

Estudio oscilopolarográfico de tierras raras

POR EL
DR. VICENTE ALMAGRO HUERTAS

INTRODUCCION

La Polarografía, el estudio de las curvas corriente-potencial, utilizando un cátodo de gotas de mercurio, se ha convertido en los últimos años en una de las técnicas más utilizadas y de más posibilidades en la investigación química, al mismo tiempo que va logrando sistematizar los resultados obtenidos en orden a conseguir un método analítico de gran sensibilidad y rapidez.

A la primitiva concepción de esta técnica, iniciada por J. HEYROVSKY, se han ido sumando otras diversas, valiéndose del auxilio de aparatos, circuitos o métodos operatorios especiales, que han tratado de mejorar las posibilidades para la investigación de ciertos fenómenos, o por otra parte, mejorar las posibilidades de una determinación analítica.

Sin embargo quedan aún muchos fenómenos que no han sido estudiados suficientemente dentro de este campo. Uno de ellos se refiere a la reducción de las tierras raras en el electrodo de gotas. La principal dificultad estriba en el hecho de que el potencial de reducción de estos elementos es por lo general muy negativo, próximo a los alcalinos y alcalinotérreos, lo que hace difícil encontrar disoluciones fondo apropiadas para su estudio. A esto hay que añadir la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias en la célula electrolítica, como la reacción del elemento con el agua y la consiguiente producción de H^+ catalíticamente, adsorción del mismo sobre la superficie de la gota, reoxidación por la presencia de O_2 . etc.



Esto ha hecho que exista una gran controversia sobre las características polarográficas de estos elementos afirmándose alternativamente la existencia de una o dos ondas correspondientes a una o dos etapas de reducción. Esta diferencia de opinión se da de una manera especial con el La, cuyas singulares propiedades con respecto a los elementos que le rodean en el sistema periódico son bien conocidas. Todo ello lleva consigo también la incertidumbre de la dificultad de su determinación analítica al utilizar esta técnica.

Nuestro propósito en la presente memoria es aclarar en lo posible el proceso que tiene lugar en la reducción del La^{+3} y de Ce^{+3} en el electrodo de gotas de mercurio, para lo cual efectuamos un detenido análisis de la curva polarográfica utilizando todos los métodos disponibles para ello, bien puramente polarográficos o valiéndonos del auxilio de la oscilografía, e igualmente comparamos datos obtenidos con diversos disolventes, mezclas alcohol etílico-agua en diversas proporciones, que pueden darnos una idea del proceso lo más clara posible evitando al máximo las interferencias más importantes. Con esto se amplían además las posibilidades de utilización de esta técnica para la determinación analítica de dichos elementos.

Se estudia también en relación con todo lo anterior, el comportamiento del Cd en disolvente agua alcohol etílico, con corriente alterna, y el Zn^{+2} , Cd^{+2} e H^+ en microculombimetría.

RESUMEN DE LOS TRABAJOS POLAROGRAFICOS SOBRE La y Ce

El primer trabajo sobre el comportamiento polarográfico del La y Ce fué debido a NODDACK y BRUCKL (1) que estudiaron disoluciones de sulfato de las distintas tierras raras a conc. 0,01 M sin disolución fondo.

Apreciaron para el La dos ondas de potenciales de onda media $-1,90$ v y $-2,00$ v E.C.S. Para el Ce sólo apreciaron una onda al potencial de $-1,97$ v. De éstos y otros resultados sobre los polarogramas de los iones de las tierras llegaron a la conclusión de que su reducción ocurría pasando primero al estado M^{+3} y luego a M° .

En un estudio de G. C. WALTERS y T. DE VRIES (2) sobre las amalgamas del Ce y la determinación del potencial normal del par $C^{+3} \rightleftharpoons Ce^{\circ}$ obtuvieron para éste el valor $-1,924$ v contra E.C.S., el cual coincide con bastante aproximación con el obtenido por NODDACK y BRUCKL para la reducción del Ce^{+3} , lo que hace pensar que la onda polarográfica encontrada por estos investigadores debe ser producida por la reducción del ión ceroso a cerio metal.

KOLTHOFF y LINGANE (3) creen que estas dos ondas se deben a la reducción del H^+ procedente de la hidrólisis del complejo acuoso del ión La, una, y la otra a la reducción $La^{+3} \rightarrow La^{\circ}$. Proponen un estudio en disolución fondo de sales de tetraquilamonio para su comprobación.

Posteriormente otros autores (4) (5) (6) (7) (8) han puesto de manifiesto para una serie de elementos de las tierras raras, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, que la reducción de H^+ ocurre a un potencial anterior al de estos elementos, sin posible confusión con tal onda, reduciéndose ellos en una sola etapa a excepción del Sm, Eu, e Yb, cuyo estado M es perfectamente conocido.

Más recientemente A. PURUSHOTTAM y BH. S. V. RAGHAVARAO (9) en un trabajo en el que estudian los iones Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, y Dy en $ClLi$ 0,1 M, observando las variaciones de la corriente de difusión, el potencial de onda media, la razón i_d/c y $\log \frac{i}{i_d - i} / E$ para los distintos

elementos y a distintos valores de concentración y pH, llegan a la conclusión que tal reducción se hace en dos etapas.

Los potenciales de onda media del La varían entre los siguientes valores extremos en relación con el pH y la concentración.

pH	1.ª onda	2.ª onda	conc.	1.ª onda	2.ª onda
3,75	-1,865 v	-2,00 v	1,2 mM	-1,915 v	-2,039 v
2,74	-1,938	-2,07	3,0	-1,906	-2,046
4,94	Se confunden				

Se observa que los $E_{1/2}$ varían ligerísimamente al disminuir el pH y con la concentración

Apoyan los referidos autores su teoría de la reducción en dos etapas en el hecho de que el valor de la pendiente de la gráfica $\log \frac{i}{i_d - i} / E$ para la primera onda que encuentran ser 0,047 para el La, de acuerdo aproximadamente con el valor teórico de un electrón en la transferencia electroquímica.

Al comparar luego los valores de i_a obtenidos con la ecuación de Ilkovic utilizando el valor del coeficiente de difusión, calculado a partir de las conductibilidades equivalentes a dilución infinita, con el valor experimental, observan que viene a ser aproximadamente la mitad, explicándolo por una posible irreversibilidad.

La razón i_1/i_2 resulta ser 2 en general para todos los elementos, es decir, doble la segunda onda que la primera, aunque ya se indica claramente que i_2 está mal definida, y en ocasiones no llega a modificarse con la concentración.

Esta anomalía de la 2.ª onda es explicada como consecuencia de la reacción $M^{+2} + H_2O \rightarrow M^{+3} + OH^- + H^+$, debido a la cual por una parte aumenta la concentración de M^{+3} al regenerarse a partir de M^{+2} y por otra se forma OH^- , con lo que se disminuye el mismo al formarse el hidróxido, pudiendo en el caso del La, Pr y Nd compensar los efectos opuestos sobre la corriente de difusión por ser estos elementos los que se comportan más de acuerdo con la teoría de estos autores. Por si tal compensación no fuera suficiente aducen también la posibilidad de una adsorción del La sobre la superficie del Hg, lo cual es causa de una disminución de la corriente de difusión, y al final viene a observarse un efecto acumulativo.

También han sido utilizados el La^{+3} y el Ce^{+3} en polarografía con otros fines ajenos a su propio estudio, como son su efecto como supresor de máximos, como disolución fondo en la reducción de los iones NO_3^- , etc.

TEORÍA DEL MÉTODO POLAROGRÁFICO

I. Estudio de la curva corriente voltaje

Si aplicamos potenciales variables, crecientes en sentido negativo, no aparecerá ningún paso de corriente mientras se encuentra polarizado el cátodo de mercurio, pero tal polarización desaparecerá si se alcanza un potencial para el cual comience la reacción de reducción de la sustancia en estudio $M^{+n} + ne + Hg \rightleftharpoons M(Hg)$, donde $M(Hg)$ representa la amalgama del metal correspondiente. Si la reacción es termodinámicamente reversible y muy rápida con relación a la velocidad de difusión, de tal modo que pueda considerarse la reacción en el electrodo controlada exclusivamente por la difusión, el potencial en el electrodo de gotas de mercurio está gobernado por la ecuación de NERNST

$$E_d = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^n \cdot f_n}{a_{Hg} C_s^n f_s} \quad (1)$$

donde E es el potencial normal, C_s y C_0 son las concentraciones molares del ión disuelto y el metal en la amalgama, f_s y f_n sus correspondientes coeficientes de actividad y a_{Hg} la actividad del mercurio en la amalgama. Como las amalgamas formadas son muy diluídas, a_{Hg} es prácticamente igual a la actividad de Hg puro y se toma como unidad. Suponemos para cualquier punto de la onda que la velocidad de difusión de M^{+n} a la superficie del electrodo, y por tanto la corriente en ese punto, es proporcional a las concentraciones de M en el seno de la disolución y en la superficie del electrodo $i = K_s (C_s - C_0^n)$

Al ir haciendo cada vez más negativos los potenciales llegamos a un estado en el cual los iones se reducen tan pronto como alcanzan el electrodo, y por otra parte, sólo llegan los que permite su velocidad de difusión, alcanzándose un valor constante de la corriente, corriente de difu-

sión, en cuyo momento C°_s se hace prácticamente cero, y la corriente observada viene dada por $i_d = K_s C^{\circ}_s$; de aquí $i = i_d - K_s C^{\circ}_s$ y $C^{\circ}_s = i_d - i / K_s$

La concentración del metal en la amalgama es $C^{\circ}_a = i / K_a$ donde K tiene la misma forma que K_a pero son distintas porque dependen del coeficiente de difusión del metal en la amalgama y del ión en disolución respectivamente.

Si volvemos a la ecuación (1) tenemos

$$E_d = E_o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a K_s}{f_s K_a} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

En el potencial de onda media $i = i_d / 2$, y el último término se hace cero, quedando

$$E_d = E_{1/2} = E_o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_c f_a}{f_s K_a} \quad (3)$$

y con la ecuación (2)

$$E_d = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (4)$$

y reemplazando logaritmos y dando valores ($T = 25^{\circ}$)

$$E_d = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (5)$$

Para el cálculo de esta ecuación se ha supuesto que el metal reducido es soluble en el mercurio. Cuando no ocurre así, partiendo el cálculo de que la actividad del producto insoluble será independiente (en vez de proporcional) de la corriente, la ecuación (5) viene modificada para adoptar la forma

$$E_d = \text{Const.} + \frac{0.0591}{n} \log (i_d - i) \quad (6)$$

II. La ecuación de Ilkovic

La expresión que nos da el valor de la corriente de difusión en función de las características del electrodo y del ión en disolución, ha sido deducida para el valor medio de los alcanzados por cada gota y suponiendo que las gotas son esféricas y que los iones llegan a la misma desde

los puntos dentro de un cono cuyo vértice ocupa ésta. El valor de la misma tal como fué deducida por ILKOVIC (10) es

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (7)$$

La parábola de orden 1/6, con respecto al tiempo, a que da lugar, no ha podido ser reproducida experimentalmente, encontrándose que únicamente al final de la vida de la gota se aproxima a dicho valor.

Se han propuesto diversas modificaciones por STREHLOW y STACKELBERG (11) y LINGANE y LOVERIDGE (12), proponiéndose la ecuación

$$i_d = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \left(1 + \frac{A D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right) \quad (8)$$

como más aproximada a los valores experimentales.

Ultimamente se pretende alcanzar una ecuación que responda en todos los puntos a los valores experimentales a partir de la ecuación diferencial para un segmento esférico de altura creciente (13) y por medio de un cálculo en todo análogo.

Un valor de gran utilidad que se desprende de la ecuación de ILKOVIC es

$$I = \frac{i_d}{C m^{2/3} t^{1/6}} = 607 n D^{1/2} \quad (9)$$

llamado «corriente de difusión constante», que puede ser reproducido en $\pm 5\%$.

La utilidad de esta constante reside en el hecho de sus grandes posibilidades de aplicación en Química Analítica, ya que hace comparables ondas obtenidas con diferentes capilares, o con el mismo capilar y a diferentes presión de mercurio, todo lo cual no puede hacerse con el valor más extendido y conocido de i_a/c .

Los analistas pueden calcular la concentración de una substancia a partir de los datos proporcionados por la literatura, de I , y conociendo únicamente los valores de i_d , m y t de su sistema de trabajo.

III. Las curvas corriente-tiempo durante la vida de una gota

Las gráficas intensidad de corriente tiempo han tenido una importancia decisiva en los estudios teóricos sobre la corriente de difusión y han sido utilizadas por un gran número de investigadores a este respecto (14) (15) (16) (17), etc.

H. S. ANTWEILER (18) las aplicó al estudio de las variaciones de corriente con la formación de los máximos polarográficos, encontrando unas variaciones determinadas para cada tipo definido de dichos máximos. Estas variaciones se manifestaban como irregularidades en el trazado normal de estas curvas (19).

También son útiles estas gráficas para la caracterización de corrientes cinéticas y en fenómenos de adsorción.

Como la corriente viene dada por

$$i = K t^{\alpha} n C D^{1/2}$$

si la pendiente de la gráfica $\log i$ frente a $\log t$ tiene un valor $\alpha = 0,19$ es una corriente cinética (20) (fig. 1).

La explicación de que el valor límite sea 0,19 en vez de 0,16 como cabía esperar del valor teórico para la ecuación de ILKOVIC, es el hecho comprobado por todos los investigadores que han tratado este problema que la curva experimental es ligeramente inferior a la calculada teóricamente (fig. 2), y AIREY y SMALES (21) comprobaron que los valores experimentales sólo se aproximaban en $\pm 2,5\%$ al orden $1/6$ al final de la vida de la gota. Los valores de J. K. TAYLOR y colaboradores oscilaban desde 0,31 a 0,186 en un intervalo de tiempo de 0,1 a 2 seg.

R. BRIDCKA (22) ha utilizado también estas curvas para estudiar la naturaleza de la corriente registrada.

Se ha podido comprobar, en general, que la adsorción hace disminuir el valor de la corriente con respecto al valor calculado teóricamente (fig. 3).

IV. Estudio de la naturaleza de las ondas polarográficas

Para que los datos obtenidos tengan valor se requiere que el tiempo de goteo se mantenga por encima de un valor próximo a 2 segundos, ya que si es demasiado bajo se produce un aumento extraordinario de i_{∞} y de una manera aun mayor de I , probablemente debido a agitaciones en el seno de la disolución con producción de máximos. J. J. LINGANE y D. A. LOVERIDGE (23) estudiaron estas variaciones con el auxilio de la gráfica $I/t^{1/6}/m^{1/3}$, hallando en todos los casos un valor mínimo de I a $t^{1/6}/m^{1/3} = 0,6$ por debajo del cual los valores de I crecen rápida y anormalmente hasta un valor muy superior al que les corresponde, por lo que en la práctica es necesario operar en unas condiciones en que este valor sea superior.

La variación de los resultados por efecto de la temperatura tiene también una gran importancia, y podemos referirnos a

1.º) Efecto sobre la corriente de difusión.

Se desprende de la derivación de la ecuación ILKOVIC

$$\frac{1}{i_d} \frac{d i_d}{dT} = \frac{1}{K} \frac{dK}{dT} + \frac{1}{2D} \frac{dD}{dT} + \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} + \frac{1}{m^{2/3} t^{1/6}} \frac{d(m^{2/3} t^{1/6})}{dT} \quad (10)$$

alcanzando un valor total de 1,3 por % por grado.

Hasta un coeficiente de aproximadamente 2 % por grado puede considerarse propio de un proceso controlado por difusión.

Un coeficiente mayor indica la existencia de un fenómeno cinético, y cuando esta influencia es muy grande puede llegar hasta 80 %.

2.º) Efecto sobre los potenciales de onda media.

Para una reacción homogénea $dE_{1/2}/dT$ no debe ser mayor de 1 mv por grado aproximadamente. Para una reacción de un metal soluble en mercurio dE/dT es aproximadamente $-0,7$ mv por grado. Para una onda irreversible es casi siempre positiva y del orden de varios milivoltios por grado (24).

La corriente de difusión, para el caso de un proceso controlado por difusión, es proporcional a la raíz cuadrada de la presión efectiva de la reserva de mercurio (la presión medida menos la presión de retroceso) (25).

$$\frac{i_d}{h^{1/2} e_f} = K$$

Una corriente catalítica puede reconocerse por la disminución de i_c/c frente a c , pero no todas las que tienen este efecto son catalíticas. Suelen experimentar una gran variación con el pH, con la naturaleza del buffer y aunque aumenta con la concentración no suele ser lineal la relación altura de onda-concentración. La altura de esta onda es independiente de la altura de la reserva de mercurio, pues no está gobernada por la difusión (26).

V. Criterios de reversibilidad

La ecuación (5) nos proporciona un criterio termodinámico de reversibilidad. La gráfica $\log i/(i_d - i)/E$ nos da una línea recta cuya pendiente es $0,0591/n$ si el proceso es reversible, y distinto en caso contrario. En este último dicha pendiente es superior a un proceso reversible en el que intervinieran el mismo número de electrones, pudiendo por tanto coinci-

dir un proceso irreversible de tres electrones con otro reversible de dos o un electrón (27).

METTES deriva de éste otro criterio (27) de más rápida ejecución

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \pm \frac{0.0564}{n}$$

siendo $E_{3/4}$ y $E_{1/4}$ los potenciales a 3/4 y 1/4 de la corriente de difusión.

También se observa que el $E_{1/2}$ de una onda reversible es independiente de la concentración de la substancia, por lo que una variación significativa del mismo es una prueba de irreversibilidad. La inversa no es cierta.

La variación del $E_{1/2}$ con la temperatura, según hemos visto en el párrafo anterior, nos da también un criterio sobre la reversibilidad.

La independencia del $E_{1/2}$ con el tiempo de goteo es otro signo de reversibilidad.

Todos los autores coinciden sin embargo en que el mejor criterio, cuando es aplicable, es la coincidencia de los $E_{1/2}$ anódico y catódico.

DELAHAY (28) consigue una interpretación cinética de la irreversibilidad y llega a la conclusión de que hay una progresiva transición en la dependencia de la corriente con la altura de la reserva de mercurio: al pie de la onda la corriente es independiente, mientras que es proporcional en la parte alta, a la raíz cuadrada de la altura de mercurio. En contraste, la corriente es proporcional a \sqrt{h} en cualquier punto para una onda reversible.

Ultimamente han aparecido diversos métodos oscilográficos que permiten estudiar la reversibilidad de un proceso, aplicando nosotros en este trabajo los desarrollados por J. SANCHO y colaboradores que se refieren a la simetría de las figuras cerradas en el oscilógrafo (registro con base de tiempos senoidal), por la altura relativa de la gráfica de la componente de alterna para cada semiciclo o por los registros oscilográficos con base de tiempos lineal (29) (30) (31) (32) (33).

VI. Influencia del disolvente

Podemos considerar el efecto sobre el $E_{1/2}$ y el efecto sobre la corriente de difusión.

MATYAS (27) estudia la variación del $E_{1/2}$ de iones divalentes en distintos alcoholes, observando un salto a potenciales más negativos cuando existe adsorción del disolvente sobre la gota de Hg, mientras que un salto a potenciales más negativos indica no adsorción de estos disolventes,

como ocurre con el metanol y el etanol. Los iones monovalentes no son afectados.

D. B. BRUSS y T. DE VRIES (28) en un trabajo sobre la influencia de diversos disolventes encuentra que los $E_{1/2}$ se hacen más positivos para los disolventes que tienen menores constantes dieléctricas, con una variación entre 0,2 mv para el Zn a 6,98 en el caso de Fe. Esta variación de los $E_{1/2}$ para diferentes iones conforme cambia la constante dieléctrica se puede atribuir a cambios en la estabilidad de estados de complejación o solvatación.

Los cambios de la corriente de difusión vienen afectados por los cambios experimentados por la solubilidad y el grado de disociación de una sal, que dependen de la constante dieléctrica del medio, y la movilidad iónica que depende de la viscosidad entre otros factores.

La ecuación de STOKES-EINSTEIN predice que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la viscosidad y por tanto i_d es inversamente proporcional a $\eta_{1/2}$. Si al mismo tiempo que un cambio de viscosidad existe un efecto sobre el tamaño de las moléculas o la solubilidad, el producto $i_d \eta_{1/2}$ puede no ser constante.

B. BRUSS y T. DE VRIES encontraron también grandes variaciones en el valor n en la pendiente de la línea $\log i/(i_d - i)/E$; siendo para el caso de un proceso reversible, como el Cd, 1,7 en agua y 1,45 en etanol.

VII. Microcoulombimetría

Con frecuencia se utiliza la pendiente de $\log i/(i_d - i)/E$ de la ecuación (5) para conocer el número de electrones que intervienen en una reacción electroquímica, pero como hemos indicado, no es un buen método toda vez que esta ecuación sólo se cumple en reacciones reversibles.

Es mucho mejor el empleo de la ecuación de ILKOVIC, y mejor aún los métodos basados en la coulombimetría a potencial controlado.

Diversos autores han utilizado en esta operación el microelectrodo de mercurio, dando origen a la microcoulombimetría. La medida de la corriente utilizada en el proceso se efectúa utilizando otra célula en la que se efectúa la reducción de una substancia cuyo valor de n se conoce (36), por medio de un integrador de corriente (37), etc.

G. A. GILBERT y E. K. RIDEAL (38) y MEITES y colaboradores (37) han desarrollado un método en el que sólo se utiliza una célula y se integra la corriente midiendo la propia variación de la corriente de difusión.

Se parte de la ecuación de decrecimiento de concentración de una substancia que se reduce en el electrodo de gotas bajo la influencia de la difusión

$$\frac{dC}{dT} = -K_2 h/nVF \quad (13)$$

donde c = conc. en mol/lit.; v = volumen en lit.; K_2 = corriente de difusión en A correspondiente a la altura de onda de 1 cm.; $c = K_2 h$, donde K_2 es la concentración de substancia reducible que se requiere para tener una onda de altura 1 centímetro.

De aquí se deduce

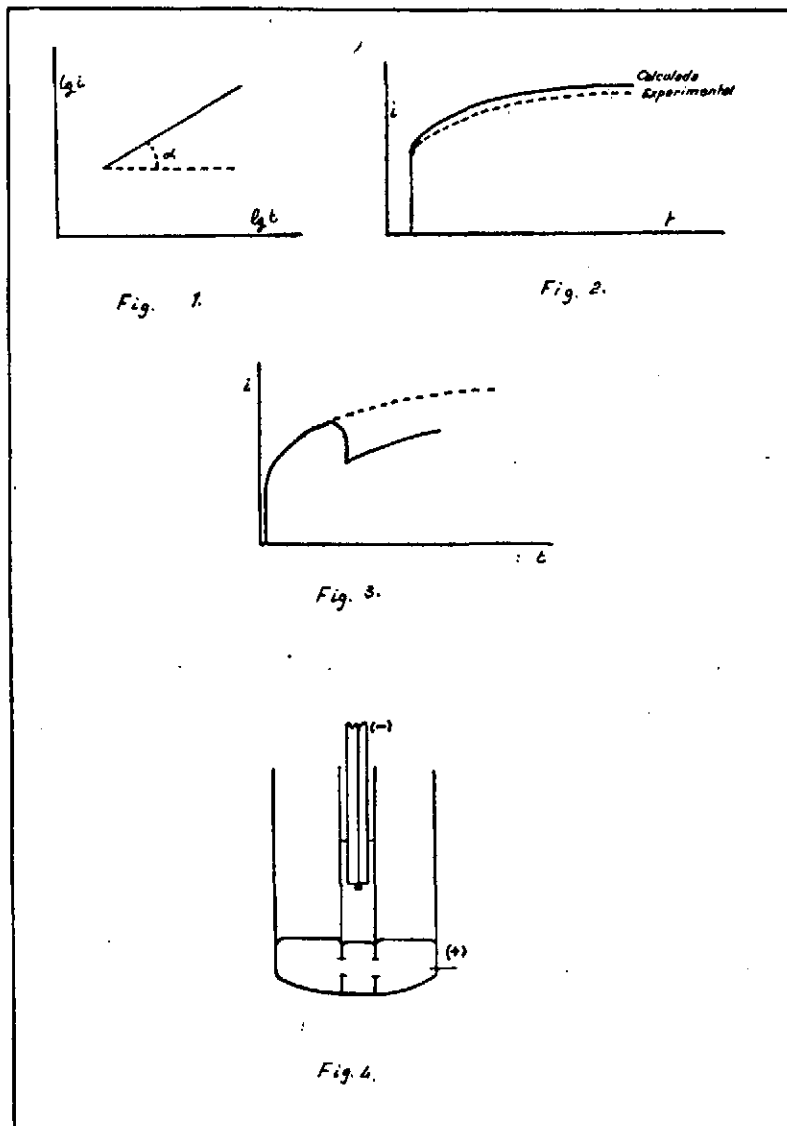
$$d(\log h)/dt = -K_2/(2.30 n F u K_2) \quad (14)$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{\Delta \log i_d}{T} = -4,403.10^{-6} i_d / V n C \quad (15)$$

donde i_d está dada en microamperes, T en segundos, V en mililitros y C en milimoles.

Los valores obtenidos son siempre algo mayores del real, y MEITES indica que deben tomarse con cautela los datos conseguidos por este procedimiento sobre todo si se utiliza como ánodo el pozo de mercurio, pero DELAHAY (39) no ve fundamento a esta objeción, y por otra parte, los datos obtenidos por GILBERT y RIDEAL con distintos ánodos, o los obtenidos por otros métodos (36), no proporcionan mayor exactitud.



PARTE EXPERIMENTAL

I. Circuitos y aparatos

Circuito.—Ha sido ya descrito el circuito que hemos empleado en oscilopolarografía en otros trabajos publicados por J. SANCHO y colaboradores (29) (40), y consta esencialmente.

1) Un potenciómetro de continua alimentado por una batería que nos permite por medio de unas resistencias en cascada tomar potenciales de 0 a -3 v.

2) Un transformador de entrada que introduce en el circuito de la célula polarográfica una tensión regulable de alterna de poca amplitud. En conjunto el transformador actúa reduciendo la tensión lo que hace que el barrido, o tensión, que se introduce en el circuito de la célula pueda variarse a voluntad y entre límites relativamente amplios. El primario de este transformador tiene un punto para la conexión de un oscilador de baja frecuencia en el circuito que nos permite también trabajar con barridos de diferentes frecuencias.

