



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**Cromado a partir de
Sales Crómicas**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

Fernando Antonio López - Dellamary Toral

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESTS 1977

NO. M-237

SCHA _____

ROC _____



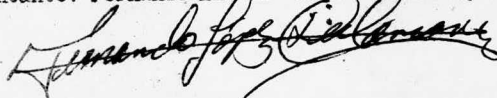
QUIMICA

		PRESIDENTE, PROF. MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ
Jurado asignado originalmente	VOCAL	" ALBERTO OBREGON PEREZ
según el tema.	SECRETARIO	" IRMA AGUILERA ORTIZ
	1er.SUPLENTE	" MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
	2do.SUPLENTE	" SARA OBREGON ROMO

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química.

Instituto de Geología.

Nombre completo y firma del sustentante: Fernando Antonio López-Dellamary Toral.



Nombre completo y firma del asesor del tema: I. Q. Alberto Obregón Pérez.

Tlaalaa, tlapetzcaui in ixpan petlatl, icpalli aquineuhian, aquixoaian.

Iuan, yocuxca ximonemilti; ma motolol, ma momalcoch, in tetloc, in tenaac.

Comali'tzin, compali'tzin;
ma ticonican, ma ticma'cehuican!
Zan tiquiza, zan tipano.
Iyixco in tlalticpactli,
iyixco in cemanahuactli.
Ixmotlalilitzino ce xochitzintli cualtziton.
In tlen toyoloh, in tlen totlamachiliz
moc tipaquican, moc tihuihuitzcacan
ipan toxochiquahuac, ipan toxochicalten.
Xinipanhiqui cuipontica
ce mani huan tipehua
yoloxochitl mopilohua'
ticomaxochitl cuipontica.
Tzitzilini noviolin, noguitarra;
ma nihuitzca iyixco in tlalticpactli.
Zan niquizaz, zan nipano!
Amo nochin tonalli, amo nochin tla'catli!
Nican nica no cecelton, nicontlacatl ipan tlalli.
Moztla, huiptla tlaitictli nimocahuaz.
Tlazoquitl nimocuipez!
Axan quemi ticacehua;
ticacehua in toaquich.
Axan queme ic inin tonalli, ic inin tla'catli.
Nican tipaquih, nican tihuitza!
Ma quichinto in tetlocoltih,
ma quichinto in cualartli.
Ma ticnacacan, ma titlahuanacan atohualante.
Ma zo tel amo nochi in tonalli,
amo nochi in tla'catli
in ticati ipan cemanahuactli!

gracias a:

mi padre, a mi madre y a todos mis hermanos y hermanas,
mis abuelitos.

a todos mis amigos y amigas

a los buenos y malos maestros

a Maria Teresa

....y a todos los que han contribuido con algo.

Por que los mexicanos nos volvamos honestos y
trabajadores.

INDICE

	PAGINA
I) INTRODUCCION	1
ESECZO HISTORICO	2
II) GENERALIDADES	5
(a) El cromo	5
Depósito Electrolytico de Metales; Generalidades	8
Generalidades Sobre Cromado Electrolytico	11
El Cromado con Cromo Trivalente	16
A.- En medio ácido	16
B.- En medio alcalino	23
C.- En solventes orgánicos	24
III) FUNDAMENTOS TEORICOS	30
A.- <u>Fenómenos electrolyticos</u>	30
B.- Compuestos de coordinación	35
IV) PARTE EXPERIMENTAL	37
(1).- Objetivo	37
(2).- Investigaciones previas	38
(3).- Desarrollo del trabajo en el laboratorio	45
V) DISCUSION Y CONCLUSIONES	57
VI) BREVE RESUMEN	59
VII) APENDICE	60
VIII) BIBLIOGRAFIA	66

I) INTRODUCCION

"El cromo es aún el eslabón perdido de la industria galvanoplástica". Esta declaración fue hecha por el fundador de la "American Electroplaters' Society", Charles H. Proctor, en el año de 1925. Veinticinco años más tarde W. M. Phillips, jefe del departamento de electroquímica de los "General Motors Research Laboratories", calculó que si el recubrimiento de cromo en los automóviles modelo 1949 hubiera podido ser colocado como una cinta de una yarda de ancho a lo largo del ecuador, daría una vuelta completa a la tierra. (1)

El párrafo anterior, aunque tiene ya más de veintiseis años, nos ofrece una idea de la importancia que ha ido adquiriendo el cromado electroquímico en el escaso tiempo que tiene de existir como proceso industrial; siendo tanta esa importancia es de suponerse, como lo es realmente, que se ha invertido una gran cantidad de dinero y de esfuerzo humano y científico en el mejoramiento del baño electrolítico usado en el recubrimiento industrial y decorativo de piezas metálicas y no metálicas con cromo metálico electrolítico.

Dado el bajo rendimiento del baño electrolítico comercial, a base de ácido crómico, y de las dificultades que representa su manejo, se resolvió en este trabajo efectuar una serie de experimentos usando sales de cromo trivalente, algo que definitivamente no es nuevo, pero que sin embargo no ha dado resultados lo suficientemente buenos como para substituir al baño normal de ácido crómico. Para no repetir experimentos con resultados ampliamente conocidos y publicados (ver bibliografía), se limita este trabajo mayormente a efectuar esfuerzos para depositar el cromo electrolíticamente a partir de sus soluciones alcalinas en estado trivalente, ya que en esas condiciones existe escasa literatura química.

ESBOZO HISTORICO.

El problema del depósito electrolítico de cromo comenzó a interesar a un miembro de la famosa familia de químicos y físicos franceses de apellido Becquerel. Antoine César Becquerel, abuelo del que más tarde sería descubridor de la radioactividad, escribió un libro sobre electroquímica en el año de 1843. En ese libro sugiere que el metal llamado cromo podría ser depositado a partir de soluciones de cloruro crómico y sulfato crómico pasando corriente eléctrica a través de ellas. Algunos años después otro francés de apellido Junot tenía problemas con la adherencia de oro chapeado sobre objetos ornamentales de hierro, de moda en ese tiempo; y se le ocurrió que el depósito con cromo que proponía Becquerel podría constituir una magnífica base. De esta idea obtuvo varias patentes basadas en sus experimentos sobre cromado, siendo la primera en 1849. Pocos años después el famoso químico alemán R. W. von Bunsen, evidentemente influenciado por los investigadores arriba mencionados, investigó la depositación del cromo a partir de soluciones de ($\text{CrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) cloruro crómico y obtuvo pequeñas muestras del metal electrodepositado.

No es sorprendente que los primeros investigadores no hayan tratado de depositar cromo a partir de soluciones de ácido crómico tal como se hace actualmente, ya que si los otros metales se depositaban a partir de sus sales, parecía lógico que el cromo se comportara de una manera similar. Aún hasta hace poco tiempo no se había dado una teoría que explicara satisfactoriamente cómo el metal puede ser depositado de soluciones de CrO_3 .

El procedimiento comercial para cromar pudo haberse tardado muchos más años, si es que a un profesor alemán, A. Geuther, no se le hubiera ocurrido mejorar las leyes de Faraday para la electrólisis, electrolizando varias soluciones. Cuando electrolizó una solución de ácido crómico obtuvo un depósito

inesperado de cromo.

Evidentemente estos primeros intentos de depositar cromo no produjeron mucho interés, puesto que pasaron cerca de cincuenta años antes de que algún trabajo digno de mencionarse fuera efectuado sobre el asunto. Hasta que H. R. Carveth y E. E. Curry, siendo estudiantes en la Universidad de Cornell, e interesados en el asunto por el profesor W. D. Bancroft, revisando el extraño resultado publicado por Geuther se pusieron a trabajar en la posibilidad de depositar el cromo a partir de soluciones de ácido crómico. En 1905 publicaron un reporte basado en sus resultados. Otro estudiante de Cornell, G. J. Sargent llevó a cabo experimentos para cromar a partir de ácido crómico entre 1909 y 1914, pero los resultados de sus investigaciones no fueron publicados sino hasta 1920; su trabajo indicaba que el cromado a partir de dichas soluciones podría ser llevado a cabo comercialmente y convertido en un proceso práctico, lo cual estimuló la investigación al respecto.

K. W. Schwartz, entonces estudiante de la Universidad de Columbia, bajo la tutela del profesor C. G. Fink, revisó el trabajo de Sargent y publicó un artículo en 1923, el cual creó un mayor interés. En 1924, El Dr. Fink, trabajando con otro de sus estudiantes, C. H. Eldridge, descubrió los principios fundamentales en los cuales se basa el cromado comercial contemporáneo. Por la misma época, fueron hechos descubrimientos similares por Marvin J. Udy en Niagara Falls y por E. Liebreich en Alemania. (1)

A partir de entonces se han hecho innumerables esfuerzos para depositar el cromo a partir de sus sales trivalentes, cosa que se ha logrado, principalmente con el objeto de obtener mejores rendimientos con respecto a la cantidad de energía eléctrica invertida en el procedimiento tradicional, para la electrorefinación del metal (para su purificación). Pero no para el acabado industrial y decorativo de piezas metálicas y no metálicas, en los cuales se

sigue empleando básicamente el mismo proceso a partir de trióxido de cromo y ácido sulfúrico.

Entre los primeros usos que se le encontraron al cromado, estuvo el de dar terminados resistentes al uso para la joyería, tales como un acabado blanco-azul que parecía platino y duraba más; de hecho se utilizó para recubrir anillos de platino y con esto protegerlos del desgaste, aunque su uso en joyería decayó al hacerse esta práctica demasiado común.

Después, los fabricantes de tuberías y partes para baños lo utilizaron, pues proporcionaba una superficie pulida y brillante que no se oxidaba ni empañaba con el vapor de los baños. Más tarde se empezó a utilizar sobre el depósito de níquel en partes para automóvil, dando un resultado muy superior al del níquelado simple; el cromo depositado sobre el níquel daba un terminado brillante a las cubiertas de los radiadores, faros, defensas y demás partes decorativas, las cuales permanecían brillantes sin la necesidad de pulirlas. Se empezaron a utilizar entonces en aparatos eléctricos los depósitos de cromo, tales como en planchas, tostadores etc., no solo por su resistencia a la corrosión, sino por sus propiedades de no cambiar de color con el calor; después de esto se usan los depósitos de cromo decorativo en una enorme variedad de artículos.

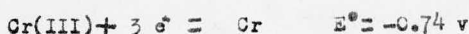
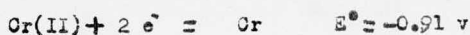
Los usos industriales del plateado con cromo también se han mantenido al paso del decorativos; se utiliza en toda clase de piezas que necesitan ser protegidas contra la corrosión, así como en partes que requieren una gran dureza o resistencia a la abrasión, o también aquellas que requieren un bajo coeficiente de fricción; y su uso está generalizado en herramientas cortantes, en dados de imprenta, tuberías, válvulas, etc.

El cromado también revolucionó la práctica normal de los depósitos electrolíticos, pues dada la mayor dificultad de manejo y control del baño utilizado, se tuvieron que modificar muchas prácticas y diseñar mejores plantas de electrodepósitos, lo cual vino a beneficiar a toda la industria del ramo.

II) GENERALIDADES.

a) El cromo.

El cromo es un metal blanco, duro, brillante y frágil que se funde a 1890 (mas-menos diez) grados centígrados. Es extremadamente resistente a los agentes corrosivos ordinarios, lo cual explica sus amplias aplicaciones para formar capas protectoras mediante depósito electrolítico. El metal se disuelve con cierta facilidad en ácidos minerales no oxidantes, por ejemplo, clorhídrico o sulfúrico, pero no es atacado por agua regia o por ácido nítrico ya sea concentrado o diluido. Estos reactivos vuelven pasivo al metal en una forma no muy clara. Los potenciales de electrodo son los siguientes;



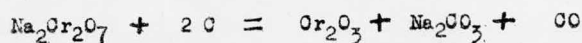
Estos valores demuestran que, cuando el metal no está pasivado, es bastante activo. Desplaza fácilmente al cobre, estaño y níquel de las soluciones acuosas de sus sales.

A temperaturas elevadas, el cromo se combina directamente con el azufre, silicio, boro, nitrógeno, carbono, oxígeno y los halógenos.

El mineral de cromo más importante es la cromita, FeCr_2O_4 , que es una espinela que contiene Cr(III) en los lugares octaédricos y Fe(II) en los tetraédricos. Si no se requiere cromo puro, se produce (por la reducción directa de la cromita con carbón en un horno) la aleación ferrocromo, que también contiene carbono.

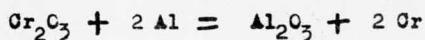


Si lo que se desea es obtener cromo muy puro, se trata la cromita con álcali fundido y oxígeno para llevar el cromo (III) a cromato (VI), que se disuelve en agua para precipitarlo como dicromato de sodio. El dicromato se reduce a óxido de Cr (III) con carbón:



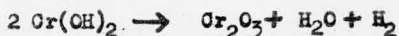
Este óxido se reduce con aluminio:

lvv 1 Ventas
Mort 2 Novedades
3
4 Educ. Vial
5 Club amigos del volante. Cincab



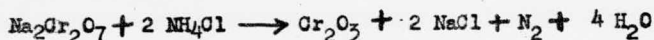
El cromo forma compuestos con estado de oxidación II, III y VI. El estado divalente es básico, y el ion cromoso es un agente reductor tan poderoso que no es estable en soluciones acuosas, pues descompone al agua produciendo hidrógeno aun a bajas concentraciones de ion hidrógeno. El estado trivalente es anfotérico; forma compuestos del ion crómico con los ácidos y cromitos con los álcalis. En el estado de oxidación VI, el CrO_3 es soluble en agua, dando una solución fuertemente ácida, y que tiene como característica la formación de poliacidos, así que además del ion cromato $\text{CrO}_4^{=}$, existe el dicromato y aun el tri- y tetracromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{=}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{=}$ respectivamente).

Los compuestos cromosos son algo similares a los ferrosos. El hidróxido cromoso $\text{Cr}(\text{OH})_2$ es ligeramente soluble en agua y posee un color café amarillento que se oxida rápidamente en el aire liberando hidrógeno.



Las soluciones del ion cromoso son de un color azul cielo y pueden ser preparadas por la reducción de soluciones de ion crómico, con cinc puro o amalgamado, en medio ácido, o con algún otro agente reductor apropiado. El cloruro y el sulfato son solubles; el primero puede ser preparado por el calentamiento directo del metal con cloruro de hidrógeno anhidro. El sulfuro y el carbonato son muy ligeramente solubles, y el acetato un poco más. *

De los compuestos crómicos, el óxido Cr_2O_3 es el más estable de los óxidos de cromo y se prepara por calentamiento del metal o de otros óxidos en el aire. Debido a su atractivo color, el sesquióxido de cromo se usa como pigmento verde. Este se prepara generalmente calcinando dicromato de sodio con azufre o cloruro de amonio



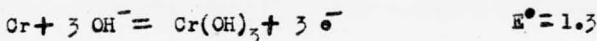
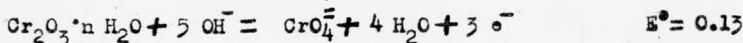
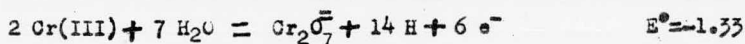
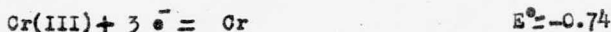
El óxido es isomórfico con el corundo Al_2O_3 . Se puede formar con el óxido, hidratándolo bajo presión, un compuesto de fórmula $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pero no existe evidencia de que haya un compuesto que corresponda a la fórmula $\text{Cr}(\text{OH})_3$. El llamado hidróxido que es precipitado de soluciones crómicas, puede ser mejor llamado óxido hidratado.

