

158

ELECTROSEPARACION DE MANGANESO,  
FIERRO, COBALTO Y NIQUEL

T E S I S

QUE PRESENTA PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE  
QUIMICO

NOBUKO MAKI MATSURA

ANTE LA

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

+

INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS, A. C.  
SECCION DE INVESTIGACION ANALITICA

MEXICO, D. F.

1961



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

ELECTROSEPARACION DE MANGANESO,  
FIERRO, COBALTO Y NIQUEL

TESIS

QUE PRESENTA PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE

Q U I M I C O

NOBUKO MAKI MATSURA

ANTE LA

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

INSTITUTO MEXICANO DE  
INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS, A. C.

SECCIÓN DE INVESTIGACIÓN ANALÍTICA.

MÉXICO, D. F.  
1961

DESEO EXPRESAR MI RECONOCIMIENTO A LA DIRECCIÓN Y TÉCNICOS DEL INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLÓGICAS, A. C., Y ESPECIALMENTE A LA SECCIÓN DE INVESTIGACIÓN ANALÍTICA, POR LA ASISTENCIA Y FACILIDADES QUE ME FUERON BRINDADAS PARA LA REALIZACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

## CONTENIDO.

- I. INTRODUCCION
- II. ANTECEDENTES TEORICOS
- III. PARTE EXPERIMENTAL
  - A. ELECTRODEPOSITACIÓN DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL.
    1. GENERALIDADES
    2. DETALLES EXPERIMENTALES
    3. RESULTADOS OBTENIDOS
  - B. SEPARACIÓN ELECTROLÍTICA DE LOS CUATRO ELEMENTOS.
    1. GENERALIDADES
    2. DETALLES EXPERIMENTALES
    3. RESULTADOS OBTENIDOS
- IV. OBSERVACIONES
- V. BIBLIOGRAFIA

I. - INTRODUCTION.

TANTO EN LA INDUSTRIA COMO EN LABORATORIOS ESPECIALIZADOS SE EMPLEAN MÉTODOS CLÁSICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS QUE SE EMPLEAN EN LA FABRICACIÓN DE ACEROS, TALES COMO NÍQUEL, COBALTO, FIERRO, MANGANESO, CROMO, VANADIO, MOLIBDENO, COBRE, AZUFRE, CARBONO, FÓSFORO, SILICIO, ETC., TANTO EN LOS ACEROS, COMO EN LOS DIVERSOS MINERALES; ESTOS MÉTODOS SON, COMÚNMENTE VOLUMÉTRICOS Y GRAVIMÉTRICOS.

EN EL PRESENTE TRABAJO SE ESTUDIÓ LA APLICACIÓN DEL ELECTROANÁLISIS A LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE ALGUNOS DE ESOS ELEMENTOS, PRESENTES EN CIERTOS TIPOS DE ALEACIONES.

EL ELECTROANÁLISIS, APLICADO A TAL DETERMINACIÓN, NO OFRECE NINGUNA DIFICULTAD CUANDO LAS SOLUCIONES A ANALIZAR NO CONTIENEN SINO UN METAL, CASO POCO COMÚN, YA QUE CORRIENTEMENTE SE ENCUENTRAN EN SOLUCIÓN VARIOS METALES, AUNQUE ALGUNOS DE ELLOS ESTÉN EN PEQUEÑA CANTIDAD, LO QUE ORIGINE EL PELIGRO DE QUE SE EFECTÚE UNA CO DEPOSITACIÓN; ESTE FENÓMENO SE EVITA SI SE ESCOGEN CUIDADOSAMENTE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN. EL MÉTODO MÁS PRÁCTICO DE HACERLO ES AJUSTANDO ADECUADAMENTE EL POTENCIAL DEL ELECTRODO EN EL QUE SE LLEVA A CABO LA DEPOSITACIÓN.

SAND FUE UNO DE LOS PRIMEROS EN USAR TAL AJUSTE DEL POTENCIAL (16) PERO DADAS LAS DIFICULTADES DE OPERACIÓN, ESTE MÉTODO NO HA SIDO DEBIDAMENTE EXPLOTADO HASTA AHORA EN QUE ESE

AJUSTE PUEDE EFECTUARSE EN FORMA AUTOMÁTICA (19), LO QUE HACE LA TÉCNICA BASTANTE DIFÍCIL.

EN NUESTRO ESTUDIO SE USÓ UN ELECTRODEPOSITADOR COMERCIAL, SIN AJUSTE AUTOMÁTICO DEL POTENCIAL, QUE SE MODIFICÓ A MODO DE HACER POSIBLE SU USO EN LA ELECTROSEPARACIÓN.



11.~ ANTECEDENTES TEORICOS.

EN LA ELECTRODEPOSITACIÓN, ELECTROGRAVIMETRÍA O ELECTROANÁLISIS, LOS ELEMENTOS SON DETERMINADOS POR UN CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN Y FORMA DE LA MATERIA, ORIGINADO POR EL PASO DE LA CORRIENTE A TRAVÉS DE UNA SOLUCIÓN QUE SE ELECTROLIZA.

EN LA ELECTRODEPOSITACIÓN RIGEN LAS LEYES DE OHM Y LAS DE FARADAY.

LA LEY DE OHM, APLICADA A LA ELECTROLISIS, EXPRESA LA RELACIÓN ENTRE LOS TRES FACTORES FUNDAMENTALES: CORRIENTE, FUERZA ELECTROMOTRIZ Y RESISTENCIA.

EN EL SISTEMA ELECTROLÍTICO LA CORRIENTE "C" ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA FUERZA ELECTROMOTRIZ "E" E INVERSAMENTE PROPORCIONAL A LA RESISTENCIA "R".

$$C = \frac{E}{R}$$

LAS LEYES DE FARADAY SE PUEDEN EXPRESAR:

1. LA CANTIDAD DE SUSTANCIA LIBERADA EN EL ELECTRODO ES PROPORCIONAL A LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD QUE PASA A TRAVÉS DE LA SOLUCIÓN.

2. UNA MISMA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD PRODUCE LA DEPOSITACIÓN DE CANTIDADES DIFERENTES DE ELEMENTOS, EN PROPORCIÓN AL EQUIVALENTE QUÍMICO DE ESTOS.

LA ELECTRODEPOSITACIÓN METÁLICA SE LLEVA A CABO EN UNA CELDA. LA CELDA PUEDE SER DEFINIDA COMO UN RECIPIENTE QUE CONTIENE UNO O MÁS ELECTROLITOS EN SOLUCIÓN Y UN ARREGLO DE DOS ELECTRODOS CONECTADOS A TERMINALES DE DISTINTA POLARIDAD.

EN UNA CELDA ELECTROLÍTICA LA ENERGÍA ELÉCTRICA SE SUMINISTRA DE UNA FUENTE EXTERIOR, FLUYE A TRAVÉS DE LA CELDA Y OCASIONA UN CAMBIO DE LA CARGA ELÉCTRICA DE LOS ELECTRODOS Y DE CIERTOS IONES DEL ELECTROLITO, DE MODO TAL, QUE EN EL ELECTRODO NEGATIVO O CÁTODO OCURRE UNA REDUCCIÓN Y EN EL POSITIVO O ÁNODO SE EFECTÚA SIMULTÁNEAMENTE UNA OXIDACIÓN.

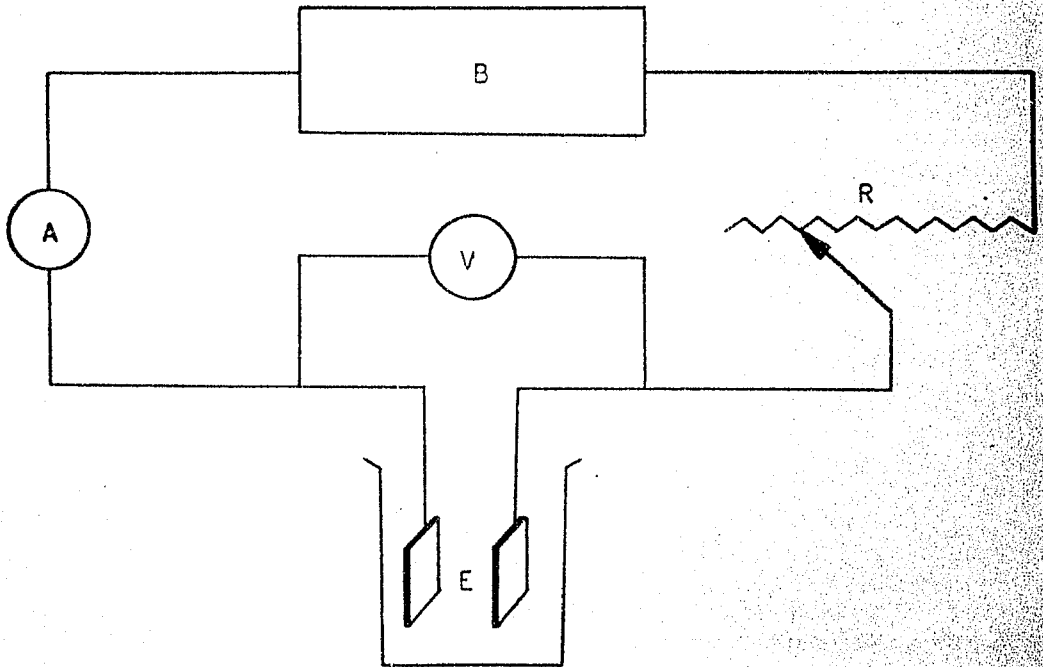
EN FORMA MUY ELEMENTAL SE PUEDE REPRESENTAR ESQUEMÁTICAMENTE (FIG. NO. 1).

ES NECESARIO CONOCER LAS REACCIONES QUE SE LLEVAN A CABO EN LOS ELECTRODOS.

COMO EJEMPLO ILUSTRATIVO PUEDE MENCIONARSE EL CASO DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE CLORURO DE COBRE, CUANDO SE USAN ELECTRODOS DE PLATINO; EL COBRE METÁLICO SE DEPOSITA EN LA PIEZA DE PLATINO CONECTADA AL CÁTODO, EN TANTO QUE EL CLORO SE DESPRENDE COMO ELEMENTO LIBRE EN EL ÁNODO.

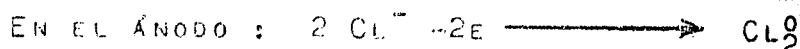
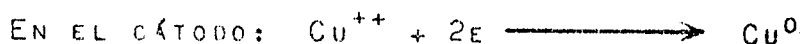
FIG. N<sup>o</sup>. 1

CELDA ELECTROLITICA



- A.- AMPERÍMETRO
- B.- FUENTE DE CORRIENTE DIRECTA.
- R.- UNA RESISTENCIA VARIABLE
- V.- VOLTÍMETRO
- E.- ELECTRODOS.

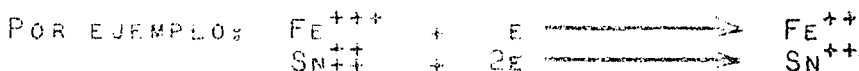
DO. LAS REACCIONES EFECTUADAS SON:



SI EN LUGAR DEL ION CLORURO SE TUVIERAN IONES OXIDRILLO, ESTOS SE DESCOMPODRÍAN FORMANDO AGUA Y LIBERANDO OXÍGENO.



CUANDO UN METAL PUEDE TENER MÁS DE UN ESTADO DE OXIDACIÓN, ES POSIBLE BAJO CONDICIONES ADECUADAS REDUCIRLO EN EL CÁTODO A UN ESTADO DE OXIDACIÓN MENOR QUE EL ORIGINAL SIN LLEVARLO HASTA UNA REDUCCIÓN COMPLETA.



AL CAMBIAR LAS CONDICIONES, LAS FORMAS REDUCIDAS PUEDEN SER LLEVADAS HASTA EL ESTADO METÁLICO.

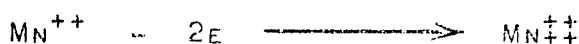


PUEDA OCURRIR EL FENÓMENO CONTRARIO, QUE EL METAL SEA OXIDADO DE UN GRADO INFERIOR A UNO SUPERIOR, FENÓMENO QUE OCURRE EN EL ÁNODO.



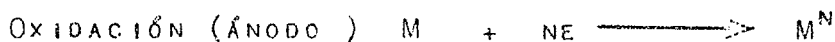
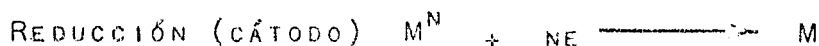
ESTO SE APLICA EN ELECTROANÁLISIS; BAJO CONDICIONES CONVENIENTES, DIFERENTES METALES SE SEPARAN EN EL ÁNODO EN FORMA DE ÓXIDOS; ASÍ SE DETERMINAN EL PLOMO, MANGANESO, MOLIBDENO Y URANIO.

AL ELECTRODEPOSITAR EL MANGANESO, EL IÓN MANGANOSO ES OXIDADO A MANGÁNICO, INESTABLE EN MEDIO ACUOSO, YA QUE REACCIONA CON EL AGUA PARA FORMAR EL BIÓXIDO DE MANGANESO DE IGUAL ESTADO DE OXIDACIÓN.



LA OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN PUEDEN DEFINIRSE POR LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES DE LA SUSTANCIA QUE SE OXIDA A LA QUE SE REDUCE.

LAS REACCIONES EFECTUADAS EN LA ELECTRODEPOSITACIÓN METÁLICA PUEDEN REPRESENTARSE ASÍ:



TAMBIÉN SE NECESITA CONOCER LA DIFERENCIA DE POTENCIAL QUE SE REQUIERE PARA QUE ESAS REACCIONES SE EFECTÚEN.

SI SE SUMERGE COBRE EN UNA SOLUCIÓN DE SULFATO DE COBRE, O CINC EN UNA SOLUCIÓN DE SULFATO DE CINC SE ESTABLECE UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE EL METAL Y LA SOLUCIÓN. SI SE APLICA ESA DIFERENCIA DE POTENCIAL A LOS ELECTRODOS DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA SE PRODUCEN LAS REACCIONES SEÑALADAS. TAL DIFERENCIA DE POTENCIAL SE DESIGNA EN ELECTROANÁLISIS COMO POTENCIAL DE ELECTRODO "E" Y SE CALCULA POR APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE NERNST.

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{N} \text{ LOG } [\text{M}^{\text{N}}]$$

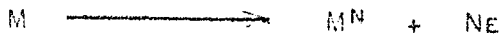
$E^0$  = POTENCIAL DE ELECTRODO CUANDO LA SOLUCIÓN DEL METAL TIENE UNA ACTIVIDAD 1

MADA COMO UNIDAD  $MN = 1$ , A UNA DETERMINADA TEMPERATURA, POR LO GENERAL LA TEMPERATURA AMBIENTE. SU VALOR PARA DIFERENTES CASOS SE DA EN LA TABLA No. 1.

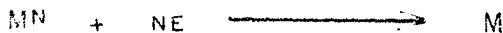
$N$  = VALOR NUMÉRICO DE LA VALENCIA DEL ION QUE SE VA A DEPOSITAR.

$MN$  = CONCENTRACIÓN DEL METAL DE QUE SE TRATE.

