

Estudio oscilopolarográfico del ión Mn (II) en el electrodo de gotas

POR EL

DR. JOAQUIN ECHEVERRIA BENGOA

INTRODUCCIÓN

Constituye el objeto de este trabajo el estudio de unas condiciones favorables para la reversibilidad oscilográfica del proceso de descarga del ión Mn^{+2} , a fin de facilitar su determinación cualitativa, a partir de su «potencial de máxima simetría» determinado exactamente, de acuerdo con la técnica empleada en nuestro laboratorio.

Para ello hemos sometido a estudio las diversas condiciones en que puede realizarse este proceso electroquímico en el electrodo de gotas, tales como: disoluciones fondo, concentración de Mn^{+2} , características de la «ondulación» superpuesta al potencial de continua, características del capilar, efectos de la temperatura, etc.

Para conseguir el mayor número de datos y poder aclarar con mayor facilidad los fenómenos que ocurren en el equilibrio electroquímico en estudio, se efectuaron simultáneamente registros operando sólo con potenciales de continua, en las condiciones polarográficas ordinarias (polarogramas, y con potenciales «ondulados» y «semiondulados», según técnicas que describiremos, (oscilogramas y curvas de campana).

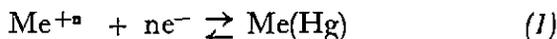
Con este trabajo se amplía y detalla el conocimiento del proceso total $Mn^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Mn (Hg)$ en el electrodo de gotas de mercurio.



PARTE TEÓRICA

I.—La onda polarográfica

El proceso que ocurre en un electrodo de gotas al alcanzarse un potencial adecuado para el depósito de determinados iones, es:



En Polarografía se hace depender la reacción electródica de la velocidad de difusión de los iones hacia la gota de mercurio, es decir, se admite que el fenómeno de difusión es el que controla o rige todo el proceso. Si la reacción (1) ocurre *reversiblemente* y es *muy rápida*, comparada con la difusión iónica la polarización del electrodo, se deberá a los cambios de concentración en la interfase y su potencial vendrá expresado por:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}(\text{Hg})}^0}{a_{\text{Me}^{+n}}^0} \quad (2)$$

siendo E_0 el potencial tipo de la amalgama medido frente a un electrodo de referencia; $a_{\text{Me}^{+n}}^0$, la actividad de los iones en la capa de disolución inmediata al electrodo, y $a_{\text{Me}(\text{Hg})}^0$ la actividad de los átomos amalgamados en la superficie.

Si se reemplazan las actividades por las concentraciones, y llamamos f_c y f_a , a los correspondientes factores o coeficientes de actividad tendremos

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a}{f_c} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}(\text{Hg})]^0}{[\text{Me}^{+n}]^0} \quad (3)$$

Para relacionar ahora el potencial del electrodo con la intensidad de la corriente al irse modificando el equilibrio (1), HEYROVSKY e ILKOVIC postularon la existencia de una proporcionalidad entre la velocidad de difusión y el salto de concentración que se establece entre la interfase agotada y el seno o interior de la disolución. Según esto:

$$i = k_c ([\text{Me}^{+n}] - [\text{Me}^{+n}]) \quad (4)$$

siendo $[\text{Me}^{+n}]$ la concentración iónica en el interior de la disolución y k_c una constante de proporcionalidad, que de acuerdo con la ecuación de ILKOVIC para la corriente de difusión viene dada por:

$$k_c = 607 \cdot n \cdot D_c^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (5)$$

Al aumentar el potencial del electrodo se llega a un estado en el cual $[Me^{+n}]^0$ es prácticamente despreciable; la velocidad de difusión alcanza su valor límite y la intensidad de la corriente alcanza un valor constante, i_d , o corriente límite de difusión

$$i_d = k_c [Me^{+n}] \quad (6)$$

combinando (4) y (6) resulta la siguiente relación:

$$[Me^{+n}]^0 = \frac{i_d - i}{k_c} \quad (7)$$

Por otra parte, la concentración de la amalgama formada es proporcional con la intensidad de corriente:

$$i = K_a [Me(Hg)]^0 \text{ o } [Me(Hg)]^0 = \frac{i}{k_a} \quad (8)$$

siendo k_a una constante análoga a k_c correspondiente a una corriente anódica y que sólo difiere de ella en el coeficiente de difusión D_c , que es en este caso D_a .

La sustitución de (7) y (8) en (3) da:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a \cdot k_c}{f_c \cdot k_a} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (9)$$

El potencial para el cual $i = \frac{1}{2} i_d$, es llamado potencial de onda media y viene dado por:

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a \cdot k_c}{f_c \cdot k_a} \text{ o } E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a}{f_c} \left(\frac{D_c}{D_a} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Reemplazando en (9) y cambiando de logaritmos y dando valores ($T = 25^\circ$)

$$E = E_{1/2} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (11)$$

II.—Criterios de reversibilidad

El análisis de la ecuación (11) de una onda polarográfica, muestra que si se representa E en función de $\log i/i_d - i$ han de obtenerse líneas rectas de pendiente $-0,0591/n$ que cortarían al eje de potenciales en $E_{1/2}$. TOMES (1) fué el primero en comprobar esta relación estudiando las ondas polarográficas, $E = (i)$, de varios iones metálicos. El análisis de las «líneas de Tomes» puede servir, admitiendo la reversibilidad de un proceso, para determinar «n» (número de electrones implicados en la

reacción electródica) y, por otra parte, si «n» es conocido, para juzgar sobre la naturaleza más o menos reversible del proceso considerado a partir de la aproximación de las pendientes encontradas con las calculadas.

Además de este criterio de las «líneas de Tomes», se recurre en Polarografía ordinaria al análisis de las corrientes de difusión para juzgar el comportamiento reversible de procesos en estudio, refiriendo los resultados obtenidos a los previstos aplicando la ecuación de ILKOVIC.

III.—Polarografía oscilográfica

Los trabajos casi simultáneos de MÜLLER y colbs. (2) y de MATHESON y NICHOLS (3) en el año 1938 aplicando el Oscilógrafo de rayos catódicos como aparato de registro polarográfico, marcan una fase de adelanto por describir nuevas técnicas y métodos valiosos para el conocimiento de los procesos electródicos.

En los trabajos iniciales y posteriores (4) aparece como característica de estas técnicas la aplicación al electrodo de potenciales que cambian rápidamente, siendo este hecho el que permite llegar a conocer numerosas cuestiones relacionadas con la cinética de las electrorreacciones (constantes de velocidad, reversibilidades, etapas intermedias, influencia de la interfase, etc.).

Las ecuaciones, tipo ILKOVIC, obtenidas por algunos autores (5) para la corriente de difusión en estas condiciones han servido indirectamente como criterio de reversibilidad por el grado de desviación observado en los casos sometidos a estudio. Así RANGLES (6) ha encontrado, concretamente, que el ión Mn^{+2} presenta divergencias apreciables de su ecuación fundada en procesos reversibles.

Técnica de HEYROVSKY (7)

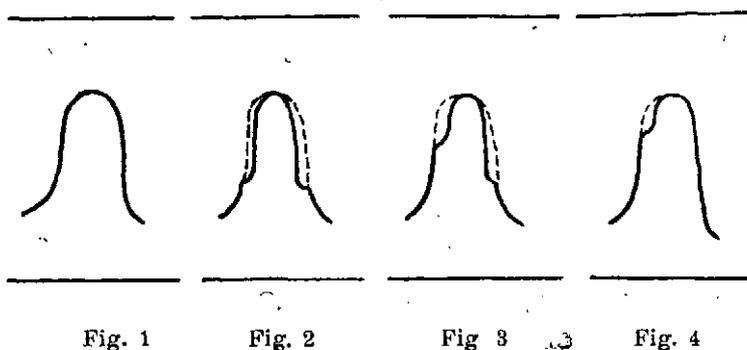
Consideramos aisladamente la técnica de este autor por ser la orientada casi de modo exclusivo a dilucidar qué procesos ocurren reversiblemente y tipos de desviaciones de la reversibilidad.

Consiste en aplicar al electrodo de gotas (también ha empleado el de vena) un barrido senoidal de 50 c. p. s. y amplitud 1 V que superpuesto a una tensión continua de -1 V hace variar el potencial del electrodo desde 0 a -2 V. y de -2 a 0 V, cincuenta veces por segundo. Las variaciones que experimenta el curso del potencial en el tiempo son registradas oscilográficamente. La tensión creada entre ambos electrodos se lleva a las placas verticales y se desplaza en el eje horizontal con una base lineal de barrido de la misma frecuencia. En estas condiciones aparece en la

pantalla del oscilógrafo una figura que corresponde a la curva potencial-tiempo.

El cambio periódico de la tensión hace que el electrodo se vea sometido a impulsos crecientes, desde 0 a -2 V, que determinan una semionda «catódica» en la figura, seguidos de impulsos decrecientes, desde -2 a 0 V, que determinan una rama decreciente o semionda «anódica» (fig. 1.^a).

En el caso de que ocurra un proceso despolarizante dentro de ese intervalo de potenciales, se produce una caída de tensión al pasar por el potencial de reducción o el de oxidación que origina un escalón en la rama catódica o en la anódica, o en ambas a la vez.



Por medio de estos escalones en las curvas V-t se puede saber cuando un proceso ocurre reversiblemente, parcialmente reversible o totalmente irreversible. En los primeros aparecen escalones catódicos o anódicos a un mismo potencial (fig. 2.^a), en los parcialmente irreversibles ambos escalones están distanciados (fig. 3.^a), y en los totalmente irreversibles no aparece el escalón anódico. (fig. 4.^a).

Mediante esta técnica ha mostrado HEYROVSKY el comportamiento irreversible del ión Mn^{+2} en las disoluciones fondo usuales a excepción de las de cianuros en las cuales ambos escalones catódico y anódico aparecen a un mismo potencial. Esta excepción la interpreta el autor por la existencia del cianuro manganoso siendo la reversibilidad debida al proceso intermedio $Mn(II) \rightleftharpoons Mn(I)$, cuyo potencial es más positivo que el del proceso de electro-depósito $Mn(II) \rightleftharpoons Mn$. Con este resultado apoya su punto de vista de asignar la reversibilidad oscilográfica a aquellos procesos en que sólo interviene un electrón.

Con la misma técnica descrita por HEYROVSKY ha realizado Mlle. M. BOURRELIÉ (8) un estudio algo más detallado de los complejos del Mn (II) en disoluciones del cianuro y de amoníaco. Sus resultados muestran la formación instantánea del complejo amoniacal resultando más

lenta la formación del complejo cianurado, que en cambio posee una estabilidad mayor.

Es curioso citar que al referirse a estos trabajos oscilográficos relacionados con el Mn (II) se indique en la obra *Polarography* de KOLTHOFF y LINGANE segunda edición 1952, que los resultados de ambos autores coinciden en señalar la existencia de un proceso irreversible, siendo precisamente lo notable el hecho de la reversibilidad observada en complejo cianuro.

Técnica con potenciales ondulados

Otra técnica valiosa para este tipo de estudios es la empleada en el laboratorio de Química-Física de la Universidad de Murcia, cuyo detalle puede ser examinado en los trabajos publicados por el profesor SANCHO GÓMEZ y sus colaboradores (9), (10), (11), (12), (13) y (14), al operar con un pequeño voltaje de alterna superpuesto al de continua. Las figuras que se obtienen, en la pantalla del oscilógrafo, al sincronizar los ciclos de alterna con una base de tiempos senoidal, son cerradas, tipo Lissajous. Cuando se opera fuera del potencial que modifica el equilibrio de un proceso electroquímico las figuras son del tipo que se representa en la figura 5.^a

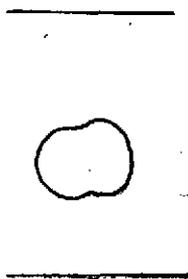


Fig. 5

Al modificar el potencial de continua con el cursor del potenciómetro se desplaza la ondulación superpuesta y cuando comienza a alcanzarse un potencial de reducción se produce una deformación en dicha figura (fig. 6.^a); siguiendo, su deformación, se hace máxima en el momento de alcanzar el potencial de onda media (fig. 7.^a), al alejarse de este potencial se invierte la deformación (fig. 8.^a) hasta que por continuar el desplazamiento del potenciómetro la curva vuelve a tomar de nuevo la forma de la disolución fondo (fig. 5.^a).

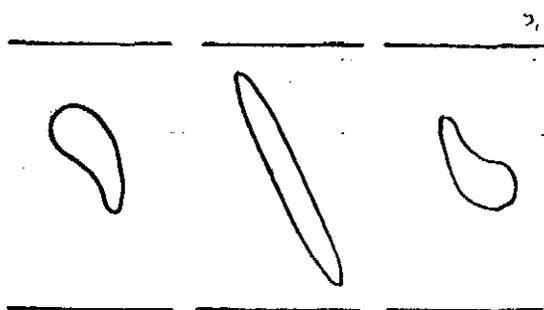


Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Las curvas representadas (figs. 6.^a, 7.^a y 8.^a) pertenecen al ión Cd^{+2} apreciándose que la curva del potencial de onda media es perfectamente simétrica, la cual observada en la pantalla del oscilógrafo permite determinar exactamente el momento en que nos hallamos en dicho potencial, ya que los más pequeños desplazamientos en uno u otro lado de él acentúan el pico superior o inferior redondeando el otro.

Un comportamiento semejante lo tienen los iones Sn^{+2} , Pb^{+2} Tl^{+} , etc.

Las figuras 9.^a, 10.^a y 11.^a corresponden a los mismos procesos en el caso del ión Mn^{+2} en disolución fondo de ClK 0,1 M, que como dijimos es irreversible; puede apreciarse que la curva obtenida en su potencial de onda media (fig. 10.^a) no es simétrica, y si es cierto que en este momento se produce la mayor deflexión vertical, este valor no puede ser determinado perfectamente sobre la pantalla del oscilógrafo, motivo por el cual es difícil la medida del potencial de onda media de los iones irreversibles.

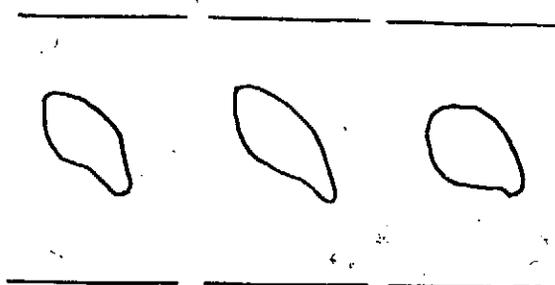


Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Idénticas son las figuras del Zn^{+2} en ciertas disoluciones fondo, IO_3^- , etc.

Estudiando el ión H^{+} se obtienen las figuras 12.^a, 13.^a y 14.^a que pre-

sentan la característica de que por no existir casi el proceso anódico da, en él, la figura de la disolución fondo (fig. 14).

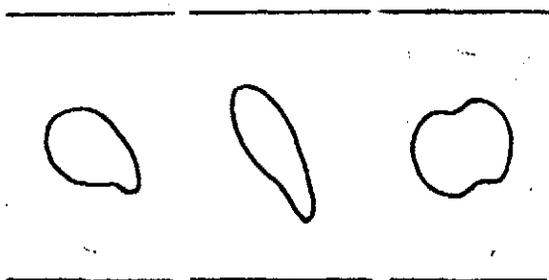


Fig. 12

Fig. 13

Fig. 14

Con esta técnica podemos averiguar lo siguiente:

- El ión que se encuentra en la disolución, ya que cada uno tiene su potencial característico, el cual hallamos por medio del potenciómetro.
- Si éste es reversible, parcialmente irreversible o totalmente irreversible.

Vemos por tanto el interés de la técnica en el análisis cualitativo al permitir determinar por el potencial correspondiente a la máxima simetría de las figuras oscilográficas la presencia de los iones que las originan. Queda, en cambio, algo limitada la técnica con aquellos iones cuyo depósito es irreversible a causa de la asimetría de sus figuras en el potencial de onda media. La solución al problema consiste en encontrar para estos iones unas condiciones adecuadas que favorezcan su descarga de modo reversible.

En unión con el estudio de las figuras y sus modificaciones sobre la pantalla, al variar el potencial de continua, se ha visto en este Laboratorio el interés de representar los valores de la componente de alterna—medidos en voltímetro a válvula—en función del potencial aplicado, es decir, una especie de «polarograma de alterna» o curva $I \sim_{\max} = f(V)$. La forma de estos polarogramas es la de «curvas de campana», tanto las obtenidas al actuar toda la onda superpuesta como al eliminar en ella, uno u otro semiciclo.

En estos procesos totalmente reversibles las curvas de campana obtenidas con los semiciclos aisladamente están desplazadas en el eje de potenciales, pero son superponibles prácticamente. El apartamiento de estas condiciones viene relacionado con la existencia de una mayor o menor irreversibilidad en el proceso estudiado. Los iones que se descargan irreversiblemente dan al actuar el semiciclo positivo (el que desplaza

a valores más positivos en potenciales de continua) una curva más baja que la obtenida al actuar el semiciclo negativo.

IV.—Polarografía ordinaria con el ión Mn (II)

Comienzan los estudios polarográficos del Mn^{+2} por medio de J. BREZINA que lo estudia en disolución fondo de NH_4OH 1 M y $CINH_4$ 1 N y encuentra su potencial de onda media en $-1,45$ voltios (15); se estudia con mayor detalle durante los años 1926-27 por HEYROVSKY, DOLEJSEK y DRUCE, ampliando con ello su estudio (16).

A partir de este año casi todos los trabajos publicados sobre el Mn^{+2} son dedicados a estudiarlo en aleaciones con otros metales, así J. PRAJLER lo estudia simultáneamente con Zn, Ni y Co (17). La sensibilidad del método analítico induce a E. HAMAMOTO a emplearlo para investigaciones biológicas (18). Para estudiarlo en aleaciones de Al, Zn, Pb y Mn en Mg, GULL emplea un procedimiento que publica en 1937 (19).

En 1939 E. T. VERDIER publica unos trabajos en los que estudia con detalle este ión y llega a la conclusión que la mejor disolución fondo para analizarlo en presencia de Cu, Cr, Zn y Fe es el CNK; observa, como en disolución fondo de tartrato produce una onda anódica en $-0,4$ voltios y otra catódica en $-1,7$ voltios y da una interpretación del paso del ión por valencias $+2$, $+3$, $+4$ y 0 , debido a oxidaciones y reducciones; determina también la oscilación del potencial de onda media con el cambio de tiempo de goteo y por último halla, que en medio CNK, se obtienen dos ondas una en $-1,33$ y otra en $-1,8$ voltios (20).

Este mismo año M. VORISKOVA (21) trabajando en disolución de NH_4OH 1 M y $CINH_4$ 1 M con gelatina al 0,005 % determina su potencial de onda media en $-1,65$ voltios; S. P. SHAIKIND (22) da el procedimiento para determinar pequeñas cantidades de Cu, Zn, Cd, Ni y Mn en aleaciones de Pb; estudios semejantes realiza HEYROVSKY (23) para determinar Cu, Cd, Ni, Zn y Mn en el caso de que sus concentraciones sean semejantes.

Yu. S. LYALIKOV (24) publica un trabajo para analizar este ión en aceros y escorias empleando solución fondo de $SCNNH_4$.

Con disolución fondo de pirofosfato estudia la formación de complejos y su oxidación y reducción I. M. KOLTHOFF y J. I. WATTERS (25), empleando piridina para separar el Fe, Cr, Va, Ce y Mn.

A. G. HYBINETTE (26) estudia los compuestos del Mn, Zn, Co y Ni.

M. SPALENKA (27) da normas para el análisis de aleaciones de Mn en Al y Zn y emplea el sulfato de monometilparamidofenol para evitar la oxidación que forma el Mn en medio cianuro.

- R_3 =resistencia fija de 1.000 ohms, protectora de los potenciómetros P_1 y P_2 .
 P_1 y P_2 =potenciómetros, divisores de la tensión de barrido de alterna.
 T_1 =transformador con entrada simétrica para un oscilador de baja frecuencia.
 S_3 y S_4 =diodos de germanio tipo IN56 y G53 (Sylvania).
 C_m =conmutador de cinco posiciones.
 D =rectificador doble diodo tipo 6H6 (filamento a 6 V C. C.)
 C =célula polarográfica.
 R_4 =resistencia de 400 ohms para lecturas de diferencia de potencial con tomas fraccionadas.
 G =galvanómetro.
 P_3 =potenciómetro de diseño especial para lecturas de $E/2$ con precisión de $\pm 0,5$ mV.
 T_2 =transformador multiplicador.
 F_2 =caja de décadas, en capacidades, del circuito desfasador.
 P_4 , P_5 y P_6 =reostatos en cascada para la calibración del puente.
 B =acumulador de tres elementos.
 K =clavija para variar la resistencia del puente.

Todo el circuito va incluido en una caja de madera, quedando en el panel superior, los mandos de los distintos potenciómetros, las llaves de cambio y las entradas y bornas para las conexiones de la célula, potenciómetro de continua, placas del oscilógrafo, voltímetro a válvula, oscilador, etc. Los transformadores van blindados con pantallas electrostáticas para evitar señales externas.

Esencialmente consiste en:

- 1.º Un potenciómetro de continua, alimentado por batería, que permite tomar potenciales desde 0 a -3 V.
- 2.º Un transformador de entrada que introduce en el circuito de la célula polarográfica una tensión regulable de alterna de poca amplitud.
- 3.º Un sistema desfasador de la tensión que se aplica a las placas horizontales de un oscilógrafo y que proviene del transformador de entrada.
- 4.º Un transformador que lleva las señales de circuito de la célula a las placas verticales del oscilógrafo.
- 5.º Una válvula rectificadora con dos posiciones que permite suprimir uno u otro semiciclo de la tensión de alterna introducida en el circuito.
- 6.º Dos conexiones, una para introducir como fuente de alimentación del circuito, un oscilador de baja frecuencia substituyendo a la ten-

sión ordinaria de la red y otra, entre los extremos de una resistencia en serie con la célula, que permite seguir la componente de alterna en el circuito, sea con voltímetro a válvula u oscilógrafo.

II.—Oscilógrafo

Hemos empleado el modelo GM-3156 Philips. Va provisto de un amplificador para la señal vertical que le da una sensibilidad máxima de un milivoltio por centímetro de pantalla. Posee un generador de barrido «dento-serrado» que da una base de tiempo lineal en el eje horizontal, de frecuencia ajustable entre 0,25 y 2.000 barridos por segundo, es decir, desplazamientos del haz de extremo a extremo de la pantalla en tiempos desde 4 a $1/2000$ segundos. El aparato permite prescindir de su sistema de barrido, empleando cualquier otro que interese aplicado desde fuera; esto ha sido necesario en nuestro caso, utilizando un barrido senoidal tomado del transformador de entrada a través del sistema desfaseador. La pantalla del tubo de rayos catódicos tiene un diámetro de 9 cms.

III.—Voltímetro a válvula

Modelo GM-4141 Philips para trabajos con baja frecuencia, en una gama de 25 a 15.000 c. p. s. La resistencia de entrada en el rango de 10 mV, en que hemos realizado la mayor parte de las medidas, es de 120 megohms, por tanto, es despreciable el consumo del aparato durante la medida. Su estabilización da errores menores del 1% para variaciones en la tensión de entrada del 5%.

IV. Oscilador de baja frecuencia

Modelo GM-2307 Philips. Suministra una amplia gama de frecuencias (5-16.000 ciclos por segundo). La onda generada, de tipo senoidal, posee una distorsión muy pequeña y una gran constancia en el ajuste de la frecuencia. El oscilador va acondicionado de forma que resulta insensible en la práctica a las fluctuaciones de la tensión de la red.

V.—Polarógrafo

Los polarogramas que se incluyen en este trabajo se han obtenido con un polarógrafo Radiometer de inscripción directa, que constituye un aparato de montaje sólido y de gran precisión. La corriente de circuito de la célula, origina entre los extremos de una resistencia calibrada,

en serie con ella, una caída de tensión, $i. R$, proporcional a dicha corriente. Para lograr una amplificación totalmente exenta de error incluye el aparato un sistema vibrador que transforma previamente en corriente alterna la señal de continua; a la salida del amplificador es de nuevo transformada en continua mediante un rectificador de óxido cuproso pasando entonces al miliamperímetro inscriptor. El Radiometer puede aplicar a la célula, de un modo continuo, barridos automáticos crecientes de dos voltios de intervalo; otro potenciómetro, permite superponer un voltaje determinado de continua comprendido entre $+1$ y -1 voltio, fijando de este modo el comienzo del barrido automático, que puede abarcar cualquier intervalo de los usuales para trabajos polarográficos.

El aparato permite asimismo trabajar manualmente por saltos de potencial y lecturas del miliamperímetro en la escala acoplada al tambor de arrastre de la banda.

La regulación de sensibilidad puede hacerse dentro de amplios límites. Un mando fija el orden decimal entero en cuatro saltos: 1, 10, 100 y 1.000; y otro permite fraccionar dicho orden en cinco saltos: 1,5, 2, 3, 5 y 7.

Lleva también reguladores o controles de «damping» para amortiguar la oscilación debida a la variación de la corriente por el crecimiento de la gota, y de la compensación de la corriente de carga motivada por efectos de capacidad en la gota e independiente del fenómeno polarográfico.

VI.—Célula polarográfica

De tipo tubo de ensayo, ancho y corto (3 cms de diámetro), boca expansionada para admitir un tapón; éste, de goma, da entrada al capilar, al tubo de paso del hidrógeno, al vástago del electrodo de calomelanos —o conexión de platino si se emplea ánodo de mercurio en el fondo de la célula—y una boca de cristal con tapón esmerilado para las adiciones de muestras a la disolución fondo. El conjunto cierra perfectamente asegurando la eliminación del oxígeno una vez expulsado por la corriente de gas inerte. Todas las experiencias llevadas a cabo fueron efectuadas con la misma célula.

Los capilares para el electrodo de gotas se han preparado estirando suavemente a la llama, vástagos de termómetro, graduando el corte de la porción estirada hasta lograr la velocidad de goteo normal. Durante todo el trabajo se empleó el mismo capilar que tenía, 8,25 cms de longitud, 36 micras de diámetro del capilar, una velocidad de una gota cada 2,9 segundos y una masa de 1,684 mg por segundo, de mercurio.

El electrodo de calomelanos montado por nosotros en una vasija es-

pecial de la casa Schot-Gen se preparó empleando productos Merck p. a. y mercurio bidestilado. Se dispuso en un vaso de forma alta con disolución saturada de cloruro potásico con cristales en exceso. El puente y vástago de conexión se hizo con un tubo acodado lleno de agar-agar al 4 por mil en disolución saturada de cloruro potásico.

También se empleó lecho de mercurio, como electrodo, empleando conexión de hilo de platino.

VII.—Termostato

Es de tipo baño, con agua, provisto de resistencia de caldeo, agitador y regulador automático de temperatura tipo SUNVIC que permite fijar la temperatura con un error de $\pm 0,01^\circ$. Las medidas a 0° se realizaron introduciendo la célula en una mezcla de hielo fundente.

VIII.—Registro fotográfico

Todas las fotografías se han realizado con una cámara Cossor modelo 1.428 provista de motor 1.429, diseñada especialmente para acoplarse a estudios con oscilógrafo.

La película utilizada ha sido Gevaert Gevapan 30.

IX.—Generador de hidrógeno

La corriente de hidrógeno se ha obtenido con un aparato Kipp a partir de un cinc de buena calidad y clorhídrico diluído. La corriente de gas se lava primero con disolución de sosa para retener el clorhídrico que pudiera ser arrastrado y luego se hace pasar por otro lavador con la misma disolución empleada como fondo, en cada caso, al objeto de saturar el gas con vapor de agua a la misma presión y no haya errores en las concentraciones de los líquidos polarográficos, debidos al arrastre o aumento de agua en la célula al paso del hidrógeno.

Productos

Mercurio

El empleado hubo de someterse a un proceso de purificación cuidadoso; primeramente dos destilaciones a un vacío de 15 mm en un aparato que nos fué construído en tres piezas de vidrio Pyrex, según diseño inspirado en MATHEWS y WILLIAMS (32) y después por purificación electro-lítica de acuerdo con FER YANCHICH (33) en un montaje que difiere bas-

tante del empleado por este autor. Consta de una columna de vidrio abierta por ambos extremos de 3 cms de diámetro y 55 cms de altura, en posición vertical; su extremo inferior se introduce, sin llegar al fondo, en un vaso de precipitados de forma alta de 3,7 cms de diámetro y 7 cms de altura. El vaso se llena hasta la mitad con mercurio bidestilado y en la columna se vierte ácido nítrico 1:20 p. a. hasta unos 3 cms del borde superior. Sobre la columna hay un embudo grande con el mercurio a purificar que lo deja fluir por un pequeño capilar introducido en el ácido. El mercurio cae en forma de lluvia recogiéndose en el fondo del vaso. Entre ambos depósitos de mercurio se aplica una diferencia de potencial de 3 voltios actuando el lecho de mercurio del vaso como ánodo. El mercurio que cae experimenta una purificación química favorecida por la gran superficie que presenta la acción del nítrico, y luego al llegar al fondo una oxidación electrolítica; cualquier impureza metálica que pudiera ser arrastrada en la destilación queda, de este modo, en disolución. Al acumularse el mercurio en el vaso, desborda, siendo conducido por un embudo de pared estriada, en el que se apoya todo el sistema, al frasco de almacenamiento.

