

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DISCURSO

LEIDO EN EL ACTO DE SU RECEPCION

POR EL

EXCMO. SR. D. ANTONIO RIUS Y MIRO

Y

CONTESTACION

DEL

EXCMO. SR. D. FRANCISCO NAVARRO BORRAS

EL DIA 21 DE NOVIEMBRE DE 1945

DOMICILIO DE LA CORPORACION

VALEBDE, 22, MADRID

1945

DISCURSO

DEL

EXCMO. SR. D. ANTONIO BUIS Y MIRO

TEMA

ESTADO ACTUAL DE LA ELECTROQUIMICA COMO CIENCIA

EXCELENTÍSIMO SEÑOR,

SEÑORES ACADÉMICOS, SEÑORAS Y SEÑORES:

Abrumado por el honor que me hacéis ofreciéndome un puesto a vuestro lado, dejándome tomar una parte de nuestra tarea cultural de importancia tan grande si se considera en su aspecto representativo y ejemplar como si se profundiza en lo que vuestros esfuerzos influyen y dirigen la cultura científica de España y el desarrollo de la Ciencia universal, he intentado inútilmente hallar alguna razón que justifique este acto solemne en el que he de representar un papel importante. Ni mi labor, ni mis aptitudes, ni mi saber, son comparables a los de aquellos que aceptaron mi nombre y otorgaron sus votos a mi candidatura para la medalla que tantos otros podrían ostentar y honrar mejor que yo, y si busco la explicación de mi fortuna en la amistad que me une a tantos de vosotros, queriendo descubrir en mí cualidades personales que la justifiquen, tampoco encuentro la madera de salvación capaz de impedir mi hundimiento en el abismo de una justa modestia. Náufrago, pues, en un mal de perplejidades, permitid que sinceramente os rinda testimonio de mi agradecimiento y os prometa fidelidad al espíritu que dirige a esta Real Academia.

Antes de comenzar el tema del discurso con que me presento a vosotros, permitidme que os exponga los motivos que han dado lugar a su elección. Cuantos entregamos a la Ciencia la energía que Dios nos da para este mundo, tenemos en estima suprema la actividad dedicada a la investigación, y para que nuestra labor en campo tan hermoso y tan rico en los mejores goces del espíritu sea fructífera, nos vemos obligados a limitar nuestros esfuerzos en una rama de la Ciencia y aun en unos pocos problemas de la misma. Los más modestos estamos obligados a dejar para otros investigadores los problemas de gran envergadura, que, por su interés excepcional, pueden atraer la popularidad y la gloria, pero cuya resolución exige medios intelectuales y materiales muy poderosos y nos abstraemos solitarios, o en la compañía lejana de otros pocos investigadores dispersos por el mundo, en un problema limitado, como obreros especializados en la confección de una pieza del complicado e inmenso mecanismo que constituye la Ciencia actual. Preocupados por la

bibliografía del tema que estudiamos, por la técnica experimental, por los pequeños obstáculos materiales que hay que vencer a cada momento, nos hallamos como un explorador en una selva tropical, llena de atractivos y bellezas, en la que cada paso en la dirección deseada exige enorme esfuerzo y atención. Corremos entonces el riesgo de que los árboles no nos dejen ver el bosque y puede ser útil, de tanto en tanto, abandonar las preocupaciones inmediatas de los problemas en que trabajamos y pensar en el conjunto, en el bosque, de nuestra disciplina. Así nació el tema que hoy os ofrezco y que puede considerarse como la respuesta a la pregunta *¿En qué estado se encuentra actualmente la Electroquímica como Ciencia?*

El tema anunciado así es impreciso y su acotación exige definir la Electroquímica. Si en los textos de esta disciplina buscamos su definición, no la escueta, la que podría pasar a un diccionario, sino la que resulta de los límites impuestos por las cuestiones tratadas, cada autor nos conducirá a una definición distinta. Para algunos, la Electroquímica empieza en la constitución de los electrólitos y comprende todos los fenómenos químicos en los que intervienen cargas eléctricas, lo que equivale a invadir todo el campo de la Química, cuyas reacciones no pueden ser explicadas sin tener en cuenta que los elementos discretos que constituyen los átomos son fundamentalmente eléctricos. Por otra parte, la técnica experimental que utilizamos los electroquímicos está vinculada siempre a la corriente eléctrica, es decir, a la electricidad en movimiento, y además, en nuestros experimentos, necesariamente tenemos en cuenta la cantidad y los polos de la corriente o, lo que es lo mismo, la intensidad y la dirección de la corriente. Necesitamos todavía precisar el espacio en que este vector actúa, pues las transformaciones químicas producidas por la corriente eléctrica, si no son debidas a efectos puramente térmicos, de los que se ocupa por sus aplicaciones la Electrotermia, no se producen en cualquier lugar del conductor y con toda seguridad puede afirmarse que los fenómenos electroquímicos espacialmente están limitados a la región de contacto entre el electrodo y el electrólito. En esta zona, cuyo espesor no traspasa nunca el de unas pocas moléculas y que, por tanto, ha de medirse por milésimas de milimétrica, ha de concentrar el electroquímico toda su atención y todo su trabajo.

Estas consideraciones nos llevan a definir la *Electroquímica como la ciencia de las transformaciones químicas que se verifican al paso de la corriente eléctrica en el contacto de los electrodos con el electrólito.*

Definida así la Electroquímica y acotados con precisión sus dominios de legitimidad indiscutible, mediante el lindero impuesto por los electrodos, es necesario que, antes de abandonarnos a sus problemas científicos, recordemos la importancia de sus aplicaciones, ya que el desarrollo de la Ciencia y de la técnica marchan siempre tan a la par como las ruedas motrices de un vehículo automóvil, que no podemos saber en un momento dado cuál es la que empuja y cuál es la arrastrada.

El agricultor, que trabaja con la energía directa del sol, improbable, periódica e inacumulable, sólo aporta a la economía mundial, como término medio, 1.700 pesetas oro por año. El productor de la industria química, que trabaja, por el contrario, sin fluctuaciones, con energía ilimitada y a poten-

ciales tan elevados como sean necesarios, alcanza una producción media de 20.000 pesetas en el mismo espacio de tiempo. La diferencia entre uno y otro productor, tan grande desde el punto de vista económico, no está en el origen de la energía aprovechada, que, en ambos casos, es energía solar, ni en la cantidad de la misma que interviene en juego, sino en la posibilidad de concentrarla y de acumularla para que las máquinas que la transforman cumplan su trabajo sin interrupción. En este aspecto ninguna industria puede compararse a la Electroquímica, la más grande de las técnicas devoradoras de energía, en las condiciones óptimas para las centrales energéticas, ya sean térmicas o hidráulicas. Lo que más impresiona al penetrar en las grandes naves de una instalación electroquímica, manejada por unos pocos obreros, es considerar cómo silenciosamente millares de caballos de vapor en forma de corriente eléctrica producen su trabajo, día y noche, sin interrupción y, muchas veces, adaptándose perfectamente entre límites muy amplios a la energía que en cada momento pueden recibir de la central, de tal suerte que las grandes instalaciones de energía eléctrica necesitan frecuentemente asociarse a alguna industria electroquímica devoradora de energía que les permita aprovecharla en los momentos en que falta la posibilidad de otras aplicaciones o que les asegure el consumo mínimo y constante necesario para la explotación económica de sus máquinas. A este respecto, recordamos que en la actualidad se construyen hornos para carburo de calcio de 16.000 Kw/h capaces de operar con suficiente rendimiento a la cuarta parte de su potencia normal. En 1928 el 10 por 100 de los 300.000 millones de kilowatios-hora entonces instalados en el mundo eran absorbidos por la industria electroquímica. Lo que esto significa para la economía mundial se deduce inmediatamente si se considera que el capital invertido en la producción de energía eléctrica era ya en dicho año de unos 110.000 millones de pesetas oro, casi el doble de las reservas mundiales del metal precioso.

La industria electroquímica, imposible antes del descubrimiento de la dinamo eléctrica, nació hace tres cuartos de siglo en una instalación debida a Elkington, en Inglaterra, destinada a la refinación electrolítica del cobre. Veinte años más tarde, en los Estados Unidos y en Francia, se empezó a fabricar el aluminio por electrólisis con electrólito fundido, y ambas industrias siguen contándose hoy entre las más importantes de la gran industria electroquímica. Las características fundamentales de los procesos electroquímicos, obtención de productos de elevada pureza por procedimientos sencillos y económicos, se encuentran en estas dos industrias en una forma insuperable. El cobre refinado electrolíticamente por millones de toneladas no contiene más de 0,2 por 1.000 de impurezas, y el aluminio puede ser refinado en escala industrial, también electrolíticamente, hasta alcanzar una riqueza del 99,998 por 100, es decir, casi espectroscópicamente puro.

El cobre no sólo se refina electrolíticamente, sino que también se obtiene directamente de sus minerales más pobres por procedimientos electroquímicos, como sucede en Chuquicamata (Chile), donde se aprovecha un mineral que contiene del 1,5 al 2 por 100 de cobre. Muchos otros metales se obtienen o se refinan en gran escala por métodos electroquímicos. Mencionemos, entre los más importantes, el plomo, el cinc, el bismuto, el estaño, el calcio, el magne-

sio, etc. Recordemos también, como productos electroquímicos, el hidrógeno, el agua oxigenada, los derivados de la electrólisis de los halógenos alcalinos, cloro, sosa y potasa cáusticas, hipocloritos, cloratos y perboratos.

Esta rápida e incompleta enumeración de procesos técnicos fundados en la Electroquímica demostrará a los más escépticos o más positivistas el interés que esta Ciencia tiene para la humanidad. Las aplicaciones de la misma, como pasa con frecuencia en otros dominios de la ciencia, se han adelantado a los conocimientos científicos, y en cualquier industria el hombre científicamente mejor preparado sería incapaz de explicar, en el lenguaje riguroso de la Ciencia, una multitud de fenómenos que se aprovechan para la producción de cuerpos que tienen enorme utilidad.

Sin embargo, la actual aceleración del progreso, que nos arrastra a velocidades cada vez mayores hacia una meta que no podemos prever, tiene su origen en los esfuerzos realizados para explicar científicamente los fenómenos de la Naturaleza, sean o no inmediatamente aprovechables, y en el descubrimiento de otros muchos que aparecen, mejor que en las fábricas, en los laboratorios de investigación. De aquí el interés de la Electroquímica como ciencia cuyos problemas más interesantes y de actualidad intentamos exponer a continuación.

Nos ocuparemos, en primer lugar, de la energética de los fenómenos electroquímicos, considerando separadamente los dos factores, cantidad de electricidad y fuerza electromotriz de polarización y, finalmente, del mecanismo de las transformaciones químicas que se operan en los electrodos.

La cantidad de electricidad necesaria para una transformación electroquímica se calcula con seguridad mediante la ley de Faraday, tan exacta, que sirve de base para la definición de las unidades prácticas empleadas en electrotecnia. Es, en efecto, una de las leyes de la Naturaleza que se cumplen con más rigor y cuya comprobación ofrece menos dificultades experimentales. En algunos casos, y en condiciones muy reproducibles, es posible realizar un proceso electroquímico absolutamente único, es decir, sin que le acompañen otras transformaciones que impurifiquen, si así puede decirse, la transformación principal. En estos casos, la aplicación de la ley de Faraday adquiere la máxima sencillez y por ello se ha podido definir el coulombio por la cantidad de plata que deposita en el cátodo al pasar por una disolución de nitrato argéntico. Cuando la corriente a su paso por un electrodo origina simultáneamente varias transformaciones, la ley de Faraday no deja de ser rigurosamente exacta y así se encuentra al referirla a la suma de todos los procesos químicos realizados. La exactitud de la ley de Faraday tiene sus raíces en las indudables estructuras atómicas de la materia y de la electricidad, y puede considerarse como una extensión de la ley de las proporciones constantes de Richter-Proust a las transformaciones en las que interviene la electricidad como componente de la materia.

Si desde el punto de vista atomístico la ley de Faraday aparece como natural y necesaria, al considerar el aspecto energético de una transformación química la necesidad de una ley que relacione la cantidad de electricidad con la masa del cuerpo transformado deja de ser evidente. Termodinámicamente toda transformación va asociada a una energía y si ésta se suministra o aparece en la forma

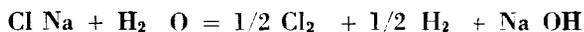
eléctrica lo único determinado es el producto de la cantidad de electricidad por la diferencia de potencial. Concretando estas ideas en un ejemplo, si un electrón incide sobre una molécula de agua con energía cinética suficiente para desintegrarla, la transformación



que puede escribirse, como lo acabamos de hacer, sin la intervención de electrones, ha de ser posible y, en este caso, 96.500 coulombios, un átomo-gramo de electricidad, serían suficientes para producir por lo menos una molécula-gramo de hidrógeno y media de oxígeno, lo que en un voltámetro, según es clásicamente conocido, exige siempre y con rigurosa exactitud 2×96.500 coulombios, de acuerdo con la ley de Faraday.

La causa de la imposibilidad de descomponer en un voltámetro una molécula de agua con un solo electrón debe buscarse en la dificultad de dar a éste la energía cinética necesaria. En efecto, entre la superficie de un electrodo metálico y las moléculas del electrólito en que se halla sumergido existe una separación pequeñísima, insuficiente para que los electrones al pasar de uno a otro adquieran una velocidad elevada. Por otra parte, el gradiente de potencial tampoco puede ser muy alto porque en el electrólito los iones que le hacen conductor se desplazan libremente y tienden a anular toda diferencia de potencial en los dominios de su movilidad.

Si esta explicación es cierta, cabe esperar que la ley de Faraday deje de cumplirse en cuanto las condiciones en que se verifique la electrólisis permitan dar a los electrones una energía cinética suficientemente elevada. Al electrolizar una disolución de cloruro sódico se obtienen en el cátodo hidrógeno y sosa cáustica y en el ánodo cloro. La transformación química producida por 96.500 coulombios puede representarse por la ecuación



reacción endotérmica que, en sentido contrario, iría asociada al desprendimiento de unas 36 calorías. Como en las condiciones en que técnicamente se produce esta electrólisis son necesarios 3,6 voltios, la energía eléctrica que suministramos es de 350.000 joulios, equivalentes a 83 kilocalorías, es decir, más del doble de lo exigido por la reacción química. Este exceso de energía puede ser absorbido por los fenómenos que originan la irreversibilidad del proceso, de suerte que no cabe esperar que en estas condiciones quede un sobrante de energía capaz de comunicar a los electrones una velocidad suficiente para que actúen en la electrólisis por su energía cinética.

Las condiciones óptimas para que la ley de Faraday pierda su validez se encuentran en la electrólisis con la descarga silenciosa llamada por algunos autores, con impropiedad, *electrólisis sin electrodos*, que se verifica cuando uno de los electrodos, por lo menos, se encuentra en el aire, encima del electrólito. Si la diferencia de potencial entre este electrodo y la superficie del líquido es suficiente y se opera a una presión relativamente pequeña, entre la superficie del electrólito y el electrodo de la fase gaseosa se establece una corriente eléctrica que, además de los fenómenos de luminiscencia y químicos producidos

en el gas, origina profundas modificaciones en el electrólito. Este último fenómeno es genuinamente electroquímico, ya que la superficie del electrólito actúa como electrodo y el paso de la corriente por aquélla es indispensable. La única diferencia característica entre este modo de operar y las electrólisis ordinarias está en la supresión del contacto directo entre el electrodo y el electrólito. Gracias a ello, entre estos dos últimos es posible mantener una diferencia de potencial elevada y extendida a una distancia considerable, lo que permite comunicar a los electrones (y también a los iones gaseosos que existen en la atmósfera luminiscente) una energía cinética muy considerable.

