que se halle sometido no sea lo suficientemente elevado para que pueda tener lugar la "perforación" de la doble capa, seguirá hasta el final de su recorrido con la doble capa "rígidamente" unida a él y saldrá con ella al terminar su acción electródica.

Es, pues, lógico suponer que el potencial a lo largo de la vena, fuera

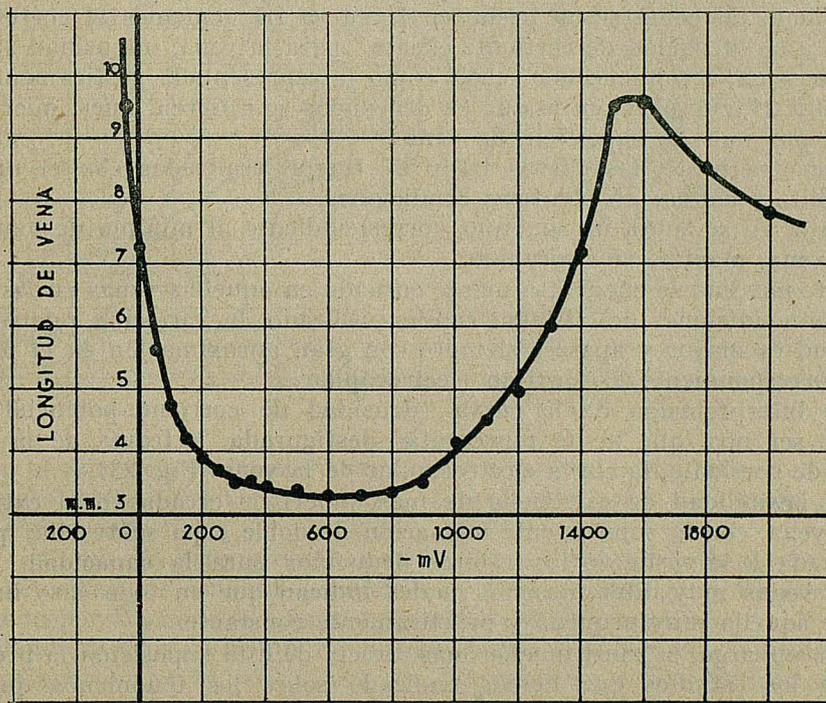


FIGURA -23-

de la limitación a la zona antes indicada, sea prácticamente constante y que la superficie de la vena sea, por tanto, idéntica desde el punto de vista electrocapilar, a partir de esa región tan próxima al orificio capilar, en donde, de manera continua y a razón de varios centímetros cuadrados por segundo, se está formando la doble capa.

La confirmación de esta suposición, en cuanto a la formación de la doble capa únicamente en una región muy pequeña y muy próxima a la salida del mercurio (la determinación de la variación posible de potencial a lo largo de la vena no la hemos estudiado), la suministra el estudio de una curva intensidad-potencial. Con ella se obtiene para la rama negativa de la curva electrocapilar, como antes señalamos, una capacidad, prácticamente constante, independiente de la longitud y de la sección del electrodo de vena.

En las curvas mostradas por las figuras 19, 20, 21, 22 y 24, curva III, se ha representado en ordenadas directamente el valor de la intensidad medida en un microamperímetro colocado en serie con la vena, sin tener para nada en cuenta su longitud ni su sección.

Esta última es utilizada solamente para determinar, a través del gasto, la superficie creada, constante con la presión, para cada sistema capilar dado, e independiente de las condiciones eléctricas.

Si en ordenadas en vez de representar directamente el valor de la intensidad, tal como se ha hecho en la curva III, ponemos el correspondiente a la "densidad de corriente clásica" para la vena, intensidad/superficie de vena, se obtiene una curva como la representada gráficamente en la figura 24, curva IV, en la que en ordenadas se refieren, pues, microamperios por cm^2 de superficie de vena.

Por otra parte, las curvas III y IV fueron realizadas con el mismo electrólito y capilar en idénticas condiciones.

En la IV se acusa un máximo, correspondiente al mínimo de longitud de la vena, máximo electrocapilar.

Este máximo se encuentra más acentuado en aquellas venas en las que, por las condiciones del sistema capilar utilizado, la variación relativa de longitud es mayor y aparece siempre con gran aproximación en el potencial correspondiente al máximo electrocapilar.

La interpretación de la curva "densidad de corriente-potencial" no parece ser otra que la de representar desfigurada, a través de la densidad de corriente, la curva electrocapilar de la vena (Fig. 23).

La posibilidad de existencia de más superficie creada en el extremo de la vena, con la subsiguiente formación de doble capa sobre ella, queda eliminada a la vista de los valores deducidos para la capacidad, utilizando venas muy diferentes, los cuales indican que en todo caso habría de ser aquélla muy pequeña y prácticamente constante.

Sin embargo, la confirmación más directa de esta suposición la proporcionan los estudios que hemos realizado sobre los fenómenos que se producen al perturbar las condiciones de existencia de la vena dentro del mismo electrólito.

El sistema empleado con este fin consiste en interceptar la vena a diferentes alturas mediante una varilla muy fina de vidrio soldada al capilar, de manera que su posición con relación al mismo sea siempre idéntica.

Al realizar esta operación, que denominamos "corte de la vena", con distintos capilares y diferentes electrólitos, hemos confirmado nuestra suposición y observado fenómenos interesantes.

Al chocar la vena con el obstáculo, se transforma aparentemente en una superficie análoga a un hongo invertido. La velocidad con que se

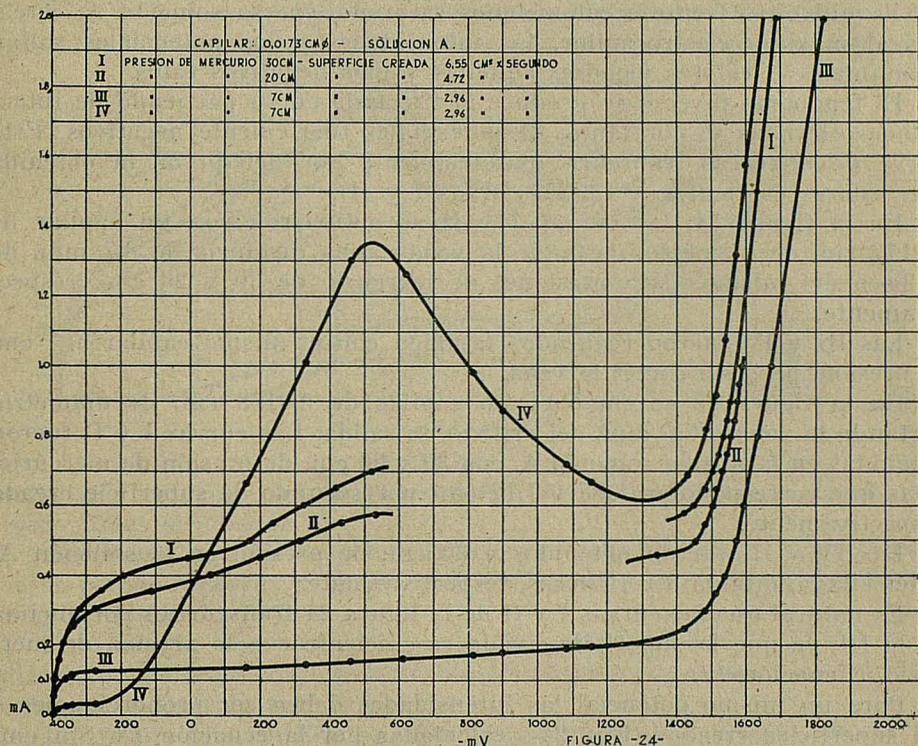


FIGURA -24-

mueve el mercurio no permite ver si se trata de una superficie continua y unida al resto de la vena, o si está formada por gotas sin contacto eléctrico con aquélla.

El estudio de este proceso por la técnica de la cinematografía de gran velocidad, de manera semejante al trabajo sobre gotas de mercurio realizado por Hauser (34), sería de gran interés informativo.

Cuando la vena se rompe dando una proyección desviada lateralmente, la prolongación de la vena "casi rota" forma un ángulo distinto con la horizontal según el potencial a que se encuentra, de acuerdo con la tensión superficial que viene determinada por aquél.

Al realizar una curva intensidad-potencial con una vena cortada se observan fenómenos interesantes, entre los que destaca la rotura de la curva para un determinado potencial.

Con esto queremos significar, que la curva se hace discontinua y que existe, entre dos valores del potencial, una región dentro de la cual no es posible obtener experimentalmente puntos de aquélla.

En las figuras 24 y 25 se han representado varias curvas de este tipo, I y II, obtenidas con el mismo electrólito, solución saturada de nitrato mercurioso en ácido nítrico 0,016 N (solución A).

Con intensidades crecientes, para un potencial aproximadamente de -550 milivolts., frente a calomelanos saturado, en esa solución A, cercanos al máximo electrocapilar, las intensidades y los potenciales saltan súbitamente a valores menores aquéllas y más negativos éstos.

El fenómeno inverso se produce al trazar la curva partiendo de intensidades elevadas y, por tanto, de potenciales fuertemente negativos. Esta curva de retroceso transcurre paralelamente por debajo de la obtenida con valores crecientes. (Fig. 25, curvas I y II).

En la figura 24, las curvas I y II se obtuvieron con un capilar de $0,0173$ cm. de diámetro, cortando la vena a una distancia de $8,7$ mm. de la boca del mismo, para presiones de mercurio de 30 y 20 cm., respectivamente.

Las III y IV fueron realizadas también con el mismo capilar a 7 cm. de presión, pero sin cortar la vena.

En la figura 25 se empleó otro capilar de $0,0168$ cm. de diámetro, cortando la vena a $2,6$ mm. del orificio de salida. Las curvas I y II fueron obtenidas en la misma solución A, con 30 y 20 cm. de presión de mercurio, a las que correspondían $8,85$ y $7,12$ cm² por segundo de superficie creada respectivamente.

Las IV y III fueron obtenidas a 30 cm. de presión en la solución A, antes citada, diluída 5 y 10 veces, respectivamente.

Es natural que las curvas I y II de la figura 24 transcurran por encima de la III, ya que la superficie creada es creciente con la presión de mercurio. (Ecuación 19).

Para un mismo potencial las intensidades deben ser proporcionales a las superficies creadas (Fig. 24), calculadas por la ecuación 18. Sin embargo, la relación $\frac{I}{S}$, vale para las curvas I, II y III, a -400 milivolts.

$1,0$, $1,15$ y $0,51$, respectivamente.

Estos resultados indican que el consumo de cargas eléctricas por unidad de superficie creada, es aproximadamente el doble en las I y II que en la III, lo cual, unido al transcurso anormal de las dos primeras, nos hace pensar que en ellas, por efecto del corte de la vena, se origina una superficie creada adicional variable que, expuesta a la acción eléctrica de interfase, da lugar a la formación de doble capa adicional a la que se origina cerca de la boca del capilar.