SI LA ECUACIÓN ES DE OXIDACIÓN:



EL VALOR DE  $E^0$  TIENE SIGNO POSITIVO, SI LA ECUACIÓN ES DE REDUCCIÓN:



ESE VALOR TIENE SIGNO NEGATIVO.

### POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN.

SI EN UNA CELDA ELECTROLÍTICA QUE CONTIENE UNA SOLUCIÓN MOLAR DE ÁCIDO SULFÚRICO SE APLICA CIERTO VOLTAJE A LOS ELECTRODOS Y SE OBSERVA EL AMPERÍMETRO, SE VE QUE HAY UN AUMENTO MUY LIGERO DE LA CORRIENTE, HASTA QUE EL VOLTAJE APLICADO LLEGA A CIERTO PUNTO, EN EL CUAL LA CORRIENTE SUBE REPENTINAMENTE AL AUMENTAR LA FUERZA ELECTROMOTRIZ; ENTONCES SE EMPIEZAN A FORMAR BURBUJAS DE GAS EN LOS ELECTRODOS, DEBIDAS AL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO.



SI SE HACE UNA GRÁFICA CON LOS DIFERENTES VALORES DE LA CORRIENTE CON LOS DISTINTOS VALO-

RES DEL VOLTAJE APLICADO SE OBTIENE UNA CURVA COMO SE VE EN LA FIGURA No. 4.

EL PUNTO D, EN EL QUE HAY UN AUMENTO REPEN-  
TINO, CORRESPONDE AL POTENCIAL DE DESCOMPOSI-  
CIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO, APROXIMADAMENTE 1.7  
VOLTIOS.

EL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN PUEDE DEFINIRSE COMO EL VOLTAJE MÍNIMO QUE SE DEBE APLICAR PARA TENER UNA ELECTROLISIS CONTINUA. ESTE VALOR SE PUEDE CALCULAR FÁCILMENTE YA QUE ES IGUAL A LA DIFERENCIA ALGEBRAICA ENTRE EL POTENCIAL DEL SISTEMA EN QUE SE LLEVA A CABO LA REDUCCIÓN EN EL CÁTODO Y EL DEL SISTEMA EN QUE SE EFECTÚA LA OXIDACIÓN EN EL ÁNODO.

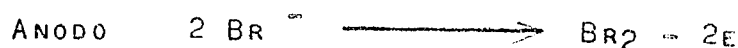
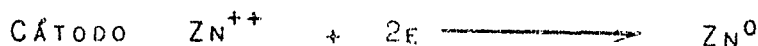
$$E_D = E_C - E_A$$

$E_D$  = POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN

$E_C$  = POTENCIAL CATÓDICO

$E_A$  = POTENCIAL ANÓDICO

SI EN UNA CELDA ELECTROLÍTICA QUE CONTIENE UNA SOLUCIÓN DE BROMURO DE CINC SE APLICA CIERTO VOLTAJE, ÉSTE OCASIONA LA DEPOSITACIÓN DE CINC EN EL CÁTODO Y LA LIBERACIÓN DE BROMO EN EL ÁNODO. SE EFECTÚAN LAS SIGUIENTES REACCIONES:



SI LA SOLUCIÓN ES MOLAR SE TIENE POR EL POTENCIAL CATÓDICO.

$$E_C = E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0.0591}{2} \text{ LOG } I.$$



FIG. Nº 2  
POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN

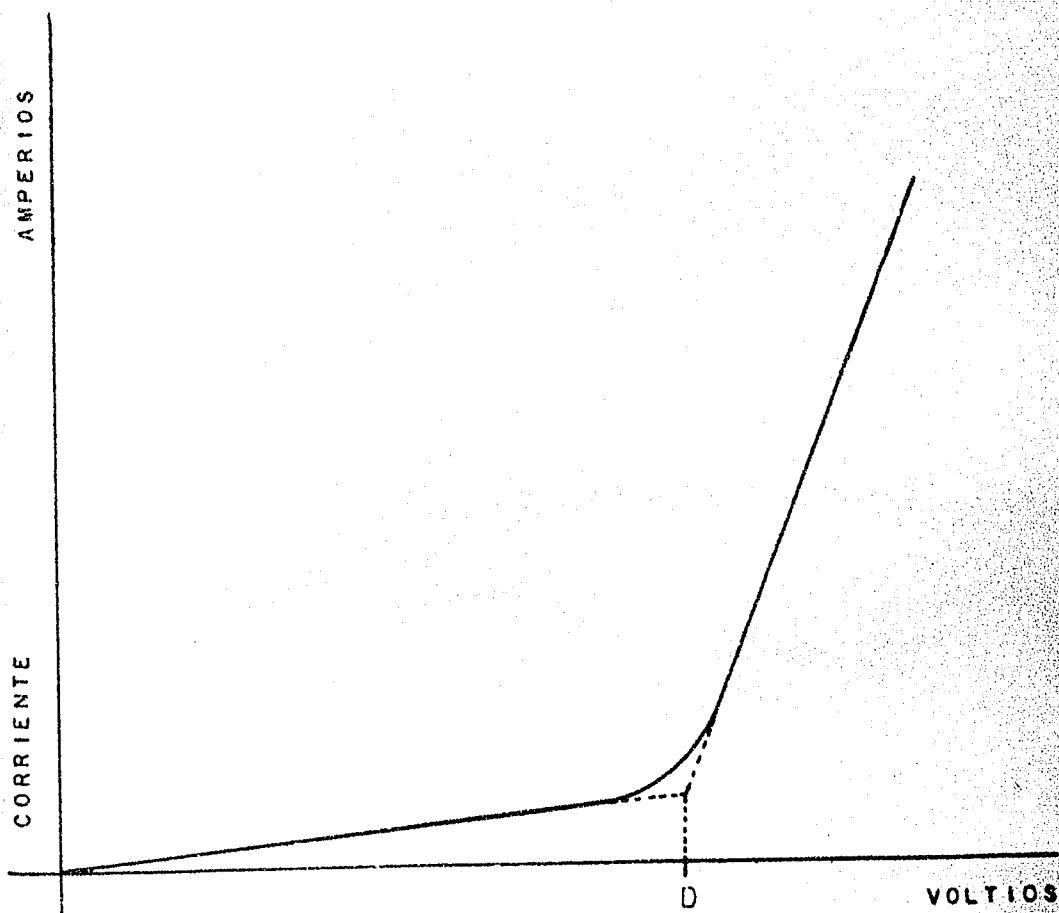


TABLA No. 1.

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SEPARACION POR ELECTRODEPOSITACION  
DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NIQUEL.

SAL USADA	CANTIDAD DE SAL G.	ELEMENTO POR DE TERMINAR	CANTIDAD DE ELE MENTO G.	CANTIDAD OBTENIDA <sup>+</sup> G.	RENDI- MIENTO %
SULFATO MANGANOSO	0.169	MANGANESO	0.0549	0.0540	98.3
SULFATO FE RROSO AMÓ- NICO	0.392	FIERRO	0.0558	0.0555	99.4
SULFATO DE COBALTO	0.281	COBALTO	0.0589	0.0587	99.6
SULFATO DE NIQUEL	0.262	NIQUEL	0.0587	0.0585	99.6

<sup>+</sup> PROMEDIO DE DETERMINACIONES. 6.

TABLA No. 1.

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SEPARACION POR ELECTRODEPOSITACION DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NIQUEL.

SAL USADA	CANTIDAD DE SAL G.	ELEMENTO POR DETERMINAR	CANTIDAD DE ELEMENTO G.	CANTIDAD OBTENIDA <sup>+</sup> G.
SULFATO MANGANOSO	0.169	MANGANESO	0.0549	0.0540
SULFATO FERROSO AMONICO	0.392	FIERRO	0.0558	0.0555
SULFATO DE COBALTO	0.281	COBALTO	0.0589	0.0587
SULFATO DE NIQUEL	0.262	NIQUEL	0.0587	0.0585

<sup>+</sup> PROMEDIO DE DETERMINACIONES. 6.

TABLA No. 1.

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SEPARACION POR ELECTRODEPOSITACION DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NIQUEL.

SADA	CANTIDAD DE SAL G.	ELEMENTO POR DE TERMINAR	CANTIDAD DE ELE MENTO G.	CANTIDAD OBTENIDA <sup>+</sup> G.	RENDI- MIENTO %
TO NOSO	0.169	MANGANESO	0.0549	0.0540	98.3
TO FE AMÓ-	0.392	FIERRO	0.0558	0.0555	99.4
ATO DE TO	0.281	COBALTO	0.0589	0.0587	99.6
ATO DE EL	0.262	NIQUEL	0.0587	0.0585	99.6

OMEDIO DE DETERMINACIONES. 6.

TABLA No. 1.

TABLAS DE POTENCIALES DE OXIDACION (14) (19).

<u>ELECTRODO</u>	<u>REACCIÓN</u>	<u>E<sup>0</sup> VOLTIOS (E.N.H.)</u>
LI, LI <sup>+</sup>	LI = LI <sup>+</sup> + E <sup>-</sup>	+ 3.045
K, K <sup>+</sup>	K = K <sup>+</sup> + E <sup>-</sup>	+ 2.925
BA, BA <sup>++</sup>	BA = BA <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 2.90
SR, SR <sup>++</sup>	SR = SR <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 2.89
CA, CA <sup>++</sup>	CA = CA <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 2.87
NA, NA <sup>+</sup>	NA = NA <sup>+</sup> + E <sup>-</sup>	+ 2.714
CE, CE <sup>+3</sup>	CE = CE <sup>+3</sup> + 3E <sup>-</sup>	+ 2.48
MG, MG <sup>++</sup>	MG = MG <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 2.37
AL, AlF <sup>3-</sup>	Al = 6F <sup>-</sup> = AlF <sup>3-</sup> + 3E <sup>-</sup>	+ 2.07
U, U <sup>3+6</sup>	U = U <sup>3+</sup> + 3E <sup>-6</sup>	+ 1.80
Al, Al <sup>3+</sup>	Al = Al <sup>3+</sup> + 3E <sup>-</sup>	+ 1.66
MN, MN <sup>++</sup>	MN = MN <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 1.18
ZN, ZN <sup>++</sup>	ZN = ZN <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 0.763
CR, CR <sup>3+</sup>	CR = CR <sup>3+</sup> + 3E <sup>-</sup>	+ 0.74
PT, U <sup>3+</sup> , U <sup>4+</sup>	U <sup>3+</sup> = U <sup>4+</sup> + E <sup>-</sup>	+ 0.61
FE, FE <sup>++</sup>	FE = FE <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 0.440
PT, CR <sup>++</sup> , CR <sup>3+</sup>	CR <sup>++</sup> = CR <sup>3+</sup> + E <sup>-</sup>	+ 0.41
CD, CD <sup>++</sup>	CD = CD <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 0.403
TI, TI <sup>+</sup>	TI = TI <sup>+</sup> + E <sup>-</sup>	+ 0.336
Co, Co <sup>++</sup>	Co = Co <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 0.277
NI, NI <sup>++</sup>	NI = NI <sup>++</sup> + 2E <sup>-</sup>	+ 0.250
Mo, Mo <sup>3+</sup>	Mo = Mo <sup>3+</sup> + 3E <sup>-</sup>	+ 0.2

Mg, Mg	$Mg = Mg^{2+} + 2E^-$	+ 2.37
Al, $AlF^{3-}$	$Al = 6F^- = AlF^{3-} + 3E^-$	+ 2.07
U, $U^{3+6}$	$U = U^{3+} + 3E^{-6}$	+ 1.80
Al, $Al^{3+}$	$Al = Al^{3+} + 3E^-$	+ 1.66
Mn, $Mn^{++}$	$Mn = Mn^{++} + 2E^-$	+ 1.18
Zn, $Zn^{++}$	$Zn = Zn^{++} + 2E^-$	+ 0.763
Cr, $Cr^{3+}$	$Cr = Cr^{3+} + 3E^-$	+ 0.74
Pt, $U^{3+}$ , $U^{4+}$	$U^{3+} = U^{4+} + E^-$	+ 0.61
Fe, $Fe^{++}$	$Fe = Fe^{++} + 2E^-$	+ 0.440
Pt, $Cr^{++}$ , $Cr^{3+}$	$Cr^{++} = Cr^{3+} + E^-$	+ 0.41
Cd, $Cd^{++}$	$Cd = Cd^{++} + 2E^-$	+ 0.403
Tl, $Tl^+$	$Tl = Tl^+ + E^-$	+ 0.336
Co, $Co^{++}$	$Co = Co^{++} + 2E^-$	+ 0.277
Ni, $Ni^{++}$	$Ni = Ni^{++} + 2E^-$	+ 0.250
Mo, $Mo^{3+}$	$Mo = Mo^{3+} + 3E^-$	+ 0.2
Ag, AgI	$Ag + I^- = AgI + E^-$	+ 0.151
Sn, $Sn^{++}$	$Sn = Sn^{++} + 2E^-$	+ 0.136
Pb, $Pb^{++}$	$Pb = Pb^{++} + 2E^-$	+ 0.126
Hg, $HgI^{--}$	$Hg + 4I^- = HgI^{--} + 2E^-$	+ 0.04
$H_2$ , $H^{+4}$	$H_2 = 2H^+ + 2E^{-4}$	0.000
Ag, AgBr	$Ag + Br^- = AgBr + E^-$	- 0.095

\*E.N.H. (ELECTRODO NORMAL DE HIDRÓGENO).

