



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Organización de Prácticas en Electroanálisis

TESIS para obtener el título de

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

MANUEL SANTIAGO CHUMACERO TREVIÑO



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TESIS 1978

LAB. _____
AÑO M. 118 9/8
FECHA _____
REC. _____
S. _____



Presidente, Profr. MANUEL FELIP E GUERRERO FERNANDEZ

Vocal, Profr. ALBERTO OBREGON PEREZ

Secretario, Profr. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ

1er. Suplente " ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE

2o. Suplente " MARIA LUISA FLORES GARCIA DIEGO

"Sitio donde se desarrollo el tema"

QUÍMICA EXPERIMENTAL APLICADA

~~MANUEL SANTIAGO CHUMACERO TREVINO~~

~~Profr. Ing. ALBERTO OBREGON PEREZ~~

A mis padres :

MANUEL CHUMACERO MARQUEZ

OLGA GUADALUPE TREVIÑO GARZA

Que con su cariño, amor, comprensión y apoyo,
supieron encausarme por buen camino y lograr -
así una de sus metas.

A mis abuelitas

SOLEDAD MARQUEZ DE CHUMACERO
Y
TOMASITA GARZA DE TREVIÑO

A mi tía:

ANA MARIA CHUMACERO MARQUEZ

A mis hermanas :

OLGA GUADALUPE CHUMACERO TREVIÑO
IVONNE JOSEFINA CHUMACERO TREVIÑO
EDNA LAURA CHUMACERO TREVIÑO.

A todas ellas por el apoyo y cariño que siempre
me brindaron.

A mi querida esposa :
Francisca Zavala de Chumacero

Por la felicidad que me ha proporcionado,
con su amor y cariño.

A mi hñjita :
Guadalupe Amydth

Con admiración y sincero agradecimiento
por el apoyo y confianza que siempre me
brindo el Director de este trabajo.

Profr. Ing. Quím. ALBERTO OBREGON PEREZ.

Con mi gratitud para los miembros del
Jurado.

Ing. Quím. MANUEL FELIPE GUERRERO FERNANDEZ.

Profr. Quím. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ.

Con profundo agradecimiento a los Profesores de :

QUIMICA EXPERIMENTAL APLICADA

Dr. Helio Flores Ramírez

Quím. Guillermo James Molina

Quím. Sara Obregón Romo

Quím. Selma S. Sosa Sevilla

Quím. Javier Adrián Manríquez

Quím. Isabel Raygoza de D.

Quím. Mauro Cruz Morales.

" ORGANIZACION DE PRACTICAS EN ELECTROANALISIS"

CAPITULOS:

- I.- INTRODUCCION
- II .- GENERALIDADES ELECTROANALISIS
- III.- EQUIPO DISPONIBLE
- IV.- DETERMINACION POR ELECTRODEPOSICION
- V.- SEPARACIONES CON CATODO DE MERCURIO
- IV,- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

" CAPITULO I "

"INTRODUCCION"

Cuando al Area de Química Experimental Aplicada, pudo contar con una electroanalizador para uso de los alumnos, se impuso la necesidad de programar adecuadamente las prácticas que se podrían realizar en él con miras a obtener el máximo rendimiento posible. Dentro de Química Análitica era evidente que el principal uso seria la determinación de diversos metales por electrodeposición, pero se extendió su utilidad al emplear separaciones con cátodo de mercurio y en química inorganica pudieron programar síntesis diversos como:

- 1.- Reducción de Vanadio (V) a Vanadio (II)
- 2.- Preparación de Peroxisulfato de Potasio

La construcción de este aparato es una demostración evidente de la forma en que la facultad puede en muchos casos ser autosuficiente en lo que respecta a talleres y laboratorios.

CAPITULO II

"GENERALIDADES"

Todos los cambios químicos que producen un cambio eléctrico permiten efectuar análisis químicos por métodos eléctricos y esto es lo que se llama METODOS ELECTROQUIMICOS.

Las DETERMINACIONES ELECTROGRAVIMETRICAS, en este tipo de análisis se deposita, por el efecto de la corriente, sobre uno de los electrodos, un metal ó un compuesto y se determina la cantidad en gramos que dicho electrodo aumento en peso.

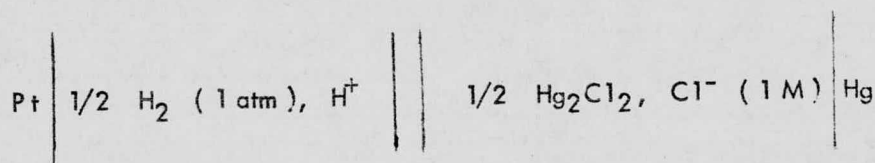
Existen métodos electroquímicos de análisis en los que no es necesario pesar. En los ANALISIS CULOMBIMETRICOS, se mide la cantidad de corriente que se necesita para que una reacción, se complete y de ahí se calcula la cantidad de substancia. Las ventajas de este método es que se puede operar a control remoto, en ausencia de aire y/ó humedad, con atmosfera radiactiva, etc., proporciona además datos -- absolutos. La desventaja que tienen es que es destructivo.

Otros métodos muy empleado es el de VALORACION AMPERIMETRICAS ó POLAROGRAFIA, que implican el uso de electrodos - móviles que se logran por medio del goteo de mercurio tridestilado del cátodo al ánodo. Las ventajas de este método, es que la información que proporciona es cualitativa y cuantitativa.

