



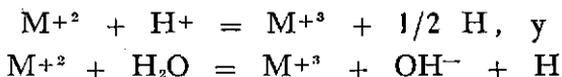
# Contribución al estudio polarográfico de las tierras raras

POR EL

DR. JOSE ALMAGRO HUERTAS

## INTRODUCCION

Debido a que las tierras raras presentan un potencial de reducción negativo elevado en disolución acuosa, ha sido muy difícil, hasta ahora, estudiar el mecanismo de esta reducción en el electrodo de gotas. A esta dificultad se ha sumado también la posibilidad de reacciones entre los iones de estos elementos con el ión hidrógeno (en cuya presencia es necesario estudiar en polarografía estos elementos), y aun con el agua,



Por este motivo se ha buscado últimamente realizar el estudio de estos iones en medios no acuosos, pretendiendo también encontrar un método polarográfico directo para el análisis de los mismos.

Nosotros siguiendo los estudios ya realizados en este laboratorio sobre el mecanismo de reducción polarográfica de los iones de las tierras raras en medios hidroalcohólicos (1) (2), efectuamos un trabajo detallado sobre la reducción de los iones,  $La^{+3}$ ,  $Ce^{+3}$ ,  $Pr^{+3}$ ,  $Sm^{+3}$ ,  $Eu^{+3}$ ,  $Dy^{+3}$  e  $Yb^{+3}$ , en mezclas agua-alcohol etílico con el fin de contribuir en lo posible al esclarecimiento del mecanismo de su reducción en el electrodo de gotas.

Se utiliza, además de la polarografía clásica, la polarografía derivativa y la microcoulombimetría, y se procura aportar en todo momento valores que sean útiles para la determinación analítica de estos elementos.



## ANTECEDENTES DEL ESTUDIO POLAROGRAFICO DE TIERRAS RARAS

El primer trabajo sobre el comportamiento polarográfico de tierras raras fue realizado por NODDACK y BRUCKL (3) que encontraron, para la reducción en el electrodo de gotas de todos los iones de tierras raras, dos ondas que se interpretaron como una reducción en dos etapas. Estos autores utilizaron disoluciones 0,01 M de sulfato de las tierras raras sin electrolito soporte. Los valores obtenidos por estos autores se encuentran en la tabla I.

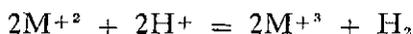
KOLTHOFF y LINGANE (4) pensaron que la primera onda debía ser la reducción del  $H^+$  y la segunda la reducción del ión  $M^{+3}$  de las tierras raras.

En estudios polarográficos posteriores, diversos autores han encontrado para una serie de elementos, Pr, Nd, Sm, Gd, e Yb que, en condiciones rigurosamente polarográficas aparece una sola onda debida a la reducción en una sola etapa del ión  $M^{+3}$  (5) y (6).

El Sm, Eu e Yb presentan el estado  $M^{+2}$  mas estable que los restantes elementos de las tierras raras, sin embargo sólo el europio presenta una onda perfectamente definida a un potencial bajo ( $-0,671$  volt. vs. S.C.E.) que ha servido para apoyar la hipótesis de una reducción en dos etapas a partir del ión  $Eu^{+3}$  (7). La segunda onda no ha sido estudiada más detalladamente después del trabajo de NODDACK y BRUCKL.

A. TIMNICK y G. GLOCKLER (8) han encontrado para la reducción del  $Sm^{+3}$  en  $ClLi$  0,1 M dos ondas cuyos potenciales de onda media y condiciones experimentales se señalan en la tabla II.

En todos los casos la segunda onda está mal definida, y como se observa en la tabla II a es siempre de menor altura que la primera, o a lo sumo igual. Esto demuestra la inseguridad de asignar dos ondas a la reducción de  $Sm^{+3}$ . A pH más ácidos (tabla II b) se observa que aparece una sola onda. Los autores que tratan este problema aseguran que la estabilidad del ión  $M^{+2}$  de las tierras raras es menos estable en presencia de mayor concentración de  $H^+$  debido a la reacción



El  $Yb^{+3}$  ha sido estudiado polarográficamente en disoluciones muy débilmente ácidas (7) en disoluciones fondo cloruro amónico, utilizando una onda que aparece al potencial  $-1,415$  volt. vs. S.C.E. para la determinación analítica de este elemento.

A. PURUSHOTTAM y BH. S. V. RAGHAVA RAO (9) afirman que la reducción de los iones  $M^{+3}$  de los elementos Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, y Dy tiene lugar en dos etapas produciendo dos ondas polarográficas. El estudio mediante la ecuación de ILKOVIC no apoya la afirmación de estos autores.

Recientemente en un estudio sobre La y Ce realizado en el laboratorio donde se ha desarrollado la presente tesis, se ha demostrado, que los iones  $M^{+3}$  de estos elementos se reducen en el electrodo de gotas y en disoluciones tanto acuosas como hidro-alcohólicas en una sola etapa. El rango de concentraciones estudiado ha sido de 1 a  $3 \cdot 10^{-3}$  M en disoluciones moderadamente ácidas. Por métodos microcoulombimétricos se comprobó que eran tres los electrones que intervenían en la reducción que daba lugar a la única onda polarográfica. En el referido estudio también se utiliza la polarografía con corriente alterna como un método auxiliar en el estudio del mecanismo de los citados elementos, si bien se demostró también que no eran éstos los métodos más adecuados (1) (2).

I. M. KOLTHOFF y J. F. COETZEE (10) han estudiado polarográficamente en acetonitrilo, entre otros iones, el Eu, Yb, Sm, Y, La, Pr, Nd y Gd, comprobando que los dos primeros presentan dos ondas mientras que los restantes presentan una sola. Los potenciales se encuentran desplazados hacia valores más positivos que en disolución acuosa según el efecto previsto por la influencia del disolvente (11).

Ha sido estudiada la relación entre el comportamiento polarográfico y la configuración electrónica de las tierras raras por D. U. N. SARNA y BH. S. V. RAGHAVA RAO (12).

Otros trabajos sobre polarografía de tierras raras han sido realizados por S. I. YAKUBRON y N. A. KOSTROMINA (13) y H. HAMAGAUCHI, J. HASHIMOTO e Y. NARUSAWA (14).

TABLA I

Potenciales de reducción de iones Sc, Y, La y elementos de las tierras raras.  
Soluciones de sulfatos 0,01 M sin electrólito soporte.

Ion	N.º At.	Potencial de reducción vs. S.C.E.	
		1.ª onda	2.ª onda
Sc <sup>+3</sup>	21	-1,63 volt.	-1,79 volt.
Y <sup>+3</sup>	39	-1,80	-1,88
La <sup>+3</sup>	57	-1,94	-2,04
Ce <sup>+3</sup>	58	-1,91	-2,01
Pr <sup>+3</sup>	59	-1,88	-1,99
Nd <sup>+3</sup>	60	-1,87	-1,96
Sm <sup>+3</sup>	62	-1,72	-2,01
Eu <sup>+3</sup>	63	-1,71	-2,51
Gd <sup>+3</sup>	64	-1,81	-1,96
Tb <sup>+3</sup>	65	-1,83	-1,93
Dy <sup>+3</sup>	66	-1,80	-1,91
Ho <sup>+3</sup>	67	-1,79	-1,89
Er <sup>+3</sup>	68	-1,77	-1,88
Tm <sup>+3</sup>	69	-1,77	-1,85
Yb <sup>+3</sup>	70	-1,43	-2,01
Lu <sup>+3</sup>	71	-1,76	-1,82

TABLA IIa

Sulfato de Sm, ClLi 0,1 M, Gelatina 0,01 %, E<sub>1/2</sub> vs. S.C.E.

Conc. Sm <sup>+3</sup>	pH	I <sub>d</sub> 1.ª etapa	I <sub>d</sub> 2.ª etapa	E <sub>1/2</sub> 1.ª et.	E <sub>1/2</sub> 2.ª et.
20	—	113,1	17,1	-1,85	-2,07
10	4,0	55,9	15,2	-1,80	-1,97
5	4,4	28,4	15,4	-1,77	-1,92
2	4,8	10,7	Máx.	-1,73.	Máx

TABLA IIb

Sulfato de Sm, E<sub>1/2</sub> vs. S.C.E., ClLi 0, 1M, Gelatina 0,01 %

Ac sulfúrico 0,001 N, t = 3,074 m<sup>2/3</sup>t<sup>1/6</sup> = 1,760

Conc. Sm <sup>+3</sup>	pH	I <sub>d</sub>	E <sub>1/2</sub>
8	3,1	50,1	-1,82
4	3,1	25,3	-1,81
2	3,1	12,6	-1,79
1	3,0	6,5	-1,80
0,5	3,2	3,0	-1,80

## TÉCNICAS

## I. Polarografía

El estudio de las curvas corriente-voltaje de una sustancia que se reduce en el electrodo de gotas de Hg en presencia de una cantidad superior, cincuenta veces al menos, de un electrolito inerte se conoce con el nombre de Polarografía.

El potencial de onda media es característico de cada sustancia, a unas condiciones dadas y viene relacionado en la ecuación polarográfica por

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Dicho potencial está influido por la constante dieléctrica del medio, por la naturaleza del electrolito soporte que puede dar lugar a complejos con los iones en estudio y la fuerza iónica del medio. Si la reducción ocurre irreversiblemente además pueden influir, la temperatura, la concentración y en algunos casos el pH. La altura de onda es proporcional a la concentración si se consideran constante el flujo de mercurio la temperatura, la constante de difusión y aquellas variables que afectan a las anteriores (altura de mercurio, diámetro del capilar, viscosidad, fuerza iónica, etc.).

La ecuación de ILKOVIC expresa de una forma matemática las anteriores relaciones

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

donde  $i$  está expresado en  $\mu A$ ,  $D$  en  $cm^2/seg$ ,  $C$  en milimoles,  $t$  en segundos,  $m$  en miligramos y  $n$ , número de electrones.

Es de gran valor analítico el conocimiento de la «constante de la corriente de difusión»

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

La utilidad de esta constante, que puede ser reproducida en  $\pm 5\%$ , se debe a que permite comparar ondas obtenidas con diferentes capilares o con el mismo capilar y a diferentes presiones de mercurio, lo que hace que cualquier analista que conozca esta constante pueda determinar una sustancia conociendo únicamente la corriente de difusión y los valo-

res de «m» y «t» de su sistema de trabajo. Nosotros hemos medido las alturas de onda por el procedimiento de las tangentes, que proporciona gráficamente una corrección para la corriente residual. El potencial de onda media se ha medido mediante las curvas de Tomes (que es la representación de E frente a  $\log. \frac{i}{i_d - i}$ ) y al mismo tiempo se han utilizado dichas curvas para decidir si el proceso era reversible o no, según que la pendiente de aquellas fuese o no la teórica.

El potencial de onda media medido por este procedimiento es sólo aproximado, ya que utiliza el registro directo del polarógrafo que suele modificar siempre el potencial de onda media. El potencial de onda media queda también modificado por este procedimiento, debido a que en nuestro caso tenemos una gran caída de tensión dentro de la célula por la gran resistencia del electrolito. Para conseguir un  $E_{1/2}$  más próximo al verdadero es necesario restar al obtenido por las curvas de Tomes el valor  $iR$ , en el que «i» es la corriente en el punto medio de la curva polarográfica en  $\mu A$  y «R» la resistencia de la célula en ohmios.

#### *Efecto de la temperatura sobre las ondas polarográficas*

Si expresamos la ecuación de ILKOVIC en la forma  $i_d = K \cdot D^{1/2} (m^{2/3} \cdot t^{1/6})$ , y derivamos respecto a la temperatura obtenemos

$$\begin{aligned} 1/i_d \cdot di_d/dT &= 1/K \cdot dK/dT + 1/2D \cdot dD/dT + \\ &+ 1/m^{2/3} \cdot t^{1/6} \times d(m^{2/3} \cdot t^{1/6})/dT \end{aligned}$$

y sumando los valores correspondientes a cada uno de los términos del segundo miembro de la ecuación, encontramos un valor para la variación de la altura de onda con la temperatura de 1,36 % por °C. Hasta un valor de 2 % por °C se puede considerar propio de un proceso controlado por difusión, y si el valor es mayor indica la existencia de un fenómeno cinético que en algunos casos puede alcanzar el efecto del 80 % por °C.

La temperatura también influye en los potenciales de onda media de un proceso irreversible que da una variación positiva y del orden de varios milivoltios por grado. Para un proceso reversible la variación no debe ser superior a un milivoltio por grado aproximadamente.

#### *Efecto de la variación de la presión de mercurio*

La relación que existe entre la corriente de difusión y la presión de mercurio viene dada, a partir de la ecuación de ILKOVIC, por

$$i_d / h_{\text{efec}}^{1/2} = K$$

de donde se deduce que la corriente de difusión es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de la reserva de mercurio para un proceso regido por difusión, pues si la corriente es cinética su valor es independiente de  $h_{\text{efec}}$ ;  $h_{\text{efec}}$ , es la presión efectiva, que es la presión medida directamente menos la presión de retroceso debida a la tensión superficial del mercurio.

### *Curvas debidas a procesos de difusión*

En los estudios polarográficos, pueden distinguirse diversos tipos de ondas intensidad de corriente-voltaje.

Cuando en un experimento se han suprimido los fenómenos de migración (por efecto de la gran concentración del electrólito fondo) y convección (evitando la agitación, vibraciones y gradientes de temperatura dentro de la célula polarográfica), y los iones se aproximan al electrodo debido únicamente al gradiente de concentración entre éste y la disolución, y no existe fenómeno secundario alguno, se dice que el proceso viene regido por difusión. La ecuación de la onda polarográfica y la ecuación de ILKOVIC están calculadas para estas condiciones.

En los estudios polarográficos aparecen también ondas debidas a procesos en los que intervienen alguna reacción química anterior a la reducción, a la adsorción sobre el electrodo de sustancias que intervienen en la reacción electroquímica o a la reducción catalítica del hidrógeno.

Para asegurarnos de que un proceso viene regido por difusión se observan una serie de precauciones (tiempo de goteo superior a 1,5 segundos, valor de  $t^{1/6}/m^{1/3}$  superior a 0,6) (15), o bien se comprueba si la curva satisface una serie de requisitos.

En los procesos regidos por difusión el valor de la corriente límite es proporcional a la raíz cuadrada de la presión efectiva de la columna de mercurio; de aquí que una gráfica,  $\log h_{\text{efec}}$  frente a  $\log i_d$ , da una pendiente 0,5. Si se tratara de una corriente cinética o catalítica el valor de  $i_d$  sería independiente de la altura de mercurio. Una corriente regida por difusión se reconoce también por el efecto de la temperatura sobre la corriente.

Una corriente catalítica se puede reconocer por la disminución de  $i_d/C$  frente a  $C$ , y porque sufre una gran variación con el pH. Según hemos visto también por el efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión.

La altura de una onda de adsorción es independiente de la concentración, aunque es proporcional a la altura de mercurio (16).

### Criterios de reversibilidad

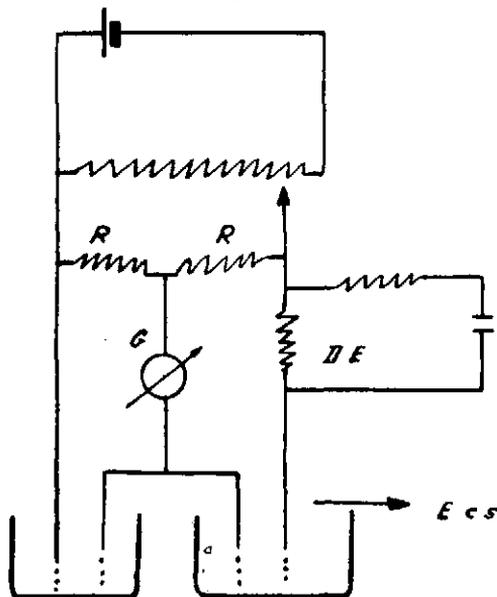
Un criterio muy usado es el que proporciona la pendiente de las líneas de Tames, que es  $0,0591/n$  si el proceso es reversible. Si el proceso es irreversible la pendiente es superior a la de un proceso reversible en que intervienen el mismo número de electrones (17)

La variación del potencial de onda media con la concentración es una prueba de irreversibilidad. La inversa no es cierta. También, la variación del potencial de onda media con la temperatura, o con el tiempo de go-teo, es un signo de irreversibilidad (1) (2).

Existen otros métodos no utilizados en este trabajo consistentes en la coincidencia de los potenciales de onda media anódica y catódica para el mismo elemento, por los parámetros cinéticos (18), y métodos oscilográficos (19).

### II. Polarografía derivativa

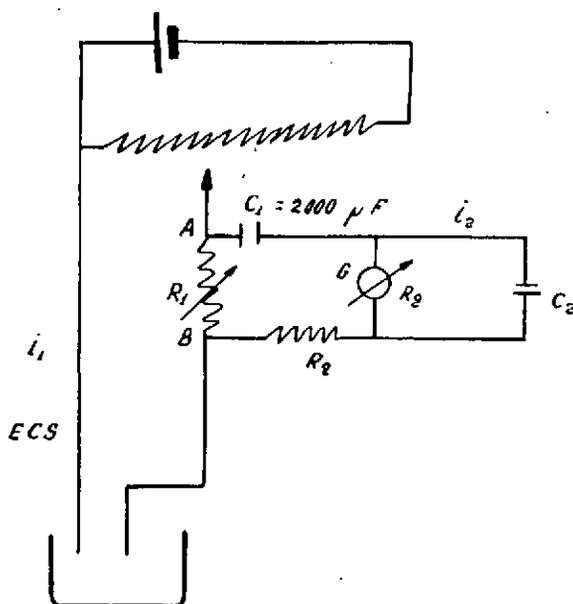
La polarografía clásica permite el estudio de dos curvas simultáneamente con tal de que los potenciales de onda media difieran en  $0,2$  volt. Se ha podido comprobar que el estudio de la curva diferencial de la anterior ( $di/dV$ ), que presenta un máximo que coincide aproximadamente con el  $E_{1/2}$ , permite la detección de dos sustancias cuyos potenciales de



onda media estén más próximos de 0,2 volt. Este método ha sido aplicado especialmente al estudio de los iones alcalinos y alcalino-térreos, ya que por su alto potencial de reducción dan ondas muy cerca de la salida de la disolución fondo.

El primer estudio de esta naturaleza se debe a HEYROVSKY (20) (21) quien lo realizaba de un modo gráfico y mediante cálculo posterior. Posteriormente el mismo investigador introdujo un circuito con el que se conseguía directamente la curva de campana característica de este método.

En dicho circuito se usan dos células que implican la dificultad de utilizar dos electrodos que deben ser exactamente iguales, por lo que con este circuito no se han podido conseguir buenos resultados. Posteriormente DELAHAY (22) ha introducido uno nuevo que evita las anteriores dificultades utilizando una sola célula.



En este circuito se ha de cumplir siempre que  $(R_1 + R_2 + R_g) C_1 = t$ , para proporcionar el suficiente amortiguamiento a las oscilaciones del galvanómetro. La corriente  $i_2$  que atraviesa el galvanómetro  $G$  viene dada por  $i_2 = C_1 \cdot dE_1/dt \cdot (1 - E^{-t/RC_1})$ , donde  $R = R_1 + R_2 + R_g$  y  $E_1$  es la fuerza electromotriz entre  $A$  y  $B$ .

En primera aproximación  $E_1 = R_1 i_1$ , siendo  $i_1$  la corriente que atraviesa la célula polarográfica, de donde

$$i_2 = C_1 \cdot R_1 \cdot di_1/dt. (1 - E^{-t/RC_1})$$

$i_2$  representa la pendiente de la tangente a la curva polarográfica con tal que el potencial aplicado a la célula sea una función lineal del tiempo. Con el fin de conseguirlo se utiliza un motor síncrono. El interés analítico del método reside en que  $i_2$  (corriente en el potencial de pico) sea proporcional a la concentración de la especie que se reduce. En realidad el error es inferior a 0,01, suficiente para la práctica en análisis. J. HEYROVSKY y J. FOREJT (23), han utilizado un circuito análogo al de DELAHAY.

La ecuación de la onda de campana obtenida por polarografía derivativa viene expresada por

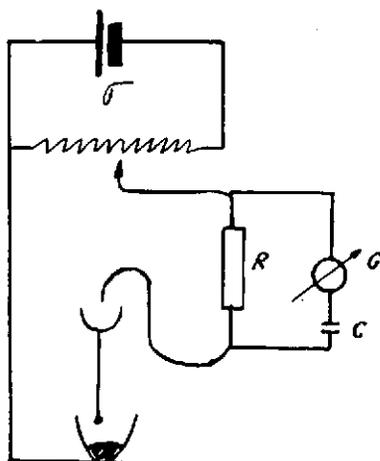
$$i_{\max} = - 9,75 \cdot n \cdot C_1 \cdot R_1 \cdot I_d \cdot dE/dt$$

que finalmente adquiere la forma

$$i_{\max} = (9,75 \cdot n \cdot C_1 \cdot R_1 \cdot i_d / 1 + 9,75 \cdot n \cdot i_d \cdot R_c) \cdot dE_a / dt$$

donde  $E_a$  es la fuerza electromotriz total en voltios que se mide con el potenciómetro,  $E$  es el potencial del electrodo de gotas,  $t$  segundos,  $C_1$  en faradios,  $i_d$  viene en el numerador en  $\mu A$  y en el denominador en  $A$ ,  $R$  en ohmios e  $i_{\max}$  en  $\mu A$ .

Del aspecto teórico de la polarografía derivativa se han ocupado un gran número de investigadores (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31).



$$R = 300 \Omega$$

$$C = 3000 \mu F$$

### III. Microculombimetría

El cálculo del número de electrones, que intervienen en una reacción sobre el electrodo de gotas, puede realizarse a partir de la ecuación de ILKOVIC, o mediante la pendiente de la líneas de TOMEŠ. Cuando se utiliza la ecuación de ILKOVIC es preciso conocer el coeficiente de difusión del ión que se investiga, lo cual no siempre ocurre.

La pendiente de las líneas de TOMEŠ sólo puede utilizarse para este fin cuando el proceso es reversible, es decir, cuando se puede aplicar la ecuación de NERST al proceso electroquímico, ya que cuando el proceso es irreversible la pendiente puede coincidir con la correspondiente a un proceso de menor número de electrones, es decir, la pendiente se hace mayor de la teórica.

Los métodos microculombimétricos permiten obtener directamente el número de electrones a partir de la medida de la corriente de difusión.

La técnica consiste en someter a la reducción electroquímica a potencial fijo, situado en los correspondientes a la corriente de difusión de un volumen pequeño de la solución a estudiar. Después se estudia la disminución de la corriente de difusión a distintos intervalos de tiempo.

Se han utilizado diversos métodos, destacando el método de T. DE VRIES y J. L. KROON (32) que consiste en comparar el descenso de la corriente de difusión de la sustancia problema con el descenso de una sustancia que se conoce el número de electrones que intervienen en la reducción u oxidación; otro método se debe a S. L. BOGANS y otros (33) que utiliza un integrador de corriente para conocer la cantidad de corriente que ha intervenido en la reducción electroquímica.

El método por nosotros utilizado se debe a G. A. GILBERT y E. K. RIDEAL (34) y MEITES y colaboradores (33) que utilizan una sola célula y se conoce el número de electrones midiendo la propia variación de la corriente de difusión, para cada intervalo de tiempo de reducción a potencial constante. El punto de partida es la ecuación de decrecimiento de la concentración de una sustancia que se reduce en el electrodo de gotas bajo la influencia de la difusión

$$dC/dT = - K_2 \cdot h/n \cdot v \cdot F$$

donde C es la concentración en mol/lit.; V, el volumen en lit.;  $K_2$ , corriente de difusión en amperios, correspondiente a la altura de onda de 1 cm.;  $C = K_1 \cdot h$ , donde  $K_1$  es la concentración de sustancia reducible que se requiere para tener una onda de altura un centímetro. Finalmente adquiere la forma

$$\Delta \log i_d / T = - 4,403 \cdot 10^{-6} \cdot i_d / V.n.C.$$

donde  $i_d$  está dada en microamperios, T en segundos, V en mililitros y C en milimoles por litro.

Es conveniente obtener varios valores a distintos intervalos de tiempo, cada quince minutos por ejemplo, y luego una gráfica  $\log i_d$  frente al tiempo, de cuya pendiente aplicada a la fórmula anterior se calcula el valor de «n».

En nuestro caso no podemos reducir la concentración de la disolución durante mucho tiempo debido a que también se reduce el  $H^+$  y no se pueden obtener resultados seguros por debajo de una cierta concentración de iones hidrógeno.

#### IV. Aparatos

*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.

*Polarógrafo* —Los polarogramas que incluyen este trabajo se han obtenido con un polarógrafo Radiometer, modelo PO4, de inscripción directa, que constituye un aparato de montaje sólido y de gran precisión.

El amplificador del PO4 corresponde a un tipo convencional de amplificador de corriente alterna con acoplos intervalvulares RC que, dotado de una fuerte realimentación se logra una gran estabilidad del factor de amplificación. Como en todos los amplificadores de la casa Radiometer las tensiones continuas a medir, derivadas de la resistencia de carga del circuito polarográfico son transformadas en corrientes pulsantes por medio de un vibrador entretenido eléctricamente por un circuito de corriente alterna a 20 volt. El circuito de conmutación dotado de los correspondientes filtros y pantalla magnética, lleva una vez a la rejilla de entrada del amplificador la tensión obtenida por el paso de corriente en la resistencia de carga en el circuito polarográfico y la tensión de compensación que permite trasladar el origen de la onda polarográfica al cero del registro. El control de sensibilidad está formado por un divisor de tensión en la propia resistencia de carga, y así mismo igual circuito corresponde al

compensador de la corriente de difusión. Todo esto exige que para lograr una perfecta exactitud y reproductibilidad de las medidas las resistencias del divisor sean taradas con un error del 0,1 %. Este tarado nos permite leer corrientes a plena escala de la carta del registro desde 0,02 a 200 mA.

Los controles de damping son similares a los del modelo PO3 ya descrito.

El PO4 está diseñado para utilizar exclusivamente como corriente la tensión alterna de la red, es decir, se suprime la batería de 6 V, que se utilizaba anteriormente para las tensiones de polarización del electrodo y las corrientes de compensación. Esto exige una fuente de corriente continua totalmente estabilizada. El estabilizador es del tipo electrónico a rejilla controlada sobre una tensión patrón obtenida de una lámpara estabilizadora de Neon del tipo 85A2 Philips.

De esta fuente se obtiene además de las tensiones de los circuitos de placa y rejillas del amplificador las tensiones de polarización del electrodo. Para evitar la superposición de corrientes alternas parásitas en los circuitos, los filamentos de la primera lámpara del amplificador se alimenta en corriente continua obtenida de un rectificador doble onda.

El mecanismo de registro es del tipo servomecanismo y es un potenciómetro registrador al cual un servo motor obliga a buscar en el circuito potenciométrico una tensión igual a la que estamos midiendo. Cuando este equilibrio no está encontrado obliga al cursor del potenciómetro a desplazarse en uno u otro sentido. En registros de fenómenos lentos la robustez del sistema inscriptor hace despreciables los errores de rozamiento de la plumilla inscriptora sobre la carta de registro.

El circuito derivativo es un montaje eléctrico clásico que permite por un circuito RC obtener la curva derivada de una dada.

*Medidor de 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  $\pm 0,05^\circ \text{C}$ .

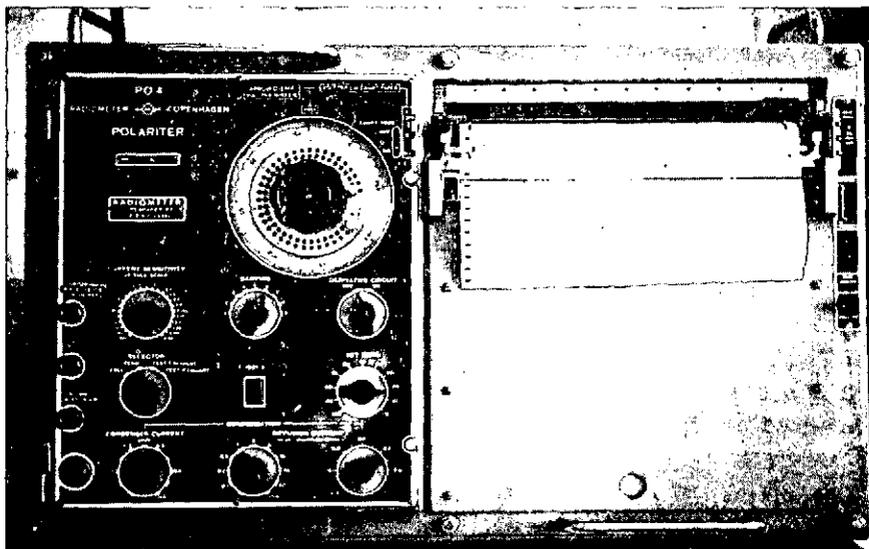


Fig. 1.—Polarógrafo

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

### I. Equipo de trabajo

Se utilizó una célula de tipo convencional, en forma de tubo de ensayo ancho y corto. La célula estaba cerrada herméticamente por un tapón de goma con los orificios necesarios para el paso del capilar, el puente del electrodo de calomelanos, termómetro y dos tubos para la entrada y salida de gas inerte.

El capilar de la casa Radiometer es de una longitud de 15 cm., y de diámetro 0,0193 milímetros.

Las características de flujo, tiempo de goteo, etc., para distintas alturas de mercurio y distintas disoluciones se dan en la tabla III.

## II. Reactivos

*Mercurio.*—Se ha utilizado un mercurio puro sometido a dos destilaciones al vacío y una purificación posterior electrolítica, según detallan en trabajos anteriores de este laboratorio. En general consiste en pasar el mercurio 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.*—El  $\text{Cl}_3\text{La}$  y el  $\text{Cl}_3\text{Ce}$  procedían de la casa Merck p.a.

Los cloruros de Sm, Eu, Dy e Yb se obtuvieron por nosotros a partir de óxidos purísimos, fabricados por el Dr. W. FRANKE (Frankfurt an Main), tratándolos con ácido clorhídrico Merck p.a.

El cloruro de disprosio lo obtuvimos a partir de un bromato (99.9 %), pasando primero a hidróxido con amoníaco Merck p.a. y posteriormente, como los anteriores, a cloruro.

La sal de praseodimio utilizada fue un sulfato, espectroscópicamente puro, procedente de Frankfurt, fabricado por el Dr. W. Franke.

El  $\text{LiOH}$  era de la casa Judex Chemicals.

El  $\text{ClLi}$  procedía de la casa Merck p.a.

*Gelatina.*—Las soluciones preparadas fueron al 1 % y 0,1 %, con gelatina procedente de la casa G. Grubler y Co.

*Alcohol.*—Se han utilizado alcoholes absolutos de las casas Probus y Rieser, sometidos a destilación sobre  $\text{OCa}$  por dos veces a temperatura constante.

*Nitrógeno.*—El nitrógeno que hacíamos burbujear a través de la célula para la eliminación del  $\text{O}_2$  procedía de una botella industrial, el cual lo sometíamos a un tren de purificación, haciéndolo pasar por cobre en una solución amoniacal y por ácido sulfúrico concentrado. Se secaba haciéndolo pasar por una torre, conteniendo óxido de cal, y finalmente por un frasco lavador que contenía una solución de  $\text{ClLi}$  en alcohol al 25 %, 50 % y 75 %, según la disolución que se estuviera estudiando

## III. Procedimientos experimentales de trabajo

Se han preparado disoluciones de  $\text{ClLi}$  1 M, 2 M, y 10 M con el fin de diluir fácilmente a concentraciones 0,1 M, 0,5 M y 1 M, al preparar las disoluciones a polarografiar.

TABLA III

Disolución fondo	Potencial V	Alt. Hg cm.	Tiempo goteo	m mg/sg	mt mg	m <sup>2/3</sup> t <sup>1/6</sup>	Presión retroceso	H <sub>corr</sub>	m/H <sub>corr</sub>	t <sup>1/6</sup> /m <sup>1/3</sup>
CiLi 0,1M, gelt. 0,01 %	-2,00	30	3,16	1,188	3,755	1,358	2,000	28,00	0,0424	1.143
BrN(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 0,1 M gelat. 0,01 %	»	30	2,75	1,358	3,736	1,450	2,000	28,00	0,0485	1.068
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 25 %	»	30	3,02	1,406	4,246	1,507	1,915	28,09	0,0504	1,072
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 50 %	»	30	3,69	1,462	5,395	1,599	1,769	28,23	0,0517	1,094
» » »	»	25	4,37	1,184	5,176	1,429	1,793	23,20	0,0510	1,207
» » »	»	35	3,04	1,632	4,961	1,666	1,819	33,18	0,0491	1,021
» » »	»	40	2,66	1,937	5,151	1,827	1,796	38,20	0,0507	0,943
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 75 %	»	30	3,76	1,487	5,592	1,622	1,748	28,25	0,0526	1,092
CiLi 0,5 M, Gelat. 0,01 %	»	30	2,59	1,399	3,625	1,464	2,019	27,98	0,0500	1.047
CiLi 1 M, Gelat. 0,01 %	»	30	2,60	1,409	3,664	1,472	2,011	27,99	0,0503	1.045
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 25 %, gelat. 0,02 %	-2,10	30	2,79	1,878	5,240	1,804	1,785	28,215	0,0665	0,961
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 50 %, gelt. 0,02 %	-2,10	30	2,85	1,649	4,700	1,660	1,851	28,149	0,0585	1,007
» » »	»	25	3,40	1,519	5,165	1,593	1,808	23,192	0,0655	1,074
» » »	»	35	2,40	2,141	5,140	1,920	1,793	33,207	0,0644	0,897
» » »	4	40	2,10	2,803	5,887	2,246	1,718	38,282	0,0732	0,802
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 75 %, gelat. 0,02 %	»	30	3,19	1,692	5,400	1,720	1,768	28,232	0,0599	1,017
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 50 % gelat. 0,01 %	-2,00	30	3,29	1,621	5,335	1,336	1,797	28,203	0,0574	1,024
CiLi 0,1 M, Alch. Et. 25 %, gelat. 0,01 %	»	30	3,13	1,644	5,145	1,681	1,775	28,225	0,0582	1,037



Con el mismo fin se prepararon disoluciones de las tierras raras con una concentración  $10^{-2}$  M, para diluir a las distintas concentraciones utilizadas.

Para los estudios de variaciones de pH, utilizamos proporciones adecuadas de ClH y LiOH a concentración 0,1 M y 0,1 M respectivamente.

Las características físicas de algunas de las disoluciones utilizadas se expresan en la tabla siguiente:

	Peso esp.	Const. dieléctrica	Viscosidad
Agua-Alcoh. Et. 25 %	0,96176	68	1,997
Agua-Alcoh. Et. 50 %	0,91251	48	2,400
Agua-Alcoh. Et. 75 %	0,85383	36	1,893

Los valores de esta tabla están dados a 25° C y han sido tomado del *Handbook of Physic and Chemistry* (1945), excepto la constante dieléctrica que ha sido hacada en el *Physicalische-Chemische Tabeleu* (Landolt - Bornstein - Roth - Shel (1946).

La resistencia del circuito polarográfico es:

a)	en ClLi 0,1 M, gelatina 0,01 %	1.850 ohmios
b)	» » 0,5 M, » »	1.400 »
c)	» » 1 M, » »	1.250 »
d)	» » 0,1 M, alcohol etílico 25 %	2.100 »
e)	» » » » 50 %	2.800 »
f)	» » » » 75 %	3.600 »
g)	» » » » 25 % gelat. 0,01 %	1.800 »
h)	» » » » 50 % » »	2.700 »
i)	» » » » 25 % » 0,02 %	2.000 »
j)	» » » » 50 % » »	3.450 »
k)	» » » » 75 % » »	3.850 »

#### IV. Técnicas operatorias

*Polarografía.*—Los polarogramas, por inscripción directa, se han obtenido con la posición de damping en 6, el de corriente de compensación en cero y la sensibilidad en los valores 70, para La, Ce, Pr, y Dy, 50 para Sm y 30 para Eu e Yb.

Se han utilizado siempre 10 cc. de disolución en la célula, sobre la que se ha hecho pasar nitrógeno durante 30 minutos. La temperatura se ha mantenido siempre a 25° C salvo en los casos que ha interesado el estudio

de los polarogramas con la temperatura. La altura de la columna de Hg fue de 30 cm.

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

El tiempo de goteo se calculó midiendo el tiempo que tardaban en caer 10 gotas. Esta operación se repitió ocho veces y se obtuvo el valor medio, y dividiendo por diez, el tiempo de una gota. Para el cálculo de «m» se pesaron veinte gotas, repitiéndose tres veces la operación y obteniendo después el valor medio de las mismas.

El tiempo de goteo se midió con un cronómetro que aprecia décimas de segundo.

Todos los polarogramas se obtuvieron con una velocidad de barrido de 0,1 volt. por cm., excepto para las segundas ondas de Eu e Yb que aplicamos un barrido de 0,05 volt. por cm, y el mando B siempre en 4.

*Polarografía derivativa.*—Los polarogramas, por inscripción directa, se han obtenido con la posición de damping en 9, y la sensibilidad en los valores 20 para La, Ce, Pr y Dy, 15 para el Sm y 10 para Eu e Yb.

Los potenciales de pico se han calculao gráficamente, llevando la curva de campana, una vez copiada en papel vegetal, sobre un papel milimetrado. El valor de la altura de pico se ha medido primeramente en milímetros, pasándolos después a microamperios.

Para las segundas ondas de Eu e Yb, los polarogramas se obtuvieron con el mando A del polarógrafo en 0,05 volt. por cm., y el B en 4 todos los casos.

*Microculombimetría.*—Se ha utilizado la técnica de GILBERT y RIDEAL ya descrita. Se procuró utilizar el menor volumen posible de disolución, consiguiendo con la célula utilizada (fig. 2) emplear volúmenes sólo de 0,5 cc, para que las diferencias de altura de onda fueran grandes en el menor tiempo posible, debido a que tiene lugar al mismo tiempo la reducción del  $H^+$ , y es necesario la existencia de una mínima concentración del mismo para que los datos obtenidos de los polarogramas sean seguros.

Es preciso llevar un control exacto del tiempo de electrólisis, y tener gran precisión en todos los valores medidos, ya que pequeños errores en ello, proporciona desviaciones considerables en el resultado,

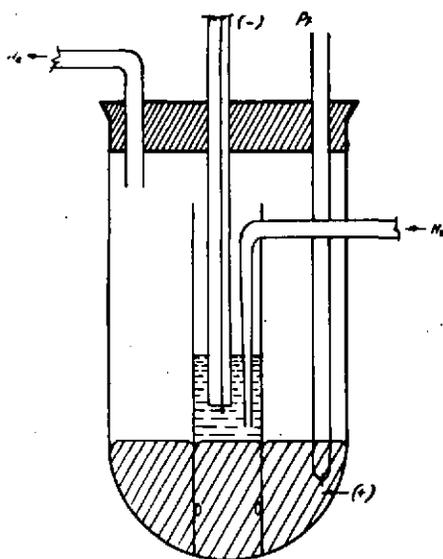


Fig-2

Fig. 2.—Célula microculombimétrica

## RESULTADOS

### POLAROGRAFIA

#### LANTANO

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %

Se han estudiado las concentraciones desde  $2 \cdot 10^{-3}$  a  $4 \cdot 10^{-3}$  M. Según se observa en las figuras la altura de onda crece aproximadamente lineal con la concentración, (figs. 3 y 4).

Las pendientes de las líneas de Tomes, oscilan ampliamente entre los valores teóricos que corresponden a la intervención de un electrón en la reducción, hasta la de tres electrones.

La relación  $i_d/C$  aumenta mucho al aumentar la concentración, lo que puede indicar un posible efecto cinético.

El valor de la constante de la corriente de difusión,  $I$ , es  $2,377 \pm 0,4$ , lo que indica una oscilación del 16 %, por lo que este valor no es muy exacto.

Un resumen de todos los valores obtenidos se encuentran en la tabla IV.

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %

Se estudia desde 0,8 a  $2,3 \cdot 10^{-3}$  M. El crecimiento de la altura de onda es lineal. La pendiente de las líneas de Tomes indica que cualquiera que sea el número de electrones que intervienen en la reducción del ión lantano, es un proceso muy irreversible (figs. 5 y 6).

El valor de  $i_d/C$  indica que es un proceso de difusión. El valor de  $I$ , es exacto sólo con un error del 10 %.

Un resumen de sus propiedades se puede ver en la Tabla V.

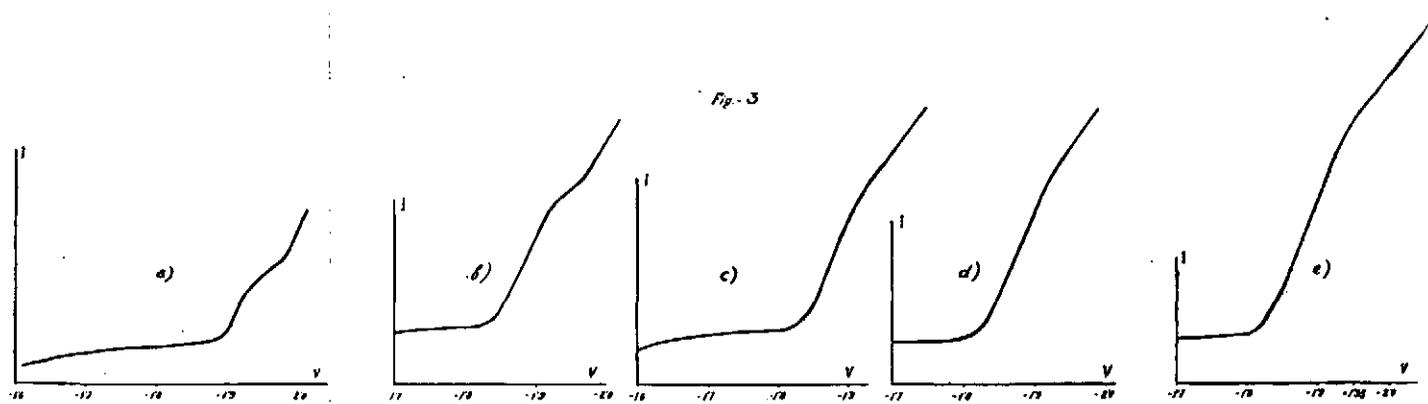


Fig. 3.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %. Conc.  $\text{La}^{+3}$   
 a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

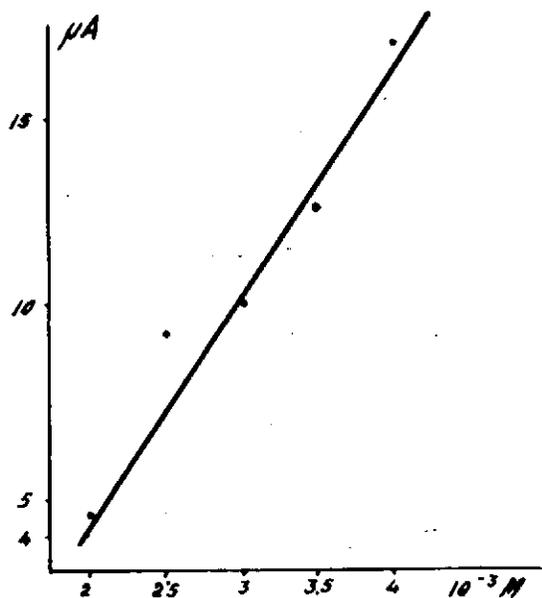


Fig.- 4

Fig. 4.—Gráfica de conc.  $La^{3+}$  frente a la altura de onda en  $\mu A$ .  
Disol. fondo  $ClLi$  0,1 M, alcohol etílico 25 %

TABLA IV

Disolución fondo  $ClLi$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %

Conc. $La^{3+}$ moles	Corriente dif $\mu A$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$2 \cdot 10^{-3}$	4,48	0,021	-1,912	2,24	1,486
$2,5 \cdot 10^{-3}$	9,24	0,040	-1,874	3,69	2,090
$3 \cdot 10^{-3}$	9,94	0,040	-1,868	3,31	2,198
$3,5 \cdot 10^{-3}$	12,60	0,054	-1,876	3,60	2,388
$4 \cdot 10^{-3}$	17,08	0,065	-1,888	4,27	2,833

Valor medio . . . . . -1,883  $\pm$  0,01, . . . . . 2,377  $\pm$  0,04



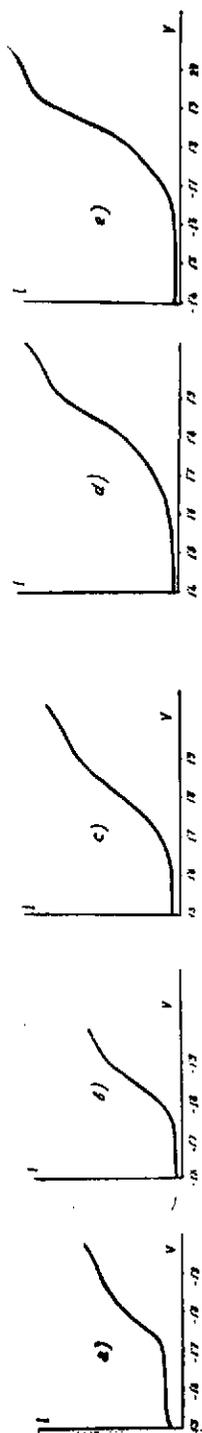


Fig. 5

Fig. 5.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M. Alcohol etílico 75 %  
 Conc.  $\text{La}^{+3}$ : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $2,3 \cdot 10^{-3}$  M.