Sales

La gran mayoría de ellas se han tomado de frascos pro-análisis Merck y el resto de Gehe. Todas se sometieron a varias recristalizaciones en agua bidestilada.

PARTE EXPERIMENTAL

Técnica operatoria

Los resultados que constituyen este trabajo se han seguido, en gran parte, operando con la técnica polarográfica ordinaria y con la de potenciales ondulados.

Las determinaciones se realizaron partiendo de un volumen de 20 c c de la disolución en estudio a la cual se añadían con microbureta volúmenes de disolución de Mn (II) 0,5 M en cantidades de 0,5, 1, 1,5 y 2 c c para obtener las cuatro concentraciones en estudio. En las medidas en que la concentración se ha tomado como constante, ésta, corresponde a la adición de 1,5 c c de Mn(II) 0,05 M.

El coloide se adicionó como micropipeta—cuatro gotas de una disolución al 10 % de goma arábica—resultando del orden del 8 ‰ con respecto a la disolución polarográfica.

Antes de cada determinación se pasó corriente de hidrógeno durante cinco minutos para eliminar el oxígeno en la disolución. Se ha visto que esta precaución no afecta a nuestro resultado, pues la onda debida al oxígeno está alejada del intervalo de potencial en el cual se reduce el Mn(II).

Registros polarográficos

Los polarogramas se han obtenido con el Radiometer antes reseñado, eligiendo en cada caso la sensibilidad más adecuada para su registro; ésta se indica en los correspondientes gráficos. El mando de «damping» se mantuvo durante todas las experiencias en el punto 6 que nos resultó el más conveniente para obtener polarogramas sin dentar y el mando de compensación, de corriente de carga, en el punto uno.

Estos polarogramas se han trasladado, por calco, en papel milimetrado y se han presentado formando grupo a escala natural. El paso de alturas a microamperios a partir del valor de la sensibilidad, S , lo da en milímetros por microamperios la relación $\frac{10^{-4}}{S,2,86}$

Para el estudio de las alturas en función de la concentración se han medido aquéllas por el método de las tres tangentes realizando luego su transformación a la mayor sensibilidad empleada en los registros.

De estos polarogramas se ha deducido el potencial de onda media determinando el potencial que corresponde a la mitad del incremento de corriente según el método de las tres tangentes.

A partir del polarograma correspondiente a la tercera concentración se han calculado las líneas de TOMES. Los valores de i que se dan tabulados se expresan en milímetros, pues interesando el cálculo de la relación i/i_d , i , no son necesarias transformaciones a microamperios.

Registros con potenciales ondulados

Las variaciones de la componente alterna a través de la célula al introducirla en el circuito, ya reseñado, se han registrado con el voltímetro a válvula; normalmente el oscilógrafo se encontraba en circuito lo cual ayudaba a precisar el intervalo de potencial en que habían de efectuarse las medidas. Estas se tomaron, punto a punto, leyendo para cada valor de V aplicado con el potenciómetro a pequeños intervalos, normalmente de 25 en 25 mV, obteniendo así el valor de máxima deflexión por gota en la escala del voltímetro.

Las curvas resultantes, que por su forma denominamos «curvas de campana», las hemos representado agrupadas en cada estudio las superiores—círculos blancos—corresponden a la actuación del potencial «ondulado», la de los círculos negros al potencial semiondulado negativo y por último la de triángulos negros al potencial semiondulado positivo.

Se han representado las curvas a gran tamaño con objeto de ver fácilmente todas las diferencias que puedan existir entre ellas facilitando, de este modo, su estudio. En el presente trabajo dichas curvas se han reducido para facilitar su inserción.

Las curvas de campana se representan tomando como ordenadas las mismas divisiones leídas en la escala del voltímetro, la relación de proporcionalidad entre tales lecturas y los valores reales de corriente alterna hace que se acomoden lo mismo para nuestro estudio; el módulo para pasar de tales unidades a microamperios de alterna puede deducirse teniendo en cuenta, que, la resistencia R_s de la que se deriva la señal al

voltímetro, es de 300 ohms y la escala de trabajo utilizada es la de máxima sensibilidad del voltímetro, 10 milivoltios de la división 0 a 100. Corresponde por tanto a estas 100 unidades o divisiones de la escala un paso de corriente de $\frac{10^{-2}}{3 \cdot 10^{-2}}$ amperios, que equivale a 10/3 de microamperio por cada 10 divisiones. Los incrementos de altura deducidos de las «curvas de campana» se han tomado, por lo general, por diferencia entre el valor de la corriente en los picos y el que toma para este potencial en una línea interpolada—correspondiente a la corriente de carga—entre el escalón de entrada y el de salida.

Registros oscilográficos

El método operatorio consiste en conectar las bornas de salida del desfasador y del transformador de señal de corriente del circuito con la de deflexión horizontal y vertical, respectivamente, del oscilógrafo. La figura que aparece sobre la pantalla se enfoca hasta lograr que tenga un trazado limpio y se centra sobre ambos ejes para proceder a su estudio. En estas condiciones se va moviendo el cursor del potenciómetro observando las modificaciones de la figura «fondo», en el intervalo de potenciales correspondientes al proceso electródico.

Estos registros se han obtenido utilizando el oscilador, ya descrito, como fuente de la ondulación de alterna superpuesta, con lo cual se logran figuras de un trazado más perfecto que al utilizar la red directamente como fuente de alimentación, a parte de permitirnos el empleo de cualquier valor de frecuencia para la ondulación.

De los numerosos datos experimentales acumulados damos sólo aquellos más significativos para el fin que nos hemos propuesto, habiendo tomado como criterio observar la figura en el potencial de $I \sim_{\max}$ y las deformaciones que experimenta a potenciales simétricos tomados a uno y a otro lado de V_{pico} .

Las fotos se han tomado por lo general con una exposición de 1/20 de segundo y se han captado los momentos finales del crecimiento de la figura en la que, prácticamente apenas varía debido al crecimiento lento de la superficie de la gota.

Los resultados los damos ordenados por disoluciones fondo y, en cada una de ellas, hacemos un estudio de los efectos de la concentración, con lo que hemos perseguido, además de constatar una influencia sobre la irreversibilidad, su fin de tipo cuantitativo para el Mn(II) a partir de los polarogramas en continua y en alterna; los restantes estudios, introduciendo otras modificaciones, se intercalan como apartados especiales de

todo el material acumulado, estudios tomando como electrodos de referencia el de lecho de mercurio, polarogramas, «curvas de campana» en condiciones diversas de temperatura, amplitud y frecuencia de barrido, etc. No presentamos más que aquellos resultados que ilustran el modo de actuar los distintos factores que hemos visto influyen en la mayor o menor irreversibilidad del equilibrio $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Hg)}$.

Resultados y discusión

FLUORURO POTÁSICO 0,1 M

A) Influencia de la concentración

Figuras 16-19; tablas I-II

Figuras 20-22; tablas III-IV

Las curvas de campana correspondiente a cuatro concentraciones de Mn(II) se han representado en las figuras 16-19. En la tabla I se resumen los datos más importantes de estas curvas. Puede observarse, en general, que al aumentar la concentración mejora la forma de ellas; para concentraciones bajas las ramas de salida caen lentamente y en las obtenidas, actuando toda la componente de alterna, se manifiesta la formación de rodillas. Las alturas de pico en las curvas de campana, obtenidas con los semiciclos, difieren notablemente y como puede verse en la tabla II su valor relativo pasa de 2,2 a 1,44, es decir, hay una influencia favorable hacia la reversibilidad al aumentar la concentración. Los potenciales de los picos varían mucho con la concentración desplazándose a valores más negativos, lo cual resta valor cualitativo a este dato; en cambio, el potencial corte de las curvas de los semiciclos guarda cierta constancia.

El gráfico correspondiente a las funciones $I = f(c)$ (fig. 22 líneas punteadas) nos muestra una linealidad perfecta cuando se opera con toda la onda superpuesta o con la de semiciclo positivo, resultando por tanto de interés esta proporcionalidad con fines analíticos, en especial si se trabaja con toda la onda para dar una línea de mayor pendiente, casi tan buena como la obtenida con los polarogramas. En cambio el trazado de las alturas de las curvas de campana obtenida con la semiondulación negativa es muy irregular.

El estudio polarográfico correspondiente a estas cuatro concentraciones queda reflejado en los polarogramas (fig. 21, tabla III) y la línea de puntos o cuadro del gráfico 22. La proporcionalidad de alturas de onda y concentración es perfecta. Los $E_{1/2}$ polarográficos guardan gran constancia y dan el valor medio de $-1,527$ v.

La línea de TOMES deducida del polarograma de concentración III, se representa en la figura 20 dando en la tabla IV los datos correspondientes a su estudio. Como puede observarse no muestra una linealidad perfecta existiendo dos tramos cuyas pendientes tienen por valor 0,050 y 0,030, tan sólo la del tramo que corresponde a la salida de la onda se asemeja al valor teórico de

deducido para procesos reversibles, cuando el número de electrones que intervienen es de dos $\frac{0,059}{2}$. El $E_{1/2}$ a partir de esta línea de TOMES es de $-1,535$ v que corresponde al deducido directamente sobre los polarogramas estudiados.

B) *Influencia de la amplitud del barrido*

Figuras 23-25; tablas V-VI

En las figuras y tablas citadas se dan los resultados obtenidos al cambiar la amplitud de la ondulación o semiondulación superpuesta al potencial de continua siendo la frecuencia de 50 c. p. s. y operando a temperatura y concentración de Mn(II) constantes. En la tabla VI se resumen los datos numéricos más importantes de las curvas de campana cuando la amplitud del barrido pasa de 25, 35 y 55 mV. Los potenciales de pico correspondientes a la curva con el barrido completo se hacen más positivos, siguiendo este mismo orden, y con valores muy aproximados, los V_{pico} de las curvas con semiciclo negativo: en cambio el de los deducidos al actuar el semiciclo positivo se hace más negativo; la diferencia entre ellos pasa de 70 a 270 mV. Es curioso que el voltaje de corte de las curvas con semiciclos no varía al pasar de 25 a 35 mV; al aumentar esta amplitud se altera extraordinariamente.

La relación entre las alturas de las curvas con potenciales semiondulados mejora, como puede observarse, al disminuir el barrido, siendo de 1,17 en 25 mV lo que indica una menor irreversibilidad.

C) *Influencia de la temperatura*

Figuras 26-29; tablas VII-VIII

Presentamos las figuras 26-29 donde se puede observar los efectos de dos temperaturas sobre el trazado de las curvas de campana al operar con dos amplitudes de barrido. Este estudio nos revela la influencia favorable de la temperatura sobre el proceso anódico del equilibrio $Mn(II) \xrightleftharpoons{+2e} Mn(Hg)$. En efecto, con barridos de 25 mV la relación de los incrementos de corriente en las curvas con potenciales semiondulados pasa de 1,10 a 1,01 al ascender la temperatura de 17° a 50° , y con 35 mV de barrido pasa 1,19 a 1,05 para estos dos valores de temperatura. Además los picos de las curvas al actuar la ondulación completa se hacen mucho más acusados. También, como era de esperar, los valores de I_{∞} crecen con la temperatura; el potencial de V_{pico} se hace más positivo al aumentar la temperatura, modificándose de un modo más apreciable que cuando se varía la amplitud de barrido, es decir, resulta más marcada la influencia de la temperatura, en los V_{pico} , que la amplitud del barrido.

D) *Influencia de la frecuencia del barrido*

Fotografías 1.^a y 2.^a

Esta influencia se ha seguido a partir de las modificaciones que presenta la figura fondo del oscilógrafo en el intervalo del proceso electródico.

En primer lugar el grupo de fotografías 1.^a obtenidas a 40 c. p. s. y 30 mV, nos hace ver la asimetría de las figuras tomadas a potenciales equidistantes de V_{pico} ($-1,50$ y $-1,64$) y ($-1,45$ y $-1,69$) también la diferencia por desigualdad en los alargamientos de la figura en $-1,57$ v. $-V_{pico}$ revela el predominio del proceso catódico (alargamientos inferiores) con relación al del proceso anódico (alargamientos superiores) en el equilibrio $Mn(II) \xrightleftharpoons[+2e]{-2e} Mn(Hg)$.

De todos modos, esta disolución es una de las más favorables para la reversibilidad del equilibrio, pues los impulsos anódicos tienen una manifestación bastante marcada, y de hecho, la figura en el $I \sim$ permite con bastante aproximación determinar el V_{pico} a partir de las diferencias que la figura experimenta a uno y otro lado de él.

En el grupo de fotografías 2.^a se dan los resultados de un estudio análogo aumentando a 80 c. p. s. la frecuencia del barrido. Este aumento en la rapidez de la oscilación, operando con la misma amplitud de 30 mV, acusa una disminución de intensidad en las deformaciones suavizándolas de tal modo que pierden el contraste observado a frecuencia menor. Resulta de este modo una figura en el V_{pico} más elíptica, pero en cambio de peor localización con el potenciómetro.

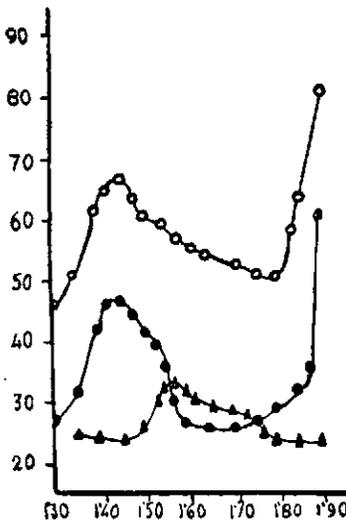


Fig. 16

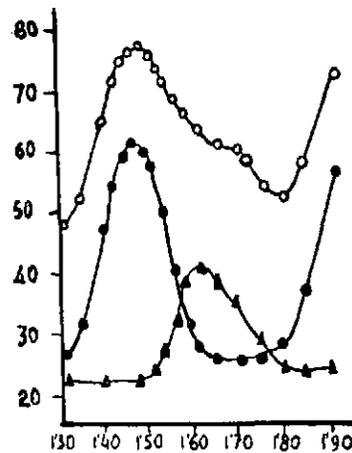


Fig. 17

FLUORURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{\infty} = f(V)$
max.

Electrodo referencia E. C. S.
Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.
Amplitud » » 30 mV.

Temperatura: 16° C.
m = 1,684 mg. por segundo
t = 2,9 segundos

TABLA I

V	I fig. 16			II fig. 17			III fig. 18			IV fig. 19		
	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}
-1,300	46,5	26,5	24	47	25	22	37,5	25		41,5	22	
-1,325												
-1,350	51	32		52	31		52	32	25			
-1,375										45,5	29	22
-1,400	61,5	42	24	64,5	46,5	22	66,5	47,5	24	51		
-1,425	66	45		70	55		73	56		63	43	21,5
-1,450	66,5	45	24	75	60		78	63,5	24		51	
-1,475	64,5	43,5		76	61	22	81	70		73	61	21
-1,490				77								
-1,500	61	41,5	26	76	60		87	74	25	81	67	
-1,525	59	40	30	74	50	23	87	72	30	88	74	21
-1,550		35	32	71,5	41	28	84	54	35	94	70	
-1,575	57	30	33	68	31	35	79	40,5	41	91		25
-1,600	55	27	31	65	27,5	41	76,5	31	46	88	55	41
-1,625	54		30	63,5		41			48		42	47
-1,650		26	29	61	26	39	69	25	49	78		55
-1,675											27	57
-1,700	52,5	26	28	58	26	35	63	25	43	67		53
-1,725			27								24	49
-1,750	51,5	27	26	51,5	25,5	29,5	55	25	33	53		44
-1,775											24	37
-1,800	51,5	30	24	50	28,5	25	48,5	27	25			32
-1,825	58,5						48		24	47	24	27
-1,850	63,5	32	23	55	37	24,5	50	32		42		26
-1,875		35							24			
-1,900	81	61	23	63	53,5	24,5	61	44	24	39	24	26
-1,950										39		

TABLA II

con 10^{-2} M	V pico ∞	V pico \vee	V pico \wedge	Δ V pico	V corte	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\vee}/I_{\wedge}
I 2,44	-1,435	1,435	-1,580	0,145	-1,580	19	20	9	2,2
II 4,76	-1,475	1,465	-1,605	0,140	-1,522	30	31	19	1,63
III 6,97	-1,520	1,500	-1,650	0,150	-1,532	41	50	25	2,00
IV 9,09	-1,545	1,525	-1,660	0,135	-1,532	53	52	36	1,44



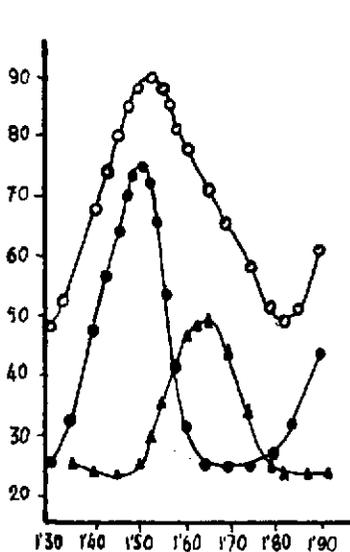


Fig. 18

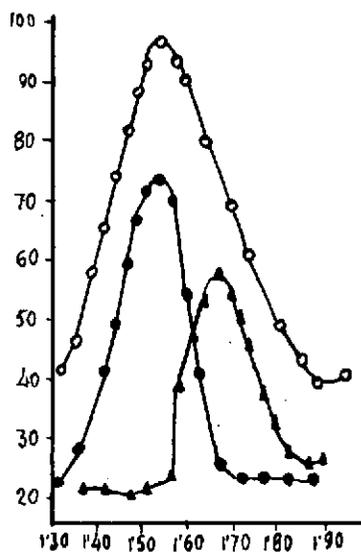


Fig. 19

FLUORURO POTÁSICO 0,1 M

TABLA III

Concentración $7 \cdot 10^{-3}$ M	I	$E_{1/2}$	I_{∞}	I_{∞}	I_{∞}
I 2,44	64,5	-1,520	19	20	9
II 4,76	130,6	-1,520	30	31	10
III 6,97	194,8	-1,535	41	50	25
IV 9,09	263,3	-1,535	53	52	36

TABLA IV

V	$i/i_d - i$	$\log i/i_d - i$
1,44	0,0099	-2,00
1,46	0,625	-1,60
1,48	0,086	-1,06
1,50	0,216	-0,66
1,52	0,468	-0,32
1,54	1,23	0,08
1,56	3,65	0,56
1,58	2,28	1,34

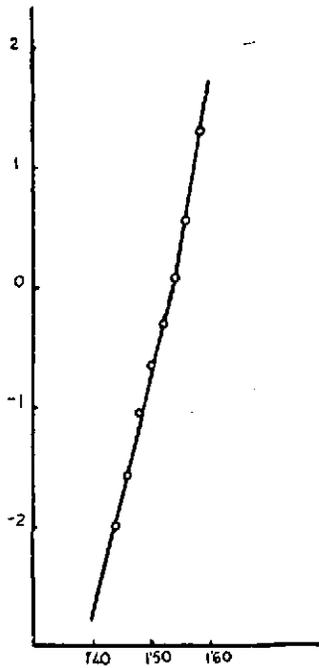


Fig. 20

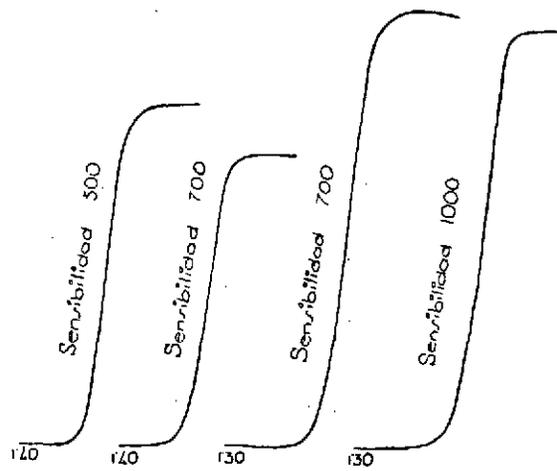


Fig. 21

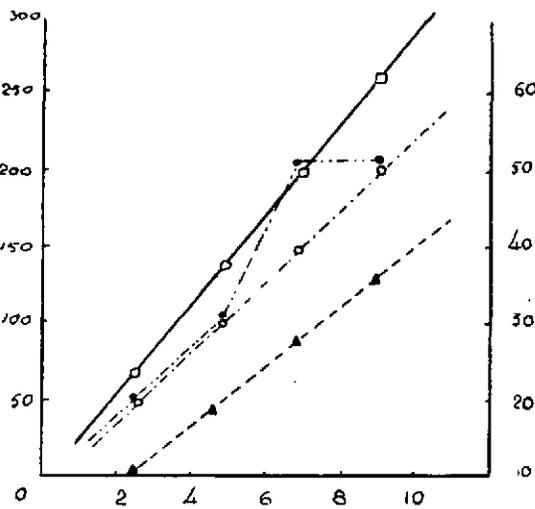


Fig. 22

FLUORURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{\infty} = f(V)$
max.Electrodo referencia E. C. S.
Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.
Concentración: $6,97 \cdot 10^{-3}$ M. en Mn.Temperatura: 16°
 $m = 1,684$ mg. por segundo
 $t = 2,9$ segundos

TABLA V

V	fig. 23 b: 25 mV			fig. 24 b: 35 mV			fig. 25 b: 55 mV		
	I	I	I	I	I	I	I	I	I
-1,100								48	
-1,150								63	
-1,200							108		17
-1,250							129		
-1,300	18	10	9	47,5	25		151	104	17
-1,350	18	10	9	52	32	25	173,5	115	
-1,375								117	
-1,400	18,5	10,5		67	47	24,5	187	115	
-1,425	19,5	11	9	74	55		193	112	17
-1,450	25	14,5		79	64	24,5			
-1,475	30	24	9,5	85	71		185	105	
-1,480					73,5				
-1,500	36,5	30	12	88	74,5	25	175	100	17
-1,510					73			95	
-1,525	46	34	16	88,5	65	29,5	168	80	18
-1,535		35		87					
-1,550	52	34	32	83	54	35	158	75	20
-1,575	52,5	27	27	80	41		152	67	
-1,580	51,5								
-1,600	45,5	18	31,5	77	30	46	145	58	25
-1,610			31						
-1,625		12,5	28			49	140	55	27
-1,650	32	11,5	21	69	25	50			28
-1,675	23,5		14				135		
-1,700	21	11	12	63	25	44	135	57	26
-1,725	20,5							62	
-1,750	20	11	11	55	25	33,5		72	24
-1,775		11	11				144		
-1,800	19			48	27	25		100	22
-1,825				47		24	158		
-1,850	19	11	11	49	32				22
-1,875						24			
-1,900	20	12		58	44				
-1,975						24			

TABLA VI

Amplitud barrido	V pico ω	V pico \sphericalangle	V pico \wedge	Δ V pico	V corte	I_{∞}	I_{\sphericalangle}	I_{\wedge}	$I_{\sphericalangle}/I_{\wedge}$
25 mV	-1,558	-1,535	-1,605	0,070	-1,570	34,2	24,5	21,5	1,17
35 mV	-1,555	-1,520	-1,635	0,115	-1,570	63,8	50,0	41,5	1,29
55 mV	-1,438	-1,380	-1,650	0,270	no hay corte	35,7	36,8	5	7,36

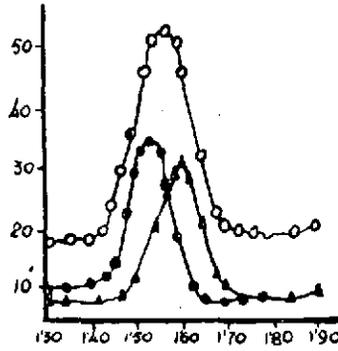


Fig. 23

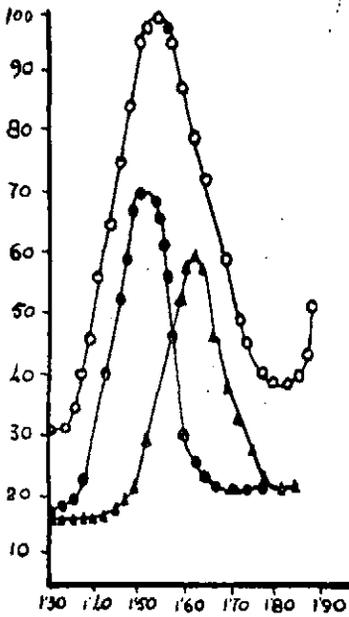


Fig. 24

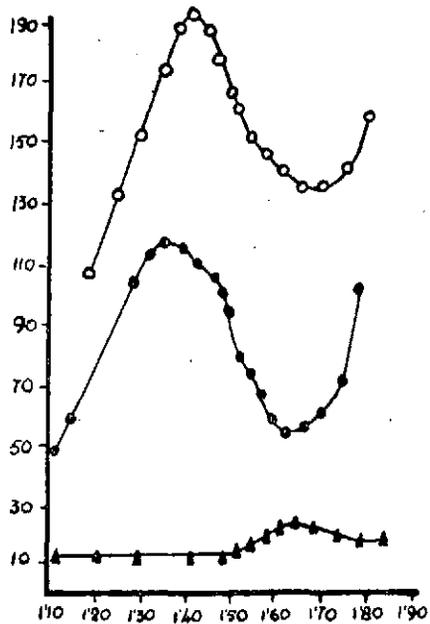


Fig. 25

FLUORURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{\infty} = f(V)$
max.

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Concentración: $6,97 \cdot 10^{-3}$ M. en Mn.

m = 1,648 mg. por segundo

t = 2,9 segundos.

TABLA VII

V	b : 25						b : 35					
	fig. 26 T: 17°			fig. 27 T: 50°			fig. 28 T: 17°			fig. 29 T: 50°		
	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}									
-1,100				17,5	9	9				45	19	26
-1,150				15	9	9				39	18	23
-1,200				15	8,5	9				35	18	19
-1,225										34		
-1,250				15	8,5	8				33	18	18,5
-1,275										35	19	
-1,300	14,5	9	9	15	8,5	8	31	17	16	35	19	
-1,325	16	9	9				31	17	16	40		17,5
-1,350	16	10	9	15	8,5	8	33	19	16	49	23	17,5
-1,375	14,5	10					40	23	16	60		17,5
-1,400	15	10,5	9	19	9,5	8	46	30	16	71,5	49	
-1,425	18	14,5	9	27	20	9	55	40	16	83	62	17,5
-1,450	23	18,5	10		29	10	65	52,5	17	101	71	19
-1,460											76	
-1,475	32	22,5	12	48,5	36	16	75	59	20	109	78	26
-1,480		27,5			39					117		
-1,500	43	31,5	16	61	40	24	83,5	62	22,5	121,5	77	36
-1,520								69		121		
-1,525	50	35	22	70	38	34	95	68	29	118		
-1,530		37										
-1,540				72			96	66				
-1,550	59	38,5	27	70	32	38	98	72	37	110	41	58
-1,560	62	37										
-1,575	63,5	33	34				96	43	44			74
-1,580	62						95					
-1,590					17							
-1,600	54	22	35	40	15	31	87	30	53	98	22	75
-1,615									58			73
-1,625	40	16	31			23	80	25	60			
-1,650	31	14,5	23	23,5	14	17	72	23	58	75	21	53
-1,675	25	14,5	18	20			65	22	47			
-1,700	21,5	14	15	19	14	13	58	22	38	54	20	32
-1,725	20	14	14				48	21,5	32			
-1,750	19	14	14	19	14	13	45	21,5	27	40	20,5	33
-1,775	20	14	14				40	22	23	34		
-1,800	20	14	14	19		13	39		21	33	20,5	21
-1,825							39		21	33		
-1,850							39		21	41		21,5
-1,875							44					
-1,900							51					21,5

TABLA VIII

Barrido	Tempert.	Vpico ∞	Vpico \downarrow	Vpico \uparrow	Δ Vpico	V corte	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}	$I_{\downarrow}/I_{\uparrow}$
25	17	-1,570	-1,549	-1,590	0,041	-1,575	47,2	24,5	22	1,10
25	50	-1,538	-1,510	-1,555	0,045	-1,580	55	28,5	28	1,01
35	17	-1,555	-1,520	-1,635	0,115	-1,570	63,8	50	41,5	1,19
35	50	-1,505	-1,485	-1,600	0,115	-1,540	89,5	59,2	56	1,05



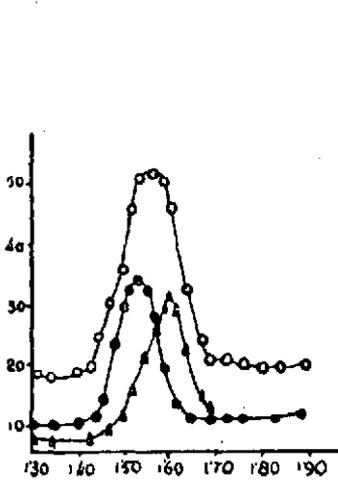


Fig. 26

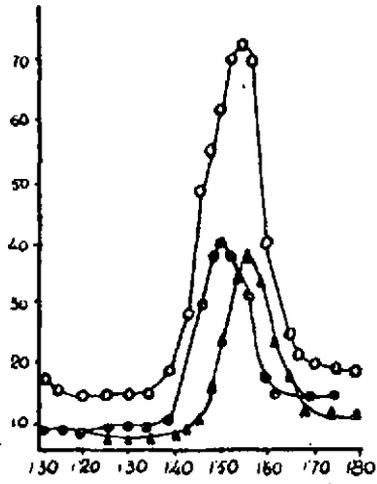


Fig. 27

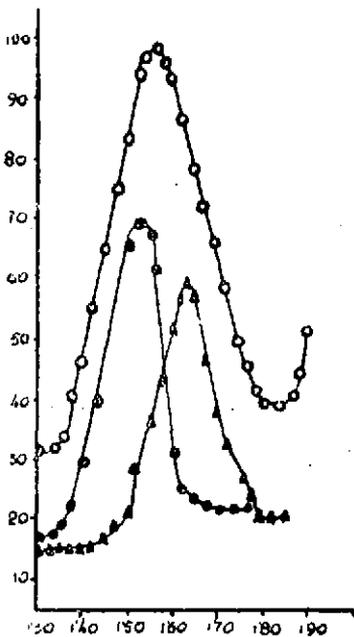


Fig. 28

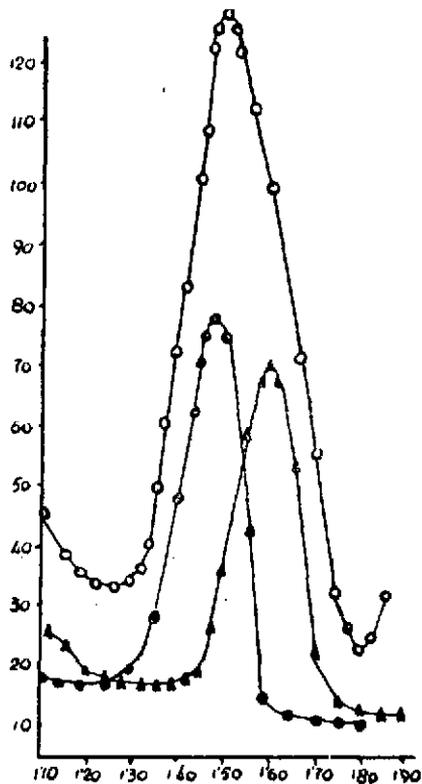
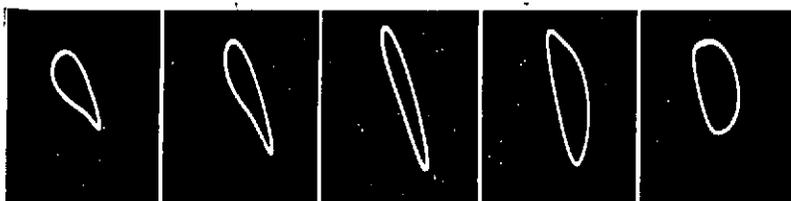


Fig. 29

Fotografía 1.^a

- 1,45 -1,50 - 1,57 -1,64 -1,69
 Mn(II) en FK 0,1 M; con coloide; 80 c. p. s. y 30 mV
 concentración $6,97 \cdot 10^{-3}$; temperatura 17°

Fotografía 2.^a

-1,47 -1,52 -1,57 -1,62 -1,67
 Mn(II) en FK 0,1 M; con coloide; 40 c. p. s. y 30 mV
 concentración $6,97 \cdot 10^{-3}$; temperatura 17°

FLUORURO POTÁSICO SATURADO

A) Influencia de la concentración

Figuras 30-32; tablas IX-X

Figuras 33-35; tablas XI-XII

El comportamiento tan particular del Mn(II) en esta disolución fondo hace que presentemos estos intentos de estudio a varias concentraciones.