Consume una pequeña fracción de la sustancia empleada y se puede obtener resultados confiables inclusive con aparatos simples - Las desventajas que presenta es que una alta concentración de un metal-electropositivo, interfiere con la medición, de un metal electronegativo que tenga baja concentración. Además el goteo de mercurio del electrodo que se emplea tiene un capilar muy estrecho que con facilidad se obstruye.

Un último método de análisis electroquímico es la DETERMINACION DEL pH ó más generalmente las VALORACIONES POTENCIOMETRICAS.

Para la determinación del pH consideremos el arreglo de dos medias celdas unidas por un puente salino, que tenga en electrodo de hidrógeno y un electrodo de calomel, es decir.



La media celda de Hidrógeno tiene un potencial = 0V y la media celda de mercurio ó electrodo de calomel tienen un potencial de - 0.285 V excepto cuando se usa KCl saturado en cuyo caso el potencial es de - 0.246 Voltios.

CAPITULO III

"EQUIPO DISPONIBLE"

Se dispone de un electroanalizador que cuenta con dos sistemas de operación electrolítica simultaneas, uno opera de 0-10 - volts. y de 0-5 ampers, el otro de 0-10 volts. y de 0-10 ampers; para poder operar en el, se requiere de algunos accesorios tales como: dos reostatos, transformador con rectificador de corriente de 125 VCA/6 - VCC, agitador magnetico y mecánico. Los reostatos son para poder regular la entrada de la corriente y reducirla a un 50% y de esa manera en determinado momento no fundir los fusibles si hay una alteración en la circulación electrica, tanto a la entrada de la corriente eléctrica del aparato, como para el agitador mecanico. Se le adiciono un transformador con rectificador para cambiar la corriente de 125 VCA/6 VCC. El agitador magnetico se empleó en la electrodeposición y el agitador mecanico en la Separación con cátodo de mercurio.

Para la electrodeposición se mandaron diseñar unos electrodos de platino que son los más recomendados, ya que, no son tan facilmente atacados, como en el caso de los de carbono, cobre, etc..., Ademas ponerlos en ignición para remover cualquier grasa- materia orgánica, ó gases que pueden tener efectos sobre las propiedades físicas del metal depositado.

Otra de las ventajas de los electrodos de platino, es la facilidad con que se manejan y la manera tan práctica de limpiarlos para ser utilizados nuevamente.

Para la buena conservación de ellos es necesario hacer lo siguiente:

1.- Antes de ser utilizados, lavarlos perfectamente sumergiendolos en ácido nítrico concentrado ó en ácido nítrico al 50% en caliente.

2.- Lavarlos con agua, secarlos con acetona y ponerlos al mechero hasta el rojo vivo.

3.- Para ponerlos a peso constante se dejan por espacio de 20 minutos más ó menos en la estufa a 100°C.

4.- Conectarlos al aparato; el electrodo pequeño (rectangular) en la entrada (+) y el otro en la entrada (-).

5.- Después de ser empleados, para eliminarles el metal de positado se sumergen en ácido nítrico concentrado, se lavan con agua destilada y se secan con acetona.

6.- Por último se guardan en su estuche.