<u>ELECTRODO</u>	<u>REACCIÓN</u>	<u>E° VOLTIOS (E.N.H.)</u>
PT, SN, $Sn^{++}$ , $Sn^{4+}$	$Sn^{++} = Sn^{4+} + 2E^{-}$	- 0.15
PT, $Cu^{+}$ , $Cu^{++}$	$Cu^{+} = Cu^{++} + E^{-}$	- 0.153
Hg, $HgBR_4^{-}$	$Hg + 4BR^{-} = HgBR_4^{-} + 2E^{-}$	- 0.21
Ag, AgCl	$Ag + Cl^{-} = AgCl + E^{-}$	- 0.222
Cu, $Cu^{++}$	$Cu = Cu^{++} + 2E^{-}$	- 0.347
PT, $Fe(CN)_6^{4-}$ , $Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + E^{-}$	- 0.36
Ag, $Ag_2CrO_4$	$2Ag + CrO_4^{--} = Ag_2CrO_4 + 2E^{-}$	- 0.446
Cu, $Cu^{+}$	$Cu = Cu^{+} + E^{-}$	- 0.521
$I^{-}$ , $I_2$	$2I^{-} = I_2 + 2E^{-}$	- 0.536
Ag, $AgC_2H_3O_2$	$Ag + C_2H_3O_2^{-} = AgC_2H_3O_2 + E^{-}$	- 0.643
Ag, $Ag_2SO_4$	$2Ag + SO_4 = Ag_2SO_4 + 2E^{-}$	- 0.653
PT, $Fe^{++}$ , $Fe^{3+}$	$Fe^{++} = Fe^{3+} + E^{-}$	- 0.771
Hg, $Hg_2^{++}$	$2Hg = Hg_2^{++} + 2E^{-}$	- 0.789
Ag, Ag	$Ag = Ag^{+} + E^{-}$	- 0.799
PT, $Hg_2^{++}$ , $Hg^{++}$	$Hg_2^{++} = 2Hg^{++} + 2E^{-}$	- 0.920
$BR^{-}$ , $BR_2$	$2BR^{-} + BR_2 (LIQ.) + 2E^{-}$	- 1.065
$H_2O$ , $O_2$	$2H_2O = O_2 + 4H^{+} + 4E^{-}$	- 1.229
PT, $Tl^{+}$ , $Tl^{3+}$	$Tl^{+} = Tl^{3+} + 2E^{-}$	- 1.25
$Cl^{-}$ , $Cl_2$	$2Cl^{-} = Cl_2 + 2E^{-}$	- 1.360
PT, $Ce^{3+}$ , $Ce^{4+}$	$Ce^{3+} = Ce^{4+} + E^{-}$	- 1.61
PT, $Co^{++}$ , $Co^{3+}$	$Co^{++} = Co^{3+} + E^{-}$	- 1.82
F, $F_2$	$2F^{-} = F_2 + 2E^{-}$	- 1.65

PT, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$	- 0.36
Ag, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^-$	- 0.446
Cu, $\text{Cu}^+$	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	- 0.521
$\text{I}^-$ , $\text{I}_2$	$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	- 0.536
Ag, $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- = \text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{e}^-$	- 0.643
Ag, $\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^-$	- 0.653
PT, $\text{Fe}^{++}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	- 0.771
Hg, $\text{Hg}_2^{++}$	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}^-$	- 0.789
Ag, Ag	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	- 0.799
PT, $\text{Hg}_2^{++}$ , $\text{Hg}^{++}$	$\text{Hg}_2^{++} = 2\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^-$	- 0.920
$\text{Br}^-$ , $\text{Br}_2$	$2\text{Br}^- + \text{Br}_2 (\text{LIQ.}) + 2\text{e}^-$	- 1.065
$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	- 1.229
PT, $\text{Ti}^+$ , $\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ti}^+ = \text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^-$	- 1.25
$\text{Cl}^-$ , $\text{Cl}_2$	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	- 1.360
PT, $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Ce}^{4+}$	$\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	- 1.61
PT, $\text{Co}^{++}$ , $\text{Co}^{3+}$	$\text{Co}^{++} = \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$	- 1.82
F, $\text{F}_2$	$2\text{F}^- = \text{F}_2 + 2\text{e}^-$	- 1.65

LATIMER, W. M., "OXIDATION POTENTIALS", 2A. ED. PRENTICE HALL, INC. NUEVA YORK, 1952.

\*E.N.H. (ELECTRODO NORMAL DE HIDRÓGENO).



$$E_{Zn}^0 = -0.76 \text{ (TABLA No. 1)}$$

$$E_c = -0.76 - \frac{0.0591}{2} \text{ LOG } 1$$

$$E_c = -0.76 \text{ VOLTIOS}$$

PARA EL POTENCIAL ANÓDICO:

$$E_A = E_{Br}^0 - \frac{0.0591}{1} \text{ LOG } 2$$

$$E_{Br_2}^0 = 1.065 \text{ (TABLA No. 1)}$$

$$E_A = 1.065 - \frac{0.0591}{1} \text{ LOG } 2$$

$$E_A = 1.05 \text{ VOLTS.}$$

$$\text{COMO } E_D = E_c = E_A$$

$$E_D = -0.76 - 1.05 = -1.81 \text{ VOLTS.}$$

1.81 VOLTS. ES EL VALOR DEL VOLTAJE QUE DEBE APLICARSE PARA QUE A PARTIR DEL BROMURO DE CINCO SE DEPOSITE CINCO Y SE LIBERE BROMO.

EN LAS REACCIONES EN LAS QUE HAY DESPRENDIMIENTO DE OXÍGENO, ÉSTE DEPENDE GENERALMENTE DEL PH DE LA SOLUCIÓN; EL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN ESTÁ DADO POR LA SIGUIENTE ECUACIÓN:

$$E = E_O^0 - \frac{0.0591}{2} \text{ LOG } [H^+]$$

SI LA ACTIVIDAD DE LA SOLUCIÓN ES UNITARIA CON RESPECTO A LOS IONES HIDRÓGENO EL POTENCIAL ANÓDICO DEL OXÍGENO ES 1.23 VOLTS.

EN LA PRÁCTICA, EL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN VARÍA DEBIDO A DIFERENTES FACTORES Y ES NECESARIO APLICAR SIEMPRE UN VOLTAJE MAYOR QUE EL TEÓRICO.

EL PRINCIPAL FACTOR QUE MODIFICA EL VALOR

DE ESE POTENCIAL ES LA POLARIZACIÓN QUE TRAE COMO CONSECUENCIA QUE SE REQUIERA UN SOBREVOLTAJE.

SE LLAMA POLARIZACIÓN AL CAMBIO DE POTENCIAL DEBIDO A LOS EFECTOS DE LA ELECTRÓLISIS PRODUCIDA POR EL FLUJO DE CORRIENTE ENTRE DOS ELECTRODOS, FLUJO QUE CAMBIA LA NATURALEZA DE LA SUPERFICIE DE ÉSTOS.

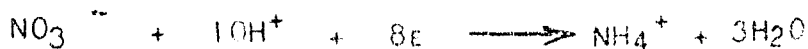
SI LA POLARIZACIÓN PASA DE CIERTO LÍMITE DA ORIGEN A PROCESOS COMPLEJOS INDIVIDUALES EN EL ELECTRODO POR LO CUAL DEBE EVITARSE; ESTO SE CONSIGUE POR UN SENCILLO AJUSTE DE LAS CONDICIONES DE VOLTAJE SI LA POLARIZACIÓN ES PEQUEÑA; PUES SI ASÍ NO SE LOGRA SE DEBE USAR UN DEPOLARIZADOR.

POR EJEMPLO EN LA DEPOSITACIÓN DE COBRE EN MEDIO ÁCIDO EL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO PRODUCE DEPÓSITOS ÁSPEROS; LA ADICIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO QUE ELIMINA EL HIDRÓGENO, ACTÚA COMO DEPOLARIZANTE.

LAS REACCIONES EN EL CÁTODO SON:



EL POTENCIAL DE REDUCCIÓN DEL IÓN NITRATO ES MÁS BAJO QUE EL DEL IÓN HIDRÓGENO, POR CONSIGUIENTE OCURRE LA REACCIÓN SIGUIENTE, EVITÁNDOSE EL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO.



PARA VENCER LA POLARIZACIÓN SE REQUIERE UN AUMENTO EN EL VOLTAJE, EN CONSIDERACIÓN A ESTE SOBREVOLTAJE EL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN ES:

$$E_0 = (E_c + E_s) - (E_a + E_s)$$

Es = SOBREVOLTAJE CATÓDICO Y ANÓDICO

TANTO EN EL CÁTODO COMO EN EL ÁNODO EL SOBREVOLTAJE DEPENDE DE:

1. LA NATURALEZA Y ESTADO FÍSICO DEL METAL EMPLEADO EN LOS ELECTRODOS.
2. EL ESTADO FÍSICO Y LA NATURALEZA DE LA SUSTANCIA DEPOSITADA; SI SE TRATA DE UN METAL EL SOBREVOLTAJE ES MUY PEQUEÑO Y ES MAYOR CUANDO SE TRATA DE UN GAS.
3. LA DENSIDAD DE LA CORRIENTE; SI ES MUY ALTA, EL SOBREVOLTAJE AUMENTA MUY RÁPIDAMENTE.
4. AL EFECTUARSE LA ELECTRÓLISIS SE MODIFICA LA CONCENTRACIÓN ALREDEDOR DE LOS ELECTRODOS YA QUE SE DEPOSITA UN METAL O SE DESPRENDE UN GAS; AL HABER UN GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN EL SOBREVOLTAJE SE ELEVA.

### SEPARACIÓN ELECTROLÍTICA DE METALES.

CUANDO SE DEPOSITA ELECTROLÍTICAMENTE UN METAL SE DEBEN CONSIDERAR TODOS LOS METALES QUE LO ACOMPAÑEN EN LA SOLUCIÓN PARA PREVENIR LA DEPOSITACIÓN SIMULTÁNEA DE ESTOS.

EN GENERAL, LAS CONDICIONES PARA LOGRAR UNA SEPARACIÓN SATISFACTORIA DE UN IÓN METÁLICO PUEDEN RESUMIRSE COMO SIGUE:

UN CATION UNIVALENTE PUEDE SEPARARSE CUANTITATIVAMENTE DE OTROS SI SU POTENCIAL DE DEPOSITACIÓN LO SOBREPASA EN 0.35 VOLTS. EN EL CASO DE UN METAL DIVALENTE LA DIFERENCIA REQUERIR-

DA ES SÓLO DE 0.2 VOLTS.

LOS METALES NO DEBEN FORMAR UNA MEZCLA EXÓTÉRICA YA QUE EN TAL CASO SE REDUCE SU POTENCIAL DE OXIDACIÓN. ALGUNOS METALES FORMAN FÁCILMENTE AMALGAMAS, LO CUAL FACILITA SU SEPARACIÓN SI SE USA CÁTODO DE MERCURIO. SE PUEDEN MODIFICAR LAS CONDICIONES DE SEPARACIÓN, POR EJEMPLO ALGUNOS METALES COMO EL PLOMO, MANGANESO Y COBALTO, SE PUEDEN SEPARAR COMO ÓXIDOS SUPERIORES EN EL ÁNODO.

ESTOS CONCEPTOS PUEDEN SER MÁS CLAROS CON UN EJEMPLO:

SI SE TIENE UNA SOLUCIÓN 0.01 M CON RELACIÓN A IONES PLATA Y 1 M CON RESPECTO A IONES COBRE EN UNA SOLUCIÓN DE AMBOS CATIONES COMO NITRATOS, DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN DE NERNST EL POTENCIAL CATÓDICO AL QUE SE DEPOSITARÍAN LOS IONES PLATA SERÍA:

$$E = E^{\circ} - 0.0591 \log [Ag^{+}]$$

$$E = -0.800 - 0.059 \log 10^{-2}$$

$$E = -0.682 \text{ VOLTS.}$$

CUANDO LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES PLATA SE HA REDUCIDO HASTA UN VALOR INSIGNIFICANTE, ( $10^{-7}$  M) EL POTENCIAL DE ELECTRODO.

$$E = -0.800 - 0.591 \log 10^{-7}$$

$$E = -0.386 \text{ VOLTS.}$$

ES AÚN MAYOR QUE EL DEL COBRE ( $E = -0.345$  VOLTS.) LO CUAL SIGNIFICA QUE LOS IONES COBRE AÚN NO SERÍAN DESCARGADOS A ESTE VOLTAJE.

UNA SEPARACIÓN ELECTROLÍTICA MUY FÁCIL SERÍA LA SEPARACIÓN DE COBRE Y NÍQUEL YA QUE AMBOS METALES SE ENCUENTRAN MUY ALEJADOS EN LA TABLA DE POTENCIALES Y ENTRE ELLOS EL HIDRÓGENO OCUPA UNA POSICIÓN INTERMEDIA.

EN LA PRÁCTICA ES MUY ÚTIL UNA GRÁFICA DE LOS POTENCIALES DE ÓXIDO - REDUCCIÓN CONTRA LAS CONCENTRACIONES MOLARES. (FIGURA No. 3).

### ELECTRO DEPOSITACIÓN A POTENCIAL CATÓDICO LIMITADO.

SE HA MENCIONADO QUE CUANDO LOS METALES ESTÁN ALEJADOS EN SU POTENCIAL DE ÓXIDO - REDUCCIÓN EN 0.35 VOLTS. PARA LOS MONOVALENTES Y 0.2 VOLTS. PARA LOS DIVALENTES, ES POSIBLE SU SEPARACIÓN, PERO CUANDO TIENEN POTENCIALES DE VALOR MUY CERCANO SU SEPARACIÓN ES DIFÍCIL SE EMPLEA EL MÉTODO USUAL DE CORRIENTE CONSTANTE, PERO PUEDE EFECTUARSE SI SE APLICA EL DE POTENCIAL CATÓDICO LIMITADO (18). PARA ELLO SE INSERTA UNA CELDA DE REFERENCIA, SEA DE HIDRÓGENO O DE CALOMEL, CUYOS POTENCIALES DENTRO DE LA SOLUCIÓN SE CONOCEN Y SE MIDE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ ENTRE EL CÁTODO Y LA CELDA DE REFERENCIA. (FIG. NÚM. 4).

<sup>+</sup> EN EL MÉTODO DE CORRIENTE CONSTANTE SE EMPLEAN UN POTENCIAL DADO Y UNA CORRIENTE MODERADA; LA ELECTRÓLISIS SE LLEVA A CABO, SÓLO CON AJUSTES OCASIONALES DE LA CORRIENTE HASTA QUE LA DEPOSITACIÓN SEA COMPLETA.