Esto no sucede en venas libres, en las cuales la intensidad tiene un

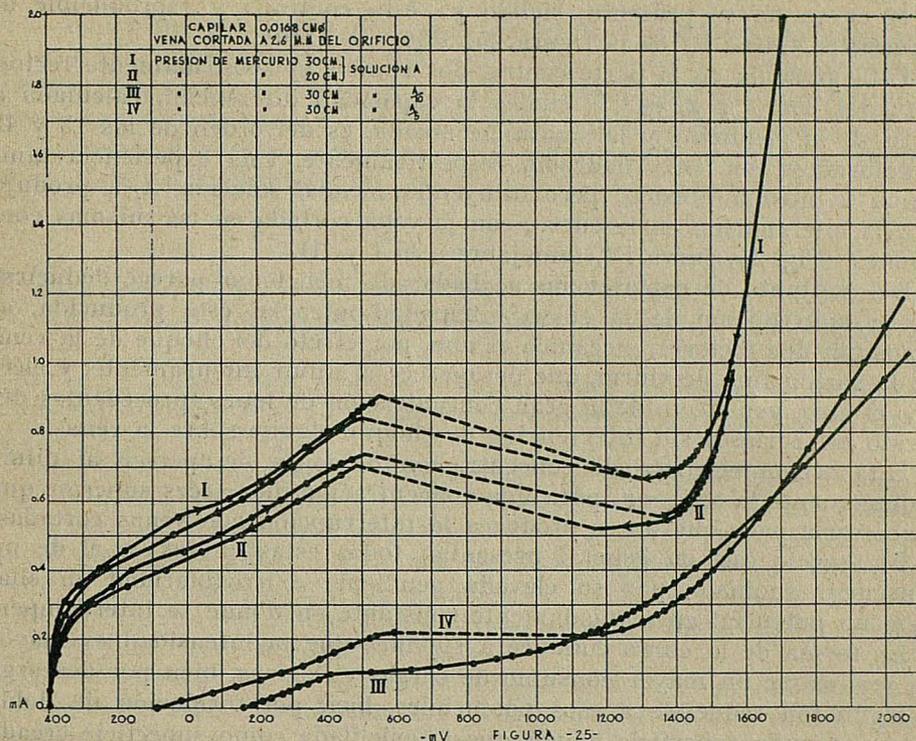


FIGURA -25-

valor que coincide con el que requiere la capacidad de la doble capa, como antes señalamos.

En cuanto a la interrupción de la curva podemos señalar que también se ha podido observar en otras experiencias con venas libres sin cortar por ningún obstáculo.

Esto sucedió con una vena producida por un capilar de 0,0168 cm. de diámetro, operando con un electrólito constituido por ácido nítrico 0,061 N, saturado de nitrato mercurioso.

La misma interrupción se sigue presentando al ir aumentando la presión de mercurio por encima del capilar, es decir, para mayor superficie creada por segundo y mayor longitud de vena, dentro de los límites de presión, 6 a 50 cm. de mercurio.

Existe en todos estos casos la misma rotura de la curva sin desplazamiento apenas de los potenciales de los puntos extremos en que se inicia y acaba la interrupción. Sucede aquí algo semejante a lo antes indicado para venas cortadas.

Sin embargo, en venas libres la rotura en la curva no se produce al diluir medianamente la solución. Es de señalar que esta misma interrupción se presenta para la misma concentración en venas cortadas.

En este caso, cuando la dilución es ya muy elevada, la interrupción

en la curva no se presenta, siendo ya ésta continua y reproducible al retroceder. (Curva III de la figura 25. Solución A/10).

Esta presenta en la parte central dos tramos aproximadamente rectos, marcados con 1 y 2, en los cuales la capacidad diferencial, calculada a partir de la pendiente y la superficie creada, es del orden de los 13 y 42 microfaradios por cm. cuadrado, respectivamente. Una experiencia también a la misma presión, pero diluyendo menos, solución A/5, produjo todavía interrupción en la curva, con la vena cortada en las mismas condiciones. (Fig. 25, curva IV, semejante a la I y II).

Del conjunto de experiencias acabadas de mencionar parece deducirse que la interrupción de la curva intensidad-potencial está producida, al menos por dos factores, mecánico el uno, por efecto del choque de la vena con la varilla fina de vidrio, que desaparece al diluir intensamente, y eléctrico el otro, por efecto de la gran concentración de iones (procedentes del nitrato mercurioso) sin intervención de choque alguno sobre la vena.

Esta acción eléctrica de concentración de iones desaparece al diluir medianamente la solución, para una concentración diez veces superior que la necesaria para que no se produzca la interrupción con venas cortadas.

El aspecto que en general presentan todas estas curvas es el de un transcurso anómalo, por su elevada pendiente e irregularidad en ella, hasta un potencial aproximadamente constante en donde se interrumpen.

La forma de la curva conduce a suponer que la intensidad es mayor por verificarse un mayor consumo de cargas eléctricas, bien por descarga de algún ión reducible a esos potenciales, bien por formación de doble capa sobre una superficie mayor que la calculada como superficie creada por la ecuación 18. (En las disoluciones utilizadas no se había eliminado el oxígeno).

Pudiera suponerse también que la interrupción y el transcurso anómalo de la curva es debido a la presencia de un máximo polarográfico en esta región de potenciales, atribuible a la sal mercuriosa o al oxígeno (43, 41, 10 y 55), pero la forma en que varían las intensidades no parece confirmarlo. (Hemos de señalar aquí que la presencia de máximos y sus características en el electrodo de vena no ha sido aún debidamente estudiada y que en electrodo de gotas es aún un fenómeno cuyas causas están poco conocidas).

La rotura de la curva podría explicarse suponiendo que la vena es llevada a una posición inestable a causa del corte producido en ella y de ser polarizada negativamente con intensidad cada vez mayor.

La rotura de la curva se produce, pues, al parecer, por una variación discontinua de la superficie del hongo al llegar al máximo electrocapilar, que adquiere los nuevos valores correspondientes al segundo tramo de la curva. La interrupción de ésta, al disminuir los valores del potencial, puede explicarse de un modo análogo.

Debemos hacer observar que en los dos casos la curva va a caer a un potencial más alejado del punto de partida que los que se pueden obtener, estables, en la curva de dirección opuesta.

El fenómeno que apuntamos aquí no ha sido debidamente estudiado por nosotros, pero parece ser que está relacionado con otro, observado repetidas veces en nuestras experiencias, que demuestra que la longitud de la vena crece fuertemente en la región de un máximo polarográfico.

Se pueden obtener en este caso curvas electrocapilares de venas con dos mínimos de longitud diferentes.

DETERMINACION DE MAXIMOS ELECTROCAPILARES Y CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA EN SOLUCIONES EXENTAS DE OXIGENO

Hemos realizado una serie de investigaciones dedicadas al estudio de curvas intensidad-potencial, en diferentes soluciones de electrólitos, exentas totalmente de oxígeno.

Estas medidas estuvieron encaminadas a la determinación de la capacidad diferencial de la doble capa, por el estudio analítico de la pendiente de la curva en cada punto, curva derivada, y a la vez, para medir el potencial correspondiente al máximo electrocapilar de dichas soluciones, frente al electrodo saturado de calomelanos.

En las curvas intensidad-potencial los potenciales los hemos referido, en general, al citado semielemento tipo.

En las condiciones de operación, el potencial del máximo electrocapilar corresponde, como se sabe, al de la vena en circuito abierto, eléctricamente aislada, "0". Este valor coincidió siempre, dentro de los errores experimentales, con el potencial determinado para el cero de las intensidades "0". La vena mostró en este punto aproximadamente su mínimo de longitud.

El aparato utilizado en estas experiencias es el indicado en la figura 3. El funcionamiento y características del mismo ya fué descrito con anterioridad.

La medida de intensidades se realizó mediante un microamperímetro Cambridge, previamente comprobado, que medía ± 50 microamperios con precisión de $\pm 0,5 \mu$ a. Dicho aparato de medida fué usado también shuntado al doble con error no superior al 1 %.

Se empleó además en otras ocasiones un microamperímetro nacional B. M. B., contrastado previamente, que medía 100μ a en toda la escala. Este aparato de medida shuntado nos permitió llevar las curvas, en casos excepcionales, hasta los 200 y 400μ a. El error debido a este concepto no era superior en ningún caso al 1 % relativo.

Las F. E. M. fueron determinadas mediante un sistema Poggendorf, ya citado, con un error máximo de ± 1 mv.

La superficie creada era determinada al final de cada experiencia en condiciones idénticas a las que regían durante la realización de la curva intensidad-potencial, con precisión superior al 1 %.

El mercurio utilizado era bidistilado y las soluciones de los electrólitos fueron hechas en agua también bidistilada.

Los electrólitos utilizados, así como los restantes productos disueltos, fueron tratados previamente para purificarlos lo más posible y eliminar de ellos cualquier traza de materia orgánica, aunque un tratamiento tan a fondo se demostró no era necesario ante los resultados observados en varias experiencias de contraste.

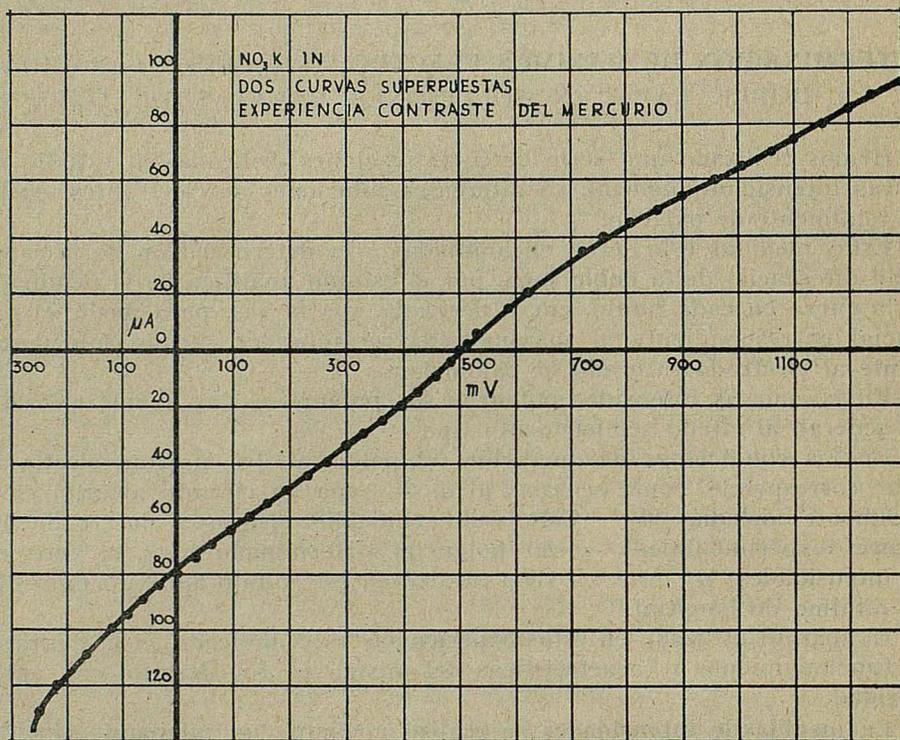


FIGURA -26-

El circuito eléctrico es, en esencia, el mismo que el representado esquemáticamente en la figura 4.

Del conjunto total de las experiencias llevadas a cabo, vamos a describir las realizadas con toda precisión en soluciones de distintos electrólitos, sales sódicas y potásicas, y al final, una realizada con cloruro potásico, saturado con alcohol octílico normal.

La técnica demostró ser menos precisa al utilizar soluciones poco conductoras, muy diluidas, especialmente por dificultad de la medida exacta de los potenciales en estas condiciones.

Por este motivo, la mayor dilución a que hemos operado ha sido $\frac{1}{0,01}$

Molar, aunque en soluciones de electrólitos buenos conductores se puede rebasar esta dilución.

PARTE EXPERIMENTAL

En primer término, vamos a referirnos a una de las experiencias de contraste realizada con mercurio bidestilado, destilado nuevamente dentro del mismo aparato, y con mercurio bidestilado introducido directamente en el capilar y depósito superior.

La experiencia se realizó con nitrato potásico 1 M. Se empleó idéntico tratamiento y procedimiento operativo en ambos casos.