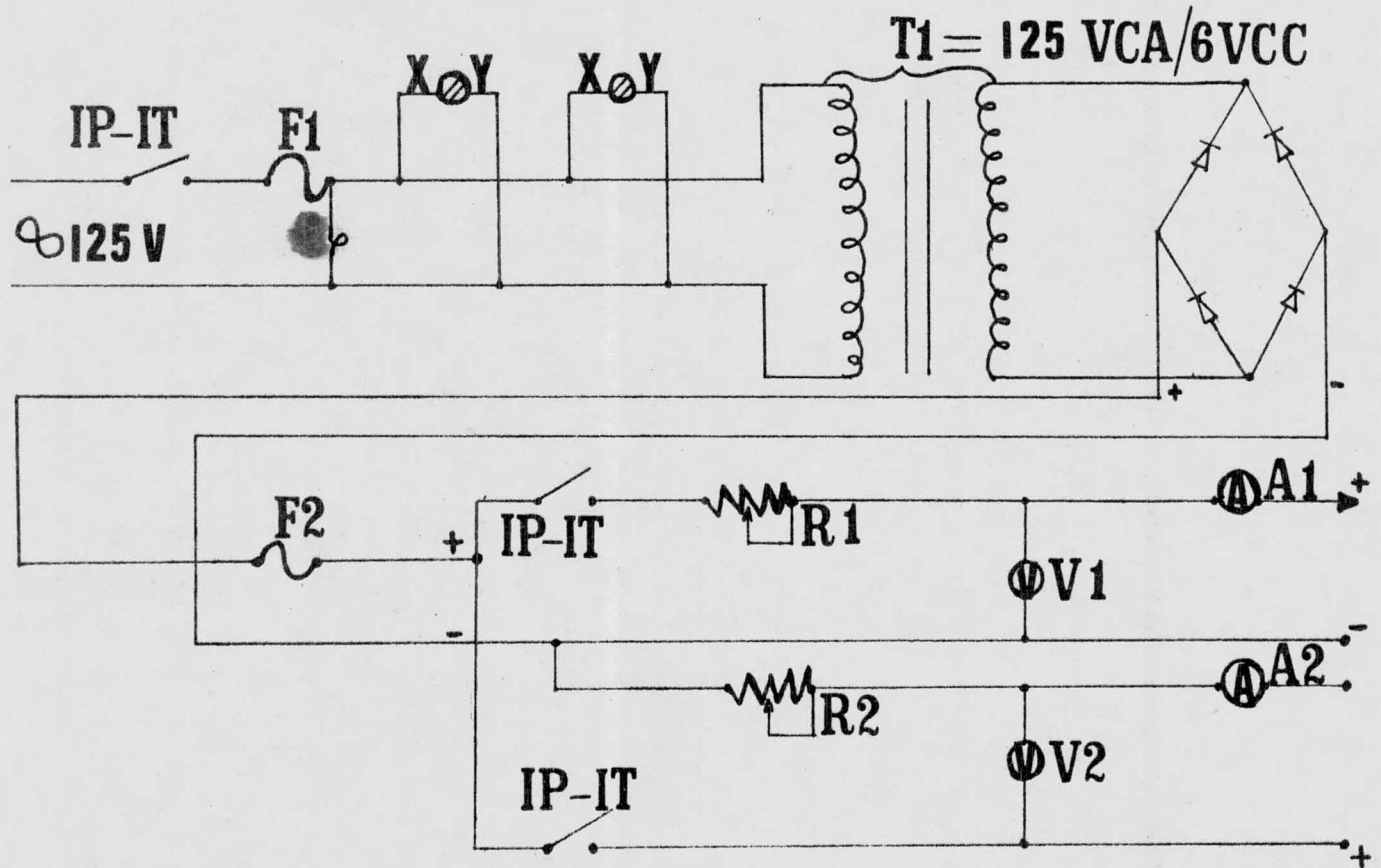
Para el caso de la separación con cátodo de mercurio se diseñaron vasos de precipitados de diferentes capacidades, especiales para este trabajo. En el fondo del vaso esta insertado un alambre de platino que tiene terminales tanto al interior como al exterior, esto nos permite tener contacto con el mercurio que se coloca en el vaso.

(terminal interior) y conectar el alambre del sistema (-) con la terminal exterior.

Como ánodo se utiliza el electrodo pequeño (rectangular)

Es recomendable lavar inmediatamente el electrodo empleado (platino).
para evitar contaminación en él y filtrar tres veces cuando menos el mercurio para conservarlo en buen estado.

DIAGRAMA ELECTRICO DEL ELECTROANALIZADOR



CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES ELECTRICOS.

R1 = resistencia variable de 3 ohms 150 watts.

R2 = resistencia variable de 3 ohms 150 watts.

A1 = ampermetro de 0 a 5 ampers.

A2 = ampermetro de 0 a 10 ampers.

V1 = voltmetro de 0 a 10 volts.

V2 = voltmetro de 0 a 10 volts.

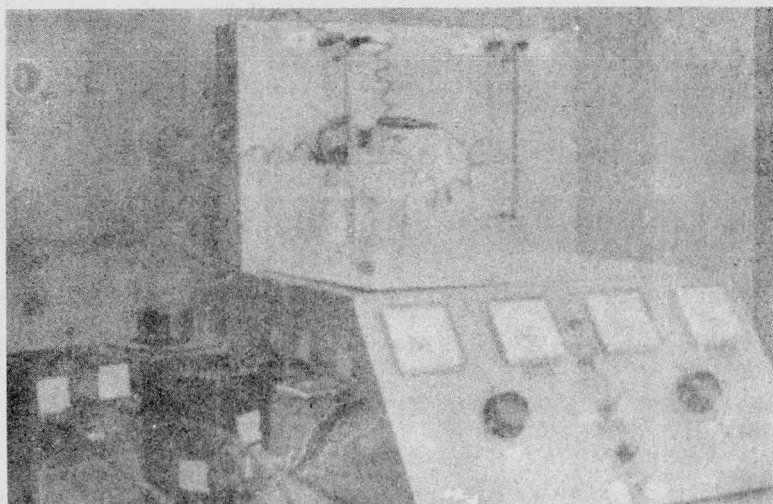
F1 = fusible de 5 ampers.

F2 = fusible de 5 ampers.

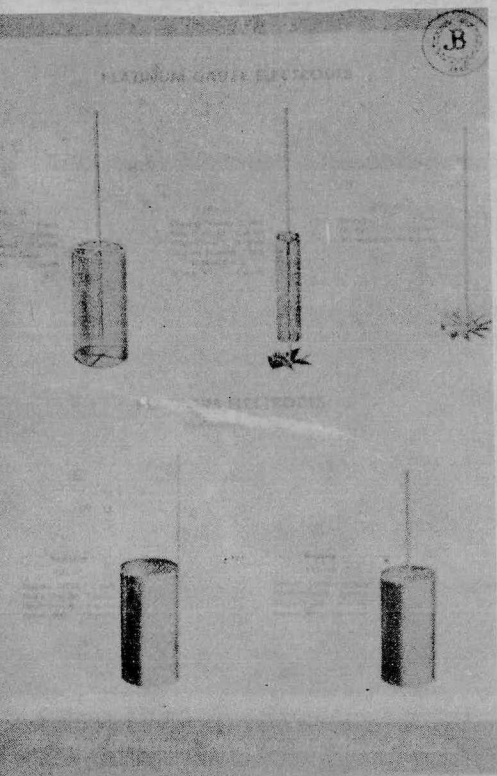
X,y = a la entrada de los agitadores magneticos.