FIG. Nº 3

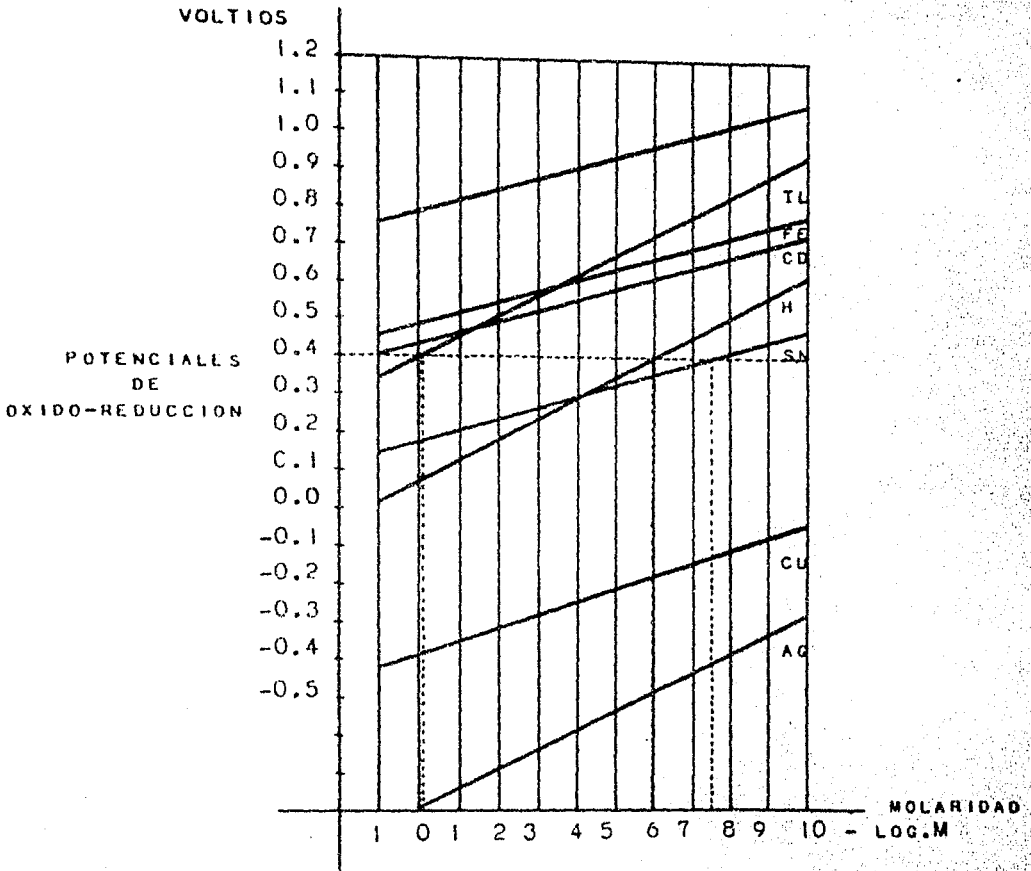
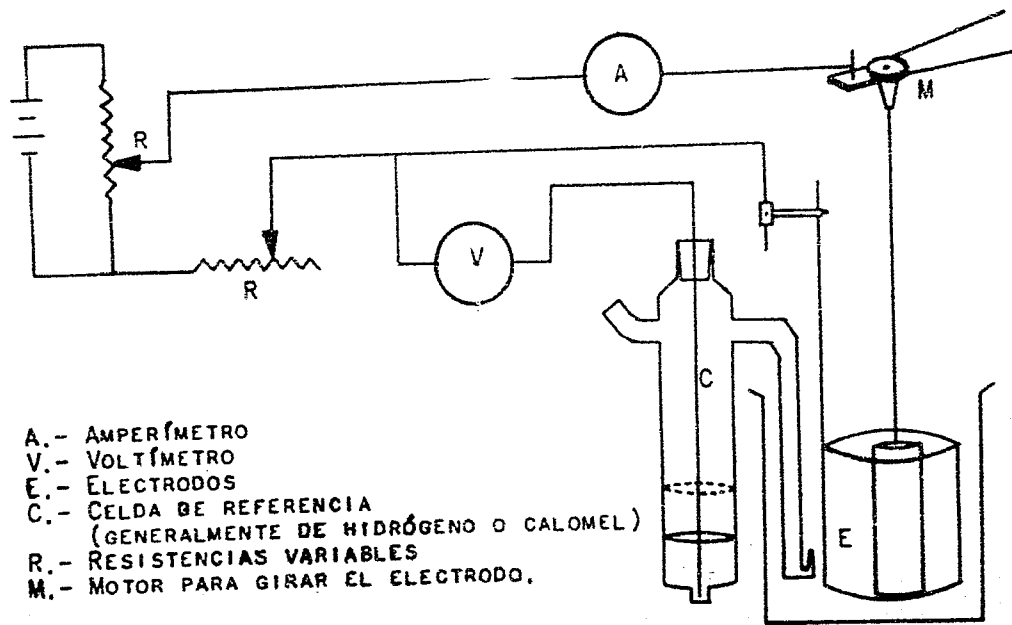


FIG.- Nº 3. GRÁFICA DE DIFERENTES METALES CONSIDERANDO EN LAS ORDENADAS LOS POTENCIALES DE ELECTRODO Y EN LA ABCISA LAS CONCENTRACIONES DE LOS METALES.

FIG. N<sup>o</sup>. 4

CIRCUITO DEL POTENCIAL CATODICO LIMITADO



III.- PARTE EXPERIMENTAL.



A.- ELECTRODEPOSITACION DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NIQUEL.

I.- GENERALIDADES.

### CONSIDERACIONES GENERALES.

LA POSICIÓN DE ESTOS METALES EN LA CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS, SUGIERE SU COMPORTAMIENTO AL SOMETER A ELECTRÓLISIS LA SOLUCIÓN DE SUS SALES.

DUBPERNELL (1) FUE QUIEN PRIMERO SUGIRIÓ LA POSIBILIDAD DE PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE UN METAL, AL ELECTRODEPOSITARLO DADA SU POSICIÓN EN LA TABLA PERIÓDICA, AL MENOS EN TÉRMINOS GENERALES.

EN LA TABLA No. 2 APARECEN, DENTRO DE UNA LÍNEA GRUESA, LOS METALES QUE PUEDEN SER DEPOSITADOS EN ESTADO MUY PURO.

EN LA TABLA PERIÓDICA CORTA APARECEN LOS GRUPOS DIVIDIDOS EN DOS SUBGRUPOS: A Y B; LOS METALES QUE APARECEN EN EL SUBGRUPO A SE CONSIDERAN LOS MENOS NOBLES, SU POTENCIAL DE REDUCCIÓN SE ENCUENTRA MÁS ALTO QUE EL DEL HIDRÓGENO, CON SIGNO POSITIVO EL DE OXIDACIÓN Y NEGATIVO EL DE REDUCCIÓN, SU DEPOSITACIÓN ES BASTANTE DIFÍCIL DE SOLUCIONES ACUOSAS YA QUE PRIMERO SE DESPRENDE EL HIDRÓGENO Y SE PRODUCEN DEPÓSITOS ÁSPEROS.

LOS METALES DEL SUBGRUPO B SON MÁS NOBLES QUE EL HIDRÓGENO Y SON ELECTRODEPOSITADOS CON RELATIVA FACILIDAD.

EN EL GRUPO VIII SE ENCUENTRAN LOS METALES QUE SE DENOMINAN "DE TRANSICIÓN" ENTRE LOS DE LOS SUBGRUPOS A Y B; ESTOS METALES TIENEN CIERTAS CARACTERÍSTICAS SEMEJANTES A UNOS Y ALGUNOS QUE LOS ASEMEJAN A LOS OTROS; SU POTENCIAL DE ELECTRODOS ES SUPERIOR AL DEL HIDRÓGENO, SU DEPOSITACIÓN ES FÁCIL, AUNQUE NO TANTO COMO LA DE LOS METALES DEL SUBGRUPO B.

LOS METALES OBJETO DE NUESTRO ESTUDIO SE ENCUENTRAN: EL MANGANESO EN EL GRUPO VII SUBGRUPO A Y EL FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL EN EL GRUPO VIII. ESTOS TRES ÚLTIMOS METALES SON MUY SEMEJANTES EN SUS PROPIEDADES, SU DEPOSITACIÓN SE EFECTÚA EN CONDICIONES MUY PARECIDAS; LOS TRES SON ELECTRODEPOSITADOS A UN POTENCIAL MÁS NEGATIVO QUE EL QUE LES CORRESPONDE, POR UN FENÓMENO DE POLARIZACIÓN QUÍMICA.

SE PUEDE AFIRMAR QUE LA DEPOSITACIÓN DE LOS CUATRO METALES ESTUDIADOS NO SE EFECTUARÁ EN MEDIOS ACUOSOS MUY ÁCIDOS Y EN CONDICIONES MUY SIMILARES PARA EL FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL.

### SELECCIÓN DE LAS SALES PARA DEPOSITACIÓN.

EL MANGANESO ACTÚA CON VALENCIAS DE +2 A +7, EL FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL CON VALENCIAS DE +2 Y +3. LOS COMPUESTOS EN LOS QUE EL MANGANESO, COBALTO Y NÍQUEL ACTÚAN COMO DIVALENTES Y EL FIERRO COMO TRIVALENTE SON LAS MÁS ESTABLES; A PESAR DE ESTO ÚLTIMO ES COMÚN USAR SALES FÉRROSAS DADO QUE LAS FÉRRICAS TIENDEN A HIDROLIZARSE CON GRAN FACILIDAD Y PRECIPITAN EL HIDRÓXIDO FÉRRICO, INSOLUBLE, A MENOS QUE LA REACCIÓN DEL MEDIO SEA MARCADAMENTE ÁCIDA.

TABLA N° 2

	1	11	111	1V	V	VI	V11	V111			1	11	111	1V	V	V1
(H)																
LI	BE												B	C	(N)	(C)
NA	MG												AL	SI	P	S
K	CA	SC	TI	V	CR	MN	FE	CO	NI	CU	ZN	BA	GE	AS	SE	
RB	SR	YT	ZR	CB	MO	TE	RU	RH	PD	AG	CD	IN	SN	SB	TE	
CS	BA	LA	HF	TA	W	RE	OS	IR	PT	AU	HG	TL	PB	BI	PO	
FA	RA	AC	TH	PA	U	PU	AM	CM								

TABLA N° 2.- SISTEMA PERIÓDICO DE LOS ELEMENTOS. TODOS LOS METALES CERRADOS POR LA LÍNEA GRUESA HAN SIDO OBTENIDOS EN EL ESTADO PURO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS, AQUELLOS ENCERRADOS EN LÍNEAS PUNTEADAS SON BASTANTE DIFÍCILES DE OBTENERSE, LOS ENCERRADOS EN CÍRCULOS SON NO METALES QUE PUEDEN OBTENERSE POR ELECTRÓLISIS DESDE SOLUCIONES ACUOSAS.

TABLA N° 2

V V1 V11 V111 1 11 111 1V V V1 V11 O

														HE
									B	C	(N)	(C)	(F)	NE
									AL	SI	P	S	(CL)	A
V	CR	MN	FE	CO	NI	CU	ZN	BA	GE	AS	SE	(BR)	KR	
CB	MO	TE	RU	RH	PD	AG	CD	IN	SN	SB	TE	(I)	XE	
TA	W	RE	OS	IR	PT	AU	HG	TL	PB	BI	PO	AT	RN	
PA	U	PU	AM	CM										

EMA PERIÓDICO DE LOS ELEMENTOS. TODOS LOS METALES CERRADOS DENTRO DE LÍNEA GRUESA HAN SIDO OBTENIDOS EN EL ESTADO PURO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS, AQUELLOS ENCERRADOS EN LÍNEAS PUNTEADAS SON BASTANTE DIFÍCILES DE OBTENERSE. LOS ENCERRADOS EN CÍRCULOS SON NO METALES QUE PUEDEN SER LIBERADOS POR ELECTROLISIS DESDE SOLUCIONES ACUOSAS.

PARA SELECCIONAR LOS ANIONES POR USAR EN ESTE TRABAJO SE CONSIDERARON LOS SIGUIENTES FACTORES:

LOS CLORUROS: POR DESCOMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA LIBERAN IONES CLORURO, QUE DISUELVEN LENTAMENTE EL ÁNODO DE PLATINO POR FORMACIÓN DE ÁCIDO CLOROPLATÍNICO.

LOS NITRATOS SON FÁCILMENTE REDUCIDOS A AMÓNICO QUE PUEDE INTERFERIR EN ALGUNOS DEPÓSITOS, POR LO CUAL SON POCO USADOS EN BAÑOS ELECTROLÍTICOS.

LOS SULFATOS SON LOS MÁS USADOS POR SU ELEVADA SOLUBILIDAD, SU BUENA CONDUCTIBILIDAD ELÉCTRICA Y SU ALTO GRADO DE DISMINUCIÓN QUE PRODUCE UNA ELEVADA CONCENTRACIÓN DE IONES; POR ESTAS RAZONES SE SELECCIONAN LOS SULFATOS DE LOS METALES EN CUESTIÓN EN SU ESTADO DIVALENTE.

LAS SALES EMPLEADAS FUERON PUES:

$MnSO_4 \cdot H_2O$ ,  $Fe NH_4SO_4 \cdot 6 H_2O$ ,  $Co SO_4 \cdot 7 H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$ .

### FACTORES QUE DETERMINAN EL CARÁCTER DEL DEPÓSITO.

EN LA ELECTRODEPOSITACIÓN GENERALMENTE SE DEBE OBTENER ÉSTE CON CIERTAS CARACTERÍSTICAS:

BRILLANTEZ, DUREZA, LISURA, ETC. TALES CARACTERÍSTICAS INFLUYEN EN LOS RESULTADOS CUANTITATIVOS DEL PROCESO, YA QUE SI EL DEPÓSITO ES COHERENTE Y DURO PUEDE LAVARSE FÁCILMENTE SIN PÉRDIDAS, PERO SI ES SUAVE Y ESPONJOSO SE PUEDEN DESPRENDER PARTÍCULAS.

LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DEPÓSITO

SON:

### 1.- CONCENTRACIÓN DEL CATION.

CUANDO SE DESEAN DEPÓSITOS ADHERENTES, CARACTERIZADOS POR ESTAR FORMADOS POR PARTÍCULAS MUY PEQUEÑAS, SE REQUIERE UNA BAJA CONCENTRACIÓN DEL IÓN METÁLICO PARA QUE LA DEPOSITACIÓN SEA MUY LENTA.

LA CONCENTRACIÓN DEL METAL PUEDE REDUCIRSE MEDIANTE LOS SIGUIENTES MÉTODOS:

A.- USO DE UNA SOLUCIÓN DILUIDA. ESTO REDUCE EL NÚMERO DE IONES DEL ELECTROLITO, PERO DESPUÉS DEL PASO DE LA CORRIENTE HABRÁ UN RÁPIDO EMPOBRECIMIENTO DE LOS IONES, EN ESPECIAL EN LA CERCANÍA DEL ELECTRODO Y COMO CONSECUENCIA SE OBTENDRÁ UN DEPÓSITO ESPONJOSO POCO ADHERENTE AL ELECTRODO.

B.- USO DE UN IÓN COMÚN. ESTO SE LLAMA ACCIÓN DEPOLARIZANTE. AL ADICIONAR UN ELECTROLITO CON UN IÓN COMÚN, DE ACUERDO CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY DE ACCIÓN DE MASAS, DISMINUYE LA DISOCIACIÓN Y POR CONSIGUIENTE LA CONCENTRACIÓN IÓNICA.

C.- USO DE UNA SAL COMPLEJA. ESTE ES EL MÉTODO MÁS EFECTIVO. POR EJEMPLO SI SE TIENE UNA SAL COMPLEJA DE CINC LA DISOCIACIÓN SE HACE EN DOS FASES:



EN LA PRIMERA ECUACIÓN NO HAY FORMACIÓN DE IONES CINC, EN LA SEGUNDA ES CON LA QUE HAY UNA BAJA LIBERACIÓN, PERO A MEDIDA QUE DESAPARECEN

POR DEPOSITACIÓN DE CINC METÁLICO, SON NUEVAMENTE FORMADOS A EXPENSAS DEL UNIÓN COMPLEJO; ESTO DA LAS CONDICIONES ADECUADAS PARA TENER SIEMPRE UNA BAJA CONCENTRACIÓN, PERO SIN LLEGAR AL AGOTAMIENTO EN LAS CERCANÍAS DEL CÁTODO.

## 2.- DENSIDAD DE LA CORRIENTE.

AL AUMENTAR LA DENSIDAD DE LA CORRIENTE HASTA UN VALOR CRÍTICO SE OBTIENE UNA DISMINUCIÓN EN EL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DEPOSITADAS. PARA FINES ANALÍTICOS LA DENSIDAD DE CORRIENTE MÁS SATISFACTORIA ES DE 0.005 A 0.05 AMPERES/CM<sup>2</sup>.

## 3.- AGITACIÓN.

LA AGITACIÓN DE LA SOLUCIÓN QUE SE ELECTROLIZA REDUCE EL TIEMPO REQUERIDO PARA LA DEPOSITACIÓN; ADEMÁS, DE ACUERDO CON LA RAPIDEZ DE AGITACIÓN VARIAN LAS CARACTERÍSTICAS DEL DEPÓSITO. SE ADMITE UNA VELOCIDAD DE 300 A 1000 R.P.M. EN EL AGITADOR, PERO GENERALMENTE SE EMPLEAN DE 300 A 600 R.P.M. NOSOTROS TRABAJAMOS A 550 R.P.M., PARA LO CUAL SE INSERTÓ UNO DE LOS ELECTRODOS EN UN SOPORTE ROTATORIO.

