

Estudio polarográfico de los elementos titanio, zirconio, hafnio y torio

POR EL

DR. ANTONIO PUJANTE GARCIA

INTRODUCCION

El estudio polarográfico de los elementos: Ti, Zr, Hf y Th, resulta difícil, probablemente debido a una fuerte hidrólisis, y fácil formación de complejos.

Diversos autores han estudiado estos elementos y se observan discrepancias entre los resultados de unos y otros.

Nosotros realizamos un estudio detallado de los elementos del grupo IV: Ti, Zr, y Hf, e iniciamos el estudio de los actínidos con el Torio, siguiendo así, la línea de este laboratorio, de estudiar polarográficamente los elementos de la parte central del Sistema periódico, en mezclas hidroalcohólicas, especialmente los lantánidos y actínidos.

Con el fin de llevar a cabo este estudio, utilizamos tanto la polarografía ordinaria, como la polarografía derivada y la microcoulombimetría, a fin de aportar datos que contribuyan a esclarecer su mecanismo de reducción en el electrodo de gotas.

En todos los casos se procura encontrar unas condiciones que nos sean favorables para su determinación analítica.



TECNICAS

POLAROGRAFIA

La polarografía está basada en las observaciones hechas por el profesor Heyrovsky de las relaciones corriente-voltaje, obtenidas en la reducción de una substancia en el electrodo de gotas de mercurio en presencia de un electrolito inerte, cuya concentración ha de ser como mínimo cincuenta veces mayor que la de la substancia reducible.

El cátodo consiste en un capilar del cual fluyen continuamente gotas de mercurio, teniendo de esta forma a intervalos determinados un cátodo nuevo, y el ánodo consiste generalmente en un pozo de mercurio o un electrodo de calomelanos.

El potencial de semi onda, es el potencial en el que ocurre que:

$$i = i_d / 2 = i_d - i$$

dicho potencial viene relacionado por la ecuación de Nerst

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

pudiéndose transformar en la siguiente expresión

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

Dicho potencial está influido por la constante dieléctrica del medio, naturaleza del electrolito soporte y la fuerza iónica del medio. Si la reducción ocurre irreversiblemente además pueden influir, la temperatura, la concentración y el pH.

El uso del electrodo de gotas de mercurio como un medio de obtener la medida de la corriente de difusión rigurosamente proporcional a la

concentración de la substancia en estudio, se debe a Heyrovsky, y hasta el presente ha sido uno de los métodos más utilizados para fines analíticos.

Una expresión matemática para hallar el valor de la corriente de difusión en función de las características del electrodo y de la substancia en disolución ha sido deducida por Ilkovic (1), el valor de dicha corriente viene dado por:

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

donde i_d está dada en microamperios, D en $\text{cm}^2/\text{seg.}$, c en milimoles, t en segundos, m en miligramos, y n número de electrones implicados en la reducción de la substancia.

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

Strelow y Stackelber (2) y Lingane y Loveridge (3) han propuesto diversas modificaciones, encontrándose como más aproximada la siguiente:

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

Una más reciente ha sido obtenida en este laboratorio; considerando la gota como un segmento esférico; la expresión obtenida es como sigue (4):

$$i = 705 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \left[1 - 2 \cdot 10^4 \left(\frac{a^3}{m \cdot t} \right)^{2/3} + 14 \cdot 10^5 \left(\frac{a^3}{m \cdot t} \right)^{4/3} \right]$$

donde a es el radio del capilar.

Esta expresión se ha comprobado experimentalmente dando valores más aproximados a los teóricos que las anteriores expresiones.

Un valor de gran interés analítico que se desprende de la ecuación de Ilkovic es:

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

Llamándose a I la «constante de la corriente de difusión» que puede ser reproducido en un $\pm 5\%$.

La utilidad de esta constante es de gran interés ya que hace comparables ondas obtenidas con diferentes capilares, o con el mismo capilar y a diferentes presiones de mercurio. Luego conociendo I , i_d , m y t , se puede calcular la concentración de cualquier substancia; i_d , m y t , es característico de cada sistema de trabajo.

Hemos medido la salturas de onda por el procedimiento de las tangentes corrigiéndose así de una manera gráfica la corriente residual. El potencial de onda media se ha medido por medio de las gráficas E frente a $\log i/(i_d - i)$, utilizándose al mismo tiempo dichas gráficas para observar si el proceso es o no reversible.

El potencial de semi onda así obtenido es sólo aproximado, puesto que en el registro directo del polarógrafo se modifica siempre dicho potencial, además influye la caída de tensión dentro de la célula, debido a la resistencia del electrolito.

Para conseguir un valor más aproximado de este potencial es necesario restar al valor obtenido por las gráficas E frente a $\log i/(i_d - i)$ el valor iR , en que i es el valor de la corriente en el punto medio de la curva polarográfica, medida en microamperios y R la resistencia de la célula en ohmios.

Efecto de la variación de la presión de mercurio

De acuerdo con la ecuación de A. Serna y J. Sancho y la de Ilkovic, i_d es proporcional a: $m^{2/3} \cdot t^{1/3}$, y esta relación aproximada sirve para indicar el efecto de la variación de la altura de la columna de mercurio en la corriente de difusión. La velocidad de flujo de mercurio por el capilar es proporcional a la altura de la columna de mercurio (medida desde el extremo inferior del capilar hasta la parte superior de la columna) menos la presión de retroceso debida a la tensión superficial al mercurio.

La presión de retroceso en función de la masa de una gota de mercurio y el tiempo de goteo viene dada por la expresión

$$P = \frac{3^5}{mt^{1/3}} \text{ cm de Hg}$$

($m \cdot t$ viene dado en mgr por segundo). Generalmente el valor de $m \cdot t$ está entre 3 y 6 mgr. s. El valor de P está generalmente entre 2 y 3 cm. de Hg.

Por consiguiente la altura efectiva de mercurio será:

$$h_{\text{corr}} = h_{\text{medida}} - P$$

A partir de las ecuaciones de vida de gota, la relación entre la corriente de difusión y la presión de mercurio viene dada por:

$$\frac{i_d}{(H_{\text{corr}})^{1/2}} = K$$

de donde i_d es proporcional a la raíz cuadrada de la altura corregida de mercurio.

Efecto de la temperatura

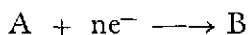
La variación de temperatura influye en i_d por su efecto sobre la viscosidad, densidad y tensión interfacial del mercurio y sobre el coeficiente de difusión de la substancia. La variación en i_d debida a los tres primeros es despreciable comparada con la debida al último de ellos. El coeficiente de temperatura de D para la mayor parte de los iones en agua es de un aumento de un 2-3 % por grado centígrado, y en consecuencia el aumento de i_d debido a esta causa es de 1-1,5 por °C. Teniendo en cuenta otros factores el coeficiente de temperatura de i_d es alrededor del 2 % por término medio, y para fines analíticos la temperatura de la célula polarográfica debe estar controlada entre $\pm 0,5^\circ\text{C}$ o menos.

Curvas debidas a procesos de difusión

En general la corriente debida a la reacción de una substancia en un electrodo viene determinada por la velocidad específica de la reacción electroquímica, la cual depende del potencial del electrodo y a su vez de la concentración de la substancia y del producto de reacción en la superficie del electrodo. Estas concentraciones dependen de las velocidades de difusión y en algunos casos también de la velocidad de ciertas reacciones químicas que se producen en la disolución. Por el momento consideraremos solamente la difusión y la velocidad de la reacción electroquímica como factores de control.

Cuando la velocidad específica de la reacción electroquímica es muy alta de tal forma que la corriente está controlada esencialmente por procesos de difusión, el cálculo de la pendiente de la curva corriente-voltaje, es relativamente fácil, habiéndose realizado primeramente por Heyrovsky e Ilkovic (5). No hace mucho que se ha llamado la atención hacia el

cálculo teórico de las curvas corriente-voltaje mediante corrientes controladas por la velocidad de reacción del electrolito y por difusión. Al estudiar la pendiente de las curvas corriente-voltaje es esencial considerar tanto el comportamiento de las sustancias que reaccionan en el electrodo, como los productos de reacción. Tomaremos primero el tipo más común en la práctica en el cual una molécula de reactivo da lugar a una molécula de producto. La reacción se puede escribir de la siguiente manera:



y su opuesta:



y las concentraciones y demás factores del oxidante (A) serán representadas por un subíndice 1 y las del reductor (B) por un subíndice 2.

A fin de conseguir una fórmula general supondremos que A y B están presentes en la disolución inicial a concentraciones C_1^* y C_2^* moles . cc⁻¹ respectivamente.

Por tanto el polarograma completo contiene el paso anódico debido a la reacción $B \longrightarrow A + ne^-$ y el paso catódico debido a la reacción inversa.

Si la reacción es lo suficientemente rápida, uno de estos dos pasos se funde con el otro para dar un solo paso.

La ecuación que expresa el proceso de difusión del oxidante es:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\text{siendo } C_1 = C_1^* \text{ a, } t = 0 \text{ y } X \geq 0 \quad (1a)$$

Para el reductor será:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\text{siendo } C_2 = C_2^* \text{ a, } t = 0 \text{ y } X \geq 0 \quad (2a)$$

Para resolver esta ecuación son necesarias dos condiciones, a saber:

a) En la superficie del electrodo el flujo de reacción sobre la superficie es igual al flujo del producto que sale de él, por tanto:

$$D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = - D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3)$$

b) El flujo dado por la ecuación (3) es igual a la velocidad final de reacción de conversión de A a B en el electrodo, esto viene determinado por el potencial y las concentraciones de A y B en la superficie de él, lo cual nos vendrá determinado por C_1° y C_2° respectivamente. La velocidad final de conversión es igual a la velocidad del proceso electroquímico $A \longrightarrow B$ menor que el proceso inverso, de donde tenemos:

$$D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = (k'_1 C_1^\circ e^{-a\beta E} - k'_2 C_2^\circ e^{-(1-a)\beta E})$$

en esta expresión representa nF/RT y E es el potencial electroódico relativo a uno de referencia cuyo potencial es constante respecto al de la disolución. El valor de a es aproximadamente de $1/2$, k'_1 y k'_2 son las constantes de velocidad (en $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ y sus valores absolutos dependen de la elección de un «cero» para la escala de E).

En el caso de una reacción reversible, la curva corriente-voltaje tiene una región anódica en la cual el porcentaje de la corriente anódica es independiente de E , es decir, la región de la corriente límite de difusión anódica y una región similar de corriente de difusión catódica es independiente de E . Entre estas regiones hay una intermedia donde la pendiente de la curva corriente-voltaje es abrupta, A y B están presentes a concentraciones moderadas en la superficie del electrodo y ocurren procesos electroquímicos directos e inversos.

Si la reacción es rápida, las velocidades de los procesos directo e inverso pueden ser grandes comparados con la velocidad final de conversión, y entonces se dice que la reacción procede reversiblemente.

Si consideramos C_2 como «cero», y solamente consideramos la parte catódica de la curva, el valor del potencial lo podremos obtener de la expresión:

$$k'_1 \cdot C_1^\circ \cdot e^{-a\beta E} = k'_2 \cdot \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{1/2} \cdot (C_1^* - C_1^\circ) \cdot e^{-(1-a)\beta E}$$

$$\text{despejando: } \frac{C_1^\circ}{C_1^* - C_1^\circ} = \frac{k'_2}{k'_1} \cdot \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{1/2} \cdot e^{\beta E}$$

$$\text{como: } \frac{C_1^* - C_1^\circ}{C_1^*} = \frac{i}{i_d} \text{ resulta: } \frac{i_d - i}{i} = \frac{C_1^\circ}{C_1^* - C_1^\circ} = \frac{k'_2}{k'_1} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{1/2} \cdot e^{\beta E}$$

Despejando E obtendremos:

$$E = \frac{1}{\beta} \ln \frac{k'_t}{k''_t} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{1/2} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{i_d - i}{i} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

De donde podemos sacar el valor de $E_{1/2}$

En el caso de un proceso irreversible C_1^0 y C_2^0 no son constantes a través de la vida de la gota de mercurio y por tanto se debe encontrar una nueva solución a la ecuación de difusión. Cuando la solución, por ejemplo para C_1 , se diferencia para obtener el gradiente de concentración de A en la superficie del electrodo y multiplicamos por D_1 , se obtiene el flujo de A hacia el electrodo, obteniéndose la siguiente expresión:

$$-D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial X} \right)_{X=0} = (K_1 C_1^* - K_2 C_2^*) \exp h^2 \cdot t \cdot \operatorname{erfc} h \cdot t^{1/2}$$

$$\text{en donde } K_1 = e^{-a\beta E}, \text{ y } K_2 = k_2 e^{(1-a)\beta E}$$

$$h = (3/7)^{1/2} (K_1 D_1^{-1/2} + K_2 D_2^{-1/2})$$

El símbolo erfc nos define la función complementaria de errores según la fórmula $\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x = 1 - 2/\sqrt{\pi} \int_0^x e^{-z^2} dz$

La corriente en un tiempo t desde el comienzo de la gota de mercurio se obtiene multiplicando h por $nFbt^{2/3}$ donde $bt^{2/3}$ es el área de la gota siendo b una constante proporcional a $2^{2/3}$ de la velocidad de flujo de mercurio, luego el valor de i_t será:

$$i_t = nFb t^{2/3} (K_1 C_1^* - K_2 C_2^*) \exp h^2 \cdot t \cdot \operatorname{erfc} h \cdot t^{1/2}$$

Si definimos E_0 como el potencial de referencia del electrodo y expresamos los potenciales de electrodo relativos a E_0 por medio de v , tenemos la expresión:

$$i_t = nFb t^{2/3} C_1^* D_1^{1/2} k \left(e^{-a\beta v} - \frac{C_2^* D_2^{1/2}}{C_1^* D_1^{1/2}} e^{-(1-a)\beta v} \right) \exp h \cdot t \cdot \operatorname{erfc} h \cdot t^{1/2}$$

POLAROGRAFIA DERIVADA

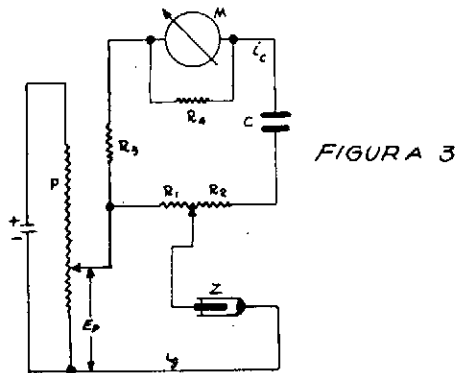
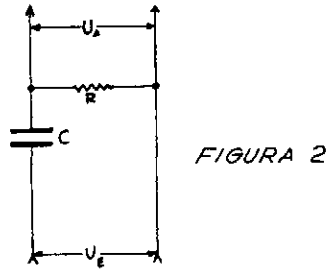
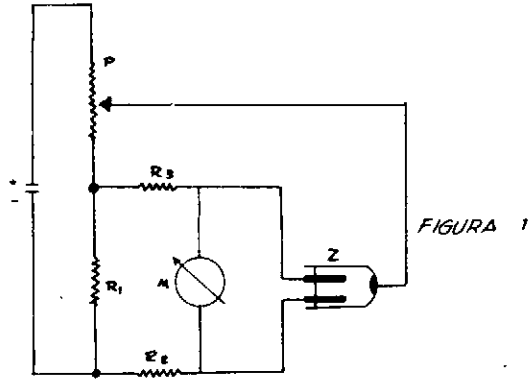
En este método se estudia el cociente di/dE ó $\Delta i/\Delta E$, frente a E en lugar de i frente a E , es decir en vez de registrar la curva polarográfica corriente, se registra su gradiente. Fundamentalmente hay dos posibilidades: la relación deseada $\Delta i/\Delta E$ se obtiene y registra directamente por un circuito preparado, o se mide primero la relación usual i/E y seguidamente se diferencia eléctricamente.

Heyrovsky (6) utilizaba el siguiente método cuyo principio se basa en la figura 1; se utilizan dos electrodos de gota de mercurio sincronizados, goteando ambos en la misma disolución. La relación de resistencias R_1 y R_2 se elige de tal manera que los capilares tengan una diferencia de potencial ΔE de alrededor de 10 mV con respecto al pozo de mercurio. El galvanómetro M mide la diferencia correspondiente de corrientes parciales en R_2 y R_3 (Δi) de tal manera que la relación deseada $\Delta i/\Delta E$ con respecto a E se obtiene directamente.

En lugar de un galvanómetro ordinario se puede utilizar según Barendrecht (7), uno diferencial reemplazando los dos terminales de éste a R_2 y R_3 . El polarograma así obtenido da un máximo en el potencial de semi-onda el cual es independiente de la corriente total i . Por este método se aumenta la separabilidad de dos ondas muy juntas. Al mismo tiempo se aumenta la resolución, a causa de que dos ondas que aparezcan con dos picos separados muy poco, en polarografía ordinaria no aparecería corriente límite entre ellas. En este método E depende de la resistencia del galvanómetro y por tanto de su sensibilidad y por consiguiente hay una pérdida de corriente a través de M , dicha pérdida fue eliminada posteriormente por Airey y Smales (8).

Un problema difícil se presenta cuando las gotas de cada capilar tienen tiempo de vida casi iguales, por esta razón se utiliza generalmente el segundo método (9) (10) (11) (12).

El principio de la diferenciación eléctrica se puede explicar con relación a la figura 2. Si un voltaje U , se aplica a la parte interna entonces el U_c a través del condensador C es prácticamente el mismo que el U_e suponiendo que $1/\omega C \gg R$. La corriente i que pasa a través del condensador es proporcional a la variación periódica del voltaje; por tanto $i = C \cdot dU_c/dT \approx C \cdot dU_e/dT$. Finalmente a través de R tenemos el



voltaje: $U_A = i \cdot R \approx R \cdot C \cdot dU_e / dT$. La validez de esta relación deja de cumplirse conforme aumenta R respecto a $1/\omega C$. El circuito completo se muestra en la figura 3 ($C = 2.000 - 5.000$ microfaradios) y $R_1 - R_2$ es un Shunt Ayrton, $R_1 + R_2$ vale aproximadamente de uno a dos Kohm.

Se puede deducir por lo que anteriormente hemos visto que el galvanómetro M indica el cambio en el voltaje de la gota a través de R_1 es decir: $R_1 \cdot d i_d / dT$; el cual podemos sustituir por: $R \cdot d i_d / dE$, que es la relación deseada si el voltaje tomado de P aumenta linealmente respecto al tiempo.

Lingane y Willians (13) así como otros han trabajado teóricamente con la forma y la altura del polarograma registrado, y para un proceso reversible la corriente que atraviesa M (altura de pico) viene dada por:

$$i_{max} = \left(\frac{\frac{nF}{RT} \cdot C \cdot R_1 \cdot i_d}{1 + \frac{nF}{RT} \cdot i_d \cdot R_k} \right) \cdot \frac{dE_p}{dT}$$

donde i_d es la corriente de difusión, y R_k la resistencia total del circuito. Esta relación sólo es válida suponiendo que la constante de tiempo del circuito del condensador: $C(R_2 + R_3 + R_M)$ es pequeña comparada con dR_k / dT .

Cuando el pico del polarograma derivado es negativo respecto al potencial de semi-onda, la curva derivada es asimétrica y el máximo es menor de lo que podría esperarse teóricamente; debido a que las oscilaciones de cada gota son relativamente muy grandes.

Se necesita un fuerte damping adicional del instrumento detector, lo que equivale a aumentar el tiempo de respuesta del registrador, con lo que se intensifican aún más la distorsión y disminución de la curva según se describió anteriormente.

La ecuación anterior muestra aún otro factor importante; a saber: que el máximo de corriente de la curva derivada no es proporcional a la concentración; la proporcionalidad sólo ocurre cuando el segundo término del denominador es despreciable en comparación con la unidad, tanto i_d como R_k son pequeños.

De aquí que sea necesario trabajar con las concentraciones más bajas posibles y mantener la resistencia de la célula y las demás resistencias del circuito lo más pequeñas posibles. Cada requisito es posible sólo dentro de ciertos límites, porque la sensibilidad de la polarografía derivada es menor que la de la polarografía ordinaria; finalmente debemos men-

cionar que la proporcionalidad entre $i_{c \max}$ y la capacidad C indicada por la ecuación anterior no es exactamente válida ya que un aumento en el valor de C , la constante de tiempo: $C(R_s + R_s + R_m)$ también aumenta, esto es causa de una disminución del máximo, como ya se ha expuesto anteriormente.

Paulik y Proszl (14) recomiendan el uso de un transformador en lugar de un condensador. Si hay algún cambio en i_p que pasará a través del primario de un transformador el flujo de corriente cambia de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{d\phi_p}{dT} = K_p \frac{di_p}{dT}$$

donde $d\phi_p$ es el flujo de corriente y K_p es una constante que depende de las características del transformador.

La F.e.m. inducida en el secundario es:

$$E_s = -K_s \cdot K_p \frac{di_p}{dT}$$

si llamamos R la resistencia del circuito secundario y del galvanómetro podemos escribir:

$$i_s = K_p \cdot K_s \cdot 1/R \cdot di_p/dT$$

y, si consideramos que el voltaje cambia linealmente y agrupamos las constantes en una sola llamada K :

$$i_s = -K \cdot di_p/dE$$

La ventaja de este método es la no existencia de distorsión, y por tanto no disminuye la altura de pico, dando una forma perfectamente simétrica. La reproductibilidad de las alturas de onda y la proporcionalidad de las concentraciones está dentro de un margen de error de un $\pm 2\%$.

MICROCULOMBIMETRIA

Se han utilizado dos técnicas distintas para determinar el número de electrones que intervienen en la reducción de los elementos estudiados. La primera que vamos a describir es la de G. A. Gilbert y E. K. Rideal (15) utilizada ya en anteriores trabajos en este laboratorio (16) (17).

En esta técnica se utiliza sólo una célula y se integra la corriente midiendo la propia variación de la corriente de difusión.

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

$$\frac{dC}{dT} = - K_2 \frac{h}{nVF}$$

donde C es la concentración en moles por litro; V el volumen en litros, K_2 la corriente de difusión en amperios correspondiente a la altura de onda de 1 cm.; $C = K \cdot h$, donde K es la concentración de substancia reducible que se requiere para tener una onda de 1 cm.

De aquí se deduce que:

$$\frac{d(\log h)}{dT} = - K_2 / 2.30. n. F. V. K_1$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{\Delta \log i_d}{T} = - 4.403 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{i_d}{V \cdot n \cdot C}$$

donde i está dada en microamperios, T en segundos, V en mililitros y C en milimoles.

Los valores obtenidos son algo mayores que el verdadero y Meites (18) indica que deben tomarse con cautela los datos obtenidos, sobre todo si se utiliza como ánodo el pozo de mercurio, pero los datos obtenidos por Gilber y Rideal con distintos ánodos, o los obtenidos por otros

métodos (19) no proporcionan una mayor exactitud; la célula utilizada en este método, es de un volumen de 0'3 a 0'5 cc.

La técnica que también se ha utilizado es la descrita por Harry B. Mark, Jr., Ellis M. Smith y Charles N. Reillej (20) que se basa en los siguientes principios. Si la magnitud de la corriente constante no excede durante el tiempo de electrolisis a la corriente que puede soportar la muestra A presente en la célula, cuyo valor se está determinando; el número total de culombios consumidos será igual al producto de la corriente por el tiempo de electrolisis.

Para la electrolisis con electrodos sólidos no existe problema, pero en el caso de que varíe la superficie de uno de ellos, caso del electrodo de gotas de mercurio en que la superficie de cada gota varía desde un valor cero hasta un máximo que depende del tamaño de dicha gota, la densidad de corriente variará desde un valor muy pequeño a uno muy grande según la superficie de la gota.

El cambio de densidad de corriente al caer una gota y empezar otra, da lugar a un potencial inicial de la nueva gota mucho más negativo que el necesario para reducir la muestra A, por tanto por un momento el potencial permanece anormalmente más negativo, reduciéndose además de A otras especies que puedan estar presentes junto a A.

Estas fluctuaciones de potencial se pueden reducir considerablemente colocando un condensador en paralelo con la célula, al aplicarle a ésta una corriente perfectamente controlada.

De esta manera se puede utilizar un electrodo de gotas de mercurio siempre que le suministremos una corriente controlada a la célula a través de un condensador de gran capacidad en paralelo, y de esta manera quedan corregidas las variaciones de corriente. Para el cálculo de n es suficiente calcular la variación instantánea de máximo potencial E_{max} que puede tener lugar durante la vida de la gota, cuando un condensador de gran capacidad está colocado en paralelo con la célula. Para encontrar ΔE_{max} , tenemos la siguiente expresión:

$$\Delta E_{max} = \frac{q - q_0}{C}$$

Donde q_0 es la carga en el condensador al nacer la gota y q es la carga durante cualquier tiempo T de la vida de la gota. Haciendo:

$$q = q_0 + I(T - T_0)$$

siendo I la corriente suministrada por la fuente de corriente constante y $(T - T_0)$ es el tiempo desde que nace la gota hasta el tiempo T . La capacidad del condensador ha de ser de 20 microfaradios o mayor.

De esta manera la variación de potencial durante la vida de la gota no es mayor de 0,02 voltios.

Así es posible determinar el valor de n , sirviendo este método aún cuando el potencial de descomposición del electrolito fondo u otra especie en disolución es sólo de 0,05 ó 0,06 volts. más negativo que el potencial de semi-onda de A .

Esto representa una clara ventaja sobre los métodos que utilizan un potencial aplicado constante ya que impide el desplazamiento del potencial del electrodo de gotas de mercurio hacia valores más negativos en el curso de la electrólisis.

Esta técnica de corriente constante tiene además la ventaja de simplificar grandemente la integración de la corriente. Por este método el valor de n se calcula a partir de la expresión:

$$n = \frac{I \cdot T}{F \cdot m} = \frac{Q}{F \cdot m}$$

donde I es la corriente suministrada en microamperios, T es el tiempo de electrólisis en segundos, F es el Faraday, y m puede ser calculado a partir de los dos polarogramas efectuados antes y después de la electrólisis y su valor es:

$$m = M_0 \cdot V \cdot \left(\frac{i_{d_1} - i_{d_2}}{i_{d_1}} \right)$$

donde M_0 es la concentración de la muestra A en milimoles, V el volumen de la disolución utilizada en mililitros, i_{d_1} es la corriente de difusión antes de la electrólisis y i_{d_2} la de después de ella.

El valor de Q puede ser corregido en una cantidad para un pequeño número de culombios q' consumidos durante el polarograma inicial es decir, Q será igual en este caso a:

$$Q = I \cdot T + q'$$

Como el valor de q' es pequeño respecto de $I \cdot T$, sólo es necesario un valor aproximado. Este valor es del orden de:

$$q' = i_{d_1} \cdot T_{d_1}$$

donde T_{d_1} el intervalo de tiempo desde el punto del potencial de semi-onda al final de polarograma.

APARATOS

Estabilizador de corriente.—Philips 7776. Electrónico, de un 0,2 % de estabilidad. Constancia de frecuencia.

Polarógrafo.—Radiometer PO4, de inscripción directa, ya descrito en otros trabajos realizados en este laboratorio, constituye un aparato de montaje sólido y de gran precisión.

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 %.

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

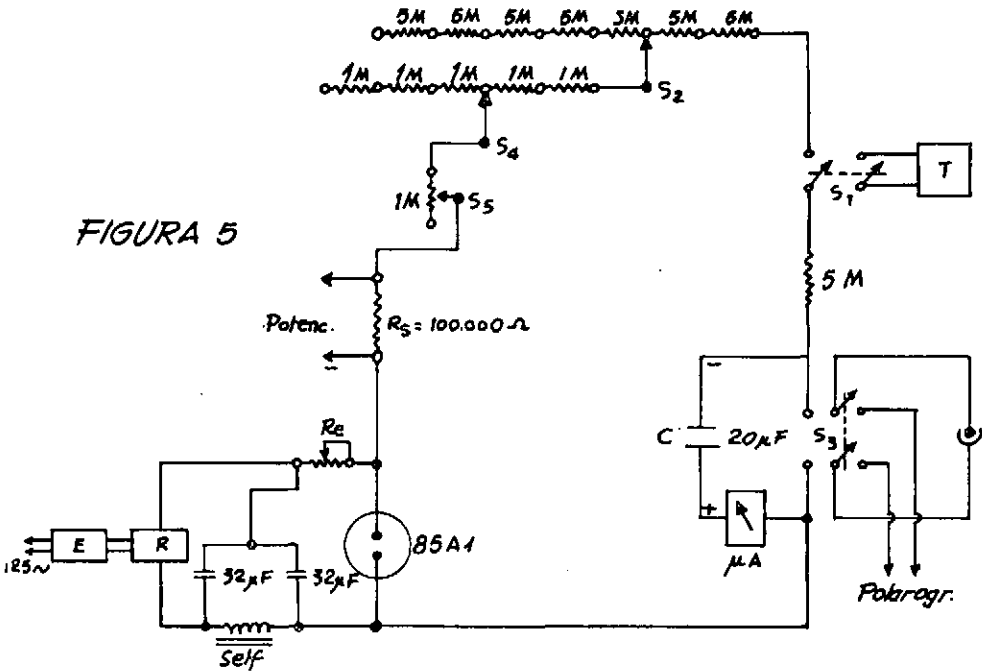
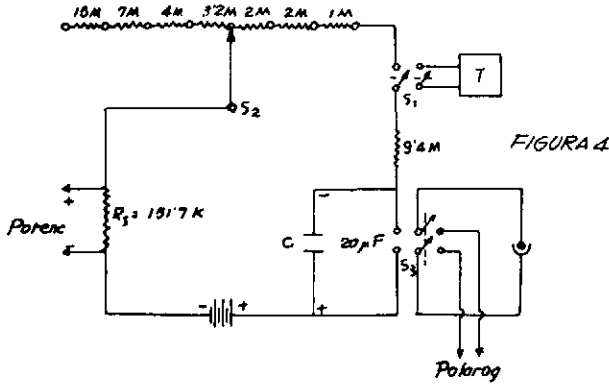
Fuente de corriente constante utilizada en la técnica microcolumbiométrica.—El esquema de dicha fuente (20) se presenta en la figura 4, que como se puede observar está formado por una batería de 90 V con un grupo de resistencias en serie, y de esta manera se pueden obtener ocho valores de corriente, aproximadamente entre 2 y 10 microamperios.

Para utilizar dicha fuente se pone inicialmente el conmutador S_2 en conexión con el polarógrafo y seguidamente se obtiene el polarograma inicial para hallar i_{d_1} , a continuación S_2 se conecta a la fuente de corriente y se cierra el circuito con el interruptor S_1 , poniéndose a la vez a funcionar el temporizador T, que nos indicará el tiempo de electrolisis.

Cuando se llega al tiempo deesado se desconecta S_1 y S_2 se conecta de nuevo al polarógrafo, para obtener i_{d_2} , y de esta manera se dispone de los datos necesarios para calcular n.

El voltaje se mide con un potenciómetro aplicado a la resistencia patrón R, con lo que así se determina la intensidad de corriente a través de la célula.

Debido a que en estas condiciones la descarga de la batería y las modificaciones de su voltaje, aún en circuito abierto, no permiten obtener un potencial rigurosamente controlado; se ha diseñado una fuente de alimentación según indica la figura 5, compuesto en un estabilizador de



núcleo saturado (E) con regulación en alterna de $\pm 1 \%$; un rectificador doble onda, con diodo de silicio y circuito de filtro convencional; siendo el funcionamiento del aparato análogo al anteriormente descrito (R). La tensión continua obtenida se lleva a través de una resistencia de carga R_c a una «válvula patrón de tensión» del tipo diodo gaseoso (Philips 85A 1).

Manteniendo las condiciones óptimas de tensión de encendido y régimen de corriente media, se ha logrado una estabilidad de tensión muy superior a la de la batería: $85 \pm 0,05$ volts. No habiendo sido necesario el efectuar un montaje en cadena de válvulas patrón.

Un circuito «resistivo» constituido por siete resistencias de 5 Mg y otro de ajuste medio formado por cinco resistencias de 1 Mg es completado por un ajuste fino logrado con un potenciométrico de 1 Mg.

En el circuito se intercala una resistencia patrón de 100 kilo-ohmios. Esta resistencia se ha tarado con un patrón Trüb Taüber de 50 kilo-ohmios y un potenciómetro de la misma casa, especialmente diseñado para el tarado de milivoltímetros.

La precisión de la resistencia es de $\pm 0,02 \%$.

La precisión del puente es de $\pm 0,02$ mV en la escala de 0 a 15 mV.

Al tener esta resistencia de 100.000 ohmios nos permite calcular cómodamente la corriente en la célula, pues se corresponderán los milivoltios leídos por un método de oposición en los microamperios de corriente en el circuito. La misión del microamperímetro es solamente controlar la intensidad de corriente que pasa a través de dicho circuito.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

I) *Equipo de trabajo.*—Se utilizó un 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, puente de 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 96 micras de diámetro. Las características de flujo, tiempo de gote, etc., para distintas concentraciones se dan en la tabla I.

II) *Reactivos.*—Mercurio.—Se ha utilizado un mercurio puro sometido a dos destilaciones al vacío y una purificación posterior electrolítica, según detallan trabajos anteriores de este laboratorio.

Sales utilizadas.—El Cl_2Ti procedía de la casa E. H. Sargent and Co.; El $\text{Cl}_2\text{Zr} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ de la casa Matheson Coleman and Bell.

El $\text{Cl}_2\text{Hf} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ se preparó a partir de un HfO_2 de un 99,5 % de pureza, de la Casa E. H. Sargent and Co. Este óxido de hafnio se disolvió en sulfúrico concentrado y posteriormente se precipitó con amoníaco, obteniéndose el $\text{Hf}(\text{OH})_4$, seguidamente se disolvió dicho hidróxido en ClH concentrado, cristalizando el $\text{Cl}_2\text{Hf} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ en forma de agujas blancas que fueron posteriormente desecadas.

El $\text{Cl}_4\text{Th} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ se preparó a partir de un $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ de la casa Dr. Theodor Schuchardt, del cual se disolvió una cantidad determinada en agua; por adición de amoníaco se precipitó el $\text{Th}(\text{OH})_4$, que seguidamente se disolvió en ClH concentrado y por posterior cristalización se obtuvo el $\text{Cl}_4\text{Th} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ en forma de agujas que seguidamente se desecaron.

El ClH y NH_3 R.A. procedían de la casa U. C. B., S. A.

El SO_4H_2 y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ R.A. procedían de la casa Probus.

El ClLi R.A. procedía de la casa Merck y el $\text{Li}(\text{OH})$ R. A. de la The British Drug Houses Ltd.

El nitrógeno procedía de una botella industrial del cual eliminábamos el oxígeno, haciendo pasar el gas a través de una disolución amoníaco-

TABLA I

	Potenc. volt.	Alt Hg cm	T goteo	"m" mg/sec	mt mgr.	$m^{2/3} t^{1/6}$	Pres. retroc	$H_{corr.}$	$m/H_{corr.}$	$t^{1/6} / m^{1/3}$
ClLi 0,1M	-1,5	40	4,83	1,536	7,419	1,737	1,79	38,21	0,0402	1,131
ClLi 0,1M alcoh. 5 %	-1,1	40	5,33	1,583	8,437	1,795	1,75	38,25	0,0414	1,135
ClLi 0,1M alcoh. 5 %	-1,8	40	3,94	1,525	6,008	1,665	1,78	38,22	0,0399	1,092
ClLi 0,1M alcoh. 25 %	-1,5	40	4,80	1,531	7,349	1,727	1,80	38,20	0,0401	1,127
ClLi 0,1M alcoh. 25 %	-1,1	40	5,31	1,516	8,050	1,744	1,75	38,25	0,0396	1,150
ClLi 0,1M alcoh. 25 %	-1,8	40	3,95	1,529	6,039	1,669	1,92	38,08	0,0401	1,092
ClLi 0,1M alcoh. 50 %	-1,5	40	4,95	1,485	7,351	1,700	1,80	38,20	0,0389	1,145
ClLi 0,1M alcoh. 50 %	-1,1	40	5,19	1,520	7,889	1,740	1,76	38,24	0,0397	1,144
ClLi 0,1M alcoh. 50 %	-1,8	40	4,03	1,495	6,025	1,651	1,78	38,22	0,0391	1,103
ClLi 0,1M alcoh. 75 %	-1,5	40	4,70	1,545	7,261	1,813	1,81	38,19	0,0404	1,173
ClLi 0,1M alcoh. 75 %	-1,1	40	5,18	1,504	7,791	1,728	1,79	38,21	0,0394	1,148
ClLi 0,1M alcoh. 75 %	-1,8	40	4,24	1,519	6,441	1,631	1,88	38,12	0,0398	1,106



cal con virutas de cobre, y seguidamente por una de sulfúrico, desecándose la corriente de gas en una torre de cloruro cálcico escariforme y posteriormente se pasaba por un frasco que contenía una disolución de CILi en alcohol al 5 %, 25 %, 50 % y 75 %, según la disolución que se estuviese estudiando.

III) *Procedimientos de trabajo.*—Se han preparado disoluciones de CILi 10 M y 1 M con el fin de diluir fácilmente a concentraciones 0,1 M, 0,5 M y 1 M, al preparar las disoluciones a polarografiar.

Con el mismo fin se prepararon disoluciones en agua de $\text{Cl}_4\text{Th}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, y en alcohol de Cl_4Ti 0,151 M, $\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cl}_2\text{Hf}\cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, para diluir a las distintas concentraciones utilizadas.

Para los estudios de variaciones de pH, utilizamos proporciones adecuadas de ClH 1 M y $\text{Li}(\text{OH})$ 0,2 M.

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

	Peso espec.	Const. dielec.	Viscosidad
Agua-Alcoh. Et. al 5 %	0,99106	99	1,076
Agua-Alcoh. Et. al 25 %	0,96176	68	1,997
Agua-Alcoh. Et. al 50 %	0,91251	48	2,400
Agua-Alcoh. Et. al 75 %	0,85383	36	1,893

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

IV) *Técnicas operatorias.*—Polarografía.—Los polarogramas de inscripción directa, se han obtenido con la posición de damping 7 y sensibilidad 100 para el Zr y Hf; damping 7 y sensibilidad 50 para el Ti; y damping 6 y sensibilidad 20 para el Th.

Se han utilizado 10 cc de disolución en la célula, sobre las que se ha hecho pasar nitrógeno durante 20 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 mercurio fue de 40 cm.

Los potenciales de semi-onda se han calculado a partir de la gráfica $\log i/(i_a - i)$ 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 tan-

gentes, tomando el valor de la altura en milímetros y pasando después a microamperios.