3) Un sistema desfasador de la tensión que se aplica a las placas horizontales del oscilógrafo y que proviene del transformador de entrada. Este sistema está constituido por un montaje de resistencias variables en serie y una batería de condensadores en paralelo unidas a masa. Se ajustan los valores de las resistencias y condensadores de manera que produzca un desfasaje de 90° .

4) Un transformador que lleva las señales del circuito de la célula a las placas verticales del oscilógrafo.

5) Una válvula rectificadora de dos posiciones que permite suprimir uno u otro semiciclo del potencial de alterna introducido. Esta rectificación se efectúa con una válvula 6H6.

6) Una resistencia de 300 ohms para poder ser utilizada simultáneamente en el circuito para la medida con el voltímetro a válvula, electrocardiógrafo, etc.

Estabilizador de corriente.—Philips, 7776. Electrónico, constituido por un transductor de núcleo saturado por una rama en corriente continua.

El órgano de mando es un circuito puente en donde existe una tensión patrón (la de régimen) y las variaciones de la tensión del otro brazo por los de la red.

Estas variaciones son llevadas a un circuito amplificador con válvulas EL34 que controla el flujo de corriente continua del transductor.

Características: estabilidad de 0,2 %. Constancia de presencia.

Oscilógrafo.—Se ha empleado un modelo GM 3156, provisto de un amplificador para la señal vertical que le da una sensibilidad máxima de 1 mv por centímetro de pantalla. El aparato prevee que pueda interesar otra base de tiempos distintas a la que él incorpora y permite prescindir de ella, pudiendo aplicarse la que interese desde el exterior como ha sido en nuestro caso, ya que aplicamos el barrido senoidal tomado del transformador de entrada a través del sistema desfasador. La pantalla del oscilógrafo tiene 9 cm.

Voltímetro a válvula.—Se ha empleado un modelo GM 4131 Philips para trabajos con baja frecuencia.

Registro fotográfico.—Todas las fotografías se han realizado con una cámara Cossor 1428 especial para adaptarse al oscilógrafo. La película utilizada ha sido isopan F.

Polarógrafo.—Todos los registros han sido hechos con un polarógrafo Radiometer de inscripción directa PO 3g. En él la corriente polarográfica se registra como caída de tensión en una resistencia en serie con el circuito de la célula, y las diferencias de potencial así obtenidas son transformadas en tensiones pulsantes por un vibrador.

Calibrado el aparato como se describe en (41) y (42) encontramos para la posición 100 de amplificador de sensibilidad, y Set voltaje multiplier 1 voltio.

S	mm/ μ A
500	6,99
1000	3,49
1500	2,33
2000	1,74
700	5,1

Células.—Corrientemente se ha empleado el tipo de tubo de ensayo ancho y corto (3 cm de diámetro) cerrado por un tapón con los orificios

necesarios para el paso del capilar, electrodo de calomelanos, corriente de H_2 , termómetro, y salida de H_2 .

Para los trabajos de microculombimetría hemos empleado una célula como la descrita por GILBERT y RIDEAL (38) (fig. 4).

Medida del pH.—Se ha realizado con un modelo Philips Gm 4494, con electrodo de vidrio, que permite apreciar valores de pH con error menor de 0,01 %.

Medida de la resistencia.—Se ha efectuado con un puente Philips modelo GM 4144 que permite también la medida de capacidades y por lo tanto de la constante dieléctrica.

Termostato.—Tiene un sistema de caldeo automático, con agitación continua que permite mantener la temperatura constante en 0,05° C.

II. Técnicas operatorias

Oscilografía.—Registros en corriente alterna con base de tiempos senoidal.—Se consigue utilizando el circuito para oscilopolarografía descrito en el apartado anterior, conectando las bornas del transformador de la corriente del circuito con las de deflexión vertical del oscilógrafo y las del sistema desfasador con las de deflexión horizontal. Una vez puesto en régimen de trabajo el oscilógrafo, se observa una figura cerrada sobre la pantalla que no experimenta modificación hasta que, moviendo el cursor del potenciómetro, nos aproximamos al potencial de onda media de una substancia que se encuentre en la solución problema. Esta figura es la suma de la superposición de las determinadas por cada ciclo y crece al mismo tiempo que la gota, por lo que las fotografías tomadas se han hecho en los momentos finales de la misma.

Registros con base de tiempos lineal. Este registro es el que nos permite estudiar los fenómenos que ocurren durante la vida individual de cada gota al superponer un millivoltaje de alterna. Se logra haciendo actuar la señal sobre las placas verticales del oscilógrafo, suprimiendo el barrido horizontal, y registrando el proceso en la película fotográfica a paso continuo con la mayor velocidad que permite el motor de la cámara (1,02 cm/seg.).

Registro de corriente alterna. $I = F(E)$. Obtenemos éste por lectura en el voltímetro a válvula del valor máximo de la deflexión para cada gota a distintos potenciales de continua, con lo cual conseguimos una curva en forma de campana al representar los distintos valores encontrados. Si cortamos uno u otro semiciclo de alterna, tal como nos lo permite el circuito, para cada uno de ellos obtenemos también curvas de campana, cuya altura relativa, así como los resultados obtenidos con los otros

anteriores registros, tienen una gran importancia en la interpretación de la reversibilidad de un proceso.

Las curvas de campana se han obtenido tomando como ordenadas las lecturas del voltímetro, por lo que tenemos que calcular el valor de la corriente teniendo en cuenta que la resistencia sobre la que se toman las medidas es de 300 ohms. Para la escala de máxima sensibilidad 10 milivoltios por 100 divisiones de la escala, corresponden $10/3\mu A$ por cada 10 divisiones.

Registro de la corriente para la vida individual de una gota.—Conseguimos el registro de la corriente polarográfica en función del tiempo para cada gota individual utilizando el mismo circuito en el que se ha suprimido la corriente alterna y utilizando la base de tiempos del oscilógrafo, con lo que la corriente se lleva a las placas verticales del oscilógrafo a través del transformador.

Polarografía.—Los polarogramas, por inscripción directa, se han obtenido con la posición de damping en 5, el de corriente de compensación en 0 y la sensibilidad en los valores 500, 1.000 ó 1.500 generalmente. En la descripción del aparato hemos dado los valores de la corriente a que corresponden dichas sensibilidades.

Se han utilizado siempre 10 cc de disolución en la célula, sobre la que se ha hecho pasar hidrógeno durante 20 a 30 minutos. La temperatura se ha mantenido siempre a 25° C salvo en los casos que ha interesado el estudio de los mismos con la temperatura, en cuyo caso se indica en la parte de resultados.

Los potenciales de onda media se han calculado a partir de la gráfica $\log i/(i_a - i)/F$. Esta gráfica se ha conseguido calculando los puntos sobre un papel milimetrado después de calcar los polarogramas en papel vegetal. La corriente de difusión se ha medido por el método de las tres tangentes, midiendo el valor de la altura en milímetros y pasando posteriormente a microamperios.

Para el cálculo de m se ha contado el tiempo que tardaban en caer 40 gotas y pesando luego las mismas. Esta operación se repitió cinco veces y se obtuvo después un valor medio de las mismas.

Siempre que fué necesario se midió el tiempo con un cronómetro que aprecia décimas de segundo.

Microculombimetría.—Se utilizó la técnica de GILBERT y RIDEAL ya descrita. Se procuró utilizar el menor volumen de disolución para que las diferencias de altura de onda fuera lo mayor posible en el menor tiempo posible, debido a que tiene lugar al mismo tiempo la reducción del H^+ y, como después demostraremos, es necesario la existencia de una mí-

nima concentración del mismo para que los datos obtenidos de los polarogramas sean seguros.

Es preciso llevar un control cuidadoso del tiempo de electrolisis y un gran cuidado con todos los valores medidos, ya que pequeños errores en ello proporciona grandes desviaciones en el resultado.

III. Productos

Mercurio.—Se ha utilizado un mercurio purísimo sometido a dos destilaciones al vacío y a una purificación electrolítica según se detalla en trabajos anteriores (40). En general consiste en pasar el Hg a través de una columna vertical de 55 cm de altura y 3 cm de diámetro llena de ácido nítrico 1 : 20 entre dos electrodos sometidos a un potencial de 3 voltios y en el que el mercurio hace de ánodo.

Sales utilizadas.—Se utilizó un Cl_2La obtenido por nosotros a partir de un acetato purísimo, E. GARR Ltd. London, y de un nitrato MERK p.a., pasándolo primero a hidróxido y posteriormente a cloruro cristalizado. Se hizo un análisis para comprobar el agua de cristalización resultando que ésta era de 7 moléculas.

El $\text{BrN}(\text{CH}_3)_4$ procedía de la casa «British Drug Houses Ltd.», y se sometió a varias purificaciones por el método de P. LANZA y L. ZAMBON (43) con OAg_3 consiguiendo un potencial de salida de $-2,4$ v.

El ClLi era de la casa «Judex Chemicals» y el resto de los productos MERK p.a.

Alcohol.—Se ha partido de un alcohol absoluto Probus y se ha destilado por dos veces sobre OCa a temperatura constante. Se controló en todo momento la pureza del mismo.

Hidrógeno.—El hidrógeno que hacíamos burbujear a través de la célula para la eliminación del O_2 lo obteníamos con un generador electrolítico y posteriormente lo hacíamos pasar por un frasco lavador que contenía una solución análoga a la que teníamos en la célula.

IV. Condiciones generales

Disoluciones.—Se preparó una disolución de ClLi 1 M con el fin de poder preparar disoluciones con la concentración 0,1 M por dilución. Con el mismo fin se prepararon disoluciones de Cl_2La y Cl_2Ce 0,1 M, todo lo cual permitía utilizar en la célula únicamente 10 cm^3 y medir las concentraciones de un modo sencillo.

Disolvente.—En unos casos se ha utilizado agua pero en otros se han

utilizado mezclas agua-alcohol etílico 50 % y 80 % en volumen, siendo las siguientes sus características físicas.

% de alcohol	peso específico	Densidad	Viscosidad (centipoises)	Constante Dieléctrica
50	0,9165	0,9204	2,38	48
80	0,8572	0,8590	1,97	33

Los valores de esta tabla están dados a 25° y han sido tomados del *Handbook of Chemistry and Physics* (44) excepto la constante dieléctrica que ha sido hallada del *Physikalisch. Chemische Tabellen* (Londolt).

<i>Características del capilar:</i>	longitud	13,7 cm
	diámetro	0,08525 mm

Otras características del capilar para cada disolución fondo se resumen en la Tabla I.

INFLUENCIA DEL pH

En los polarogramas 1 a 4 (fig. 5) observamos la onda correspondiente al La (1 y 2) y Ce (3 y 4) en disolución fondo ClLi 0,1 M-Alcohol etílico al 50 % y 80 % respectivamente sin haber añadido nada del ClH . Los polarogramas no tienen la altura que debieran tener con respecto a la concentración de los iones en estudio, y tal disminución no cabe asociarla con el cambio que experimenta el disolvente de densidad y fluidez, aparte de que presentan un carácter indiscutiblemente irregular. Estos polarogramas están realizados a la sensibilidad de 1.000 en el Polarógrafo y altura de mercurio 20 cm.

Para estas mismas condiciones operatorias y para la misma concentración de los iones en estudio, al adicionar H^+ aumenta y se hace más definida la onda. Se ha comprobado que para el disolvente agua-alcohol 50 % la concentración mínima de H^+ en el momento de preparación del problema aconsejable es de $1 \cdot 10^{-3}$ M y para el agua-alcohol 80% de $2 \cdot 10^{-3}$ M. Una vez sobrepasado este mínimo de H^+ , la altura y nitidez de los polarogramas es independiente de la concentración de H^+ hasta el punto en que la onda de hidrógeno enmascara a la de la tierra rara en estudio, puesto que se reducen a un potencial bastante próximo.

La posterior variación de la acidez se refleja en los polarogramas de la fig. 6 para el Cerio en disolución ClLi 0,1 M-alcohol 50 % y en la tabla V donde se aprecia una disminución de la irreversibilidad y un desplazamiento del potencial de onda media hacia valores más negativos conforme aumenta la acidez.

TABLA I

Disolución fondo	Potencial V		Altura Tiempo de Hg goteo		m	mt	mg	m ² /s t/s	Presión retroceso		m/H _e	t/s/m ^{1/2}
	cm	seg.	cm	seg.					h = 3-1	cm		
CILI 0,1 M-Alcohol 80 %	-2,0	20	2,5	2,349	5,872	2,058	1,72	18,28	0,128	0,876		
		22	2,3	2,580	5,935	2,161	1,71	20,28	0,127	0,837		
		26	1,9	3,151	5,987	2,391	1,70	24,49	0,129	0,759		
		30	1,68	3,623	6,087	2,571	1,69	28,30	0,128	0,709		
CILI 0,1 M-Alcohol 50 %-gelatina 0,01 %	-2,05	20	2,46	2,413	5,937	2,090	1,71	18,28	0,132	0,866		
		26	1,9	3,204	6,087	2,418	1,69	24,30	0,132	0,755		
		30	1,66	3,713	6,163	2,609	1,69	28,31	0,131	0,702		
		34	1,5	4,160	6,240	2,767	1,68	32,31	0,128	0,665		
CILI 0,1 M-Alcohol 80 %-gelatina 0,01 %	-2,05	20	3,4	2,080	7,074	2,008	1,615	18,38	0,113	0,960		
		26	2,4	2,978	7,147	2,395	1,609	24,39	0,122	0,804		
		30	2	3,788	7,576	2,727	1,578	28,42	0,133	0,720		
		34	1,8	4,199	7,558	2,870	1,579	32,42	0,129	0,683		
BrN(CH ₃) ₄ 0,1 M-gelatina 0,01 %	-2,01	20	2,6	2,165	5,629	2,075						
	-2,05	20	2,4	2,274	5,457	2,001						
CIK 0,1-Alcohol 50 %	-2,00	20	2,2	2,401	5,282	2,043						
	-0,8	26	3,05	3,037	9,265	2,523						
Br ₂ Ca 0,1-Alcohol. 50 %	-2,00	20	2,3	2,416	5,557	2,067						
	-2,00	26	1,8	3,108	5,594	2,348						
Cl ₂ Mg 0,1-Alcohol. 50 %	-2,00	20	2,5	2,431	5,677	2,105						
		26	1,9	3,143	5,972	2,387						

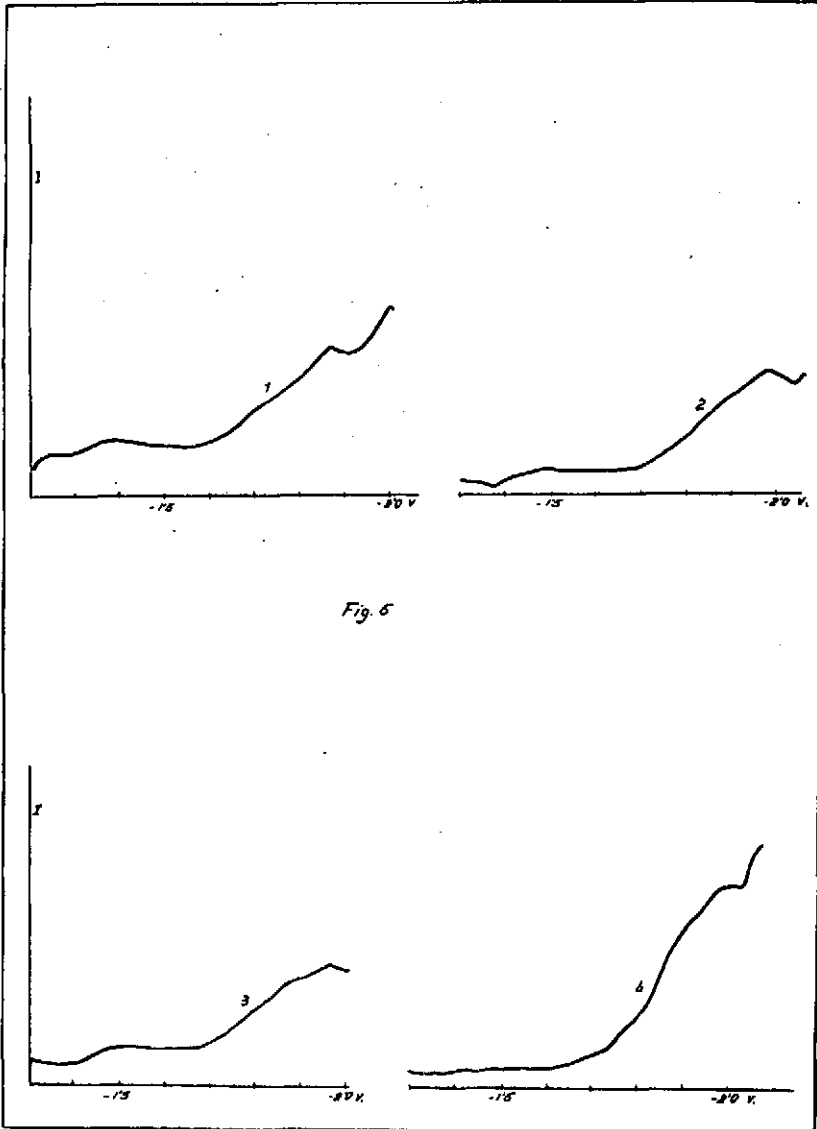


Fig. 6

En el caso del Ce en CILi 0,1 M-alcohol 80 % (fig. 7) no se observa una variación importante en la pendiente de la gráfica $\log i/(i_a - i)/E$ y los potenciales se desplazan hacia valores más negativos, como se observa en los datos de la tabla VIII.

El La en disolución fondo CILi 0,1 M-alcohol 50 % no experimenta variación en cuanto a la reversibilidad con respecto a la acidez pero los potenciales se desplazan siempre en sentido de aumentar en valor negativo (fig. 8 y tabla XI).

Un efecto exactamente análogo se observa en disolución fondo CILi 0,1 M-alcohol 80 % (fig. 9 y tabla XIV).

En todos los casos la altura de onda de reducción del H^+ no corresponde a la cantidad que se adiciona, $1 \cdot 10^{-3}$ ó $2 \cdot 10^{-3}$ M, sino que como se demuestra en la parte de microculombimetría, la concentración que verdaderamente hay en la célula, para el La^{+3} o Ce^{+3} en presencia de 80 % de alcohol es $1,12 \cdot 10^{-3}$ M, lo que indica que se ha consumido instantáneamente una parte (desde $2 \cdot 10^{-3}$ a $0,12 \cdot 10^{-3}$) en una reacción que deja libre los iones M^{+3} de las tierras raras.

TABLA II

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ Conc. H^+ $1 \cdot 10^{-3}$ i_d 45 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	3	-1,1367
-1,78	8	-0,6536
-1,8	14	-0,3316
-1,82	19	-0,1192
-1,84	25	0,1173
-1,86	32	0,4249
-1,88	37	0,7226

TABLA III

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ Conc. H^+ $2 \cdot 10^{-3}$ i_d 45 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	10	-0,5452
-1,88	19	-0,1367
-1,9	27	0,1761
-1,92	35	0,5441
-1,94	41	1,0086

TABLA IV

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ Conc. H^+ $1,5 \cdot 10^{-3}$ i_d

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	6	-0,8153
-1,84	13	-0,3915
-1,86	20	-0,0969
-1,88	32	0,3909
-1,9	38	0,7340
-1,92	43	1,3324

TABLA V

 Ce^{+3} en CH_3I 0,1 M - Alcohol 50%
pendiente

Conc. H^+	$\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	0,073	-1,830 v
1,5	0,056	-1,862
2	0,051	-1,890

TABLA VI

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ Conc. H^+ $2 \cdot 10^{-3}$ i_d 39 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,75	4	-1,0610
-1,78	12	-0,5017
-1,8	17	-0,2882
-1,83	24	-0,0348
-1,86	32	0,2480
-1,88	37	0,4564

TABLA VII

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ Conc. H^+ $3 \cdot 10^{-3}$ i_d 39 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	4	-1,0883
-1,8	14	-0,4461
-1,82	19	-0,2534
-1,86	29	0,0828
-1,9	38	0,4031
-1,93	45	0,7497

TABLA VIII

Ce³⁺ en ClLi 0,1 M - Alcohol 80 %

Conc. H ⁺	pendiente log i/(i _d -i)/E	E _{1/2}
2.10 ⁻²	0.110	-1.834
3.	0.114	-1.852

TABLA IX

Conc. La³⁺ 2.10⁻³Conc. H⁺ 1.10⁻³i_d 45 mm

V	i	log i/(i _d - i)
-1,82	6	-0.9153
-1,84	13	-0.3915
-1,86	24	0,0569
-1,88	34	0.4900
-1,9	39	0.8129

TABLA X

Conc. La³⁺ 2.10⁻³Conc. H⁺ 1,5.10⁻³i_d 47 mm

V	i	log i/(i _d - i)
-1,85	6	-0.8996
-1,86	12	-0.4660
-1,88	23	-0.0186
-1,9	33	0.3711
-1,92	40	0.7566

TABLA XI

La³⁺ en ClLi 0,1 M - Alcohol 50 %

pendiente

Conc. H ⁺	log i/(i _d -)/E	E _{1/2}
1.10 ⁻³	0.046	-1.859
1,5.	0.048	-1.884

TABLA XII

Conc. La³⁺ 2.10⁻³Conc. H⁺ 2,5.10⁻³i_d 50 mm

V	i	log i/(i _d - i)
-1,75	4	-1.0610
-1,78	12	-0.5017
-1,8	17	-0.2882
-1,83	24	-0.0348
-1,86	32	0.2480
-1,88	37	0.4564

TABLA XIII

Conc. La³⁺ 2.10⁻³Conc. H⁺ 3.10⁻³

V	i	log i/(i _d - i)
-1,76	4	-1.0883
-1,80	14	-0.4461
-1,82	19	-0.2534
-1,86	29	0.0828
-1,90	38	0.4031
-1,93	45	0.7497

TABLA XIV

La³⁺ en ClLi 0,1 M - Alcohol 80 %

pendiente

Conc. H ⁺	log i/(i _d -i)/E	E _{1/2}
2,5.10 ⁻³	0.110	-1,834 v
3.	0.114	-1,852



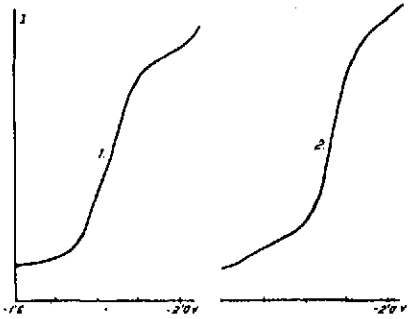


Fig. 6

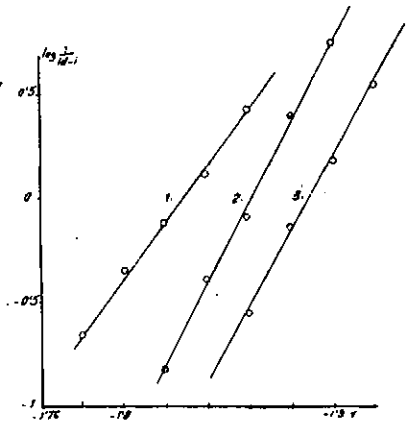


Fig. 8

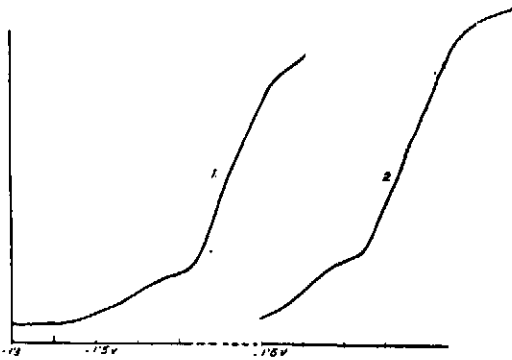


Fig. 7

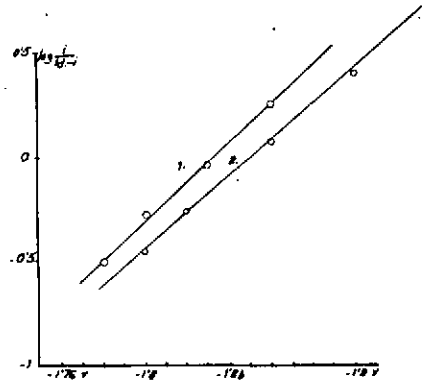


Fig. 9

Figura 6

conc. Ce $2 \cdot 10^{-3}$ M
 S 1/1000
 Altura de Hg 20 cm.
 H 1) $1 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,5 \cdot 10^{-3}$; 3) $2 \cdot 10^{-3}$

Figura 7

conc. Ce $2 \cdot 10^{-3}$
 S 1/1000
 Altura de Hg 20 cm
 H 1) $2 \cdot 10^{-3}$; 2) $3 \cdot 10^{-3}$

Figura 8

$\log i/(id-i)$ frente a E para Ce $2 \cdot 10^{-3}$
 en CILi 0,1-Alcoh. 50% y H 1, 1,5 y $2 \cdot 10^{-3}$
 respectivamente.