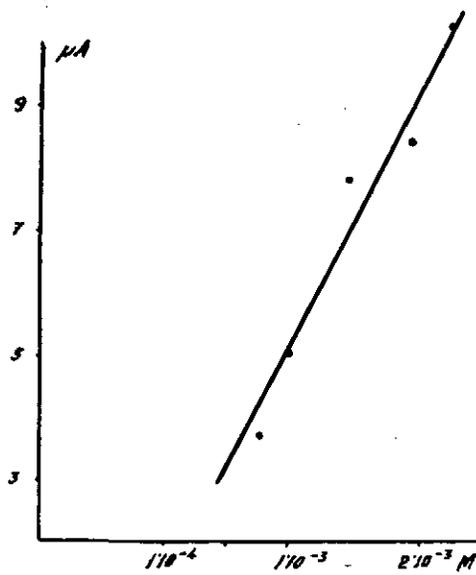


Fig. 6

Fig. 6.—Gráfica. Conc.  $\text{La}^{+3}$  frente a la altura de onda en  $\mu\text{A}$ .  
 Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %

TABLA V

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, pH = 3,02 ± 0,5

Conc. La <sup>3+</sup> moles	Corriente dif mA	Pendiente Lin. Tomes	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> / C	I
0,8 · 10 <sup>-3</sup>	3,64	0,051	-1,787	4,55	3,019
1 · 10 <sup>-3</sup>	5,04	0,080	-1,840	5,04	3,334
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,84	0,132	-1,799	5,22	3,468
2 · 10 <sup>-3</sup>	8,40	0,133	-1,820	4,20	2,787
2,3 · 10 <sup>-3</sup>	10,36	0,130	-1,840	4,50	2,988
Valor medio			-1,817 ± 0,03,	4,70 ± 0,5,	3,121 ± 0,34

## C E R I O

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %

Se ha estudiado la concentración 3 · 10<sup>-3</sup> M, dando un potencial de onda media de -1,858 volt. y una pendiente de la línea de Tomes de 0,066 (fig. 8).

Es muy difícil el estudio en esta disolución fondo.

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %

Se estudia desde 1 a 2,3 · 10<sup>-3</sup> M. La pendiente de las líneas de Tomes indican que el proceso es muy irreversible. La altura de onda y la concentración varían de un modo lineal en el rango estudiado (figs. 7 y 9). El valor de i<sub>d</sub>/C parece indicar que se trata de un proceso de difusión.

El valor de la constante de la corriente de difusión es exacto dentro de los límites de error teórico. El estudio se resume en la Tabla VI.

Fig. 7

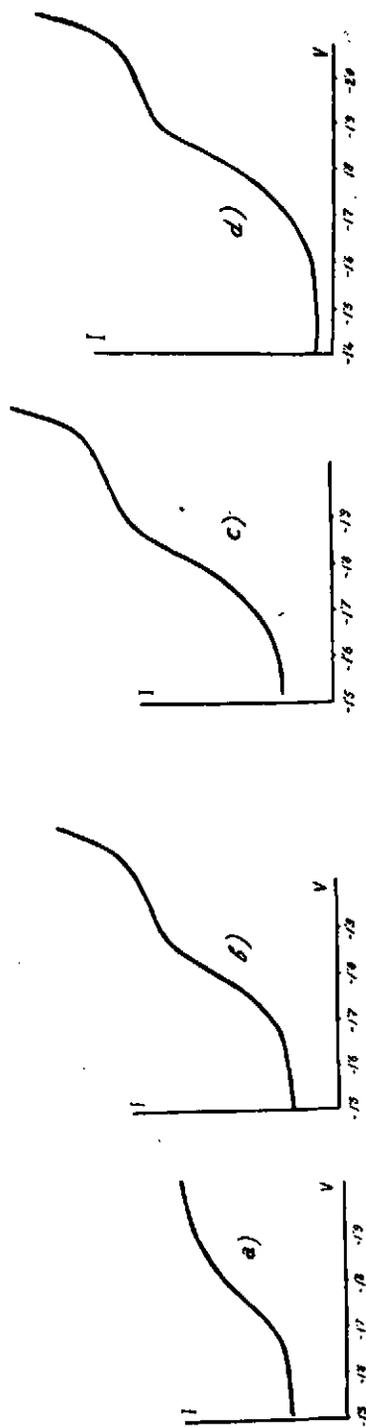


Fig. 7.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %.  
 Conc.  $\text{Ce}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$  M.

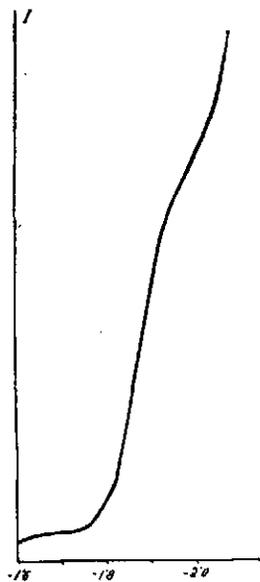


Fig. 8

Fig. 8.—Polarograma. Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %. Conc.  $\text{Ce}^{+3} \cdot 10^{-3}$  M

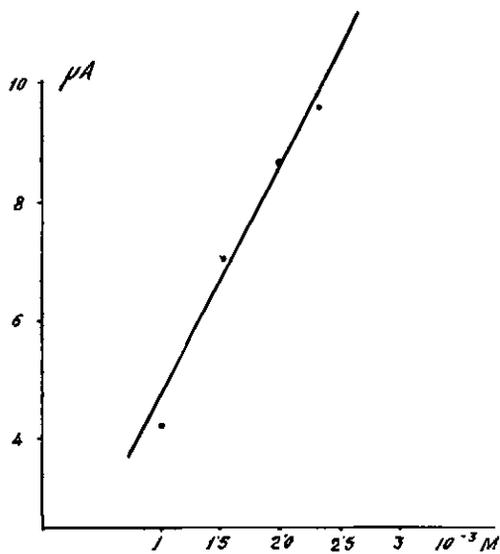


Fig. 9

Fig. 9.—Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M Alcohol etílico 75 % Gráfica Variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Ce}^{+3}$



TABLA VI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, pH = 3,00 ± 0,05

Conc. Ce <sup>3+</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes	E <sup>1/2</sup> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	4,20	0,066	-1,760	4,20	2,589
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	7,00	0,083	-1,784	4,66	2,877
2 · 10 <sup>-3</sup>	8,68	0,118	-1,800	4,36	2,675
2,3 · 10 <sup>-3</sup>	9,52	0,080	-1,800	4,13	2,551

Valor medio . . . . . -1,786 ± 0,02, 4,33 ± 0,2 2,673 ± 0,15

## PRASEODIMIC

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %

Se estudia desde 1 a 3 · 10<sup>-3</sup> M. Presenta una onda seguida de otra, la cual está mal definida y viene a tener una altura mitad de la primera (figs. 10 y 11, Tablas IX y X). A concentración 1 · 10<sup>-3</sup> M y 1,5 · 10<sup>-3</sup> M las propiedades son distintas a las de 2,5 · 10<sup>-3</sup> y 3 · 10<sup>-3</sup> M. El valor de I, se puede calcular con un error del 5 %.

Los datos referentes a la variación con pH se observan en las Tablas VII y VIII, fig. 12. En el rango de pH de 2,80 a 5,80 no se observa precipitación, manteniéndose constante la altura de onda. La altura de la segunda onda tiene un valor aproximadamente igual a la primera.

El cálculo del efecto de la temperatura sobre la onda de praseodimio da un valor de 1,6 % por °C de acuerdo con el teórico para una corriente de difusión. Véase fig. 13 y tablas XI y XII.

La gráfica log. H<sub>corr</sub> frente a log. i<sub>d</sub> da un valor de 0,5, correspondiente también a un proceso de difusión, figs. 14 y 15, tablas XIII y XIV.

La segunda onda, también presenta una pendiente de 0,5.

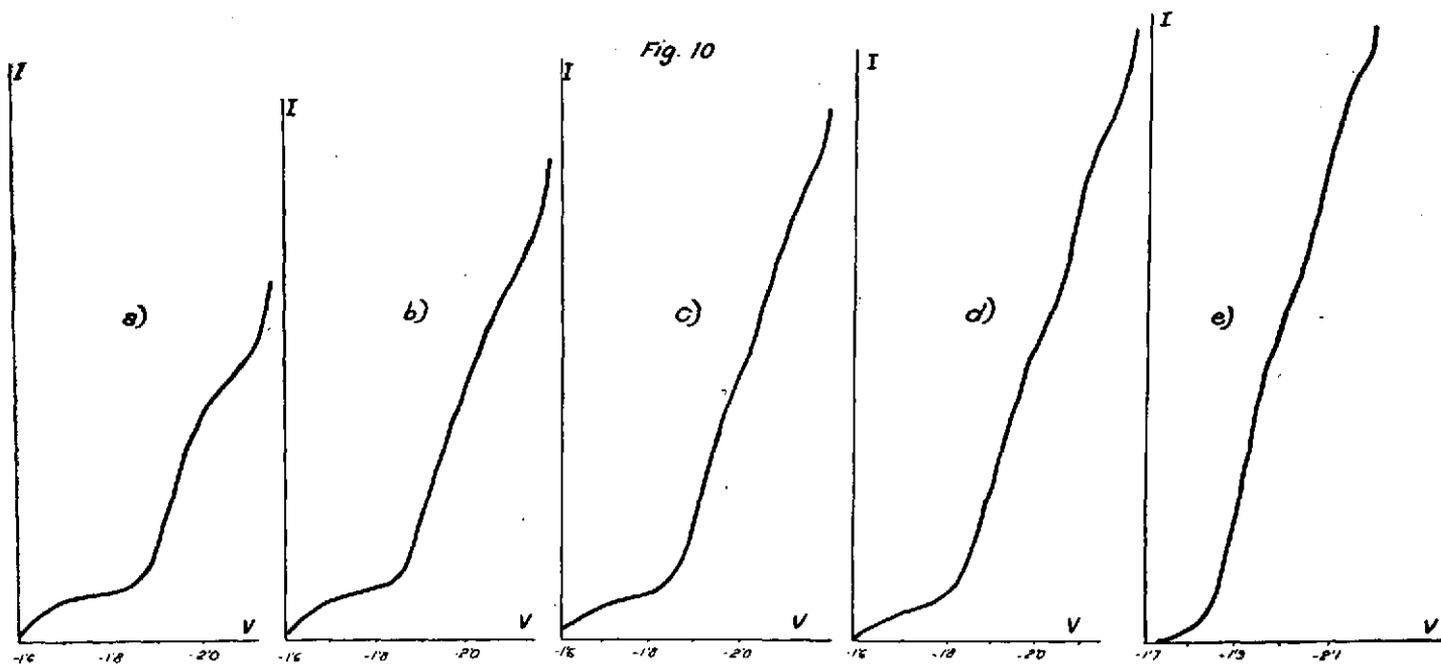
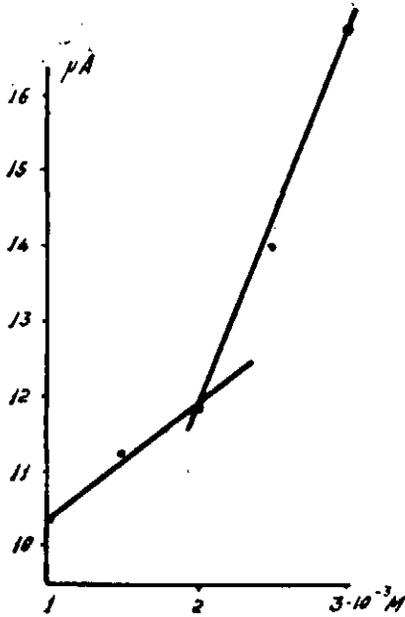


Fig. 10.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %  
Conc.  $\text{Pr}^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

*Fig.- 11*

*Fig. 11.*—Disolución fondo ClLi 0,1M, Alcohol élfico 25 %. Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Pr<sup>3+</sup>

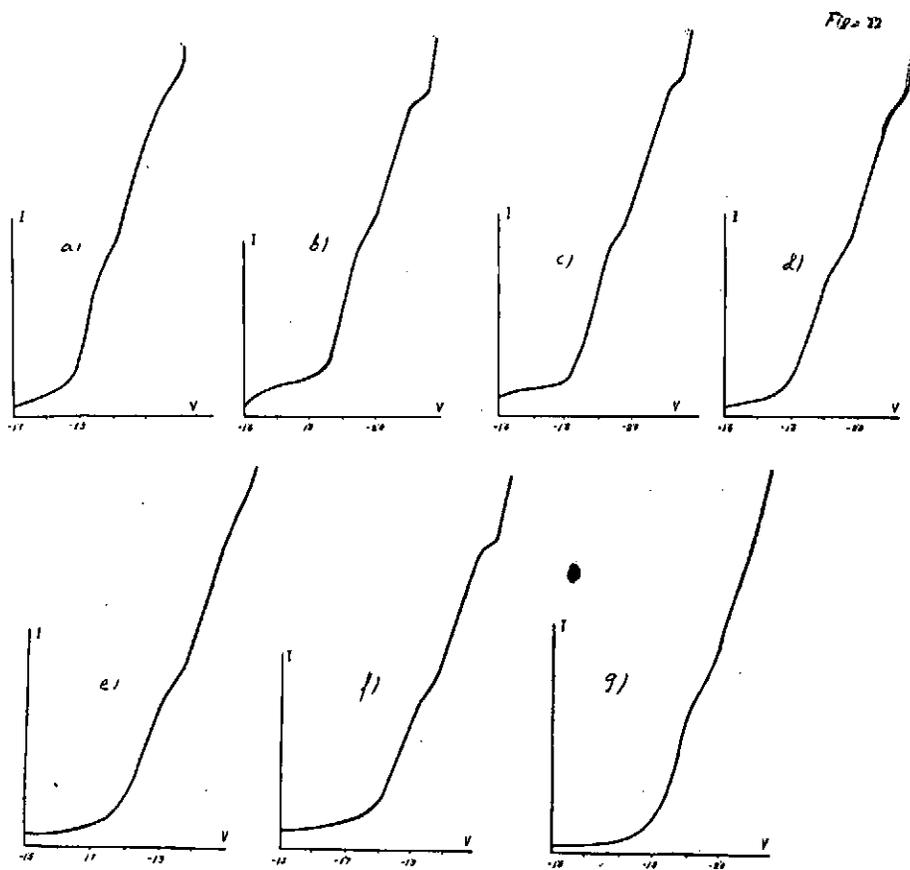


Fig. 12.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, pH variable:  
 a) 2,80; b) 3,07; c) 3,28; d) 3,72; e) 3,96, f) 4,80; g) 5,82

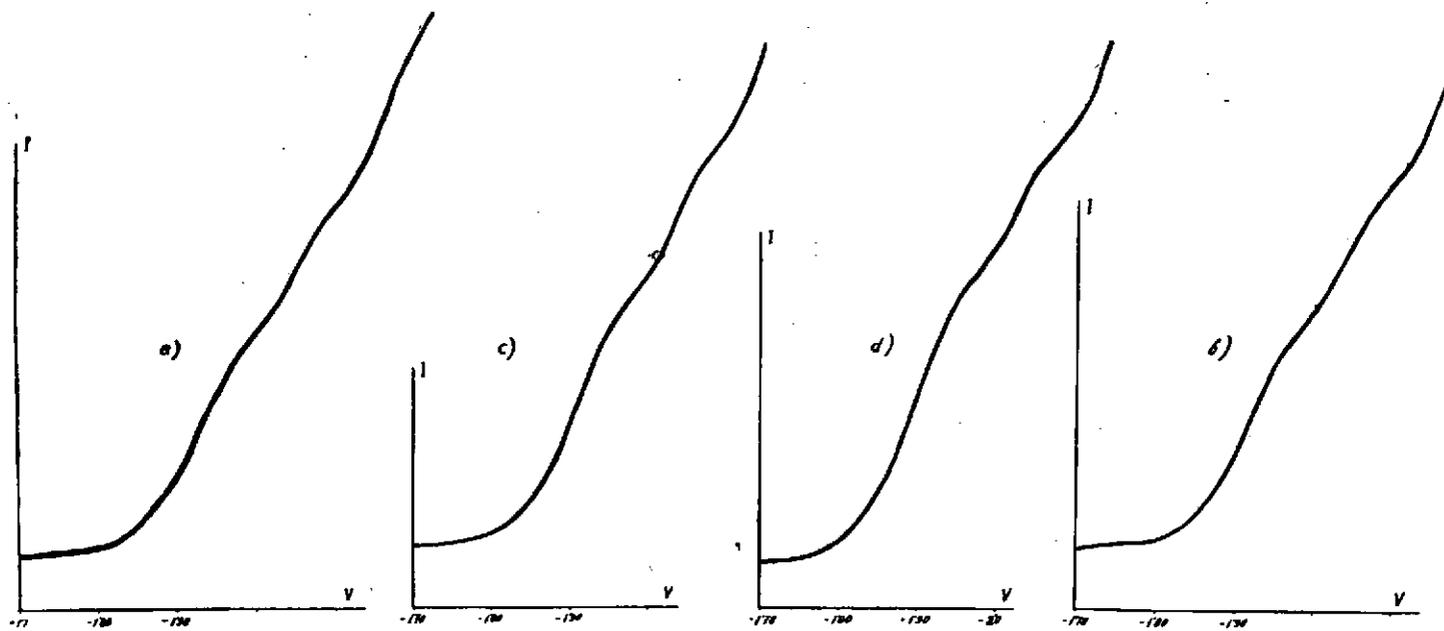


Fig- 13

Fig. 13.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  4,1 M, Alcohol etílico 25 %.  
Conc.  $\text{Pr}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $30^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$ .

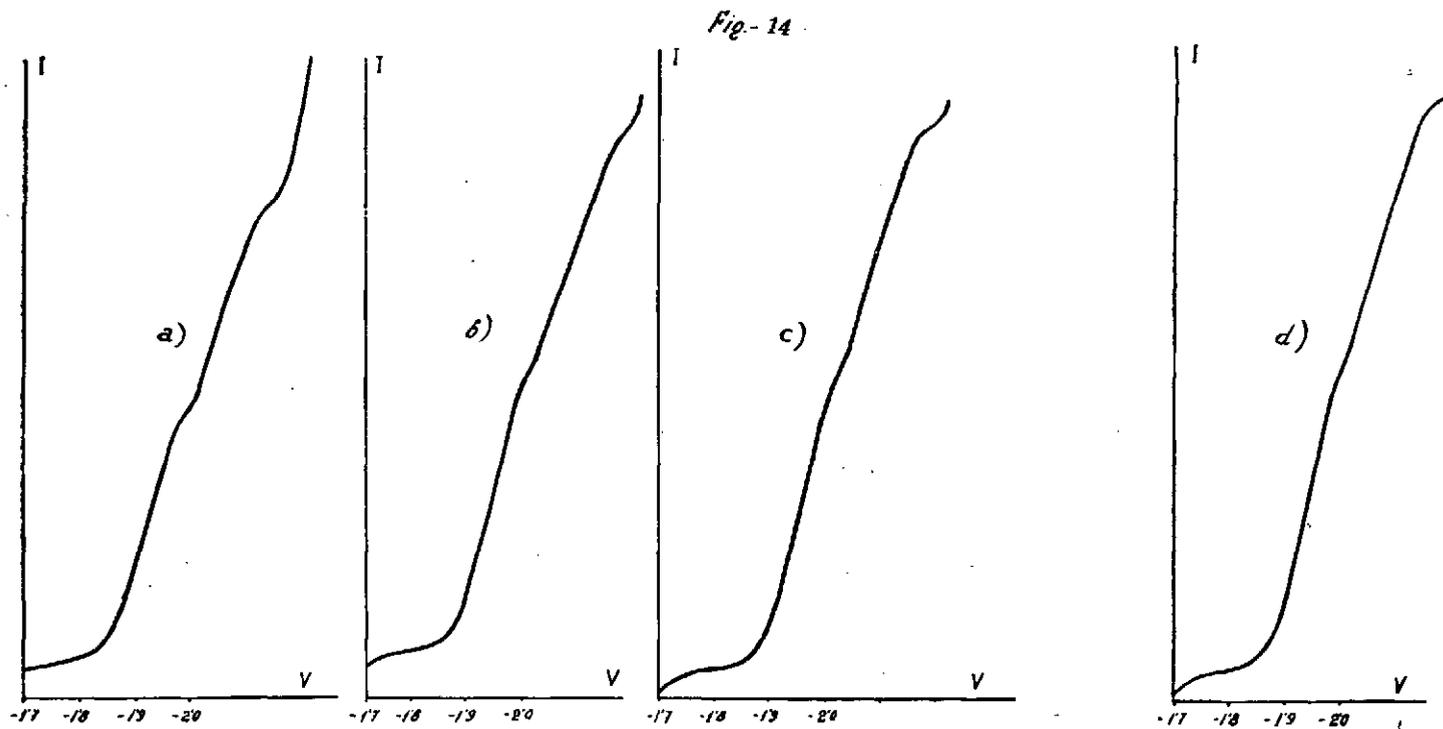


Fig. 14.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %.  
Conc.  $\text{Pr}^{3+}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. Altura de mercurio variable: a) 25 cm; b) 30 cm;  
c) 35 cm; d) 40 cm.

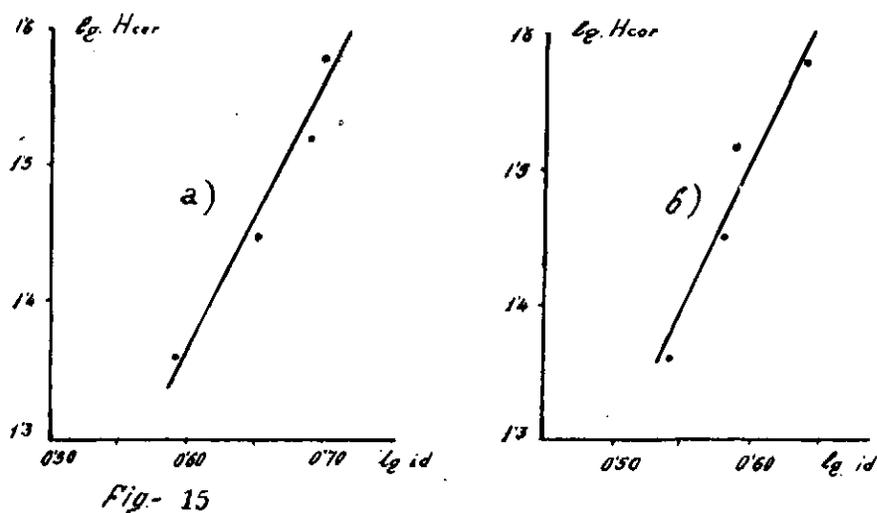


Fig. 15.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Conc.  $\text{Pr}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. Gráfica  $\log. h_{\text{corr}}$  frente a  $\log. i_d$  : a) Onda de  $\text{Pr}^{+3}$ ; b) Posible segunda onda

TABLA VII

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Conc.  $\text{Pr}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

pH	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d/C$	I
2,80	10,36	0,043	-1,924	5,18	3,347
3,07	11,76	0,054	-1,904	5,88	3,901
3,28	11,76	0,060	-1,880	5,88	3,901
3,72	10,64	0,064	-1,862	5,32	3,530
3,96	10,64	0,066	-1,846	5,32	3,530
4,80	10,36	0,075	-1,854	5,18	3,437
5,82	11,20	0,064	-1,856	5,60	3,715

TABLA VIII

Posible 2.<sup>a</sup> onda del ión Pr<sup>3+</sup>

pH	Corriente dif μA	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
2,80	11,20	-2,080
3,07	9,24	-2,050
3,28	12,04	-2,060
3,72	10,08	-2,045
3,96	10,08	-2,035
4,80	10,92	-2,035
5,82	Mal definida	

TABLA IX

Disol. fondo CLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, pH = 3,05 ± 0,03

Conc. Pr <sup>3+</sup> moles	Corriente μA	Pendiente Lin. Tomes	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> / C	I
1 . 10 <sup>-3</sup>	10,36	0,057	-1,932	10,36	6,874
1,5 . 10 <sup>-3</sup>	11,20	0,055	-1,914	7,46	4,954
2 . 10 <sup>-3</sup>	11,76	0,064	-1,912	5,88	3,901
2,5 . 10 <sup>-3</sup>	14,00	0,072	-1,906	5,60	3,716
3 . 10 <sup>-3</sup>	16,80	0,062	-1,914	5,60	3,716

Valor medio . . . -1,911 ± 0,006, 5,69 ± 0,1, 3,777 ± 0,1

TABLA X

Posible 2.<sup>a</sup> onda del ión Pr<sup>3+</sup>

Conc. Pr <sup>3+</sup> moles	Corriente dif μA	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
1 . 10 <sup>-3</sup>	—	—
1,5 . 10 <sup>-3</sup>	9,24	-2,040
2 . 10 <sup>-3</sup>	9,24	-2,060
2,5 . 10 <sup>-3</sup>	8,40	-2,085
3 . 10 <sup>-3</sup>	11,20	-2,090

TABLA XI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, pH = 2,85, Conc. Pr<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup>

Temperatur. °C	Corrientedif μA	E <sub>1/2</sub> volt vs S.C.E.
25	12,32	-1,912
30	13,44	-1,904
35	14,56	-1,892
40	17,36	-1,882

Efecto de la temperatura:  $(14,56/32)^{1/10} - 1 = 0,016$ . 1,6 % por °C

TABLA XII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Conc. Pr<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup>  
pH = 2,85, Posible 2.ª onda

Temperatur. °C	Corrientedif μA	E <sub>1/2</sub> volt. vs S.C.E.
25	5,60	-2,055
30	6,16	-2,040
35	5,04	-2,035
40	6,44	-2,040

Nota: Los E<sub>1/2</sub> han sido hallado gráficamente.

TABLA XIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, pH = 3,00, Conc. Pr<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M

H <sub>corr</sub> cm	Alt. onda cm
23,207	3,9
28,230	4,5
33,180	4,9
38,200	5,1

TABLA XIV

Posible 2.<sup>a</sup> onda del ión Pr<sup>+3</sup>

H <sub>corr</sub> cm	Alt. onda cm
23,207	3,9
28,230	4,5
33,18	4,9
38,20	5,1

## SAMARIO

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelat. 0,02 %

Se estudia desde 1 a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. Presenta una sola onda perfectamente definida con una variación lineal de la concentración con la altura de onda. La pendiente de las líneas de Tomes aumenta con la concentración de un modo general, y la relación de  $i_d/C$  es constante. El valor de I, es aproximado con un error de un 12 %. Los valores se recogen en la Tabla XV y figs. 16 y 17.

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelat. 0,02 %

Se estudia desde 1 a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. La altura de onda varía proporcionalmente con la concentración. La relación de  $i_d/C$  aumenta con la concentración (propio de procesos catalíticos o cinéticos). El valor de I, es solo aproximado con un error del 18 %. Figs. 18 y 19, tabla XVI.

El estudio de la variación del pH se observa en la tabla XVII y figura 20. A partir de un pH 4,32 la altura de onda disminuye indicando una precipitación. Los potenciales de onda media disminuyen de un modo continuo al aumentar el pH.

La variación con la temperatura, tabla XIX y fig. 23, indican un efecto del 1,3 % por °C. El potencial de onda media varía disminuyendo al aumentar la temperatura.

El estudio de la altura de onda respecto a la altura de mercurio, indican que se trata de un proceso de difusión (tabla XVIII, figs. 21 y 22).

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, Gelat. 0,02 %

Se ha estudiado desde  $0,8$  a  $2 \cdot 10^{-3}$  M. La variación de la altura de onda es lineal con la concentración. Las pendientes de las líneas de Tomes indican un proceso no muy irreversible. El valor de  $i_d/C$  es constante y el valor de  $I$ , se ha podido calcular con un error del 5 % (tabla XX, figs. 24 y 25).

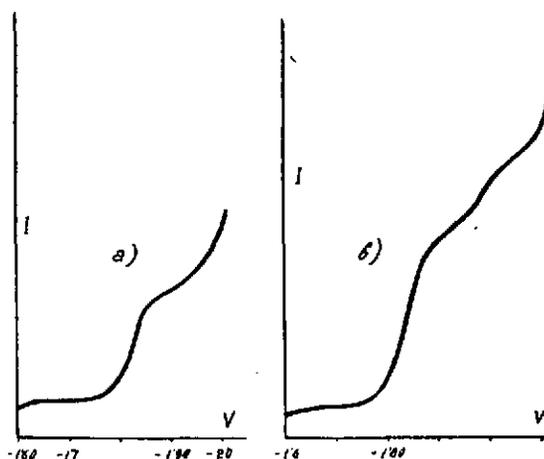


Fig. 16

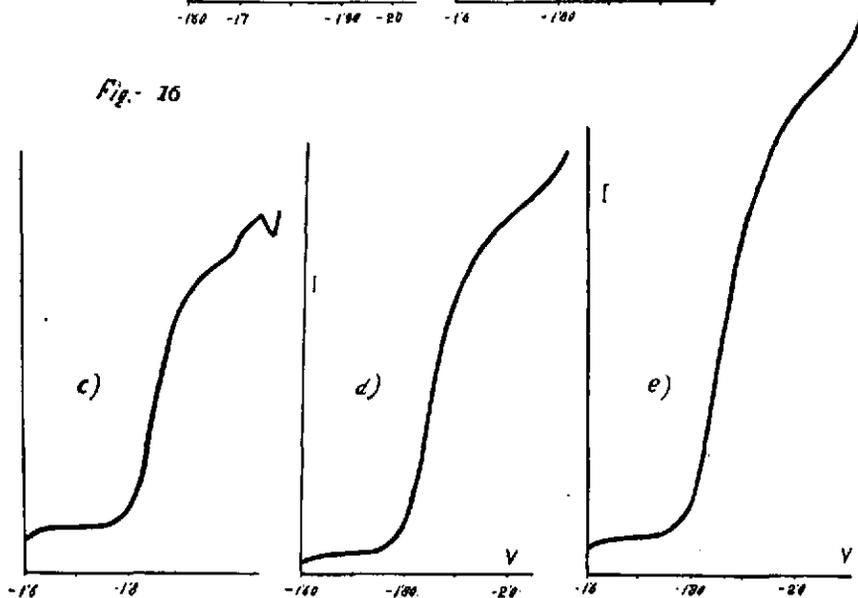


Fig. 16.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelatina 0,02 %  
Conc.  $\text{Sm}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

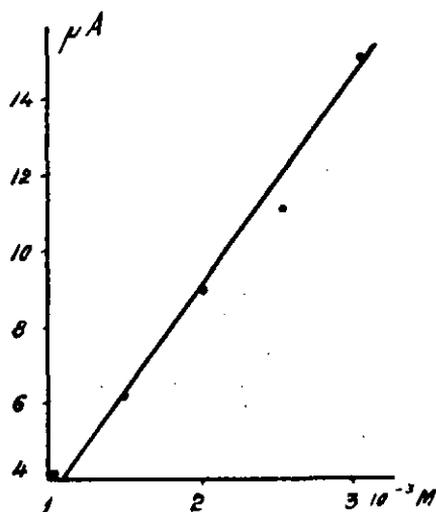


Fig. 17

Fig. 17.—Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelatina 0,02 %  
Gráfica, variación de la altura de onda, en  $\mu A$ , con la concentración de  $Sm^{+3}$

TABLA XV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,98 ± 0,07

Conc. Sm <sup>3+</sup> moles	Corriente dif $\mu A$	Pendiente Lin. Tomes volt	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	4	0,037	-1,823	4,00	2,217
$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,2	0,042	-1,828	4,13	2,291
$2 \cdot 10^{-3}$	9,0	0,048	-1,862	4,50	2,494
$2,5 \cdot 10^{-3}$	11,2	0,047	-1,852	4,48	2,483
$3 \cdot 10^{-3}$	15,2	0,066	-1,856	5,06	2,808

Valor medio . . . . . -1,844 ± 0,03    4,43 ± 0,5,    2,458 ± 0,3



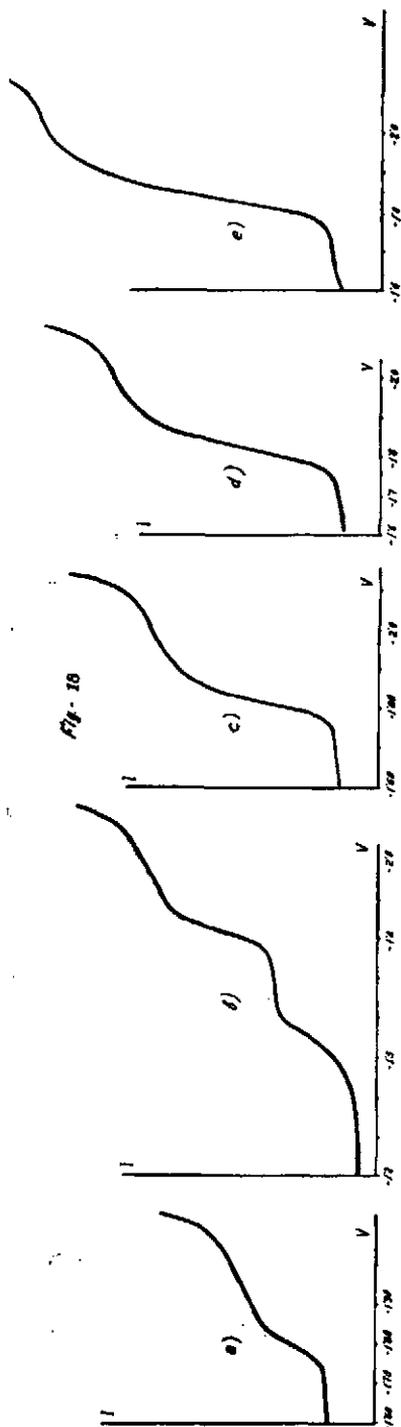


Fig. 18.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %. Conc.  $\text{Sm}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

Fig. 19.—Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %  
Gráfica. variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Sm}^{+3}$

TABLA XVI

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50%, gelatina 0,02%,  $\text{pH} = 3,08 \pm 0,07$ 

Conc. $\text{Sm}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,048	-1,792	3,00	1,807
$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,8	0,039	-1,818	3,30	1,927
$2 \cdot 10^{-3}$	7,6	0,042	-1,818	3,80	2,289
$2,5 \cdot 10^{-3}$	10	0,061	-1,825	4,00	2,409
$3 \cdot 10^{-3}$	13,2	0,060	-1,836	4,40	2,650
Valor medio . . . . .			$-1,817 \pm 0,22,$	$2,815 \pm 0,42$	

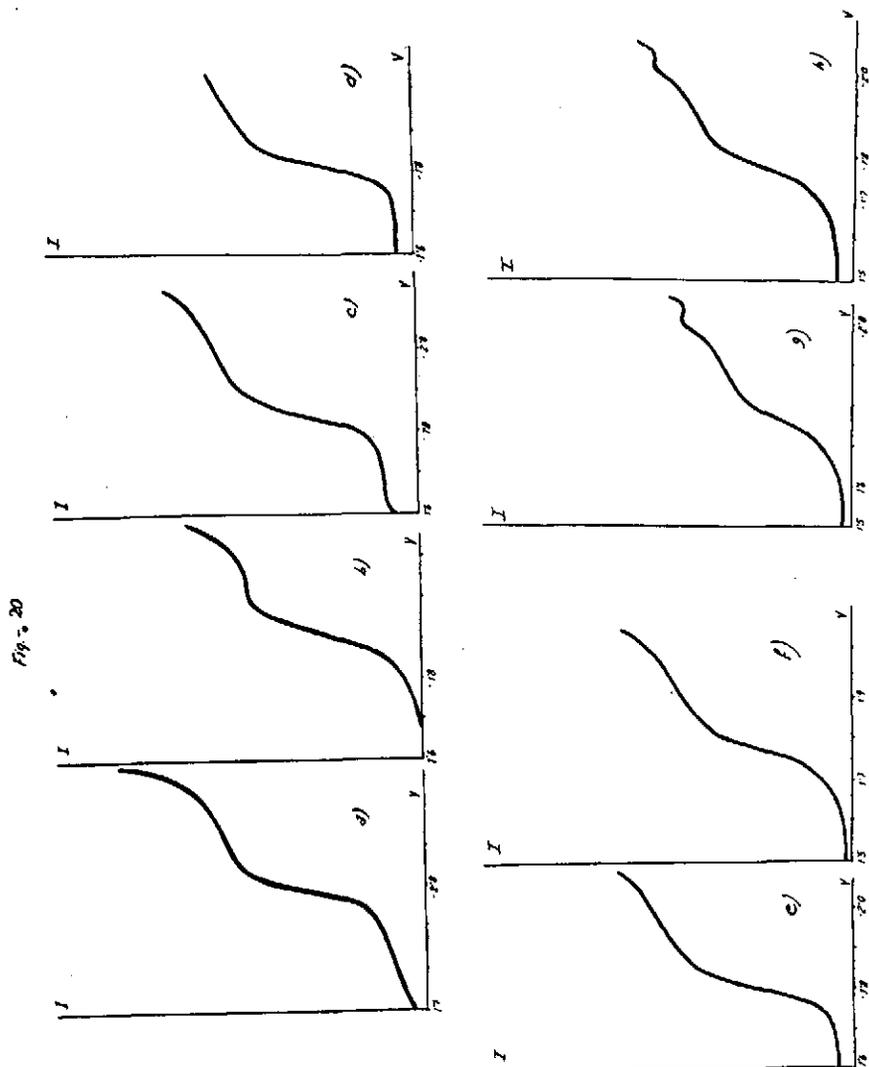


Fig. 20.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %  
 Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH variable: a) 2,16; b) 2,49; c) 2,82; d) 3,06; e) 3,50; f) 4,32;  
 g) 5,36; h) 5,43

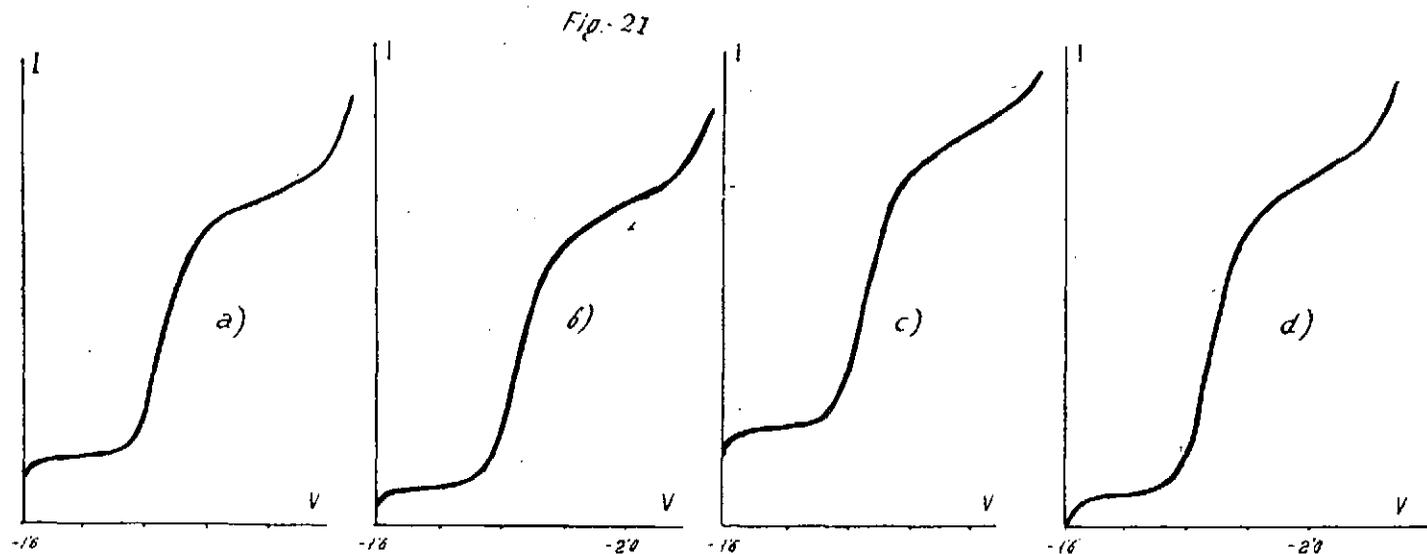


Fig. 21.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1M Alcohol etílico 50 % gelatina 0,02 %,  $\text{Conc. Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 3,02$ . Altura de mercurio variable: a) 25 cm; b) 30 cm; c) 35 cm; d) 40 cm. Polarogramas.

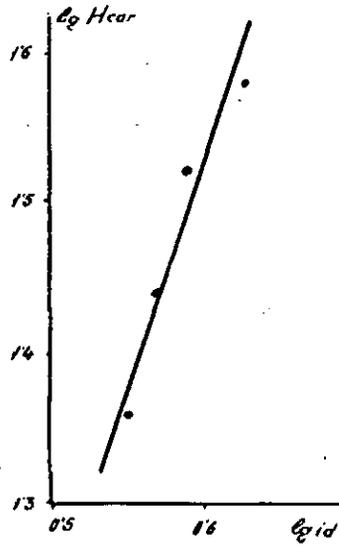


Fig- 22

Fig. 22.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 3,02$ . Gráfica  $\log. h_{corr}$  frente a  $\log. id$

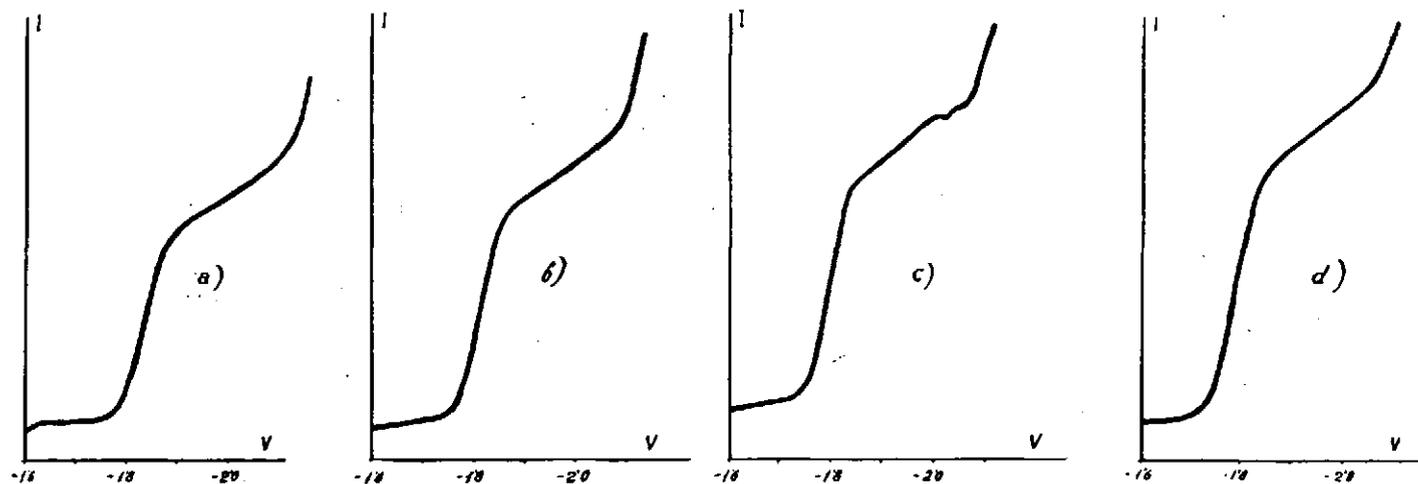


Fig. 23

Fig. 23.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CHLi}$  0,1 M Alcohol etílico 50 % gelatina 0,02%,  
Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 3,02$ . Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $30^\circ\text{C}$ ;  
c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$ .