En sus propiedades anfotéricas los hidróxidos de aluminio y los óxidos hidratados de cromo se parecen mucho y pueden ser precipitados de las soluciones del ion trivalente con solución de hidróxido de amonio. Un exceso de hidróxido de sodio o de potasio causa la redisolución del precipitado, con la formación de cromitos, posiblemente de fórmula $\text{Cr}(\text{OH})_6^{-3}$, pero se reprecipita el óxido hidratado al someterse a ebullición la solución.

El ion crómico forma innumerables compuestos de coordinación, especialmente con amoníaco, agua, haluros, cianuros, tiocianatos y con muchos ligandos orgánicos polidentados (poliácidos, poliaminas etc.). El número de coordinación del ion crómico casi sin excepción es seis, formando complejos de geometría octaédrica.

Al ion crómico en solución es difícil oxidarlo anódicamente en ánodos de platina; sin embargo en un ánodo de plomo, o si algo de una sal de plomo es agregada al electrolito, la oxidación se efectúa con una alta eficiencia. Parece probable que el par Pb-PbO_2 actúe como catalizador en el mecanismo de la oxidación.

Los potenciales de los siguientes pares óxido reducción son:



Los potenciales de ionización del cromo son los siguientes:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
6.76	16.6	29.8	50.2	73.9	90.6	161	185
número atómico	24						
peso atómico	52.01						
configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.						

El cromo es el cuarto elemento de la primera serie de transición, entre el vanadio y el manganeso.

Con esto se tiene una idea más o menos explícita de cuáles son las propiedades fundamentales del cromo. (2),(3),(4),(5)

DEPOSITO ELECTROLITICO DE METALES; GENERALIDADES.

En esencia, el depósito electrolítico de metales es un proceso simple y consiste en hacer que el objeto que se desea cubrir actúe como cátodo de una fuente de corriente directa y continua, sumergido en un electrolito apropiado. El ánodo del sistema, que también se sumerge en la solución, se hace del metal que se requiere depositar, o de algún material inerte, dependiendo de la solución electrolítica; esta solución consiste en una sal apropiada del metal a depositarse, con o sin diversas sustancias destinadas a cumplir misiones específicas. Si el ánodo es del mismo metal que ha de depositarse, se disuelve en el electrolito, teóricamente, reabasteciendo a la solución del metal depositado.

‡ La aplicación industrial de la galvanostegia y de la galvanoplastia (cubrir piezas con metal electrolítico adherente y moldeo electrolítico, respectivamente) requiere de mucha atención y cuidado si se quieren obtener resultados buenos y reproducibles. El proceso se basa cuantitativamente en las leyes de Faraday sobre la electrólisis; la primera dice que la cantidad de una reacción química efectuada en un electrodo es proporcional a la cantidad de corriente Q pasada. Ya que Q es el producto de la intensidad de corriente por

el tiempo, tenemos que:

$$W = Zit$$

en donde W es el peso del producto de la electrólisis y Z el equivalente electroquímico del producto. La segunda ley de Faraday expresa que el paso de una cantidad fija de electricidad produce cantidades de dos sustancias diferentes en proporción a sus pesos químicos equivalentes. Los experimentos de Faraday mostraron que estas reglas se siguen con mucha exactitud. Un equivalente químico es producido por el paso de un Faradio, equivalente a 96490 Coulombas/equivalente químico. El Faradio es la magnitud de la carga de un número de Avogadro de electrones, $F = N_e e^-$.

En la práctica, el peso del metal depositado por una cantidad dada de electricidad difiere frecuentemente de la calculada según las leyes de Faraday, pues la cantidad de metal obtenida suele ser menor a la calculada, debido a que normalmente no es sólo una reacción en la que se invierte la energía eléctrica, sino varias, tales como desprendimiento de hidrógeno, oxígeno, reducciones y oxidaciones parciales, calentamiento de la solución debido a su resistencia, etc. También ocurre que a veces el rendimiento anódico es más del 100 %; esto es debido a la solución química del ánodo y al desmembramiento físico del mismo (partículas sin disolver que se desprenden del ánodo, formando parte de lo que es llamado lodo anódico). Bajo condiciones cuidadosamente controladas es posible obtener un rendimiento catódico prácticamente del 100 %, especialmente con soluciones de cobre o plata; esta es la base del funcionamiento de los coulombímetros de plata o cobre, que proporcionan uno de los métodos más precisos para la medición de cantidades de electricidad.)

Otra cantidad importante es la densidad de corriente, que es la intensidad de corriente aplicada en un electrodo, dividida entre el área del electrodo que hace contacto con la solución. (Expresada en Amperios/dm²).

(Las composiciones de las soluciones varían según su fin y se han desarrollado en gran parte empíricamente y pueden ser ampliamente agrupadas en: a) soluciones ácidas y b) soluciones alcalinas.) El primer grupo contiene comúnmente sales simples y generalmente también diversos agentes aditivos (como en las soluciones de sulfato de níquel o de cinc). En el segundo grupo el metal se encuentra generalmente en la forma de una sal compleja menos fácilmente ionizable, como es por ejemplo, el caso de las soluciones preparadas con cianuros.

Los baños ácidos corrientes son simples soluciones de sales que se pueden trabajar a altas densidades de corriente, y de los cuales se pueden obtener depósitos relativamente espesos. Tienen como desventajas su bajo poder de penetración, y que dichas soluciones puedan precipitar al metal del baño (por desplazamiento químico) sobre un metal más activo en la serie electroquímica introducido en la solución; un ejemplo de ello es la depositación del cobre sobre hierro cuando éste se sumerge en una solución ácida de una sal de cobre. Estas precipitaciones impiden que se consiga un buen recubrimiento electrolítico.

Para ciertos tipos de recubrimientos se emplean también baños ácidos de sales complejas como, por ejemplo, la solución de fluoborato usada en el plumbado, o en el cromado (caso que nos concierne), para el cual se han propuesto también baños de fluoborato o fluosilicato (BF_4^- y SiF_6^{2-} respectivamente), así como baños de oxalato, citrato y glicinato. (6), (7)

Las soluciones alcalinas más frecuentes son las de cianuro, que consisten en el cianuro del metal que se desea depositar disuelto en una solución de cianuro de sodio o de potasio, con un exceso de éste, dependiendo de la entidad compleja que se desee, o de la relación $\text{CN}^-/\text{M}^{n+}$ que se considere óptima. Puede haber además, en la solución, cierta cantidad de carbonatos debido a la acción sobre el baño del anhídrido carbónico de la atmósfera.

Los aditivos agregados a los baños, ya sean ácidos o alcalinos, son co-

múnmente compuestos orgánicos o sus derivados (aunque también se utilizan inorgánicos, p. ej. Cl^- , SO_4^{2-} , etc.), muchas veces tensoactivos, coloides y agentes reductores. Todos estos agregados en pequeñas proporciones sirven para modificar las propiedades del depósito, o para mantener ciertas propiedades de la solución. También se agregan otras substancias con muy variados fines, como control del pH, agentes acomplejantes adicionales, etc.]

Las soluciones cianuradas tienen generalmente un buen poder de penetración y pueden emplearse para el recubrimiento de los metales más comunes.

* Se le llama poder de penetración a la capacidad que posee un baño electrolítico de formar un depósito uniforme sobre toda la superficie del objeto a recubrir. Cuando se precipita electrolíticamente un metal sobre una superficie de forma complicada existe una distribución primaria de la corriente; y en ausencia de un buen poder de penetración, esta distribución primaria determinarí la velocidad con que el metal es depositado en dos puntos cualesquiera de la superficie, y esta distribución suele ser muy diferente en puntos situados a distancias diferentes del ánodo, pudiendo ser ésta calculada.

(Se puede mejorar la distribución mencionada aumentando el poder de penetración. Para conseguirlo existen métodos bien estudiados, como el empleo de acomplejantes, coloides etc., que son en general formas de aumentar la polarización catódica; en tanto que los factores que disminuyen la polarización, tales como altas temperaturas, densidades de corriente elevadas, baños concentrados y agitación, disminuyen el poder de penetración.)

Siempre que la polarización catódica aumente rápidamente con la densidad de corriente, la distribución de corriente resultante, o sea la distribución secundaria de corriente, será mas uniforme que la distribución primaria de corriente.

GENERALIDADES SOBRE EL CROMADO ELECTROLITICO.

El cromo depositado electrolíticamente es un metal muy duro y tiene un

el cr.
matiz azulado característico, así como una resistencia al desgaste muy elevada, conservando su brillo característico durante mucho tiempo. En la práctica corriente de los acabados metálicos, se aplica generalmente en forma de una capa sumamente delgada (aproximadamente de 2.5×10^{-5} a 1.25×10^{-4} cm de espesor) para comunicar una resistencia al deslustre al depósito electrofítico subyacente (generalmente de níquel), que sirve de principal protector antiorrosivo al metal base sobre el que se aplica.

X Existen dos tipos de depósitos con cromo: el duro y el decorativo, pero puesto que ni los métodos de formación de los depósitos ni su dureza difieren esencialmente entre sí, la única diferencia está en el espesor del depósito aplicado.

Tal como se había declarado anteriormente, prácticamente todo el cromado actual se efectúa mediante una solución de ácido crómico que contiene una pequeña pero bien determinada proporción de ion sulfato, ácido sulfúrico generalmente, al que se le añade a veces cierta cantidad de sulfato de sodio.

(Las concentraciones absolutas de ácido crómico y sulfato en el baño son de importancia secundaria con relación al factor principal, que es la relación de ácido crómico a sulfato, normalmente mantenida alrededor de 100:1, y dentro de los límites 200:1 a 50:1. Fuera de estos límites, en condiciones normales, nada o muy poco cromo se logra depositar de la solución.) También se pueden usar otros radicales ácidos, particularmente el cloroacético, el fluoruro y el del ácido fluosilícico, pero estos no ofrecen ventajas notables sobre la solución con sulfato, aunque Fischer (8) indica que un baño que contenga ácido fluorhídrico y ácido fluosilícico es más estable, da una mayor eficiencia de corriente y depósitos más duros y lustrosos que aquellos que sólo contienen sulfatos.

El ácido crómico es un ácido fuerte y se suministra, para dedicarlo al cromado, en forma de escamas rojo oscuras. Debe estar libre de un exceso de sulfatos.

Dos tipos de soluciones son del uso corriente: la concentrada y la diluida.

	BAÑO DIL.	BAÑO CONC.
ácido crómico g/l	180-280	280-400
ácido sulfúrico g/l	0.9-1.4	1.5-2.1
rel. opt. ác. cróm./ác. sul.	190±1	190±1
agentes de adición	variables	variables
Condiciones de trabajo:		
temperatura °C	43-46	43-46
densidad de corriente amp/dm ²	19-22	21
tiempo normal minutos	1-4	1-4

La elección de uno u otro tipo de solución depende de las condiciones de trabajo. El baño diluido es naturalmente más sensible a las variaciones de la relación $\text{CrO}_2/\text{SO}_4^{=}$, tales como las que puede provocar la inmersión previa de las piezas en ácido sulfúrico diluido o la disminución progresiva de la cantidad de ácido crómico a causa de un trabajo rápido, ya que la solución trabaja con ánodos insolubles. Las soluciones diluidas tienen también una menor conductividad, de modo que se requiere un voltaje más elevado para mantener una adecuada densidad de corriente. Por otra parte estas soluciones tienen una eficiencia catódica mayor y unos márgenes de cromado brillante algo más amplios.

La solución más concentrada es apropiada para realizar una gran producción a causa de su mayor conductividad y por el hecho de que los cambios en la composición de la solución tienen menos trascendencia que en el caso de la solución más diluida.

El contenido de cromo en el baño debe mantenerse mediante adiciones regulares de CrO_2 ; generalmente se utilizan ánodos insolubles de plomo antimoniado, que es preferible al plomo puro porque es mecánicamente más resistente

y porque también resiste mejor al poder corrosivo de la solución cuando no está en uso.) La proporción comúnmente usada de antimonio es de un 5 %.

En la operación del baño, el ácido crómico se consume: (1) por su reducción a cromo metálico, (2) por reducción a cromo trivalente (hasta alcanzar el equilibrio con su reoxidación anódica), (3) por pérdidas por acarreo al sacarse los objetos y por aspersión (por el constante y abundante desprendimiento catódico de H_2) o por salpicado. Por lo tanto se tiene que reabastecer el cromo perdido de la solución a intervalos regulares de tiempo, según el uso al que haya estado sometido el baño.

Cuando un baño hecho de ácido crómico y sulfúrico se usa durante algún tiempo, parte del cromo hexavalente presente en el ácido crómico se reduce a cromo trivalente, el cual puede estar presente como sulfato crómico $Cr_2(SO_4)_3$ o como dicromato crómico $Cr_2(Cr_2O_7)_3$.

Con el objeto de mantener la concentración de cromo trivalente relativamente baja, es deseable tener la superficie del ánodo tan grande como sea posible y usar ánodos de plomo, pues como se ha observado antes, el par $Pb-PbO_2$ cataliza la oxidación anódica del $Cr(III)$ a $Cr(VI)$.

En general, en un baño de ácido crómico dado, la eficiencia del cátodo y la aparición del depósito dependen de la temperatura y de la densidad de corriente. A una temperatura dada, un incremento en la densidad de corriente aumenta la eficiencia del cátodo y origina la probabilidad de que el depósito se vaya transformando en: 1° lechoso; 2° brillante; 3° deslustrado (opaco); 4° quemado. Estos cambios corresponden a incrementos progresivos de la eficiencia catódica, la que es comúnmente del 10 % al 15 % para depósitos brillantes. Para una densidad de corriente dada, un incremento en la temperatura origina un decaimiento en la eficiencia catódica y una variación en el carácter del depósito en orden inverso, es decir; quemado, deslustrado, brillante y lechoso. Por estas razones es necesario mantener la temperatura y la den

sidad de corriente lo más uniformes posible, aunque en piezas de forma irregular, la relación de máxima a mínima densidad de corriente es comúnmente de dos por lo menos, y puede llegar a ser de cinco o más. Los límites de brillo del depósito de cromo rara vez cubren una relación de densidad de corriente mayor de tres a uno; por lo tanto, con artículos de forma muy irregular, no es posible conseguir depósitos uniformes brillantes y en algunos casos ningún depósito en las áreas de baja densidad de corriente, pues se obtendrían depósitos quemados en los lugares más expuestos. Para resolver parcialmente estos problemas se utilizan ánodos auxiliares, ánodos intermedios o bipolares, ladrones de corriente para disminuirla en algunos puntos, y protectores para obstruir la corriente en las áreas más expuestas. (9)

Propiedades de los depósitos de cromo:

Muchos de los usos industriales de los depósitos de cromo dependen de sus propiedades físicas específicas, las que pueden variar ampliamente. 1) Dureza. La dureza del cromo depositado es de cerca de 300 a 900 Brinell. En general se obtienen depósitos más suaves a temperaturas elevadas (85°C) y a densidades de corriente relativamente bajas, por ejemplo, $20 \text{ amp}/\text{dm}^2$. El cromo suave siempre es opaco, por estar depositado en el grado lechoso, dada la temperatura usada. Al calentarse a 1200°C todos los depósitos de cromo disminuyen su dureza hasta cerca de 200 Brinell. 2) Resistencia a la tensión. La resistencia a la tensión del cromo suave de alta temperatura, es mayor que la del cromo duro ordinario. 3) Ductibilidad. Todos los depósitos de cromo son muy quebradizos y tienen una elongación de mucho menos del 1%. 4) Contenido de oxígeno. Los depósitos ordinarios de cromo duro contienen una cantidad considerable de oxígeno, probablemente presente como Cr_2O_3 , mientras los depósitos suaves están casi libres de oxígeno. (Las propiedades de los depósitos de cromo están íntimamente relacionadas con su contenido de oxígeno.) 5) Densidad. La densidad del cromo suave es notablemente más elevada que la

del cromo duro. 7) Tensión y fisuramiento. Se desarrolla mayor tensión durante el depósito del cromo suave que con el cromo duro. Sin embargo, el cromo duro se fisura más que el suave, porque es más baja su resistencia a la tensión.