T1 = 125 VCA / 6 VCC.

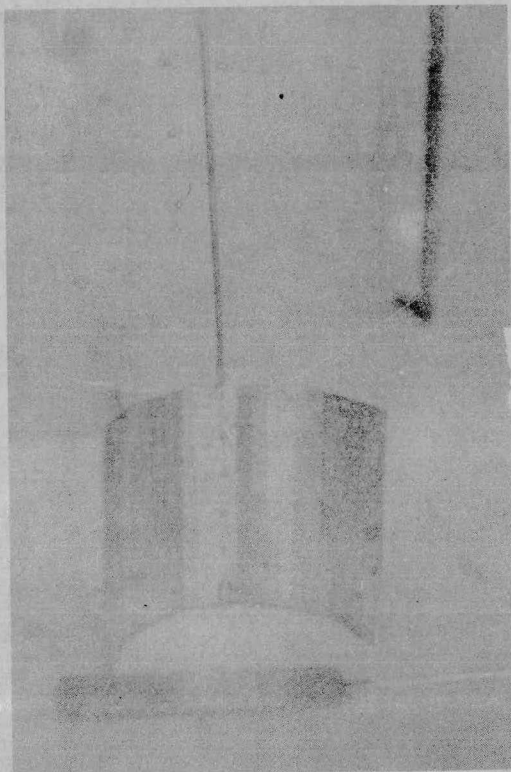
EL ELECTROANALIZADOR.