## 4.- TEMPERATURA.

NO PARECEN SER MUY CRÍTICAS LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA AUNQUE PARECE QUE SI SE TRABAJA ENTRE 60 Y 90° SE OBTIENEN DEPÓSITOS CON BUENAS PROPIEDADES FÍSICAS.

## CONSTITUYENTES DEL BAÑO ELECTROLÍTICO.

SON VARIOS LOS CONSTITUYENTES DE UN BAÑO PARA ELECTRODEPOSITACIÓN.

1.- LA SAL QUE CONTIENE EL ION METÁLICO.

- 2.- SI ESTA SAL NO ES SUFICIENTEMENTE CONDUCTORA SE USA UNA SAL ADICIONAL CUYA FUNCIÓN ES AUMENTAR LA CONDUCTIBILIDAD DEL BAÑO.
- 3.- AGENTES DE ADICIÓN, QUE SE UTILIZAN EN PEQUEÑA CANTIDAD, SON COMÚNMENTE SUSTANCIAS COLOIDALES QUE SE AGREGAN PARA MEJORAR LAS CARACTERÍSTICAS DEL ELECTROLITO A FIN DE OBTENER MEJORES DEPÓSITOS.
- 4.- AMORTIGUADORES SI EL BAÑO DEBE SER OPERADO ENTRE LÍMITES DE ACIDEZ O ALKALINIDAD POCO AMPLIOS.

#### APARATOS PARA LA ELECTRODEPOSITACIÓN.

SE USÓ UN APARATO "EBERBACH" QUE PODÍA CONECTARSE A 115 VOLTS Y 50 CICLOS O A 230 VOLTS Y 50 CICLOS, CON UN CONSUMO MÁXIMO DE 400 VATIOS LA AGITACIÓN DEL CUAL SE EFECTUABA POR MEDIO DE UNO DE LOS ELECTRODOS (GENERALMENTE EL ÁNODO) QUE SE SOMETÍA A UN MOVIMIENTO GIRATORIO A 550 R.P.M. LA CELDA ELECTROLÍTICA CONSTITUIDA POR UN VASO DE PRECIPITADOS EN EL CUAL SE INTRODUCÍAN LOS ELECTRODOS. LA CORRIENTE DE ESTOS SE REGULÓ CON UN REÓSTATO QUE PERMITÍA UN MÁXIMO DE 5 AMPERES PARA LAS CELDAS USADAS SIMULTÁNEAMENTE Y 10 AMPERES CUANDO SÓLO SE USA BA UNA CELDA.

LA POLARIDAD DE LOS ELECTRODOS PODÍA CAMBIARSE A VOLUNTAD.

DADO QUE EL APARATO EBERBACH, EN SU CIRCULO ORIGINAL, NO CUENTA CON LOS INSTRUMENTOS QUE PERMITAN LA EXACTITUD DESEADA EN LAS DETERMINACIONES ELECTROLÍTICAS, SE LE HICIERON LAS SIGUIENTES MODIFICACIONES:



- 1.- PARA REGULAR LA INTENSIDAD, SE ELIMINÓ EL REÓSTATO (2) (FIG. NO. 6) Y SE SUSTITUYÓ POR UN AUTOTRANSFORMADOR.
- 2.- MEDICIÓN DEL VOLTAJE. EL VOLTÍMETRO ORIGINAL TENÍA SENSIBILIDAD DE 0.5 VOLTIOS; LAS LECTURAS DE VOLTAJE SE HICIERON EN EL VOLTÍMETRO "TRIPPLET"(4) QUE PERMITE LECTURAS EN DÉCIMOS DE VOLTIOS.

### ELECTRODOS.

LOS ELECTRODOS USADOS EN ESTE TRABAJO ERAN CILÍNDRICOS CONSTITUIDOS POR UNA TELA DE ALAMBRE DE PLATINO, QUE SON LOS MÁX ADECUADOS POR PERMITIR UNA MEJOR CIRCULACIÓN DEL ELECTROLITO CIRCUNDANTE ENTRE LOS INTERSTICIOS DE LA TELA. LA MALLA DE PLATINO USADA EN LOS ELECTRODOS, ERA No. 32M - 873, 18 MALLAS POR CENTÍMETRO. EL PESO DEL CÁTODO ERA DE 39.8593 G Y EL DEL ÁNODO 21.6723 G AL TERMINAR LA EXPERIMENTACIÓN. SUS DIMENSIONES ERAN: CÁTODO: ALTO - 5.8 CM, DIÁMETRO - 5.1 CM, SUPERFICIE 185.9 CM<sup>2</sup>; ÁNODO; ALTO - 5.8 CM, DIÁMETRO - 2.7 CM, SUPERFICIE 84.8 CM<sup>2</sup>.

### MANIPULACIÓN.

PARA OBTENER DEPÓSITOS ADHERENTES SE REQUIERE QUE LOS ELECTRODOS ESTÉN LIBRES DE GRASA, ESTO SE CONSIGUIÓ POR CALENTAMIENTO AL ROJO EN UNA FLAMA.

TERMINADA LA ELECTRÓLISIS EL DEPÓSITO SE LAVÓ CON ALCOHOL (NO ES RECOMENDABLE LAVARLO POSTERIORMENTE CON ÉTER POR LOS PERÓXIDOS QUE ÉSTE CONTIENE QUE PUEDEN OXIDAR AL METAL, EN CASO QUE SE QUIERA HACERLO, EL ÉTER SE AGITA ANTES CON SOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO) EL

LAVADO SE PUEDE HACER CON ACETONA PURA. UNA VEZ EFECTUADO ESTE LAVADO, EL DEPÓSITO ES SECADO RÁPIDAMENTE EN LA ESTUFA PARA EVITAR EL PELIGRO DE OXIDACIÓN METÁLICA.

## DEPOSITACIÓN DE MANGANESO.

### 2.- DETALLES EXPERIMENTALES.

EN LOS ÚLTIMOS AÑOS SE HA VENIDO INTENSIFICANDO SU ESTUDIO YA QUE HA AUMENTADO SU EMPLEO, COMO COMPONENTE DE LA MAYORÍA DE LOS ACEROS O COMO SUSTITUYENTE DEL CINC; EN ESTE CASO POR SER MÁS DURO Y BRILLANTE.

SE HA OBTENIDO COMO MANGANESO METÁLICO O COMO DIÓXIDO DE MANGANESO EN DIVERSOS TIPOS DE BAÑOS ELECTROLÍTICOS Y CON DIFERENTES ELECTRODOS.

BUNSEN FUE UNO DE LOS PRIMEROS EN OBTENER LO POR ELECTRÓLISIS DE UNA SOLUCIÓN NEUTRA DE CLORURO DE MANGANESO (12). TAMBIÉN SE OBTUVO DE BAÑOS DE SULFATO MANGANOSO (15). RECIENTEMENTE SE SEPARÓ DE UNA SOLUCIÓN DE SULFATO MANGANOSO EN ÁCIDO SULFÚRICO (13).

NOSOTROS LO OBTUVIMOS EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES:

SAL USADA: SULFATO MANGANOSO  $MnSO_4 \cdot 7 H_2O$  EN CONCENTRACIÓN 0.001 M, QUE CORRESPONDE A 169 MG. POR LITRO.

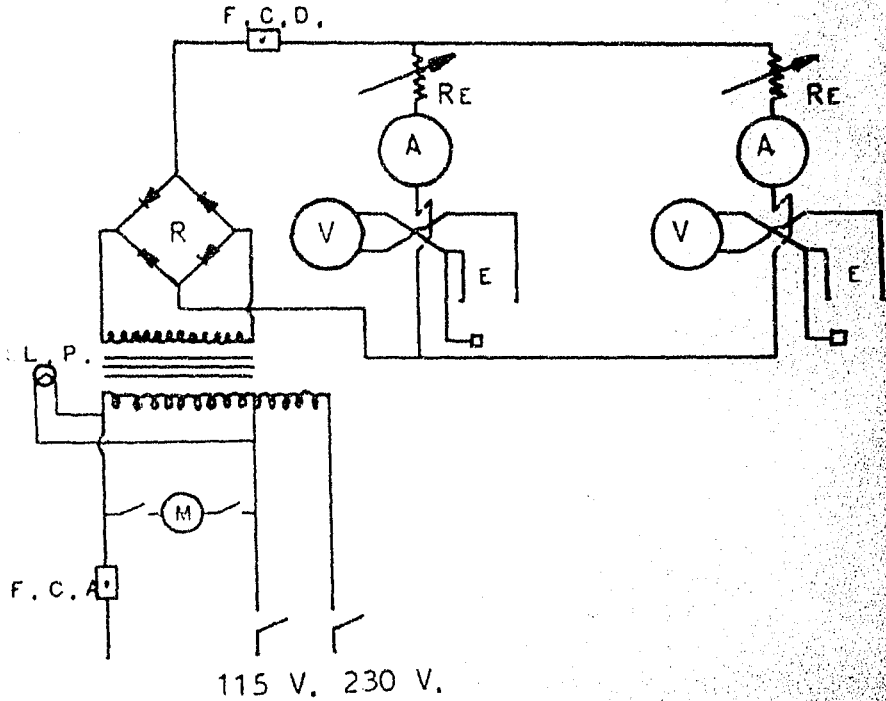
DEPOLARIZADOR: SULFATO DE AMONIO  $(NH_4)_2SO_4$  6 g.

AGENTE DE ADICIÓN: - ÁGAR - ÁGAR = 2 g.

SOLUCIÓN REGULADORA: ÁCIDO BÓRICO M PARA

FIG. N<sup>o</sup>. 5

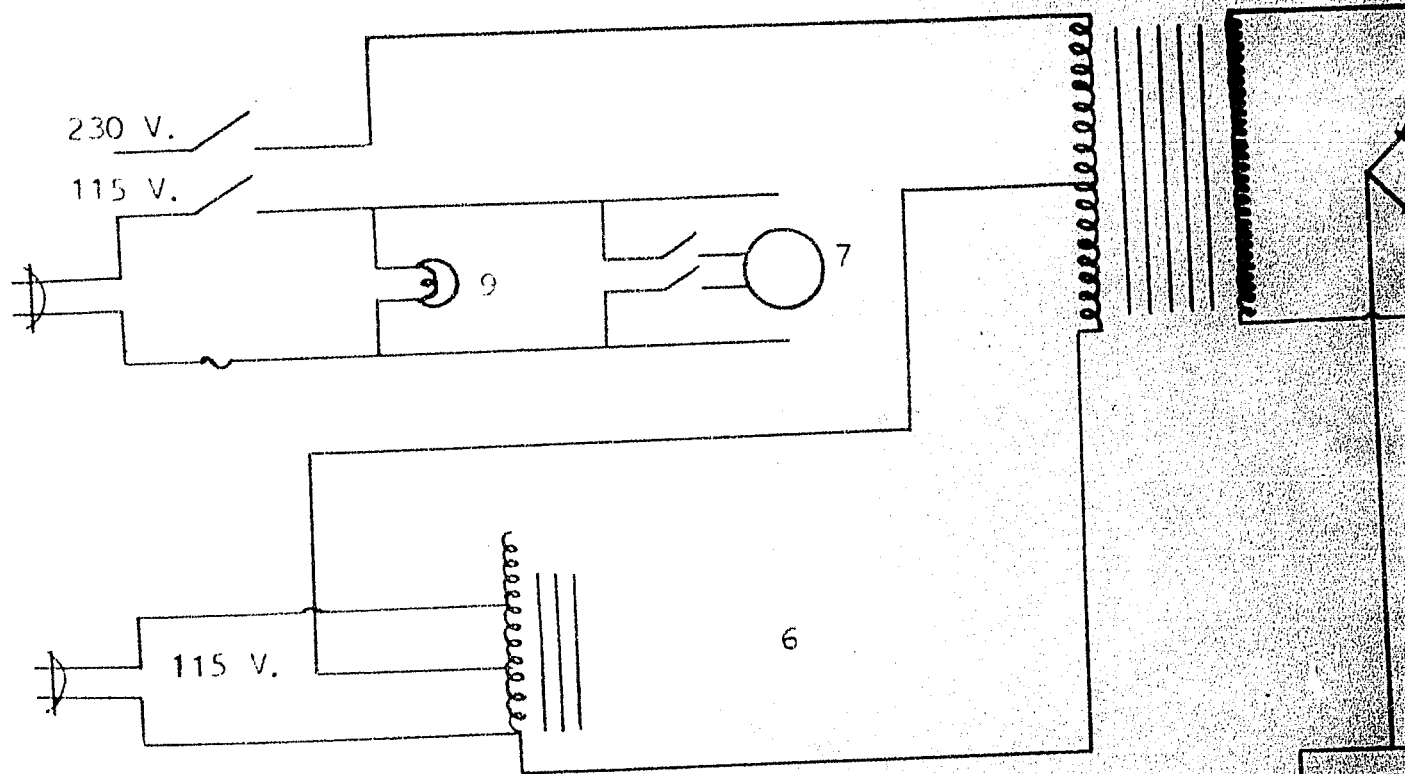
ESQUEMA GENERALIZADO DEL " EBERBACK "



- R. - RECTIFICADOR
- RE. - REÓSTATOS
- V. - VOLTÍMETROS
- A. - AMPERÍMETROS
- E. - ELECTRODOS
- F.C.D. - FUSIBLES DE CORRIENTE DIRECTA.
- F.C.A. - FUSIBLES DE CORRIENTE ALTERNA.
- M. - MOTOR
- L.P. - LUZ PILOTO.