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

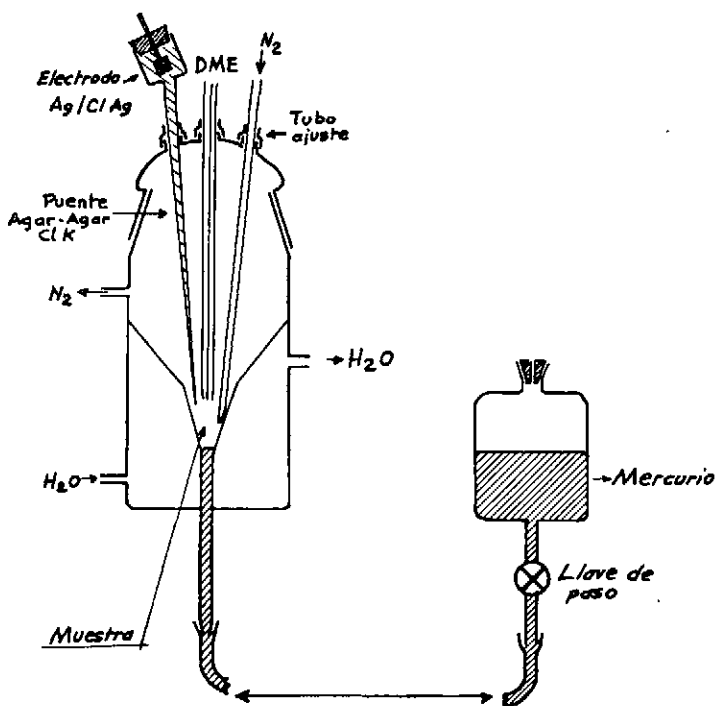


FIGURA 6

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 y el mando B siempre en 4 cm por minuto.

Polarografía derivada.—Los polarogramas por inscripción directa, se han obtenido con la posición: damping 9 y sensibilidad 30 para el Zr y Hf; damping 9 y sensibilidad 15 para el Ti, y damping 9 y sensibilidad 5 para el Th.

Los potenciales de pico se han calculado 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, pasándose después a microamperios.

Microculombimetría.—Se han utilizado dos técnicas ya descritas anteriormente usándose una célula según indica la figura 6, el volumen empleado fue de 0,25 cc y a veces de 0,3 cc.

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

En la técnica de Gilbert y Rideal el ánodo utilizado ha sido el de pozo de mercurio y en la de H. B. Mark, Jr., E. M. Smith y Ch. N. Reilly fue el de plata-cloruro de plata.

ESTUDIO DEL TITANIO

Antecedentes históricos.—Mientras estudiaba un método polarográfico para la determinación de titanio en minerales S. Zelter (21) observó que los iones titánicos producían una onda irreversible con un potencial de semi-onda de $-0,81$ v. vs. E.C.S. en solución de ClH $0,1$ M, debida a la reducción al estado titanoso.

Usando disoluciones de ácido clorhídrico $0,01$ M, R. Strubl (22) confirmó el comportamiento irreversible del titanio por obtención $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ a $-0,95$ v. vs. E.C.S. y a la onda anódica resultado de la oxidación $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$.

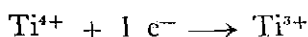
Observo que la adición de ácido tartárico o cítrico a las anteriores disoluciones producían un complejo de iones titanio que se reducían reversiblemente a $-0,44$ v. vs. E.C.S. Posteriormente Pecsok (23) confirmó los trabajos de Strubl y comprobó la reversibilidad o irreversibilidad del proceso en distintos ácidos orgánicos.

E. I. Krylov, V. S. Kolevatova y V. A. Samarin (24), estudian la reducción del Ti en disolución de SO_4H_2 encontrando un potencial de $-0,574$ v. vs. E.C.S., implicando el proceso $1 e^-$ según la ecuación de Ilkovic, E. I. Krylov y V. S. Kolevatova (25) basándose en la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d - i)$, que para el Ti es de $0,069$, suponen que es un proceso de reducción reversible.

La influencia del pH en la reducción polarográfica del Ti (26) ha sido estudiada en disolución de SO_4K_2 y en disoluciones de ácido tartárico o cítrico. A ciertas concentraciones de estos ácidos la hidrólisis puede prevenirse y se puede reproducir la onda obtenida.

En el ácido sulfúrico el Ti^{4+} se reduce por dos mecanismos distintos, dando dos ondas polarográficas (27). La primera onda es cinética y la altura de onda depende de la concentración de ácido. Para $0,2$ M la onda no se detecta y para 3 M la altura de onda es igual a i_d . Los resultados los interpretan suponiendo que el TiO^{2+} reacciona con los H^+ del ácido sulfúrico para dar una forma reducible.

D. L. Kurbatov (28) asegura que la reducción del Ti^{4+} en PO_4H_3 concentrado responde a un proceso reversible, y que según la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i - i)$ interviene un electrón en la reducción según la ecuación:



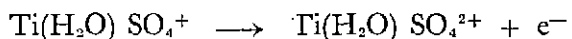
D. I. Kurbatov e I. S. Skorvina (29), estudian entre otros el Ti en solución de ácido pirofosfórico.

J. R. Beevers y B. Breyer (30) estudian el Ti por medio de la polarografía con corriente alterna.

V. Gutman y G. Schober (31) estudian el Ti en etilendiamina anhidra y dimetil sulfóxido, encontrando una onda irreversible para este ión.

En metanol y metanol-agua, ha sido estudiado por P. G. Desideri y F. Pantani (32). El Cl_4Ti se reduce a Ti^{3+} dando dos ondas de reducción a $-0,3$ y $-1,25$ v. El potencial de semi-onda varía con la concentración de agua, decreciendo la altura de la primera onda y creciendo la segunda.

G. M. Habashy (33), estudia en un primer trabajo la reversibilidad polarográfica del sistema $Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$ en ácido sulfúrico y las ondas anódicas y catódicas las atribuye a la oxidación o reducción, respectivamente de los sulfatos complejos hidratados:



La irreversibilidad en ácidos débiles la atribuye a la formación de sulfatos complejos hidrolizados.

A. G. Stromberg y A. I. Kartushinskaya han estudiado en una serie de trabajos (34) (35) el sistema $Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$ con sus complejos en medio ClH y BrH .

Otros trabajos que tratan sobre la reducción polarográfica de Ti han sido realizados por Pol Szarvas y A. Gergely (36) y P. R. Subbaraman, P. S. Sheft y J. Gupta (7); I. N. Kapsova (38) y Yu. K. Delimarskii y T. N. Waptova (39) y J. J. Lingane y J. H. Kennedy (40).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %.

Se estudia en un rango de pH de 1,44 a 1,72 (Tabla II y figs. 7 y 15).

A partir de un pH 1,66 la altura de onda disminuye, indicando una precipitación la cual es ya manifiesta a partir de un pH 1,72. Los potenciales de semi-onda permanecen aproximadamente constantes. El valor de i_a/c frente al pH es constante en el rango de 1,14 a 1,42, disminuyendo a partir de este valor.

El rango de concentración estudiado es de 1,51 a $7,55 \cdot 10^{-3}$ M. Presenta una onda perfectamente definida siendo la altura de onda proporcional a la concentración de titanio. La relación i_a/c es aproximadamente constante observándose una tendencia a disminuir al aumentar la concentración. El valor de I es aproximado con un error del 1,8 % y el potencial de semi-onda es prácticamente constante al aumentar la concentración. El valor de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i(i_a - i)$ es anormalmente elevado. Los valores se pueden observar en la tabla III y figs. 8, 16 y 19.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión (tabla IV y figs. 10 y 17) es del 1, % por °C. El potencial de semi-onda permanece aproximadamente constante al variar la temperatura, siendo su variación de 1 mv por °C aproximadamente.

La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente al logaritmo de la altura de onda da una pendiente de 0,52 (tabla V y figs. 9 y 20). En la tabla VI y figs. 11 y 18 se pueden observar los resultados obtenidos al variar la concentración de electrolitos soporte.

El estudio realizado en polarografía derivada indica que existe una disminución de la altura de pico no muy clara, con el aumento de pH y que la altura de pico es proporcional a la concentración. En las tablas VII, VIII, IX y figs. 12, 13, 14 y 21 se exponen los resultados conseguidos.

TABLA II

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. $Ti^{+4}4,53 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
1,14	10,0	0,119	-0,780	2,207	1,229
1,28	10,0	0,134	-0,789	2,207	1,229
1,42	10,0	0,128	-0,787	2,207	1,229
1,66	9,2	0,122	-0,788	2,031	1,131
1,72	7,6	0,113	-0,798	1,678	0,935

TABLA III

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, pH = $1,44 \pm 0,06$

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,52	3,4	0,110	-0,780	1,251	1,254
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,48	6,8	0,124	-0,784	2,252	1,254
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,42	10,0	0,128	-0,787	2,207	1,229
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,40	13,1	0,133	-0,794	2,169	1,208
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,40	16,4	0,133	-0,783	2,172	1,210

Valor medio: $-0,786 \pm 0,007$ $1,231 \pm 0,023$

TABLA IV

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. $Ti^{+4}4,53 \cdot 10^{-3}$ M

T °C	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
25	10,0	0,128	-0,787
30	10,4	0,130	-0,782
35	11,4	0,132	-0,788
40	11,8	0,129	-0,784

 $(11,4/10,0)^{1/10} - 1 = 0,0132$, Efecto de la temp. 1,32% por °C

TABLA V

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. $Ti^{+4}4,53 \cdot 10^{-3}$ M

H cm.	H_{corr} cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μA	$i_d/(H_{corr})^{1/2}$
40	38,25	5,0	10,0	1,600
35	33,25	4,6	9,2	1,602
30	28,25	4,4	8,8	1,663
25	23,25	3,8	7,6	1,585

TABLA VI

Alcohol etílico 5%, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $1,39 \pm 0,05$

Conc. CILi moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S
0,1	1,42	10,0	0,128	-0,787
0,5	1,42	9,0	0,140	-0,840
1	1,32	8,0	0,151	-0,845

TABLA VII

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 5%, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs E. C. S.
1,14	2,34	-0,795
1,28	2,40	-0,800
1,42	2,40	-0,800
1,66	2,28	-0,820
1,72	1,44	-0,850

TABLA VIII

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = $1,44 \pm 0,06$

Con. Ti^{+4} moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,52	0,99	-0,800
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,48	1,74	-0,815
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,42	2,40	-0,800
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,40	3,18	-0,825
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,40	3,72	-0,820

Valor medio: $-0,812 \pm 0,012$

TABLA IX

Alcohol etílico 5%, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $1,39 \pm 0,05$

Conc. CILi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. v. s. E. C. S.
0,1	1,42	2,40	-0,800
0,5	1,42	1,86	-0,875
1	1,32	1,56	-0,880

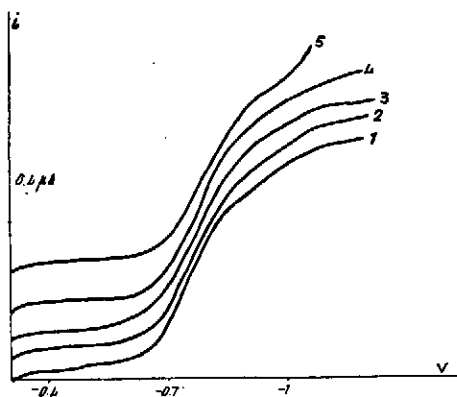


Fig-7 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 5% conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} M$, pH 1) 1'18, 2) 1'28, 3) 1'42, 4) 1'56, 5) 1'72

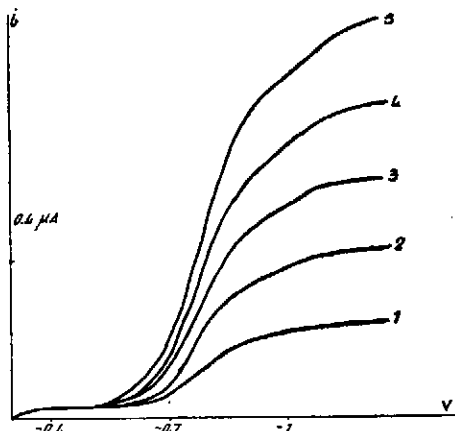


Fig-8 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 5% pH=1'44±0'06 conc. Ti^{+4} 1) 1'51, 2) 3'02, 3) 4'53, 4) 6'04, 5) $7'55 \cdot 10^{-3} M$.

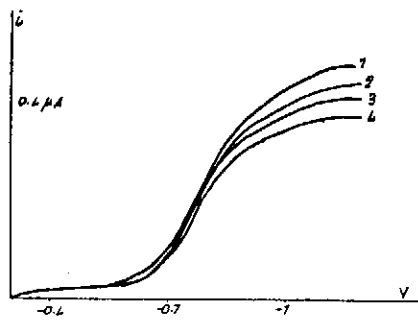


Fig-9 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 5% pH=1'42 conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} M$, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

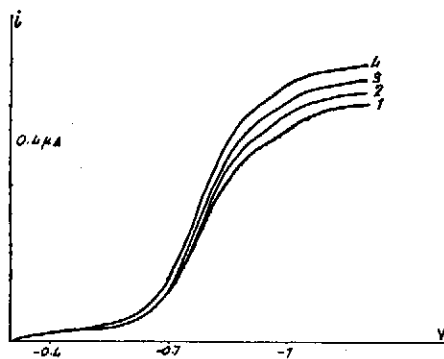


Fig-10 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 5% conc. pH=1'42 Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} M$, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

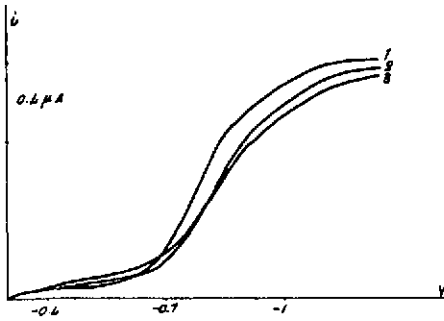


Fig. 11 Polarogramas. Alcohol etílico 5% pH=1'39±0'05, conc. Ti^{+4} 4'53. 10^{-3} M, conc. Cl. Li 1) 0'1, 2) 0'3, 3) 1 M.

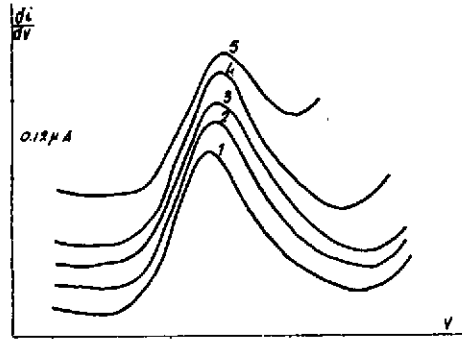


Fig. 12 Polarogramas. Disolución fondo Cl. Li 0'1 M, alcohol etílico 5% conc. Ti^{+4} 4'53. 10^{-3} M, pH 1) 1'4, 2) 1'24, 3) 1'48, 4) 1'66, 5) 1'72

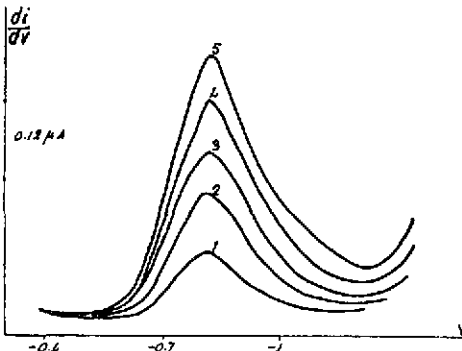


Fig. 13 Polarogramas. Disolución fondo Cl. Li 0'1 M, alcohol etílico 5% pH=1'44±0'06 conc. Ti^{+4} 1) 1'31, 2) 5'02, 3) 4'33, 4) 6'04, 5) 7'35. 10^{-3} M.

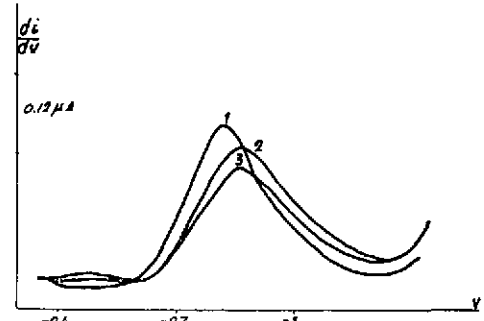


Fig. 14 Polarogramas. Alcohol etílico 5% pH=1'39±0'05, conc. Ti^{+4} 4'53. 10^{-3} M, conc. Cl. Li 1) 0'1, 2) 0'3, 3) 1 M.



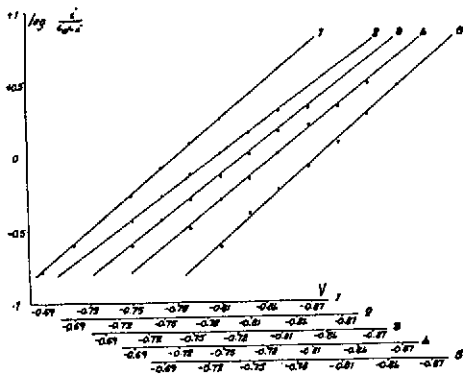


Fig. 15. Gráficas $\log i / (i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo $ClLi\ 0.1M$, alcohol etílico 5%, conc. $Ti^{++} = 4.53 \cdot 10^{-3}M$, $pH = 1.114$, 2) 1.28, 3) 1.42, 4) 1.66, 5) 1.72

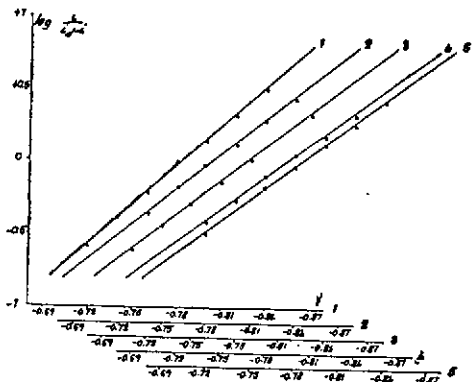


Fig. 16. Gráficas $\log i / (i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo $ClLi\ 0.1M$, alcohol etílico 5%, $pH = 1.00$, conc. $Ti^{++} = 1.1191, 2) 1.302, 3) 1.455, 4) 1.604, 5) 1.755 \cdot 10^{-3}M$

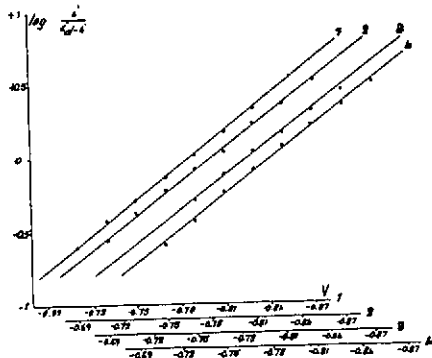


Fig. 17. Gráficas $\log i / (i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo $ClLi\ 0.1M$, alcohol etílico 5% $pH = 1.42$, conc. $Ti^{++} = 4.53 \cdot 10^{-3}M$, temperatura 1) 23, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

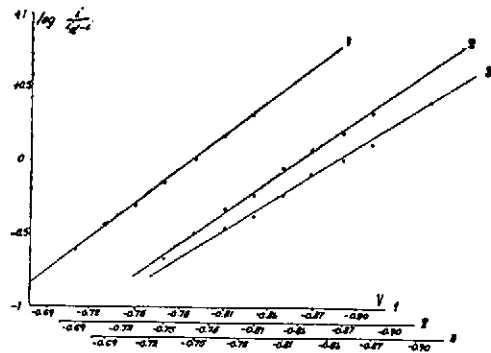


Fig. 18. Gráficas $\log i / (i_0 - i)$ frente a E. Alcohol etílico 5%, $pH = 1.39 \pm 0.05$, conc. $Ti^{++} = 4.53 \cdot 10^{-3}M$, conc. $ClLi\ (1) 0.1, 2) 0.3, 3) 1M$



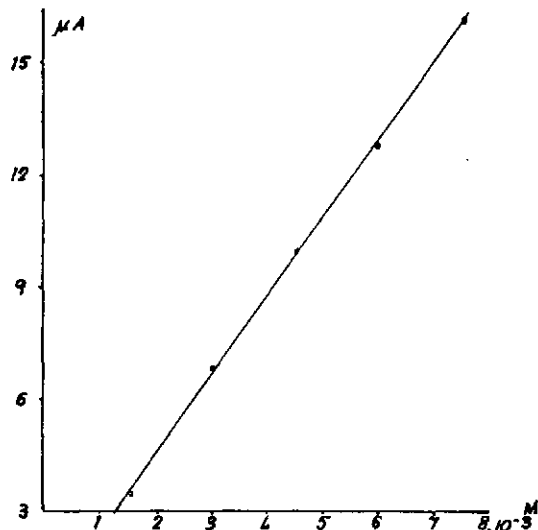


Fig. 19 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Ti^{3+} . Disolución fondo $Cl Li 0.1M$, alcohol etílico 5%

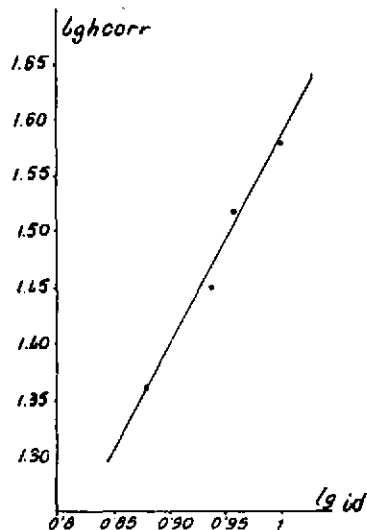


Fig. 20 Gráfica. $\log. h_{corr}$ frente a $\log. id$. Disolución fondo $Cl Li 0.1M$, alcohol etílico 5%, conc Ti^{3+} $4.53 \cdot 10^{-3}M$

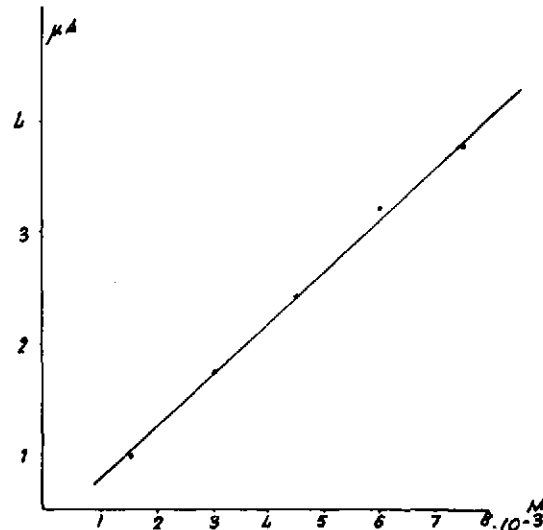


Fig. 21 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Ti^{3+} . Disolución fondo $Cl Li 0.1M$, alcohol etílico 5%

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

El rango de pH estudiado es de 1,18 a 1,66 (tabla X y figs. 22 y 30). La corriente de difusión permanece constante hasta un pH de 1,46 y a un pH de 1,66 se observa una brusca disminución de la corriente. Los potenciales de semi-onda son constantes, observándose un aumento a pH 1,66. El valor de i_d/c permanece constante al variar el pH hasta un valor de 1,46, disminuyendo a valores más altos.

En el rango de concentración estudiado, la corriente de difusión varía proporcionalmente con la concentración de titanio. La relación i_d/c frente a C presenta variación. El valor de I es exacto con un error del 5 % y los potenciales de semionda permanecen prácticamente constantes. El valor de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d-i)$ es muy elevado. (Tabla XI, figs. 23, 31 y 34).

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 2,1 % por °C. El potencial de semi-onda permanece constante con variaciones alternativas de 1 a 2 mv o algo mayores (tabla XII, figs. 25 y 32). La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente al logaritmo de la altura de onda da una pendiente de 0,42. (Tabla XIII y figs. 24 y 35).

Los valores obtenidos al estudiar el comportamiento del titanio con la concentración de electrolito soporte se puede observar en las tablas XIV y figs. 26 y 33. En las tablas XV, XVI, XVII y figs. 27, 28, 29 y 36, se exponen los resultados obtenidos en polarografía derivada.

TABLA X

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. $Ti^{+4}, 53 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
1,18	7,8	0,132	-0,784	1,722	0,987
1,32	7,8	0,128	-0,787	1,722	0,987
1,46	7,8	0,121	-0,786	1,722	0,987
1,66	5,8	0,169	-0,860	1,280	0,734

TABLA XI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25%, pH = 1,44 ± 0,05

Conc. Ti ⁴⁺ moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs E C. S.	i _d /e	I
1,51.10 ⁻³	1,50	2,6	0,114	-0,780	1,722	0,987
3,02.10 ⁻³	1,46	5,4	0,114	-0,789	1,788	1,025
4,53.10 ⁻³	1,46	7,8	0,121	-0,786	1,722	0,987
6,04.10 ⁻³	1,40	10,2	0,144	-0,807	1,689	0,968
7,55.10 ⁻³	1,40	14,3	0,149	-0,800	1,894	1,086

Valor medio: -0,792 ± 0,012 1,011 ± 0,050

TABLA XII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. Ti⁴⁺ 4,53 . 10⁻³ M

T °C	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt	E _{1/2} volt. vs E C. S.
25	7,8	0,121	-0,786
30	9,0	0,125	-0,802
35	9,6	0,131	-0,792
40	9,8	0,130	-0,785

(9,6/7,8)^{1/10} - 1 = 0,021, Efecto de la temp. 2,1% por °C

TABLA XIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. Ti⁴⁺ 4,53 . 10⁻³ M

H cm.	H _{corr.} cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μA	i _d /(H _{corr.}) ^{1/2}
40	38,25	3,9	7,8	1,266
35	33,25	3,7	7,4	1,289
30	28,25	3,5	7,0	1,323
25	23,25	3,2	6,4	1,335

TABLA XIV

Alcohol etílico 25%, conc. Ti⁴⁺ 4,53 . 10⁻³, pH = 1,42 ± 0,05

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs E C. S.
0,1	1,46	7,8	0,121	-0,786
0,5	1,44	6,8	0,151	-0,824
1	1,36	6,0	0,140	-0,833

TABLA XV

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. $Ti^{+4} 4,53 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Alt. onda μA	E_p volt vs E. C. S.
1,18	1,92	-0,825
1,32	1,92	-0,825
1,46	1,95	-0,825
1,66	1,14	-0,925

TABLA XVI

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 25%, pH = $1,44 \pm 0,05$

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs E. C. S.
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,50	0,78	-0,820
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,46	1,44	-0,825
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,46	1,95	-0,825
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,40	2,40	-0,840
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,40	3,24	-0,840

Valor medio: $-0,830 \pm 0,010$

TABLA XVII

Alcohol etílico 25%, conc. $Ti^{+4} 4,53 \cdot 10^{-3}$, pH = $1,42 \pm 0,05$

Conc. CILi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs E. C. S.
0,1	1,46	1,95	-0,825
0,5	1,44	1,44	-0,860
1	1,36	1,26	-0,865

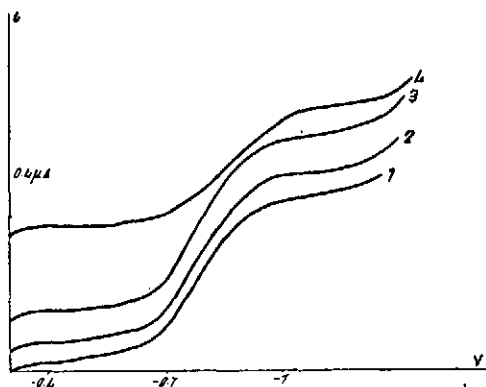


Fig.-22 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 25% Conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 1) 1.18, 2) 1.32, 3) 1.46, 4) 1.66.

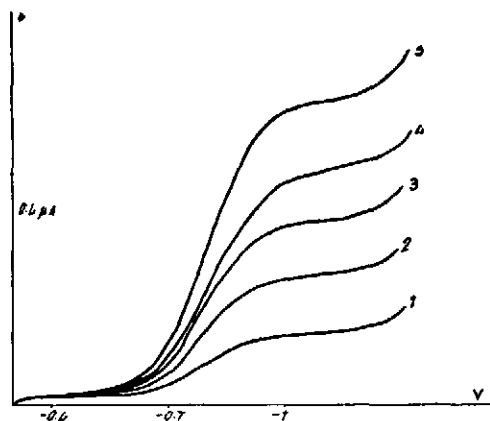


Fig.-23. Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 25% pH=1.46 conc. Ti^{+4} 1) $1.51 \cdot 10^{-3}$, 2) $5.02 \cdot 10^{-3}$, 3) $4.53 \cdot 10^{-3}$, 4) $6.04 \cdot 10^{-3}$, 5) $7.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

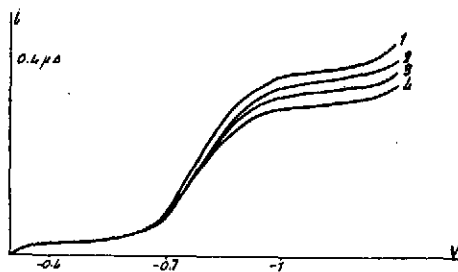


Fig.-24 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 25% pH=1.46 conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

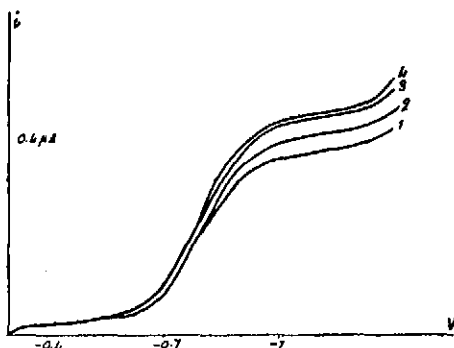


Fig.-25 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 25% pH=1.46 conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C .

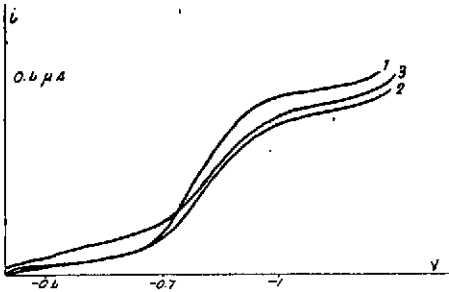


Fig. 26 Polarogramas. Alcohol etílico 25% pH=1.42±0.05, conc. Ti^{+4} 4.53. 10⁻³ M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.3 3) 1 M.

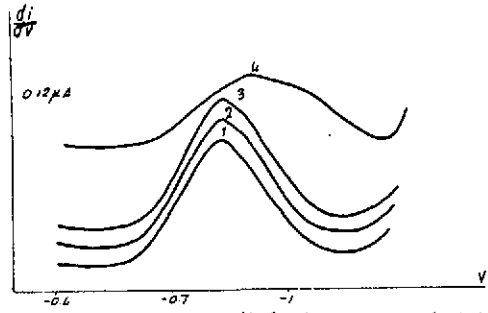


Fig. 27 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 25% conc. Ti^{+4} 4.53. 10⁻³ M, pH 1) 1.18, 2) 1.32 3) 1.46, 4) 1.66

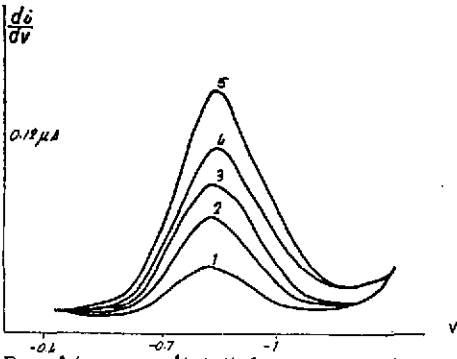


Fig. 28 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 25% pH=1.44±0.005 conc. Ti^{+4} 1) 1.51, 2) 3.02, 3) 4.53, 4) 6.04, 5) 7.55. 10⁻³ M

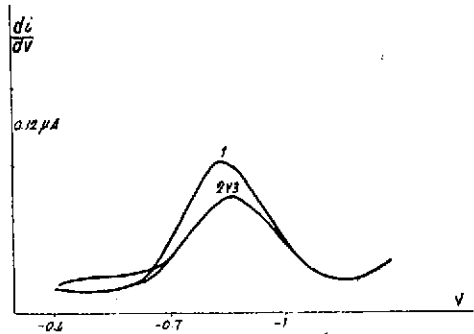


Fig. 29 Polarogramas. Alcohol etílico 25% pH=1.42±0.05, conc. Ti^{+4} 4.53. 10⁻³ M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.3, 3) 1 M.

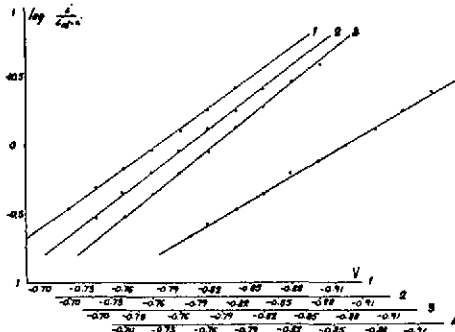


Fig. 30 Gráficas $\log 1/(1-u)$ frente a V/l . Disolución fondo CIL 0.1M, alcohol etílico 20%, conc. T_i^{10} $1.53 \cdot 10^{-3} M$, pH 1.18, 2.132, 3.1146, 4.1166,

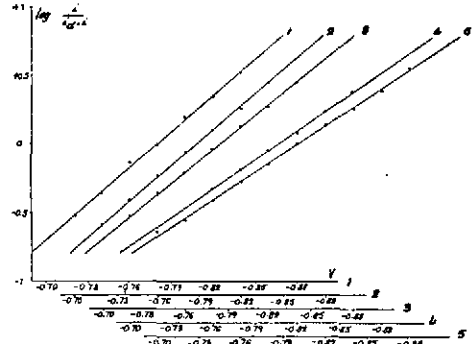


Fig. 31 Gráficas $\log 1/(1-u)$ frente a V/l . Disolución fondo CIL 0.1M, alcohol etílico 25%, pH=1.482 0.05 conc. T_i^{10} 1.156, 2.1302, 3.1453, 4.1604, 5.1755 $10^{-3} M$

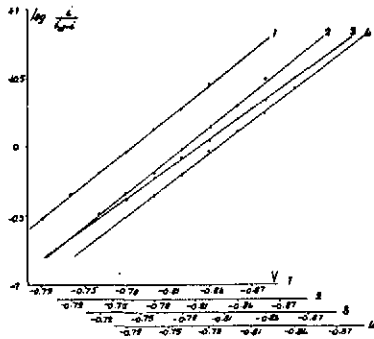


Fig. 32 Gráficas $\log 1/(1-u)$ frente a V/l . Disolución fondo CIL 0.1M, alcohol etílico 25%, pH=1.46 conc. T_i^{10} $1.53 \cdot 10^{-3} M$, Temp. natra 1.25, 2.30, 3.35, 4.40 °C

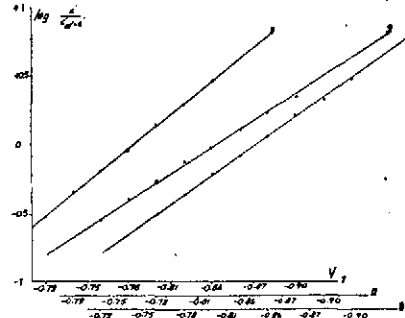


Fig. 33 Gráficas $\log 1/(1-u)$ frente a V/l . Alcohol etílico 25%, pH=1.42 0.05, conc. T_i^{10} $1.53 \cdot 10^{-3} M$, conc. CIL 1.01, 2.05, 3.1 M

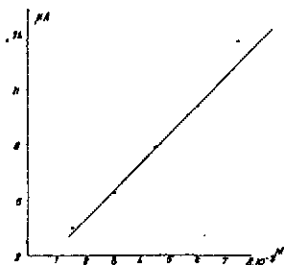


Fig. 34 Gráfica Variación de la altura de onda con la concentración de T_i^{10} Disolución fondo CIL 0.1M, alcohol etílico 25%

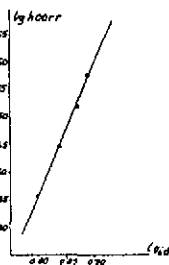


Fig. 35 Gráfica $\log n_{\text{med}}$ frente $\log C$ disolución fondo CIL 0.1M alcohol etílico 25%, conc. T_i^{10} $1.53 \cdot 10^{-3} M$

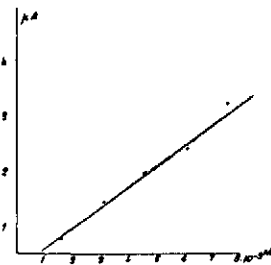


Fig. 36 Gráfica Variación de la altura de onda con la concentración de T_i^{10} Disolución fondo CIL 0.1M, alcohol etílico 25%



Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

Se estudia en un rango de pH de 1,26 a 1,80. La corriente de difusión permanece constante al variar el pH y a un valor de 1,80 se observa una brusca disminución, indicándonos una manifiesta precipitación. Los potenciales de semi-onda aumentan al elevar el pH y los valores de i_d/c frente al pH son constantes en el intervalo de 1,26 a 1,52, disminuyendo a partir de este valor (tabla XVIII y figs. 37 y 45). El rango de concentración estudiado al igual que en los otros casos es de $1,51$ a $7,55 \cdot 10^{-3}$ M y la corriente de difusión es proporcional a la concentración. El valor de i_d/c crece al aumentar la concentración de titanio. El valor de I se ha calculado con un error del 7 %.

El potencial de semi-onda varía al aumentar la concentración y el valor de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d-i)$ es muy elevado. Los resultados se exponen en la tabla XIX y figs. 38, 46 y 49.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es del 0,9 % por °C. El potencial de semi-onda permanece constante con una variación de 1 mv. aproximadamente excepto en el intervalo de 25 a 30 °C en que la variación es mayor de 2 mv. (tabla XX, figs. 47 y 40). La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d da una pendiente de 0,70 (tabla XXI y figs. 39 y 50). En la tabla XXII y figs. 41 y 48, se recogen los valores correspondientes a la variación del electrolito soporte.

Los datos obtenidos por polarografía derivada se pueden ver en las tablas XXIII, XXIV y XXV, y figs. 42, 43, 44 y 51.