TABLA XVII

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

pH	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
2,16	6,4	0,036	-1,988	3,2	1,927
2,49	7,6	0,067	-1,904	3,8	2,289
2,82	6,6	0,045	-1,832	3,3	1,987
3,06	6,8	0,042	-1,808	3,4	2,048
3,50	6,8	0,049	-1,792	3,4	2,048
4,32	6,2	0,064	-1,764	3,1	1,867
5,36	5,8	0,066	-1,767	2,9	1,746
5,43	4,8	0,074	-7,750	2,4	1,445

TABLA XVIII

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %  
Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 3,02

$H_{\text{corr}}$ cm	Alt. onda cm
23,192	3,6
28,149	3,8
33,207	3,9
38,282	4,3

TABLA XIX

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %  
Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 3,02

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.
25	7,2	0,044	-1,820
30	7,8	0,043	-1,806
35	8,2	0,040	-1,792
40	9,2	0,042	-1,780

$(8,2/7,2)^{1/10} - 1 = 0,013$ ; Efecto de la temperatura: 1,3% por  $^{\circ}\text{C}$

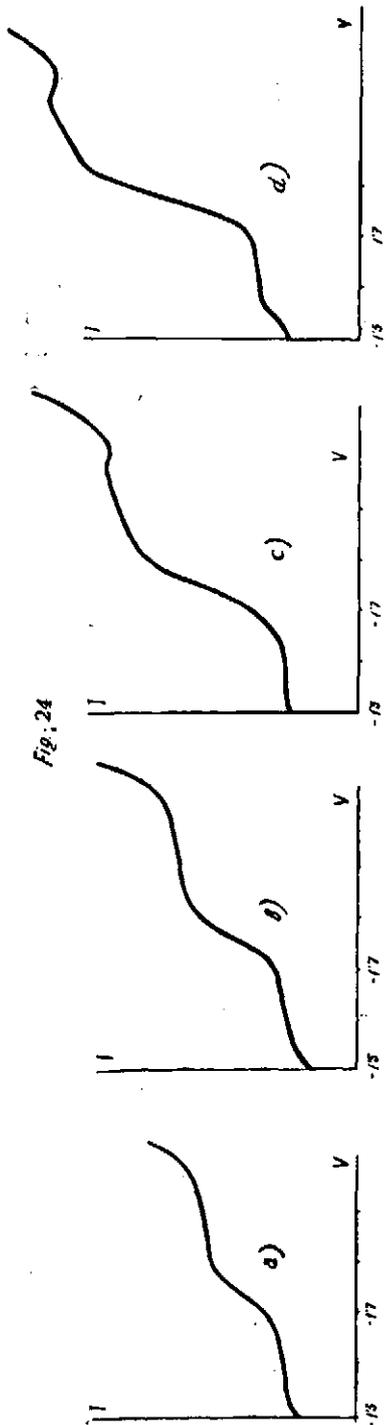


Fig. 24.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %  
 Conc.  $\text{Sm}^{+3}$ : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M

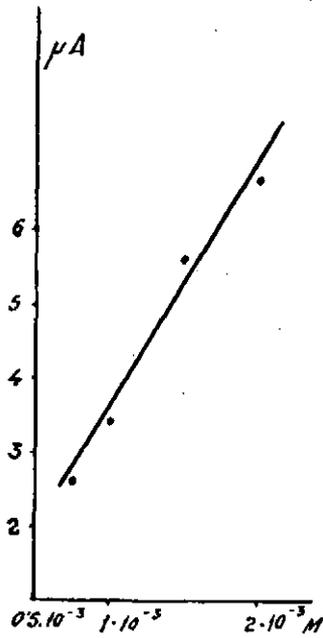


Fig. 25

Fig. 25.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %. Gráfica, variación de la altura de onda frente a la concentración de  $\text{Sm}^{+3}$

TABLA XX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %, pH  $3,12 \pm 0,08$ 

Conc. $\text{Sm}^{+2}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d/C$	I
$0,8 \cdot 10^{-3}$	2,6	0,048	-1,736	3,25	1,921
$1 \cdot 10^{-3}$	3,4	0,048	-1,756	3,40	2,009
$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,6	0,070	-1,740	3,73	2,206
$2 \cdot 10^{-3}$	6,6	0,052	-1,774	3,30	1,950
Valor medio . . . . .			-1,751 $\pm$ 0,019,	2,021 $\pm$ 0,142	

## EUROPIO

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelatina 0,02 %

Presenta dos ondas perfectamente definidas. La pendiente de las líneas de Tomes indican para la primera onda un proceso algo irreversible, y para la segunda onda coincide la pendiente con un proceso en que intervienen dos electrones si bien resulta algo irreversible. Tanto en la primera como en la segunda, el valor de  $i_d/C$  resulta constante indicando un proceso de difusión, y el valor de I, es exacto. En las tablas XXI y XXII, y en las figuras 28 a 31, se resumen las propiedades y características de las dos ondas polarográficas en esta disolución.

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelatina 0,02 %

Presenta igualmente dos ondas perfectamente definidas (fig. 26). Las pendientes de las líneas de Tomes tanto para la primera onda como para la segunda parecen señalar la intervención de uno y dos electrones en el proceso de reducción, con una ligera irreversibilidad. Los valores de  $i_d/C$  son constantes y los de I, son exactos para ambas ondas polarográficas (tablas XXIII y XXIV, figs. 32 a 35).

La variación de la altura de Hg (corregida para la presión de retroceso) con la altura tanto de la primera como de la segunda onda, dan respectivamente una pendiente de 0,47 y 0,42. Si bien la pendiente es aproximadamente 0,5 (la teórica), la segunda onda es algo inferior, indicando

que la altura de la onda varía menos con la altura de Hg, lo cual es característico de un proceso cinético, o catalítico.

Los datos se recogen en las tablas XXVII y XXVIII y figs. 39, 40 y 41.

Se han estudiado las características de las ondas con el pH (figs. 36 y 37, y tablas XXV y XXVI). En la primera onda se observa que a partir de un pH 3,67 disminuye algo la onda, y a 5,74 la precipitación es completamente clara. En la segunda onda el proceso es aproximadamente igual.

Las pendientes de las líneas de Tomes indican que mientras en la primera onda la irreversibilidad permanece constante, en la segunda onda aumenta ligeramente al aumentar el pH. Los potenciales de onda media disminuyen ligeramente hasta un pH 3,67, aumentando a partir de este pH. Para la segunda onda los potenciales de onda media disminuyen continuamente al aumentar el pH. La variación de los potenciales con el pH se puede observar que es muy pequeña.

Disol. fondo ClLi 1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelatina 0,02 %

Se ha hecho un estudio de  $\text{Eu}^{+3}$  a una conc.  $2 \cdot 10^{-3}$  M. La altura, tanto de primera como de la segunda onda son inferiores a la anterior disolución.

Los potenciales también algo inferiores a los que corresponden en la disolución anterior, tanto para la primera como la segunda onda. Fig. 38.

El estudio de la variación con la temperatura, que se recoge en las tablas XXIX y XXX, y en las figs. 42 y 43, dan un coeficiente de 1,6 % por °C, y 1 % por °C, para la primera y para la segunda onda respectivamente, característico de un proceso de difusión.

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, Gelatina 0,02%

Se han estudiado desde 0,8 a  $2 \cdot 10^{-3}$  M. La segunda onda de la concentración inferior no ha podido ser detectada. La primera onda representa un proceso irreversible con un valor para la relación  $i_d/C$  constante, y un valor exacto de la constante de la corriente de difusión.

La segunda onda presenta unas líneas de Tomes en las que pueden distinguirse dos pendientes distintas. Los valores de  $i_d/C$  y de  $I$ , son constantes. Figs. 27 y 44 a 47, tablas XXXI y XXXII.

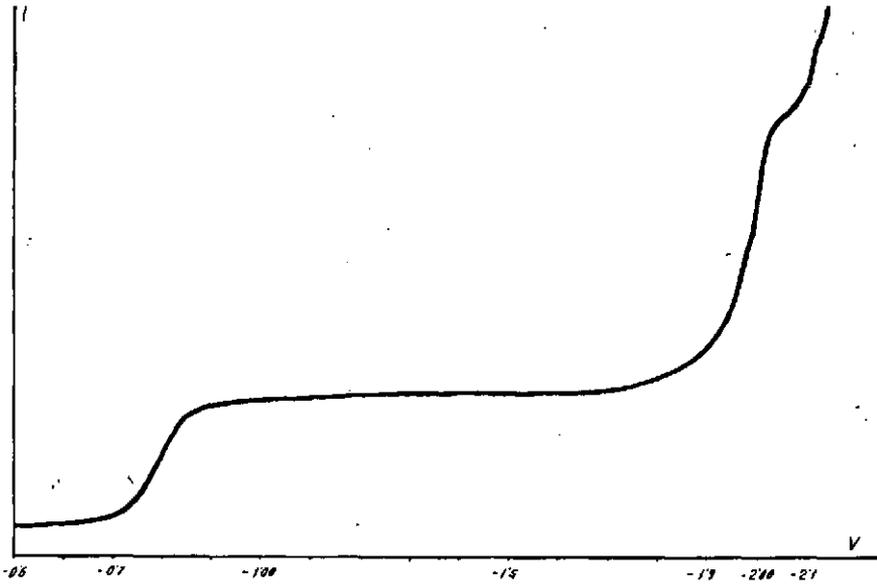


Fig. 26

Fig. 26.—Polarograma. Disolución fondo CLi 0,1 M, alcohol cíclico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 5,20

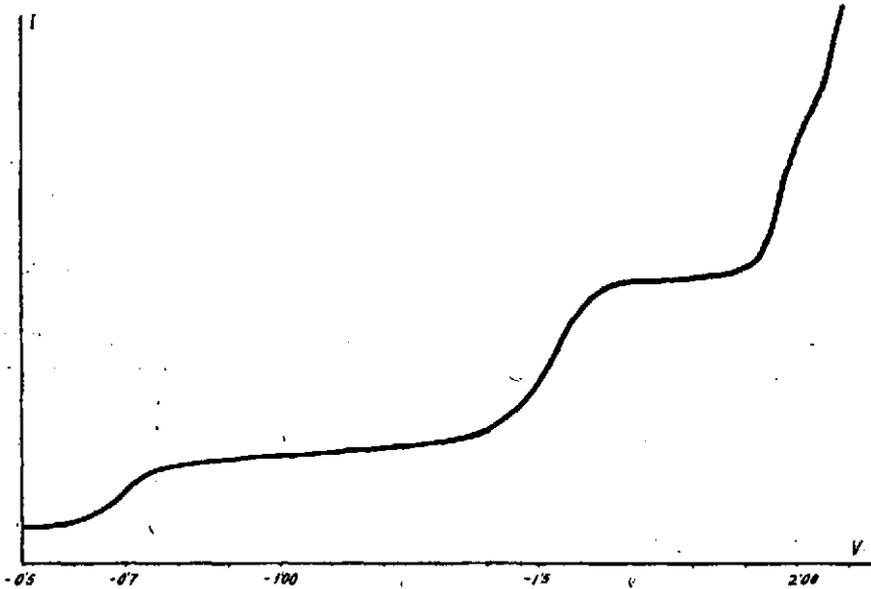


Fig.- 27

Fig. 27.—Polarograma. Disolución fondo CLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $1 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,95

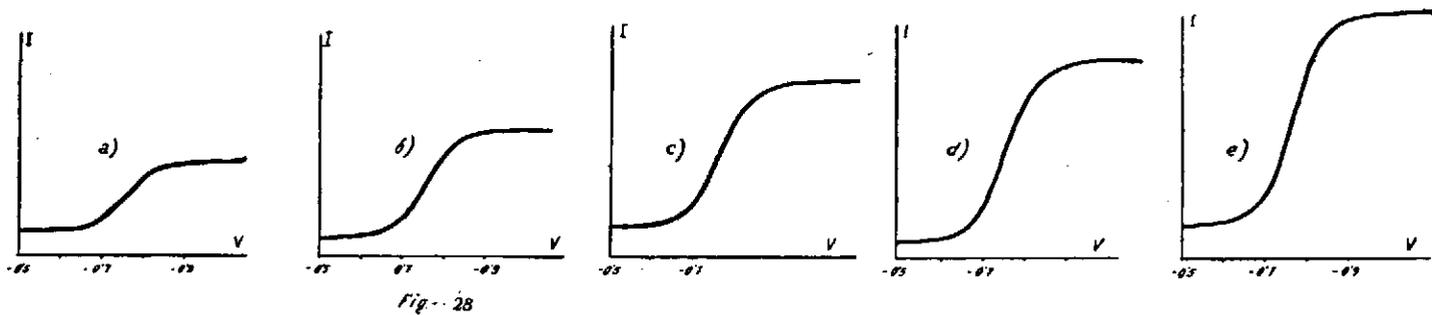


Fig. 28.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 % (1.ª onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

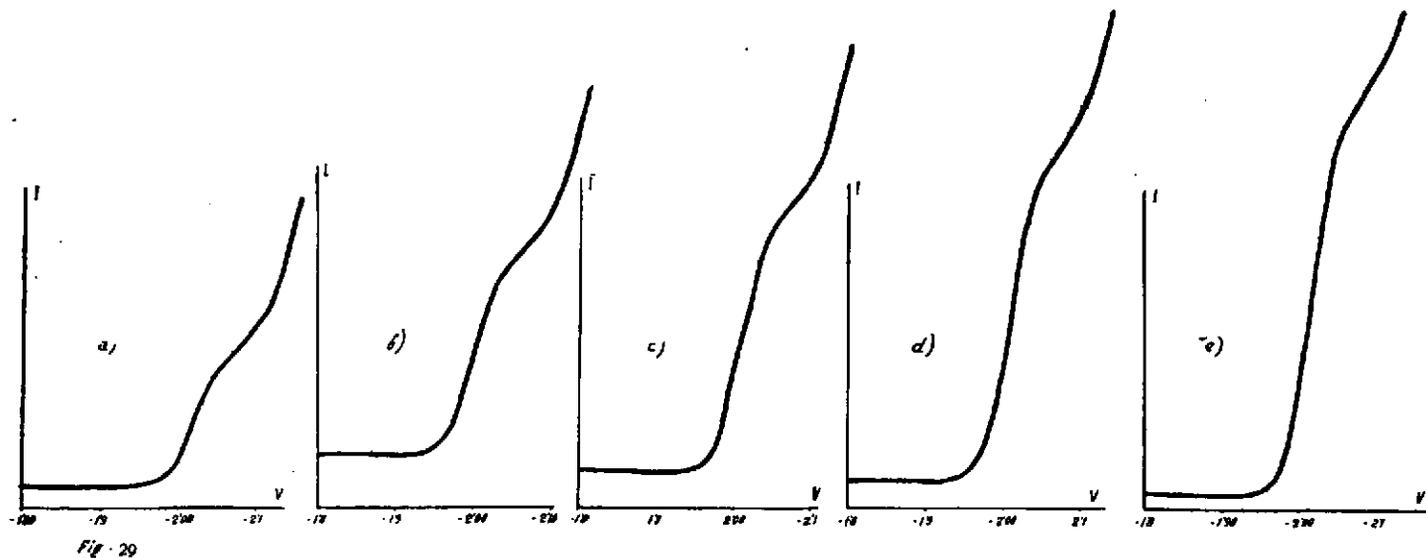


Fig. 29.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{C}(\text{Li})$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 % (2.ª onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

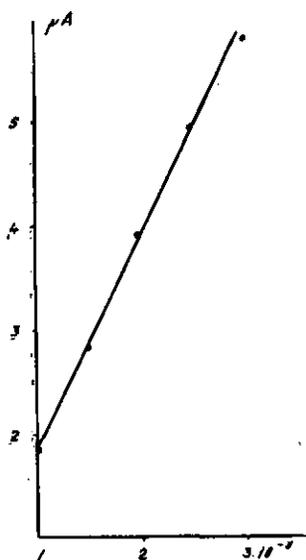


Fig- 30

Fig. 30.—Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de  $Eu^{+3}$  (1.<sup>a</sup> onda).  
Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %

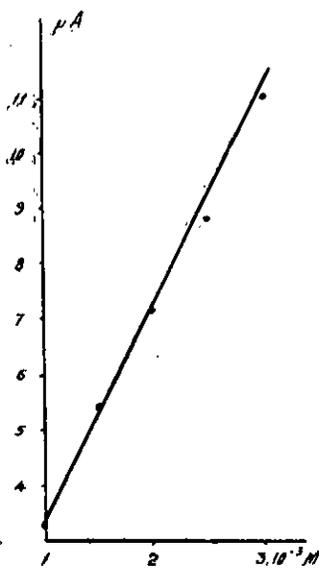


Fig- 31

Fig. 31.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 % (2.<sup>a</sup> onda).  
Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $Eu^{+3}$

TABLA XXI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,79 ± 0,03  
(1.<sup>a</sup> onda)

Conc. Eu <sup>2+</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,80	0,075	-0,755	1,80	0,997
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,82	0,074	-0,760	1,88	1,042
2 · 10 <sup>-3</sup>	3,90	0,078	-0,763	1,95	1,081
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,76	0,076	-0,766	1,92	1,064

Valor medio . . . . . -0,761 ± 0,01, 1,90 ± 0,08, 1,054 ± 0,047

TABLA XXII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,79 ± 0,03  
(2.<sup>a</sup> onda)

Conc. Eu <sup>3+</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,30	0,030	-2,010	3,30	1,829
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,40	0,033	-1,996	3,60	1,995
2 · 10 <sup>-3</sup>	7,14	0,036	-2,008	3,57	1,978
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	8,82	0,032	-2,010	3,52	1,955
3 · 10 <sup>-3</sup>	11,04	0,038	-2,014	3,68	2,039

Valor medio . . . . . -2,007 ± 0,01, 3,53 ± 0,2, 1,959 ± 0,1

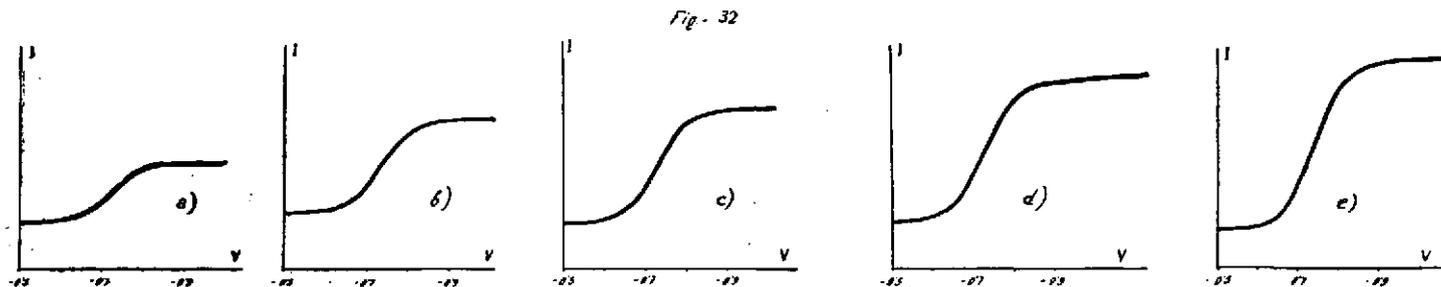


Fig. 32.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 % (1.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

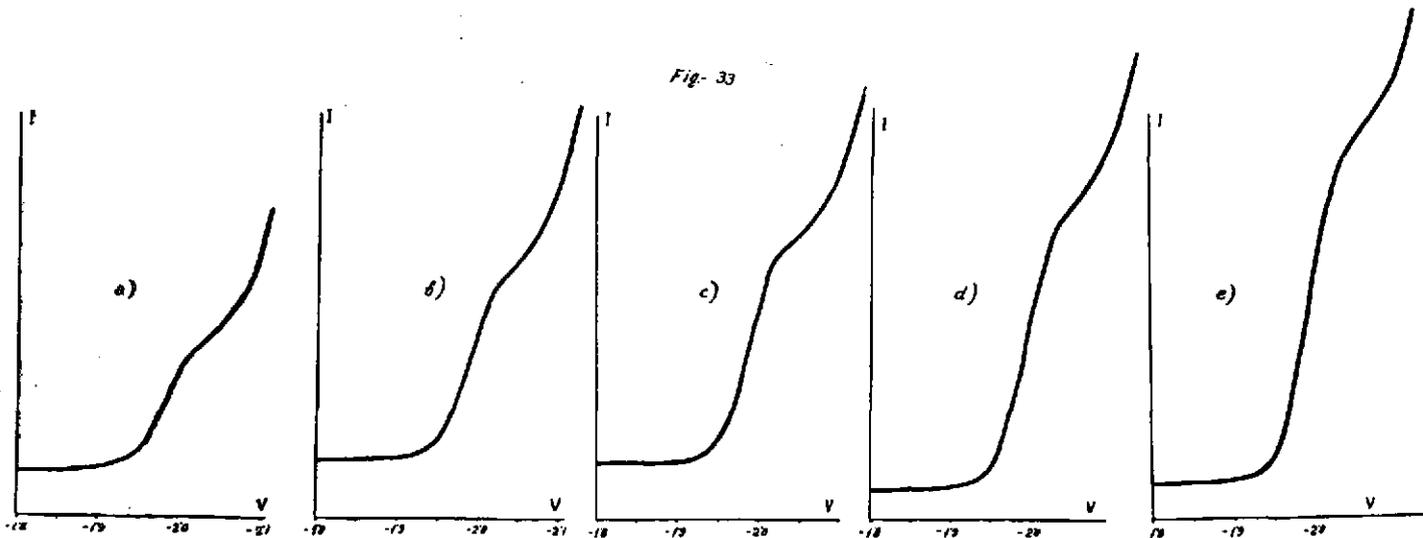


Fig. 33.—Polarogramas.—Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 % (2.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,15 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

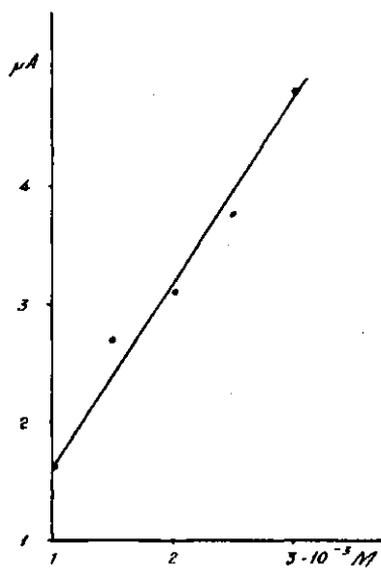


Fig.- 34

Fig. 34.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 % (1.<sup>a</sup> onda).  
Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$

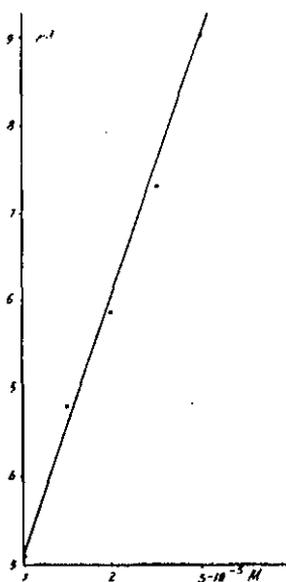


Fig 35

Fig. 35.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 % (2.<sup>a</sup> onda).  
Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$

TABLA XXIII

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,97 ± 0,07  
(1.ª onda)

Conc. Eu <sup>+3</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,56	0,067	-0,728	1,56	0,939
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,52	0,084	-0,732	1,68	1,012
2 · 10 <sup>-3</sup>	3,12	0,076	-0,730	1,56	0,939
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,78	0,079	-0,731	1,51	0,910
3 · 10 <sup>-3</sup>	4,80	0,072	-0,730	1,60	0,964

Valor medio . . . . . -0,730 ± 0,002, 1,58 ± 0,08, 0,952 ± 0,05

TABLA XXIV

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,97 ± 0,07

Conc. Eu <sup>+3</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,12	0,032	-1,974	3,12	1,879
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	4,80	0,032	-1,983	3,20	1,927
2 · 10 <sup>-3</sup>	5,88	0,035	-1,986	2,94	1,771
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	7,32	0,034	-1,988	2,93	1,763
3 · 10 <sup>-3</sup>	9,12	0,038	-1,993	3,04	1,831

Valor medio . . . . . -1,984 ± 0,009, 3,04 ± 0,13, 1,834 ± 0,082

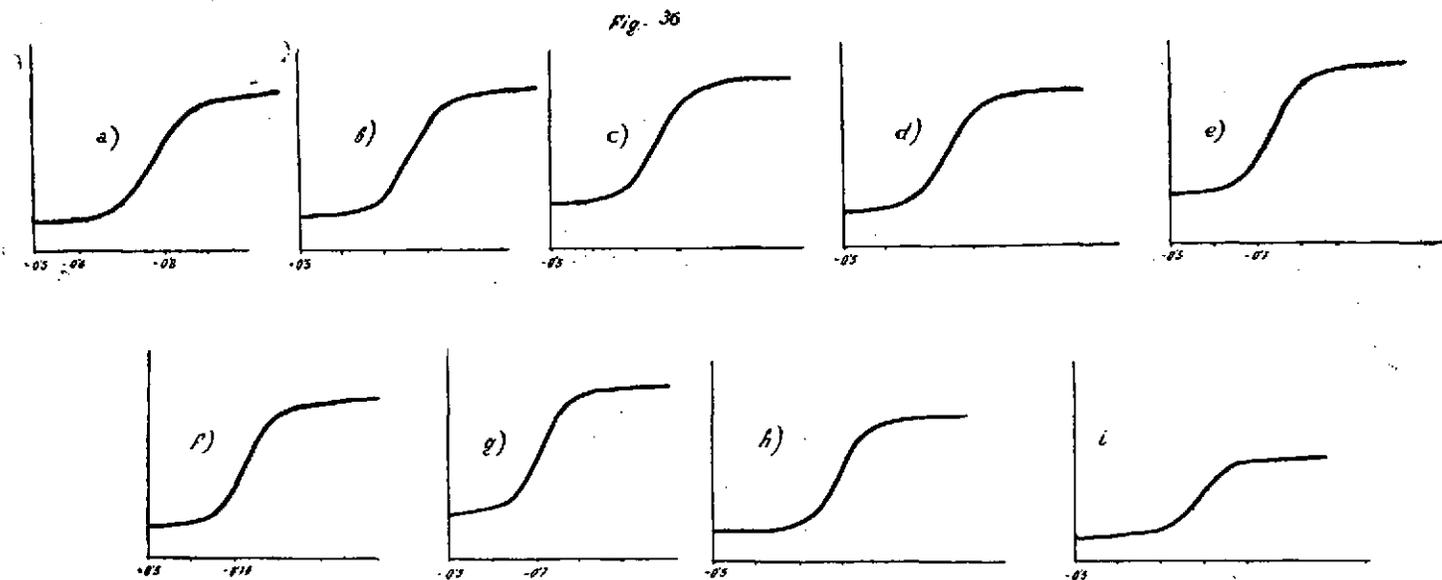


Fig. 36.—Disolución fondo  $\text{CaCl}_2$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M (1.ª onda), pH variable: a) 2,10; b) 2,45; c) 2,74; d) 2,88; e) 2,99; f) 3,24; g) 3,67; h) 5,20; i) 5,74.

Fig. 37

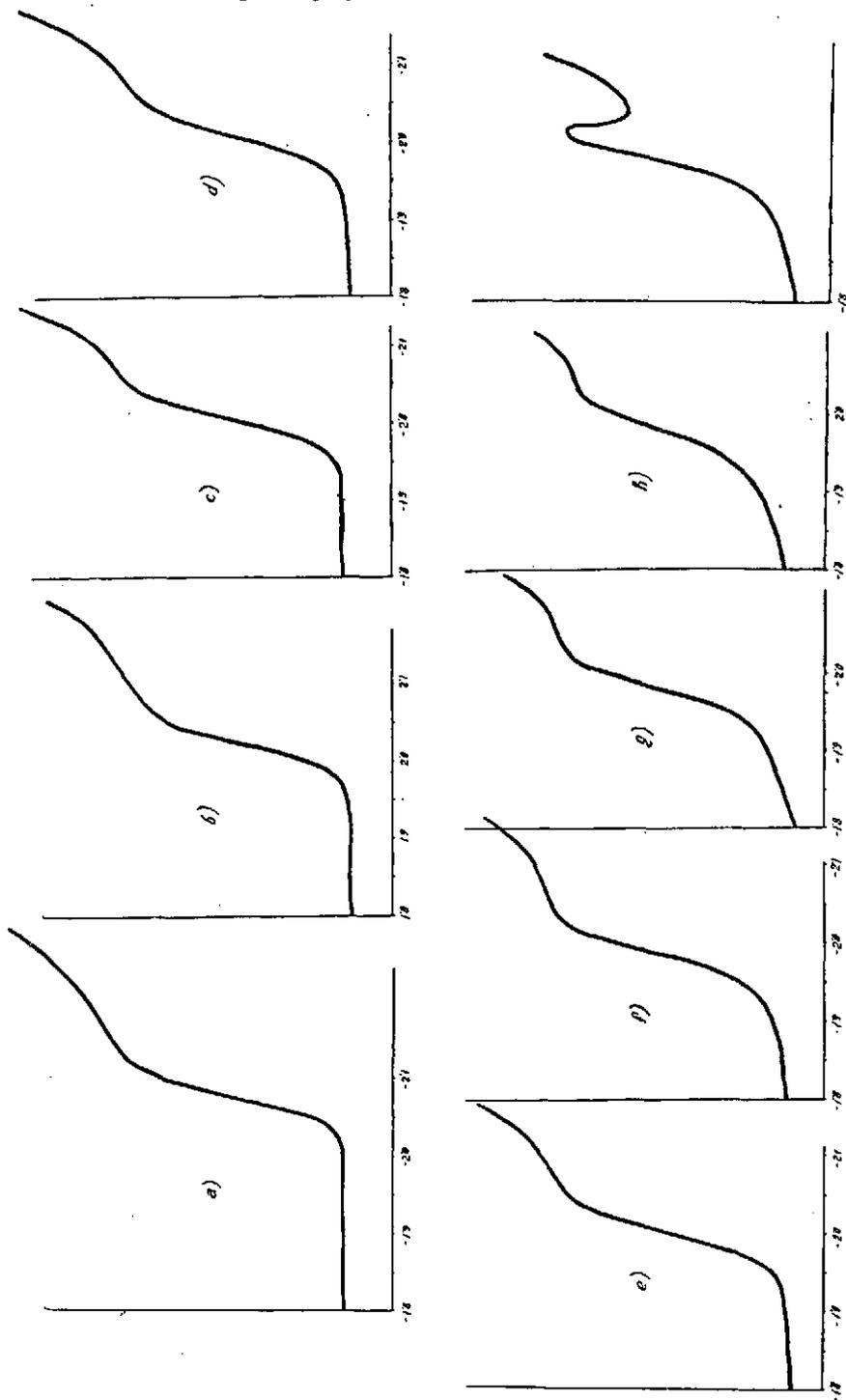


Fig. 37.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH variable: a) 2,10; b) 2,45; c) 2,74; d) 2,88; e) 2,99; f) 3,24; g) 3,67; h) 5,20; i) 5,74. (2.ª onda).

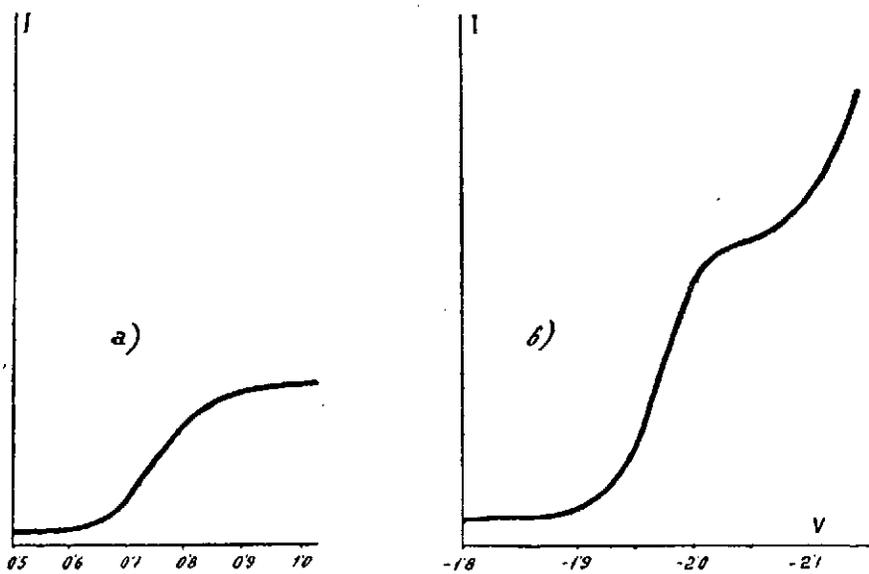


Fig. 38

Fig. 38.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,84$ . a) 1.ª onda; b) 2.ª onda.

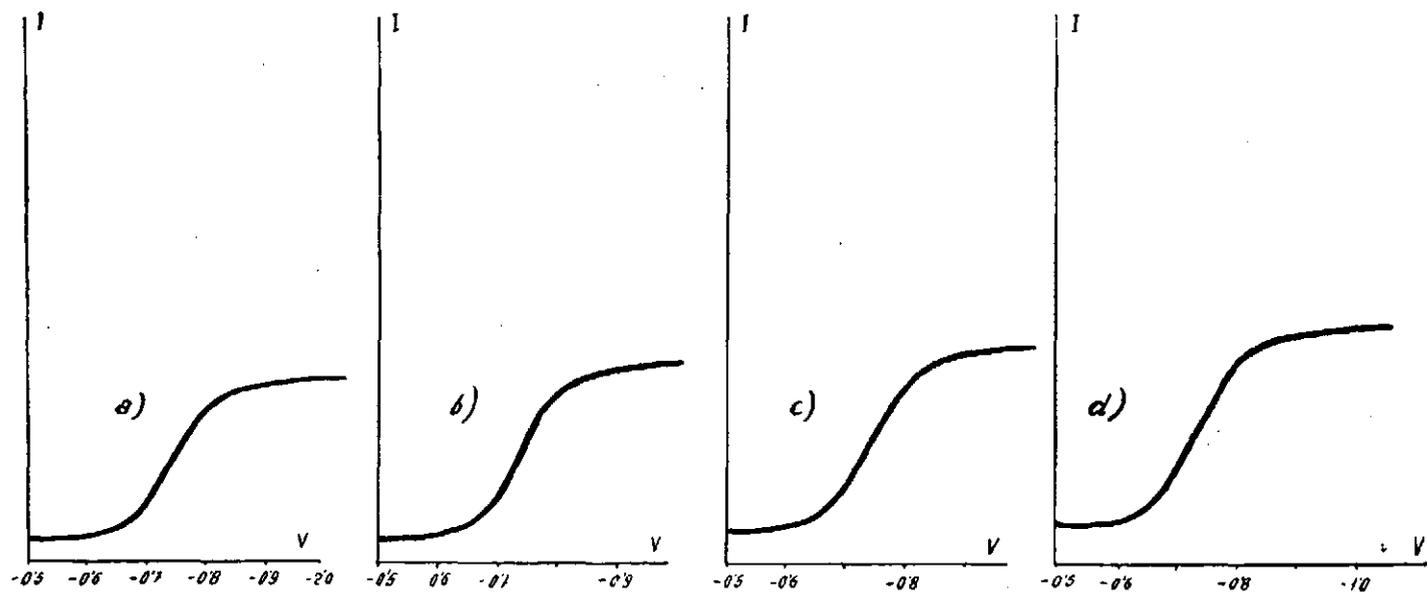


Fig. 39

Fig. 39.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} \approx 2,99$  (1.ª onda). Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm; b) 30 cm; c) 35 cm; d) 40 cm.

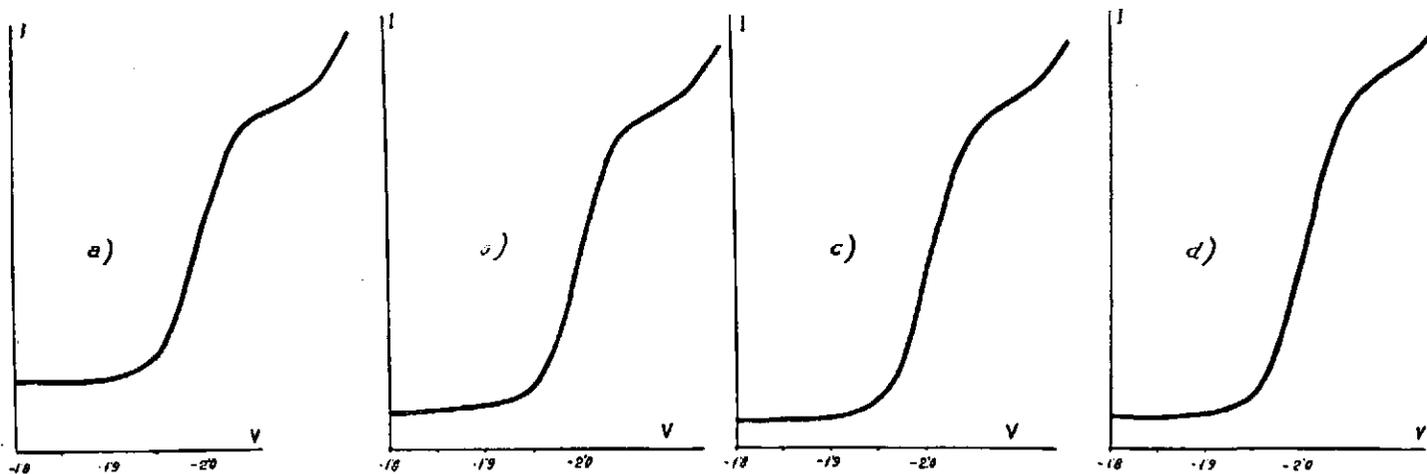


Fig. 40

Fig. 40.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{3+}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,90, (2.ª onda). Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm; b) 30 cm; c) 35 cm; d) 40 cm.

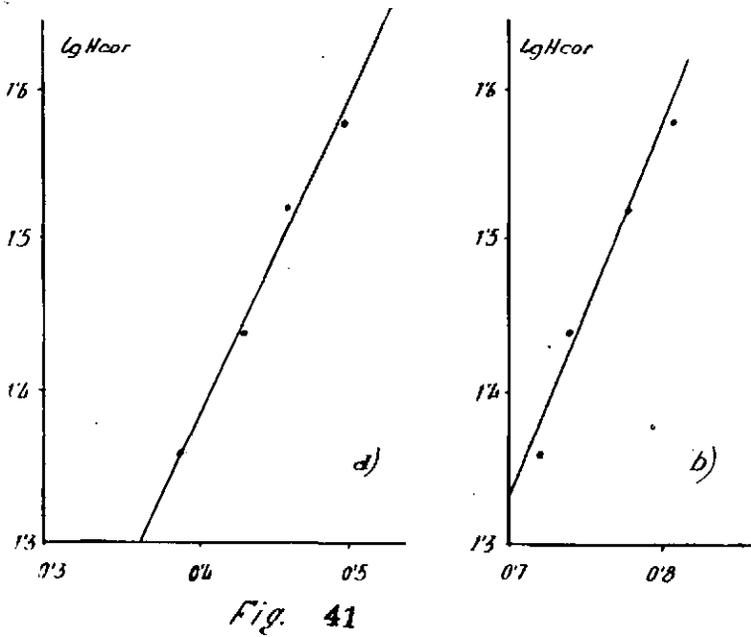


Fig. 41.—Disolución fondo  $\text{CH}_2\text{I}$  0,1 M, alcohol cíclico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,99. Gráfica log.  $h_{\text{corr}}$  frente a log.  $i_d$  a) 1.ª onda; b) 2.ª onda

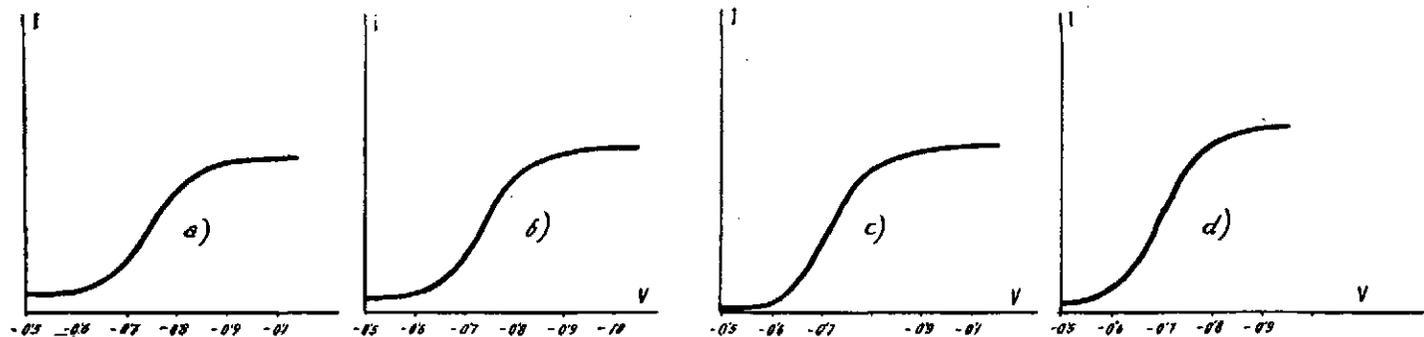


Fig. 42

Fig. 42.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{3+}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,83 (1.ª onda). Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $30^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$

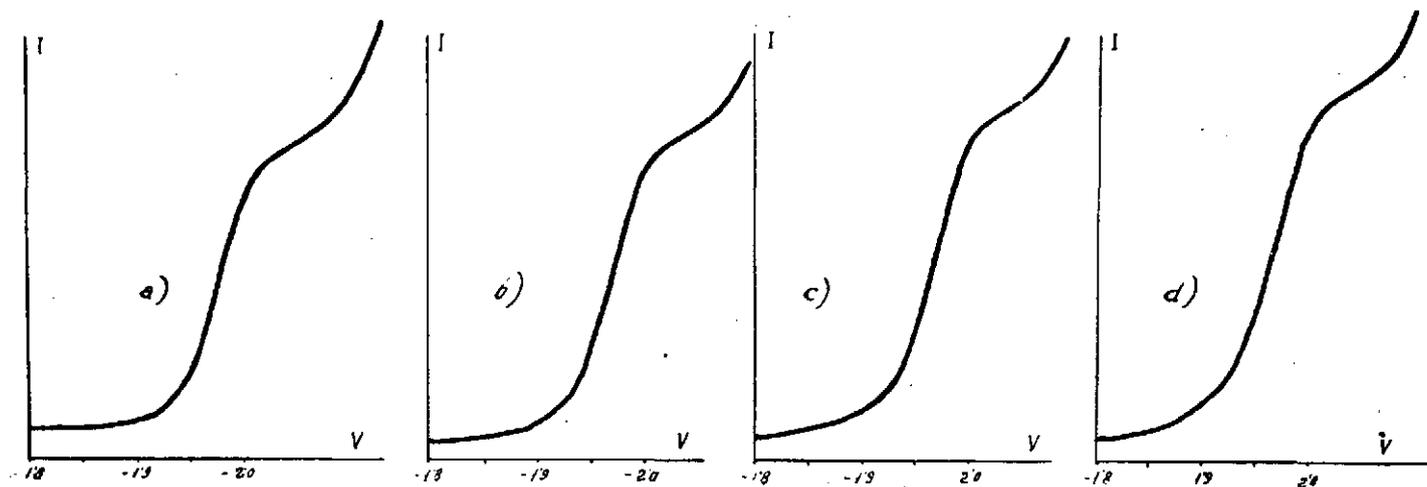


Fig. 43

Fig. 43.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{Conc. Eu}^{+3} 2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,83$  (2.ª onda). Temperatura variable: a) 25° C; b) 30° C; c) 35° C; d) 40° C.