FIG. N° 6

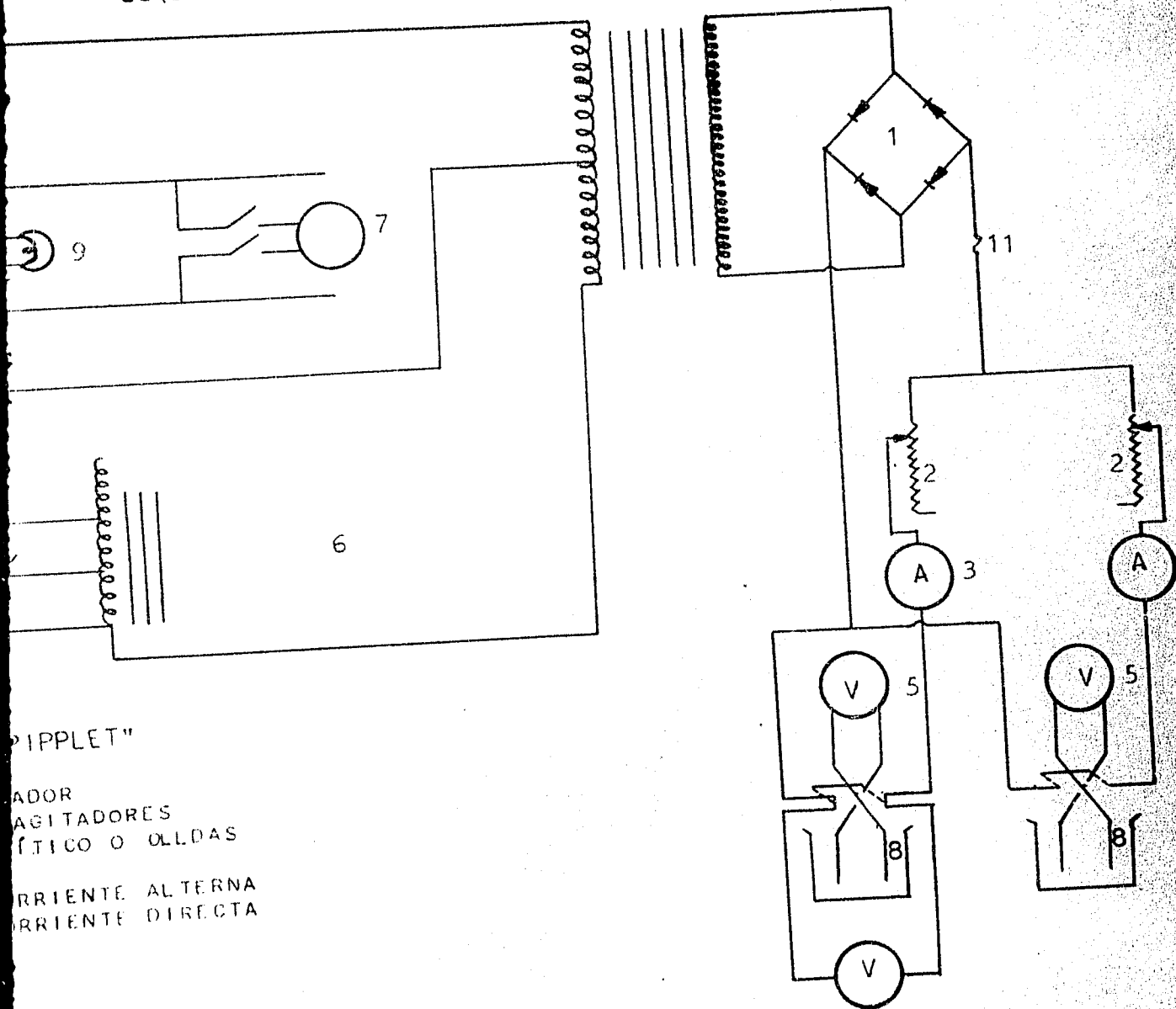
ESQUEMA DEL " EBERBACK " ( CON SUS MODIFICACIONES )



- 1.- RECTIFICADOR
- 2.- RLOSTATOS
- 3.- AMPERIMETROS
- 4.- VOLTIMETRO "TRIPLET"
- 5.- VOLTIMETROS
- 6.- AUTOTRANSFORMADOR
- 7.- MOTOR DE LOS AGITADORES
- 8.- BAÑO ELECTROLITICO O OLLAS
- 9.- LUZ PILOTO
- 10.- FUSIBLE DE CORRIENTE ALTERNA
- 11.- FUSIBLE DE CORRIENTE DIRECTA

FIG. N.º 6

ESQUEMA DEL " EBERBACK " ( CON SUS MODIFICACIONES )



PIPLET"

ADOR  
AGITADORES  
TICO O OLLDAS

RRIENTE AL TERNA  
RRIENTE DIRECTA

MANTENER UN PH DE 7.

POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN REQUERIDO PARA DEPOSITAR 55 MG. DE MANGANESO PURO (CONTENIDO EN 169 MG DE SULFATO MANGANOSO):  $E_D = 2.97$  VOLTS (GRÁFICA 1).

VOLTAJE APLICADO = 3.2 VOLTS

SOBRE VOLTAJE =  $3.2 - 2.97 = 0.23$  VOLTS

INTENSIDAD = 2 AMPERES

DENSIDAD DE CORRIENTE  $D = \frac{I}{S} = \frac{2}{185.9} =$   
.01 AMP/CM<sup>2</sup>.

I = INTENSIDAD

S = SUPERFICIE DEL CÁTODO

TEMPERATURA = 25°C

3.- RESULTADOS OBTENIDOS.

EL MANGANESO OBTENIDO FUE DE COLOR GRIS OPACO, FÁCILMENTE SOLUBLE EN ÁCIDO NÍTRICO DILUIDO; NO DIÓ REACCIÓN DE ALGÚN OTRO METAL. EL ERROR FUE DE 0.1%.

### DEPOSITACIÓN DE FIERRO.

2.- DETALLES EXPERIMENTALES.

PARA LA DEPOSITACIÓN DEL FIERRO ES MUY IMPORTANTE OBSERVAR EL PROCEDIMIENTO DE THOMAS (15). EN LA PRÁCTICA SE USAN EL CLORURO O EL SULFATO FERROSO, YA QUE COMO ANTES SE DIJO, A PESAR DE SER MÁS ESTABLES LAS SALES FÉRRICAS PRESENTAN EL INCONVENIENTE DE PRECIPITAR HIDRÓXIDO FÉRRICO DEBIDO A UNA HIDRÓLISIS. LA ADICIÓN

DE SALES FÉRRICAS A SOLUCIONES DE SALES FERROSAS PRODUCE DEPÓSITOS MÁS BRILLANTES; SE PUEDEN ADICIONAR OTRAS SUSTANCIAS, POR EJEMPLO, CUANDO SE EMPLEA SULFATO DOBLE FERROSO AMÓNICO SE DISMINUYE SU DISOCIACIÓN AL AGREGAR SULFATO DE AMONIO.

SE HAN USADO BAÑOS ELECTROLÍTICOS DE OTRO TIPO, POR EJEMPLO EL DE MCFAYDEN (21).

SE CONSIDERÓ COMO EL MEJOR MÉTODO PARA LA DEPOSITACIÓN DE FIERRO EL QUE ERA EN MEDIO COMPLEJO (16) CON OXALATO DE AMONIO.

USAMOS LAS SIGUIENTES CONDICIONES:

SAL EMPLEADA, SULFATO FERROSO, AMONIO  
FE NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O EN SOLUCIÓN 0.001 M = 392 MG/L.

DEPOLARIZADOR SULFATO DE AMONIO (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
SO<sub>4</sub> 6 G.

AGENTE FORMADOR DE COMPLEJO OXALATO DE AMONIO (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PARA FORMAR EL IÓN COMPLEJO  
FE (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

PH = 8

POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN REQUERIDO PARA DEPOSITAR 55.9 MG. DE FIERRO (CONTENIDO EN 392 MG. DE LA SAL FERROSA USADA) ED = 2.23 VOLTS (GRÁFICA NO. 2).

VOLTAJE APLICADO = 6.00 VOLTS

SOBREVOLTAJE = 3.77 VOLTS

INTENSIDAD = 7 AMPERES

DENSIDAD DE LA CORRIENTE D =  $\frac{1}{3}$  =

$\frac{7}{185.9}$  TEMPERATURA = 25°C

EL SOBREVOLTAJE QUE SE USÓ ES EL QUE USUALMENTE SE REQUIERE CUANDO EL FIERRO SE ENCUENTRA EN FORMA COMPLEJA.

### 3.- RESULTADOS OBTENIDOS.

EL FIERRO SE DEPOSITÓ CUANTITATIVAMENTE DE COLOR GRIS BRILLANTE.

### DEPOSITACIÓN DE COBALTO.

#### 2.- DETALLES EXPERIMENTALES.

EN LA INDUSTRIA SE TRABAJA EN MEDIO ÁCIDO USANDO CLORURO O SULFATO (16), PERO OFRECE MÁS VENTAJAS EN MEDIO AMONIACAL EN EL CUAL SE FORMA UNA SAL COMPLEJA (8).

SE LLEVÓ A CABO DE LA MANERA SIGUIENTE:

SAL USADA: SULFATO COBALTOSO  $\text{Co SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

EN SOLUCIÓN 0.001 M, 281 MG/L.

DEPOLARIZADOR - SULFATO AMÓNICO  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

AGENTE FORMADOR DE COMPLEJO HIDRÓXIDO DE AMONIO PARA FORMAR EL ION  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$ .

PH = 11.

POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN REQUERIDO PARA DEPOSITAR 59 MG. DE COBALTO (281 MG. DE SULFATO DE COBALTO) ED = 2.066 VOLTS (GRÁFICA No. 3).

VOLTAJE APLICADO = 3.00 VOLTS.  
SOBREVOLTAJE = 3.00 - 2.066 = 0.93 VOLTS



INTENSIDAD = 3 AMPERES

DENSIDAD DE LA CORRIENTE  $D = \frac{I}{S} = \frac{3}{185.9} = 0.2 \text{ AMP/CM}^2$ .

TEMPERATURA = 18°C

### 3.- RESULTADOS OBTENIDOS.

EL COBALTO OBTENIDO FUE DE COLOR GRIS BRILANTE. LA PRECISIÓN FUE CON UN ERROR DE 0.01%.

### DEPOSITACIÓN DE NÍQUEL.

#### 2.- DETALLES EXPERIMENTALES.

EL PROCESO ES MUY SIMILAR AL DEL COBALTO, YA QUE AMBOS METALES SON MUY SEMEJANTES EN SUS PROPIEDADES. SE HAN HECHO NUMEROSOS ESTUDIOS AL RESPECTO Y PUEDE LOGRARSE LA DEPOSITACIÓN DEL CINC EN BAÑOS ELECTROLÍTICOS ÁCIDOS, NEUTROS O ALCALINOS. LOS MEJORES DEPÓSITOS SE OBTIENEN EN MEDIO ALCALINO, EN PRESENCIA DE HIDRÓXIDO DE AMONIO QUE FAVORECE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO HEXAMINADO (16). ESTE MÉTODO QUE ES ADEMÁS MUY RÁPIDO FUE EL SEGUIDO EN ESTE TRABAJO.

SE TENÍAN LAS SIGUIENTES CONDICIONES:

SAL USADA: SULFATO NIQUELOSO  $\text{Ni SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  EN SOLUCIÓN 0.001 M (263 MG.)

DEPOLARIZADOR SULFATO AMÓNICO  $(\text{NH}_4)_2 \text{ SO}_4$

AGENTE FORMADOR DE COMPLEJO HIDRÓXIDO DE AMONIO PARA FAVORECER LA FORMACIÓN DEL CATION  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$

PH = 10

POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN REQUERIDO PARA DEPOSITAR 58.7 MG. DE NÍQUEL (CONTENIDO EN 263

MG. DE SULFATO NIQUELOSO ED = 2.04 VOLTS (GRÁFICA No. 4).

VOLTAJE APLICADO = 3.1 VOLTS.

SOBREVOLTAJE = 3.1 - 2.04 = 1.06 VOLTS.

INTENSIDAD = 2.1 AMPERES

DENSIDAD DE LA CORRIENTE D =  $\frac{1}{S} = \frac{2.1}{185.9} =$   
0.01 AMP/CM<sup>2</sup>

TEMPERATURA = 18°C

### 3.- RESULTADOS OBTENIDOS.

EL PRODUCTO OBTENIDO FUE DE COLOR GRIS BRILLANTE, MALEABLE CON UN ERROR DE 0.01%.

LAS GRÁFICAS NOS. 1, 2, 3 Y 4 PARA EL MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL, RESPECTIVAMENTE, SE CONSTRUYEN DE LA SIGUIENTE MANERA:

DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN DE NERNST

ED = EC = EA, DONDE

ED = POTENCIAL DE DEPOSITACIÓN DEL METAL

EC = POTENCIAL CATÓDICO

EA = POTENCIAL ANÓDICO

EC = EC<sup>0</sup> -  $\frac{0.0591}{N}$  LOG M<sup>N</sup>

EL VALOR DE EC<sup>0</sup> SE TOMÓ DE LA TABLA No. 1.

COMO EN LOS PROCESOS EFECTUADOS HUBO EVOLUCIÓN DE OXÍGENO EL POTENCIAL ANÓDICO EA =  
1.7

SE USARON CONCENTRACIONES 1, 0.1, 0.001 0.0001, 0.00001, 0.000001 Y 0.0000001 M Y SE CALCULARON LOS POTENCIALES CORRESPONDIENTES A ESAS CONCENTRACIONES PARA OBTENER LOS DIFERENTES VALORES DEL POTENCIAL DE DEPOSITACION  $E_D$ , LOS CUALES SE TOMARON COMO ORDENADOS, LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES SE TOMARON COMO ABSCISAS.

## B.- SEPARACION ELECTROLITICA DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NIQUEL.

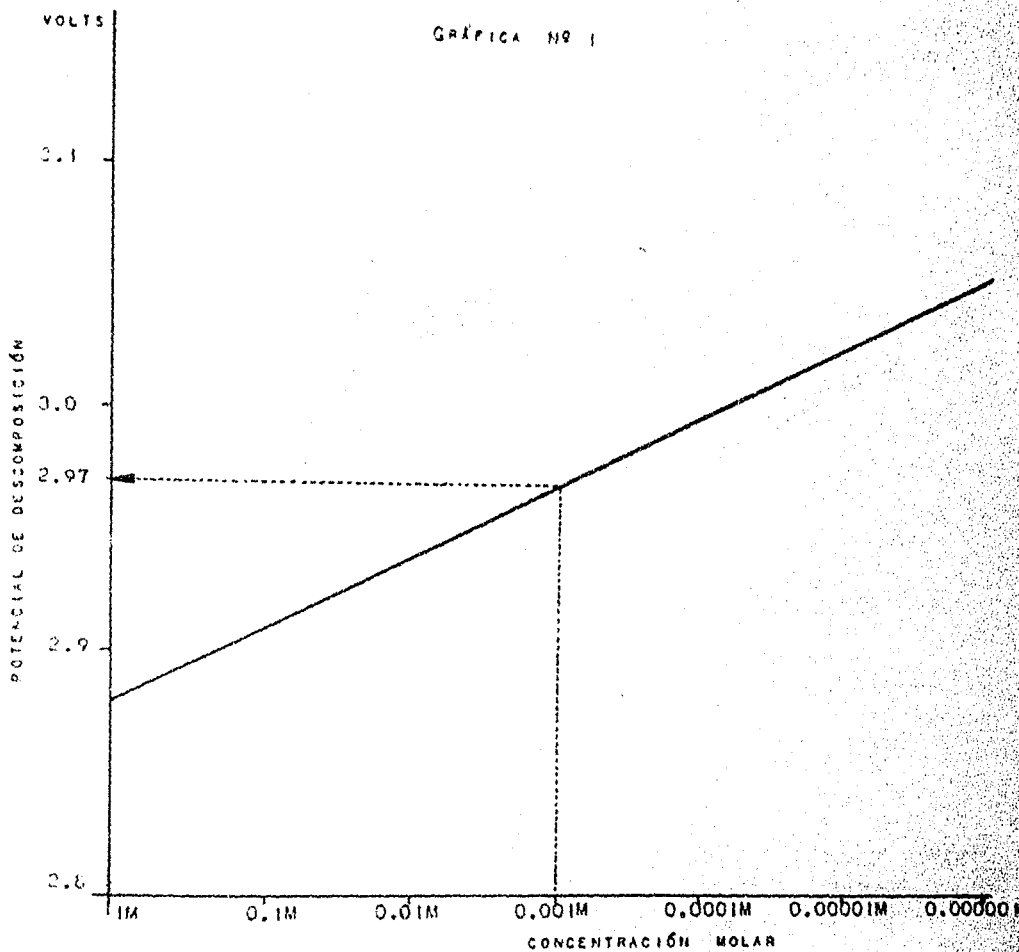
### 1.- GENERALIDADES.