Figura 9

$\log i/(id-i)$ frente a E para Ce $2 \cdot 10^{-3}$
 en CILi 0,1-Alcoh. 80%
 H 1) $2 \cdot 10^{-3}$; 2) $3 \cdot 10^{-3}$ M



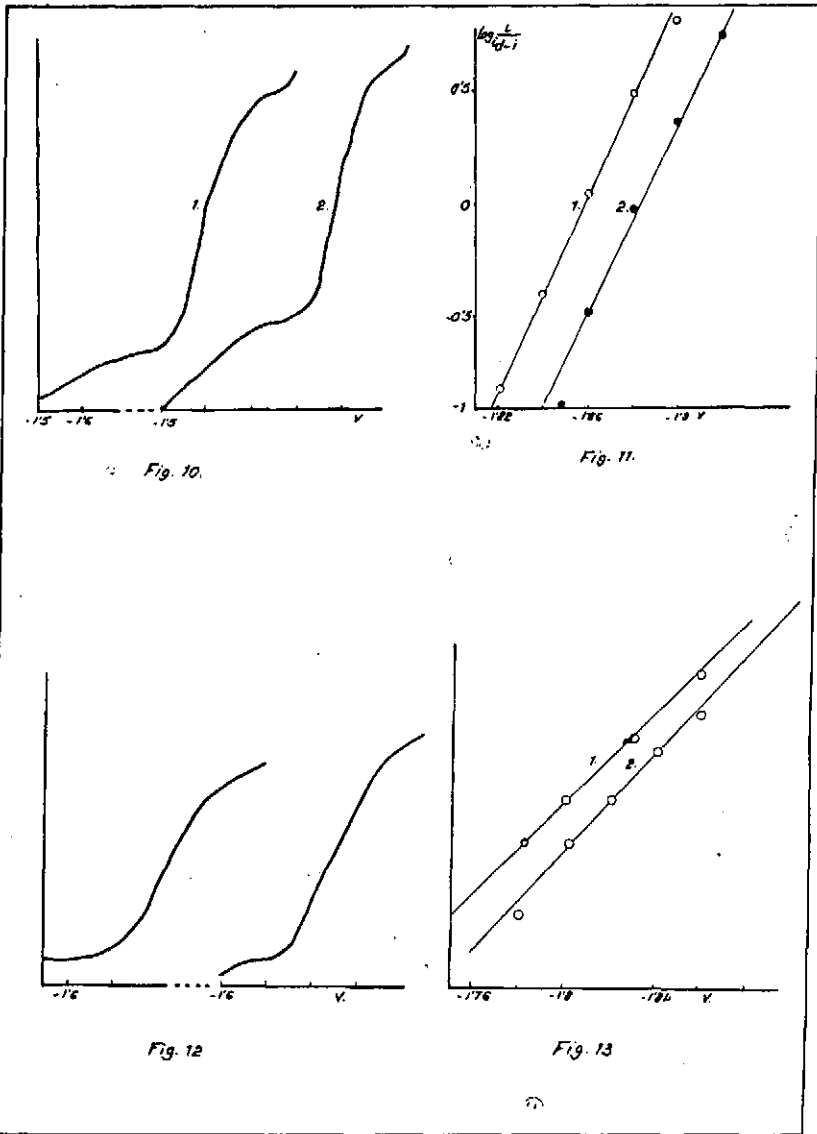


Figura 10

La $2 \cdot 10^{-3}$
 S 1/1000
 H 1) $1 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,5 \cdot 10^{-3}$

Figura 11

$\log i/(id-i)$ frente a E para La $2 \cdot 10^{-3}$
 en ClLi 0,1-Alcoh. 50%
 H 1) $1 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,5 \cdot 10^{-3}$

Figura 12

La $2 \cdot 10^{-3}$
 S 1/1000
 H 1) $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2) $3 \cdot 10^{-3}$

Figura 13

$\log i/(id-i)$ frente a E para La $2 \cdot 10^{-3}$
 en ClLi 0,1-Alcoh. 80%
 H 1) $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2) $3 \cdot 10^{-3}$



INFLUENCIA DE LA VEJEZ DE LA DISOLUCION

Con objeto de estudiar la estabilidad de la disolución problema y tener una idea del tiempo mínimo o máximo en el que debe hacerse una determinación después de preparada, se ha estudiado la variación de los polarogramas de La y Ce en CILi 0,1 M a 50 % y 80% en alcohol.

Como puede observarse en los polarogramas que se presentan (figs. 14 a 17) no hay variación apreciable en 24 horas, y en otras experiencias se ha comprobado igualmente que no existe ninguna variación cuatro o cinco días después.

Este hecho nos permite obtener polarogramas de disoluciones recientemente preparadas o varias horas después con la completa seguridad en los valores obtenidos.

DISOLUCION FONDO CILi 0,1 M-gelatina 0,01 %

LANTANO

Esta disolución fondo ha sido ya utilizada por otros autores en la reducción del La^{+3} (9). Nosotros tratamos con este estudio comprobar aquellos resultados o en todo caso estudiar las diferencias.

A través de los polarogramas de las figs. 18 a 20 y de la tabla XIX que le acompaña podemos observar: 1.º) Una sola onda no muy bien definida a bajas concentraciones, haciéndose ligeramente mejor definida a concentraciones superiores. No existe el menor indicio que pueda hacer suponer la existencia de dos ondas; 2.º) La altura de las ondas crecen linealmente con la concentración, si exceptuamos acaso el punto correspondiente a las más baja concentración debido sin duda a dificultades en la medida de la corriente de difusión; 3.º) De la pendiente de $\log i/(i_d - i)/E$ se deduce una ligera variación en sentido de hacerse el proceso más reversible a mayores concentraciones; 4.º) Los potenciales de onda media se mantienen constantes con la concentración; 5.º) El valor de I para la concentración inferior es algo menor del que debía corresponderle teóricamente.

Se ha trabajado siempre a un $\text{pH} = 4,2$.

TABLA XV

Conc. La^{+3} $1 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 30 mm	$\log i/(i - i)$
-1,85	6	-0.6021
-1,87	11	-0.3566
-1,9	17	-0.0506
-1,92	21	0.1461
-1,94	26	0.4150
-1,96	29	0.6170

TABLA XVI

Conc. La^{+3} $1,6 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 40 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	4	-0.9547
-1,86	6	-0.7545
-1,88	15	-0.2217
-1,9	20	0.0000
-1,92	26	0.2672
-1,94	31	0.5366
-1,96	36	0.9542

TABLA XVII

Conc. La^{+3} $1,9 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 47 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	6	-0.8356
-1,86	11	-0.5157
-1,88	18	-0.2076
-1,9	24	0.0170
-1,92	30	0.2201
-1,94	36	0.5145
-1,96	41	0.8344

TABLA XVIII

Conc. La^{+3} $2,4 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 55 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	10	-0.6536
-1,88	17	-0.3497
-1,9	25	-0.0794
-1,92	33	0.1761
-1,94	40	0.4249
-1,96	47	0.7686

TABLA XIX

Disolución fondo ClLi 0,1 M - gelatina 0,01 %

conc. La^{+3}	μA	i_d/c	I	Pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	10,7	10,7	5,54	0.088	-1.904
1,6.	17,1	10,6	5,29	0.079	-1.900
1,9.	20,16	10,6	5,30	0.072	-1.900
2,4.	24	10	5,00	0.068	-1.906
valor medio			5,23	0.076	-1.902

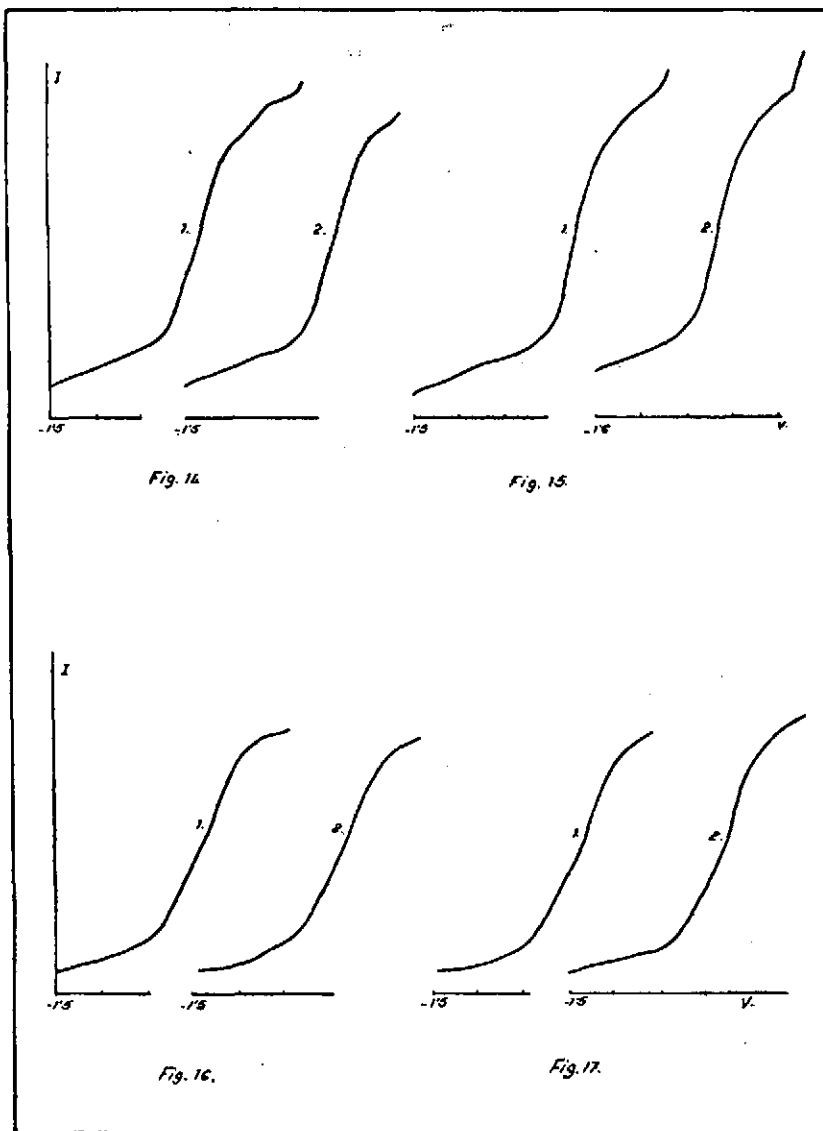


Figura 14
 1) Ce $2 \cdot 10^{-3}$ en CILi 0,1-Alcoh. 50% ;
 ; H $1 \cdot 10^{-3}$
 2) 7 horas y 30 minutos después de 1.

Figura 15
 1) La $2 \cdot 10^{-3}$ en CILi 0,1-Alcoh. 50% ;
 ; H $1 \cdot 10^{-3}$
 2) 24 horas después de 1.

Figura 16
 1) Ce $2 \cdot 10^{-3}$ en CILi 0,1-Alcoh. 80% ;
 ; H $2 \cdot 10^{-3}$
 2) 28 horas después de 1.

Figura 17
 1) La $2 \cdot 10^{-3}$ -Alcoh. 80% ; H $2 \cdot 10^{-3}$
 2) 8 horas después de 1.



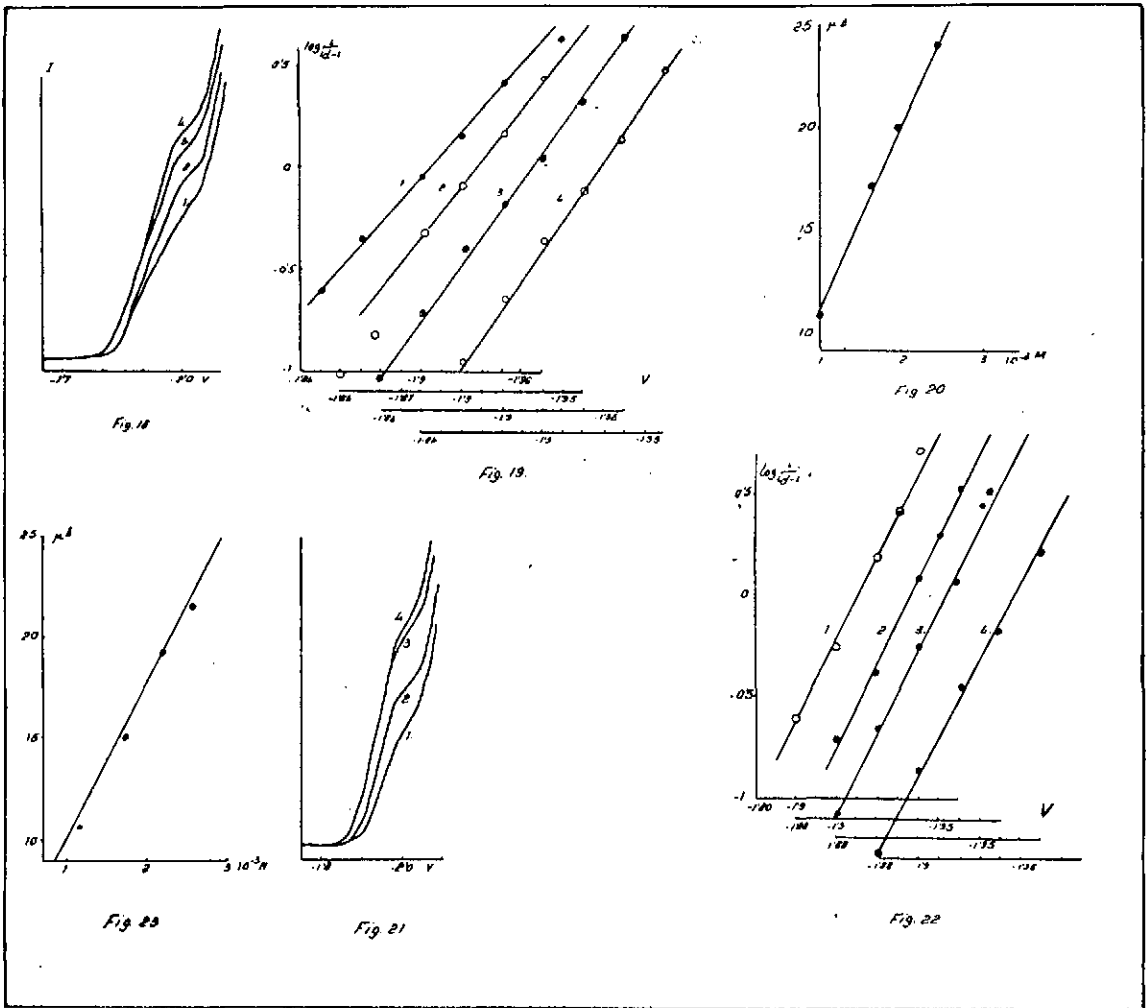


Figura 18

S 1/1500, altura de Hg = 20 cm.
 La en ClLi 0,1-gelatina 0,01%
 1) $1 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,6 \cdot 10^{-3}$; 3) $1,9 \cdot 10^{-3}$;
 ; 4) $2,4 \cdot 10^{-3}$

Figura 19

log $i/(i-d-i)$ frente a E para La
 1) $1 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,6 \cdot 10^{-3}$; 3) $1,9 \cdot 10^{-3}$;
 ; 4) $2,4 \cdot 10^{-3}$

Figura 20

Variación de la altura de onda en A con la concentración.

Figura 21

Dis. fondo $\text{BrN}(\text{CH}_3)_4$ 0,1 M-gelatina 0,01 %
 S 1/1500, altura de Hg 20 cm.
 conc. La 1) $1,17 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,75 \cdot 10^{-3}$; 3)
 ; 4) $2,73 \cdot 10^{-3}$

Figura 22

log $i/(i-d-i)$ frente a E conc. La
 1) $1,75 \cdot 10^{-3}$; 2) $1,75 \cdot 10^{-3}$; 3) $2,2 \cdot 10^{-3}$;
 ; $2,73 \cdot 10^{-3}$

Figura 23

Variación de la altura de la onda con la concentración de La



DISOLUCION FONDO $\text{BrN}(\text{CH}_3)_4$ 0,1M-gelatina 0,01 %

LANTANO

Esta disolución fondo ha sido propuesta siempre como la más apropiada para la determinación de las tierras raras, y sobre todo KOLTHOFF y LINGANE (48) esperaban que de un estudio en la misma pudiera aclararse el mecanismo de la reducción del La^{+3} en el electrodo de gotas.

En general podemos observar como en el caso de la disolución fondo CILi 0,1 M una sola onda, sin duda mejor definida, pero no con la perfección que cabía esperar debido quizás a lo dificultoso de la purificación de la sal de amonio cauterario, no obstante haberla sometido a una purificación tal como hemos hablado en el párrafo sobre los productos empleados.

Se observa de la tabla XXIV la constancia de la pendiente de la gráfica $\log i/(i_\infty - i)/E$ y del $E_{1/2}$. El valor de i_d/c no se mantiene muy constante igual que el valor de I , presentando algunas irregularidades que no impiden determinar el verdadero valor aproximadamente. Todo parece indicar que pueden deberse a dificultades en la medida de la corriente de difusión o a la descarga simultánea de otros elementos, H (KOLTHOFF y LINGANE) o de la disolución fondo.

Se ha trabajado a un $\text{pH} = 4$.

Se exponen los datos en las figuras 21, 22 y 23.

TABLA XX

Conc. La^{+3} $1,17 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 25 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	2	-1.0655
-1,9	4,5	-0.6021
-1,92	9	-0.2505
-1,94	15	0.1761
-1,95	18	0.4099
-1,96	21	0.7202

TABLA XXI

Conc. La^{+3} $1,75 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 35 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	2	-1.2175
-1,9	7	-0.6021
-1,92	12	-0.2832
-1,94	19	0.0719
-1,95	23	0.2810
-1,96	27	0.5276

TABLA XXII

Conc. La^{+3} $2,2 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 45 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	5	-0.9031
-1,9	12	-0.4401
-1,92	21	-0.0580
-1,94	29	0.2577
-1,96	37	0.6646
-1,97		

TABLA XXIII

Conc. La^{+3} $2,73 \cdot 10^{-3}$		
V	i_d 51 mm	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	5	-0.9666
-1,9	11	-0.5622
-1,92	21	-0.1549
-1,94	29	0.1173
-1,96	39	0.5119

TABLA XXIV

Disolución fondo $\text{BrN}(\text{CH}_3)_4$ 0,1 M -gelatina 0,01 %

conc. La^{+3}	μA	i/c	I	Pendiente $\log i(i_d - i)$ frente a E	$E_{1/2}$ (E.C.S.)
$1,2 \cdot 10^{-3}$	10,1	8,91	4,290	0.050	-1,930 v
1,75.	15,02	8,59	4,141	0.048	-1,932
2,2.	19,3	8,77	4,227	0.050	-1,924
2,55.	21,8	8,54	4,110	0.053	-1,932
valor medio			4,19	0.050	-1,929

ClK 0,1 M - ALCOHOL 50 %

LANTANO

Los resultados experimentales se resumen en la tabla XXIX.

Las ondas no están muy bien definidas siendo dificultosa la medida de su corriente de difusión. Los valores de la pendiente de $\log i/(i_s - i)/E$ varían en sentido de hacerse más irreversible el proceso conforme aumenta la concentración y el potencial de onda media no experimenta variaciones apreciables. El valor de I se mantiene constante a excepción del correspondiente a la concentración $2 \cdot 10^{-3}$ cuya irregularidad no tiene una explicación lógica y la altura de onda aumenta linealmente con la concentración.

Los datos obtenidos se encuentran en las figuras 26, 27 y 28.

TABLA XXV

Conc. La^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$ i_d 48 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,89	10	-0,5800
-1,9	13	-0,4306
-1,91	16	-0,3010
-1,92	20	-0,1463
-1,94	28	0,1461
-1,95	34	0,3838
-1,96	40	0,6990

TABLA XXVI

Conc. La^{+3} $2,0 \cdot 10^{-3}$ i_d 39 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	6	-0,7423
-1,9	9	-0,5229
-1,92	14	-0,2518
-1,93	17	-0,1124
-1,94	21	0,0645
-1,95	24	0,2041
-1,96	30	0,5185
-1,97	35	0,9420

TABLA XXVII

Conc. La^{+3} $1 \cdot 10^{-3}$ i_d 20 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,9	4	-0,6021
-1,91	7	-0,2716
-1,92	10	0,0000
-1,93	14	0,3674
-1,94	17	0,7482

TABLA XXVIII

Conc. La^{+3} $1,5 \cdot 10^{-3}$ i_d 27 mm		
V	i_d	$\log i/(i_d - i)$
-1,89	6	-0,5452
-1,91	11	-0,1630
-1,93	18	0,3010
-1,94	22	0,6434
-1,95	26	1,4150

TABLA XXIX

Disolución fondo ClK 0,1 M - Alcohol 50 %

conc. La^{+3}	μA	i_d/c	I	Pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	5,44	5,44	2,66	0,028	-1,912 v
1,5	8,02	5,34	2,61	0,041	-1,916
2	11,17	5,58	2,733	0,068	-1,938
2,5	13,7	5,48	2,682	0,066	-1,928
valor medio.			2,67	0,058	-1,920

TABLA XXX

Conc. Ce^{+3} $1 \cdot 10^{-3}$
 i_d 18 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	2,5	-0,7932
-1,88	5	-0,4157
-1,89	8	-0,0979
-1,90	10	0,0961
-1,91	13	0,4150
-1,92	17	0,2304

TABLA XXXI

Conc. Ce^{+3} $1,5 \cdot 10^{-3}$
 i_d 26 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	5	-0,6234
-1,88	9	-0,2765
-1,89	11	-0,1349
-1,90	14	0,0645
-1,91	18	0,3522
-1,92	22	0,7404

TABLA XXXII

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$
 i_d 33 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	5	-0,7167
-1,88	9	-0,4250
-1,89	13	-0,1871
-1,90	16	-0,0259
-1,91	22	0,30101
-1,92	26	0,5694

TABLA XXXIII

Conc. Ce^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$
 i_d 42

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	9	-0,5654
-1,88	15	-0,2596
-1,89	19	-0,0830
-1,90	24	0,1239
-1,91	29	0,3483
-1,92	33	0,5635
-1,93	37	0,8692

TABLA XXXIV

Disolución fondo ClK 0,1 M - Alcohol 50 %

conc. Ce^{+3}	μA	i_d/c	I	Pendiente $\log i/i_d - i/E$	$E_{1/2}$ (C.E.S)
$1 \cdot 10^{-3}$	4,87	4,8	2,38	0,062	-1,908 v
1,5.	7,4	4,9	2,41	0,060	-1,898
2.	9,4	4,7	2,30	0,058	-1,894
2,5.	12	4,8	2,394	0,050	-1,898
valor medio			2,36	0,057	-1,898



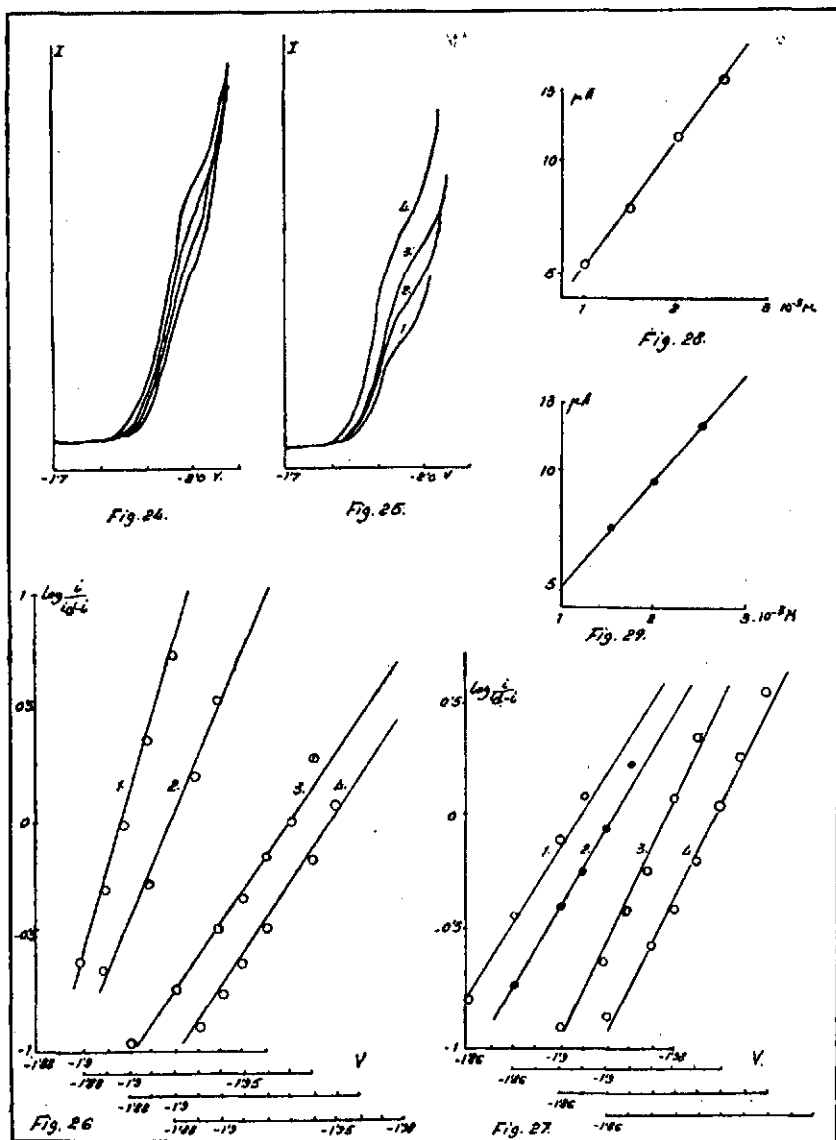


Figura 24
S 1/1000, altura de Hg 20 cm.
conc. La 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) $2,5 \cdot 10^{-3} M$

Figura 25
S 1/1000, altura de Hg 20 cm.
conc. Ce 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) $2,5 \cdot 10^{-3} M$

Figura 26
 $\log i/(id-i)$ frente a E; conc. La 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) $2,5 \cdot 10^{-3} M$

Figura 27
 $\log i/(id-i)$ frente a E; conc. Ce 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) $2,5 \cdot 10^{-3} M$

Figura 28
Altura de onda frente a concentración de La

Figura 29
Altura de onda frente a concentración de Ce

DISOLUCION FONDO Br_2Ca 0,1 M - ALCOHOL 50 %

LANTANO

Las ondas están bastante bien definidas (fig. 30) y la altura de las mismas crece proporcionalmente con la concentración (fig. 33). Los valores de i_d/c y de I se mantienen constantes, 2,56 y 2,54 respectivamente.

El valor de la pendiente de $\log i/(i_d - i)/E$ aumenta en el sentido de una mayor irreversibilidad con la concentración. El potencial de onda media se mantiene constante.

La tabla XXXVIII presenta un resumen de los resultados.

C E R I O

Como en el caso del La^{+3} , las ondas están bastante bien definidas (fig. 31) presentando un valor de la reversibilidad y del potencial de onda media constantes para todas las condiciones. El valor de I se mantiene constante e igual a 2,65. La tabla XLII presenta un resumen de todos los valores obtenidos. La figura 35 muestra la proporcionalidad entre la altura de onda y la concentración.