TABLA XXV

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50%, gelatina 0,02 %,  
Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, (1.ª onda)

pH	Corrientedif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d/C$	I
2,10	3,12	0,080	-0,770	1,560	0,939
2,45	3,12	0,079	-0,760	1,560	0,939
2,74	3,12	0,077	-0,747	1,560	0,939
2,88	2,94	0,074	-0,743	1,470	0,885
2,99	3,18	0,071	-0,736	1,590	0,957
3,24	3,12	0,073	-0,726	1,560	0,939
3,67	3,06	0,062	-0,717	1,530	0,921
5,20	3,00	0,070	-0,788	1,500	0,903
5,74	1,98	0,073	-0,789	0,990	0,596

TABLA XXVI

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M (2.ª onda)

pH	Corrientedif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d/C$	I
2,10	6,36	0,034	-2,070	3,18	1,915
2,45	5,82	0,034	-2,018	2,91	1,753
2,74	6,24	0,036	-2,001	3,13	1,879
2,88	6,00	0,037	-2,002	3,00	1,807
2,99	6,36	0,040	-1,998	3,18	1,915
3,24	6,48	0,040	-1,984	3,24	1,951
3,67	5,76	0,038	-1,980	2,88	1,734
5,20	5,52	0,046	-1,972	2,76	1,662

TABLA XXVII

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,99  
(1.ª onda), Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

$H_{\text{corr}}$ cm	Alt. onda cm
23,19	2,5
28,15	2,7
33,21	2,9
38,28	3,2

TABLA VIII

Disol fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,99  
(2.<sup>a</sup> onda), Conc. Eu<sup>+3</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M

H <sub>corr</sub> cm	Alt. onda cm
23,19	5,3
28,15	5,6
33,21	6,1
38,28	6,6

TABLA XXIX

Disol. fondo CILi 1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc. Eu<sup>+3</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M, pH = 2,83, (1.<sup>a</sup> onda)

Temp. °C	Corrientedif µA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
25	3,24	0,101	-0,744
30	3,48	0,086	-0,730
35	3,72	0,093	-0,713
40	4,14	0,096	-0,697

TABLA XXX

Disol. fondo CILi 1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc. Eu<sup>+3</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M, pH = 2,83, 2.<sup>a</sup> onda

Temp. °C	Corrientedif µA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
25	6	0,034	-1,971
30	6,36	0,037	-1,965
35	6,60	0,038	-1,962
40	7,08	0,047	-1,955

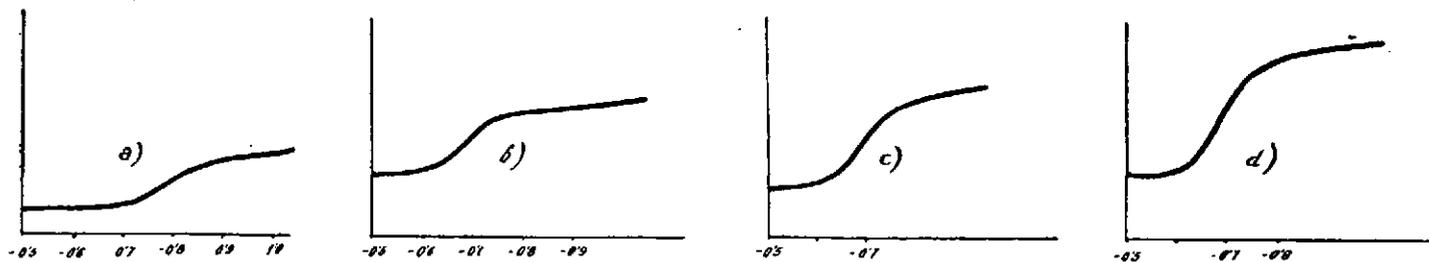


Fig. 44

Fig. 44.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,05$ , (1.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M

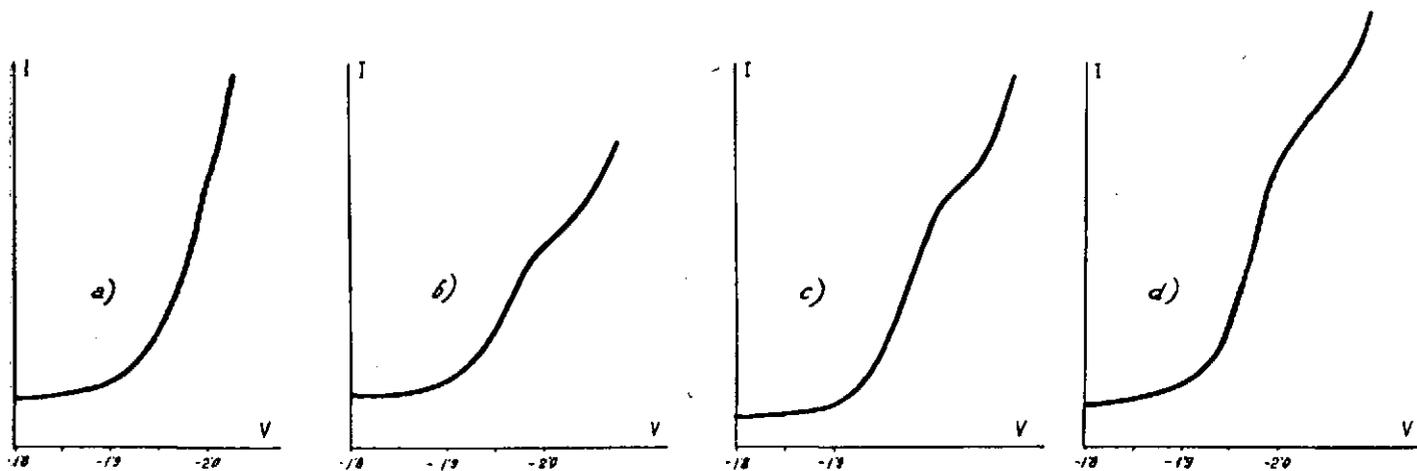


Fig. 45

Fig. 45.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,05$ , (2.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M

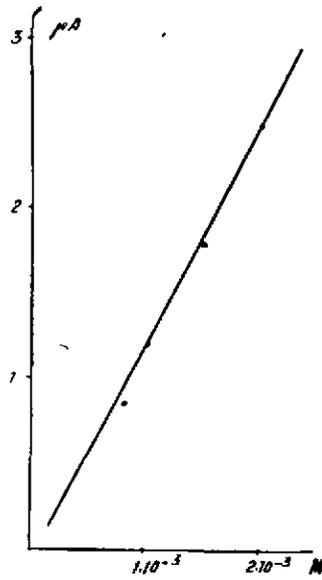


Fig.- 46

Fig. 46.—Disolución fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,91 ± 0,02 % (1.ª onda). Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de Eu<sup>+3</sup>

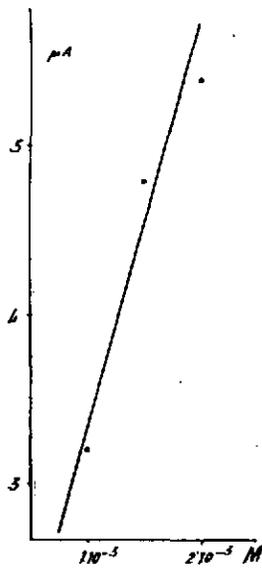


Fig.- 47

Fig. 47.—Disolución fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,91 ± 0,052 % (2.ª onda). Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de Eu<sup>+3</sup>

TABLA XXXI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,91±0,05  
(1.ª onda)

Conc. Eu <sup>+2</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> / C	I
0,8 · 10 <sup>-3</sup>	0,96	0,063	-0,790	1,20	0,697
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,20	0,055	-0,680	1,20	0,697
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,80	0,052	-0,684	1,20	0,697
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,64	0,074	-0,686	1,32	0,767

Valor medio . . . . . -0,683±0,003, 1,23±0,06, 0,714 ± 0,075

TABLA XXXII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,91±0,05  
(2.ª onda)

Conc. Eu <sup>+3</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> / C	I
0,8 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	—
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,24	0,053 0,027	-1,947	3,24	1,883
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	4,86	0,047 0,024	-1,971	3,24	1,883
2 · 10 <sup>-3</sup>	5,40	0,038 0,018	-1,967	2,70	1,569

Valor medio . . . . . -1,961±0,012, 3,06±0,27

## DISPROSIO

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Gelatina 0,01 %

Presenta una onda bien definida, seguida de una segunda onda mucho peor definida, cuya altura no guarda una relación lineal con la concentración, permaneciendo prácticamente constante respecto a ella (véase tabla XXXIII, figs. 48 y 49).

Se ha estudiado desde  $1 \cdot 10^{-3}$  M a  $3 \cdot 10^{-3}$  M, presentando la onda de  $Dy^{+3}$  un valor constante para  $i_d/C$ , y un valor de  $I$ , calculado con un error del uno por ciento.

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %

Presenta una onda mejor definida que en disolución acuosa seguida de una segunda onda muy pequeña que aparece sólo a las concentraciones superiores. La onda de  $Dy^{+3}$ , que ha sido estudiada entre  $1$  y  $3 \cdot 10^{-3}$  M, presenta unas características por encima y por debajo de  $2 \cdot 10^{-3}$  M, como si pertenecieran a dos series distintas (tabla XXXV, figs. 50 y 51).

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50%

Se estudia desde  $1$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M, y la altura de onda es proporcional a la concentración. Los valores de las pendientes de las líneas de Tomes se encuentran próximos al valor correspondiente para un proceso teórico de tres electrones, si bien algo inferior. El valor de  $i_d/C$  es constante, y el valor de  $I$  está calculado con un error de un 17 %.

Parece ser que las características de la onda a  $1 \cdot 10^{-3}$  M y  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M, son distintas a las de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M y  $3 \cdot 10^{-3}$  M (tabla XXXVI y figs. 52 y 53).

El efecto de la temperatura que se estudia en la tabla XXXVII y en la fig. 54, se observa que el coeficiente de temperatura es del 1,3 % por °C, propio de un proceso de difusión. El  $E_{1/2}$  disminuye algo al aumentar la temperatura.

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %

Se ha estudiado entre  $0,5$  y  $2,4 \cdot 10^{-3}$  M. La altura de onda es proporcional a la concentración. El valor de  $i_d/C$  es constante, y el valor de  $I$ , se ha calculado con un error del 5 %. El proceso demuestra ser irreversible, aumentando con la concentración.

En las ondas ha desaparecido la pequeña segunda onda que anteriormente decíamos que acompañaba a la onda de  $Dy^{+3}$  (figs. 55 y 56 y tabla XXXVIII).

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelatina 0,01 %

Se estudia desde  $1$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. La altura de onda y la concentración se muestran proporcionales. Las pendientes de las líneas de Tomes indi-

can un aumento de la irreversibilidad con la concentración. El valor de  $i_a/C$  es constante, y el valor de  $I$ , se ha calculado con un error del 5 %.

Se observa que a la onda  $Dy^{+3}$  sigue una onda que permanece constante al aumentar la concentración, aunque cada vez se hace más difícil su detección y medida. Los datos se recogen en la tabla XXXIX y en las figs. 57 y 58.

Disol. fondo  $ClLi$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelatina 0,01 %

Se estudia desde  $1$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M, véase tabla XL, figs. 59 y 60, mostrando una variación de la altura de onda con la concentración perfectamente lineal, y un aumento de la irreversibilidad con la concentración.

El valor de  $i_a/C$  es constante y el valor de  $I$ , está calculado con un error del 2 %. La onda que seguía a la del  $Dy^{+3}$ , no se observa en esta disolución.

Se estudia también la variación con el pH, tabla XLI y fig. 61, observándose: 1.º) una disminución notable de la altura a partir de un pH 3,5; 2.º) El potencial de onda media disminuye ligeramente al aumentar el pH.

La pendiente de la gráfica de log. de la altura de mercurio frente a log.  $i_a$  da un valor de 0,5, igual al teórico para una corriente de difusión. Figs. 62 y 63, tabla XLII.

Disolución fondo  $ClLi$  0,5 M, Gelatina 0,01 %

Presenta una onda seguida de otra de la misma altura. La primera onda que consideramos propia del  $Dy^{+3}$ , presenta una pendiente de la línea de Tomes próxima a la correspondiente a la que intervienen tres electrones. La segunda onda tiene una altura aproximadamente igual a la primera (fig. 64).

Disolución fondo  $ClLi$  1 M, Gelatina 0,01 %

Presenta como la disolución anterior una segunda onda de una altura aproximadamente igual a la primera aunque está peor definida. Los valores se encuentran en la fig. 65.

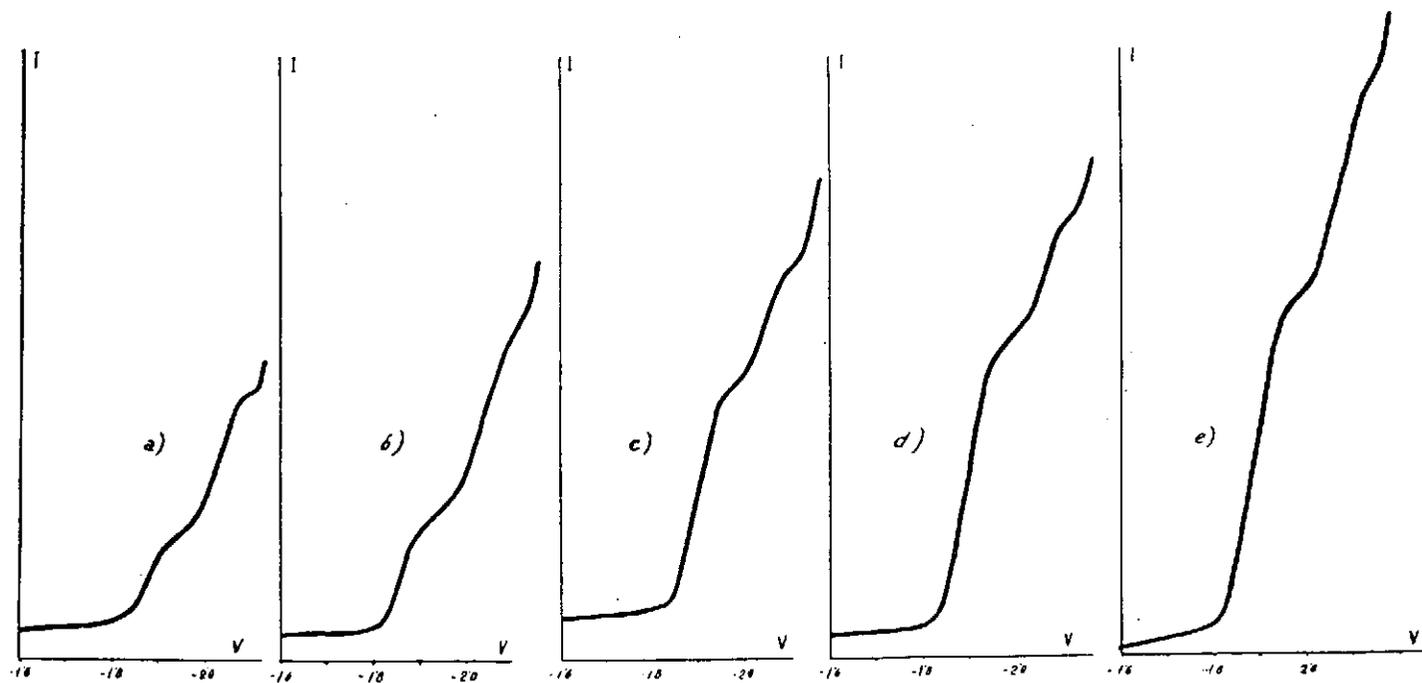


Fig. 48

Fig. 48.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1M gelatina 0,01% Conc.  $\text{Dy}^{+3}$ :  
a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M;  $\text{pH} = 2,87 \pm 0,05$

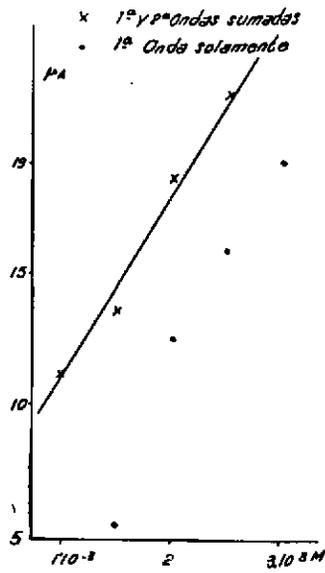


Fig. 49

Fig. 49.—Disolución fondo ClLi 0,1 M, gelatina 0,01 %, pH = 2,87±0,05. Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de Dy<sup>3+</sup>

TABLA XXXIII

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, gelatina 0,01 %.  $\text{pH} = 2,87 \pm 0,05$

Conc. $\text{Dy}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	4,20	0,040	-1,863	4,20	3 092
$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,60	0,024	-1,856	3,73	2,749
$2 \cdot 10^{-3}$	12,60	0,050	-1,882	6,30	4 639
$2,5 \cdot 10^{-3}$	15,96	0,060	-1,882	6,38	4,701
$3 \cdot 10^{-3}$	19,04	0,064	-1,882	6,34	4,673
Valor medio . . . . .			$-1,873 \pm 0,01$ ,	$6,34 \pm 0,04$ ,	$4,671 \pm 0,03$

TABLA XXXIV

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, gelatina 0,01 %,  $\text{pH} = 2,87 \pm 0,05$ ,  $E_{1/2}$  (graf.)

Conc. $\text{Dy}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	7	-2,025
$1,5 \cdot 10^{-3}$	8,68	-2,030
$2 \cdot 10^{-3}$	5,88	-2,040
$2,5 \cdot 10^{-3}$	5,60	-2,065
$3 \cdot 10^{-3}$	11,20	-2,070



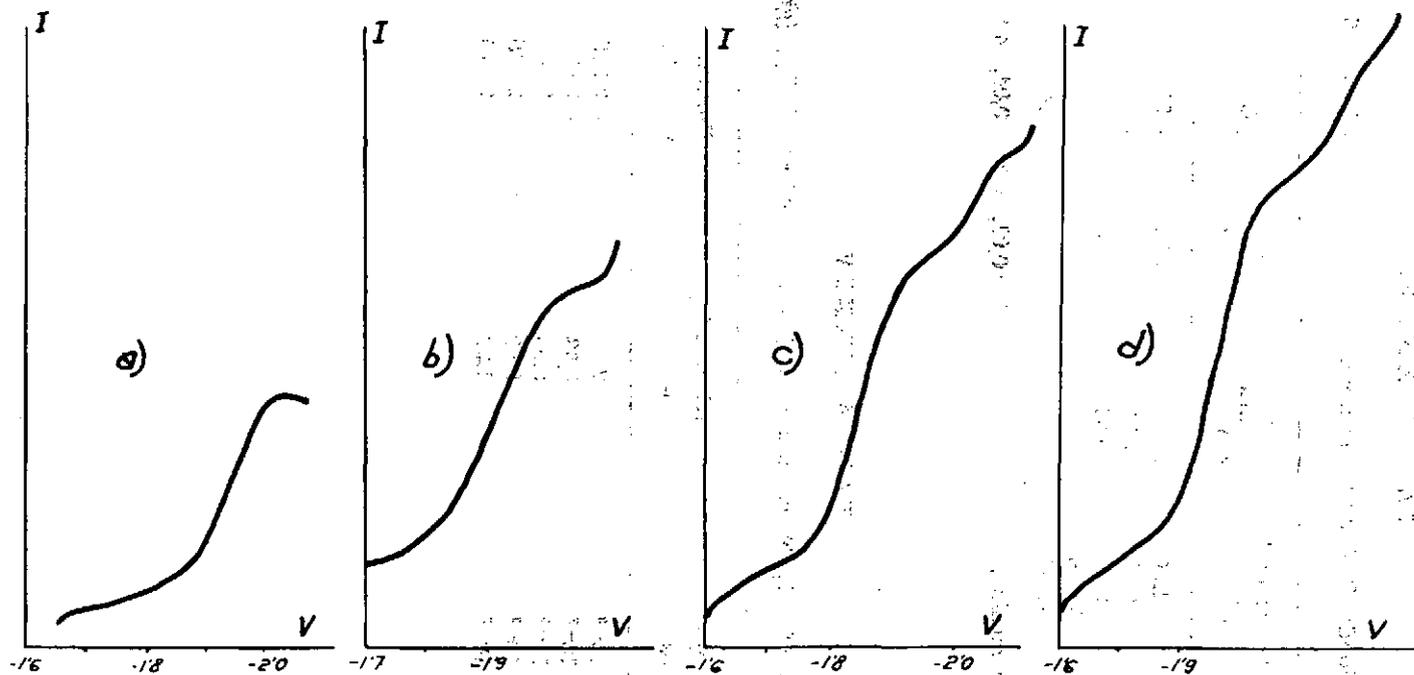


Fig. 50

Fig. 50.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M; alcohol etílico 25%  $\text{pH} = 2,74 \pm 0,04$ .  
 Conc.  $\text{Dy}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

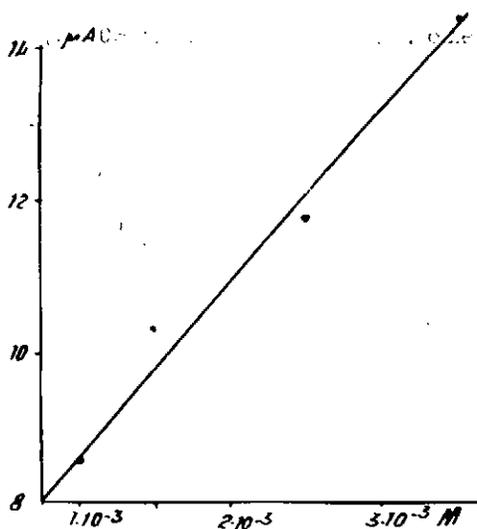


Fig- 51

Fig. 51.—Disolución fondo  $ClLi$  0,1M, alcohol etílico 25 %,  $pH = 2,74 \pm 0,04$ . Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $Dy^{+3}$

TABLA XXXV

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %,  $\text{pH} = 2,74 \pm 0,04$ 

Conc. $\text{Dy}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	8,68	0,070	-1,930	8,68	5,759
$1,5 \cdot 10^{-3}$	10,36	0,080	-1,900	6,90	4,583
$2,5 \cdot 10^{-3}$	11,76	0,054	-1,842	4,70	3,121
$3 \cdot 10^{-3}$	14,56	0,056	-1,950	4,85	3,220
Valor medio . . . . .			$-1,905 \pm 0,054,$	$4,170 \pm 1,00$	

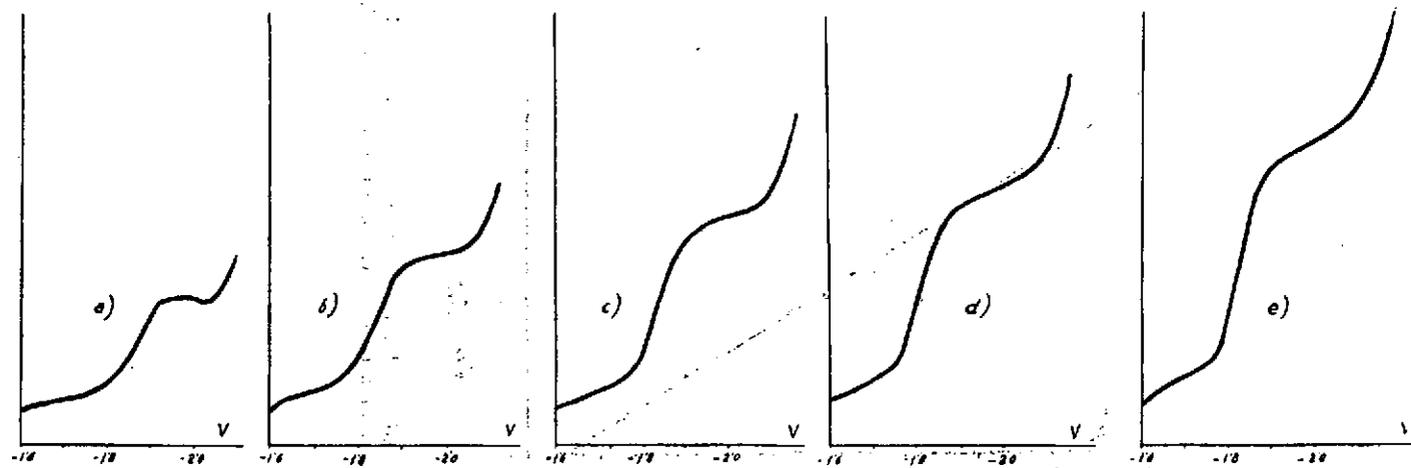


Fig. 52

Fig. 52.—Polarogramas. Disolución fondo  $CH_3Li$  0,1 M, alcohol etílico 50 %,  $pH = 2,85 \pm 0,1$ .  
 Conc.  $Dy^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M



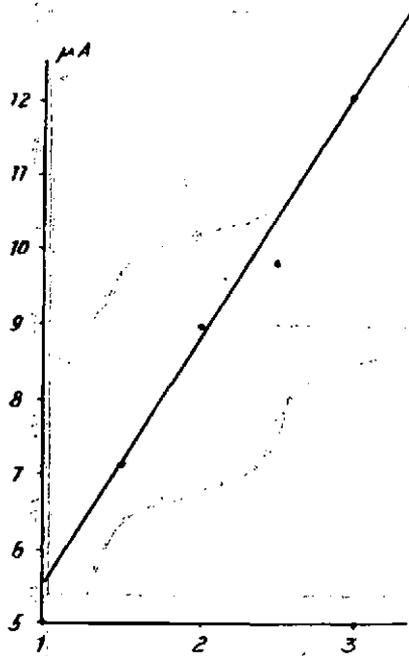


Fig. 53

Fig. 53.—Disolución fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, pH = 2,85 ± 0,1. Gráfica, variación de la lectura de onda con la concentración de Dy<sup>+3</sup>



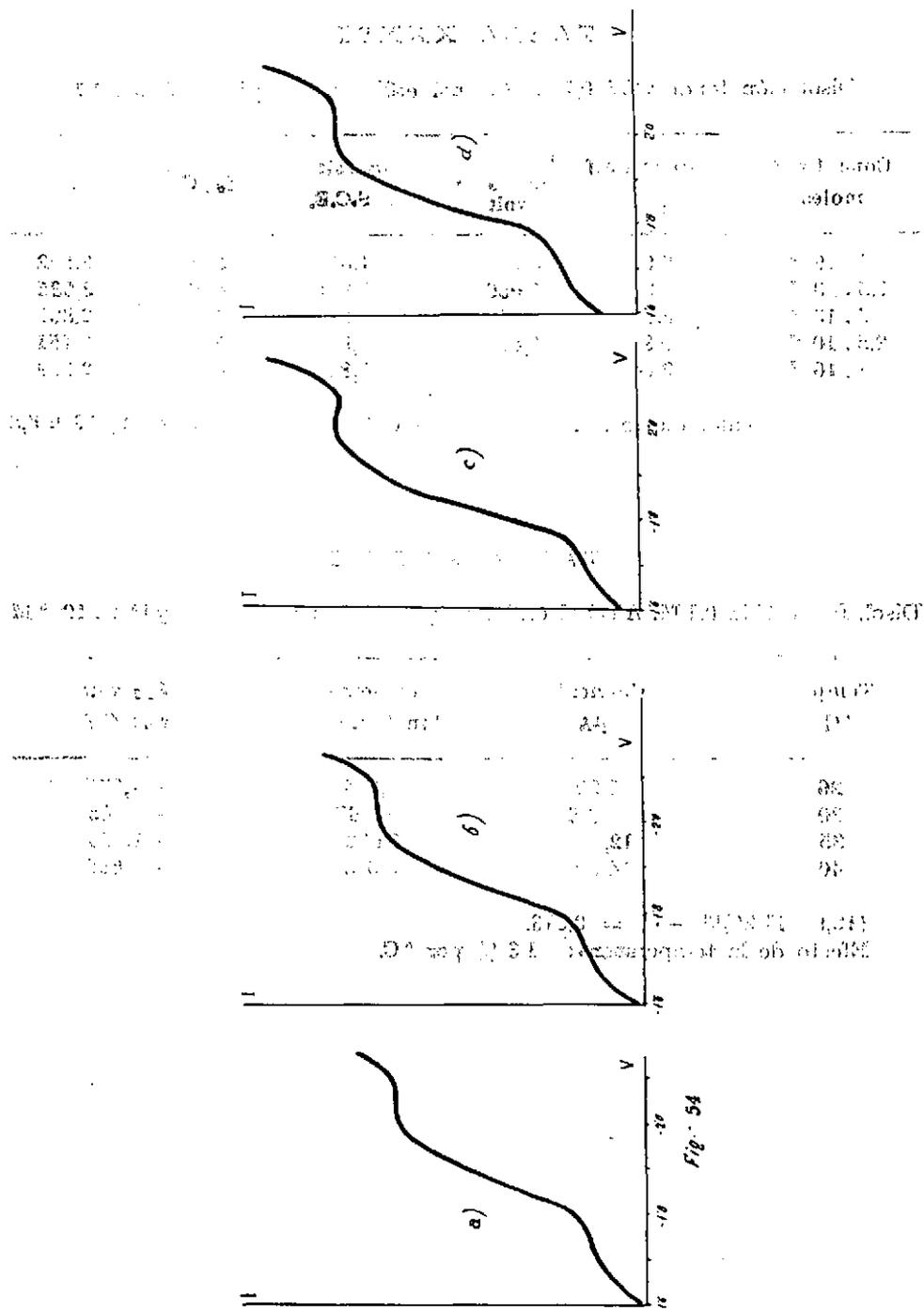


Fig. 54.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M,  $\text{pH} = 2,69$ , Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $30^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$ . Alcohol etílico 50 %

TABLA XXXVI

Disolución: fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %,  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,1$ 

Conc. $\text{Dy}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	5,60	0,052	-1,860	5,60	3,502
$1,5 \cdot 10^{-3}$	7,28	0,060	-1,834	4,85	3,035
$2 \cdot 10^{-3}$	8,96	0,048	-1,834	4,48	2,801
$2,5 \cdot 10^{-3}$	9,80	0,050	-1,806	3,92	2,451
$3 \cdot 10^{-3}$	12,04	0,048	-1,819	4,01	2,509

Valor medio . . . . . -1,830 $\pm$ 0,02, 4,31 $\pm$ 0,4, 2,859 $\pm$ 0,5

TABLA XXXVII

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %,  $\text{pH} = 2,69$ , Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

Temp $^{\circ}\text{C}$	Corriente $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.
26	11,20	0,094	-1,875
30	11,76	0,095	-1,865
35	12,60	0,092	-1,856
40	14,00	0,095	-1,865

 $(12,60/11,20)^{1/9} - 1 = 0,013$ .Efecto de la temperatura: 1,3 % por  $^{\circ}\text{C}$ .

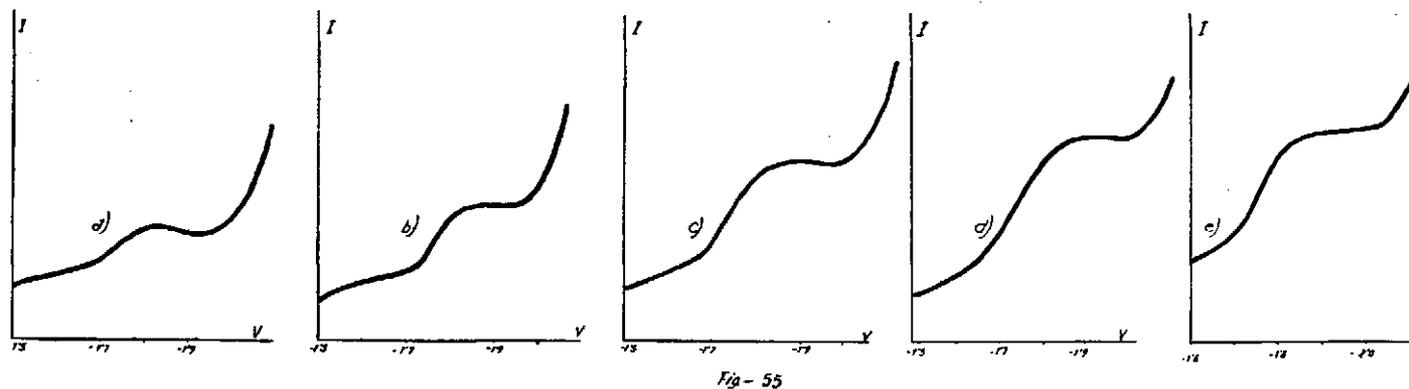


Fig- 55

Fig. 55.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %,  $\text{pH} = 3,08 \pm 0,06$ .  
Conc.  $\text{Dy}^{+3}$ : a)  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $2,4 \cdot 10^{-3}$  M

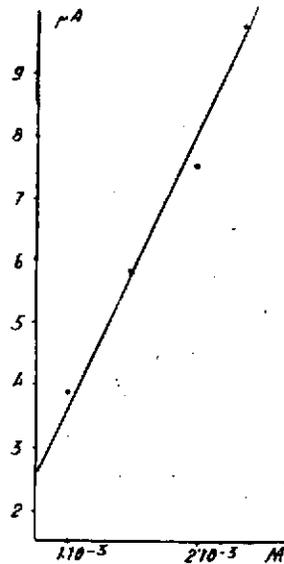


Fig. 56.

Fig. 56.—Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 3,08 ± 0,06. Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de Dy<sup>3+</sup>

## TABLA XXXVIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, pH = 3,08 ± 0,06

Conc. Dy <sup>3+</sup> moles	Corriente dif. μA	Pendiente Lin. Tomes volt	E <sup>1/2</sup> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
0,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,52	0,053	-1,738	5,04	3.107
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,92	0,044	-1,766	3,92	2.416
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,88	0,060	-1,745	3,92	2.416
2 · 10 <sup>-3</sup>	7,56	0,084	-1,732	3,78	2.330
2,4 · 10 <sup>-3</sup>	9,82	0,103	-1,736	4,09	2.523

Valor medio . . . . . -1,743 ± 0,017, 3,92 ± 0,15, 2,421 ± 0,096

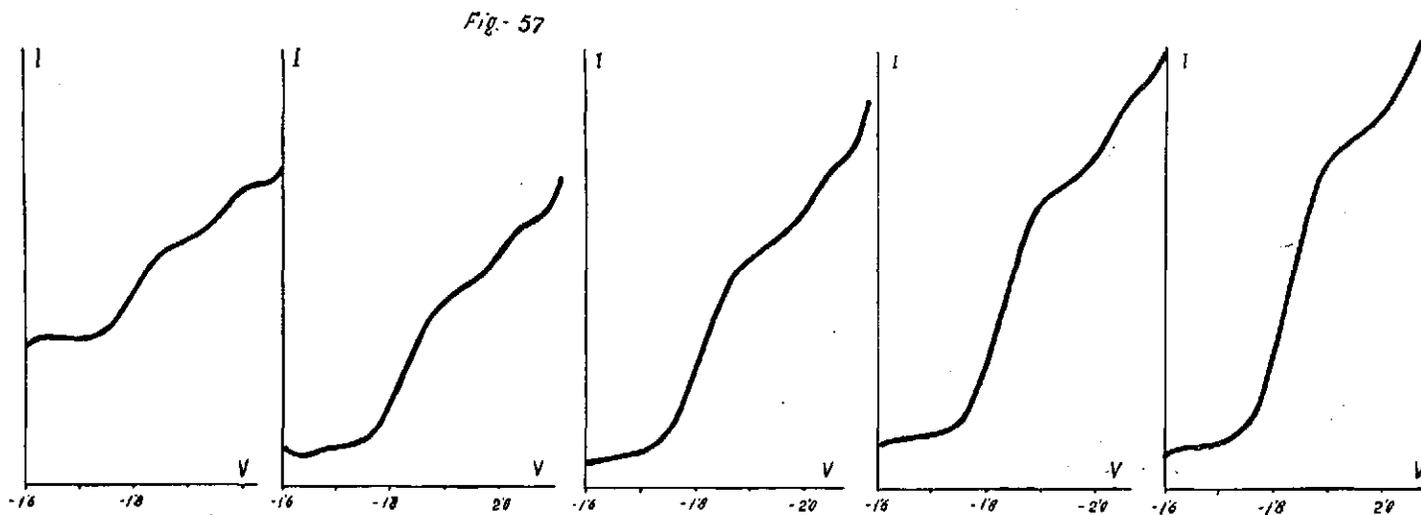


Fig. 57.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatino 0,01 %,  $\text{pH} = 2,96 \pm 0,1$ . Conc.  $\text{Dy}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

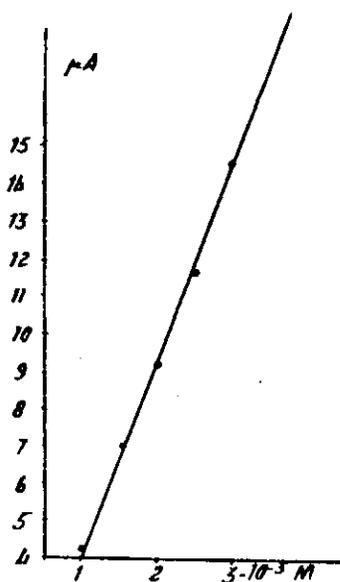


Fig. 58

Fig. 58.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,01 %,  $\text{pH} = 2,96 \pm 0,1$ . Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Dy}^{+3}$

## TABLA XXXIX

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelatina 0,01 %,  $\text{pH} = 2,96 \pm 0,1$

Conc. $\text{Dy}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{t/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	4,34	0,044	-1,786	4,34	2,582
$1,5 \cdot 10^{-3}$	7,00	0,058	-1,816	4,66	2,776
$2 \cdot 10^{-3}$	9,24	0,060	-1,804	4,62	2,748
$2,5 \cdot 10^{-3}$	11,76	0,070	-1,821	4,70	2,798
$3 \cdot 10^{-3}$	14,56	0,062	-1,823	4,85	2,887

Valor medio . . . . . -1,810  $\pm$  0,008, 4,63  $\pm$  0,2, 2,752  $\pm$  0,1

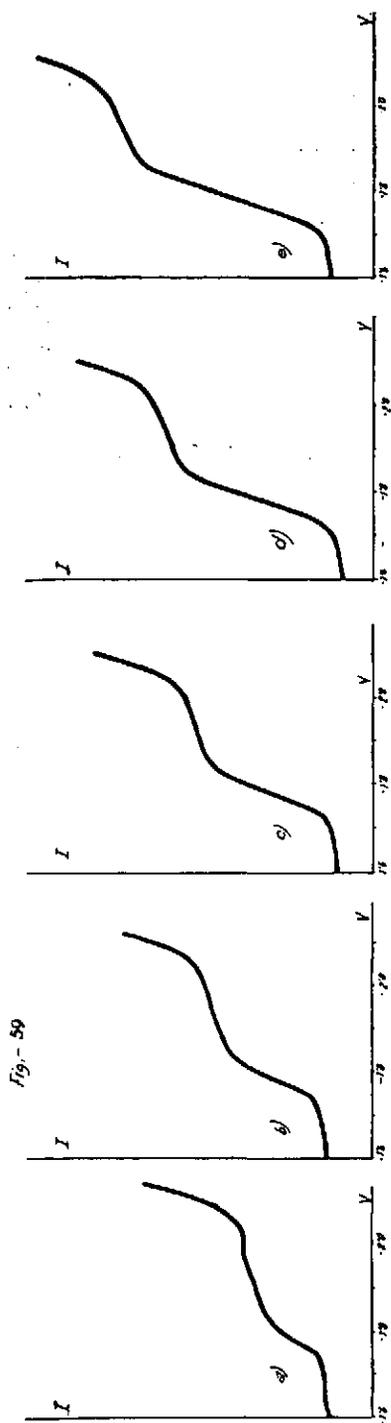


Fig. 59.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %,  $\text{pH} = 3,07 \pm 0,06$ . Conc.  $\text{Dy}^{+3}$ . a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $32,210^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

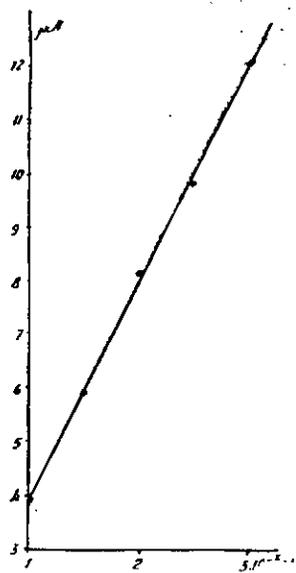


Fig. 60.—Disolución fondo  $\text{CeLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %,  $\text{pH} = 3,07 \pm 0,06$ . Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Dy}^{+3}$



TABLA XL

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %, pH = 3,07 ± 0,06

Conc. Dy <sup>3+</sup> moles	Corriente dif μA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> / C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,92	0,046	-1,774	3,92	2,418
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,88	0,049	-1,781	3,92	2,418
2 · 10 <sup>-3</sup>	8,12	0,061	-1,780	4,06	2,504
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	9,80	0,062	-1,780	3,92	2,418
3 · 10 <sup>-3</sup>	12,04	0,070	-1,783	4,01	2,476
Valor medio . . . . .			-1,779 ± 0,0045,	3,96 ± 0,07,	2,446 ± 0,043

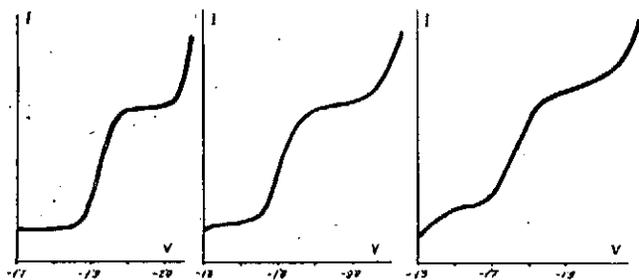


Fig. 61

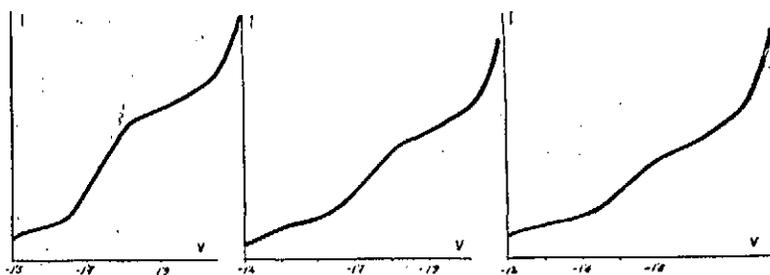


Fig. 61.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %, Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = variable; a) 2,38; b) 2,96; c) 3,22; d) 3,51; e) 4,10; f) 5,68

TABLA XLI

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %. gelatina 0,01 %, Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

pH	Corrientedif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt	$E_{1/2}$ volt. vs S.C.E.	$i_d/C$	I
2,38	8,96	0,039	-1,917	4,48	2,764
2,96	8,68	0,054	-1,810	4,04	2,677
3,22	7,84	0,068	-1,762	3,02	2,418
3,51	7,12	0,084	-1,724	3,56	2,196
4,10	5,32	0,104	-1,716	2,66	1,641
5,68	3,90	0,091	-1,716	1,95	1,203



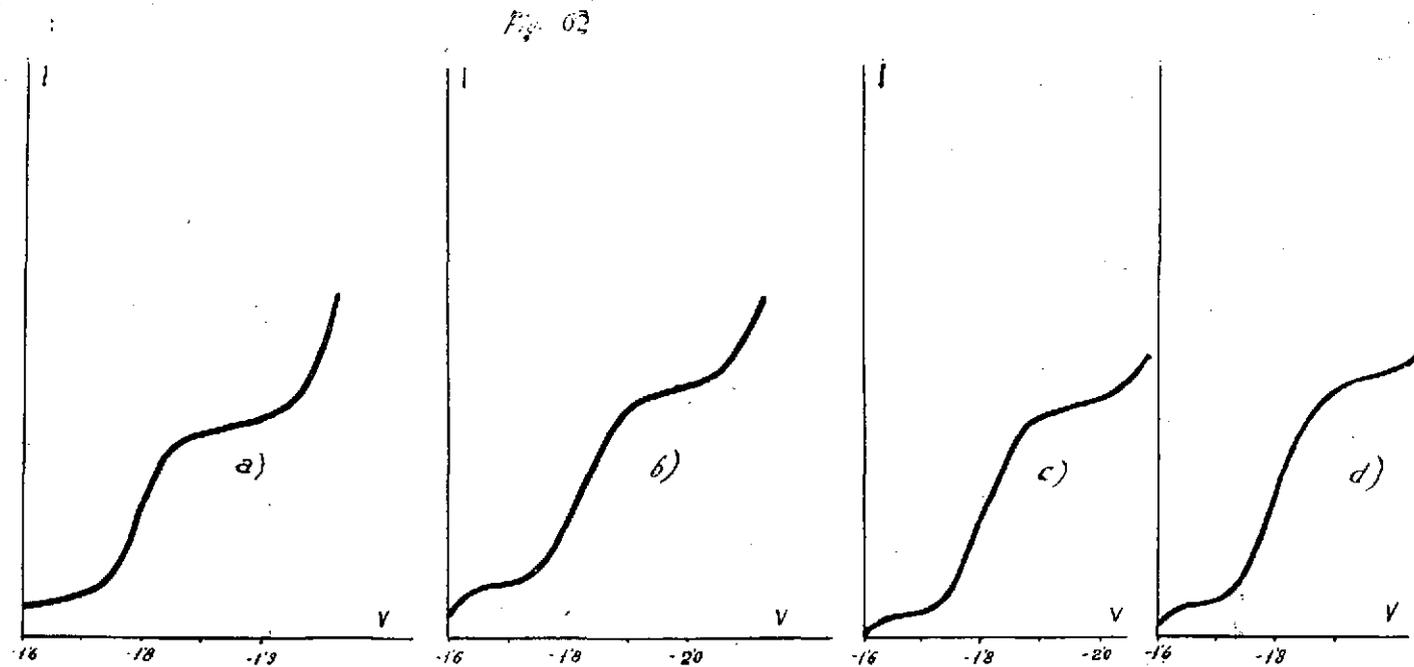


Fig. 62.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %, Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 3,09. Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm; b) 30 cm; c) 35 cm; d) 40 cm.

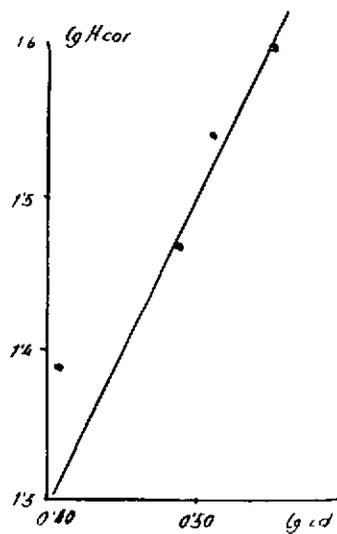


Fig.- 63

Fig. 63.—Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %, Conc.  $Dy^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 3,09. Gráfica log.  $i_{corr}$  frente a log.  $i_d$

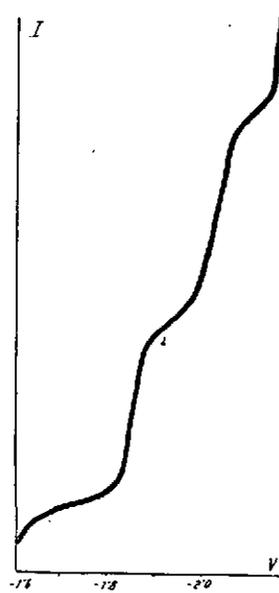


Fig.- 64

Fig. 64.—Polarograma. Disolución fondo ClLi 0,5 M, gelatina 0,01 %, Conc.  $Dy^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,80

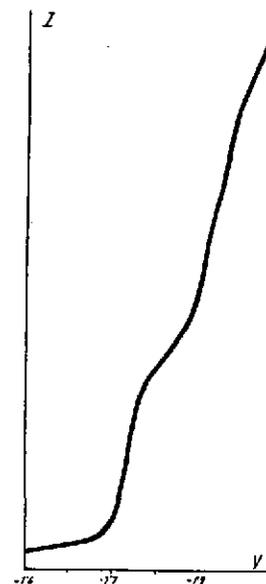


Fig.- 65

Fig. 65.—Polarograma. Disolución fondo ClLi 1 M, gelatina 0,01 %, Conc.  $Dy^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,97

TABLA XLII

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelatina 0,01 %.  
 Conc.  $Dy^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 3,09

<i>Alt. Hg.</i> <i>cm</i>	<i>Alt. onda</i> <i>cm</i>
25	2,6
30	3,1
35	3,3
40	3,6

## Y TERBIO

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelat. 0,03%

Se ha estudiado desde  $1$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. Presenta dos ondas, si bien la primera se encuentra a un potencial muy próximo al del ión hidrógeno por lo que se hace imposible distinguir ambas ondas. En la tabla XLIII se dan las alturas de esta onda mixta respecto a las de la concentración y los potenciales de onda media.

La segunda onda, tabla XLIV, muestra una variación de la onda lineal respecto a la concentración. Una pendiente de las líneas de Tomes que coincide con la teórica para un proceso en el que intervienen dos electrones. El valor de  $i_p/C$  es constante y el valor de  $I$ , está calculado con un error del 8 %. Figs. 66, 67 y 68.

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelat. 0,03 %

Se estudia desde  $1$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M, y en la tabla XLV y fig. 69 se dan los datos pocos significativos de la primera onda. La segunda onda varía su altura linealmente con la concentración. La pendiente de las líneas de Tomes, disminuyen con la concentración hasta hacerse menor que el correspondiente a un proceso teórico en que intervengan dos electrones. El valor de  $i_p/C$  permanece constante y el de  $I$ . se ha calculado con un error del 5 %. Tabla XLVI, figs. 70 y 71.