EL CRÓMADO CON CROMO TRIVALENTE.

Como se sabe, es posible depositar electrolíticamente cromo a partir de sus sales, como cloruros o sulfatos, pero estos baños no tienen uso práctico. Se han hecho muchos esfuerzos infructuosos para desarrollar un baño de sales que sea efectivo, pues la eficiencia catódica podría aumentarse notablemente. Según varios reportes en la literatura química, experimentalmente se ha logrado obtener rendimientos de 45 % (contra 15 % con CrO_3) usando baños ácidos de CrCl_3 , lo cual nos da unas seis veces más de rendimiento que con el baño usual. Si se empleara cloruro cromoso y se diera una eficiencia de 45 %, este baño depositaría nueve veces más cromo por amp-hora que el baño de ácido crómico. (9)

A.- En medio ácido (ejemplo).

Existe un baño desarrollado en un principio por R. R. Lloyd, W. T. Rawles y R. G. Feeney, (10) que sirve para la electrorefinación del metal mas no así para su depósito decorativo e industrial. Los autores mencionados informan que el cromo electrolítico depositado de soluciones de sus sales divalentes y trivalentes es un metal quebradizo y activo (no pasivo como en el caso del depositado de CrO_3), y que tiende a depositarse sin uniformidad sobre la superficie de un cátodo plano, que tiende a desprenderse pocos minutos después de haber sido depositado y que contiene una cantidad mayor o menor de óxidos, debidos al depósito de compuestos básicos de cromo. Para sobreponer estas tendencias y obtener una eficiencia de corriente aceptable se probaron una serie de electrolitos, de los cuales los autores nombran uno que está formado de la siguiente manera:

entidad química	concentración
Cr(II)	15 g/l
Cr(III)	15 g/l
NH ₄ ⁺	42 g/l
Na ⁺	27 g/l

(El anión común de estas especies fue el ion sulfato.)

Al que se agrega continuamente una pequeña cantidad de un agente reductor (tal como sulfito soluble) y que probó ser el más adecuado de los estudiados. Este electrolito fue estable a temperaturas arriba de 31°C, y dió depósitos gruesos y densos con una eficiencia catódica de 45 % basada en el ion trivalente. La concentración de cromo divalente se mantuvo al nivel requerido por la acción reductora del cátodo; el pH, de 1.8 a 2.2, fue mantenido por la acción normal reguladora de la solución de sulfato crómico. Se cree que los sulfatos crómicos realmente en existencia en el electrolito a un pH de 1.8 y temperatura de 32°C, son una mezcla de un sulfato básico de una de las formas verdes y el sulfato normal de la forma violeta. Presumiblemente el sulfato crómico forma una sal compleja con los sulfatos de amonio y sodio y suministra una concentración adecuada de iones crómicos en la interfase catódica.

Pero la química de esta solución (como la química en general del cromo en solución (11)) es muy complicada, y no se ha dado una hipótesis adecuada de las reacciones que ocurren en la celda. Se han obtenido densidades de corriente hasta de 75 % usando electrolitos que contienen solamente sulfatos alcalinos y sulfato crómico, pero se ha encontrado que el cromo depositado es poco satisfactorio a menos que se agregue una considerable cantidad de sal de amonio.

Fueron determinadas las variables más importantes: Concentración de ion cromoso; cantidad de ion sulfito agregado; pureza del electrolito; pH; temperatura del electrolito; densidad de corriente; y concentración de las sales de cromo, sodio y amonio. Los efectos de la mayoría de estas variables están interrelacionados y cualquiera de las variables puede ser modificada ajustando las

demás en conformidad.)

El efecto de aumentar la concentración de Cr(II) sobre la eficiencia catódica se muestra en la siguiente tabla, comenzando con una solución acabada de preparar:

Tiempo de electólisis.	concentración de Cr(II).	eficiencia de corriente.
0 horas	0 g/l	20 % (extrapolado)
1 hora	6.4 g/l	30 %
2 horas	11.8 g/l	38 %
3 horas	14.9 g/l	42 %
4 horas	17.7 g/l	44 %
5 horas	21.1 g/l	45 %
8 horas	23.5 g/l	45 %

Se puede observar que cuando la concentración de Cr(II) excede del 50 % de la concentración total de cromo, la eficiencia de corriente permanece prácticamente constante; por lo tanto, durante la operación normal del baño, se puede agregar solución nueva (del alambre) y la solución usada puede ser retirada del compartimiento catódico del tanque sin disminuir la concentración del Cr divalente hasta un punto en el cual la eficiencia de corriente sea seriamente disminuida. Como el ion cromoso es inestable con respecto a la oxidación anódica y atmosférica, esto presenta problemas serios en el diseño de la celda y en el agitado de la solución. Se deben utilizar diafragmas para evitar la oxidación anódica de los iones cromosos. En los laboratorios del U. S. Bureau of Mines se desarrolló un diafragma para el proceso, usando tela de Vinylon (un "nylon") tratada con una emulsión de resina acrílica. Estos diafragmas se pueden hacer con la porosidad deseada y poseen una vida útil larga. Los diafragmas más porosos usados en el proceso con alambre de cromo tienen una caída de potencial IR de cerca de un volt.

Agregar pequeñas cantidades de sulfito soluble (SO_3^{2-}) aumenta enor-

información

mamente la eficiencia catódica, o sea que el sulfito o un equivalente, es esencial para un electrorefinado satisfactorio, y su efecto se muestra en la siguiente tabla:

Tiempo total.	Tiempo de cromado.	Sulfito Mols/l/hr.	Eficiencia de corriente.	Carácter del depósito.
6 horas	6 horas	nada	37 %	duro y liso
42	36	nada	30 %	muy duro
69.5	27.5	nada	27.5 %	muy duro
94	24.5	nada	30 %	muy duro
106	12.0	nada	27 %	se desprende algo
128	22.0	nada	23.4 %	mucho desprendimiento
131	3.0	nada	—	todo se desprendió
133	2.0	nada	—	se desprendió todo
144	11.0	12×10^{-5}	32 %	se desprende un poco
183	39.0	12×10^{-5}	33 %	duro y liso
207	24.0	12×10^{-5}	35.5 %	duro y liso
252.5	45.5	12×10^{-5}	37 %	duro y liso
302.5	50.0	12×10^{-5}	38 %	duro y liso
341	38.5	12×10^{-5}	40 %	apariencia empedrada
356	24.0	12×10^{-5}	44 %	apariencia empedrada
419	54.0	12×10^{-5}	43.5 %	con algo de óxido
467	48.0	12×10^{-5}	46 %	demasiado óxido
515	48.0	9×10^{-5}	45 %	apariencia empedrada

Es posible observar, revisando los resultados de esta tabla, que un exceso de sulfito resulta en un depósito metálico de cromo que contiene óxido.

Un volumen grande de solución requiere tanto sulfito por peso de metal depositado que se acumula una cantidad indeseable de compuestos de azufre, lo que resulta en una concentración disminuida de ion cromoso y un aumento de azufre en la composición del depósito.

Qualquier temperatura entre 27 y 42°C es satisfactoria para que el electrolito proporcione un buen depósito; pero de 31 a 36°C es lo óptimo. Una disminución de temperatura por abajo de 31°C puede ser causa de la precipitación de alumbre de cromo y amonio, debido al cambio del equilibrio entre las modificaciones verde y violeta del sulfato crómico. Un aumento de la temperatura a más de 36°C produce un depósito helado y duro que tiende a pelarse. Un aumento de la temperatura en todo el catolito hasta 42°C puede ser compensado aumentando el pH, pero en ese caso es necesaria una agitación y circulación eficiente de la solución. Un aumento repentino de temperatura mayor de 0.5°C puede ser causa de que el depósito se pele y desprenda.

Una gama de pH de 1.8 a 2.2 es necesaria para obtener resultados óptimos. Un pH menor provoca la redisolución del depósito, y un pH mayor causa la aparición de óxido en los depósitos. La eficiencia catódica es incrementada aumentando el pH, pero también es aumentada la influencia que ejerce cualquier impureza; así que se reduce la gama óptima de pH's por la presencia de metales pesados y magnesio en el electrolito.

Es necesaria una densidad de corriente no menor de 6.0 amp/dm² para obtener un depósito uniforme sobre un cátodo plano, cuando todas las demás variables han sido controladas dentro de sus límites correspondientes. Una densidad de corriente mayor no modifica en sentido positivo la eficiencia catódica, y arriba de los 9.7 amp/dm² puede ser causa de desprendimiento del depósito y un aumento en el contenido de oxígeno. Luego la densidad de corriente óptima varía de 7 a 8.6 amp/dm².

La concentración de cromo tiene una influencia muy marcada sobre la tendencia del depósito a desprenderse y formar arborescencias. En las pruebas originales de laboratorio, los autores encontraron necesario el tener una concentración inicial de 50 g/l para prevenir el desprendimiento, y reducir paulatinamente la concentración hasta 25 a 30 g/l después de 24 horas para evi-

tar la formación de arborescencias en el depósito. A la concentración de 50 g/l la precipitación de alumbre de cromo y amonio también causa contratiempos; en consecuencia se efectuaron estudios de la película catódica y sus efectos en la formación de arborescencias y pelado del depósito.

Como resultado de este estudio, los autores obtuvieron un mejor conocimiento de otras variables, y la concentración de cromo fue exitosamente reducida a 30 g/l.


Una concentración menor de 25 g/l es indeseable, debido al efecto del sodio que se describe a continuación. Originalmente se agregó sulfato de sodio al electrolito con el fin de aumentar la conductividad de la solución e incrementar la solubilidad del alumbre de cromo y amonio. Se encontró que el sodio tenía efecto benéfico sobre la electrodeposición haciendo al depósito más uniforme y aumentando la eficiencia catódica. Desafortunadamente, el sodio actúa como una impureza cuando está presente en altas concentraciones, formando depósitos negros y desmenzables. La concentración óptima de sodio es de 2 a 3 g/l menos que la concentración de cromo, pero no debe ser menor de 20 g/l; así es que el límite inferior de la concentración de cromo está determinado parcialmente por la cantidad mínima de sodio para obtener un buen depósito.

La concentración de sulfato de amonio debería ser grande para aumentar la conductividad de la solución, proporcionar un mejor poder de penetración y aumentar la transferencia total del ion sulfato. Sin embargo, el ion amonio actúa también como una impureza en concentraciones arriba de 45 g/l, produciendo un depósito contaminado con óxido. Una concentración demasiado grande disminuye la solubilidad del sulfato doble de cromo y amonio (alumbre de cromo y amonio). La concentración óptima, que no resulta afectada por la concentración de cromo (como en el caso del sodio) es de 38 a 45 g/l.

Probando este método en una planta piloto, se obtuvieron los siguientes

resultados: ~~X~~

El metal obtenido, al ser retirado del cátodo, tuvo las siguientes impurezas ; 0.07 % de S, 0.77 % de Fe, 0.03 % de Cr_2O_3 y el contenido de hidrógeno fue estimado en 0.1 %. Las siguientes tablas proporcionan datos adicionales.

Datos de la operación de la planta piloto: 

Cátodo	Flaca de aluminio lijada (93 dm^2 de area).
Tiempo de depositación	48 horas.
Metal depositado	9.6 kg.
Eficiencia de corriente	45 %.
Potencial en la celda	4.6 volts.
Kw.-hr./kg de metal	15.9.
Densidad de corriente catódica	7.3 amp/dm^2 .
pH	1.86.
Adición de sulfito	0.7 cm^3 de solución 0.1 N /hora.
Temperatura	$32.3^\circ \pm 0.5^\circ$

Análisis del electrolito:

Componente	Catolito	Anolito	Solución para regenerar al catolito
Cr total	29.8 g/l	19.0 g/l	79.1 g/l
Cr(II)	16.9	0	0
Cr(VI)	0	17.0	0
NH_3	42.4	15.4	26.4
Na	24.0	10.3	18.2
Al	0.17	0.08	0.24
Fe	0.14	0.10	0.70
Mg	0.08	---	---
Metales pesados como Pb	<0.001	trazas	trazas
Cl	0.18	0.11	0.34

Tabla para bochán

Las conclusiones derivadas de este trabajo, y mencionadas por los autores son:

- 1) El cromo puede ser electrodepositado continuamente de sus sales trivalentes (en medio ácido).
- 2) Se pudieron determinar las variables más importantes que afectan a la electrorefinación del cromo a partir de electrolitos constituidos por $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ - CrSO_4 - Na_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y se logró obtener depósitos gruesos y densos en plantas piloto.

B.- Cromado en medio básico a partir de sales crómicas.

Con respecto al cromado en medio alcalino, después de una revisión minuciosa de la literatura química resumida en el "Chemical Abstracts" desde 1936 hasta 1976 inclusive, parece existir solamente una referencia al cromado con sales trivalentes en medio alcalino. Esta información procede de una patente rusa otorgada a V. G. Frenyuk y A. V. Ismailov el 30 de julio de 1966 por el Ministerio de Descubrimientos e Invenciones de la U.R.S.S., y dice así:

Descripción del descubrimiento.--

Método de cromado electrolítico.

"Se conocen varias maneras de cromado electrolítico. La más conocida es empleando sulfato de amonio, sulfato de cromo y sulfato de Fe(II) a una temperatura de 40°C y una d.c. igual a 8-10 amp/dm².

El método descrito a continuación se diferencia del anterior por una mayor producción (salida) de cromo (de 50 a 70 %), produciendo una cantidad muy delgada (hasta una micra) de depósito de cromo, que tiene como característica sobresaliente un brillo muy intenso y no es ya necesario un pulimento subsiguiente.

La composición del electrolito descrito es la siguiente:

Nitrato de cromo(III) 20-30 g/l.

Acido cítrico 40-50 g/l.

Potasa hasta pH de 10-13 .

Cloruro de cromo(II) 0.5-1 g/l

Temperatura del baño para la electrólisis: 50-70°C.

Densidad de corriente 0.5-5 amp/dm²

La producción (salida) de cromo a las condiciones indicadas alcanza un 70 %. Los ánodos son de plomo. El recibo (obtención) del sedimento (precipitado) catódico tiene brillo de espejo, elasticidad y homogeneidad completa, ya que carece de poros.