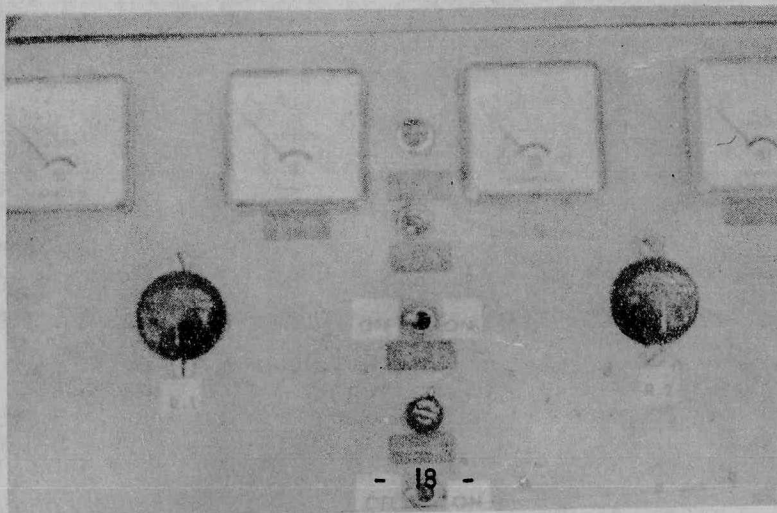
TIPOS DE ELECTRODOS DE PLATINO



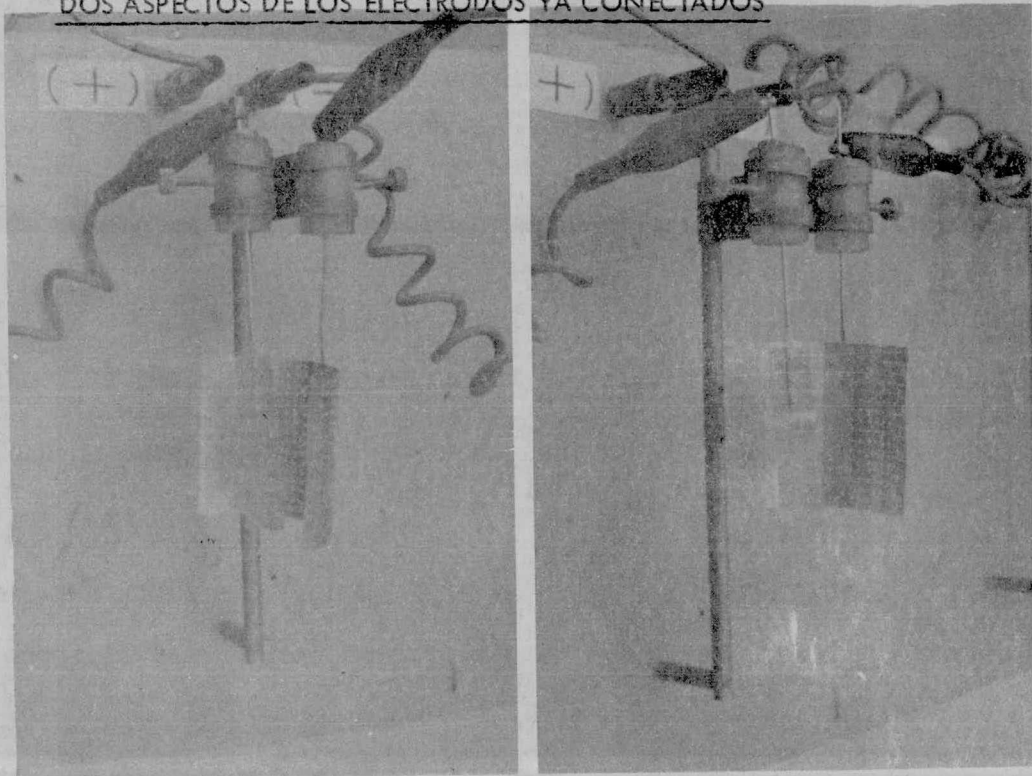
ELECTRODOS DISPONIBLES



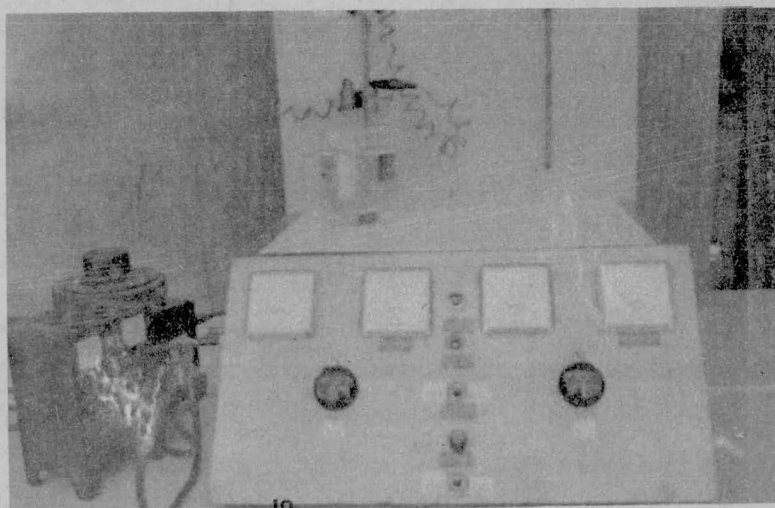
TABLERO DE MANIPULACION.



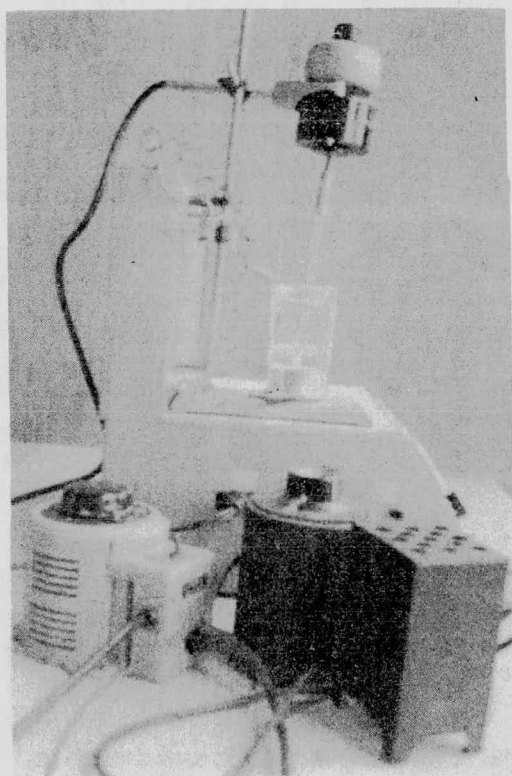
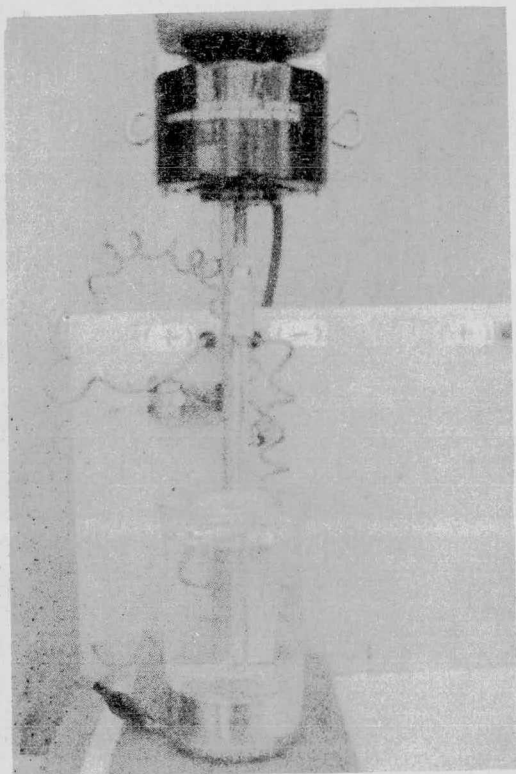
DOS ASPECTOS DE LOS ELECTRODOS YA CONECTADOS



LA ELECTRODEPOSITACION.



ASPECTOS DE LA SEPARACION CON CATODO DE MERCURIO.



CAPITULO IV

DETERMINACION POR ELECTRODEPOSICION

C O B R E

DEPOSITACION CON SOLUCION DE ACIDO NITRICO - ACIDO SULFURICO

PROCEDIMIENTO.

Se pesan 8g. de sulfato cúprico (CuSO_4) y se disuelve en 100 ml. de agua. Posteriormente se le trasvasa a un vaso de precipitado de 200 ml., se le agragan 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y 2 ml. de ácido nítrico concentrado (HNO_3). Esta mezcla se calienta a 50°C y con agitación magnética vigorosa se electro-
liza con una corriente de 1 ampere y 3 volts.