En la tabla XLVII se observa una disminución de la altura de la primera onda muy pronunciada al aumentar el pH. La segunda onda presenta una disminución pequeña pero continua a partir de un pH de 3,5. Los potenciales de onda media disminuyen también de un modo continuo (tabla XLVIII, fig. 72).

La variación con la temperatura presenta para la primera onda un factor de 1,4 % por °C, indicando un proceso de difusión, y para la segunda onda un factor de 2,7 % por °C, propio ya de un proceso cinético. Los potenciales de onda media disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura. Fig. 73, tablas IL y L.

La gráfica  $\log. H_{corr}$  frente a  $\log. i_d$  presenta una pendiente de 0,29 para la segunda onda, es decir, varía mucho respecto al valor teórico, 0,5 para una corriente de difusión. Esto indica que la altura de onda no guarda proporcionalidad con  $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ , y significa que interviene un cierto factor catalítico o cinético en esta onda. Tabla LI y figs. 74 y 75.

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, Gelat. 0,03 %

Se estudia desde  $1$  a  $2 \cdot 10^{-3}$  M. La segunda onda, tablas LII y LIII y figs. 76, 77 y 78, presenta un valor para las pendientes de las líneas de Tomes muy bajo. El valor de  $i_d/C$  es constante y el valor de  $I$ , se ha calculado con un error del 10 %.

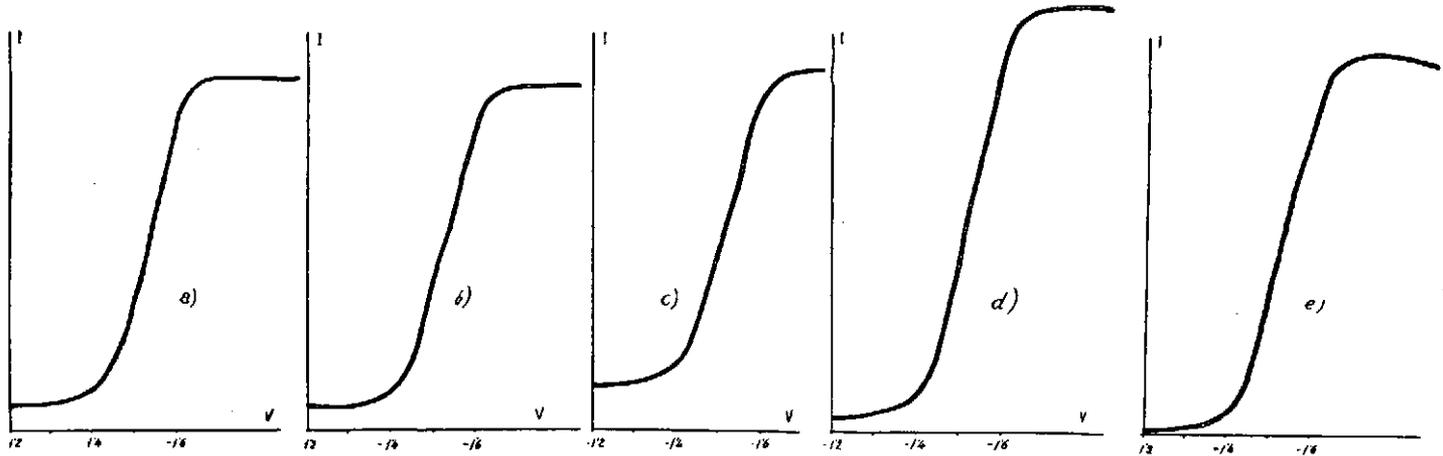


Fig. 66

Fig. 66.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0, M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %, (1.ª onda),  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,05$ . Conc.  $\text{Yb}^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; (1.ª onda); c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M



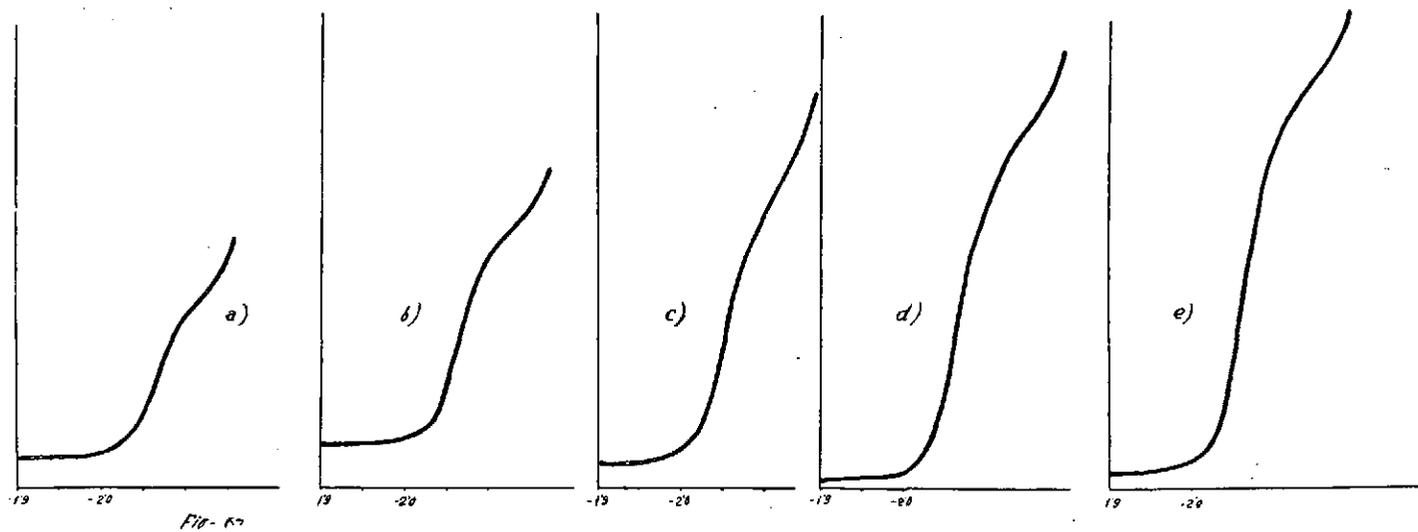


Fig. 67.—Polarogramas Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %, (2.<sup>a</sup> onda),  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,05$ , Conc.  $\text{Yb}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

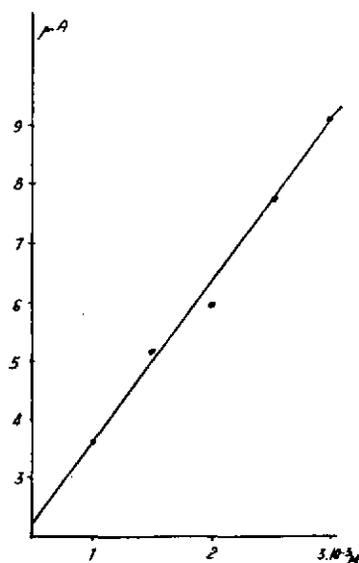


Fig. 68

Fig. 68.—Disolución fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %, (2.ª onda)  
Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de Yb<sup>3+</sup>, pH = 2,85 ± 0,05

## TABLA XLIII

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %  
pH = 2,85 ± 0,05. (1.ª onda)

Conc. Yb <sup>3+</sup> moles	Corriente μA	E <sub>1/2</sub> volt. vs S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	9,24	-1,535
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	9,36	-1,530
2 · 10 <sup>-3</sup>	8,76	-1,510
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	11,14	-1,530
3 · 10 <sup>-3</sup>	10,80	-1,530

TABLA XLIV

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,05$ . (2.ª onda)

Conc. $\text{Yb}^{+3}$ moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin. Tomes volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	$i_d / C$	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,60	0,032	-2,057	3,60	1,995
$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,16	0,032	-2,064	3,44	1,906
$2 \cdot 10^{-3}$	6,00	0,032	-2,046	3,00	1,662
$2,5 \cdot 10^{-3}$	7,80	0,028	-2,060	3,12	1,729
$3 \cdot 10^{-3}$	9,12	0,029	-2,057	3,04	1,685
Valor medio . . . . .			$-2,056 \pm 0,009$ ,	$3,24 \pm 0,30$ ,	$1,795 \pm 0,166$

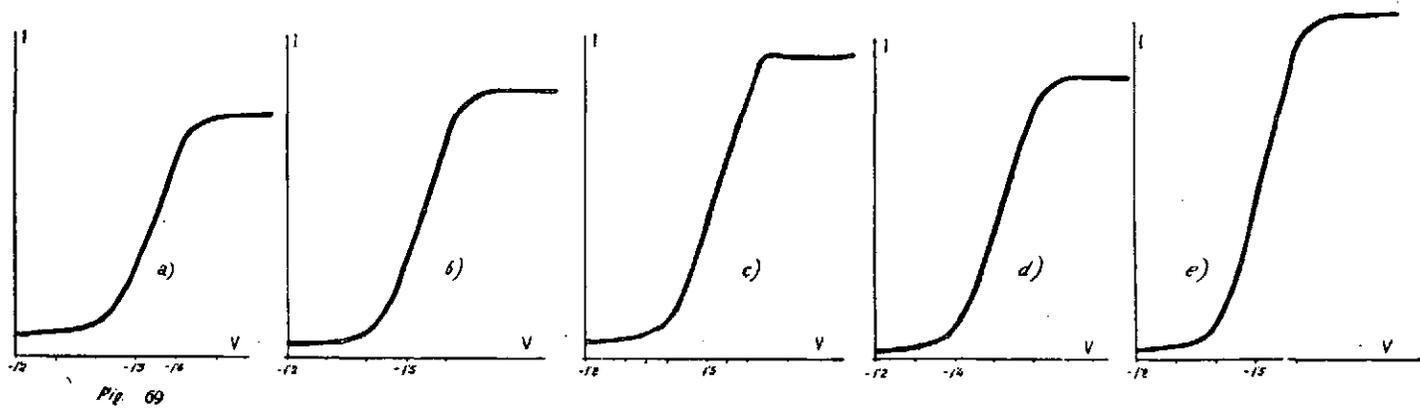


Fig. 69.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,1$  (1.ª onda). Conc.  $\text{Yb}^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

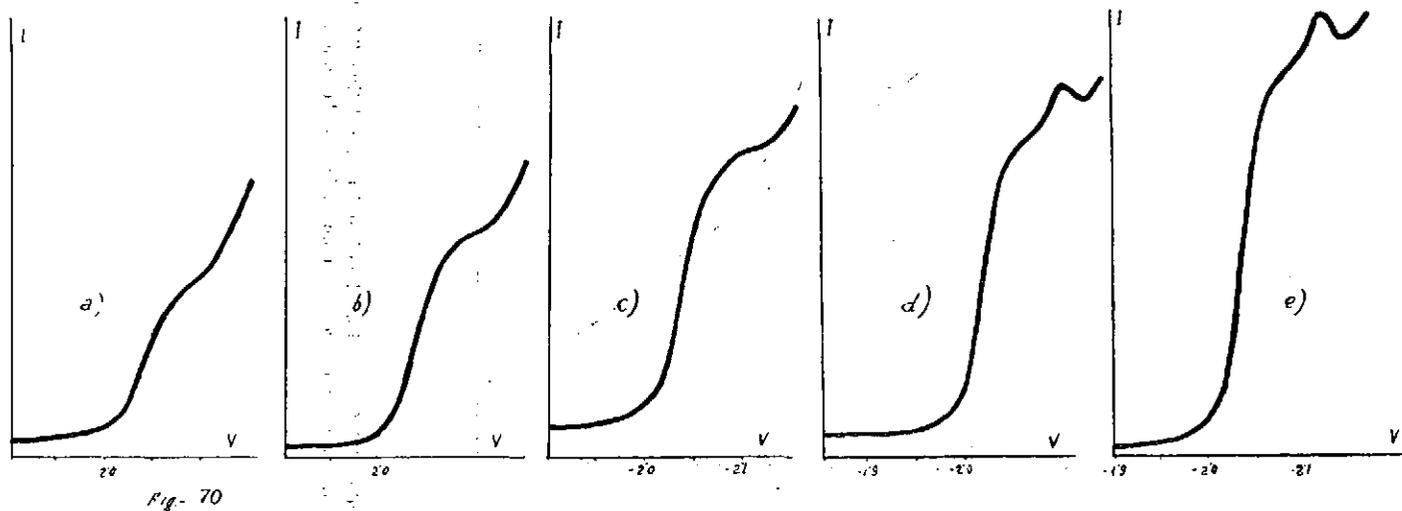


Fig. 70.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClI}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,1$ , (2.ª onda). onc.  $\text{Yb}^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

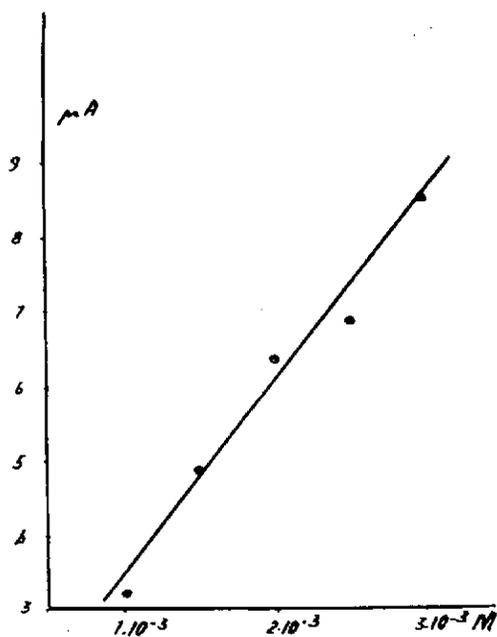


Fig-71

Fig. 71. Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $pH = 2,91 \pm 0,1$  (2.ª onda). Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $Yb^{3+}$

TABLA XLV

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, pH = 2,91 ± 0,1. (1.ª onda)

Conc. Yb <sup>+3</sup> moles	Corriente dif µA	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	6,24	-1,550
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	7,44	-1,540
2 · 10 <sup>-3</sup>	8,28	-1,520
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	8,04	-1,520
3 · 10 <sup>-3</sup>	9,84	-1,520

Nota: E<sub>1/2</sub> ha sido determinado gráficamente.

TABLA XLVI

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, pH = 2,91 ± 0,1. (2.ª onda)

Conc. Yb <sup>+3</sup> moles	Corriente dif µA	Pendiente Lin. Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,24	0,034	-2,034	3,24	1,952
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	4,92	0,030	-2,036	3,28	1,975
2 · 10 <sup>-3</sup>	6,36	0,029	-2,038	3,18	1,915
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	6,84	0,024	-2,012	2,73	1,648
3 · 10 <sup>-3</sup>	8,52	0,022	-2,032	2,84	1,710

Valor medio . . . . . 2,030 ± 0,01, 3,13 ± 0,3, 1,888 ± 0,1



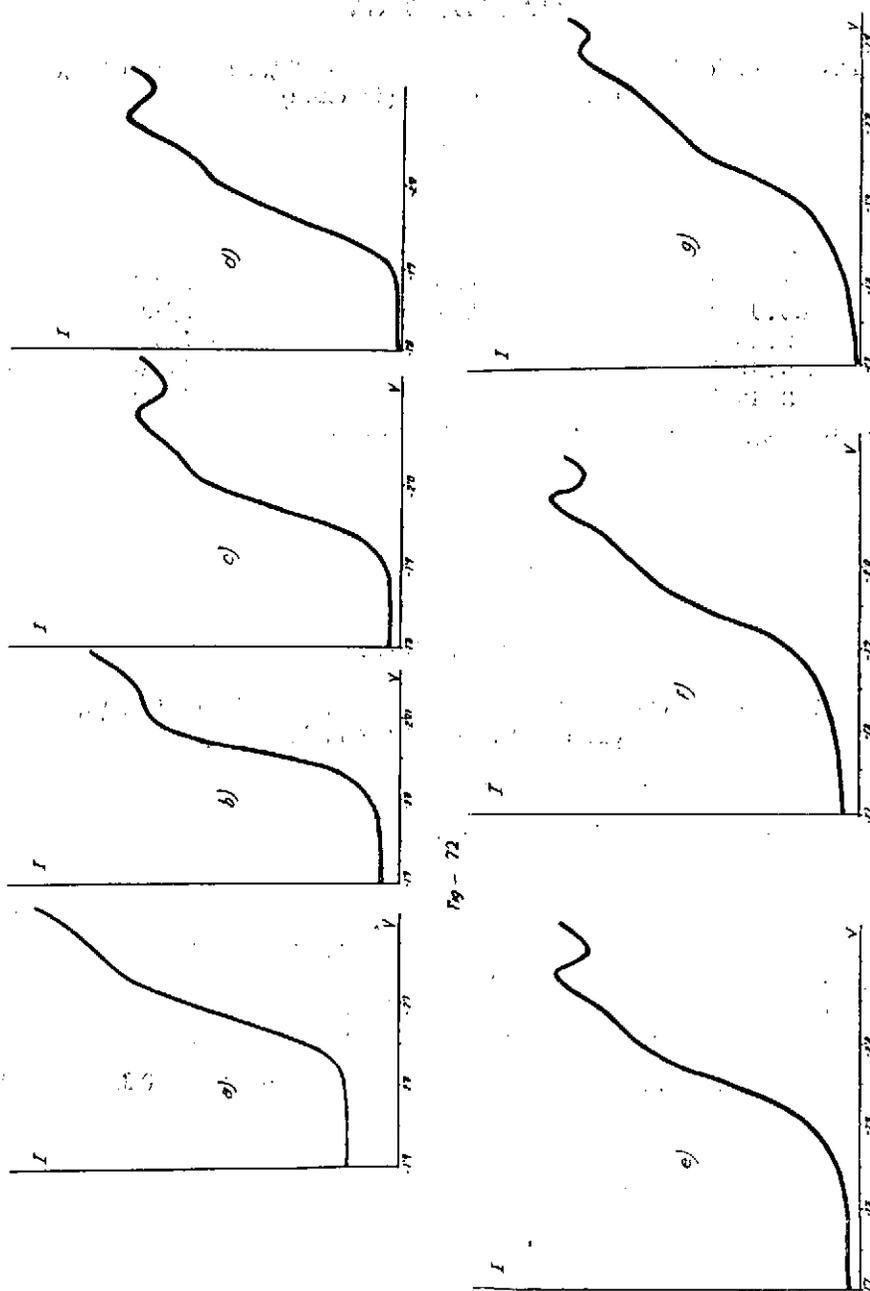


Fig. 72.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, con  $\text{Yb}^{3+}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, (2.ª cnda). pH variable: a) 2,62; b) 3,00; c) 3,38; d) 3,45; e) 3,94; f) 4,78; g) 5,38

TABLA XLVII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  
 Conc. Yb<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M (1.<sup>a</sup> onda)

pH	Corrientedif μA	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
2,62	16,20	- 1,560
3,00	9,48	- 1,540
3,38	3,84	- 1,490
3,45	3,48	- 1,490
3,94	3,00	- 1,470
4,78	2,52	- 1,470
5,38	2,16	- 1,480

Nota: E<sub>1/2</sub> ha sido determinado gráficamente.

TABLA XLVIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  
 Conc. Yb<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M. (2.<sup>a</sup> onda)

pH	Corrientedif μA	Pendiente Lin. Tomes	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> / C	I
2,62	6,00	0,040	- 2,080	3,0	1,807
3,00	6,60	0,033	- 2,057	3,3	1,988
3,38	6,00	0,041	- 1,965	3,0	1,807
3,45	5,40	0,044	- 1,956	2,7	1,626
3,94	5,52	0,040	- 1,938	2,76	1,662
4,78	4,32	0,044	- 1,924	2,16	1,301
5,38	3,96	0,046	- 1,918	2,88	1,192



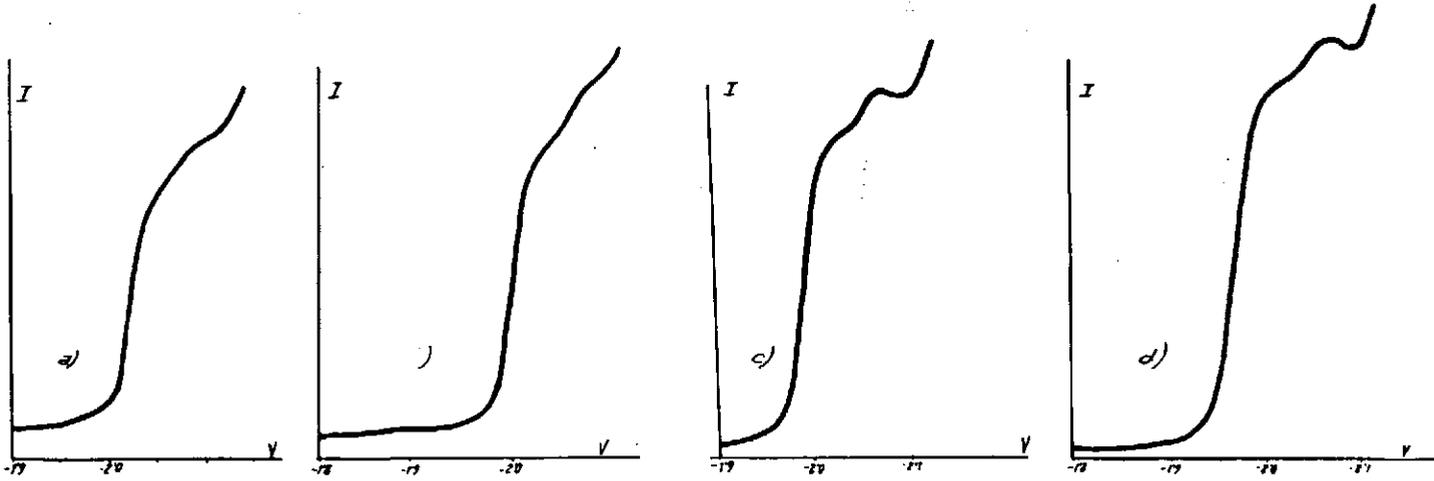


Fig.- 73

Fig. 73.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,89$  (2.ª onda) temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $31^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$

TABLA XLIX

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %.  
 Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,80. (1.<sup>a</sup> onda)

T °C	Corrientedif $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.
25	7,92	-1,510
31	8,22	-1,510
35	9,12	-1,505
40	9,84	-1,485

Nota:  $E_{1/2}$  ha sido determinado gráficamente.

$(9,12/7,92)^{1/10} - 1 = 0,014$ ; Efecto de la temperatura: 1,4 % por °C.

TABLA L

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %.  
 Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,89. (2.<sup>a</sup> onda)

T °C	Corrientedif $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.
25	5,52	-2,024
31	6,36	-2,000
35	7,20	-1,995
40	8,52	-1,968

$(7,20/5,52)^{1/10} - 1 = 0,027$ ; Efecto de la temperatura: 2,7 % por °C.

$(8,52/6,36)^{1/9} - 1 = 0,033$ ; Efecto de la temperatura: 3,3 % por °C.

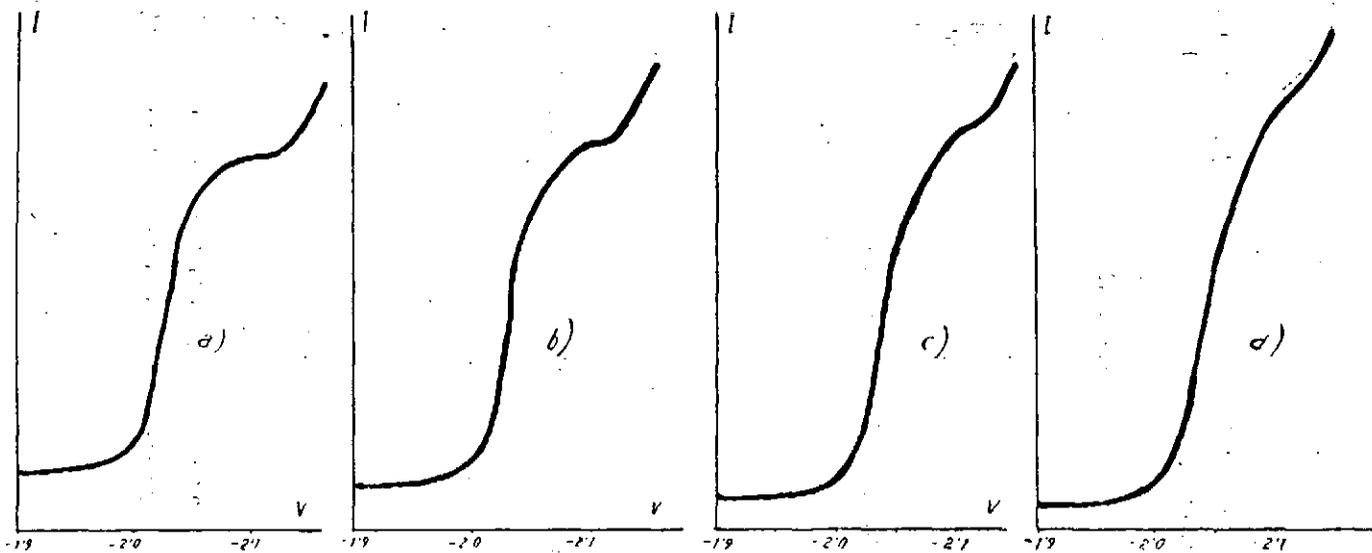


Fig- 74 .

Fig. 74.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,89$  (2.<sup>a</sup> onda). Altura de la columna de Hg variable:  
a) 25 cm.; b) 30 cm.; c) 35 cm.; d) 40 cm.

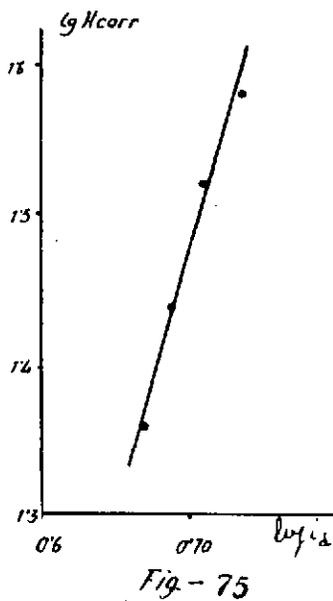


Fig. 75.—Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,89$ , (2.ª onda). Gráfica  $\log. h_{\text{corr}}$  frente a  $\log. i_d$ .

TABLA LI

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %.  
Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,89 (2.ª onda)

$H_{\text{cor}}$ cm	Alt. onda cm
23,19	4,7
28,15	5,0
33,21	5,2
38,28	5,4

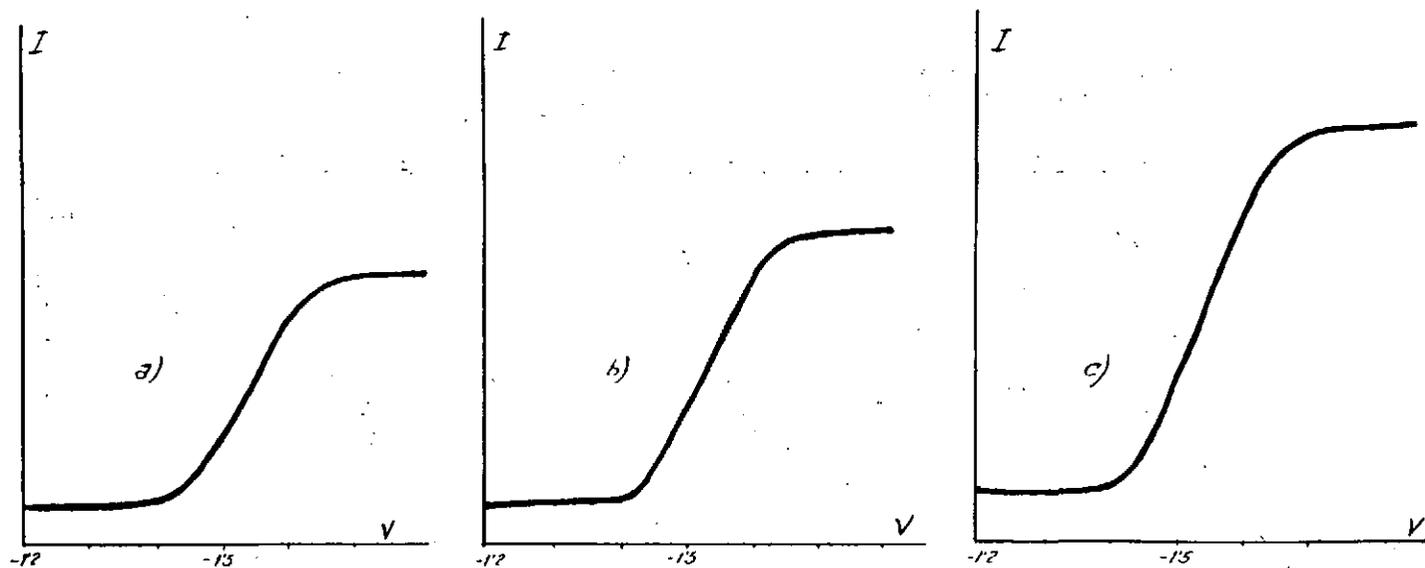


Fig. 76

Fig. 76.--Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CHLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,84 \pm 0,08$ , (1.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Yb}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

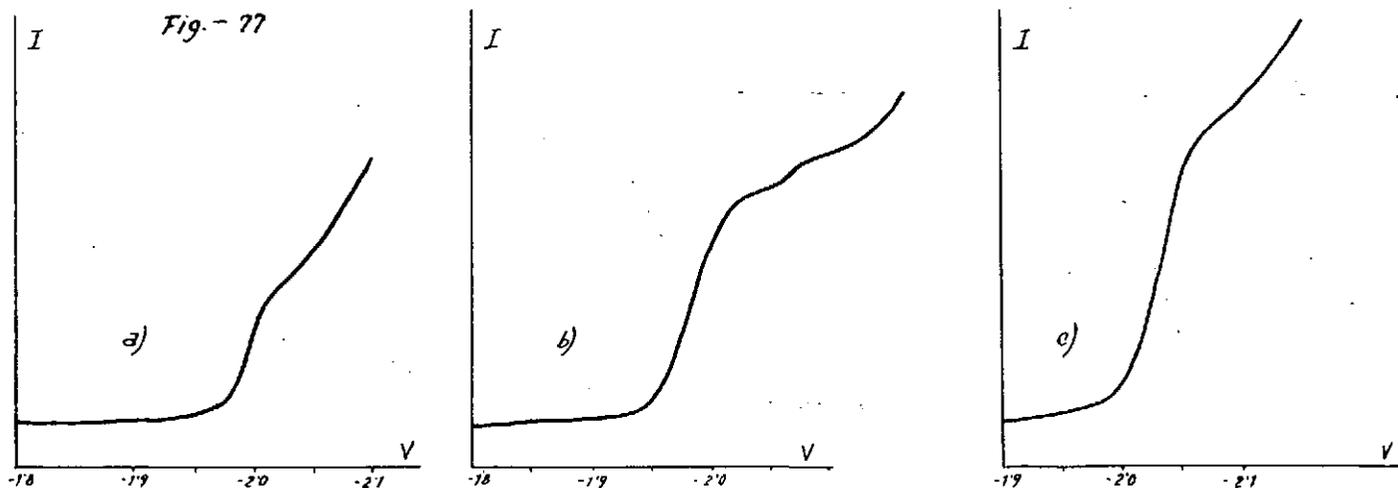


Fig. 77.—Polarogramas. Disolución fondo CHLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %, pH =  $2,84 \pm 0,08$ , (2.<sup>a</sup> onda). Conc. Yb<sup>3+</sup>: a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M

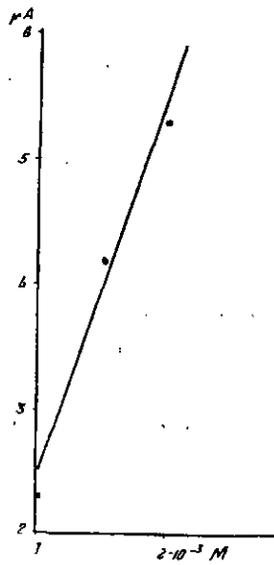


Fig-78

Fig. 78.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol élfico 75 %, gelatina 0,03 %,  $pH = 2,84 \pm 0,03$   
 (2.<sup>a</sup> onda) Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $Yb^{+3}$

TABLA LII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %, pH =  $2,84 \pm 0,08$ . (1.<sup>a</sup> onda)

Conc. Yb <sup>3+</sup> moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	4,08	-1,580
$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,80	-1,560
$2 \cdot 10^{-3}$	6,36	-1,540

Nota: E<sub>1/2</sub>, ha sido determinado gráficamente.

TABLA LIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %, pH  $2,84 \pm 0,08$  (2.<sup>a</sup> onda)

Conc. La <sup>3+</sup> moles	Corriente dif $\mu\text{A}$	Pendiente Lin Tomes volt.	E <sub>1/2</sub> volt vs. S.C.E.	i <sub>d</sub> /C	I
$1 \cdot 10^{-3}$	2,28	0,016	-1,994	2,28	1,347
$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,20	0,028	-1,984	2,80	1,654
$2 \cdot 10^{-3}$	5,28	0,026	-2,033	2,64	1,520

Valor medio . . . . -2,003  $\pm$  0,024, 2,57  $\pm$  0,26, 1,520  $\pm$  0,16

## POLAROGRAFIA DERIVATIVA

### LANTANO

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %

El estudio de la concentración parece que no guarda una proporcionalidad perfecta con la altura de la onda. Figs. 79 y 80, tabla LIV.

Las curvas de campana están distorsionadas debido a la proximidad de la reducción de la disolución fondo con el potencial de pico.

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %

Las curvas de campana se encuentran distorsionadas en su comienzo, y en el rango de concentraciones estudiado, de 1 a  $2,3 \cdot 10^{-3}$  M, la altura de pico no es proporcional a la concentración. Figs. 81 y 82 tabla LV.

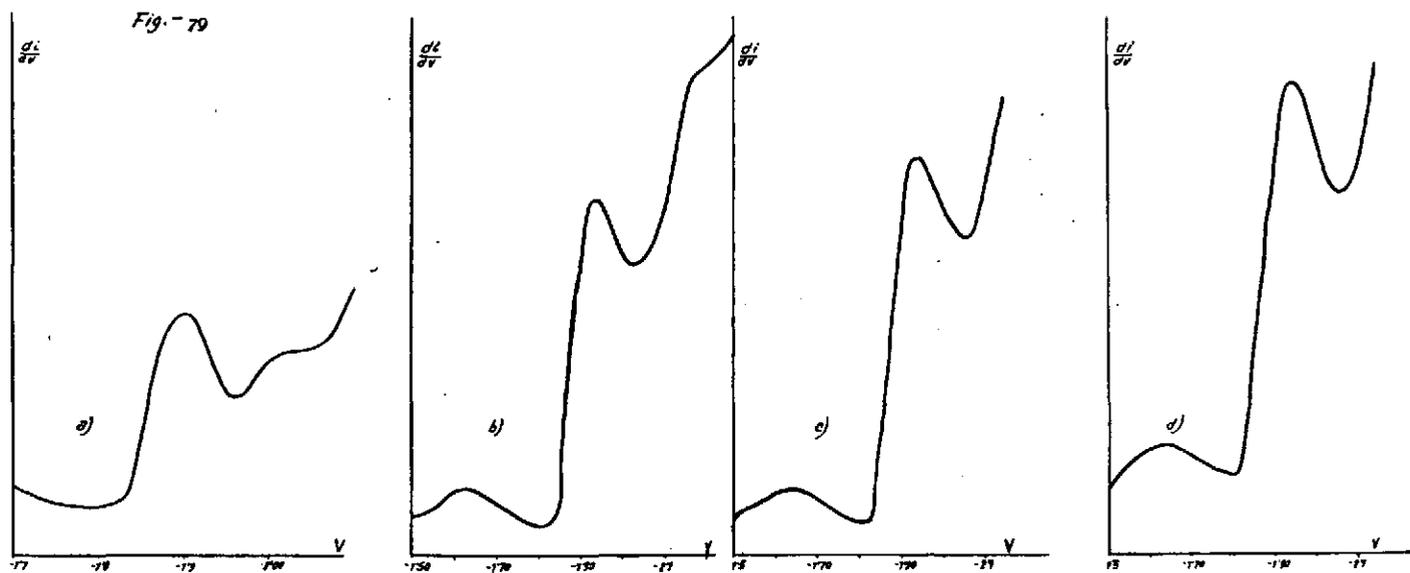


Fig. 79.—Polarogramas Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %,  $\text{pH} = 3,08 \pm 0,05$ .  
 Conc.  $\text{La}^{+3}$ : a)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $3 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $4 \cdot 10^{-3}$  M

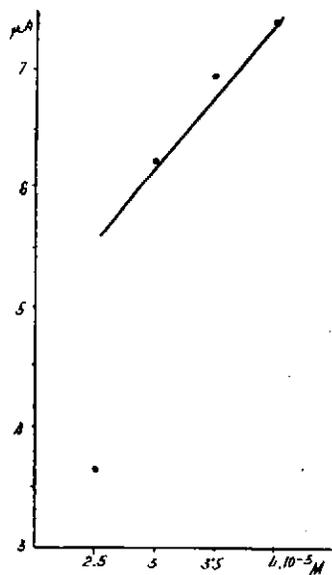


Fig. 80

Fig. 80.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M; alcohol etílico 25 %,  $pH = 3,08 \pm 0,05$ . Gráfica, variación de la altura d onda con la concentración de  $La^{3+}$

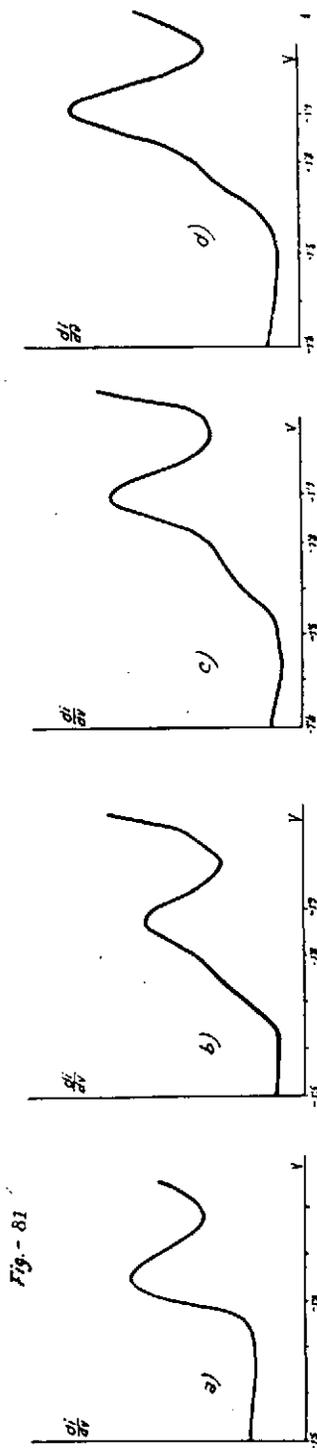


Fig. 81

Fig. 81.—Polarogramas. Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 75 %,  $pH = 3,02 \pm 0,5$ . Conc.  $La^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3} M$ ; b)  $1,5 \cdot 10^{-3} M$ ; c)  $2 \cdot 10^{-3} M$ ; d)  $2,3 \cdot 10^{-3} M$

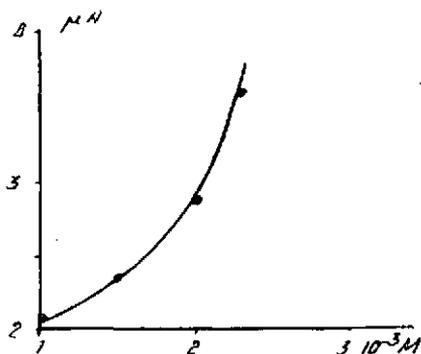


Fig. 82

Fig. 82.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 75 %,  $pH = 3,02 \pm 0,5$ . Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $La^{3+}$

TABLA LIV

Disol. fondo CLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, pH = 3,08 ± 0,05

Conc. La <sup>3+</sup> moles	Corriente dif. μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,68	-1,905
3 · 10 <sup>-3</sup>	6,24	-1,920
3,5 · 10 <sup>-3</sup>	6,96	-1,920
4 · 10 <sup>-3</sup>	7,44	-1,925
Valor medio . . . . .		-1,9175 ± 0,01

TABLA LV

Disol. fondo CLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, pH = 3,02 ± 0,5

Conc. Pr <sup>3+</sup> moles	Corriente dif. μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	2,08	-1,850
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,32	-1,870
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,88	-1,890
2,3 · 10 <sup>-3</sup>	3,60	-1,905
Valor medio . . . . .		-1,872 ± 0,03

## CERIO

Disolución fondo CLi M, Alcohol etílico 75 %

Se estudia en un rango desde 0,8 a 2,3 · 10<sup>-3</sup> M, y la altura de pico resulta ser proporcional a la concentración. Figs. 83 y 84, tabla LVI,

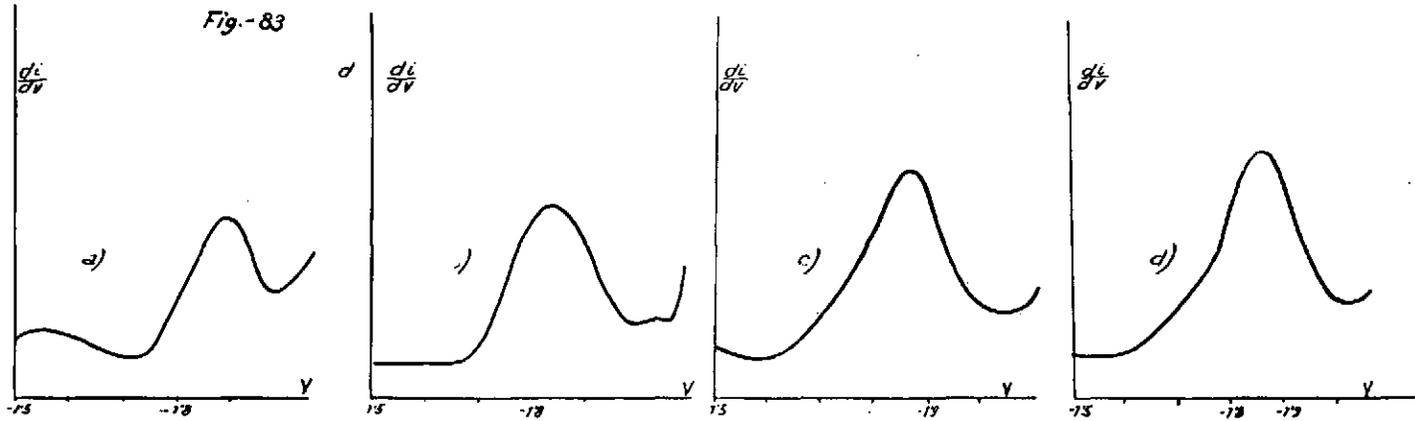


Fig. 83.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CH}_2\text{I}$  0,1 M, alcohol étilico 75 %,  $\text{pH} = 3,00 \pm 0,05$   
 Conc.  $\text{Ce}^{+3}$ : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,3 \cdot 10^{-3}$  M

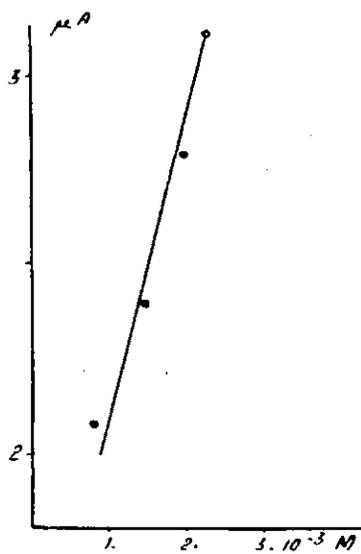


Fig. 84

Fig. 84.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 75 %,  $pH = 3,00 \pm 0,05$ . Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Ce^{+3}$

TABLA LVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M. Alcohol etílico 75 %, pH = 3,00 ± 0,05

Cone. Sm <sup>+3</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
0,8 · 10 <sup>-3</sup>	2,08	-1,900
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,40	-1,840
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,80	-1,870
2,3 · 10 <sup>-3</sup>	3,12	-1,855
Valor medio . . . . .		-1,866 ± 0,03

## PRASEODIMIO

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %

Se estudia la variación de la altura con el pH, en un rango de 2,80 a 3,96, no observándose una disminución significativa en ese rango.

El potencial de pico disminuye sensiblemente. La curva de campana está muy mal definida siendo seguida de otra u otras curvas de una altura semejante a la suya. Tabla LVII, figs. 85.

