



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

75

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y RELACION
METAL/AMONIACO EN LA CONDUCTANCIA
DE LOS COMPLEJOS AMONIACALES DE
NIQUEL, COBRE Y COBALTO.

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a :

GERARDO ALFREDO ALTAMIRA MURATALLA

16



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.

CLAS. Texil
ADQ. 1976
FECHA
PROC. 01-20



QUINICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: Prof. Enrique Villarreal Dominguez

VOCAL: Prof. Manuel F. Guerrero Fernandez

SECRETARIO: Prof. Fernando J. Maldonado Mendoza

1° SUPLENTE: Prof. María Eugenia Noguez Amaya

2° SUPLENTE: Prof. Humberto Malagón Romero

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Laboratorios de Metalurgia
de la Facultad de Química, UNAM.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

Gerardo Alfredo Altamira Muratalla



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Fernando J. Maldonado Mendoza



DEDICADA:

A MI PADRE, DE QUIEN HE APRENDIDO
A TENER CONFIANZA EN EL MUNDO

A MI MADRE, DE QUIEN HE APRENDIDO
A TENER CONFIANZA EN MI MISMO

A MIS HERMANOS

SILVIA Y ENRIQUE

A MIS PROFESORES Y COMPAÑEROS .

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
TABLA DE CONTENIDO	I
INTRODUCCION	1
PROCESO SHERRITT-GORDON	3
A. Lixiviación	4
B. Purificación de la solución	5
C. Precipitación del metal	6
D. Recuperación del cobalto	7
EQUILIBRIO EN SOLUCIONES	9
A. Teoría de Debye-Hückel	11
B. Formación de complejos y constantes de equilibrio	12
C. Magnitud de las Constantes de equilibrio	16
CONDUCTANCIA Y SU MEDICION	19
A. Conductancia Específica	19 ✓
B. Conductancia Molar y Conductancia Equivalente	21 ✓
C. Influencia de la concentración en la Conductancia Equivalente	22 ✓
D. Sistemas de Medición	25
D.1. Instrumentos de medición tipo electrodo	25
D.2. Instrumentos de Medición sin electrodo	28

E. La celda de conductividad	30
E.1. Celda tipo electrodo	30
E.2. Celda sin electrodo	34
F. Compensación de temperatura	36
PARTE EXPERIMENTAL	38
A. Calibración	38
B. Preparación de soluciones	40
C. Condiciones de medida	41
D. Descripción y operación del equipo	42
D.1. Conductímetro Metrohm E 365 B	43
D.2. Celda de conductividad Philips PR 9514	46
D.3. Baño termostático con circulación externa	48
D.4. Recipiente de vidrio	49
D.5. Agitador Magnético	50
D.6. Termómetro	50
RESULTADOS	51
Tablas de resultados	52
CONCLUSIONES	56
APENDICE I "Figuras ilustrativas"	58
APENDICE II "Gráficas de resultados"	68
BIBLIOGRAFIA	81

INTRODUCCION

La hidrometalurgia está ligada con métodos de producción de metales y otros compuestos por reacciones que se desarrollan en agua o en otros solventes orgánicos. Hasta hace algunos años la práctica comercial de la hidrometalurgia estaba ocupada casi exclusivamente en la recuperación de cobre y oro, esta situación comienza a cambiar en 1950, fecha en la que se inician grandes avances en esta materia. Los factores que mas han contribuido para este desarrollo, han sido: el crecimiento de la industria del uranio, el desarrollo de técnicas de lixiviación y reducción a presiones moderadas, y la demanda de algunos de los metales menos comunes.

En varias conferencias recientes se ha suministrado una gran cantidad de información referente a los progresos hechos durante el período de expansión, tambien se han revelado algunas lagunas importantes en la teoría básica de los procesos. En algunos casos las lagunas se deben al hecho de que reacciones importantes no han sido estudiadas adecuadamente, a pesar de que las técnicas necesarias y la información fundamental son accesibles. En otros casos, los antecedentes apropiados no están al alcance de la mano. Por ejemplo podemos mencionar que existe muy poca información relativa a los valores de coeficientes de actividad, constantes de equilibrio y entropías

de iones simples y complejos en soluciones acuosas a temperaturas elevadas, de aquí que solamente pueden hacerse cálculos aproximados, a menudo mejor descritos que estimados, relativos a la termodinámica de reacciones a temperaturas de 150°C o mayores. Situaciones similares ocurren en otros campos, como son la Geología y la Corrosión. Esta es una fuerte motivación para que se incremente el esfuerzo hacia el estudio de la termodinámica de soluciones acuosas de electrolitos.

Uno de los procesos más importantes dentro de la hidrometalurgia, es el proceso usado por Sherritt Gordon Mines Ltd. para la obtención de cobalto y níquel de alta pureza a partir de sus concentrados sulfurosos.