Gubkin, en 1887 (Wied. Ann 82, 114 [1887]) estudió la acción de los rayos catódicos sobre disoluciones de distintas sales metálicas y Bose (Drudes Ann. 9, 164 [1902]) observó la descomposición del ácido sulfúrico concentrado al ser bombardeado por rayos catódicos. Poco más tarde Bose (Z. Elektroch. 10, 588 [1904]) pudo demostrar que al paso de corrientes de Tesla desde el aire a una disolución de sosa cáustica se forma una considerable cantidad de gas detonante con un exceso de hidrógeno veinte veces superior al que la misma corriente desprendía en un voltámetro intercalado en serie. Por lo tanto, demostró que los rendimientos de la corriente eléctrica en estas condiciones son enormemente mayores que los calculados en el supuesto que se cumpliera la ley de Faraday.

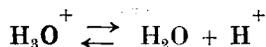
Klüpfel (Drudes Ann. d. Physik 16, 574 [1905]), al estudiar en condiciones análogas la electrólisis de disoluciones de yoduro potásico, para excluir los fenómenos que pudiesen presentarse por la acción de los productos formados en la fase gaseosa durante el paso de la corriente, interpuso una lámina de mica colocada sobre la superficie del líquido. Los rendimientos obtenidos así, en cuanto a yodo liberado, están de acuerdo con la ley de Faraday, lo cual se explica fácilmente porque la lámina de mica anula la energía cinética de los electrones antes de que lleguen a actuar sobre la disolución electrolizada, y el resultado ha de ser el mismo que cuando se opera con electrodo sumergido en el electrólito.

Son muy interesantes las modernas investigaciones publicadas sobre este tema por Klemenc, desde 1927, en el *Z. Phys. Ch.*, así como las de Glasstone y Hickling (J. Chem. Soc. [1934] 1772), que han obtenido en muchos casos rendimientos mucho más elevados que los previstos por la ley de Faraday, así como una cierta independencia con la dirección de la corriente, como si los resultados a que se llega no estuviesen determinados cualitativamente por la naturaleza del elemento portador de la energía cinética que ocasiona la transformación química. Estas investigaciones modernas demuestran, pues, que la ley de Faraday tiene, como las demás leyes naturales que son la base de todas las ciencias experimentales, un campo limitado de validez, cuyos límites hemos tratado de fijar con las consideraciones que acabamos de exponer.

El mecanismo del transporte de la corriente en los electrólitos, que parecía tan perfectamente explicado por los clásicos trabajos de Hittorf realizados entre los años 1853 y 1859, y confirmados posteriormente por cuantos investigadores se han ocupado de este tema, exige aún la atención científica. En efecto, las velocidades de transporte de los iones hidrógeno e hidroxilo, que en las disoluciones acuosas son tan singularmente superiores a las de los demás iones, no pueden explicarse por una menor fuerza de rozamiento, ya que su volumen,

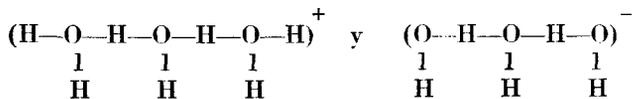
si se tiene en cuenta que el hidrógeno-ion no es un protón, sino la asociación de éste con una molécula de agua, llamada hidroxonio, no difiere esencialmente del de muchos iones que en las disoluciones acuosas bajo la acción del campo eléctrico se desplazan mucho más lentamente.

Hüchel (Z Elektroch. 34, 546 [1928]) ha tratado de explicar la movilidad iónica del hidroxonio suponiendo que es un edificio inestable, que continuamente libera protones, determinando el equilibrio



y que los protones, en los momentos de libertad, con su radio pequeñísimo se desplazan en el campo eléctrico con una velocidad muy elevada en la dirección impuesta por el gradiente de potencial hasta que son captados por otra molécula de agua. Según esta teoría, en el paso de la corriente por un electrólito intervienen los protones libres, lo que explicaría la singularidad del comportamiento del hidrógeno-ion en el transporte de la corriente eléctrica.

Más recientemente P. Wulff (Z Elektroch. 47, 858 [1941]), aceptando la teoría de los puentes de hidrógeno para explicar la asociación en el agua líquida, puede hacer intervenir en el proceso de la conductividad edificios mucho más extensos que el hidroxonio, ya que, según aquella teoría, las moléculas del agua líquida están unidas por medio del hidrógeno en agregados de grandes dimensiones. Por pérdida o ganancia de un protón se forman los mesómeros eléctricos apolares equivalentes a los iones hidrógeno e hidroxilo, que, aceptando para simplificar un encadenamiento lineal de tres moléculas de agua, podrían representarse por las fórmulas



Si un protón se fija en uno de los extremos de estas cadenas, puede liberarse instantáneamente otro en el extremo opuesto, lo que equivale a un desplazamiento de un ion hidrógeno, tan largo como lo sea la cadena de moléculas de agua y ello acaece sin necesidad de vencer fuerzas de frotamiento. Esta teoría equivale a suponer que las macromoléculas de agua constituyen el término intermedio eléctricamente neutro de un equilibrio químico cuyos términos extremos son los protones libres, de existencia efímera, y los macroiones hidrógeno e hidroxilo; la transformación de una molécula neutra en uno de estos iones equivale a un desplazamiento de una carga eléctrica sin resistencia viscosa y, por tanto, con velocidad ilimitada. Queda así modernizada la teoría del transporte de la corriente por los electrólitos que Grotthuss formuló en 1805. La teoría de Wulff explica que el coeficiente de temperatura de la movilidad de los iones H^+ y OH^- sea muy pequeño, ya que el aumento de movilidad que debe ocasionar la disminución de la viscosidad al crecer la temperatura está compensado por la disociación que al mismo tiempo experimentan las macromoléculas del agua y el acortamiento correspondiente de las mismas. El aumento de la movilidad de dichos iones a pre-

siones elevadas se explica también por el aumento con la presión de la asociación del agua, comprobado por otros procedimientos.

La energía eléctrica consumida por una célula electrolítica es el producto de los coulombios que la atraviesan, que, mediante la ley de Faraday, determinan a su vez la cantidad de cuerpo transformado, por la caída de tensión entre los bordes de los electrodos. Este voltaje consumido se compone de dos sumandos, el primero de los cuales, determinado por la resistencia del electrólito, y calculable por la ley de Ohm, no ofrece ningún aspecto interesante para nuestro tema. El otro sumando consiste en una súbita caída de potencial localizado en la superficie de contacto del electrodo con el electrólito. La distancia en que se verifica esta caída de potencial debe ser tan pequeña que hasta hoy han resultado inútiles todos los intentos realizados para medirla.

Independientemente del paso de la corriente, toda heterogeneidad crea una diferencia de potencial cuyo valor, en muchos casos, obedece a las leyes termodinámicas del equilibrio entre dos fases, aunque, con frecuencia, el potencial sufre, con el tiempo, modificaciones que no corresponden a ninguna transformación apreciable ni del electrodo ni del electrólito y que son incompatibles con la definición del estado de equilibrio. En estos casos se dice que los potenciales observados son irreversibles.

Esta característica de irreversibilidad aparece casi siempre cuando el electrodo es atravesado por una corriente y, desde el punto de vista termodinámico, el hecho no puede sorprender porque las condiciones de equilibrio exigen el límite cero para la velocidad del proceso, en tanto que en la superficie del electrodo transportador de corriente se produce inevitablemente alguna transformación química, con velocidad finita determinada por la densidad de corriente. Además, la superficie del electrodo representa una complicadísima estructura y posibilidades sin límite de transformaciones físicas y químicas. Por una parte, la capacidad de adsorción, absorción y disolución de los productos de la electrólisis en el electrodo y, por otra, la posibilidad de reacción con estos mismos productos, que existe aun para los metales más nobles, como el platino, y los cuerpos más inertes a la temperatura ordinaria, como el grafito. Además, frecuentemente los productos primarios de la electrólisis no son los mismos que aparecen como resultado final de la misma; por ejemplo, el hidrógeno, formado átomo a átomo en un cátodo, se desprende en forma de moléculas, y por tanto, es probable que el electrodo en muchos casos actúe como catalizador de las reacciones electroquímicas y que, como tal, sea sensible a modificaciones pequeñísimas de su estructura superficial ocasionadas por el mismo trabajo catalítico.

El estudio de las modificaciones que con el tiempo experimenta el potencial de un electrodo activo permite ver que en ellas intervienen a la vez factores que radican en el mismo electrodo y otros determinados por el electrólito. En efecto, si se hace pasar una corriente de intensidad constante por un electrodo y se va midiendo la diferencia de potencial entre aquél y el electrólito, se obtienen valores continuamente variables. La modificación, que suele ser más rápida al principio, conduce a un potencial que tiende a un valor constante, difícilísimo de reproducir porque durante las horas que son necesarias para alcanzar esta constancia es inevitable la precipitación sobre el electrodo de alguna substancia que, como los venenos de los catalizadores,

modifica la estructura de la superficie y con ello el potencial. Si durante la evolución de éste interrumpimos la corriente, aunque sea durante un tiempo muy corto, el potencial vuelve a adquirir alguno de los valores que antes tenía, y se modifica más o menos rápidamente. En ningún caso vuelve al valor que tenía antes de pasar la corriente ni sigue ya el camino anterior si de nuevo se le hace actuar con la misma intensidad. Es necesario aceptar que en la fase líquida y aun en la capa de adsorción situada en el electrólito todas las modificaciones han de ocurrir en tiempos muy cortos y si el paso de la corriente no da lugar a productos solubles de oxidación o de reducción, lo cual es posible, por ejemplo, en el cátodo durante la electrólisis de ácido sulfúrico, cuyo único proceso químico es la liberación de hidrógeno, no hay motivo para suponer que la causa de las variaciones del potencial con el tiempo radiquen en el electrólito. Por el contrario, el electrodo como cuerpo sólido y de estructura compleja puede ser el asiento de un número elevado de transformaciones que, por verificarse en fase sólida, no puede sorprender que presenten como características la irreversibilidad y la lentitud.

Sobre la naturaleza de estas transformaciones es difícil elegir. La adsorción, que evidentemente influye en todos los procesos determinantes de una f. e. m. no explicaría la irreversibilidad ni la imposibilidad de reproducir cuantitativamente los fenómenos. Una combinación química entre el material que forma el electrodo y los productos electroquímicos formados no puede ser excluida, pero en muchos casos hay que admitir la formación de compuestos desconocidos por los químicos. Mejor que la adsorción, puede ayudarnos a comprender estos fenómenos la absorción; con ella, se hacen intervenir no sólo los átomos superficiales del electrodo, sino también las capas más profundas, para llegar a las cuales es necesario un proceso de difusión forzosamente lento. Por otra parte, tampoco pueden ser rápidas las transformaciones que se operen después de interrumpida la corriente. Esta interpretación está de acuerdo con observaciones hechas por G. Masing y G. Lane (*Z phys. Ch. (A)* 178, 1 [1937]) sobre la variación de la sobretensión del hidrógeno en un electrodo de platino y con disoluciones de hidróxido potásico, que nosotros hemos visto reproducidas en disoluciones ácidas. En efecto, la marcha de las curvas que representan el potencial en función del tiempo presenta uno o dos puntos angulares, como si la modificación del electrodo, al principio rápida, cambiase súbitamente de velocidad al terminar la transformación de capas sucesivas del platino. Además, nuestros experimentos demuestran que los tiempos necesarios para llegar a un punto angular de aquellas curvas son inversamente proporcionales a las densidades de corriente, y esta ley puede deducirse, como lo ha hecho J. W. Müller para explicar los fenómenos de pasivado anódico, suponiendo que se formen capas de un compuesto sólido y que en el punto angular aparece en el momento en que se completa una de ellas. En nuestro caso, como el ácido sulfúrico en el cátodo no puede sufrir ninguna transformación ni es capaz de dar un sulfato insoluble con el platino, que no se redujese inmediatamente, hay que atribuir el fenómeno a una saturación física o química de este metal con el hidrógeno formado por la acción catódica.

Finalmente cabe admitir que la acción de la corriente modifica el estado cristalino de la superficie del electrodo, que, evidentemente, determina en alto grado su comportamiento eléctrico. Es un hecho bien conocido que el

platino brillante se vuelve mate cuando actúa de cátodo mucho tiempo y, que en algunos metales, como por ejemplo el estaño, esta transformación es rápida y muy visible porque el metal adquiere un tinte gris y aun negro. Nuestras observaciones demuestran que esta transformación va acompañada de una disminución muy notable de la sobretensión del hidrógeno, del mismo modo que pasa en el platino cuando electrolíticamente se recubre de este mismo metal en estado de división elevada.

Cuando se quieren estudiar las tensiones de electrodos en actividad para obtener resultados reproducibles hasta el mayor grado en que esto es posible, el único procedimiento que da resultados aceptables consiste en calentar el electrodo a una temperatura elevada antes de comenzar cada experiencia. Este tratamiento enérgico del electrodo es lo único que puede borrar la influencia de todas las modificaciones que en el mismo haya producido el trabajo anterior, es decir, su *historia*, que en algunos casos interviene de un modo sorprendente en los resultados de la electrólisis.

El potencial de un electrodo activo depende también de la temperatura, pero en la bibliografía electroquímica faltan trabajos sistemáticos sobre esta influencia, cuyo estudio podría ser muy importante para el conocimiento del mecanismo que determina la diferencia de potencial entre un electrodo y el electrólito en que trabaja.

La misma laguna bibliográfica se encuentra en cuanto a la influencia de la concentración del electrólito en los fenómenos de sobretensión. Que esta influencia existe lo demuestra un trabajo de Herasymenko y Slendyk (*Z phys. Ch. (A) 149, 123 [1930]*) realizado con el electrodo de gotas de mercurio que se utiliza en el análisis polarográfico. Actualmente nosotros estamos estudiando este tema con cátodos de platino, y los resultados obtenidos hasta ahora nos permiten afirmar que la sobretensión del hidrógeno está influida de un modo sorprendente por la concentración del electrólito y que, en todo caso, las sobretensiones más altas corresponden a las concentraciones más bajas, existiendo además una influencia notable de la naturaleza de los iones presentes.

La semejanza de los fenómenos electrolíticos con los de catálisis aparece claramente cuando se consideran las acciones que sobre el potencial de un electrodo, activo o no, ejercen pequeñas cantidades de ciertos cuerpos que, por ser casi siempre tóxicos para los seres vivos, se denominan venenos de los catalizadores. Esta influencia hace frecuentemente muy penosos los trabajos sobre potenciales de electrodos portadores de corriente, ya que es muy difícil eliminarla cuando la producen substancias activas a concentraciones que escapan a la sensibilidad de los reactivos químicos. En una investigación publicada por nosotros hace algunos años pudimos demostrar que la acción de los venenos sobre el poder catalítico de una lámina de platino en la descomposición del agua oxigenada se traduce invariablemente en una notable variación de la diferencia de potencial entre el catalizador y la disolución catalizada, y que toda modificación del poder catalítico del platino en esta reacción, aunque esté determinada por tratamientos físicos, que intervienen en la historia del catalizador, va paralela al potencial del mismo. Ya antes habíamos demostrado, en colaboración con el Dr. Albareda, que el proceso anódico de la reducción del agua oxigenada y su destrucción catalítica obedecen al mismo

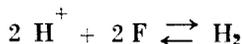
mecanismo: la reducción por el agua oxigenada de los óxidos del platino que la corriente eléctrica regenera continuamente.

Para terminar esta exposición de los hechos más salientes sobre el potencial de un electrodo activo, debemos recordar que la naturaleza química de éste desempeña también un gran papel y que, en cuanto a los fenómenos, ningún electrodo puede considerarse como representativo ni tampoco ninguno de ellos los presenta con una sencillez suficiente que permita tomarlos como base para explicar los demás. La inactividad química del grafito no sería obstáculo para que de él tuviésemos necesidad de repetir cuanto acabamos de explicar resumidamente si quisiésemos considerarle en sus características como electrodo. En cuanto al platino, el elemento mejor conocido en este aspecto, porque sus aplicaciones en el campo de la Electroquímica han hecho que se estudiase con mucho detenimiento (véase el fascículo del platino dedicado exclusivamente a este estudio en el *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, parte B, entrega 3, Berlín, 1939), es ya bien conocido con cuánta facilidad reacciona superficialmente con el oxígeno y adsorbe y absorbe a muchas sustancias, todo ello complicado por las propiedades químicas de los átomos que forman la superficie de un cristal en caras, aristas y vértices, cuyo conocimiento está apenas iniciado, aun cuando sea seguro que difieren esencialmente de las que conocemos para el platino en masa.