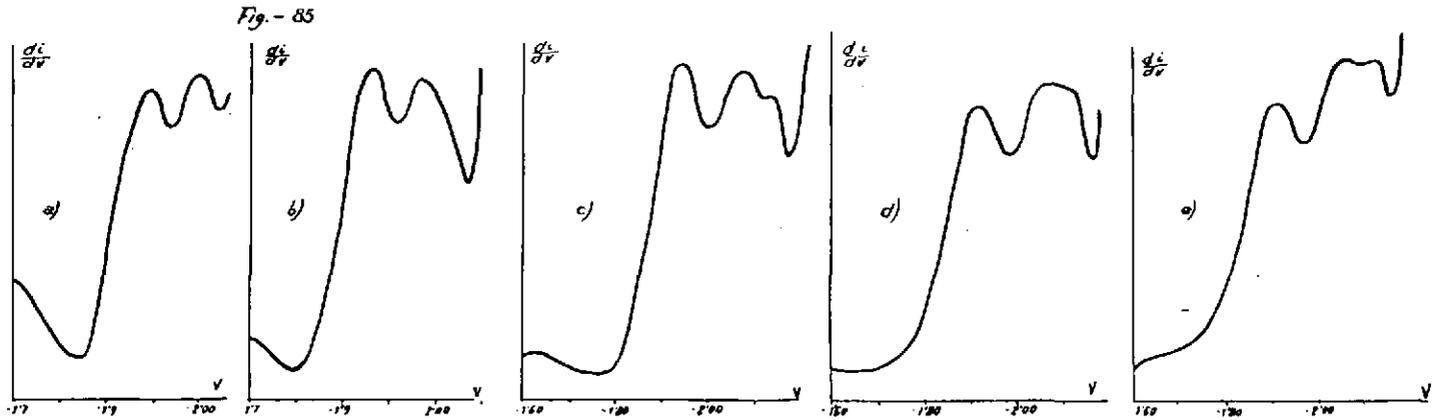


Fig. 85.—Polarogramas. Dsolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc.  $\text{Pr}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M  
 pH variable: a) 2,80; b) 3,07; c) 3,28; d) 3,72; e) 3,96



TABLA LVII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %. Conc.  $\text{Pr}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

pH	Alt onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs S C E.
2,80	4,56	-1,995
3,07	5,20	-1,960
3,28	5,28	-1,940
3,72	4,56	-1,920
3,96	4,16	-1,915
Valor medio . . . . .		-1,946 $\pm$ 0,04

La confusa y pequeña onda que sigue a ésta, continúa a pH más altos todavía.

## S A M A R I O

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelat. 0,02 %

Se ha estudiado desde  $1$  a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. Tabla LVIII, figs. 86 y 87. Las curvas de campana tienen una forma casi perfecta aunque inmediatamente posterior se observa una pequeña discontinuidad en la rama descendente. La proporcionalidad entre la altura de la onda y la concentración es perfecta.

Disol. fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelat. 0,02 %

Las curvas de campana muy bien definidas. Se observa una discontinuidad en la rama descendente que disminuye al aumentar la concentración.

La concentración y la altura de la curva es rigurosamente proporcional (figs. 88 y 89, tabla LIX).

En la tabla LX, fig. 90 se exponen la variación con el pH. A partir del pH 5,36 disminuye notablemente la altura de la curva.

El efecto de la temperatura que se desprende del estudio de la tabla LXI, fig. 91, es de 2,6 % por  $^{\circ}\text{C}$ .

El efecto de la altura de Hg corregida sobre la altura de la curva de campana se observa en la tabla LXII, fig. 92.

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M. Alcohol etílico 75 %, Gelat. 0.02 %

En el rango de concentraciones estudiado  $0,8$  a  $2 \cdot 10^{-3}$  M, la altura de onda es rigurosamente proporcional a la concentración. No se observa discontinuidad apreciable en la rama descendente de la curva de campana. Tabla LXIII, figs. 93 y 94.

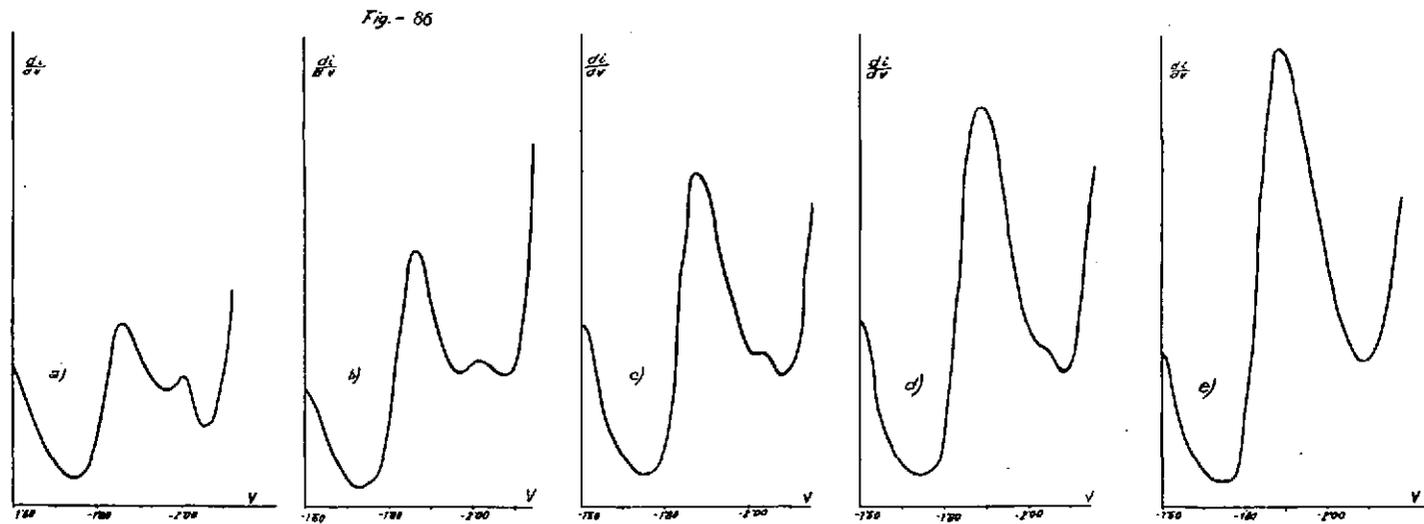


Fig. 86.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CHLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,98 \pm 0,07$ . Conc.  $\text{Sm}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-2}$  M

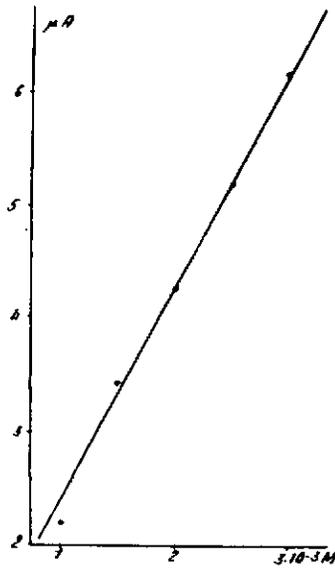


Fig- 87

Fig. 87.—Disolución fondo  $CHLi$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $pH = 2,98 \pm 0,07$ .  
Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Sm^{+3}$

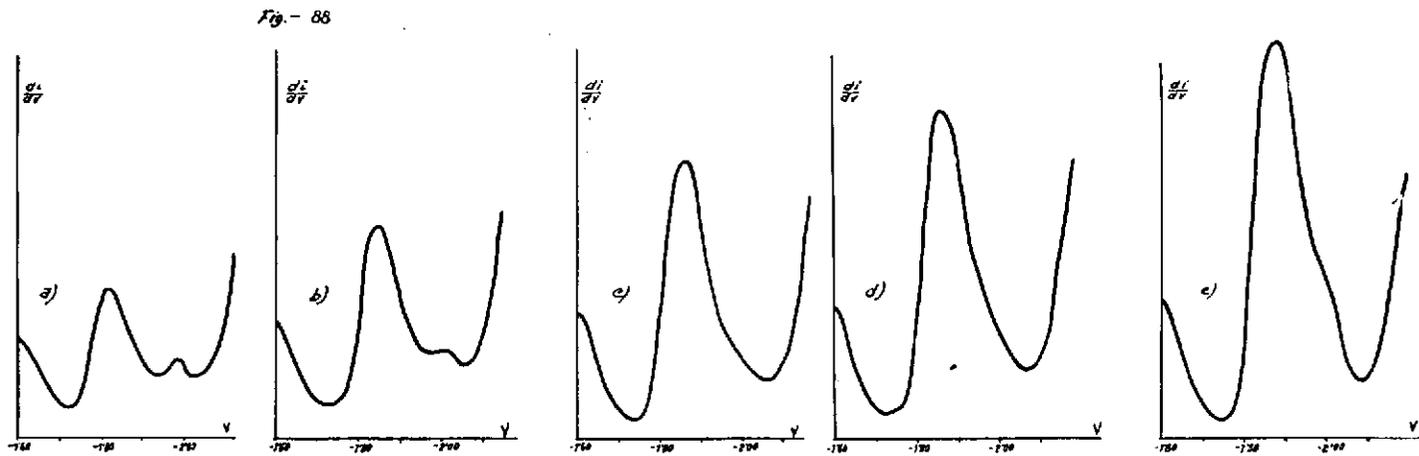


Fig. 88.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CH}_2\text{I}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,08 \pm 0,07$ . Conc.  $\text{Sm}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

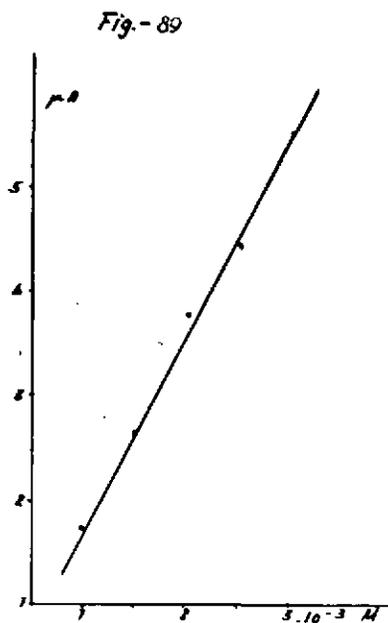


Fig. 89.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,08 \pm 0,07$ .  
Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Sm}^{3+}$

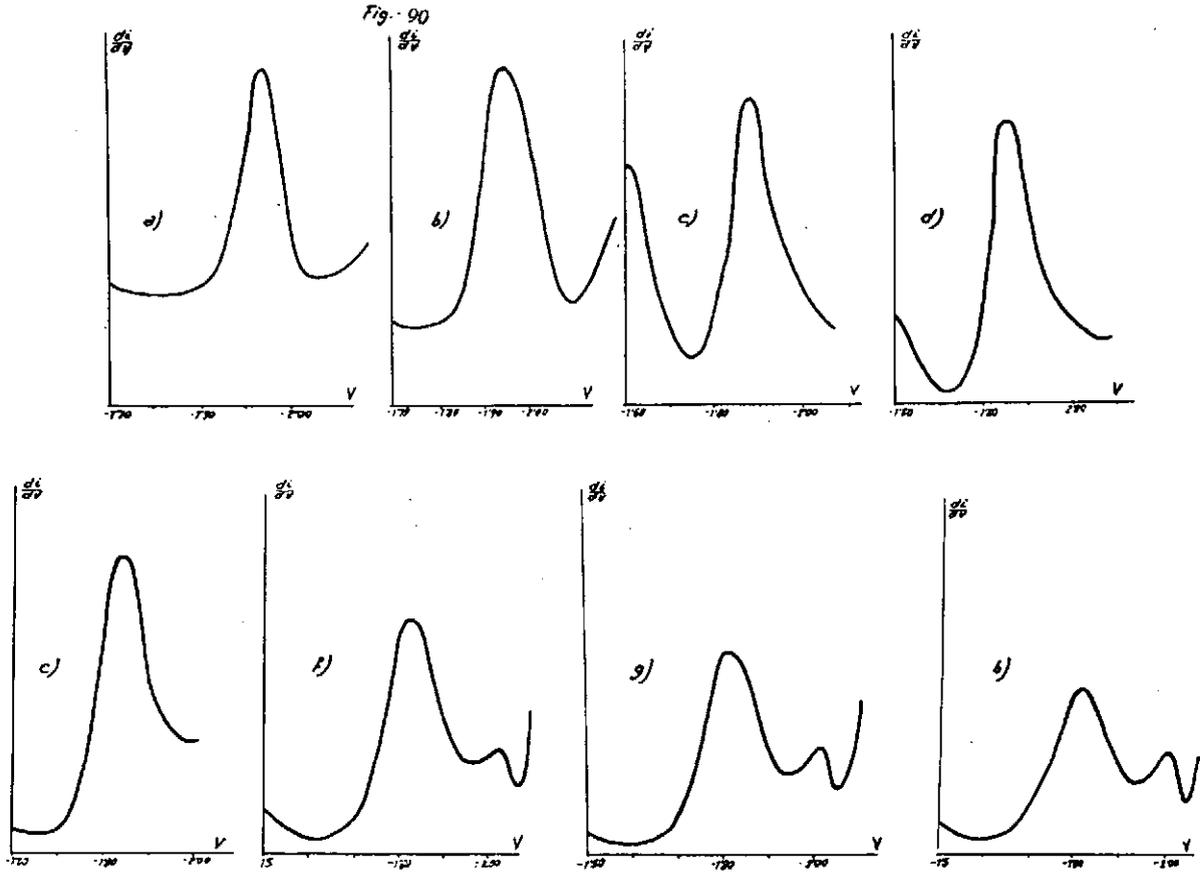


Fig. 90.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Etanol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. pH variable: a) 2,16; b) 2,40; c) 2,82; d) 3,06; e) 3,50; f) 4,32; g) 5,36; h) 5,43

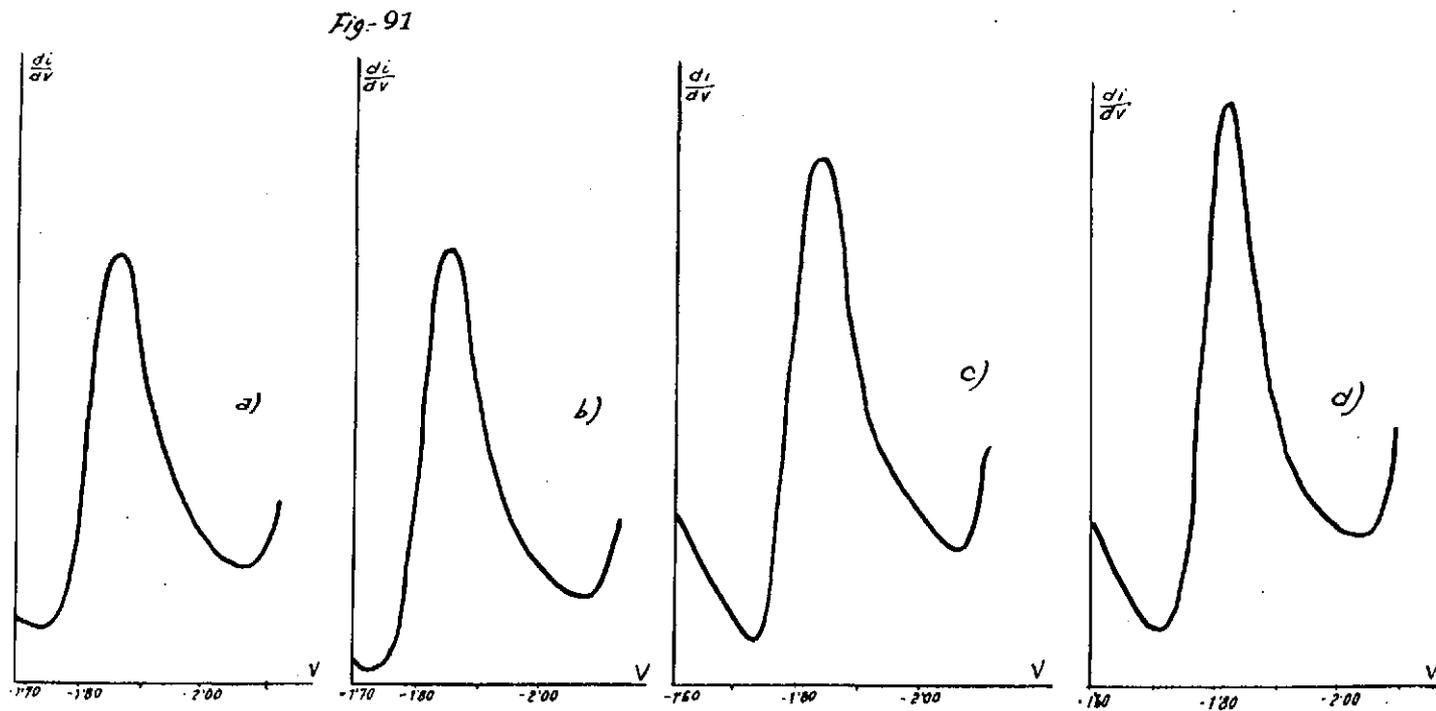


Fig. 91.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 3,02. Temperatura variable: a) 25° C; b) 30° C; c) 35° C; d) 40° C

Fig. - 92

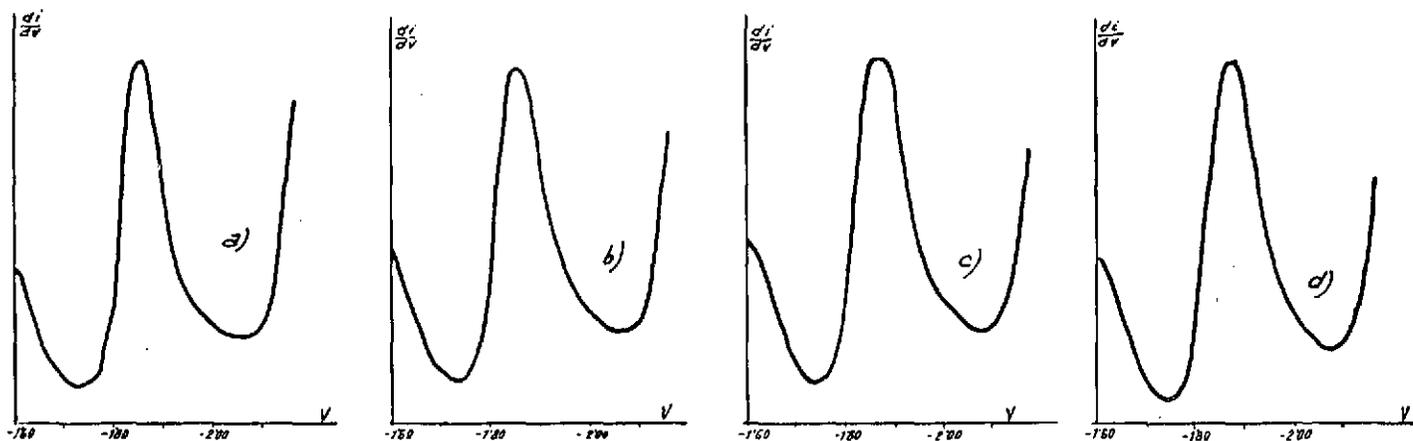


Fig. 92.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CdLi}$  0,1 M, alcohol éilico 50 %, gelatina 0,02 %, conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 3,02$ . Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm.; b) 30 cm.; c) 35 cm.; d) 40 cm.

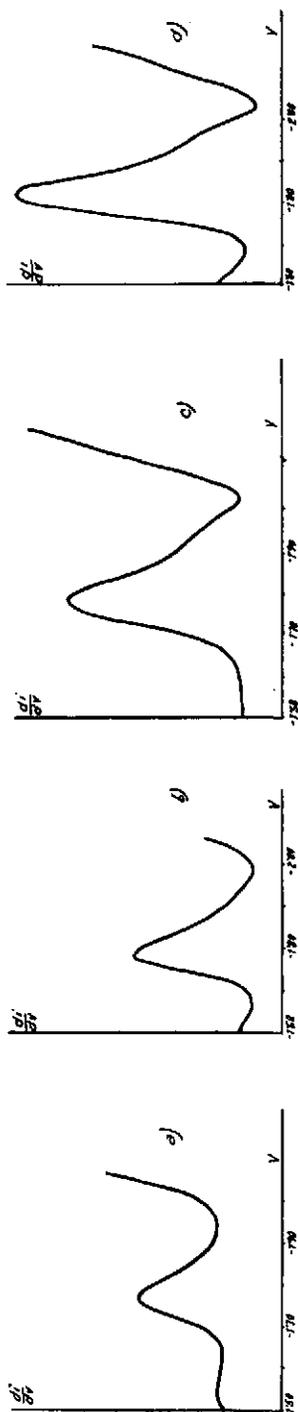


Fig- 93

Fig. 93.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol élfico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,12 \pm 0,08$ . Conc.  $\text{Sm}^{+3}$ : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M

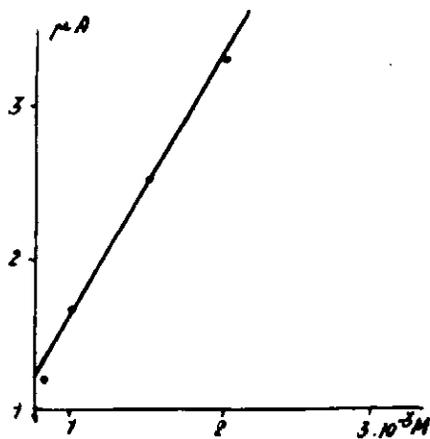


Fig- 94

Fig. 94.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol élfico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,12 \pm 0,08$ . Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $\text{Sm}^{+3}$

TABLA LVIII

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,98 \pm 0,07$ 

Conc. $\text{Sm}^{+3}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	2,22	-1,860
$1,5 \cdot 10^{-3}$	3,42	-1,870
$2 \cdot 10^{-3}$	4,26	-1,875
$2,5 \cdot 10^{-3}$	5,22	-1,885
$3 \cdot 10^{-3}$	6,18	-1,885
Valor medio . . . . .		-1,875 $\pm$ 0,01

TABLA LIX

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,08 \pm 0,07$ 

Conc. $\text{Eu}^{+3}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	1,74	-1,820
$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,64	-1,850
$2 \cdot 10^{-3}$	3,78	-1,860
$2,5 \cdot 10^{-3}$	4,44	-1,860
$3 \cdot 10^{-3}$	5,52	-1,880
Valor medio . . . . .		-1,862 $\pm$ 0,015

TABLA LX

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, glatina 0,02 %,  
Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

pH	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
2,16	2,88	-2,040
2,49	3,42	-1,950
2,82	3,42	-1,875
3,06	3,60	-1,850
3,50	3,60	-1,840
4,32	2,88	-1,820
5,36	2,58	-1,815
5,43	2,04	-1,810

TABLA LXI

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,02$ , Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

Temperatur. $^{\circ}\text{C}$	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
25	3,66	-1,860
30	4,08	-1,855
35	4,74	-1,830
40	5,10	-1,820

TABLA LXII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %  
 $\text{pH} = 3,02$ , Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M

$H_{\text{Hg}}$ cm	Alt. onda cm	Alt. onda $\mu\text{A}$
25	6,5	3,9
30	6,2	3,72
35	6,5	3,90
40	6,7	4,02

TABLA LXIII

Disolución fondo  $\text{CILi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 3,12 \pm 0,08$

Conc. $\text{Sm}^{-3}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
0,8 $10^{-3}$	1,20	-1,770
1 $10^{-3}$	1,68	-1,790
1,5 $10^{-3}$	2,52	-1,785
2 $10^{-3}$	3,30	-1,815
Valor medio . . . . .		-1,795 $\pm$ 0,02

## EUROPIO

Disol. fondo  $\text{CILi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, Gelat. 0,02 %

Se hace un estudio desde 1 a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. La primera onda de campana ofrece una curva perfectamente simétrica. La altura de pico es perfectamente lineal con la concentración (figs. 95 a 98, tablas LXIV y LXV).

La segunda onda tiene una rama de la curva de campana más corta que la otra, pero se puede determinar perfectamente su altura y su potencial de pico. La altura de pico resulta ser perfectamente lineal con la concentración.

Disol. fondo  $\text{CILi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelat. 0,02 %

Se estudia desde 1 a  $3 \cdot 10^{-3}$  M. La altura de pico es directamente proporcional a la concentración tanto de la primera como de la segunda onda (figs. 99 a 102, tablas LXVI y LXVII).

Con la variación del pH se ha visto lo siguiente: a) La primera onda cae rápidamente al llegar a un pH 5,74. Los potenciales de pico descienden ligeramente al aumentar el pH; b) La segunda onda desciende rápidamente a partir de un pH. Los potenciales de pico también descienden al aumentar el pH (tablas LXVIII y LXIX, figs. 103 y 104).

En las figs. 105 y 106 y en las tablas LXX y LXXI, se exponen los resultados conseguidos al variar la altura de mercurio.

Disol. fondo CILi 1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelat. 0,02 %

Para una concentración  $2 \cdot 10^{-3}$  M, se han conseguido una altura de pico de  $1,04 \mu A$  y  $2,16 \mu A$  respectivamente para la primera y para la segunda onda. Los potenciales de pico obtenidos son  $-0,790$  y  $-1,980$  volt. respectivamente. Tabla LXXII, fig. 107.

El efecto de la temperatura es para la primera onda de 1,3 % por °C y 0,6 % por °C para la segunda (tablas LXXIII y LXXIV, figs. 108 y 109).

Disol. fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, Gelat. 0,02 %

Se estudia desde 1 a  $2 \cdot 10^{-3}$  M, siendo perfectamente lineal la altura con la concentración. Tablas LXXV y LXXVI, figs. 110 a 113.

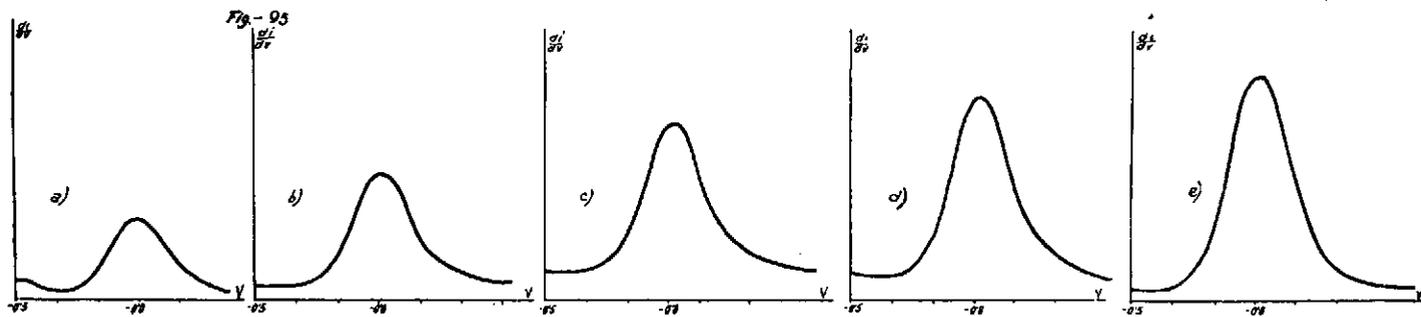


Fig. 95.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CeCl}_3$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %.  
 $\text{pH} = 2,79 \pm 0,03$ , (1.ª onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M;  
d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

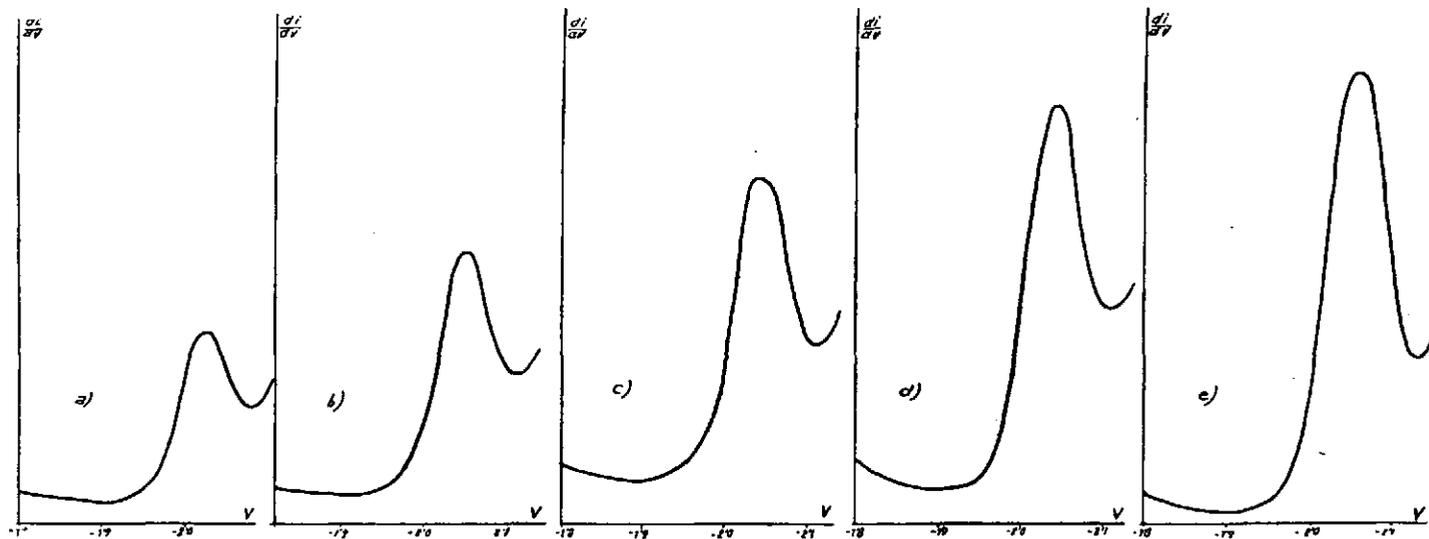


Fig.- 96

Fig. 96.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CH}_2$  0,1 M, alcohol etílico 25 % gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,79 \pm 0,03$ , (2.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

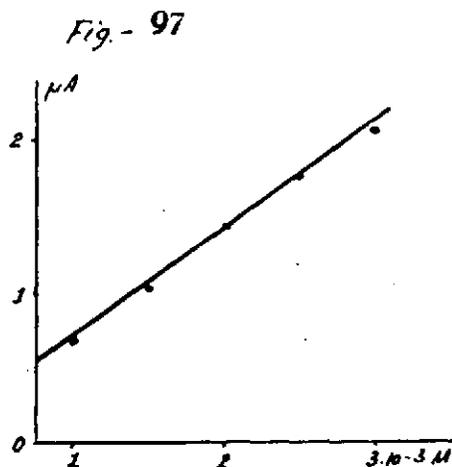


Fig. 97.—Disolución fondo  $CaLi$ , 0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $pH = 2,79 \pm 0,03$ .  
Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Eu^{+3}$  (1.ª onda).

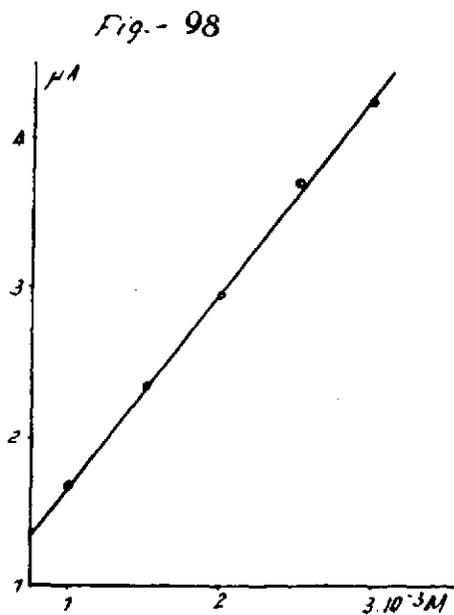


Fig. 98.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $pH = 2,79 \pm 0,03$ .  
Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Eu^{+3}$  (2.ª onda).

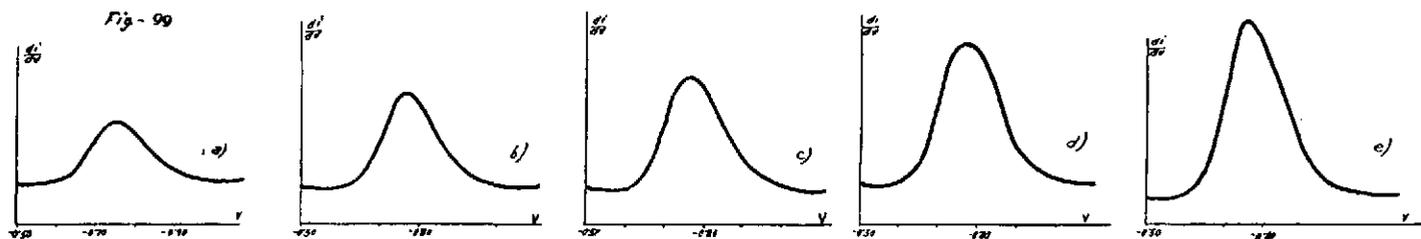


Fig. 99.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CHCl}_3$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,97 \pm 0,07$  (1.ª onda). Conc.  $\text{Eu}^{3+}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

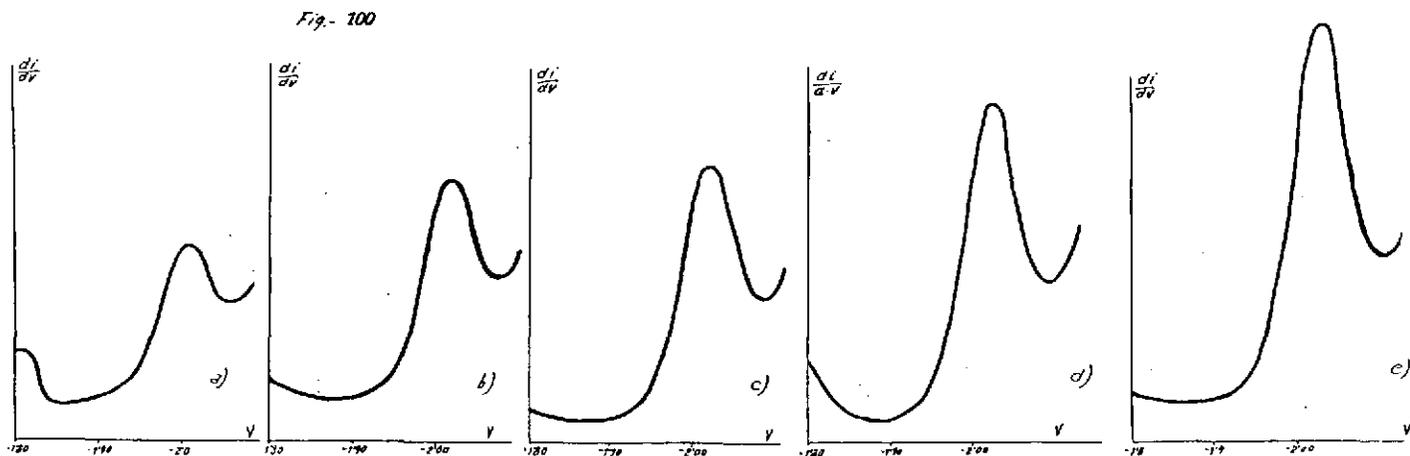


Fig. 100.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,97 \pm 0,0$  (2.ª onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

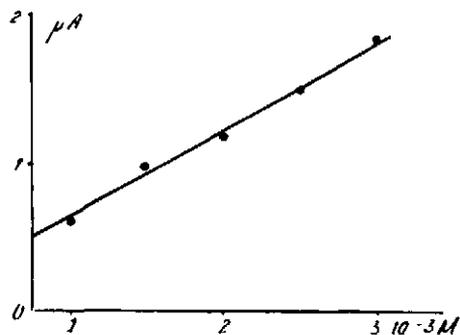


Fig. - 101

Fig. 101.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH =  $2,97 \pm 0,07$  (1.ª onda). Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Eu^{+3}$ .

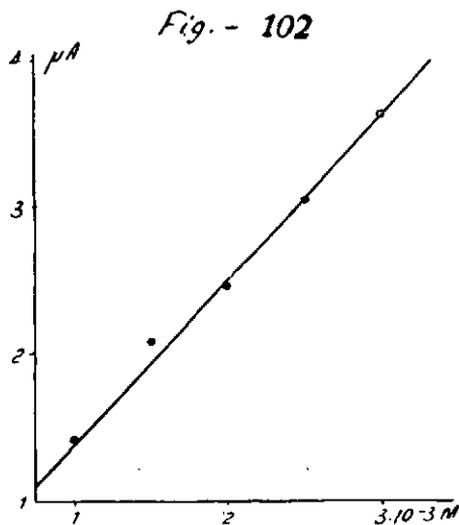


Fig. - 102

Fig. 102.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH  $2,97 \pm 0,07$  (2.ª onda). Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Eu^{+3}$ .

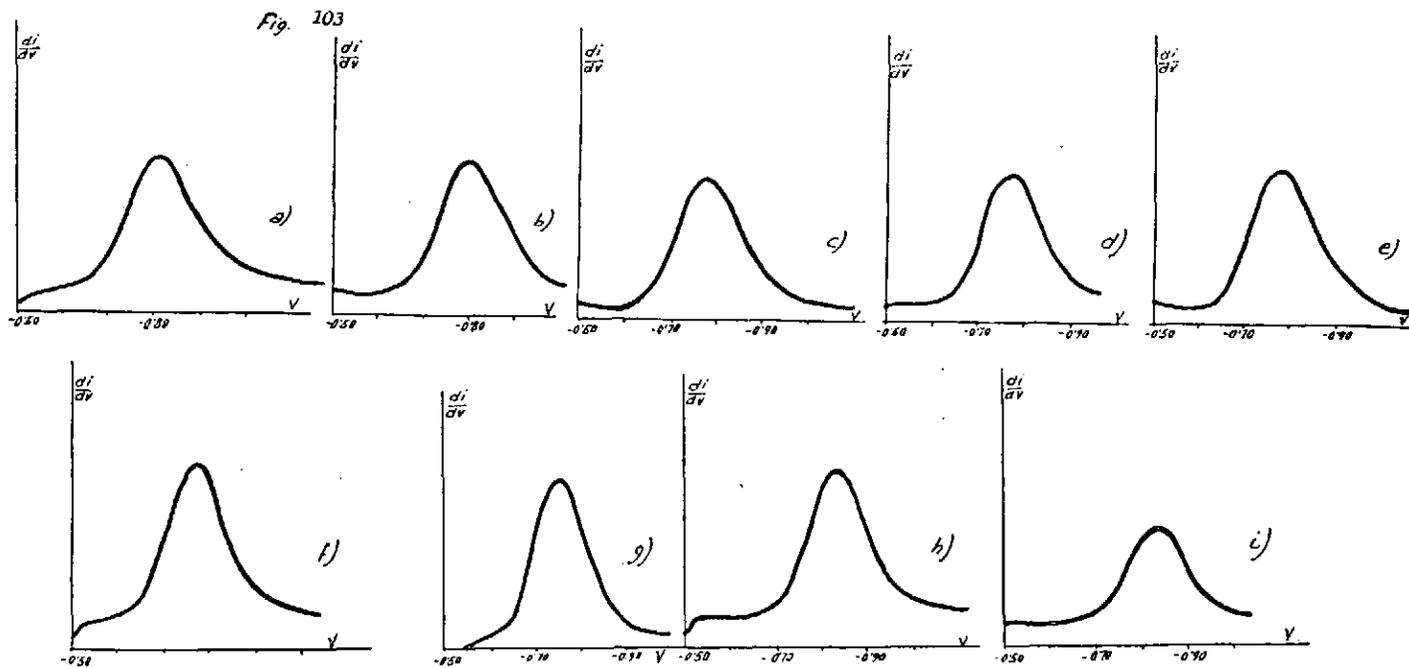


Fig. 103.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CuCl}_2$  M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, (1.<sup>a</sup> onda), pH variable: a) 2,10; b) 2,45; c) 2,74; d) 2,88; e) 2,99; f) 3,24; g) 3,67 h) 5,20; i) 5,74

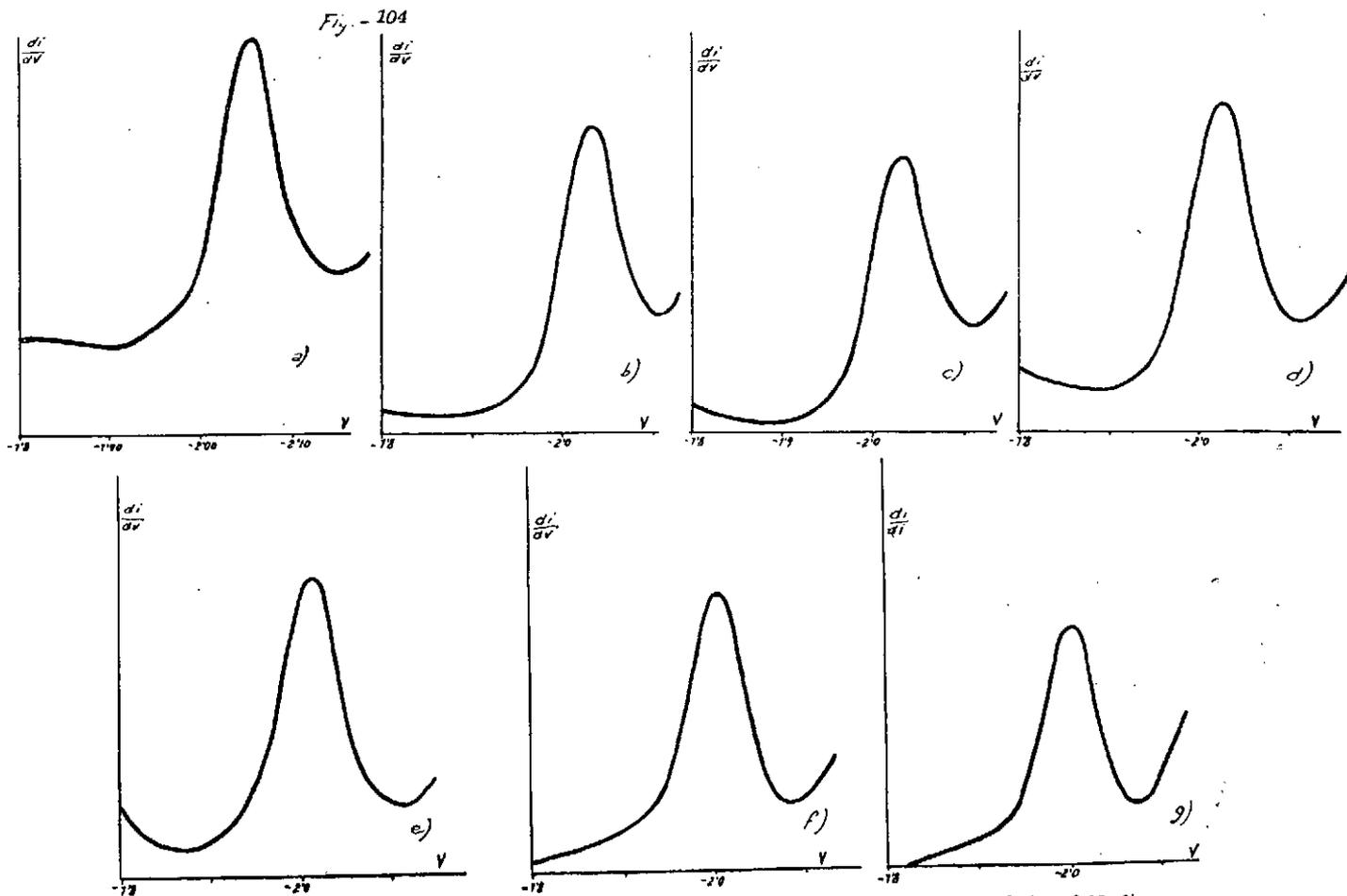


Fig. 104.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, (2.ª onda), pH variable: a) 2,45; b) 2,74; c) 2,88; d) 2,99; e) 3,24; f) 3,67; g) 5,20.

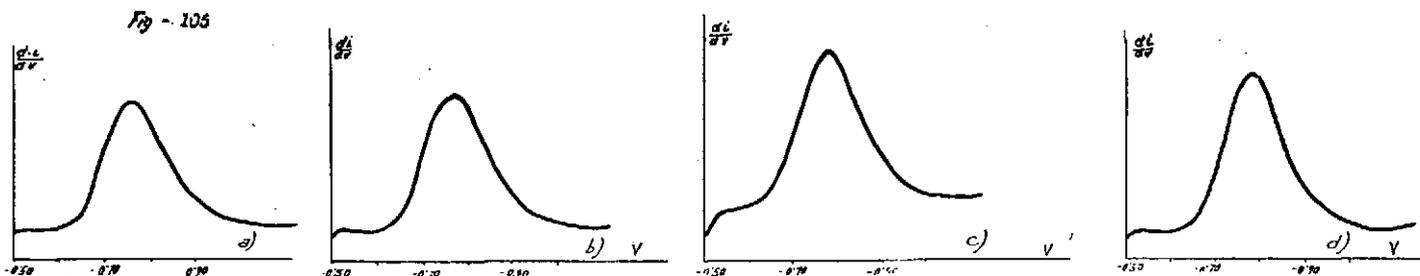


Fig. 105.—Polarogramas. Disolución fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 2,99 (1.<sup>a</sup> onda). Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm.; b) 30 cm.; c) 35 cm.; d) 40 cm.

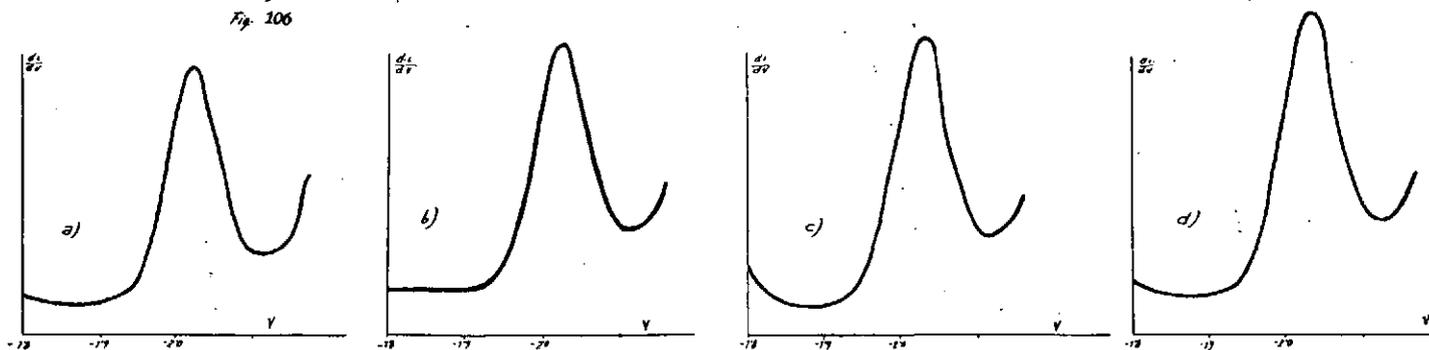


Fig. 106.—Polarogramas. Disolución fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,99 (2.<sup>a</sup> onda). Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm.; b) 30 cm.; c) 35 cm.; d) 40 cm.