TABLA XVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$

pH	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S.	i_d/c	I
1,26	6,4	0,139	-0,753	1,413	0,812
1,36	6,4	0,140	-0,749	1,413	0,812
1,52	6,4	0,140	-0,760	1,413	0,812
1,66	6,2	0,147	-0,788	1,369	0,787
1,80	4,2	0,153	-0,833	0,927	0,533

TABLA XIX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, pH = 1,53 ± 0,02

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pend lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/e	I
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,56	2,3	0,123	-0,745	1,523	0,875
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,54	4,8	0,127	-0,749	1,589	0,913
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,52	6,4	0,140	-0,760	1,413	0,812
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,50	8,6	0,143	-0,774	1,424	0,818
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,52	10,4	0,150	-0,769	1,377	0,791

Valor medio: -0,759 ± 0,014 0,842 ± 0,060

TABLA XX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$

T °C	Corriente dif μA	Pend lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S.
25	6,4	0,140	-0,760
30	6,6	0,145	-0,772
35	7,0	0,170	-0,769
40	6,8	0,186	-0,764

 $(7,0/6,4)^{1/10} - 1 = 0,009$, Efecto de la temp. 0,9 % por °C

TABLA XXI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ pH = 1,52

H cm.	$H_{corr.}$ com	Alt onda cm.	Corriente dif μA	$i_d/(H_{corr.})^{1/2}$
40	38,24	3,2	6,4	1,039
35	33,24	3,0	6,0	1,045
30	28,24	2,6	5,2	0,983
25	23,24	2,4	4,8	1,002

TABLA XXII

Alcohol etílico 50 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 1,47 ± 0,07

Conc ClLi moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S.
0,1	1,52	6,4	0,140	-0,760
0,5	1,50	5,6	0,183	-0,760
1	1,38	4,4	0,165	-0,788

TABLA XXIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$

pH	Alt. onda μA	E_p volt vs E. C. S.
1,26	1,44	-0,810
1,36	1,50	-0,810
1,52	1,50	-0,810
1,66	1,32	-0,840
1,80	0,72	-0,850

TABLA XXIV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, pH = $1,53 \pm 0,02$

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs E. C. S.
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,56	0,66	-0,850
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,54	1,26	-0,825
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,52	1,50	-0,810
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,50	1,92	-0,820
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,52	2,16	-0,825
Valor medio:			$-0,826 \pm 0,020$

TABLA XXV

Alcohol etílico 50 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $1,47 \pm 0,07$

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs E. C. S.
0,1	1,52	1,50	-0,810
0,5	1,50	0,90	-0,835
1	1,38	0,72	-0,845

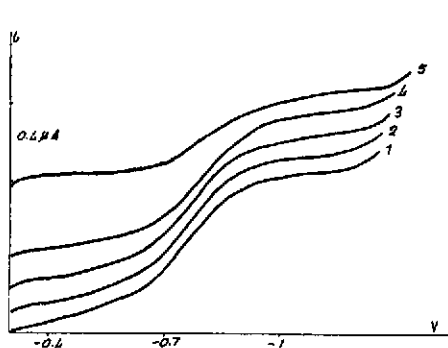


Fig. 37 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 50% conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 1) 1.26, 2) 1.36, 3) 1.52, 4) 1.66, 5) 1.80

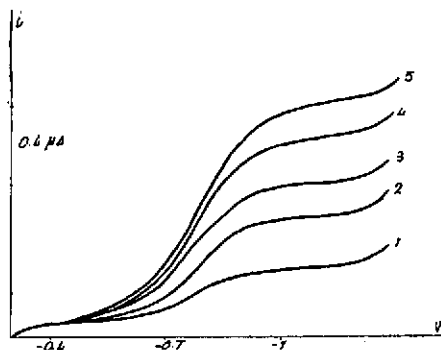


Fig. 38 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 50% pH= 1.53 0.02 conc. Ti^{+4} 1) 1.51, 2) 3.02, 3) 4.53, 4) 6.04, 5) $7.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

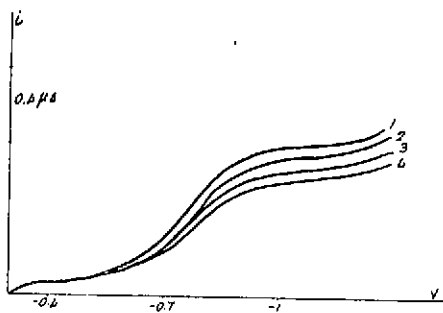


Fig. 39 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 50% conc. pH= 1.52 Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm

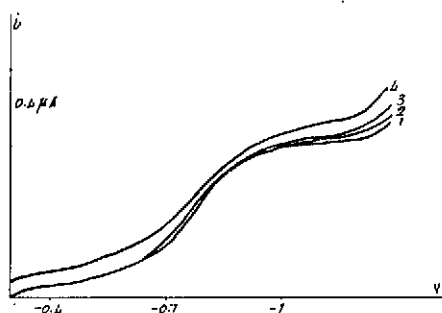


Fig. 40 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 50% pH= 1.52 conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

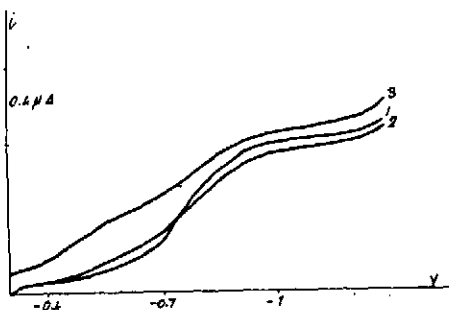


Fig. 41 Polarogramas. Alcohol etílico 50% pH=1.47±0.07, conc. Ti^{4+} 4.53. 10^{-3} M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M.

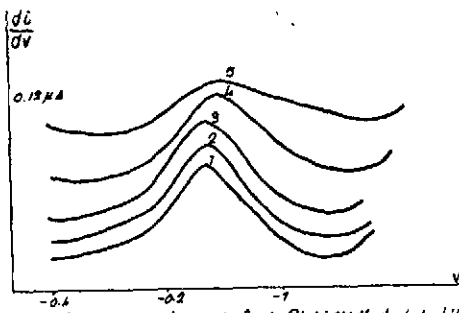


Fig. 42 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50% concentración Ti^{4+} 4.53. 10^{-3} M, pH 1) 1.26, 2) 1.36, 3) 1.52, 4) 1.66, 5) 1.80

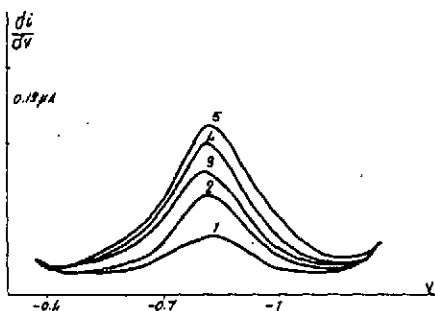


Fig. 43 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50% pH=1.53±0.02 conc. Ti^{4+} 1) 1.51, 2) 3.02, 3) 4.53, 4) 6.04, 5) 7.55. 10^{-3} M.

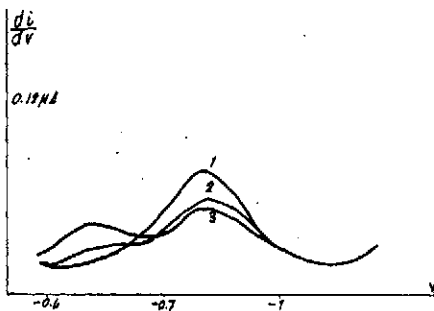


Fig. 44 Polarogramas. Alcohol etílico 50% pH=1.47±0.07 conc. Ti^{4+} 4.53. 10^{-3} M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

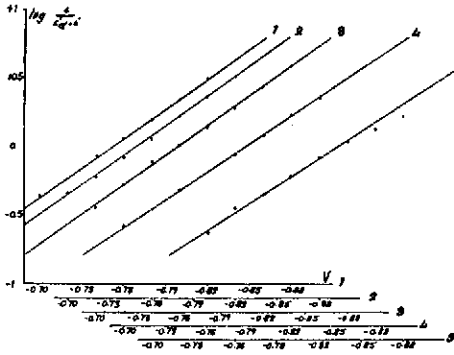


Fig. 45 Gráficas $\log i/(i_{\infty}-i)$ frente a E. Disolución fondo $Cl_2 0.1M$, alcohol etílico 50%, conc. $Ti^{4+} 4.93 \cdot 10^{-3} M$, pH 11.726, 21136, 31192, d) 166, 51190

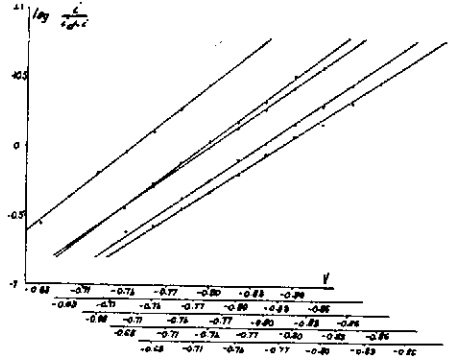


Fig. 46 Gráficas $\log i/(i_{\infty}-i)$ frente a E. Disolución fondo $Cl_2 0.1M$, alcohol etílico 50%, pH = 1.53 ± 0.02 conc. $Ti^{4+} 1.1194, 2.1302, 3.1453, 4.1604, 5.1755 \cdot 10^{-3} M$

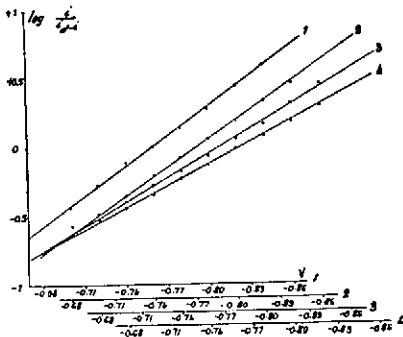


Fig. 47 Gráficas $\log i/(i_{\infty}-i)$ frente a E. Disolución fondo $Cl_2 0.1M$, alcohol etílico 50%, pH 1.52 conc. $Ti^{4+} 4.93 \cdot 10^{-3} M$, tiempo natural 1125, 2130, 3135, 4140°C

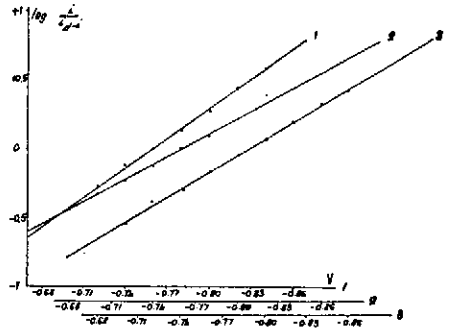


Fig. 48 Gráficas $\log i/(i_{\infty}-i)$ frente a E. Alcohol etílico 50%, pH = 1.47 ± 0.07 conc. $Ti^{4+} 4.93 \cdot 10^{-3} M$, conc. $Cl_2 1.10, 2.10, 3.1 M$



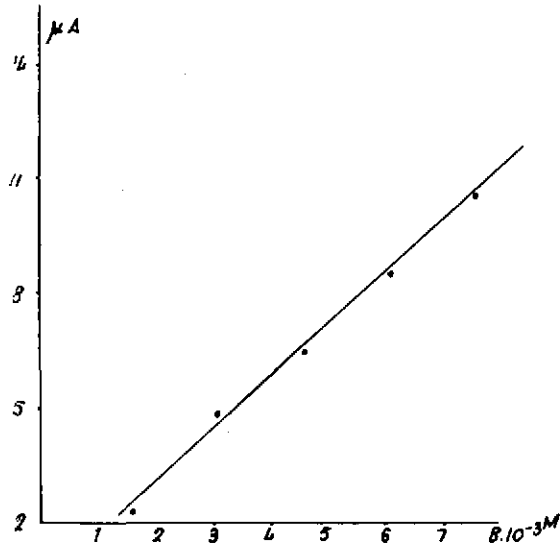


Fig. 49. Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Ti^{+4} . Disolución fondo Cl Li 0.1M, alcohol etílico 50%

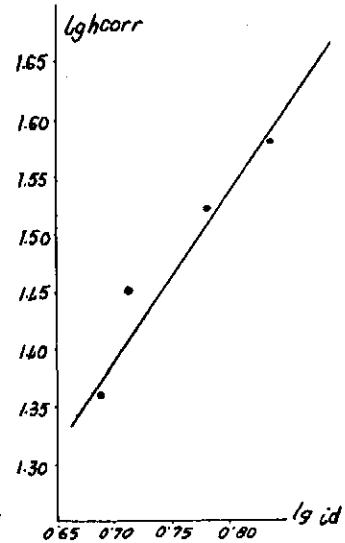


Fig. 50 Gráfica. log. h_{corr} frente a log. I_d . Disolución fondo Cl Li 0.1M, alcohol etílico 50%, conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3}M$

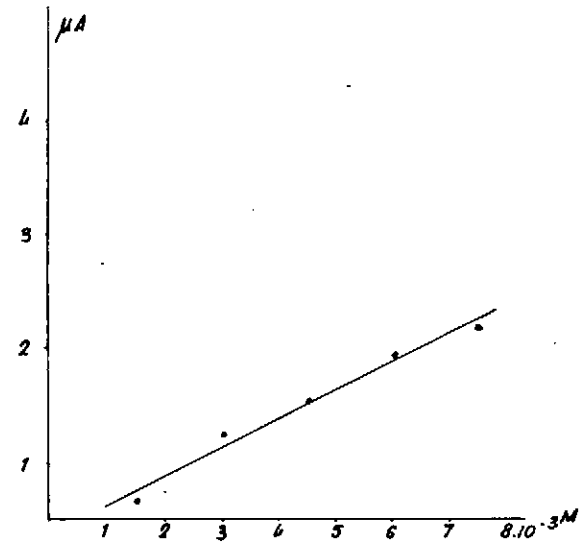


Fig. 51 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Ti^{+4} . Disolución fondo Cl Li 0.1M, alcohol etílico 50%



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

Se ha conseguido estudiarlo en un rango de pH 1 a 1,58. La altura de onda disminuye constantemente al aumentar el pH y los potenciales de semi-onda aumentan. Los valores de i_d/c también disminuyen al elevar el pH (tabla XXVI y figs. 52 y 60).

En el rango de concentración estudiado la altura de onda es proporcional a la concentración de titanio. Los valores de i_d/c son muy próximos variando alternativamente al aumentar la concentración. El valor de I se reproduce en un 3 %. El potencial de semi-onda es prácticamente constante con tendencia a aumentar y la gráfica E frente a los $i/(i_d - i)$ es muy elevada. Los resultados se recogen en la tabla XXVII y figs. 53, 61 y 64.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 2,8 por °C, y los potenciales de semi-onda varían aproximadamente 1 mv. por °C (tabla XXVIII, figs. 55 y 62).

La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente al logaritmo de i_d da una pendiente de 0,40 (tabla XXIX, figs. 54 y 65).

En la tabla XXX y figs. 56 y 63, se recogen los datos correspondientes al comportamiento de este elemento al variar la concentración de electrolito soporte.

Los datos encontrados en polarografía derivada se pueden ver en las tablas XXXI, XXXII, XXXIII y figs. 57, 58, 59 y 66.

TABLA XXVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
1,00	6,2	0,084	-0,399	1,369	0,792
1,36	5,2	0,108	-0,460	1,148	0,664
1,46	5,0	0,103	-0,492	1,104	0,639
1,58	3,8	0,088	-0,497	0,839	0,486

TABLA XXVII

Disol. fondo CLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 1,47 ± 0,01

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S.	i_d/c	I
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,46	1,7	0,115	-0,471	1,126	0,651
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,46	3,6	0,097	-0,466	1,192	0,689
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,46	5,0	0,103	-0,492	1,104	0,639
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,48	6,8	0,110	-0,498	1,126	0,651
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,48	9,0	0,131	-0,500	1,192	0,689

Valor medio: -0,485 ± 0,015 0,664 ± 0,019

TABLA XXVIII

Disol. fondo CLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M

T °C	Corriente dif. μA	Pend lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs E C S
25	5,0	0,103	-0,492
30	5,6	0,105	-0,483
35	6,6	0,100	-0,481
40	7,0	0,096	-0,488

 $(6,6/5,0)^{1/10} - 1 = 0,028$, Efecto de la temp. 2,8 % por °C

TABLA XXIX

Disol. fondo CLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M

H cm	H_{corr} cm.	Alt onda cm.	Corriente dif μA	$i_d/(H_{corr})^{1/2}$
40	38,21	2,5	5,0	0,812
35	33,21	2,2	4,4	0,765
30	28,21	2,1	4,2	0,794
25	23,21	1,9	3,8	0,793

TABLA XXX

Alcohol etílico 75 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $1,41 \pm 0,05$

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μA	Pend lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S
0,1	1,46	5,0	0,103	-0,492
0,5	1,42	5,8	0,100	-0,452
1	1,36	6,3	0,093	-0,419

TABLA XXXI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
1,00	2,04	-0,425
1,36	1,32	-0,530
1,46	1,32	-0,530
1,58	1,14	-0,535

TABLA XXXII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, pH = $1,47 \pm 0,01$

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,46	0,45	-0,520
$3,02 \cdot 10^{-3}$	1,46	0,84	-0,520
$4,53 \cdot 10^{-3}$	1,46	1,32	-0,530
$6,04 \cdot 10^{-3}$	1,48	1,56	-0,525
$7,55 \cdot 10^{-3}$	1,48	2,04	-0,540
Valor medio:			$-0,527 \pm 0,010$

TABLA XXXIII

Alcohol etílico 75 %, conc. Ti^{+4} $4,53 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $1,41 \pm 0,05$

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs E. C. S.
0,1	1,46	1,32	-0,530
0,5	1,42	1,80	-0,500
1	1,36	2,16	-0,470

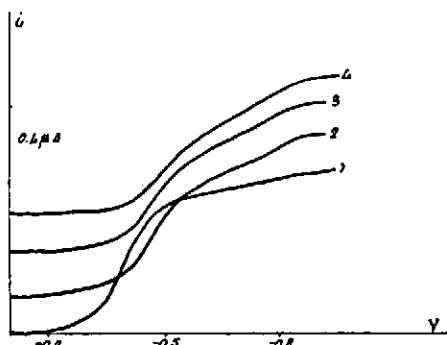


Fig. 52 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75% conc. Ti^{+4} 453. $10^{-3} M$, pH= 1) 1'00, 2) 1'36, 3) 1'46, 4) 1'50

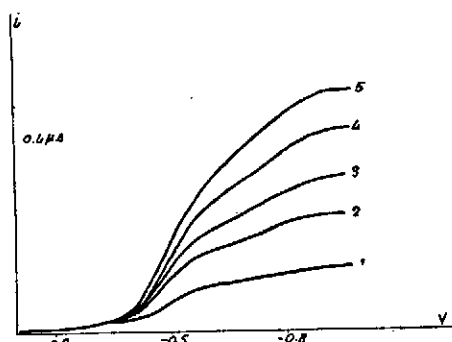


Fig. 53 Polarogramas disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75% pH= 1'472 0'01 conc. Ti^{+4} 1) 1'31, 2) 3'02, 3) 4'53, 4) 6'04, 5) 7'55. $10^{-3} M$

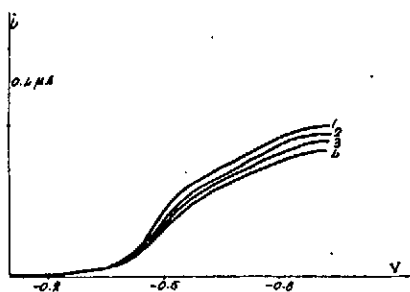


Fig. 54 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75% conc. pH= 1'46, Ti^{+4} 4'33. $10^{-3} M$, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25cm.

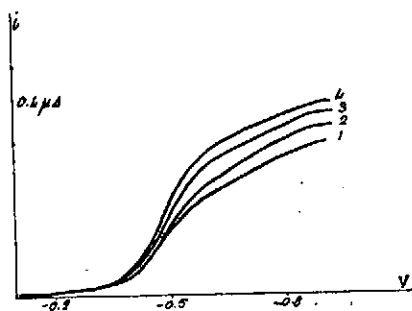


Fig. 55 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75% pH= 1'46 conc. Ti^{+4} 4'53. $10^{-3} M$, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

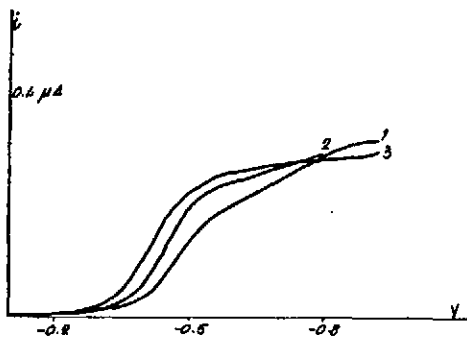


Fig. 56 Polarogramas. Alcohol etílico 75% pH=1.412
0.05 conc. Ti^{+4} 4.53. $10^{-3}M$, conc. Cl Li 1) 0%,
2) 0.5, 3) 1 M

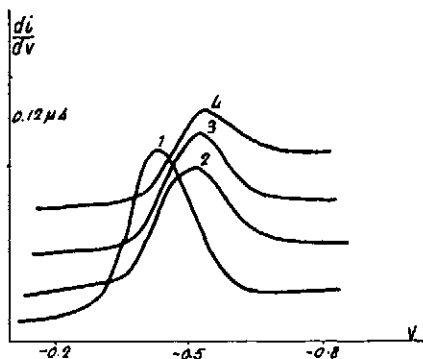


Fig. 57 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M,
alcohol etílico 75%, conc. Ti^{+4} 4.53. $10^{-3}M$,
pH 1) 1.00, 2) 1.36, 3) 1.46, 4) 1.58

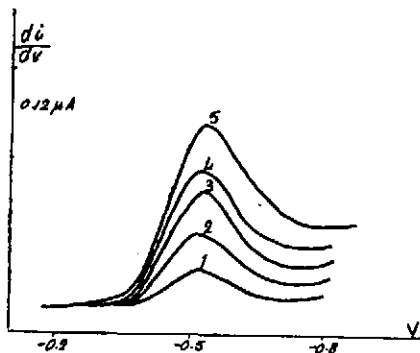


Fig. 58 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M,
alcohol etílico 75% pH=1.412 0.01 conc. Ti^{+4}
1) 1.51, 2) 3.02, 3) 4.53, 4) 6.04, 5) 7.55. $10^{-3}M$.

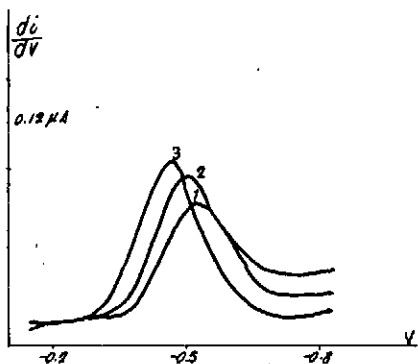


Fig. 59 Polarogramas. Alcohol etílico 75% pH=1.412 0.05
conc. Ti^{+4} 4.53. $10^{-3}M$, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5,
3) 1 M.

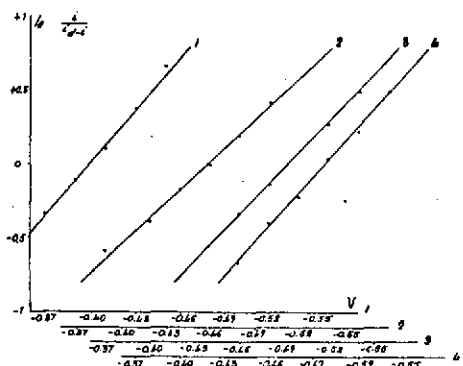


Fig. 60 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo Cl/Li 0.1M, alcohol etílico 75 %, conc. Ti⁺⁺ 4'53.10⁻³M, pH 1.100, 2) 1'36, 3) 1'46, 4) 1'58

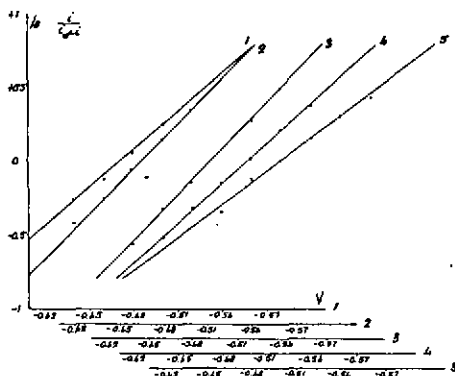


Fig. 61 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo Cl/Li 0.1M, alcohol etílico 75 %, pH 1.47 ± 0.01, conc. Ti⁺⁺ 1) 1.51, 2) 3.02, 3) 4.53, 4) 6.04, 5) 7.55.10⁻³M

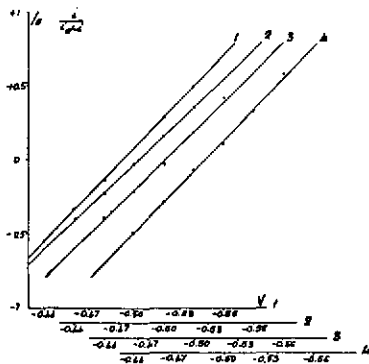


Fig. 62 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo Cl/Li 0.1M, alcohol etílico 75 %, pH 1.46, conc. Ti⁺⁺ 4'53.10⁻³M, temperature 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

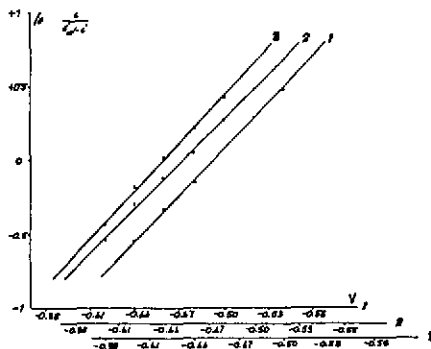


Fig. 63 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Alcohol etílico 75 %, pH 1.41 ± 0.05, conc. Ti⁺⁺ 4'53.10⁻³M, conc. Cl/Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1M

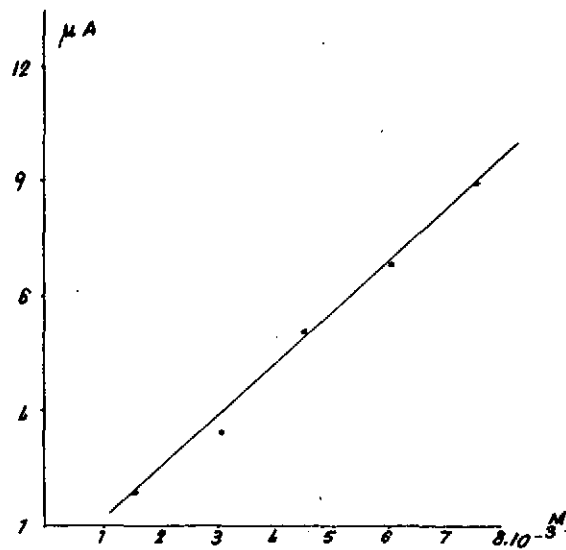


Fig. 64 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Ti^{+4} . Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 75%

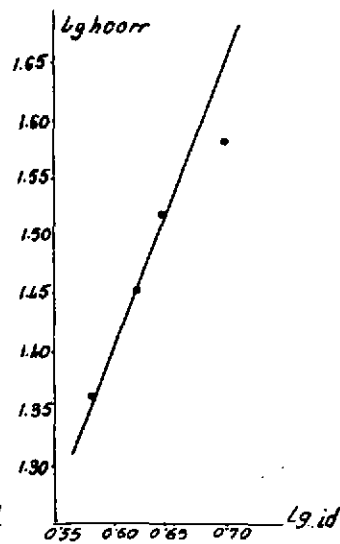


Fig. 65 Gráfica. $\log. h_{corr}$ frente a $\log. id$. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 75%, conc. Ti^{+4} $4'53 \cdot 10^{-3} M$

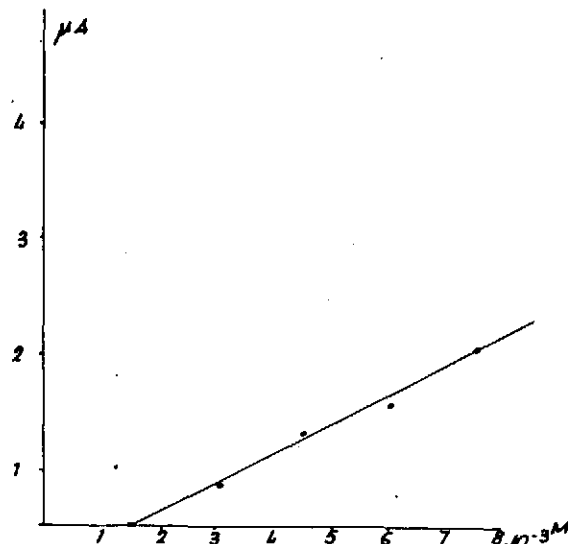


Fig. 66 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Ti^{+4} . Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 75%

ESTUDIO DEL ZIRCONIO

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El zirconio fue estudiado polarográficamente por Laubengayer y Eaton (41) de disoluciones de Cl_2OZr en ClK 0,1 M, mostrando una onda de reducción a metal muy próxima a la onda de reducción del hidrógeno. La diferencia del potencial de semi-onda no es suficiente para delimitar perfectamente las dos ondas. Cuando la acidez es inferior a $3 \cdot 10^{-3}$ M el doble proceso se suma dando una onda única.

D. Cozzi (42) mediante la adición de una pequeña cantidad de azul de metileno desplaza la onda H_2 , y a un pH entre 2,5 y 4 obtiene la onda debida a la reducción del Zr. Cozzi y Vivarelli tratan esto en una publicación posterior (43).

La onda de reducción del Zr se ha estudiado en medio AcOH , AcONH_4 y $\text{AcOH} - \text{AcONa}$ como electrolito soporte (47).

J. Stradius y L. Pipeina (44) estudian los polarogramas obtenidos de disoluciones acuosas de $(\text{NO}_3)_2 \text{ZrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en ClLi y ClK como electrolitos soporte a diferentes pH, temperaturas y alturas de la columna de mercurio. Estos autores suponen la evolución del H_2 y que éste proviene del agua coordinada. Estudio parecido se realiza en medio ácido y sales simples en presencia de agentes complejantes, y de esta manera se investiga la corriente límite para la reducción del H^+ en presencia del ión zirconilo (45).

J. W. Olver y J. W. Ross, Jr. (46), estudian el comportamiento polarográfico del Cl_2Zr en acetonitrilo utilizando como electrolito soporte, perclorato y haluro de tetralquil amonio.

Análogamente al titanio es estudiado por V. Gutman y G. Schöber (31) y por P. G. Desideri (32).

Los efectos despolarizantes en agua y agua-alcohol etílico indican una reducción del ión hidrógeno del acuo-complejo y no del ión metálico (48).

El zirconio también ha sido determinado polarográficamente con EDTA-Cd^{+2} por Kuan Pan y Peng-Young Sun y Wen-Kuei Wong (49), por desplazamiento del Cd^{+2} por el Zr^{+4} en el complejo.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %

Se estudia en un rango de concentración de 1 a $5 \cdot 10^{-3}$ M, siendo la altura de onda proporcional a la concentración, observándose diferencias por exceso. El valor de i_d/c aumenta con la concentración.

El valor de I es aproximado con un error del 9 %. Los potenciales de semi-onda se desplazan hacia valores más negativos al aumentar la concentración y los valores de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d-i)$ a partir de un valor 0,069 para $1 \cdot 10^{-3}$ M se elevan constantemente hasta un valor 0,097 para $5 \cdot 10^{-3}$ M. Los resultados se pueden ver en la tabla XXXIV y figs. 67, 73 y 76.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 0,33 por ciento, por $^{\circ}\text{C}$. Los potenciales de semi-onda disminuyen paulatinamente al aumentar la temperatura siendo la variación por $^{\circ}\text{C}$ de 2 mv. por término medio, pero entre 25 y 30 $^{\circ}\text{C}$ la variación es mayor, del orden de 4 mv. y entre 30 y 40 $^{\circ}\text{C}$ es del orden de 1 mv. (tabla XXXV y figs. 69 y 74).

La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente al logaritmo de i_d da una pendiente de 0,40 (tabla XXXVI y figs. 68 y 77).

En la tabla XXXVII y figs. 70 y 75 se observan los resultados obtenidos al variar la concentración de electrolito soporte. Se puede observar que i_d disminuye al aumentar la concentración de ClLi y que los potenciales de semi-onda permanecen prácticamente constantes.

En el estudio realizado en polarografía derivada observamos que la altura de pico (fig. 71) no es del todo proporcional a la concentración de Zr^{+4} y que las variaciones observadas son por defecto (tabla XXXVIII).

Los potenciales de pico E_p , aumentan con la concentración. En las tablas XXXVIII, XXXIX, y figs. 71, 72 y 78 se pueden ver los resultados obtenidos.

TABLA XXXIV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %

Conc. Zr^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C S.	i_d/c	l
$1 \cdot 10^{-3}$	2,92	10,4	0,069	-1,554	10,4	6,246
$2 \cdot 10^{-3}$	2,60	22,8	0,081	-1,564	11,4	6,847
$3 \cdot 10^{-3}$	2,44	36,0	0,088	-1,578	12,0	7,207
$4 \cdot 10^{-3}$	2,30	49,2	0,095	-1,588	12,3	6,787
$5 \cdot 10^{-3}$	2,22	62,4	0,097	-1,610	12,4	7,447

Valor medio: $-1,579 \pm 0,028$ $6,907 \pm 0,601$

TABLA XXXV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,44

T °C	Corriente dif. μA	Pend lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S
25	36,0	0,088	-1,578
30	36,0	0,088	-1,557
35	37,2	0,099	-1,549
40	37,6	0,094	-1,541

 $(37,2/36,0)^{1/10} - = 0,0033$, Efecto de la temp. 0,33 % por °C

TABLA XXXVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,44

H cm.	$H_{corr.}$ cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μA	$i_d/(H_{corr.})^{1/2}$
40	38,22	9,0	36,0	5,850
35	33,22	8,5	34,0	5,930
30	28,22	8,3	32,2	6,290
25	23,22	7,5	30,0	6,275

TABLA XXXVII

Alcohol etílico 5 %, conc. $Zr^{+4} 3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,39 \pm 0,04$

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
0,1	2,44	36,0	0,088	-1,578
0,5	2,38	30,8	0,079	-1,582
1	2,36	26,8	0,075	-1,580

TABLA XXXVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %

Conc Zr^{+4} moles	pH	Alt onda μA	E_p volt vs. E. C. S.
$1 \cdot 10^{-3}$	2,92	5,56	-1,580
$2 \cdot 10^{-3}$	2,60	9,24	-1,610
$3 \cdot 10^{-3}$	2,44	13,20	-1,610
$4 \cdot 10^{-3}$	2,30	15,60	-1,630
$5 \cdot 10^{-3}$	2,22	19,92	-1,645

Valor medio: $-1,615 \pm 0,033$

TABLA XXXIX

Alcohol etílico 5 %, conc. $Zr^{+4} 3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,39 \pm 0,04$

Conc ClLi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs. E. C. S.
0,1	2,44	13,20	-1,610
0,5	2,38	11,76	-1,620
1	2,36	10,32	-1,625

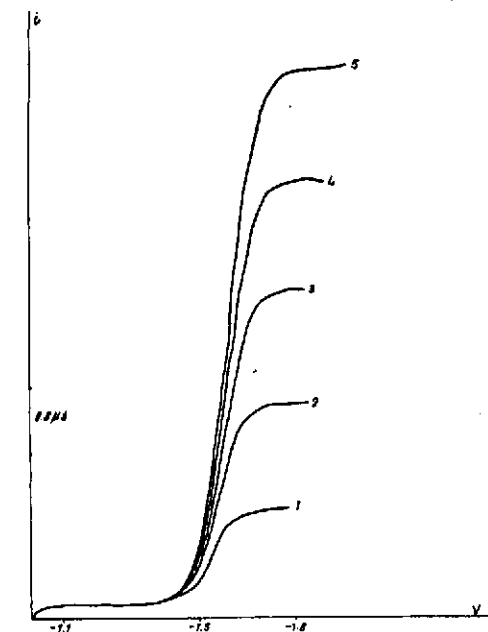


Fig. 67 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 5%, $pH = 2'44$, conc. Zr^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5} M$

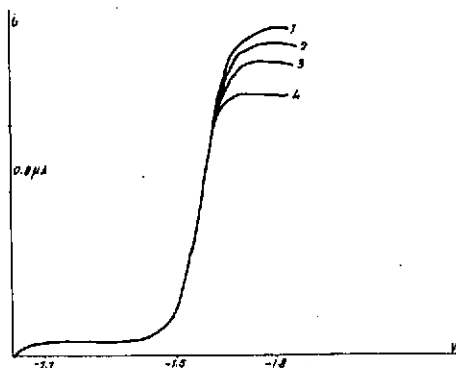


Fig. 68 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 5%, $pH = 2'44$, $Zr^{+4} 3 \cdot 10^{-5} M$, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

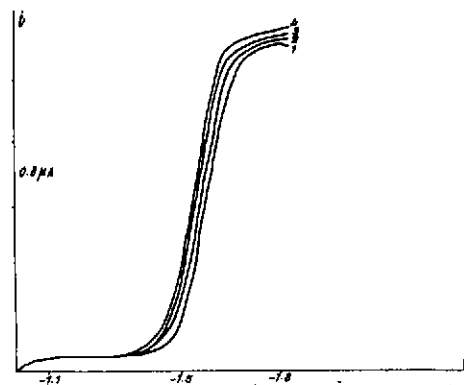
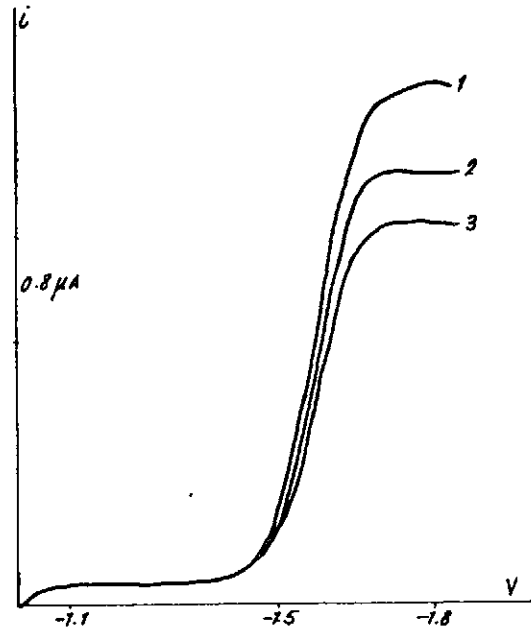
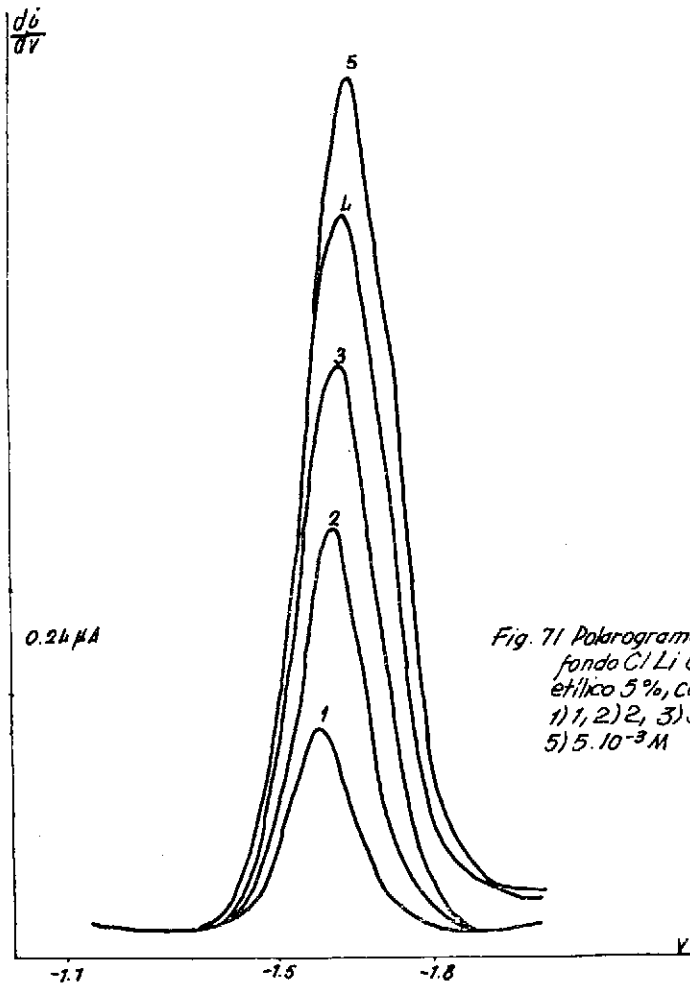


Fig. 69 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 5%, $pH = 2'44$ conc. $Zr^{+4} 5 \cdot 10^{-5} M$, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C



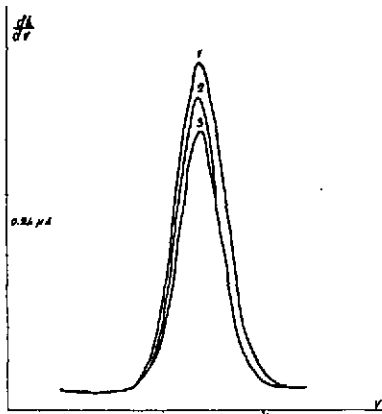


Fig. 72 Polarogramas Alcohol etílico 5%, pH=2.139 x 0.04, conc. Zr⁴⁺ 3 · 10⁻³ M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

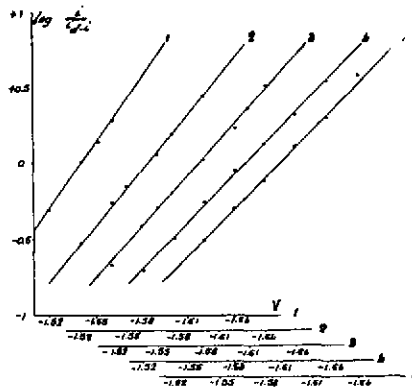


Fig. 73 Gráficas log I/(I₀-I) frente a E. Disolución frente Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 5%, conc. Zr⁴⁺ 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) 5 · 10⁻³ M

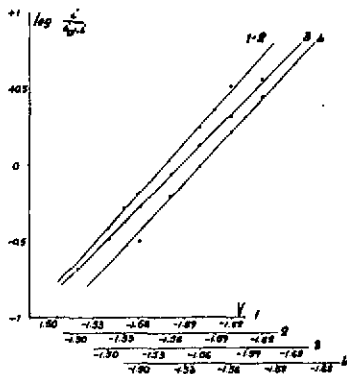


Fig. 74 Gráficas log I/(I₀-I) frente a E. Disolución frente Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 5%, pH=2.144, conc. Zr⁴⁺ 3 · 10⁻³ M, tempera tura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

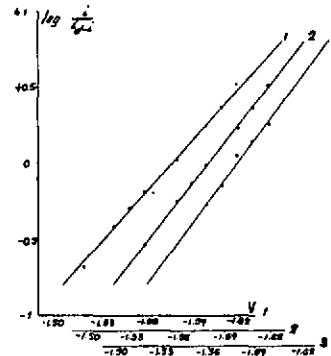


Fig. 75 Gráficas log I/(I₀-I) frente a E. Alcohol etílico 5%, pH=2.39 x 0.04, conc. Zr⁴⁺ 3 · 10⁻³ M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

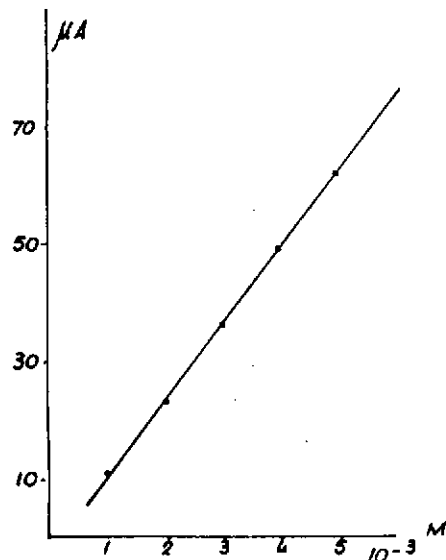


Fig. 76 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Zr^{+4} . Disolución fondo $ClLi\ 0'1M$, alcohol etílico 5%.