El cromado de latón y cobre sólo puede realizarse por la adición de solución de cloruro de cromo(II) en la cantidad indicada, en el momento de la formación del electrolito.

Para la formación del electrolito se disuelven separadamente ácido cítrico y nitrato de cromo(III).

Testimonio del descubrimiento.

Método de cromado electrolítico con la característica de que se obtiene una recubierta de gran calidad, mediante las siguientes cantidades: g/l.

ácido cítrico (C₆H₈O₇·H₂O) 40-50

nitrato de cromo Cr(NO₃)₃ 20-30

potasa KOH a pH 10-13

cloruro de cromo(II) CrCl₂ 0.5-1.0

A una d.c. de 0.5-5 amp/dm² y una temperatura de la solución de 50-70°C. (12)

10.- Cromado a partir de sales crómicas en solventes orgánicos:

En la misma minuciosa revisión efectuada en el "Chemical Abstracts" se encontró que D. J. Levy y W. R. Momyer (13) efectuaron experimentos de cromado electrolítico en medios orgánicos, usando complejos catiónicos y aniónicos de cromo trivalente. Un extracto de su trabajo se presenta a continuación.

"Resulta atractivo seleccionar el ion cromo(III) como la especie en solución para un baño de cromado, y optimizar las condiciones para el depósito de cromo a partir de este estable estado de oxidación.

Los intentos para depositar cromo a partir de su estado trivalente en

medio acuoso han encontrado grados variables de éxito, debido a que se requiere un control cuidadoso de las condiciones de depósito: temperatura, densidad de corriente, concentración y lo más importante, el pH.

La eficiencia catódica para el depositado de cromo a partir de compuestos trivalentes en medio acuoso es algo mayor que con baños de ácido crómico, pero el factor que limita la eficiencia del baño, es la inestabilidad del solvente, pues el agua (o el ion hidrógeno) es reducida a menores potenciales que los compuestos de Cr(III); esto representa entonces una reacción de competencia. El depositado es posible efectuarlo de baños acuosos debido solamente a que el sobrevoltaje de hidrógeno sobre la mayoría de los metales base comúnmente usados (Cu, Fe etc.) es suficientemente alto para permitir la reducción del Cr(III).

(La precipitación de óxidos crómicos hidratados, en medios acuosos aun a pH's bajos, es también una desventaja del cromado en baños acuosos.)

Aparatos y procedimientos. Se usó una cuba electrolítica de vidrio (abierta). El volumen era de 50 ml y se podía burbujear nitrógeno o cualquier otro gas a través del electrolito por medio de una entrada en la cuba. Se usaron ánodos de cromo y de platino en combinación para poder obtener una mejor distribución de la corriente. Los cátodos (de cobre) se usaron sin ninguna manera especial de limpiado (raspado con limpiador, secado y pesado antes de usarlos). El área catódica fue 4 cm^2 , y la relación de áreas entre ánodo y cátodo fue de 4. La temperatura se midió usando un termómetro de mercurio; el calentamiento y la agitación se llevaron a cabo por medio de una parrilla eléctrica-agitador magnético. El enfriamiento externo se llevó a cabo con hielo seco cuando fue necesario. No se tomaron precauciones especiales para excluir al aire de tomar contacto con la solución (tampoco se tomaron precauciones para excluir al agua); excepto en las pruebas con ion cromoso, donde se usó una celda con compartimiento anódico y catódico separados por medio de una membra

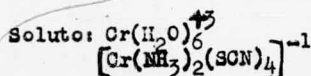
na de vidrio fritado; Estos experimentos se efectuaron en una atmósfera de nitrógeno, con el anolito separado del catolito para prevenir la oxidación anódica del ion cromoso.

La selección del complejo crómico usado como especie en solución es extremadamente importante, debido a la lenta velocidad de intercambio de ligandos en la mayoría de los complejos de Cr(III). Se buscaron las siguientes propiedades: (1) baja estabilidad termodinámica del complejo; (2) buena solubi-lidad en el solvente utilizado; (3) los ligandos coordinados no deben ser fá-cilmente electroreducidos. Algo deseable pero no indispensable, es que los ligandos sean volátiles o fácilmente electrooxidables, de tal manera que se prevenga el acumulamiento de sales extrañas durante la operación del baño.

(14)
Brenner indica que un solvente orgánico para la electrodeposición de metales no puede ser seleccionado solamente basándose en conceptos clásicos, tales como la constante dieléctrica del solvente y la estructura cristalina del compuesto metálico; y concluye que la interacción química entre el solvente y el soluto es lo primero que hay que considerar cuando se quiere determinar si la solución es conductora y si se podrá depositar metal a partir de ella. Así que es necesario probar varias clases de solventes orgánicos con el ion metálico en cuestión, para determinar cuáles rinden el grado de interacción deseado para la electrodeposición del metal.

Los estudios efectuados probaron que las amidas (ver tabla) son la clase de solventes más aptos para el cromado. Por lo tanto los experimentos electro-liticos se efectuaron en formamida o mezclas que contienen formamida.

Pruebas para la selección del solvente.



Clase de solvente	Hubo depósito	No hubo depósito	
Amidas	formamida		
	n-metilformamida		
	dimetilformamida		
	acetamida		
	n-metilacetamida		
	dimetilacetamida		
Alcoholes	etilén glicol	metanol	
	glicerol		
Eteres	2-etoxietanol	1-4 dioxano	
Varios	dimetil metil fosfonato	acetonitrilo	
	dimetil sulfóxido	benceno	
	hidrazina	sulfato de dimetilo	
	4-butirolacetona	dimetil cianamida	
		o-diclorobenceno	
		fosfato ácido de metilo	
		carbonato de propileno	
		agua	
	Aminas	trietanol amina	anilina
			piridina
		etilendiamina	
		n-propilamina	
		n-hexilamina	
Acidos		ácido acético	
		ácido fórmico	
Cetonas		acetona	
		ciclohexanona	
		metil-etil cetona	

La formamida tiene una alta constante dieléctrica, pero los electrolitos de formamida dan normalmente bajas conductividades debido a su relativamente alta viscosidad. La formamida tiene límites convenientes de temperatura, dentro de los cuales permanece líquida (pero es difícil el prepararla pura). La formamida es un buen solvente para muchos compuestos inorgánicos y es regularmente estable a la electroreducción ($E_{1/2}$ vs el electrodo saturado de calomel es -1.6 v). La electroreducción de la formamida produce hidrógeno y compuestos básicos volátiles; mientras que la electrooxidación produce ácido cianúrico en buen rendimiento.

La sal perclórica y el cloruro del ion hexaaquocromo(III) disueltos en formamida depositan películas de cromo brillante con bajos rendimientos catódicos (5-10 %). En contraste, el $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en formamida deposita cromo con eficiencias de 25-30 %. Esta última sal es un complejo de cromo conveniente para los estudios de depositación de cromo por su estabilidad en el estado sólido y por la facilidad con que se consigue. Usando esta sal se encontraron diferentes eficiencias catódicas con diferentes solventes:

Solvente	Eficiencia catódica de corriente
formamida	25.9 %
n-nitilformamida	21.9 %
dimetilformamida	5.3 %
acetamida/formamida al 30 % Mol.	40.1 %

Se utilizó también el complejo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})](\text{SCN})_2$ en las pruebas de electrodepositación.

Los depósitos obtenidos del baño de tiocianato de tiocianopentaminocromo(III) fueron de mejor calidad que los obtenidos con el reineckato de amonio.

Los depósitos fueron delgadas películas brillantes y lisas que mostraron una buena adhesión al cátodo de cobre. Los defectos encontrados son similares a los del depósito de cromo usual. El depósito presenta un crecimiento pseudocolumnar con numerosos defectos, y aparecen grietas en la superficie cuando se llega a un grosor de 25 micras.

El depósito obtenido a partir de un baño usado durante un tiempo contiene 0.5 % en peso de hidrógeno, 2.1 % en peso de nitrógeno y 3.5 % en peso de oxígeno".
(13)

Con respecto al cromado a partir de sales crómicas o sus complejos, los tres trabajos resumidos en las páginas anteriores, nos ofrecen una panorámica bastante general. En el caso del cromado a partir de sales de Cr(III) en medio ácido, hay muchas maneras de efectuarlo, pero no varían en esencia de la aquí presentada, y al final de este trabajo, en el apéndice, se podrá encontrar una selección de resúmenes extraídos del "Chemical Abstracts" al respecto, con sus respectivas referencias.

III) FUNDAMENTOS TEORICOS

A.- Fenómenos electrolíticos.

Los fenómenos electrolíticos, entre los cuales está lógicamente el electroprecipitado de metales (el cromado, por ejemplo) a partir de sus compuestos en solución, están gobernados por ciertas leyes y procesos que serán descritos brevemente y sin pretender nada más que exponer lo necesario para el trabajo presente.

Si dos electrodos se sumergen en una solución acuosa de una sal, ácido, o álcali y son conectados a una fuente de corriente continua con un voltaje suficientemente grande, ocurrirá un flujo de electricidad a través de la solución y al mismo tiempo ocurrirán varias reacciones químicas en los electrodos: estas pueden incluir desprendimiento de gas (es), separación de sustancias (precipitación), disolución del electrodo o aparición de nuevas sustancias en la solución. Así se lleva a cabo un cambio en el sistema a expensas de la energía eléctrica suministrada del exterior. Las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo, entre las partículas de la solución y las cargas eléctricas del electrodo, se llaman reacciones primarias, las cuales siguen las leyes de Faraday (enunciadas en la página 8).

El equivalente electroquímico de una sustancia está definido como la masa de un elemento que separa un Coulomb de electricidad. A la parte de la corriente que se utiliza en estas reacciones químicas se le llama "corriente farádica", y a la que no participa en ellas, "corriente no farádica". Las leyes de Faraday se cumplen sólo con la corriente farádica. Se le llama eficiencia de corriente (ya sea catódica o anódica) a la razón matemática de la cantidad de sustancia en cuestión obtenida efectivamente por electrólisis y la cantidad teórica que se obtendría según las leyes de Faraday.

Procesos catódicos:

Uno de los más importantes procesos catódicos es la descarga del ion H^+ para formar hidrógeno gaseoso H_2 .

La tensión eléctrica en la cual el ion hidrógeno es descargado no coincide con la tensión en el equilibrio, sino solamente sobre un electrodo de plata platino, mientras que con electrodos de otros materiales se necesitan sobretensiones (sobrevoltajes) más o menos elevados. Las características principales de la sobretensión de hidrógeno son las siguientes:

1) Aumenta su valor absoluto conforme aumenta la densidad de corriente J , siguiendo aproximadamente la ecuación de Tafel.

$$\eta_H = \alpha + b \log |J|$$

en donde alfa es el coeficiente de transferencia del ion hidrógeno, y b un coeficiente de cada metal en particular.

2) Disminuye su valor absoluto al aumentar la temperatura.

3) Depende de la naturaleza química del material con que está constituido el electrodo; por ejemplo, en HCl 1 N, para una J de 1×10^{-2} amp/dm² a temperatura ambiente, los sobrevoltajes aumentan en el siguiente orden: Pt (platinizado), Rh, Au, W, Pt (liso), Ni, Mo, Fe, Ag, Al, Be, Nb, Ta, Cu, C (grafito), Bi, Pb, Sn, In, Tl, Hg, y Cd. Bajo otras condiciones experimentales y según la pureza de estos materiales, la serie puede sufrir alteraciones.

4) Otros factores que pueden influenciar el sobrevoltaje de hidrógeno son: el estado superficial del electrodo (liso, esponjoso, áspero), el tratamiento previo al que haya sido sometido, la presión del hidrógeno gaseoso, el pH de la solución (sólo en ciertos casos), la naturaleza del solvente, la presencia o ausencia de otros electrolitos, y sobre todo la presencia de aun trazas de ciertas substancias que pueden actuar como venenos catódicos.

Las sobretensiones observadas, generalmente grandes, en la descarga del ion hidrógeno se generan en la presencia de uno o más pasos lentos en el pro-

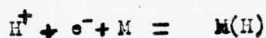
ceso total de reducción catódica. $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$

Cuáles son los pasos parciales que determinan las sobretensiones observadas, no han sido identificados con seguridad, pero pueden ser cualquiera de los siguientes:

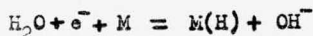
- 1) El flujo de iones hacia el electrodo.
- 2) La deshidratación de los iones.
- 3) La descarga de los iones.
- 4) La formación de moléculas.
- 5) La eliminación del hidrógeno molecular del electrodo.
- 6) La difusión del hidrógeno fuera del electrodo, etc.

Los fenómenos de transferencia 1), 5) y 6) son importantes sólo bajo condiciones experimentales especiales. El equilibrio 2) no es probablemente el que determina la velocidad de la reacción, pero los fenómenos 3) y 4) se vuelven más importantes en la sucesión de las reacciones parciales siguientes:

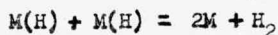
(a) reducción del ion hidrógeno adsorbido sobre el metal M del electrodo.



M(H) representa al átomo H adsorbido sobre el metal. En un medio fuertemente alcalino, la reacción puede ser reemplazada por:



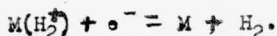
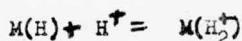
(b₁) la recombinación del hidrógeno atómico para formar la molécula H₂.



(b₂) la reducción de otro ion H seguido por su recombinación con H atómico ya presente sobre el electrodo.



Esta ecuación puede ser separada en dos partes: la formación de una molécula-ion de hidrógeno H₂ adsorbida sobre el metal, y su reducción.



De las teorías que existen de cuál es el paso determinante, las tres más importantes estipulan que tienen que ser los pasos 3), 4) o 5) antes mencionados. El sobrevoltaje para una J de 1 amp/dm^2 a 25°C del cobre según Knobel, Kaplan y Eiseman ⁽¹⁵⁾ es de $.584\text{v}$.

El otro tipo de proceso catódico que nos interesa mayormente es la descarga de los iones metálicos, con su subsecuente depositación en el estado elemental cristalino (electrocristalización). Es característico de este proceso catódico, el que en una solución acuosa no es el único proceso posible en ocurrir, sino que está ligado siempre con la descarga de los iones hidrógeno del medio acuoso.