TABLA XXXV

Conc. La^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$		
i_d 37 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,85	7	-0,6326
-1,87	13	-0,2668
-1,89	18	-0,0237
-1,91	24	0,2648
-1,93	30	0,6314

TABLA XXXVI

Conc. La^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$		
i_d 46 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	10	-0,5575
-1,86	17	-0,2321
-1,88	24	0,0374
-1,9	30	0,2718
-1,92	36	0,5563
-1,94	43	1,1553

TABLA XXXVII

Conc. La^{+3} $3 \cdot 10^{-3}$		
i_d 55 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	14	-0,4672
-1,86	19	-0,2782
-1,88	27	-0,0159
-1,9	34	0,2095
-1,92	42	0,5092
-1,94	50	1,0000

TABLA XXXIX

Conc. Ce^{+3} $1,5 \cdot 10^{-3}$		
i_d 31 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	4	-0,8297
-1,84	6	-0,6198
-1,86	10	-0,3224
-1,88	15	-0,0283
-1,9	20	0,2577
-1,92	25	0,6191

TABLA XL

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$		
i_d 39		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	8	-0,5884
-1,86	13	-0,3010
-1,88	20	0,0212
-1,9	26	0,3010
-1,92	32	0,6599

TABLA XLI

Conc. Ce^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$		
i_d 46 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	10,5	-0,5302
-1,86	15	-0,1463
-1,88	22	-0,1381
-1,9	29,5	0,2480
-1,92	36	0,5563
-1,94	41	0,9138

TABLA XXXVIII

Disolución fondo Br₂Ca 0,1 M - Alcohol 50 %

conc. La ⁺³	μA	i _d /c	I	pendiente log i/(i _d - i)/E	E _{1/2}
2.	10,6	5,3	2,564	0.062	-1 892 v
2,5.	13,18	5,27	2,550	0.074	-1.880
3.10 ⁻³	15,7	5,23	2,531	0.082	-1.880
valor medio			2,54	0.072	-1.880

TABLA XLII

Disolución fondo Br₂Ca 0,1 M - Alcohol 50 %

conc. Ce ⁺³	μA	i _d /c	I	pendiente log i/(i _d - i)/E	E _{1/2}
1,5.10 ⁻³	3,3	5,53	2,67	0.072	-1,884 v
2.	11,17	5,58	2,69	0.066	-1 880
2,5.	13,4	5,36	2,59	0.068	-1,884
valor medio			2,65	0.068	-1 883



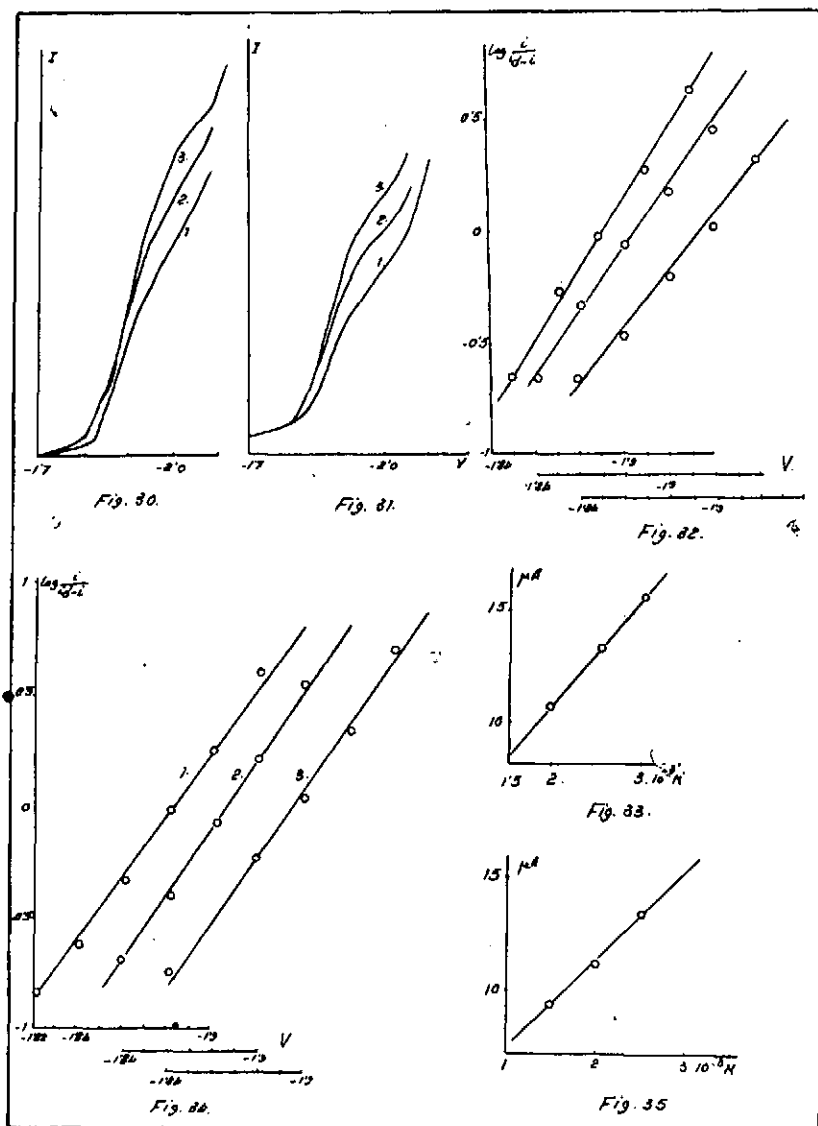


Figura 30

Polarogramas. S 1/1000, altura de Hg 20 cm.
conc. La 1) 2; 2) 2,5; 3) $3 \cdot 10^{-3} M$

Figura 31

Polarogramas. S 1/1000, altura de Hg 20 cm.
conc. Ce 1) 1,5; 2) 2; 3) $2,5 \cdot 10^{-3} M$

Figura 32

$\log i/(i_d - i)$ frente a E; conc. La 1) 2; 2)
2,5; 3) $3 \cdot 10^{-3} M$

Figura 33

Altura de onda frente a concentración de La

Figura 34

$\log i/(i_d - i)$ frente a E; conc. Ce 1) 1,5;
2) 2; 3) $2,5 \cdot 10^{-3} M$

Figura 35

Altura de onda frente a concentración de Ce.

DISOLUCION FONDO Cl_2Mg 0,1 M - Alcohol 50 %

LANTANO

Las ondas están mal definidas. La proximidad de reducción de la disolución fondo impide una salida de onda que permita una medida segura de la corriente de difusión (fig. 36). Se observa en la tabla XLV, que los valores de i/c e I disminuyen claramente con la concentración, lo cual tanto puede deberse a la dificultad de medida de la corriente de difusión como al hecho de la reducción simultánea de otro ión, H^+ , o el propio Mg. La irreversibilidad aumenta con la concentración.

CERIO

Como en el caso del La las ondas están mal definidas (fig. 37) y los valores de i/c e I disminuyen con la concentración, la corriente de difusión no crece proporcionalmente con la concentración (fig. 41), etc. Todo esto hace que esta disolución fondo no sea apropiada para la determinación de estos elementos. La tabla L proporciona los resultados conseguidos.

TABLA XLIII

Conc. La^{+3} $1 \cdot 10^{-3}$ i_d 55 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	10	-0,6536
-1,9	17	-0,3497
-1,92	27	-0,0159
-1,94	37	0,3118
-1,96	47	0,7686

TABLA XLIV

Conc. La^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ i_d 55 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	7	-0,8386
-1,9	13	-0,5100
-1,92	20	-0,2434
-1,94	30	0,0170
-1,96	39	0,3856
-1,98	48	0,8257

TABLA XLV

Conc. La^{+3} $3 \cdot 10^{-3}$ i_d 70 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,88	15	-0,5654
-1,9	23	-0,3107
-1,92	34	-0,0250
-1,94	45	0,2553
-1,96	56	0,6091

TABLA XLVII

Conc. Ce^{+3} $1 \cdot 10^{-3}$ i_d 47 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	9	-0,6271
-1,86	13	-0,4179
-1,88	20	-0,1308
-1,90	25	0,0501
-1,92	31	0,2856
-1,94	37	0,5682



TABLA XLVIII

Conc. Ce^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$		
i_d 47 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,84	7	-0,7570
-1,86	10	-0,5684
-1,88	15	-0,3298
-1,90	21	-0,0931
-1,92	26	0,0899
-1,94	32	0,3284
-1,96	38	0,6253

TABLA XLIX

Conc. Ce^{+3} $3 \cdot 10^{-3}$		
i_d 56 mm		
V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,86	9	-0,7190
-1,88	14	-0,4815
-1,90	21	-0,2218
-1,92	29	0,0294
-1,94	36	0,2553
-1,96	42	0,4771

TABLA XLVI

Disolución fondo Cl_2Mg 0,1 M - Alcohol 50 %

conc La	μA	i_d/c	I	Pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	14,8	14,8	6,20	0,056	-1,919 v
2.	24,8	12,4	5,19	0,066	-1,936
3.	30,9	10,3	4,32	0,072	-1,924
valor medio				0,064	-1,926

TABLA L

Disolución fondo Cl_2Mg 0,1 M - Alcohol 50 %

conc. Ce	μA	i_d/c	I	Pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	12,3	12,3	5,84	0,084	-1,893 v
2.	20,6	10,3	4,89	0,092	-1,910
3.	24	8	3,80	0,080	-1,920
valor medio				0,085	-1,907

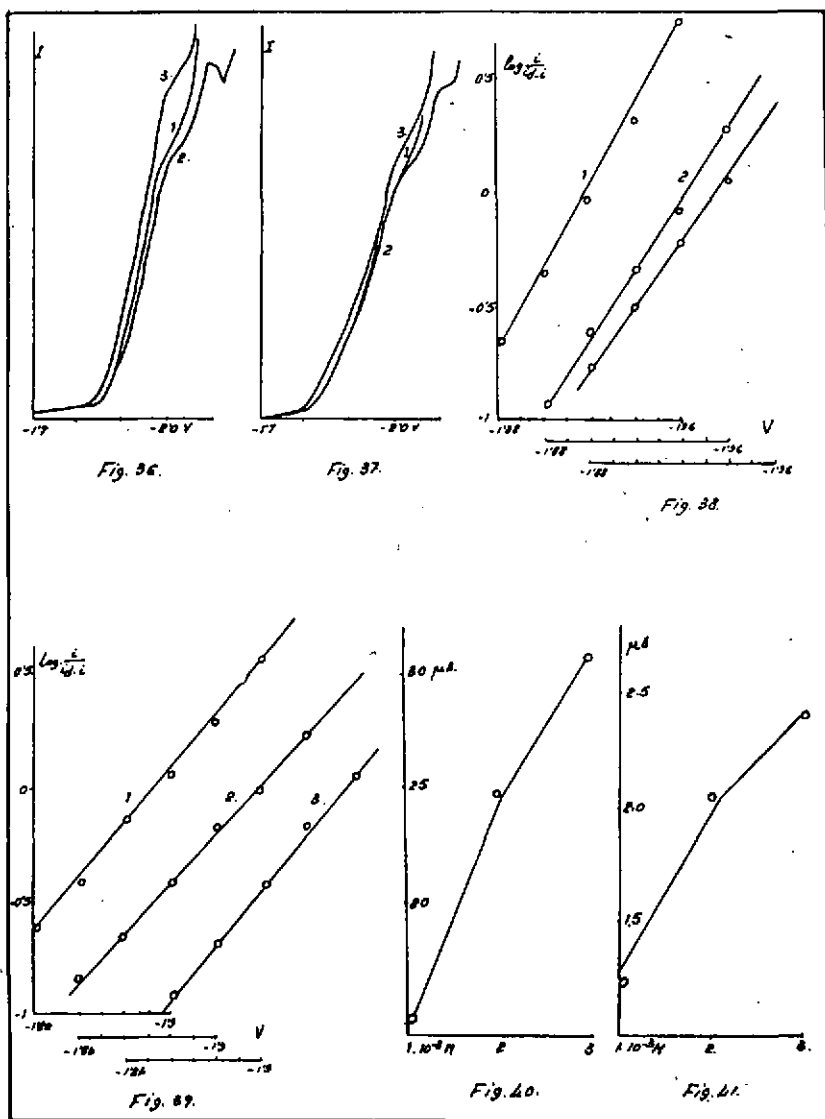


Figura 36

Polarogramas. Altura de Hg 26 cm.
 1) S 1/1000, conc. La $1 \cdot 10^{-3}$; 2) S 1/1500,
 La $2 \cdot 10^{-3}$; 3) S 1/1500, La $3 \cdot 10^{-3}$ M.

Figura 37

Polarogramas. Altura de Hg 20 cm.
 1) S 1/1000, Ce $1 \cdot 10^{-3}$; 2) S 1/1500, Ce
 $2 \cdot 10^{-3}$; 3) S 1/1500, Ce $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 38

$\log i/(id-i)$ frente a E; conc. La 1) 1; 2)
 2; 3) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 39

$\log i/(id-i)$ frente a E; conc. Ce 1) 1; 2)
 2; 3) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 40

Altura de onda frente a concentración de La.

Figura 41

Variación de la altura de onda con la con-
 centración de Ce.



DISOLUCION FONDO CILi 0,1 M - Alcohol 50 %

LANTANO

En esta disolución fondo las ondas están perfectamente definidas (fig. 42). La altura de estas ondas crece proporcionalmente con la concentración (fig. 46) y los valores de i/c e I son constantes y con un valor de 5,78 y 2,46 respectivamente. La pendiente de $\log i/(i_d - i)$ frente a E se mantiene prácticamente constante con la concentración y también con la temperatura. El potencial de onda media se mantiene constante igualmente con la concentración. Se desprende de los polarogramas 3 de la fig. 42 y el de la fig. 43 que el coeficiente de temperatura es 2 % por grado. Los datos se resúmen en la tabla LVII.

CERIO

En un estudio análogo al La se demuestra igualmente que las ondas están perfectamente definidas (fig. 47) y que crecen proporcionalmente con la concentración (fig. 49). Se hace ligeramente más irreversible el proceso con la concentración y se mantiene constante prácticamente en un intervalo de temperatura de 10° C. De los polarogramas 3 (fig. 47) y el de la fig. 50 se deduce un coeficiente de temperatura de 1,9 % por °C. El valor de I se mantiene constante, excepto para el valor de concentración más baja, y es 2,61. Los resultados se resumen en la tabla LXIV.

TABLA LI

V	Conc. La ⁺³ 1. 10 ⁻³	
	i_d 23,5 mm	
	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,85	3	-0,8356
-1,87	9	-0,2074
-1,89	17	0,4166
-1,90	20	0,7566

TABLA LII

V	Conc. La ⁺³ 1,5. 10 ⁻³	
	i_d 32 mm	
	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,75	7	-0,5528
-1,78	11	-0,2815
-1,8	17	0,0531
-1,82	21	0,2788
-1,85	26	0,6365

TABLA LIII

Conc. La^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$
 i_d 39 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	4	-0,9431
-1,84	9	-0,5229
-1,86	18	-0,0670
-1,88	27	0,3522
-1,90	34	0,8325

TABLA LIV

Conc. La^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	8	-0,7305
-1,84	15	-0,3809
-1,86	25	-0,0173
-1,88	35	0,3385
-1,90	43	0,7300

TABLA LV

Conc. La^{+3} $3 \cdot 10^{-3}$
 i_d 72 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	9	-0,8477
-1,84	16	-0,5452
-1,86	28	-0,1965
-1,88	41	0,1206
-1,90	52	0,4150
-1,92	61	0,7435

TABLA LVI

Conc. La^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$
 T 35 °C
 i_d 50 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,81	6	-0,8665
-1,83	12	-0,5017
-1,85	19	-0,2132
-1,87	30	0,1761
-1,89	42	0,7202

TABLA LVII

Disolución fondo ClLi 0,1 M - Alcohol 50 %

$$\left(\frac{49}{40}\right)^{\frac{1}{10}} - 1 = 0,020$$

Coefficiente de temperatura 2 % por °C

conc. La^{+3}	μA	i_d/c	I	pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	5,73	5,73	2,44	0.032	-1,878
1,5	8,8	5,86	2,49	0.080	-1,900
2	11,4	5,70	2,43	0.044	-1,866
2,5	14,3	5,72	2,43	0.058	-1,862
3	17,7	5,90	2,51	0.068	-1,874
valor medio.		5,78	2,46		-1,895
Para La^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ a 35° C				0.055	-1,860



TABLA LVIII

Conc. Ce^{+3} 1.10^{-3}
 i_d 27 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,78	3	-0,9031
-1,8	7	-0,4559
-1,82	11	-0,1630
-1,84	15	0,0962
-1,86	18	0,3010
-1,88	22	0,6435

TABLA LIX

Conc. Ce^{+3} $1,5 \cdot 10^{-3}$
 i_d 35 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	6	-0,6861
-1,84	13	-0,2291
-1,86	19	0,0719
-1,88	26	0,4594
-1,90	30	0,7782

TABLA LX

Conc. Ce^{+3} 2.10^{-3}
 i_d 41 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,79	5	-0,9416
-1,81	12	-0,3840
-1,83	20	-0,0214
-1,85	27	0,2833
-1,87	34	0,6857

TABLA LXI

Conc. Ce^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$
 i_d 55 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,82	10	-0,6536
-1,84	17	-0,3497
-1,86	26	-0,0477
-1,88	37	0,3118
-1,90	45	0,6532

TABLA LXII

Conc. Ce^{+3} 3.10^{-3}
 i_d 65 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,81	8	-0,8539
-1,83	16	-0,4868
-1,85	25	-0,2041
-1,87	36	0,0934
-1,89	47	0,4166
-1,91	55	0,7404

TABLA LXIII

Conc. Ce^{+3} 3.10^{-3}
 i_d 80 mm T 35°C

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,78	12	-0,7545
-1,8	18	-0,5376
-1,82	28	-0,2692
-1,84	42	0,0414
-1,86	50	0,2201
-1,88	65	0,6365

TABLA LXIV

Disolución fondo CILi 0,1 M - Alcohol 50 %

$$\left(\frac{80}{66}\right)^{\frac{1}{10}} - 1 = 0,019$$

Coefficiente de temperatura 1,9 por °C

conc Ce ³⁺	μA	i _d /c	I	Pendiente log i (i _d - i) ^{1/2} E	E _{1/2}
1.	6,87	6,87	2,92	0.070	-1,836 v
1,5.	9,16	6,10	2,59	0.058	-1,855
2.	12,30	6,15	2,61	0.057	-1,834
2,5.	15,70	6,28	2,67	0.062	-1,862
3.	18,6	6,10	2,59	0.064	-1,860
valor medio			2,61	0.066	-1,849
3.10 ⁻³ a temperatura 35° C.				0.074	-1 840



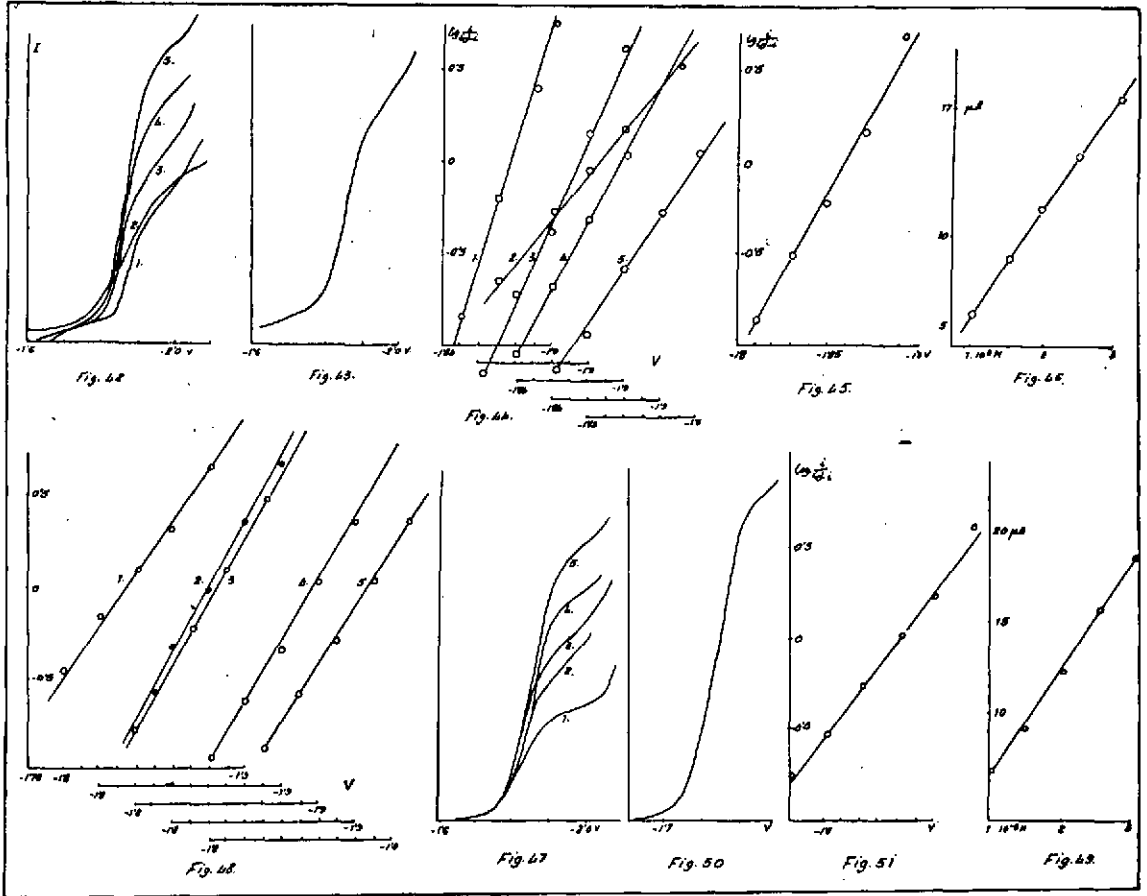


Figura 42
 Polarogramas. S 1/1000. Alt. de onda 26 cm.
 conc. La 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5)
 $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 43
 Polarograma. S 1/1000. Conc. La $2 \cdot 10^{-3}$.
 T 35°C

Figura 44
 log $i/(id-i)$ frente a E; conc. La 1) 1; 2)
 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 45
 log $i/(id-i)$ frente a E; conc. La $2 \cdot 10^{-3}$.
 T 35°C

Figura 46
 Variación de la altura de onda con la con-
 centración de La.

Figura 47
 Polarogramas. S 1/1000. Altura de Hg 26 cm
 Conc. Ce 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5)
 $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 48
 log $i/(id-i)$ frente a E; conc. Ce 1) 1; 2)
 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 49
 Variación de la altura de onda frente a con-
 centración de Ce.

Figura 50
 Polarograma. S 1/1000, altura de Hg 26 cm.
 conc. Ce $3 \cdot 10^{-3}$. T 25°C.

Figura 51
 log $i/(id-i)$ frente a E; conc. Ce $3 \cdot 10^{-3}$ M.
 T 35°C.

DISOLUCION FONDO CILi 0,1 M - Alcohol 80 %

LANTANO

En esta disolución fondo las ondas están mejor definidas que en cualquier otra posiblemente. A través de los polarogramas de las figs. 52 y 55 se demuestra que la altura de la onda crece proporcional a la concentración. En la fig. 53 observamos la variación de la altura de onda con la reserva de Hg, y llevando a una gráfica los valores de $\log h_i$, altura de la onda en mm, frente a $\log H_c$, altura de la reserva de Hg corregida con la presión de retroceso, se obtiene (fig. 56 y tabla LXV) una línea de pendiente 0,5 demostrándonos con ello que se trata de un proceso regido por difusión.

Se representan las gráficas de $\log i/(i_d - i)$ frente a E para cada concentración y se observa (fig. 54) un ligero aumento de la irreversibilidad con la concentración. El $E_{1/2}$ se mantiene constante y el valor de I es 2,73. Los resultados se resumen en la tabla LXXI.

CERIO

Como en el caso del La, las ondas están perfectamente definidas (fig. 57), guardan proporcionalidad con la concentración (fig. 60), presentan una pendiente $\log h_i / \log H_c$ igual a 0,5 (fig. 63 y tabla LXVII) y aumenta la irreversibilidad con la concentración. El potencial de onda media se mantiene invariable.

El valor de I es 2,38. Otros datos se resumen en la tabla LXXVIII.