El potencial del hidrógeno molecular en equilibrio con un metal inerte se establece en muchos casos de un modo constante y reproducible obedeciendo a las leyes de los equilibrios químicos. El platino platinado es el soporte por excelencia para el estudio del potencial reversible del hidrógeno molecular; pero, en condiciones apropiadas, este potencial ha sido posible reproducirlo con electrodos de paladio, oro, iridio y níquel. En todo caso se puede comprobar que está de acuerdo con la fórmula de Nernst, y, referido al signo del electrodo, puede calcularse mediante la fórmula

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{C_H +}$$

en la que p_{H_2} representa la presión parcial del hidrógeno molecular; $C_H +$ la concentración de los iones hidrógeno en el electrólito y las demás letras tienen el significado que suele atribuírseles en físico-química. Esta fórmula se deduce inmediatamente de la ecuación



en la que intervienen tan sólo los productos iniciales y finales de la transformación del hidrógeno-ion en hidrógeno molecular o de su inversa, por medio de los electrones, independientemente de toda hipótesis sobre las reacciones intermedias, que evidentemente son necesarias para pasar de dos hidrógeno-iones situados en el electrólito y de dos electrones procedentes del soporte metálico o electrodo a una molécula de hidrógeno en fase gaseosa. La transformación es típicamente electroquímica y la fórmula de Nernst debería darnos la diferencia de potencial entre el cátodo y el electrólito durante la elec-

trólisis, siempre que el único resultado de ésta consistiese en la formación de hidrógeno gaseoso y la desaparición de hidrógeno-iones. Sin embargo, la experiencia demuestra que la fórmula de Nernst, rigurosamente exacta para un electrodo por el que no circula corriente, deja de serlo en los electrodos activos, y que la tensión necesaria para obtener hidrógeno en cualquier cátodo es superior al potencial de equilibrio que mide la energía libre del proceso. A la diferencia entre una y otro se le llama *sobretensión del hidrógeno*, y convencionalmente se le mide con la intensidad de 10^{-4} amperios por centímetro cuadrado.

Esta convención es necesaria porque la sobretensión crece con la densidad de corriente y, por otra parte, ha permitido prescindir de medidas más subjetivas e imprecisas, tales como la llamada tensión de descarga, definida como la mínima necesaria para la aparición de burbujas de hidrógeno, o como la correspondiente a un punto angular en la curva intensidad-potencial, que por su forma logarítmica parece presentarlo, pero cuya localización es subjetiva y depende de la escala a que se dibuje dicha curva.

El fenómeno de la sobretensión no es exclusivo del hidrógeno. Lo presenta del mismo modo el oxígeno y se observa en todos los procesos electroquímicos. Termodinámicamente se explica por la imposibilidad de realizar reversiblemente ningún proceso con velocidad finita. Por tanto, la transformación electroquímica se verifica en condiciones más o menos alejadas de la reversibilidad y exige una energía superior a su energía libre, es decir, un potencial superior al de equilibrio.

Desgraciadamente, la termodinámica no está, hoy por hoy, en condiciones de abordar problemas en los que intervienen fenómenos que se manifiestan con velocidades esencialmente finitas, y hay necesidad de recurrir a los procedimientos cinéticos, con toda su complejidad, que, aun en el mejor de los casos, cuando son capaces de interpretar cuantitativamente los fenómenos, dejan en el espíritu del hombre de ciencia la impresión de algo incompleto, porque las explicaciones cinéticas aparecen como una cadena de infinitos eslabones que se pierde en el más allá de la Ciencia, inalcanzable en la brevedad de nuestra vida.

Nos detendremos, especialmente, en el desprendimiento catódico del hidrógeno y en la sobretensión de este elemento, sobre lo cual existe una bibliografía copiosísima, como corresponde a un fenómeno tan importante para la Electroquímica teórica y para sus aplicaciones, y cuyo estudio produce la impresión de que aun no se ha encontrado el fenómeno cuyo conocimiento ha de ser la clave que permita comprender la maraña de observaciones y estudios realizados hasta ahora. Uno de estos fenómenos podría ser la influencia en la sobretensión de la concentración y naturaleza del electrólito, que aparece como una región casi inexplorada en el mapa bibliográfico de la Electroquímica.

Quando se pretende descomponer la transformación general $2\text{H}^+ + 2\text{F}^- \rightarrow \text{H}_2$ en una sucesión de fenómenos elementales que expliquen su posibilidad, y, sobre todo, la influencia de las numerosas circunstancias que intervienen y que se hacen patentes al construir con los datos experimentales, las curvas que representan el potencial del electrodo como función de la densidad de

corriente y del tiempo, se tropieza inmediatamente con el obstáculo de la variedad de los procesos necesarios y del número de posibilidades para cada uno de ellos, lo que hace difícilísimo comparar con los hechos observados todas las combinaciones que pueden hacerse con las hipótesis elementales.

Un cuadro simplificado y muy incompleto del mecanismo de la formación electrolítica del hidrógeno puede ser el siguiente: Como es sabido, el hidrógeno-ion se encuentra en el electrólito en forma de H_3O^+ ; por difusión y por transporte eléctrico, llega a la doble capa de Helmholtz, de cuya intervención es casi imposible dudar, donde puede ser descargado por uno de los dos

mecanismos siguientes: 1.º Paso de protón del H_3O^+ al electrodo donde adquiere el electrón que le falta para constituir un átomo de hidrógeno.

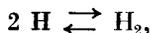
2.º Salto de un electrón del electrodo al ion H_3O^+ originando su descarga y descomposición en una molécula de agua y un átomo de hidrógeno. Ambos mecanismos conducen a la aparición de hidrógeno atómico cuyo paso a moléculas del mismo elemento exige probablemente una previa adsorción en el electrodo. En fase gaseosa el hidrógeno atómico, preparado por R. W. Wood mediante acción de la descarga silenciosa sobre el H_2 molecular, es relativamente estable, pero se transforma en moléculas con extraordinaria rapidez en la superficie de los cuerpos sólidos, muy especialmente del platino y de otros metales que son capaces de absorber una parte considerable del calor de recombinación. Si la adsorción es el primer paso para la catálisis, es lógico suponer que el hidrógeno atómico es primero adsorbido y luego transformado en moléculas por reacción con sus vecinos en fase sólida. Finalmente, el hidrógeno molecular ha de desprenderse en forma de burbujas cuya aparición debe estar relacionada con las propiedades capilares del sistema formado por el electrodo y el electrólito (A. Coehn y H. Baumgarten) y por la difusión.

Este esquema, muy incompleto, es el que ha servido de base a la mayoría de los investigadores que se han ocupado de la sobretensión de elementos gaseosos. Existen muchas otras posibilidades entre las cuales nos parece sugestiva la siguiente, la que no sabemos que haya sido estudiada: La descarga del hidroxonio-ion conduciría al grupo atómico H_3O , que adsorbido en el electrodo podría reaccionar con un nuevo electrón que le convirtiese directamente en una molécula de hidrógeno y un ion hidroxilo. Esta posibilidad es comparable a la acción directa de un electrón sobre las moléculas no disociadas del agua; el carácter polar de ésta permite considerarla como componente de la doble capa de Helmholtz y su polimerización tan singular la asimila a un macroión de cargas eléctricas no localizadas, de suerte que cualquiera de sus átomos de hidrógeno puede actuar en cualquier momento como un hidrógenoion. De aquí la conveniencia de que el proceso primario en los electrodos no sea atribuído exclusivamente a los iones, al menos en los electrólitos acuosos, que, por tantos conceptos, difieren de las disoluciones en otros disolventes.

Como la intensidad de una corriente está determinada por la velocidad de aparición de los productos formados electrolíticamente, la marcha de las curvas intensidad-potencial que describen el fenómeno de la sobretensión dependerá de la velocidad de los procesos elementales que se verifican en el

electrodo y especialmente del que transcurre con mayor lentitud. Por este motivo, la mayor parte de las hipótesis ideadas por los investigadores han tratado de comprobarse mediante aquellas curvas cuya técnica de determinación, que nosotros (con la colaboración paciente de nuestros alumnos) tratamos de perfeccionar, adolece aún de muchos motivos de inseguridad.

Debemos a Tafel (*Z phys. Ch.* 50 [1905] 641) la primera hipótesis documentada sobre el mecanismo de la formación catódica del hidrógeno. Según este autor, de los dos procesos consecutivos, descarga de los hidrógeno-iones y combinación de los átomos de hidrógeno para formar moléculas, el segundo es mucho más lento y, por tanto, es el que determina la intensidad de la corriente. La fórmula de Nernst, habida cuenta del equilibrio



que se manifiesta entre el hidrógeno atómico adsorbido en el electrodo, cuya concentración es C_H , y el hidrógeno gaseoso de presión parcial p_{H_2} , para un electrodo activo, puede transformarse en la siguiente

$$E = E_o' - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_H}{C_H +} \quad (2)$$

Por otra parte, la velocidad de recombinación de los átomos de hidrógeno y con ella la intensidad de la corriente tiene por expresión

$$i = - \frac{d C_H}{dt} = K_1 C_H^2$$

y, por tanto, la sobretensión del hidrógeno o diferencia entre el potencial del electrodo activo y el de equilibrio será

$$\eta = \text{const.} - \frac{RT}{2F} \ln i = a + b \log i$$

Esta ecuación, debida a Tafel, ha sido la base de todos los estudios que se han realizado sobre la dependencia entre la sobretensión y la densidad de corriente. En algunos casos ha sido confirmada por los investigadores, sobre todo cuando se han limitado a estudiar densidades de corriente del orden de unos miliamperios por centímetro cuadrado. Siempre que se ha operado entre límites amplios de la intensidad, la representación del potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente ha dado una curva que demuestra que entre estas dos variables no existe la relación lineal prevista por la ecuación de Tafel. Para densidades de corriente extremadamente pequeñas, muchos autores han demostrado que el potencial crece proporcionalmente a la densidad de corriente y no a su logaritmo. En el aspecto cuantitativo, la ecuación de Tafel exige para el coeficiente b el valor 0,029 voltios/amperios, que no ha podido ser confirmado en ningún caso, hallándose con bastante

frecuencia valores comprendidos entre 0,11 y 0,12, es decir, mucho mayores que el exigido por la teoría.

Otra objeción que fácilmente puede oponerse a la ecuación de Tafel es que para una sobretensión nula la intensidad debería ser distinta de cero, lo cual es absurdo. Por otra parte, la teoría de la adsorción del hidrógeno atómico en el electrodo exigiría, como ha hecho notar Butler (*Z. Elektroch.* 44, 55 [1938]), que al saturarse todos los centros activos de la superficie, el potencial alcanzase un valor límite y que se hiciese independiente de la densidad de corriente, lo que en ningún caso ha podido ser observado. Por el contrario, para altas densidades de corriente la sobretensión tiende a crecer más de prisa de lo exigido por la ecuación de Tafel.

Cuando se tiene en cuenta que una parte del hidrógeno atómico absorbido puede ionizarse por un proceso contrario al de su descarga y que la intensidad de la corriente ha de estar determinada por la diferencia entre ambos procesos simultáneos, la teoría de Tafel, así completada, conduce a la ecuación

$$i = k \left(e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} - 1 \right)$$

en la que K y α son nuevas constantes. Para valores elevados de η es fácil ver que esta ecuación tiene la misma forma que la anterior y que coincide exactamente con ella si $\alpha = 2$.

Cuidadosos experimentos realizados por Bowden y Rideal (*Proc. Roy. Soc.* 120, 59 [1928]) con el cátodo de gotas de mercurio, cuya superficie renovada con mucha frecuencia permite excluir la influencia de pequeñas cantidades de impurezas contenidas en el electrolito, han demostrado que la sobretensión varía proporcionalmente con el tiempo durante los primeros 0,012 segundos de la electrólisis, de tal modo que la elevación de 100 milivoltios exige unos $7,10^{-8}$ coulombios por centímetro cuadrado, lo que corresponde aproximadamente a una capa monomolecular de hidrógeno. Por otra parte, como ya hemos dicho, para densidades de corriente muy pequeñas existe también proporcionalidad entre la sobretensión y la intensidad. Estos dos hechos han sido interpretados admitiendo la formación de una doble capa eléctrica de Helmholtz, que, según P. Herasymenko e I. Slendyk (*Z. phys. Ch. (A)* 119, [1930] 126), equivale sobre el mercurio a una capacidad de 9 microfaradios, de acuerdo con lo hallado por otros autores con el mercurio y otros metales. Al paso de la corriente eléctrica, el electrodo y los iones adsorbidos junto a él forman un condensador entre cuyas armaduras existe una diferencia de potencial que crece linealmente con la carga acumulada y, por tanto, con la intensidad de la corriente o con el tiempo si ésta es constante.

La teoría de T. Erdey-Gruz y M. Volmer (*Z. phys. Ch. (A)* 150 203 [1930]) está fundada en la existencia de esta doble capa y en el mecanismo de los fenómenos que aparecen entre el electrodo y los iones que forman las dos armaduras de este condensador. La hipótesis inicial consiste en admitir que la reacción más lenta, que determina la velocidad o la intensidad de la corriente, es la descarga de los hidrógeno-iones y que el primer proceso necesario es la adsorción de estos iones en la doble capa y la creación de una dife-

rencia de potencial que permita luego el paso de un electrón del electrodo al ion que ha de ser descargado o, el salto de éste desde la capa que está en el electrólito al electrodo. La teoría de Volmer considera como equivalentes la descarga de un hidrógeno-ion por captura de un electrón o por pérdida de un protón que se precipita sobre el cátodo, donde adquiere la carga negativa necesaria para transformarse en un átomo de hidrógeno.

La energía necesaria para la descarga de un hidrógeno-ion será la equivalente a la de activación U , disminuida de la que supone la diferencia de potencial en la doble capa, que vale $\alpha \cdot E \cdot F$, siendo F la carga eléctrica de un ion-gramo y α una constante de proporcionalidad. El número de éstos, descargados en la unidad de tiempo dividido por F , es igual a la intensidad de la corriente y , por tanto, si sólo se tiene en cuenta el proceso de descarga se podrá poner

$$\frac{i_c}{F} = k_1 C_H + e^{-\frac{U - \alpha FE}{RT}} = k_2 C_H + e^{-\frac{\alpha FE}{RT}}$$

Llamando W a la energía de activación correspondiente al proceso inverso, es decir, a la ionización del hidrógeno que existe en el electrodo, la energía total estará aumentada en una cantidad proporcional a la energía del condensador, que se opone a este proceso inverso, es decir, por $\alpha \cdot E \cdot F$, si se supone que el factor de proporcionalidad es independiente de la dirección del fenómeno. Por tanto, la intensidad de la corriente que corresponde a la ionización del hidrógeno, de signo contrario a la que produce la descarga de sus iones, será

$$\frac{i_a}{F} = k_2 C_H e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}$$

y la intensidad resultante

$$\frac{i_c - i_a}{F} = \frac{i}{F} = k_2 C_H + e^{-\frac{\alpha EF}{RT}} - k_2 C_H e^{-\frac{\alpha EF}{RT}} \quad (3)$$

Cuando no pase corriente, es decir, para $i = 0$, el potencial E será el de equilibrio de un electrodo de hidrógeno, que, deducido de la expresión (3) y referido al signo del electrodo, será

$$E = \text{const.} - \frac{RT}{2 \alpha F} \ln \frac{C_H}{C_H +}$$

Comparando esta fórmula con la (2), deducida de la de Nernst, se deduce

inmediatamente que $a = 0,5$, con lo cual la ecuación (3), para valores suficientemente elevados de E , permite deducir

$$E = \frac{RT}{0,5 F} \ln i + \text{const.} = a + b \log i$$

que es la ecuación de Tafel; pero que ahora exige

$$b = \frac{d E}{d \log i} = 2,3 \frac{RT}{0,5 F}$$

o sea, a 20°C, $b = 0,116$, de acuerdo con los valores experimentales frecuentemente hallados por los investigadores para densidades de corriente medias.