Fig. - 107

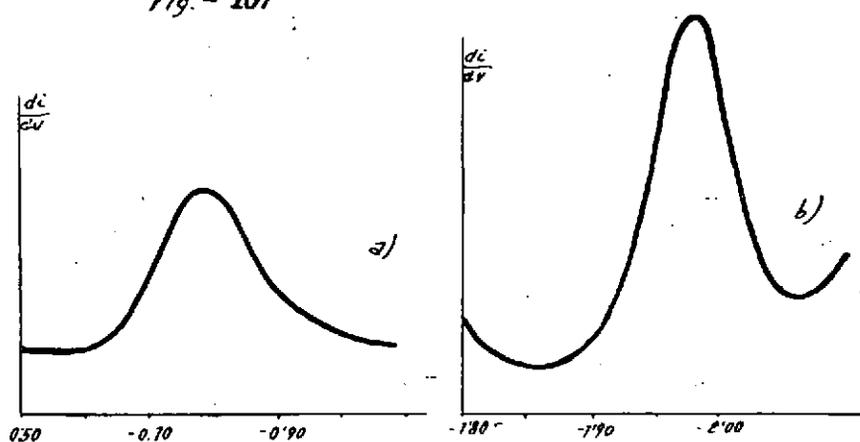


Fig. 107.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,84$ . a) 1.ª onda; b) 2.ª onda.

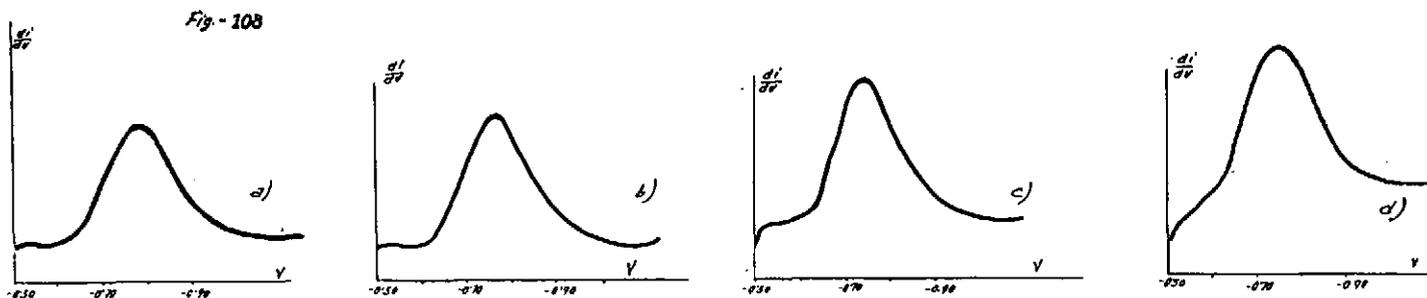


Fig. 108.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,84$ . Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $30^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$  (1.ª onda)

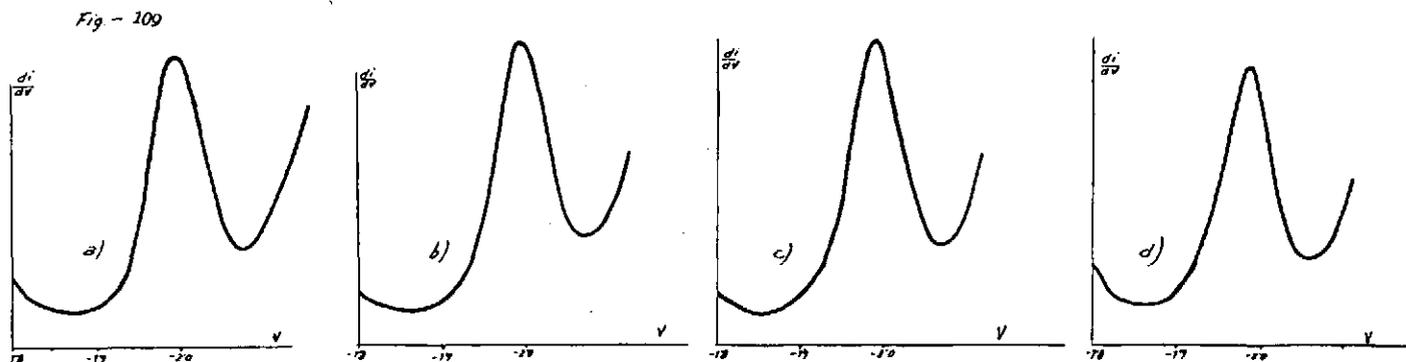


Fig. 109. Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,84$  (2.ª onda). Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $30^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$ .

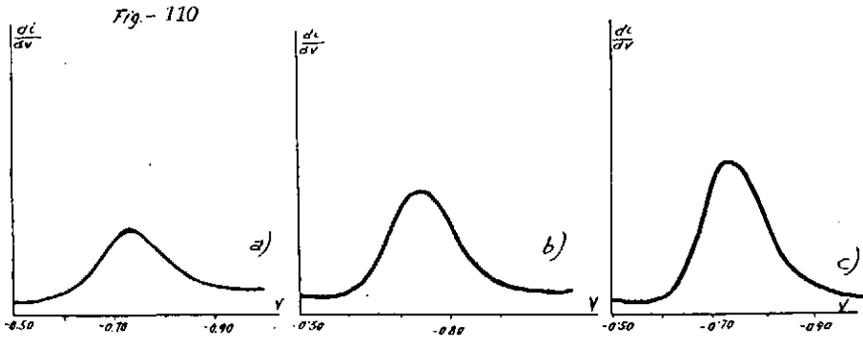


Fig. 110.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaCl}_2$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,04$  (1.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

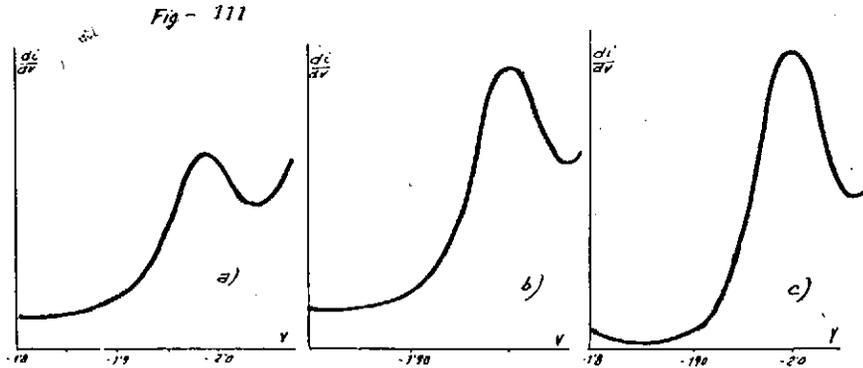


Fig. 111.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaCl}_2$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %.  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,04$  (2.<sup>a</sup> onda). Conc.  $\text{Eu}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M.



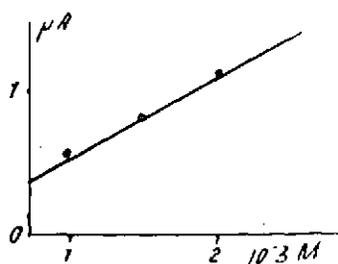


Fig. - 112

Fig. 112.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,04$  (1.<sup>a</sup> onda). Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Eu}^{+3}$

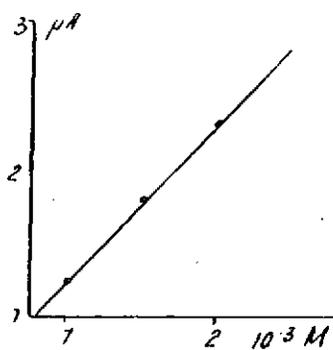


Fig. - 113

Fig. 113.—Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,04$  (2.<sup>a</sup> onda). Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $\text{Eu}^{+3}$

TABLA LXIV

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %, 1.<sup>a</sup> onda,  $\text{pH} = 2,79 \pm 0,03$

Conc. $\text{Eu}^{+2}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	0,68	-0,800
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,04	-0,810
$2 \cdot 10^{-3}$	1,44	-0,820
$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,76	-0,815
$3 \cdot 10^{-3}$	2,08	-0,815
Valor medio . . .		$-0,812 \pm 0,01$

TABLA LXV

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,79 \pm 0,03$ , 2.<sup>a</sup> onda

Conc. $\text{Eu}^{+2}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	1,68	-2,025
$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,36	-2,035
$2 \cdot 10^{-3}$	2,96	-2,040
$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,72	-2,040
$3 \cdot 10^{-3}$	4,28	-2,060
Valor medio . . .		$-2,040 \pm 0,01$

TABLA LXVI

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02,  $\text{pH} = 2,97 \pm 0,07$ , 1.<sup>a</sup> onda

Conc. $\text{Eu}^{+2}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	0,60	-0,760
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,96	-0,770
$2 \cdot 10^{-3}$	1,16	-0,765
$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,48	-0,780
$3 \cdot 10^{-3}$	1,80	-0,765
Valor medio . . .		$-0,765 \pm 0,01$

TABLA LXVII

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, pH = 2,97 ± 0,7, 2.<sup>a</sup> onda

Conc. Eu <sup>+3</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,44	-2,010
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,08	-2,020
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,44	-2,020
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,04	-2,025
3 · 10 <sup>-3</sup>	3,60	-2,030
Valor medio . . . . .		-2,022 ± 0,07

TABLA LXVIII

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %, Conc. Eu<sup>+3</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M, 1.<sup>a</sup> onda

pH	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
2,10	1,12	-0,815
2,45	1,16	-0,800
2,74	1,12	-0,780
2,88	1,12	-0,780
2,99	1,20	-0,775
3,24	1,24	-0,775
3,67	1,24	-0,755
5,20	1,20	-0,840
5,74	0,80	-0,830

TABLA LXIX

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
 Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-5}$  M, 2.<sup>a</sup> onda

pH	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
2,45	2,72	-2,055
2,74	2,56	-2,035
2,88	2,40	-2,035
2,99	2,56	-2,030
3,24	2,40	-2,025
3,67	1,88	-2,010
5,20	1,68	-2,010

TABLA LXX

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,99$ ,  
 Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-5}$ , 1.<sup>a</sup> onda

$H_{\text{corr}}$ cm	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
23,192	1,12	-0,765
28,149	1,20	-0,770
33,207	1,36	-0,770
38,282	1,42	-0,785

TABLA LXXI

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  $\text{pH} = 2,99$ ,  
 Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-5}$  M, 2.<sup>a</sup> onda

$H_{\text{cor}}$ cm	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
23,192	2,44	-2,020
28,149	2,52	-2,025
33,207	2,76	-2,030
38,282	2,92	-2,030

TABLA LXXII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
 Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,84

1. <sup>a</sup> onda		2. <sup>a</sup> onda	
Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs S.C.E.	Alt onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
1,04	-0,780	2,16	-1,980

TABLA LXXIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
 Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,84. 1.<sup>a</sup> onda

Temp. °C	Alt onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
25	1,08	-0,790
30	1,16	-0,765
35	1,24	-0,740
39	—	-0,750

Efecto de la temperatura: 1,3 % por °C

TABLA LXXIV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
 Conc.  $\text{Eu}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,84. 2.<sup>a</sup> onda

Temp °C	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
26	2,44	-1,995
30	2,56	-1,995
35	2,60	-1,990
39	2,28	-1,990

Efecto de la temperatura: 0,6 % por °C

TABLA LXXV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina, 0,02 %  
 pH = 2,91 ± 0,05, 1.<sup>a</sup> onda

Conc. Eu <sup>+3</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	0,56	-0,730
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,84	-0,745
2 · 10 <sup>-3</sup>	1,12	-0,735
Valor medio . . .		-0,736 ± 0,008

TABLA LXXVI

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina, 0,02 %  
 pH = 2,91 ± 0,05, 2.<sup>a</sup> onda

Conc. Eu <sup>+3</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,28	-1,990
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,80	-2,000
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,32	-2,000
Valor medio . . .		-1,996 ± 0,005

## DISPROSIO

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

Presenta una curva de campana a cuya salida tiene otra curva de campana que permanece constante al aumentar la concentración, por lo que esta segunda curva se hace más pequeña respecto a la primera.

La proporcionalidad entre la altura de onda y la concentración no es muy clara. Tabla LXXVII, figs. 114 y 115.

Disolución fondo CILi 0,5 M, gelatina 0,01 %

El potencial de pico es  $-1,890$  volt., y la altura de pico  $5,68 \mu\text{A}$  para una concentración de ión  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M (fig 116, tabla LXXVIII a).

Disolución fondo CILi 1 M, gelatina 0,01%

El potencial de pico es  $-1,875$  volt., y la altura  $6 \mu\text{A}$  para una concentración  $2 \cdot 10^{-3}$  m en ión  $\text{Dy}^{+3}$ . La altura de pico es difícil de medir (fig. 117, tabla LXXVIII b).

Disolución fondo CILi M, Alcohol etílico 25 %

Está bien determinada la curva de campana, si bien, presenta una deformación en la rama descendente que conforme aumenta la concentración se va definiendo como una pequeñísima curva de campana (tabla LXXIX, figs. 118 y 119).

Disolución fondo CILi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %

Las curvas de campana resultan perfectas y su altura de pico es proporcional a la concentración (tabla LXXX, figs. 120 y 121).

El efecto de la temperatura es  $3,7$  % por  $^{\circ}\text{C}$ , tabla LXXXI, fig. 122.

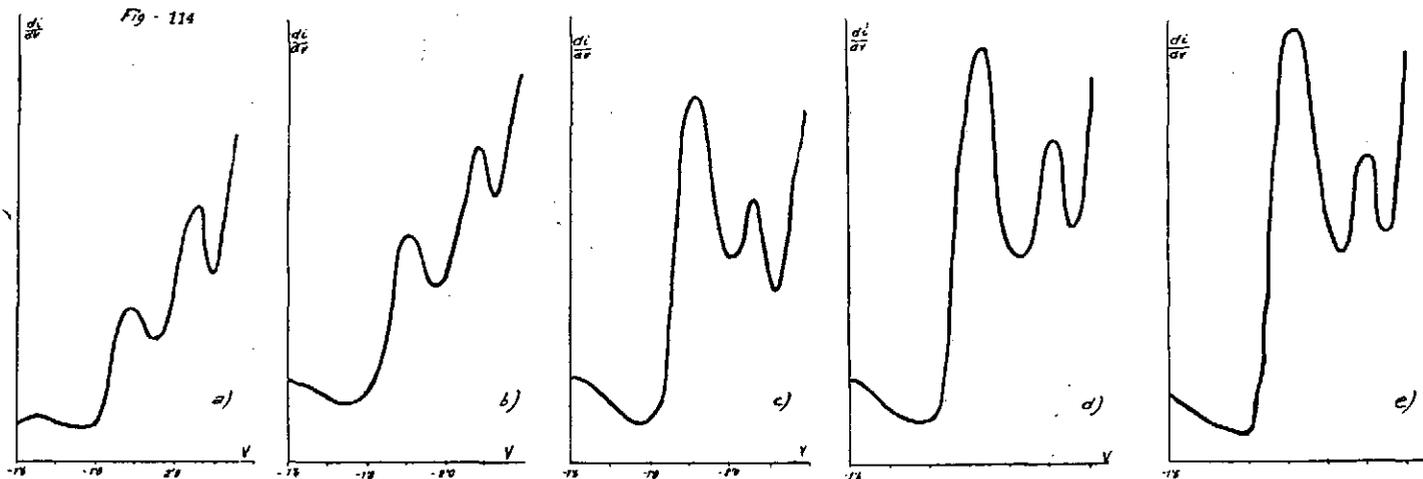


Fig. 114.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, gelatina 0,01 %,  $\text{pH} = 2,87 \pm 0,05$ .  
Conc.  $\text{Dy}^{+3}$ : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

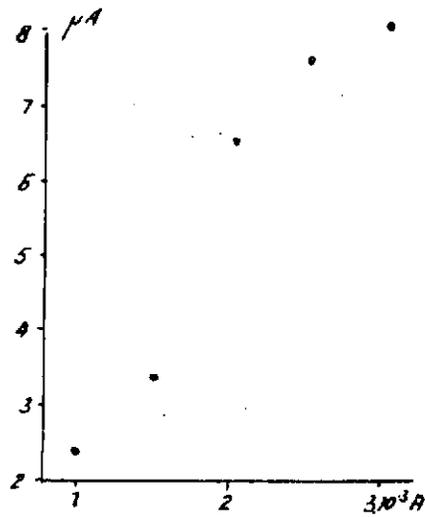


Fig. - 115

Fig. 115.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, gelatina 0,01 %,  $pH = 2,87 \pm 0,05$ . Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Dy^{+3}$

Fig.- 116

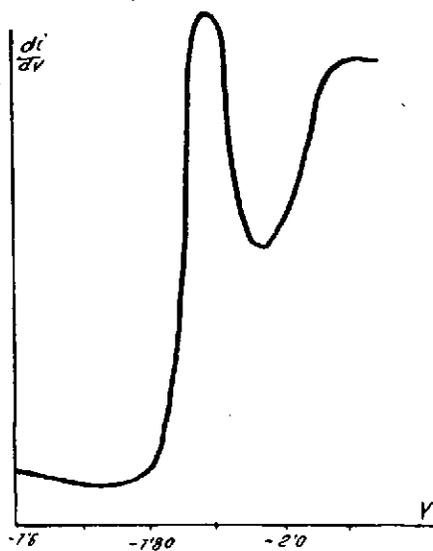


Fig. 116.—Polarograma. Disolución fondo CILI 0,5 M, gelatina 0,01 %, Conc.  $Dy^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH 2,80.

Fig.- 117

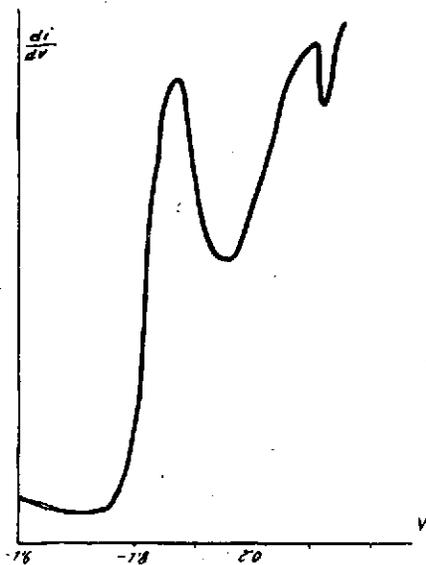


Fig. 117.—Polarogramas. Disolución fondo CILI 1 M, gelatina 0,01 %, Conc:  $Dy^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,97

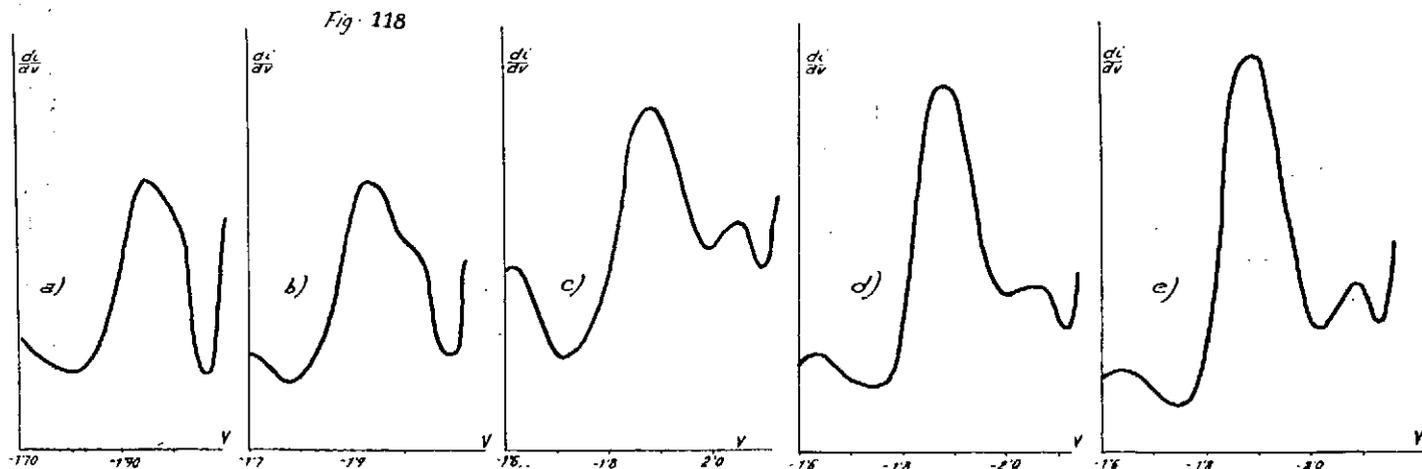


Fig. 118.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %,  $\text{pH} = 2,74 \pm 0,04$ .  
 Conc.  $\text{Dy}^{+3}$  : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M;  
 d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

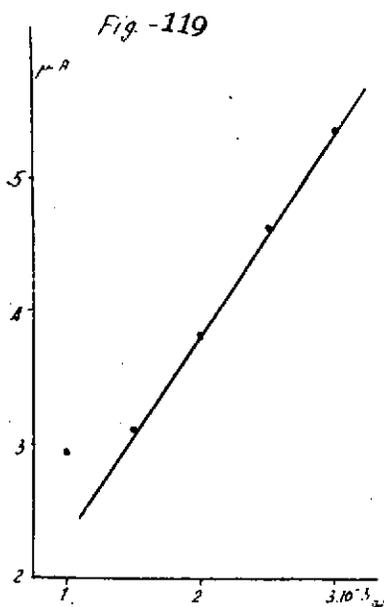


Fig. 119.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %,  $pH = 2,74 \pm 0,04$ . Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Dy^{3+}$

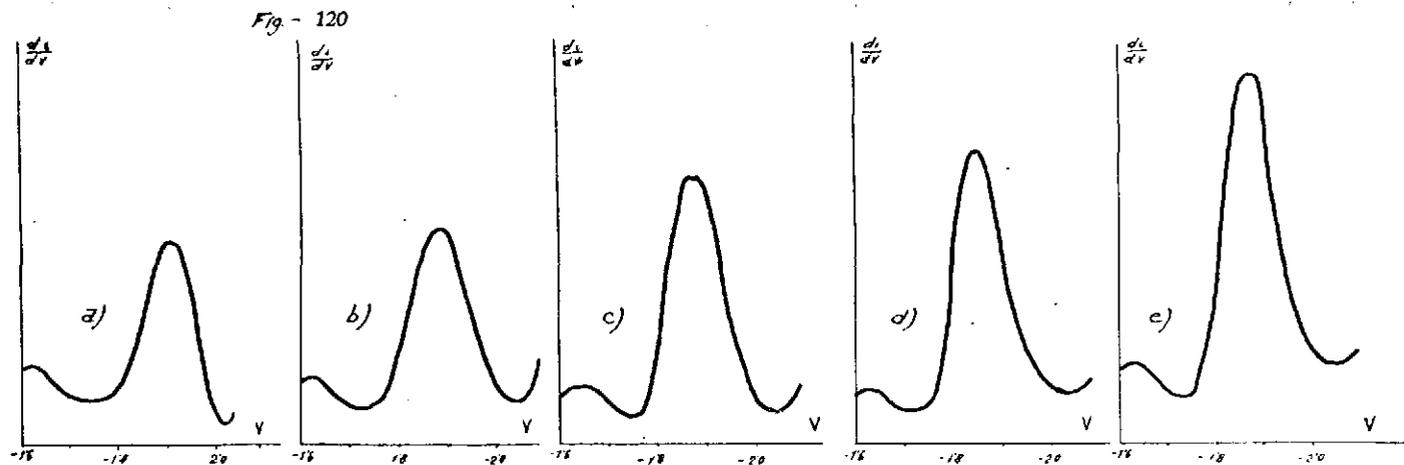


Fig. 120.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %,  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,1$ .  
 Conc.  $\text{Dy}^{+3}$  : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

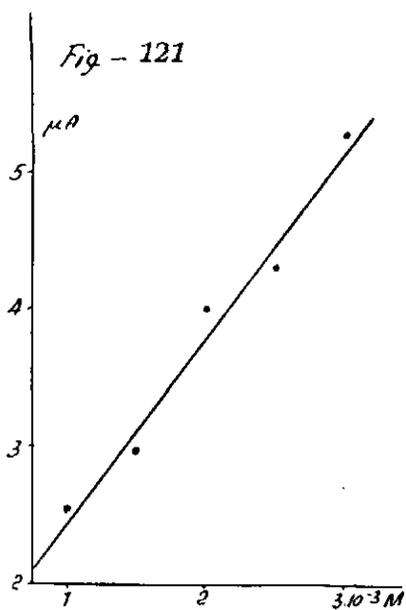


Fig. 121.—Disolución fondo  $CaCl_2$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %,  $pH = 2,85 \pm 0,1$ . Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Dy^{+3}$

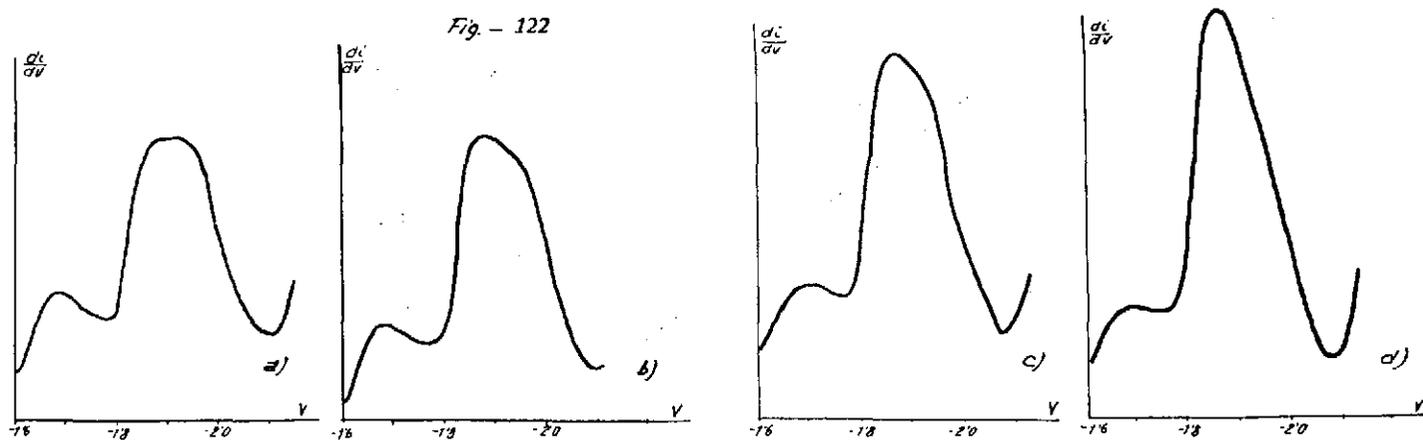


Fig. 122.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,69. Temperatura variable: a) 26° C; b) 30° C; c) 35° C; d) 40° C.

TABLA LXXVII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, gelatina 0,01 %, pH = 2,87 ± 0,05

Conc. Dy <sup>3+</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	2,40	-1,890
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,36	-1,900
2 · 10 <sup>-3</sup>	6,56	-1,920
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	7,60	-1,940
3 · 10 <sup>-3</sup>	8,16	-1,920
Valor medio . . .		-1,914 ± 0,025

TABLA LXXVIII

(a) Disolución fondo ClLi 0, 5M, gelatina 0,01 %, pH = 2,80,  
Conc. Dy<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M

Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs S.C.E.
5,68	-1,890

(b) Disolución fondo ClLi 1 M, gelatina 0,01 %, pH = 2,97,  
Conc. Dy<sup>3+</sup> 2 · 10<sup>-3</sup> M

Alt. onda μA	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E.
6,00	-1,875

TABLA LXXIX

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, pH = 2,74 ± 0,04

Conc. Dy <sup>3+</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	2,96	-1,950
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,12	-1,935
2 · 10 <sup>-3</sup>	3,84	-1,880
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	4,64	-1,875
3 · 10 <sup>-3</sup>	5,36	-1,885
Valor medio . . .		-1,905 ± 0,04

TABLA LXXX

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, pH = 2,85 ± 0,1

Conc. Dy <sup>3+</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	2,56	-1,900
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,96	-1,885
2 · 10 <sup>-3</sup>	4,00	-1,875
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	4,32	-1,845
3 · 10 <sup>-3</sup>	5,28	-1,870
Valor medio . . .		-1,875 ± 0,03

TABLA LXXXI

Disolución fondo ClLi 0,1 M

T ° C	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
26	3,04	-1,920
30	3,68	-1,870
35	4,24	-1,870
40	5,36	-1,865

(4,24/3,04)<sup>1/3</sup> - 1 = 0,037; Efecto de la temperatura: 3,7 % por °C

## YTERBIO

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %

La primera onda mixta de hidrógeno e yterbio es perfectamente simétrica. Tabla LXXXII y fig. 123.

La curva de la segunda etapa está mejor dibujada conforme aumenta la concentración, y en el rango de concentraciones estudiado 1 a  $3 \cdot 10^{-3}$  M es perfectamente proporcional la altura de la curva y la concentración de  $\text{Yb}^{+3}$ . Tabla LXXXIII, figs. 124 y 125.

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, Gelat. 0,03 %

Los valores para la primera onda se exponen en la tabla LXXXIV, y se representan en la figura 126. Para la segunda onda es rigurosamente proporcional la altura de onda y la concentración.

La curva es cada vez más perfecta conforme aumenta la concentración. Tabla LXXXV y figs. 127 y 128.

El efecto de la temperatura es para la primera onda de 1,2 % por °C. y de 3 % por °C para la segunda. Tablas LXXXVI y LXXXVII, figuras 129 y 130.

En la tabla LXXXVIII y fig. 131, exponemos el efecto de la variación de la altura de onda con la altura de la columna de mercurio.

El pH actúa de modo que los potenciales de pico disminuyen conforme aumenta, tanto en la primera como en la segunda onda. En la segunda se observa una disminución continua de su altura conforme aumenta el pH. Para la primera onda se observa: 1.º a pH inferiores a 3 el potencial de pico permanece aproximadamente el mismo en todos los casos; 2.º por encima de 3, permanece también constante aunque distinto. Tablas LXXXIX y XC, figs. 132 y 133.

Disol. fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, Gelat. 0,03 %

Tanto en la primera como en la segunda onda se observa una proporcionalidad entre la altura de pico y la concentración. El valor más bajo de la concentración,  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M, se aparta un poco de esta regla. Tablas XCI y XCII, figs. 134, 135 y 136.

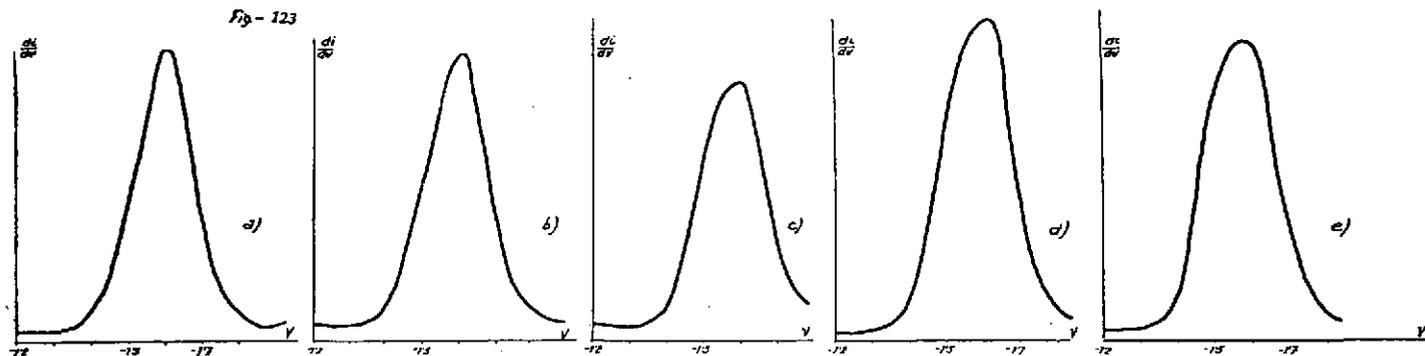


Fig. 123.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,05$ . Conc.  $\text{Yb}^{+3}$  : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M. (1.ª onda)

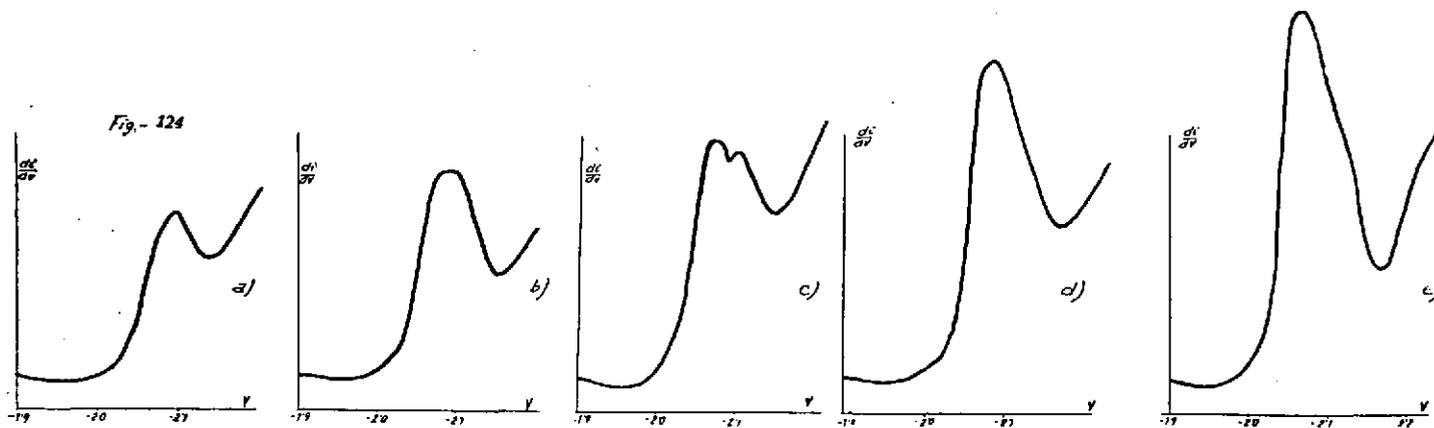


Fig. 124.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,85 \pm 0,05$ . (2.ª onda). Conc.  $\text{Yb}^{+3}$  : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M

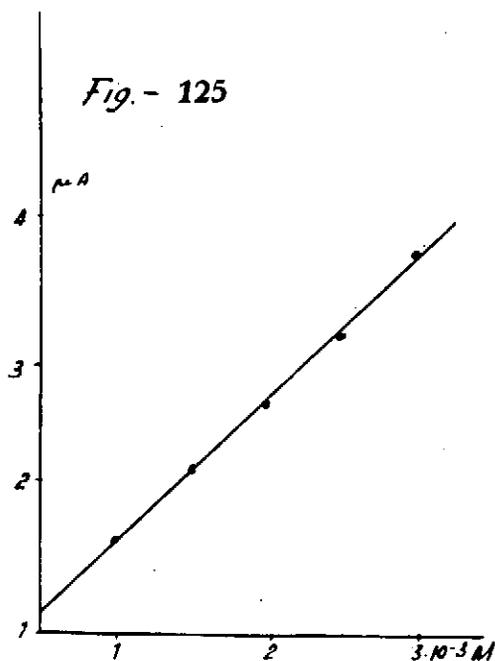


Fig. 125.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %,  $pH = 2,85 \pm 0,05$   
Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $Yb^{+3}$  (2.ª onda)

Fig.- 126

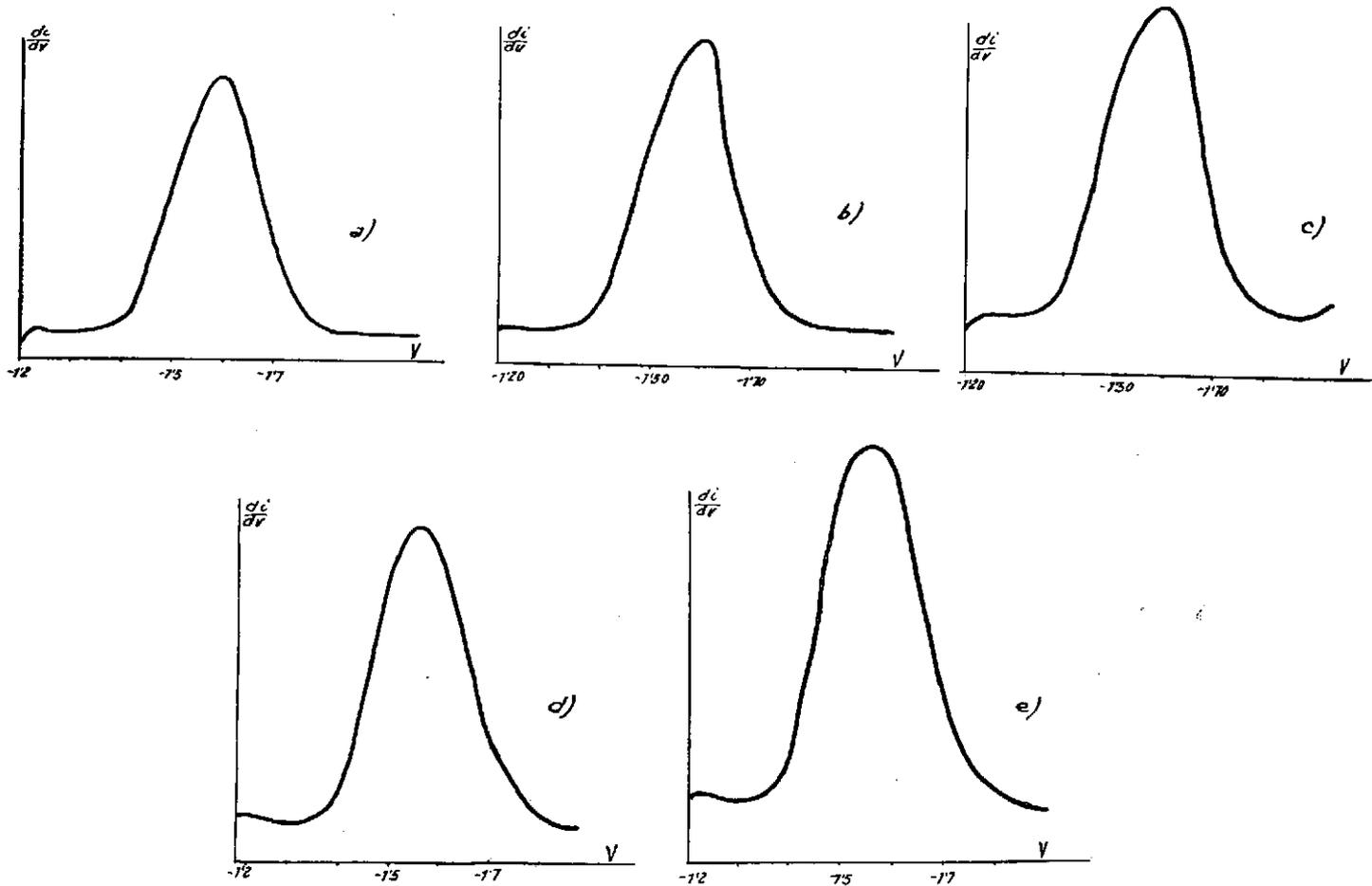


Fig. 126 — Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,1$ . Conc.  $\text{Yb}^{+3}$  : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M. (1.ª onda)

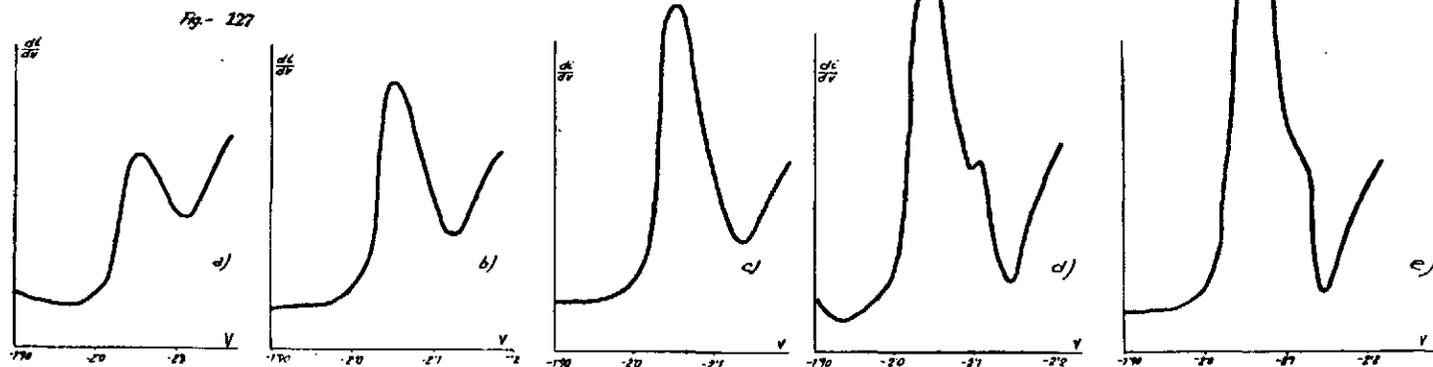


Fig. 127.—Pol:rogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,1$ . Conc.  $\text{Yb}^{+3}$  : a)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; e)  $3 \cdot 10^{-3}$  M. (2.ª onda)

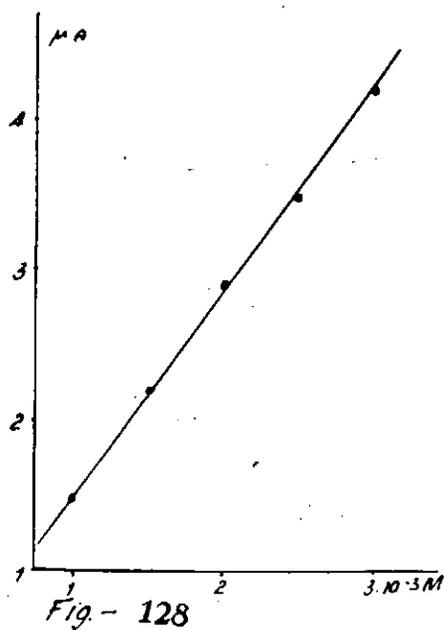


Fig. 128.—Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,1$  (2.ª onda). Gráfica, variación de la altura de pico con la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$

Fig - 129

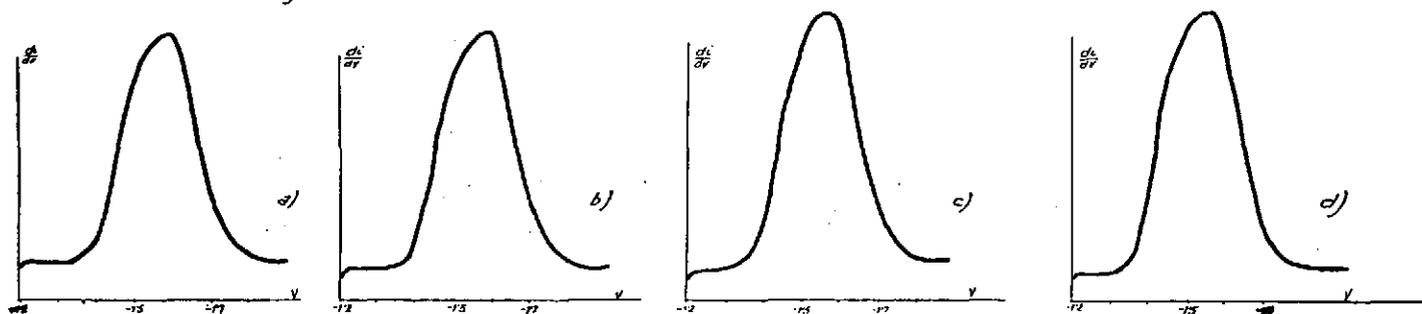


Fig. 129.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,99$  (1.ª onda). Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $31^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$ .

Fig - 130

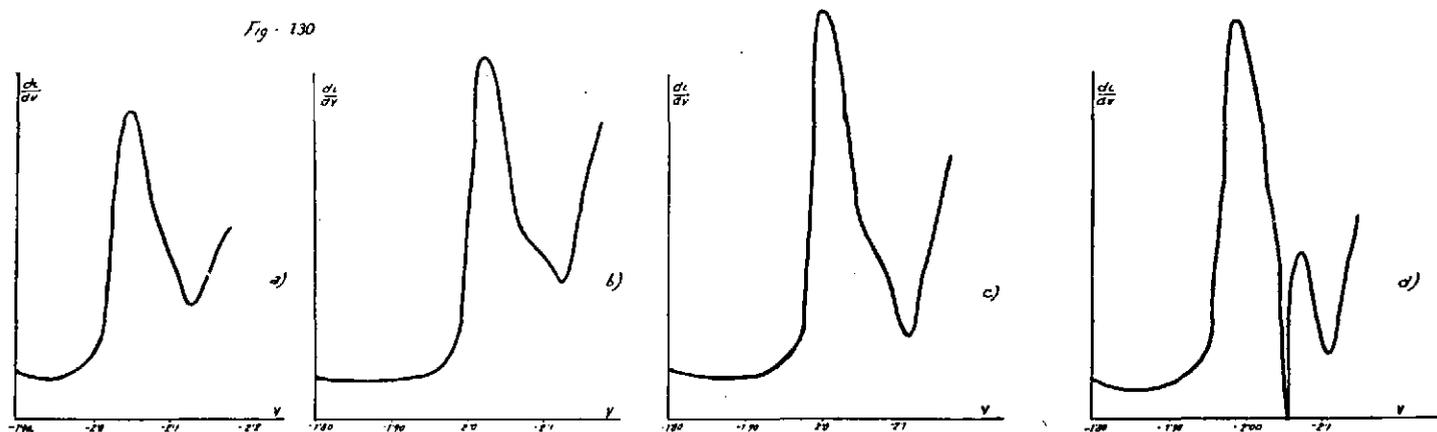


Fig. 130.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 2,99$  (2.ª onda). Temperatura variable: a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $31^\circ\text{C}$ ; c)  $35^\circ\text{C}$ ; d)  $40^\circ\text{C}$ .