Podemos afirmar que prácticamente quedan anuladas las curvas de campana; con la concentración más baja no aparece V_{pico} por ello no se incluyen los resultados con semiciclos para esta concentración, para las restantes sólo se producen curvas poco acusadas cuando se opera con el barrido completo o con el semiciclo negativo, siendo además de trazado irregular. Los aumentos de concentración no influyen incrementando la altura de las curvas.

El estudio polarográfico (fig. 34) muestra asimismo el comportamiento especial de esta disolución fondo. Las alturas de onda, aún cuando sigan buena proporcionalidad con la concentración, son anormalmente bajas si se comparan con las obtenidas en FK 0,1 M.

Las líneas de TOMES ofrecen dos pendientes de valores 0,063 y 0,040, ambas se apartan del valor teórico 0,030 correspondiente a un proceso bielectrónico de naturaleza reversible.

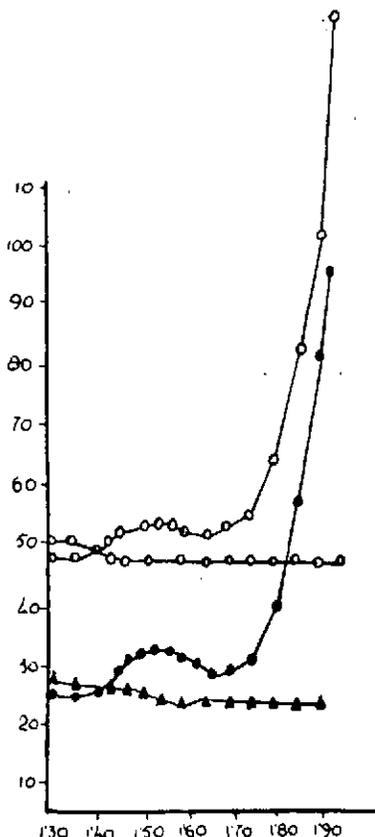


Fig. 30

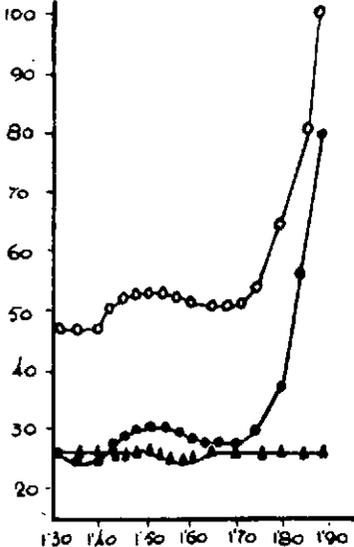


Fig. 31

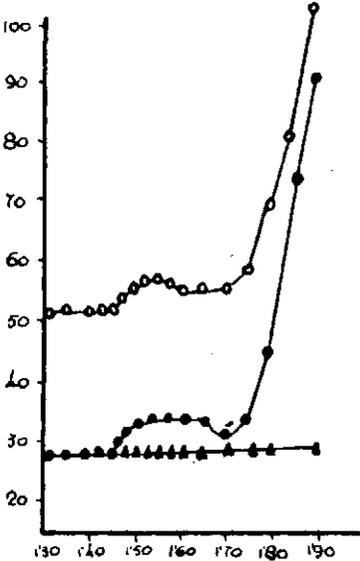


Fig. 32



FLUORURO POTASICO SATURADO

Curvas I_{max} = f(V)

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Amplitud » : 35 mV.

Temperatura: 17°

m = 1,640 mg. por segundo

t = 2,9 segundos

TABLA IX

V	I			II			III			IV		
	fig. 30	I _∞										
-1,300	50	47,5	25	26	47	26	26	52	28	28		
-1,350	50	47,5	25	26	47	25	26	52	28	28		
-1,400	48	47,5	25		47	25	26	52	28	28		
-1,425	47,5	49	27	36	50	27	26	52	28			
-1,450			29		51	28	26	52	28	28		
-1,475	46,5	51	30	26	52	29,5	26	53	29	28		
-1,500		51,5		25	52	30	26	55	32	28		
-1,525	46,5	52,5	31		52	30	26	56	32	28		
-1,540			31,5									
-1,550	46,5	52,5		24,5	52	30	25	55,5	32	28		
-1,575		52	31		52	30	25	55,5	32	28		
-1,600	46,5	51	30	24	51	29	25	55,5	32	28		
-1,625			29			28						
-1,650	46,5	51	28	25,5	51	27	26	55	32	28		
-1,700	46,5	51	28	26	51	27	26	55	30	28		
-1,750	46,5	54	30	26	53	29	26	58	33	28		
-1,800	46,5	64	39	26	63	36	26	70	44	28		
-1,850	46,5	81	53	26	80	55		80	75			
-1,900	46,5	100	82	26	98	80	26	100	90	28		
-1,950	46,5	130	95	26								

TABLA X

con. 10 ⁻³	Vpico _∞	Vpico _∞	Vpico _∞	Δ Vpico	V corte	I _∞	I _∞	I _∞	I _∞ /I _∞
I 2,44	nada.								
II 4,76	-1,550	-1,545				3,5	5,5		no
III 6,97	da una	meseta.				4	4,5		hay
IV 9,09	»	»				3	3,5		corte



FLUORURO POTASICO SATURADO

TABLA XI

Concentración 10^{-3} M	I	E	I_{∞}	I_{\sim}	I_{\wedge}
I 2,44	12,7	-1,560	3,5	5,5	nada
II 4,76	32,0	-1,555	4,0	4,5	,
III 6,97	47,5	-1,550	3,0	3,5	,

TABLA XII

V	i/i_d-i	$\log i/i_d-i$
1,45	0,016	-1,79
1,47	0,030	-1,52
1,49	0,052	-1,28
1,51	0,160	-0,79
1,53	0,463	-0,33
1,55	1,102	0,04
1,57	3,04	0,48
1,59	6,76	0,82
1,61	13,42	1,12
1,63	32,66	1,51
1,65	50,5	

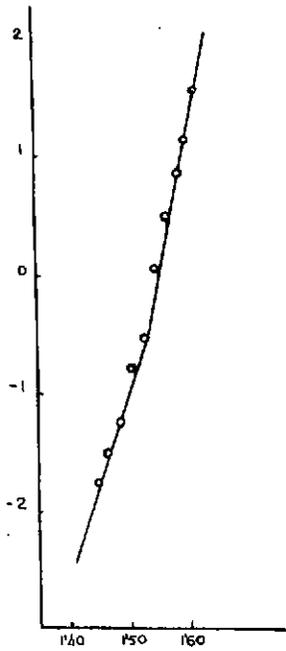


Fig. 33

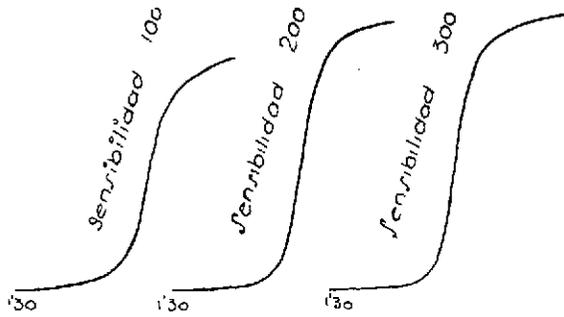


Fig. 34

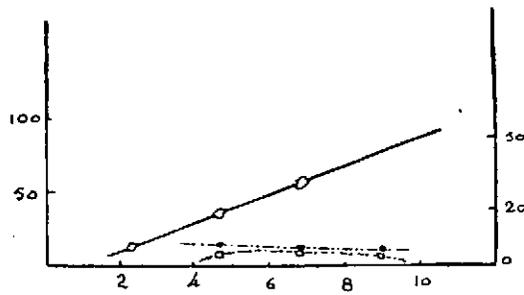


Fig. 35

CLORURO POTÁSICO 0,1 M

A) *Influencia de la concentración*

Figuras 36-39; tablas XIII-XIV

Figuras 40-42; tablas XV-XVI

Las curvas de campana al pasar de la concentración I a la IV (figs. 36-39) muestran un trazado cada vez menos asimétrico especialmente las correspondientes al barrido completo suavizan la rodilla de las ramas descendentes de trazado más lento que el de las ramas de subida. El análisis de la tabla XIV que nos resume los datos numéricos más significativos de estas curvas nos permite ver el desplazamiento de los potenciales de pico a valores más negativos al ir aumentando la concentración. El potencial de corte de las curvas de los semiciclos aparece más constante con la concentración que los V_{pico} . Los incrementos de corriente muestran (fig. 42) un curso muy irregular con la concentración, superando en las dos concentraciones mayores la altura de las curvas con semiciclos negativos a las obtenidas al actuar el barrido completo. La relación I_c/I_a , que nos da una idea del grado de reversibilidad, da un valor próximo a dos.

El correspondiente estudio de concentraciones seguido a partir de los polarogramas nos muestra a éstos (fig. 41) de trazado perfectamente definido. La relación de las alturas de onda para una misma sensibilidad sigue (fig. 42) una linealidad exacta; los potenciales de onda media apenas varían con la concentración pudiendo fijarse este valor en $-1,527$ v. El estudio del tercer polarograma en su correspondiente línea de TOMES (fig. 40) vuelve a manifestar la existencia de dos trazos en dicha función $\log i/i_d - i, V$, el primero de ellos pendiente 0,047 y el segundo de 0,027 siendo este último análogo al teórico 0,030, lo que estaría de acuerdo con el comportamiento reversible de este proceso, lo cual demuestra la inconsistencia de este criterio de reversibilidad, frente a los que aplican voltajes ondulados.

B) *Influencia de la temperatura y del barrido*Registros de $I_{\infty_{max}} = f(V)$

Figuras 43-45; tablas XVII-XVIII

Figuras 46-48; tablas XIX-XX

Se han agrupado por una parte los resultados obtenidos al fijar en 25 mV la amplitud de barrido y por otra aquellos con 35 mV de amplitud; en ambos casos se han hecho determinaciones a 0° , 17° y 50° de temperatura.

Refiriéndonos a los efectos de la temperatura, según se deduce del análisis de la tabla XVII y XX, se observa que va disminuyendo la irreversibilidad al aumentar la temperatura independiente de la amplitud de barrido; la relación I_c/I_a en los picos pasa de 1,30 a 1,10 cuando la amplitud es de 25 mV y 1,65 a 1,40 cuando el barrido es de 35 mV de amplitud.

Además de estos datos puede observarse:

1.º El desplazamiento de los potenciales de pico a valores más positivos al ir creciendo la temperatura.

2.º El marcado incremento de I_{∞} y de I_p , I_{∞} en sus valores de pico, en especial, cuando el barrido es de 35 mV que llega a ser casi cuatro veces mayores al pasar de 0º a 50º.

3.º El intervalo entre los potenciales de pico de las curvas con los semiciclos se mantiene con poca variación al operar con 35 mV de amplitud, discrepa en cambio a 50º con respecto al de 0º y 17º cuando el barrido es de 25 mV.

Considerando aisladamente la influencia del barrido queda claro que al disminuir éste las curvas de los semiciclos tienden a igualarse en altura, o sea, disminuye la irreversibilidad; vuelve a observarse como en el caso del FK 0,1 M la disminución de los potenciales de pico a valores más positivos al aumentar la amplitud de barrido, si bien no resulta tan marcada como la que motiva la temperatura.

Registros oscilográficos

Fotografías 3.ª y 5.ª

En estos grupos de fotografías vemos la influencia de la temperatura intensificando el proceso anódico y por tanto disminuyendo la irreversibilidad del equilibrio $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Hg)}$ en el electrodo de gotas. Corresponden a las tres temperaturas de los estudios anteriores y se han tomado con la misma amplitud de barrido, 35 mV. En estos estudios queda marcado prácticamente desde el potencial en el que se acusa la deformación inferior catódica hasta los de salida en los que la figura recupera la forma que hemos llamado de «fondo». Son marcadamente manifiestos los alargamientos por la parte inferior correspondientes al proceso catódico de mayor amplitud al pasar de una a otra temperatura (las fotografías 5.ª, tomadas a 50º han sido realizadas reduciendo la amplificación del oscilógrafo y por ello no resultan comparables en tamaño) Lo más importante es la comparación del desarrollo de la parte superior de las figuras; rebasados los $-1,55$ v a 0º estas deformaciones apenas se aprecian a 17º las figuras a $-1,65$ v y $-1,70$ v ya muestran picos anódicos y a 50º las figuras a $-1,60$ v y siguientes son claramente anódicos, aunque conservan por su parte inferior efectos todavía acusados de fenómeno catódico.

CLORURO POTASICO 0,1 M

Curvas I = f (V)
max.

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Amplitud » : 30 mV.

Temperatura: 17°

m = 1,684 mg. por segundo

t = 2,9 segundos.

TABLA XIII

V	I fig. 36			II fig. 37			III fig. 38			(1) IV fig. 39		
	I _∞	I _∨	I _∧	I _∞	I _∨	I _∧	I _∞	I _∨	I _∧	I _∞	I _∨	I _∧
	-1,200										49	30
-1,250										57	35	
-1,300	50	28,5	26,5	40,5	25,5	18,5	47	27,5		75	57	27
-1,325										84	66	
-1,350				48	30	18,5	51	33,5	27	96	75	28
-1,375	55	35								101	85	29
-1,400			26,5	58,5	41	19	69	52	27	104	86,5	
-1,425	66	46		67	46		81	61		105	85	32
-1,440	70	48										
-1,450	70,5		26,5	72	51	20	87	69			80	41
-1,460		49						73				
-1,475	70	48,5		77,5	55	22	91	74	27	100	62	52
-1,480					56,5		93	75			45	
-1,500	68,5	47	27	81		25	92	74		90	36	57
-1,510	66				57			73	28			
-1,525	65			81	55	30	90	62	31			59
-1,540				81								
-1,550		41	30		43		85	48	38	80	30	60
-1,560				79								
-1,575	62	35	33	74	31	40	82	37	45			58
-1,580		32				43						
-1,600	60,5	31	37	69	26,5	44	78	31	50	75	27,5	54
-1,625	59	29	37,5			43		28	52			49
-1,650			38	65	26,5	41	72	28	51	64	28	38
-1,675	57	28	36,5				67		47			36
-1,700	55			61	26,5	35	63	28		60		36
-1,725		28	35						41	59		36
-1,750			33	55,5	27,5	30	58	28	34	60		
-1,775	53	29	30			28,5			32,5			
-1,800			29	51,5			57					
-1,825						28			32,5			
-1,850				50			58					
-1,875						28,5						
-1,900				51								

TABLA XIV

con.	10 ⁻³ M	Vpico _∞	Vpico _∨	Vpico _∧	Δ Vpico	Vcorte	I _∞	I _∨	I _∧	I _∨ /I _∧
I	2,44	-1,460	-1,465	-1,640	0,175	-1,575	20	21,5	10	2,15
II	4,76	-1,520	-1,510	-1,615	0,105	-1,565	37,8	30,5	21	1,45
III	6,97	-1,495	-1,490	-1,625	0,139	-1,570	42	47,5	23	2,06
IV	9,09	-1,535	-1,518	-1,665	0,147	-1,595	52,4	58	29	2,06

(1) Por error de copia los datos de esta figura (39) no coinciden con los V.



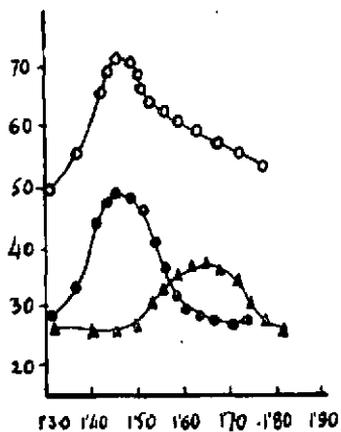


Fig. 36

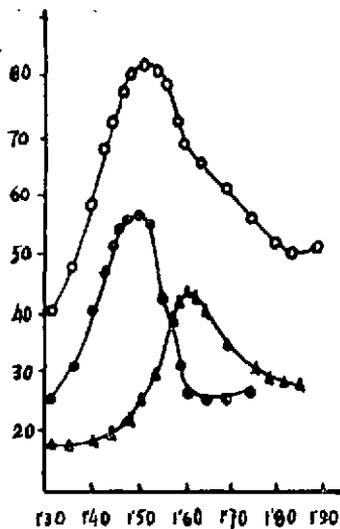


Fig. 37

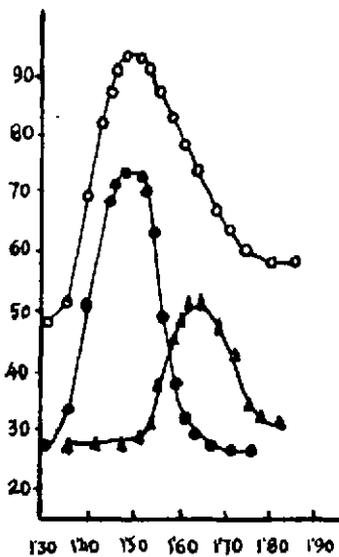


Fig. 38

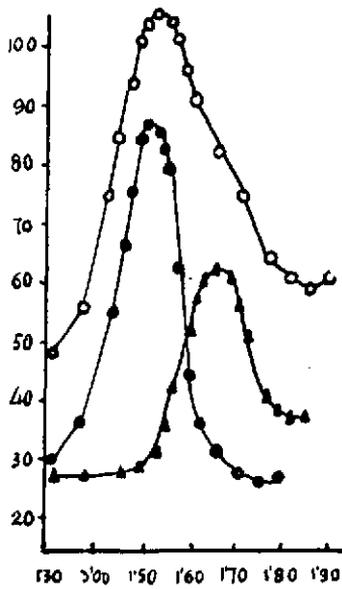


Fig. 39

TABLA XV

V	i/i_d-i	$\log i/i_d-i$
1,45	0,022	-1,65
1,47	0,060	-1,22
1,49	0,188	-0,72
1,51	0,432	-0,36
1,53	1,350	0,13
1,55	5,950	0,77
1,57	26,8	1,42
1,59	1,38	2,13
1,61		0

COLORURO POTASICO 0,1 M

TABLA XVI

Conc. 10^{-3} M	E	I_{∞}	I_{∞}	I_{∞}	I
I 2,44	-1,525	20	21,5	16	69
II 4,76	-1,525	37,8	30,5	21	136,5
III 6,97	-1,528	42	47,5	23	200
IV 9,09	-1,530	52,5	58	29	263,3

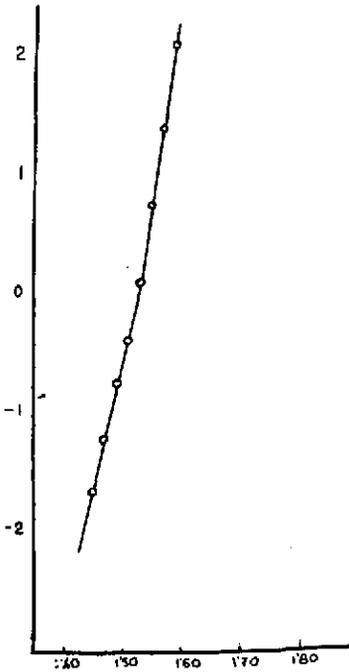


Fig. 40

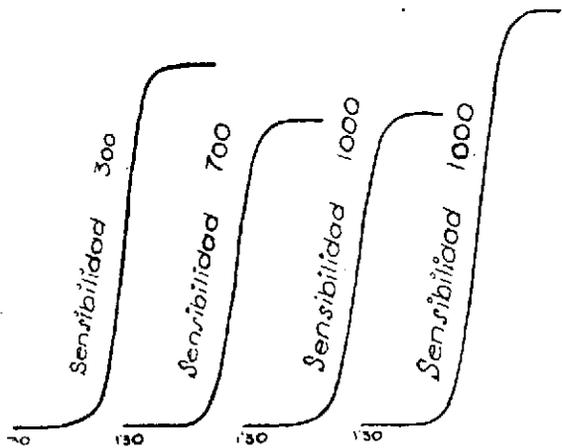


Fig. 41



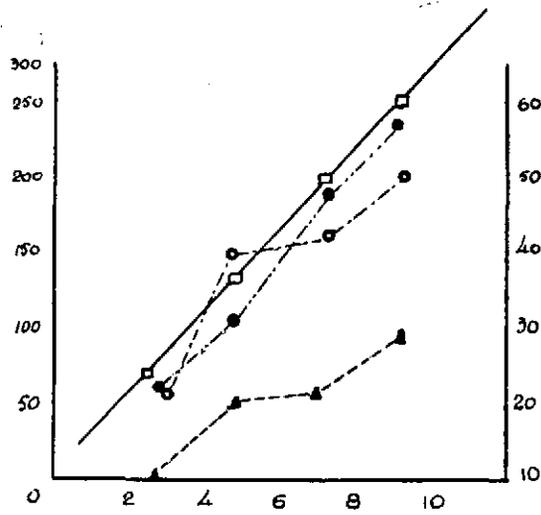


Fig. 42



CLORURO POTASICO 0'1 M

Curvas $I_{\max} = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.
 Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.
 Amplitud de barrido: 25 mV.

Concentración: $6,97 \text{ V } 10^{-3} \text{ Mn}^{+2}$
 $m = 1,684 \text{ mg. por segundo.}$
 $t = 2,9 \text{ por segundo.}$

TABLA XVII

V	fig. 43 temp. 0°			fig. 44 temp. 10°			fig. 45 temp. 50°		
	I _∞	I _L	I _∞	I _∞	I _L	I _∞	I _L	I _∞	
-1,000							55	28	30
-1,050							53	25	30
-1,100							50	23	30
-1,125								22	
-1,150							49	22	30
-1,200	15	9	9				48	25	27
-1,250	15	9	9	11	10	9	55	30	26
-1,300	16	9	9	11	10	9	72	50	25
-1,325	17			11		9,5			
-1,350	19	10	9	11,5	10		95	80	25
-1,375	21,5			12,5		9,5			
-1,400	24	14	10	13	11	9,5	123	110	27
-1,425	29	15	10	15		9,5		125	
-1,440					13				
-1,450	33		12	22			151	128,5	40
-1,460					20				
-1,475	37		13	28		11		102	
-1,500	39	17	14	39	29	12	177	79	
-1,510					35		179	59	
-1,525	41	21	14	45	40	16	177	44	85
-1,540		23			42				
-1,550	44	24	14	54	41	22	169	35	100
-1,560	48			56					
-1,575	52	24	17	57,5	35	27	148	31	27
-1,580	58,5	22		56	27	30			
-1,600	58	20		52	20	31,5	130	30	120
-1,620	57					30			
-1,625	52		20	41	16	30	116	30	106
-1,640			21						
-1,650	34	15,5		34	15	25	101	30	85
-1,660			21						
-1,675			18	28	15	18	87		66
-1,700	25	14	15	25		16	73		53
-1,725			14			14	65		
-1,750	22	14	14	22	15	13	58		38
-1,800	22	13	14	21	15	13	58		33
-1,850	23	13		22		13	60		33
-1,900	30	13		24					33
-1,950				29					

TABLA XVIII

Temp.	V.pico _∞	V.pico _L	V.pico _∞	Δ V.pico	V.corte	I _∞	I _L	I _∞	I _L /I _∞
0°	-1,595	-1,555	-1,645	0,090	-1,610	38,5	12,5	10,5	1,2
17°	-1,525	-1,545	-1,610	0,065	-1,580	42	29	21	1,38
50°	-1,515	-1,448	-1,595	0,147	-1,500	63	51	46	1,10

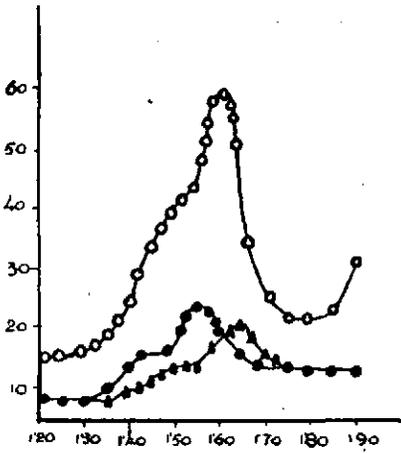


Fig. 43

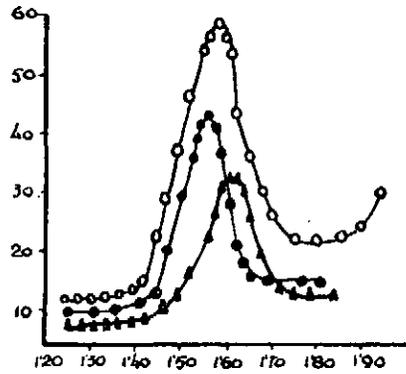


Fig. 44

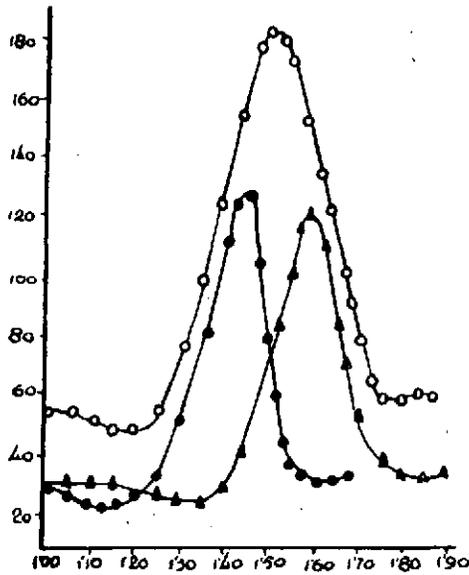


Fig. 45

CLORURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{\max} = f. (V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Concentración $6,97 \times 10^{-3}$ M en Mn^{+2}

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

 $m = 1,684$ mg. por segundo

Amplitud: 35 mV.