Cuando E es muy pequeña un desarrollo en serie de la igualdad (3) permite deducir

$$i = A \frac{FE}{RT}$$

y, por tanto, que la intensidad es una función lineal de la sobretensión cuando la densidad de corriente, y con ella E , son muy pequeñas, de acuerdo con lo hallado experimentalmente.

Frumkin (*Z phys. Ch. A*, 164, [1933] 121) llegó a resultados análogos considerando una doble capa difusa por el lado del electrólito, lo que da lugar a dos diferencias de potencial, la que se establece entre el electrodo y la capa inmediata, que podríamos llamar monomolecular, que es la única que interviene en la descarga de los hidrógeno-iones y el potencial difuso originado en las capas adyacentes de concentración decrecientes, que, según Frumkin, se modifica lentamente con la corriente, y que sólo puede adquirir valores considerables para electrólitos muy diluïdos.

Partiendo también de la hipótesis de que el proceso más lento en la cadena de los que intervienen en la electrólisis es el de la descarga de los iones, Gurney (*Proced. Roy. Soc. London A*, 134, 137 [1932]) ha estudiado de un modo general los procesos electroquímicos en los electrodos utilizando los resultados de la mecánica ondulatoria. El electrón en el metal presenta una serie de niveles energéticos, repartidos en una banda de energías, que crecen con la temperatura. Para arrancarlo en el vacío es preciso suministrarle una energía de activación capaz de elevarle hasta la cresta de la barrera que le aprisiona y mantiene en el electrodo.

Después de traspasada esta barrera, si junto al electrodo existe un protón, su encadenamiento a éste, es decir, la formación de un átomo de hidrógeno, será inevitable porque la energía de un electrón en cualquier piso del átomo de hidrógeno es mucho menor que la de la barrera traspasada.

Por otra parte, la descarga puede efectuarse sin que el electrón adquiera la elevada energía que corresponde a la cúspide de la barrera, pues el llama-

do efecto túnel hace posible la perforación de ésta con cierta probabilidad si el nivel energético libre en el protón es igual o más bajo que en el electrodo.

Gurney tiene en cuenta que el hidrógeno-ion en disoluciones acuosas está hidratado y que la energía de esta hidratación, que representa algunos voltios, debe suministrarla también el electrón, ya que el hidrógeno atómico que ha de resultar no está hidratado. Por tanto, para que la probabilidad del efecto túnel sea apreciable, el nivel energético del electrón ha de aumentar en lo que representa esta energía de hidratación y alcanzar lo que Gurney llama *potencial de neutralización*.

Si llamamos E_0 al potencial de neutralización máximo entre los que puede presentar un hidrógeno-ion, el número de los mismos con la energía de neutralización E^* será

$$N(E^*) = N_0 e^{\frac{E - E_0}{RT}}$$

Por otra parte, si la energía de un electrón en el metal es E_1 y representamos por E al potencial aplicado al electrodo, la energía de que dispondrá para descargar un hidrógeno-ion será $E_1 + eF$, siendo F la constante de la ley de Faraday, y el número de electrones que existirán en el metal con la energía E^* será

$$n(E^*) = n_0 e^{-\frac{E^* - (E_1 + eF)}{RT}}$$

según se deduce de la aplicación de la ley de reparto de Fermi.

Supuesto un electrón en el metal con la energía E^* y un ion en el electrolito con la misma energía de neutralización, el efecto túnel tendrá la probabilidad

$$P(E^*) = e^{-\frac{4\pi x \sqrt{2mE^*}}{h}}$$

siendo x el espesor medio de la valla de energía, igual para todos los iones, h la constante de Planck y m la masa de la partícula.

Finalmente, el número de veces que el fenómeno de la descarga se verifique en la unidad de tiempo, o sea, la intensidad de la corriente eléctrica, dependerá del producto de las tres probabilidades referentes a la energía de los electrones y de los iones y a la del efecto túnel. Por lo tanto, se tendrá

$$\int_{E_1 + eV}^{E_0} P(E^*) \cdot N(E^*) n(E^*) dE^*$$

Haciendo algunas simplificaciones, Gurney resuelve esta integral y halla

$$\ln i = \frac{E_0 - E_1 + eV}{\gamma R T} + \ln T + \text{const}$$

expresión que, puesta en la forma

$$E = \frac{\gamma R T}{F} \ln i + \text{const},$$

concuerdá con la ecuación de Tafel, con la única diferencia de la constante γ que, según justifica Gurney en el desarrollo de sus cálculos, es forzosamente superior a la unidad.

Wagner calcula que la formación de hidrógeno atómico admitida por Gurney exigiría una tensión del orden de dos voltios por encima del potencial reversible del hidrógeno, lo que sólo ha podido ser observado con metales muy poco activos, y aun con densidades de corriente elevadas. Como la sobretensión del hidrógeno en la mayoría de los metales es mucho más pequeña, se hace necesario admitir que la formación de hidrógeno atómico ha de efectuarse simultáneamente con otro proceso capaz de suministrar energía. Wagner demuestra que la adsorción de los átomos de hidrógeno por el metal puede explicar el orden de magnitud de las sobretensiones de este elemento en los electrodos activos, y sus puntos de vista son muy aceptables siempre que se admita la simultaneidad de los dos fenómenos, la descarga del hidrógeno-ion y la adsorción del átomo resultante, lo que exige suponer que el proceso se manifiesta en el mismo electrodo y, por tanto, que el ion que se descarga está ya absorbido en el electrodo.

C. A. Knorr (*Z. Elektrochem.* 44, 62 [1938]; *Z. phys. Ch.* A. 180, 281 [1937]) considera como causa de la sobretensión del hidrógeno la concentración que este gas adquiere junto al electrodo, que es mayor que la correspondiente a su presión parcial en la atmósfera a causa de la lentitud con que se difunde. La fórmula de Nernst para el electrodo de hidrógeno explica perfectamente de qué modo la concentración del hidrógeno molecular junto al electrodo influye en el potencial del mismo. Knorr, con su teoría, llega a la ecuación siguiente

$$E = 0,029 \log \frac{i + AF}{AF}$$

en la que A contiene el coeficiente de difusión del hidrógeno y que no difiere de la de Tafel más que en el valor del coeficiente angular

$$\frac{dE}{d \log i}$$

J. Heyrovsky (Rec. Trav. Chim. 44, 499 [1925]) trata de explicar la sobretensión del hidrógeno como resultado de la reacción de un átomo de este elemento, absorbido en el electrodo y transformado en él en un ion hipotético negativo H-, con un protón también absorbido. El potencial del electrodo depende de la concentración en el mismo del hidrógeno absorbido, la cual, a su vez, depende de la velocidad con que reacciona con el protón y, por tanto, de la concentración en el electrólito de los hidrógeno-iones. Siguiendo esta hipótesis, Herasymenko y Slendyk (Z phys. Ch. A, 149, 123 [1930]) llegan a una fórmula que relaciona la sobretensión con la concentración del hidrógeno-ion en la fase líquida. Cualitativamente existe concordancia entre los resultados experimentales obtenidos con un cátodo de gotas de mercurio y la fórmula deducida; pero, en el aspecto cuantitativo, según nosotros hemos comprobado, el desacuerdo es muy considerable. En todo caso, es altamente improbable que la adsorción, fenómeno lento, pueda seguir los pasos de la corriente eléctrica y mantener el equilibrio correspondiente a la isoterma de Langmuir, que Herasymenko toma como base para sus cálculos.

No tenemos el propósito de hacer un resumen de lo que se ha escrito sobre el tema de la sobretensión del hidrógeno, sino una exposición de las direcciones generales en las que ha sido estudiado. Lo explicado cumple nuestro propósito y nos permite prescindir de otros fenómenos análogos, como son la formación anódica del oxígeno, la precipitación y disolución electrolítica de metales, etc., que muchos investigadores han estudiado en conjunto desde el punto de vista de la sobretensión, fenómeno común en todos ellos.

Antes de abandonar el tema de las sobretensiones, séanos permitido exponer nuestro temor de que los esfuerzos realizados hasta ahora por los investigadores resulten infructuosos, por ser falsas las directrices de sus trabajos. En primer lugar, la técnica experimental puede ser objeto de serias objeciones y necesita ser perfeccionada principalmente para percibir las variaciones que con el tiempo y el trabajo experimentan los electrodos y el electrólito, separadamente de las modificaciones que dependen sólo de la densidad de corriente. Por otra parte, en la sobretensión influyen poderosamente muchos factores que, hasta ahora, o no han sido estudiados o son muy poco conocidos. Con nuestros colaboradores tratamos de colmar estas lagunas siguiendo un plan de trabajo que nos atrevemos a exponer a continuación.

Todas las teorías que atribuyen la sobretensión exclusivamente a productos activos acumulados por el proceso electrolítico en el electrodo pueden ser rechazadas desde el momento en que, como nosotros hemos podido comprobar, la sobretensión aumenta siempre que disminuye la concentración del electrólito, cualquiera que sea éste, influyendo en grado incomparablemente mayor que la densidad de corriente y que la naturaleza del electrodo. En el caso de la sobretensión del hidrógeno, es invariablemente este elemento en una de sus formas lo que aparece en el electrodo y no existe razón para suponer que la concentración de un electrólito químicamente inactivo frente al hidrógeno determine la concentración o la naturaleza del mismo en el electrodo.

La mayor parte de los trabajos sobre la formación electrolítica del hidrógeno pretenden hallar una relación matemática entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo, llegando invariablemente a una fórmula igual o parecida a la hallada por Tafel. Sin embargo, los resultados experimentales

están siempre en contradicción con una relación lineal entre la tensión del electrodo y el logaritmo de la intensidad de la corriente, al menos cuando ésta se hace variar entre límites un poco amplios, que alcancen los valores de las densidades utilizadas prácticamente en los procesos electroquímicos. Por tanto, los resultados teóricos, en desacuerdo con la realidad, sólo demuestran que son falsas las teorías de que aquéllos han derivado.

Estas dificultades provienen quizá de que sólo se considera la energía necesaria para la descarga de los iones sin tener en cuenta los demás componentes del electrólito, que indudablemente han de modificarla. No debería olvidarse tampoco la posibilidad de que el proceso primario en el electrodo consista en la transformación directa de una molécula, especialmente de las del agua cuando se opera en disoluciones acuosas. Junto al electrodo existe una capa monomolecular absorbida independientemente del paso de la corriente, en la cual las moléculas, como en una red cristalina, se hallan en estado de ordenación muy superior al que existe en el resto del electrólito. La polarización eléctrica del electrodo activo puede aumentar este orden y fijar las moléculas absorbidas con mayor energía. Por otra parte, los puentes entre átomos de hidrógeno que explican la asociación en el agua líquida, junto con la polaridad de sus moléculas, hacen concebible la formación de una capa estable de dos dimensiones constituida quizá exclusivamente por una molécula gigante de agua. La corriente eléctrica puede actuar sobre alguno de los átomos de esta capa destruyendo continuamente su ordenación.

Con esta hipótesis es fácil explicar el origen de la sobretensión o del exceso de energía necesaria para la formación electrolítica del hidrógeno, ya que la renovación constante del orden en la capa absorbida significa la incorporación a la misma de otras moléculas desordenadas del seno del electrólito y el aumento de orden, que termodinámicamente equivale a una disminución de la entropía, exige energía aportada del exterior cuya expresión es un aumento del voltaje sobre el que presenta un electrodo de hidrógeno en equilibrio, por el que no pasa corriente.

La tensión de polarización aumenta invariablemente con la densidad de corriente porque, a medida que ésta crece, es mayor el número de moléculas que en la unidad de tiempo han de pasar del estado de desorden en el electrólito a la ordenación de la capa absorbida. Sin embargo, no hay proporcionalidad entre estas variables porque en la capa absorbida del electrodo, cuando por él circula una corriente de intensidad elevada, no puede existir en ningún momento el mismo orden que con una intensidad pequeña y, por tanto, la sobretensión para densidades de corriente grande ha de ser relativamente menor que para densidades pequeñas. De aquí la forma de la curva que representa los valores de la intensidad como función del potencial del electrodo, que se confunde fácilmente con la curva logarítmica a que han llegado tantos investigadores por consideraciones teóricas fundadas en diversas hipótesis.

La entropía del agua disminuye al disolver en ella un electrólito porque los iones de éste, por solvatación, ordenan en el campo de sus fuerzas a las moléculas del disolvente (Ulich. Z. Elektroch. 36, 497 [1930]). Por tanto, el paso de una de éstas desde el electrólito a la capa de absorción en el electrodo requiere un descenso de la entropía tanto menor cuanto más concentrada es la disolución que constituye el electrólito, lo cual puede explicar los resultados

que nosotros hemos hallado al estudiar la sobretensión en disoluciones más o menos diluidas y que nos demostraron que la tensión de un electrodo activo disminuye invariablemente al aumentar la concentración del electrólito.

Hasta aquí, siguiendo el camino de los investigadores que nos han precedido, nos hemos limitado a considerar la modificación energética que acompaña la descarga de un ion cuya medida en condiciones normales e independientes del paso de la corriente puede realizarse con exactitud mediante determinaciones del potencial en electrodos en reposo. Estos potenciales reversibles son siempre muy inferiores a los necesarios para descargar un ion a velocidad finita, aun para densidades de corriente muy pequeñas, y ya al empezar nuestra disertación hemos comparado la energía mínima de la descomposición reversible del cloruro sódico con la que realmente es necesario suministrar y hemos podido ver que ésta es mucho mayor que aquélla. Al explicarlos termodinámicamente por la irreversibilidad de los procesos reales, tuvimos que prescindir del mecanismo por el cual se disipa una cantidad tan considerable de la energía suministrada a la cuba electrolítica.

Junto a un electrodo activo forzosamente tiene que producirse un desplazamiento del equilibrio de las cargas eléctricas, que en un electrólito están vinculadas exclusivamente a los iones. En efecto, la descarga de uno de éstos deja un exceso de los de signo contrario, que no puede anularse por ionización de nuevas moléculas y que exige el transporte de iones. Este transporte de cargas, inevitable en toda electrólisis, hace necesaria la existencia de un gradiente de potencial, que no es uniforme a lo largo de todo el electrólito, ya que junto al electrodo la descarga de iones produce una desaparición de los mismos y, por tanto, para conseguir una intensidad constante a lo largo del conductor es necesario que exista una más rápida caída de potencial en los lugares de mínima concentración iónica. De lo que acabamos de exponer resulta que junto a cada electrodo existe en el electrólito un exceso de cargas del mismo signo y, por tanto, que la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución ha de ser mayor que cuando no pasa corriente, lo que da lugar a una polarización, que proponemos llamar *de concentración de cargas*, forzosamente tanto menor cuanto mayor es la concentración de los elementos transportadores de masas eléctricas, es decir, de los iones, y cuanto menor sea la densidad de corriente.

Seguramente este nuevo factor de la polarización, que explica una gran parte de las relaciones entre la sobretensión y la concentración del electrólito descubiertas por nosotros, es uno de los más importantes para comprender el mecanismo del paso de la corriente de un electrodo a un electrólito.

En el cuadro que estamos trazando sobre los problemas de la Electroquímica que en la actualidad ocupan la atención de los investigadores, no puede pasarse en silencio el de la pasividad, no sólo por su interés científico, sino también por sus evidentes relaciones con la corrosión de los metales, que en nuestros días presenta una importancia económica elevadísima. El tema lleva preocupando a los químicos más de un siglo, y su bibliografía, una de las más copiosas e intrincadas de nuestra ciencia, crece cada día más allá de lo que puede seguir un estudioso especializado. Esta complicación se explica únicamente porque falta una idea directriz con fundamentos sólidos y porque las hipótesis más generalizadas deben estar muy lejos de la verdad científica.