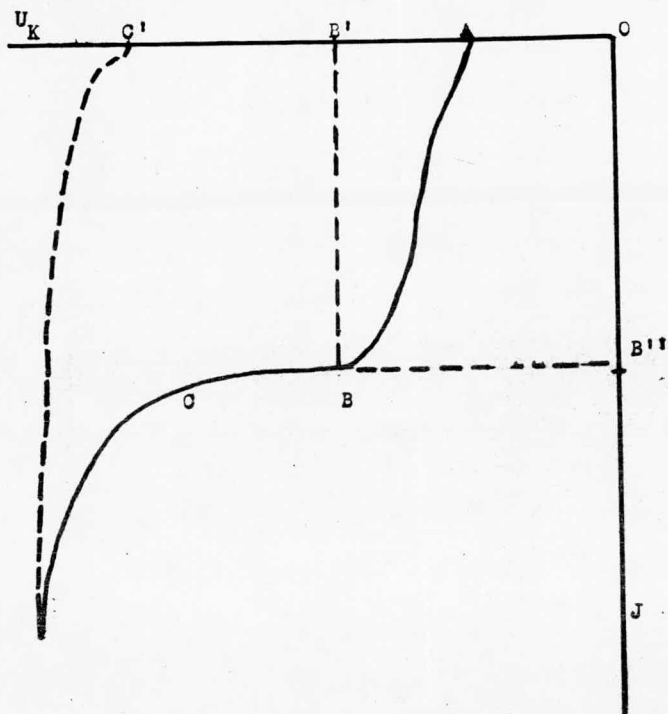
En esta situación, el conocimiento de la sobretensión de hidrógeno y de otros cationes, bajo las condiciones varias de electrólisis en soluciones acuosas, es de importancia fundamental. Este conocimiento es necesario para decidir si un proceso electroquímico en medio acuoso es posible o no, y esto particularmente para procesos que ocurren con una tensión de equilibrio menos noble que la del hidrógeno en una solución con el mismo pH. En las soluciones acuosas de un catión metálico existe siempre una cantidad de iones H^+ , y el voltaje efectivo de descarga del catión U_{Me} se obtiene por la ecuación:

$$U_{\text{Me}} = U_{0, \text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}] \eta_{\text{Me}}$$

donde η_{Me} es la sobretensión en todas sus formas para el catión, y en particular las tensiones de difusión y reacción; y los demás símbolos tienen el significado común de la ecuación de Nernst. La tensión de descarga efectiva del ion H se obtiene por la ecuación análoga:

$$U_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \eta_{\text{H}}$$

El caso que nos interesa es cuando la tensión del catión U_{Me} es mucho menos noble que la tensión efectiva de descarga del hidrógeno U_{H} (el caso del cromo). La gráfica de tensión vs densidad de corriente muestra una sección de descarga de hidrógeno ABC.



Hasta después de que se haya alcanzado la corriente limitante, es cuando esta descarga comienza a efectuarse. En el momento que la primera capa de metal haya sido depositada por los cationes descargados de la solución, el proceso continuará con la sobretensión característica del metal depositado, que funciona ahora como electrodo (cátodo).

En la descarga de ciertos cationes metálicos también son importantes sus sobretensiones; estas se producen en un paso lento de la reacción total de descarga, de una manera análoga a la de la reducción del ion hidrógeno, por la que los cationes pasan a formar átomos metálicos incluidos en una red cristalina. Este proceso total contiene varias etapas: Deshidratación de los iones, (o más generalmente una reacción química cualquiera que preceda a la descarga, tal como la disociación de complejos); descarga de los iones; y acomodo de los átomos neutros en la red cristalina del metal. En alguna de ellas se efectúa el fenómeno de sobretensión.

Be- Compuestos de coordinación.

Los compuestos de coordinación, sin más detalles, son aquellos que están formados por un ion central, M^{n+} y por una serie de entidades ya sean monoatómicas o poliatómicas, con carga o sin ella, llamadas ligandos L^n .

La estabilidad termodinámica de una especie química representa una medida de la cantidad de esta especie que se forma o que se transforma en otros compuestos; así, con un compuesto de coordinación, suponiendo que se coloca un ion metálico M y una cierta cantidad de un ligando monodentado L conjuntamente en una solución, y suponiendo que no se formen productos insolubles, y que tampoco se forman compuestos que contengan más de un ion metálico, las expresiones de equilibrio que describen al sistema son:



donde n representa al número de coordinación del átomo central (6, en el caso del Cr(III)).

Estas constantes pueden ser expresadas también acumulativamente:



en donde la relación entre las cantidades K_i y β_i es:

$$\beta_k = K_1 K_2 \dots K_k = \prod_{i=1}^{k} K_i$$

Las constantes K_i se llaman constantes de formación escalonada (o de estabilidad escalonada), y las constantes β_i se llaman constantes de formación total (o constantes de estabilidad total).

Efecto quelato: Esta se refiere al aumento de estabilidad de un sistema complejo al contener uno o más anillos quelatos (anillos que se forman al tener un ligando dos o más átomos coordinados al metal central), con respecto a un sistema similar que no contenga anillos quelatos. Los ligandos que poseen

estas propiedades son generalmente compuestos orgánicos, como las poliaminas, los poliacidos, los polialcoholes, policetonas, polialdehidos, etc., y combinaciones de ellos. Son ejemplos muy conocidos el EDTA, el ácido cítrico, el ácido tartárico, la acetoni acetona, la glicerina, la glicina, la etilendiamina etc.

El cromo forma miles de complejos, casi siempre actuando con un número de coordinación de seis, con ligandos ya sean monodentados o polidentados. Estas son las entidades del cromo, en solución, (con EDTA, ác. cítrico, etc.) que se utilizaron para intentar depositarlo en medio neutro o alcalino.

sigua 3 ©

IV) PARTE EXPERIMENTAL.

(1).- Objetivo.

El objetivo primordial de este trabajo está en buscar la manera de depositar electrolíticamente cromo a partir de soluciones de cromo(III) neutras o alcalinas.

La razón de querer depositar cromo en tales condiciones es que: a) se disminuye la concentración del ion hidrógeno, competidor más importante en la reducción catódica, supuestamente lográndose un mayor rendimiento catódico; b) se mejoraría la característica de poder de penetración del baño, ya que es sabido que los baños alcalinos poseen un mejor poder de penetración; y c) se podrían también mejorar las características del depósito, pues también es sabido que los depósitos electrolíticos, a partir de baños alcalinos en general, son de grano más fino que aquellos producidos a partir de baños ácidos. La idea fundamental fue la siguiente: "ya que el procedimiento usual para depositar electrolíticamente presenta un bajo rendimiento, y su solución presenta también dificultades en su manejo, además de un bajo poder de penetración; sería útil e interesante efectuar una serie de pruebas usando cromo trivalente en medio alcalino, evitando con eso buena parte de los problemas y deficiencias con que se tropieza comúnmente con el baño acostumbrado."

Así que el primer problema que había que resolver, fue el de mantener en solución al cromo trivalente en un medio alcalino; pues, como ya se sabe, el cromo(III) precipita en forma de óxido hidratado al acercarse el pH de la solución a 7. Para eso se buscaron agentes acomplejantes apropiados, que evitaran la precipitación del óxido hidratado y que no formaran complejos de excesiva estabilidad, muy difíciles de reducir posteriormente en el cátodo. También se buscó que el agente acomplejante no fuera fácilmente oxidado anódicamente, pues esto provocaría destrucción del complejo y la subsecuente precipitación del cromo. El segundo problema, más importante que el primero, fue el de encontrar con cuál de los sistemas acomplejantes y en qué condiciones de concentración,

temperatura y densidad de corriente, era posible lograr un depósito de cromo. Como tercer punto (sólo en el caso de haber obtenido depósito) buscar las condiciones, de una manera burda, en las cuales el depósito se obtuviera con características aceptables.

Las suposiciones en las cuales se basó la idea de que fuera posible formar cromo electrolítico a partir de las condiciones descritas, fueron las siguientes: a) que parece que uno de los principales problemas para lograr depósito en estas condiciones es la precipitación del óxido hidratado (como gel) que posee una alta insolubilidad; b) que se puede depositar cromo a partir de soluciones alcalinas, teniendo éste un potencial de electrodo muy parecido al del cromo(III); c) que gracias a un sobrevoltaje de reducción del ion hidrógeno en el cátodo, a la disminución de la concentración de éste y aplicando densidades de corriente suficientemente altas, sería posible llegar al potencial de reducción del cromo en solución, lográndose así un depósito del mismo.

(2).-- Investigaciones previas.

Dada la suposición de que se podría depositar cromo de la manera arriba descrita, se juzgó de suma importancia, para poder efectuar los experimentos necesarios y la comprobación o fracaso de la hipótesis expuesta, se procedió a efectuar una investigación teórica y bibliográfica de los factores siguientes:

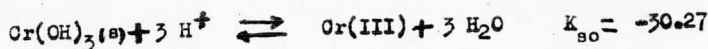
a) Complejos del cromo; constantes de estabilidad; otros agentes complejantes que posiblemente fueran útiles en mantener al cromo en solución y su posterior precipitación electrolítica al estado metálico.

Las aminas del cromo(III) son quizás las más numerosas, y se conocen muchos ejemplos de aniones complejos del tipo CrX_6^{3-} , donde X^- es un ligando ácido como el F^- , el Cl^- , SO_3^- y el ON^- , o es parte de un anión polidentado como el oxalato. También existen numerosos complejos mixtos amino-ácido y amino-ácido.

(16)
Se encontraron las siguientes constantes acumulativas de formación para complejos del Cr(III) con diferentes ligandos.

Ligando	log K ₁	log K ₂	log K ₃
tiocianato	1.87	2.98	
acetato	1.80	4.72	
EDTA	23		
ácido nitrilo acético	10		
ácido 5-sulfo-salicílico	9.56		

Se encontró que la constante de estabilidad del (supuesto) Cr(OH)₃ corresponde a:



y para CrPO₄

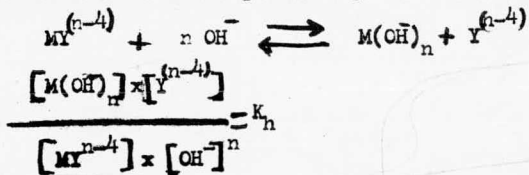


Ligando	log K ₁	log K ₂	log K ₃
biguanida	13.95	7.95	
ácido aspártico	3.62		
ácido pícrico	1.05		
ácido oxálico			5.47
ácido pirúvico	2-3		
ácido malónico	7.06	5.79	3.30

$$\beta_3 = 3.20$$

Desde el principio se tuvieron como agentes acomplejantes deseables al EDTA, al ácido tartárico y al ácido cítrico, por su conocido efecto del primero en formar complejos estables con casi todos los metales, y de los dos últimos, por su capacidad de evitar la precipitación del ion férrico en medio alcalino en varios procedimientos analíticos.

Con respecto al EDTA se encontró que se forman dos complejos estables con el cromo(III): uno en medio ácido, de composición $H[Cr(C_{10}H_{12}N_2O_8) \cdot H_2O]$ de color violeta; y el otro de color azul, en medio alcalino y de composición $[Cr(C_{10}H_{12}N_2O_8)(OH)]^-$. Para conocer si en medio alcalino, un complejo metálico del EDTA es hidrolizado según la siguiente ecuación:



(en donde K_h es la constante de hidrólisis básica del complejo)

Se utiliza la ecuación $K_h = 1/K \cdot K_s$, en donde K es la constante de estabilidad del complejo con EDTA, y K_s es la constante del producto de solubilidad del hidróxido metálico. Ahora, si K_h en esta ecuación es mayor que uno, procederá hacia la derecha la reacción de hidrólisis, en caso de ser K_h menor a uno la reacción se desplazará hacia la izquierda. (17), (18), (19)

Se encontró, por lo tanto, que para lograr mantener al cromo en solución es necesario formar anillos quelatos y así estabilizar el complejo. Para este fin se encontraron los siguientes datos de agentes posibles quelatantes que podrían ser de utilidad: todos los ácidos amino policarboxílicos que contengan más de un grupo carboxílico en posición alfa al nitrógeno, porque son capaces de formar complejos estables solubles en agua; también quizá el ácido nitriloacético, el ácido láctico, el ácido malónico, el ácido oxálico, el ácido oxalúico, el ácido succínico, el ácido maléico, la etilendiamina, la dietilendiamina, el 1-2-3 triamino propano, la β -alanina, el ácido aspártico, la histidina, el ácido glicérico, el ácido salicílico, el ácido 5-sulfosalicílico, el ácido gálico, la alanina, la glicina, la trimetil amina, la trietanolamina, la glicerina, el pirofosfato de sodio, etc.

Estos agentes son solamente posibilidades que se tomaron en cuenta al seleccionar los apropiados para efectuar los experimentos electrofíticos.

Se encontró también la necesidad de poner exceso estequiométrico del agente acomplejante con respecto a la cantidad de cromo(III) en solución, siendo este exceso desde 1.5 hasta 6 veces la cantidad de Cr(III).

Otro dato muy importante fue, que para lograr la formación completa del complejo con EDTA, es necesario calentar la solución cuando menos durante 15 minutos a ebullición. También se encontró que la electrólisis de las soluciones alcalinas de EDTA produce formaldehído y sus productos de condensación con las aminas de su descomposición.

b) Sales de cromo factibles de usarse:

Se encontró que las sales más fáciles de conseguir y factibles son; el nitrato nonahidratado, de color azul; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El sulfato con 18 moléculas de agua de cristalización (violeta oscuro); $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y el cloruro hexahidratado (verde oscuro) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estas tres sales tienen altas solubilidades en agua a temperatura ambiente, y se disuelven en exceso de álcali fuerte, formando cromitos de color verde y precipitan el óxido hidratado de Cr(III) al hervir esta solución alcalina.

c) Condiciones factibles para efectuar la electrólisis:

Por comparación con el trabajo de electrorefinado de cromo a partir de alambre de cromo y amonio (pág. 16) y del cromado usual, se puede suponer que serían necesarias unas densidades de corriente relativamente altas, comenzando desde unos 5 amp/dm^2 hasta unos 30 amp/dm^2 , aunque se podrían también hacer experimentos usando densidades de corriente menores (p. ej. de 0.5 a 5 amp/dm^2 según la patente rusa antes expuesta, pág. 23), o mayores. Con respecto a la temperatura se puede esperar (por los datos que nos ofrecen las otras maneras de cromar) que sea aceptable entre la temperatura ambiente y unos 70°C . (con óptima esperada alrededor de los 50°C). La concentración del cromo según lo expresa la patente rusa antes mencionada, debe estar entre los 20 y 30 g/l de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, o sea de 9.12 g/l a 13.6 g/l de Cr.

Que corresponde a una cantidad molar de 1.75 a 2.6 moles por litro. El cátodo, según el conocimiento obtenido, ha de ser de Cu, pues es el metal sobre el que se hacen más comúnmente los estudios de depósitos de metales. El ánodo se evitará ser de plomo, por las características que presenta el par $Pb-PbO_2$, que actúa como catalizador en la oxidación anódica del $Cr(III)$ a (VI) , así que se necesitan otros ánodos inertes como de platino, acero o grafito. Existe también la posibilidad de efectuar los experimentos en una celda con el ánodo y el cátodo divididos por un diafragma que permita el paso de la corriente, mas no que se mezclen las soluciones (para evitar la oxidación anódica del $Cr(III)$ y del agente complejante). También es posible el cubrir la superficie del cátodo con una capa de algún aceite, de modo que se evite con esto la oxidación atmosférica del $Cr(II)$ que se llegara a formar durante la operación de la celda, actuando el aceite como un aislante para evitar el contacto directo del aire con la solución. Convendrá mantener agitada la solución utilizando un agitador magnético, con el objeto de mantener cerca del cátodo suficiente solución fresca, y una concentración adecuada de iones de cromo, así como para evitar sobrecalentamientos y una polarización excesiva en el cátodo.