Una hora es suficiente para depositar 1 gramo de cobre

Al extraer el electrodo es necesario hacerlo sin suspender el paso de la corriente. El electrodo se lava con agua destilada - se pone en la estufa a 100°C durante 5 minutos, se deja enfriar y se pesa.

NICKEL .

DEPOSITACION CON SOLUCION DE HIDROXIDO DE AMONIO.

Se pesan 0.5g. de nickel y se disuelven en 5 ml. de ácido nítrico concentrado, se evapora en su totalidad y se le agrega una mezcla de 25 ml. de hidróxido de amonio (NH_4OH) y 110 ml. de agua. Se electroliza con una corriente de 0.5 ampere y 3 volts., con agitación vigorosa. Una hora es suficiente para depositar 0.2g. de nickel.

Se extrae el electrodo de deposición sin interrumpir la corriente y se lava con agua destilada, se coloca durante 5 minutos en la estufa a 100°C , se deja enfriar y se pesa.

ZINC .

DEPOSITACION CON SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO.

Se pesan 0.5g. de zinc y se disuelven en 5 ml. de ácido nítrico concentrado, se evapora en su totalidad y se le agrega una solución de hidróxido de sodio al 25% unos 100 ml. a 125 ml. es suficiente. Se electroliza con una corriente de 0.5 ampers y 3 volts, con agitación vigorosa, Después de 1 hora con 30 minutos, se extrae el electrodo de deposición sin interrumpir la corriente y se lava con agua destilada, se coloca durante 5 minutos en la estufa a 100°C , se deja enfriar y se pesa.

Es conveniente hacer la siguiente observación con una hora (1 h), sería suficiente para depositar los 0.5g de zinc con una corriente de 0.5 ampers, sin embargo, para obtener un resultado correcto, es conveniente dejar 30 minutos más de margen, para asegurarse de que se a depositado todo el zinc.

DEPOSITACION DE COBRE Y NICKEL DE UNA ALEACION CUPRO - NICKEL

PROCEDIMIENTO.

Se pesan 0.2600g. de rebabas de aleación cupro-nickel Se disuelven en 6 ml. de ácido nítrico concentrado y se le agrega agua-hasta 400 ml., se electroiza con una corriente de 1 ampere y 3 volts. al cabo de 2 horas cuando el color azul de la solución a desaparecido se deja por espacio de 30 minutos más para asegurarse de que se a electrodepositado totalmente el cobre. Se extrae el electrodo de depositación sin interrumpir la corriente y se lava con agua destilada, se coloca durante 5 minutos en la estufa a 100°C , se deja enfriar y se pesa.

La solución se evapora en su totalidad y se le agrega una mezcla de 25 ml. de hidróxido de amonio (NH_4OH) y 110 mililitros de agua. Se electroiza con una corriente de 0.5 ampere y 3 volts, con agitación vigorosa. Una hora es suficiente para depositar el nickel. Se hace la prueba de clorhidrato de hidróxilamina y, si no vira a rojos que ya no hay nickel presente. Se extrae el electrodo sin interrumpir la corriente y se lava con agua destilada, se coloca durante 5 minutos.

en la estufa a 100°C , se deja enfriar y se pesa.

CALCULOS.

$$\begin{aligned}\text{Cobre electrodepositado} &= 0.1474\text{g} \\ \text{Nickel electrodepositado} &= 0.1083\text{g} \\ \text{Total} &= 0.2557\text{g}\end{aligned}$$

$$\text{Peso de la muestra (Cu-Ni)} = 0.2600\text{g}$$

$$\text{Cu-Ni electrodepositados} = 0.2557\text{g}$$

$$= 0.0043\text{g de contaminantes.}$$

% de cobre en la muestra

$$0.2557\text{g} - 100\%$$

$$\frac{0.1474\text{g} - X}{}$$

$$X = 57.64\% \text{ de cobre}$$

% de nickel en la muestra.

$$0.2557\text{g} - 100\%$$

$$\frac{0.1083\text{g} - X}{}$$

$$X = 42.36\% \text{ de nickel}$$

$$\text{COBRE} = 0.1474\text{g} = 57.64\%$$

$$\text{Nickel} = 0.1083\text{g} = 42.36\%$$

$$\text{COBRE - NICKEL} = 0.2557\text{g} = 100.00\%$$

NOTA. -- Los 0.0043g de contaminantes se pueden apreciar al terminar la electrodeposición total ya que se observan residuos flotando, de color café oscuro y negro.

CATODO DE MERCURIO

SEPARACION DE FIERRO DE UNA MUESTRA DE OXIDO FERRICO

NATURAL

Se pesa en una balanza analítica 300 mg. de la muestra

Se disuelve con ácido clorhídrico concentrado (HCl) con 30 ml. es suficiente y se le aplica calor para la completa disolución de la mezcla. Después de efectuar el procedimiento anterior si quedan residuos blancos, se filtra la solución y se lava con agua destilada con algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado, con 120 ml. de esta agua preparada se lava 5 veces aproximadamente. La solución (150 ml.) presenta un color amarillo.