En general, el estado pasivo de un metal está caracterizado por una disminución de su capacidad para transformarse en iones que se manifiesta en su ataque por los reactivos químicos, especialmente por los ácidos, o en la acción anódica de la corriente eléctrica. Como la formación de cationes a expensas de un metal supone el aumento de su carga positiva por pérdida de electrones, el fenómeno se puede clasificar siempre entre los que la Electroquímica estudia en el ánodo. De aquí la importancia de las características electroquímicas de la pasividad, entre las cuales, la más fácil de seguir experimentalmente es el súbito aumento de potencial al pasar del estado activo al pasivo. Si por un ánodo de hierro hacemos pasar una corriente eléctrica de intensidad creciente y medimos al mismo tiempo la diferencia de potencial entre aquél y el electrólito, se observa que al llegar a una densidad anódica, determinada con precisión por la temperatura, composición del electrólito, agitación del mismo y velocidad con que se modifica la corriente, el potencial súbitamente pasa a valores de 1 a 3 voltios más positivos. Simultáneamente con esta modificación del potencial se produce un cambio análogo en el proceso químico que se desarrolla en el ánodo, pues a los potenciales bajos característicos del estado activo el electrodo se disuelve, en tanto que la aparición de potenciales altos va acompañada de un desprendimiento de oxígeno y, por tanto, de una disolución del metal muy inferior a la calculada por los coulombios que transporta. Advertimos que la formación de oxígeno no suele ser exclusiva y que con frecuencia se da el caso de que en el estado pasivo la disolución del metal continúe siendo el fenómeno preponderante. Para nosotros, lo característico del paso del estado activo al pasivo es la variación del potencial, lo que nos ha permitido extender los fenómenos de pasividad a metales que, como el platino, sólo en condiciones muy especiales son atacados sensiblemente por la corriente anódica y a otros fenómenos con las mismas particularidades que hemos observado en el cátodo.

*Es muy interesante y lo reputamos característico el hecho de que los potenciales del ánodo comprendidos entre el del metal activo y el del estado pasivo no son estables, y, por tanto, no aparecen más que en el momento del tránsito de uno a otro, que, muchas veces, tiene una duración que se ha de contar por segundos. En este sentido es donde se confirma mejor la frase del *todo o nada*, repetida tantas veces por investigadores de la pasividad. En efecto, como ya hemos dicho, en la mayor parte de los casos la pasividad no equivale a la ausencia de ataque, y nosotros hemos podido observar el fenómeno del electrodo de hierro pasivo según su potencial, que sigue disolviéndose cuantitativamente con arreglo a la ley de Faraday en el supuesto de la formación de iones férricos; sin embargo, también en este caso el potencial referido al electrodo de hidrógeno pasa súbitamente desde $-0,15$ a $+ 2,16$ voltios cuando la densidad de corriente sube desde $0,20$ a $0,25$ amperios por cm^2 .*

La explicación de este hecho nos parece sencilla. Si un punto de la superficie del electrodo adquiere el estado pasivo, su potencial se hace mayor que el de las regiones que le rodean y, como consecuencia, se crea un par en corto circuito en el que la corriente pasa de lugar pasivo al activo a través del electrodo y de éste a la superficie pasiva a través del electrólito. Por lo tanto, esta última actúa como cátodo o, al menos, la densidad de corriente anódica está

en ella disminuída por la corriente catódica, lo cual ocasiona el despasivado, pues, como hemos dicho, para que el electrodo se transforme en pasivo necesita trabajar por encima de una densidad de corriente mínima. Al mismo tiempo, las partes activas reciben un exceso de corriente y se encuentran más próximas a las condiciones de pasividad. Vemos, pues, que mientras haya una región del electrodo en estado activo, la pasividad no puede existir; es necesario que los lugares pasivos sean suficientemente extensos para provocar en los activos un aumento de densidad de corriente capaz de pasivarlos, y, entonces, el pasivado aparece súbitamente, con la rapidez que caracteriza a este fenómeno. Según lo acabamos de exponer, la diferencia de potencial entre los dos estados del electrodo determina la intensidad de las corrientes que tienden a pasivar las partes activas y a activar las pasivas. Si esta diferencia de potencial es pequeña, no pueden ocasionar corrientes apreciables, lo que permite la coexistencia de partes activas y pasivas en un mismo electrodo y, por tanto, potenciales intermedios; se pasa así de un modo continuo de la actividad a la pasividad y, al desaparecer la característica del *todo o nada*, queda enmascarado el fenómeno del cambio de estado en el electrodo.

Hemos insistido en el hecho de la discontinuidad entre los estados activos y pasivos demostrada por los potenciales, porque en él puede hallarse una de las dificultades más serias que presenta la teoría del pasivado más generalmente aceptada, que la atribuye a la formación de una capa de un cuerpo sólido y mal conductor sobre el electrodo, a través de la cual la corriente no puede pasar más que por sus poros. En ellos la densidad de corriente se hace muy grande, exigiendo un potencial mayor, que debe explicar los hechos característicos del pasivado.

Es indudable que la acción de la corriente anódica sobre algunos metales es capaz de producir una capa de un óxido o de una sal básica insoluble e aislante cuya existencia se ha podido demostrar de un modo definitivo. Uno de estos casos es el del aluminio, aprovechado en nuestros días para recubrirle de una capa compacta y sin poros que puede teñirse para obtener efectos decorativos muy interesantes e impide la corrosión de este metal, tan expuesto a ella, y le aísla eléctricamente, lo que permite construir rectificadores de corriente y condensadores eléctricos para voltajes elevados. En todos los casos en que la capa aislante ha podido ser demostrada rigurosamente, las características de la curva que representa la densidad de corriente como función del voltaje difiere esencialmente de los casos típicos de pasivado, pues en ella el salto del potencial entre las dos ramas de dicha curva se caracteriza por decenas de voltios y el paso de la corriente a través de la capa aislante cuando el voltaje es suficiente se manifiesta con producción de chispas, es decir, perforando el dieléctrico de un modo discontinuo y violento.

Para extender esta hipótesis de la formación de una capa aislante a los casos más frecuentes de pasividad en los que el salto discontinuo de potencial entre los estados activo y pasivo es sólo de uno a tres voltios habría que explicar por qué los poros persisten en los lugares por donde pasa la corriente, ya que el pasivado y, por tanto, la capa aislante, se forma precisamente con densidades de corriente elevadas. Además, una capa porosa ha de poder presentar diversos grados de porosidad y, por tanto, potenciales continuamente

crecientes desde el que caracteriza al electrodo activo hasta el necesario para la perforación de la capa aislante sin poros.

Müller, que durante tantos años y con tantas publicaciones ha defendido la teoría de la capa aislante para explicar los fenómenos de la pasividad, ha demostrado que, según exige su teoría, el producto del tiempo necesario para que el electrodo se pasive por la densidad de corriente es constante para cada metal y electrolito y considera la confirmación experimental repetida de esta ley como un argumento a favor de la hipótesis que permite establecerla. Sin embargo, nosotros hemos podido comprobar que la misma ley se cumple en otros casos en los que la formación de una capa sería inexplicable. Por ejemplo, la marcha del potencial con el tiempo en un electrodo de platino brillante, que a intensidad constante funciona como cátodo en una disolución de ácido sulfúrico, experimenta una variación súbita al cabo de un tiempo que también está muy exactamente en razón inversa de la densidad de corriente. En este caso, no es posible atribuir a ningún compuesto de platino ni del ácido sulfúrico la formación de una capa insoluble y se llega a la conclusión de que el platino metálico, en el curso de su trabajo, se modifica, y que esta modificación alcanza un valor singular en un tiempo inversamente proporcional a la intensidad de la corriente que conduce.

La teoría de la capa aislante ha sido frecuentemente criticada, y entre los trabajos publicados recientemente en este sentido merece citarse el de R. Weiner y F. Halla (*Z. Elektroch.* 48, 361 [1942]). Otros autores siguen aceptándola, pero reduciendo el espesor de la capa al de una molécula que suponen de óxido. Entre ellos se encuentra Bonhoeffer (*Z. Elektroch.* 47, 149 y 441 [1941]), que ha estudiado la activación del hierro. De sus experiencias se deduce que cuando se hace actuar como cátodo un electrodo de hierro pasivo, los primeros $2 \cdot 10^{-5}$ coulombios por cm^2 de superficie producen un descenso rápido del potencial desde 1 a 0,5 voltios, lo que, en el supuesto de que esta cantidad de electricidad se emplee en la descarga de la doble capa, corresponde a 40 F/ cm^2 , de acuerdo con las medidas directas de capacidad. Después al pasar otros 10^{-4} coulombios no se produce descenso sensible del potencial y esta corriente es la que puede emplearse en la reducción de una capa de óxido que, por la cantidad de electricidad consumida, no puede tener un espesor superior al de una molécula. Con esto queda demostrado que el paso del estado pasivo al activo sólo exige transformar un compuesto que a lo sumo forma una capa monomolecular sobre el metal, lo que debilita profundamente esta teoría del pasivado, ya que tan pequeñas cantidades de electricidad como son las capaces de destruir el pasivado pueden actuar de modos muy distintos y poco fáciles de prever.

La inseguridad de la teoría de la capa aislante va apartando de ella hasta a muchos de los que la han utilizado en sus trabajos. Recientemente, E. Müller (*Z. Elektroch.* 43, 42 [1937]), para explicar la típica y conocida pasividad del cromo, admite que en el estado pasivo este metal no reacciona con los ácidos, por ser demasiado compacto, con lo cual el agua no puede penetrar entre los átomos de su superficie e hidratar los iones crómicos de tal modo que sea posible su paso a la disolución.

Los trabajos que estamos realizando en el Instituto Alonso Barba de Química nos han conducido a extender el concepto de pasividad a otros fenóme-

nos que hasta ahora no habían sido estudiados en este sentido. Especialmente interesantes para este objeto se nos revelaron los fenómenos anódicos que aparecen en la electrólisis de disoluciones que contienen el ion cloro. En efecto, la curva densidad de corriente-potencial consta, como en los casos de pasivado, de dos ramas normales que aproximadamente obedecen a la ecuación de Tafel, unidas por otra rama horizontal. Nuestras observaciones, realizadas con muy diversas disoluciones de ácido clorhídrico o de cloruros y de sus mezclas con otros electrólitos indiferentes, nos han permitido demostrar que el paso de una a otra de las ramas normales de aquella curva tiene efectividad para densidades de corriente variables entre amplios límites, según sea la composición del electrólito y la velocidad con que fluye alrededor del electrodo, pero se inicia siempre en el momento en que el potencial del electrodo alcanza un valor perfectamente determinado y constante, próximo a 1,5 voltios. Aproximadamente se encuentra el mismo valor del potencial crítico con disoluciones de sulfocianuros, pero no puede considerarse como igual para todos los electrólitos, ya que con disoluciones que contienen bromo-ion el tránsito de una a otra de las ramas se produce para 1,2 voltios, debiendo advertir que, en este caso, la variación del potencial es menos súbita y, por tanto, resulta más difícil fijar los valores a que se inicia.

Cualitativamente, los fenómenos que se manifiestan en el ánodo son iguales en las dos ramas, pues en una y en otra se desprenden simultáneamente el halógeno y oxígeno, aunque relativamente prepondera este último en la rama que corresponde a los potenciales altos.

En el caso de las disoluciones del cloro-ion, la curva $d_a - E$ adquiere una forma normal con una sola rama, más o menos logarítmica, si una vez alcanzada la rama más alta se va disminuyendo la densidad de corriente, de suerte que la curva obtenida está siempre por debajo de la que se halla aumentando continuamente la intensidad y no presenta el salto característico entre dos ramas. Por tanto, puede afirmarse que la modificación introducida por la corriente en el electrodo persiste incluso para intensidades mucho más bajas que aquellas en las que se produce o que los iones cloro son incapaces de destruir el estado del electrodo que determinan sus potenciales elevados. En cambio, con las disoluciones de sulfocianuros y de bromuros, la curva descendente consta también de dos ramas. En ellas existe otro potencial crítico por debajo del cual se pasa a otra rama de la curva próxima o coincidente con la primera rama de las curvas ascendentes. En este caso los iones sulfocianógeno y bromo hacen desaparecer el segundo estado del electrodo tan pronto como la intensidad de la corriente no permite regenerarlo con la misma velocidad con que la descarga de estos iones lo destruyen.

Estos fenómenos pueden reproducirse cualitativamente con rigurosa exactitud con un electrodo de hierro que actúe como ánodo en una disolución desprovista de iones capaces de dar sales ferrosas o férricas insolubles, caso considerado como clásico en los dominios de la pasividad. Operando en presencia de cloruros, hemos conseguido reproducir las dos ramas del potencial en las curvas obtenidas con intensidades decrecientes, lo que, en ausencia del ion cloro, no es posible porque, una vez alcanzado el estado pasivo que corresponde a la rama de potenciales altos, el electrodo no se modifica si no se interrumpe la corriente, ni aun para las intensidades más pequeñas. Hemos

podido observar que también en el caso del pasivado del hierro existe un potencial crítico para el paso de la rama primera de la curva $d_a - E$ correspondiente al estado activo, a la segunda rama que caracteriza el estado de pasividad y que la densidad de corriente no es el factor que directamente determina el fenómeno.

Creemos también importante advertir que nuestros experimentos con ánodo de hierro demuestran que este metal puede disolverse tanto en una rama como en otra si en el electrólito existen iones cloro y que este elemento no modifica en absoluto la curva $d_a - E$ obtenida con intensidades crecientes. Por tanto, la modificación que electroquímicamente caracteriza el paso del estado activo al pasivo es independiente de que el electrodo sea o no atacado por la corriente.

El hecho de que un electrodo pueda presentar los caracteres de la pasividad, mientras su superficie se renueva continuamente por disolución, creemos que constituye una prueba segura de que el pasivado no es debido a la formación de una capa insoluble y que la explicación de este fenómeno hay que buscarla en una modificación del mismo electrodo.

Al mismo tiempo, si el estado pasivo del hierro se produce independientemente de que se lleve a cabo o no su ataque, nada se opone a considerar como posible que el platino, uno de los metales más difíciles de disolver anódicamente, pueda presentar también los dos estados activo y pasivo. Con ello, los fenómenos anódicos observados en las disoluciones que contienen cloro, bromo y sulfocianógeno quedan incluidos en el cuadro de la pasividad, bastando para ello considerar que la descarga de estos iones, que exige un potencial muy pequeño, permite obtener la rama primera de la curva $d_a - E$, correspondiente al estado activo del platino, es decir, hace posible la electrólisis con potenciales inferiores al crítico de transformación del estado activo en pasivo. La segunda rama, correspondiente a potenciales altos, es la del platino pasivo y es la que se observa exclusivamente cuando en la disolución no existen componentes capaces de ser transformados por la corriente anódica a potenciales inferiores al crítico.

La existencia de dos estados del platino relacionados con la densidad de corriente se halla confirmada por experimentos realizados en 1898 y 1902 por F. Haber sobre la disolución anódica del platino en disoluciones concentradas de ácido clorhídrico que demuestran que el ataque es tanto mayor cuanto más baja es la densidad de corriente empleada, es decir, que para intensidades o potenciales pequeños el platino se comporta como activo.

El potencial crítico del platino es sensiblemente igual en las disoluciones de ácido clorhídrico que en las de cloruros, y en el hierro tampoco parece depender de la concentración de los hidrógeno-iones en el electrólito. Estos hechos hacen altamente improbable que el potencial determinante del paso del estado activo al pasivo sea debido a un compuesto químico formado en la superficie del electrodo, ya que los potenciales de cualquier producto de oxidación o de reducción dependen considerablemente del exponente de hidrógeno del electrólito.

Puesto que habéis permitido con tanta benevolencia que hablase de mis propios trabajos experimentales, permitidme también que os exponga las ideas

que los han dirigido y que seguramente exigirán muchas otras investigaciones antes de llegar a resultados relativamente definitivos o útiles para la ciencia. El proceso primario en los electrodos se realiza a expensas de las especies moleculares o atómicas más abundantes en el electrólito y, por tanto, en las disoluciones acuosas tiene lugar la descomposición del agua que produce oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo, ambos en el estado atómico. Para separarse del electrodo en forma de burbujas gaseosas, uno y otro de estos elementos han de transformarse en moléculas, procesos en los que la naturaleza del electrodo desempeña un papel primordial. Un ánodo en el estado activo es un mal catalizador del oxígeno atómico y, por tanto, este elemento conserva más tiempo este estado de extraordinaria actividad y tiene mayor ocasión de combinarse con el metal del electrodo, si es oxidable, convirtiéndolo en un óxido que los ácidos transforman rápidamente en una sal. Si el ataque del ánodo es lento o imposible, el oxígeno atómico se emplea en la oxidación de algún componente del electrólito, o finalmente acaba por transformarse en oxígeno molecular, químicamente poco activo a bajas temperaturas. Por una causa que ahora no tratamos de precisar, cuando entre el electrodo y el electrólito se establece una diferencia de potencial determinada, el ánodo adquiere un poder catalítico elevado para la transformación del oxígeno atómico en molecular y éste se desprende como tal porque su inactividad le hace incapaz de actuar sobre el electrodo o sobre el electrólito. En este momento el ánodo se encuentra en la forma pasiva y su ataque es imposible si simultáneamente no se produce algún cuerpo capaz de reaccionar con él, como pasa cuando un ánodo de hierro pasivo actúa en una disolución que contiene halógenos, cuya fácil descarga y afinidad elevada para aquel metal son bien conocidos.