TABLA LXV

La^{+3} $2 \cdot 10^{-3}$ M en CILi 0,1 M - Alcohol 80 %

h_i mm	$\log h_i$	H_{cor} mm	$\log H_{cor}$
38	1,5979	182,8	2,2625
40	1,6021	202,8	2,3075
44	1,6435	242,9	2,3856
48	1,6812	283,0	2,4518
51	1,7076	323,1	2,5092

TABLA LXVI

Conc. La^{+3} 1.10^{-3}
 i_d 28 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,78	4	-0,7799
-1,8	8	-0,3979
-1,82	11	-0,1891
-1,84	15	0,0607
-1,86	18	0,2553
-1,88	22	0,5635

TABLA LXVII

Conc. La^{+3} $1,5 \cdot 10^{-3}$
 i_d 36 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	5	-0,7799
-1,78	9	-0,4609
-1,8	14	-0,1804
-1,82	18	0,0121
-1,84	23	0,2810
-1,86	27	0,5276
-1,88	30	0,7782

TABLA LXVIII

Conc. La^{+3} 2.10^{-3}
 i_d 44 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	9	-0,6021
-1,78	15	-0,3010
-1,8	21	-0,0580
-1,82	27	0,1761
-1,84	32	0,3901
-1,86	37	0,6646
-1,88	41	1,0086

TABLA LXIX

Conc. La^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$
 i_d 57 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	10	-0,6737
-1,78	16	-0,4089
-1,8	21	-0,2343
-1,82	27	-0,0458
-1,84	34	0,1673
-1,86	39	0,3345
-1,88	44	0,5289
-1,90	49	0,7868

TABLA LXX

Conc. La^{+3} 3.10^{-3}
 i_d 70

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	11	-0,7305
-1,78	17	-0,4949
-1,8	23	-0,3107
-1,82	30	-0,1249
-1,84	36	0,0212
-1,86	42	0,1761
-1,9	56	0,6021
-1,92	62	0,8893

TABLA LXXI

Disolución fondo CILi 0,1 M - Alcohol 80 %

conc La	μA	i_d/c	I	pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	E
1.10^{-3}	1,16	7,1	2,97	0.090	-1.840 v
1,5.	10	6,66	2,78	0.078	-1.820
2.	12,8	6,4	2,67	0.080	-1.808
2,5.	16,3	6,52	2,72	0.114	-1,826
3.	20	6,66	2,78	0.110	-1,840
valor medio			2,73	0.094	-1,827

TABLA LXXII

Conc. Ce^{+3} 1.10^{-3}

i_d 19 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,76	3	-0,7282
-1,78	7	-0,2343
-1,8	11	0,1367
-1,82	14	0,4472
-1,84	17	0,9294

TABLA LXXIII

Conc. Ce^{+3} $1,5.10^{-3}$

i_d 25 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,75	5	-0,6021
-1,77	10	-0,1804
-1,79	15	0,1761
-1,8	17	0,3263
-1,82	22	0,8651

TABLA LXXIV

Conc. Ce^{+3} 2.10^{-3}

i_d 42 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,74	8	-0,6289
-1,76	13	-0,3487
-1,78	19	-0,0830
-1,8	24	0,1239
-1,82	29	0,3483
-1,84	34	0,6284

TABLA LXXV

Conc. Ce^{+3} $2,5.10^{-3}$

i_d 48 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,74	7	-0,7696
-1,76	14	-0,3861
-1,78	20	-0,1462
-1,8	26	0,0719
-1,82	32	0,3010
-1,84	38	0,5798



TABLA LXXVI

Conc. Ce^{+3} 3.10^{-3}
 i_d 65 mm

V	i	$\log i/(i_d - i)$
-1,74	12	-0,6459
-1,76	17	-0,4510
-1,78	24	-0,2314
-1,8	29	-0,0942
-1,82	35	0,0645
-1,84	42	0,2577
-1,86	46	0,3838
-1,88	52	0,6021

TABLA LXXVII

Disolución fondo $ClLi$ 0,1 M - Alcohol 80 % ; Ce^{+3}

h_i	$\log h_i$	H_{cor}	H_{cor}
35	1.5441	182,8	2.2625
37	1.5682	202,8	2.3075
41	1.6128	242,9	2.3856
44	1,6435	283,0	2.4118
46	1.6628	323,1	2.5092

TABLA LXXVIII

Disolución fondo $ClLi$ 0,1 M - Alcohol 80 %

conc. Ce^{+3}	μA	i_d/c	I	pendiente $\log i/(i_d - i)/E$	$E_{1/2}$
1.	5,73	5,73	2,39	0.057	-1,796
1,5.	8,8	5,86	2,45	0.054	-1,783
2.	11,4	5,7	2,38	0.082	-1,790
2,5.	14,0	5,6	2,34	0.084	-1,794
3.	17,1	5,7	2,38	0.116	-1.816
valor medio			2,38		1,797

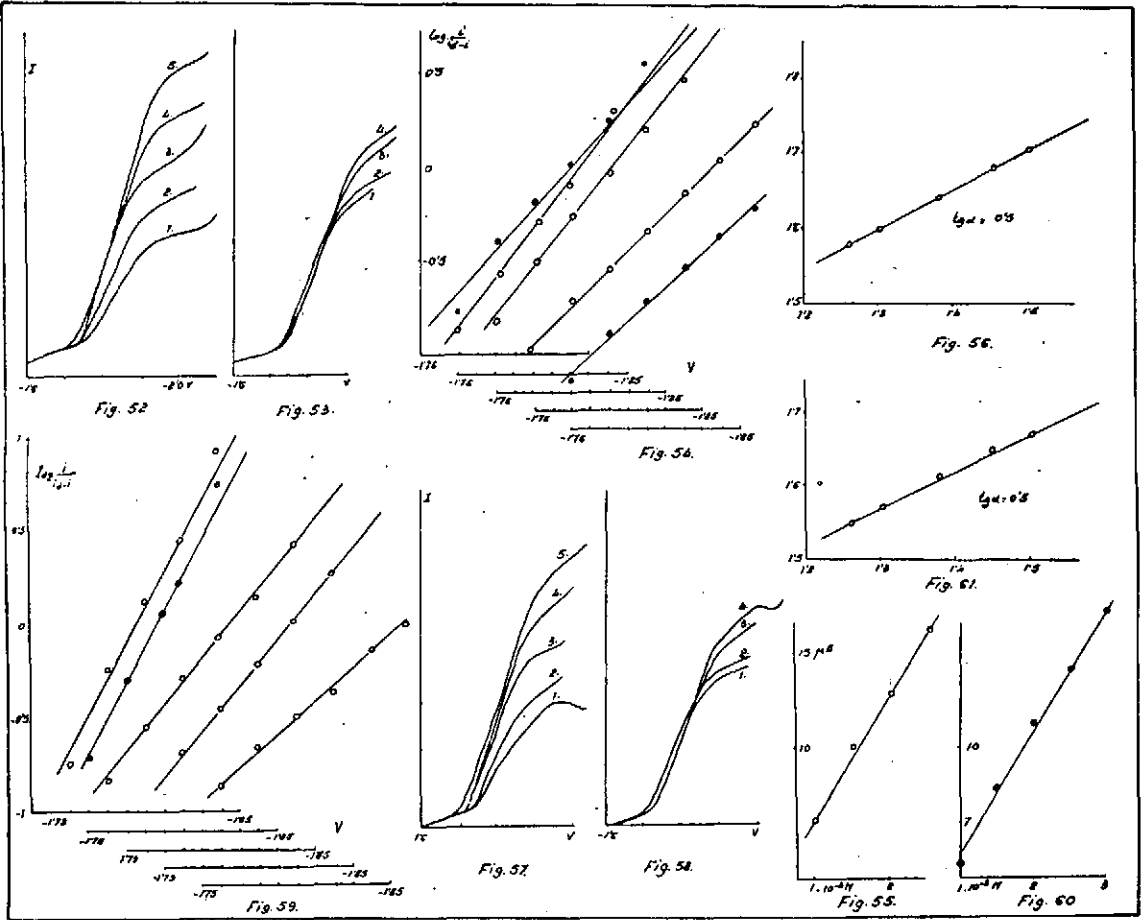


Figura 52

Polarogramas. S 1/1000. Altura de Hg 26 cm
conc. La 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 53

Polarogramas; conc. La $2 \cdot 10^{-3}$
altura de Hg 1) 20 cm; 2) 22 cm; 3) 30 cm; 4) 34 cm.

Figura 54

$\log i/(i_d - i)$ frente a E; conc. La 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$

Figura 55

Variación de la altura de onda con la concentración de La.

Figura 56

$\log h_i$ frente a $\log H_{cor}$ para el La.

Figura 57

Polarogramas. S 1/1000. Altura de Hg 26 cm
conc. Ce 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 58

Polarogramas. S 1/1000; conc. Ce $2 \cdot 10^{-3}$
altura de Hg 1) 20 cm; 2) 22 cm; 3) 30 cm; 4) 34 cm.

Figura 59

$\log i/(i_d - i)$ frente a E; conc. Ce 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 60

altura de onda frente a concentración de Ce.

Figura 61

$\log h_i$ frente a $\log H_{cor}$ para el Ce.



DISOLUCION FONDO CILi 0,1 M - Alcohol 50 %
gelatina 0,01 %

LANTANO

Se trata de estudiar en este caso la influencia de la gelatina sobre las ondas de La ya estudiadas en CILi 0,1 M - alcohol 50 %.

A través de los polarogramas de las figs. 62, 63 y 64, vemos que en general las ondas no son mejores, manteniéndose no obstante siempre bien definidas.

Se encuentra que la pendiente de $\log i / \log H_c$ es 0,5 (fig. 63 y tabla LXXXII), el coeficiente de temperatura es 1,7 % por °C (fig. 64). El proceso se hace menos irreversible con la concentración, el $E_{1/2}$ aumenta ligeramente con la concentración y el valor de I es 2,43. Se resumen los datos en la tabla LXXXIII.

CERIO

Con los polarogramas de las figs. 68, 69, 70 y 71, se estudia la variación de la altura con la concentración (fig. 75), encontrándose proporcional, y la pendiente de $\log h_i / \log H_c$ para las concentraciones de Ce 2,5 y $3 \cdot 10^{-3}$ (figs. 68, 69, 73 y 74, tablas IXC y XC), encontrándose en todo caso igual a 0,5.

Se encuentra un coeficiente de temperatura de 1,7 % por °C. (fig. 71).

La irreversibilidad aumenta con la concentración y el $E_{1/2}$ se mantiene constante (tabla XCI).

TABLA LXXXIX

V	$La^{+3} \ 1,5 \cdot 10^{-3}$	
	$i_d \ 31 \text{ mm}$	$\log i / (i_d - i)$
-1,88	6	-0,6198
-1,9	9	-0,3883
-1,92	13	-0,1415
-1,94	18	0,0899
-1,96	24	0,5340
-1,98	27	0,8293

TABLA LXXX

V	$La^{+3} \ 2,10^{-3}$	
	$i_d \ 39 \text{ mm}$	$\log i / (i_d - i)$
-1,88	5	-0,8327
-1,9	10	-0,4634
-1,92	16	-0,1580
-1,94	22	0,1106
-1,96	28	0,4048

TABLA LXXXI

V	Conc. La ⁺³ 2,5 · 10 ⁻³ i _d 48 mm	
	i	log i/(i _d - i)
-1,9	6	-0,8477
-1,92	10	-0,5800
-1,94	15	-0,3429
-1,96	24	0,0000
-1,98	33	0,3424

TABLA LXXXII

La ⁺³ 2,10 ⁻³		
h ₁	log h ₁	H _{cor}
34	1 5315	182,8
38	1,5798	243,0
41	1,6128	283,1
43	1,6335	323,1

TABLA LXXXIII

Disolución fondo CHLi 0,1 M - Alcohol 50 % gelatina 0,01

conc. La ⁺³	μA	i _d /c	I	pendiente log i/(i _d - i)/E	E _{1/2}
1.	6	6,00	2,48		
1,5.	8,88	5,92	2,44	0,070	-1,928 v
2.	11,4	5,85	2,41	0,070	-1,932
2,5.	14,8	5,92	2,44	0,066	-1,960
3.	17,4	5,80	2,39	0,056	-1,966
valor medio			2,43	0,065	-1,946

TABLA LXXXIV

V	Ce ⁺³ 1,10 ⁻³ i _d 21 mm	
	i	log i/(i _d - i)
-1,78	5	-0,5058
-1,8	8	-0,2111
-1,82	12	0,1239
-1,84	15	0,3979
-1,86	18	0,7782

TABLA LXXXV

V	Conc Ce ⁺³ 1,5 · 10 ⁻³ i _d 30 mm	
	i	log i/(i _d - i)
-1,76	6	-0,6021
-1,78	11	-0,2381
-1,80	16	0,0569
-1,82	21	0,3674
-1,84	25	0,6990

TABLA LXXXVI

V	Conc. Ce ⁺³ 2,10 ⁻³ i _d 41 mm	
	i	log i/(i _d - i)
-1,76	8	-0,6162
-1,78	14	-0,2857
-1,8	20	-0,0223
-1,82	25	0,1931
-1,84	31	0,4914
-1,86	36	0,7160

TABLA LXXXVII

V	Conc. Ce ⁺³ 2,5 · 10 ⁻³ i _d 54 mm	
	i	log i/(i _d - i)
-1,76	8	-0,7620
-1,78	15	-0,4157
-1,7	21	-0,1965
-1,82	27	0,0000
-1,84	34	0,2303
-1,86	40	0,4502



TABLA LXXXVIII

V	Conc. Ce^{+3} $3 \cdot 10^{-3}$	
	i_d 65 mm	i
-1,76	9	-0,7959
-1,78	14	-0,5622
-1,80	19	-0,3840
-1,82	26	-0,1805
-1,84	34	0,0374
-1,86	42	0,2601
-1,88	52	0,6021

TABLA LXXXIX

Conc. Ce^{+3} $2,5 \cdot 10^{-3}$			
h_i	$\log h_i$	H_{cor}	$\log H_{cor}$
47	1,6721	182,8	2,2625
53	1,7243	243,0	2,3856
57	1,7559	283,1	2,4518
62	1,7924	323,1	2,5090

TABLA XC

Conc. Ce^{+3} $3 \cdot 10^{-3}$			
h_i	$\log h_i$	H_{cor}	$\log H_{cor}$
56	1,7482	182,8	2,2625
64	1,8062	243,0	2,3856
68	1,8325	283,1	2,4518
73	1,8633	323,1	2,5090

TABLA XCI

Disolución fondo $ClLi$ 0,1 M - Alcohol 50 % - gelatina 0,01 %

De los polarogramas de la fig. 34 (n.º 5 y el de la figura 37)

$$\left(\frac{88}{63}\right)^{\frac{1}{15}} - 1 = 0,017 \quad \text{Coeficiente de temperatura } 1,7 \% \text{ por } ^\circ C$$

Conc. Ce^{+3}	μA	i_d/c	I	pendiente $\log i/i_d - i/E$	$E_{1/2}$
1.	6	6	2,48	0,064	-1,812 v
1,5.	8,88	5,85	2,44	0,068	-1,798
2.	11,7	5,85	2,42	0,078	-1,804
2,5.	14,8	5,92	2,44	0,090	-1,818
3.	18,0	6	2,48	0,094	-1,834
valor medio			2,45	0,078	-1,813

$3 \cdot 10^{-3}$ a temperatura de $40^\circ C$

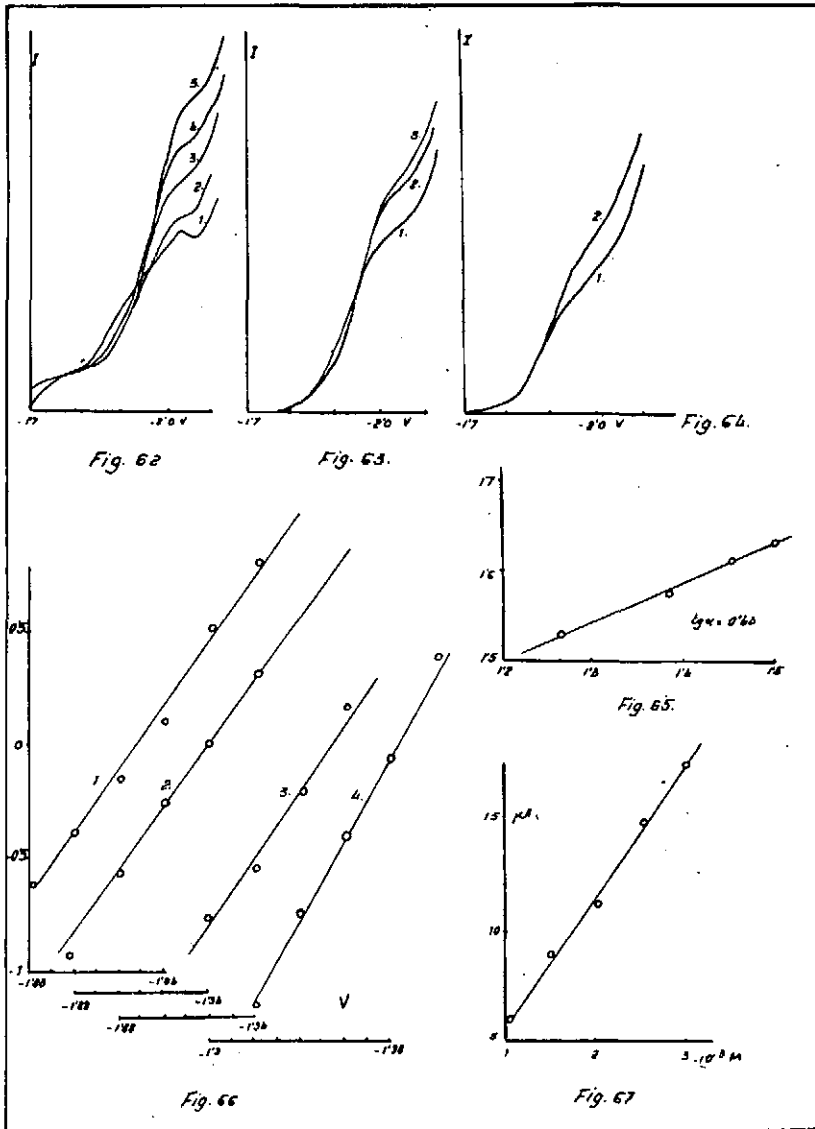


Figura 62

Polarogramas. Altura de Hg 86 cm.
 conc. La 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5 5)
 $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 63

Polarogramas. La $2 \cdot 10^{-3}$ M Altura de Hg
 1) 20 cm. 2) 30 cm. 3) 34 cm.

Figura 67

Altura de onda de La frente a concentración

Figura 64

Polarogramas. Altura de Hg 20 cm. Tempe-
 ratura 1) 25° C. 2) 40° C.

Figura 65

log i_i frente a log H_{corr} para el La.

Figura 66

log $i/(id-i)$ frente a E; conc. La. 1) 1; 2)
 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$ M



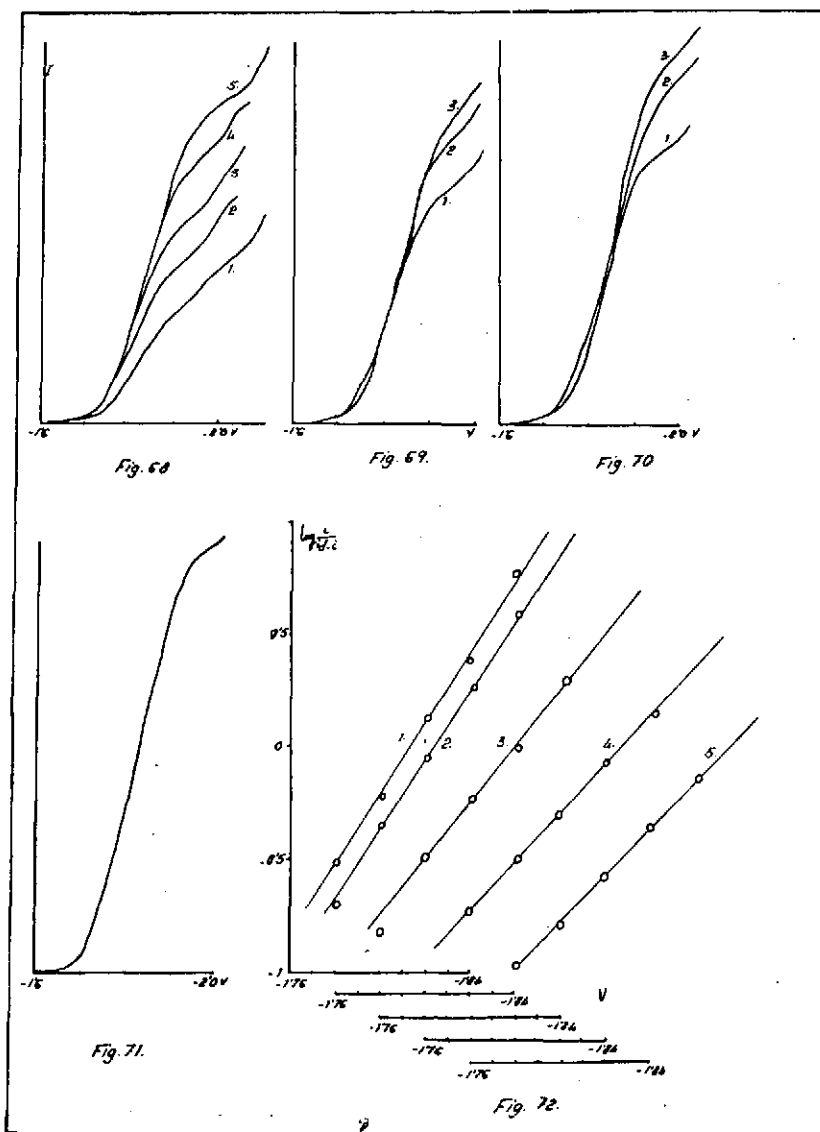


Figura 68

Polarogramas. S 1/1000. Altura de Hg 26 cm
 conc. Ce 1) 1; 2) 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5)
 $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 69

Polarogramas. Altura de Hg 1) 20 cm. 2)
 30 cm. 3) 34 cm. Ce $2,5 \cdot 10^{-3}$

Figura 70

Polarogramas. Ce $3 \cdot 10^{-3}$. Altura de Hg
 1) 20 cm. 2) 30 cm. 3) 34 cm.

Figura 71

Polarogramas. Ce $3 \cdot 10^{-3}$. T 40° C. Altura
 de Hg 26 cm.

Figura 72

$\log i/(i_d - i)$ frente a E; conc. Ce 1) 1; 2)
 1,5; 3) 2; 4) 2,5; 5) $3 \cdot 10^{-3}$

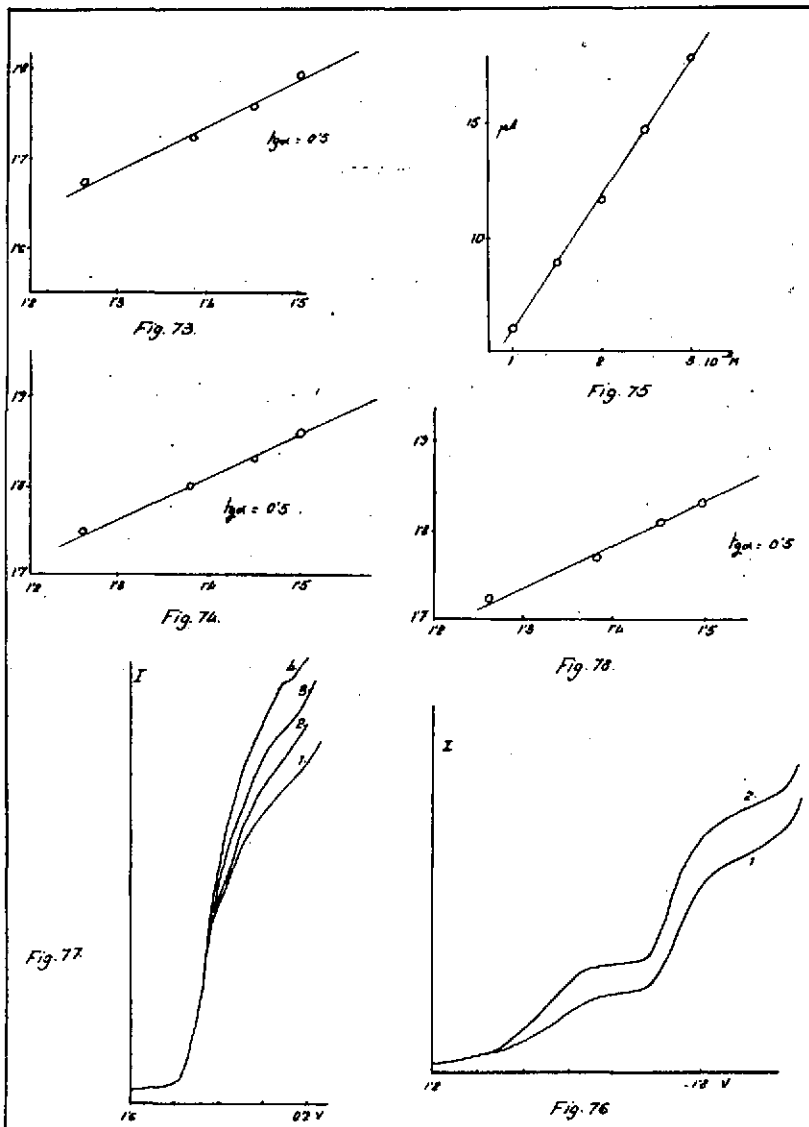


Figura 73

log i_l frente a conc. H_{corr} para el Ce $2,5 \cdot 10^{-3}$

Figura 74

log i_l frente a log H_{corr} para el Ce $3 \cdot 10^{-3}$

Figura 75

Altura de onda frente a concentración para el Ce.

Figura 76

Polarogramas. La $1 \cdot 10^{-3}$. S 1/700. pH 2,6. Altura de Hg 20 cm; 1) T 35°C. 2) 45°C.

Figura 77

Polarogramas. La $1 \cdot 10^{-3}$. S 1/300. Altura de Hg 1) 20 cm. 2), 26 cm. 3) 30 cm. 4) 34 cm.

Figura 78

log i_l frente a log H_{corr} .

DISOLUCIÓN FONDO CILi 0,1 M - Alcohol 80 %
gelatina 0,01 %

LANTANO

Se hace un ligero estudio con esta disolución fondo en la que se obtiene un coeficiente de temperatura de 1,1 % por °C y una pendiente para la gráfica $\log h_i / \log H_c$ de 0,5, todo lo cual nos demuestra que el proceso está regido por la difusión.

Las ondas están perfectamente definidas y se prestan muy bien para una determinación de L_a en esta disolución fondo, si bien, no aportan nada nuevo para la misma disolución fondo sin gelatina.

TABLA XCII

Disolución fondo La^{+3} en CILi 0,1 M - Alcohol 80 % - gelatina 0,01 %

h_i	$\log h_i$	H_{cor}	$\log H_{cor}$
53	1.7243	182,8	2.2625
59	1.7709	243,8	2.3856
65	1.8129	283,1	2.4518
68	1.8325	323,1	2.5092

MICROCULOMBIMETRIA

Se ha utilizado la técnica microculombimétrica de GILBERT y RIDEAL y de MERTES y colaboradores, consistente como hemos visto en utilizar para la medida de n , número de electrones, el descenso de la corriente de difusión de una substancia que se reduce a un determinado potencial en una microcélula. Se utiliza la fórmula (15) que es la forma más práctica para su utilización inmediata tal como fué deducida por MERTES.

Para mayor seguridad en los resultados se realiza el cálculo en tres problemas distintos. El estudio del cerio lo comprende los polarogramas de las figs. 79, 80 y 81 y la tabla XCIII.

El Lantano desde los polarogramas de las figs. 82, 83, 84 y 88, y la tabla XCIV.

Puede observarse en los polarogramas que se presentan del cerio y el lantano, que aparece con anterioridad el H^+ , lo cual puede hacer pensar que tiene alguna influencia sobre la reducción del elemento que nos interesa.

Tal suposición no es cierta desde el punto en que la corriente polarográfica viene dada por

$$i = nFVA \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (16)$$

y la reducción de otra substancia no afecta a ninguno de estos factores.

No obstante DELAHAY no está tan seguro de esta afirmación, aunque la admite siempre que estudia este problema (45).

Para realizar una comprobación experimental se ha elegido la reducción simultánea del Cd^{+2} y Zn^{+2} .

El estudio microculombimétrico del Zn^{+2} viene dado a través de los polarogramas de la fig. 86 y tabla XCVI. El correspondiente al de la descarga simultánea del Zn^{+2} y Cd^{+2} viene dado por los polarogramas de las figuras 87 y las tablas XCVII y XCVIII. Los valores de n para el Zn en este último medio no deja lugar a dudas sobre la posibilidad de su cálculo en las circunstancias a que se le ha sometido.

También nos ha interesado la cinética del H^+ en el medio en que se hace este estudio, reducción del La^{+3} en disolventes alcohólicos al 80 %, para lo cual se ha investigado la reducción del H^+ en $ClLi$ 0,1 M en alcohol 80 %, comprobando a través de los polarogramas de la fig. 85, la fig. 84 y la tabla XCV, que el número de electrones coincide aproximadamente con el que le corresponde.

De las observaciones que se desprenden de los polarogramas en que se ha hecho el estudio del La^{+3} o Ce^{+3} , vemos que ha disminuído mucho la altura de onda con respecto a la que presenta el H^+ cuando está solo, habiendo puesto en la célula la misma cantidad de éste. Según la discusión que sigue al final, el H^+ se consume en una reacción en la que queda libre el La^{+3} , calculándose a partir de estos datos (fig. 89) que la concentración de H^+ baja de $2 \cdot 10^{-3}$ M a $0,21 \cdot 10^{-3}$ M, inmediatamente después de preparada la disolución.