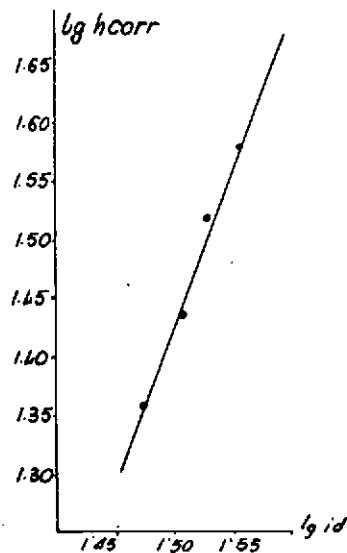


Fig. 77 Gráfica. $\log h_{corr}$ frente a $\log i_d$ disolución fondo $ClLi\ 0'1M$, alcohol etílico 5%, conc $Zr^{+4}\ 3 \cdot 10^{-3}M$.

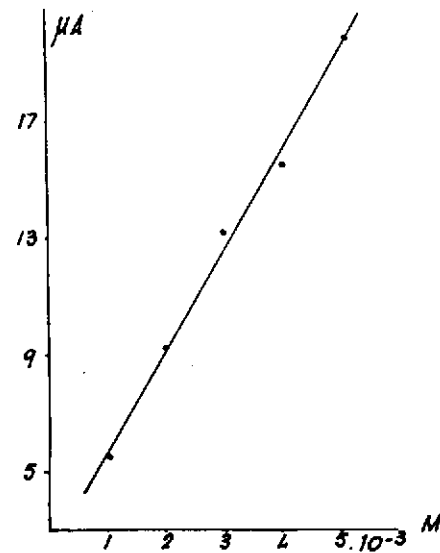


Fig. 78 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Zr^{+4} . Disolución fondo $ClLi\ 0'1M$, alcohol etílico 5%.

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

El rango de concentración estudiado es de 1 a $5 \cdot 10^{-3}$ M, siendo la altura de onda proporcional a la concentración (fig. 88), observándose desviaciones por exceso (tabla XL). El valor de I es sólo aproximado con un error del 7 % y los valores de i_d/c frente a c aumentan ligeramente. Los potenciales de semi-onda aumentan con la concentración, haciéndose más negativos, y los valores de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d - i)$ aumenta rápidamente desde un valor de 0,069 para $1 \cdot 10^{-3}$ M a 0,114 para $5 \cdot 10^{-3}$ M. El estudio detallado se reseña en la tabla XL y figs. 79, 85 y 88.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 0,23 % por $^{\circ}\text{C}$. Los potenciales de semi-onda disminuyen al elevar la temperatura, siendo la desviación de 2 mv. por $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente (tabla XLI y figs. 81 y 86). La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d nos da una pendiente de 0,56 (tabla XLII y figs. 80 y 89).

Al aumentar la concentración de electrolito soporte la altura de onda disminuye y los potenciales de semi-onda también disminuyen (tabla XLII y figs. 82 y 87). También se ha realizado un estudio en polarografía derivada de este elemento en las mismas condiciones que en polarografía ordinaria. Las diferencias observadas al aumentar la concentración son por defecto al contrario que con polarografía ordinaria. Los resultados se pueden ver en las tablas XLIV, XLV, y figs. 83, 84 y 90.

TABLA XL

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %

Conc. Zr^{+4} moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	2,92	10,0	0,069	-1,550	10,0	5,992
$2 \cdot 10^{-3}$	2,68	22,0	0,088	-1,580	11,0	6,591
$3 \cdot 10^{-3}$	2,50	34,4	0,102	-1,580	11,5	6,890
$4 \cdot 10^{-3}$	2,36	45,2	0,110	-1,575	11,3	6,770
$5 \cdot 10^{-3}$	2,30	58,4	0,114	-1,599	11,6	6,950
Valor medio:				-1,574 \pm 0,024	6,439 \pm 0,482	

TABLA XLI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. $Zr^{+4} 3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,50

T °C	Corriente dif. μ A	Pend lin. Tones, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S.
25	34,4	0,102	-1,580
30	34,6	0,093	-1,565
35	35,2	0,094	-1,548
40	36,0	0,093	-1,536

$(35,2/34,4)^{1/10} - 1 = 0,0023$, Efecto de la temp. 0,23 % por °C

TABLA XLII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. $Zr^{+4} 3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,50

H cm.	$H_{corr.}$ cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μ A	$i_d/(H_{corr.})^{1/2}$
40	38,08	8,6	34,4	5,582
35	33,08	7,7	30,8	5,374
30	28,08	7,1	28,4	5,382
25	23,08	6,4	25,6	5,356

TABLA XLIII

Alcohol etílico 25 %, conc. $Zr^{+4} 3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,36 ± 12

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend. lin. Tones, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
0,1	2,50	34,4	0,102	-1,580
0,5	2,34	26,8	0,081	-1,564
1	2,26	22,8	0,083	-1,554

TABLA XLIV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %

Conc. Zr^{+4} moles	pH	Alt. onda μ A	E_p volt. vs. E. C. S.
$1 \cdot 10^{-3}$	2,92	4,20	-1,585
$2 \cdot 10^{-3}$	2,68	8,16	-1,600
$3 \cdot 10^{-3}$	2,50	11,28	-1,620
$4 \cdot 10^{-3}$	2,36	14,04	-1,625
$5 \cdot 10^{-3}$	2,30	17,40	-1,650

Valor medio: -1,616 ± 0,032

TABLA XLV

Alcohol etílico 25 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,36 \pm 12$

Conc. $ClLi$ moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs E. C. S.
0,1	2,50	11,28	-1,620
0,5	2,34	10,68	-1,610
1	2,26	9,36	-1,600

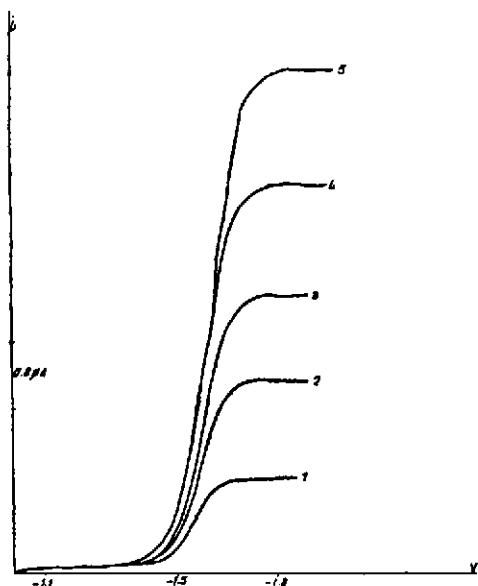


Fig. 79 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. Zr^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

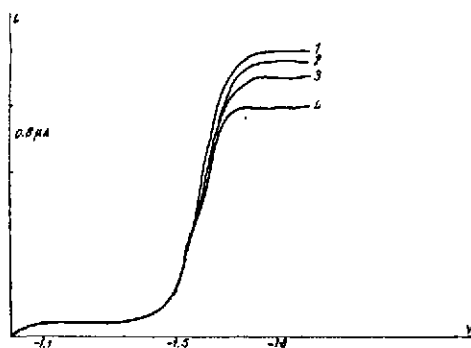


Fig. 80 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0,1 M, alcohol etílico 25 %, pH = 2,50, Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

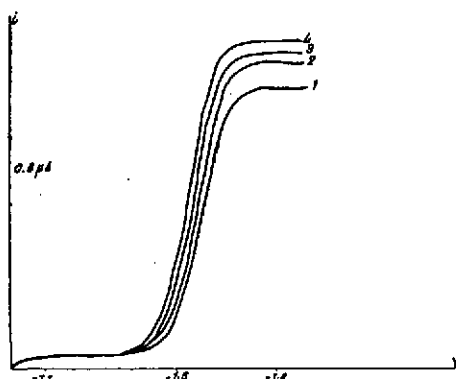


Fig. 81 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0,1 M, alcohol etílico 25 %, pH = 2,50, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C



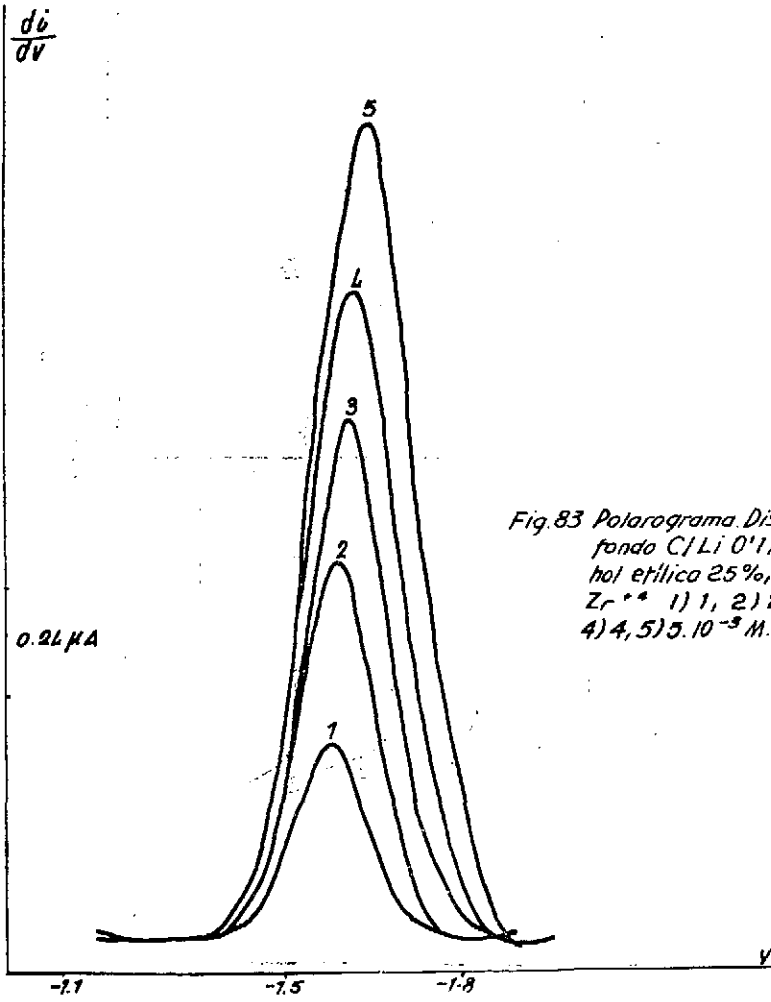


Fig. 83 Polarograma. Disolución fondo Cl/Li 0'1 M, alcohol etílico 25%, conc. Zr^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5}$ M.

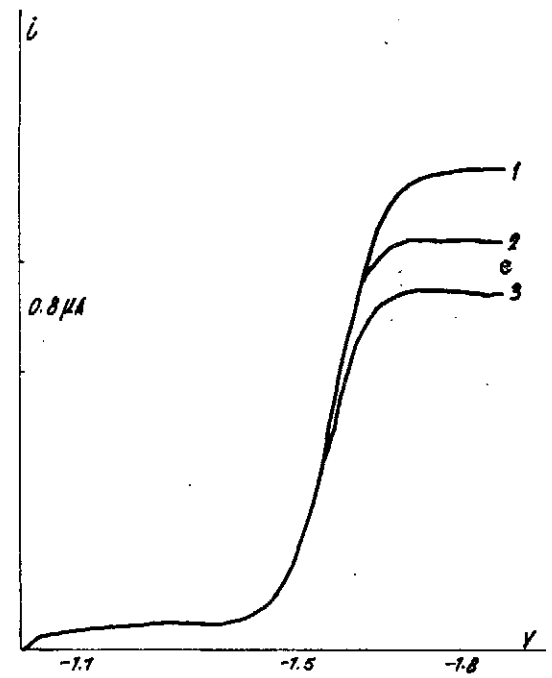


Fig. 82 Polarogramas. Alcohol etílico 25%, $pH = 2'36 \pm 0'12$, conc. $Zr^{4+} 3 \cdot 10^{-5}$ M, conc. Cl/Li 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1 M



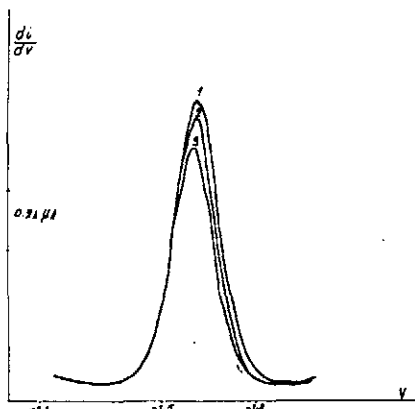


Fig. 84 Polarogramas. Alcohol etílico 25%, pH = 2.36 ± 0.12, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. C.L.I. 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

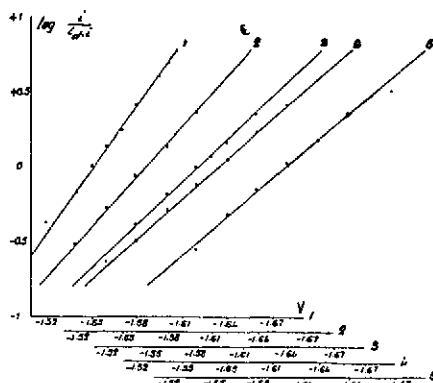


Fig. 85 Gráficas $\log I/(I_0 - I)$ frente a E. Disolución fondo C.L.I. 0.1 M, alcohol etílico 25%, conc. Zr^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

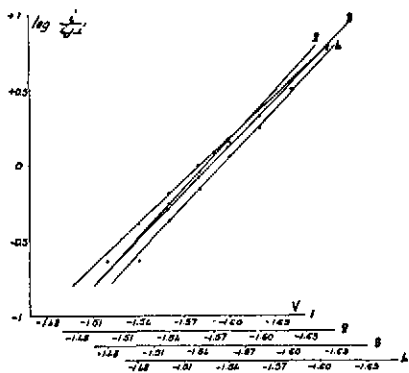


Fig. 86 Gráficas $\log I/(I_0 - I)$ frente a E. Disolución fondo C.L.I. 0.1 M, alcohol etílico 25%, pH = 2.150, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 1) 2.5, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

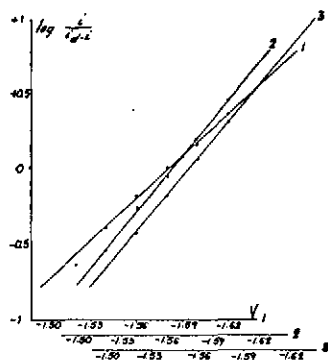


Fig. 87 Gráficas $\log I/(I_0 - I)$ frente a E. Alcohol etílico 25%, pH = 2.36 ± 0.12, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. C.L.I. 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

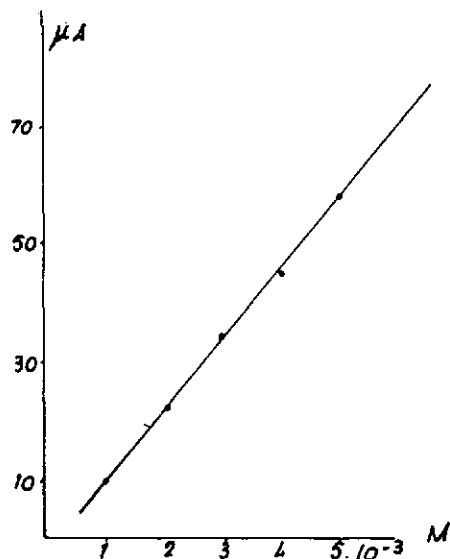


Fig. 88 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Zr^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 25%.

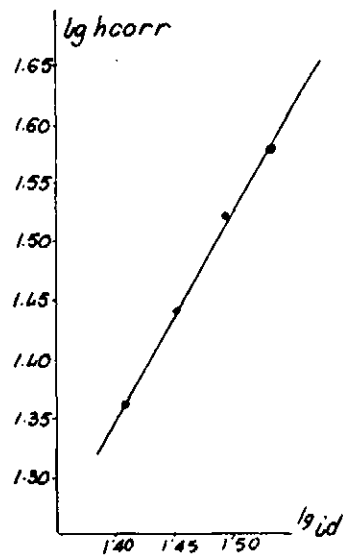


Fig. 89 Gráfica. $\log h_{corr}$ frente a $\log c_d$ disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 25%, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3}M$.

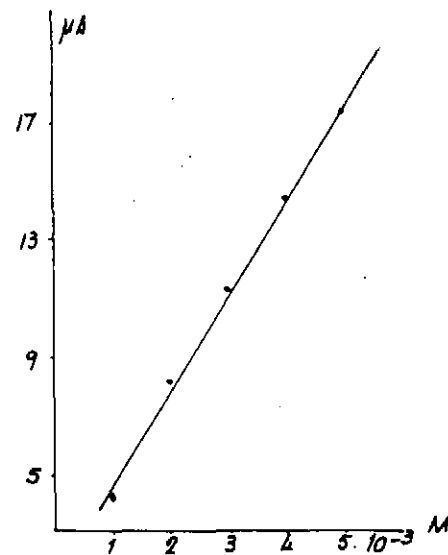


Fig. 90 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Zr^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 25%.

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

El rango de concentración estudiado es el mismo que en los casos anteriores. La corriente de difusión es perfectamente lineal a la concentración (fig. 100) con un ligero aumento de cada valor al siguiente (tabla XLVI). El valor de la constante de la corriente de difusión, I es aproximado con un error del 4 %, y el valor de i_d/c frente a c aumenta ligeramente al hacerlo la concentracin. Los potenciales de semi-onda se hacen más negativos al aumentar la concentración, y el valor de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d-i)$ es muy elevado (tabla XLVI y figs. 91 y 97).

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es del 0,94 % por $^{\circ}\text{C}$, y los valores de $E_{1/2}$ disminuyen al aumentar la temperatura, haciéndose más positivos. Esta variación es del orden de 1 mv. por $^{\circ}\text{C}$ por término medio, pero la desviación es más acusada entre 35 y 40 $^{\circ}\text{C}$ que es del orden de 3 mv. por $^{\circ}\text{C}$ (tabla XLVII y figs. 93 y 98). La gráfica de logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d nos da una pendiente de 0,50 (tabla XLVIII y figs. 92 y 101).

Al aumentar la concentración de electrolito soporte, los valores de i_d se hacen más pequeños y los $E_{1/2}$ disminuyen también (tabla XLIX y figs. 94 y 99). En el estudio realizado en polarografía derivada se observa una proporcionalidad entre la altura de pico y la concentración, y que los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos (tablas L, LI y figs. 95, 96 y 102).

TABLA XLVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

Conc. Zr^{+4} moles	pH	Corriente dif. μA	Pend lin Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,18	7,6	0,093	-1,545	7,6	4,603
$2 \cdot 10^{-3}$	2,88	16,0	0,084	-1,545	8,0	4,845
$3 \cdot 10^{-3}$	2,68	24,4	0,097	-1,562	8,1	4,906
$4 \cdot 10^{-3}$	2,54	32,4	0,093	-1,578	8,1	4,906
$5 \cdot 10^{-3}$	2,46	41,6	0,113	-1,593	8,3	5,027
Valor medio:				-1,565 \pm 0,024	8,27	4,857 \pm 0,212

TABLA XLVII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Zr^{+4} 3.10^{-3} M

T °C	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
25	24,4	0,097	-1,562
30	25,6	0,090	-1,558
35	26,8	0,088	-1,550
40	28,0	0,093	-1,534

 $(26,8/24,4)^{1/10} - = 0,0094$, Efecto de la temp: 0,94 % por °C

TABLA XLVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Zr^{+4} 3.10^{-3} M.

H cm.	H _{corr.} cm.	Alt: onda cm.	Corriente dif. μA	$i_d/(H_{corr.})^{1/2}$
40	38,22	6,1	24,4	3,966
35	33,22	5,7	22,8	3,978
30	28,22	5,3	21,2	4,017
25	23,22	4,8	19,2	4,017

TABLA XLIX

Alcohol etílico 50 %, conc. Zr^{+4} 3.10^{-3} M, pH = $2,43 \pm 0,08$

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
0,1	2,50	24,4	0,097	-1,562
0,5	2,44	20,8	0,094	-1,548
1	2,34	17,6	0,093	-1,552

TABLA L

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

Conc. Zr^{+4} moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
1.10^{-3}	2,92	2,64	-1,580
2.10^{-3}	2,68	6,00	-1,585
3.10^{-3}	2,50	8,64	-1,610
4.10^{-3}	2,36	11,04	-1,620
5.10^{-3}	2,30	13,08	-1,650

Valor medio: $1,609 \pm 0,035$

TABLA LI

Alcohol etílico 50 %, conc. Zr^{+4} 3.10^{-3} M, pH = 2.43 ± 0.08

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs. E. C. S.
0,1	2,50	8,64	-1,610
0,5	2,44	8,04	-1,600
1	2,34	5,88	-1,600

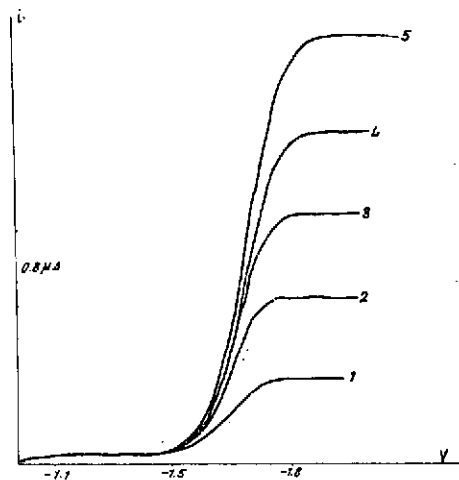


Fig 91 Polarogramas. Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, conc. Zr^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) 5.10^{-3} M.

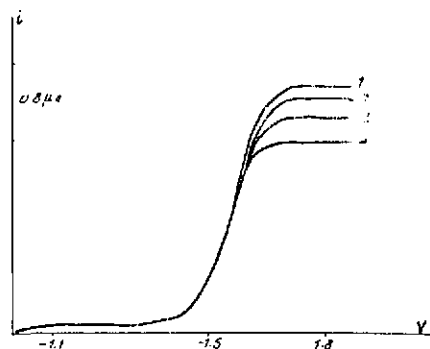


Fig 92 Polarogramas. Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, pH = 2,68, Zr^{+4} 3.10^{-3} M, altura de la columna de Hg 1) 20, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

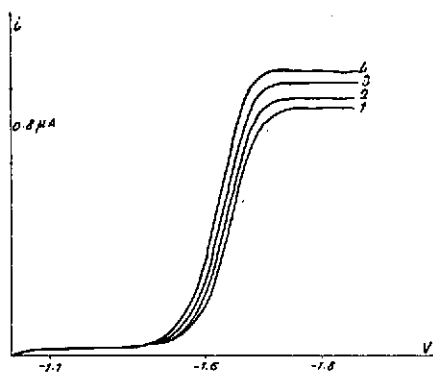


Fig 93 Polarogramas. Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, pH = 2,68, conc. Zr^{+4} 3.10^{-3} M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

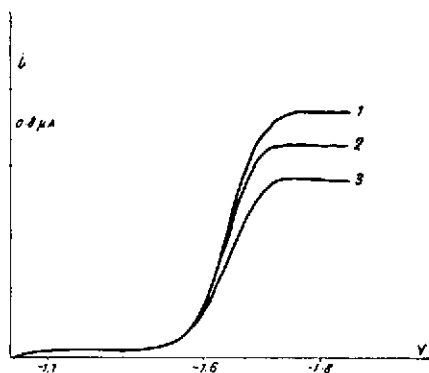


Fig 94 Polarogramas. Alcohol etílico 50%, 2.43 ± 0.08 , conc. Zr^{+4} 3.10^{-3} M, conc. ClLi 1) 0,1, 2) 0,5, 3) 1 M.



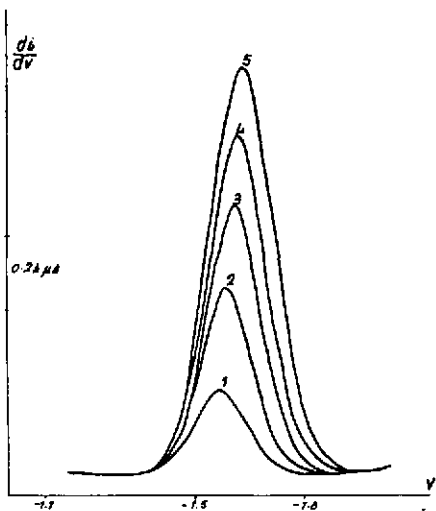


Fig. 95 Polarogramas. Disolución fondo $\text{Cl Li } 0.1 \text{ M}$, alcohol etílico 50%, conc. Zn^{2+} 1) 1 , 2) 2 , 3) 3 , 4) 4 , 5) $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

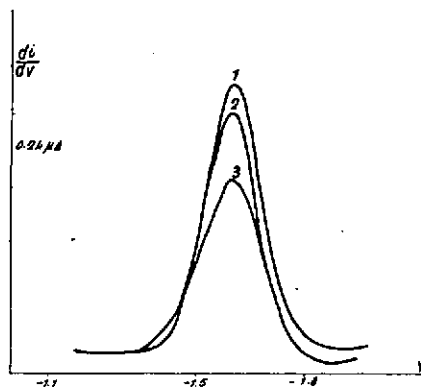


Fig. 96 Polarogramas. Alcohol etílico 50%, 2.43 ± 0.08 , conc. $\text{Zn}^{2+} 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, conc. Cl Li 1) 0.1 , 2) 0.5 , 3) 1 M

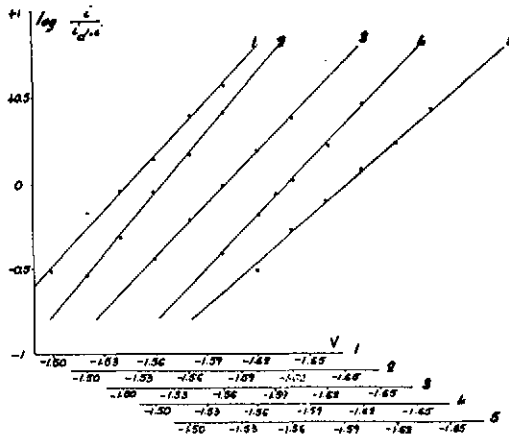


Fig. 97 Gráficas $\log i/(i_d - i)$ frente a E. Disolución fondo C/Li 0'1M, alcohol etílico 50%, conc. Zr^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}M$

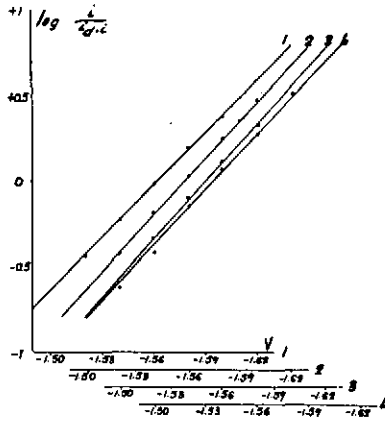


Fig. 98. Gráficas $\log i/(i_d - i)$ frente a E. Disolución fondo C/Li 0'1M, alcohol etílico 50%, pH= 2'68, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3}M$, temperature 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

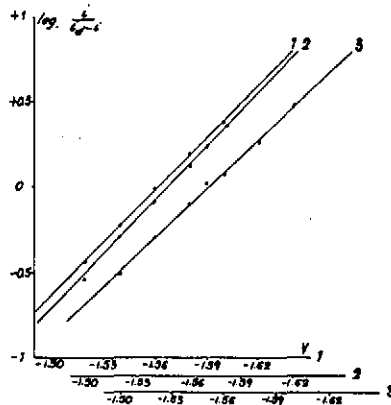


Fig. 99. Gráficas $\log i/(i_d - i)$ frente a E. Alcohol etílico 50%, pH= 2'43±0'00, conc. Zr^{4+} $5 \cdot 10^{-3}M$, conc. C/Li 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1M



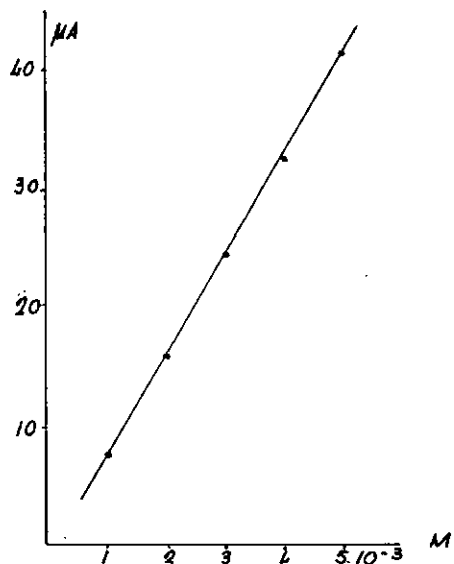


Fig. 100 Gráfica. Variación de la altura de onda con la conc. de Zr^{+4} . Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 50%

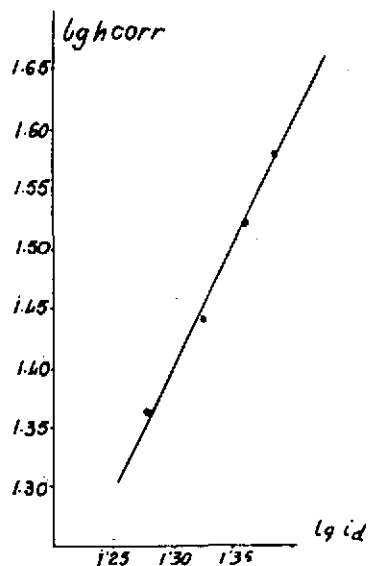


Fig. 101. Gráfica. $\log h_{corr}$ frente a $\log i_0$ disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 50%, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

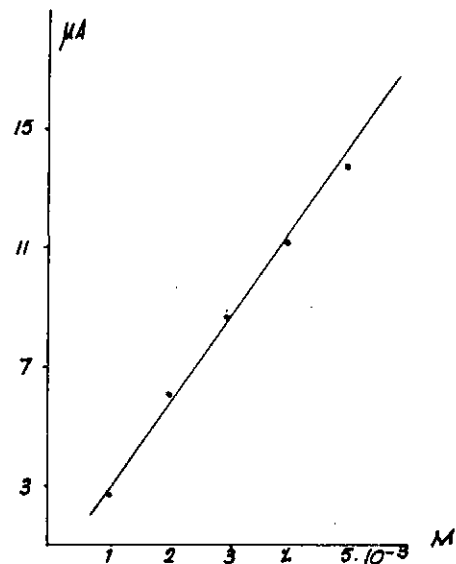


Fig. 102 Gráfica. Variación de la altura de pico con la conc. de Zr^{+4} . Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 50%

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

En el rango de concentración estudiado se observa que para cada intervalo de concentración, al pasar de un valor a otro mayor el aumento de i_d es superior al que debía esperarse (tabla LII), sin embargo en la fig. 112 se ve que la relación es lineal. El valor de i_d/c aumenta al hacerlo la concentración. La constante de la corriente de difusión, I , es aproximada con un error del 10 % y los $E_{1/2}$ tienden a hacerse más negativos al aumentar la concentración. El valor de la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d-i)$ es muy elevado (tabla LII y figs. 103 y 109). El efecto de la temperatura es de 1,02 % por $^{\circ}\text{C}$ y el potencial de semi-onda varía con la temperatura (tabla LIII y figs. 105 y 110) aproximadamente unos 3 mv. por $^{\circ}\text{C}$.

La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d nos da una pendiente de 0,50 (tabla LIV y figs. 104 y 113).

La altura de la onda se hace menor al aumentar la concentración de electrolito soporte, y los $E_{1/2}$ se hacen más negativos al pasar a un 0,5 M en ClLi y vuelve a hacerse más positivo para 1 M en ClLi (tabla LV y figs. 106 y 111). Al hacer el estudio en polarografía derivada (tablas LVI LVII y figs. 107, 108 y 114) observamos que los potenciales de pico se hacen más negativos al aumentar la concentración y que las alturas de pico son proporcionales a la concentración.

TABLA LII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %

Conc Zr^{+4} moles	pH	Corriente dif. μA	Pend lin Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,34	4,4	0,117	-1,540	4,4	2,617
$2 \cdot 10^{-3}$	2,96	10,0	0,106	-1,537	5,0	2,974
$3 \cdot 10^{-3}$	2,88	16,0	0,108	-1,546	5,3	3,153
$4 \cdot 10^{-3}$	2,74	22,4	0,114	-1,556	5,6	3,331
$5 \cdot 10^{-3}$	2,44	28,0	0,117	-1,566	5,6	3,331
Valor medio:				$-1,549 \pm 0,014$		$3,081 \pm 0,357$

TABLA LIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,88

T °C	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tmes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
25	16,0	0,108	-1,546
30	17,2	0,110	-1,539
35	17,6	0,117	-1,521
40	18,0	0,108	-1,546

$(17,6/16,0)^{1/10} - 1 = 0,0102$, Efecto de la temp. 1,02 % por °C

TABLA LIV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,88

H cm.	$H_{corr.}$ cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif μA	$i_d/(H_{corr.})^{1/2}$
40	38,12	4,0	16,0	2,600
35	33,12	3,8	15,2	2,651
30	28,12	3,4	13,6	2,575
25	23,12	2,9	11,6	2,425

TABLA LV

Alcohol etílico 75 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,76 \pm 0,13

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tmes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
0,1	2,88	16,0	0,108	-1,546
0,5	2,76	11,2	0,109	-1,530
1	2,63	6,4	0,085	-1,486

TABLA LVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %

Conc Zr^{+4} moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
$1 \cdot 10^{-3}$	3,34	1,20	-1,545
$2 \cdot 10^{-3}$	2,96	3,20	-1,565
$3 \cdot 10^{-3}$	2,88	4,92	-1,580
$4 \cdot 10^{-3}$	2,74	6,84	-1,605
$5 \cdot 10^{-3}$	2,44	8,40	-1,620

Valor medio: -1,583 \pm 0,037

TABLA LVII

Alcohol etílico 75 %, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,76 \pm 0,13$

Conc. ClLi moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
0,1	2,88	4,92	-1,580
0,5	2,76	3,36	-1,565
1	2,63	2,16	-1,525

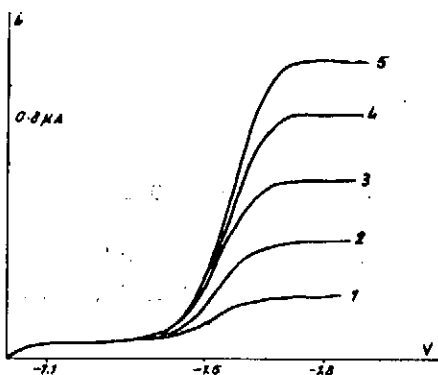


Fig.103 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1M, alcohol etílico 75 %, conc. Zr^{+4} 1)1,2)2,3)3, 4)4, 5) $5 \cdot 10^{-3}M$

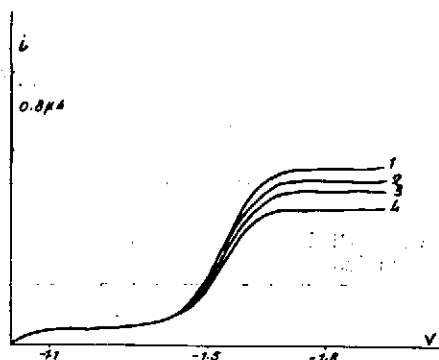


Fig.104 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1M, alcohol etílico 75 %, pH=2'88, Zr^{+4} $5 \cdot 10^{-3}M$, altura de la columna de Hg 1)40, 2)35, 3)30, 4) 25 cm.