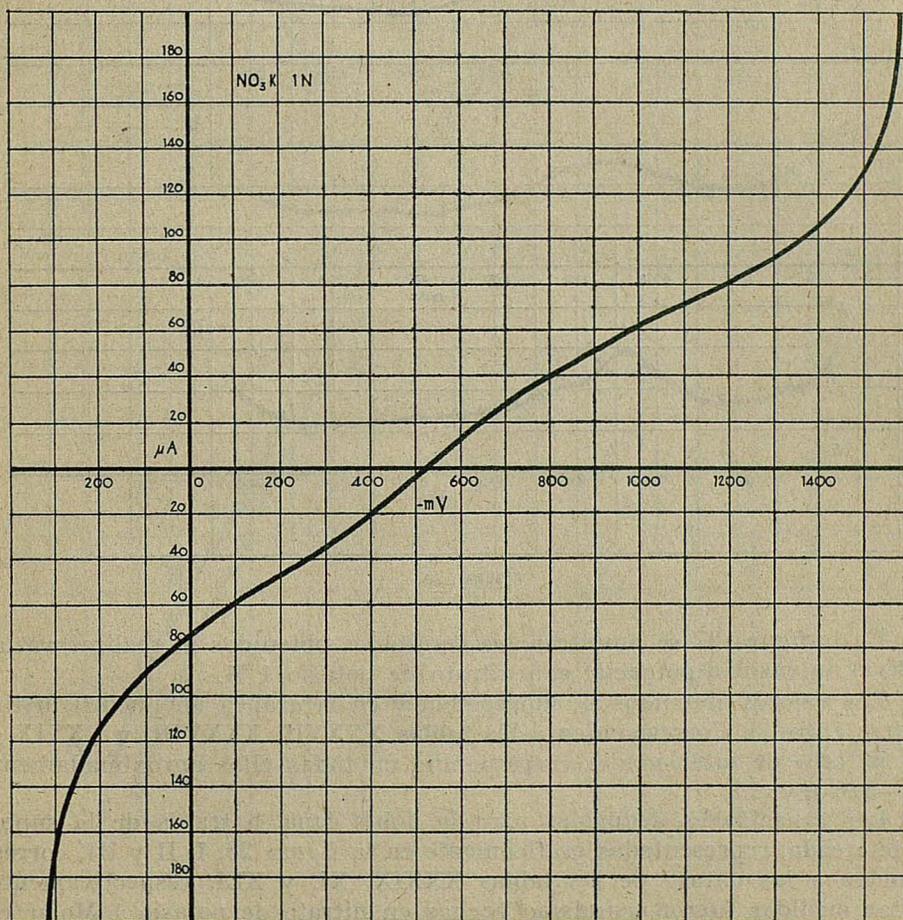


FIGURA -27-

El resultado fué la superposición total de las dos curvas intensidad-potencial obtenidas en uno y otro caso.

La gráfica que muestra la figura 26, construída con puntos de las dos determinaciones, conduce, como puede verse, a una sola curva.

Como anteriormente indicamos, este resultado fué de un gran valor práctico, pues nos permitió introducir directamente mercurio bidesulfado para las operaciones posteriores, simplificando grandemente la técnica operativa.

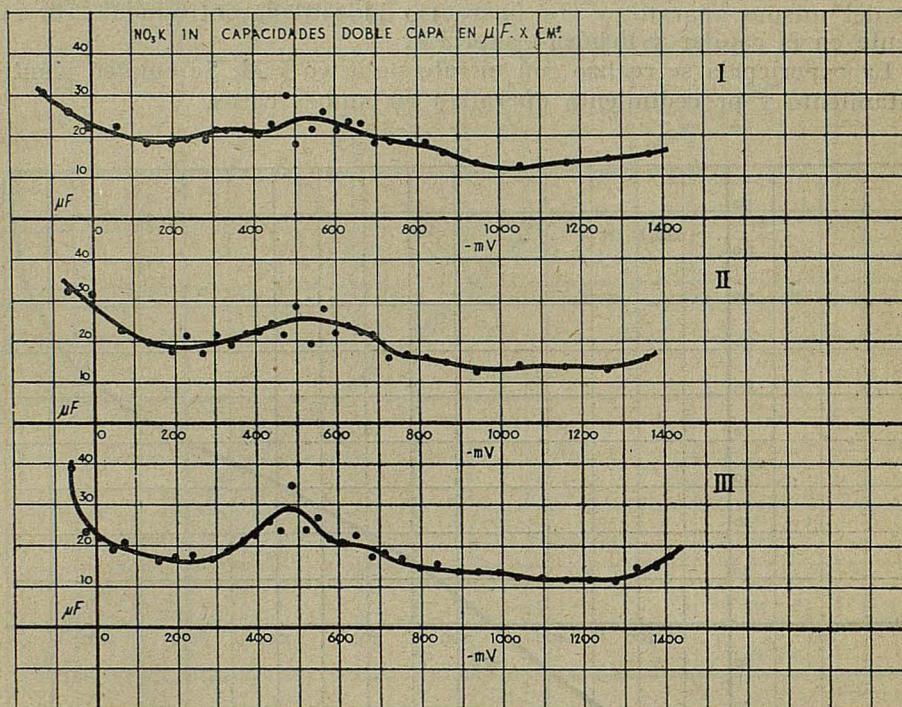


FIGURA -26-

En la figura 27 se muestran los resultados obtenidos al realizar varias curvas intensidad-potencial con nitrato de potasio 1 M.

Los valores obtenidos se superponen y en la gráfica no pueden distinguirse entre sí. Corresponden a las tablas XXXVII, XXXVIII y XXXIX.

El cero de intensidades correspondía en todas ellas aproximadamente a $-520 \text{ mv} \pm 2$.

Las capacidades deducidas para la doble capa, a través de la superficie creada, representadas gráficamente en la figura 28, I, II y III, corresponden a los datos de las tablas XXXIX, XL y XLI, respectivamente. Estas medidas fueron asimismo hechas en nitrato de potasio 1 Molar en experiencias espaciadas.

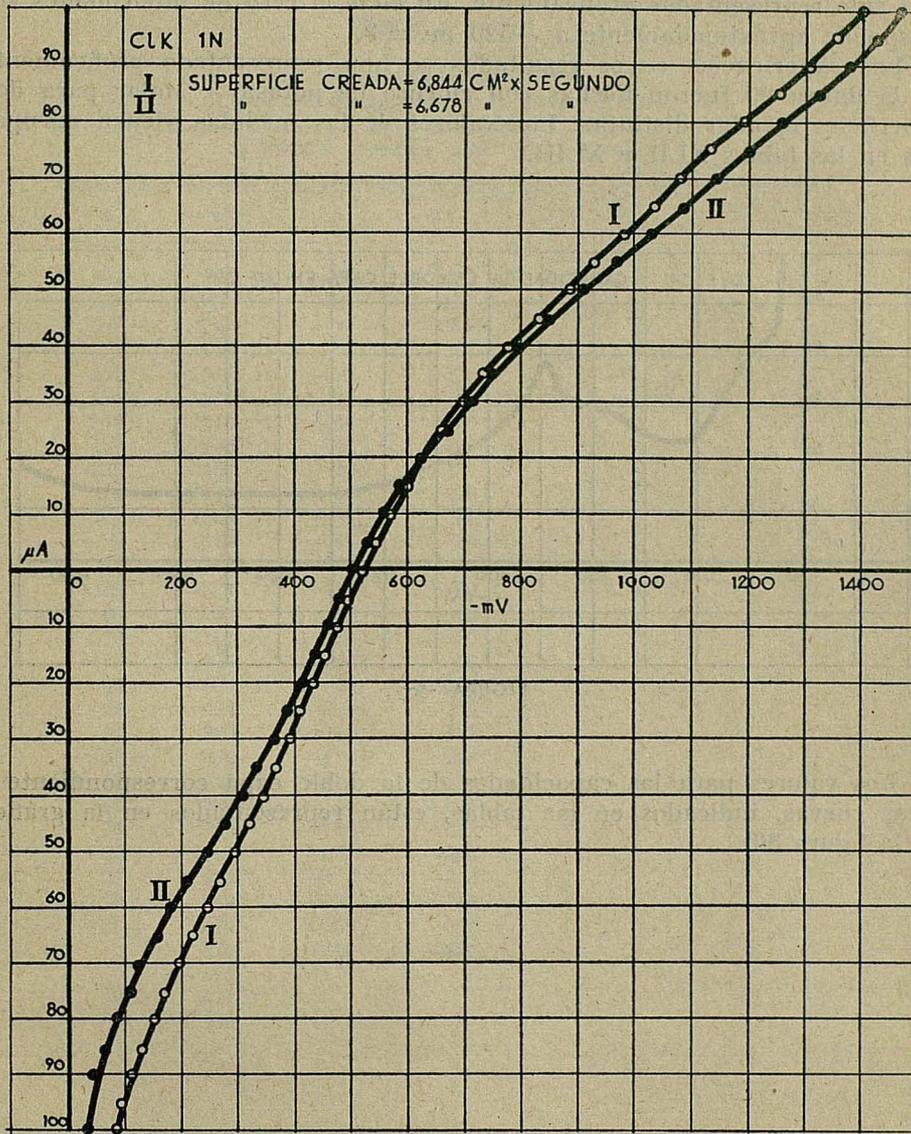


FIGURA -29-

Los resultados son concordantes entre sí dentro del error debido al método de determinación analítica de la derivada. Las curvas intensidad-potencial correspondientes a los datos de las tablas XXXIX, XL₁ y XLI, no han sido representadas gráficamente. En ellas el cero de intensidades corresponde aproximadamente a $-520 \text{ mv} \pm 2$.

Las experiencias cuyos resultados se han representado gráficamente en la figura 29 fueron hechas con cloruro de potasio 1 Molar para dos superficies creadas distintas. Los valores de las medidas vienen agrupados en las tablas XLII y XLIII.

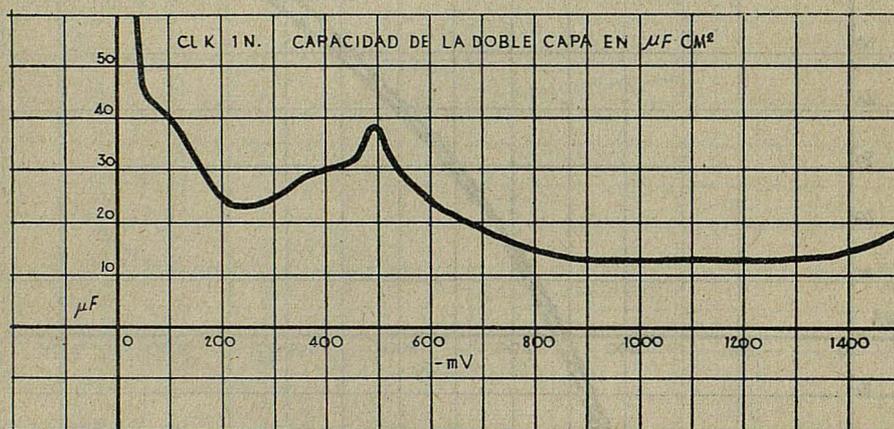


FIGURA -30-

Los valores para las capacidades de la doble capa correspondiente a estas curvas, indicados en las tablas, están representados en la gráfica de la figura 30.