 $t = 2,9$ segundos

TABLA XIX

V	t: 0°			t: 17°			t: 50		
	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}
-1,000							41		
-1,150							41		
-1,200	40	21		35	22	19	41	22	25
-1,250	40	21	20	38	24	19	41	22	25
-1,300	41	22	20	45	31	19	60	30	26
-1,350	43	23,5	20	63	48	20	80	55	27,5
-1,400	53	29	20	86	72	20,5		82	29
-1,425				101	80		120		
-1,450	64	41	21	104	82	26	148		30
-1,475					80		155		
-1,500	81	53	21,5	104	62	46	156		40
-1,525	82	53,5				52	155	82	
-1,550	80	51	23,5	90	31	56	130	48	70
-1,575						58			87,5
-1,600	71	32	32	78	28	55	120	30	90
-1,625			38						87,5
-1,650	63	22	40	70	27,5	42		28	70
-1,675			38				80		
-1,700	59	21,5	33	57,5	28	31	68,5	28	50
-1,725				52					
-1,750	53,5	21,5	29	50	31	28	50	28	34
-1,775	51								
-1,800	50		22	52		27	50		29
-1,825				58					
-1,850			20			27	55		29
-1,875	51								
-1,900			20						29
-1,925	55								

TABLA XX

Temp.	$V_{\text{pico}} \sim$	$V_{\text{pico}} \vee$	$V_{\text{pico}} \wedge$	ΔV_{pico}	V_{carte}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\vee}/I_{\wedge}
0°	-1,525	-1,525	-1,650	0,125	-1,600	37	33	20	1,65
17°	-1,475	-1,450	-1,570	0,120	-1,520	61	58	35	1,6
50'	-1,500	-1,450	-1,600	0,150	-1,535	112	93	64	1,4

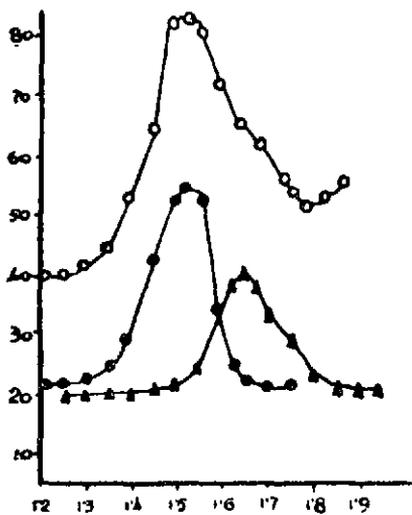


Fig. 46

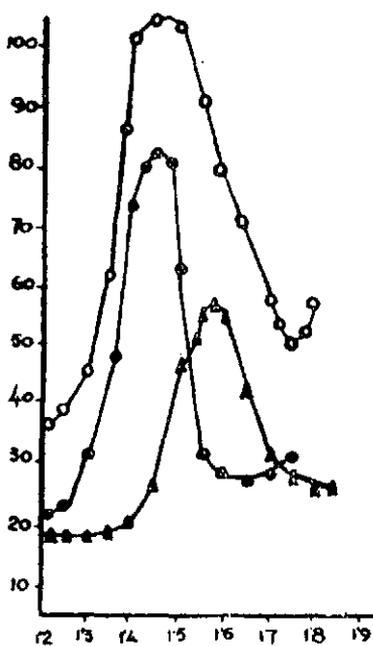


Fig. 47

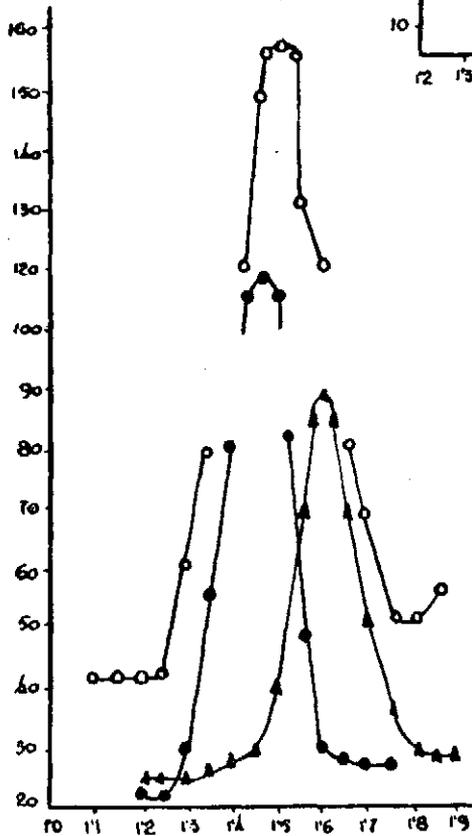
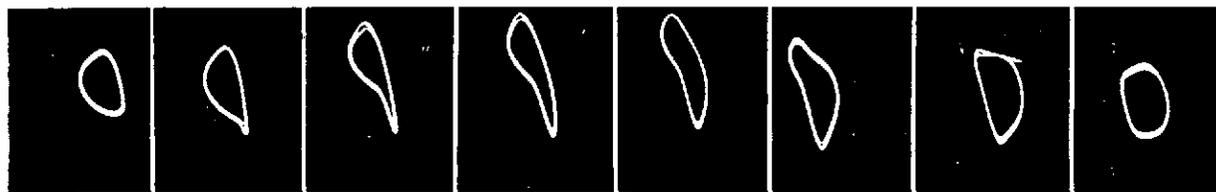


Fig. 48



Fotografía 3.ª



-1,40 -1,45 -1,50 -1,55 -1,60 -1,65 -1,70 -1,75

Mn(II) en ClK 0,1 M; con coloide; 50 c. p. s. y 35 mV
concentración $6,97 \cdot 10^{-3}$; temperatura 0°

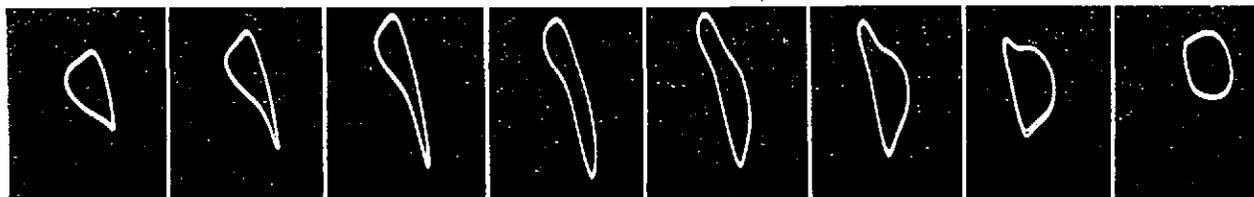
Fotografía 4.ª



-1,40 -1,45 -1,50 -1,55 -1,60 -1,65 -1,70 -1,75

Mn(II) en ClK 0,1 M; con coloide; 50 c. p. s. y 35 mV
concentración $6,97 \cdot 10^{-3}$; temperatura 17°

Fotografía 5.ª



-1,35 -1,40 -1,45 -1,50 -1,55 -1,60 -1,65 -1,70

Mn(II) en ClK 0,1 M; con coloide; 50 c. p. s. y 35 mV
concentración $6,97 \cdot 10^{-3}$; temperatura 50°



CLORURO POTÁSICO 1 M

A) *Influencia de la concentración*

Electrodo de referencia E. C. S.

Figuras 49-52; tablas XXI-XXII

Figuras 53-55; tablas XXIII-XXIV

Las figuras 49-52 muestran el trazado de $I_{\infty_{max}} = f(V)$ al ir aumentando la concentración de Mn(II) al observar el trazado de ellas aparecen como las de mejor simetría las curvas correspondientes a la semiondulación negativa siendo las otras de una gran semejanza, subidas rápidas y ramas descendentes lentas. Sobre la tabla XXII se ve:

1.º El desplazamiento de los V_{pico} a valores más negativos al aumentar la concentración.

2.º La constancia aceptable entre los V_{pico} de las curvas obtenidas con potenciales semiondulados, lo cual apoya nuevamente la idea de que este dato es función en gran parte de la amplitud de barrido y por tanto independiente de la concentración Mn(II), temperatura, etc.

3.º El potencial de corte de las curvas con semiciclos, exceptuando en el de las curvas de la concentración II algo anormal, mantiene una gran concordancia lo cual da a este dato un cierto valor de interés cualitativo.

4.º Los incrementos de I_{∞} en los picos si bien aumentan con la concentración no siguen la relación de proporcionalidad con ella; tan sólo en el caso de las curvas con semiciclos ondulados negativos se observa cierta regularidad (fig. 55, gráfico a círculos negros).

5.º La relación I_{∞}/I_{∞} con un valor superior a 2, excepto en la concentración II, nos habla de la gran irreversibilidad del depósito del Mn(II) en esta disolución fondo.

El correspondiente estudio polarográfico se recoge en la figura 54. El trazado de los polarogramas no es tan enguizado como en la disolución de ClK 0,1 M. En la tabla XXIV se ve que la $E^{1/2}$ se desplaza a valores más negativos al pasar de la concentración I a la IV, pudiendo aceptarse como valor promedio el de $-1,535$ v. En la figura 55 se ve la proporcionalidad rigurosa de las alturas de las ondas con la concentración.

La línea de TOMES (fig. 53), obtenida del polarograma III resulta perfectamente lineal con un valor para su pendiente de 0,047 que no corresponde al valor teórico y está de acuerdo, en este caso, con la naturaleza irreversible deducida de las curvas de campana; $E^{1/2}$ se encuentra a partir de la línea de TOMES en $-1,532$ v concordante con el anterior de los polarogramas.

Electrodo referencia lecho de mercurio

Figuras 56-59; tablas XXV-XXVI

Figuras 60-62; tablas XXVII-XXVIII

Hemos incluido este estudio, paralelo al anterior, para ilustrar los efectos de reemplazar como electrodo de referencia E. C. S. por el de lecho de mercurio. Lo más interesante en estos estudios, que es la comparación entre las al-

turas de las curvas de campana obtenidas con los semiciclos, conduce a resultados análogos, quizá mejor ordenados, que en el caso de efectuar estas medidas con el E. C. S., en efecto, la relación I_c / I_a en los potenciales de máxima va disminuyendo, pero manteniéndose superior a 2. Las restantes observaciones hechas con el E. C. S. son asimismo válidas: formas de las curvas, desplazamiento de potenciales de los V_{pico} , etc. Los valores de corriente en los máximos superan bastante a aquellos, lo cual puede interpretarse por el efecto de resistencia distinto que introducen en el circuito ambos electrodo (mucho menor en el caso del lecho de mercurio).

Es curioso que se encuentre en estas condiciones una proporcionalidad entre las alturas de campana y la concentración, siendo de interés en el análisis cuantitativo; igualmente la linealidad que se logra con las curvas de campana de la semionda negativa. (Ya se indicó anteriormente, en el E. C. S., era ésta la que tenía un trazado más regular).

Las alturas de los polarogramas coinciden y también los potenciales de onda media.

La línea de TOMES tiene un trazo lineal y su pendiente es de 0,047.

CLORURO POTASICO 1 M

Curvas $I_{\max} \sim = f. (V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Temperatura: 17°

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

$m = 1,684$ mg. por segundo

Amplitud: 35 mV.

$t = 2,9$ segundos

TABLA XXI

V	I fig. 49			II fig. 50			III fig. 51			IV fig. 52		
	I \sim	I \surd	I \wedge	I \sim	I \surd	I \wedge	I \sim	I \surd	I \wedge	I \sim	I \surd	I \wedge
-1,300	49,5	27		52	27,5	29	41,5	26,5	30	51	30	30
-1,350				56,5	28		57,5	36,5		51,5	39	30
-1,360					30							
-1,375	52	27								54		
-1,400	56	29	27	66,5	46	29	72	54	30	60		30
-1,425	58,5	37		70	53		82	60			57	
-1,440		38,5										
-1,450	59	39		73,5	57	28	86	70	30	75	65	30
-1,460					58,5							
-1,475	59	39,5	27	74	59		87	72		84	77	
-1,480								72				
-1,500	59	39	26	73	58	27,5	87,5	72		90	82	30
-1,515					56				31		83,5	
-1,525	58			71	53	30	87	66	32	96	83,5	32
-1,550	57	36	26	69,5	48	35,5	84	60	39	101	80	40
-1,560										101,5		
-1,575	56	33	29	63	41	48,5		53	45	101	70	47
-1,600		30	30	66	35	50	80,5	44	48	99	60	
-1,625	54,5	27,5	30		31	50,5			49	95	45	55
-1,640												56
-1,650				64	30		75	33	49	92	35	
-1,660												56
-1,675	54	26,5	29	63		49		32	48		33	56
-1,700	54	27	27	62	30	47	72	31	45		31,5	54
-1,725	55			64	33			32		77		52
-1,750	58,5	31		67	36,5	43	70	36	40		33	48
-1,775	61	35	26			41					35	45
-1,780												42
-1,800							68		37	74		40
-1,825						37			37	73		39
-1,850								67	37			
-1,875						37						
-1,900						37	67			72		

TABLA XXII

con. 10^{-2} M	V.pico \sim	V.pico \surd	V.pico \wedge	$\Delta V.pico$	V.corte	I \sim	I \surd	I \wedge	I \surd /I \wedge
I 2,44	-1,495	-1,480	-1,610	0,130	-1,595	9	13	45	2,88
II 4,76	-1,470	-1,480	-1,630	0,150	-1,565	18,5	31	20	1,55
III 6,97	-1,500	-1,490	-1,640	0,150	-1,595	39,5	44	18	2,44
IV 9,09	-1,565	-1,530	-1,660	0,130	-1,610	41	52,5	22	2,38



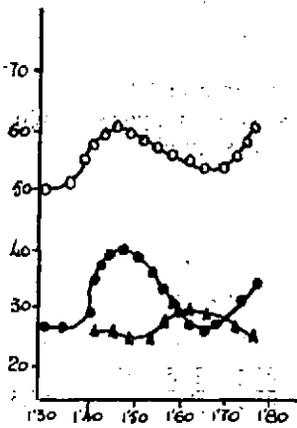


Fig. 49

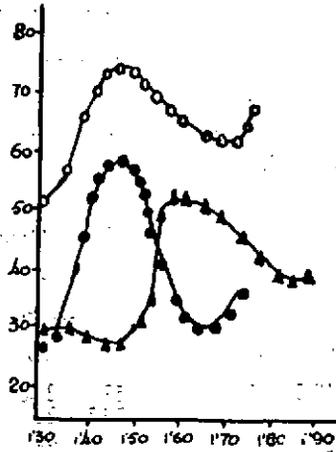


Fig. 50

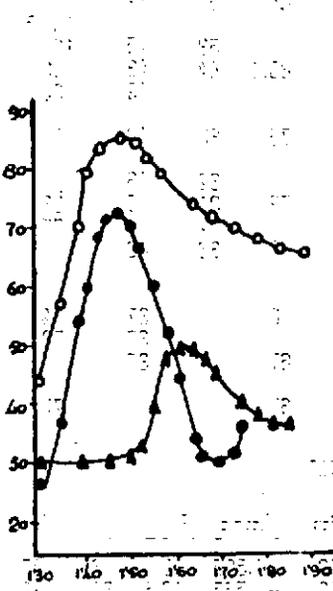


Fig. 51

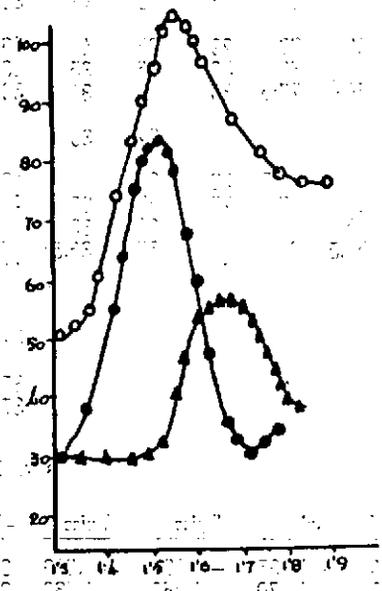


Fig. 52



TABLA XXIII

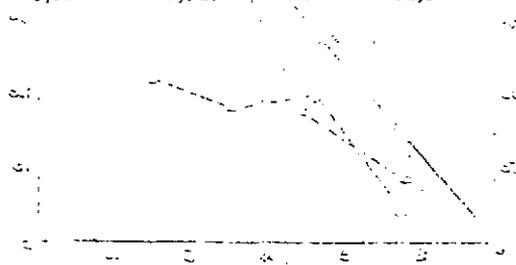
V	i	log. i/i _d - i
1,47	2	-1,48
1,49	7	-0,89
1,51	16,5	-0,44
1,53	30	-0,03
1,55	40	-0,25
1,57	50	0,61
1,59	56	0,96
1,61	59,5	1,37
1,63	61	1,77
1,65	61,5	2,08
1,67	62	

CLORURO POTASICO 1 M

Electrodo E. C. S.

TABLA XXIV

Con. 10 ⁻³ M	E _{1/2}	I _~	I _∞	I _∞	I
I 2,44	-1,530	9	13	4,5	70
II 4,76	-1,535	18,5	31	20	142,3
III 6,97	-1,535	39,5	44	18	206,6
IV 9,09	-1,540	41	52,5	22	266,6



63 270



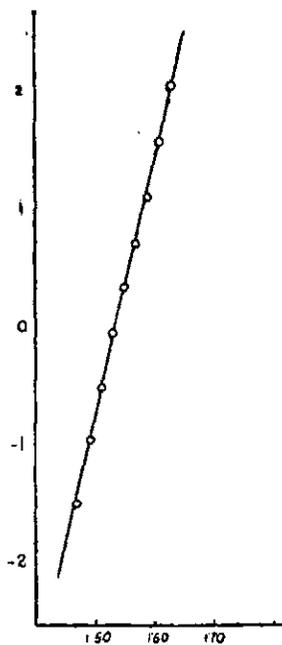


Fig. 53

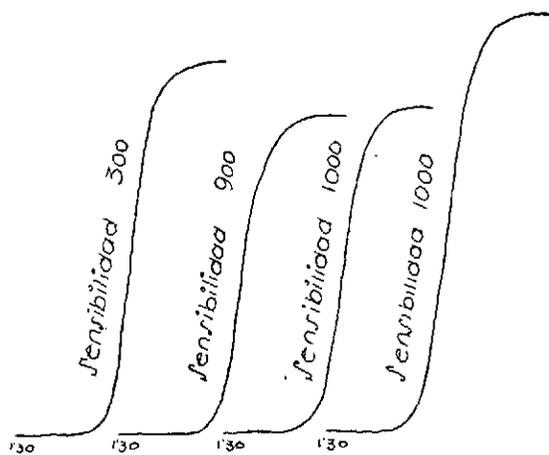


Fig. 54

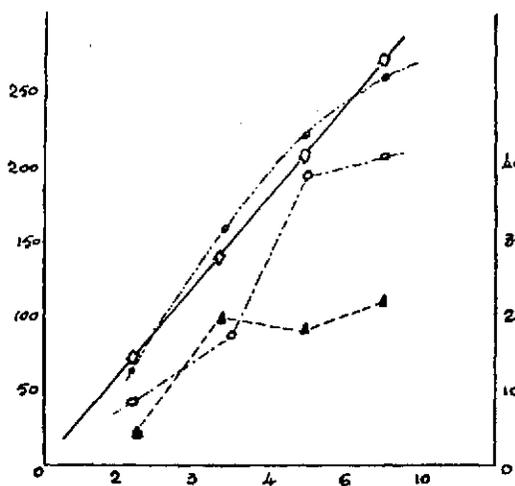


Fig. 55

CLORURO POTASICO 1 M

Curvas $I_{max} \sim = f(V)$

Electrodo referencia: Pozo Hg.
Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.
Amplitud : 25 mV.

Temperatura: 17°
m = 1,684 mg. por segundo.
t = 2,9 por segundo.

TABLA XXV

V	I fig. 56			II fig. 57			III fig. 58			IV fig. 59		
	I \sim	I \downarrow	I \wedge	I \sim	I \downarrow	I \wedge	I \sim	I \downarrow	I \wedge	I \sim	I \downarrow	I \wedge
-1,300	52	28,5	29	54	30	31	56,5	30	30	88	30,5	30
-1,325										82		
-1,350	56	31	28,5	64	40		77,5	45	30	78	42	30
-1,375	62	35				30				85		
-1,400	66	42	28,5	78			99		30	103	81	30
-1,410				81	61			77		113		
-1,425	67	45	28,5	84	65	30	108	87		121	96	
-1,440				85								
-1,450	66	46			67		108	89	30	128	108	30
-1,460				85								
-1,475	65	46	28	84	67	29	107	89		129,5	111	
-1,480										130	110	
-1,500	63	45			67		102	88	31	127	107	30
-1,515		44		81	66	29						
-1,525	61	43	27		62	32	100	80	34	121	102	32
-1,540										38		36
-1,550	60	37	29	77	57	38	93	68	45	113	90	45
-1,560			31									
-1,575	59	34	31,5	74		43	90	57	54	104	71	57
-1,600	58	30,5		72	40	45	85	45	56	100	56	63
-1,620				70								65
-1,625	57	29	32,5	67		44		37	57			65
-1,650	57	28,5	32		32		80	32,5	56	90	39	66
-1,660					32							
-1,675				67	32	43			54	86	34	64
-1,700	57	29	31	67	32,5	42	78	32	51	85	32	61
-1,725	60	32	29	68	37	40	78		48		33	47
-1,750	71	41		72			81	32	43	86	39	38
-1,775			28			37	86		40			35
-1,800			28			35			37			
-1,825						34			37			34
-1,850						34			36			34
-1,900						34						

TABLA XXVI

con. 10 ⁻³ M	V.pico \sim	V.pico \downarrow	V.pico \wedge	Δ V.pico	V.corte	I \sim	I \downarrow	I \wedge	I \downarrow /I \wedge	
I	2,44	-1,421	-1,470	-1,620	0,150	-1,590	19	18,5	6	3,08
II	4,76	-1,455	-1,475	-1,605	0,130	-1,605	26	37,8	14,5	2,60
III	6,97	-1,460	-1,475	-1,630	0,175	-1,590	43,5	59	25	2,36
IV	9,09	-1,485	-1,475	-1,645	0,170	-1,595	49,5	80	34	2,35



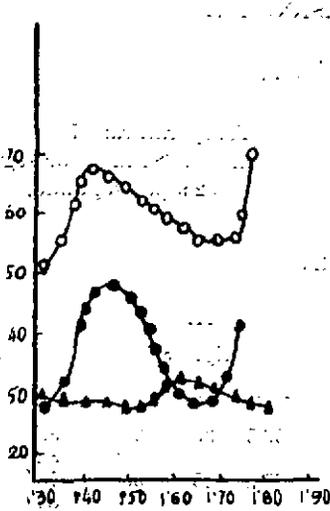


Fig. 56

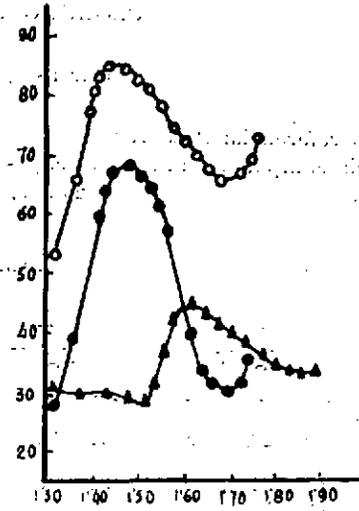


Fig. 57

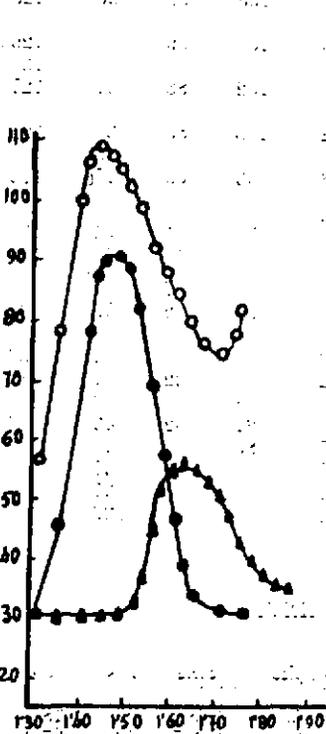


Fig. 58

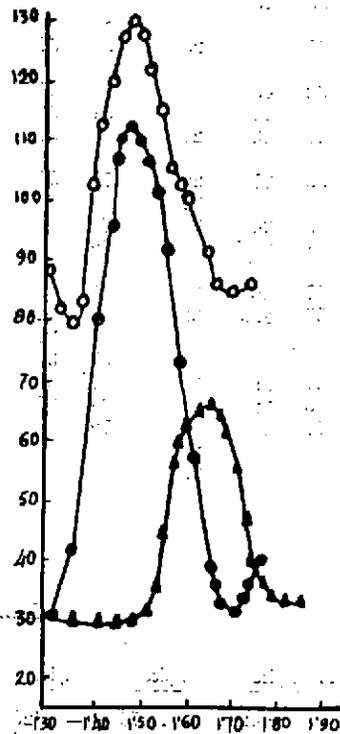


Fig. 60



TABLA XXVII

V	i	log. i/i _d - i
1,47	2	-1,48
1,49	6,5	-0,92
1,51	15	-0,49
1,53	30	-0,02
1,55	43	0,36
1,57	52	0,73
1,59	57,5	1,12
1,61	60	1,60
1,63	61	2,08
1,65	61,5	

CLORURO POTASICO

Electrodo pozo mercurio

TABLA XXVIII

Con. 10 ⁻³ M	E _{1/2}	I _∞	I _v	I _∞	I
I 2,44	-1,530	9	18,5	6	71
II 4,76	-1,540	26	37,8	14	144,6
III 6,97	-1,532	43,5	59	25	206,6
IV 9,09	-1,540	49,5	80	34	267



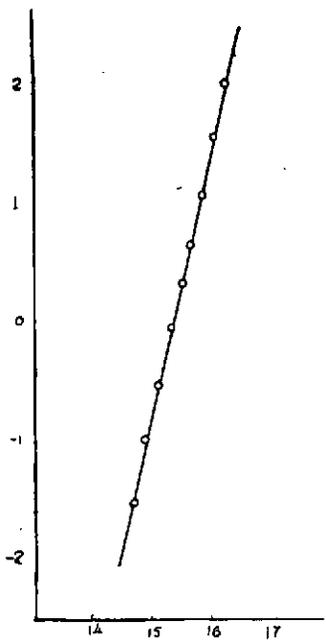


Fig. 60

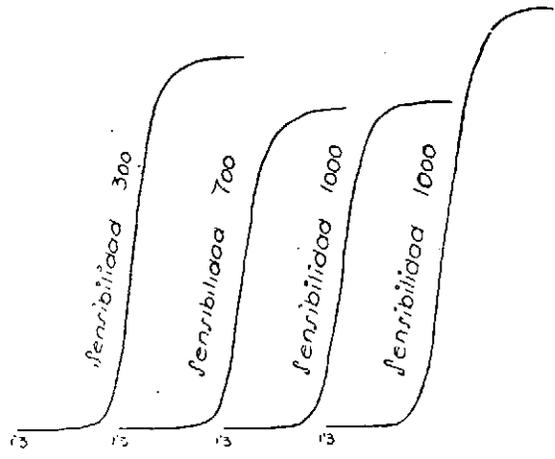


Fig. 61

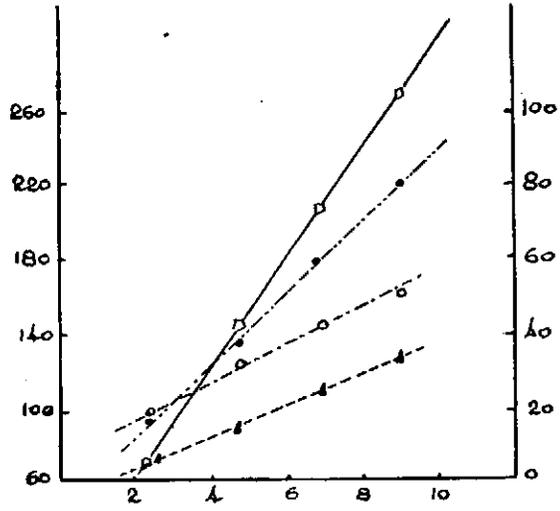


Fig. 62

BROMURO POTÁSICO 1 M

A) *Influencia de la concentración*

Figuras 63-66; tablas XXIX-XXX

Figuras 67-69; tablas XXXI-XXXII

Como en las disoluciones fondo de los otros halogenuros vistos hasta ahora, se nota una mejora en el trazo de las curvas de campana al aumentar la concentración de Mn(II) resultando más simétrico el trazado de ambas ramas. Sigue manifestándose de trazado más regular la curva de campana obtenida al actuar el semiciclo negativo.

Sobre la tabla XXX podemos observar:

1.º La influencia de la concentración sobre los V_{pico} , si exceptuamos los de la concentración I, algo anormales, aumenta a valores más negativos.

2.º La constancia en el intervalo de los picos de las curvas con semiciclos es buena.

3.º El voltaje de corte incrementa de un modo regular con la concentración, no mostrando aquí la constancia vista en otros casos.

4.º Las alturas de las curvas al representarlas en función de la concentración (fig. 69) conducen a líneas rectas, excepto con las deducidas a partir de las curvas con semiciclo negativo.

5.º La relación I_v / I_λ en los picos se mantiene en torno a 1,7, lo cual indica no existe una influencia clara de la concentración en la irreversibilidad de este proceso, sin embargo, se puede afirmar que la irreversibilidad no es tan marcada como en la disolución de ClK 1 M.