TABLA XCIII

Ce^{+3} en $\text{C}(\text{Li})$ 0,1 M - Alcohol 80 %

Probl.	1.º Polar. μA	2.º Polar.	Tiempo (interv.)	Vol (cc)	conc.	Pot.	n
1	8,03	7,84	1740	1	$2 \cdot 10^{-3}$	-2,0	2,99
2	18,05	16,6	1500	0,5	2.	-2,0	3,24
3	16,6	15,0	900	0,5	2.	-2,0	2,72

TABLA XCIV

La^{+3} en $\text{C}(\text{Li})$ 0,1 M - Alcohol 80 %

Probl.	1.º Polar. μA	2.º Polar.	Tiempo (interv.)	Vol (cc)	conc	Pot.	n
1	13,7	12,4	1980	0,5	$2 \cdot 10^{-3}$	-2,0	1,76
2	13,4	12,7	1200	0,5	2.	-2,0	3,04
3	14,3	13,7	900	0,5	2.	-2,0	3,13
3	tercer Polarog. 13,18 μA						

TABLA XCV

Estudio del H^+ Polarg.	μA	Pot. -1,8 v interv. seg.	n
1	13,5		
2	13,1	1.1172	0,95
3	11,76	1.0704	
4	10,39	1.0166	0,8
5	9,01	0.0619	0,72

TABLA XCVI

Zn^{+2} $1 \cdot 10^{-3}$ Polarg.	Vol 0,5 cc μA	Pot. -1,5 v interv. seg.	n
1	6,23		
2	5,94	1200	
3	5,5	»	1,97
4	5,07	»	1,85

TABLA XCVII

Zn^{+2} $1 \cdot 10^{-3}$ V=0,4 cc Pot. -1,5 v

Polarg.	μA	interv. seg.	n
1	6,95		
2	6,23	1200	
3	5,65	1320	2 39
4	5,07	1320	2,09
5	4,34	1320	

TABLA XCVIII

Cd^{+2} $1 \cdot 10^{-3}$ V=0,4 cc Pot. -1,5 v

Polarg.	μA	interv. seg.	n
1	6,52		
2	5,94		
3	5,21	1440	1.81
4	4,49		
5	3,91	1440	1,72



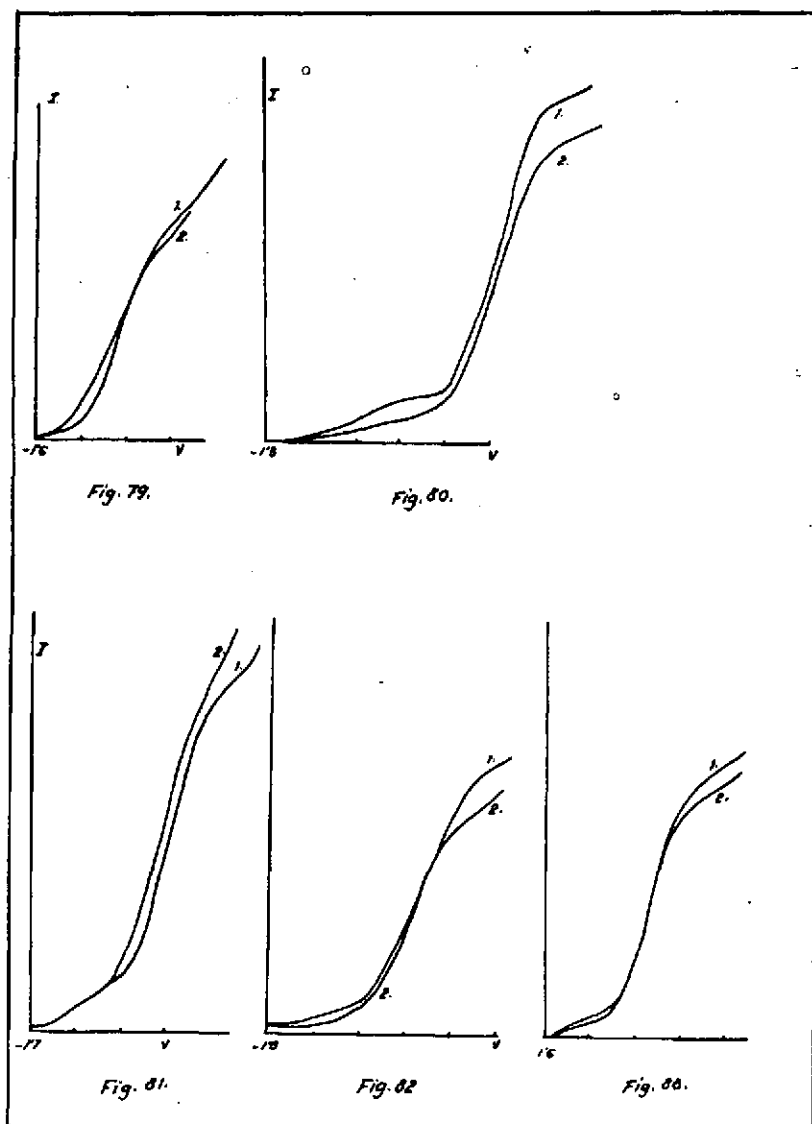


Figura 79

Polarogramas Co, problema 1. 1) 300 seg. después de preparado. S 1/700. 2) 1740 seg. después de 1) Tiempo goteo 3 seg.

Figura 80

Polarogramas Co, problema 2; S 1/1000; Tiempo de goteo 2,28 seg.

Figura 81

Polarogramas Co, problema 3; S 1/1000; Tiempo de goteo 2,7 seg.

Figura 82

Polarogramas La, problema 1; S 1/1000; tiempo de goteo 2,6 seg.

Figura 83

Polarogramas La, problema 2; S 1/1000; tiempo de goteo 2,5 seg.

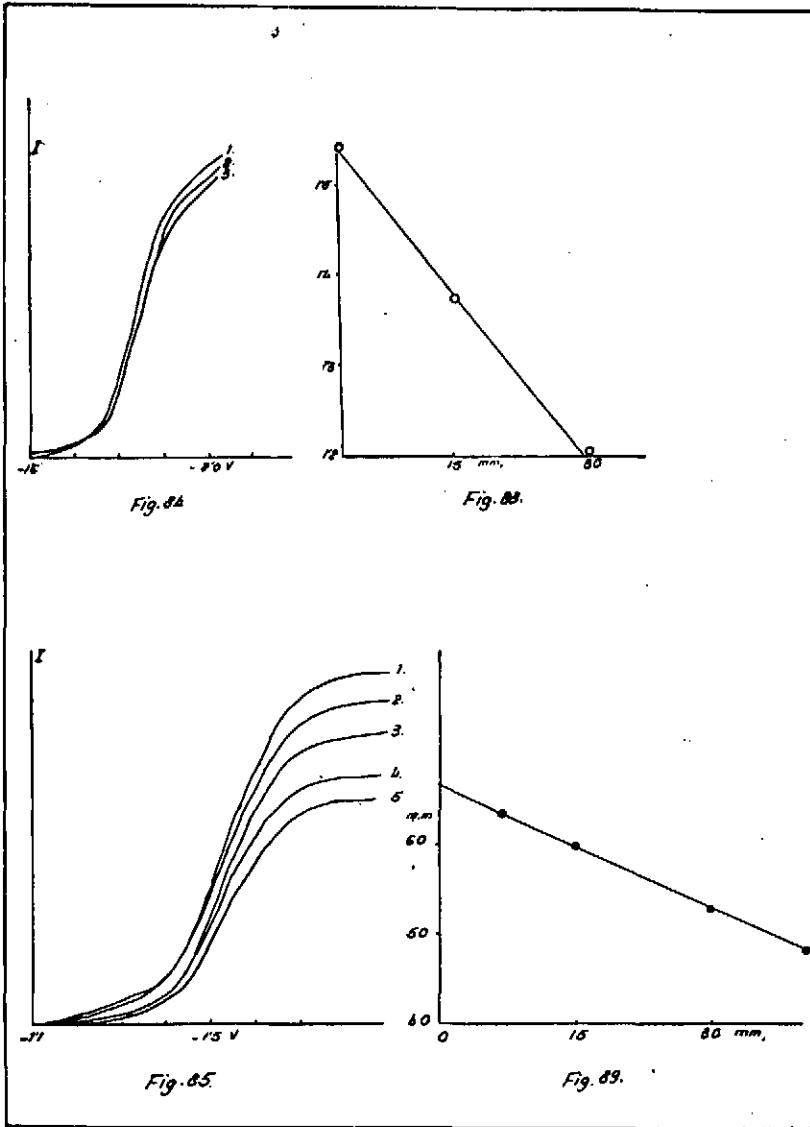


Figura 84

Polarogramas La, problema 3; S 1/1000; tiempo de goteo 2,6 seg.

Figura 85

Polarogramas H; S 1/700; tiempo de goteo 3,8 seg.

Figura 88

log de la altura de onda (en A) frente al tiempo de electrólisis. La.

Figura 89

Relación entre altura de onda de H con el tiempo de electrólisis a potencia constante.

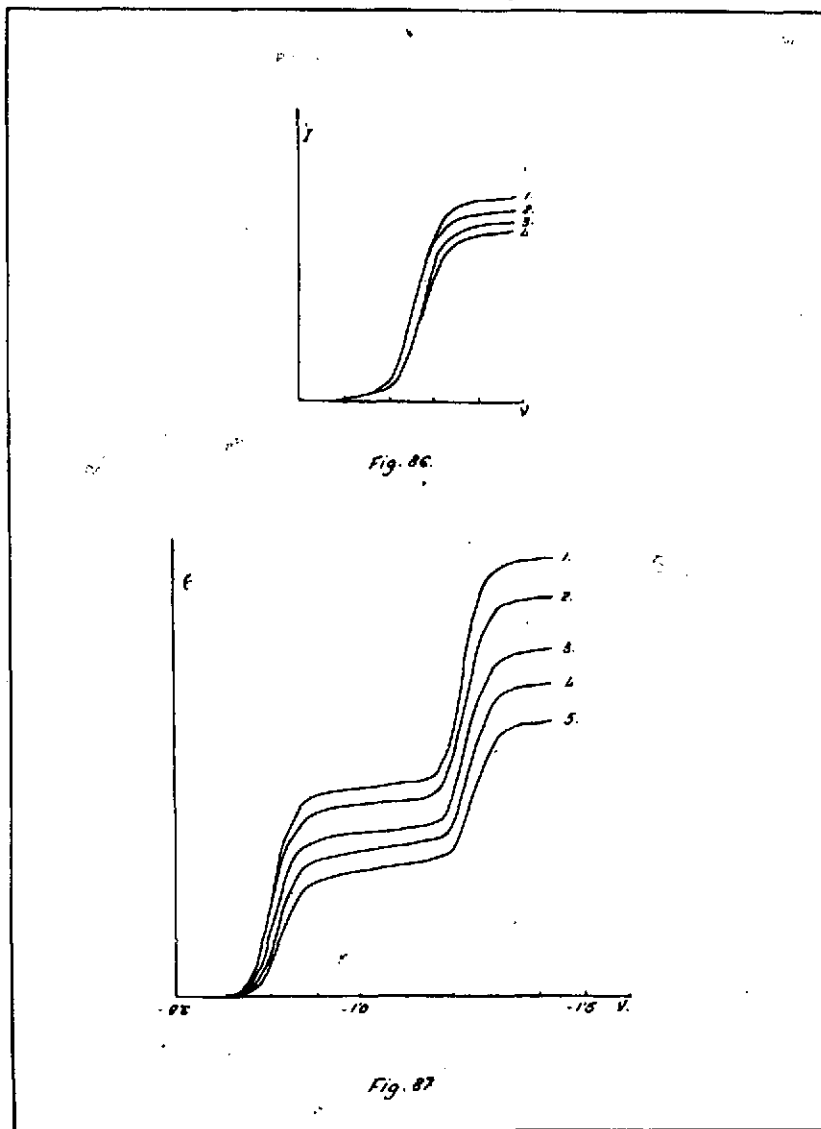


Figura 86

Polarogramas Zn: S 1/500; tiempo de goteo
3,9 seg.

Figura 87

Cd y Zn: S 1/500; tiempo de goteo 4,1 seg.
en -1,5 v.

ESTUDIO CON CORRIENTE ALTERNA

Registro I = f(E)

Se ha realizado el estudio del La en disolución fondo CILi 0,1 M - gelatina 0,01 % (gráfica 46 y tabla CI), encontrándose que las curvas de campana clásicas se han deformado impidiendo por consiguiente el estudio de la reversibilidad y potenciales de onda media.

Como el objeto principal del trabajo es realizar el estudio en medio mezclas alcohólicas del 50 y 80 %, y no se tenían referencias del comportamiento de los elementos en este medio bajo los efectos de este tratamiento, se ha realizado el estudio del Cd en dichas condiciones.

Se ve a través de las figs. 90 y 91 y tablas XCIX y C que las alturas de las curvas de campana desciende conforme aumenta la concentración de alcohol y el pico se ve sustituido por una zona de máxima corriente que se hace más extensa conforme aumenta también la concentración de alcohol. Este hecho impide la localización exacta del potencial de onda media por este método, aunque puede utilizarse para este fin el punto de unión de las dos curvas correspondientes a la supresión de los semiciclos.

También puede observarse para este caso del Cd una ligera irreversibilidad mayor que cuando se reduce en agua como disolvente.

El La presenta un ligero máximo, o como queda dicho, un intervalo de máxima corriente mal definido, entre los puntos correspondientes a una zona de gran corriente residual. Tanto en disolvente al 50 por % como 80 % las ondas formadas al cortar los semiciclos no aportan nada positivo, si acaso confirman la irreversibilidad del proceso por la desigualdad de la altura máxima de dichas curvas.

En el Ce se perfila mejor la zona de máxima corriente, observándose también la desigualdad de las alturas de las ondas haciendo pasar únicamente un semiciclo. En disolvente con 80 % de alcohol se observa mejor este hecho.

Se ha utilizado en todos los casos como ánodo pozo de mercurio.

TABLA XCIX

Cd $3 \cdot 10^{-3}$ en ClK 0,1-Alcohol 50 %
Barrido 40 mv. Escala 0,03. Tiempo
de goteo 4,5 seg.

Altura de Hg 26 cm. T 25 °C			
V	I	I	I
0,35	14	—	—
0,4	14	8	7
0,45	18	7	13
0,5	24	7	19
0,55	31	9	24
0,6	40	13	27
0,65	47	21	20
0,7	47,5	26	12
0,75	35	—	8
0,8	24	23	6
0,85	17	15	—
0,9	13	11	—

TABLA C

Cd $3 \cdot 10^{-3}$ en ClLi 0,1 M-Alcohol 80 %
Barrido 40 mv Escala 0,01

Tiempo de goteo 3,4 seg. T 25 °C			
V	I	I	I
0,35	48	38	21
0,4	44	31	23
0,45	45	26	30
0,5	51	23	40
0,55	61	24	46
0,6	72	30	47
0,65	76	41	47
0,7	77	48	44
0,75	74	50	40
0,8	72	50	27
0,85	59	47	23
0,9	49	40	22
0,95	46	31	—

TABLA CI

La $3 \cdot 10^{-3}$ en ClLi 0,1 M-g. 0,01 %
Barrido 40 mv Escala 0,03
Tiempo goteo 2 seg. pH 4,28 T 25 °C

V	I	I	I
1,65	23	14	13
1,7	23	14	14
1,75	29	14	17
1,8	42	14	25
1,85	47	14	31
1,9	50	15	38
1,93	52	15	42
1,95	52	16	45
1,98	53	20	48
2,01	55	25	50
2,05	60	29	55
2,10	65	32	62
2,15	—	37	—
2,20	—	41	—

TABLA CII

La $3 \cdot 10^{-3}$ en ClLi 0,1-alcohol 50 %
Barrido 40 mv

Tiempo de goteo 2,1 seg T 25 °C			
V	I	I	I
1,65	40	33	30
1,7	42	33	27
1,75	48	34	29
1,8	48	33	31
1,85	48	31	32
1,9	48	33	33
1,93	48	34	33
1,95	47	35	34
1,98	47	37	35
2,01	47	37	37
2,10	52	39	43

TABLA CIII

La $3 \cdot 10^{-3}$ en CILi 0,1-Alcohol 80 %
 Barido 40 mv Escala 0.03
 Tiempo goteo 2,1 seg T 27° C

V	I	I	I
1,6	35	23	20
1,65	35	23	19
1,7	37	23	21
1,75	39	23	24
1,8	41	24	26
1,85	41	24	27
1,9	40	26	28
1,93	39	26	28
1,95	39	26	28
1,98	38	27	28
2,01	38	28	27
2,05	38	27	27
2,1	39	27	29
1,15	42	27	31

TABLA CIV

Ce $3 \cdot 10^{-3}$ en CILi 0,1-Alcohol 50 %
 Barrido 40 mv T 25° C
 Tiempo de goteo 2,1 seg. Esc. 0,01

V	I	I	I
1,65	43	30,5	26
1,7	43	30,5	23
1,75	40	31	26
1,8	39	31	30
1,85	39	28	31
1,9	39	25	31,5
1,93	39	25	32
1,95	40	26	32
1,98	40	26,5	32
2,01	41	27	33
2,05	43	27,5	35
2,1	48	28	38
2,15	53	29	42
2,2		32	

TABLA CV

Ce $3 \cdot 10^{-3}$ en CILi 0,1 M-Alcoh. 80%
 Barrido 40 mv T 27° C
 Tiempo de goteo 2,2 seg. Escala 0,01

V	I	I	I
1,6	28	18	17
1,65	29	19	16
1,7	31	19,5	19
1,75	32	20	21
1,8	32,5	24	23
1,85	32,5	24,5	23
1,9	32	25	23
1,93	31,5	24,5	23
1,95	31	24	22,5
1,98	30	24	22,5
2,01	30	23,5	21,5
2,05	29	23	23
2,1	31	—	25
2,15	33	—	27
2,2	34	26	33
2,3			



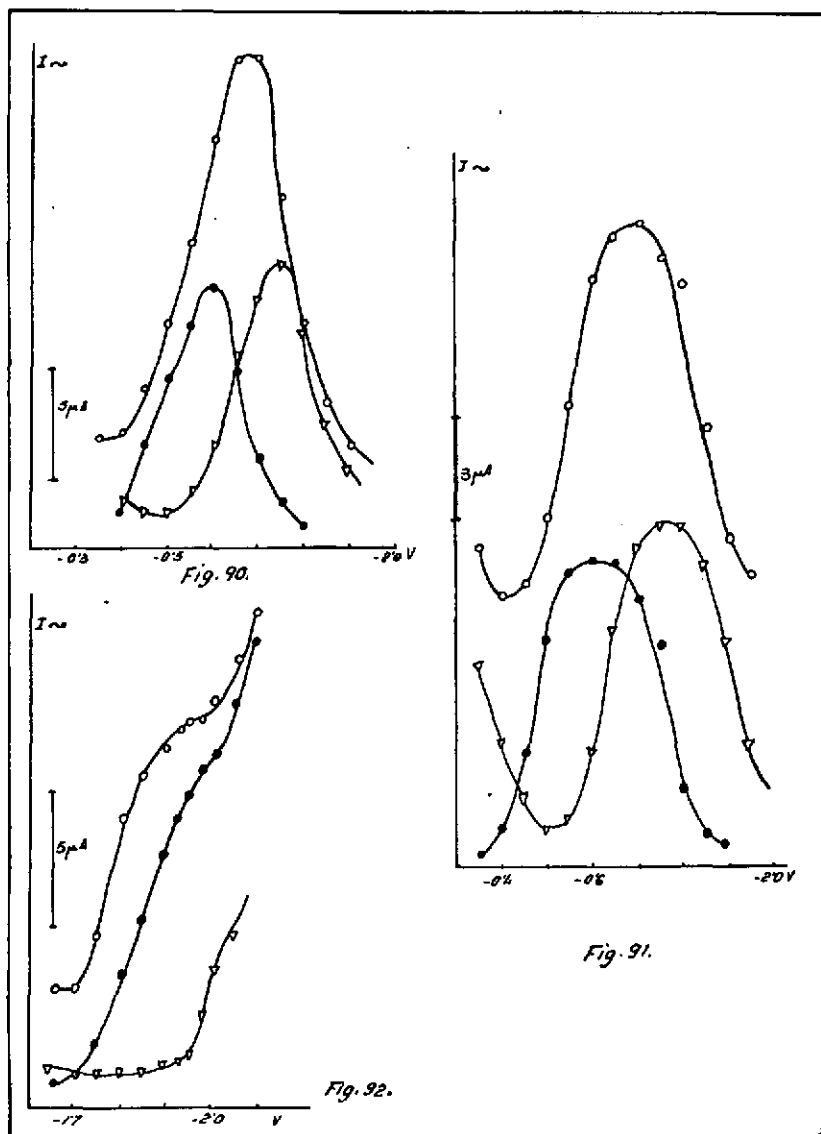


Figura 90

Cd en ClK 0,1 M-Alcohol 50 %
 conc. $3 \cdot 10^{-3}$

Figura 91

Cd en ClLi 0,1 M-Alcohol 50 %
 conc. $3 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 92

La en ClLi 0,1 M-gelatina 0,01 %

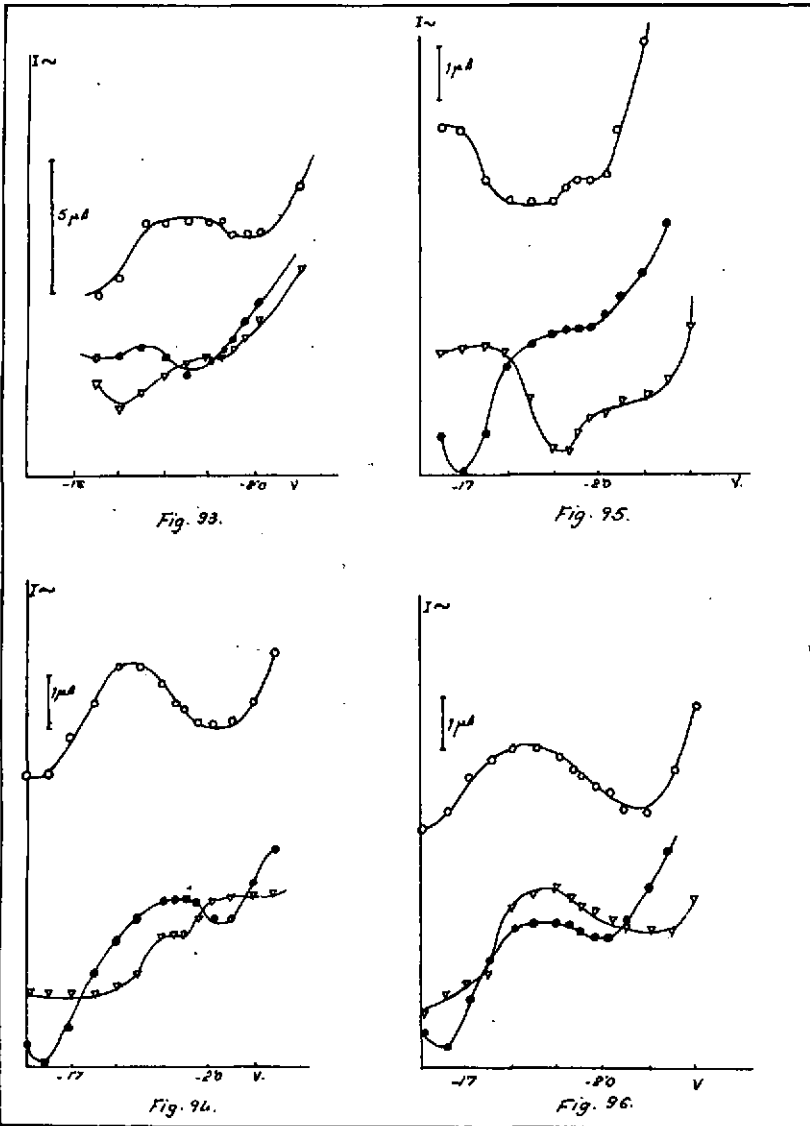


Fig. 93.

Fig. 95.

Fig. 94.

Fig. 96.

Figura 93

La en $ClLi$ 0,1 M-Alcohol 50 %

Figura 95

Ce en $ClLi$ 0,1 M-Alcohol 50 %
conc. $3 \cdot 10^{-3}$

Figura 94

La en $ClLi$ 0,1 M-Alcohol 80 %

Figura 96

Ce $3 \cdot 10^{-3}$ M en $ClLi$ 0,1 M-Alcohol 80 %

OSCILOPOLAROGRAFIA

CADMIUM

Con el fin de tener datos comparativos en nuestro estudio en medio alcohólico al 50 % y 80 %, hemos realizado éste del Cd en dichas condiciones.

En el registro con base de tiempos senoidal, figs. 97, 98 y 99, se observa que las figuras a potenciales simétricos del de onda media son casi simétricas, aunque invertidas. Por otra parte, a las mismas condiciones del aparato de registro y del circuito que se hizo el estudio en medio acuoso, la figura correspondiente a la del potencial de onda media es menos perfecta, impidiendo con ello la posibilidad de una determinación rápida y segura de $E_{1/2}$. Se observa que esta dificultad aumenta al aumentar la proporción de alcohol.

Las figuras en que se ha suprimido uno de los semiciclos muestran más claramente que el proceso es poco reversible.

En el registro con base de tiempos lineal se observan estos mismos hechos aun con mayor claridad.

En la fig. 103 se observa la curva intensidad de corriente-tiempo que es la característica de un proceso regido por difusión.

Las condiciones a que se ha realizado el experimento son:

Tiempo de goteo	3,4 seg.
Barrido de alterna	40 mv
Temperatura	25 °C
Velocidad de paso de la película	1,02 cm/seg.

CERIO

Presenta a simple vista una deformación en la parte inferior de la figura más grande que la superior, con una falta de simetría en todo momento y con imposibilidad de hallar con esta técnica el potencial de onda media (fig. 104).

Es necesario observar el hecho de que a los potenciales en que se han obtenido las figuras existe una gran corriente residual, y que la disolución fondo experimenta los fenómenos correspondientes inmediatamente.

En las figuras en que se ha cortado uno de los semiciclos observamos exactamente lo mismo, aunque se nos puede indicar, por la manifestación de la desigualdad de los procesos anódico y catódico, la irreversibilidad del proceso.

Este último fenómeno apuntado queda más de manifiesto en los registros con base de tiempos lineal.