TABLA XXXVII

Nitrato potásico, 1 N
 Corriente de hidrógeno: 1 hora en frío
 ½ hora hirviendo
 Superficie creada = 6,765 cm² segundo

μ A	-mV	μ A	-mV	Capacidad en microfaradios por cm ²
200	1578	-10	456	
190	1572	-15	422	(0 a -500 mV) = 18,4
180	1568	-20	396	
170	1560	-25	364	(-500 a -600) = 23,9 mV
160	1546	-30	326	
150	1526	-35	284	(-700 a -1300 mV) = 14,6
140	1516	-40	250	
130	1500	-45	204	
120	1460	-50	164	
110	1410	-55	126	
100	1360	-60	84	
95	1320	-65	50	
90	1278	-70	20	
85	1232	-75	-10	
80	1180	-80	-40	
75	1138	-85	-70	
70	1076	-90	-96	
65	1024	-95	-120	
60	968	-100	-150	
55	924	-110	-192	
50	880	-120	-224	
45	840	-130	-250	
40	796	-140	-266	
35	748	-150	-282	
30	712	-160	-298	
25	670	-170	-306	
20	640	-180	-316	
15	610	-190	-322	
10	576	-200	-326	
5	546			
0	514			
-5	486			

TABLA XXXVIII

Nitrato potásico, 1 N
Corriente de hidrógeno: 1 hora en frío
 $\frac{1}{2}$ hora hirviendo
Superficie creada = 6,678 cm² segundo

μ A	-mV	Capacidad diferencial doble capa en μ F cm ²
100	1390	
95	1344	
90	1300	
85	1258	r a m a p o s i t i - v a = 18,5
80	1206	
75	1144	
70	1100	
65	1040	
60	994	Max. electroca- pilar = 23,9
55	944	
50	894	
45	850	
40	796	r a m a n e g a t i - v a = 14,5
35	760	
30	716	
25	680	
20	640	
15	616	
10	584	
5	554	
0	520	
-5	486	
-10	460	
-15	436	
-20	400	
-15	436	
-20	400	
-25	366	
-30	332	
-35	296	
-40	258	
-45	220	
-50	164	
-55	130	
-60	90	
-65	58	
-70	22	
-75	-10	
-80	-100	
-90	-160	
-100	-216	

TABLA XXXIX

Nitrato potásico, 1 N
Corriente de hidrógeno: 1 hora en frío
 $\frac{1}{2}$ hora hirviendo
Superficie creada = 6,678 cm² segundo

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
100	1404	100	15,92
90	1310	106	14,98
80	1210	114	14,12
70	1104	108	13,12
60	990	46	13,85
50	882	40	16,26
45	836	40	18,70
40	796	40	18,70
35	756	40	18,70
30	716	32	18,70
25	676	28	23,40
20	644	34	26,75
15	616	28	22,00
10	582	34	26,75
5	554	40	22,00
0	520	24	18,71
-5	480	32	31,19
-10	456	36	23,40
-15	424	34	20,79
-20	388	34	22,00
-25	354	34	22,00
-25	354	34	22,00
-30	320	38	22,00
-35	286	38	19,80
-40	248	40	19,80
-45	210	80	18,71
-50	170	66	18,70
-60	90	66	22,68
-70	24	56	22,68
-80	-42	48	26,85
-90	-98		31,20
-100	-146		

TABLA XL

Nitrato de potasio, 1 N
 Corriente de hidrógeno: 1 hora en frío
 1 hora hirviendo
 Superficie creada = 6,678 cm² segundo

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
100	1400	90	16,60
90	1310	108	13,85
80	1208	104	14,38
70	1098	114	13,13
60	984	100	14,95
50	884	49	15,28
45	835	45	16,62
40	790	44	17,00
35	746	46	16,26
30	700	32	22,65
25	668	32	22,65
20	636	30	24,95
15	606	32	22,65
10	574	26	28,90
5	548	38	19,70
0	510	26	28,80
-5	484	32	22,65
-10	452	30	24,95
-20	390	32	22,65
-15	422	32	23,65
-20	390	32	22,65
-25	358	38	19,70
-30	320	34	22,00
-35	286	42	17,81
-40	244	34	22,00
-45	210	40	18,70
-50	170	74	20,20
-60	96	66	22,68
-70	30	70	
-80	-40	46	32,55
-90	-86	46	32,55
-90	-86	46	32,55
-100	-132	46	32,55

TABLA XLI

Nitrato de potasio, 1 N.
 Corriente de hidrógeno: 3 horas en frío
 2 horas hirviendo
 Superficie creada = 6,678 cm² segundo

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
100	1441	42	17,82
95	1939	49	15,28
90	1350	48	15,61
85	1302	60	12,48
80	1242	61	12,28
75	1242	61	12,28
75	1181	58	12,90
70	1123	57	13,12
65	1066	57	13,12
60	1013	53	14,12
60	1013	53	14,12
55	962	51	14,40
50	910	52	14,12
45	864	46	16,29
40	815	49	15,28
35	770	45	16,62
30	731	39	19,20
25	690	41	18,25
20	658	32	23,40
15	623	35	21,40
10	590	33	22,65
5	563	27	27,70
0	533	30	24,95
-5	502	21	35,65
-10	472	30	24,95
-15	444	28	26,75
-20	409	35	21,39
-25	375	34	22,00
-30	341	38	19,70
-35	303	43	17,40
-40	260	40	18,72
-45	220	41	18,25
-50	179	44	17,00
-55	135	41	18,25
-60	94	35	21,40
-65	59	38	19,70
-70	21	33	22,65
-75	-12	32	23,40
-80	-44	19	39,40
-85	-63	17	44,1
-90	-80	12	62,40
-100	-108		

TABLA XLII

Cloruro de potasio 1 N.
Corriente de hidrógeno: 2 horas hir-
viendo.
Superficie creada = 6,678 cm² × seg.
O_{CA} = -528 mV.
O_{CC} = -526 mV.

μA	-mV	dmV	μF por cm ²
100	1472	46	16,3
95	1426	49	15,3
90	1377	54	13,9
85	1323	67	11,2
80	1256	53	14,1
75	1203	61	12,4
70	1142	59	12,7
65	1083	58	12,9
60	1025	57	13,1
55	968	59	12,7
50	909	57	12,7
45	850	45	13,1
40	793	46	16,1
35	748	45	16,3
30	702	32	16,6
30	702	32	16,6
25	657	36	23,4
20	625	31	20,8
15	589	28	24,1
10	558	27	26,8
5	530	20	27,8
0	503	20	37,4
-5	483	23	37,4
-10	463	25	32,6
-15	440	25	39,9
-20	415	28	29,9
-25	390	24	26,8
-30	362	28	31,2
-35	338	30	26,8
-40	310	32	24,9
-45	280	32	23,4
-50	248	36	23,4
-55	216	20	20,8
-60	180	35	37,4
-65	160	19	21,4
-70	125	18	39,3
-75	106	18	41,5
-80	88	17	41,5
-85	70	13	44,0
-90	53	12	115,
-100	40		

TABLA XLIII

Cloruro de potasio 1 M.
Corriente de hidrógeno: 2 horas hir-
viendo.
Superficie creada = 6,844 cm² seg.
O_{CA} = -520 mV.
O_{CC} = -520 mV.

μA	-mV	dmV	μF por cm ²
100	1403	45	16,25
95	1357	45	16,25
90	1310	53	13,80
85	1257	64	11,42
80	1195	60	12,20
75	1137	56	13,06
70	1079	43	17,00
65	1019	54	13,54
60	980	55	13,30
55	925	40	18,30
50	885	55	13,30
55	830	25	14,05
40	778	45	16,25
35	733	38	19,25
30	695	37	19,78
25	658	36	20,30
20	622	22	33,25
15	600	30	24,40
10	570	27	27,10
5	543	23	31,80
0	520	25	29,25
-5	495	19	38,42
-10	476	25	29,25
-15	451	18	40,00
-20	433	23	31,80
-25	410	19	38,50
-30	391	24	30,50
-35	367	25	29,25
-40	342	21	34,80
-45	321	22	33,30
-50	299	31	23,60
-55	268	23	31,80
-60	245	20	36,80
-65	225	27	27,10
-70	198	24	30,50
-75	164	21	34,80
-80	153	18	40,60
-85	135	22	33,30
-90	113	15	48,70
-95	98	10	73,10
-100	88		

Las curvas correspondientes a la figura 31, I y II, se refieren a dos curvas intensidad-potencial realizadas con soluciones de sulfato de sodio, 1 Molar y 0,01 M respectivamente. Los valores numéricos se indican en las tablas XLIV y XLV. Las superficies creadas fueron 6,182 y 4,410 cm² por segundo, respectivamente. El valor del potencial para el cero de intensidades es en ellas aproximadamente igual a -442 mV ± 2.

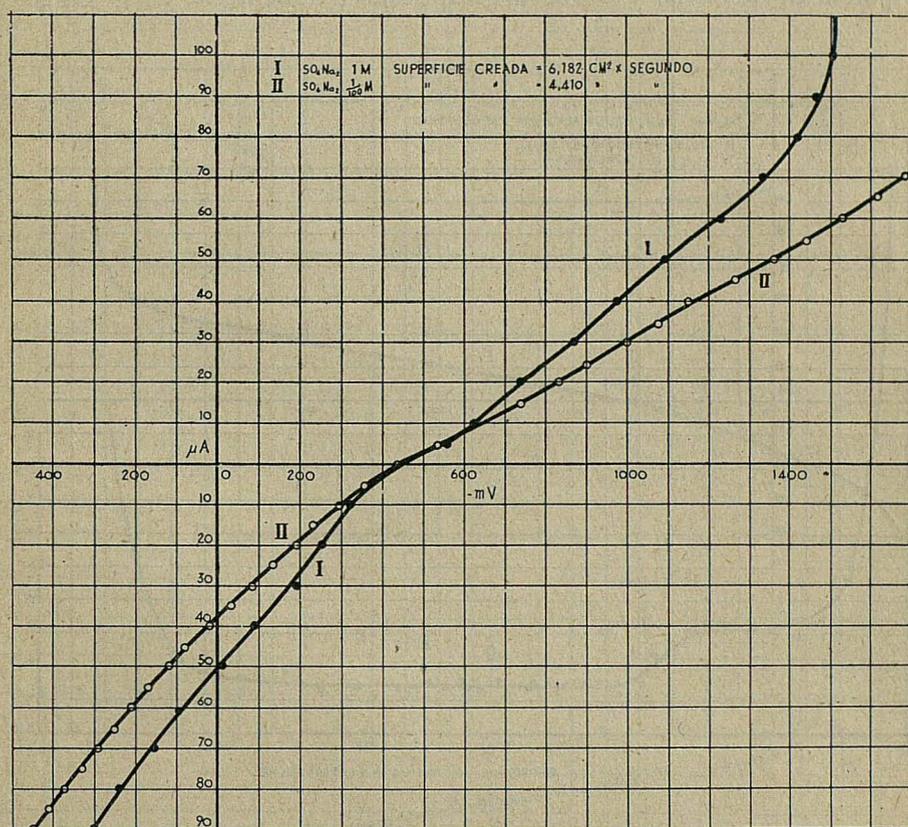


FIGURA 31-

En la figura 32 se ha representado una curva intensidad-potencial obtenida con sulfato de sodio 0,01 Molar.

La II de la misma figura indica los valores de la capacidad. La superficie creada fué de 6,17 cm² por segundo. Los resultados numéricos se agrupan en la tabla XLVI. El máximo electrocapilar, cero de intensidades, corresponde al potencial de -428 mV ± 2.

La figura 33 muestra dos curvas. La I es la correspondiente a los valores de la intensidad y el potencial obtenidos con solución 1 Molar de cloruro de sodio. El cero de intensidades está situado a -530 mV ± 2.

Las capacidades deducidas por derivación se muestran en la curva II. Los resultados numéricos se indican en la tabla XLVII.

Otras curvas intensidad-potencial y sus derivadas correspondientes, valores de las capacidades, se han representado gráficamente en la figura 34. Las curvas I y II son de intensidad-potencial para cloruro de sodio 0,1 y 0,01 M, respectivamente. Los valores numéricos vienen agrupados en las tablas XLVIII y XLIX. El cero de intensidades en ellas corresponde a un potencial de -466 y -452 mV ± 2 , respectivamente.