Esta solución se electroliza con una corriente de 3.0 a 3.25 ampers y 0.9 volts. y con agitación mecánica vigorosa. En una hora se suspende la separación se extrae la solución y se sifonea, se lava el cátodo de mercurio varias veces con agua destilada hasta obtener unos 500 ml. Después se evapora hasta 60 ml. más ó menos. Es conveniente observar cuidadosamente esta solución, si se observan residuos de mercurio ó algún otro contaminante se filtra, utilizando papel filtro de poro muy cerrado para eliminar estos contaminantes en su totalidad. Posteriormente se afora a 100 ml. con agua destilada y se le agregan 4 gotas de agua oxigenada al 30% (H_2O_2).

Esto se hace con el fin de hacer las lecturas correspondientes en el colorímetro, por lo cual se toman 5 ml. de la muestra aforada y se le agregan 10 ml. de ácido nítrico al 25% y 10 ml. de sulfocianuro de potasio (KSCN). 3 molar, aforándolo a 500 ml.

LECTURAS EN EL COLORIMETRO DE LANGE.

p.p.m.	-----	lecturas
0	-----	9
2	-----	138
4	-----	276
6	-----	376
8	-----	495
10	-----	620
12	-----	760
X	-----	530

CALCULOS.

$$530 \text{ -----} = 8.5 \text{ p.p.m.}$$

$$8.5 \text{ p.p.m.} - 1000 \text{ ml.}$$

$$1 \text{ p.p.m.} = 1 \text{ mg./1000 ml.}$$

$$\frac{X}{\text{-----}} - 500 \text{ ml.}$$

$$X = 4.25 \text{ p.p.m.}$$

$$8.5 \text{ p.p.m.} = 8.5 \text{ mg./1000 ml. de Fe}$$

$$4.25 \text{ mg/500 ml.}$$

$$300-100$$

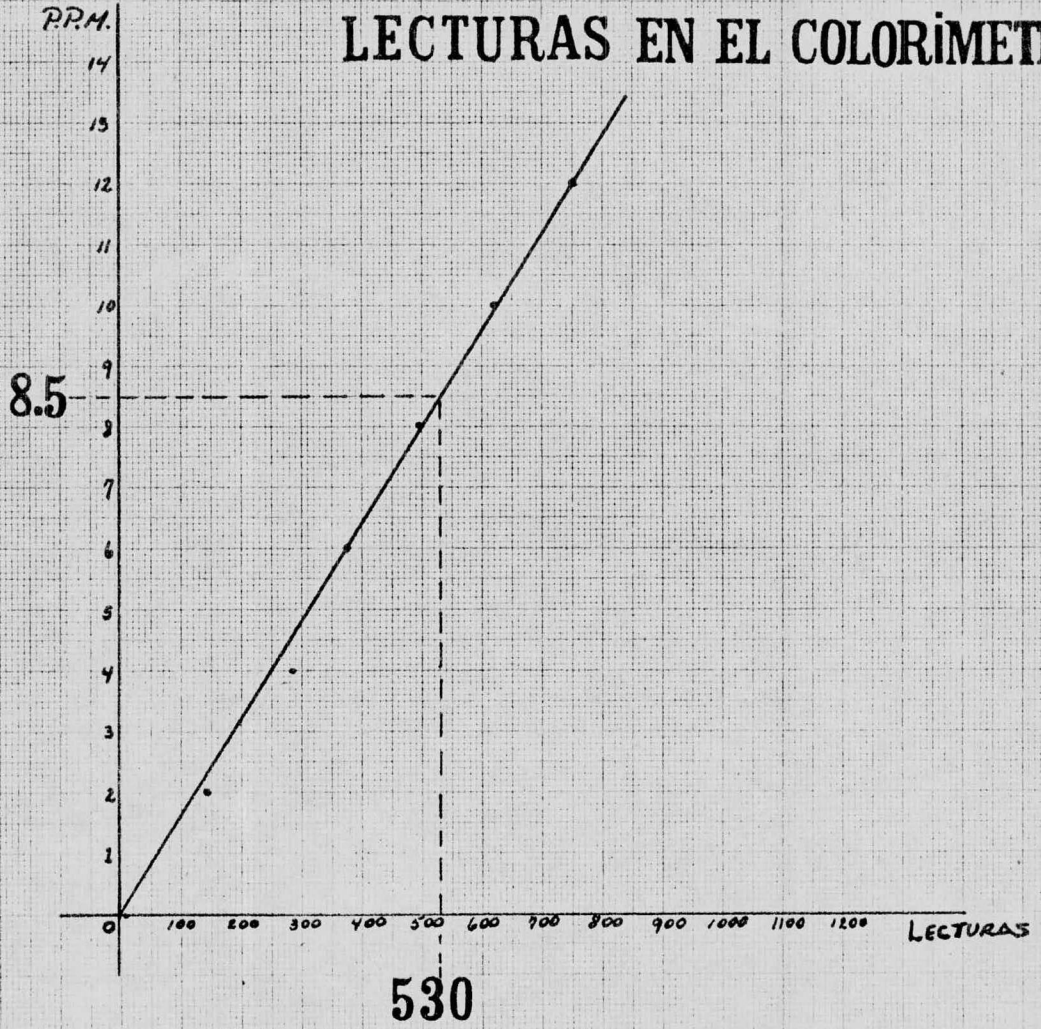
$$\frac{15 \text{ mg./ml.}}{\text{-----}} = \frac{100}{\text{-----}}$$

$$15 = 5$$

$$4.25 \text{ Fe}$$

$$X$$

LECTURAS EN EL COLORIMETRO



$$100 - X$$

$$\frac{15 - 4.25}{}$$

$$X = 28.33\% \text{ de Fe}$$

CANTIDAD DE FIERRO EN LA MUESTRA.