En el presente trabajo se tratará de analizar el comportamiento, en cuanto a conductancia eléctrica, de los complejos amoniacales de níquel, cobre y cobalto, teniendo como variables la temperatura y la concentración de amoníaco con relación a la concentración del metal. Estos complejos son formados durante el proceso antes mencionado y en caso de ser satisfactorios los resultados de este trabajo, podrían aplicarse en seguir las operaciones por medio de mediciones de conductancia, lo cual nos llevaría a un control más exacto del proceso.

PROCESO SHERRITT-GORDON

Dado que el presente trabajo pretende tener aplicación en el control del proceso Sherritt-Gordon, hemos incluido una breve descripción de dicho proceso que presentamos a continuación.

La investigación preliminar mostró que el mineral podía ser concentrado por flotación para producir un concentrado de cobre que contiene de 28 a 30 por ciento de cobre con menos de 1 por ciento de níquel, y un concentrado de níquel conteniendo de 11 a 14 por ciento de níquel; de 0.3 a 0.4 por ciento de cobalto y menos de 2 por ciento de cobre, con alta recuperación de los tres metales en los concentrados. El concentrado de cobre puede ser fundido y refinado de la manera usual. Pero como el concentrado de níquel contiene una cantidad insignificante de metales preciosos (menos de 0.02 onzas por tonelada) y tiene mucho más contenido de níquel que los concentrados comparables obtenidos normalmente de las menas sulfurosas, la selección de un proceso de tratamiento, así como de localización de la planta requería de un estudio cuidadoso. De esta forma se examinaron, no sólo procesos conocidos sino que se investigaron posibles innovaciones o nuevos métodos de tratamiento.

El proceso usado es esencialmente como sigue:

El concentrado de níquel con el contenido antes mencionado es lixiviado en solución amoniacal en presencia de oxígeno, dando complejos de níquel-amonio o aminas y oxiácidos de azufre en solución. Oxidación e hidrólisis adicionales después - que el exceso de amonio ha sido destilado, dejan al sulfato - como único anión del azufre, removiéndose entonces las impurezas metálicas. La relación de amonio libre a níquel mas cobalto se ajusta a dejarla en 2 a 1, y se precipita el níquel como polvo, usando hidrógeno como agente reductor. El níquel residual y el cobalto son precipitados con sulfuro de hidrógeno y el sulfato de amonio en solución, recuperado para venderlo. Los sulfuros de níquel y cobalto se disuelven con ácido sulfúrico y los dos metales se separan por la formación de complejos amoniacales de cobalto trivalente. El cobalto se reduce - al estado bivalente y el metal se precipita con hidrógeno. En la figura 1 del primer apéndice se presenta el diagrama de flujo.

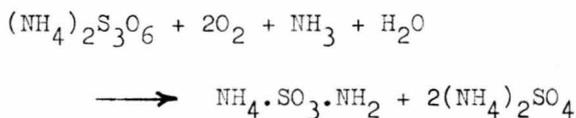
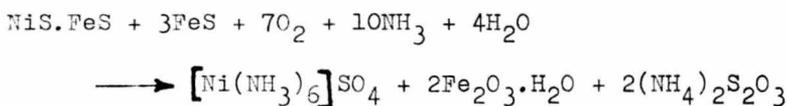
A. Lixiviación

El concentrado se mezcla con el líquido que viene del segundo autoclave de lixiviación, para dar una pulpa con 26% de sólidos, esta pulpa es bombeada al autoclave de la primera etapa de lixiviación. Se eleva la temperatura a 94°C y la presión a 115 p.s.i., con aire. Cuando se completa la reacción,

la solución enriquecida filtrada pasa a un proceso de purificación, mientras los sólidos, ricos en metales, son mezclados con agua y amoniaco recirculado y lixiviados en el autoclave de la segunda etapa a 80°C y 128 p.s.i. El residuo sólido de este tratamiento es sacado y el líquido usado para lixiviar - concentrado fresco.

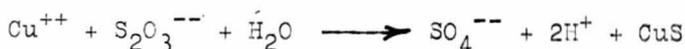
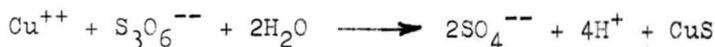
B. Purificación de la solución.

Durante la lixiviación, mucho del azufre presente en los sulfuros metálicos se oxida a sulfato, tiosulfato, ditionato, etc. Las siguientes reacciones representan en forma simplificada lo que ocurre:



Durante la reducción con hidrógeno, los ácidos del azufre con excepción del sulfato, tienden a depositar azufre; por lo cual deben separarse.

El exceso de amoniaco es separado por destilación a la presión atmosférica y recuperado por depuración de los gases. Durante esta operación, mucho del cobre disuelto de los minerales precipita como sulfuro, el cual es filtrado:



El cobre remanente en la solución, se precipita con sulfuro de hidrógeno, que también precipita algo de sulfuro de níquel; este sólido se regresa al circuito de lixiviación. Los ácidos del azufre se oxidan a sulfatos por calentamiento a 240°C con aire comprimido a 600 p.s.i.