Entre los descubrimientos recientes en el campo de la Electroquímica que más esperanzas han despertado, no podemos olvidar la polarografía, método analítico cuyas aplicaciones cautivan por su carácter de analizador automático que sin reactivos permite determinar concentraciones extremadamente pequeñas de muchos cuerpos simultáneamente y que no altera la disolución analizada y de la cual no necesita volúmenes superiores al centímetro cúbico. Al interés práctico de la polarografía se une el de los problemas científicos, que permite estudiar desde un nuevo punto de vista y con una técnica también nueva. El método polarográfico consiste en la determinación de la curva intensidad-potencial en una célula electrolítica constituida por un cátodo de gotas de mercurio y un ánodo de este mismo metal de superficie elevada en comparación con la de las gotas formadas en el cátodo. El electrólito es la disolución que se quiere investigar. En la curva polarográfica que representa la intensidad que pasa por la célula electrolítica en función de la diferencia de potencial aplicada a los electrodos aparecen puntos de inflexión cuya posición depende de la naturaleza de los cuerpos que existen en el electrólito capaces de ser reducidos y de su concentración, los cuales pueden así ser determinados.

Un número elevado de investigaciones realizadas en muy poco tiempo han permitido desarrollar con una notable perfección la teoría del método polarográfico. Los fenómenos que intervienen son relativamente sencillos, pues entre los más decisivos deben tenerse en cuenta la difusión del cuerpo que ha de ser reducido y del producto de su reducción y el potencial de equilibrio

que determinan estos dos cuerpos formando un sistema de redoxidación sobre las gotas de mercurio y que obedece muy bien a la ley de R. Peters.

El transporte de iones no interviene en la polarografía, porque se opera siempre en presencia de grandes concentraciones de un electrólito irreducible y que, por tanto, no da puntos de inflexión en la curva polarográfica. La renovación constante de la superficie del cátodo constituido por gotas formadas con bastante rapidez en el extremo de un tubo capilar elimina la complicación que en un electrodo de superficie permanente origina su modificación con el tiempo. La misma brevedad de la vida de la gota actuando como cátodo, limitada al período en que está unida al capilar del que fluye el mercurio, hace extraordinariamente delgada la capa de difusión, cuyo espesor es del orden de la capa de tránsito en el contacto de dos fases y, por tanto, en el transporte de la substancia activa no pueden influir los movimientos de convección del electrólito de suerte que la concentración de aquélla en la superficie del electrodo está determinada exclusivamente por la difusión y por la intensidad de la corriente que la reduce. El conjunto de estas circunstancias ha permitido a la polarografía resolver problemas analíticos muy interesantes. Desgraciadamente, el cuadro que acabamos de trazar no presenta siempre la misma sencillez y el campo de lo que es necesario investigar y perfeccionar se ensancha cada día y exige dispositivos experimentales muy delicados y costosos.

Al exponer nuestros puntos de vista sobre el pasivado hemos adelantado la idea de que no sólo los iones deciden las reacciones primarias que se registran en los electrodos, sino que probablemente las moléculas neutras pueden también ser modificadas directamente por pérdida o ganancia de electrones y determinar el proceso electroquímico final. Antes de perder la ocasión que nos brinda este momento y la presencia de tantos y tan elevados cultivadores de las ciencias como nos escuchan, queremos reforzar nuestra tesis valiéndonos de otros fenómenos que no han podido ser explicados hasta aquí, pero antes nos parece obligado exponer las hipótesis ajenas, que, por la autoridad de quienes las sostienen, nos merecen el máximo respeto.

En Europa, la generación actual de electroquímicos puede considerarse agrupada en torno de dos escuelas cuyos representantes son el profesor Fichter, de Basilea, y el profesor Erich Müller, de Dresde. Alumno y colaborador de ambos investigadores, nos creemos capaces de exponer y comprender sus pugnas con el mayor respeto y la máxima admiración por la obra que ambos sabios han realizado en el campo de la Electroquímica. F. Fichter considera a los electrodos como manantial de oxígeno o de hidrógeno a un potencial elevado, capaz de realizar por un mecanismo puramente químico las oxidaciones y reducciones más difíciles, que, sin embargo, por otros caminos, completamente independientes de la corriente eléctrica, también se consiguen. Según Fichter, todo proceso electroquímico puede imitarse por un procedimiento puramente químico y, viceversa, todas las reacciones químicas pueden conseguirse por los métodos electroquímicos. La formación anódica de la urea por él lograda deshidratando el carbonato amónico y la reacción de Kolbe, repetida por la acción del fluor sobre los acetatos, demuestran su tesis con rigor y maestría. Los electrodos activados por la corriente no son más que un reactivo químico y los iones no desempeñan un papel distinto ni más importante

que en las reacciones puramente químicas. En el punto de vista de F. Fichter no se tiene en cuenta que la superficie del electrodo es el lugar de tránsito de los electrones que pasan del metal a la disolución o en sentido contrario y que es precisamente este salto de los electrones lo que determina la naturaleza electroquímica del fenómeno. Por tanto, considerando al electrodo como un reactivo regenerado indefinidamente por la corriente, difícilmente se llegará nunca a comprender lo más fundamental de la Electroquímica.

E. Müller, como veremos más adelante, trata de explicar hasta las más complejas reacciones orgánicas en los electrodos por la descarga primaria de algún ion. Los más notables éxitos obtenidos por W. Ostwald, cuando en 1887 fué encargado de la primera cátedra de fisico-química que ha existido en el mundo, fueron debidos a la teoría iónica, que en sus manos y en las de Arrhenius, Van't Hoff, etc., se desarrolló y propagó rápidamente, con tanto ímpetu, que aún hoy los alumnos de aquella escuela no pueden prescindir de ella ni siquiera en los casos en los que es imposible demostrar la existencia de iones adecuados. Es natural que seduzca la idea de que la atracción electrostática de los electrodos sobre los iones de signo contrario determine fatalmente el salto de electrones de uno a otro y, por tanto, la modificación de su carga. A primera vista el catión atraído por el cátodo debería precipitarse sobre él y descargarse, por pequeña que fuese la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrólito. Sin embargo, no es así, y la experiencia enseña que la modificación de la carga eléctrica de cualquier ion exige traspasar una tensión mínima. La formación de una doble capa análoga a la imaginada por Helmholtz, como un condensador, una de cuyas armaduras es el metal, mientras la otra la constituyen los iones acumulados y ordenados frente a ella, significa una dificultad en el contacto del electrodo con los iones de carga contraria. El electrón tiene que atravesar una barrera de energía que rodea tanto al metal que forma el electrodo como al ion. La idea de la descarga de iones de signo contrario aparece ya más complicada, y fácilmente se debería llegar a admitir que las barreras energéticas que impiden el paso libre a los electrones pueden ser menos altas en una molécula que en un ion. Además, éstos se hallan siempre unidos a una o a varias moléculas del disolvente y, en muchos casos, es imposible reconocer en el ion hidratado las características del átomo o grupo atómico que primitivamente llevaba la carga eléctrica.

En el ion H_3O^+ no puede asignarse la carga positiva a ninguno en particular de sus tres átomos de hidrógeno y, por tanto, es inútil pretender distinguir entre el ion hidrógeno y las moléculas de agua que forman el disolvente. La solvatación de los iones y los enlaces indudables entre las moléculas de la mayor parte de los disolventes hacen del electrólito un complejo en el que desaparece la independencia de las partículas con carga eléctrica. Sólo así es posible comprender la influencia repetidamente comprobada de los cationes en los fenómenos anódicos y de los aniones en los catódicos. Como ejemplo bien conocido, recordaremos la decisiva influencia que el catión ejerce en el rendimiento de la formación de persulfatos, que, para unas determinadas circunstancias, puede ser prácticamente nulo electrolizando sulfato sódico y puede alcanzar valores casi cuantitativos si el electrólito es una disolución igualmente concentrada de sulfato potásico.

Este ejemplo constituye también un argumento poderoso contra la hipótesis generalmente aceptada de que los persulfatos resultan de la descarga simultánea de dos iones SO_4H^+ y su polimerización inmediata. En efecto, la ionización de los sulfatos sódico y potásico se verifica del mismo modo y no hay razón para admitir que los iones Na^+ o K^+ , alejados por su carga del electrodo en donde se produce el persulfato, puedan tener influencia en los resultados de la electrólisis. En cambio, si aceptamos que lo oxidado por el ánodo es un edificio molecular en el que intervienen iones, cationes y moléculas del disolvente, puede esperarse que los resultados sean muy distintos según intervengan los iones Na^+ o los K^+ puesto que la hidratación de éstos es muy diferente y, por tanto, también distinta la constitución del electrólito. La hipótesis de la descarga simultánea de dos iones, a la distancia suficientemente pequeña para que sea posible la rápida polimerización, tropieza además con las dificultades previstas por la cinética química para las reacciones de orden superior a la unidad.

Algunos electroquímicos modernos atribuyen las acciones anódicas a la descarga de los iones hidroxilo. Glastone ha querido explicar muchas oxidaciones

electroquímicas por la descarga y polimerización de los iones OH^- que conduce a la formación de agua oxigenada. La hipótesis parece muy aventurada porque ninguno de los numerosos ensayos que se han realizado para preparar directamente peróxido de hidrógeno electrolíticamente en el ánodo han conseguido probar que este cuerpo se formase ni en cantidad suficiente para demostrarla cualitativamente por los más sensibles de sus reactivos. Sólo electrolizando disoluciones concentradas y frías de potasa cáustica en presencia de fluoruros hemos podido nosotros llegar a la formación anódica de agua oxigenada en cantidad suficiente para determinarla cuantitativamente, aunque en ningún caso hemos conseguido rendimientos superiores al seis por ciento. En cambio, la reducción del oxígeno molecular con hidrógeno en el cátodo conduce al agua oxigenada con rendimientos que han permitido fundamentar esperanzas en la industrialización del método.

A. Klemene (Z phys. Ch. A, 185, 1 [1931]) ha llegado a afirmar que «la electrólisis es un dispositivo por el cual en el ánodo podemos producir hidroxilos para hacerlos reaccionar con otras substancias» y esta posición extremada, que cuando se electrolizan disoluciones alcalinas podría comprenderse para el ánodo, es muy difícil de aceptar para disoluciones ácidas. En efecto, la electrólisis en una disolución normal de un ácido fuerte con densidades de corriente del orden de un amperio por centímetro cuadrado supone la descarga de

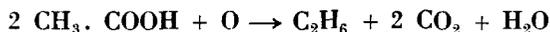
$0,63 \cdot 10^{19}$ iones OH^- por segundo, o sean los contenidos en 10^9 litros de dicha disolución. La imposibilidad de que estos iones dispersos en un volumen tan grande lleguen en un segundo al electrodo, exige suponer que se forman a expensas del agua en un volumen muchísimo menor. Aceptando que el electrólito que interviene en la electrólisis es el contenido en la capa de 0,001 mm. de espesor inmediata al electrodo, la producción en ella de $0,63 \cdot 10^{19}$ iones por segundo significa la descomposición de un centenar de moléculas-gramo

de agua por litro y por segundo, reacción que deberíamos considerar como explosiva, y difícil de comprender si se tiene en cuenta que en un litro de agua pura sólo hay 55,5 moléculas-gramo de este cuerpo.

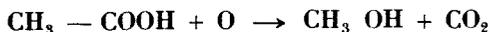
La dificultad de atribuir a iones, que existen en cantidades pequeñísimas, lo que sencillamente puede explicarse por otros componentes de la disolución preponderantes, ha sido expuesta por F. Haber en 1904 (*Z Elektroch.* 10, 433 y 773 [1904]) a propósito del potencial observado en un electrodo de plata sumergido en una disolución de un argentocianuro. La fórmula de Nernst para potenciales de un metal en la disolución de sus iones permitió a Bodländer calcular que en aquellas disoluciones no existen más que 8.10^{-24} iones gramo

Ag^+ por litro, lo que equivale a 4,8 iones por litro. La pequeñez de esta concentración obligó a W. Ostwald a aceptar que el potencial se establece porque el complejo cianurado está continuamente disociándose y recomponiéndose de suerte que en cada elemento de volumen, por pequeño que sea, existen iones argénticos durante tiempos muy pequeños. Haber demostró que esta hipótesis exige o que la velocidad de formación de los iones argénticos sea pequeñísima, lo que está en contradicción con la facilidad con que es posible separar por procedimientos químicos y electroquímicos la plata metálica de sus disoluciones cianuradas, o que la velocidad de formación del cianuro complejo sea tan grande que la modificación eléctrica ha de recorrer la distancia del orden del diámetro atómico en menos tiempo que el que emplearía la luz. Esta dificultad puede extenderse a la descarga de iones OH^- en disoluciones ácidas, puesto que en ellas la concentración de lo que se supone determinar el proceso electrolítico no es más que del orden de 10^{-14} .

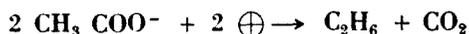
En el campo de la química de los compuestos orgánicos, la teoría iónica no ha desempeñado nunca un papel importante, seguramente porque casi ningún compuesto del carbono se ioniza de un modo evidente. Sin embargo, en la Electroquímica orgánica abundan las teorías ionistas de las reacciones que se producen en los electrodos. Uno de los fenómenos mejor estudiados de esta rama de la Electroquímica es la llamada reacción de Kolbe, que para el ácido acético puede representarse por la ecuación



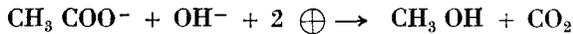
que conduce a la formación de etano en el ánodo cuando se electroliza la disolución de un acetato. Al mismo tiempo se forman alcohol metílico, acetato de metilo y etileno, en proporciones que dependen de la composición del electrolito. Por ejemplo, en presencia de bicarbonatos alcalinos, puede impedirse la formación de etano y se consigue que el producto principal de la acción anódica sobre los acetatos sea la reacción de Hofer-Moest, es decir, la formación de alcohol metílico según



La explicación iónica de estas dos reacciones consiste en admitir la descarga de los iones acetato y la inmediata reacción de los productos de la descarga, según la ecuación



o, simultáneamente, la de uno de estos iones y del hidroxilo, que reaccionan posteriormente formando alcohol metílico

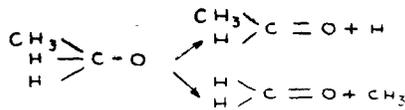


Independientemente de las dificultades cinéticas que presentan estas reacciones, debe tenerse presente que los acetatos, en las condiciones de acidez del ánodo, están muy poco disociados. Además, se ha demostrado repetidas veces que el etano o los hidrocarburos correspondientes aparecen siempre en la descomposición térmica de los peróxidos de los ácidos alifáticos respectivos, y que la reacción de Kolbe puede repetirse químicamente por la acción del fluor sobre las sales de los ácidos grasos. Estos hechos han conducido a la hipótesis, muy generalmente admitida, de que el producto primario de la electrólisis es un diperácido, reacción comparable a la que produce el ácido persulfúrico, y F. Fichter ha podido demostrar la formación de pequeñas cantidades de peróxido de hexoilo y de ácido peroxihexoico electrolizando disoluciones de capronato sódico.