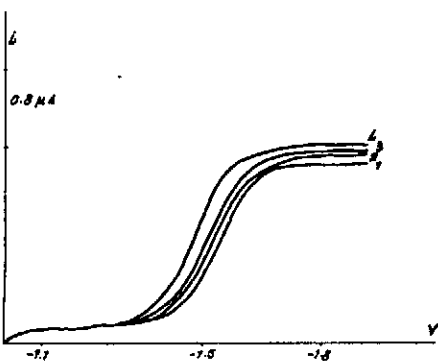


Fig.105 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1M, alcohol etílico 75 %, pH=2'88, conc. Zr^{+4} $5 \cdot 10^{-3}M$, temperatura 1)25, 2)30, 3)35, 4)40 °C

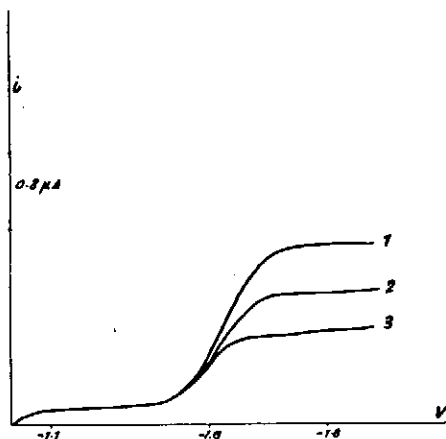


Fig.106 Polarogramas Alcohol etílico 75 %, pH=2'76±0'03, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, conc. Cl Li 1)0'1, 2)0'3, 3) 1M

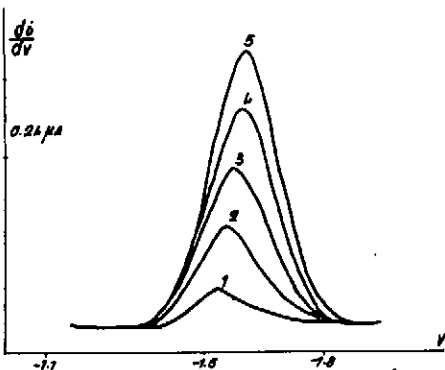


Fig.107 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1M, alcohol etílico 75 %, conc. Zr^{+4} 1)1,2)2,3)3, 4)4, 5) $5 \cdot 10^{-3}M$

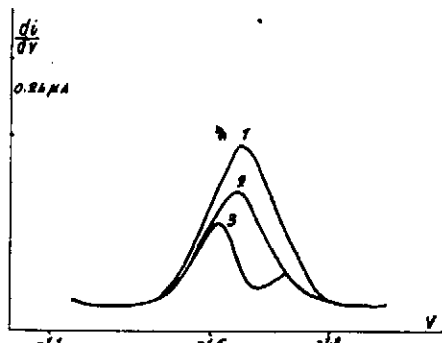


Fig.108 Polarogramas. Alcohol etílico 75 %, pH=2'76±0'03, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, conc. Cl Li 1)0'1, 2)0'5, 3) 1M



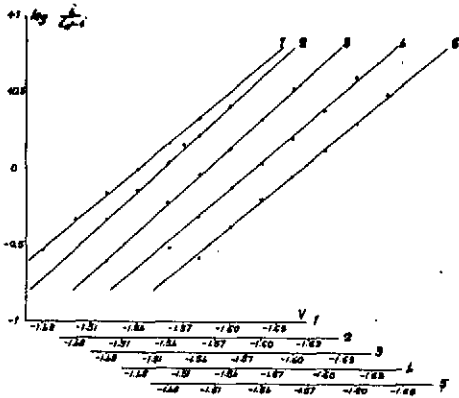


Fig. 109 Gráficas $\log(I/I_0 - 1)$ frente a E . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%, conc. Zr^{4+} 1), 2), 3), 4), 5) $3 \cdot 10^{-3} M$

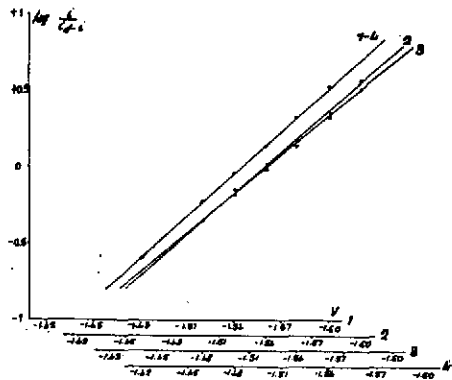


Fig. 110 Gráficas $\log(I/I_0 - 1)$ frente a E . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%, pH = 2.04, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3} M$, temperatura 11.25, 2) 11.4, 3) 11.5, 4) 11.6°C

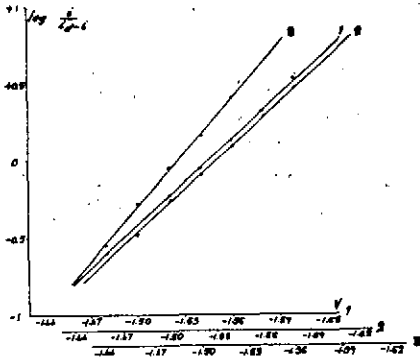


Fig. 111 Gráficas $\log(I/I_0 - 1)$ frente a E . Alcohol etílico 75%, pH = 2.76 x 0.13, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3} M$, conc. $ClLi$ 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1M

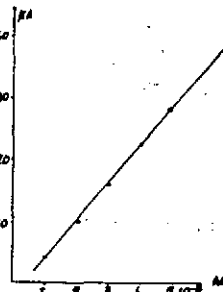


Fig. 112 Gráfica. Variación de la altura de onda con la conc. de Zr^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%.

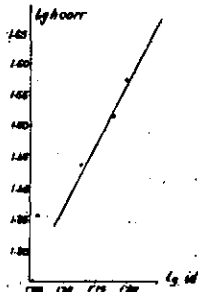


Fig. 113 Gráfica $\log k_{a_{o_{o_2}}}$ frente a $\log M$ disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%, conc. Zr^{4+} $3 \cdot 10^{-3} M$

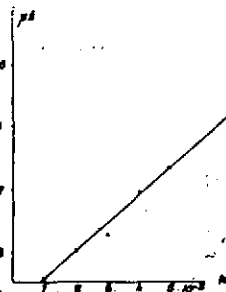


Fig. 114 Gráfica. Variación de la altura de onda con la conc. de Zr^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%.



ESTUDIO DEL HAFNIO

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El Hf ha sido estudiado polarográficamente en dimetil sulfóxido por Gütman y Schöber (31) utilizando como electrolito soporte NO_3NEt_4 0,1 M, han encontrado en este estudio dos ondas para la reducción polarográfica de este elemento.

Olver y Ross, Jr. (46) aportan un estudio del comportamiento polarográfico del Cl_4Hf análogo al realizado con Cl_4Zr en acetonitrilo y con perclorato y haluro de tetralquil amonio como electrolito soporte.

También ha sido determinado en el electrodo de gotas de mercurio con EDTA por Kuan Pan, Peng-Young Sun, y Wen-Kuei Wong (49).

Disolución en el fondo ClLi 0,1 M, alcohol-etílico 5 %

Se estudia en el rango de concentración de 1 a $5 \cdot 10^{-3}$ M. Al variar la concentración del elemento se observa una variación de los pH haciéndose más ácidos. La altura de onda es lineal con la concentración de Hf. los valores de i_d/c permanecen aproximadamente constantes al variar C. El valor de la constante de la corriente de difusión, I, es aproximado con un error del 1,5 %. Los potenciales de semi-onda se desplazan hacia valores más negativos al aumentar c, y la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d - i)$, aumenta desde un valor 0,083 para $1 \cdot 10^{-3}$ M hasta 0,125 para $5 \cdot 10^{-3}$ M. Los resultados se exponen en la tabla LVIII y figs. 115, 121 y 124.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 0,84 % por °C y los $E_{1/2}$ disminuyen al aumentar la temperatura algo más de 1 mv. por °C, excepto entre 35 y 40 °C que la variación es del orden de 5 mv. por °C (tabla LIX y figs. 116 y 122).

La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente al logaritmo de i_p es de 0,60 (tabla LX y figs. 117 y 125).

Al aumentar la concentración de electrolito soporte (tabla LXI y figs. 117 y 123) se observa una disminución de i_d y que los valores de $E_{1/2}$ permanecen aproximadamente constantes, con tendencia a disminuir.

En las tablas LXII, LXIII y figs. 119, 120 y 126 se exponen los resultados obtenidos en polarografía derivada, observándose un desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores más negativos y que la altura de pico, al contrario que en polarografía ordinaria, al hacer mayor la concentración tiene incrementos inferiores a los necesarios para que exista linealidad entre la altura de pico y la concentración.

TABLA LVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %

Conc. Hf^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	1°
$1 \cdot 10^{-3}$	3,00	12,8	0,083	-1,553	12,8	7,688
$2 \cdot 10^{-3}$	2,68	25,6	0,092	-1,571	12,8	7,688
$3 \cdot 10^{-3}$	2,52	39,4	0,094	-1,590	13,1	7,868
$4 \cdot 10^{-3}$	2,40	52,8	0,114	-1,603	13,2	7,928
$5 \cdot 10^{-3}$	2,26	66,4	0,125	-1,615	13,2	7,928

Valor medio: $-1,586 \pm 0,032$ $7,820 \pm 0,120$

TABLA LIX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,52

T °C	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
25	39,4	0,094	-1,590
30	42,0	0,109	-1,582
35	42,8	0,108	-1,574
40	43,6	0,107	-1,558

 $(42,8/39,4)^{1/10} - 1 = 0,0084$, Efecto de la temp. 0,84 % por °C

TABLA LX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 2,52

H cm.	$H_{corr.}$ cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif μA	$i_d/(H_{corr})^{1/2}$
40	38,22	9,85	39,4	6,403
35	33,22	9,00	36,0	6,279
30	28,22	7,90	31,6	5,987
25	23,22	6,90	27,6	5,773

TABLA LXI

Alcohol etílico 5%, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,45 \pm 0,06$

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif μA	Pend lin. Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt vs E. C. S.
0,1	2,52	39,4	0,094	-1,590
0,5	2,42	34,0	0,086	-1,584
1	2,40	30,4	0,088	-1,584

TABLA LXII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %

Conc Hf^{+4} moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs E. C. S.
$1 \cdot 10^{-3}$	3,00	5,28	-1,590
$2 \cdot 10^{-3}$	2,68	9,60	-1,625
$3 \cdot 10^{-3}$	2,52	13,32	-1,650
$4 \cdot 10^{-3}$	2,40	16,20	-1,660
$5 \cdot 10^{-3}$	2,26	19,44	-1,660

Valor medio: $-1,637 \pm 0,035$

TABLA LXIII

Alcohol etílico 5%, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,45 \pm 0,06$

Conc. ClLi moles	pH	Alt onda μA	E_p volt vs E. C. S.
0,1	2,52	13,32	-1,650
0,5	2,42	12,24	-1,630
1	2,40	11,04	-1,635

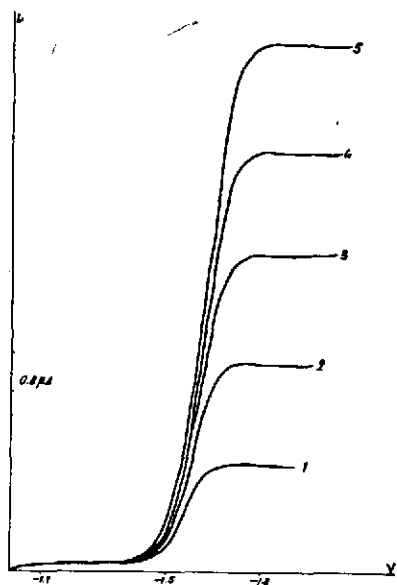


Fig. 115 Polarogramas. Disolución fondo $ClLiO^1M$ alcohol etílico 5% conc. Hf^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5} M$

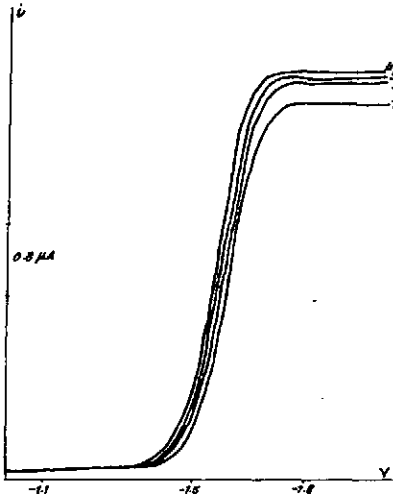


Fig. 116 Polarogramas. Disolución fondo Cl/Li 0.1 M, alcohol etílico 5%, $\text{pH} = 2.52$, $\text{conc. Hf}^{+4} 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, temp. raturo 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

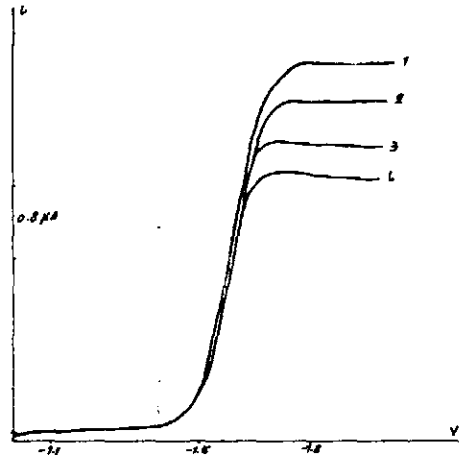


Fig. 117 Polarogramas. Disolución fondo Cl/Li 0.1 M, alcohol etílico 5%, $\text{pH} = 2.52$, $\text{conc. Hf}^{+4} 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

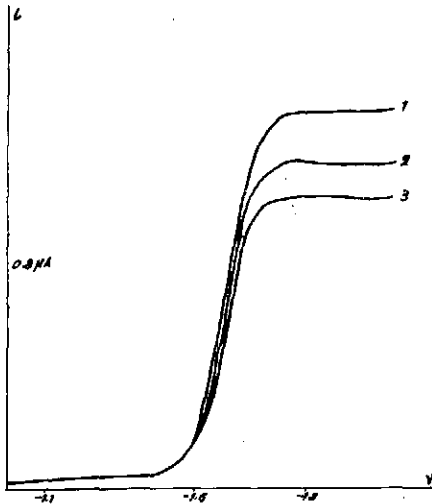


Fig. 118 Polarogramas. Alcohol etílico 5%, $\text{pH} = 2.45 \pm 0.06$, $\text{conc. Hf}^{+4} 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, conc. Cl/Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

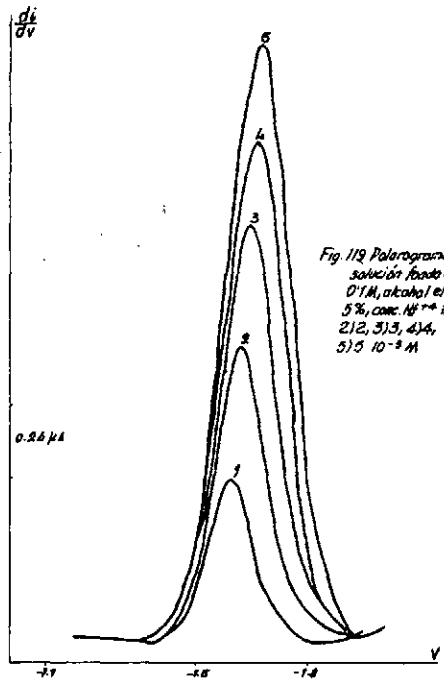


Fig. 119 Polarogramas di) solución fondo Cl/Li 0.1 M, alcohol etílico 5%, conc. Hf^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

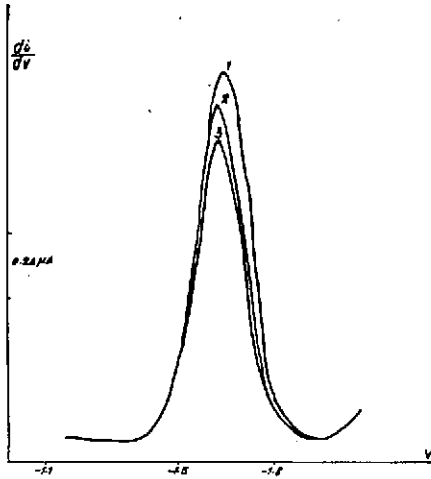


Fig. 120. Polarogramas. Alcohol etílico 5%, pH = 2.45 ± 0.06, conc. HF = 3 · 10⁻³ M, conc. ClLi (1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1M

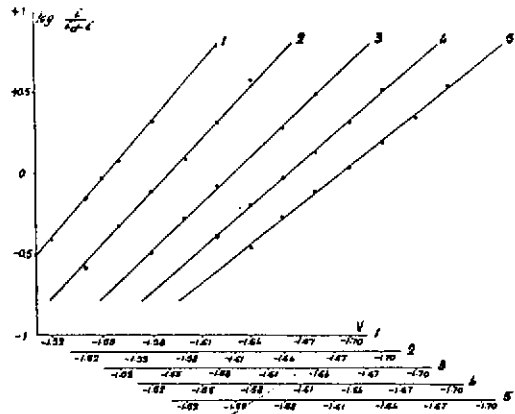


Fig. 121. Gráficas log. $i/(I_0-i)$ frente a E. Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico, conc. HF = 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) 4 · 10⁻³ M

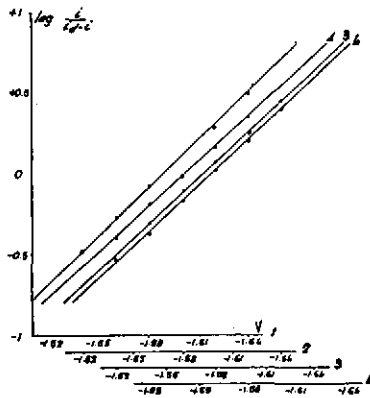


Fig. 122. Gráficas log. $i/(I_0-i)$ frente a E. Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 5%, pH = 2.52, conc. HF = 3 · 10⁻³ M, ampers keros 1) 2.5, 2) 3.0, 3) 3.5, 4) 4.0 °C

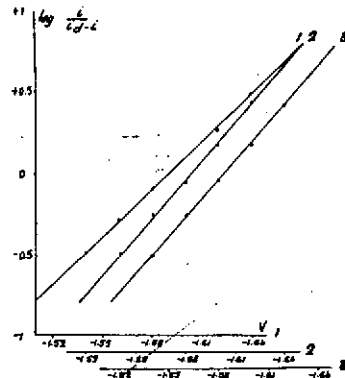


Fig. 123. Gráficas log. $i/(I_0-i)$ frente a E. Alcohol etílico 5%, pH = 2.45 ± 0.06, conc. HF = 3 · 10⁻³ M, conc. ClLi (1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1M



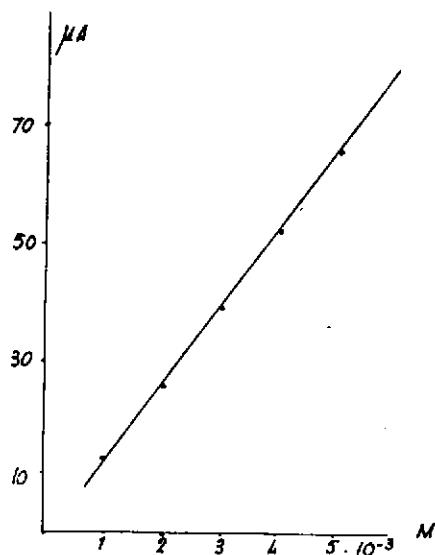


Fig. 124 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Hf^{3+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 5%

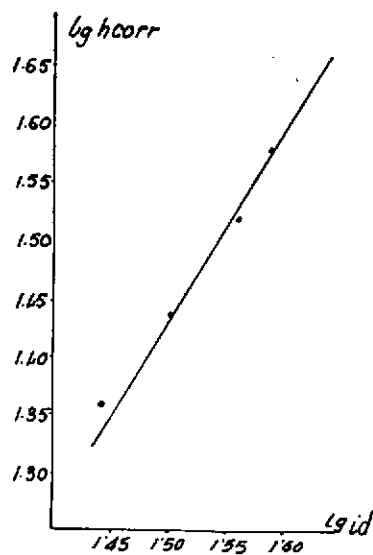


Fig. 125 Gráfica. $\log h_{corr}$ frente a $\log id$. Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 5%, conc. Hf^{3+} $3 \cdot 10^{-3} M$

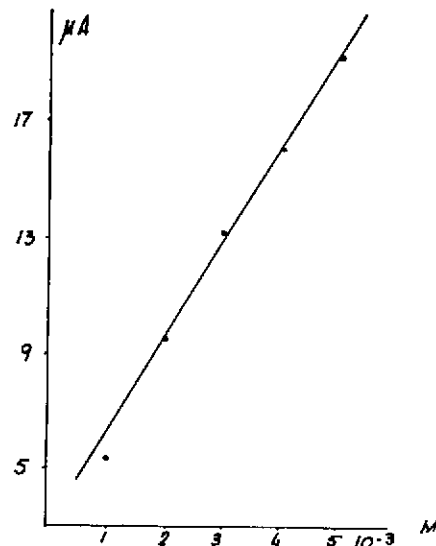


Fig. 126 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Hf^{3+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 5%

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

En el rango de concentración estudiado se observa el mismo fenómeno que en el caso anterior (tabla LXIV y figs. 127, 133 y 136). La i_d es lineal con la concentración (fig. 136) observándose incrementos por exceso (tabla LXIV) que no afectan a la linealidad de i_d con respecto a la concentración. Los potenciales de semi-onda varían con la concentración, teniendo tendencia a desplazarse hacia valores más negativos. Los valores de I son aproximados con un error del 4 % y los valores de i_d/c tienden a aumentar con la concentración del elemento. La pendiente de la gráfica E frente a $\log /i(i_d-i)$ es muy elevada.

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 1,38% por $^{\circ}\text{C}$ y los $E_{1/2}$ se hacen más negativos al aumentar la temperatura en 2 mv. por $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente entre 30 y 40 $^{\circ}\text{C}$, pero entre 25 y 30 $^{\circ}\text{C}$ es de 8 mv. por $^{\circ}\text{C}$ (tabla LXV y figs. 129 y 134). El valor de la pendiente de la gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d es de 0,60 (tabla LXVI y figs. 128 y 137).

Al aumentar la concentración de ClLi la altura de onda se hace menor y los potenciales de semi-onda se desplazan hacia potenciales más positivos (tabla LXVII y figs. 130 y 135). En las tablas LXVIII, LXIX y figs. 131, 132 y 138 observamos los resultados obtenidos en polarografía derivada, y se ve cierta linealidad entre la concentración y la altura de pico teniendo en los incrementos de altura valores menores que los teóricos. Los potenciales de pico se hacen más negativos al aumentar la concentración.

TABLA LXIV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %

Cone Hf^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,00	10,4	0,100	-1,550	10,4	6,231
$2 \cdot 10^{-3}$	2,68	21,2	0,093	-1,570	10,6	6,351
$3 \cdot 10^{-3}$	2,54	32,8	0,098	-1,606	10,9	6,351
$4 \cdot 10^{-3}$	2,40	45,2	0,103	-1,598	11,3	6,770
$5 \cdot 10^{-3}$	2,28	56,4	0,113	-1,605	11,2	6,770
Valor medio:				-1,586 \pm 0,028	6,483 \pm 0,239	

TABLA LXV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25%, conc. Hf⁴⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,54

T °C	Corriente dif. μ A	Pend lin. Tómes, volt	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
25	32,8	0,098	-1,606
34	35,6	0,105	-1,565
35	37,6	0,106	-1,555
40	38,4	0,111	-1,546

(37,6/32,8)^{1/10} - 1 = 0,0138, Efecto de la temp. 1,38 % por °C

TABLA LXVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25%, conc. Hf⁴⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,54

H cm.	H _{corr.} cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μ A	i _d /(H _{corr.}) ^{1/2}
40	38,08	8,2	32,8	5,232
35	33,08	7,6	30,4	5,304
30	28,08	6,8	27,2	5,154
25	23,08	5,9	23,6	5,937

TABLA LXVII

Alcohol etílico 25%, conc. Hf⁴⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,43 ± 0,10

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend lin. Tómes, volt.	E _{1/2} volt. vs E. C. S.
0,1	2,54	32,8	0,098	-1,606
0,5	2,42	28,4	0,098	-1,571
1	2,34	25,2	0,112	-1,576

TABLA LXVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %

Conc. Hf ⁴⁺ moles	pH	Alt. onda μ A	E _p volt. vs. E. C. S.
1.10 ⁻³	3,00	3,96	-1,595
2.10 ⁻³	2,68	7,56	-1,610
3.10 ⁻³	2,54	11,40	-1,630
4.10 ⁻³	2,40	14,88	-1,655
5.10 ⁻³	2,28	15,84	-1,660

Valor medio: -1,630 ± 0,032

TABLA LXIX

Alcohol etílico 25%, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $2,43 \pm 0,10$

Conc. $ClLi$ moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. v. s. E. C. S.
0,1	2,54	11,40	-1,360
0,5	2,42	10,56	-1,610
1	2,34	9,36	-1,610

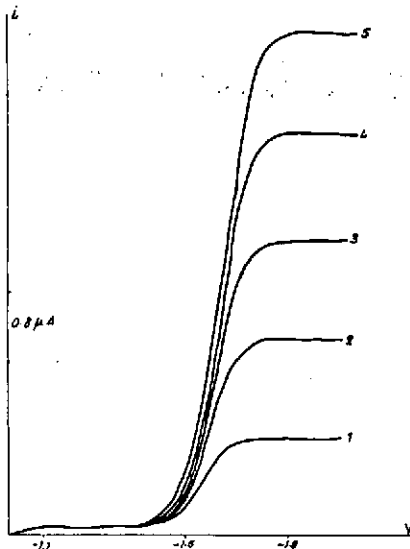


Fig 127 Polarograma. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 25%, conc. Hf^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

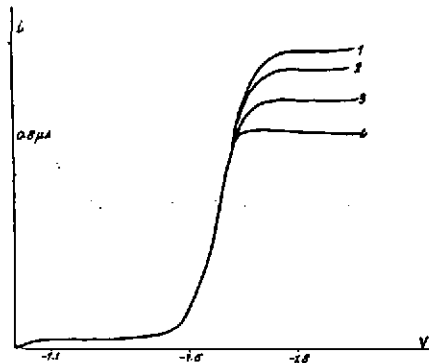


Fig 128 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 25%, pH = 2'54, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

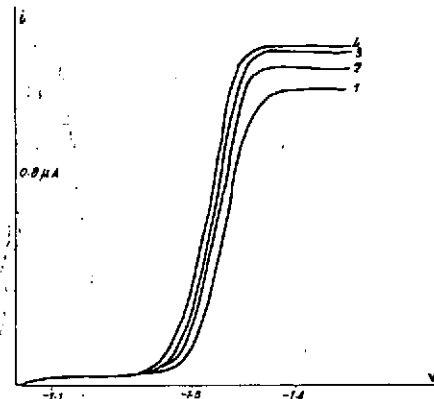


Fig 129 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ 0'1 M, alcohol etílico 25%, pH = 2'54, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C



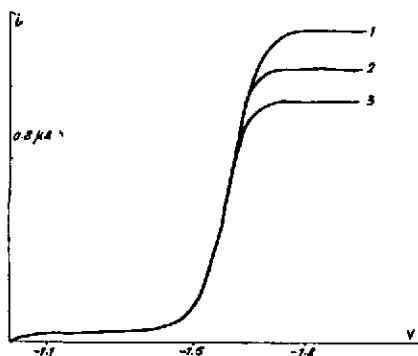


Fig. 130 Polarogramas. Alcohol etílico 25%, pH=2.43±0.1, conc. Hf^{IV} $3 \cdot 10^{-3} M$, conc. C/Li 1) 0.1, 2) 0.3, 3) 1M

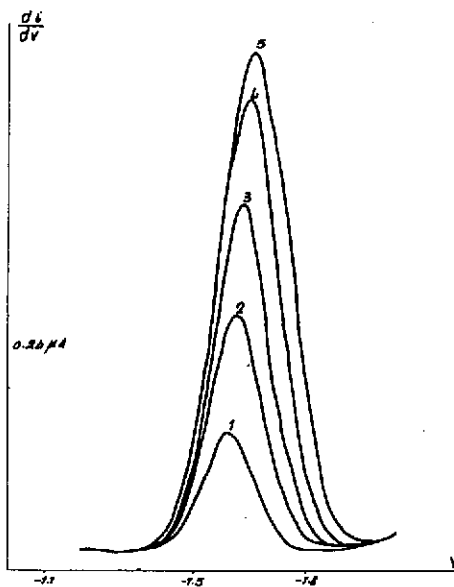


Fig. 131 Polarogramas. Disolución fondo C/Li 0.1M, alcohol etílico 25%, conc. Hf^{IV} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3} M$

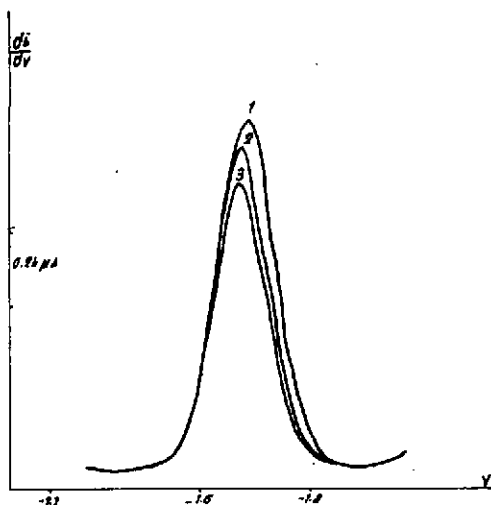


Fig. 132 Polarogramas. Alcohol etílico 25%, pH 2.43±0.10, conc. Hf^{IV} $3 \cdot 10^{-3} M$, conc. C/Li 1) 0.1, 2) 0.3, 3) 1M

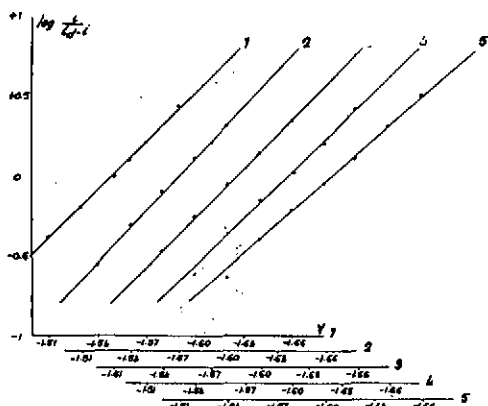


Fig. 133 Graficas $\log \frac{i}{(I_0 - i)}$ frente a E. Disolución fondo Cl Li 0,1M, alcohol etílico 25%, conc. Hf^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $4 \cdot 10^{-2} M$

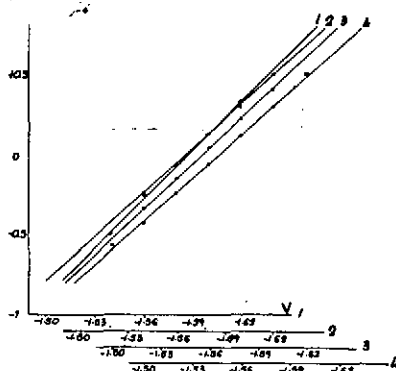


Fig. 134 Graficas $\log \frac{i}{(I_0 - i)}$ frente a E. Disolución fondo Cl Li 0,1M, alcohol etílico 25%, pH= 2,54, conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-2} M$, temp. natura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

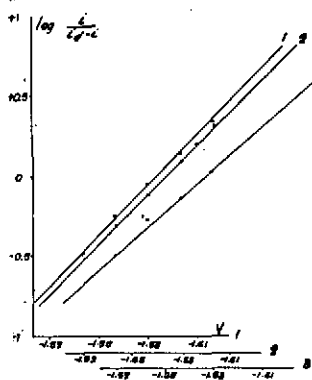


Fig. 135 Graficas $\log \frac{i}{(I_0 - i)}$ frente a E. Alcohol etílico 25%, pH= 2,43 $\pm 0,10$, conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-2} M$, conc Cl Li 1) 0,1, 2) 0,5, 3) 1M

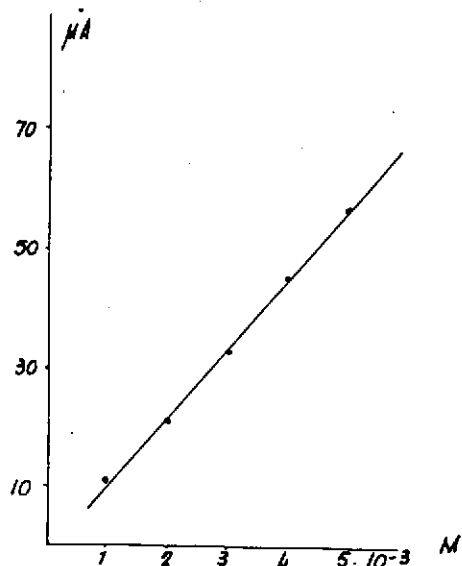


Fig. 136 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de HF^{+4} . Disolución fondo C/Li 0'1 M, alcohol etílico 25 %

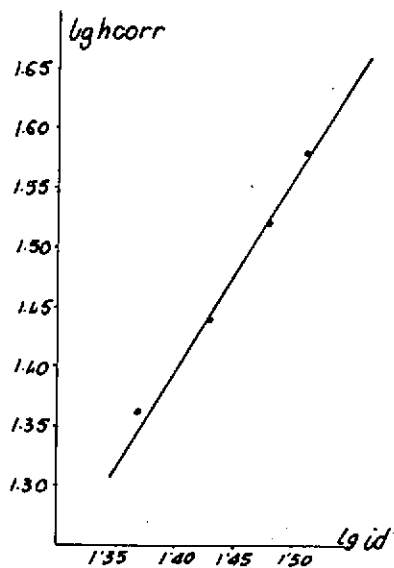


Fig. 137 Gráfica. log. hcorr frente a log. i. Disolución fondo C/Li 0'1 M, alcohol etílico 25 %, conc. HF^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

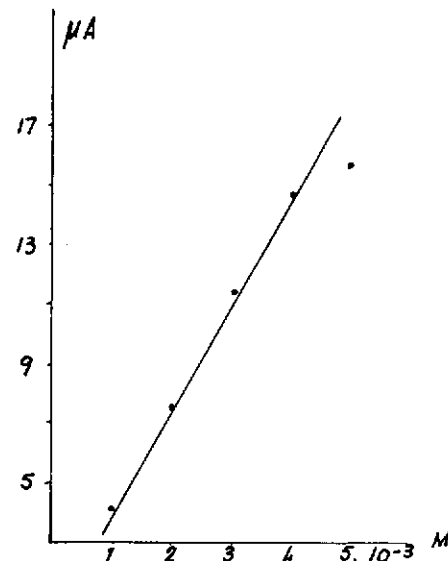


Fig. 138 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de HF^{+4} . Disolución fondo C/Li 0'1 M, alcohol etílico 25 %

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

En principio se observa el mismo fenómeno que en casos anteriores. El pH disminuye al aumentar la concentración y la i_d es proporcional a la concentración (fig. 148), pero como en casos anteriores la i_d correspondiente al primer valor de la concentración parece algo menor de lo normal (tabla LXX), ya que a partir de este valor la linealidad es perfecta. Los potenciales de semi-onda se hacen más negativos al aumentar c y los valores de i_d/c frente a c son prácticamente constantes menos el primero que es más bajo. El valor de I se ha calculado con un error del 10%, y la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d - i)$ está comprendida entre 0,098 para $1 \cdot 10^{-3}$ M y 0,117 para $5 \cdot 10^{-3}$ M (tabla LXX y figs. 139 y 145).

El efecto de la temperatura es del 1,49 % por °C y los potenciales de semi-onda tienen variaciones al principio, pero con tendencia a disminuir, es decir, a desplazarse hacia potenciales más positivos, y esta variación es del orden de 4 mv. por °C aproximadamente (tabla LXXI y figs. 141 y 146).

El valor de la pendiente de la gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d nos da un valor de 0,50 (tabla LXXII y figs. 140 y 149).

Los potenciales de semi-onda tienden a desplazarse hacia potenciales más positivos y las alturas de onda disminuyen al aumentar la concentración de electrolito soporte en la disolución (tabla LXXIII y figs. 142 y 147).

Los resultados obtenidos en polarografía derivada pueden observarse en las tablas LXXIV, LXXV y figs. 143, 144 y 150.