Los polarogramas son de trazado bien definido (fig. 68); en la tabla XXXII se ve que los potenciales de onda media no tienen la constancia de otras disoluciones fondo. Las alturas de onda media tienen una vez más su carácter lineal con la concentración.

La línea de TOMES conduce a una línea de pendiente 0,047 cuyo potencial $E_{1/2} - 1,532$ v, coincide con el obtenido a partir del polarograma estudiado (el de concentración III).

B) *Influencia de la amplitud del barrido*

Figuras 70-72; tablas XXXIII-XXXIV

Se han realizado estas observaciones manteniendo constante la concentración en Mn(II) dando a la amplitud del barrido valores de 25, 35 y 55 mV. Prescindiendo de asimetrías, en el trazado de las curvas resultantes hemos de destacar en orden de interés:

1.º La relación I_v / I_λ en los picos de las curvas con los semiciclos aumenta con la amplitud de barrido, correspondiente por tanto a una mayor irreversibilidad del equilibrio. Para el caso de un barrido de 25 mV la razón vale 1,22.

2.º Los V_{pico} se desplazan a valores más positivos en las curvas en que actúa el barrido completo o el semiciclo negativo, pero en las curvas con el semiciclo positivo este incremento es hacia valores más negativos.

3.º El intervalo que separa a los potenciales de máxima corriente, en las curvas con los semiciclos, aumenta con el factor pasando a 3 al ir de una a otra amplitud de barrido, lo cual permite relacionar este incremento de V_{pico} en casi total dependencia con la amplitud.

4.º Los incrementos de corriente en los máximos se ve que aumentan hasta una cierta amplitud de barrido disminuyendo luego al tomar ésta valores superiores.

BROMURO POTÁSICO 0,1 M

Figuras 73-74; tablas XXXV-XXXVI

Tan sólo mostramos las curvas de campana correspondientes a dos amplitudes de barrido de cuyo estudio puede sacarse una idea bastante completa de la influencia ejercida al disminuir en concentración la disolución fondo; destacan, en primer término, una mejor simetría de trazado de estas curvas apareciendo, caso curioso, una mayor rapidez en las ramas de descenso que en las ascendentes.

Relacionando los datos de las tablas XXXVI referentes a estas curvas con las del estudio precedente se ve:

1.º La relación I_c / I_a en los picos mejora bastante el operar con 35 mV (de 1,66 a 1,28) y asimismo, aunque algo menos, con barrido de 25 mV (1,22 a 1,21); llegándose a la conclusión de una menor irreversibilidad cuando se opera con BrK 0,1 M.

2.º Los potenciales varían análogamente.

3.º Los incrementos de V_{pico} toman valores del mismo orden.

4.º Los valores de corriente en los máximos superan a los obtenidos en BrK 1 M.

BROMURO POTASICO 1 M

Curvas $I_{\text{máx.}} \sim = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Amplitud : 35 mV.

Temperatura: 17°

m = 1,648 mg. por segundo

t = 2,9 segundos.

TABLA XXIX

V	I fig. 63			II fig. 64			III fig. 65			IV fig. 66		
	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}
-1,100	45			47	25	27	50	27	27	45	30	30
-1,150				47	25	26,5	49	26	26	44	30	30
-1,200	43	23	24	48	25	26	48	26	26	42	30	30
-1,250	42	24	23	51	26	25	49	28	26	40	30	27
-1,300	43	24	23	54	29	25	52	32	26	40	32	27
-1,350	45	25	23	57	35	25	60	40	25	48	42	29
-1,375				61								
-1,400	49	29	23	64,5	45	25	74	52	26	60	52	30
-1,425	52	32		70	53		80	60	27	66	65	
-1,450	54	35	23,5	72	58	26	85	66	30	74	72	30
-1,475	57,5	37		73	60	27	90	72	35	84	78	31
-1,480					58			72			81,5	
-1,500	60	39	24	73	57	32	90,5	71,5	39	90	82	35
-1,515				73						93	80	
-1,525	61	41		71	49	35	87	65	42	95	77	40
-1,540										95,5		
-1,550	61,5	43	26	68	40	39	83	60	46	95	65	45
-1,575	61	43	28		31	41	79	41	50	92	57	53
-1,600	60	42	30,5	64	27	41,5	75	31,5	52	88	44	58
-1,610									52,5			
-1,625			34		41				52			62
-1,650	57,5	36	35	60	25	39	68	28	49	77	32	64
-1,675			35		37						31	62
-1,700	55	27	34	56	25	34	60	27	41	65	30	56
-1,750	52	24	33	50	26	28	53	27	31	55	30	42
-1,775					25		52,5	29				
-1,800	50	25	31	47	28	24	53		26	45		34
-1,850	48	25	28	54	36	24	58	36	25	45		31
-1,900	50	27	26	70	52	24	75	52	25	55		31

TABLA XXX

con. 10^{-3} M	Vpico ∞	Vpico \downarrow	Vpico \uparrow	Δ Vpico	Vcorte	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\uparrow}	$I_{\downarrow}/I_{\uparrow}$
I 2,44	-1,560	-1,560	-1,670	0,110	-1,650	17	19,5	11,5	1,69
II 4,76	-1,490	-1,470	-1,600	0,130	-1,550	27,5	35	17,5	2,00
III 6,97	-1,495	-1,490	-1,620	0,130	-1,565	41	46	27	1,70
IV 9,09	-1,535	-1,500	-1,635	0,135	-1,570	53,5	52	34	1,52



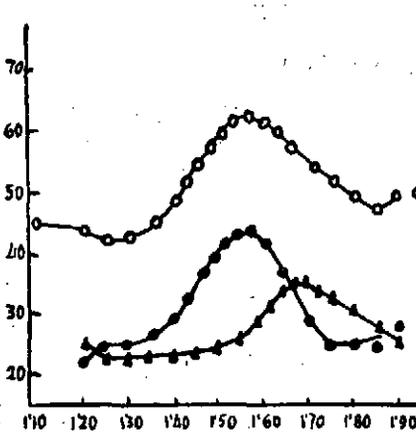


Fig. 63

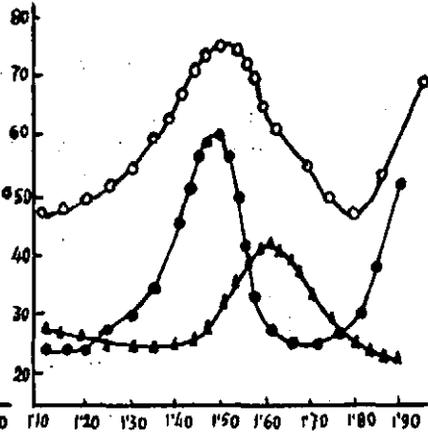


Fig. 64

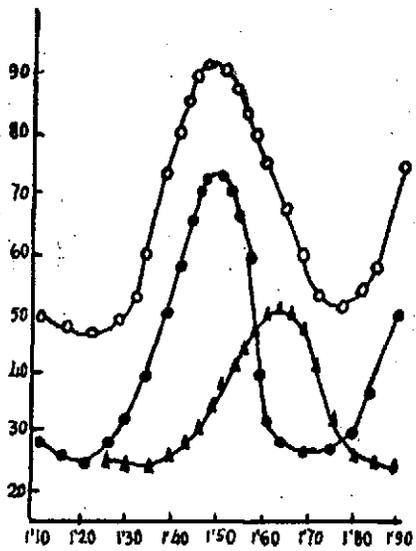


Fig. 65

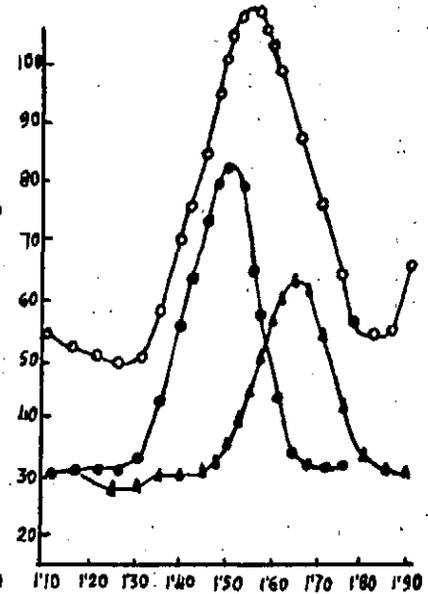


Fig. 66



TABLA XXXI

V	i	log. i/i _a -- i
1,45	1,5	-1,61
1,47	3,5	-1,22
1,49	9,5	-0,74
1,51	16	-0,46
1,53	30	-0,03
1,55	44	0,37
1,57	53	0,74
1,59	58	1,10
1,61	61	1,60
1,63	62	2,09
1,65	62,5	

BROMURO POTASICO 1 M

TABLA XXXII

	Con. 10 ⁻³ M	E _{1/2}	I _∞	I _v	I _∧	I
I	2,44	-1,540	17	19,5	11,5	73,5
II	4,76	-1,510	27,5	35	17,5	140
III	6,97	-1,530	41	46	27	210
IV	9,09	-1,520	53,5	52	34	270



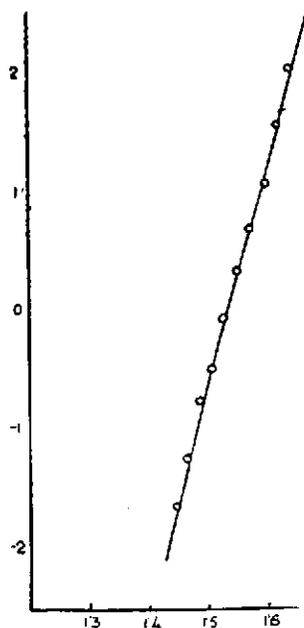


Fig. 67

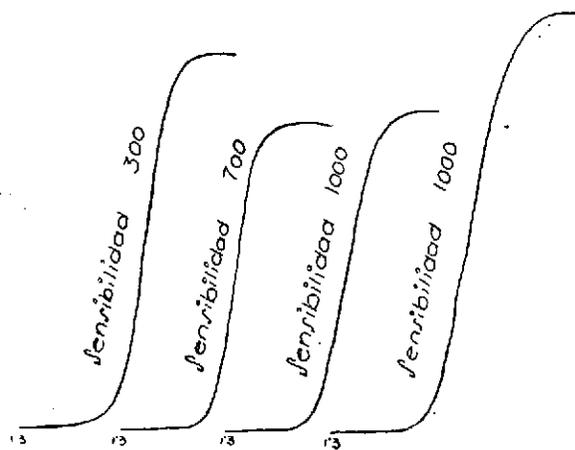


Fig. 68

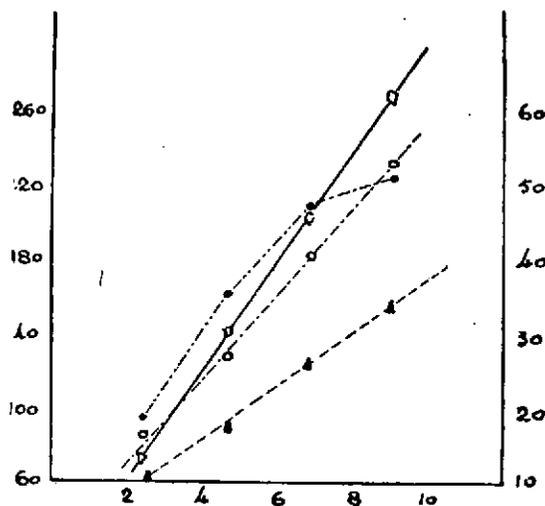


Fig. 69

BROMURO POTASICO 1 M

Curvas $I_{m,x} \sim f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Concentración: $6,97 \times 10^{-3}$ M. en Mn^{+2}

Temperatura: 17°

m = 1,684 mg. por segundo

t = 2,9 segundos

TABLA XXXIII

V	b: 25 mV			b: 35 mV			b: 55 mV		
	Fig. 70			Fig. 71			Fig. 72		
	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}
-1,100	24,5	15		50	27		105	60	54
-1,150	23	15		49	26		115	70	54
-1,200		15		48	26		127	80	49
-1,225	23								
-1,250		15	14	48	27,5	26	145	95	48
-1,300	22,5	15	14	52	32	26	162	108	47
-1,325								110	
-1,350	24	16	14	60	39	25	178	111	46
-1,375	28						184		
-1,380							185		
-1,400	32	20	15	74	52	25	184	107	46
-1,425	36	21	16	80	59	27	175	104	
-1,450	39	22	19	85	66	30	168	100	48
-1,475	40	26	19	90	72	34	160	95	54
-1,480				91	72				
-1,500	43	31	20	90,5	71,5	39	150	86	58
-1,525	48	35	22	88	65	42		77	62
-1,540		37						70	
-1,550	53	38	26	83	60	45	140	64	
-1,560	55								
-1,575	56	36	31	80	40	49	135	60	72
-1,590		34							
-1,600	54	28	32	75	31	52	130	60	78
-1,625	51		30			52	130	62	80
-1,650	47,5	18	27	67,5	27	51	130	66	82
-1,660	45								
-1,675	40	16	21			47			82
-1,700	30	15,5	17	60	27	41	138	80	
-1,725	25							94	77
-1,750		15,5	15	53	27	31	150	100	72
-1,775	24			52					
-1,800	25	15,5	15	53	29	26	174	175	61
-1,825									60
-1,850				58	36	25			60
-1,900				75	52	25			

TABLA XXXIV

barrido	V pico ∞	V pico \downarrow	V pico \wedge	Δ V pico	V corte	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	$I_{\downarrow}/I_{\wedge}$
25 mV	-1,575	-1,560	-1,600	0,040	-1,590	33	23	18,5	1,22
35 mV	-1,495	-1,490	-1,615	0,125	-1,568	41	46,5	28	1,66
55 mV	-1,390	-1,345	-1,675	0,330	-1,545	33,5	26,5	13,5	1,95



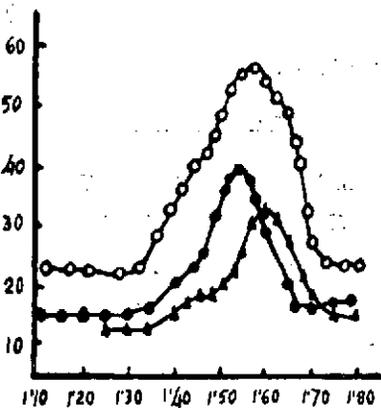


Fig. 70

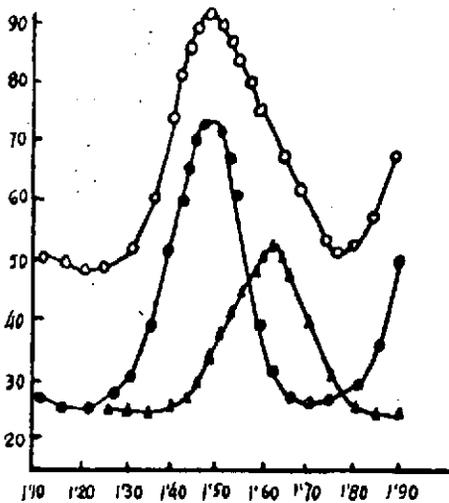


Fig. 71

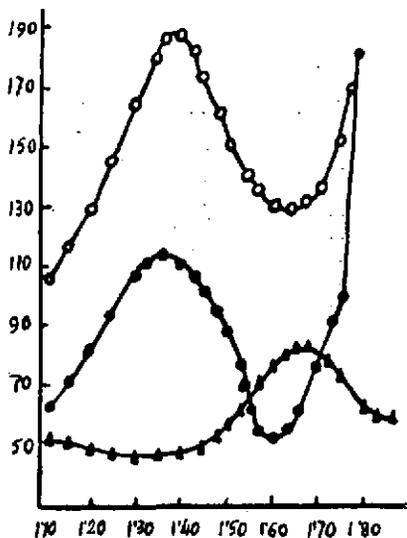


Fig. 72



BROMURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{max} \sim = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Concentración: $6,97 \times 10^{-3}$ M en Mn^{+2}

Temperatura: 17°

$m = 1,684$ mg. por segundo

$t = 2,9$ segundos.

TABLA XXXV

V	b: 25 mV Fig. 73			b: 85 mV Fig. 74		
	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}
-1,100	16,5	10		35	19,5	21
-1,105				35	19,5	20
-1,150	16,5	10		35	19,5	20
-1,175				35		
-1,200	16,5			36	20	19
-1,225		10		37	21	
-1,250	17			39	23	18
-1,275				41	25	
-1,290	18	10				
-1,300		10,5		44	27,5	18
-1,325	19	12	15	49	32	
-1,350				54	35	19
-1,360	20,5					
-1,375	28	14,5	15	60	31	
-1,400	26	17			49	20
-1,425	31	19	18	75	57	22
-1,450	36	23	20	83	63	
-1,475	48	27		90	69	28
-1,490				94	71	
-1,500	49	30	25	95	72	34
-1,520				95	70	
-1,525	54	34	30		67	40
-1,540	56,5	35				
-1,550	57	34	32	93	58	47
-1,575	56	28	35	87	39	53
-1,600	51	18	37,5	80	30	58
-1,610						59
-1,625	41	15,5	35	77	28	57
-1,650	32	15	27	74	27	54
-1,675	27		22	69		48
-1,700	24	14	20	65	26	43
-1,725	23	14		59		36
-1,750	22,5			53	26	32
-1,775		14		50	26	27
-1,800	22,5			49	27,5	26
-1,850		14		57	32	25
-1,900						25
-1,950						25

TABLA XXXVI

Barrido	Vpico ∞	Vpico \downarrow	Vpico \wedge	Δ Vpico	Vcorte	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	$I_{\downarrow}/I_{\wedge}$
25 mV	-1,555	-1,540	-1,600	0,060	-1,570	37	23	19	1,21
35 mV	-1,520	-1,500	-1,605	0,105	-1,565	52,5	49	38	1,28



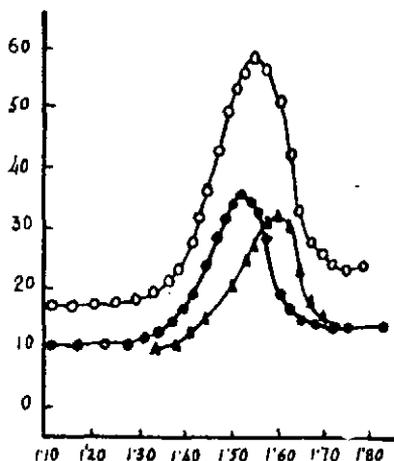


Fig. 73

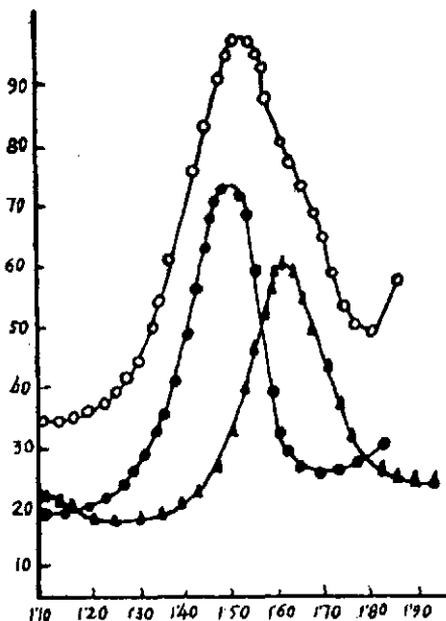


Fig. 74

IODURO POTÁSICO 0,1 M

A) Influencia de la concentración

Figuras 75-78; tablas XXXVII-XXXVIII

Figuras 79-81; tablas XXXIX-XL

En general poseen las curvas de campana, especialmente las obtenidas al actuar aisladamente cada semiciclo, una gran simetría en su trazado, siguiendo los datos de las tablas XXXVIII tenemos:

1.º Los voltajes de pico aumentan a valores más negativos al aumentar la concentración al igual que las disoluciones fondo comentadas.

2.º Con cierta aproximación, se mantiene la constancia del intervalo de potencial entre los picos en las curvas con semiciclos, en torno a un valor constante.

3.º El voltaje de corte de las curvas con los semiciclos varía ligeramente desplazándose al igual que los V_{pico} a valores más negativos.

4.º Los incrementos de corriente en los máximos, en función de la concentración, siguen una proporcionalidad sólo en el caso de las curvas correspondientes a la ondulación completa (fig. 81, línea de círculos blancos).

5.º La relación I_c/I_a de gran valor para la concentración I mejora a concentraciones superiores siendo, al parecer, independiente de ellas; el valor me-

dio de 1,6 que alcanza nos muestra la irreversibilidad con que se establece el equilibrio $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Ag)}$ en esta disolución fondo.

Los polarogramas de la figura 80 tienen su trazado bien definido aunque resultan algo menos erguidos que los vistos hasta ahora.

Los potenciales de onda media —tabla XL— coinciden prácticamente, a excepción del obtenido a partir del segundo polarograma pudiendo aceptar para él, el valor de $-1,550$ v.

En la figura 81 se puede comprobar la perfecta linealidad de las alturas de onda con la concentración.

La línea de TOMES presenta un trazo lineal con una pendiente de 0,060 que corresponde a un proceso unielectrónico, por lo cual apoya los resultados de las curvas de campana indicando la irreversibilidad del proceso. El $E_{1/2}$ deducido de esta línea, es de $-1,547$ v, coincidente con el valor medio obtenido de los polarogramas.

B) Influencia de la temperatura y amplitud de barrido

Figuras 82-85; tablas XLI-XLII

Incluimos un estudio simultáneo que nos permite enjuiciar los efectos que introducen en el comportamiento del equilibrio $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Hg)}$ los cambios de la temperatura y de la amplitud del barrido.

Las curvas de campana, obtenidas con una amplitud de 25 mV poseen bastante simetría y se desarrollan en un intervalo muy reducido de potencial, lo cual constituye un dato de interés cuantitativo por dar una selectividad a la técnica, pues permitiría identificaciones de procesos cuyos potenciales fuesen bastante próximos. El aumento de la amplitud del barrido hace perder la simetría de la curva, correspondiente al barrido completo, en la rama descendente a la vez que aumenta la amplitud de estas curvas por su base.

La tabla XLII muestra independientemente de la temperatura:

- 1.º El desplazamiento de los V_{picos} más positivos al aumentar la amplitud del barrido.
- 2.º Los valores del mismo orden entre los potenciales correspondientes a los picos de la curva con semiciclos.
- 3.º El aumento en los pasos de corriente al aumentar la amplitud de barrido.
- 4.º Comportamiento menos irreversible del equilibrio a partir de los valores de $I_{\text{v}}/I_{\text{a}}$ cuando el barrido es de poca amplitud.

La temperatura manifiesta, en este caso, unos efectos anormales ya que, independientemente de la amplitud del barrido, aumenta la relación $I_{\text{v}}/I_{\text{a}}$ de 1,1 a 1,3, a 25 mV y de 1,4 a 1,6, a 35 mV, lo cual conduce a admitir un efecto desfavorable sobre la reversibilidad con los aumentos de temperatura, aunque, si se tiene en cuenta el orden de esta variación, dicho efecto no es de gran magnitud.

IODURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{max.} \sim = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Amplitud » : 35 mV.

Temperatura: 16°

m = 1,684 mg. por segundo

t = 2,9 segundos

TABLA XXXVII

V	I fig. 75			II fig. 76			III fig. 77			IV fig. 78		
	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}
-1,000				52	22	32						
-1,050				52	22							
-1,100	53	29	28	52	21	31						
-1,125				50								
-1,150	53	29	27	50	21							
-1,175				50								
-1,200	52	29	26,5	50	21	29						
-1,225		29										
-1,250	52		25	49	22	27	48	26				
-1,275		29										
-1,300	51			48	24		48	26		48	28	27
-1,325	51	29	25	47,5						48	29	
-1,350	52	29			25	26	49	27	26	49	32	27
-1,375	53	35		50			51	28	26	55	37	
-1,400	57	39	25	53	29		54	30		62	44	26
-1,425	59	43	24	57	32	26	61	33		67	51	
-1,435	62											
-1,450	63	44		61	36		75	38	26	73	59	26
-1,475	63	44	22,5	65	48	26	72	43		78	66	
-1,500	61	43	22,5	68	50	27	76	47	26	84	72	28
-1,520				69							75	
-1,525	59	40		69	50	29	82	51	28	89	77	
-1,540							84				77	
-1,550	58	34	24	68	48	32	84,5	53	31	94	75	35
-1,560											74	
-1,575	56	29	25	66	43	37	83	52	35	95	66	40
-1,600	55	28		64	34	42	80	48	41	92		46
-1,625			27			43					44	
-1,650	53	27	27	60	25	43	74	35	46	84	44	57
-1,675						41			46			58
-1,700	51	27	25	56	26	38	67	27	45	76	30	59
-1,725									43			57
-1,750	48	28	22,5	51	26	32	61	25	42	67	28	47
-1,775						27						
-1,800	48		21,5	47,5	27	26	53	25	32	56	28	35
-1,825				47			53			53		
-1,850				48	30	25	54	25	27	52	28	
-1,875										53		
-1,900				55	29	25		25	26	58	28	27

TABLA XXXVIII

	con. 10^{-3}	$V_{pico \infty}$	$V_{pico \vee}$	$V_{pico \wedge}$	ΔV_{pico}	V_{corte}	I_{∞}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\vee}/I_{\wedge}
I	2,44	-1,465	-1,470	-1,640	0,170	-1,585	14	16	6	2,66
II	4,76	-1,520	-1,515	-1,635	0,120	-1,570	23	30,5	18	1,6
III	6,97	-1,560	-1,560	-1,675	0,115	-1,618	34	28	20	1,4
IV	9,09	-1,575	-1,540	-1,685	0,145	-1,630	45	49	28	1,75



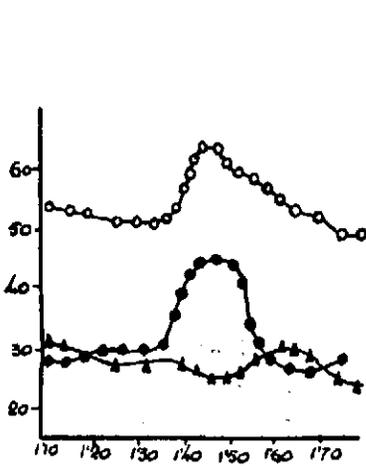


Fig. 75

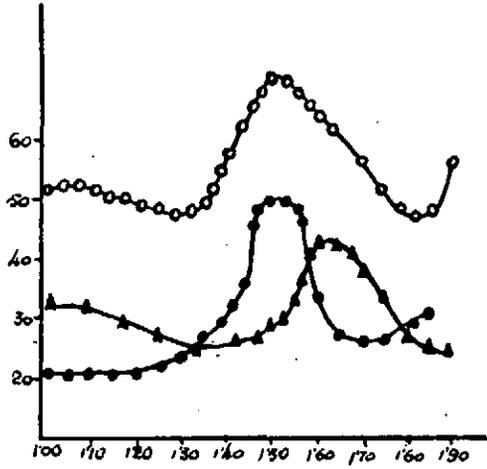


Fig. 76

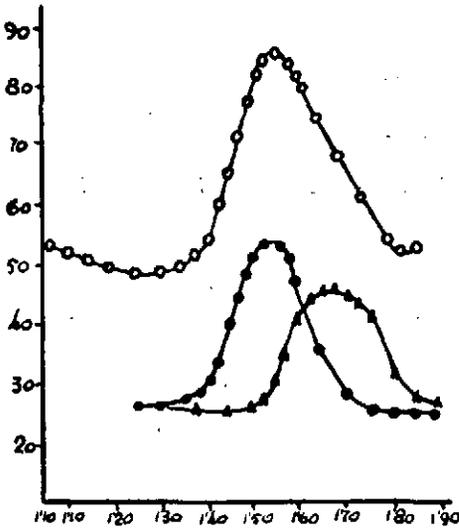


Fig. 77

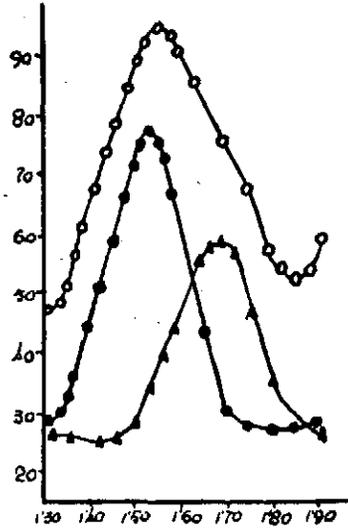


Fig. 78

TABLA XXXIX

V	i	log i/i _a - i
1,45	1	-1,60
1,47	3	-1,28
1,49	7	-0,88
1,51	13	-0,56
1,53	22	-0,24
1,55	34	0,10
1,57	43	0,38
1,59	50	0,67
1,61	54	0,91
1,63	56	1,30
1,65	59	1,76
1,67	60	2,07
1,69	60,5	

YODURO POTASICO 0,1 M

TABLA XL

	con. 10 ⁻³ M	E _{1/2}	I _∞	I _v	I _∧	I
I	2,44	-1,553	14	16	6	72
II	4,76	-1,525	23	30,5	18	137,6
III	6,97	-1,550	34	28	20	200
IV	9,09	-1,550	45	49	38	293,3

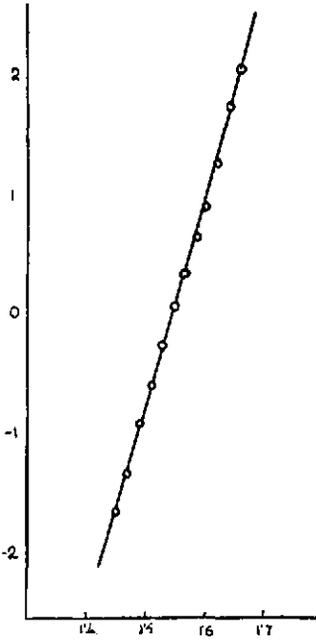


Fig. 79

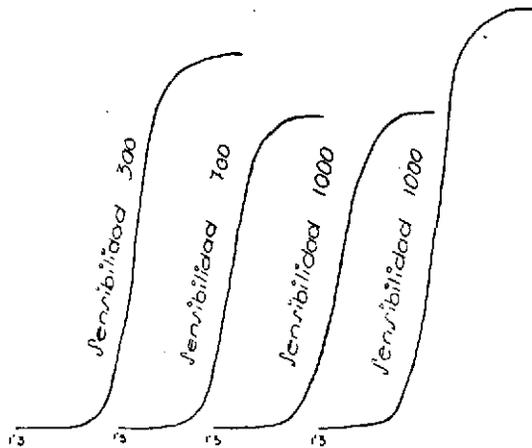


Fig. 80

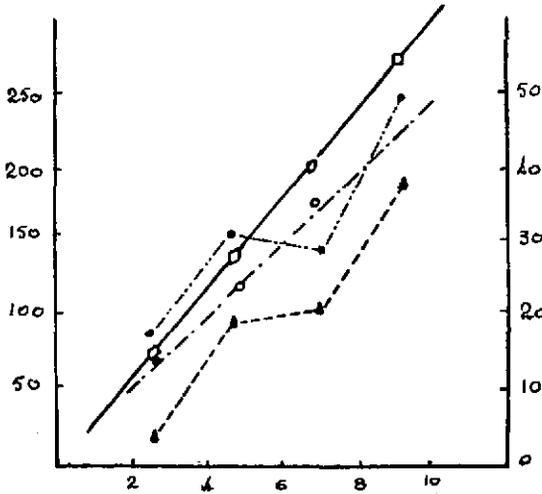


Fig. 81

IODURO POTASICO 0,1 M

Curvas $I_{max} = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Concentración $6,97 \times 10^{-3}$ M. en Mn^{+2} . $m = 1,684$ mg. por segundo $t = 2,9$ segundos.