En las figuras 110 y 111 indican las variaciones de la corriente con el tiempo al potencial en que se mide la corriente de difusión ($-2,01$ v) y $0,1$ v después. Se puede ver que la reducción del Ce^{+3} ocurre según es propio de un proceso regido por difusión. Posteriormente aparece un fenómeno de adsorción o posiblemente agitación del medio como es característico durante la formación de máximos polarográficos.

Tiempo de goteo	2,2 seg.
Barrido de alterna	40 mv
Temperatura	25 °C
Velocidad de paso de la película	1,02 cm/seg.

LANTANO

Presenta siempre un comportamiento análogo al observado para el Ce. Con base de tiempos senoidal no podemos precisar el potencial de onda media, y únicamente por la forma de las figuras, en la que se ha cortado uno de los semiciclos, nos puede indicar que el proceso ocurre de un modo irreversible.

Los registros con base de tiempos lineal nos confirman en esta aseveración.

Según la gráfica intensidad de corriente-tiempo (fig. 112) vemos que se trata de un proceso regido por difusión la reducción del La^{+3} a La^0 .



Figura 97

Con barrido completo. a $-0,5$, $-0,65$ y $-0,8$ v respectivamente.



Figura 98

Con semionda superior. a $-0,5$, $-0,65$ y $-0,8$ v respectivamente.

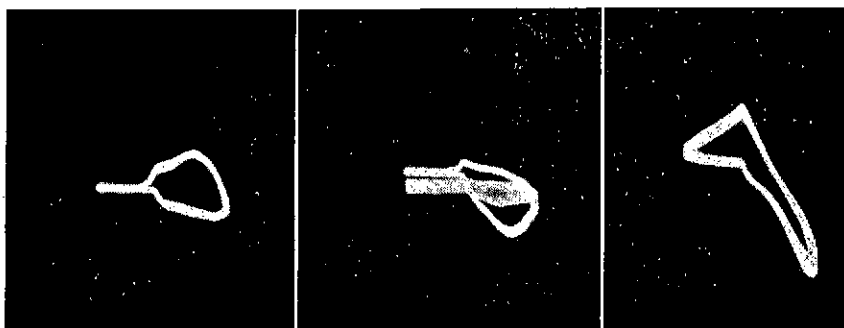


Figura 99

Con semionda inferior. a $-0,5$, $-0,65$ y $-0,8$ v respectivamente.

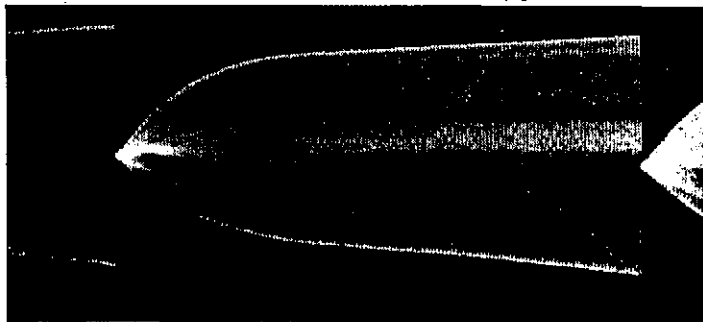


Figura 100 Barrido con onda completa a $-0,65$ v.

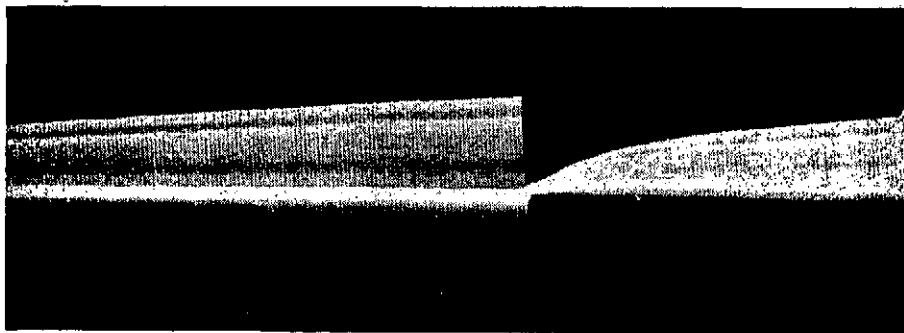


Figura 101 Barrido con semionda superior a $-0,65$ v.

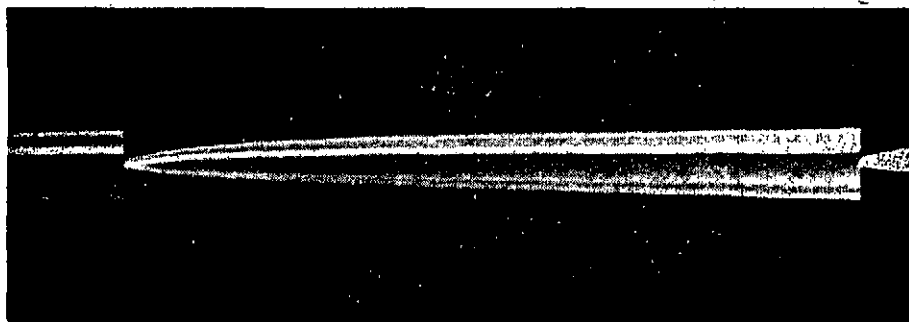


Figura 102 Barrido con semionda inferior a $-0,65$ v.

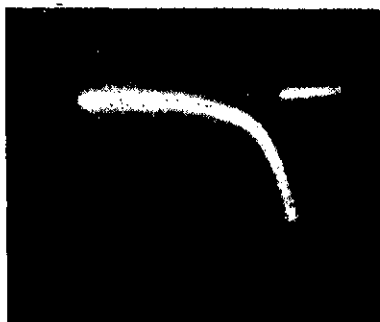


Figura 103
Curva intensidad de corriente
tiempo a $-1,01$ v.

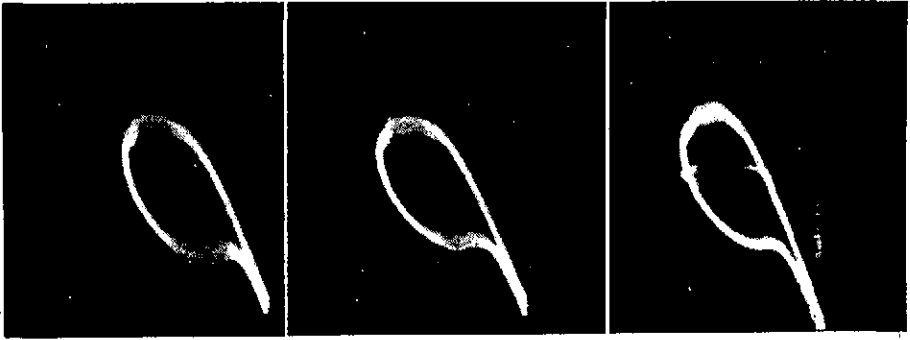


Figura 104

Con onda de C.A. completa a $-1,8$, $-1,95$ y $-2,1$ v respectivamente.

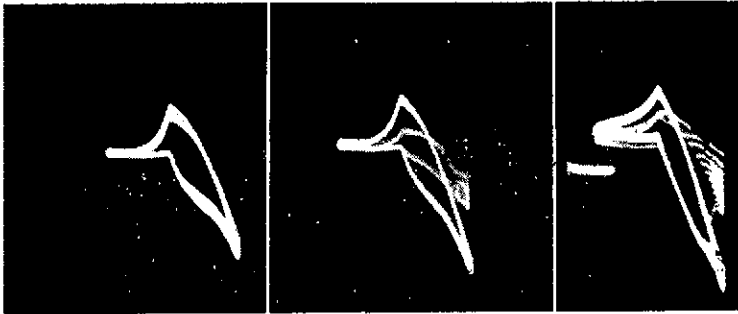


Figura 105

Con semionda superior a $-1,8$, $-1,95$ y $-2,1$ v respectivamente.

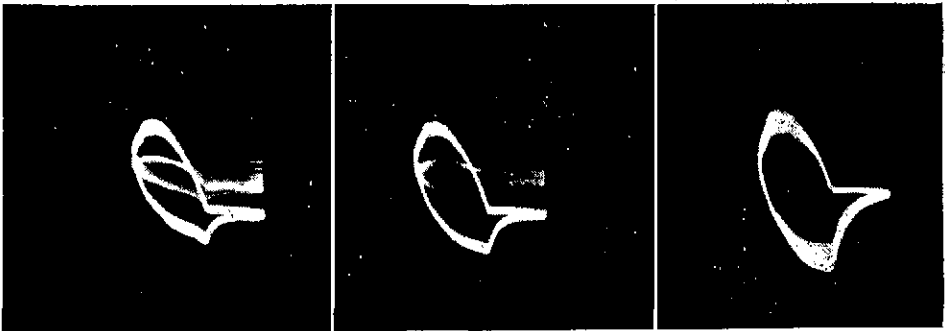


Figura 106

Con semionda inferior a $-1,8$, $-1,95$ y $-2,1$ v respectivamente.

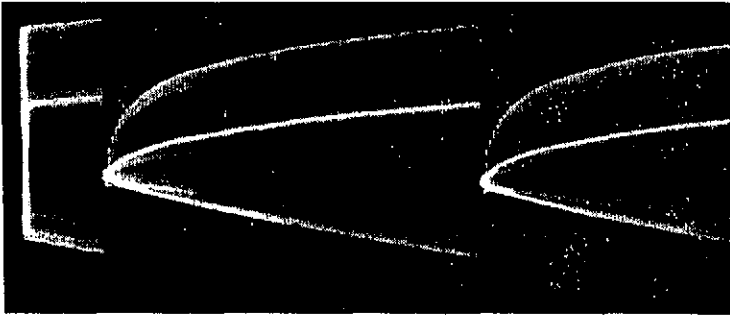


Figura 107 Con onda completa a $-1,95$ v.

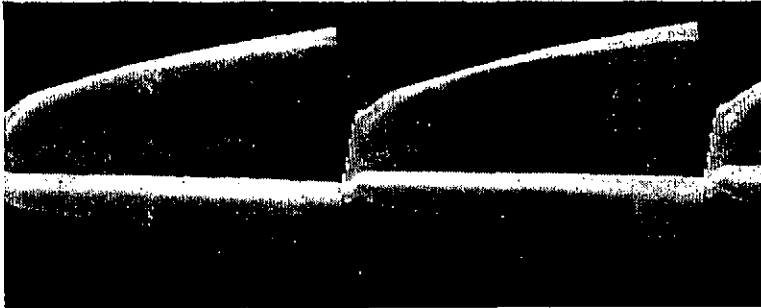


Figura 108 Con semionda superior a $-1,95$ v.

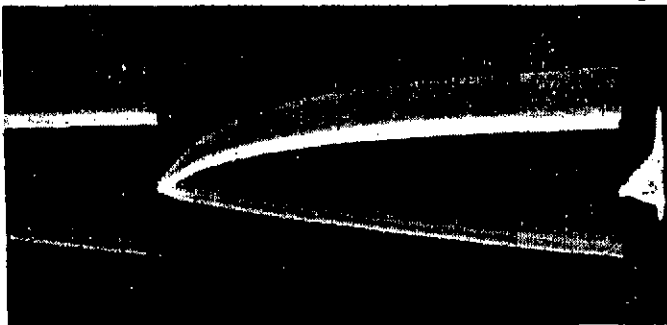


Figura 109 Con semionda inferior a $-1,95$ v.

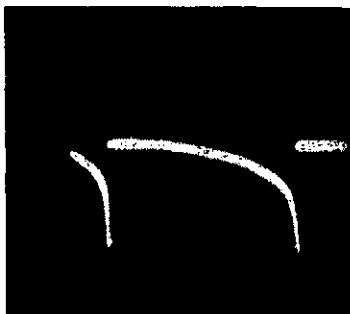


Figura 110

Intensidad de corriente-tiempo a -2.01 v.

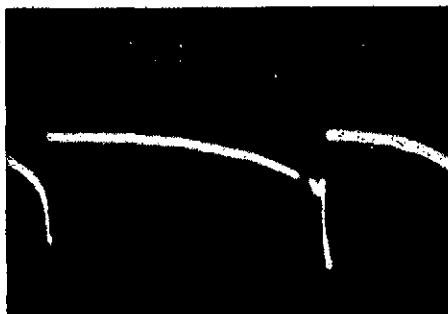


Figura 111

Intensidad de corriente-tiempo a -2.1 v.

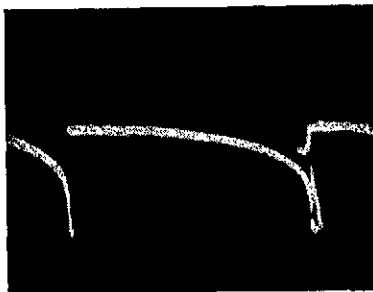


Figura 112

Intensidad de corriente-tiempo a -2.05 v.
 $t = 2,1$ seg. $V_r = 40$ mV
 Paso película $1,02$ cm/sog. $T = 27^\circ$ C.

DISCUSION

Hemos visto en los resultados que anteceden, que en todas las disoluciones fondo empleadas y con todos los disolventes, aparece una sola onda de reducción para el La^{+3} y el Ce^{+3} en el electrodo de gotas. También se puede observar que en todos los casos esta reducción ocurre de un modo irreversible.

KOLTHOFF y LINGANE ya habían sugerido esta posibilidad, asegurando que sólo para el Sm, Eu e Yb, cuyo estado M^{+2} es perfectamente conocido, puede admitirse la reducción desde el estado M^{+3} en dos etapas. Sin embargo estos resultados están en clara contradicción con los obtenidos por PURUSHOTTAN y RAGHAVARAO que encontraron dos ondas, pero nosotros llamamos la atención en el hecho de que estos autores apoyaron su teoría en que de la gráfica $\log i/(i_d - i)/E$ para la primera onda se obtenía una pendiente que coincidía con la teórica para un electrón, cuando se sabe que para un proceso irreversible dicha pendiente suele ser a veces coincidente con la teórica para dos y para un electrón. Al mismo tiempo la corriente de difusión medida experimentalmente por los referidos autores, no coincidía con la calculada igualmente por ellos a partir de la ecuación de ILKOVIC dando por conocido el número de electrones igual a uno.

Al encontrar nosotros que en $\text{CILI}-0,1 \text{ M}$ -gelatina 0,01 % nos aparecía una sola onda, contrariamente a lo encontrado por los últimos autores, hemos procurado: 1.º comprobar por otro procedimiento distinto de las curvas de Tomes la irreversibilidad del proceso, lo cual se ha tratado de conseguir con las técnicas con corriente alterna, sin un resultado claro debido a dificultades de la misma técnica, pero que nos permite confirmar la irreversibilidad aunque sea de un modo aproximado; 2.º Calcular el número de electrones utilizando la ecuación de ILKOVICK 3.º) com-

probar si existe algún fenómeno catalítico o de adsorción como sugiere PURUSHOTTAN y RAGHAVARAO para explicar las anomalías que encuentran especialmente en su segunda onda; 4.º) comprobar los resultados obtenidos por nosotros y los de estos autores.

PURUSHOTTAN y RAGHAVARAO utilizan un sistema en el que el valor de $m^{2/3} t^{1/6}$ es 1,483 y el tiempo de goteo es 2,5 segundos al potencial en que deben medir la corriente de difusión ($-1,9$ v), la cual tiene para la primera onda un valor de $8,84 \mu A$ a concentración de $1,8 \cdot 10^{-3}$ M.

Aplicando la ecuación de ILKOVIC podemos calcular n

conc.	μA	n
$1,8 \cdot 10^{-3}$	8,84	2,19
3	14,04	2,08

Estos valores son previsible desde el momento que, como sabemos, emplearon esta ecuación para conocer i_d de la primera onda dando por conocido n igual a 1 y encontraron un valor doble al experimental.

Utilizando nosotros el coeficiente de difusión dado por los referidos autores para el La $6,209 \cdot 10^{-6}$, y con nuestros datos experimentales encontramos para el La en ClLi 0,1 M-gelatina 0,01 %.

conc.	μA	n
$1 \cdot 10^{-3}$	10,7	3,52
1,6	17,1	3,53
1,4	24,0	3,29

En el caso de la disolución fondo $BrN(CH_3)_2$, 0,1 M-gelatina 0,01 % encontramos, utilizando también el mismo valor del coeficiente de difusión

conc.	μA	n
$1,2 \cdot 10^{-3}$	10,1	2,84
2,2	19,3	2,79

De aquí se deduce que los datos obtenidos por PURUSHOTTAN y RAGHAVARAO no difieren mucho de los nuestros, aunque sí en la interpretación. Las diferencias existentes, así como la separación teórica de nuestros datos, pueden explicarse como errores en la medida de la corriente de difusión en todos los casos no muy bien definida.

Hemos obtenido también las curvas intensidad de corriente-tiempo,

las cuales nos detectan fácilmente la existencia de fenómenos catalíticos o de adsorción, no encontrando tales en la reducción del La^{+3} en el electrodo de gotas con disolución fondo ClLi 0,1 M o $\text{BrN}(\text{CH}_3)_4$ 0,1 M en presencia de gelatina al potencial en que se mide la corriente de difusión.

Por otra parte, el hecho de que otros investigadores (46) hayan utilizado el alcohol, o mezclas alcohol-agua, para la obtención de las tierras raras por reducción con cátodo de Hg, y que estos disolventes se hayan utilizado en polarografía con elementos, como los alcalinos y alcalino-térreos (47), de muy parecidas propiedades a los que tenemos en estudio, nos sugirió la posibilidad de utilizarlo nosotros también con este fin.

Los polarogramas de estos elementos en ClLi 0,1 M en 50 y 80 % de alcohol son efectivamente buenos y ha podido comprobarse, como estaba previsto por los efectos del disolvente estudiados por BRUSS y T. DE VRIES, el desplazamiento del $E_{1/2}$ del La y Ce hacia valores más positivos, al mismo tiempo que se separaba del potencial de salida del Li (ión monovalente no afectado) a causa probablemente de la distinta estabilidad de los estados de complejación o solvatación que se han formado. También se ha visto que es necesaria una determinada concentración de H^+ , $1 \cdot 10^{-3}$ en mezcla alcohólica del 50 % y $2 \cdot 10^{-3}$ M en 80 %, para que estos polarogramas correspondan exactamente al proceso de reducción del La^{+3} o del Ce^{+3} , lo cual debe explicarse como debido a un estado de equilibrio en el que el La^{+3} o Ce^{+3} se encuentran poco disociados, o que por efecto del tamaño de las moléculas y la viscosidad del disolvente hacen disminuir la velocidad de difusión y por consiguiente el valor de la corriente de difusión.

El hecho de que tal anomalía sea corregida por la presencia de un exceso de H^+ hace pensar más bien en la primera suposición, es decir, que el H^+ interviene en una reacción que deja en libertad el La^{+3} o Ce^{+3} . Esta suposición viene apoyada por el hecho de que la concentración de H^+ baja instantáneamente de $2 \cdot 10^{-3}$ a $0,12 \cdot 10^{-3}$ M, como se ha visto por el cálculo.

Es necesario también para la obtención de los polarogramas la expulsión total del O_2 , pues la reducción de éste proporciona OH^- que altera enormemente los resultados.

Una vez encontradas las condiciones experimentales adecuadas para la reproducibilidad de esta onda de La^{+3} y Ce^{+3} , estudiamos la naturaleza de la misma y a! proceso que corresponden. Las características de nuestro sistema son las adecuadas según se demuestra en el estudio previo realizado (el tiempo de goteo es siempre aproximadamente 2 segundos y los valores de $t^{1/6}/m^{1/3}$ se mantienen por encima de 0,6), y el estudio de la influencia de la altura de Hg con la altura de la onda así como

su coeficiente de temperatura nos indican que tal onda está controlada enteramente por difusión. El estudio de las curvas intensidad de corriente-tiempo nos afirman además que no existe simultáneamente un proceso cinético o de adsorción.

Se ha comprobado por las curvas de Tomes así como por registros oscilopolarográficos y con corriente alterna, suprimiendo los semiciclos de alterna según la técnica que se describe, que el proceso es irreversible, lo que explica que no sea posible utilizar el criterio de la pendiente de $\log i/(i_d - i)$ frente a E para conocer el número de electrones que se transfieren en la reacción.

Como criterio más exacto, y con el fin de asegurarnos a que proceso corresponde la onda encontrada, hemos realizado un estudio de microcoulombimetría según la técnica de GILBERT y RIDEAL para conocer el número de electrones que intervienen en la reacción en el electrodo de gotas.

Debido al potencial a que es preciso realizar el experimento de microcoulombimetría, se descarga también y al mismo tiempo el H^+ .

Con objeto de observar la influencia que puedan tener entre sí al descargarse simultáneamente dos iones, hemos estudiado la reducción a potencial controlado del H^+ , Zn^{+2} y la reducción simultánea de Cd y Zn , comprobándose que la reducción de un elemento se lleva a cabo con independencia de la existencia de otro. Esta afirmación es previsible también por suposiciones teóricas.

El estudio con corriente alterna del Cd en medio alcohólico 50 % y 80 % se ha realizado con fines comparativos y de comprobación, resultando como podía preverse una disminución de los máximos en las curvas de campana y un aumento de la irreversibilidad.

CONCLUSIONES

1) Se ha estudiado la reducción del La^{+3} en el electrodo de gotas de mercurio con disoluciones fondo ClLi 0,1 M, $\text{BrN}(\text{CH}_3)_3$ 0,1 M, ClK 0,1 M - 50 % alcohol etílico, Br_2Ca 0,1 M - 50 % alcohol, ClLi 0,1 M 50% - alcohol, Cl_2Mg 0,1 M - alcohol 50%, y ClLi 0,1 M - 80% - alcohol.

2) Se ha estudiado igualmente la reducción del Ce^{+3} en ClK 0,1 M en 50 % alcohol etílico, Br_2Ca 0,1 M - alcohol 50 %, Cl_2Mg 0,1 M - alcohol 50 %, ClLi 0,1 M - alcohol 50 % y ClLi 0,1 M - alcohol 80 %.

3) Se ha realizado un estudio de la onda polarográfica para cada uno de estos elementos y con cada una de las disoluciones fondo empleadas, comprobando

a) La onda del La en ClLi 0,1 M - gelatina 0,01 % presenta una ligera disminución de i_d/c y un valor de n al aplicar la ecuación de Ilkovic, que hace pensar en la posibilidad de una descarga simultánea de la disolución fondo que impide además una medida perfecta de la corriente de difusión.

b) Las ondas obtenidas con disoluciones fondo en las que se emplea alcohol etílico, excepto para el caso del Cl_2Mg , son procesos regidos por difusión.

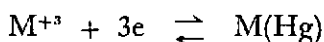
c) La reducción de estos elementos en cualquiera de las disoluciones fondo ocurre de un modo irreversible.

4) Se estudia la reducción a potencial controlado de H_2 , Zn y la simultánea del Cd y Zn , comprobándose experimentalmente la validez de esta técnica para el cálculo del número de electrones en todos los casos.

5) Se realiza un estudio microculombimétrico en el que se demuestra que el número de electrones que intervienen en la reducción del La^{+3} y Ce^{+3} es de tres.

6) El La^{+3} y el Ce^{+3} se reducen en el electrodo de gotas de mercurio,

en las condiciones establecidas en el presente trabajo, con la formación de una sola onda polarográfica que corresponde a la ecuación



7) Las constantes establecidas para estas ondas son las siguientes:

Para el La	Disol. fondo	I	$E_{1/2}(\text{E.C.S.})$	Pendiente $\log i/(i_d - i)/E$
	ClLi 0,1 M	5,23	-1,902 v	0,076
	BrN(CH ₃) ₄ 0,1	4,19	-1,929	0,050
	ClLi 0,1-Alc. 50 %	2,46	-1,895	0,090
	ClLi 0,1 » 80 %	2,73	-1,827	0,058
	ClK 0,1- » 50 %	2,67	-1,920	0,058
	Br ₂ Ca 0,1 » 50 %	2,54	-1,883	0,072
	Cl ₂ Mg 0,1 » 50 %	-1,926	0,064
	ClLi 0,1-50 % alcohol- gelatina 0,01 %	2,43	-1,946	0,064
Para el Ce				
	ClLi 0,1 - 50 % a.	2,61	-1,849	0,066
	ClLi 0,1-Alc. 80 %	2,38	-1,797
	ClK 0,1- » 50 %	2,36	-1,898	0,057
	Br ₂ Ca » 50 %	2,65	-1,883	0,068
	Cl ₂ Mg- » 50 %	-1,907	0,085
	ClLi - 50 % alcohol- gelatina 0,01 %	2,45	-1,813	0,078

8) Se realiza un estudio con corriente alterna del Cd en ClK 0,1 M en presencia de alcohol en 50 % y 80 %, comprobando que se hace menor la altura de la onda de campana al aumentar la concentración de alcohol y que se hace más difícil de localizar el potencial de onda media por el potencial de pico, pues queda éste sustituido más bien por una zona de máxima corriente.

Con las figuras cerradas en el oscilógrafo según el registro con base de tiempos senoidal se aprecia el mismo efecto de dificultad en la localización del $E_{1/2}$, apreciándose en todos los casos una ligera irreversibilidad que también se comprueba al hacer el registro con base de tiempos lineal.

9) Se realiza un estudio con corriente alterna del La y Ce con disolución fondo en presencia de alcohol, comprobando la irreversibilidad del proceso y al mismo tiempo la poca eficacia de esta técnica en las condiciones utilizadas.

10) Se ha realizado un estudio oscilopolarográfico con base de tiempos senoidal advirtiendo igualmente poca eficacia en la determinación de $E_{1/2}$ y reversibilidades a las condiciones utilizadas.

11) El registro oscilopolarográfico con base de tiempos lineal permite demostrar perfectamente la irreversibilidad del proceso.