Se pesan 500 mg. de óxido ferrico (muestra original) y se calienta hasta la completa disolución y se decolora con cloruro estanoso = para reducir de cloruro ferrico a cloruro ferroso. Es conveniente tener un exceso de cloruro estanoso a lo sumo dos gotas. Esta solución se lleva hasta 200 ml. con agua destilada, se le agregan 10 ml. de cloruro mercurio- para neutralizar el exceso de cloruro estanoso. La solución de incolora - cambia a blanca lechosa.

Se le agregan 10 ml. de ácido fosforico que se pone para- abatir el punto de vire del fierro, el potencial redox de el fierro, de fe- rrico a ferroso. Se le agregan 264 gotas de ácido difenil amil sulfónico y se titula con dicromato de potasio 0.1 N. Se necesita 50.6 ml. para la titulación, la cual vira de color blanco lechoso a violeta intenso.

CALCULOS.

$$\text{gramos de fierro} = \frac{V \times N \times \text{Meq.} \times 100}{\text{peso de la muestra.}}$$

$$\text{gramos de fierro} = \frac{50.6 \text{ ml.} \times 0.1 \text{ N} \times 0.056 \times 100}{}$$

$$0.5 \text{ g}$$

$$= 56.672 \text{ gramos de fierro en la muestra}$$

ANALISIS DE FIERRO-ALUMINIO EN LA MUESTRA POR ABSORCION ATOMICA

Se pesan 300 mg. de la muestra Fe_2O_3 , y se disuelve en 30 ml. de ácido clorhídrico 1:1 y se calienta hasta la completa disolución. Se filtra y se afora con agua destilada a 100 ml.

La mezcla utilizada para quemar la muestra es de óxido-nitroso y acetileno, La lámpara de absorción que se requiere para este caso es la de aluminio y otros.

ALUMINIO

Muestra (1) = (separado el fierro en un 50%)
= 15.6 p.p.m.

Muestra (2) = (Fierro sin separar, de la muestra original)
= 19.7 p.p.m.

NOTA.- Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, en la muestra (1) donde se separo el 50% del fierro de la muestra original, vemos que absorbio menor cantidad de aluminio que en la muestra (2) donde no se separo fierro, entonces, se puede deducir que el fierro interfiere para poder obtener la absorción total del aluminio. Esta es debido a que el fierro da un apantallamiento ó da mayor emisión para que el aluminio se absorba en mayor cantidad. Por lo tanto, si se separa todo el fierro se puede suponer con certeza que absorbera menor cantidad de aluminio, que con el fierro existente en la muestra.

Ya que, entre menos fierro exista presente, mejor se podrá limpiamente absorber el aluminio, ó sea el aluminio existente, sin apantallamiento ó interferencia del fierro.

CONCLUSIONES VI

C O N C L U S I O N E S

En el trabajo efectuado se cumplió con la elaboración de una serie de prácticas en Electrodeposición y Separaciones con cátodo de mercurio. Servirá para el área de Química experimental aplicada y podrá extenderse para Química analítica.

Estas prácticas planeadas en la forma que se presenta permiten obtener el máximo rendimiento del escaso equipo de electroanálisis con que cuenta la facultad.

CAPITULO VII

1.- Scott, Wilfred W.

Edited by Furman, N. H.

Standard Methods of Chemical Analysis

Fifth Edition. Vol. I

D. Van Nostrand Company, Inc.

Princeton, New Jersey

New York (1939).

2.- Walton, H. F. and Jorge Reyes

Modern Chemical Analysis and Instrumentation

Marcel Dekker, Inc.

New York (1973).

3.- Ewing, G. W.

Instrumental Methods of Chemical Analysis

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York (1954).

4.- Wilson, H. N.

An Approach to Chemical Analysis

First Edition

Pergamon Press LTD.

Oxford (1966).

5. - Skoog, D. A. and West, D. M.
Analytical Chemistry an Introduction
Second Edition
Holt, Rinehart and Winston, Inc.
Montreal (1974).
6. - Page, J. A., Maxwell, S. A., and Graham, R. P.
Analytical Applications of the Mercury Electrode
(A Review The Analyst
Vol. 87 Pag. 245 (1962) .
7. - Crookes, W.
Select Methods in Chemical Analysis
Third Edition
Longmans, Green and Co.
London (1894).
8. - Jones, G. and Colvin, J. H.
Electrochemical Studies of Vanadium Salts III
"The Vanadic-Vanadous, Oxidation-Reduction Potencial"
Journal of the American Chemical Society
Pags. 1573-4 Sept. (1944).

9.- Krugers, J. and Keulemans

Practical Instrumental Analysis

Elsevier Publishing Company

Amsterdam (1965).

10.-Walton, H. F.

Principles and Methods of Chemical Analysis

First Edition

Prentice Hall

New York (1952).