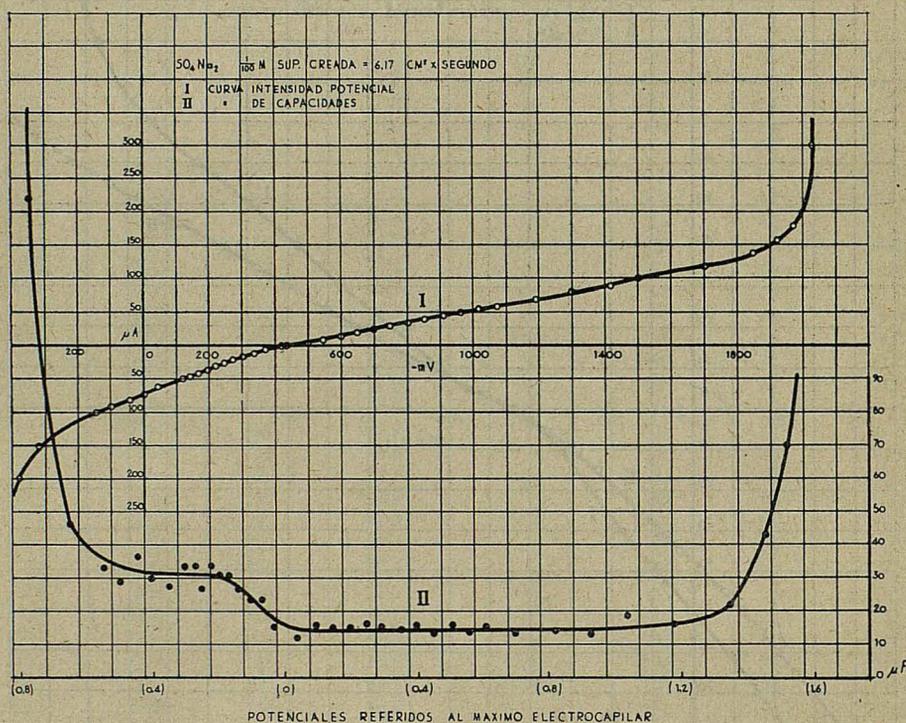


FIGURA -37-

La curva III se realizó con solución 0,1 M de cloruro de sodio, pero sin eliminar el oxígeno. El cero de intensidades en esta ocasión está situado en un potencial de -180 mV ± 2 .

Las curvas IV y V representan las capacidades correspondientes a las I y II, respectivamente. Datos de las tablas XLVIII y XLIX.

En la figura 35 hemos representado los valores obtenidos con fluoruro de sodio a distintas concentraciones 1, 0,1 y 0,01 Molar, respectivamente.

La curva para la solución 0,001 Molar no ha sido representada debido a la menor precisión de medida de los potenciales.

Los valores numéricos están agrupados en las tablas L, LI y LII, res-

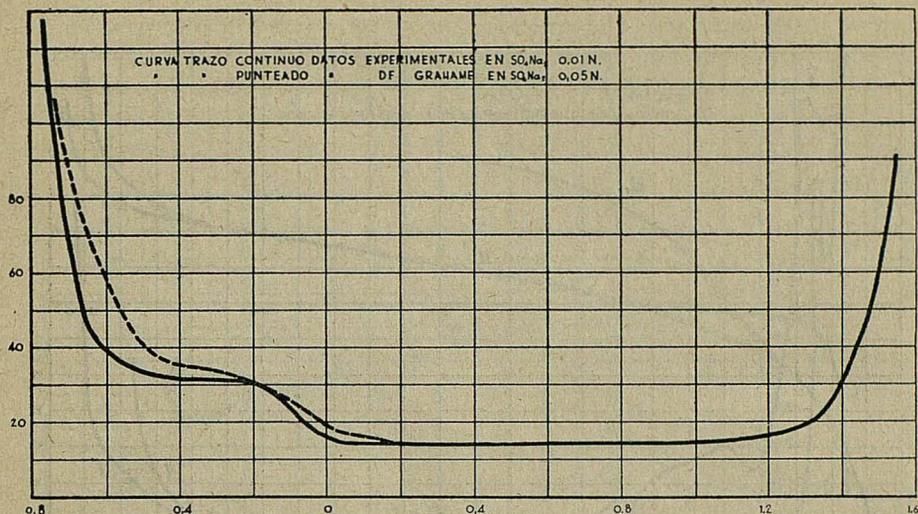


FIGURA -32- BIS-

pectivamente. El cero de intensidades en las I, II y III está situado, respectivamente, en ellas a -436 , -426 y -384 $mV \pm 2$.

Las capacidades deducidas correspondientes están representadas en las curvas IV, V y VI de la citada figura 35.

Finalmente mostramos representados gráficamente en la figura 36 los resultados obtenidos con el cloruro potásico 0,1 Molar y con esta misma solución saturada con alcohol octílico normal.

Las curvas I y II son valores de la intensidad y el potencial correspon-

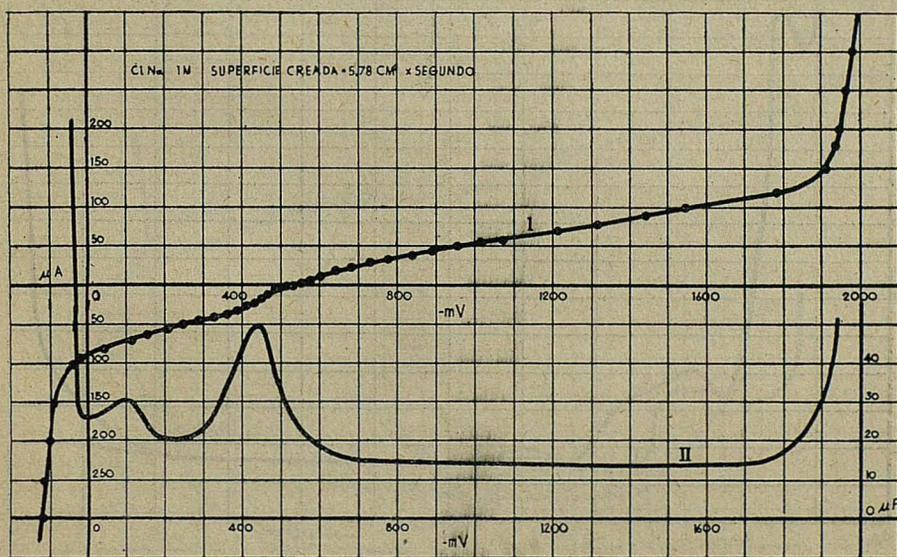


FIGURA -33-

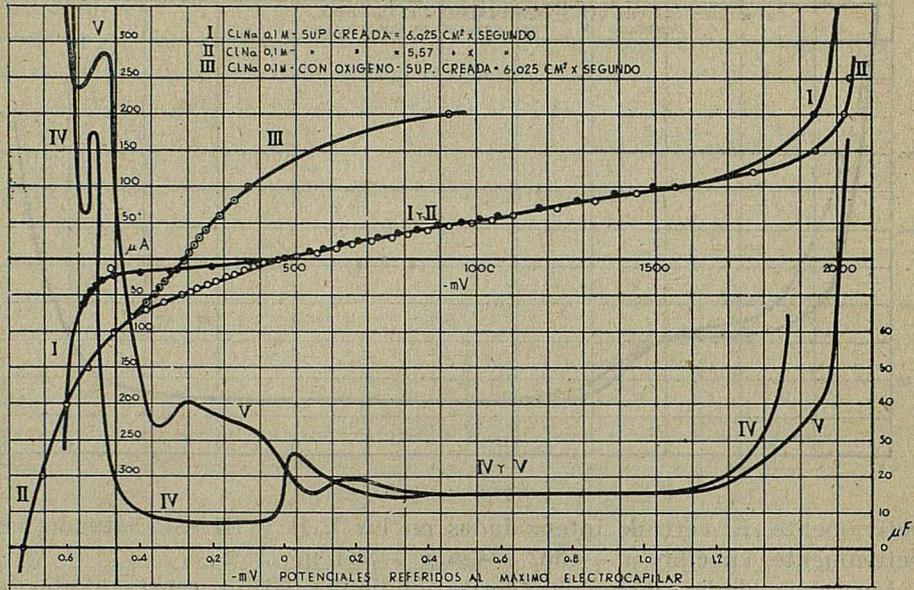


FIGURA - 34 -

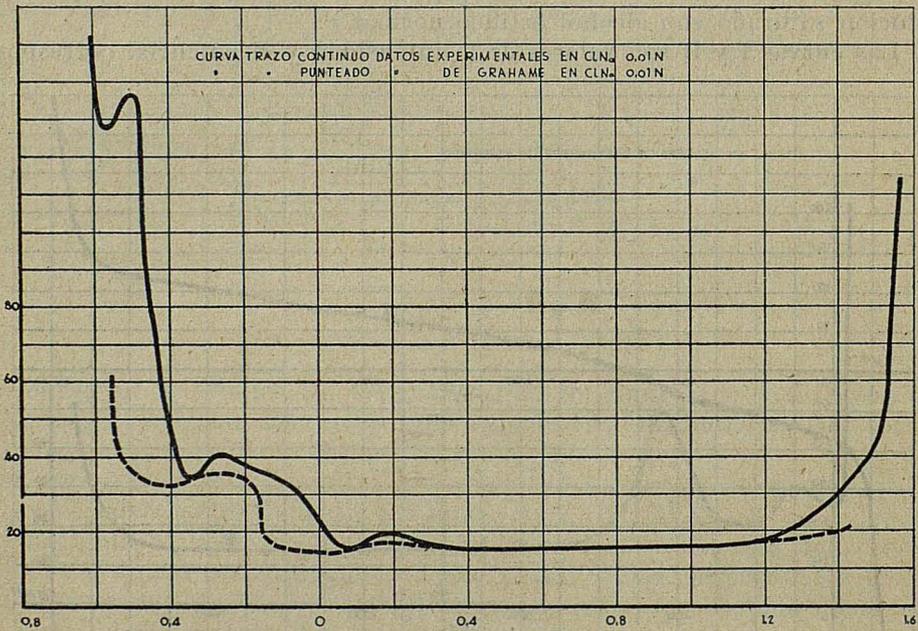


FIGURA - 34-BIS.