La electrólisis del alcohol metílico en disolución acuosa alcalina produce en el ánodo simultáneamente aldehído fórmico e hidrógeno, fenómeno que ha sido interpretado por E. Müller suponiendo que el alcohol es capaz de ionizarse, dando el ion monovalente negativa CH_3O^- cuya descarga conduce a un grupo atómico inestable que se descompone en metanal e hidrógeno. De un modo análogo ha intentado explicar la electrólisis del alcohol etílico que nosotros estudiamos en el laboratorio de Dresde y que conduce a la formación simultánea de metano e hidrógeno. La descomposición del grupo inestable CH_3

$\text{H} \begin{array}{l} \diagup \text{C}-\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ formado por descarga del ion correspondiente puede efectuarse

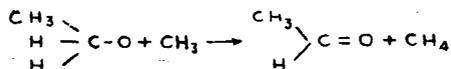
$\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ de los dos modos representados por la reacción



que conducen en un caso al hidrógeno atómico y en el otro al radical metilo. La polimerización del hidrógeno atómico da lugar al hidrógeno molecular, en tanto que su unión con el radical metilo produce el metano. Para explicar que el metilo no se polimerice y se transforme en etano, hidrocarburo cuya formación no pudimos observar en ningún caso, supone que aquel radical reac-

ciona más fácilmente con el grupo descargado $\text{H} \begin{array}{l} \diagup \text{C}-\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ que consigo

mismo, produciendo metano y acetaldehído, según la ecuación



Prescindiendo de la descarga de iones, cuya existencia es imposible de demostrar por ninguno de los procedimientos que normalmente se emplean para ello, o que, en el mejor de los casos, se hallan en concentraciones despreciadas, la idea de E. Müller de que los productos orgánicos de la electrólisis proceden de la descomposición de un radical o grupo atómico inestable nos parece muy interesante y hemos tratado de desarrollarla. Las moléculas son edificios constituidos por átomos engarzados por fuerzas originadas por cargas eléctricas, fundamentalmente por electrones y por átomos que habiendo perdido una o más de sus cargas elementales negativas adquieren un potencial positivo. Su estabilidad sólo es posible para configuraciones rigurosamente determinadas, de tal modo que la entrada o la pérdida de un solo electrón ha de ocasionar fatalmente su derrumbamiento, comparable al de un arco en el que se destruye su clave, pero con la diferencia de que el derrumbamiento de un edificio atómico que se ha hecho inestable no significa su destrucción total, sino el paso a otra configuración estable. El hecho de que el nuevo cuerpo formado presente invariablemente las características de un compuesto de oxidación, cuando el fenómeno pasa en el ánodo, y de reducción, si se verifica en el cátodo, demuestra que el origen de la inestabilidad creada respectivamente en ambos electrodos está en la pérdida o el aumento de electrones y, por tanto, que la transformación es específicamente electroquímica.

Para que se comprenda el alcance de estas consideraciones generales, trataremos de explicar con ellas las reacciones electroquímicas más típicas. La molécula de agua con la representación electrónica de las valencias tiene la fórmula



Si uno de los cuatro electrones en ella representados pasa al ánodo, el edificio resultante,



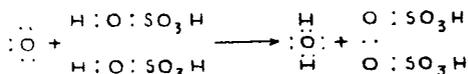
es inestable y debe descomponerse en un ion hidrógeno y el grupo $\text{H} : \text{O}$, fórmula correspondiente al hidroxilo libre, inestable también, que normalmente se transforma en oxígeno y agua. Por lo tanto, en el ánodo, sin necesidad de admitir la descarga de los iones OH^- , puede producirse oxígeno a expensas de las moléculas de agua, siempre que aceptemos la posibilidad de que este compuesto pueda perder un electrón cuando se halla en el gradiente de potencial característico de las proximidades del ánodo. Por el contrario, un nuevo electrón introducido por el cátodo en la molécula de agua la transformaría en otra inestable de fórmula



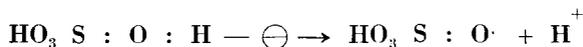
que por desdoblamiento debe dar un átomo de hidrógeno H^\cdot y el ion hidro-

xilo H : O : . Queda así explicado el proceso catódico más característico de las disoluciones acuosas.

Debe tenerse también en cuenta que tanto el hidrógeno como el oxígeno atómicos constituyen elementos con un piso electrónico no saturado, y por ello, con una capacidad elevada de reacción. Por ejemplo, la oxidación anódica del ácido sulfúrico y su transformación en ácido persulfúrico puede explicarse con el oxígeno atómico, resultante de la descomposición del hidroxilo sin carga, que, como antes hemos visto, se produce en el ánodo como resultado de la sustracción de un electrón a una molécula de agua. La reacción, con las fórmulas de la teoría electrónica de la valencia, podría escribirse del modo siguiente:

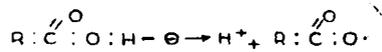


Otra posibilidad para la formación del ácido persulfúrico consiste en el proceso primario de la sustracción de un electrón de la molécula de ácido sulfúrico según la ecuación



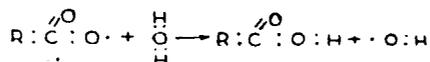
seguido de la polimerización del radical $\text{HO}_3 \text{S} : \text{O} \cdot$

La formación de radicales de este tipo en la Electroquímica orgánica puede explicar las oxidaciones anódicas más típicas de los compuestos del carbono. En el caso de la electrólisis de los ácidos grasos o de sus sales, el proceso primario sería



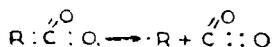
y la diversidad de los productos de esta electrólisis deriva inmediatamente

de las posibilidades de la transformación del radical $\text{R} : \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} : \text{O} \cdot$. En efecto, su polimerización conduce al diperácido correspondiente $\text{R} : \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} : \text{O} : \text{O} : \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} : \text{R}$. Por otra parte, si reacciona con una molécula de agua según la ecuación



se regenera el ácido primitivo, en tanto que el grupo $\cdot\text{O} : \text{H}$ se descompone produciendo oxígeno, que es uno de los productos normales en la electrólisis de que nos ocupamos.

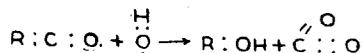
La descomposición del mismo radical, sin intervención de otros cuerpos, puede producir el radical libre $\cdot R$ y anhídrido carbónico según la reacción



y la polimerización de $\cdot R$ conduce a un hidrocarburo de doble número de átomos de carbono. Por tanto, la reacción de Kolbe queda explicada con sencillez y sus peculiaridades pueden atribuirse a la naturaleza de los grupos R y a las circunstancias que determinen las velocidades de las reacciones posibles.

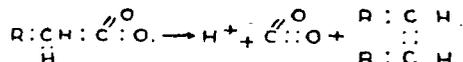
La reacción de Hofer-Moest resulta inmediatamente de la acción del hidroxilo sin carga, cuya aparición hemos explicado ya, con el mismo radical

$\overset{O}{\parallel}$
 $\cdot R : \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} : O$ que puede escribirse del modo siguiente:

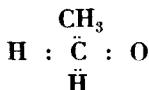


Finalmente, el hidrocarburo etilénico que acompaña siempre al saturado en la reacción de Kolbe no significa más que una nueva posibilidad en la

transformación del radical, que puede ponerse en la forma $R : \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} : O$. capaz de evolucionar, según indica la ecuación siguiente:



Para terminar con esta teoría de las reacciones electroquímicas orgánicas, nos ocuparemos brevemente de la electrólisis anódica del alcohol. Si se eliminan simultáneamente dos electrones en una molécula de este cuerpo, deben formarse un hidrógeno-ion y el radical



que para pasar a una molécula estable, que puede ser el aldehído fórmico

o el etanal, $H : \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} : O$ y $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} : O$, es necesario que deje en libertad o bien un

grupo, $\cdot CH_3$, y un átomo de hidrógeno, $\cdot H$ o bien dos átomos de hidrógeno. En el primer caso, debe formarse metano y en el segundo hidrógeno, que son los dos productos que nosotros hemos obtenido al electrolizar diso-

luciones alcalinas de alcohol. Por otra parte, la formación de etano es imposible, también de acuerdo con la experiencia, porque una misma molécula no puede dar dos radicales metilo y, en cambio, cada vez que se forme uno de éstos ha de aparecer junto a él un átomo de hidrógeno capaz de transformarlo en metano.

A lo largo de la redacción de este discurso repetidas veces he tenido que esforzarme para evitar que mis puntos de vista pasasen a ocupar el primer plano y he notado con disgusto que mi vida científica está tan polarizada y es tan imperiosa que difícilmente puedo desenvolverme objetivamente en los temas que cultivo. Además, la visión que os acabo de dar, por esta razón quizá poco ecuánime, es, también, incompleta. Pero, ni en los límites de un discurso cabe la exposición de una ciencia, ni sería prudente abusar por más tiempo de mis oyentes, seguramente fatigados por la pobreza de mi oratoria. El discurso ha llegado, pues, a su final y antes de terminarlo he de agradecer sinceramente la benévola atención, ciertamente no merecida, con que me habéis escuchado, que demuestra, al menos, que mis preocupaciones de cada día tienen suficiente interés para alcanzar un hueco en la atención de la asamblea de hombres de ciencia más selecta que podía reunirse en España.

He dicho.

CONTESTACION

DEL

EXCMO. SR. D. FRANCISCO NAVARRO BORRAS

SEÑORES ACADÉMICOS :

Por ningún concepto hubiera podido imaginar, cuando cursaba, en tiempos ya lejanos, los estudios de la Licenciatura de Ciencias, bajo la dirección del profesor Rius Miró, que habría de corresponderme el alto honor de llevar la voz de esta egregia Corporación en el acto de su recepción como Académico de número.

Sólo a la bondad de nuestro Presidente y a su paternal imposición se debe la insólita inversión del orden jerárquico que implica el que el discípulo conteste al maestro, el sobrino al tío, el más modesto al que en todo es superior.

Pero lo más grave de esta subversión de valores es la limitación que nos impone en el desempeño del honroso encargo protocolario; severa limitación que se acentúa fundamentalmente a causa de nuestro parentesco con el recipiendario, que nos fuerza a reducir las expresiones de admiración que merece su labor, y que nos obliga a concretar sus méritos en forma austera sin el habitual y justo comentario. Y no obstante, son tantos y tan notables, que su escueta enumeración basta para proclamar su eminente personalidad científica.

Parece ser que el factor más remoto que determinó la vocación de Rius Miró fué un hecho aparentemente de escasa trascendencia: Su padre poseía en Reus, su ciudad natal, fábricas de curtidos y de jabón; y en la labor directiva paterna participaba aquél con sobresaliente celo y asiduidad. Único varón entre sus hermanos, lógicamente se le consideraba destinado a mantener la tradición industrial de la familia, y para dotarle, a tal objeto, de una base técnica, se le envió, niño todavía, a estudiar en la Escuela de Peritos Industriales que hasta hace poco funcionaba en Villanueva y Geltrú.

Allí no sólo alcanza rápida y brillantemente el título de Perito Químico, sino que despierta a las altas funciones del espíritu, al amor a la Ciencia y a la verdad, a cuyo culto ha de consagrar su vida, con perseverancia ejemplar y temple vigoroso.

Exigían tan nobles anhelos la empresa de estudios más ambiciosos, y por esto, modificando su intento inicial, pide y obtiene la autorización paterna para cursar una carrera universitaria; y en su transcurso decide abrazar, sin saberlo su progenitor, la honrosa profesión de la Ciencia. Y tras de obtener en 1912, en el breve espacio de dos años de intensos esfuerzos, el título de Licenciado

en la Facultad de Madrid, con el máximo galardón del Premio extraordinario, planteó el problema de su vocación científica, y, ante la oposición familiar, hubo de necesitar de toda su energía y de toda su tenacidad para poder ser fiel al mensaje de esa voz interior que le marcaba el camino de su vida.

Pero en esta lucha, en la cual se aliaban intereses y afectos contra una vocación destacada, su padre no se da por vencido y fragua un complot familiar para imbuirle la idea de que se traslade a Reus, donde, si consigue una cátedra en aquel Instituto de Enseñanza media, podrá simultanear sus aficiones científicas con la dirección de una industria, llamada de otro modo a extinguirse por falta de sucesor.

No es difícil concebir la dolorosa contienda sostenida por nuestro compañero cuando hubo de demostrar su firme voluntad de perfeccionar sus estudios con los del doctorado, desviando su actividad del cauce fácil por donde discurriera la de sus mayores. Y para no ceder—conducta que implicaba la renuncia a un bienestar asegurado—necesita emanciparse económicamente, antes de aprobar aquellas disciplinas, y con este fin entra por los inciertos caminos de la enseñanza y obtiene, por unanimidad, mediante oposición, una cátedra de Química General y Electroquímica de la Escuela Industrial de Béjar. De ella pasa a la Escuela de Santander, donde desempeña la de Análisis químico y Electroquímica, alcanzada igualmente por oposición con unanimidad de votos.

¡Afortunados los que al cabo de una larga carrera científica, de obstáculos, sacrificios y austeridad, pueden, como Rius Miró, volver la vista atrás, sin hallar motivo de arrepentimiento en lo que su vida ha significado de renunciación, por no haber querido traicionar una noble ambición para la que Dios le ha dotado con largueza!

En Santander ya había quemado sus naves. Los asuntos familiares habían tomado otros derroteros; hacía falta demostrar aún que su decisión era acertada. ¿Pero cómo? No disponía siquiera de lo más indispensable para la modesta tarea de una enseñanza experimental. No importa; con un tesón digno del que sabe lo que quiere, consigue material científico, y, aunque escaso y deficiente, con él, pasando por la piedra de toque la frase de Franklin, que dice que sólo es apto para los trabajos de laboratorio *«quien es capaz de limar con una sierra y aserrar con una lima»*, y sin más guía que su intuición, prepara su tesis doctoral sobre *«Electrólisis con corriente alterna»*, tema de gran actualidad allá por los años de 1916 y 1917, y al que lleva una intensa y meritoria aportación original que le vale la calificación de Sobresaliente y el Premio Extraordinario.

Asombro nos causarían los resultados que en su tesis alcanza con tan escasos medios, si no supiéramos del nuevo colega, que, pensador agudo y experimentador hábil, es de los que vuelan muy alto aun en el pequeño mundo de un tubo de ensayo.

Este primer trabajo serio de su vida científica consolidó de tal modo el prestigio que ya en la palestra de dos oposiciones victoriosas adquiriera, que le fué ofrecida una beca para realizar estudios en Suiza y en Alemania, y a su amparo pudo efectuarlos durante los años azarosos de 1917 a 1919. A su valer, a su modestia y a su bondad congénita debió esta pensión que tantos forcejeos y luchas necesitan otros para conseguirla.

Larga sería la reseña de su actividad en este lapso de tiempo. Un minucioso recuento de los estudios efectuados con Fichter en Basilea, con Müller en Dresde, así como de las fecundas enseñanzas recibidas al lado de Rupe, Bernouilli, Foerster y Lottermoser, no cabe dentro de los límites propios de esta contestación. Renuncio también a relataros algunas anécdotas de esta época de la vida del beneficiario, y conste que existen hechos tan curiosos como variados, que van desde la corrosión de uno de sus dedos por la acción del ácido fluorhídrico a los ingeniosos medios que hubo de utilizar para conseguir comida en la Alemania de los días difíciles de 1918 y 1919.

Cualquiera de sus anécdotas bastaría para poner de manifiesto su ingeniosidad o sus recursos.

Pero quiero referirme exclusivamente a su obra, aun a trueque de cansaros. Acomete en este tiempo estudios diversos pertenecientes a disciplinas tan diferentes como son la Química tecnológica y la Química coloidal, la Síntesis orgánica y el Análisis orgánico, la Electroquímica orgánica y la inorgánica...

Corresponde así, a esta etapa de su vida, premios de tanto valor como el que le otorgó la Universidad de Basilea en las fiestas de su jubileo; publicaciones notabilísimas (firmada alguna con sus maestros), que, solicitadas por las revistas de mayor notoriedad, llevan el nombre del Dr. Ríus Miró a recorrer los ámbitos del mundo científico por las rutas de la celebridad.