Otro factor que hay que cuidar, es la limpieza del cátodo de cobre, pues el estado en el que se encuentre su superficie puede afectar de una manera importante a la sobretensión a la cual se descarga el ion hidrógeno, o a la cual se descompone el agua.

d) Agentes alcalinizantes:

Las sustancias con las cuales se puede llegar al pH neutro o alcalino deseado podrían ser fundamentalmente cuatro; el amoníaco, el carbonato de sodio, la sosa y la potasa. El primero no es muy práctico, pues debido a su constante evaporación, es muy difícil obtener un pH constante; el segundo se forma siempre algo al permanecer una solución de $NaOH$ expuesta a la atmósfera, así que los mejores agentes a utilizarse son la sosa y la potasa.

e) Comparación del depositado de cromo con el de otros metales:

Con respecto a otros elementos relacionados con el cromo (en la tabla periódica o en las condiciones de su depositado), que se depositan electroquímicamente, se buscaron las condiciones a las cuales se depositan el vanadio, el molibdeno, el wolframio, el manganeso, el fierro y el cinc, y la posibilidad de agregar pequeñas porciones de estos elementos en estado divalente o trivalente, para observar si con esto es posible lograr la depositación del Cr. Del vanadio no se encontró referencia de que pueda depositarse electroquímicamente; del molibdeno no existe evidencia contundente de que pueda depositarse a partir de soluciones acuosas, aunque sí se puede depositar aleado con otros metales, tales como el Fe, níquel o cobalto ⁽²⁾; el wolframio presenta casos similares al del molibdeno, y se piensa que los depósitos obtenidos de él siempre tienen cantidades apreciables de Fe o Ni derivadas de impurezas del baño, de los ánodos o de adiciones intencionales y cuando se agota el elemento formador cesa el depósito. El manganeso se ha obtenido depositado sobre plata blanca a partir de los siguientes baños:

a) cloruro manganoso	350 g/l
cloruro de amonio	30 g/l
temperatura	26°C
densidad de corriente	20 amp/dm ²
con una eficiencia catódica de 75 %, y ánodos de manganeso o insolubles.	

b) sulfato manganoso $MnSO_4 \cdot 4H_2O$	100 g/l
sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$	75 g/l
tiocianato de amonio NH_4SCN	60 g/l
pH	4 a 5.5
temperatura	25°C
densidad de corriente	25 amp/dm ²

con eficiencia catódica de 65 %. Se usan ánodos de grafito y manganeso a razón de 8:1 manteniendo el pH constante.

Con respecto al hierro, este es fácilmente depositado, pero en la misma patente rusa antes mencionada, se dice que se utiliza en pequeñas proporciones al estado ferroso para depositar cromo a partir de baños de alumbre de cromo y potasio.

El Zn(II) presenta un caso interesante, pues está junto con el Cr(III) en la serie electroquímica, y tienen respectivamente unos potenciales estandar de -0.76 y -0.74 v, y es bien conocido y usado el baño alcalino de cianuro de cinc para galvanizar, siendo dos ejemplos los siguientes baños:

1) cianuro de cinc $Zn(CN)_2$	60 g/l
cianuro de sodio NaCN	25 g/l
hidróxido de sodio NaOH	53 g/l

usando densidades de corriente catódicas de hasta 4 amp/dm^2 y temperaturas desde 28 hasta 38°C y un pH de 13 a 13.5 .

2) Óxido de cinc ZnO	45 g/l
cianuro de sodio NaCN	15 g/l
hidróxido de sodio NaOH	15 g/l

bajo las mismas condiciones que el anterior.

Utilizando estos ejemplos, y relacionándolos con lo que se puede tratar de hacer para depositar Cr, se pensó en efectuar pequeñas adiciones de estos metales al baño de cromo y tratar de lograr condiciones parecidas.

f) Otras adiciones al baño:

Otros componentes útiles para el baño son sustancias o mezclas que amortigüen el pH, las que sirven para aumentar la conductividad de la solución, tales como el NaCl, el Na_2SO_4 , el NH_4Cl etc; también las que proporcionan aniones ácidos que tal vez actúen como catalizadores (como en el caso del del depósito de Cr a partir de CrO_3 , en donde se usan SO_4^{--} o F^-), y que podrían ser F^- , SO_4^{--} , Cl^- , BF_4^{--} etc.. Otros pueden ser los tensoactivos y los coloides, que pueden afectar en un momento dado la forma de cristalización del depósito, la polarización catódica etc.

g) Otros medios (acuosos mixtos y no acuosos):

Se puede depositar el cromo de solventes no acuosos (orgánicos, amidas principalmente) ⁽¹³⁾ pero esto no es el interés de este trabajo. (Puede interesar la posibilidad de depositarlo en solventes que sean mezclas de agua y orgánicos, principalmente alcoholes (etilen glicol, glicerol); en general este tipo de solventes no deben ser muy volátiles, para evitar la variación de la composición del medio.) Existe una ventaja con el glicerol, ya que se reporta que impide la precipitación del óxido de cromo hidratado al alcalinizar una solución de Cr(III) que contenga una buena proporción de glicerol. (El objeto de tener estos solventes aparte del agua, es el de poder disminuir la concentración de agua y de los iones hidrógeno, con el fin de que la corriente que pase a través de la solución se utilice menos en la descomposición del agua y en la descarga del ion hidrógeno, y se invierta más para la reducción del ion cromo(III) ya sea a cromo(II) o a Cr^0 , o del ion Cr(II) a Cr^0 , aunque existe el problema de la disminución considerable en la conductividad de la solución, lo cual provoca problemas (aparte del de poca conductividad), como de calentamiento (alta resistencia), disminución de la solubilidad de la sal de cromo (o su complejo) y la de las sales que se hayan agregado para aumentar la conductividad o por cualquier otro motivo, y por último, la viscosidad de la solución (en el caso de usar glicerol) aumenta, causando serios problemas con la operación del baño.

(3) Desarrollo del trabajo en el laboratorio.

1) Plan de trabajo.

El plan de trabajo desarrollado fue el siguiente:

a) Como primer paso, efectuar pruebas de solubilidad de las diferentes sales de Cr(III) en agua, llevando el pH desde medio ácido (el normal para las soluciones de estas sales) hasta fuertemente alcalino, empleando para ello hidróxido de amonio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, y potasa.

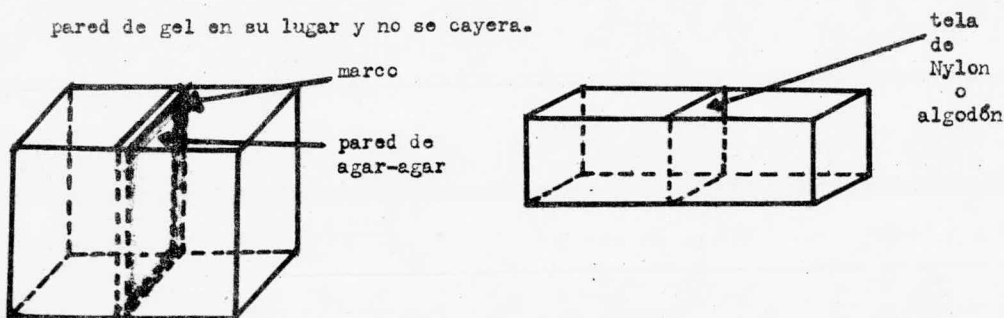
b) El segundo paso fue efectuar pruebas con diferentes agentes complejantes, ya sean orgánicos o inorgánicos, para mantener al Cr(III) en solución, en pH alcalino o neutro.

c) Ya logradas diferentes soluciones con pH neutro o alcalino, proceder a electrolizarlas, variando temperaturas, pH's, densidades de corriente, composición de los baños, naturaleza de los electrodos y construcción de la celda.

d) En dado caso de haber obtenido depósito, encontrar las condiciones a las cuales éste se obtiene de mejor calidad, analizar su pureza y determinar el rendimiento catódico.

2) Equipo con el que se efectuaron los experimentos y procedimientos seguidos:

Las cubas electrolíticas fueron en su mayoría vasos de precipitados graduados de 250 ml o de 100 ml, aunque también se utilizaron pequeñas cubas de plástico de 8x8 cm y 6 cm de profundidad y cajitas para diapositivas de 3x11 cm y 3.5 cm de profundidad. A estas últimas se les recortó la separación de plástico que tienen en el centro, reemplazándola con tela de nylon o de algodón cubierta con una capa de colodión para que sirviera de diafragma. También se fabricó un diafragma usando una gel de agar-agar (al 4 % en agua) impregnada con KCl 1 Molar, vaciando la gel caliente dentro de dos paredes de cartón recortadas de la forma interior de la cuba de plástico (de 8x8x8) y colocadas con 1 cm de separación en el centro de la cuba; luego de haber endurecido la gel, se retiraron los cartones y se reemplazaron con dos marcos fabricados del mismo material (de la misma forma) de modo que sostuvieran a la pared de gel en su lugar y no se cayera.



Se utilizaron como fuentes de poder dos aparatos electrocanalizadores (de 10v y 5 amp.) y una fuente de corriente directa (6439B D.C. POWER SUPPLY, HEWLETT-PACKARD 0-60 V, 0-15 AMP.). Como electrodos fueron usadas láminas de cobre (del # 26) como cátodos y barras de grafito sacadas de celdas secas comunes ("pilas") y tubos de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ cm de diámetro por 8 cm de largo como ánodos. Para efectuar las conexiones se utilizaron cables delgados comunes terminados en caimanes, los cuales se fijaron (para completar el circuito) a los electrodos correspondientes a su polo. Se usó un termómetro común de mercurio para medir la temperatura; y una parrilla con agitador magnético para calentar y agitar simultáneamente en caso necesario. Asimismo se utilizó un trozo de triplay rectangular de 10x20 cm con una ranura en medio y a lo largo para sostener en su lugar a los electrodos, teniendo a lo largo de esta ranura una escala en cm para conocer la distancia entre los electrodos y poder repetir esta en caso necesario.

El material extra usado fue el normal existente en cualquier laboratorio de química, tal como vasos de precipitados, mechero, tripie, matraces, buretas etc.

Procedimientos:

El voltaje y la cantidad de corriente siempre se determinaron por medio de los medidores (voltímetro y amperímetro) ya incluidos en las fuentes de corriente directa utilizadas; el pH normalmente se midió solo a aproximación usando papel indicador; por observación directa del desarrollo de la electrólisis, así como análisis químico posterior, se determinó si había o no depósito y cambios notorios en la composición del baño. La densidad de corriente catódica se determinó como el amperaje (que marcaba el amperímetro) dividido entre los dm^2 del cátodo en contacto con la solución. Se utilizó, tanto agitación manual por medio de una varilla de vidrio como agitación por medio de un magneto. Los tiempos de electrólisis variaron desde unos 30 seg. hasta 19 ho-

información

ras, y las temperaturas desde la ambiente hasta la de ebullición.

3) Substancias usadas.

Básicamente se utilizaron el sulfato, el nitrato y el cloruro crómico con contenido variable de agua. Por lo demás, se utilizaron los reactivos normales que existen en un laboratorio químico, más los agentes acomplejantes que se describirán en la siguiente sección. Todos los reactivos usados fueron Q. P. con la excepción del EDTA tetrasódico en solución comercial, y fueron obtenidos en los laboratorios de Química Experimental Aplicada I y II de la Facultad de Química y en los laboratorios de análisis químico del Instituto de Geología de la UNAM, en los cuales se efectuó todo el trabajo experimental, con la excepción de algunas pruebas electrolíticas efectuadas en el laboratorio de galvanoplastia del area de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química.

4) Desarrollo de los experimentos; datos y resultados.

1) Se tomaron cantidades de aproximadamente $\frac{1}{2}$ g de cada una de las siguientes sales: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{aq.}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{aq.}$, y $\text{CrCl}_3 \cdot \text{aq.}$ y se disolvieron en la mínima cantidad de agua destilada. Se les fue agregando solución de NaOH o KOH al 30 % poco a poco y se observó que después de la segunda gota (más o menos) se precipitaba una gel de color verde a verde azulado. Con exceso de NaOH o KOH siempre se redisolvió el precipitado, formando una solución verde brillante, a menos que se hubiera dejado reposar por varias horas el precipitado, o se hubiera calentado a ebullición la solución sobrenadante en la cual se encontraba éste.

Todas estas soluciones (cromitos alcalinos) precipitaron la gel de óxido crómico hidratado al someterse a ebullición. De las tres sales, la que se observó ser más soluble, fue el cloruro crómico, aunque las tres tuvieron alta solubilidad en agua destilada.

A continuación se prepararon tres soluciones en cantidad de 100 ml cada una, y con una concentración aproximada 1 molar, de las sales de cromo (to-

medas como $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y fueron llevadas hasta un pH fuertemente alcalino (>13). Estas se pusieron a electrolizar en vasos de precipitados de 250 ml usando ánodos de grafito y cátodos de Cu a temperatura ambiente por seis intervalos de 5 minutos, después de cada uno de los cuales, se aumentaba la densidad de corriente en cinco unidades, así se abarcó una gama de menos de 1 amp/dm² hasta 30 amp/dm² (1.2 amp/4 cm²). Conforme se fue aumentando la densidad de corriente y el tiempo transcurrió, la temperatura llegó hasta 80°C más o menos, no habiéndose observado ningún depósito y sí un cambio de color de la solución a café (posible oxidación anódica del Cr(III) a Cr(VI), después comprobada por análisis), se suspendió la electrólisis.

Se prepararon nuevas soluciones, a las cuales se les agregó sulfato de sodio para dar una concentración 1 Molar y así aumentar la conductividad, lográndose con ello, al electrolizar las soluciones, densidades de corriente de hasta 50 amp/dm²; se sometieron estas soluciones a las mismas condiciones que a las carentes de sulfato de sodio y no se obtuvo depósito alguno. En ambos casos sólo se observó un abundante desprendimiento de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. Como los ánodos de grafito se atacaban y se desmoronaban, produciendo polvo de carbón en la solución, se decidió rodearlos con una bolsita de lona que evitara el esparcimiento de partículas del ánodo por toda la solución.

Nuevamente se efectuaron las mismas pruebas, pero esta vez agregando NaF hasta una concentración 0.1 M, obteniéndose también densidades de corriente de hasta aprox. 50 amp/dm², sin lograrse tampoco depósito alguno de cromo.

En todas las soluciones mencionadas hasta ahora se observó que después de haber estado pasando electricidad a través de ellas por algún tiempo, precipitaba el óxido crómico hidratado en forma de gel, que no se podía redisolver.

El siguiente paso fue tomar una solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 M aprox.) y e-

llevarle el pH con un fuerte exceso de NaOH; esta solución se electrolizó en una celda con diafragma (hecho de agar-agar), lográndose densidades de corriente hasta de 20 amp/dm² en condiciones similares a las de las pruebas anteriores; se obtuvo también un resultado negativo. (La pared de agar-agar se desbarrata al cabo de un tiempo debido a la alta temperatura que alcanza el baño después de estar pasando corriente continuamente).

ii) Habiéndose obtenido resultados negativos en las pruebas efectuadas sin agente acomplejante y por lo tanto en soluciones de un pH alto, debido al exceso de NaOH o KOH que hay que agregar para que se disuelva la gel precipitada, se procedió a efectuar pruebas con agentes acomplejantes.

Para este efecto se preparó un litro de solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una concentración determinada por análisis volumétrico de .2075 M. Se determinó también que la concentración del EDTA tetrasódico en solución comercial era de 1.428 M.