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

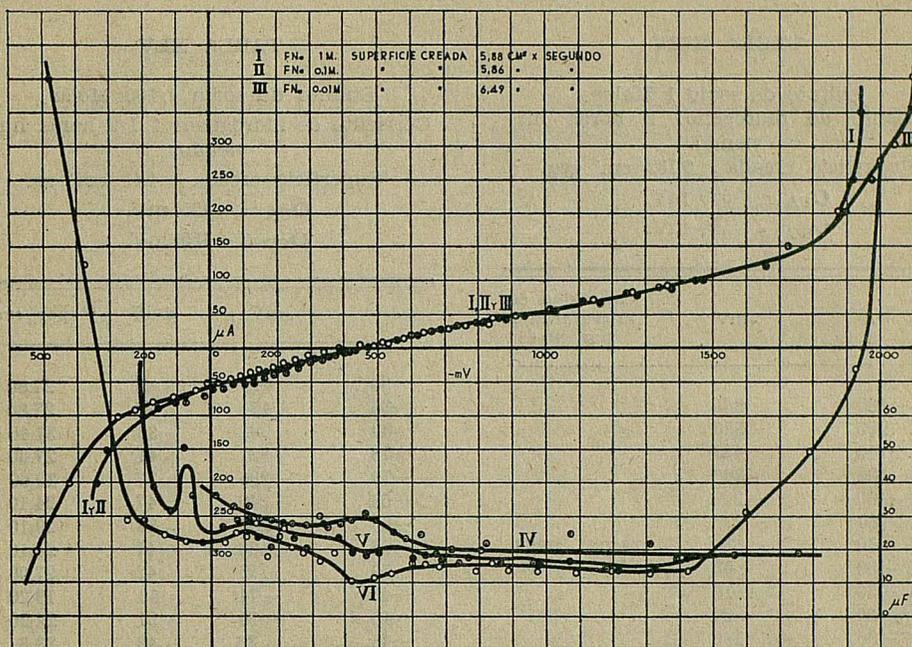


FIG. 35

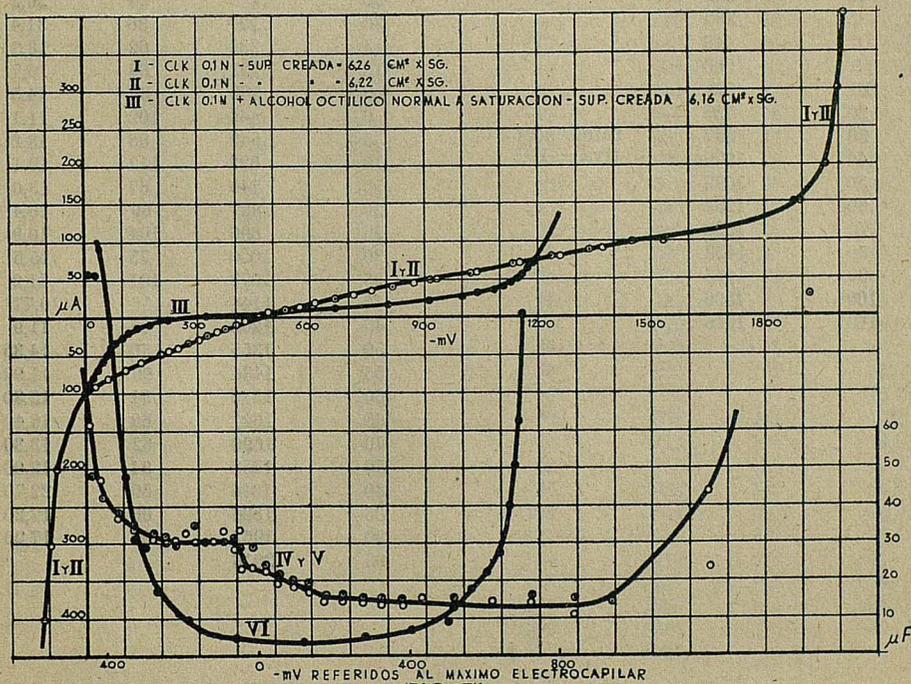


FIG. 36

TABLA XLIV

Sulfato de sodio 1 Molar
 Corriente de hidrógeno: 2 horas hir-
 viendo.
 Superficie creada = 6,182 cm² seg.
 O_{CA} = -550 mV.
 O_{CC} = -550 mV.

μ A	-mV	Capacidad en microfaradios por cm ²
-400	-865	
-200	-590	
-140	-488	
-100	-368	
-90	-300	
-80	-238	
-70	-154	rama nega-
-60	-98	tiva = 13,4
-50	-16	
-40	84	
-30	190	
-20	254	
-10	322	
-5	360	
0	448	
5	560	
10	624	
20	735	
30	857	rama posi-
40	970	tiva = 19,5
50	1092	
60	1232	
70	1338	
80	1422	
90	1466	
100	1506	
140	1616	

TABLA XLV

Sulfato de sodio 1/100 Molar.
 Corriente de hidrógeno: 1 1/2 horas hir-
 viendo.
 Superficie creada = 4,41 cm² sg.
 O_{CA} = -455 mV.
 O_{CC} = -455 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-90	-445	41	27,80
-85	-404	41	27,80
-80	-363	36	31,40
-75	-327	41	27,80
-70	-286	37	30,60
-65	-249	47	24,10
-60	-202	39	29,10
-55	-163	47	24,10
-50	-116	42	27,00
-45	-74	59	19,20
-40	-15	51	22,20
-35	36	48	23,8
-30	84	54	21,0
-25	138	56	20,2
-20	194	36	31,4
-15	230	62	18,3
-10	292	68	16,7
-5	360	80	14,5
0	440	102	11,1
5	542	86	13,2
10	628	112	10,1
15	740	87	13,0
20	827	69	16,4
25	896	104	10,9
30	1000	73	15,5
35	1073	101	11,2
40	1144	116	9,77
45	1260	95	11,9
50	1355	79	14,35
55	1434	96	11,90
60	1530	91	12,30
65	1621	69	16,40
70	1690	62	18,30
75	1752	94	12,00
80	1846	50	22,70
85	1896	66	17,20
90	1962	66	17,20
95	2016		

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

TABLA XLVI

Sulfato de sodio 1/100 Molar.
 Corriente de hidrógeno: 1 hora hir-
 viendo.
 Superficie creada = 6,17 cm² sg.
 O_{CA} = -428 mV.
 O_{CC} = -428 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-200	-375	56	144
-150	-319	174	46,50
-100	-145	49	33,10
-90	-96	56	38,95
-80	-40	44	36,80
-70	4	54	30,00
-60	58	58	27,90
-50	116	24	33,80
-45	140	24	33,80
-40	164	30	27,00
-35	194	24	33,80
-30	218	26	31,20
-25	244	26	31,20
-20	270	30	27,00
-15	300	34	23,80
-10	334	34	23,80
-5	368	60	15,60
10	542	51	15,90
15	593	53	15,40
20	646	48	16,90
25	694	52	15,60
30	746	54	15,00
35	800	50	16,20
40	850	59	13,70
45	909	50	16,20
40	850	59	13,70
45	909	50	16,20
50	959	57	14,20
55	1016	51	15,90
60	1067	117	13,80
70	1184	112	14,50
80	1296	119	13,60
90	1415	85	19,05
100	1500	198	16,40
120	1698	146	22,20
140	1844	75	43,20
160	1919	46	70,05
180	1965	59	329,
300	2024		

TABLA XLVII

Cloruro de sodio 1/100 Molar.
 Corriente de hidrógeno: 1 1/2 horas hir-
 viendo.
 Superficie creada = 5,78 cm² sg.
 O_{CA} = -530 mV.
 O_{CC} = -530 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-300	-119	5	1730
-250	-114	16	542
-200	-98	11	787
-150	-87	50	173
-100	-37	17	101,9
-90	-20	66	26,2
-80	-46	65	27,6
-70	11	55	31,5
-60	164	41	21,1
-55	205	40	21,6
-50	245	43	20,1
-45	288	39	22,2
-40	327	33	26,2
-35	360	25	34,6
-30	385	21	40,1
-25	406	23	27,6
-20	429	15	57,6
-15	444	17	50,8
-10	461	26	33,1
-5	487	27	32,0
0	530	23	37,6
10	573	29	29,8
15	444	17	50,8
20	640	40	21,6
25	680	51	17,0
30	731	49	17,7
35	780	60	14,4
40	840	52	16,3
45	892	60	14,4
50	952	62	13,9
55	1014	57	15,2
60	1071	143	12,1
70	1214	104	16,6
80	1318	125	13,8
90	1443	105	16,4
100	1548	234	14,8
120	1782	130	26,6
150	1912	27	195
180	1939	11	314
200	1950	18	480
250	1968	16	542
300	1984		

TABLA XLVIII

Cloruro de sodio 1/10 Normal.
Corriente de hidrógeno: 3 horas hir-
viendo.

Superficie creada = 6,025 cm² sg.

O_{CA} = -467 mV.

O_{CD} = -467 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-60	-89	9	99,6
-50	-80	9	118,5
-45	-71	7	33,0
-40	-64	10	51,8
-35	-54	16	27,9
-30	-38	32	11,8
-25	-6	70	9,6
-20	64	86	7,4
-15	150	112	8,5
-10	262	98	7,9
-5	360	105	26,9
0	467	31	22,4
5	498	37	19,3
10	535	43	19,3
15	578	43	17,3
20	621	48	14,5
25	669	57	14,8
30	726	56	15,1
35	782	56	14,8
40	838	55	13,4
45	893	62	15,4
50	954	54	17,6
55	1008	47	14,0
60	1055	119	15,7
70	1174	106	15,7
80	1280	101	14,4
90	1381	109	21,0
100	1490	398	166,0
150	1888	50	
200	1938		

TABLA XLIX

Cloruro de sodio 1/100 Normal.
Corriente de hidrógeno: 3 horas hir-
viendo.

Superficie creada = 5,57 cm² sg.

O_{CA} = -454 mV.

O_{CC} = -453 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-400	-254	52	338
-300	-202	64	281
-200	-138	71	126
-150	-67	65	138
-100	-2	4	76,5
-80	45	38	47,3
-70	83	52	33,5
-60	135	47	38,2
-50	182	22	40,8
-45	204	22	40,8
-40	226	28	32,0
-35	254	23	39,0
-30	277	26	34,5
-25	303	27	33,2
-20	330	25	35,9
-15	355	26	33,6
-10	381	31	31,0
-5	412	29	31,0
0	451	47	19,1
5	498	61	14,7
5	498	61	14,7
10	559	53	16,9
15	612	43	20,9
20	655	53	16,9
25	708	54	16,6
30	762	48	18,7
30	762	48	16,1
35	810	56	16,1
40	866	57	15,7
45	923	62	14,5
50	985	56	16,1
55	1041	61	14,7
60	1102	122	14,7
70	1224	109	16,4
80	1333	113	15,8
90	1446	109	16,5
100	1555	212	16,9
120	1767	173	31,1
150	1940	81	44,3
200	2021	15	111
250	2036		

CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA CON EL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO

TABLA L

Fluoruro de sodio 1 Normal.
Corriente de hidrógeno: 2 horas hir-
viendo.

Superficie creada = 5,88 cm² sg.

O_{CA} = -435 mV.

O_{CC} = -436 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-80	-80	55	36,4
-70	-25	55	36,4
-60	-30	60	33,4
-50	90	30	33,4
-45	120	34	29,4
-40	154	34	29,4
-35	188	37	27,0
-30	225	35	28,6
-25	260	36	27,8
-20	296	33	30,3
-15	329	37	27,0
-10	366	36	27,8
-5	402	34	29,4
0	436	32	31,3
5	468	34	29,4
10	502	48	20,8
15	550	42	33,8
20	592	40	25,0
25	632	51	19,6
30	683	49	20,4
35	732	56	17,8
35	732	56	17,8
40	788	44	22,7
45	832	62	16,2
50	894	120	16,6
60	1014	86	25,0
70	1100	136	14,7
80	1236	90	22,1
90	1324	115	17,4
100	1441	208	19,2
120	1649	187	18,1
150	1833	53	18,9
200	1911	22	
300	1933		

TABLA LI

Fluoruro de sodio 1/10 Normal.
Corriente de hidrógeno: 2 horas hir-
viendo.

Superficie creada = 5,88 cm² sg.

O_{CA} = -436 mV.