TABLA XLI

V	fig. 82 b: 25 y t: 17°			fig. 83 b: 25 y t: 50°			fig. 84 b: 35 y t: 17°			fig. 85 b: 35 y t: 50°		
	I_{∞}	I_V	I_{Δ}									
-0,800				15								
-0,850				15	10					40	24	25
-0,900				15	10					40	24	25
-0,950				15	10					42	25	24
-1,000				15	10					45	29	23
-1,025										50	32	23
-1,050				16	10					58	40	22,5
-1,075				17	11	10				70	54	24
-1,100				18	12					82	64	
-1,125				20	13	11				94	79	25
-1,150				23	15					111	90	25
-1,175				29	20	12				119	100	27
-1,200				36	28	13				120	102	30
-1,225	18,5	14,5	13	48	39		39	23	20	119	99	35
-1,250		13,5		62	48	20	39	24	20	115	86	42
-1,275	19		13	68	50	28	41	25		103	55	55
-1,300	20	14		67	36	39	46	27		97	38	68
-1,325		14,5	13	62	18	42	51	30		90	33	72
-1,340						40						
-1,350	21			45	15	37	56	34	20	87	32	69
-1,375	22	17	13,5	32	14	24	63	42		84	32	63
-1,400	25	19		26	14	17	72	48	22	79	32	57
-1,425	27	21	15	22	14	15	81	57	23	75	32	52
-1,450	33	26	16	22	14	14	88	65	25	72	33	47
-1,475	40	30	18	22	14	14	95	72		66	34	40
-1,500	47	40	21	22	14	14	100	77	30	65	40	33
-1,525	55	44	25			14	102	73	37	67		31
-1,540	60	44					100					
-1,550	62,5	42	31				99	63	45	75		30
-1,575	64	33	36				92	42	54			30
-1,600	58	22	41				84	33	61			30
-1,625	45	19	34				80	30	62			
-1,650	38		28				76	29	58			
-1,675	32	18	22				70		52			
-1,700	28	18	19				67	29	45			
-1,725							61	29				
-1,750	26	18	17				55		35			
-1,775							54,5					
-1,800	26	18	16				55	32	28			
-1,850	26	19	16,5				67		28			
-1,900	31	23	16,5						28			
-1,950			17									

TABLA XLII

Barrido	Temp.	V_{pico}	V_{pico}	V_{pico}	ΔV_{pico}	V_{corte}	I_{∞}	I_V	I_{Δ}	I_V/I_{Δ}
25	17°	-1,565	-1,530	-1,600	0,070	-1,570	43	28,5	26	1,10
25	50°	-1,280	-1,265	-1,325	0,060	-1,300	50	38	29	1,3
35	17°	-1,520	-1,500	-1,618	0,118	-1,565	55	51	38	1,4
35	50°	-1,200	-1,190	-1,325	0,135	-1,275	67	73	45	1,6

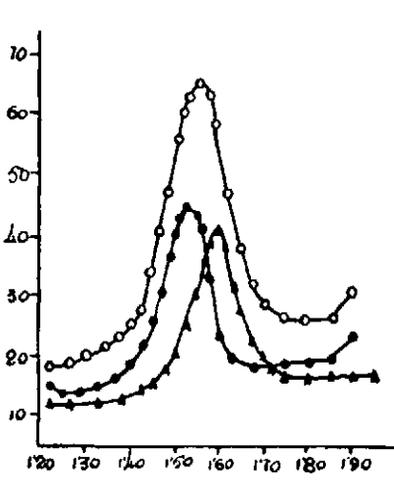


Fig. 82

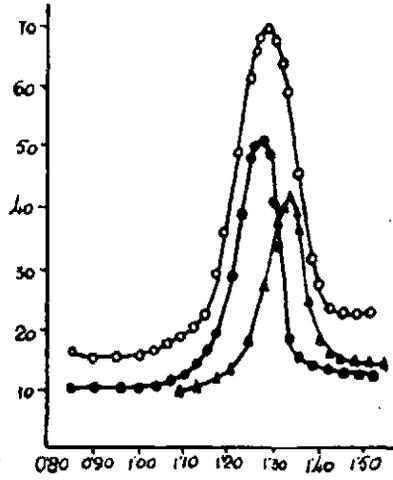


Fig. 83

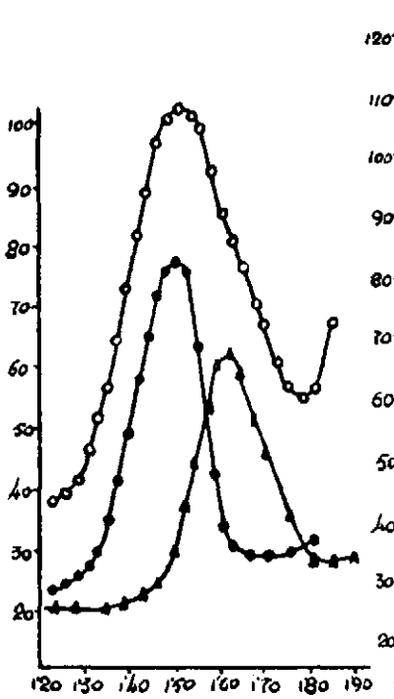


Fig. 84

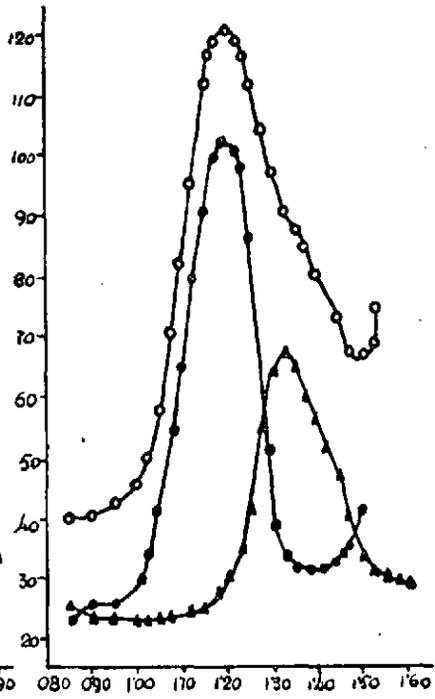


Fig. 85

IODURO POTÁSICO 1 M

A) *Influencia de la concentración*

Figuras 86-89; tablas XLIII-XLIV

Figuras 90-92; tablas XLV-XLVI

El aumento de la molaridad en la concentración de la disolución fondo no altera sensiblemente la forma de las curvas correspondientes a este estudio; sobre la tabla XLIV pueden hacerse análogas consideraciones a las del IK 0,1 M tan sólo hay diferencia apreciable en los pasos de corriente de la curva obtenida al actuar el barrido completo, en cambio las de los semiciclos son más concordantes. La relación I_{∞} / I_{\wedge} tiene un valor muy elevado en la concentración I disminuyendo a concentraciones mayores manteniéndose su valor en 1,5 análogo al que tiene en el caso del IK 0,1 M.

Contrario a lo visto en otros halogenuros no hay en este caso efectos acusados debidos a la concentración en la disolución fondo.

El estudio polarográfico es prácticamente equivalente para ambas concentraciones de IK, como puede comprobarse observando el trazado de los polarogramas y sus alturas reducidas; los $E_{1/2}$ son en este caso coincidentes para todas las concentraciones.

La línea de TOMES pierde la linealidad mostrando una pendiente más baja en su segundo tramo, pero ambas con valores anormales respecto a los teóricos.

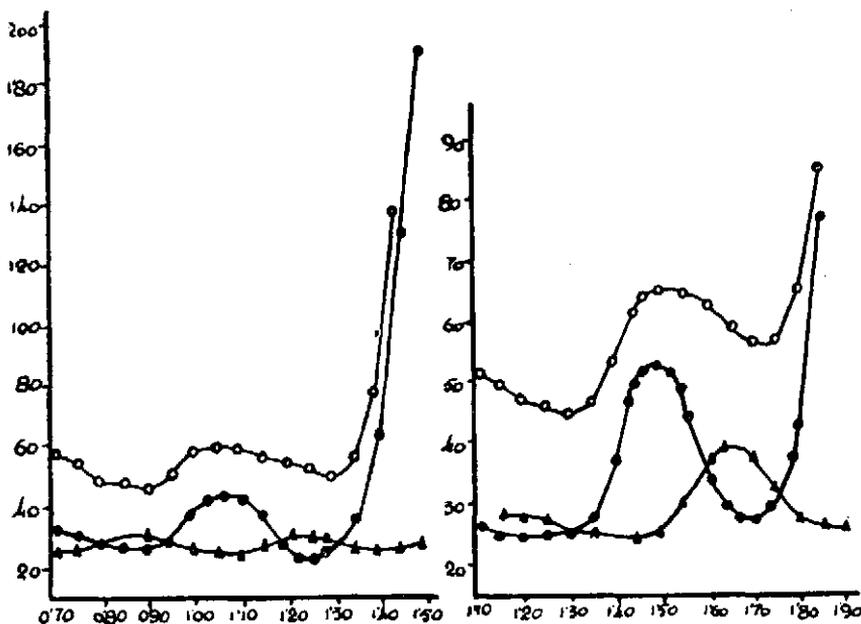


Fig. 86

Fig. 87

IODURO POTASICO 1 M

Curvas $I_{max} = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c p. s.

Amplitud " " : 35 mV.

Temperatura: 12°

m = 1,684 mg. por segundo

t = 2,9 segundos

TABLA XLIII

V	I Fig. 86			II Fig. 87			III Fig. 88			IV Fig. 89		
	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	I_{∞}	I_{\wedge}	I_{\downarrow}
-0,700	56	33	27									
-0,750	52	30	27									
-0,800	48	28	27									
-0,850	48	27	27									
-0,900	46,5	26	27									
-0,950	50	27	27									
-1,000	56	36,5	27									
-1,050	58	41	25									
-1,075		42										
-1,100	58	41	24	51	26		48	25	30	45	28	28,5
-1,150	55	36	27	49	25	27,5	48	25	28	45	25	28
-1,200	54	27	29	47	25	26,5	47	25	26	41,5	25	26
-1,250	52	23	29	45	25	26	46	25	25	41,5	25	25
-1,275		25										
-1,300	51	50	28	44,5	25	25	45	25	24	40	25	24
-1,350	55	36	27	46	27,5	25	46	25	24	40	27	
-1,400	77	65	25	53	37		51,5	30	24	41,5	37	24
-1,450	140	130	25	61	47	24	61,5	40	25	56	51	23
-1,475				64	51					64	56	
-1,500		195	27	65	51	25	70	50	30	70	60	22,5
-1,515					50			51,5			63	
-1,525					48		73	52,5		75	64	25
-1,550				64	44	30	75	51	40	77,5	65	30
-1,575									43	77,5	61	
-1,600				62	34	37	74	42	44	77	52,5	42
-1,625												46
-1,650				68	28	39	70	32	41,5	74	44	47
-1,675					27							
-1,700				56	27	37	62	26	36	65	30,5	45
-1,725											28,5	
-1,750				56	30	32	57	25	30	56	28	38
-1,775					36					53		
-1,800				65	43	27	58	30	26	51,5	28	30
-1,850				85	77,5	25,5	70	44	26	55		27
-1,900						25			28	74		24
-1,950												24

TABLA XLIV

	con. $10^{-3} M$	$V_{pico \infty}$	$V_{pico \downarrow}$	$V_{pico \wedge}$	ΔV_{pico}	V_{corte}	i_{∞}	I_{\downarrow}	I_{\wedge}	$I_{\downarrow}/I_{\wedge}$
I	2,44	-1,070	-1,070	-1,225	0,155	-1,190	11	17	6	2,5
II	4,76	-1,500	-1,485	-1,650	0,165	-1,585	16	25	14	1,7
III	6,97	-1,550	-1,535	-1,600	0,065	-1,585	23	28	20	1,4
IV	0,09	-1,575	-1,550	-1,660	0,110	-1,640	32	38,5	25	1,5



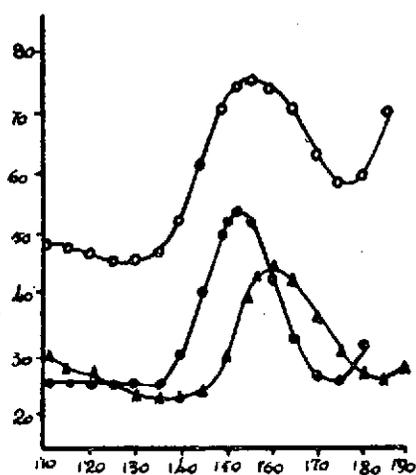


Fig. 88

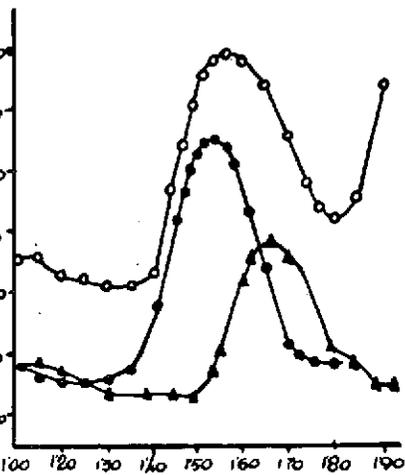


Fig. 89

TABLA XLV

V	i	log. i/ia - i
1,45	1	-1,76
1,47	2	-1,36
1,49	6	-0,95
1,51	11,5	-0,58
1,53	21	-0,26
1,55	32	0,06
1,57	40	0,31
1,61	49	0,99
1,63	54	1,20
1,65	56	1,46
1,67	57,5	1,76
1,69	58,5	2,07
1,71	59	

IODURO POTÁSICO 0,1 M

TABLA XLVI

con. 10^{-3} M	$E_{1/2}$	I_{∞}	I_c	I_a	I	
I	2,44	-1,550	11	17	6	75
II	4,76	-1,550	16	25	14	140
III	6,97	-1,550	23	28	20	193,3
IV	9,09	-1,550	32	38,5	25	263,3

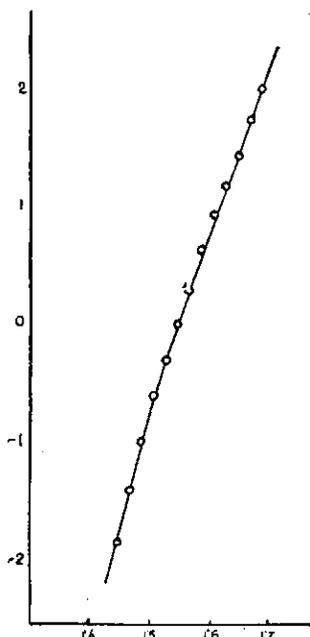


Fig. 90

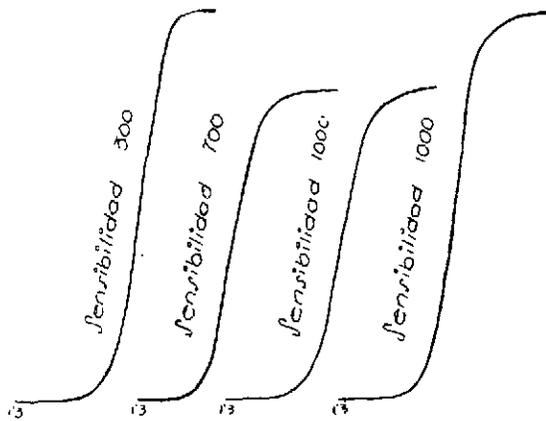


Fig. 91

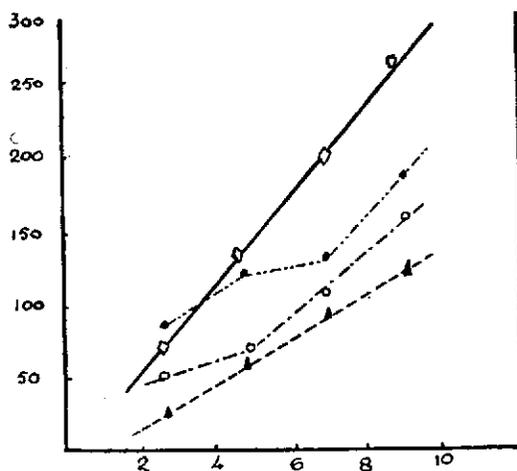


Fig 92

CITRATO DE LITIO 0,1 M

A) *Influencia de la concentración y amplitud de barrido*

Figuras 93-96; tablas XLVII-XLVIII

Figuras 96-99; tablas XLIX-L

El empleo de este anión orgánico como disolución fondo no conduce a resultados mejores sobre la irreversibilidad del equilibrio $\text{Mn(II)} \rightleftharpoons \text{Mn(Hg)}$, influyendo en cambio sobre los incrementos de corriente que resultan bastante menores que los obtenidos en las disoluciones con halogenuros siendo por ello el que no demos las curvas de los semiciclos correspondientes a la concentración I ya que resultan inapreciables.

Se acompaña junto al estudio de concentraciones el de variación de la amplitud de barrido (fig. 96).

La tabla XLVIII muestra que la relación de las intensidades en los máximos de las curvas con semiciclos no varía con la concentración y su valor 2 corresponde a una gran irreversibilidad del proceso electrodoico. Al disminuir en 10 mV la amplitud de barrido esta relación mejora pasando a 1,4; aparte de este efecto en la reversibilidad se aprecia, como en estudios similares, desplazamiento en los potenciales de pico y un acortamiento del intervalo de potencial que separa a los picos de las curvas con semiciclos.

El estudio polarográfico recogido en las figs. 97-99 muestra el trazado poco erguido de los polarogramas con escalones de salida más suaves y redondeados que los de entrada, resultando sus alturas reducidas menores que las obtenidas con los halogenuros. No obstante la proporcionalidad de las alturas con la concentración es excelente.

El $E_{1/2}$ de los polarogramas es constante y de valor $-1,580$.

La línea de TÓMES acusa la irreversibilidad de proceso por su falta de linealidad; las pendientes de los dos tramos son 0,050 y 0,062 muy discordantes del valor teórico 0,030 si el equilibrio se estableciese reversiblemente.

CITRATO DE LITIO 0,1 M

Curvas $I_{max.} = f(V)$

Electrodo de referencia E. C. S.
Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Temperatura: 17°
m = 1,684 mg por segundo
t = 2,9 segundos

TABLA XLVII

V	I Fig. 93 b: 35 mV		II Fig. 94 b: 35 mV		III Fig. 95 b: 35 mV			IV Fig. 96 b: 25 mV		
	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}
-1,250					51	25		20	11	
-1,300	50	51,5	25	25	50	25		20	11	
-1,325					50					
-1,350	50	52	24		50	25	24	20	11	
-1,400	50	51	25	25	50	25		20	11	
-1,425	51	53	29		52	29	24		11	
-1,450	54	58	34		60	35		20	10	
-1,475	56	61	39	24	65	43	24	21	11	
-1,500	57	62,5	42		69	50		23	15	11
-1,525	58	62	43	24	71	55	24	29	20	11
-1,550	55	61	42		72	56	24	35	27	12
-1,575		59	40	24	70	53	27	40	30,5	15
-1,600		58	35	29	68	45	32	43	28	21
-1,625				32			39	41		24
-1,650	53	55	28	33	64	32	40	39	19	25
-1,675				32			40			22,5
-1,700	50	52	24		60	25	39	31	14	20
-1,725				30						
-1,750	49	49	23	28	55	23	35	25	12	14
-1,800	48	46,5	23	26	54	23	32	21	11	12
-1,825		46								
-1,850	46		27	23	53	26	29	20	11	12
-1,875		48								
-1,900	44	56	39	22	52	33	28	20	13	12
-1,950	43	70	47	22			28	22	14	12
-2,000	55									

TABLA XLVIII

con. 10^{-3} M	barrido	$V_{pico \sim}$	$V_{pico \vee}$	$V_{pico \wedge}$	ΔV_{pico}	V_{corte}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\vee}/I_{\wedge}
II	4,76 35 mV	-1,150	-1,525	-1,655	0,130	-1,625	12,5	19	10	1,9
III	6,97 35 mV	-1,555	-1,555	-1,670	0,115	-1,630	21	32	16	2
III	6,97 25 mV	-1,605	-1,575	-1,650	0,075	-1,625	23	20	14	1,4



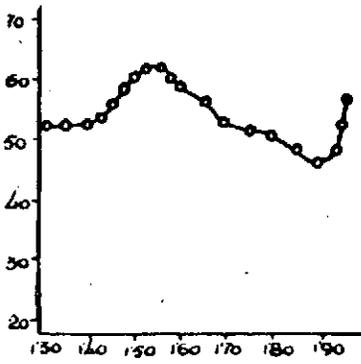


Fig. 93

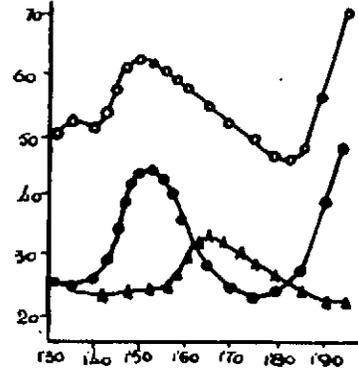


Fig. 94

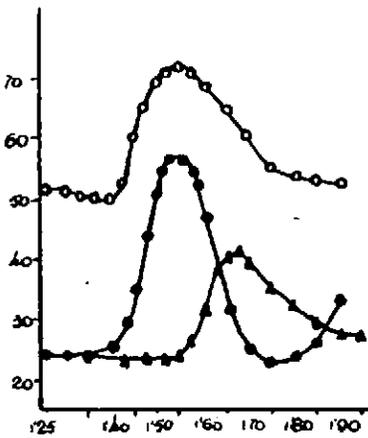


Fig. 95

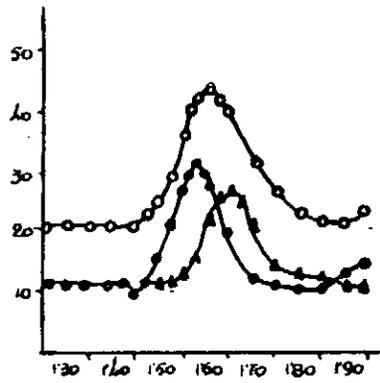


Fig. 96

TABLA XLIX

V	i	log. i/i _{d-i}
1,51	0,5	-1,91
1,53	1,5	-1,61
1,55	4,5	-1,11
1,57	11,5	-0,65
1,59	21,5	-0,28
1,61	23	0,04
1,63	44	0,36
1,65	51,5	0,65
1,67	56	0,90
1,69	60	1,30
1,71	61	1,48
1,73	62	1,79
1,75	62,5	2,09
1,77	63	

CITRATO DE LITIO 0,1 M

TABLA L

	con. 10 ⁻³ M	E _{1/2}	I
I	2,44	-1,580	51
II	4,76	-1,580	100
III	6,97	-1,568	148
IV	9,09	-1,580	162



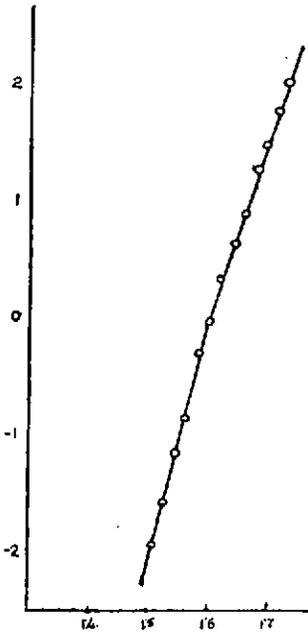


Fig. 97

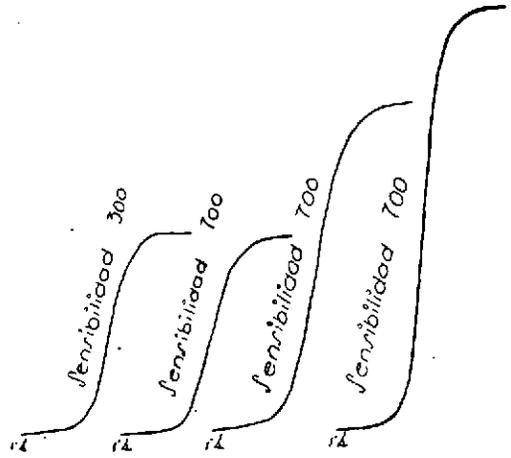


Fig. 98

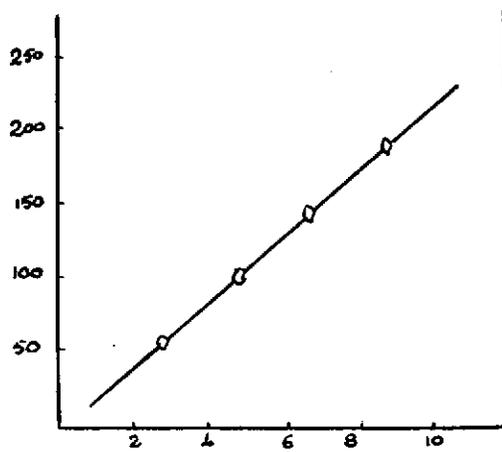


Fig. 99



SULFOCIANURO POTÁSICO 0,1 M

A) *Influencia de la concentración*

Figuras 100-103; tablas LI-LII

Figuras 104-106; tablas LIII-LIV

Las curvas de campana obtenidas para concentraciones crecientes de Mn(II) manifiesta un trazado y desarrollo muy semejante a las vistas en ciertos halogenuros lo que está de acuerdo con la naturaleza del anión SCN⁻. Mientras la curva de campana obtenida actuando el barrido completo resulta de poca simetría y crecimiento lento las obtenidas con la semiondulación negativa son totalmente simétricas y crecen rápidamente. Vuelve a manifestarse el desplazamiento de los Vpico a valores más negativos al aumentar la concentración, la estabilidad del intervalo de potencial entre los picos, Vpico, y la aceptable proporcionalidad de las alturas de pico de las curvas con la semiondulación negativa en función de la concentración; la relación I_p/I_{∞} disminuye aparentemente al aumentarse la concentración de Mn(II) dando valores próximos a 2 que están de acuerdo con una marcada irreversibilidad en el establecimiento del equilibrio $Mn(II) \rightleftharpoons Mn(Hg)$.

Los polarogramas obtenidos con las cuatro concentraciones de Mn(II) presentan un trazado bien definido y las alturas reducidas son equivalentes a las que se obtienen en disoluciones fondo de halogenuros. Los $E_{1/2}$ de los polarogramas varían ligeramente a valores más negativos al aumentar la concentración, pasando de -1,520 a -1,535 v.

La línea de TOMES tiene una perfecta linealidad, pero una pendiente de 0,043 que difiere del valor teórico.

SULFOCIANURO POTÁSICO 0,1 M

Curvas $I_{\max} = (V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Amplitud : 35 mV.