Entonces, se tomaron 5 ml de la solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (aproximadamente .001 Moles), se agregaron .01 Moles de NaF y a continuación NaOH al 30 % gota a gota; se observó la precipitación de gel de óxido crómico hidratado. De esta manera se efectuaron numerosos experimentos con diversos agentes acomplejantes, y la siguiente tabla resume los resultados de las pruebas efectuadas. A todas ellas (las soluciones en prueba) se les fue agregando NaOH o KOH al 30 % gota a gota, con agitación constante. (Los resultados en la siguiente tabla significan: negativo-precipitado de óxido hidratado; positivo-no hubo precipitación).

volumen de solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Moles de acomplejante (aprox.)	otros compuestos	condiciones	resultados	color final de la solución
5 ml	exceso	NH_4OH , NH_4Cl	-----	temperatura ambiente	- un poco de precipitado violeta

volumen de solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Moles de a-complejante (aprox)	acomplejante	otros compuestos	condiciones	resultados	color final de la solución
5 ml	0.010 M	NaCN	-----	temperatura ambiente	-	solución roja
5 ml	0.002 M	ácido cítrico	-----	temp. amb.	+	solución azul parda
5 ml	0.002 M	ácido tartárico	-----	temp. amb.	-	color verde
5 ml	0.003 M	ácido oxálico	-----	temp. amb.	-	color verde
5 ml	0.006 M	EDTA	un poco de HCl antes de agregar el EDTA	a ebullición 15 minutos	+	primero violeta y luego azul
5 ml	0.006 M	sacarosa	-----	temp. amb.	-	verde oscuro
10 ml	2 ml	trietanol amina	-----	se mezcló antes la trietanol amina con la NaOH	-	verde azulado
10 ml	2 ml	trietanol amina, NH_4OH	-----	igual al anterior	-	azul violeta
5 ml	0.004 M	ácido málico	-----	temp. amb.	-	verde
5 ml	0.004 M	ácido málico	se utilizó solución de Na_2CO_3 en vez de NaOH	temp. amb.	+	azulosa (azul clara después de reposar unas horas)
5 ml	fuerte exceso	ácido 5-sulfosalicílico	-----	temp. amb.	+	solución azul-verdosa
5 ml	5 ml	glicerol	-----	temp. amb.	+	verde oscuro
5 ml	0.003 M	ácido pirogálico	-----	temp. amb.	-	verde
5 ml	0.003 M	ácido salicílico	-----	temp. amb.	-	-----
5 ml	0.030 M	Na_2PO_4	-----	temp. amb.	-	-----
5 ml	0.006 M	glicina	-----	a ebullición 5 minutos	+	solución morada-rojiza al principio, verde con el tiempo
5 ml	0.010 M	NaSCN	-----	temp. amb.	-	-----

Aparte se preparó el complejo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (conforme a "Inorganic Synthesis" volumen VI, pags. 138-141), ya que este complejo (y su similar con SO_4^- en vez de Cl^-) se menciona en el trabajo comentado en el capítulo de generalidades, cuando trata del cromo en medios orgánicos.

Como se puede observar en la tabla, se obtuvieron seis resultados positivos, pero sin embargo, el de ácido málico neutralizado con carbonato de sodio y el de ácido 5-sulfosalicílico demostraron después no ser muy efectivos, pues al aumentar (ya en la preparación de los baños) la concentración de Cr(III), no se pudo mantener a este en solución. Con respecto a la glicina, esta sí es efectiva, pero parece que el complejo se hidroliza al cabo de unos 45 min., formando cromito.

Otra observación está en los colores finales de las soluciones con pH alcalino, que muestran ser muy variadas, deduciéndose por lo tanto, que aunque no se evita la precipitación de óxido hidratado de Cr(III), sí se forman entidades complejas diferentes al redisolverse el precipitado. La NaOH al 30 % se fue agregando ya sea por medio de una bureta o con una pipeta, y se probaba (con papel indicador) el pH de la solución después de cada adición y agitación subsiguiente.

iii) Experimentos electrolíticos.

Los primeros experimentos se efectuaron con las soluciones de cromitos (descritas en la parte i) de esta sección) ya sea simples o con Na_2SO_4 o NaF para aumentar la conductividad de las soluciones o como aniones que catalizaran posiblemente la depositación del Cr.

A continuación se describen los experimentos efectuados con las soluciones preparadas con agentes acomplejantes:

Se preparó una solución de 2 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua destilada, y aparte una de 12 g de NaOH en 150 ml de NaOH al 20 %; se mezclaron y se elevó el volumen a 250 ml, dando una solución de color rojo que se sometió a electrólisis (con agitación) por cinco intervalos de 5 min. cada uno, en los cuales se fue elevando la densidad de corriente de 1 hasta 27.5 amp/dm^2 aproximadamente y aumen-

tando la temperatura gradualmente (que de todos modos se eleva por el mismo paso de la corriente) hasta unos 70°C . No se observó ningún depósito y así un deterioro del baño que se volvió color café. Esta electrólisis se efectuó en vaso de precipitados, usando (ánodos de grafito y cátodos de cobre.)

Se preparó una solución en la siguiente secuencia:

- a) 50 ml de agua destilada
- b) 5 g de ácido cítrico
- c) 10.5 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- d) KOH al 20 % gota a gota (pH de 10)

Por una hora se sometió a electrólisis con una densidad de corriente de hasta $47 \text{ amp}/\text{dm}^2$ aprox., comenzando por $5 \text{ amp}/\text{dm}^2$ y aumentando de 5 en 5 cada cinco minutos; no se observó depósito alguno. La temperatura se mantuvo entre los 50 y 70°C efectuándose la electrólisis bajo agitación continua. El ánodo fue de grafito una vez y de acero otra, el cátodo de cobre. El proceso se efectuó en vaso de precipitados de 250 ml.

Todas las experiencias anteriores se repitieron agregando 0.5 g de ZnSO_4 una vez, otra 0.5 de NaF (gramos) y otra 0.5 g de MnCl_2 , en ningún caso hubo depósito alguno. Se repitieron las experiencias mencionadas rodeando al ánodo con tela de algodón, para evitar el desprendimiento de partículas; los resultados fueron igualmente negativos.

Se tomaron 50 ml de solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M y se agregaron 2.5 g de ácido maléico y una solución de Na_2CO_3 al 30 % hasta un pH de 10; se sometió a electrólisis con ánodos de grafito y cátodos de cobre. Se efectuaron las pruebas a diferentes densidades de corriente (hasta llegar a $30 \text{ amp}/\text{dm}^2$) con intervalos de cinco minutos, elevando cada vez $5 \text{ amp}/\text{dm}^2$ esta densidad. Al llegar la solución a una temperatura de unos 60°C , se observa que se precipita de la solución una gel de óxido crómico hidratado. No hubo depósito.

Se tomaron 50 ml de la solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M y se le agregaron 10 ml

de HCl conc. y .06 moles de EDTA. La solución se hirvió durante quince minutos y se agregó NaOH al 30 % gota a gota hasta que la solución tomó un color azul. Se sometió a electrólisis hasta con densidades de corriente de 50 amp/dm² y temperaturas y tiempos similares a las experiencias pasadas; no se observó depósito alguno. Se dejó toda la noche una solución similar a una densidad de corriente de 10 amp/dm² y no se observó depósito.

Se preparó una solución mezclando 50 ml de solución de CrCl₃·6H₂O 0.2 M con 50 ml de glicerol y se agregó NaOH al 30 % hasta pH alcalino. (Se sometió a electrólisis con ánodo de grafito y cátodo de cobre, pero era tan alta la resistencia de la solución, que con un voltaje de 10 volts sólo pasaban de 6 a 8 miliamperios por ella; así que se agregaron 2 g de NaCl, y se logró una densidad de corriente de hasta 15 amp/dm² colocando los electrodos a $\frac{1}{2}$ cm de distancia.) No hubo depósito alguno.

Se tomó solución 0.2 molar de [Cr(NH₃)₅Cl]Cl₂, se le agregó NaOH al 30 % y se sometió a electrólisis con una densidad de corriente desde 0.5 amp/dm² hasta 5 amp/dm² y no se consiguió depósito alguno, sino que terminó por precipitarse el óxido crómico hidratado (se hidrolizó el complejo).

Se realizaron las mismas experiencias usando solución de CrCl₃·6H₂O 0.2 M acomplejado con glicina y alcalinizada con NaOH al 30 % usando densidades de corriente de hasta 30 amp/dm² y no se obtuvo ningún depósito.

Se repitieron todas las experiencias anteriores utilizando Na₂SO₄ y NH₄Cl con densidades de corriente hasta de 200 amp/dm² y más, todas con resultados negativos. Se volvieron a repetir las experiencias mencionadas sólo llegando a un pH neutro, y los resultados fueron igualmente negativos. Se repitieron todas las experiencias pasadas en celdas con diafragma, ya fueran estos diafragmas de agar/agar/KCl, de tela de nylon o de tela de algodón con colodión, utilizando densidades de corriente para el primer caso (con diafragma de agar-agar) de hasta 50 amp/dm² y para los siguientes dos, densidades de hasta 10 amp/dm²; no se obtuvieron resultados positivos pues no hubo depósito alguno.

Para terminar, se preparó una solución en el siguiente orden:

(a)

- 1) 100 ml de H_2O .
- 2) 10 g de ácido cítrico
- 3) 21 g de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- 4) solución de KOH al 30 % goteada hasta obtener un pH aproximado de 6.

(b)

Aparte se tomaron 60 ml de una solución saturada de $CrCl_2 \cdot 6H_2O$, para que sirviera de catolito, y se sometió a electrólisis en una cuba con diafragma a una densidad de corriente de 5 amp/dm^2 durante una hora, cubierto este catolito con una capa de nujol, para evitar el contacto de la solución con la atmósfera; el ánolito fue de la misma composición. Tanto al ánolito como al catolito se les agregó un poco de sulfato de sodio para aumentar la conductividad. El ánodo fue de grafito y el cátodo de cobre. Después de la hora se extrajeron con una jeringa 10 ml de la solución parcialmente reducida a $CrCl_2$ (cloruro cromoso) y se introdujeron en la solución previamente preparada (a) (también cubierta con una capa de nujol), luego se agregó suficiente solución de KOH al 30 % para llegar a un pH de 10 aprox. La solución así preparada (usada como catolito) se sometió a electrólisis en una celda con diafragma de tela de nylon (celda construida con una cajita de diapositivas) a una densidad de corriente de 5 amp/dm^2 y una temperatura de $60^\circ C$ aprox. (se usó como ánolito solución (a)), con agitación llevada a cabo con una varilla de vidrio, durante aproximadamente hora y media, sin obtenerse ningún depósito de cromo.

Todos los experimentos descritos fueron efectuados más de una vez, empleando en cada una de ellas soluciones frescas, para evitar la irregularidad de composición de las mismas, después de haber sido sometidas durante algún tiempo a electrólisis.

En general el área catódica utilizada fue de 4 cm^2 , variándose esta en un sentido u otro para modificar la densidad de corriente. Siempre se observó que el á-

nodo de grafito fue constantemente atacado (y deshecho después de algún tiempo) al estar sumergido en un electrolito por el cual se pasaba corriente.

Durante todo el trabajo se prepararon los cátodos de cobre de la siguiente manera; 1.- lavándolos con detergente, 2.- sumergiéndolos unos minutos en sosa diluida, 3.- sumergiéndolos brevemente en ácido clorhídrico diluido y 4.- nuevamente en sosa diluida.

Las soluciones que contenían EDTA, ácido cítrico o glicerina, así como las de cromitos simples, después de haber sido electrolizadas se sometieron a análisis. Se observó que el residuo que quedó de las soluciones después de filtradas estuvo carente de cromo metálico, aunque siempre contuvo $\text{Cr}_2\text{C}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Los filtrados siempre contuvieron algo de cromo hexavalente. (estas pruebas sólo se efectuaron en las soluciones electrolizadas sin diafragma y sin otras substancias.).

En total, el trabajo realizado en el laboratorio, para efectuar los experimentos necesarios para llevar a cabo este trabajo, se llevó más de 100 horas.

W) DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos de las experiencias efectuadas electrolizando soluciones de Cr(III) en medio alcalino o neutro fueron negativos, pues ni en un solo caso se logró obtener depósito alguno. Existen razones por las cuales se puede tratar de explicar esto y son las siguientes:

a) Dado que el potencial de reducción de la siguiente reacción es $E^{\circ} = -1.3$



y que para lograr que el Cr(III) se mantenga en solución en medio neutro o ligeramente alcalino (sin exceso de álcali) se necesita formar un complejo (de alguna manera) cuya constante de estabilidad termodinámica sobrepase al producto de solubilidad del óxido hidratado $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; se puede pensar que si el potencial de reducción para la ecuación arriba señalada es grande (mucho más que en medio ácido; $E^{\circ} = -0.74$ para $\text{Cr}(\text{III}) + 3 e^- = \text{Cr}$), se necesitaría para poder descomponer al complejo y reducir subsecuentemente el Cr(III) al estado metálico, un potencial similar a -1.3 o superior. (Dado esto es de suponerse que el desprendimiento de hidrógeno se efectúa y se sigue efectuando mucho antes que se pueda llegar al potencial de descarga del Cr(III)), y así parecen demostrarlo los resultados de los experimentos efectuados.

b) Quizás se produce un alto sobrepotencial de descarga del ion crómico debido a algunos de los pasos lentos de los posibles mecanismos de reducción (destrucción del complejo, etc.) y que no se logre un suficiente sobrepotencial de descarga del hidrógeno. La determinación de estos efectos y razones por las cuales no se obtuvo depósito están fuera del alcance de este trabajo, y se dejan para estudios posteriores más especializados.

Por lo que respecta a los resultados reportados en la patente rusa de que se hace referencia en este trabajo (página 23), no se pudieron reproducir porque no se utilizó cloruro cromoso CrCl_2 en ningún momento, como lo estipula dicho reporte, y esto no se hizo, porque aunque proporcionara resultados positivos, el

baño resultaría totalmente impráctico, debido a la inestabilidad del CrCl_2 y a la dificultad de conseguir esa sal (no la hay en la Facultad de Química ni en el Instituto de Geología de la UNAM). No obstante se investigó y se encontró la manera de sintetizar el CrCl_2 (22). Pero no se efectuó por consejo del asesor del tema (principalmente por lo impráctico del asunto), además la proporción necesaria (de 0.5 a 1 g/l) que estipula la patente rusa, parece que debería formarse al electrolizar la solución descrita en esta patente, con la diferencia de que la preparada para estas pruebas no tenía CrCl_2 , (la única diferencia con respecto a la descrita en la patente mencionada, con la cual no se obtuvo ningún depósito.).

Como conclusión se puede argumentar, que dados los resultados obtenidos, es altamente improbable la posibilidad de depositar cromo en las condiciones trabajadas (o sea en medios neutros o alcalinos), pues se realizó un estudio suficientemente completo del asunto, aunque, siempre es posible, y más en estos casos, cuando son de vital importancia muchos detalles y hay tantas variables que manejar, que de alguna otra manera, variando ya sea concentraciones, composiciones, pH's, temperaturas, densidades de corriente etc., se logre una afortunada combinación de ellas.

Por lo tanto se deja abierta la posibilidad, pero se disminuye en gran proporción la probabilidad de depositar Cr a partir de soluciones alcalinas o neutras de Cr(III) .

VI) BREVE RESUMEN

En este trabajo se realizaron cuatro objetivos.

- 1.- Investigar las bases del método de cromado actualmente en uso y conocerlo para tratar de modificarlo.
- 2.- Investigar el cromado a partir de sales de cromo trivalente, sus fundamentos, dificultades y ventajas.
- 3.- Investigar la química del cromo en general y conocer su química de coordinación, con el objeto de conocer los complejos que pudieran ser útiles para su electrodeposición.
- 4.- Hacer pruebas en el laboratorio para investigar la posibilidad de depositar cromo a partir de sus baños neutros o alcalinos, utilizando complejos del cromo tales como con EDTA, ácido cítrico, ácido tartárico etc.