O_{CC} = -426 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-200	-248	28	304
-150	-320	111	76
-100	-209	44	38,6
-90	-165	53	32,1
-80	-112	32	51,5
-70	-80	78	21,8
-60	-2	62	27,4
-50	60	29	29,3
-45	89	29	29,3
-40	118	36	23,6
-35	154	41	20,8
-30	195	30	28,3
-25	225	36	23,6
-20	261	44	19,3
-15	305	45	18,9
-10	350	43	19,8
-5	393	33	25,8
0	426	46	18,5
5	472	46	18,5
10	518	50	17,0
15	568	50	17,0
20	618	42	20,1
25	660	54	15,7
30	714	54	15,7
35	768	49	17,3
40	817	58	14,7
45	875	59	14,4
50	934	93	18,3
60	1027	113	15,1
70	1140	120	14,2
80	1260	108	15,7
90	1368	87	19,5
100	1455		

TABLA LII

Fluoruro de sodio 1/100 Normal.
 Corriente de hidrógeno: 1 1/2 horas hir-
 viendo.
 Superficie creada = 6,49 cm² sg.
 O_{CA} = -424 mV.
 O_{CC} = -373 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-300	-524	96	160
-200	-428	146	105
-100	-282	52	29,6
-90	-230	52	29,6
-80	-178	61	25,2
-70	-117	67	23,0
-60	-50	68	22,7
-50	17	34	22,7
-45	52	30	25,7
-40	82	32	24,1
-35	114	36	29,6
-30	140	41	18,8
-25	181	31	24,8
-20	212	36	21,4
-15	248	39	19,7
-10	287	46	16,7
-5	333	40	19,25
0	373	69	11,1
5	442	64	12,0
10	506	57	11,5
15	563	47	16,4
20	610	48	16,0
25	658	51	15,1
30	700	46	16,7
35	755	55	14,0
40	810	46	16,7
45	856	54	14,3
50	910	112	13,7
60	1022	114	13,5
70	1136	105	14,7
80	1241	113	13,6
90	1354	110	14,0
100	1464	246	31,3
150	1710	156	49,4
200	1866	103	74,8
250	1969	57	135

TABLA LIII

Cloruro de potasio 1/10 Normal.
 Corriente de hidrógeno: 3 horas hir-
 viendo.
 Superficie creada = 6,26 cm² sg.
 O_{CA} = -464 mV.
 O_{CC} = -465 mV.

μ A	-mV	dmV	μ F por cm ²
-400	-112	22	726
-300	-90	29	798
-200	-70	67	238
-100	0	33	48,5
-90	30	38	42,1
-80	68	42	38,1
-70	110	46	34,8
-60	156	48	33,3
-50	204	25	32,0
-45	229	27	29,6
-40	256	25	32,0
-35	281	23	34,8
-30	304	26	30,8
-25	330	26	30,8
-20	356	26	30,8
-15	382	25	32,0
-10	407	28	28,5
-5	435	27	29,6
0	460	33	24,2
5	495	36	22,2
10	531	39	20,5
15	570	41	19,5
20	611	51	15,7
25	662	49	16,5
30	711	51	25,7
35	762	51	15,7
40	813	53	15,1
45	866	50	16,0
50	916	102	15,6
60	1022	114	14,0
70	1136	97	16,5
80	1233	105	15,2
90	1338	111	14,4
100	1449	502	19,1
200	1951	33	96,2
300	1984	21	484
400	2005		762

TABLA LIV

Cloruro de potasio 1/10 Normal.
Corriente de hidrógeno: 3 horas hir-
viendo.

Superficie creada = 6,22 cm² sg.

O_{CA} = -462 mV.

O_{CC} = -462 mV.

μA	-mV	dmV	μF por cm ²
-400	-101	12	1340
-300	-89	18	892
-200	-71	71	227
-100	-0	26	61,8
-90	26	34	47,2
-80	60	44	36,5
-70	104	46	34,0
-60	150	50	32,2
-50	200	26	30,9
-45	226	26	30,9
-40	252	24	33,5
-35	273	36	30,9
-30	302	26	30,9
-25	328	26	30,9
-20	354	24	33,5
-15	378	28	28,7
-10	406	34	33,5
-5	430	34	23,6
0	464	34	23,6
5	498	35	22,9
10	533	41	19,6
15	574	42	19,1
20	616	45	17,8
25	661	54	14,9
30	715	53	15,1
35	768	52	15,4
40	820	57	14,1
45	877	57	14,1
50	934	104	15,5
60	1038	122	12,2
70	1150	112	14,4
80	1262	115	14,0
90	1377	147	20,9
100	1524	366	44,0
200	1956	66	242
300	1988	32	502
400	2004		

TABLA LV

Cloruro potásico 0,1 N, saturado con al-
cohol octílico normal.

Corriente de hidrógeno: 1 hora hir-
viendo.

Superficie creada = 6,16 cm² sg.

O_{CA} = -310 mV.

O_{CC} = -307 mV.

μA	-mV	dmV	μF por cm ²
-100	5		
-90	6		101
-80	22	16	101
-70	38	16	101
-60	53	15	108
-50	62	9	180
-40	70	8	203
-35	80	10	81
-30	90	10	81
-25	103	13	62,5
-20	120	17	47,8
-15	145	26	31,3
-10	174	28	29,0
-5	221	47	17,3
0	325	81	10,0
5	482	157	5,18
10	665	183	4,44
15	804	139	5,80
20	914	110	7,40
25	1000	86	9,40
30	1045	45	18,0
35	1081	36	22,6
40	1110	29	28,0
45	1128	18	40,0
50	1144	16	50,8
55	1157	13	62,5
60	1166	9	90,5
65	1178	12	67,7
70	1188	10	81,2

dientes respectivamente a la citada solución sin alcohol octílico. Los resultados numéricos vienen indicados en las tablas LIII y LIV. Son, en realidad, dos curvas totalmente superpuestas en la figura. El cero de intensidades está situado a $-460 \text{ mV} \pm 2$.

Los valores correspondientes a las capacidades para las I y II vienen representados en las IV y V.

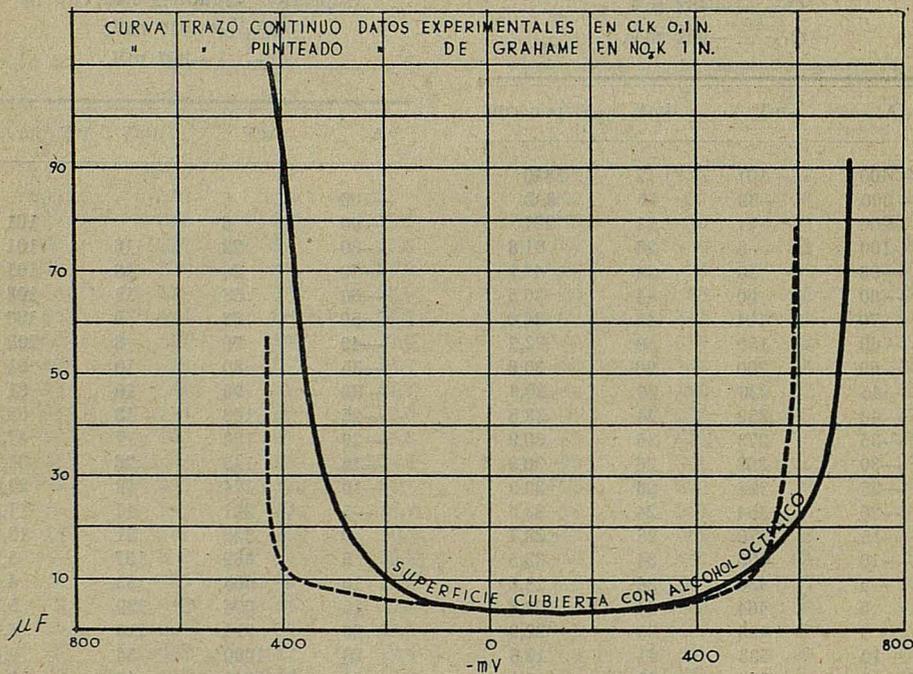


FIGURA -36- BIS.

En la III se representa la curva intensidad-potencial correspondiente a la solución saturada con alcohol octílico. Los resultados numéricos se indican en la tabla LV. El cero de intensidades está situado a $-315 \text{ mV} \pm 2$, aproximadamente. La curva de capacidades, correspondiente, curva VI, presenta dos máximos muy acusados a -1190 mV y a -50 mV , aproximadamente. En la figura la curva no se ha trazado más allá de estos potenciales.

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Conviene señalar, en primer término, que hemos prescindido de la necesidad de destilar mercurio purísimo dentro del mismo aparato para la realización de las experiencias.

La ventaja práctica, debida a este hecho, en cuanto a la técnica, ya fué señalada en otro lugar.

La reproducibilidad de las curvas intensidad-potencial es total. Los resultados que muestran las tablas XXXVII, XXXVIII y XXXIX y LIII y LIV, representadas en las figuras 27 y 36, son suficientemente convincentes.

Los errores en las medidas de capacidad (datos comparativos de la figura 28, para nitrato potásico normal) no son superiores a ± 2 microfaradios. La mayor parte de las discrepancias observadas al comparar estos resultados entre sí, es debida al método de cálculo usado para determinar la capacidad.

Analíticamente operamos con el cociente $\Delta Q/\Delta E$, incremento de carga por segundo, partido por incremento de potencial. Por tanto, los errores introducidos en esta determinación de la capacidad vienen condicionados, casi exclusivamente, por los correspondientes a la intensidad y al potencial, errores que, para cada dos puntos sucesivos pueden ser aditivos en su valor absoluto y conducir a otro mayor en la capacidad, la cual, sin embargo, como hemos dicho, resulta precisa siempre dentro de ± 2 microfaradios.

La superficie creada es constante y prácticamente no influye en el error de la determinación de las capacidades. (Ecuación 6).

En cuanto a la posición de los máximos electrocapilares, debemos señalar que las discrepancias con relación a la reproducibilidad son debidas en gran parte, al potencial de difusión muy difícil de determinar y reproducir en la interfase "solución de electrólito investigado, electrodo de calomelanos".

En las figuras 32 bis, 34 bis y 36 bis, se han comparado nuestros resultados con los indicados por GRAHAME (33) y (32) para el mismo electrólito.

En la figura 32 bis se representan nuestros resultados en la curva de trazo continuo para una solución 0,01 N de sulfato de sodio frente a los datos de GRAHAME para el mismo electrólito a la concentración 0,05 N. Los potenciales en ella aparecen referidos al del máximo electrocapilar de la primera solución. Las capacidades resultan prácticamente idénticas a lo largo de todos los potenciales.

Se observa únicamente una pequeña discrepancia en las capacidades para la rama positiva de la curva electrocapilar, potenciales positivos.

En la figura 34 bis se han comparado nuestros resultados con los citados por GRAHAME para una solución 0,01 N cloruro de sodio.

La concordancia es manifiesta especialmente en cuanto se refiere a la región de potenciales más negativos que el correspondiente al del máximo electrocapilar, frente al cual se han indicado las abscisas de la figura que mencionamos.

En la figura 36 bis hemos representado dos curvas de capacidades diferenciales de la doble capa, obtenidas con dos soluciones de electrólitos saturados con alcohol otilico normal:

La curva de trazo continuo ha sido realizada con ClK 0,1 N y corresponde a la VI representada en la figura 36. La marcada con trazo punteado ha sido realizado de acuerdo con los datos de GRAHAME para una so-

lución de nitrato potásico 1 N. Las dos curvas coinciden totalmente en la parte plana. La de cloruro de potasio está desplazada a la derecha unos 100 mV de acuerdo con el potencial correspondiente al máximo electrocapilar más negativo del cloruro de potasio.

Los potenciales están referidos al máximo electrocapilar del cloruro de potasio 0,1 N y corresponden a los indicados en la figura 36.

En la figura 35 las capacidades presentan un mínimo para el máximo electrocapilar, tanto más acentuado cuanto más diluida es la solución, de acuerdo con la teoría de STERN (71) para la doble capa.

El resto de las curvas de capacidades representadas demuestra una concordancia de nuestros resultados con los anteriormente obtenidos para esos mismos electrolitos por otras técnicas.

En cuanto a lo posición de los máximos electrocapilares, los potenciales correspondientes están totalmente de acuerdo con los indicados por GRAHAME (33) procedentes de medidas allí citadas.