ESTA OPERACION POR EL METODO DE LA CORRIENTE CONSTANTE ES MUY DIFICIL DEBIDO A QUE LOS POTENCIALES DE OXIDACION DE ESOS METALES TIENEN VALORES MUY PROXIMOS, LO CUAL FAVORECE LA CODEPOSITACION EN FORMA DE ALEACIONES DE DOS O MAS ELEMENTOS, EN ESPECIAL CUANDO SE TRATE DEL COBALTO Y DEL NIQUEL A CAUSA DE LA SIMILITUD DE SUS CONDICIONES DE DEPOSITACION.

SE DIJO ANTES QUE ES NECESARIA UNA DIFERENCIA MINIMA DE 0.4 VOLTS ENTRE LOS POTENCIALES DE OXIDACION PARA QUE HAYA UNA BUENA SEPARACION POR EL METODO DE CORRIENTE CONSTANTE; LOS METALES, OBJETO DE ESTE ESTUDIO, TIENEN POTENCIALES DE OXIDACION TAN CERCANOS, QUE SOLO PUEDEN SEPARARSE POR EL METODO DEL POTENCIAL CATODICO LIMITADO, EN EL CUAL SE CONECTA UNA CELDA DE REFERENCIA AL CATODO (3).

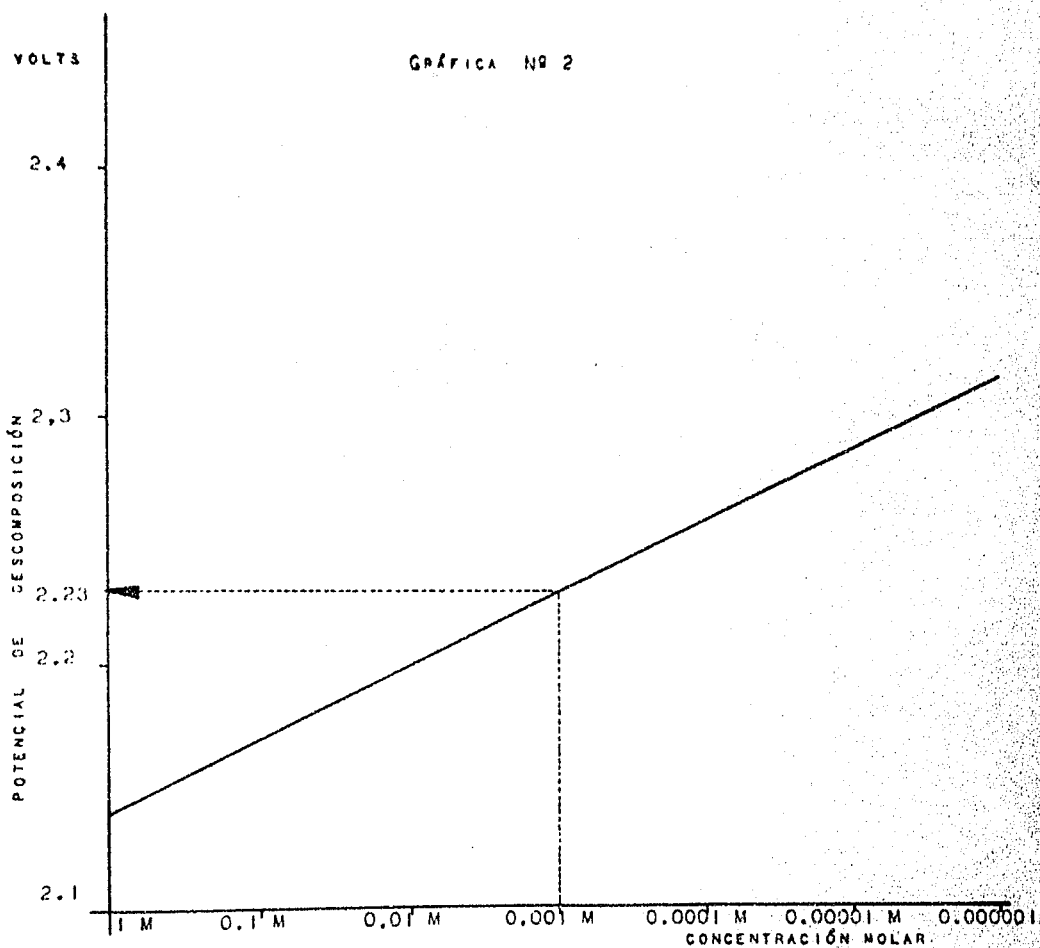
EN ESTE TRABAJO SE USO UN ELECTRODO DE CALOMEL CUYO POTENCIAL DE OXIDACION,  $E^0 = 0.2415$  VOLTS, CORRESPONDE AL DE LA SOLUCION SATURADA DE CLORURO DE POTASIO CON RESPECTO AL ELECTRODO DE HIDROGENO.

PARA MEDIR EL POTENCIAL APLICADO ENTRE EL CATODO Y LA CELDA DE REFERENCIA SE USO EL VOLTI



GRÁFICA Nº 1.- GRÁFICA DEL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN DEL SULFATO DE MANGANESO, TENIENDO EN LAS ORDENADAS LA CONCENTRACIÓN MOLAR Y EN LA ABCISA EL POTENCIAL EN DIFERENTES CONCENTRACIONES. EL POTENCIAL SE CALCULÓ DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN DE NERNST:  $E_D = E_C - E_A$ .  
 A UNA CONCENTRACIÓN 0.001 M  $E_D = 2.97$  VOLTS.

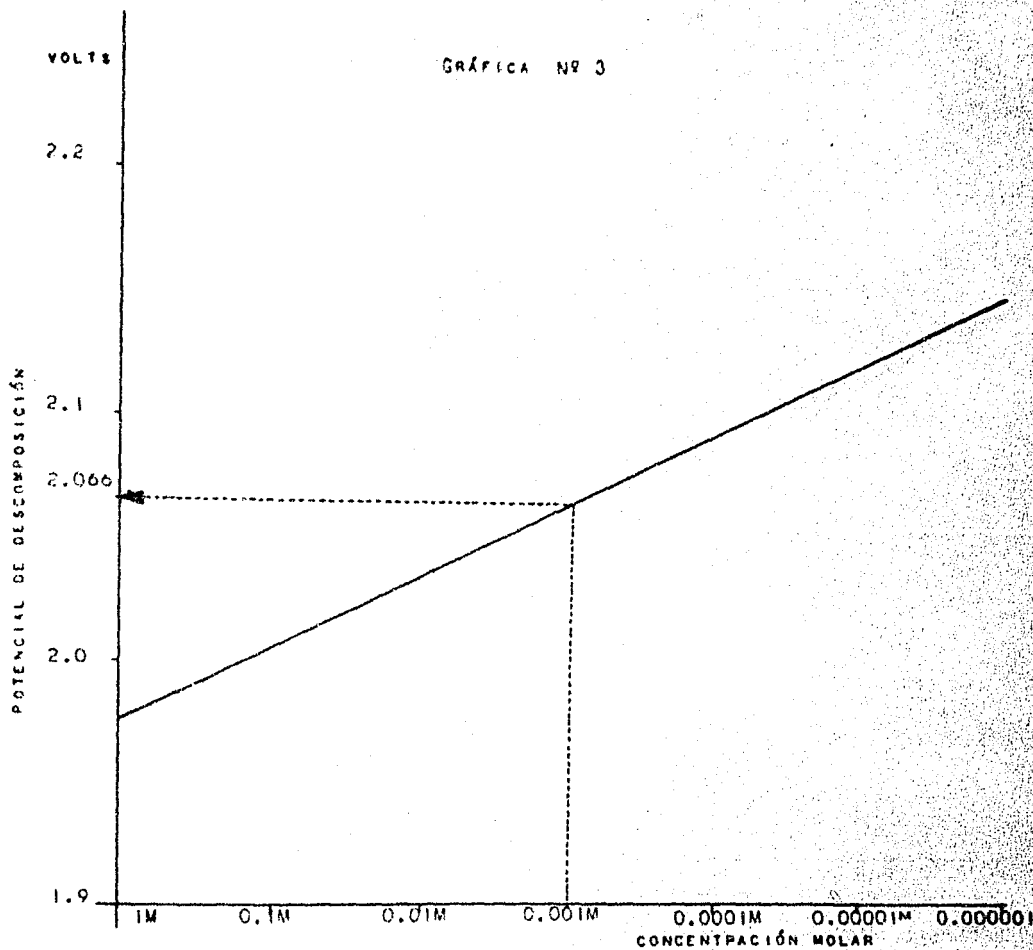
GRÁFICA Nº 2



GRÁFICA Nº 2.- GRÁFICA DEL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN DEL SULFATO FERROSO.

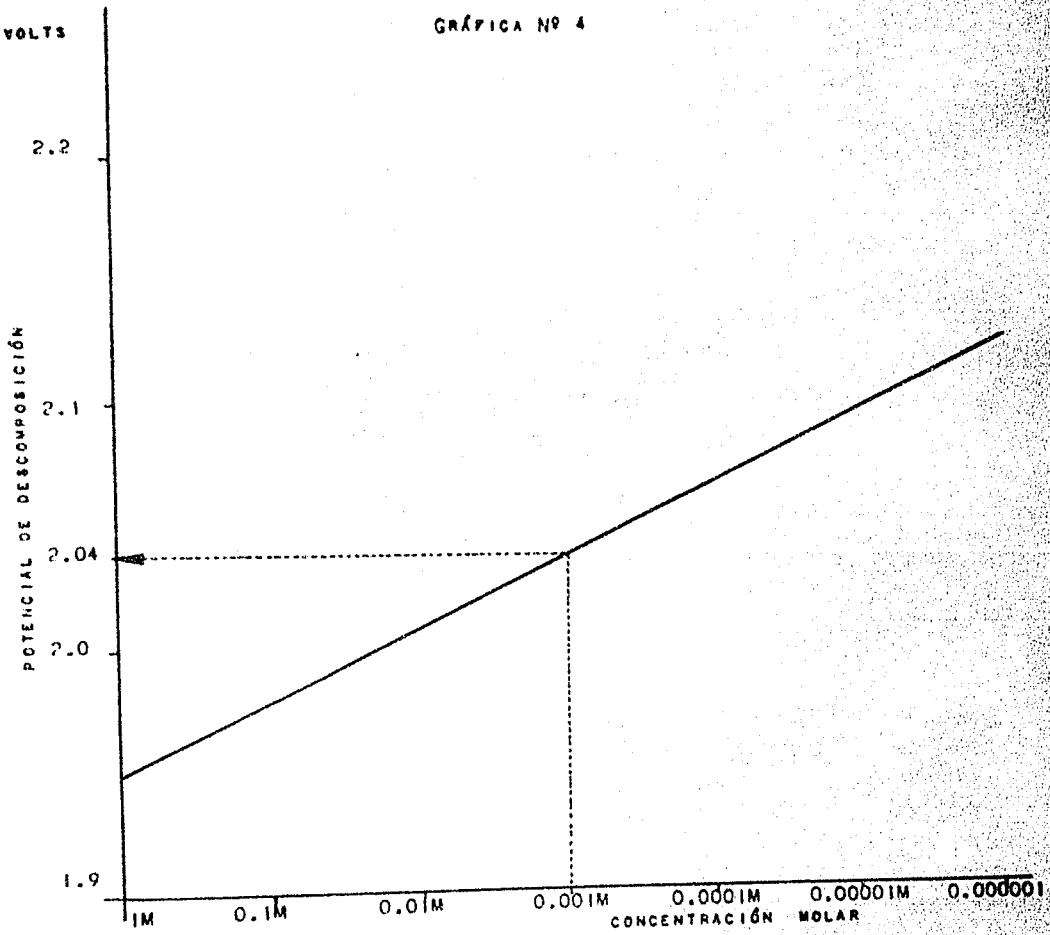
$$E_D = E_C - E_A$$

A UNA CONCENTRACIÓN 0.001 M,  $E_D = 2.23$  VOLTS



GRÁFICA Nº 3.- GRÁFICA DEL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN DEL SULFATO DE COBALTO.  
 $E_D = E_C - E_A$   
 A UNA CONCENTRACION 0.001M  $E_D = 2.066$  VOLTS.

GRÁFICA Nº 4



GRÁFICA Nº 4 -- GRÁFICA DEL POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN DEL SULFATO DE NIQUEL.  
 $E_D = E_C - E_A$   
A UNA CONCENTRACIÓN 0.001M,  $E_D = 2.04$  VOLTS.

METRO "HEATHKIT" (MERCURIO W - V - 7A).

EL POTENCIAL EM MEDIDO POR ÉSTE FUE:

$$E_M = E_{C.S.} - (E_C + E_S) \text{ DONDE}$$

$E_{C.S.}$  = POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COLOMEL SATURADO, QUE TIENE UN VALOR CONOCIDO, 0.2415 volts.

$E_C$  = POTENCIAL CATÓDICO QUE SE PUEDE CALCULAR MEDIANTE LA EVACUACIÓN DE NERNST.

$E_S$  = SOBRE-VOLTAJE EN EL CÁTODO.

B.- SEPARACION ELECTROLITICA DE LOS CUATRO ELEMENTOS.

## 2.- DETALLES EXPERIMENTALES.

LA SEPARACIÓN DE MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL SE LLEVÓ A CABO DE ACUERDO CON LA EXPERIENCIA OBTENIDA EN LA DEPOSITACIÓN INDIVIDUAL.

SE USARON LOS MISMOS CONSTITUYENTES DEL BAÑO ELECTROLÍTICO. LA PRIMERA OBSERVACIÓN QUE SE HIZO FUE QUE AL MEZCLAR LAS SOLUCIONES INDIVIDUALES; EL FIERRO PRECIPITÓ A UN PH = 10, COMO HIDRÓXIDO, QUE ENTURBIA LA SOLUCIÓN, PERO SE COMPROBÓ QUE TAL PRECIPITADO NO INTERFIRIÓ EN LA DEPOSITACIÓN DE LOS OTROS ELEMENTOS. SE PREPARARON SOLUCIONES INDIVIDUALES DE 169 MG, 0.001M DE SULFATO MANGANOSO ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ), 392 MG., 0.001 M, DE SULFATO FERROSO AMÓNICO  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , 281 MG. 0.001 M, DE SULFATO DE COBALTO ( $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) Y DE 262 MG, 0.001M, DE SULFATO DE NÍQUEL ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) QUE HABÍA HASTA EN UN VOLUMEN DE 400 ML.

EL PRIMER ELEMENTO QUE SE DEPOSITÓ FUE EL



NÍQUEL YA QUE ES EL QUE REQUIERE MENOR VOLTAJE; FUE NECESARIO VIGILAR EL NO SOBREPASARLO PARA EVITAR UNA CODEPOSITACIÓN DEL COBALTO.