TABLA LXX

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

Conc. Ti^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pend. lin Tomes, volt.	$1/2$ volt. vs E. C. S	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,22	6,8	0,098	-1,547	6,8	4,119
$2 \cdot 10^{-3}$	2,86	16,4	0,087	-1,565	8,2	4,967
$3 \cdot 10^{-3}$	2,60	25,2	0,103	-1,575	8,4	5,088
$4 \cdot 10^{-3}$	2,56	34,0	0,105	-1,595	8,5	5,148
$5 \cdot 10^{-3}$	2,50	42,0	0,117	-1,604	8,4	5,088

Valor medio: -1,577 \pm 0,028 4,882 \pm 0,514Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 25%, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

TABLA LXXI

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, conc. Hf⁴⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,60

T °C	Corriente dif. μ A	Pend. lin Tomes, volt	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
25	25,2	0,103	-1,575
30	28,4	0,087	-1,584
35	29,2	0,102	-1,558
40	31,2	0,111	-1,534

(29,2/25,2)^{1/10} - 1 = 0,0149, Efecto de la temp. 1,49% por °C

TABLA LXXII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, conc. Hf⁴⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,60

H cm.	H _{corr.} cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μ A	i _d /(H _{corr.}) ^{1/2}
40	38,22	6,3	25,2	4,096
35	33,22	5,9	23,6	4,118
30	28,22	5,4	21,6	4,093
25	23,22	4,9	19,6	4,100

TABLA LXXIII

Alcohol etílico 50%, conc. Hf⁴⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,59 ± 0,01

Conc ClLi moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend lin Tomes, volt	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
0,1	2,60	25,2	0,103	-1,575
0,5	2,60	20,4	0,109	-1,567
1	2,58	18,0	0,104	-1,560

TABLA LXXIV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

Conc Hf ⁴⁺ moles	pH	Alt onda μ A	E _p volt. vs. E. C. S.
1.10 ⁻³	3,22	2,28	-1,585
2.10 ⁻³	2,86	6,00	-1,600
3.10 ⁻³	2,60	8,64	-1,630
4.10 ⁻³	2,56	10,68	-1,650
5.10 ⁻³	2,50	12,60	-1,655

Valor medio: -1,624 ± 0,035

TABLA LXXV

Alcohol etílico 50%, conc. Hf^{+4} 3.10^{-3} M, pH = $2,59 \pm 0,01$

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs. E. C. S.
0,1	2,60	8,64	-1,630
0,5	2,60	7,08	-1,615
1	2,58	6,12	-1,600

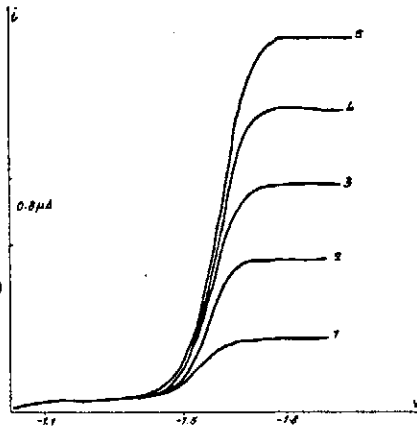


Fig. 139 Polarogramas. Disolución fondo ClLi 0'1M, alcohol etílico 50%, conc. Hf^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

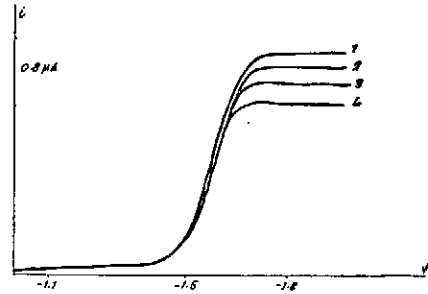


Fig. 140 Polarogramas. Disolución fondo ClLi 0'1M, alcohol etílico 50%, pH = 2'60, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm.

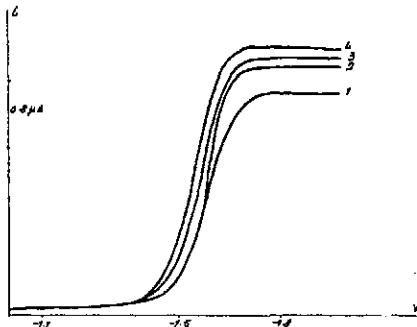


Fig. 141 Polarogramas. Disolución fondo ClLi 0'1M, alcohol etílico 50%, pH = 2'60, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

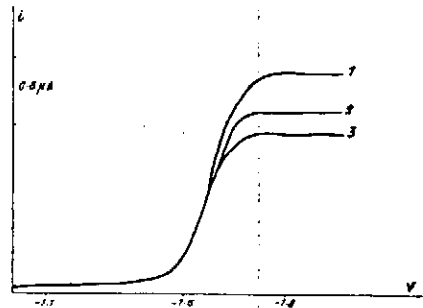


Fig. 142 Polarogramas. Alcohol etílico 50%, pH = 2'59 ± 0'01, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. ClLi 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1M



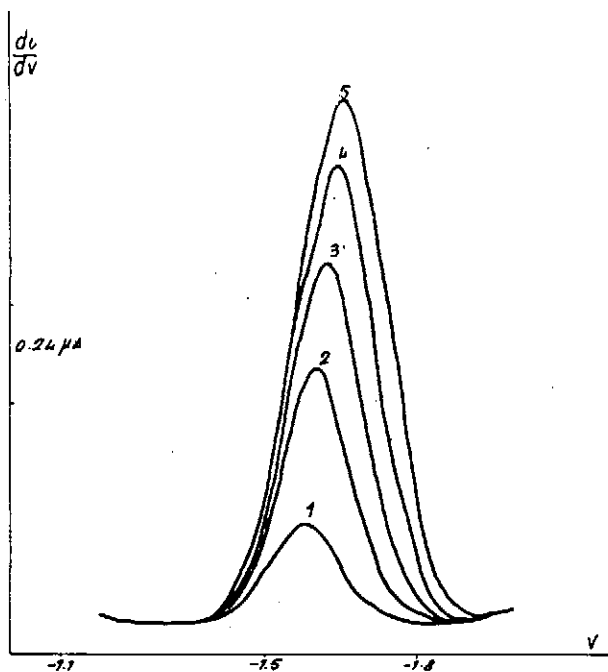


Fig. 143 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 50%, conc Hf^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}M$

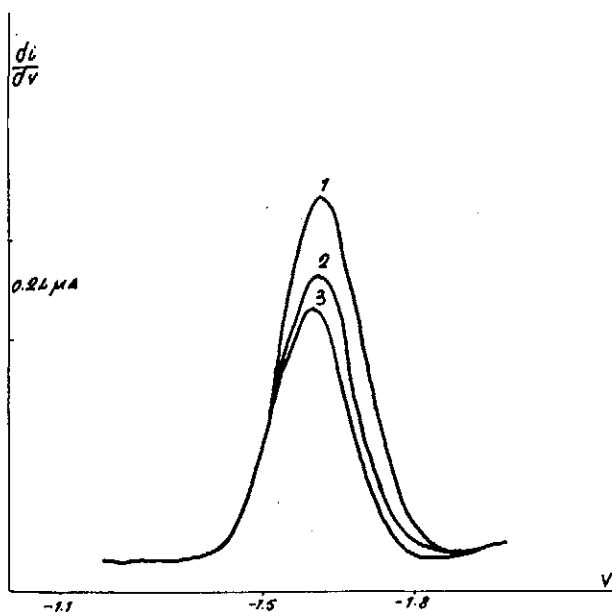


Fig. 144 Polarogramas. Alcohol etílico 50%, $pH = 2.59 \pm 0.01$, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, conc. $ClLi$ 1) 0.1 , 2) 0.5 , 3) $1M$

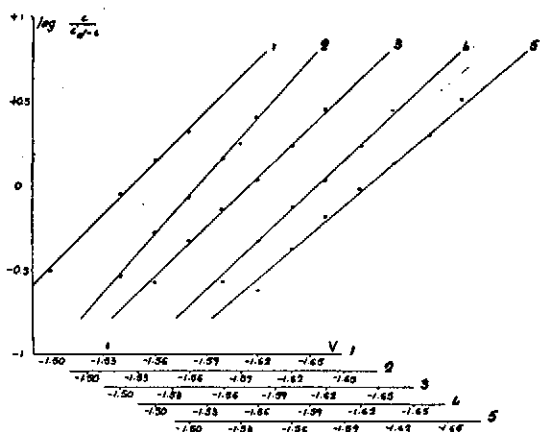


Fig. 145 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo Cl Li 0.1M, alcohol etílico 50%, conc Hf^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $4 \cdot 10^{-5} M$.

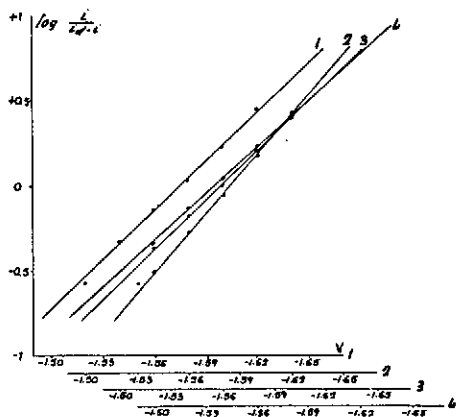


Fig. 146 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Disolución fondo Cl Li 0.1M, alcohol etílico 50%, pH = 2.60, conc Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-5} M$, tempsatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

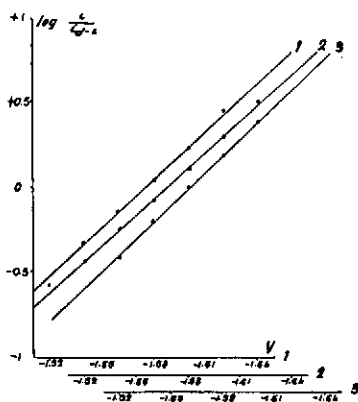


Fig. 147 Gráficas $\log i/(i_0 - i)$ frente a E. Alcohol etílico 50%, pH = 2.59 ± 0.01, conc Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-5} M$, conc Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1M

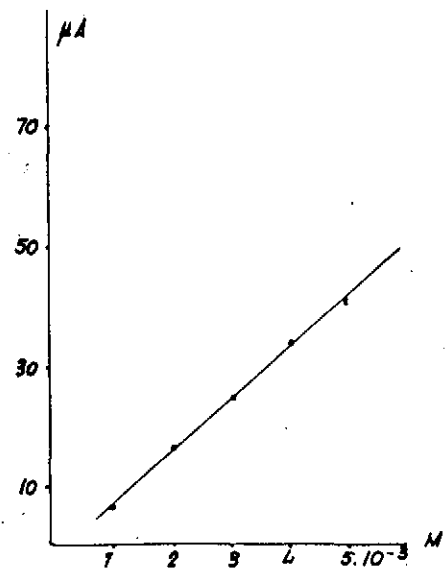


Fig. 148 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Hf^{+4} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 50%

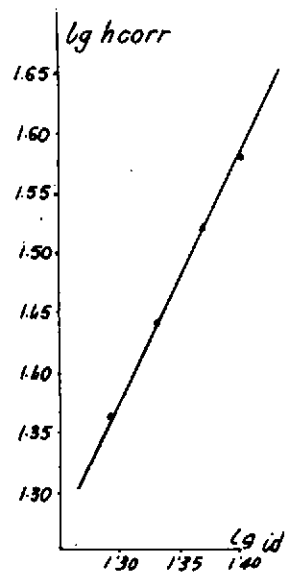


Fig. 149 Gráfica. $\log. h_{corr}$ frente a $\log. i_d$. Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 50%, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3} M$

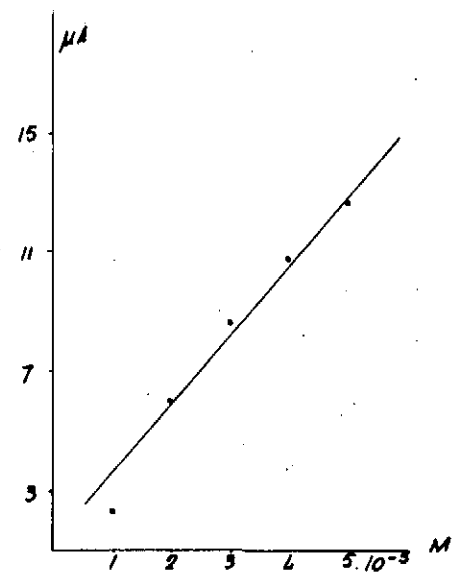


Fig. 150 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Hf^{+4} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 50%



Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol étílico 75 %

En el rango de concentración de 1 a $5 \cdot 10^{-3}$ M, los pH de las disoluciones disminuyen, y la altura de onda es proporcional a la concentración, fig. 160. Los potenciales de semi-onda se desplazan hacia valores más negativos y las pendientes de las gráficas E frente a $\log 1/(i_d - i)$ son muy altas. Los valores de i_d/c aumentan al hacerlo la concentración.

El valor de I se ha calculado con un error del 4 %. Los resultados se exponen en la tabla LXXVI y figs. 151 y 157.

El efecto de la temperatura es del 1,23 % por °C y los potenciales de semi-onda disminuyen al aumentar la temperatura en 3 mv. aproximadamente por °C (tabla LXXVII y figs. 153 y 158).

La pendiente de la gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d es de 0,54 (tabla LXXVIII y figs. 152 y 161).

Al aumentar la concentración de electrolito soporte disminuye la altura de onda y los potenciales de semi-onda (tabla LXXIX y figs. 154 y 159).

En polarografía derivada se ve que la altura de pico es aproximadamente proporcional a la concentración y que los potenciales de pico se hacen más negativos (tablas LXXX, LXXXI y figs. 155, 156 y 162).

TABLA LXXVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol étílico 75 %

Conc. Hf^{++} moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt vs E C S.	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,40	4,0	0,092	-1,515	4,0	2,379
$2 \cdot 10^{-3}$	3,02	10,4	0,110	-1,528	5,2	3,093
$3 \cdot 10^{-3}$	2,92	16,4	0,127	-1,548	5,2	3,093
$4 \cdot 10^{-3}$	2,80	22,4	0,118	-1,562	5,6	3,331
$5 \cdot 10^{-3}$	2,58	28,4	0,111	-1,570	5,7	3,391
Valor medio:				-1,545 \pm 0,030	3,227 \pm 0,149	

TABLA LXXVII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol étílico 75%, conc. Hf^{++} 3.10-3 M, pH = 2,92

T °C	Corriente dif. μA	Pend. lin Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs E C S
25	16,4	0,127	-1,548
30	17,6	0,126	-1,524
35	18,8	0,140	-1,516
40	19,8	0,140	-1,496

$(18,8/16,4)^{1/10} - 1 = 0,0123$, Efecto de la temp. 1,23% por °C

TABLA LXXVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75%, conc. Hf⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,92

H cm.	H _{corr} cm.	Alt onda cm.	Corriente dif μ A	$i_d / (H_{corr})^{1/2}$
40	38,12	4,1	16,4	2,665
35	33,12	3,7	14,8	2,581
30	28,12	3,4	13,6	2,575
25	23,12	3,0	12,0	2,509

TABLA LXXIX

Alcohol etílico 75%, conc. Hf⁺ 3.10 M, pH = 2,81 \pm 0,11

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif μ A	Pend. lin. Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
0,1	2,92	16,4	0,127	-1,548
0,5	2,82	12,8	0,113	-1,530
1	2,70	9,8	0,100	-1,491

TABLA LXXX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μ A	E _p volt. vs. E. C. S.
1.10 ⁻³	3,40	1,32	-1,530
2.10 ⁻³	3,02	3,36	-1,550
3.10 ⁻³	2,92	4,68	-1,600
4.10 ⁻³	2,80	7,08	-1,615
5.10 ⁻³	2,58	8,76	-1,625
Valor medio:			-1,584 \pm 0,047

TABLA LXXXI

Alcohol etílico 75%, conc. Hf⁺ 3.10⁻³ M, pH = 2,81 \pm 0,11

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μ A	E _p volt. vs. E. C. S.
0,1	2,92	4,68	-1,600
0,5	2,82	3,84	-1,575
1	2,70	3,36	-1,530

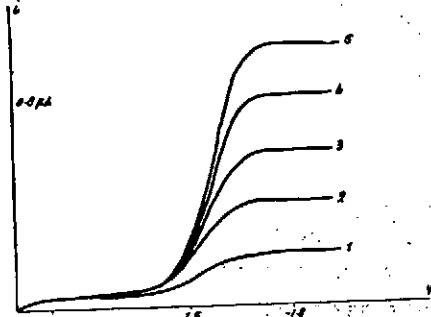


Fig. 151 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Hf^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5}$ M

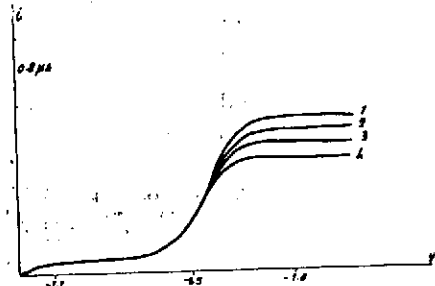


Fig. 152 Polarograma. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 2'92, conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-5}$ M, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25 cm

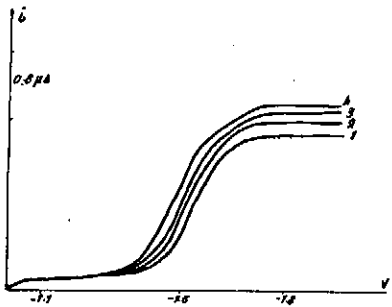


Fig. 153 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 2'92, conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-5}$ M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

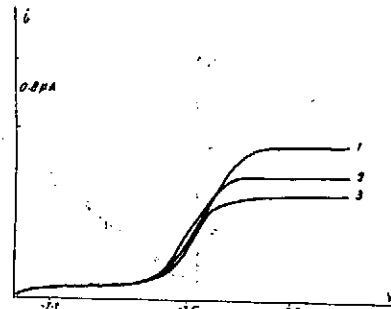


Fig. 154 Polarogramas. Alcohol etílico 75 %, pH = 2'81 ± 0'11, conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-5}$ M, conc. Cl Li 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1 M

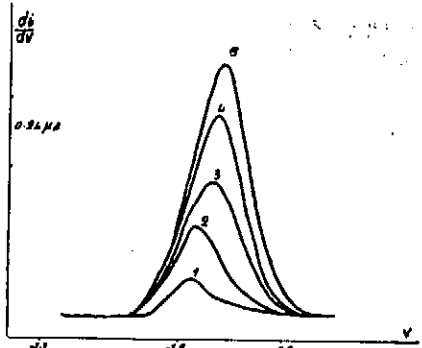


Fig. 155 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Hf^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5}$ M

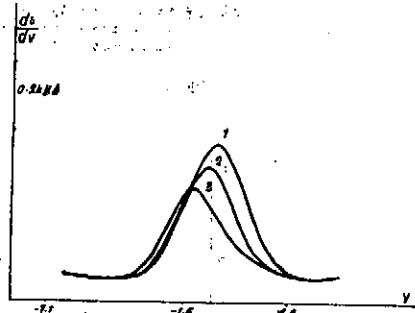


Fig. 156 Polarogramas. Alcohol etílico 75 %, pH = 2'81 ± 0'11, conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-5}$ M, conc. Cl Li 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1 M

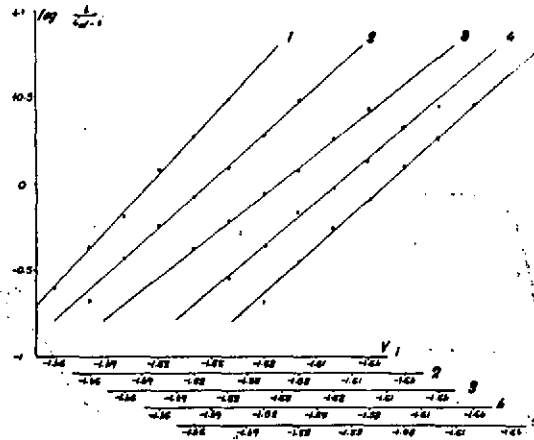


Fig. 157 Gráficas. $\log. 1/\alpha$ frente a E. Disolución fondo CIL 0.1 M, alcohol etílico 75 %, conc. HFA^{+} 1) 1, 2) 12, 3) 13, 4) 14, 5) 14. $10^{-3} M$

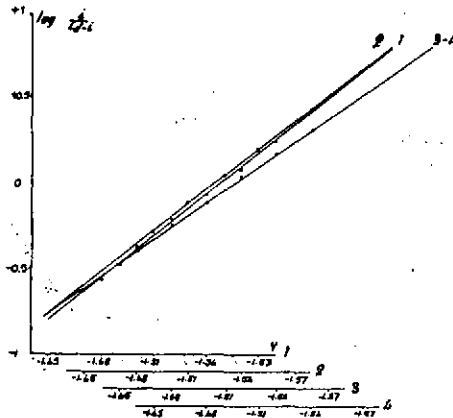


Fig. 158 Gráficas. $\log. 1/\alpha$ frente a E. Disolución fondo CIL 0.1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 2.92, conc. HFA^{+} $3 \cdot 10^{-3} M$, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

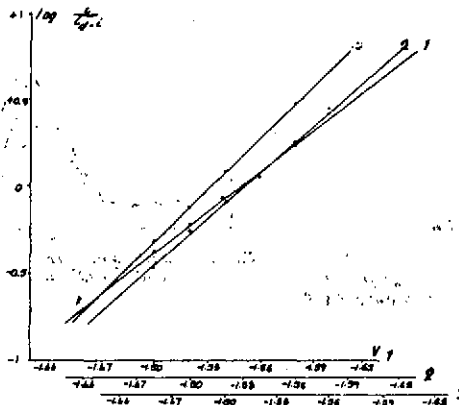


Fig. 159 Gráficas. $\log. 1/\alpha$ frente a E. Alcohol etílico 75 %, pH = 2.81 \pm 0.11, conc. HFA^{+} $3 \cdot 10^{-3} M$, conc. CIL 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M



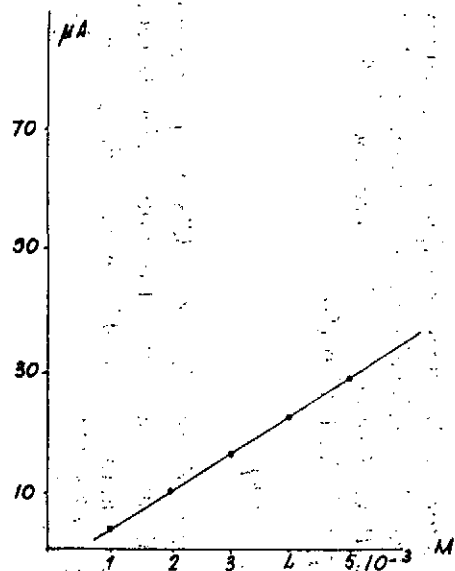


Fig. 160 Gráfico. Variación de la altura de onda con la concentración de Hf^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%

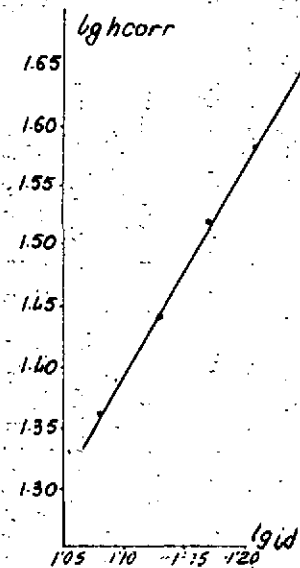


Fig. 161 Gráfico. $\log h_{corr}$ frente a $\log id$. Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%; conc. Hf^{4+} $3 \cdot 10^{-3} M$

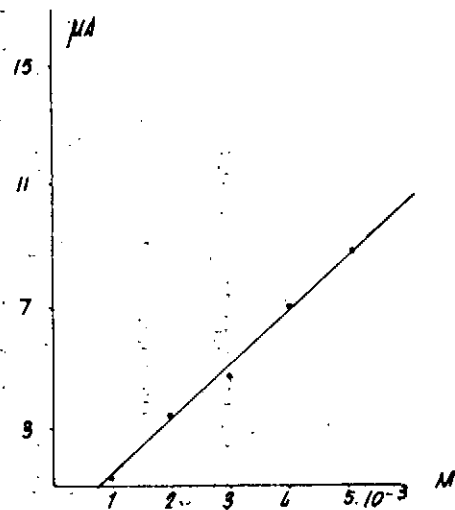


Fig. 162 Gráfico. Variación de la altura de pica con la concentración de Hf^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ 0.1M, alcohol etílico 75%

ESTUDIO DEL TORIO

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El torio ha sido estudiado juntamente con el zirconio (41) y (42), encontrando que se comporta similarmente a éste, excepto en que el potencial del semi-onda no es independiente de la temperatura y concentración como ocurre en el zirconio y la altura de onda corresponde aproximadamente a la concentración total de torio. La altura de onda de H_2 en presencia de ClH y Cl_2Th es más baja que en el ClH al mismo pH a causa de la existencia de la molécula de $\text{H}_2\text{ThC}^{2+}$.

Los efectos despolarizantes en agua y agua-alcohol del Th^{4+} que nos indican una cierta reducción del H^+ del acuo-complejo, ha sido estudiado por Masêk (48), y el mismo autor trata posteriormente este caso en soluciones buffer acuosas y acuo-alcohólicas, las cuales apoyan la hipótesis anterior.

T. P. Sarma y S. V. Rahava Rao (50) han encontrado que el Cl_2Th en ClLi presenta dos ondas a $-1,6\text{ v}$ y $-1,78\text{ v}$ vs. E.C.S.

R. C. Kapoor y O. P. Agrawal (51) han estudiado polarográficamente el $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ en SO_4Li_2 y NO_3K , y han encontrado que la corriente límite no es enteramente reproducible, observando además que dicho proceso no está completamente controlado por difusión.

El $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ en NO_3K , y en presencia de gelatina también ha sido estudiado por otros autores (52). Otros trabajos sobre el comportamiento polarográfico de Th han sido realizados por G. Faraone y M. Trozzi (53), K. Komarek (54), R. P. C. Graham y G. B. Larrabee (55) y por S. I. Zhdanov, V. I. Zykov y T. V. Kalish (56).

Disolución fondo ClH 0,1 M

Se estudia en el rango de pH de 3,40 a 3,78. Se observa un aumento de la altura de onda al aumentar el pH. Los potenciales de semi-onda experimentan variación al aumentar el pH y el valor de i_d/c se hace mayor (tabla LXXXII y figs. 163 y 171).

En el rango de concentración de 1 a $5 \cdot 10^{-3}$ M, se consigue mantener constante el pH y la altura de onda es proporcional a la concentración. Los potenciales de semi-onda sufren variación al aumentar la concentración, los valores de i_d/c tienden a aumentar conforme lo hace c . Los valores de la pendiente de la gráfica de E frente a $\log i/(i_d - i)$ son elevados, y el valor de I es reproducible con un error del 11 % (tabla LXXXIII y figs. 164, 172 y 175).

El efecto de la temperatura es del 1,65% por $^{\circ}\text{C}$ y los potenciales de semi-onda disminuyen al hacerlo la temperatura, aproximadamente 1 mv. por $^{\circ}\text{C}$ (tabla LXXXIV y figs. 166 y 173).

El valor de la pendiente de la gráfica del logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d es de 0,45 (tabla LXXXV y figs. 165 y 176).

Al variar la concentración de electrolito fondo la altura de onda es aproximadamente constante y los $E_{1/2}$ tienden a aumentar (tabla LXXXVI y figs. 167 y 174). Los resultados de la polarografía derivada, nos indican que la altura de pico es proporcional a la concentración desde 2 a $5 \cdot 10^{-3}$ M, y que a $1 \cdot 10^{-3}$ M se obtiene un valor muy bajo. Los resultados completos se exponen en las tablas LXXXVII, LXXXVIII, LXXXIX y figs. 168, 169, 170 y 177.

TABLA LXXXII

Disol. fondo CILi 0,1 M, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Corriente dif μA	Pénd. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
3,40	0,56	0,075	-1,211	0,186	0,107
3,50	1,92	0,120	-1,229	0,640	0,368
3,66	2,08	0,125	-1,235	0,693	0,399
3,72	2,24	0,100	-1,170	0,746	0,429
3,78	2,24	0,140	-1,197	0,746	0,429

TABLA LXXXIII

Disol. fondo CILi 0,1 M, pH = $3,63 \pm 0,07$

Conc. Th^{+4} moles	pH	Corriente dif μA	Pénd. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
$1 \cdot 10^{-3}$	3,70	0,56	0,077	-1,231	0,560	0,322
$2 \cdot 10^{-3}$	3,62	1,36	0,108	-1,180	0,680	0,391
$3 \cdot 10^{-3}$	3,60	2,24	0,102	-1,160	0,890	0,512
$4 \cdot 10^{-3}$	3,56	3,28	0,133	-1,160	0,890	0,512
$5 \cdot 10^{-3}$	3,68	3,92	0,165	-1,182	0,784	0,451

Valor medio: -1,183 \pm 0,035 \pm 0,421 \pm 0,08

TABLA LXXXIV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 3,60

T °C	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
25	2,24	0,107	-1,163
30	2,48	0,120	-1,164
35	2,48	0,112	-1,156
40	2,64	0,103	-1,137

 $(2,64/2,24)^{1/15} - 1 = 0,0165$, Efecto de la temp: 1,65 % por °C

TABLA LXXXV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 3,60

H. cm.	$H_{\text{corr.}}$ cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μA	$i_d/(H_{\text{corr.}})^{1/2}$
40	38,21	2,8	2,24	0,365
35	33,21	2,6	2,08	0,364
30	28,21	2,4	1,92	0,364
25	23,21	2,3	1,84	0,386

TABLA LXXXVI

Conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = $3,59 \pm 0,08$

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.
0,1	3,60	2,24	0,107	-1,163
0,5	3,66	2,44	0,114	-1,300
1	3,50	2,00	0,111	-1,302

TABLA LXXXVII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
3,40	0,16	-1,350
3,50	0,40	-1,270
3,66	0,42	-1,300
3,72	0,52	-1,250
3,78	0,44	-1,270

TABLA LXXXVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, pH = 3,63 \pm 0,07

Conc. Zr ⁺⁴ moles	pH	Alt onda μ A	E _p volt vs. E. C. S.
1.10 ⁻³	3,70	0,08	-1,230
2.10 ⁻³	3,62	0,34	-1,250
3.10 ⁻³	3,60	0,52	-1,220
4.10 ⁻³	3,56	0,72	-1,220
5.10 ⁻³	3,68	0,70	-1,280
Valor medio:			-1,240 \pm 0,040

TABLA LXXXIX

Conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M, pH = 3,59 \pm 0,08

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μ A	E _p volt vs. E. C. S.
0,1	3,60	0,52	-1,220
0,5	3,66	0,48	-1,350
1	3,50	0,42	-1,375

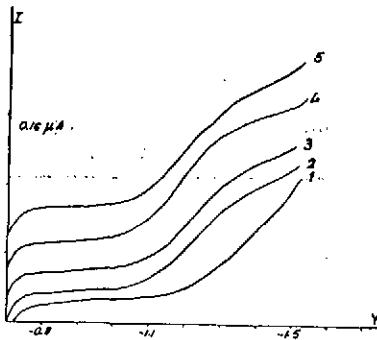


Fig 163 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5} M$, pH 1) 3.40 , 2) 3.50 , 3) 3.66 , 4) 3.72 , 5) 3.78

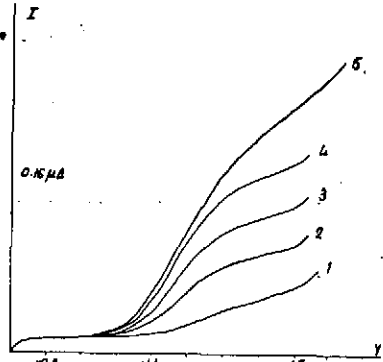


Fig 164 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, pH = 3.63 ± 0.07 , conc. Th^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5} M$



Fig 165 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, pH = 3.60 , conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5} M$, altura de la columna de Hg 1) 40 , 2) 33 , 3) 30 , 4) 25

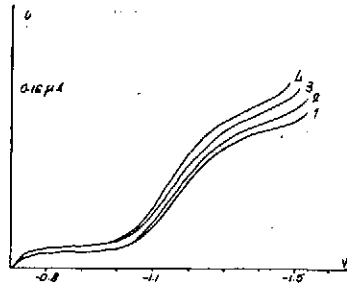


Fig 166 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, pH = 3.60 , conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5} M$, temperatura 1) 25 , 2) 30 , 3) 35 , 4) $40^\circ C$

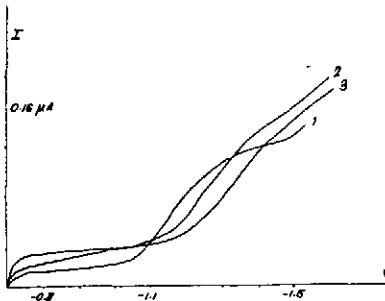


Fig 167 Polarogramas. pH = 3.59 ± 0.08 , conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5} M$, conc. $ClLi$ 1) 0.1 , 2) 0.5 , 3) $1M$

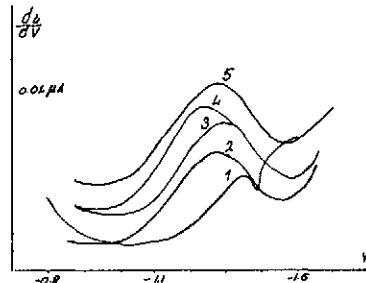


Fig 168 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5} M$, pH 1) 3.40 , 2) 3.50 , 3) 3.66 , 4) 3.72 , 5) 3.78

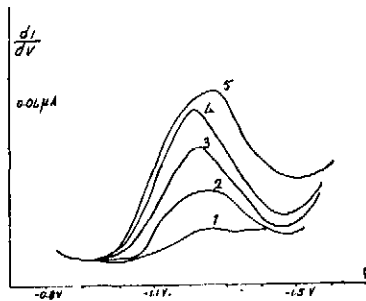


Fig. 169 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, pH = 3.63 ± 0.07 , conc. Th^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-5} M$

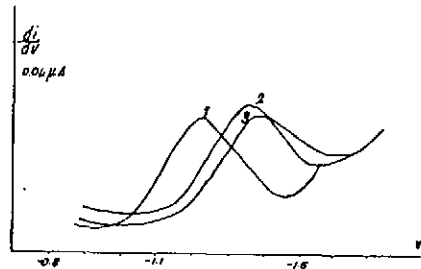


Fig. 170 Polarogramas. pH = 3.59 ± 0.08 , conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5} M$, conc. $ClLi$ 1) 0.1 , 2) 0.5 , 3) $1M$



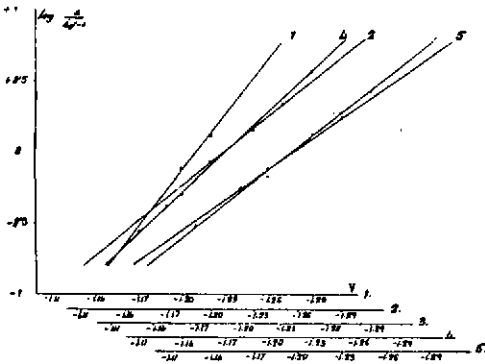


Fig. 171 Gráficos $\log(I_p/I_0 - 1)$ frente a E. Disolución fondo C.L. 01M, conc. Ti^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH 11,3, 40, 213,50, 313,56, 413,72, 513,78

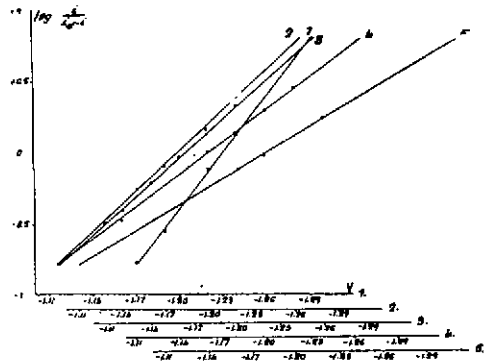


Fig. 172 Gráficos $\log(I_p/I_0 - 1)$ frente a E. Disolución fondo C.L. 01M, pH = 5,65 \pm 0,07, conc. Ti^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

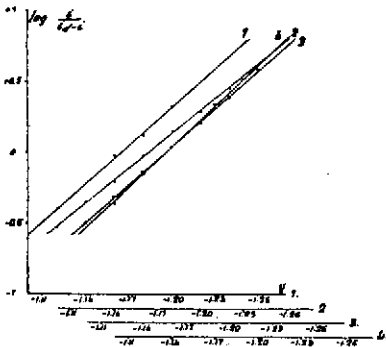


Fig. 173 Gráficos $\log(I_p/I_0 - 1)$ frente a E. Disolución fondo C.L. 01M, pH = 5,60, conc. Ti^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 125, 213, 313, 413, 513, 613, 713, 813, 913, 1013, 1113, 1213, 1313, 1413, 1513, 1613, 1713, 1813, 1913, 2013, 2113, 2213, 2313, 2413, 2513, 2613, 2713, 2813, 2913, 3013, 3113, 3213, 3313, 3413, 3513, 3613, 3713, 3813, 3913, 4013, 4113, 4213, 4313, 4413, 4513, 4613, 4713, 4813, 4913, 5013, 5113, 5213, 5313, 5413, 5513, 5613, 5713, 5813, 5913, 6013, 6113, 6213, 6313, 6413, 6513, 6613, 6713, 6813, 6913, 7013, 7113, 7213, 7313, 7413, 7513, 7613, 7713, 7813, 7913, 8013, 8113, 8213, 8313, 8413, 8513, 8613, 8713, 8813, 8913, 9013, 9113, 9213, 9313, 9413, 9513, 9613, 9713, 9813, 9913, 10013

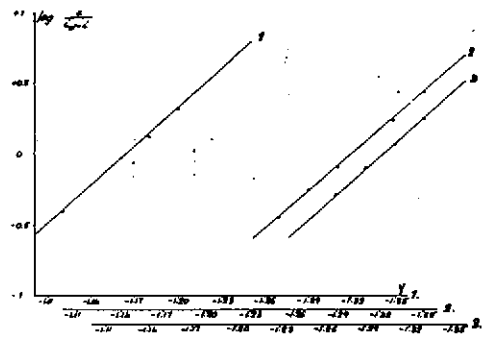


Fig. 174 Gráficos $\log(I_p/I_0 - 1)$ frente a E. pH = 5,59 \pm 0,06, conc. Ti^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. C.L. 1) 0,1, 2) 0,2, 3) 1M



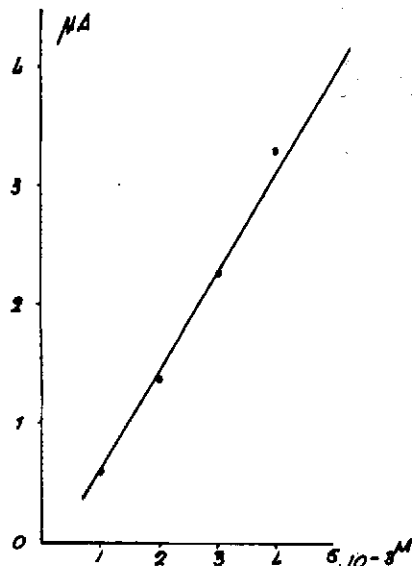


Fig 175 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Th^{+4} .
Disolución fondo ClLi 0.1 M

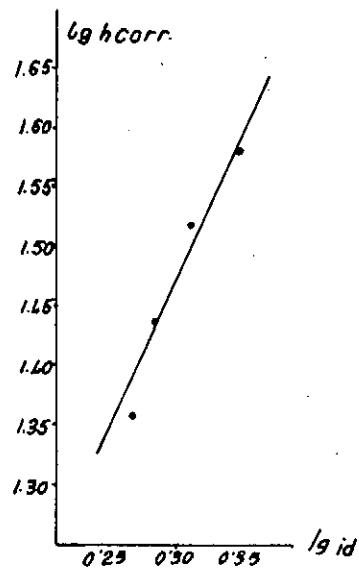


Fig. 176 Gráfica. $\log h_{\text{corr}}$ frente a $\log id$.
Disolución fondo ClLi 0.1 M , conc Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

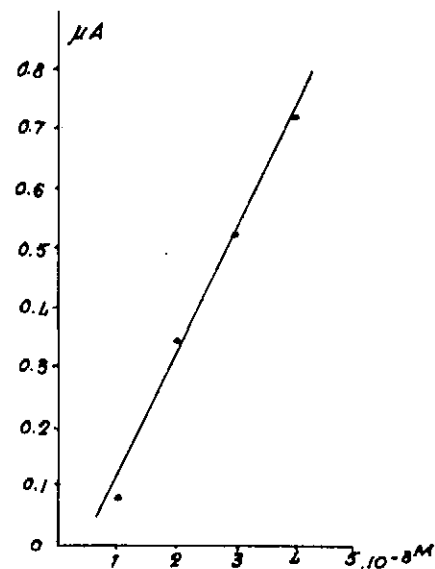


Fig 177 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Th^{+4} .
Disolución fondo ClLi 0.1 M

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

Se estudia en el rango de pH de 3,14 a 3,80, las alturas de onda se hacen mayores al aumentar el pH hasta un valor de 3,34 y a partir de ahí permanece constante. Los potenciales de semi-onda sufren variación alternativa con el pH y los valores de i_d/c aumentan en los primeros valores de pH y a continuación permanecen constantes (tabla XC y figs. 178 y 186).