Temperatura: 16°

m=1,684 mg. por segundo

t=2,9 segundos

TABLA LI

V	I Fig. 100			II Fig. 101			III Fig. 102			IV Fig. 103		
	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}
-1.100							50	25		53	28	29
-1.150							48,5	25		51,5	27	28,5
-1.200				45	25	26,5	48	25		51	26,5	27
-1.250	45			45	25	26,5	47	25		50	26	26
-1.300	45	25		43	25	25	46	25		49	25	25
-1.325										51	27	
-1.350	47	25		45	25	24	50	26	25	56,5	32	25
-1.375									25			
-1.400	57	36	25		32		65	44		68	40	25
-1.425	60	39		57	46	24	72	54	25		56	
-1.450	61	40	25	64	51,5		77,5	60	24	79	69	24
-1.475	60	39		69	54	23,5	83	67	23	83	76	
-1.480					55			68,5				
-1.500	58	36	24	70	54		88,5	67	22,5	90	80	24
-1.510											80	
-1.525	55	32	25	69	49	24	82	60	25	93	79	30
-1.550	54		27	65	39	30	79	51	30	95	67	
-1.575	53	26	29		30	35	75	38	34	92		
-1.600	52	25	30	60	26,5	38	71	30	39	88	37,5	47
-1.625			29,5	57		38				41	85	30
-1.650	51	25	28	55	25	37	67	25	41,5	79	28	57,5
-1.675									40		27	55
-1.700	50	25	27	51	25	32	61			72		51
-1.725			26						34		27	
-1.750	49	27	25	48	25	27	55	25	29	65		39
-1.775	50			48			51					
-1.800	55	32	25		27	24	50	27	23	58	27	29
-1.825				52		23,5	52		22	60		26
-1.850			25	60	29	23,5	59	36			27	25
-1.875										80		
-1.900						23,5			22			25

TABLA LII

	con. 10^{-3} M	$V_{pico \sim}$	$V_{pico \vee}$	$V_{pico \wedge}$	ΔV_{pico}	V_{corte}	I_{\sim}	I_{\vee}	I_{\wedge}	I_{\vee}/I_{\wedge}
I	2,44	-1,440	-1,450	-1,600	0,150	-1,558	15	15	5,5	2,72
II	4,76	-1,490	-1,480	-1,610	0,130	-1,567	16	30	14,5	2,06
III	6,97	-1,495	-1,480	-1,645	0,165	-1,580	36	44	19,5	2,2
IV	9,09	-1,535	-1,510	-1,650	0,140	-1,588	43	54	34	1,59

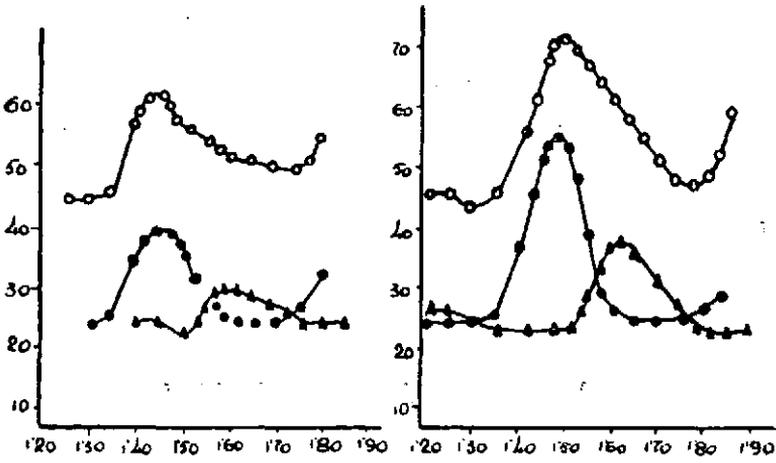


Fig. 100

Fig. 101

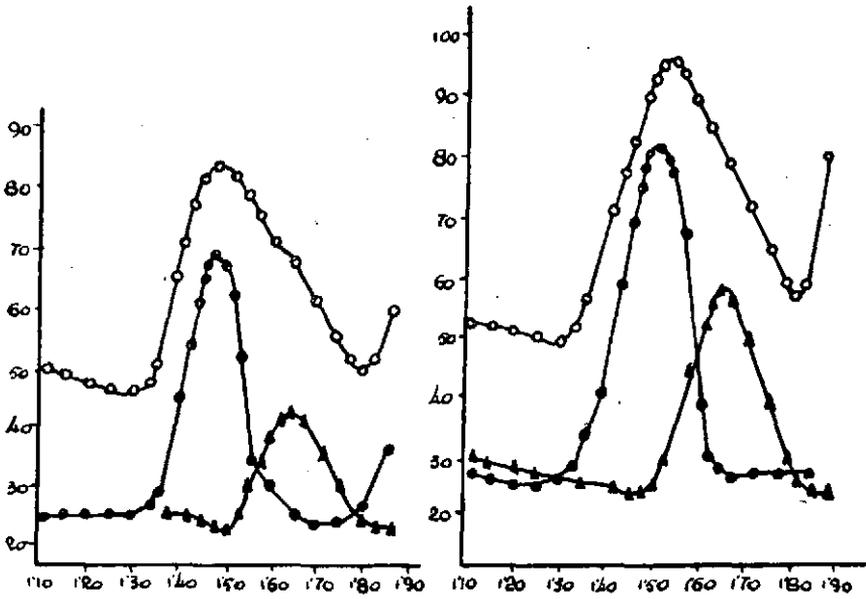


Fig. 102

Fig. 103

TABLA LIII

V	i	$\log.i/i_{\infty} - i$
1,47	2	-1,46
1,49	5	-1,04
1,51	14	-0,51
1,53	26	-0,11
1,55	39	0,26
1,57	51	0,75
1,59	56	1,10
1,61	58	1,46
1,63	60	

SULFOCIANURO POTASICO 0,1 M

TABLA LIV

Con. 10^{-3} M	$E_{1/2}$	I_{∞}	I_{∞}	I_{∞}	I
I 2,44	-1,520	19	20	9	64,5
II 4,76	-1,520	30	31	19	130,6
III 6,97	-1,535	41	50	25	194,8
IV 9,09	-1,535	53	52	36	263,3

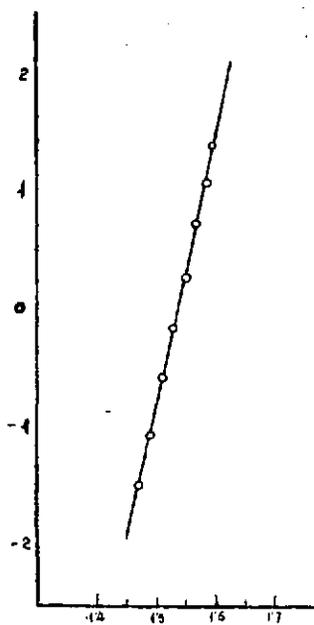


Fig. 104

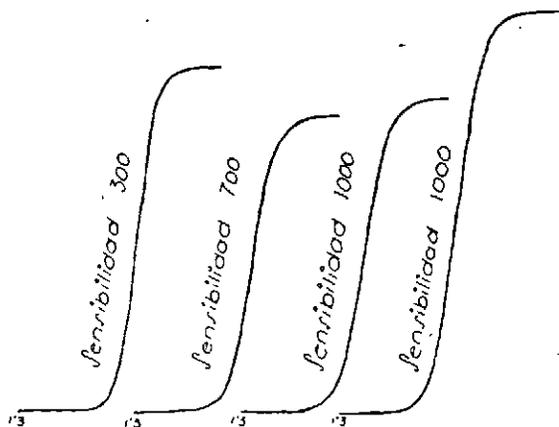


Fig. 105

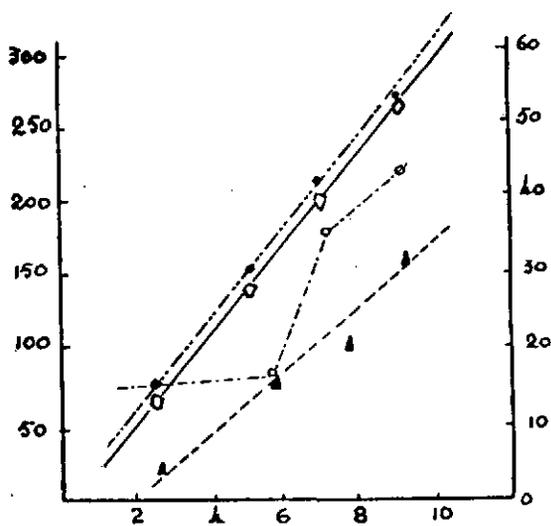


Fig. 106

CIANURO POTÁSICO 0,5 M

A) *Influencia de la concentración*

Figuras 107-109; tablas LV-LVI

Figuras 110-112; tablas LVII-LVIII

Como era de esperar, de acuerdo con los resultados ya reseñados de HEYROVSKY y BOURRELIER, sobre la reversibilidad del Mn(II) en esta disolución fondo las curvas de campana aparecen con trazado bastante simétrico y no aparecen grandes contrastes de forma y tamaño en las obtenidas al actuar los semiciclos de la ondulación aisladamente.

Como puede comprobarse, en la tabla LVI, los datos correspondientes a estas curvas poseen una regularidad no observada en las restantes disoluciones fondo de acuerdo con el comportamiento reversible del equilibrio. Se observa:

1.º Una mayor estabilidad en los Vpico, en especial los de las curvas con todo el barrido.

2.º El potencial en que se cortan las curvas de campana, con potenciales semiondulados, es el mismo para las tres concentraciones que presentamos, -1,350 v.

3.º Las alturas de las curvas de incrementos de corriente alterna varían grandemente con la concentración, resultando ordenados estos incrementos de acuerdo con la forma de barrido, es decir, no ocurre como se ha visto en la mayor parte de las disoluciones anteriores que las corrientes de pico de las curvas con semiciclos negativos superen a las de barrido completo. Los intentos de establecer una proporcionalidad de las alturas de las curvas con la concentración (fig. 112) no conducen a resultados completamente satisfactorios.

4.º La relación I_{\vee} / I_{\wedge} es bastante próxima a la unidad en particular, a concentraciones altas en Mn(II).

El estudio polarográfico ordinario muestra unos polarogramas que acusan el escalón de salida con un trazo muy redondeado; sus $E_{1/2}$ disminuyen ligeramente con la concentración, y las alturas no siguen la buena linealidad que hemos encontrado en casi todas las disoluciones fondo consideradas.

La línea de TOMES no sigue un trazado lineal apareciendo dos direcciones con pendientes 0,050 al comienzo y 0,076 a la salida. Teniendo en cuenta que estas ondas sean debidas a un proceso unieléctrico, con la reducción por etapas de complejos cianurados, entre estos valores queda comprendido el teórico en tales condiciones para procesos reversibles que es del orden de 0,060.

CIANURO POTASICO 0,5 M

Curvas I_{max.} = (V)

Electrodo de referencia E. C. S
 Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.
 Amplitud » » : 35 mV.

Temperatura: 17°
 m=1,684 mg. por segundo
 t=2,9 segundos

TABLA LV

V	I			II			III		
	Fig. 107			Fig. 108			Fig. 109		
	I _~	I _∪	I _∧	I _~	I _∪	I _∧	I _~	I _∪	I _∧
=1,000	50	28,5	—	48	30	30	43	24	25
-1,050	49	28,5		48	30		43	24	25
-1,100	49	29	28	48	31		44	25	25
-1,150	50	31		55	33		50	28	25
-1,200	54	42	28	70	47	30	67	45	
-1,225		50					81	54	24
-1,250	76	55		90	68	30	95	68	
-1,275		56			69		110	73	25
-1,300	88	54	29	102	67	31	106	74	29
-1,325	89		31	105			121	68	39
-1,350	88	39	37		45	43	120	55	50
-1,375				100			114	42	60
-1,400	81	28	49	91	32	60	105	34	67
-1,425			50			60			65
-1,450	72	28	48	78		58	88	25	62
-1,500	62	28	38	65	30	44	72	24	47
-1,550	55	28	30	52		33	54	24	32
-1,600	50	29	27,5	50	30	32	46	24	26
-1,650	49,5	30				31	46	25	24
-1,700	50	32	27,5	49	32	31,5	48	28	24
-1,750	70			51		31,5			
-1,800			27,5	57	36				

TABLA LVI

con. 10 ⁻³ M	Vpico ~	Vpico ∪	Vpico ∧	ΔVpico	Vcorte	I _~	I _∪	I _∧	I _~ /I _∧	
I	2,44	-1,325	-1,265	-1,420	0,155	-1,350	40	28	23	1,2
II	4,76	-1,330	-1,270	-1,415	0,145	-1,350	56	39	29	1,3
III	6,97	-1,330	-1,290	-1,400	0,110	-1,350	77	51	44	1,1



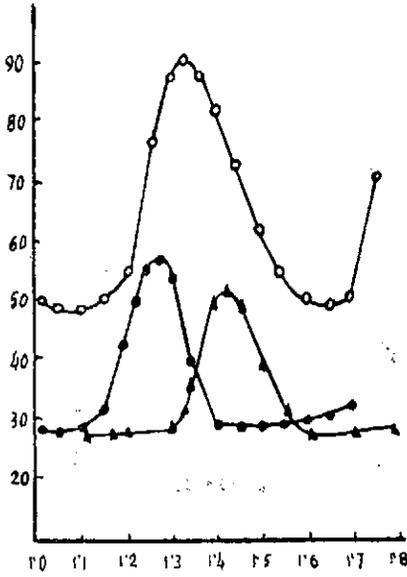


Fig. 107

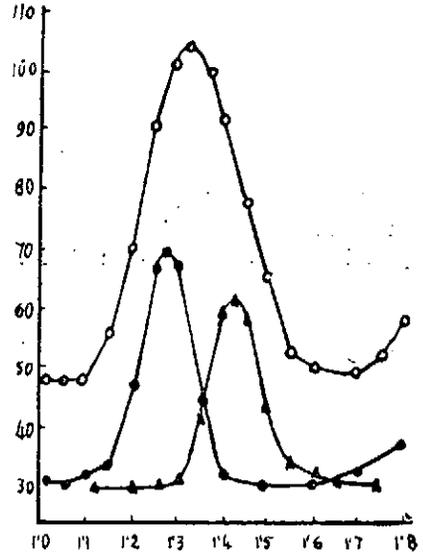


Fig. 108

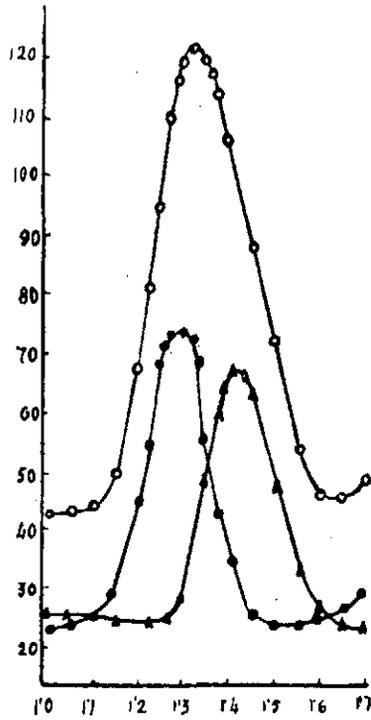


Fig. 109



TABLA LVII

V	i	log. i/i _d -i
1,28	1	-1,38
1,30	2	-1,06
1,32	5	-0,60
1,34	10	-0,17
1,36	15	-0,17
1,38	20	0,60
1,40	22	0,86
1,42	23	1,06
1,44	24	1,38
1,46	24,5	1,69
1,48	25	

CIANURO. POTASICO 0,5 M

TABLA LVIII

Con 10 ⁻³ M	E _{1/2}	I _∞	I _∞	I _∞	I
I 2,44	-1,365	40	28	23	28
II 4,76	-1,355	56	39	30	38
III 6,97	-1,351	77	51	44	51



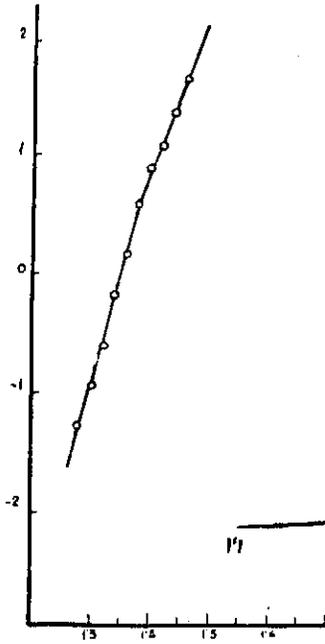


Fig. 110

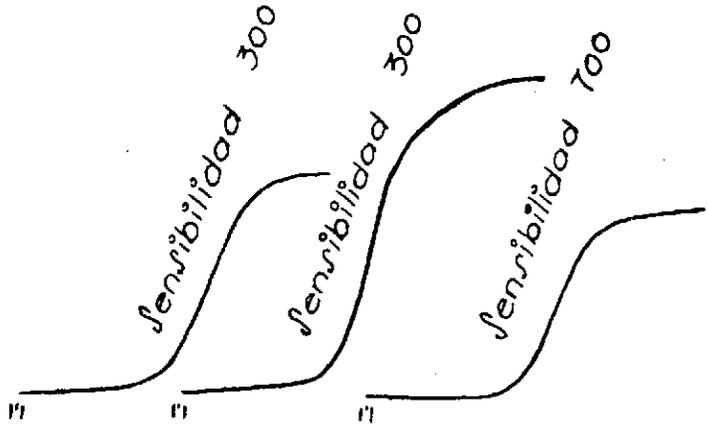


Fig. 111

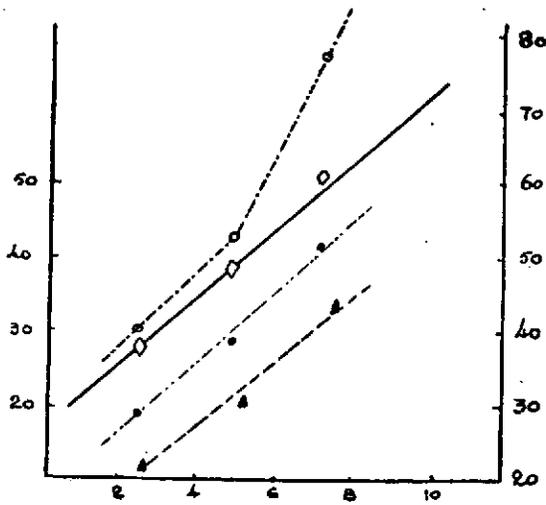


Fig. 112

B) *Influencia del barrido*

Figuras 113-114; tablas LIX-LX

El estudio comparativo de las curvas de campana al modificar la amplitud de la ondulación, para unas mismas condiciones de los restantes factores modificativos del proceso, conduce a un resultado tan excelente como el de la figura 114 en la que se representan las curvas de campana que resultan al reducir la amplitud de la oscilación a 25 mV tan sólo. En estas condiciones no sólo se llega a un alto grado de simetría, en ambas ramas de las curvas, sino especialmente a igualar las curvas obtenidas al actuar los potenciales semiondulados, lo que nos muestra ambos sentidos de la reacción electródica como equivalentes.

Los restantes efectos que acompañan al cambio en la amplitud de barrido están de acuerdo a lo ya visto, con más detalle, en otras disoluciones fondo.

C) *Influencia de la temperatura*

Figura 115

La curva se ha obtenido operando a 50°, como puede observarse (el aumento que experimenta el paso de corriente nos ha obligado a fraccionarla en la curva de campana correspondiente a la ondulación completa), existe una duplicación en el paso de corriente al pasar de 17° a 50°. El efecto de la temperatura sobre la relación I_v/I_λ no es tan acusado como el de la amplitud de barrido, aún así mejora dicha relación pasando de 1,15 a 1,05.

D) *Estudio oscilográfico*Fotografías 6.^a a 8.^a

Incluimos en los estudios fotográficos un resumen interesante y demostrativo de la gran simetría de trazado y casi coincidencia (giro de 180°) de las figuras tomadas a potenciales equidistantes de los V_{pico} . Estos resultados permiten apreciar la ligera influencia que ejerce, para lograr la simetría perfecta, el cambio de las condiciones del barrido mejorando primero al reducirlo y en estas condiciones disminuyendo la frecuencia de 40 a 25 c. p. s. Sin embargo, como indicamos, estas diferencias son de un orden tan inapreciable que en todos los estudios se manifiesta la naturaleza reversible del proceso en el electrodo de gotas, lo cual constituye el logro de lo perseguido con este trabajo.

CIANURO POTÁSICO 0,5 M

Curvas $I_{\max} = f(V)$

Electrodo referencia E. C. S.

Frecuencia componente alterna: 50 c. p. s.

Concentración $6,97 \times 10^{-3}$ M en Mn^{+2} $m=1,684$ mg. por segundo $t=2,9$ segundos

TABLA LIX

V	t: 17° Fig. 113 b: 35 mV			t: 17° Fig. 114 b: 25 mV			t: 50° Fig. 115 b: 35 mV		
	I _~	I _∨	I _∧	I _~	I _∨	I _∧	I _~	I _∨	I _∧
-1,000	43	24	25	21	12		40	21	20
-1,050	44	24	25	21	12		40	21	20
-1,100	44	25	25	21	12		41	21,5	20,5
-1,150	50	28	25	21	12		45	22,5	20,5
-1,200	67	45		22	12	12,5	80	35	21,5
-1,225	81	54	24	26	15			65	22
-1,250	95	68		34	23	12,5	115	117	25
-1,260		72							
-1,275	110	73,5	25	45	32	14			28
-1,300	116	74	29	57	35	20	185	120	45
-1,310	119	73			35,5				
-1,325	120	69	38	65	35,5	28	188,5	116	
-1,340				67					
-1,350	119	55	49	68	31	34	190		85
-1,375	115	43	60	65	27	36	188,5	60	110
-1,400	106	34	62,5	55	20	34	185	25	115
-1,425			65						112
-1,450	88	25	62	26	13	23	115	22	105
-1,500	72	24	47	25	12	15	64	22	30
-1,525						13	52		22
-1,550	54	24	32	22	12	12	47,5	22	20
-1,600	46	24	26	21	12	12	43	22	20
-1,650	45	25	24	21	12	12	41	21,5	20
-1,700	48	28	24				40	21,5	20

TABLA LX

Barrido	Temp	Vpico ~	Vpico ∨	Vpico ∧	ΔVpico	Vcorte	I _~	I _∨	I _∧	I _∨ /I _∧
35	17	-1,330	-1,290	-1,400	0,110	-1,350	77	51	44	1,15
25	17	-1,350	-1,115	-1,375	0,060	-1,350	47	24	24	1
35	50	-1,353	-1,300	-1,400	0,100	-1,350	150	100	95	1,05

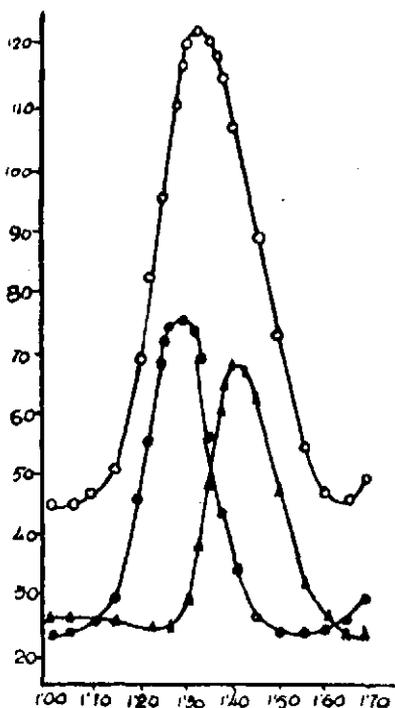


Fig 113

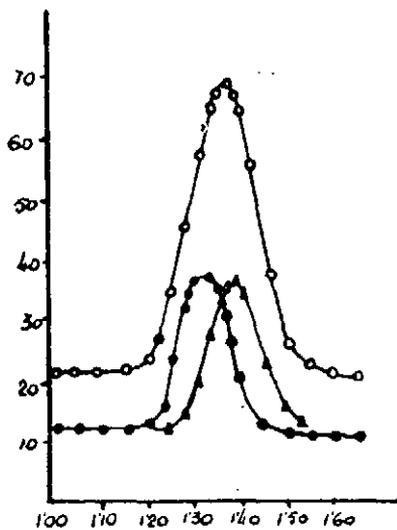


Fig 114

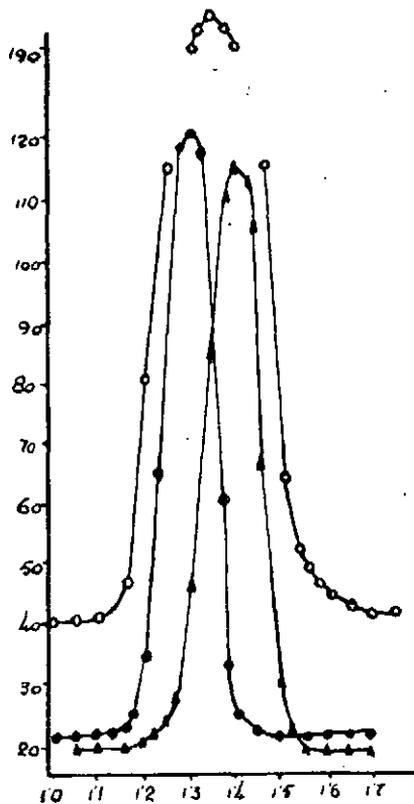
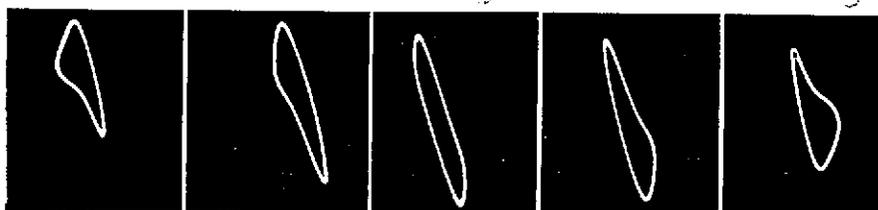


Fig. 115

Fotografía 6.^a

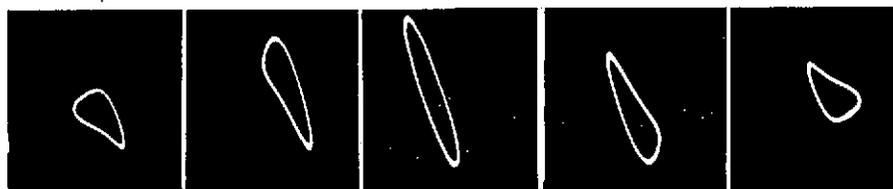
-1,253 -1,305 -1,355 -1,405 -1,453

Mn(II) en CNK 0,5 M; con coloide; 40 c. p. s. y 35 mV
 concentración $6,97 \times 10^{-3}$; temperatura 20°

Fotografía 7.^a

-1,253 -1,305 -1,355 -1,405 -1,453

Mn(II) en CNK 0,5 M; con coloide; 40 c. p. s. y 25 mV
 concentración $6,97 \times 10^{-3}$; temperatura 20°

Fotografía 8.^a

-1,253 -1,305 -1,355 -1,405 1,453

Mn(II) en CNK 0,5 M; con coloide; 25 c. p. s. y 25 mV
 concentración $6,97 \times 10^{-3}$; temperatura 20°

COMENTARIO FINAL

De todo el material experimental expuesto y comentado es posible realizar una discusión de conjunto que permite llegar al establecimiento de conclusiones. Nos parece mejor para ello considerar en apartados los distintos factores sometidos a análisis, intentando en ellos la correspondiente discusión que orientaremos hacia lo que ha sido objeto de esta tesis, o sea, el logro de las condiciones más ideales para favorecer la reversibilidad del equilibrio $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Hg)}$ en el electrodo de gotas.

Disolución fondo

De todas las estudiadas ha mostrado un comportamiento excelente el CNK y bastante aceptable el FK 0,1 M. En la primera disolución queda claro, por los resultados de HEYROVSKY y de BOURRELIÉ, y el desplazamiento del potencial de pico a valores algo más positivos que los ordinarios, que la reversibilidad encontrada no corresponde al equilibrio $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Hg)}$ de tipo bieletrónico, sino el de los complejos $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(I)}$; de todos modos la identificación cualitativa del ión Mn queda resuelta por medio de figuras elípticas simétricas de fácil localización con el cursor del potenciómetro. La reversibilidad parcial en FK 0,1 M no es insólita, estudios realizados en este laboratorio con esta disolución fondo, y otros iones (12), han conducido a considerar este medio como muy favorable para la reversibilidad; en este caso el comporta-

miento observado corresponde sin duda al proceso bieletrónico $\text{Mn(II)} \xrightleftharpoons{+2e} \text{Mn(Hg)}$.

Las restantes disoluciones fondo no aportan, prácticamente, en este orden interés alguno. Una clasificación a partir de los valores I_p/I_a de las curvas de campana con semiciclos nos daría el siguiente orden desde la más a la menos apta para favorecer la reversibilidad: BrK 0,1 M, IK 0,1 y 1 M, BrK 1 M, citrato de litio 0,1 M, SCNK 0,1 M, ClK 0,1 M y ClK 1 M.