Los tres primeros puntos fueron fundamentalmente teóricos y bibliográficos, aunque en el segundo y tercero se efectuaron ejemplos en el laboratorio para ilustrar el hecho de depositar cromo. El cuarto punto fue teórico, bibliográfico y principalmente práctico; se llevó a cabo y se obtuvieron resultados negativos, pues nunca se lograron depósitos de cromo.

VII) APÉNDICE.

En este apéndice se transcriben varios "extractos" escogidos, sobre el tema de cromado, encontrados en el "Chemical Abstracts", con los cuales en caso necesario es posible aumentar y continuar el trabajo sobre cromado.

64:13754c

La influencia de los aditivos en las propiedades de los baños electrolíticos para cromar y en los depósitos de cromo.

Jean Gabriel. Galvanotechnik, 56 (12) 714-21 (1965) (alemán).

"En este trabajo se revisan las propiedades de los baños ordinarios para cromado y los depósitos de cromo con ellos obtenidos. Quince aditivos, orgánicos e inorgánicos fueron evaluados principalmente por sus efectos sobre el depósito de cromo. El ácido etilendiamintetracético, ácido tartárico y el ácido melítico fueron benéficos de algún modo. Todos los demás aditivos, o no produjeron cambio alguno o tuvieron efectos adversos. Baños especiales que contienen HF, H_2SiF_6 o HF_4 mostraron una mayor eficiencia de corriente y mayor reflectividad pero tienden a ser inestables. Los baños que contienen H_2SO_4 y fluorocácidos son llamados "autoregulantes". Estos pueden contener también sulfatos inorgánicos en lugar de H_2SO_4 . Un baño preferido contuvo CrO_3 500 g/l, $SrSO_4$ 6 g/l y K_2SiF_6 20 g/l; y fue operado a una d.c. 50-70 amp/dm² y a una temperatura de 50-55°C; sin embargo, su uso está limitado a aplicaciones donde se necesite en un corto tiempo una mínima cantidad de Cr depositado. Este baño es excelente para el cromado decorativo, donde es deseable un buen brillo".

64:18956d

Nuevos baños para el depósito de cromo negro.

B. A. Shenoi, S. Gowri y K. S. Indira (Central Electrochem. Res. Ins. Karai-kudi, India).

Metal Finishing, 64 (4) 46-9, 52 (1966) (inglés).

*Reemplazando el H_2SO_4 en el baño de CrO_3 ya sea con AcOH, metavanadato de a-

monio, V_2O_5 , $NaNO_3$, urea y fluorosilicatos o fluoruros; usando una mayor densidad de corriente y bajas temperaturas".

65:5007f

Cromado a partir de soluciones de cromo trivalente.

Larissa Domnikov.

Metal Finishing, 64 (6) 107-9 (1966) (inglés).

"Los mejores resultados fueron obtenidos con los baños siguientes:

(1) $Cr_2(SO_4)_3$ 0.4-0.5, Na_2SO_4 0.75-1.0, H_2BO_3 0.5, NaF 0.2, glicerol 1.0-2.0, Fe(II) 0.1-0.2 g/l, pH 1.9-2.1, temperatura 25-30°C, d.c. 7.8 amp/dm².

(2) $Cr_2(SO_4)_3$ 0.4-0.5, Na_2SO_4 0.75-1.0, H_2BO_3 0.5, NH_4F 0.2, glicol 0.13-0.15, Fe(II) 0.1 g/l, pH 1.8-2.0, temperatura 25-30°C, d.c. 7-10 amp/dm². (Los cátodos fueron de Cu, latón o acero. Los ánodos probados fueron de Pb, Pt, Cr, magnetita y una aleación 15 % Si-Fe resistente a los ácidos. Los mejores resultados fueron obtenidos con Cr, Pt, Si-Fe o ánodos combinados de Cr con Si-Fe. 16 referencias".

60:7678a

La precipitación electrolítica de cromo a partir de un baño de tetracromato.

A. Y. Ryaboi y M. A. Shluger.

Galvanotechniek, 3 (8) 152-7 (1959).

"Se estudiaron los efectos del H_2SO_4 , NaOH, Cr(III) y Cr(VI), temperatura y densidad de corriente. Se colocaron ánodos perforados con una area de superficie de 100 cm² a ambos lados de una placa de Fe desengrasada y pulida (20x20x1.5 mm) a una distancia de 7 cm. La composición óptima del electrolito fue CrO_3 350-400, H_2SO_4 2-2.5, NaOH 40-60 y azúcar o glucosa 1.5-2g/l. La depositación del cromo se debe llevar a cabo a una temperatura de 17-23°C con una d.c. de 40-80 amp/dm². La dureza de las capas de cromo obtenidas fue de 350 a 400 kg/mm². El baño puede ser usado en la aplicación de cubiertas protectoras. Cubrir previamente con Cu y Ni es innecesario si el grosor mínimo del depósito de Cr es de 20 micras".

62:12842g

Examen de las condiciones del cromado a partir de soluciones de CrO_3 parcial-

mente neutralizadas.

N. Marencic (High Chem. School, Zagreb, Yugoslavia).

Arhiv. Tehnol., 2 (1-2) 59-54 (1964) (inglés).

"Se hace la discusión de las desventajas del cromado duro con el baño clásico (H_2SO_4 , CrO_3) y se compararon con las ventajas de técnicas más modernas, particularmente el método de teracromato. Se presentan datos experimentales para una solución que contiene Na_2SO_4 , Cr_4O_{13} preparada por neutralización parcial de la solución $CrO_3-H_2SO_4$ con NaOH. Las eficiencias de corriente fueron de 36 % comparadas con 13 % para la técnica usual del baño de ácido crómico, y los depósitos obtenidos fueron menos duros, pero más protectores y compactos".

63:9447g

Electrodeposición de cromo a partir de soluciones de sus compuestos trivalentes.

N. T. Kudryavtsev, I. I. Potapov y N. G. Scrokina (D. I. Mendeleev Chem-Technol. Inst., Moscow).

Zashchita Metal, 1 (3) 304-7 (1965) (ruso).

"Se obtuvieron capas de cromo de 1-2 micras de espesor a partir de una solución que contiene alumbre de K y Cr 340 g/l y glicina 150-225 g/l. Las condiciones óptimas fueron: pH 1.9-2.3, temp. 20-30°C, d.c. 3-4 amp/dm². El ánodo y ánolito fueron grafito y H_2SO_4 2N respectivamente y la eficiencia de corriente fue del 14-17 %. Los densos y brillantes depósitos obtenidos fueron igualmente resistentes al H_2SO_4 pero menos al HNO_3 que el cromo depositado a partir de la solución ordinaria de CrO_3 ".

56:264d

Propiedades amortiguadoras de pH, conductividad electrolítica y procesos catódicos en electrolitos de cloruro crómico.

S. E. Orlova, G. V. Karsanov, V. N. Mikhina y A. S. Vorob'eva.

Zhur. Priklad. Khim., 34 1759-64 (1961).

"La adición de NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ o urea a una solución $CrCl_3$ 1M afectó muy poco a la capacidad amortiguadora de la solución. Sin embargo la adición de 1 g de NH_4BF_4

c 2 g de NH_4F /l aumentó la capacidad amortiguadora en los pH's entre 1.8 y 2.5, aumentó la conductividad eléctrica del electrolito y bajó la cantidad mínima de densidad de corriente para la depositación de cromo hasta 4-5 amp/dm². En la presencia de NH_4Cl , la conductividad aumentó, pero la d.c. fue 6-7 amp/dm², la eficiencia de corriente fue 14-25 %, y el cromo depositado resultó oscuro y contenía inclusiones de hidratos. En la presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, el rendimiento de la corriente fue 37 % pero el ánodo de grafito se deterioró. En la presencia de NH_4F , el rendimiento de la corriente fue 28.4 % y en la presencia de NH_4BF_4 el rendimiento fue de 39-40 % a una temperatura de 40-50°C y el depósito fue brillante y denso. A temperaturas más bajas se formaron grietas en el cromo depositado".

56:4510a

Electrodepositación de cromo metálico a partir de soluciones de alumbre de cromo y amonio.

Y. Kodama (Tech. Hochschule, Tokio).

Elektric, 15 237-42 (1961),

"Se estudiaron diferentes valores de pH, las relaciones existentes entre la densidad de corriente catódica, el potencial catódico y la eficiencia de la corriente en el desprendimiento de hidrógeno catódico en soluciones acuosas de $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$. El electrolito se componía de 50 g/l de Cr(II), 300 g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ total. Ocurrieron tres reacciones principales en el cátodo: reducción del ion hidrógeno H, formación de Cr(II) y depositación de Cr metálico. La suma de las tres eficiencias de corriente correspondientes, (a valores de pH bajos) fue casi 100 %. (Se formó hidróxido de cromo en el cátodo además del desprendimiento de hidrógeno. La disminución de la d.c. en un cátodo cubierto ya con cromo causó la disolución del depósito de Cr, así que la eficiencia de corriente aparente para el desprendimiento de hidrógeno fue de más de 100 %".

56:9813g

Introducción de cromo por electrólisis de policromatos y cloruro crómico.

S. E. Orlova, V. N. Mikhina y G. V. Karsanov.

Issledovaniya po Zharoproch. Splavam, Akad. Nauk. S.S.S.R., Inst. Mat. Iz.

A. A. Baikova, 7 280-5 (1961).

"El propósito de este trabajo fue el de reducir el precio del cromo electrodepositado, usando materias primas más baratas que el CrCl_3 ; por ej. policromatos y CrCl_3 . Varios experimentos con policromatos mostraron que las condiciones óptimas son: CrO_3 350 g/l; relación de Na_2CrO_3 , 4:100; relación de H_2SO_4 : CrO_3 , de 1:100 a 7:100; temperatura $\leq 30-35^\circ\text{C}$, d.c. 30-70 amp/dm². Se efectuó la electrólisis del CrCl_3 en una celda con diafragma, en la cual el catolito era CrCl_3 (1.0-1.5 moles/l) con un amortiguador (1-2 moles/l), que se agregaba para mantener el pH de la solución entre 1.8 y 2.0. Se probaron cinco sustancias amortiguadoras, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F , NH_4BF_4 y urea. Los mejores resultados se obtuvieron con NH_4BF_4 y NH_4F a una temperatura de 25-50°C y d.c. de 8-20 amp/dm²; la calidad del depósito de cromo fue buena y el rendimiento de la corriente fue de 30-35 %. La concentración de HCl del anolito se mantuvo entre 8 y 10 %".

78:66035g

Cromado electrolítico.

Von Krusenatjern, A. (Aalen, Alemania).

Oberfläche, 1970 (4) 127-30 (alemán).

Se hace una revisión de los procesos de cromado electrolítico duro u decorativo, los principios que los gobiernan, composición de los baños, y propiedades de los depósitos. Sin referencias.

 0

Se puede observar que los trabajos en general, para el mejoramiento del baño para cromar electrolíticamente, son todos o casi todos de la década de los sesen-

VIII) BIBLIOGRAFIA

- 1).- Udy, Marvin J.
Chromium, vol. II
American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publishing Co.
New York (1956).
- 2).- Mellor, J. W., D. Sc., F. K. S.
A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol XI
Longmans, Green & Co. L. T. D.
London (1959).
- 3).- Latimer, Wendell M.
The Oxidation States of The Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions
Prentice-Hall Inc.
Englewood Cliffs, N. J. (1956).
- 4).- National Bureau of Standards Circular # 467. (EEUU).
- 5).- Cotton, F. A. & Wilkinson G., F. R. S.
Química Inorgánica Avanzada
Editorial Limusa-Wiley, S. A.
México (1973).
- 6).- Kudryavtsev, N. T., Pshiluski, Ya. B. et al. Cr and Cr Alloy Electrodeposition from Solutions of Trivalent Cr Salts. Korose Ochr. Mater., 10 (4) 73-75 (1966).
- 7).- Butetaite, B., Skominas, V., Matulis, J.. Cathodic Polarization in Solutions of Cr(III) Complexes. List. TSR Mokalu Akad. Darb., Ser. B 1970 (4) 109-18.
- 8).- Fischer J.. Korr. u. Metallschutz (1941) 117 (8) 265.
- 9).- Blum, W. & Hogaboom, G. B.
Principios de Galvanotecnia y de Galvanoformados
Compañía Editorial Continental, S. A.
México (1964).

- 10).-- Lloyd, R. R., Rawles, W. T. Feeney, R. G. The Electrowinning of Chromium from Trivalent Salt Solutions. *Trans. Electrochem. Soc.*, 89 pag. 445 (1946).
- 11).-- Earley, J. E. & Cannon, R. D. Salts of Tripositive Chromium and Their Solution Chemistry. *Transition Metal Chem.*, 1, 34 (1965).
- 12).-- Pronyuk, V. G. & Izmailov. Electrolytic Chromium Plating, U.S.S.R. 185,166 (Cl. c23b), July, 30, 1966; appl. May 27, 1965.
- 13).-- Levy, Donald J. & Momyer, William R. Electrodeposition of Chromium from Organic Solvents. *Plating*, 27 (11) 1125-31 (1970).
- 14).-- Brenner, A. J. *Electrochem. Soc.*, 103, 652(1956).
- 15).-- Knobel, Kaplan, Eisenan. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 42, pag. 55 (1923).
- 16).-- Lange, N. A. & Forke R, G. M.
Handbook of Chemistry, 10th. Ed.
McGraw-Hill Book Co. Inc.
New York (1961).
- 17).-- Hama, Randall E. Complex Ions of Chromium. IV. The Ethylenediaminetetraacetic Acid Complex with Chromium(III). *Journal of The American Chemical Society*, 75 pag. 5670 (1953).
- 18).-- Bjerrum, J. & Schwarzenbach.
Stability Constants of Metal Ion Complexes, (Special Publication # 17)
The Chemical Society (London).
- 19).-- Welcher, Frank Johnson.
The Analytical Uses of Ethylenediaminetetracetic acid.
D. Van Nostrand.
Princeton, N. J. (1958).
- 20).-- Smith, Robert L.
The Sequestration of Metals
The Macmillan Company.
New York (1959).

- 21).-- Martell, Arthur E. & Calvin, Melvin.
Chemistry of the Metal Chelate Compounds.
Prentice-Hall, Inc.
Englewood Cliffs, N. J.
- 22).-- Inorganic Synthesis, vol. I, pág. 124.
- 23).-- Hampel, Clifford A.
The Encyclopedia of Electrochemistry.
Reinhold Pub. Co.
New York (1964).
- 25).-- Mantell, Charles Letnam.
Industrial Electrochemistry.
McGraw-Hill
New York (1950).
- 26).-- Parker, Dean.
Tecnología de Los Recubrimientos de Superficies.
URMO
Bilbao (1970).
- 27).-- Gutierrez Zamora, Roberto José Camiro.
Cromado de Partes para la Industria Automotriz Mexicana.
Tesis, UNAM (1969).
- 28).-- Milazzo, Giulio.
Electrochemistry.
Elsevier Publishing Company.
Amsterdam/London/New York (1963).
- 29).-- West, John Michael.
Electrodeposition and Corrosion Processes.
Van Nostrand Reinhold.
London (1970).