En el rango de concentraciones estudiado i_d varía linealmente con la concentración (fig. 190) observándose incrementos de altura algo inferiores en todos los casos, al teórico (tabla XCI). El valor de I se ha calculado con un error del 8%. La pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d - i)$ varía desde 0,085 para $1 \cdot 10^{-3}$ M hasta 0,120 para $5 \cdot 10^{-3}$ M. Los potenciales de semi-onda varían con la concentración y lo mismo ocurre a los valores de i_d/c que disminuyen al principio y después para una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M aumenta (tabla XCI y figs. 179 y 187).

El efecto de la temperatura es del 2,6 % por $^{\circ}\text{C}$ y los $E_{1/2}$ aumentan al hacerlo la temperatura en 3 mv. por $^{\circ}\text{C}$ (tabla XCII y figs. 181 y 188).

La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d es de 0,60 (tabla XCIII y figs. 180 y 191).

En la tabla XCIV y figs. 182 y 188 se observa la variación de los $E_{1/2}$ hacia valores más negativos y la disminución de la altura de onda, al aumentar la concentración de electrolito soporte. Los datos obtenidos en polarografía derivada se pueden observar en las tablas XCV, XCVI, XCVII, y figs. 183, 184, 185 y 192.

TABLA XC

Disol. fondo ClLi 0,1 M, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, alcohol etílico 25%

pH	Corriente dif. μA	Pend lin Tomes. volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
3,14	1,36	0,076	-1,310	0,452	0,262
3,34	1,60	0,069	-1,230	0,533	0,309
3,42	1,84	0,096	-1,230	0,613	0,355
3,63	1,84	0,093	-1,243	0,613	0,355
3,80	1,84	0,100	-1,257	0,613	0,355

TABLA XCI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %

Conc. Th ⁺⁴ moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend. lin Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.	i _d /c	I
1.10 ⁻³	3,82	0,72	0,085	-1,285	0,720	0,417
2.10 ⁻³	3,72	0,44	0,100	-1,270	0,720	0,417
3.10 ⁻³	3,46	1,84	0,105	-1,254	0,613	0,355
4.10 ⁻³	3,64	2,40	0,094	-1,226	0,600	0,347
5.10 ⁻³	3,64	3,12	0,120	-1,253	0,624	0,361

Valor medio: -1,258 \pm 0,029 0,379 \pm 0,028

TABLA XCII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25%, conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M, pH = 3,46

T °C	Corriente dif. μ A	Pend. lin Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
25	1,84	0,105	-1,254
30	1,92	0,108	-1,270
35	2,24	0,104	-1,287
40	2,72	0,115	-1,290

(2,72/1,84)^{1/15} - 1 = 0,026. Efecto de la temperatura 2,6% por °C

TABLA XCIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25%, conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M, pH = 3,46

H em.	H _{corr.} com	Alt onda em.	Corriente dif. μ A	i _d /(H _{corr.}) ^{1/2}
40	38,20	2,30	1,84	0,300
35	33,20	2,25	1,80	0,315
30	28,20	2,15	1,72	0,327
25	23,20	1,80	1,44	0,302

TABLA XCIV

Alcohol etílico 25 %, conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend. lin Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
0,1	3,46	1,84	0,105	-1,254
0,5	3,50	1,68	0,069	-1,312
1	3,70	1,60	0,093	-1,348

TABLA XCV

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
3,14	0,16	-1,370
3,34	0,48	-1,270
3,42	0,52	-1,280
3,63	0,52	-1,300
3,80	0,52	-1,300

TABLA XCVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 25 %

Conc Th^{+4} moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt vs. E. C. S.
$1 \cdot 10^{-3}$	3,82	0,20	-1,345
$2 \cdot 10^{-3}$	3,72	0,36	-1,320
$3 \cdot 10^{-3}$	3,46	0,52	-1,300
$4 \cdot 10^{-3}$	3,64	0,62	-1,270
$5 \cdot 10^{-3}$	3,64	0,76	-1,300

Valor medio: $-1,307 \pm 0,037$

TABLA XCVII

Alcohol etílico 25 %, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

Conc. ClLi moles	pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
0,1	3,46	0,52	-1,300
0,5	3,50	0,58	-1,335
1	3,70	0,46	-1,385

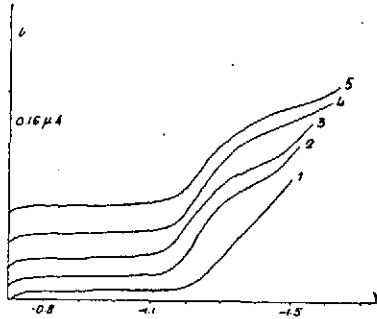


Fig 178 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 25%, conc Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, pH 1.5'14, 2)3'34, 3)3'42, 4)3'63, 5)3'80

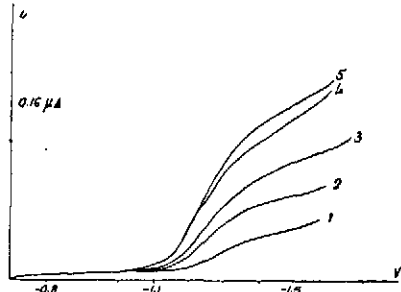


Fig 179 Polarogramas Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 25%, conc. Th^{+4} 1) 1, 2)2, 3)3, 4)4, 5) $5 \cdot 10^{-3}M$

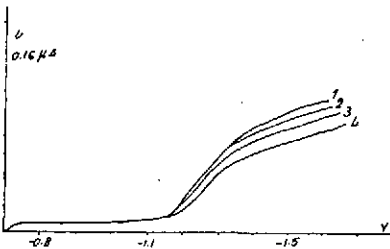


Fig 180 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 25%, pH = 3'46, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, altura de la columna de Hg 1)40, 2)35, 3)30, 4)25

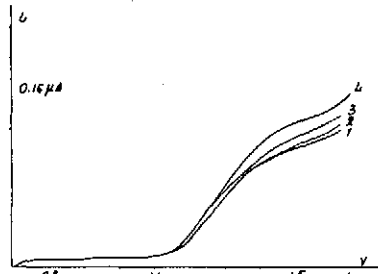


Fig 181 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 25%, pH = 3'46, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, temperatura 1)25, 2)30, 3)35, 4)40°C

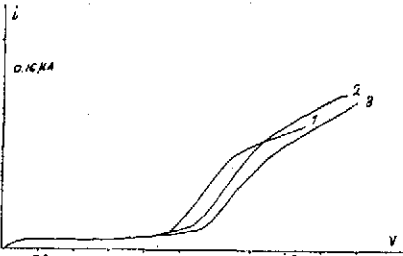


Fig 182 Polarogramas. Alcohol etílico 25%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, conc $ClLi$ 1) 0.1 , 2) 0.5 , 3) $1M$

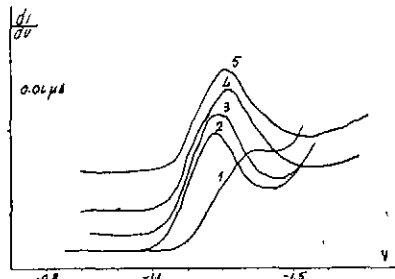


Fig 183 Polarograma Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 25%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, pH 1.5'14, 2)3'34, 3)3'42, 4)3'63, 5)3'80

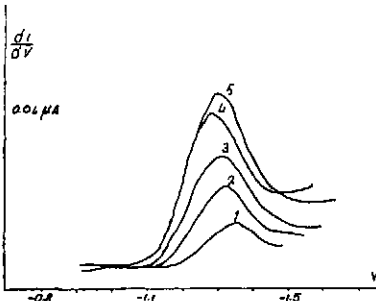


Fig. 184 Polarogramas. Disolución fondo $ClLi$ $0.1M$, alcohol etílico 25%, conc. Th^{+4} 1) 1, 2)2, 3)3, 4)4, 5) $5 \cdot 10^{-3}M$

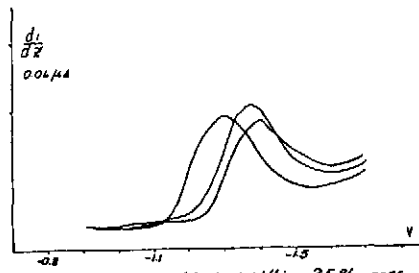


Fig. 185 Polarogramas. Alcohol etílico 25%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, conc $ClLi$ 1) 0.1 , 2) 0.5 , 3) $1M$



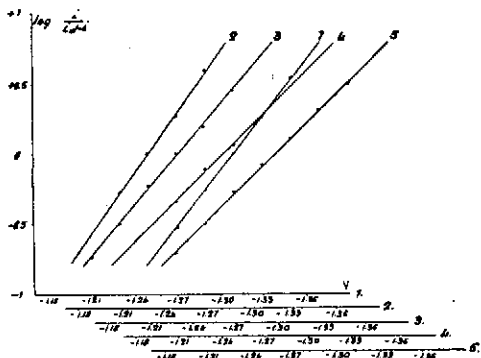


Fig. 186 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E. Distribución fondo C.L.I. 0.1 M, alcohol etílico 2.5 %, conc. Ti^{4+} $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 1) 3.14, 2) 3.34, 3) 3.42, 4) 3.63, 5) 3.80

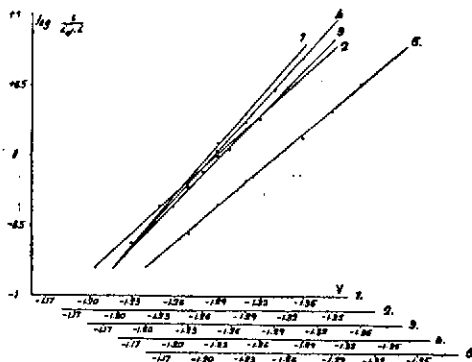


Fig. 187 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E. Distribución fondo C.L.I. 0.1 M, alcohol etílico 25 %, conc. Ti^{4+} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

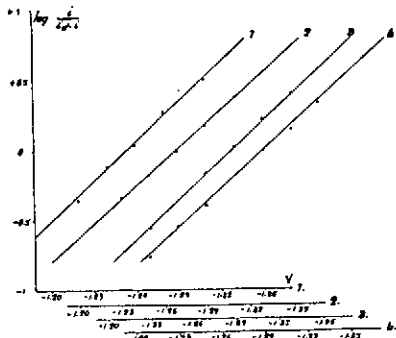


Fig. 188 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E. Distribución fondo C.L.I. 0.1 M, alcohol etílico 2.5 %, pH 3.46, conc. Ti^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperature 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40°C

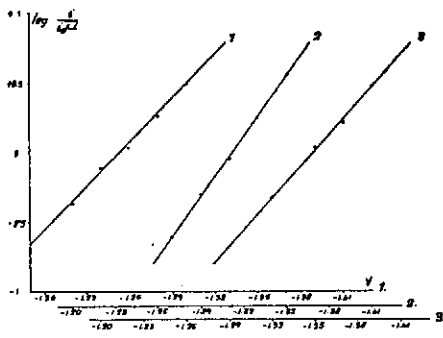


Fig. 189 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E. alcohol etílico 25 %, conc. Ti^{4+} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. C.L.I. 1) 0.1, 2) 0.3, 3) 1 M



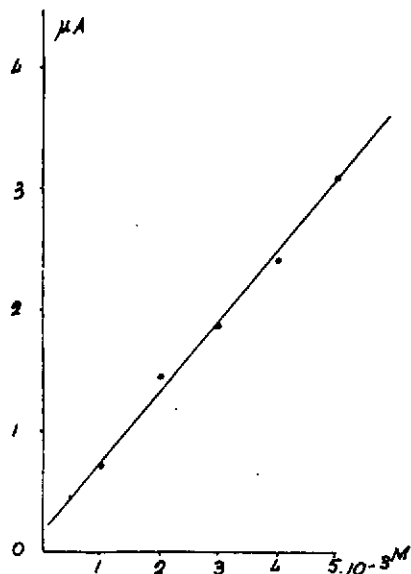


Fig 190 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Th^{+4} . Disolución fondo ClLi $0.1 M$, alcohol etílico 25%

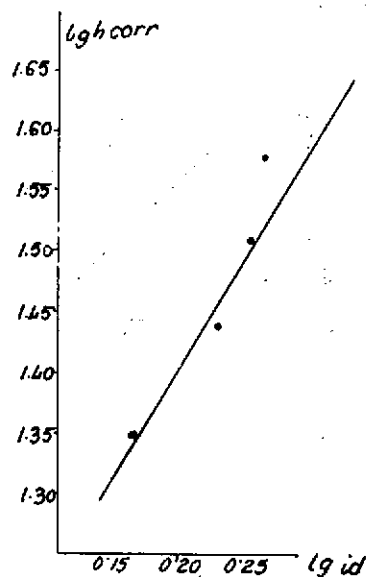


Fig. 191 Gráfica, $\log. h_{corr}$ frente a $\log. id$. Disolución fondo ClLi $0.1 M$ alcohol etílico 25% conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3} M$

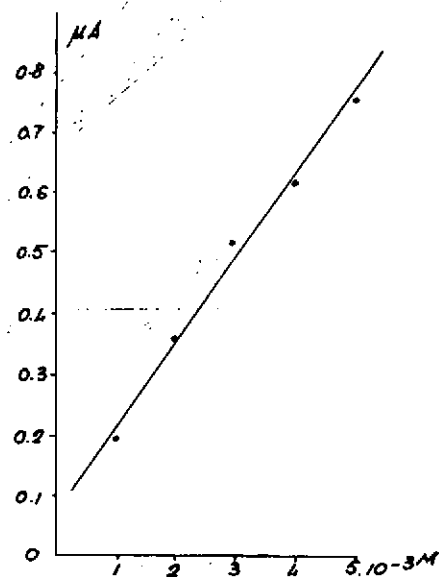


Fig 192 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Th^{+4} . Disolución fondo ClLi $0.1 M$, alcohol etílico 25%

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

En el rango de pH de 2,92 a 3,80 se observa un aumento de i_d hasta un valor de 3,56 y a 3,80 un descenso de i_d . Los valores de $E_{1/2}$ sufren variación con el pH y los valores de i_d/c frente a la concentración aumenta, presentando la misma anomalía que i_d (tabla XCVIII y figuras 199 y 201).

La corriente de difusión es aproximadamente proporcional con la concentración de Th. Los valores de $E_{1/2}$ se hacen más positivos hasta $3 \cdot 10^{-3}$ M y a partir de este valor de c se observa que se desliza hacia valores más negativos. Los valores de i_d/c aumentan y la pendiente de las gráficas E frente a $\log i/(i_d - i)$, varía desde 0,062 a 0,094. El valor de I ha sido calculado con un error del 7 % (tabla XCIX) y figs. 194, 202 y 205).

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es del 2,6 % por °C y los potenciales de semi-onda aumentan entre 25 y 30 °C y disminuyen a partir de este valor, la variación es aproximadamente de 2 mv. por °C (tabla C y figs. 196, 203). La gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i_d es de 0,46 (tabla CI, figs. 195 y 206).

Al aumentar la concentración de ClLi la altura de onda varía alternativamente y los $E_{1/2}$ también (tabla CII y figs. 197, 204).

Los resultados obtenidos en polarografía derivada se pueden observar en las tablas CIII, CIV y figs. 198, 199, 200 y 207).

TABLA XCVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$

pH	Corriente dif. μA	Pend. lin. Tomes, volt.	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S.	i_d/c	I
2,92	1,44	0,056	-1,290	0,480	0,282
3,30	1,60	0,062	-1,266	0,533	0,313
3,44	1,76	0,072	-1,277	0,587	0,345
3,56	1,84	0,086	-1,296	0,613	0,360
3,80	1,76	0,085	-1,306	0,583	0,345

TABLA XCIX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %

Conc. Th ⁺ moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend lin Tomes, volt	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.	i _d /e	I
1.10 ⁻³	3,84	0,56	0,062	-1,314	0,560	0,329
2.10 ⁻³	3,68	1,36	0,072	-1,299	0,680	0,400
3.10 ⁻³	3,46	1,76	0,075	-1,282	0,586	0,345
4.10 ⁻³	3,38	2,56	0,082	-1,304	0,640	0,376
5.10 ⁻³	3,44	3,36	0,094	-1,303	0,672	0,395
Valor medio:						-1,300 \pm 0,016 0,369 \pm 0,027

TABLA C

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Th⁺ 3.10⁻³ M

T °C	Corriente dif. μ A	Pend lin. Tomes, volt.	E _{1/2} volt. v s E. C. S.
25	1,76	0,075	-1,282
30	2,16	0,074	-1,303
35	2,16	0,078	-1,293
40	2,60	0,078	-1,290
(2,60/1,76) ^{1/15} - 1 = 0,026, Efecto de la temp. 2,6 % por °C			

TABLA CI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 50%, conc. Th⁺ 3.10⁻³ M, pH = 3,46

H cm.	H _{corr.} cm.	Alt. onda cm.	Corriente dif. μ A	i _d /(H _{corr.}) ^{1/2}
40	38,20	2,20	1,76	0,827
35	33,20	2,11	1,69	0,295
30	28,20	2,11	1,68	0,320
25	23,20	2,00	1,66	0,354

TABLA CII

Alcohol etílico 50 %, conc. Th⁺ 3.10⁻³ M

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend lin Tomes, volt.	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
0,1	3,46	1,76	0,075	-1,282
0,5	3,42	1,60	0,078	-1,376
1	3,68	1,80	0,114	-1,451

TABLA CIII

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Alt. onda μA	E_p volt vs. E. C. S.
2,92	0,36	-1,345
3,30	0,56	-1,340
3,44	0,56	-1,320
3,56	0,60	-1,350
3,80	0,60	-1,350

TABLA CIV

Disol. fondo CILi 0,1 M, alcohol etílico 50 %, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M

Conc. Th^{+4} moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
$1 \cdot 10^{-3}$	3,84	0,20	-1,335
$2 \cdot 10^{-3}$	3,68	0,48	-1,250
$3 \cdot 10^{-3}$	3,46	0,62	-1,320
$4 \cdot 10^{-3}$	3,38	0,76	-1,350
$5 \cdot 10^{-3}$	3,44	0,96	-1,350

Valor medio: $-1,321 \pm 0,050$

TABLA CV

Conc. CILi moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
0,1	3,46	0,60	-1,320
0,5	3,42	0,48	-1,420
1	3,68	0,42	-1,430

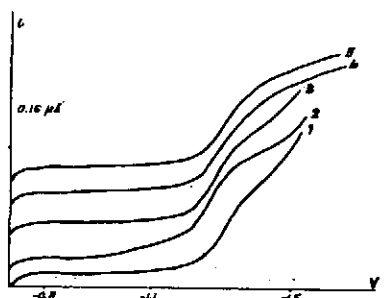


Fig. 193 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50% conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5}$ M, pH 1) 2.92 2) 3.30, 3) 3.44, 4) 3.56, 5) 3.80

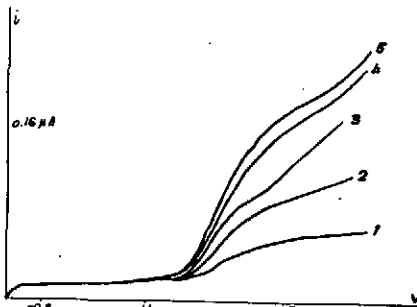


Fig. 194 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

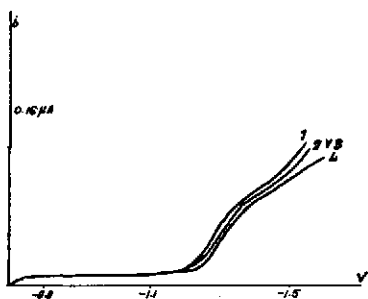


Fig. 195 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50%, pH = 5.46, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5}$ M, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25

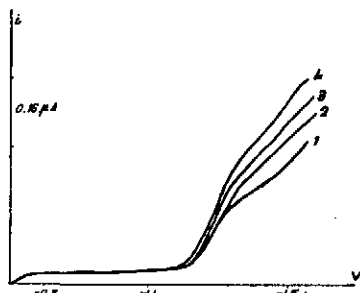


Fig. 196 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50%, pH = 3.46, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5}$ M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

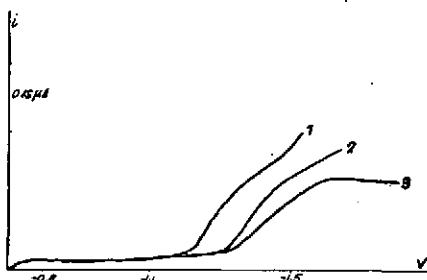


Fig. 197 Polarogramas. Alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5}$ M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M

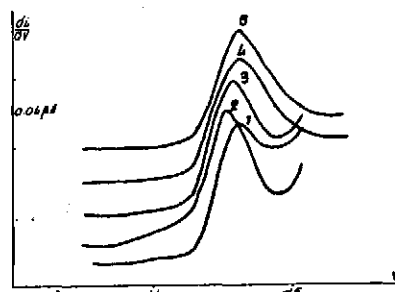


Fig. 198 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5}$ M, pH 1) 2.92, 2) 3.30, 3) 3.44, 4) 3.56, 5) 3.80

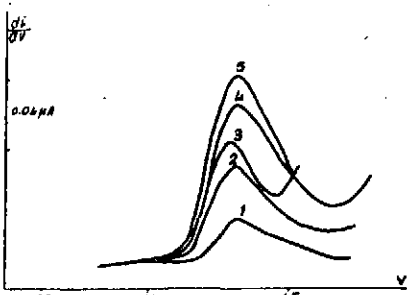


Fig. 199 Polarogramas. Disolución fondo Cl Li 0.1 M, alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

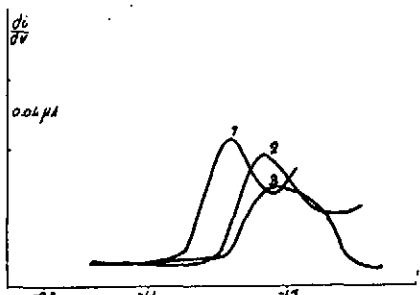


Fig. 200 Polarogramas. Alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-5}$ M, conc. Cl Li 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M



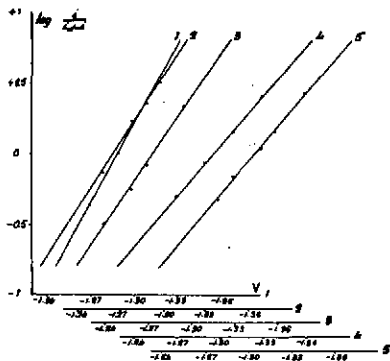


Fig. 201 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E . Disolución fondo $Cl Li 0.1M$, alcohol etílico 50%, conc. $Ti^{3+} 5 \cdot 10^{-3}M$, $pH 1.12^{92}$, 2.15^{30} , 3.15^{64} , 4.15^{95} , 5.15^{90}

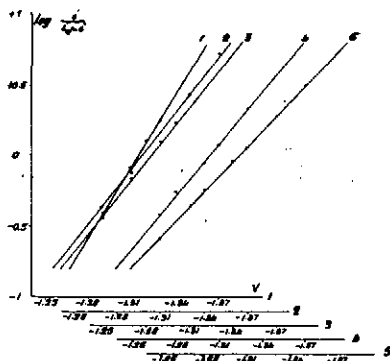


Fig. 202 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E . Disolución fondo $Cl Li 0.1M$, alcohol etílico 50%, conc. $Ti^{3+} 1.1, 2.12, 3.13, 4.14, 5.15 \cdot 10^{-3}M$

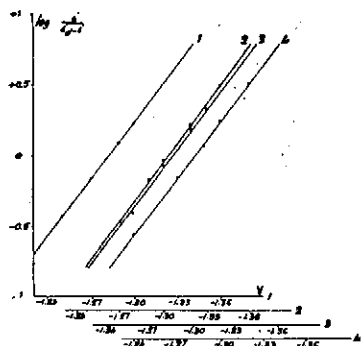


Fig. 203 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E . Disolución fondo $Cl Li 0.1M$, alcohol etílico 50%, $pH 2.46$ conc. $Ti^{3+} 5 \cdot 10^{-3}M$, $temperatura 1.25, 2.130, 3.15, 4.40^\circ C$

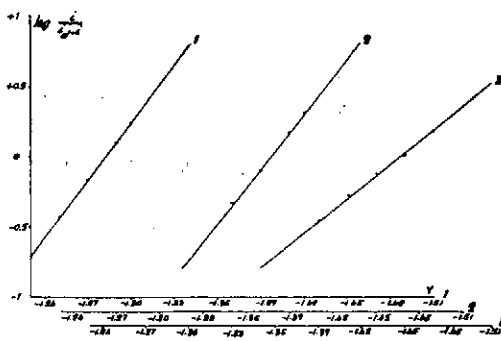


Fig. 204 Gráficas $\log I/I_0 - 1$ frente a E . Alcohol etílico 50%, conc. $Ti^{3+} 3 \cdot 10^{-3}M$, conc. $Cl Li 1.0.1, 2.10.1, 3.1M$



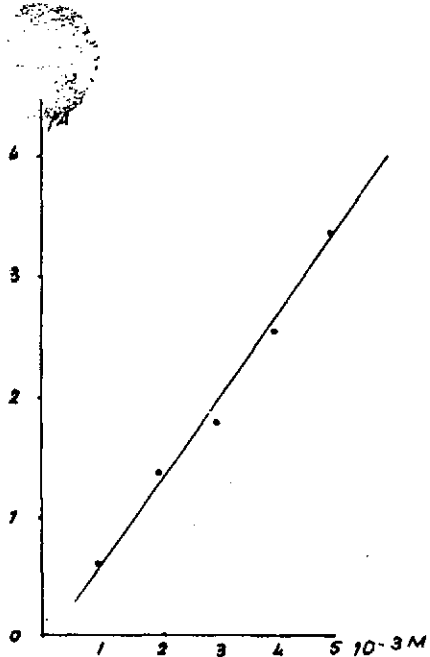


Fig. 205 Gráfico variación de la altura de onda con la concentración de Th^{+4} , Disolución fondo CILi 0'1M, alcohol etílico 50%

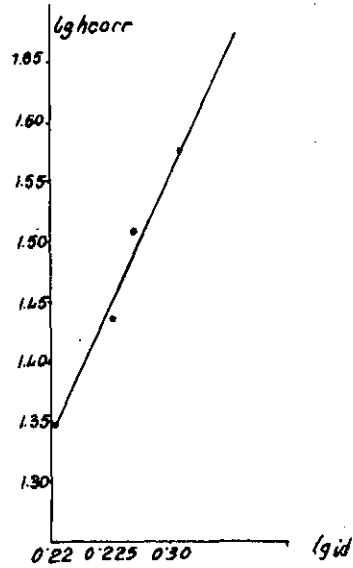


Fig. 206 Gráfico. $\log. h_{corr}$ frente a $\log. id$. Disolución fondo CILi 0'1M, alcohol etílico 50%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3} M$

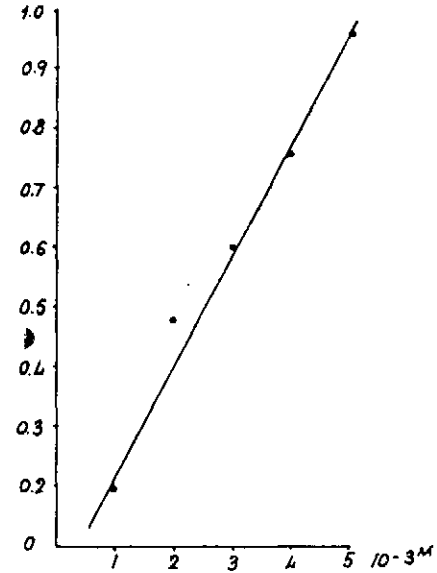


Fig. 207 Gráfico. Variación de la altura de pico con la concentración de Th^{+4} . Disolución fondo CILi 0'1M, alcohol etílico 50%

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

En el rango de pH estudiado (tabla XVI y figs. 208, 216), la altura de onda permanece constante al aumentar el pH, y para un pH 3,66 se observa una clara disminución de i_d . Los $E_{1/2}$ tienden a desplazarse hacia potenciales más negativos y los valores de i_d/c permanecen constantes entre un pH 3 a 3,60.

La corriente de difusión es proporcional a la concentración en el intervalo $2 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-3}$ M; dándonos un valor no lineal con el resto para $1 \cdot 10^{-3}$. Los valores de i_d/c permanecen prácticamente constantes entre 2 y $5 \cdot 10^{-3}$ M, siendo muy elevado para $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Las pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_0 - i)$, oscilan entre 0,050 para $1 \cdot 10^{-3}$ M y 0,058 para $5 \cdot 10^{-3}$ M. Los potenciales de semi-onda varían con la concentración, tendiendo a desplazarse a valores más positivos, pero muy próximos, y el valor de la constante de la corriente de difusión se ha calculado con un error del 2 % (tabla CVII y figs. 209, 217, 220).

El efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión es de 1,3 % por °C y los potenciales de semi-onda varían alternativamente, la variación es aproximadamente 2 mv. por °C (tabla CVIII, figs. 211 y 218).

La pendiente de la gráfica logaritmo de la altura efectiva de Hg frente a logaritmo de i es de 0,64 (tabla CIX y figs. 210 y 221).

Al variar la concentración de electrolito soporte (tabla CX y figs. 212, 219), el valor de i_d aumenta primero y disminuye después, y los $E_{1/2}$ tienden a aumentar también.

Los resultados obtenidos en polarografía derivada, varían con el pH, con la concentración de Th y con la concentración de electrolito soporte se pueden ver en las tablas CXI, CXII, CXIII y figs. 213, 214, 215 y 222).

TABLA CVI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Th^{++} $3 \cdot 10^{-3}$ M

pH	Corriente dif. μA	Pend lin Tomes, volt	$E_{1/2}$ volt. vs E. C. S	i_d/c	I
3,03	1,44	0,066	-1,326	0,480	0,265
3,20	1,44	0,050	-1,326	0,480	0,265
3,48	1,44	0,058	-1,330	0,480	0,265
3,60	1,44	0,078	-1,340	0,480	0,265
3,66	1,20	0,190	-1,340	0,373	0,265



TABLA CVII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 3,46 ± 0,06

Conc. Th ⁺⁴ moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend. lin. Tomes, volt	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.	i _d /c	I
1.10 ⁻³	3,52	0,72	0,050	-1,345	0,720	0,397
2.10 ⁻³	3,50	0,96	0,050	-1,329	0,480	0,265
3.10 ⁻³	3,48	1,44	0,058	-1,330	0,480	0,265
4.10 ⁻³	3,40	1,88	0,054	-1,318	0,470	0,259
5.10 ⁻³	3,40	2,44	0,058	-1,318	0,488	0,269

Valor medio: -1,328 ± 0,013 0,264 ± 0,005

TABLA CVIII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M, pH = 3,48

T °C	Corriente dif. μ A	Pend lin. Tomes, volt	E _{1/2} volt. vs. E. C. S.
25	1,44	0,054	-1,330
30	1,56	0,054	-1,322
35	1,72	0,062	-1,333
40	1,76	0,047	-1,322

(1,76/1,44)^{1/15} - 1 = 0,013, Efecto de la temp. 1,3 % por °C

TABLA CIX

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M, pH = 3,48

H em.	H _{corr.} em.	Alt. onda em.	Corriente dif. μ A	i _d /(H _{corr.}) ^{1/2}
40	38,19	1,8	1,44	0,234
35	33,19	1,7	1,36	0,251
30	28,19	1,3	1,14	0,273
25	23,19	1,2	0,96	0,301

TABLA CX

Alcohol etílico 75 %, conc. Th⁺⁴ 3.10⁻³ M, pH = 3,44 ± 0,08

Conc. ClLi moles	pH	Corriente dif. μ A	Pend. lin. Tomes, volt.	E _{1/2} volt vs. E. C. S.
0,1	3,48	1,44	0,058	-1,330
0,5	3,50	2,16	0,086	-1,442
1	3,35	2,08	0,060	-1,440

TABLA CXI

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, conc. Th^{+4} 3.10^{-3} M

pH	Alt. onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
3,03	0,24	-1,385
3,20	0,42	-1,375
3,48	0,44	-1,380
3,60	0,68	-1,390
3,66	0,56	-1,370

TABLA CXII

Disol. fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 75 %, pH = $3,46 \pm 0,06$

Conc. Th^{+4} moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
1.10^{-3}	3,52	0,10	-1,370
2.10^{-3}	3,50	0,28	-1,380
3.10^{-3}	3,48	0,44	-1,380
4.10^{-3}	3,40	0,54	-1,365
5.10^{-3}	3,40	0,66	-1,375
Valor medio:			-1,374 \pm 0,007

TABLA CXIII

Alcohol etílico 75 %, conc. Th^{+4} 3.10^{-3} M, pH = $3,44 \pm 0,08$

Conc ClLi moles	pH	Alt onda μA	E_p volt. vs. E. C. S.
0,1	3,48	0,44	-1,380
0,5	3,50	0,64	-1,420
1	3,35	0,84	-1,480

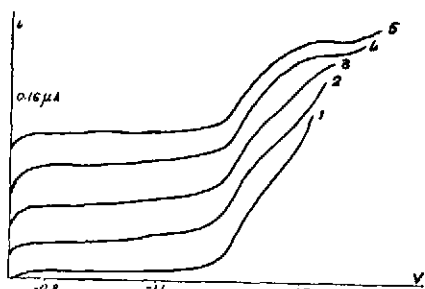


Fig 208 Polarogramas Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH 0'3'03, 2)3'20, 3)3'48, 4)3'60, 5)3'66

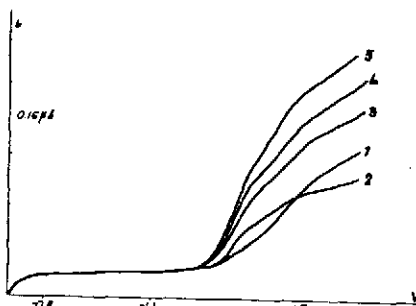


Fig 209 Polarogramas Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75%, pH = $3'46 \pm 0'06$, conc. Th^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

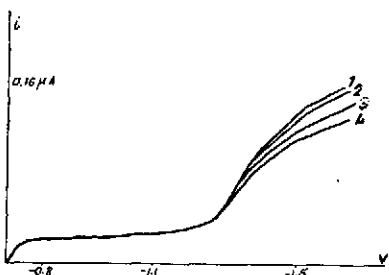


Fig 210 Polarogramas Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75%, pH = $3'48$, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, altura de la columna de Hg 1) 40, 2) 35, 3) 30, 4) 25

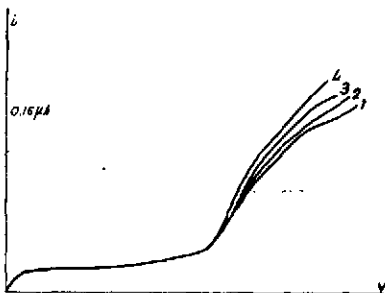


Fig 211 Polarogramas Disolución fondo Cl Li 0'1 M alcohol etílico 75%, pH = $3'48$, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 1) 25, 2) 30, 3) 35, 4) 40 °C

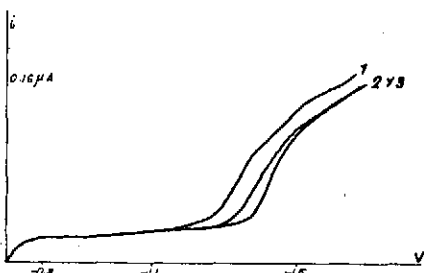


Fig 212 Polarogramas Alcohol etílico 75%, pH = $3'44 \pm 0'08$, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. Cl Li 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1 M

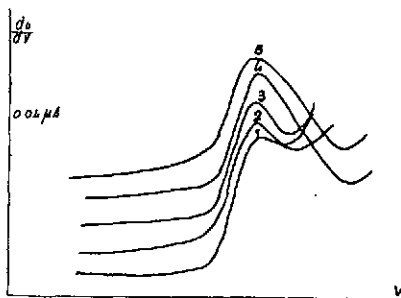


Fig 213 Polarogramas Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75%, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH 1) 3'03, 2) 3'20, 3) 3'48, 4) 3'60, 5) 3'66

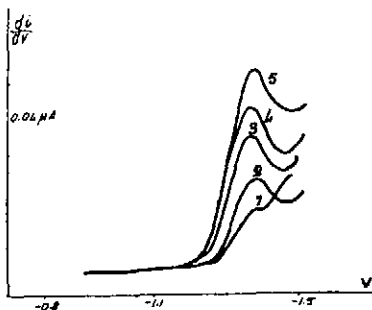


Fig 214 Polarogramas Disolución fondo Cl Li 0'1 M, alcohol etílico 75%, pH = $3'46 \pm 0'06$, conc. Th^{+4} 1) 1, 2) 2, 3) 3, 4) 4, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M

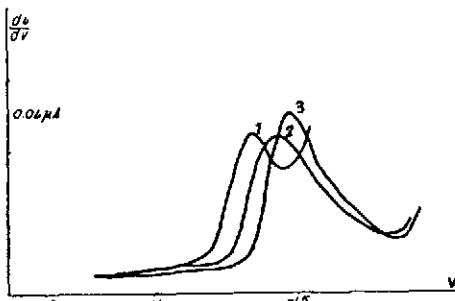


Fig 215 Polarogramas Alcohol etílico 75%, $3'44 \pm 0'08$, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. Cl Li 1) 0'1, 2) 0'5, 3) 1 M