Concentración

En el aspecto cualitativo ha quedado claro que para concentraciones pequeñas resulta más acusada la irreversibilidad; más allá de este valor la relación I_p/I_a tiende, en general, a disminuir, pero en un grado tan pequeño que incluso a concentraciones altas para la aplicación adecuada de la técnica no se aprecia su efecto favorable en la reversibilidad. Conviene destacar la influencia de la concentración de Mn(II) sobre los V_{pico} , desplazándolos a valores más negativos, lo cual resta precisión a estos datos para la identificación cualitativa del ión; como se ha visto existe una mayor constancia en el potencial de corte de las curvas obtenidas con los semiciclos. De todos modos estos desplazamientos vienen ligados en gran parte al comportamiento irreversible del proceso, pero una vez logradas las condiciones óptimas para reversibilidad, caso del CNK, estos V_{pico} poseen el mismo valor práctico que los $E_{1/2}$ deducidos de las ondas polarográficas.

Cuantitativamente los estudios del Mn(II) a varias concentraciones, tanto con polarografía continua como alterna, merecen una discusión comparativa.

Los polarogramas en continua dan en todas las disoluciones estudiadas una linealidad perfecta entre sus alturas reducidas y las concentraciones de Mn(II). Si se representan todas estas líneas aparecen prácticamente confundidas las correspondientes a la disolución fondo de los halogenuros a concentración 0,1 M y 1 M, a excepción del FK, del SCNK 0,1 M lo cual indica un comportamiento análogo de todos estos aniones—en ciertos casos hasta independiente de su concentración—en el depósito del Mn(II). Estos datos pueden ser apreciados en la figura 116.

Los aumentos de concentración en el caso del FK, o el empleo del anión citrato o CN^- motivaron pasos de corriente menores, lo que está de acuerdo con la formación de complejos en tales medios.

Los intentos de establecer relaciones de proporcionalidad entre las alturas de las curvas de campana y la concentración no conducen a resul-

tados tan completos como los obtenidos en la polarografía ordinaria. Merece no obstante ser destacada la proporcionalidad encontrada en los casos del FK 0,1 M, BrK 1 M y IK 0,1 M, a partir de las curvas de campana con el barrido completo; en otras disoluciones fondo, ClK 1 M y electrodo de referencia lecho de mercurio y SCNK 0,1 M esta proporcionalidad se cumple mejor al tomar las alturas de las curvas con el semiciclo negativo.

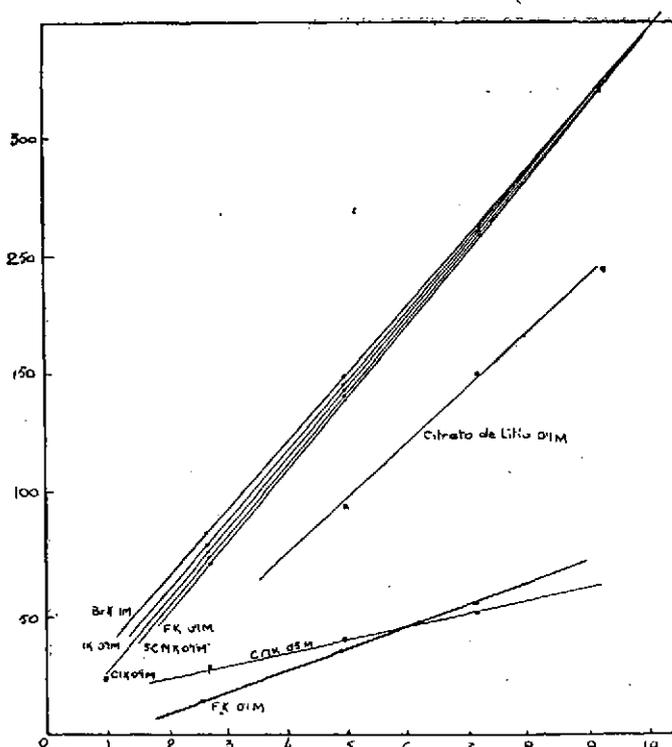


Fig. 116

Temperatura

Las condiciones de temperatura ejercen, como era de esperar, una influencia importante en el establecimiento del equilibrio $Mn(II) \rightleftharpoons Mn(Hg)$. Al aumentar la temperatura se favorecen positivamente los coeficientes de difusión del manganeso iónico y del manganeso metal amalgamado en la superficie de la gota y se aporta una energía de activación a ambos procesos del equilibrio, lo que ha de conducir a una menor irreversibilidad, a parte de su influencia sobre los V_{pico} y un paso mayor de corriente.

Los resultados fotográficos que mostramos, operando con una disolución tan desfavorable para la reversibilidad como ClK y dentro de unas condiciones de trabajo que pueden considerarse normales por su facilidad de logro (0° a 50°), son lo suficientemente demostrativos para recomendar el empleo de temperaturas medias próximas a los 50° con fines cualitativos en procesos no muy reversibles.

Dada la influencia de la temperatura en los valores de los V_{pico} resulta fundamental, al dar datos de tipo cualitativo relacionado con ellos, la ejecución de las medidas en termostato.

Características del barrido

Amplitud

En los casos que hemos presentado resultados con diferentes amplitudes de barrido superpuesto al potencial de continua queda probado el efecto desfavorable para la reversibilidad de las amplitudes elevadas. No obstante el empleo de barridos de poca amplitud no puede tampoco extremarse pues, la disminución en el paso de corriente, resta sensibilidad a las medidas. Una amplitud de barrido de 25 ó 30 mV puede aceptarse como óptima.

Frecuencia

La influencia de este dato seguida con los registros oscilográficos, en base senoidal, es en todo análoga a la de la amplitud del barrido. Las frecuencias superiores a las de la red, mayores de 50 c. p. s., no sólo perturba la reversibilidad sino que redondea las figuras haciéndolas perder contrastes. Con frecuencia menores de 50 c. p. s. se mejora la reversibilidad, pero no en un orden que supere grandemente a los resultados obtenidos con 50 c. p. s.

Electrodos de referencia

Todo este estudio se ha realizado empleando ambos electrodos; mostramos los obtenidos con E. C. S. por resultar estas medidas de una estabilidad y reproducibilidad muy superior a la que se logra empleando el electrodo de lecho de mercurio. Como puede comprobarse en el estudio comparativo de electrodos que hemos presentado en ClK 1 M, prescindiendo del desplazamiento de potenciales que acompaña al cambio de electrodos, no aparece influencia sobre la naturaleza del proceso, en cambio, el paso de corriente aumenta mucho lo que, en cierto aspecto, da una mayor sensibilidad al electrodo de lecho de mercurio.

CONCLUSIONES

1.^a Se propone la disolución fondo CNK 0,5 M para la determinación cualitativa del ión Mn(II) en el electrodo de gotas operando con la técnica de registros basada en el empleo de potenciales ligeramente ondulados.

2.^a Se propone asimismo, y en determinadas condiciones, el uso de la disolución fondo FK 0,1 M con análogos fines analíticos.

3.^a Se ha encontrado como potencial de pico (vs. E. C. S.) o de máxima simetría del proceso electródico del Mn(II) en disolución fondo CNK el de $-1,350 \pm 0,005$ v. operando en unas condiciones de temperatura y características del barrido no muy rígidas, 10° a 50°, 25 a 50 c. p. s. y 25 a 40 mV de amplitud. Este valor concuerda con los $E_{1/2}$ polarográficos obtenidos por nosotros y corresponde al valor $-1,33$ v. dado por VERDIER en CNK 1,5 N.

4.^a En el caso de la disolución fondo FK 0,1 M se ha encontrado para V_{pico} el valor $-1,570 \pm 0,005$ v. (vs. E. C. S.) operando a 17° y con un barrido de 40 a 50 c. p. s. y 25 a 30 mV.

5.^a Se ha encontrado una proporcionalidad entre las alturas de las curvas de campana y la concentración Mn(II) en las disoluciones FK 0,1 M, BrK 1 M, IK 0,1 M, ClK 1 M y SCNK 0,1 M, siendo tales resultados de interés para el análisis cuantitativo de estos iones.

6.^a El estudio comparativo de la influencia de la disolución fondo en la mayor o menor irreversibilidad del proceso permite establecer el siguiente orden, desde la más a la menos apta, para favorecer la reversibilidad: CNK 0,5 M, FK 0,1 M, BrK 0,1 M, IK 0,1 y 1 M, BrK 1 M, citrato de litio 0,1 M, SCNK 0,1 M, ClK 0,1 M y ClK 1 M.

7.^a Las características de la ondulación del potencial ejercen, como se ha probado, una influencia en el grado de irreversibilidad del proceso. Al disminuir hasta cierto valor la frecuencia y amplitud del barrido superpuesto el proceso transcurre menos irreversibilidad.

8. Se han puesto de manifiesto los efectos de la temperatura resultando favorecida la reversibilidad al aumentar aquella.

9.º En el estudio polarográfico del Mn(II) en las distintas disoluciones fondo se ha encontrado:

a) La siguiente relación de $E_{1/2}$ vs. E. C. S., con un $t = 2,8$ segundos y $m = 1,684$ mg por segundo.

FK	0,1 M	-1,527 v. a 16°
FK	1 M	-1,555 v. a 17°
CIK	0,1 M	-1,528 v. a 17°
CIK	1 M	-1,535 v. a 17°
BrK	1 M	-1,525 v. a 17°
IK	0,1 M	-1,550 v. a 16°
IK	1 M	-1,550 v. a 12°
Citrato de litio	0,1 M	-1,580 v. a 17°
SCNK	0,1 M	-1,530 v. a 16°
CNK	0,5 M	-1,355 v. a 17°

Datos que se relacionan por su valor analítico.

b) Una perfecta proporcionalidad de la altura de onda y la concentración de Mn(II) resultando líneas casi coincidentes para todos los halogenuros a concentración 0,1 M y 1 M (a excepción del FK 1 M) y SCNK 0,1 M; de menor interés analítico, por tener pendiente más pequeña, resultan las líneas del citrato y FK saturado.

c) El estudio de las líneas de TOMES confirma el comportamiento irreversible del equilibrio $Mn(II) \xrightleftharpoons{+2e^-} Mn(Hg)$; pero su interés para dilucidar el grado de irreversibilidad no es comparable al de los criterios derivados del empleo de potenciales ondulados.

RESEÑA BIBLIOGRAFICA

- (1) J. TOMES, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **9**, 12, 81, 150 (1937).
- (2) R. H. MÜLLER, E. L. GAPMAN, M. E. DROZ y J. PETRAS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 339 (1938).
- (3) L. A. MATHESON y N. NICHOLS, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **73**, 193 (1938).
- (4) J. SANCHO y A. ARÉVALO, *Anal. Univ. Murcia*, 2.º trim. Curso 1951-52.
- (5) J. SANCHO y A. SERNA, *Bodas de Oro R. Soc. Fis y Quím.* (1953).
- (6) J. E. B. RANGLES, *Trans Faraday Soc.*, **44**, 332 (1948).
- (7) J. HEYROVSKY, *Chem. Listy C. A.* **35**, 155 (1941); *Obterr. Chem. Atq.*, **48**, 24 (1947); *Faraday Soc. Discusión*, **1**, 212 (1947).
- (8) M. BOURRÉLIER, *Compt. Rend.*, **228**, 395 (1949).
- (9) A. RODRÍGUEZ y J. SANCHO, *Anal. Fis. y Quím.*, **11**, 657 (1953).
- (10) ARÉVALO, Tesis doctoral. Univ. Murcia, 1953.
- (11) J. SANCHO y A. ARÉVALO, *Anal. Fis. Quím.*, **11**, 663 (1953).
- (12) J. SANCHO, A. ARÉVALO y R. GUZMÁN, *Anal. Fis. Quím.*, **50**, 237 (1954).
- (13) R. GUZMÁN, Tesis doctoral. Univ. Murcia, 1954.
- (14) J. SANCHO, A. ARÉVALO y R. GUZMÁN, *Anal. Fis. y Quím.*, **50**, 812 (1954).
- (15) J. BREZINA, *Rec. Trav. Chim.*, **44**, 520 (1925).
- (16) V. DOLEJSEK y J. HEYROVSKY, *Chem. Listy*, **20**, 4, 12, (1926); *Nature*, **117**, 150 (1926); *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **46**, 248, 255 (1927).
- (17) J. PRAZLER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **3**, 406 (1931).
- (18) E. AMAMOTO, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**, 325 (1934).
- (19) H. C. GULL, *J. Chem. Ind.*, **56**, 177-183 (1937).
- (20) E. T. VERDIER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **11**, 216 (1939).
 " " " " " **11**, 233 (1939)
 " " " " " **11**, 238 (1939).
- (21) M. VOŠIKOVA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **11**, 588 (1939).
- (22) S. P. SHAIKIN, *Zavodskaya Lad.* **8**, 567 (1939); *Chem. Abstracts*, **34**, 5372 (1939).
- (23) J. HEYROVSKY, *Polarographic*, Springer, Viena (1941), (pág. 249).
- (24) YU. S. LYALIKOV, *Trans. All-Unión Conf. Anal. Chem.*, **2**, 439 (1943).
- (25) I. M. KOLTHOFF y J. I. WATERS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 8 (1943); *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 187-189 (1944).
- (26) A. G. HYBINETTE, *Svensk. Kem. T.* **57**, 6, 14 (1941).
- (27) M. SPALENKA, *Z. Anal. Chem.*, **129**, 42 (1947).
- (28) I. BOZZAI y Z. HEGEDUS, *Chem. Ab.*, **47**, 5299 h. (1953).
- (29) D. LAMONTAGNE, *Chem. Ab.*, **47**, 8545 c. (1953).
- (30) G. F. REYNOLDS, *Anal. Chim. Acta.*, **10**, 273 (1954).
- (31) PORTILLO y SANZ PEDREÑO, *Anal. Fis. y Quím.*, **45**, 1113-1122 (1949); *Anal. Fis. y Quím.*, **1333-1336** (1949).
- (32) F. DANIDS, J. A. MATHEWS y J. W. WILLIAMS, *Prácticas de Química-Física*. Ed. M. Marín.
- (33) F. A. FER YANQICH, *Trudy Komissii Anal. Khim. ot del Khim Navk Akad Nauk, U. R. S. S.*, **2**, (5), 87, 9 (1949).

SECCION BIBLIOGRAFICA

James Bonner y Arthur W. Galston.—PRINCIPIOS DE FISILOGIA VEGETAL.—Versión española de Federico Portillo. Editorial Aguilar, S. A. de Ediciones, Madrid, 1955, 485 págs.

En este tratado de Fisiología Vegetal los autores desarrollan de una manera elegante y precisa los temas que han seleccionado para la realización de esta obra y se han propuesto con buen criterio desvanecer las líneas divisorias que puedan existir entre la Fisiología y la Bioquímica, dando así una visión más profunda del mecanismo de los fenómenos vitales. Las fuentes bibliográficas que les han servido como materia expositiva se encuentran comentadas al final de cada capítulo.

Merece mención resaltar en la exposición del mecanismo de la FOTOSÍNTESIS la explicación que realizan basándose en la teoría física de los QUANTA, dando con ello profundidad de concepto a la naturaleza íntima de este complejo proceso sin sobrepasar los principios clásicos, ni penetrar en los modernos estudios con carbono radiactivo.

El tema sobre la nutrición mineral, aunque conciso, resulta muy complejo; trata del papel que desempeñan los principales elementos químicos esenciales y oligoelementos. Exponen las disoluciones nutritivas equilibradas y con cierta originalidad las mezclas de tres disoluciones patrón para estudiar cincuenta y cinco medios nutritivos diferentes, pero de igual concentración total en sales nutritivas. Documentan el estudio de las deficiencias elementales con una sencilla clave para la determinación de los síntomas de carencia en la nutrición vegetal.

El capítulo sobre enzimas como agentes del metabolismo queda muy incompleto, breve y relativamente elemental, aunque lo expuesto precisa de claridad.

La parte más sugestiva y trascendental es la que trata de la respiración y del mecanismo de las oxidaciones biológicas como responsables del conjunto de actividades que exige la conservación de la vida. Vencen las diversas dificultades con buen criterio y cierto sentido del humor científico como lo demuestran



en el esquema del camino recorrido por los electrones en la respiración. Destacan el proceso de descomposición del ácido pirúvico en anhídrido carbónico y agua a través de los fitoácidos, constituyendo el núcleo central del metabolismo de los azúcares, ácidos orgánicos, aminoácidos y grasas. Hacen constar que el metabolismo de los compuestos nitrogenados está ligado con el metabolismo de lípidos y glúcidos.

Simplifican esquemáticamente la reducción de los nitratos a amoníaco para que el nitrógeno pueda ser utilizado por la planta en la síntesis de substancias nitrogenadas y destacan que los átomos de hidrógeno necesarios para la reducción proceden de los procesos oxidativos de la respiración.

En la tercera parte de la obra que trata del crecimiento y desarrollo de las plantas, ponen de manifiesto que sólo poseemos en la actualidad el conocimiento descriptivo de los procesos fisiológicos que intervienen en la división celular de los meristemas, así como de la transformación de las células de estos tejidos, aparentemente idénticas, en una gran variedad de células especializadas y nos es aún desconocida la forma en que tales células, genéticamente iguales, alcanzan su diferenciación.

Terminan los autores estudiando la relación entre las plantas y el medio ambiente, problema de mucho interés en el estudio de la determinación del complejo ambiental que influye en las diversas especies.

Dada la importancia que en la actualidad ha adquirido la Fisiología Vegetal por constituir la base científica de la Agricultura, Industrias Agrícolas, y ser una de las disciplinas fundamentales dentro de las Ciencias Biológicas, aconsejamos el estudio de esta obra, aunque elemental y dogmática, a todos los intelectuales que deseen adquirir una visión precisa con claro rigor científico de los principales y modernos temas de Fisiología Vegetal.

A. Ortuño

R. P. Linstead, J. A. Elvidge y M. Whalley.—A COURSE IN MODERN TECHNIQUES OF ORGANIC CHEMISTRY.—Ed. Butterworths Scientific Publications, London, 1955. 190 págs.

Es de todos conocidos el gran avance experimentado por la Química Orgánica en los últimos 20 años, y a nadie escapa que ello ha sido posible gracias a la adopción de nuevas técnicas de trabajo, de mayor precisión y rapidez que las clásicas. Pensemos en el estancamiento a que había llegado la Química de las Proteínas, hasta el advenimiento de las técnicas cromatográficas en sus más variadas formas (contracorriente, partición, cambio de iones, electroforesis...), o en la intervención que las mismas técnicas han tenido en el conocimiento de los diversos tipos de poliurónidos. Consideremos igualmente el gran auxilio que las técnicas polarográficas están prestando al esclarecimiento de estructuras intermedias, como por ejemplo, en la explicación de los fenómenos de mutarrotación de azúcares. Y no digamos la importancia que, el análisis espectral en el ultravioleta o en el infrarrojo, está jugando en la deducción o confirmación de estructuras de substancias complejas, alcaloides por ejemplo.



El avance en las técnicas de alto vacío, y la facilidad para el control y estabilización de presiones reducidas, permite la utilización de estas condiciones para la destilación fraccionada, y así después del logro de porciones bien puras ha podido avanzarse en el conocimiento de las mismas, controlando muchas veces su pureza por métodos cromatográficos o espectrales.

También se caracterizan los últimos tiempos de la Química, por la introducción de unas cuantas reacciones básicas, que han permitido a los químicos orgánicos dedicados a síntesis, el soslayar muchas de las dificultades que encuentran en las laboriosas preparaciones intentadas, lo que se hacía especialmente manifiesto en los orgánicos dedicados a productos naturales complejos. En muchos casos, no cabe hablar de introducción de técnicas sino más bien de simplificación o perfeccionamiento de las mismas. Pensemos en las hidrogenaciones catalíticas diversas, en la utilización de hidruros metálicos, en las reacciones en amoníaco líquido, etc.

Para cualquier graduado, que se adentra por los caminos de la investigación, estas técnicas acaban por serle familiares, pero es un hecho que en la formación básica de las Universidades suelen omitirse, en su parte práctica, no así en cuanto a las enseñanzas teóricas correspondientes, estas técnicas de última hora, que de tanta utilidad son, para el investigador puro como para el que desarrolla su actividad en un laboratorio industrial. No nos referimos a Centros de Enseñanza concretamente españoles, pues en muchos de ellos, sobre todo en los que se han establecido los llamados Cursos de Ampliación, se da bastante importancia a la enseñanza de nuevas técnicas de trabajo.

Después de estas consideraciones, si observamos el cuestionario del libro que nos ocupa, es fácil deducir que éste puede servir, como ha sido concebido por los autores, como Manual para un Curso práctico, que llene la laguna que en muchos sitios existía entre la formación del graduado y la que ha de tener para el desarrollo eficiente de sus actividades, especialmente en investigación. Los autores para salvar tal laguna desarrollan desde 1951, en el prestigioso Imperial College of Science and Technology, de Londres, un curso de Química Orgánica, con la misma orientación que el libro.

El libro está dividido en tres partes. La primera, que los autores llaman de «Técnicas de purificación y separación» consta de 11 capítulos o apartados en los que se tratan cuestiones de gran interés: Cromatografía de adsorción, cromatografía de partición (en gel de sílice y en papel), intercambio iónico, extracción múltiple (en fase líquido-líquido), ionoforesis sobre papel, aislamiento y purificación de proteínas (centrifugación, cristalización...), destilación fraccionada a presión reducida, sublimación a vacío y purificación de sólidos y líquidos para someterlos a análisis.

La parte II, describe experimentos para el entrenamiento en la técnica de llevar a cabo reacciones especiales o para el manejo de cantidades pequeñas de sustancias, agrupando los experimentos en ocho apartados: trabajo con alto vacío, hidrogenaciones catalíticas a presión ordinaria y a alta presión (autoclave), reacciones en tubo de Carius, reacciones catalizadas en fase vapor, reacciones en amoníaco líquido, uso del hidruro de aluminio y litio con fin preparativo, electrólisis preparativa (copulación anódica), y ozonólisis. La parte II, está dedicada a agrupar experimentos en conexión con el análisis cuantitativo, ya sean de fundamento físico o químico: Determinación en escala semimicro de carbón e hidrógeno, determinación de nitrógeno por micro-Kjeldahl, hidrógeno activo (por el método de Zerevitinoff y por el del hidruro de

aluminio y litio), determinación de pesos moleculares (por crioscopia, ebulloscopia y destilación isotérmica), valoraciones potenciométricas, análisis polarográfico, análisis colorimétrico, espectrometría de absorción, y medidas sobre la cinética de reacciones.

En general, la descripción de cada experimento se hace en forma muy sencilla y realizable, estando precedidos de una brevísima introducción teórica y de unas cuantas referencias bibliográficas.

El libro reducido de dimensiones, y con menos de 200 páginas, tiene un valioso contenido. La presentación es buena, como corresponde a la Editorial que lo presenta, y consideramos que ha de ser de utilidad para los que se inician en investigación y como guía de trabajos prácticos en Cursos de Ampliación de Química Orgánica.

Ginés Guzmán

David Glick.—METHODS OF BIOCHEMICAL ANALYSIS.—(Vol. III).
Ed. Interscience Publishers, Inc., New York, 1956. 437 págs.

Con satisfacción vemos la aparición del Volumen III de la obra de revisión que nos ocupa, y que corresponde al año 1956. El plan general, de la obra, es el adoptado en los dos tomos anteriores; sobre los mismos, ya expresamos nuestra opinión en estos ANALES. Es natural, que en cada uno de estos tomos sólo pueda tratarse un número limitado de cuestiones, máxime teniendo en cuenta la extensión relativamente grande que se les da, puesto que al ser desarrollada cada una por un especialista, éste generalmente tiende a abarcar el máximo número de puntos, en conexión con el método o técnica que revisa, con la ventaja, además, de que el Editor no impone moldes ni limitaciones, sino que deja al autor completa libertad de forma y extensión.

Como era de prever, el tomo III ha abarcado a cuestiones más especializadas que los anteriores, pues es lógico que en los dos primeros se hayan revisado técnicas de uso general, puesto que era la primera necesidad sentida por los dedicados a la Bioquímica. Ello no es una afirmación generalizable, ya que por ejemplo en el III se tratan temas tan generales como Principios y Aplicaciones de la Fotometría y espectrometría de llama, o el de Aplicaciones de los taponos e indicadores de metales, en Bioquímica, junto a temas tan específicos como el de «Ensayos del ácido tióctico (α -lipóico)».

Quizá la presentación del temario abarcado en este tomo, será la prueba más significativa de su interés en cualquier laboratorio dedicado a cuestiones orgánicas, en todas sus acepciones. He aquí el contenido: Determinación de Compuestos orgánicos de fósforo, por análisis de fosfatos.—Ensayo de ácido tióctico.—Determinación cuantitativa de histamina.—Microdeterminación enzimática de ácido úrico, hipoxantina, xantina, adenina y xantopterina, por espectrofotometría en el ultravioleta.—Uso de las oxidaciones con peryodato en análisis bioquímico.—Análisis de grupos finales en polisacáridos.—Uso del análisis por infrarrojo, en la determinación de estructuras de hidratos de carbono.—Medida de la estabilidad de iones complejos por uso de resinas de cambio

iónico.—Análisis de Complejos metal-proteína.—Aplicación de tampones e indicadores para metales, en *Bioquímica*.—Determinación de cinc en materiales biológicos—Fotometría y espectrometría de llama. Principios y Aplicaciones.

Todos los capítulos, con sólo su enunciado translucen su contenido. El valor, de cada uno, se incrementa por el gran número de referencias, y así, por ejemplo, para un tema tan específico como el del ácido tióctico (factor de crecimiento de muchos microorganismos, y parte esencial del grupo prostético de algunas ceto-ácido-oxidasas) se hacen hasta 27 citas bibliográficas; 165 para el de determinación de fosfatos, 53 citas sobre determinación de histamina, etc. Los temas de oxidación peryódica, con sus 169 citas, y el de determinación de grupos finales en polisacáridos, con 99 citas, son revisiones amplias y muy bien logradas. Destaca este último tema por ser de excepcional importancia para todos los que de alguna manera trabajan en el campo de los Hidratos de carbono, para los que igualmente es de utilidad el anterior de la oxidación peryódica, y el posterior de determinación de estructuras mediante infrarrojo. El tema sobre tampones y sobre indicadores de metales es de una gran importancia bioquímica ya que en los procesos vitales existe una intervención clara de los iones hidrógeno por un lado (actividad de los mismos expresada por su pH), y de la concentración activa en metales por otra (se entiende por pM, el logaritmo negativo de la concentración molar de iones metálicos hidratados libres), y de ahí la importancia de los tampones, en el campo bioquímico, ya que estos son capaces tanto de sostener el pH como el pM; interesantes consideraciones hace el autor sobre el uso de indicadores para la determinación del pM, por ejemplo sobre la utilización del murexido para valorar el pCa.

Sobre valoración de cinc en materiales varios, se ofrece una extensa revisión, si bien aún más amplia es la dedicada a espectrometría y fotometría de llama, a cuyo tema se destinan 51 páginas del tomo III.

Cuenta, además, con un índice de autores, otro de materias y uno general que incluye las cuestiones tratadas en tomos anteriores, con lo que se facilita la busca de cualquier punto de interés. Cada capítulo o revisión, va precedida de un cuestionario muy explícito, que igualmente facilita el hacerse cargo de los puntos escuetos que son tratados en la revisión.

Acerca de la presentación no, caben alabanzas pues es característica de la Editorial «Interscience», harto conocida, el presentar sus libros en papel de la mejor calidad y con una impresión y encuadernación delicada.

Ginés Guzmán

S. P. Colowick y N. O. Kaplan.—METHODS IN ENZYMOLOGY.—
Academic Press Inc. Publishers. New York, 1955.

De los cuatro tomos de que consta este tratado están en nuestro poder los dos primeros, los cuales tratan de la preparación y ensayo de las enzimas, mientras que el tercero trata de preparación y ensayo de sustratos y el cuarto sobre técnicas especiales. Quedan, pues, fuera de nuestra observación dos tomos con

títulos muy sugestivos, sobre todo el último, pero son suficientes los dos primeros para formarnos un juicio sobre el formato y el alcance de esta obra.

Bastaría en principio ver entre los consejeros y colaboradores los nombres de Sumner, Theorell, Ochoa, Chance..., para comprender que, prescindiendo de las revistas de consulta, tenemos al alcance una de las obras de mayor envergadura sobre la materia.

El primer tomo contiene una primera sección dedicada a los métodos generales en el trabajo sobre enzimas, muchos de los cuales son aprovechables incluso para el trabajo bioquímico en general. Después, al tratar sobre cada enzima o sistema enzimático lo aborda de la forma más completa dentro del modo usual, o sea, una pequeña introducción, método de ensayo, procedimientos de purificación y propiedades, todo ello complementado con notas bibliográficas, las cuales, a juzgar por las que nosotros hemos usado, resultan muy acertadas.

Entre las propiedades no se descuida el estudio sobre cinética y mecanismos de reacción, dando siempre una idea del estado actual en cada caso. En cuanto a los métodos de obtención de preparados enzimáticos, suele dar varios por orden cronológico, acompañados de un juicio sobre cada uno de ellos. En el caso de enzimas cuya obtención en estado puro ha sido conseguida, se explican las diversas etapas de la cristalización.

Sólo podemos oponer dos ligeros reparos: primero el que no se estudien las diversas enzimas ateniéndose a alguna clasificación de las generalmente conocidas sin dar explicaciones, debido, quizás, al sistema de varios colaboradores independientes, y segundo una excesiva tendencia a enfocar los temas desde el punto de vista médico.

En resumen el libro, parece destinado a ser durante bastante tiempo una de las primeras obras en su género.

F. Sabater