12) Se ha realizado también un estudio de la gráfica intensidad de corriente-tiempo con el Cd, y con el La y Ce en disoluciones fondo CILi 0,1 M - alcohol 50 % y 80 %, comprobando en todos los casos la ausencia de procesos de adsorción o cinéticos que afecten a los mismos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) NODDAR y A. RUCKL, *Angew. Chem.*, **50**, APT (1937).
- (2) G. C. WALTERS y T. DE VRIES, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 119 (1943).
- (3) KOLTROFF y LINGANE, *Polarography*, 2.ª ed., pág. 436, vol. II.
- (4) A. W. SWENSON y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1641 (1949).
- (5) C. R. ESTEE y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1344 (1948).
- (6) A. TIMMICK y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1347 (1948).
- (7) S. W. RAUBENY y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1342 (1948).
- (8) H. A. LAITINEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1133 (1942).
- (9) A. PURUSHOTAM y BH. S. V. RAGAVARAO, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 589 (1955).
- (10) D. ILKOVIC, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934); *J. Chim Phys.*, **35**, 129 (1938).
- (11) H. STRELOV y M. VON STACKELBERG, *Z. Electrochem.*, **54**, 51 (1950).
- (12) J. LINGANE y B. A. LOVERIDGE, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 438 (1950).
- (13) J. SANCHO, A. RODRÍGUEZ y A. SERNA, *Anal. R.S.F.Q.*, 913 (1954), B.
- (14) F. L. STEGHART, *Chemistry & Industry*, pág. 157, marzo 1948.
- (15) H. A. MCKENZIE, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3147 (48).
- (16) J. K. TAYLOR, R. E. SMITH y I. L. COOTER, *J. Research Natl. Bur Standard*, **42**, 387 (1949).
- (17) G. S. SMITH, *Nature*, **163**, 290 (1949).
- (18) H. S. ANTWEILER, *Z. Elektrochem.*, **43**, 596 (1937); **44**, 719, 831, 888 (1938).
- (19) J. J. LINGANE y I. M. KOLTROFF, *Polarography*, 2.ª ed., pág. 175.
- (20) H. BERG, V.º curso de Polarografía. Bressanione, 1957.
- (21) AMREY y SMALES, *Analyst.*, **75**, 287 (50).
- (22) R. BRIDKA, *Zschr. Electrochem.* 686 (42).
- (23) J. J. LINGANE y B. A. LOVERIDGE, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1425 (1944); **72**, 438 (1950); **68**, 395 (1946).
- (24) L. MEITES, *Polarographic Techniques*, Intersc. P. Inc. 1955, pág. 55.
- (25) Id. id. id., págs. 52 y siguientes.
- (26) Id. id. id., pág. 80.
- (27) Id. id. id., pág. 104.
- (28) P. DELAHAY, *New Instrumental methods in Electrochemistry*, 1954, Cap. IV.
- (29) A. RODRÍGUEZ y J. SANCHO, *Anal. R. S. E. F. Q.*, 657 (1953), B.
- (30) J. SANCHO, A. ARÉVALO y R. GUZMÁN, *Anal. R. S. E. F. Q.* (1954), B.
- (31) J. SANCHO, R. GUZMÁN y A. ARÉVALO, *Anal. R. S. E. F. Q.*, 812 (1954), B.
- (32) J. SANCHO, J. ALBALADEJO y A. ARÉVALO, *Anal. R. S. E. F. Q.*, 455 (1955), B.
- (33) J. ECHEVERRÍA, Tesis Doctoral, Anal. Univ. Murcia, 1956.
- (34) MATYAS, *Chem. Listy*, **46**, 65 (1952).
- (35) D. B. BRUSS y T. DE VRIES, *J. Am. Chem. Soc.*, 733 (1956).
- (36) T. DE VRIES y J. L. KROON, *J. Am. Chem. Soc.*, 2484 (1953).
- (37) BOGANS, S. L., L. MEITES, E. PETERS y J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1584 (1951).
- (38) G. A. GILBERT y E. K. RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 396 (1951).
- (39) P. DELAHAY, *New Instrumental methods in Electrochem.*, pág. 293.
- (40) A. ARÉVALO, Tesis Doctoral, Anal. Univ. Murcia, 1953.
- (41) R. GUZMÁN, Tesis Doctoral, Anal. Univ. Murcia, 1954.
- (42) P. SALMERÓN, Tesis Doctoral, Anal. Univ. Murcia, 1956.
- (43) P. LANZA y L. ZAMBÓN, *Contributi teorici e sperimentale a la R. Sc. Vol. II* (1956)
- (44) Handbook of Chemistry and Physics. Chem. Rubber P. Co. 1945.
- (45) P. DELAHAY, *New Instrumental methods in Electrochem.*, págs. 43 y 295.
- (46) CLIFFORD, *Rare Metals Handbook*. Reinhold P. Co, 1954.
- (47) KOLTROFF y LINGANE, *Polarigraphy*, págs. 423 y 430. Vol. II.



SECCION BIBLIOGRAFICA

William H. Butz y Henry J. Noebels.—INSTRUMENTAL METHODS FOR THE ANALYSIS OF FOOD ADDITIVES.—Interscience Publishers, Nueva York y Londres, 1961. 288 páginas.

La presente publicación recoge fundamentalmente una serie de comunicaciones que fueron presentadas en un *Symposium* sobre Métodos instrumentales para el Análisis de Aditivos en Alimentos mantenido entre el 24 y el 26 de marzo de 1960 en el Centro de Perfeccionamiento de la Universidad estatal de Michigan. El *Symposium* fué patrocinado por dicha Universidad, por *The National Cannerns Association*, por *The American Meat Institute Foundation* y por *The Packing Institute*.

La importancia del *Symposium* y por tanto la de esta publicación en que quedan recogidas sus actividades queda fuera de duda máxime si se tienen en cuenta las directrices actuales de la legislación en Estados Unidos y otros muchos países en relación con aditivos, legislación cada vez más estrecha pero a la vez más explícita ya que en la mayoría de los casos se requiere una declaración de tales aditivos y muchas veces una petición previa de su autorización que ha de ir acompañada de una justificación de su empleo, una demostración de inocuidad con pruebas fehacientes de carácter farmacológico y con el establecimiento de métodos claros de identificación y de valoración que puedan hacer inequívoca la demostración de su presencia o la comprobación de las cifras declaradas. Esto a su vez supone el poder descubrir en cualquier caso una adición fraudulenta en cantidad o calidad en los casos de encubrimiento. El *Symposium* ha sido una magnífica ocasión para cambios de impresiones entre científicos y técnicos de los más diversos orígenes, que en plan académico o en plan eminentemente práctico han estado ocupados o interesados en la detección o en el desarrollo de métodos de identificación o valoración de los más variados aditivos. Por otro lado el *Symposium* fué ocasión para hacer exhibición de instrumentos aún poco extendidos y en los que pudieron hacer alguna práctica valiosa los asistentes interesados, sobre todo los técnicos de algunas industrias en las que todavía no han podido disponer de tales aparatos ya que mu-



chas veces escapan a la cuantía de las inversiones normales destinadas a los laboratorios de control de fábrica.

En definitiva el *Symposium* constituyó una magnífica ocasión de intercambio de ideas y una prueba de la protección que se da en los países adelantados a estas manifestaciones por parte de las diversas instituciones estatales y profesionales.

La distribución de materias en el texto se ha hecho en cuatro grupos o partes, las tres primeras de las cuales están integradas por comunicaciones presentadas en la reunión en tanto la parte cuarta es una adición de los editores en la que se recogen unos cuantos puntos de interés que denominan *Procedimientos analíticos* intentando recoger lo que ellos llaman cuestiones prácticas. Son 19 capítulos, desarrollados cada uno por distintos autores aislados o en colaboración, interviniendo en total 26 especialistas.

El Capítulo I es una comunicación de MAHONEY sobre las normas para solicitar la autorización de cualquier aditivo en los Estados Unidos. En el II se ocupa GORDON del modo de operar de acuerdo con las recientes enmiendas hechas en el mismo país a las leyes sobre aditivos destacando cuál es el concepto de aditivo y cuáles las exclusiones para esta calificación, desmenuzando adecuadamente la definición; curiosa es la forma de plantear si un producto que se intenta introducir debe considerarse o no como un aditivo y si en consecuencia entra dentro de la enmienda, valiéndose para ello de 5 cuestionarios dicotómicos en los que establece el número de contestaciones afirmativas o negativas requeridas. Igualmente se ocupa GORDON con detalle de las etapas necesarias para conseguir una autorización, sobre todo de cómo debe emprenderse una adecuada investigación por la empresa solicitante o por un grupo investigador de prestigio, siempre en contacto con *The Food and Drug Administration* ya que, en definitiva, este organismo puede incluso establecer restricciones en su uso o difusión. En este capítulo se da incluso el modelo de los documentos a tramitar, fallos posibles de la Administración, recursos contra estas decisiones, etc., etc. También se recoge en este Capítulo la movida discusión a que las dos comunicaciones dieron lugar. El Capítulo III está dedicado a dos coloquios mantenidos, sobre las enmiendas a la Ley de Aditivos, por dos comisiones, una presidida por PFLUG y otra por GREENLEAF en la que se suscitaban interesantes cuestiones.

En la parte II o segundo grupo de capítulos se reúnen los relativos a muestreo y limpieza según el criterio de los editores. El primero de este grupo, el Capítulo IV está redactado por GUNTHER aunque fué presentado por BLINN y se refiere a la valoración analítica de residuos de aditivos específicos en alimentos. Comienza haciendo unas consideraciones sobre los aditivos procedentes de las materias primas y los aportados en el proceso de elaboración intencionada o casualmente. También sobre el ciclo necesario para pasar desde la concepción de un posible aditivo hasta su utilización satisfactoria. Sucesivamente se ocupa de las transformaciones que los aditivos pueden sufrir en el metabolismo de plantas y animales manteniendo o no una cierta toxicidad y las consecuencias que ello puede tener, por ejemplo, en el aprovechamiento de ciertas partes de vegetales en las que se produce acumulación. Sobre la responsabilidad del analista destaca la necesidad de un adecuado muestreo y submuestreo y de un buen bagaje de conocimientos de éste para la interpretación de los resultados en función del historial, concomitancia de componentes, extrapolación de los

datos, etc. Sin duda el analista debe procurarse una buena información sobre la técnica elegida, para lo que tras considerar todas las advertencias recogidas en la bibliografía, deberá poner la técnica a punto sobre muestras de identidad desconocida. Hace una clasificación de los métodos biológicos, químicos y físicos para destacar la necesidad de usar micrométodos en los problemas generales de identificación de residuos.

El Capítulo V, desarrollado por WEBSTER y MCKINLEY se ocupa de los problemas que llevan consigo la extracción y defecación como operaciones previas a la identificación de aditivos que siempre se encuentran en proporciones pequeñas en relación a los componentes naturales. Es necesario en cada caso tener bien comprobada la eficiencia de ambas operaciones por si procede hacer correcciones por el grado de recuperabilidad. Como ejemplo práctico se refiere al caso de la valoración de DDT en manzanas y melocotones, destacando el interés de una defecación por precipitación con acetona y por cromatografía sobre *Florosil*, como consecuencia del estudio crítico realizado mediante la técnica de dilución isotópica sobre la eficiencia de la extracción.

En el Capítulo VI, STRODTZ y HENRY, de la *Continental Can Company*, comentan algunas técnicas especiales de determinación de algunos materiales procedentes de los envases, centrándose en los de naturaleza orgánica cedidos por los botes barnizados. Destacan cómo las técnicas utilizadas para estos estudios son las más modernas y variadas (polarografía, cromatografía, espectrofotometría, rayos X, etc.). Tratan de la sensibilidad que se requiere, de los disolventes idóneos y de la restricción para el empleo de otros, de diversas disoluciones extractoras acuosas y no acuosas, incluso de las exigencias para el agua usada para estas extracciones, condiciones de extracción, etc.

En el Capítulo VII, SHAPIRO y FEASTER, de la *American Can Company*, exponen sus puntos de vista sobre la extracción y análisis de materiales de envase para destacar que aún con pruebas suficientemente sensibles pocas veces podrán considerarse como aditivos los materiales orgánicos e inorgánicos cedidos por envases preparados adecuadamente. No obstante, comentan las técnicas posibles para distintas impurezas metálicas procedentes de éstos aún el caso de envases metálicos barnizados y también el de algunos materiales utilizados en la confección de otros no metálicos como, por ejemplo, la colofonia en los de fibra; igualmente, se ocupan de las dificultades que es necesario sobrepasar, tanto las que surgen por la menor cuantía en que cualquiera de las impurezas se encuentra en el envasado como las que dimanar de la presencia de otros materiales extraíbles del mismo. A título de ejemplo destacan dos casos en los que han sido especialmente útiles la cromatografía de gases y las técnicas radioactivas. Concluyen que, en general, las técnicas instrumentales deben mirarse con creciente interés por el ahorro de tiempo que suponen. A la comunicación siguió una discusión que es recogida en el texto.

La parte III, que es la más extensa agrupa 9 trabajos sobre identificación de aditivos. El Capítulo VIII, de LAMB, se refiere a los procedimientos colorimétricos, como los más ampliamente utilizados dada su simplicidad y sensibilidad, resaltando que éstos deben ensayarse en las primeras etapas de cualquier problema por si esta técnica resulta suficiente. Comenta la medida visual y la fotoeléctrica del color y recuerda las relaciones matemáticas que rigen los fenómenos de transmisión, destacando que la medida colorimétrica en sí mues-

tra mayor precisión (error 1 %) que el conjunto de operaciones requeridas. También se hace una discusión elemental del incumplimiento, en algunos casos, de la ley de BEER, de la necesidad de construir curvas patrón previas y de seleccionar la longitud de onda de la luz incidente. En los colorímetros de filtros pueden surgir dificultades ocasionadas por una diferencia sensible de anchura entre las bandas de absorción y transmisión, por colores de interferencia, etc., lo cual es soslayado en gran parte en otros colorímetros que usan redes de difracción o prismas de vidrio para el control de longitudes de onda y, naturalmente, estas dificultades desaparecen en el caso de espectrofotómetros en los que se utiliza luz monocromática. De pasada se revisan los distintos tipos de colorímetros utilizables (de simple célula y lectura directa, de célula doble, espectrofotómetros sencillos de red y espectrofotómetros propiamente tales en los que las longitudes de onda utilizables pueden variar en saltos de 1 a 5 μ , aunque sin duda en un futuro próximo se utilizarán otros de mayor poder resolutivo). Naturalmente, cada laboratorio deberá elegir el tipo de instrumento más adecuado a sus necesidades. Todavía hace comentarios sobre los principios que deben tenerse en cuenta para la elección del método, para la separación de interferencias, para la sensibilidad y especificidad de la reacción usada, etc. Destaca que dada la sensibilidad de los métodos colorimétricos no debe admitirse tolerancia alguna para los datos relativos a sustancias que puedan ser consideradas como cancerígenas ni para otras explícitamente prohibidas. Se recoge a continuación la discusión que siguió a la lectura en la que se critica el término «técnicas fotométricas» usado por el autor cuando en realidad sólo se ha referido a colorimetrías y luego ULRICH, de la casa *Beckman* destaca la conveniencia de usar el término más amplio de absorciometría en el que quedan englobadas las medidas directas sin recurrir a reacciones de color.

En el Capítulo IX, BLINN hace un estudio sobre la utilidad de la espectrofotometría en el ultravioleta para la determinación de residuos de pesticidas en los alimentos. De manera sencilla hace un resumen sobre los fundamentos de esta técnica, da una lista de grupos cromóforos y absorciones respectivas, efectos de conjugación de éstos, posibilidad de hacer que una sustancia que no muestra absorción en el U.V. pase a tenerla, etc., etc. Ilustra la comunicación con varios ejemplos, tales como la determinación de *Diazinon* y de *Clorobencilato* entre los de absorción manifiesta y la de *Hexaclorobenceno* entre los que no muestran absorción directa y que necesitan transformación previa, en este caso por descloración parcial con un álcali en alcohol. Otros ejemplos citados son los del fungistático *Bifenilo*, el del herbicida *Vergadex* (dietil-ditiocarbamato de 2-cloroalilo), el del insecticida *DDT*. Muy interesante es una tabla en la que se recogen los casos antes comentados y otros muchos más, señalándose el sustrato sobre el cual se ha estudiado cada uno, el método físico y/o químico adoptado para la defecación o aislamiento de interferencias, la longitud de onda característica de máxima absorción de la sustancia o de algún derivado de ésta en los casos en que no hay absorción directa y por último se da la correspondiente referencia bibliográfica a cada caso.

El capítulo X, de McCAULLEY y COOK, se dedica a la espectroscopía en infrarrojo de los pesticidas cuya naturaleza es la de fosfatos orgánicos y ventajas ante los problemas que ofrece el análisis químico de éstos. Habla de las dificultades de interpretación absoluta, de la simplificación que suponen los estudios

comparativos, de los resultados contradictorios sobre la utilidad del método, dando cuenta los autores de los resultados obtenidos por ellos sobre varios pesticidas característicos y aún sobre productos que pueden resultar de los mismos por alteración en procesos de almacenaje, en procesos de elaboración sobre materias primas que los contienen y alteraciones ocasionadas por los procesos metabólicos en los casos de ingestión de los mismos por animales o asimilación por parte de las plantas. Hacen una amplia discusión sobre la contribución del grupo P-O-C(R) al espectro así como la de otros posibles grupos existentes (C=O, NO₂, P-O, O-S-O, etc.), dando los picos característicos de cada uno. Aparte de los picos fundamentales dan cuenta de las correlaciones entre los diversos cromóforos y los picos secundarios que producen. Dan una tabla de tolerancias para un grupo de pesticidas comerciales, de los que dan su constitución. Recogen los espectros de unos cuantos pesticidas. También el orden de elución cuando se absorbe una mezcla en *Florisil*. Consideran que en este campo hay todavía mucho que hacer.

El Capítulo XI recoge una comunicación de HORNER, WELLER y ANGELOTTI sobre el análisis de trazas de siliconas en alimentos y en materiales biológicos. El interés del tema es claro dado el creciente uso de siliconas en la industria de la alimentación y en cosmética. Las dificultades surgen de la gran inercia de estos compuestos, pero se da cuenta aquí de las técnicas de extracción y concentración a seguir y de las de determinación aconsejables principalmente basadas en el uso de la espectroscopía en el infrarrojo, utilizando células de cloruro sódico. Dan cuenta de los estudios hechos con varios materiales y entre ellos insiste en el caso de jugos de piña tropical con varios niveles de silicona añadidos dando los espectros correspondientes y calculando los porcentajes de recuperación para cada concentración. La discusión que siguió a la comunicación fué bastante constructiva.

El Capítulo XII, desarrollado por RUST, es breve y se refiere a los métodos de dilución isotópica los cuales dada su sencillez y efectividad pueden ser de gran interés para los toxicólogos de alimentos. Naturalmente esta técnica de añadir a una sustancia problema una cantidad conocida de la misma pero marcada permite controlar con exactitud el grado de recuperación de las extracciones que es generalmente la mayor limitación que tienen muchos métodos químicos relativamente sencillos. Hace un breve repaso a algunas ecuaciones que se han ido proponiendo en las sucesivas aproximaciones de la técnica, destaca que hay otra muchas modificaciones o adaptaciones y concluye que el método no ha sido todavía debidamente explotado. Habla de la utilización de isótopos poco conocidos que aunque no sean radioactivos sí lo son potencialmente, este es el caso del Ca⁴⁸, no radioactivo, que por activación con neutrones pasa a Ca⁴⁹, isótopo radioactivo de 8,5 minutos de vida media.

Un buen complemento al anterior capítulo es el XIII, desarrollado por BOGNER, que se ocupa de los problemas que surgen en la aplicación de las técnicas de dilución isotópica. Primero destaca que además de las ventajas de sensibilidad y especificidad hay cuatro hechos fundamentales a favor de esta técnica: a) no se necesitan métodos cuantitativos de recuperación, b) no se requiere el aislamiento de materiales puros, c) la técnica es potencialmente útil para los servicios de inspección oficial, y d) se necesitan proporciones de isótopos mucho menores que para el estudio normal con trazadores, siendo por tanto una técnica menos costosa y peligrosa. Pasa el autor entonces a revisar es-

quemáticamente unos cuantos ejemplos en los que se ha practicado esta técnica con éxito y otros en los que sería de útil aplicación. Así esquematiza primero un caso de dilución isotópica directa y destaca que éste es el método oficial de la Farmacopea norteamericana para la vitamina B₁₂ y que también ha sido utilizado con éxito para los insecticidas ácido 2,2-dicloropropiónico (*Dalapon*) y hexaclorobenceno. Por necesitarse, para su práctica, cantidades de material mucho menores comenta el llamado método de dilución isotópica inversa que sería de especial utilidad para la determinación de aditivos y residuos de toda clase en alimentos. Habla luego del análisis isotópico sobre derivados en el cual la sustancia marcada se produce voluntariamente, como sucede en el curso del análisis de ácidos giberlílicos en caldos de fermentación, recurriéndose por ejemplo a la esterificación con C¹⁴-diazometano. Se ocupa luego de otros varios esquemas en los que se forman derivados marcados y se emplean los criterios de dilución isotópica para la interpretación, dando en cada caso cuenta de notas bibliográficas en que se describen aplicaciones concretas tales como el uso de anhídrido -C¹⁴-acético para esteroides y del cloruro de I¹³¹-pipsilo para histamina. Todavía refiere varias posibilidades para la técnica llamada de doble dilución isotópica, hablando de tres posibles casos, según que se parta: a) de una sustancia no marcada y se introduzcan los dos isótopos (H³ y C¹⁴) en sucesivas etapas al formarse derivados de aquella, b) de una sustancia no marcada que se diluye con otra de idéntica naturaleza pero marcada con H³ procediéndose después a un nuevo marcado conjunto, por ejemplo, para los esteroides con anhídrido C¹⁴-acético y posteriormente C¹⁴ y H³, siendo el método de dilución isotópica más efectivo, y c) por último se refiere a los casos de formación de derivados doblemente marcados pero partiendo de una sustancia problema previamente marcada. Hace el autor insistencia final sobre el porvenir de las técnicas de radioisótopos y de dilución, las cuales aún cuando requieren personal e instrumentos especializados y el suministro normal de isótopos, el coste absoluto ha de llegar a ser compensado por la mayor productividad del trabajo analítico que ha de hacerse con los mismos. Se recogen después las preguntas hechas al Dr. BOGNER y las correspondientes contestaciones de éste.

El Capítulo XIV (Cromatografía de gases microculométrica de pesticidas) es de COULSON, CAVANAGH, DE VRIES y WALTHER. En él plantean la dificultad creciente que supone el identificar y valorar cuantitativamente tan amplia variedad de productos químicos como hoy se usan para el control de las más diversas plagas y enfermedades, especialmente sobre vegetales. Describen el fundamento de la cromatografía de gases y sus posibilidades para estos fines. Comentan la aplicación de una mezcla artificial de lindane, aldrina, dieldrina y DDT pero reconocen la insuficiente sensibilidad que puede derivarse del uso del detector normal basado en la conductividad térmica para el caso de porciones residuales de insecticidas, siempre en microescala. Los autores han desarrollado una técnica electroquímica para la valoración de cloruros o sulfuros resultantes de la descomposición oxidativa de los gases efluentes de la columna de un cromatógrafo ordinario, hechos burbujear por una célula culométrica. Recogen unas gráficas muy representativas y unas tablas en las que se comparan los deficientes resultados obtenidos por el simple método convencional y los logrados con el prototipo de instrumento que defienden, llegando a recuperaciones próximas al 100 %. Recogen datos obtenidos sobre algunas verduras e incluso sobre extracto de hígado humano correspondiente a un fumigador profesional

cuya muerte no pudo atribuirse a los insecticidas pese a que en su hígado se detectaron hasta unas 10 p.p.m. de compuestos clorados o equivalentes en el comportamiento, y en las porciones grasas de dicha viscera hasta 20 p.p.m. de sustancias análogas. Se dan las gráficas correspondientes a estos casos

En un nuevo capítulo, el XV, CAVANAGH, COULSON y DE VRIES describen el nuevo agrupamiento instrumental requerido (cromatógrafo de gases, columna y horno de microcombustión; fuente de suministro para el cromatógrafo; culómetro o culombímetro; célula de valoración). Dan cuenta del diseño y disposición de las modificaciones introducidas, sobre todo de las referentes a la célula de valoración a la que los autores dan gran importancia para la eficacia del método.

Otro trabajo sobre cromatografía de gases era presentado por JOHNS, que lo dedica a aditivos en alimentos y que en el libro que comentamos constituye el capítulo XVI. Junto al hecho de que el método es a la vez de separación y valoración y que la muestra requerida es siempre pequeña JOHNS destaca la alta sensibilidad del mismo, en especial con los nuevos detectores de ionización que permiten valorar aditivos en el rango de las partes por millón, en el análisis de rutina, y aún en el de las partes por billón si está en manos de un buen analista. Describen el fundamento del detector de ionización por llama (mechero, circuito electrónico para recepción de las elevadas impedancias desarrolladas y registrador potenciométrico). El autor que es de la *Beckman Instruments, Inc.*, aprovecha la ocasión para mostrar algunos cromatogramas obtenidos con el «*Megachrom*», cromatógrafo para escala preparativa, y la posibilidad de obtener fracciones de suficiente cuantía para la identificación por infrarrojo.

La cuarta parte del libro, distribuida en tres capítulos (XVII, XVIII y XIX) se llama de procedimientos analíticos y es en realidad heterogénea. El XVII se refiere a las condiciones que debe reunir un laboratorio destinado a la valoración de residuos de aditivos en general tanto en lo referente a su localización como al material e instrumental requerido haciendo un comentario a cada uno de los tipos de aparatos aconsejables y dando los intervalos de precios para cada uno de ellos.

El Capítulo XVIII recoge unos cuantos procedimientos analíticos para diversos y característicos aditivos en alimentos (detergentes aniónicos en albúmina de huevo deshidratada, metilcelulosas en salsas, quinina en aguas tónicas, compuestos polioxi-etilénicos en helados, ácido giberílico en malta y cerveza, etc., etc.).

Por último el Capítulo XIX se refiere a aquellos aditivos que pueden incorporarse a los alimentos por el contacto con los envases. Realmente se ocupa más bien de la necesidad de que los envases reúnan ciertas características y, como ejemplo, recoge las especificaciones sobre el polipropileno y pruebas cuali y cuantitativas a que debe ser sometido. Comentan luego las pruebas de extracción a que deben ser sometidos los envases lo que ya se dijo en capítulos anteriores sobre el caso de envases barnizados. Se entretienen en la descripción de las pruebas objetivas a que deben someterse los envases de celofán de acuerdo a *The Food and Drug Administration*. Otros muchos casos podrían haber sido objeto de comentario pero realmente sólo se ha pretendido plantear la cuestión.

La sencillez de exposición y el que muchas veces se trate de comunicaciones en las que se comentan los fundamentos de las cuestiones a nivel medio o in-

cluso elemental es consecuencia de la heterogeneidad de los asistentes al *Symposium* y por la necesidad de hacerlas asequibles a los de menor formación.

A cada capítulo siguen unas referencias bibliográficas que complementan su interés. En resumen, por su contenido, es una buena obra para cualquier biblioteca especializada en Tecnología de Alimentos.

En cuanto a su presentación ofrece el buen papel, magnífica tipografía y demás excelentes características ya familiares en todas las publicaciones de la Editorial *Interscience Publishers*.

G. Guzmán