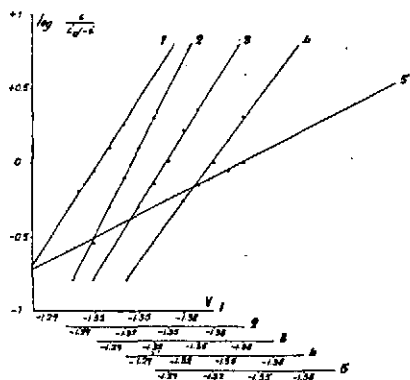


Fig. 216 Gráficas $\log \frac{i}{i_{\infty} - i}$ frente a E. Disolución fondo CIL 0.1 M, alcohol etílico 75 %, conc. 75°C $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 1.3103, 2.1329, 3.1348, 4.1350, 5.1355

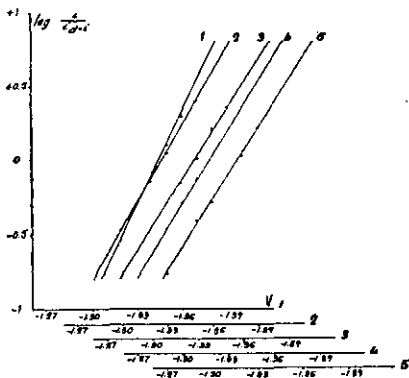


Fig. 217 Gráficas $\log \frac{i}{i_{\infty} - i}$ frente a E. Disolución fondo CIL 0.1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 3.45 ± 0.05, conc. 74°C $1 \cdot 1$, 2)2, 3)3, 4)4, 5)5 10^{-3} M

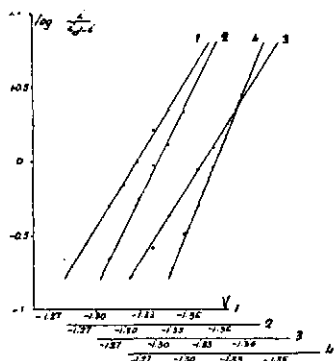


Fig. 218 Gráficas $\log \frac{i}{i_{\infty} - i}$ frente a E. Disolución fondo CIL 0.1 M, alcohol etílico 75 %, pH = 3.48, conc. 74°C $3 \cdot 10^{-3}$ M, temperatura 1)2.5, 2)3.0, 3)3.5, 4)4.0°C

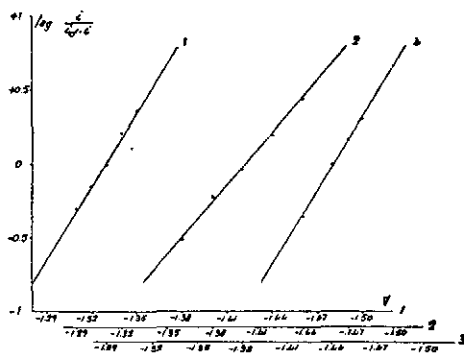


Fig. 219 Gráficas $\log \frac{i}{i_{\infty} - i}$ frente a E. Alcohol etílico 75 %, pH = 3.48 ± 0.05, 74°C $3 \cdot 10^{-3}$ M, conc. CIL 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 M



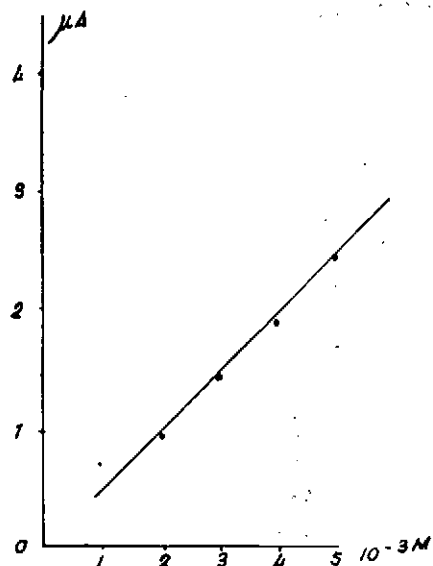


Fig. 220 Gráfica. Variación de la altura de onda con la concentración de Th^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ $0.1 M$, alcohol etílico 75%

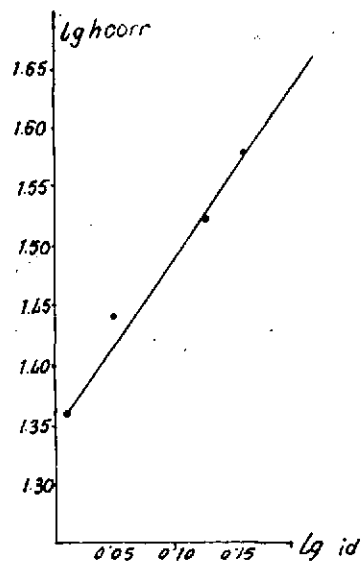


Fig. 221 Gráfica. $\log h_{corr}$ frente a $\log id$. Disolución fondo $ClLi$ $0.1 M$, alcohol etílico 75%, conc. Th^{4+} $3 \cdot 10^{-3} M$

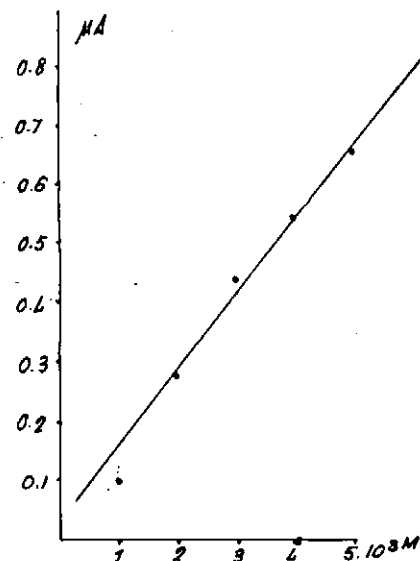


Fig. 222 Gráfica. Variación de la altura de pico con la concentración de Th^{4+} . Disolución fondo $ClLi$ $0.1 M$, alcohol etílico 75%

MICROCULOMBIMETRIA

Debido a que los elementos estudiados se reducen en el electrodo de gotas de mercurio de forma irreversible, generalmente, nosotros hemos utilizado para la determinación del número de electrones que intervienen en la reducción, la microculombimetría.

Se han utilizado dos técnicas microculombimétricas. La de Gilbert y Rideal ya descrita en anteriores trabajos y la de Harry B. Mark, Jr. Ellis M. Smith y Charles N. Reillei, descrita en la parte general de este trabajo.

La célula utilizada en cada una de las técnicas aplicadas se puede observar en la fig. 6.

Para el Ti, Zr, Hf, hemos encontrado, por ambas técnicas, resultados que varían de 0,85 a 1,1 para el Ti; de 0,71 a 1,05 para el Zr; y de 0,71 a 1,03 para el Hf (tablas CXIV a CXXV y figs. 224, 225 y 226).

Para el Th hemos encontrado, por ambas técnicas, valores que oscilan de 0,3 a 0,4 electrones (tablas CXXVI a CXIX y fig. 223).

TABLA CXIV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, $\text{pH} = 1,42$ (inicial), concentración de $\text{Ti}^{+4} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ M. Potencial constante = - 1,200 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	10,02	1,00087	1,04
1.980	8,16	0,91169	1,04
4.000	7,08	0,85003	1,04

TABLA CXV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 1,50 (inicial), concentración de $Ti^{+4} = 3 \cdot 10^{-3}$. Potencial constante = - 1,200 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	6,72	0,82737	0,9
1.980	5,22	0,71757	0,9
3.880	4,56	0,65896	0,9

TABLA CXVI

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 1,44 (inicial), concentración de $Ti^{+4} = 3,75 \cdot 10^{-3}$ M. Potencial constante = - 1,200 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	8,34	0,92117	1,1
2.040	6,81	0,83506	1,1
4.000	6,30	0,79934	1,1

TABLA CXVII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5 %

Conc. Ti^{+4} moles	Tiempo electr. segundos	I μA	N.º e ⁻
$4,5 \cdot 10^{-3}$	4.029	9,2	0,85
$4,5 \cdot 10^{-3}$	4.082	9,2	0,85
$3,10^{-3}$	3.924	9,2	1,1
$3,75 \cdot 10^{-3}$	3.991	9,2	1,0

TABLA CXVIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 2,60 (inicial), concentración de $Zr^{+4} = 2 \cdot 10^{-3}$ M. Potencial constante = 1,800 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt de onda μA	Logaritmo Alt de onda	N.º e ⁻
0	22,44	1,35105	1,05
980	18,24	1,26102	1,05
2.000	9,42	0,97405	1,05

TABLA CXIX

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 2,54 (inicial), concentración de $Zr^{+4} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Potencial constante = -1,800 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	30,6	1,48572	1,03
720	20,6	1,31387	1,03
1.740	13,2	1,12057	1,03

TABLA CXX

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 2,80 (inicial), concentración de $Zr^{+4} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M. Potencial constante = -1,800 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	17,64	1,24650	0,81
900	10,80	1,03342	0,81
1.800	6,12	0,78675	0,81

TABLA CXXI

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%

Conc. Zr^{+4} moles	Tiempo electr. segundos	I μA	N.º e ⁻
$3 \cdot 10^{-3}$	3.252	20	0,94
$3 \cdot 10^{-3}$	1.611	11,7	0,73
$2 \cdot 10^{-3}$	1.888	9,3	0,70
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2.125	9,4	0,71

TABLA CXXII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 2,68 (inicial), concentración de $Hf^{+4} = 2 \cdot 10^{-3}$ M. Potencial constante = -1,800 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	24,84	1,39515	1,03
720	16,80	1,22531	1,03
1.740	18,68	1,02857	1,03

TABLA CXXIII

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 3,00 (inicial), concentración de $\text{Hf}^{+4} = 1.10^{-3}$ M. Potencial constante = - 1,800 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	5,36	0,72916	0,5
720	3,48	0,54158	0,5
1.620	2,16	0,33445	0,5

TABLA CXXIV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%, pH = 2,74 (inicial), concentración de $\text{Hf}^{+4} = 1,5.10^{-3}$ M. Potencial constante = - 1,800 v.
Volumen de disolución utilizado 0,25 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	16,68	1,22220	0,94
840	10,26	1,01115	0,94
1.680	7,44	0,87157	0,94

TABLA CXXV

Disolución fondo ClLi 0,1 M, alcohol etílico 5%

Conc. Hf^{+4} moles	Tiempo electr. segundos	I μA	N.º e ⁻
2.10^{-3}	2.039	11,7	0,75
$2,5.10^{-3}$	2.400	11,5	0,84
1.10^{-3}	1.549	11,6	1,03
3.10^{-3}	2.372	19,5	0,55

TABLA CXXVI

Disolución fondo ClLi 0,1 M, pH=3,66 (inicial), concentración de $\text{Th}^{+4}=3.10^{-3}$ M. Potencial constante = - 1,400 v. Volumen de disolución utilizado 0,5 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	2,38	0,37658	0,4
1.800	2,30	0,36097	0,4
3.600	2,04	0,31648	0,4

TABLA CXXVII

Disolución fondo CILi 0,1 M, pH=3,58 (inicial), concentración de $\text{Th}^{+4}=4.10^{-3}$ M.
Potencial constante = - 1,400 v. Volumen de disolución utilizado 0,3 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	3,32	0,52114	0,35
1.800	2,87	0,45788	0,35
3.600	2,49	0,39620	0,35

TABLA CXXVIII

Disolución fondo CILi 0,1 M, pH=3,60 (inicial), concentración de $\text{Th}^{+4}=2.10^{-3}$ M.
Potencial constante = - 1,400 v. Volumen de disolución utilizado 0,3 cc.

Tiempo electr. segundos	Alt. de onda μA	Logaritmo Alt. de onda	N.º e ⁻
0	1,39	0,14302	0,32
1.800	1,26	0,10037	0,32
3.600	1,15	0,06070	0,32

TABLA CXXIX

Disolución fondo CILi 0,1 M

Conc. Th^{+4} moles	Tiempo electr. segundos	I μA	N.º e ⁻
2.10^{-3}	3.005	3,7	0,4
3.10^{-3}	3.797	3,7	0,4
3.10^{-3}	3.343	3,7	0,32
4.10^{-3}	4.015	3,7	0,3

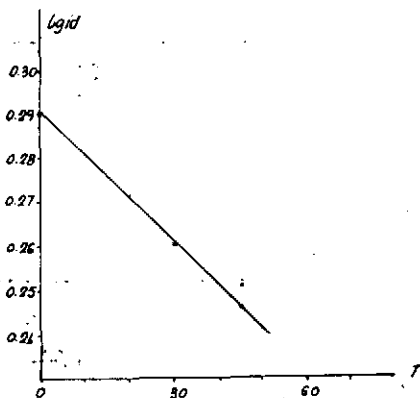


Fig. 223 Gráfico. log. i_d frente a tiempo de electrolysis. Disolución fondo ClLi 0.1M, conc. Th^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, pH=3.66

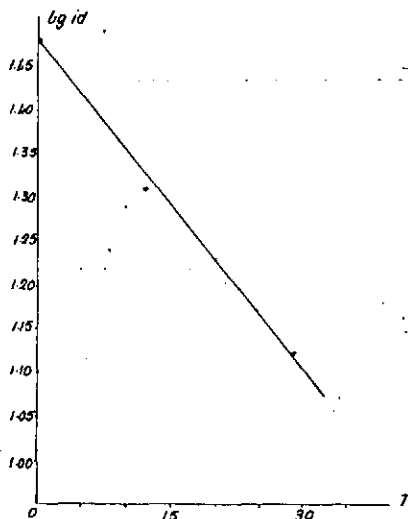


Fig. 224 Gráfico. log. i_d frente a tiempo de electrolysis. Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 5%, conc. Zr^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, pH=2.50

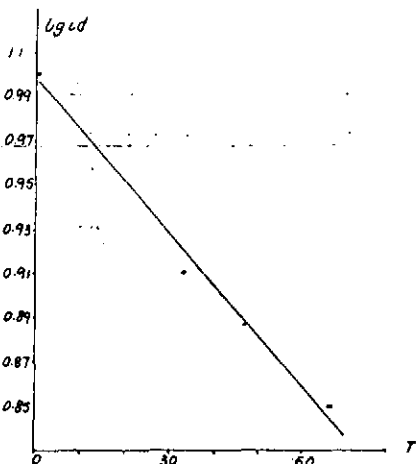


Fig. 225 Gráfico. log. i_d frente a tiempo de electrolysis. Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 5%, conc. Ti^{+4} $4.53 \cdot 10^{-3}M$, pH=1.42

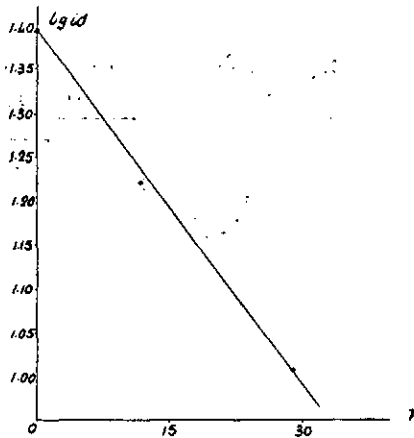


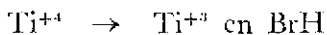
Fig. 226 Gráfico. log. i_d frente a tiempo de electrolysis. Disolución fondo ClLi 0.1M, alcohol etílico 5%, conc. Hf^{+4} $3 \cdot 10^{-3}M$, pH=2.68



DISCUSION

RESUMEN DEL ESTADO ACTUAL

Como ya se ha visto en las páginas correspondientes a los antecedentes históricos, estos elementos han sido estudiados por diversos autores. El titanio fue estudiado, primeramente, en medio ácido (21), (22) y (23), y se encontró un proceso irreversible en ácido clorhídrico pero que acompañado con ácidos orgánicos se transformaba en un proceso reversible. Un estudio más detallado en ácido clorhídrico ha sido realizado en una serie de trabajos por A. G. Stromberg y A. T. Kartushinskaya (34) y (35), los cuales también estudian el sistema:



En ácido sulfúrico (24) y (25) encontraron una sola onda de reducción, pero otros autores, Gierst y Lienard (27), en el mismo medio, encontraron dos ondas. Este proceso ha sido estudiado también en medio ácido sulfúrico por G. M. Habashy (33) y las ondas que obtiene las atribuye a los sulfatos complejos hidratados. También se ha estudiado en los ácidos fosfórico y pirofosfórico (28) y (29). Los autores suponen un proceso de reducción en que interviene un electrón basándose en la pendiente de la gráfica E frente a $\log i/(i_d - i)$ y que se trata de un proceso reversible.

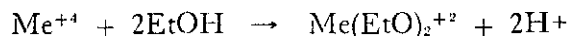
El titanio ha sido estudiado junto con el Zr y Hf por Gutman y Scherber (31) en etilen diamina anhidra los dos primeros y los tres en un trabajo posterior en dimetil sulfóxido. En el primer trabajo aportan los resultados obtenidos para titanio y zirconio, encontrando que se reducen de forma irreversible y los potenciales de semi-onda obtenidos son de $-1,55$ v para el Ti y $-0,15$ v para el Zr. En dimetil sulfóxido encuentran una onda de reducción para Ti y Zr y dos etapas de reducción para el Hf.

P. G. Desideri y F. Pantani (32), estudian el Ti y Zr en metanol absoluto y metanol-agua. Para el Ti encuentran dos ondas, la primera que se reduce reversiblemente y la segunda irreversiblemente, ambas son regidas por difusión; igual conclusión obtienen para el Zr el cual según concluyen se reduce de forma irreversible y el proceso lo rige la difusión. Por electrolisis a potencial controlado encuentran un electrón para la primera onda de Ti y 1,3 electrones para la segunda. En el caso del Zr encuentran de 1,2 a 1,5 electrones. Laubengayer y Eaton (41) encontró para disoluciones de Cl_2ZrO en ClK 0,1 M una onda de reducción muy próxima a la del hidrógeno, la cual fue separada por Cozzi (42) mediante azul de metileno. En el mismo trabajo, este autor, estudia el Th encontrando que tiene un comportamiento parecido al del Zr, diferenciándose en que el potencial de semi-onda depende del pH, de la concentración y de la temperatura. J. Stradins y L. Liepina (44) e I. A. Korshunov y N. I. Malyngina (45) han estudiado el comportamiento polarográfico del Zr y suponen que la onda se debe a la evolución del H^+ procedente del acuocomplejo. J. Masek (48) estudiando el efecto despolarizante del Zr y Th llega a la misma conclusión que los anteriores investigadores.

T. P. Sarma y S. V. Raghava Rao (50) encuentran dos ondas para el Cl_4Th en ClLi a $-1,6\text{ v}$ y $-1,78\text{ v}$. vs. E.C.S. Kapoor y Agrawal (51) y Faraone y D'amore (52) estudian el $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ en distintos soportes electroíticos.

RESULTADOS OBTENIDOS POR NOSOTROS

Dada la dificultad que nos presenta la preparación de disoluciones en medio acuoso, especialmente el Ti debido a su fuerte hidrólisis, hemos preparado las disoluciones de Cl_4Ti y oxiclóruros de Zr y Hf en alcohol etílico absoluto, observándose en todos ellos la formación de un precipitado lechoso que se redisolvió al poco tiempo, probablemente debido a la reacción de estos compuestos con el alcohol y posterior redisolución con el ClH formado según la reacción:



Como podemos observar de este comentario, al pasar del grupo III al IV del S.P., la hidrólisis que prácticamente se eliminaba en el caso de los lantánidos en alcohol etílico, permanece en estos elementos estudiados en el presente trabajo, ya que presenta liberación de ClH en alcohol absoluto y los rangos de pH permisibles para su estudio son más ácidos.

Hemos tratado estos elementos en mezclas hidroalcohólicas al 5, 25, 50 y 75 % de alcohol etílico, habiéndose encontrado para todos ellos una sola onda polarográfica y mediante el efecto de la temperatura sobre i_d , variación en la altura de onda con la reserva de Hg, y los valores de i_d/c al variar el pH o la concentración, podemos ver que se trata de procesos regidos generalmente por difusión, pero al aumentar la concentración de EtOH al Ti se aparta de la difusión y sin embargo el Hf se aproxima más a los procesos de difusión. Mediante los valores de las pendientes de las gráficas E frente a $\log i/(i_d-i)$, y las variaciones que se observan en los valores del potencial de semi-onda al variar la concentración y la temperatura se observa que:

- 1) El carácter reversible de las ondas de Ti se desplaza hacia la irreversibilidad al aumentar la concentración de EtOH.
- 2) El proceso de reducción del Zr corresponde a un proceso irreversible.
- 3) El Hf se reduce irreversiblemente.
- 4) El Th se reduce irreversiblemente pero a un 75 % de alcohol etílico se aproxima a la reversibilidad.

En el comportamiento del Ti en el E.G.M. se observa que los potenciales de semi-onda se hacen más positivos y las alturas de onda más pequeñas al aumentar la concentración de EtOH, produciéndose un salto de potencial de semi-onda desde un valor $-0,759$ a $-0,485$ v vs. E.C.S. al pasar de un 50 a un 75 % de EtOH. Las variaciones de potencial de semi-onda con la concentración de EtOH entre 5 y 50 % de alcohol son las normales, desplazándose el potencial a valores menos negativos pero próximos. Al aumentar la concentración de electrolito soporte, se observa un aumento de la corriente de difusión, tal vez, debido a la formación de complejos con los iones Cl^- y por ello un impedimento de la hidrólisis.

En el caso del Zr se observa que al aumentar la concentración de Zr los pH se hacen más ácidos, lo que hace suponer una evolución del H^+ al diluir el compuesto de Zr en agua. El control de pH al estudiar distintas concentraciones se hace prácticamente imposible.

El Hf presenta un comportamiento muy parecido en disolución al del Zr, al variar su concentración. Los potenciales de semi-onda se hacen menos negativos al aumentar la concentración de alcohol etílico y las alturas de onda disminuyen sensiblemente. Como en los otros elementos estudiados la altura de onda crece al aumentar la reserva de mercurio y disminuye al aumentar la concentración de electrolito soporte.

El Cl_4Th , que se estudia en medio acuoso, y también como los anteriores elementos, en mezclas hidroalcohólicas, se puede hacer un estudio variando la concentración de Th permaneciendo prácticamente constante

el pH. Al igual que nos ocurría con el Ti, se observa que los potenciales de semi onda en lugar de desplazarse hacia potenciales menos negativos al aumentar la concentración de EtOH lo hacen hacia valores más negativos.

El Th nos ha acusado una post-onda posterior a la onda del H^+ que desaparecía al subir el pH, y también en medio alcohólico. De nuestros resultados deducimos que el complejo de acuatorio formado permanece estable en un pequeño entorno de pH, en el cual la altura de onda es proporcional a la concentración, en contraposición con la suposición de J. Mašek (48) según el cual dicha altura variaba con el pH.

Del estudio microculombimétrico realizado por las dos técnicas citadas, se deduce que los procesos de reducción de los iones estudiados implican un electrón para Ti, Zr y Hf y de 0,3 a 0,4 para el Th. Considerando que el proceso de reducción de Ti responde a un cambio de valencia de Ti^{+4} a Ti^{+3} y para el Zr y Hf suponemos que la reducción se debe al H^+ y no al elemento en cuestión, estando en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores (25) y (32).

Los valores aparentemente anormales obtenidos para el torio se podrían explicar suponiendo que la onda obtenida no es propia de Th, sino a los iones hidrógeno del acuo-complejo, y por ello al potencial o corriente a que se somete la electrolisis, no se reducen todos los iones hidrógeno que deberían llegar al electrodo, si estuviéramos situados en la corriente de difusión de una onda de H^+ verdadera.

El estudio en polarografía derivada, nos corrobora que en el rango que hemos estudiado estos elementos, sólo se obtiene una onda de reducción, y al mismo tiempo resulta igual de útil que la polarografía ordinaria para uso analítico.

CONCLUSIONES

1) Se ha realizado un estudio de los elementos del grupo IV, Ti (IV), Zr(IV), Hf(IV) y Th(IV) en medio acuoso e hidro-alcohólico al 5, 25, 50 y 75 %. Se utiliza como electrolito soporte $\text{C}(\text{Li})$ 0,1 M y también 0,5 M y 1 M.

2) Para los cuatro iones en estudio, Ti^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} y Th^{+4} , se ha encontrado en cada caso, una sola onda polarográfica.

3) Las curvas están bien definidas y la altura de onda es proporcional a la concentración en todos los casos.

4) Se ha realizado un estudio de la onda polarográfica de cada uno de estos elementos y se ha encontrado que las ondas de todos estos elementos son generalmente procesos regidos por difusión. Se observa que al aumentar la concentración de alcohol etílico las ondas de titanio se apartan de un proceso regido por difusión y, sin embargo, las ondas de hafnio se aproximan más a la difusión. Se ha encontrado que:

a) El titanio, que tiene carácter reversible, se desplaza sensiblemente hacia la irreversibilidad al aumentar la concentración de alcohol etílico.

b) Los procesos de reducción del Zr y Hf son totalmente irreversibles.

c) El Th que presenta carácter irreversible, al contrario que el Ti, al aumentar la concentración de EtOH se hace más reversible.

5) En el estudio microcoulombimétrico realizado, se ha hallado que en el proceso de reducción de los iones Ti^{+4} , Zr^{+4} y Hf^{+4} interviene un electrón, y para el Th^{+4} se obtienen de 0,3 a 0,4 electrones.

6) Se ha realizado un estudio con polarografía derivada de los iones Ti, Zr, Hf, y Th, en medio acuoso e hidro-alcohólico al 5, 25, 50 y 75 % de alcohol etílico, utilizando como electrolito soporte $\text{C}(\text{Li})$ 0,1 M, 0,5 M y 1 M.

7) Las curvas están muy bien definidas y las alturas de pico son proporcionales a la concentración del elemento en estudio.

8) Los resultados polarográficos de interés analítico son:

Disol. fondo	pH	$E_{1/2}$ volt. vs. E. C. S	Pend lin Tomes, volt:	I	E_p volt. vs. E. C. S.
<u>TITANIO</u>					
ClLi 0,1 M EtOH 5%	1,44	-0,786	0,120	1,231	-0,812
ClLi 0,5 M EtOH 5%	1,42	-0,840	0,140	—	-0,875
ClLi 1 M EtOH 5%	1,32	-0,845	0,151	—	-0,880
ClLi 0,1 M EtOH 25%	1,44	-0,792	0,128	1,011	-0,830
ClLi 0,5 M EtOH 25%	1,44	-0,824	0,151	—	-0,860
ClLi 1 M EtOH 25%	1,36	-0,833	0,140	—	-0,865
ClLi 0,1 M EtOH 50%	1,52	0,759	0,136	0,842	-0,826
ClLi 0,5 M EtOH 50%	1,50	-0,760	0,183	—	-0,835
ClLi 1 M EtOH 50%	1,38	-0,788	0,165	—	-0,845
ClLi 0,1 M EtOH 75%	1,46	-0,485	0,111	0,664	-0,527
ClLi 0,5 M EtOH 75%	1,42	-0,452	0,100	—	-0,500
ClLi 1 M EtOH 75%	1,36	-0,419	0,093	—	-0,470
<u>ZIRCONIO</u>					
ClLi 0,1 M EtOH 5%	2,44	-1,578	0,088	7,207	-1,610
ClLi 0,5 M EtOH 5%	2,38	-1,582	0,079	—	-1,620

CiLi 1 M EtOH 5%	2,36	-1,580	0,075	—	-1,625
CiLi 0,1 M EtOH 25%	2,50	-1,580	0,102	6,890	-1,620
CiLi 0,5 M EtOH 25%	2,34	-1,564	0,081	—	-1,610
CiLi 1 M EtOH 25%	2,26	-1,554	0,083	—	-1,600
CiLi 0,1 M EtOH 50%	2,68	-1,562	0,097	4,906	-1,610
CiLi 0,5 M EtOH 50%	2,44	-1,548	0,094	—	-1,600
CiLi 1 M EtOH 50%	2,34	-1,552	0,093	—	-1,600
CiLi 0,1 M EtOH 75%	2,88	-1,546	0,108	3,153	-1,580
CiLi 0,5 M EtOH 75%	2,76	-1,530	0,109	—	-1,565
CiLi 1 M EtOH 75%	2,63	-1,486	0,085	—	-1,525

H A F N I O

CiLi 0,1 M EtOH 5%	2,52	-1,590	0,094	7,868	-1,650
CiLi 0,5 M EtOH 5%	2,42	-1,584	0,086	—	-1,630
CiLi 1 M EtOH 5%	2,40	-1,584	0,088	—	-1,635
CiLi 0,1 M EtOH 25%	2,54	-1,606	0,098	6,351	-1,630
CiLi 0,5 M EtOH 25%	2,42	-1,571	0,098	—	-1,610
CiLi 1 M EtOH 25%	2,34	-1,576	0,112	—	-1,610
CiLi 0,1 M EtOH 50%	2,60	-1,575	0,103	5,088	-1,630

C-370

Antonio Pujante García

CiLi 0,5 M EtOH 50%	2,60	- 1,567	0,109	—	-1,615
CiLi 1 M EtOH 50%	2,58	- 1,560	0,104	—	- 1,600
CiLi 0,1 M EtOH 75%	2,92	- 1,548	0,127	3,093	- 1,600
CiLi 0,5 M EtOH 75%	2,82	- 1,530	0,113	—	- 1,575
CiLi 1 M EtOH 75%	2,70	- 1,491	0,100	—	- 1,530
<u>T O R I O</u>					
CiLi 0.1 M	3,63	- 1,183	0,117	0,421	- 1,240
CiLi 0,5 M	3,66	- 1,300	0,114	—	- 1,350
CiLi 1 M	3,50	- 1,302	0,111	—	- 1,375
CiLi 0,1 M EtOH 25%	3,65	- 1,258	0,100	0,379	- 1,307
CiLi 0,5 M EtOH 25%	3,50	- 1,312	0,069	—	- 1,355
CiLi 1 M EtOH 25%	3,70	- 1,348	0,093	—	- 1,385
CiLi 0,1 M EtOH 50%	3,46	- 1,282	0,075	0,345	- 1,320
CiLi 0,5 M EtOH 50%	3,42	- 1,376	0,078	—	- 1,420
CiLi 1 M EtOH 50%	3,68	- 1,451	0,114	—	- 1,430
CiLi 0,1 M EtOH 75%	3,46	- 1,328	0,054	0,264	- 1,374
CiLi 0,5 M EtOH 75%	3,50	- 1,442	0,086	—	- 1,420
CiLi 1 M EtOH 75%	3,35	- 1,440	0,060	—	- 1,480



BIBLIOGRAFIA

- (1) ILKOVIC, D.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 6, 498 (1934).
- (2) STRELOW, H. y VON STAKELBERG, M.; *Z. Electrochem.*, 54, 51 (1950).
- (3) LINGANE J. y LOVERIDGE, B. A.; *J. Am. Chem. Soc.* 72, 438 (1950).
- (4) SERNA, A., RODRIGUEZ, A. y SANCHO, J.; *Anales de la Real Sociedad Española de Fis. y Quím.* Serie B, tomo LVII (B) (1961).
- (5) HEYROVSKY, J. y ILKOVIC, D.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 7, 198 (1935).
- (6) HEYROVSKY, J.; *Analyst.* 72, 229 (1947); *Ancl. Chim. Acta*, 2, 537 (1948).
- (7) BARENDRECHT, E.; *Anal. Chim. Acta*, 15, 484 (1956).
- (8) AIREY L. y SMALES, A. A.; *Analyst.* 75, 287 (1950).
- (9) HEYROVSKY, J.; *Chem. Listy.* 43, 149 (1949).
- (10) LEVEQUE M. P. y ROTH, F.; *J. Chim. Phys.* 46, 480 (1949).
- (11) VOGEL, J. y RIHA, J.; *J. Chim. Phys.* 47, 5 (1950).
- (12) RIHA, J.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 16, 479 (1951).
- (13) LINGANE, J. J. y WILLIAMS, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 790 (1952).
- (14) PAULIK, J. y PROSZT, J.; *Magyar Kém. Folyóirat*, 62, 220, (1956).
- (15) GILBERT, G. A. y RIDEAL, E. K.; *Trans. Faraday Soc.* 47, 396 (1951).
- (16) SANCHO, J. y ALMAGRO, V.; *Anales de la Real Sociedad Española de Fis. y Quím.* Serie B, tomo LVI (B), 2, 115-122 (1960).
- (17) ALMAGRO, J., ALMAGRO, V. y SANCHO, J.; *Anales de la Real Sociedad Española de Fis. y Quím.* Serie B, tomo LVIII (B) 6, 459-68 (1962).
- (18) MEITES, L. BOGANS, S. L., PETER, E. y STURTEVANT, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1.584 (1951).
- (19) VRIES, T. DE y KROON, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 2484 (1953).
- (20) MARK, H. B., JR. SMITH, E. M. y REHLEI, C. N.; *J. Electroanal. Chem.* 3, 98-111 (1962).
- (21) ZELTER, S.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 4, 319 (1932).
- (22) STRUBL, R.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 10, 475 (1938).
- (23) PECSOK, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1.304 (1951).
- (24) KRYLOV, E. I. KOLEVATOVA, V. S. y SAMARIN, V. A.; (*S. M. Kirov Ural Polytech. Inst. Sverdlovsk*) *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 98, 593-5 (1954).
- (25) KRYLOV, E. I. y KOLEVATOVA, V. S. (*S. M. Kirov Ural Polytech. Inst. Sverdlovsk*) *Zhur. Anal. Khim.*; 11, 144-8 (1956).
- (26) NESTOROVICH, V. N. y KOVALENKO, P. N.; *Nauch. Trudy Novochoerkassk. Polytech. Inst. Im. S. Ordzhonikidze*, 27, 33-47 (1956).
- (27) GIERST, L. y LIENARD, G. (Univ. de Bruselas) *Ricerca Sci.* 27, suppl. A. Polarografía, 3, 53-6 (1957).
- (28) KURBATOV, D. I.; *Izvest. Sibir Otdel, Akad. Nauk. S. S. S. R.* 10, 35-9 (1958).
- (29) KURBATOV, D. I. y SKORVINA, S. S.; (Inst. Chem. Sverdlovsk) *Zh. Analit. Kim.* 17, 711-17 (1962).
- (30) BEEVERS, J. R. y BREYER, B.; (Univ. Sydey) *J. Electroanal. Chem.* 1, 39-43 (1959).
- (31) GUTMAN, I. V. y SCHOBER, G.; (Tech. Hochschule, Viena) *Monast. Chem.* 88, 206-15 (1957); *Z. Anal. Chem.* 171, 339-43 (1959).
- (32) DESIDERI, P. G. y PANTANI, F.; (Univ. de Florencia) *Ricerca Sci.*, 30, 2.000-8 (1960).
- (33) HABASHY G. M.; (Czech. Acad. Sci., Praga) *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, 306, 312-16 (1960); *J. Chem. U. A. R.*, 4, (2), 169-77 (1961).



- (34) STORMBERG, A. G. y KARTUSHINSKAYA, A. I.; (Polytech. Inst.; Tomsk), *Zhur. Fis. Khim.*, 34, 1.684-9 (1960); 35, 1.058-63 (1961); *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 11, 88-97 (1961); *Teoriya Praktika Polyarograficheskogo Analiza, Akad. Nauk. Moldavsk. S. S. S. R.*; *Materialy Pervogo Vses. Soveshch.* 341-7 (1962).
- (35) KARTUSHINSKAYA, A. I. y STORMBERG, A. G.; (Polytech. Inst., Tomsk.) *Zh. Neorgan. Khim.*, 7, 291-7 (1962).
- (36) SZARVAS, P. y GERGELY, A. (Kossuth Lajos Tud. Egyetem Szervetlen és Analitikai-Kémiai Intezete, Debrecen, Hung) *Magyar Kémi Folyóirat*, 66, 61-66 (1960).
- (37) SUBRAMAN, P. R., SHETTY, P. S. y GUPTA, J. (Natl. Chem. Lab. Poona, India) *Anal. Chim. Acta*, 26, 179-84 (1962).
- (38) KAPSOVA, I. N.; *Fiz. Khim. Rasplaven. Solei i Shbakov Akad. Nauk. S. S. S. R. Ural'sk Filial, Inst. Elektrokhim.*, Tr. Uses. Soveshch., Sverdlovsk 469-73 (1960) (Publ. 1962).
- (39) DELIMARSKII, YU. K. y KAPTOVA, T. N.; *Zhur. Neorg. Kim.* 3, 2.751-6 (1958).
- (40) LINGANE, J. J. y KENNEDY, J. H. (Harvard Univ.) *Anal. Chim. Acta*, 15, 294 (1956).
- (41) LAUBENGAYER, A. W. y EATON, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2.704 (1940).
- (42) Cozzi, D.; *Proc. Inter. Congr. Pure and Applied Chem* (Londres) 11, 57-58 (1947).
- (43) Cozzi, D. y VIVARELLI, S. (Univ. de Florencia) *Rend. Soc. mineralog. ital.* 10, 359-68 (1953).
- (44) STRADIUS, J. y LIEPINA, L.; *Latvijos PSR Zinatnu Akad. Vestis*, 9, 97-103 (1958).
- (45) KORSHUNOV, I. A. y MALYNGINA, N. I.; (Labachevskii State Univ. Gorki) *Zhur. Neorg. Khim.* 4, 1.077-80 (1959).
- (46) OLVER, J. W. y ROSS, J. W., JR.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, (12) 1.515-19 (1963).
- (47) DESERA, M. A. y HUME, D. N.; *Anal. Chem.*, 25, 983-84 (1953).
- (48) MASEK, J. (Polarograf. ústav CSAV, Praga) *Chem. Listy*, 52, 7-15 (1958); *Z. Physik. Chem. (Leipzig) Sonderheft*, julio, 1958, 108-18; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 24, 159-69 (1959).
- (49) KUAN PAN, PENG-YOUNG SUN y WEN-KUEI WONGK *J. Chinese Chem. Soc.* (Taiwan) 8, 298-306 (1961).
- (50) SARMA, T. P. y RAGHAVA RAO S. V.; *Current. Sci.* (India), 27, 167-68 (1958).
- (51) KAPOOR, R. C. y AGRAWAL, O. P.; *Proc. Natl. Acad. Sci., India Sect. A*, 29, 273-6 (1960); *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, 3, 185-7 (1960).
- (52) FARAONE, G. y D'AMORE, G.; *Ann. Chim.*, 46, 508-16 (1956).
- (53) FARAONE, G. y TROZZI, M.; *Atti. Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Nat.*, 7, 233-44 (1961).
- (54) KOMAREK, K.; *Proc. Int. Polar. Congr.* I, Praga, 605-18 (1951).
- (55) GRAHAM, R. P. C. y LARABEE, G. B.; *Analyst*, 82, 415-22 (1957).
- (56) ZHANGOV, S. I., ZYKOV, V. I. y KALISH, T. V.; *Trudy Chetvertogo Soveshchaniyapo Elektroklimii, Moscú*, 164-9 (1956) (Publ. 1959).