UNA VEZ QUE SE COMPROBÓ CUALITATIVAMENTE QUE TODO EL NÍQUEL SE HA DEPOSITADO SE AJUSTÓ A 11 EL PH DE LA SOLUCIÓN; POR ADICIÓN DE AMONIA-  
CO, PARA QUE SE DEPOSITARA EL COBALTO: AL DESA-  
PARECER ÉSTE DE LA SOLUCIÓN SE AGREGÓ ÁCIDO OXÁ-  
LICO PARA FORMAR EL IÓN COMPLEJO  $Fe(C_2O_4)_2$  " DEL CUAL SE LIBERÓ AL FIERRO, FINALMENTE SE DE-  
POSITÓ EL MANGANESO.

EL VOLTAJE QUE SE APLICÓ USANDO EL POTEN-  
CIAL CATÓDICO LIMITADO SE CALCULÓ DE ACUERDO CON  
LA ECUACIÓN:

$$E_M = E_{C.S.} - (E_C + E_S)$$

$E_{C.S.}$  = POTENCIAL DE ELECTRODO DE CALOMEL SATU-  
RADO = 0.2415 VOLTIOS.

$E_C$  = POTENCIAL CATÓDICO REDUCIDO DE LA GRÁFICA  
No. 5.

PARA 0.001 M DE MANGANESO  $E_C = 1.02$  VOLTIOS

PARA 0.001 M DE FIERRO  $E_C = 0.530$  "

PARA 0.001 M DE COBALTO  $E_C = 0.375$  "

PARA 0.001 M DE NÍQUEL  $E_C = 0.325$  "

$E_S$  = SOBREVOLTAJE, DIFERENCIA ENTRE EL POTENCIAL  
CATÓDICO TEÓRICO Y EL POTENCIAL USADO.

AL SUSTITUIR VALORES SE OBTUVIERON LOS SI-  
GUIENTES VALORES TEÓRICOS, ES DECIR, SIN CONSTI-  
DERAR EL SOBREVOLTAJE.

PARA EL MANGANESO  $E=0.2415-1.021=-0.779$  VOLTIOS

PARA EL FIERRO  $E=0.2415-0.530=-0.289$  " "

PARA EL COBALTO  $E=0.2415-0.375=-0.134$  " "

PARA EL NIQUEL  $E=0.2415-0.325=-0.0835$  " "

EN LA PRÁCTICA LOS VOLTAJES QUE SE USARON Y SE MIDIERON CON EL VOLTÍMETRO FUERON LIGERAMENTE DIFERENTES DE LOS TEÓRICOS, DEBIDO A QUE LOS METALES ESTABAN EN FORMA DE IONES COMPLEJOS.

LOS VOLTAJES APLICADOS FUERON:

PARA EL MANGANESO = 0.804 VOLTIOS

PARA EL FIERRO = 0.55 "

PARA EL COBALTO = 0.42 "

PARA EL NIQUEL = 0.40 "

LOS SOBREVOLTAJES FUERON, POR CONSIGUIENTE LOS SIGUIENTES:

PARA EL MANGANESO  $=-0.804-(-0.779)=-0.025$  VOLTS

PARA EL FIERRO  $=-0.55-(-0.289)=-0.261$  VOLTS

PARA EL COBALTO  $=-0.42-(-0.134)=-0.286$  VOLTS

PARA EL NIQUEL  $=-0.40-(-0.0835)=-0.317$  VOLTS

EN TODOS LOS CASOS SE TRABAJÓ A LA TEMPERATURA AMBIENTE.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SEPARACIÓN DE LOS CUATRO ELEMENTOS: MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NIQUEL, EN LAS CONDICIONES EXPRESADAS

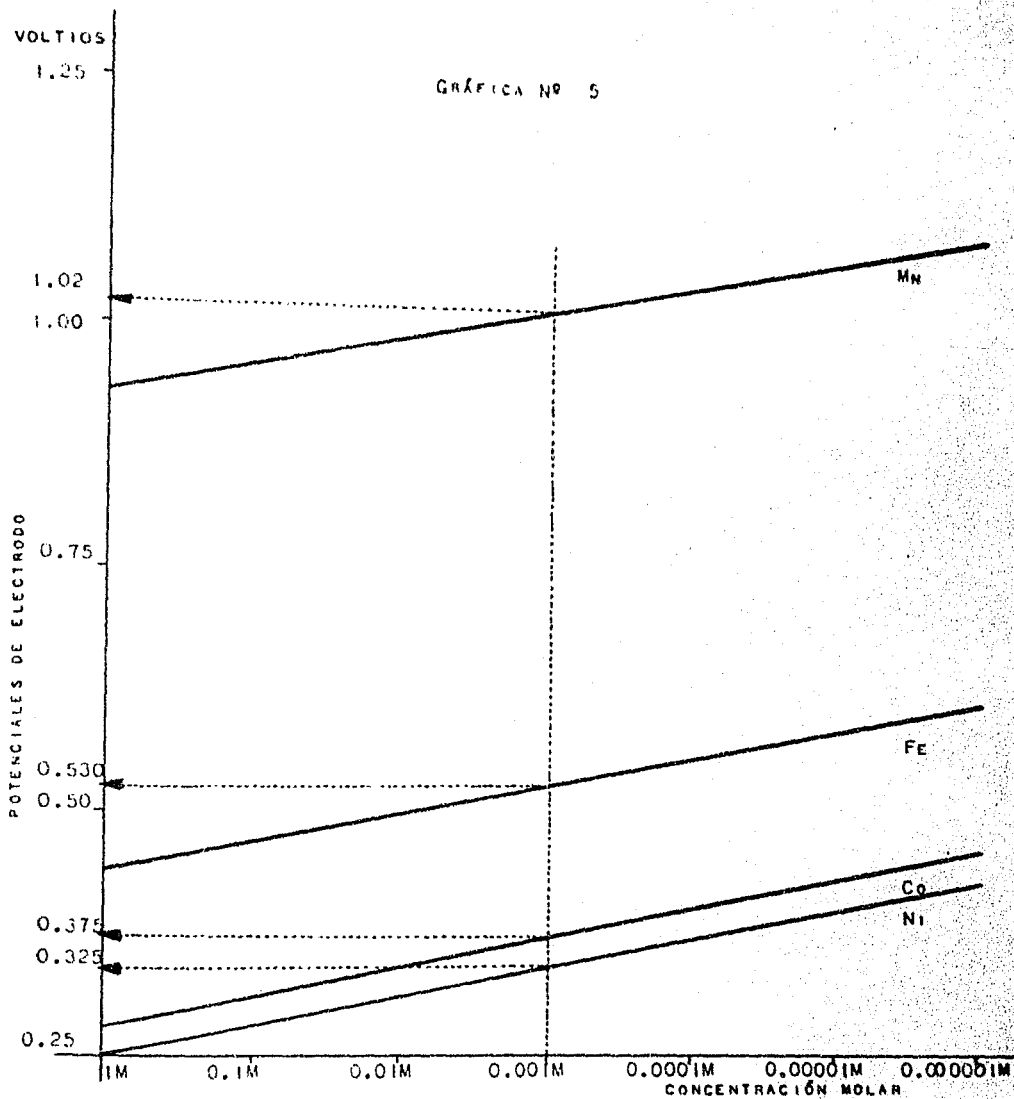
SE DAN EN LA SIGUIENTE TABLA:

GRAFICA QUE MUESTRA LA RELACION DEL POTENCIAL DE ELECTRODO EN ESTE CASO POTENCIAL DEL CATODO CON LA CONCENTRACION.

PARA LA SEPARACIÓN DE METALES POR EL MÉTODO DEL POTENCIAL CATÓDICO CONTROLADO ES NECESARIO CONOCER  $E_c$ . (POTENCIAL CATÓDICO); PARA ESTO SE CONSTRUYÓ UNA GRÁFICA No. 5 EN DONDE LAS ORDENADAS SON LOS VOLTAJES OBTENIDOS DE ACUERDO CON LA CONCENTRACIÓN QUE SE ENCUENTRAN EN LA ABSISA SEGÚN LA ECUACIÓN DE NERNST.

$$E_{CAT} = E^0 - \frac{0.0591}{N} \text{ LOG. CONC. DEL IÓN.}$$

GRÁFICA Nº 5



GRÁFICA Nº 5.-GRÁFICA DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO DEL MANGANESO, FIERRO, COBALTO Y NÍQUEL, CONSTRUÍDA DE TAL MODO QUE LAS ORDENADAS SON LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES Y LA ABCISA LOS POTENCIALES DE ELECTRODO DE ACUERDO  $E_E = E_E^0 - 0.0591 \log M_N$  A UNA CONCENTRACIÓN DE 0.001M DE MANGANESO  $E_E = 1.2$  VOLTS, FIERRO  $E_E = 0.530$  VOLTS, COBALTO  $E_E = 0.375$  VOLTS, NÍQUEL  $E_E = 0.325$

IV. - OBSERVACIONES.

ES POSIBLE LA SEPARACIÓN CUANTITATIVA DE FIERRO, COBALTO, NÍQUEL Y MANGANESO POR ELECTROANÁLISIS EN LAS CONCENTRACIONES Y CONDICIONES EXPUESTAS EN ESTE TRABAJO EXPERIMENTAL.

LA APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE SEPARACIÓN DESCRITOS COMO TÉCNICA ANALÍTICA ES IMPRÁCTICA PUES SE COMPARA DESFAVORABLEMENTE CON LOS MÉTODOS RUTINARIOS POR LO QUE A TIEMPO SE REFIERE, SIN EMBARGO LA SEPARACIÓN FUE PERFECTAMENTE CUANTITATIVA.

A CONTINUACIÓN SE COMENTAN CADA UNA DE LAS SEPARACIONES ELECTROLÍTICAS.

#### DEPOSITACIÓN DE FIERRO.

NO PRESENTÓ NINGUNA DIFICULTAD SERIA, LA FORMACIÓN DEL CATIÓN COMPLEJO  $Fe(C_2O_4)$  PERMITIÓ OPERAR A DIVERSAS CONCENTRACIONES SIN NECESIDAD DE CAMBIAR LAS CONDICIONES.

#### DEPOSITACIÓN DE COBALTO Y NÍQUEL.

LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN FUERON MUY SIMILARES, SALVO QUE EL COBALTO SE DEPOSITÓ A UN PH MÁS ALTO, YA QUE A MENOR ALCALINIDAD SE FORMA ÓXIDO DE COBALTO EN EL ÁNODO; ESTO FACILITA LA SEPARACIÓN DEL NÍQUEL Y EL COBALTO.

#### DEPOSITACIÓN DE MANGANESO.

EN MEDIO ÁCIDO NO ES FÁCIL LA ELECTRODEPO-

SITACIÓN, DEBIDO A QUE FAVORECE LA FORMACIÓN DEL BIÓXIDO DE MANGANESO, POR ELLO FUE NECESARIO VIGILAR EL PH DE LA SOLUCIÓN.

SIN ADICIÓN DE AGAR - AGAR EL DEPÓSITO DE MANGANESO ES QUEBRADIZO, FÁCILMENTE DESPRENDIBLE DEL CÁTODO, EN PRESENCIA DE ESE AGENTE DE ADICIÓN NO SE TUVO TAL PROBLEMA.

AL EXPONER AL AIRE EL MANGANESO DEPOSITADO TOMABA UN COLOR ROJIZO POR OXIDACIÓN A BIÓXIDO DE MANGANESO, ESTO SE EVITÓ POR SUMERSIÓN DEL CÁTODO CON EL DEPÓSITO EN UNA SOLUCIÓN DE DICROMATO DE POTASIO.

V.- BIBLIOGRAFIA.



1. BLUM W & HOGABOOM G. "PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF ELECTROCHEMISTRY". 3A. EDICIÓN, MC. GRAW HILL, NUEVA YORK, 1949.
2. CREIGHTON, J. "PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF ELECTROCHEMISTRY". VOL. I., JOHN WILEY & SONS, INC. NUEVA YORK, 1951.
3. CREIGHTON, J. "PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF ELECTROCHEMISTRY". VOL. II, JOHN WILEY & SONS, INC. NUEVA YORK, 1951.
4. DANIELS, F & ROBERT, A. A. "PHYSICAL CHEMISTRY", JOHN WILEY & SONS, INC., NUEVA YORK, CHAPMAN & HALL, LMTD. LONDRES.
5. DELAHAY, P. "NEW INSTRUMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY". COPYRIGHT INTERSC. PUBLISH. INC. NUEVA YORK, 1954.
6. DOLE, M. "PRINCIPLES OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ELECTROCHEMISTRY". MC. GRAW HILL BOOK COMPANY INC., NUEVA YORK Y LONDRES, 1935.
7. DOLE, M. "THE GLASS ELECTRODE, METHODS, APPLICATIONS AND THEORY". WILEY AND SONS INC. NUEVA YORK, CHAPMAN & HALL, LMTD. LONDRES, 1935.
8. EWING, W. "INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS" MC. GRAW HILL BOOK COMPANY INC.,

NUEVA YORK, 1954.

9. GURNEY, W. "IONIC PROCESSES IN SOLUTIONS" MC. GRAW HILL BOOK COMPANY INC., NUEVA YORK 1953.
10. KOLTHOFF, J. "TEXTBOOK OF QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS". MC. MILLAN, NUEVA YORK 1943.
11. KORTUM, G. & BOCKRIS "TEXTBOOK OF ELECTRO-CHEMISTRY" ELSEVIER, NUEVA YORK, 1951.
12. LINGANE, J. "ELECTROANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY" INTERSC. PUBLISHERS INC. NUEVA YORK, 1953
13. MANTELL, CH. "INDUSTRIAL ELECTROCHEMISTRY" 3A. EDICIÓN, MC. GRAW HILL, CO. NUEVA YORK 1950.
14. MELLOR, J. W. "INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY" LONGMANS GREEN & COMPANY, INGLATERRA, 1952.
15. PERRY, J. H. "CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOKS" MC. GRAW HILL BOOK COMPANY, NUEVA YORK, 1950.
16. CONTRERAS, F. RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA DE PROCEDIMIENTOS PARA DEPOSITAR METALES. PATENTES AMERICANAS, 1938 - 1949. U. S. PAT. 2,717,870 PÁG. 81. IMIT No. 59-8. INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLÓGICAS, A. C. MÉXICO, 1959.
17. SAND J. S. "ELECTROCHEMICAL AND ELECTROCHEMISTRY ANALYSIS". BLACKIE & SONS LTD., LONDRES. 1941, REIMP. 1946.

18. SCOTT, W. "STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS." D. VAN NOSTRAND Co. INC. NUEVA YORK, 1939.
19. VOGEL I, "QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS" LONGMAN GREEN AND COMPANY, INGLATERRA, 1953.
20. WILLARD H., MERRITT, L. & DEAN, J. "INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS." 2A. EDICIÓN D. VAN NOSTRAND COMPANY, N. JERSEY, 1951.
21. WENDELL M. "OXIDATION POTENCIAL" 2A. EDICIÓN, PRENTICE HALL INC. NUEVA YORK, 1951.
22. JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY SOCIETY, 105, 1 (1958). REIMPRESO 1956.