CONCLUSIONES

1.^a Se describe una técnica mediante la cual es posible estudiar la mecánica del electrodo de vena de mercurio con fines polarográficos.

2.^a El gasto de mercurio permanece constante para una presión y unas características del sistema capilar dadas y es independiente del potencial de polarización.

3.^a Se determina para cada sistema capilar un valor mínimo reproducible de la presión de mercurio por encima de la boca del mismo, a partir del cual, tomado como cero, fluye mercurio por el capilar, contándose las presiones en forma de alturas sobre ese nivel.

4.^a El gasto y la velocidad de salida del mercurio son función lineal de la raíz cuadrada de la presión, para valores de ésta superiores a los 5 centímetros de mercurio.

$$G = R\sqrt{h} + T$$

5.^a La constante R de la expresión anterior es independiente de la presión e incluye un coeficiente k , característico de cada capilar e independiente de la presión, equivalente al coeficiente práctico del gasto.

6.^a Los valores de la constante anterior T , para cada capilar, están ligados a k por una relación del tipo $C = Tk^n$, siendo $n = 2$ ó $n = 3$ y C una constante que depende de las características del sistema capilar.

7.^a La vena de mercurio muestra una sección constante a partir de la salida del orificio capilar, hasta que se rompe de manera súbita dando lugar a un penacho de gotitas.

8.^a La longitud de la vena de mercurio a potencia constante es para cada capilar función lineal de la presión de mercurio:

$$L = Kh + U.$$

9.^a La constante K es característica de cada sistema capilar e independientemente de la presión y está relacionada con el coeficiente práctico del gasto k y con el diámetro del orificio capilar mediante una relación del tipo:

$$K' = \frac{K}{K^2 d^2}$$

siendo K' una constante general para todos los capilares.

10.^a La constante U , de la expresión anterior indicada en el apartado 9, está ligada a k por una relación del tipo $U' = Uk^3$, siendo U' característica del sistema capilar.

11.^a Se deduce para la longitud de la vena dentro de las condiciones de experiencia una relación con la velocidad de salida del mercurio del tipo:

$$L = aV^2 + bV + c$$

siendo a y b y c independientes de la velocidad en el intervalo considerado.

12.^a La longitud de la vena en función del potencial da una curva semejante a una parábola invertida más o menos achatada según las características del sistema capilar, correspondiendo el mínimo de longitud de la vena al máximo electrocapilar.

13.^a En ausencia de oxígeno el cero de intensidades en circuito abierto y en circuito cerrado coinciden con el mismo potencial que corresponde al mínimo de longitud de la vena y, por tanto, al máximo electrocapilar.

14.^a A efectos polarográficos se puede considerar, como superficie creada, exclusivamente la formada en la boca del capilar como consecuencia del flujo del mercurio.

15.^a Esta superficie creada resulta ser función lineal de la raíz cuadrada de la presión de mercurio:

$$S_c = A\sqrt{h} + B$$

16. Los coeficientes A y B de la expresión anterior son característicos de cada sistema capilar e independientes de presión de mercurio.

17.^a Los valores de la capacidad por centímetro cuadrado permanecen constantes, dentro del error de medida, para diferentes capilares y dentro de cada uno de ellos para distintas presiones y superficies creadas de mercurio.

18.^a La utilización de este electrodo de vena con un aparato no totalmente de vidrio, con partes de goma, no afecta la medida de capacidades, las cuales coinciden cuantitativamente con las obtenidas por otros procedimientos más exigentes en cuanto a la limpieza.

19.^a La doble capa eléctrica se forma sobre el mercurio, exclusivamente en una región muy próxima al orificio capilar, quedando eliminada la posibilidad de formación apreciable de ella en el extremo de la vena.

20.^a La superficie de la vena es idéntica desde el punto de vista electrocapilar a partir de una región muy próxima al orificio de salida del mercurio.

21.^a Con venas cortadas por un obstáculo se produce, para toda la serie de presiones de mercurio estudiada, una interrupción en la curva intensidad-potencial, resultando ésta discontinua y existiendo entre dos potenciales una región dentro de la cual no es posible obtener experimentalmente puntos de aquélla, para diluciones hasta 1/100 M.

22.^a Este mismo fenómeno se ha observado también en venas libres.

23.^a La longitud de la vena crece fuertemente en la región de un máximo polarográfico, obteniéndose en estos casos curvas electrocapilares para la vena con más de un mínimo de longitud.

24.^a Se describe una técnica operatoria que permite determinar con el electrodo de vena capacidades de la doble capa y potenciales de los máximos electrocapilares en soluciones exentas de oxígeno hasta concentraciones 1/1000 M.

25.^a Las capacidades obtenidas por este procedimiento coinciden cuantitativamente con los resultados anteriormente logrados por otras técnicas operatorias.

26.^a El error en la medida de capacidades, siguiendo el procedimiento analítico descrito, no es superior en ningún caso a ± 2 microfaradios.

27.^a Las capacidades para la doble capa obtenidas a diferentes concentraciones hasta 1/1000 M., están de acuerdo con la teoría actual de la electrocapilaridad.

28.^a El potencial de los máximos electrocapilares puede determinarse por este procedimiento en soluciones hasta 1/1000 M., en ausencia de oxígeno, con un error no superior de ± 5 milivoltios.

Madrid, diciembre 1949.

Instituto de Química-Física
A. de G. Rocasolano del C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

1. E. Baars. Ber. Ges. Förd. Naturwiss. Marburg, 63, 213 (1928).
2. Barclay y Butler, Trans. Faraday Soc. Enero 1940.
3. Bikerman. — Z. Physik. Chem. 63, 378, (1933).
4. Phil Mag. 33-384, (1942).
5. Benhoeffler y Otto. Z. Physik. Ch. 186, 248, (1940).
6. Borissova y Proskurnin, Acta Physicochim. U. R. S. S. 4-819 (1936).
7. Bowden y Rideal, Proc. Roy. Soc. (Londres). A-120, 59, (1928).
8. Bowden. Proc. Proc. Roy. Soc. 120A, 59, 80 (1928); 128A, 317, (1930).
9. Brandes, Z. physikal. chem. 122A, 97 (1929).
10. Bridcka, id., id., id., 8, 419, (1938).
11. Chapman. Phil. Mag. 25-475 (1913).
12. Craxford y Gatty Phil, Mag. 25, -1041, (1938).
13. Erdey-Gruz y Kromerey, Z. Physik. Chem. 157, A, 213, (1931).
14. Erdey-Gruz y Volmer, Z. physikal. chem. 150A. 203 (1930).
15. Erdey-G. Szarvas, Z. Physik. Chem. A-177, 277 (1936).
16. Evans, Analyst, 61-389 (1935).
17. Eversole y Estee. J. of Chem Phys. 47, 156 (1943).
18. Experimental Electronics, pág. 32 Müller. Gattman Droz. Prentice Hall Inc. Ed. N. Y. 1946.
19. Frumkin, Trans. Faraday. Soc. 36-117 (1940)).
20. Frumkin. Z. phisykal. chem. 103, 55 1923.
21. Frumkin. Z. f. Phisikal. Chem. 103-55 (1923).
22. Frumkin. Trans. Far. Soc. 36-117 (1939).
23. Gorodezkaya y Frumkin, Acta Physicochim, 9,45 (1938).
24. Gorodezkaya y Frumkin. Comp. rend. Acad. Sci. U. R. S. S. 18, 639 (1938).
25. Gouy. Ann. Chim. phys. (7) 29, 145 (1903).
26. Gouy. J. de Physique (4) 9-457 (1910).
27. Gouy Annales de Phisique, 7-129 (1917).
28. Gouy Ann. Chim. Phys. (8) 8-219 (1906).
29. Gouy Ann. Chim. Phys. (8) 9-75 (1906).
30. Gouy Ann. Chim. Phys. (9) 7-129 (1917).
31. Grahame, J. Am. Chem. Soc. 63-1207 (1941).
32. Grahame, J. Am. Chem. Soc. 68-301 (1946).
33. Grahame. Chem. Rev. 41-441 (1947).
34. Hauser. J. Phisical. Chem. 973 (1936).
35. Helmholtz. Monats. Preuss. Akad. Sci. Nov. 1881; Wied. Ann. 7-337 (1879).
36. Helmholtz. Wiss. Abhand. I-396.
37. Herzfeld. Phys. Z. 21-28 (1920).
38. Hetlich, D. R. P. 723-185, 11 junio 1942.
39. Heyrovsky y Foretj, Z. Physik. Ch. 193, 77 (1943).
40. Heyrovsky y Müller. Collee C. Z. R. Ch. Chem. 492-13 (1948).
41. J. Heyrovsky y Dillinger. Collee C. Z. R. Ch. Chem. 2-626 (1930).
42. Ilkovic. Coll. Czech. Chem. Commun. 3, 170 (1936).
43. Ilkovic. Collec. Czecho. Comm. 4-480 (1932).
44. Kahan. ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 549 (1942).
45. Knobe, J. Am. Chem. Soc. 46-2613 (1924).
46. Krüger, Z. physik. Chem. 45-1 (1903).
47. Krüger-Kromreich, Z. Elektrochem, 19-617 (1913).
48. Krüger. Ann. d. Phys. (4), 21-701 (1906).
49. Krüger, Z. Elektrochem. 19, 620 (1913).

50. Kruyt y Overbeck *Trans. Far. Soc.* 36, 110 (1939).
51. Ksenofontv. Proskurnin y Gorodezkaya, *Acta Phys-icochim.* 9-39 (1938).
52. Langer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 43-794 (1941).
53. Le Blanc, *Abh. Bunsen-Ges.*, núm. 3.
54. Lingane y Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 61-825 (1939).
55. J. J. Lingane. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1665 (1940).
56. Lippmann. *Pogg. Ann.*, 149, 547, 1878; *Ann. d. Chim. et d. Phys.* 5, 494 (1875) 12, 265 (1877).
57. Mueller, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12-171 (1940).
58. Müller, Garman, Droz y Petras, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed* 10-339 (1939).
59. Newbery, *Proc. Roy. Soc.* 107-A, 486 (1925); 111-A, 182 (1926); 114-A, 103 (1927); 119-A, 680, 686 (1928).
60. Oberkeck, *Wied. Ann.*, 31-337 (1887).
61. Paschen, *Wied. Ann.* 39, 40, 41, 43 (1890).
62. Philpot. *Phil. Mag.* 13-775 (1932).
63. Posner y Alexander, *Trans. Far. Soc.* 651-319 (1949).
64. Pring, *Z. Elektrochem.* 19-255 (1913).
65. Proskurnin y Frumkin, *Trans. Faraday Soc.* 31, 110 (1935).
66. Rius y Llopis, *Anales de la R. Sociedad de F. y Q.* T 42, 617 (1946).
67. Rius y Marín, *Anales de la R. Soc. de Fis. y Quím.*, p. 1.061 (1947).
68. Smith y Moss. *Phil. Mag.* 15, 478 (1908).
69. Smith y Moss. *Proc. Roy. Soc.* A-93-373 (1917).
70. M. V. Stackelberg, Klinger, Koch y Krath. *Tech. Mitt. rupp.* 2,59 (1939).
71. Stern. *Z. Elektrochem* 30-508 (1924).
72. Thon, *Comt. rend.*, 200, 54 (1935).
73. Tyler y Richardson. *Proc. Phys. Soc.* 37-297 (1935).
74. Tyler y Watkin. *Phil. Mag.* XIV, 849 (1932).
75. Urban y White. *J. Physical. Chem.* 36, 3157 (1932).
76. Varley, *Phil. Trans.*, 101, 129 (1871).
77. Vorsina y Frumkin, *Compt. rend. acad. sci. U. R. S. S.* 24-918 (1939).