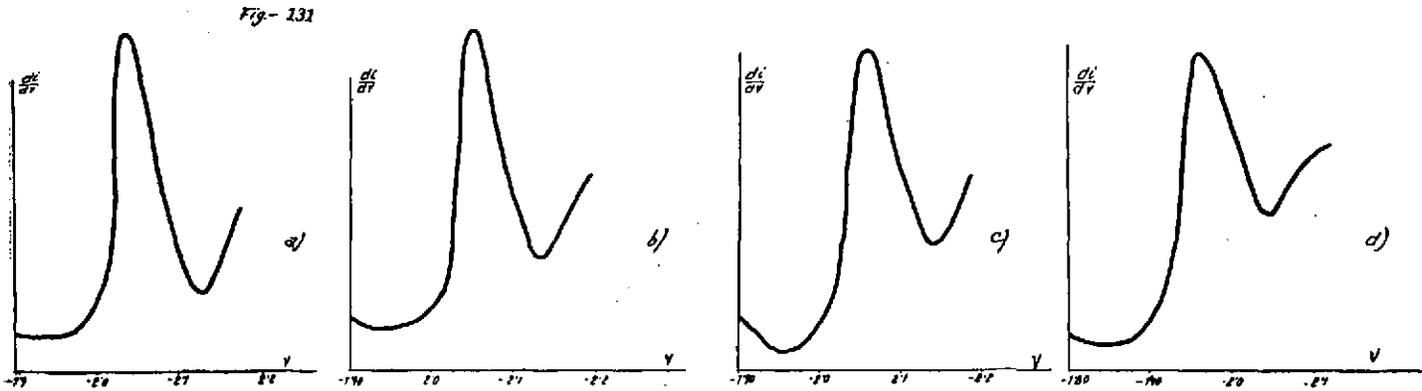


Fig. 131.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CILI}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH} \approx 2,99$  (2.ª onda). Altura de la columna de Hg variable: a) 25 cm.; b) 30 cm.; c) 35 cm.; d) 40 cm.

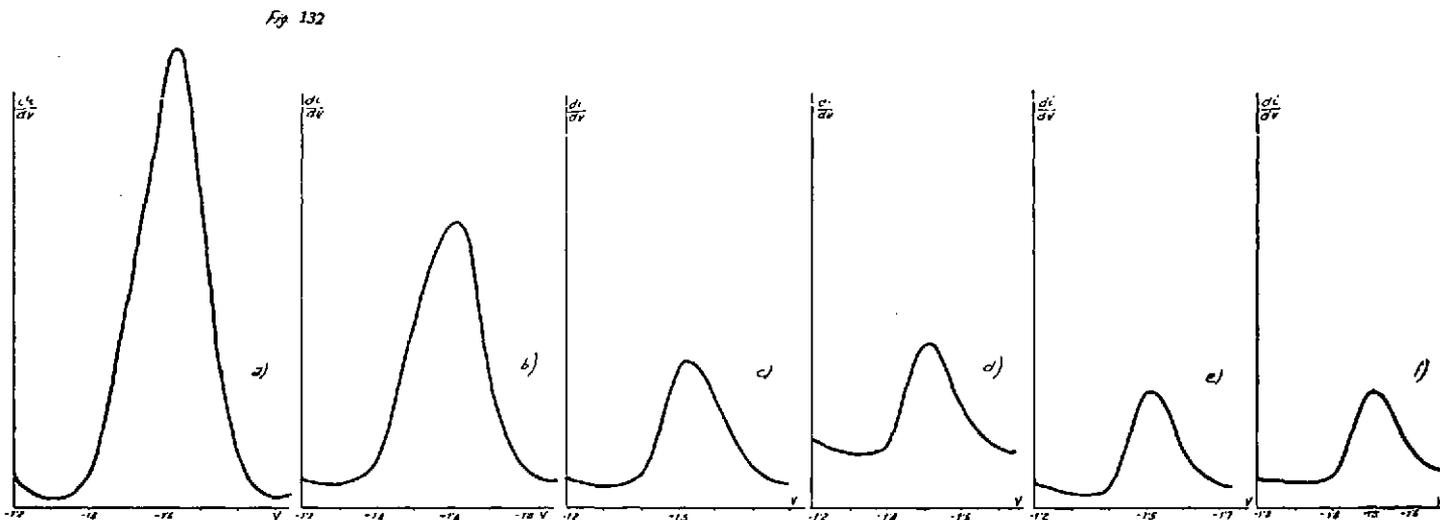


Fig. 132.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CILI}$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH variable: a) 2,62; b) 3,00; c) 3,38; d) 3,94; e) 4,78; f) 5,38. (1.ª onda)

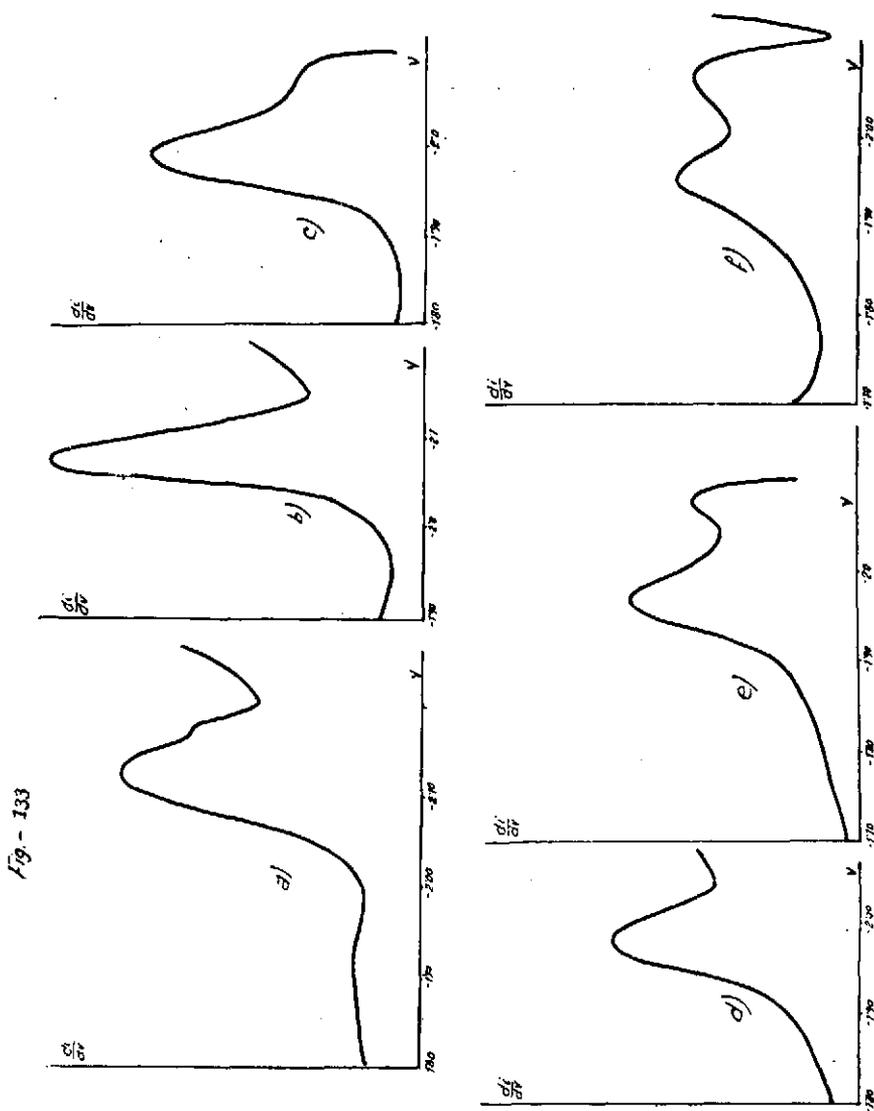


Fig. 133.—Polarogramas. Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $Yb^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH variable: a) 2,62; b) 3,00; c) 3,38; d) 3,94; e) 4,78; f) 5,38. (2.<sup>a</sup> onda).

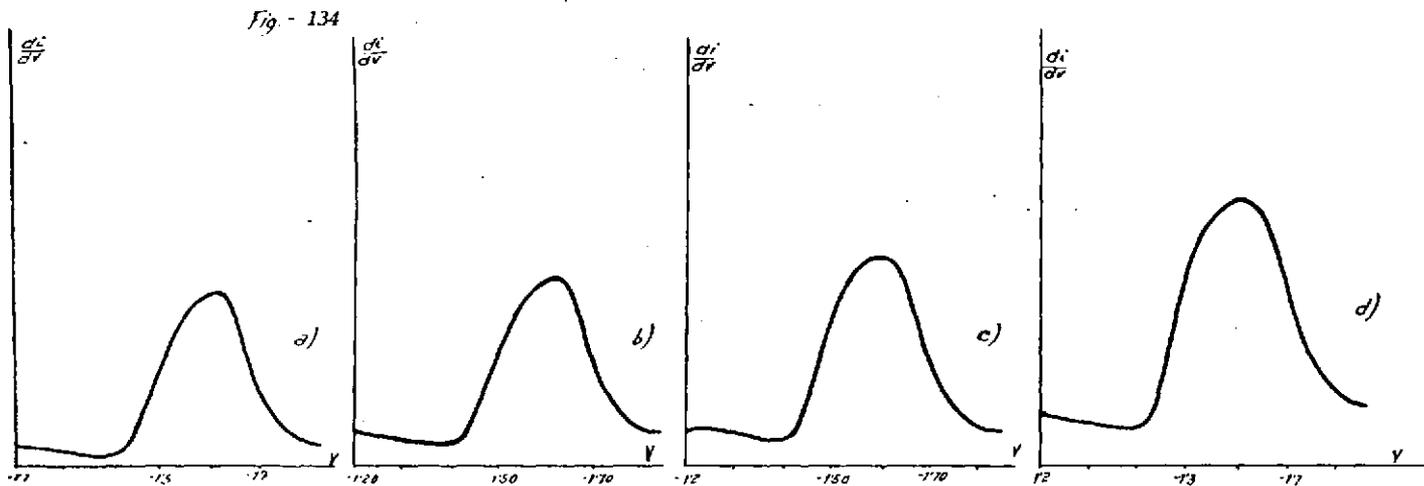


Fig. 134.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{CaLi}$  0,1 M, alcohol etílico 75 %,  $\text{pH} = 2,84 \pm 0,08$ , gelatina 0,03 %. Conc.  $\text{Yb}^{+3}$  : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$ ; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M. (1.ª onda).

UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE VETERINARIA  
BIBLIOTECA



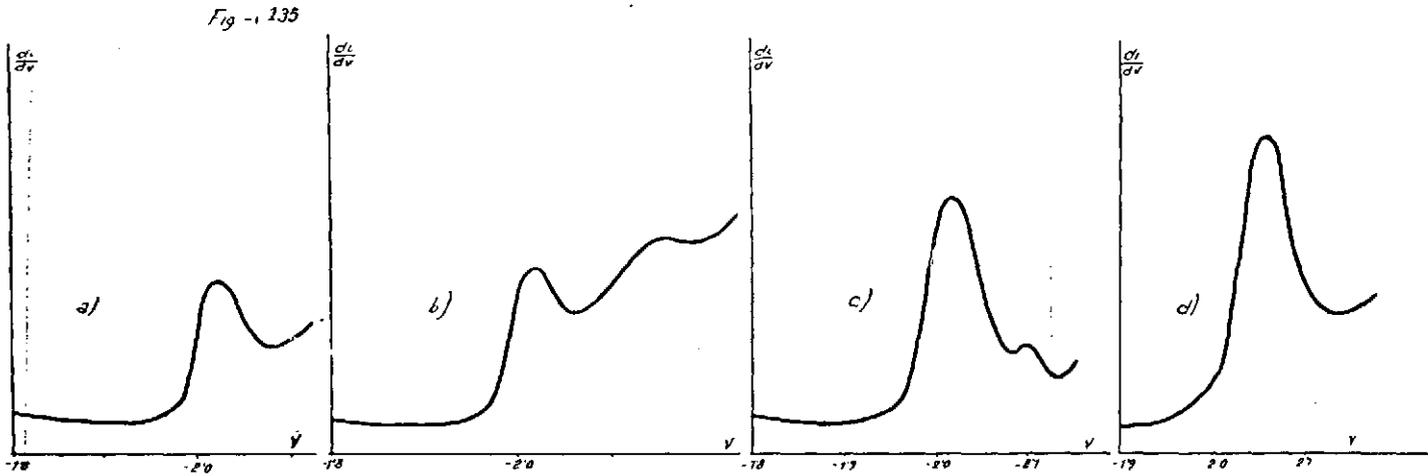


Fig. 135.—Polarogramas. Disolución fondo  $\text{ClLi}$   $0,1$  M, alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,84 \pm 0,08$ . Conc.  $\text{Yb}^{+3}$  : a)  $0,8 \cdot 10^{-3}$  M; b)  $1 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; d)  $2 \cdot 10^{-3}$  M. (2.ª onda).

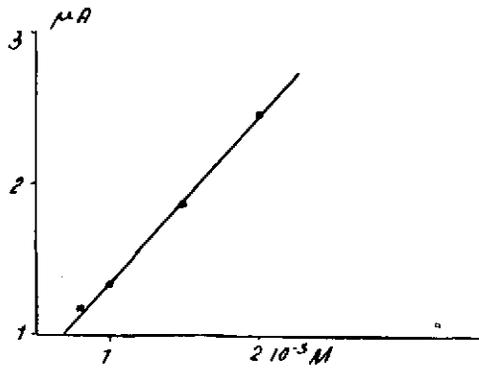


Fig - 136

Fig. 136.—Disolución fondo  $CaLi$  0,1 M, alcohol éilico 75 %, gelatina 0,03 %,  $pH = 2,84 \pm 0,08$ .  
Gráfica, variación de la altura de onda con la concentración de  $Yb^{+3}$  (2.<sup>a</sup> onda)

TABLA LXXXII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %, pH = 2,85 ± 0,05. 1.<sup>a</sup> onda

Conc. Yb <sup>3+</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,07	-1,605
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,96	-1,600
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,64	-1,595
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,20	-1,620
3 · 10 <sup>-3</sup>	3,08	-1,580
Valor medio . . .		-1,600 ± 0,02

TABLA LXXXIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %, gelatina 0,03 %, pH = 2,85 ± 0,05. 2.<sup>a</sup> onda

Conc. Yb <sup>3+</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,64	2,095
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,08	-2,085
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,52	-2,065
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,20	-2,090
3 · 10 <sup>-3</sup>	3,76	-2,060
Valor medio . . .		-2,079 ± 0,016

TABLA LXXXIV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, pH = 2,91 ± 0,10. 1.<sup>a</sup> onda

Conc. Yb <sup>3+</sup> moles	Alt. onda μA	E <sub>p</sub> volt. vs. S.C.E.
1 · 10 <sup>-3</sup>	2,00	-1,590
1,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,28	-1,605
2 · 10 <sup>-3</sup>	2,68	-1,585
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,40	-1,560
3 · 10 <sup>-3</sup>	2,80	-1,580
Valor medio . . .		-1,585 ± 0,02

TABLA LXXXV

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,91 \pm 0,10$ , 2.<sup>a</sup> onda

Conc. $\text{Yb}^{+3}$ moles	Alt. de onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt vs. S.C.E.
$1 \cdot 10^{-3}$	1,48	-2,050
$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,20	-2,050
$2 \cdot 10^{-3}$	2,92	-2,050
$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,48	-2,050
$3 \cdot 10^{-3}$	4,20	-2,060
Valor medio . . . . .		-2,050 $\pm$ 0,005

TABLA LXXXVI

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,99$ , Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. 1.<sup>a</sup> onda

T $^{\circ}\text{C}$	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt vs. S.C.E.
25	2,40	-1,590
31	2,52	-1,590
35	2,72	-1,570
40	2,76	-1,550

Efecto de la temperatura: 1,2 % por  $^{\circ}\text{C}$ . Entre 25 y 35  $^{\circ}\text{C}$ .

TABLA LXXXVII

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,99$ , Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. 2.<sup>a</sup> onda

T $^{\circ}\text{C}$	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt vs. S.C.E.
25	2,84	-2,050
31	3,40	-2,025
35	3,84	-2,005
40	3,92	-1,990

Efecto de la temperatura: 3 % por  $^{\circ}\text{C}$ . Entre 25 y 35  $^{\circ}\text{C}$ .

TABLA LXXXVIII

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,99$ , Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. 2.<sup>a</sup> onda

$H_{\text{cor}}$ cm	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
23,192	7,2	-2,040
28,149	7,3	-2,050
33,207	7,4	-2,060
38,282	7,1	-2,065

TABLA LXXXIX

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, 1.<sup>a</sup> onda

pH	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
2,62	4,88	-1,640
3,00	2,76	-1,620
3,38	1,36	-1,530
3,94	1,20	-1,515
4,78	1,12	-1,515
5,38	0,96	-1,520

TABLA XC

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M. 2.<sup>a</sup> onda

pH	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
2,62	2,08	-2,130
3,00	2,96	-2,080
3,38	2,16	-1,990
3,94	1,92	-1,980
4,78	1,60	-1,970
5,38	1,28	-1,950

TABLA XCI

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,84 \pm 0,08$ . 1.<sup>a</sup> onda

Conc. $\text{Yb}^{+3}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
$0,8 \cdot 10^{-3}$	1,32	$\approx 1,610$
$1 \cdot 10^{-3}$	1,36	-1,610
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,52	-1,590
$2 \cdot 10^{-3}$	1,88	-1,610
Valor medio . . .		$-1,605 \pm 0,007$

TABLA XCII

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 75 %, gelatina 0,03 %,  $\text{pH} = 2,84 \pm 0,08$ , 2.<sup>a</sup> onda

Conc. $\text{Yb}^{+3}$ moles	Alt. onda $\mu\text{A}$	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
$0,8 \cdot 10^{-3}$	1,20	-2,025
$1 \cdot 10^{-3}$	1,36	-2,020
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,88	-2,015
$2 \cdot 10^{-3}$	2,48	-2,060
Valor medio . . .		$-2,030 \pm 0,022$

### MICROCULOMBIMETRIA

Según se desprende de anteriores estudios sobre las tierras raras (1), y de nuestros propios estudios, con alguna rara excepción se reducen en el electrodo de gotas de un modo irreversible. Por esta razón hemos considerado de mayor interés calcular el número de electrones, que intervienen en los procesos, por el método microculombimétrico.

Nosotros hemos utilizado la técnica de GILCERT y RIDEAL ya descrita anteriormente (34), que fue la misma que se utilizó en los anteriores trabajos citados, que se han realizado en este laboratorio.

Se ha utilizado una célula modificada en la que se introducía un capilar para hacer burbujear al  $H_2$  o  $N_2$  (fig. 2).

Únicamente hemos podido encontrar resultados concordantes para Sm, Dy e Yb (Yb, 1.ª onda).

El Eu no reducía la altura de onda después de estar sometido a electrólisis durante una hora, posiblemente debido a una reoxidación del mismo.

El Pr no presentaba una onda suficientemente definida para tener seguridad en los resultados que se obtenían. En uno de los ensayos, aumentaba la altura de onda después de estar sometido durante un cierto tiempo a reducción electrofítica.

Para el Sm se obtuvo un valor bien definido de 2,89 para el número de electrones, figs. 137, tabla XCIII.

Para el Dy se encontraron valores comprendidos entre 2,91 y 3,56, según el ajuste que se hiciera de los puntos conseguidos experimentalmente.

Tanto en un caso como en otro se observa claramente que los valores oscilan muy próximamente a tres, indicándonos que el número de electrones que intervienen en este proceso es de tres. Tabla XCIV, fig. 138.

Para el Yb utilizamos la primera onda conseguida en disolución fondo  $ClNH_4$  0,1 M, que aparece a un potencial de onda media de -1,45 volt. aproximadamente. Esta onda ha sido estudiada por otros autores (H. A. LAITINEN y W. A. TAEBEL, 1941), y se reconoce como de valor analítico porque el ión hidrógeno producido por la hidrólisis del  $ClNH_4$  es suficiente para que este elemento salga bien, y al mismo tiempo no interfiere. El valor conseguido, figs. 139, tabla XCV, es de 1,56, indicando que el número de electrones de esta etapa de reducción del ión Yb es uno, siendo debido el valor ligeramente superior posiblemente al efecto que aporta la simultánea reducción del ión  $H^+$ .

Para la segunda onda de Yb no pudieron conseguirse buenos resultados microculombimétricos.

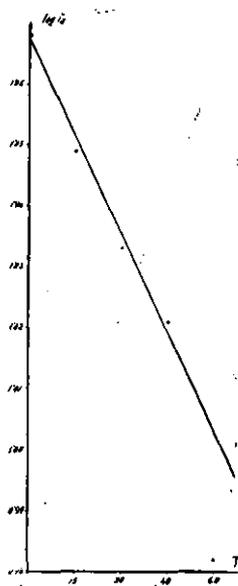


Fig. 137

Fig. 137.—Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %.  
 Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, pH inicial = 2,65. Gráfica,  $\log. i_d$ , en  $\mu\text{A}$ , frente  
 al tiempo de electrólisis.

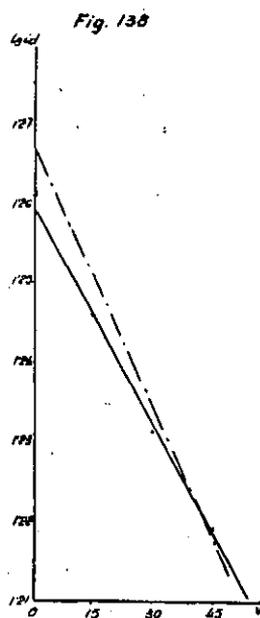


Fig. 138

Fig. 138.—Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 % pH (inicial) =  
 = 2,32. Gráfica,  $\log. i_d$ , en  $\mu\text{A}$ , frente al tiempo de electrólisis. Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $3 \cdot 10^{-3}$  M

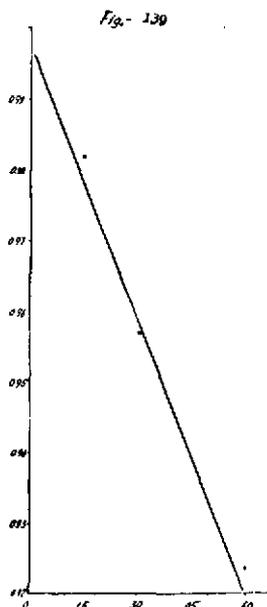


Fig. 139.—Disolución fondo  $\text{ClNH}_4$  0,1 M, alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %, Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  M, pH (inicial) = 3,6. Gráfica,  $\log. i_d$  frente al tiempo de electrólisis.

### TABLA XCIII

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,02 %,  
 pH = 2,65 (inicial), Conc.  $\text{Sm}^{+3}$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, Potencial constante  
 $E = -2,100$  volt., Volumen de solución utilizado 0,5 cc.

Tiempo	Alt onda $\mu\text{A}$	Logaritmo de la Alt. de onda
0 min.	11,7	1,068186
15 »	11,2	1,049218
30 »	10,8	1,033424
45 »	10,5	1,021189
60 »	9,6	0,982271

$$\log. i_d / T = -4,403 \cdot 10^{-6} \cdot i_d / V.n.C.$$

$$0,016/900 = -4,403 \cdot 10^{-6} \cdot 11,7/0,5 \quad n.2.$$

$$n = -900 \cdot 4,403 \cdot 10^{-6} \cdot 11,7/0,016 = -2,897 \text{ e.}$$

TABLA XCIV

Disolución fondo  $\text{ClLi}$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,01 %,  
 Conc.  $\text{Dy}^{+3}$   $3 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,32 (inicial). Potencial constante  
 $E = -2,20$  volt. Volumen de solución = 0,05 cc.

Tiempo	Alt. onda $\mu\text{A}$	Logaritmo de la alt. de onda
0 min.	18,20	1,275081
15 »	17,64	1,246499
30 »	17,04	1,231470
45 »	16,56	1,219060

$$n = -900 \cdot 4,403 \cdot 10^{-6} \cdot 18,20 / 0,0135 \cdot 0,5 \cdot 3 = -3,56 \text{ e.}$$

$$n = -900 \cdot 4,403 \cdot 10^{-6} \cdot 18,20 / 0,0165 \cdot 0,5 \cdot 3 = -2,9139 \text{ e.}$$

TABLA XCV

Disolución fondo  $\text{ClNH}_4$  0,1 M, Alcohol etílico 50 %, gelatina 0,03 %  
 Conc.  $\text{Yb}^{+3}$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  M, pH = (inicial), 1.ª onda. Volumen empleado  
 empleando de solución 0,5 cc., Potencial constante  $E = -1,60$

Tiempo	Alt. onda $\mu\text{A}$	Logaritmo de la alt. de onda
0 min.	9,9	0,995635
15 »	9,6	0,982271
30 »	9,6	0,982271
45 »	9,06	0,957128
60 »	8,4	0,924279

$$0,020/900 = -4,403 \cdot 10^{-6} \cdot 9,9 / 0,5 \cdot n \cdot 2,5$$

$$n = -4,403 \cdot 10^{-6} \cdot 9,9 \cdot 900 / 0,5 \cdot 2,5 \cdot 0,020 = -1,56 \text{ e.}$$

## Ejercicio 1 (10 puntos)

Se considera un sistema de ecuaciones lineales en  $\mathbb{R}^3$  con matriz de coeficientes  $A$  y vector de términos independientes  $b$  dados por

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Se pide:

1. Calcular el rango de  $A$ .
2. Calcular el rango de  $(A, b)$ .
3. Resolver el sistema de ecuaciones lineales.

Se pide además, para el caso de que el sistema sea compatible, determinar el conjunto solución.

## Ejercicio 2 (10 puntos)

Se considera un sistema de ecuaciones lineales en  $\mathbb{R}^3$  con matriz de coeficientes  $A$  y vector de términos independientes  $b$  dados por

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Se pide:

1. Calcular el rango de  $A$ .
2. Calcular el rango de  $(A, b)$ .
3. Resolver el sistema de ecuaciones lineales.

Se pide además, para el caso de que el sistema sea compatible, determinar el conjunto solución.

Se pide además, para el caso de que el sistema sea compatible, determinar el conjunto solución.

## DISCUSION

Hasta el momento presente no existe acuerdo sobre los resultados polarográficos de los elementos de las tierras raras conseguidos por diversos autores.

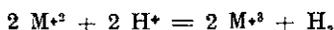
Sobre La y Ce se ha discutido en anteriores trabajos en este laboratorio (1) (12), la posibilidad de que su reducción se verificase en una sola etapa, al menos, en las condiciones en que fueron estudiados. Los valores que hemos conseguido en soluciones alcohólicas al 25 % y 75 % confirman aquellos resultados.

Sobre los restantes elementos que se estudian en este trabajo la situación actual es la siguiente: NODDACK y BRUCKL (3) aseguran que los elementos se reducen en dos etapas; más tarde A. W. SWENSEN y G. GLOCKLER (5) comprueban que algunos de estos elementos se reducen en una sola etapa, dando una sola onda polarográfica; TIMNICK y G. GLOCKLER (8) por la misma época afirman que el samario se reduce produciendo dos ondas polarográficas.

La opinión comúnmente admitida en la actualidad es que únicamente para el Sm, Eu e Yb existe la posibilidad de la reducción en dos etapas, mientras que los restantes elementos lo hacen en una sola. El europio y el yterbio sólo han sido estudiados en su primera etapa. A. PURUSHOTTAN y BH. S. V. RAGHAVA RAO (9) afirman que el Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, y Dy se reducen produciendo dos ondas polarográficas; I. M. KOLTHOFF y J. F. COETZEE (10) sólo encuentran dos ondas para el Eu y el Yb, y, recientemente (1) (2) se ha encontrado que el La y el Ce se reducen en una sola etapa.

Conviene destacar que algunos autores se apoyan en datos puramente cualitativos para asegurar la reducción en dos etapas de estos elementos (8), ya que como se ve en la tabla I la corriente de difusión de la se-

gunda onda es considerablemente más pequeña que para la primera, en contra del valor teórico, que debería resultar doble para la segunda onda que para la primera. Se ha observado (8) que a pH más ácidos sólo aparecía una onda, lo que se atribuye a una menor estabilidad del ión  $M^{+2}$ , debido a la reacción



A. PURUSHOTTAN y BH. S. V. RAGHAVA RAO (9) apoyan su afirmación en el hecho de observar dos ondas y en el valor de la pendiente de las líneas de Tomes, puesto que para la primera onda coincidía con el valor teórico para un electrón, aunque hacemos observar el hecho de que en trabajos posteriores se ha comprobado que estos elementos se reducen de un modo irreversible, en cuyo caso no tiene valor la apreciación del número de electrones para las líneas de Tomes.

Hemos comprobado que el Eu e Yb, se reducen en dos etapas, dando dos ondas polarográficas perfectamente definidas, aunque la primera de Yb se confunde con la onda de reducción del ión hidrógeno.

Para otros iones como  $Pr^{+3}$  y  $Dy^{+3}$ , hemos encontrado una segunda onda semejante a las encontradas por otros autores, mucho más pequeña que la primera, pero que posiblemente se debe a algún fenómeno secundario en la reducción de los iones de las tierras raras: reducción catalítica de hidrógeno, efecto de los iones no reducidos que pueden absorberse sobre la superficie de mercurio, produciendo una post-onda, posiblemente debida a la descomposición catalítica del agua ( $M^{+2} + H_2O = M^{+3} + OH^{-} + H^{+}$ ), etc.

También hemos observado que esa pequeña segunda onda disminuye al aumentar la concentración de alcohol etílico, llegando a desaparecer cuando aquella es grande, y que varía anormalmente con la concentración del ión en estudio, puesto que incluso desaparece cuando aumenta la concentración de dicho ión. Así se puede mejorar la salida de las ondas al aumentar la concentración del alcohol etílico hasta un 50 % de alcohol, pues a concentraciones más elevadas (75 % o más), esta salida se desfigura con la aparición de un mínimo, aunque las ondas siguen siendo perfectas y por ello permite su estudio con el mínimo error. También la comprobación por métodos microculombimétricos de que la onda normal del Dy pertenece a un proceso de tres electrones, apoyan nuestra hipótesis. Por último, destacaremos la aportación que supone el estudio en polarografía derivativa al conseguir separar perfectamente la onda correspondiente a las tierras raras, y que nos permite observar más detenidamente esta post-onda. En todos los casos, nos confirma la imposibilidad de que esta pequeña segunda onda sea debida a una etapa de reducción de los iones  $M^{+3}$  de las tierras raras.

El estudio microcoulombimétrico para la primera onda del ión  $\text{Yb}^{+3}$  nos confirma que es debida a una primera etapa de reducción,  $\text{Yb}^{+3} \longrightarrow \text{Yb}^{+2}$ .

De la discusión anterior llegamos a la conclusión de que de los iones estudiados, sólo el  $\text{Eu}^{+3}$  y el  $\text{Yb}^{+3}$  se reducen en dos etapas, mientras los demás se reducen en una sola:  $\text{M}^{+3} \longrightarrow \text{M}$ .

La dificultad del estudio de las tierras raras por métodos polarográficos reside, además de los posibles fenómenos secundarios citados anteriormente, en el hecho de que su potencial de reducción es muy alto, siendo difícil por ello encontrar disoluciones fondo apropiadas.

Este problema lo hemos resuelto realizando el estudio en medios hidroalcohólicos que nos permite estudiar las ondas con toda rigurosidad y al mismo tiempo nos puede proporcionar datos de interés analítico. Ha favorecido nuestro propósito disponer de una velocidad de aplicación del potencial en el polarógrafo de 0,05 volt./cm., que nos ha permitido registrar la salida de la segunda onda más perfectamente.

El proceso de reducción de estos elementos suele ser irreversible aunque para el Eu, Dy e Yb los valores coinciden, o, se aproximan, al correspondiente a un proceso reversible.

Se ha procurado trabajar en todos los casos en condiciones polarográficas óptimas, es decir, mantener el tiempo de goteo por encima de dos segundos, el valor de  $t^{1/6} / m^{1/3}$  superior a 0,6, control de temperatura, etc., y se ha estudiado en todos los casos si las ondas polarográficas son procesos de difusión mediante el efecto de la temperatura, variación de la altura de onda con la altura de Hg y el valor de  $i / C$ . No se ha podido asegurar por estos procedimientos, que la segunda onda del Yb y Eu sea un proceso de difusión. En general, a mayor concentración de alcohol aparece el proceso mejor regido por la difusión.

La polarografía derivativa nos proporciona un excelente método para el análisis de estos elementos, ya que las curvas que obtenemos se encuentran perfectamente separadas y la relación de altura con la concentración es en todos los casos, muy exacta.

Se ha realizado un estudio de la hidrólisis de estos elementos tanto en disolución acuosa como en soluciones al 25 %, 50% y 75 % de alcohol.

La variación del pH es muy débil en todos los casos, para un intervalo de 48 horas, presentando el Sm la mayor variación. También se ha observado que el pH tiende a valores altos a medida que transcurre el tiempo, al menos en disolución francamente ácidas ( $\text{pH} = 1,5$  aprox.), que son las estudiadas en esta memoria.



## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup>) Se ha realizado un estudio de los iones  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$  en medio acuoso e hidroalcohólico en proporciones al 25 %, 50 % y 75 %. Se utiliza como electrólito soporte el  $\text{ClLi}$  0,1 M y 1 M.

2.<sup>a</sup>) Para los iones  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$  y  $\text{Dy}^{+3}$  se ha encontrado en todos los casos una sola onda polarográfica.

3.<sup>a</sup>) El  $\text{Eu}^{+3}$  y el  $\text{Yb}^{+3}$  presentan dos ondas polarográficas de reducción.

4.<sup>a</sup>) Los resultados polarográficos de valor analítico son:

Disol fondo	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	Pendiente Lin. Tomes	I
<b>LANTANO</b>			
$\text{ClLi}$ 0,1 M, Alcoh. etílico 25 %	$-1,883 \pm 0,01$	0,040	$2,377 \pm 0,4$
$\text{ClLi}$ 0,1 M, Alcoh. etílico 75 %	$-1,817 \pm 0,03$	0,100	$3,121 \pm 0,34$
<b>CERIO</b>			
$\text{ClLi}$ 0,1 M, Alcoh. etílico 25 %	-1,858	0,066	4,2739
$\text{ClLi}$ 0,1 M, Alcoh. etílico 75 %	$-1,786 \pm 0,002$	0,080	$2,673 \pm 0,13$

Disol. fondo	$E_{1/2}$ volt. vs. S.C.E.	Pendiente Lin. Tomes	I
<b>PRASEODIMIO</b>			
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 %	$-1,911 \pm 0,006$	0,060	$3,777 \pm 0,11$
<b>SAMARIO</b>			
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 % gelatina 0,02 %	$-1,844 \pm 0,03$	0,040	$2,458 \pm 0,30$
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,02 %	$-1,817 \pm 0,022$	0,040	$2,216 \pm 0,42$
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 75 % gelatina 0,02 %	$-1,751 \pm 0,02$	0,050	$2,021 \pm 0,1$
<b>EUROPIO (1.<sup>a</sup> onda)</b>			
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 % gelatina 0,02 %	$-0,761 \pm 0,01$	0,080	$1,054 \pm 0,047$
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,02 %	$-0,730 \pm 0,002$	0,080	$0,952 \pm 0,050$
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 75 % gelatina 0,02 %	$-0,683 \pm 0,003$	0,060	$0,714 \pm 0,075$
CiLi 1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,02 %	$-0,743$	0,086	0,9036
<b>(2.<sup>a</sup> onda)</b>			
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 % gelatina 0,02 %	$-2,007 \pm 0,01$	0,035	$1,959 \pm 0,1$
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,02 %	$-1,984 \pm 0,01$	0,035	$1,834 \pm 0,082$
CiLi 0,1 M, Alcoh. etilico 75 % gelatina 0,02 %	$-1,961 \pm 0,012$		$1,778 \pm 0,16$

Disol fondo	E <sub>1/2</sub> volt. vs. S.C.E	Pendiente Lin. Tomes	I
CLi 1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,02 %	-1,968	0,043	1,6626
<b>DISPROSIO</b>			
CLi 0,1 M, Alcoh. gelatina 0,01 %	-1,873 ± 0,01	0,050	4,671 ± 0,16
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 %	-1,905 ± 0,05	—	4,170 ± 1,00
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 50 %	-1,830 ± 0,02	0,050	2,859 ± 0,5
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 75 %	-1,743 ± 0,017	0,075	2,421 ± 0,096
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 % gelatina 0,01 %	-1,810 ± 0,008	0,070	2,758 ± 0,1
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,01 %	-1,779 ± 0,005	0,060	2,446 ± 0,043
CLi 0,5 M, Alcoh. gelatina 0,01 %	-1,846	0,024	2,964
CLi 1 M, Alcoh. gelatina 0,01 %	-1,732	0,031	3,328
<b>YTERBIO</b>			
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 25 % gelatina 0,03 %	-2,056 ± 0,009	0,030	1,795 ± 0,166
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 50 % gelatina 0,03 %	-2,030 ± 0,01	0,030	1,888 ± 0,1
CLi 0,1 M, Alcoh. etilico 75 % gelatina 0,03 %	-2,003 ± 0,024	0,028	1,520 ± 0,16

5.<sup>a</sup>) Se ha realizado un estudio de la onda polarográfica de cada uno de estos elementos, y se ha comprobado que: a) Las ondas de todos estos elementos, excepto para las segundas ondas de europio e yterbio son

procesos regidos por difusión, como se ha podido comprobar por el estudio del efecto de la temperatura, altura de onda respecto a la variación de la altura de la columna de mercurio y la variación del valor de  $i_d/C$  respecto a la concentración.

b) Las propiedades de las ondas polarográficas mejoran al aumentar la concentración de alcohol etílico.

c) La altura de onda es proporcional a la concentración prácticamente en todos los casos.

d) El proceso es en todos los casos irreversible aunque el samario, disprosio e yterbio se acercan más a la reversibilidad.

La variación de los potenciales de onda media con la temperatura, y de la altura de la columna de mercurio con la concentración, están de acuerdo con este carácter irreversible.

e) Los potenciales de onda media varían con el pH en sentido de hacerse más negativos al aumentar la acidez.

f) Los potenciales de onda media se hacen más positivos al aumentar la concentración de electrólito fondo.

6.<sup>a</sup>) Se concluye del estudio microculombimétrico realizado, que el Disprosio y el Samario se reducen con la intervención de tres electrones, en contraposición con los resultados obtenidos por otros autores basados en el estudio de las líneas de Tomes, que daban una reducción en dos etapas con la intervención de un electrón en la primera onda.

Comprobamos también, microculombimétricamente, que la primera onda del yterbio se reduce con la intervención de un electrón.

7.<sup>a</sup>) Se ha comprobado que para disoluciones en medio fuertemente ácido salvo para el samario, la hidrólisis es insignificante.

8.<sup>a</sup>) Se ha realizado un estudio en polarografía derivativa de los iones  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$ , en medio acuoso e hidroalcohólico al 25 %, 50 % y 75 %, utilizando como electrólito soporte disoluciones de  $\text{ClLi}$  0,1 M, 0,5 M y 1 M.

9.<sup>a</sup>) Las curvas están bien definidas y su altura de pico es rigurosamente proporcional a la concentración.

10.<sup>a</sup>) Los potenciales de pico del estudio realizado en polarografía derivativa se expresan en la tabla siguiente:

Disol. fondo	$E_p$ volt vs. S.C.E.
<b>LANTANO</b>	
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 25 %	-1,9175 $\pm$ 0,01
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 75	-1,872 $\pm$ 0,03
<b>CERIO</b>	
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 25 %	-1,866 $\pm$ 0,03
<b>PRASEODIMI O</b>	
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 25 %	-1,946 $\pm$ 0,05
<b>SAMARIO</b>	
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 25 % gelatina 0,02 %	-1,875 $\pm$ 0,01
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 50 % gelatina 0,02 %	-1,862 $\pm$ 0,015
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 75 % gelatina 0,02 %	-1,795 $\pm$ 0,02
<b>EUROPIO (1.<sup>a</sup> onda)</b>	
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 25 % gelatina 0,02 %	-0,812 $\pm$ 0,01
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 50 % gelatina 0,02 %	-0,768 $\pm$ 0,01
CLi 0,1 M, Alcohol etilico 75 % gelatina 0,02 %	-0,736 $\pm$ 0,008
CLi 1 M, Alcohol etilico 50 %	-0,790

Disol. fondo	$E_p$ volt. vs. S.C.E.
(2. <sup>a</sup> onda)	
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 % gelatina 0,02 %	- 2,040 ± 0,01
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 % gelatina 0,02 %	- 2,022 ± 0,07
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 % gelatina 0,02 %	- 1,996 ± 0,005
ClLi 1 M, Alcohol etílico 50 % gelatina 0,02 %	- 1,980
DISPROSIO	
ClLi 0,1 M Gelatina 0,01 %	- 1,914
ClLi 0,5 M, gelatina 0,01 %	- 1,890
ClLi 1 M, gelatina 0,01 %	- 1,875
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 %	- 1,905 ± 0,04
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 %	- 1,875 ± 0,03
YTERBIO (2. <sup>a</sup> onda)	
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 25 % gelatina 0,03 %	- 2,079 ± 0,016
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 50 % gelatina 0,03 %	- 2,050 ± 0,005
ClLi 0,1 M, Alcohol etílico 75 % gelatina 0,03 %	- 2,030 ± 0,022

## BIBLIOGRAFIA

- (1) V. ALMAGRO, *Tesis Doctoral*, Anal. Univ. Murcia, 1961.
- (2) J. SANGHO y V. ALMAGRO, Anal. R.S.F.F.Q., LVI-B, 115 (1960).
- (3) NODDACK y A. BRUCKL, *Ang. Chem.*, 50, 362 (1937).
- (4) KOLTHOFF y LINGANE, *Polarography*, Intercience Pub., 2.<sup>a</sup> Ed., pág. 436, Vol. II.
- (5) A. W. SWUENSEN y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1641 (1949).
- (6) C. R. ESTEE y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1344 (1948).
- (7) H. A. LAITINEN y W. A. TAEBEL, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 13, 825 (1941).
- (8) A. TIMNICK y G. GLOCKLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1347 (1948).
- (9) A. PURUSHOTTAM y BH. S. V. RAGHAVA RAO, *Anal. Chim.*, Acta, 12, 589 (1955).
- (10) I. M. KOLTHOFF y J. F. COETZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1852 (1957).
- (11) D. B. BRUSS y T. DE VRIES, *J. Am. Chem. Soc.*, 733 (1956).
- (12) D. U. N. SARNA y BH. S. V. RAGHAVA RAO, *Curren. Sci. (India)*, 25, 366 (1956).
- (13) S. I. YAKUBRON y N. A. KOSTROMINA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 2, 349 (1957).
- (14) H. HAMAGAUCHI, J. HASHIMOTO o Y. NARUSAWA (Nipon). *Kagaku Zasshi*. 80 43 (1959).
- (15) J. LINGANE y B. A. LOVERIDGE, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1425 (1944); 72, 438 (1950); 58, 395 (1946).
- (16) V. ALMAGRO, *Química e Industria*, 7, 6 (1960).
- (17) L. MEITES, *Polarographic Techniques*, Inters., Pub. Inc., pág. 104 (1955).
- (18) P. DELAHAY, *New Instrumental methods in Electrochemistry*, Intercience Pub. Cap. IV (1954).
- (19) J. SANGHO y A. ARÉVALO, *Polarografía oscilográfica*, Publicaciones de la Universidad de Murcia (1952).
- (20) J. HEYROVSKY, *Chem. Listy*, 40, 222 (1946).
- (21) J. HEYROVSKY, *Analyst.*, 72, 229 (1947).
- (22) P. DELAHAY, *Anal. Chem.*, Acta 1, 19 (1947).
- (23) J. HEYROVSKY y J. FOREJT, *Z. F. Phys. Chem.*, 193, 77 (1943).
- (24) M. P. LENEQUE y F. ROTH, *J. Chim. Phys.*, 4, 480 (1949).
- (25) J. VOGL y J. RIMA, *J. Chim. Phys.*, 47, 5 (1950).
- (26) J. J. LINGANE y R. WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 790 (1952).
- (27) J. HEYROVSKY, *Trans. Faraday Soc.*, 1, 2112 (1947).
- (28) L. AIRY y A. A. SMALES, *Analyst*, 76, 287 (1950).
- (29) S. STANKOVIANSKY, *Chem. Zvesti*, 2, 133 (1948).
- (30) CHOUNK, N. G., *Doklady, Akad. Nauk. U.S.S.R.* 95, 5999 (1954).
- (31) Ishidale, T. ISSHIKI, T. MASHIKO e HOSOYA, *N. Ferm. Bull. Japan*, 2, 259 (1954).
- (32) T. DE VRIES y J. L. KROON, *J. Am. Chem. Soc.*, 2484 (1953).
- (33) S. L. BOGANS, L. MEITES, E. PETERS y J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1584 (1951).
- (34) G. A. GILBERT y E. K. RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 396 (1951).