Incorporado nuevamente en 1920 a su Escuela Industrial de Santander, reanuda en ella sus tareas docentes; pero los horizontes explorados en años de arriesgado aprendizaje por la Europa en guerra, le hacen estrechas, para sus afanes de investigador, las posibilidades locales; y a pesar de que con paciente solicitud consigue montar en su laboratorio instalaciones dignas de un Centro Superior, se decide a abandonarlas aprovechando la oportunidad de pasar a una vacante de la Escuela Industrial de Zaragoza, que gana en 1922, tras nueva oposición y reiterada unanimidad.

Con piedra blanca puede señalarse su llegada a un centro de tan arraigada tradición universitaria como Zaragoza. En su Facultad de Ciencias sobresalían entonces tres químicos sapientísimos: los profesores Calamita, Rocasolano y Savirón. Pérdidas nacionales constituyeron los fallecimientos de los dos primeros; octogenario el último y con igual grado de inteligencia que en su plenitud, se halla hoy sometido a pruebas durísimas que sólo reserva Dios a sus elegidos. ¿Cómo no había de establecerse entre ellos y Ríus Miró una grande y profunda amistad, al fijar éste su residencia en la ciudad de los Sitios? Desde el momento de su llegada fué llamado a colaborar en la Facultad, consiguiéndose, una vez vencidas las trabas burocráticas de todos los tiempos y regímenes, que el Ministerio de Instrucción Pública le confiara el desempeño de la cátedra de Electroquímica, de nueva creación, en concepto de Profesor extraordinario.

No quiero caer en extremos que puedan parecer hiperbólicos al comentar la obra de Ríus en su etapa aragonesa. Vosotros juzgaréis de ella al oír que de su laboratorio salieron seis tesis de doctorado, y podéis apreciar cuánto avaloran su nombre el de sus discípulos Albareda, Vilas, García Marquina, Buscarons, Arnal-Yarza, García de la Puerta, Gay, Cabetas, Medrano, Alvira, y tantos otros de aquellos años, honra de la Ciencia unos, de la Técnica o de la Enseñanza los demás.

Pero por titánica que sea esta labor de maestro, existe quien reputa como más relevante aún otra faceta de la ingente actividad de Rius Miró. Zaragoza, con su fuerte ambiente industrial, se percató pronto del valor de sus vastísimos conocimientos en todos los dominios de la Química; directores de industrias y empresas, le vincularon a sus problemas; sus éxitos notorios le llevaron con distinta elevación a la meta que para él ambicionó su padre.

Y es que la influencia de su tradición familiar no podía menos que dejarse sentir. Y si la tradición en los pueblos, con su contenido espiritual, determina y perpetúa las características nacionales, que se pierden cuando aquélla desaparece, igualmente en las familias, el tradicional ejercicio de una profesión forja a través de los descendientes una modalidad especial, una personalidad, una aptitud, que se traduce en el perfeccionamiento y dignificación de la profesión ejercida en las sucesivas generaciones; las cuales ya ven en ella, no un instrumento de lucro, ni siquiera un honrado medio de sustento, sino una finalidad superior, con su condición aneja de servicio a la Patria; un medio altamente educador, grandemente favorable a la formación moral y a la rectitud de conducta.

De las excepcionales condiciones que en la actividad del profesor Rius Miró concurren; del índice de dignificación que la profesión de Químico industrial ha alcanzado merced a su patriótica gestión, dan fe, entre otros, dos testimonios: la fábrica de productos químicos «Abelló» y el doctorado en Química Industrial.

Don Juan Abelló Pascual, farmacéutico y licenciado en Ciencias, es otro caso digno de emulación. En su primitivo laboratorio reducido, una modestísima habitación de la Guindalera, tuvo una visión águilina sobre las posibilidades de una industria farmacéutica nacional, y conocedor de la preparación, la madurez y la valía de Rius Miró, se asesoró de él, lo buscó en Zaragoza y no cejó hasta despertarle el deseo de trasladarse a Madrid.

Pero Rius, al servicio de una vocación docente bien probada, no quería sacrificar su cátedra. No le podían resarcir en ningún caso las ventajas que en todo tiempo se le ofrecieran. Ya sabemos que ninguna compensación material se recibe de ésta; pero eran los frutos espirituales los que él buscaba: el reconocimiento de sus alumnos, la estimación de sus compañeros, la satisfacción del deber cumplido...

Mas la oportunidad se le presentó cuando en 1930 viene a Madrid a desempeñar una cátedra, ganada por concurso, en esta Escuela de Peritos Industriales.

A partir de esta fecha distribuye su tiempo y sus desvelos entre la cátedra y la fábrica. En aquélla su prestigio sigue la curva ascendente que había trazado el paso por ella de Rodríguez Mourelo. La fábrica Abelló se convierte, al correr de una década, bajo su dirección técnica, en una agrupación orgánica de edificios industriales, con instalaciones modernísimas, que constituyen el orgullo de la industria nacional.

Evidentemente había llegado en 1940 a ser la persona idónea para desempeñar la cátedra de Química Técnica creada en la Universidad de Madrid; y en efecto, el Decano de la Facultad de Ciencias se la confía, y más tarde la obtiene en propiedad mediante una oposición en la que es también unánimemente proclamado.

No cabe en un discurso de las reducidas proporciones del presente examinar debidamente la obra del nuevo Académico. Su meditación nos conduce a oponer al aforismo de Hipócrates sobre la brevedad de la vida, el de Séneca *Vita, si uti scias, longa est* (La vida es larga si sabemos aprovecharla.) ¡Cuánta fecundidad en la del Dr. Ríus Miró! ¡Qué celosa administración la de sus horas!

Y en este aprovechamiento dió sus frutos en cuantos centros sirvió. En la cátedra de Química Técnica ya los está dando: es el principal artífice del Doctorado de Química Industrial, que, si bien se encauza, puede dar días de gloria a la Ciencia, a la Técnica, y a la Economía españolas.

Desde el momento de su incorporación a nuestra «Alma Mater», su carrera se convierte en una corona de triunfos: Se le llama para dirigir la Sociedad Española de Física y Química; para regir el Instituto «Alonso Barba» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas; se busca su colaboración en consejos y revistas; se le requiere para el discurso de la sesión anual de clausura, ante el Jefe del Estado, de las tareas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Y preside congresos, y da conferencias, y organiza cursos, y escribe libros, y monta fábricas en puntos diversos del territorio nacional.

Pero no es esta prodigiosa actividad, ni singular audacia, ni sorprendente improvisación. Son los años oscuros de labor callada en su laboratorio. Es fruto maduro de un constante batallar por la investigación pura, sin espíritu pragmático, sin objeto utilitario, en un afán permanente de superación. Es un ejemplo admirable de lo que puede una inteligencia prócer puesta al servicio de una gran vocación.

¡Qué diría aquel padre amantísimo si Dios le hubiese permitido contemplar las conquistas de su hijo, no sólo en el terreno científico, sino en el campo industrial, al verle en este último aspecto de nuevo vinculado a la tradición familiar tan dignamente transmitida!

Permitidme, señoras y señores, que en esta solemnidad deje paso a la emoción, que recuerde a mi buen tío don Antonio Ríus Serra, que le asigne entre los familiares que me escuchan el puesto que le privó la muerte, y que imagine su amorosa turbación al presenciar la académica consagración de su hijo.

Y consentid también que asocie a esta evocación el recuerdo de mi padre; fué un hermano para Ríus, y yo le debo, después de a Dios, todo lo que soy.

Y en vena sentimental, a la cita de padres y amigos, de discípulos y maestros, dejad que agregue el nombre de uno de los más eminentes mentores de la estudiantina juventud del recipiendario; el que más títulos que otro alguno ostentó para no ser aquí olvidado. Ya adivináis que me refiero a nuestro llorado don Angel del Campo Cerdán.

Maestro por antonomasia, venerado y querido por cuantos le trataron, se nos fué en plena madurez intelectual, cuando se disponía a escribir el discurso de contestación a Ríus.

¡Con cuánta autoridad hubiera glosado don Angel el tema científico desarrollado por el académico que ingresa!

Ocioso sería tratar de disimular, al tener que hacerlo yo, que no poseo una visión suficientemente dilatada del panorama de la Electroquímica para lograr un acertado comentario.

Mas con el fin de cumplir el grato deber de cortesía y en acatamiento a la norma consuetudinaria, voy a referirme al hermoso discurso del Dr. Rius Miró, utilizando a este efecto algunas ideas elementales de Mecánica cuántica, que manejo con alguna soltura.

En la genial exposición que Rius Miró ha hecho de los métodos y problemas que ocupan actualmente la atención de los investigadores en la Electroquímica, ha tenido que dar preferencia a los temas de máximo interés. Y como puede hablar de casi todos ellos con experimentación propia, a nadie extrañará que tratando de lo vivido consiga con naturalidad la precisión y la claridad que sólo acompañan a los conocimientos profundos.

Además, para el investigador los problemas resueltos carecen de interés; todo su afán se dirige hacia los temas que exigen meditación y hacia la técnica que permite abordarlos. Y puesto que una investigación terminada constituye siempre el punto de partida de otras que así se suceden indefinidamente, el sabio no puede hablar de su ciencia sin sugerir problemas, e ideas para resolverlos, atraído, más que por la claridad de lo logrado, por la inquietud de averiguar lo desconocido.

Desde este punto de vista, prescindiendo de su valor científico (que yo no tengo la vana pretensión de saber mostrar), el trabajo del recipiendario constituye un manantial de temas de Electroquímica, guía segura para quienes deseen lanzarse a su cultivo, sin peligro de confundir lo dudoso con lo definitivo, lo agotado con el filón inmenso que queda por explotar.

Empieza con una definición original de la Electroquímica que la deslinda definitivamente de todas las demás ramas de la Físico-química, pone de nuevo sobre la mesa la ley de Faraday; discurre sobre las múltiples causas que modifican un electrodo por el paso de la corriente. Todo es contrastado por una experiencia personal. En el pasivado de los electrodos ha descubierto fenómenos nuevos que permiten vislumbrar nuevas explicaciones y obligan a rectificar viejas teorías. Brevemente se ocupa de los fundamentos científicos logrados hoy en la polarografía y termina con teorías propias y ajenas sobre la electroquímica de los compuestos orgánicos, que ha vivido en los laboratorios y con los maestros que más han contribuido al desarrollo de esta rama tan útil por sus aplicaciones a la Química Orgánica.

El fenómeno de la sobretensión en un electrodo activo constituye un problema fundamental para la Electroquímica, cuya resolución podría ser muy útil para esclarecer la esencia de muchos fenómenos químicos en la superficie de separación de dos fases, entre las cuales, para hacer resaltar su importancia, bastará recordar la catálisis heterogénea y la corrosión de metales. Entre la maraña de observaciones y de estudios realizados en los dominios de la sobretensión, falta el fenómeno-clave que permita su exégesis, y en la disertación se señala como una posibilidad el estudio de la influencia de la concentración del electrólito, que hasta ahora ha sido descuidado y que conduce a resultados muy notables y fáciles de reproducir con exactitud.

El Dr. Rius llega a una justificación termodinámica de los resultados que sus colaboradores obtienen viendo en la sobretensión una medida de la variación de la entropía de las moléculas, que, desde el desorden del electrólito, van a sustituir las que junto al electrodo y ordenadas en la doble capa de Helmholtz son destruidas por la corriente.

La interpretación atomística con la misma idea fundamental puede hallarse también en la solvatación de los iones que supone una ordenación de las moléculas del disolvente alrededor de los iones que las captan, con lo cual parece posible abordar el problema siguiendo las directrices sentadas por R. W. Gurney en su trabajo sobre la mecánica cuántica de la electrólisis, que el ilustre colega nos ha resumido brevemente.

El fenómeno primario de la descarga de un ion hidrógeno sobre un cátodo puede consistir en el paso de un electrón desde éste a aquél, que la mecánica cuántica da como posible, siempre que el nivel energético del piso más alto ocupado por los electrones del metal no sea inferior al del piso vacante en el catión, ya que la barrera energética cuya cresta se halla cerca del metal puede ser traspasada sin necesidad de energía de activación, si se representa a los electrones por su función de onda, con una probabilidad del *efecto-túnel* que la mecánica cuántica permite calcular rigurosamente. Gurney demuestra que el tránsito de un electrón desde el metal a un catión es posible siempre que lo que él llama *potencial de neutralización*, E , sea mayor que la función trabajo ϕ ; o, puesto que por definición, el potencial de neutralización es la diferencia del potencial de ionización \mathcal{J}_+ y del potencial W_+ equivalente a la energía de solvatación del ion, podremos afirmar que la descarga del catión será posible si se verifica que,

$$\mathcal{J}_+ - W_+ > \phi$$

Cuando por el cátodo pasa corriente se establece una diferencia de potencial V_c que, facilitando la salida del electrón, equivale a una disminución de ϕ y, por tanto, la condición anterior para el cátodo activo se convierte en

$$\mathcal{J}_+ - W_+ > \phi - V_c$$

de la cual se deduce que para la descarga del catión la diferencia de potencial V_c entre el electrodo y la disolución ha de ser tanto más pequeña cuanto menor sea W_+ , es decir, cuanto menos solvatado esté el ion.

Se deduce inmediatamente de esta relación que la sobretensión necesaria para el paso de la corriente por el electrodo disminuirá al descender el grado de solvatación de los iones, que, por obedecer a las leyes de los equilibrios químicos, ha de ser menor al aumentar su concentración y, por tanto, que la sobretensión, tal como el Dr. Rius ha encontrado, debe disminuir a medida que el electrólito es más concentrado. Estos resultados experimentales reciben así una explicación termodinámica y atomística y ofrecen al problema de la sobretensión nuevas posibilidades para la resolución cuantitativa.

Otra idea original que merece subrayarse es la que se refiere a la posibilidad de que el proceso primario en los electrodos no sea forzosamente la descarga de un ion. Esta posibilidad, que hasta ahora nadie había discutido seriamente, se convierte en una probabilidad si se tienen en cuenta las modernas teorías sobre la constitución de los iones, cuya existencia libre no

puede considerarse más que como una simplificación. En efecto, en un ion solvatado, tal como el hidrógeno-ion, de fórmula H_3O^+ , la carga eléctrica no está localizada a ningún átomo determinado y, por tanto, no es posible afirmar cuál es el átomo de hidrógeno que ha de recibir el electrón al convertirse en átomo neutro.

* * *

Señores Académicos: No voy a cansaros más con las sugerencias a que invita la dilecta disertación que hemos escuchado. Está impregnada de la originalidad de todos los trabajos de su autor. Pero no es esto lo que para mí encierra más honda significación. Muchos años han transcurrido desde que me convencí de su facultad creadora y aprendí a admirarle. Desde entonces he meditado tanto sobre los fundamentos de su personalidad, que puedo ahora ofrecerles su semblanza esencial basada en la influencia integral de caracteres, virtudes y defectos heredada de sus mayores.

Su padre era persona grave: reposado, callado, reflexivo, bondadoso, prudente, conservador, estático, en síntesis, para valerme de un símil mecánico. Su madre, por el contrario, podía representar una simbólica personificación de la Dinámica: activa, cordial, ágil, impulsiva y de una sagacidad capaz de anticiparse a todo evento.

¿Podemos, pues, admirarnos de que sea el hijo patriarcal en la familia y revolucionario en la Técnica; rutinario en costumbres e innovador en la Ciencia; constante en afectos y mudable en teorías; estático en todo lo que implique conservación de un valor y dinámico en cuanto signifique cumplimiento de un deber? Parece como si las normas de San Agustín inspirasen la conducta de su vida: En lo necesario, *autoridad*; en lo dudoso, *libertad*; y en todo, *caridad*.

En fin, señoras y señores, voy a terminar. Y si no contase de antemano con el exacto conocimiento que esta Real Academia tiene de los méritos del nuevo compañero, lo haría con el temor de que al dejar vibrar las fibras del corazón hubiera podido parecer llena de tópicos elevados su escueta proclamación.

Al celebrar la bienvenida de tan ilustre compañero, elegido con beneplácito general, tenemos la seguridad de que desde ahora contribuirá con su colaboración a mantener el alto y tradicional prestigio corporativo, actuando de catalizador para los remisos y constituyendo un ejemplo para todos en el servicio de España.

He dicho.