C. Precipitación del metal

La solución contiene ahora cerca de 45 gramos por litro de níquel, 1 gramo por litro de cobalto, 350 gramos por litro de sulfato de amonio y la concentración de amonio libre es ajustada para dar dos moles de éste por cada mol de níquel y cobalto presente. Una carga de solución se bombea al autoclave de reducción y ahí es sembrada con sólidos adecuados de pequeño tamaño. La reducción se lleva a cabo a 200°C con hidrógeno a 500 p.s.i. y cuando se completa se permite a las partículas de níquel que se asienten. Se descarga el líquido, se bombea solución nueva y se hace la reducción como antes, sólo

que ahora las partículas de níquel trabajan como semillas. Se pueden hacer aproximadamente unas cuarenta cargas, antes que el peso del metal sea tan grande que impida al agitador mantener las partículas en solución; las partículas se descargan con la solución final. El níquel depositado en las paredes del autoclave y en el agitador, se disuelve en una solución de amoniaco en presencia de aire y se recircula a la planta de reducción.

El polvo de níquel se filtra, se lava para remover las sales y se seca en atmósfera inerte o reductora. Se vende como polvo, comprimido, sinterizado o enrollado como tira metálica.

D. Recuperación del cobalto.

Después de la precipitación del níquel, la solución contiene cerca de 1 gramo por litro de níquel y la misma cantidad de cobalto. Estos metales se precipitan con sulfuro de hidrógeno a 80°C y de la solución filtrada se recupera sulfato de amonio.

Los sulfuros se disuelven en ácido sulfúrico en presencia de aire a 120°C y 100 p.s.i., el pH se ajusta a 5.1, la solución se aerea para oxidar las pequeñas cantidades de hierro presente, el hidróxido de hierro formado es separado por filtración. Entonces se oxida el cobalto con aire en presen--

cia de un exceso de amoniaco a 70°C y 100 p.s.i., dando el -
complejo sulfato de pentamin-cobalto III $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2$ -
(SO_4)₃.

Se acidifica la solución con ácido sulfúrico y la sal do-
ble sulfato de níquel amonio, cristaliza y se filtra. El co-
balto se reduce a su estado bivalente con cobalto metálico y
se precipita con hidrógeno en forma similar a la usada para -
el níquel, usando solución amoniacal y semillas de sulfuro de
cobalto. El sulfato de amonio se recupera de la solución fi-
nal después de separar el cobalto residual.

EQUILIBRIO EN SOLUCIONES

Es interesante para el estudio que estamos llevando a cabo, hacer un pequeño repaso sobre el comportamiento de las soluciones ya que este comportamiento influye de una manera de-terminante en los resultados que obtendremos.

Las moléculas y iones que juntos forman una solución, interactúan uno con otro en varias formas. El grado en que lo - hacen y los cambios resultantes en su comportamiento, son de gran importancia en el estudio de la química de soluciones. En general, ocurren asociaciones entre iones de signo contra-rio, existiendo dos métodos extremos para describir esto:

La teoría de Debye-Hückel, que se aplica a soluciones - muy diluidas de sales y relaciona cuantitativamente el grado de atracción interiónica con un cambio en los coeficientes de actividad de los iones. El otro método considera las interac-ciones como un equilibrio químico y describe lo que ocurre - por medio de una constante de equilibrio. En este caso, los - productos de la asociación entre las dos clases de iones individuales se denominan especies complejas.

La diferencia principal entre los dos métodos de análi--sis es que la teoría de Debye-Hückel calcula el grado de inte-racción que ocurrirá entre iones con cargas opuestas en térmi-nos de fuerzas electrostáticas, no tomando en cuenta la natu-raleza química de los iones.

El análisis por formación de complejos involucra mediciones de las constantes de equilibrio y expresa las actividades de las diferentes especies complejas presentes en términos de esas constantes; la concentración de las sustancias interactuantes, considerando todas las formas en que pueden existir en la solución en equilibrio y los coeficientes de actividad de las especies simples y complejas presentes en el equilibrio.

En el caso del análisis de Debye-Hückel, se asume que no hay interacción entre los electrones de iones con cargas o---puestas cuando estos se aproximan, y se predice el grado de asociación entre ellos. Para el análisis por formación de complejos, esta situación es simplemente un balance de números y de esta manera queda de acuerdo con la asociación entre moléculas no cargadas. La magnitud de las constantes de equilibrio puede discutirse en función de cambios de calor y entropía en la asociación y esto interpretarse en términos de interacción electrónica, polarización u otro fenómeno. El procedimiento inverso, predicción de las constantes de equilibrio, -partiendo de esas bases es muy raro.

La definición de un sistema en términos de las constantes de equilibrio requiere el conocimiento de los coeficientes de actividad y de la forma en que estos varían al variarse las condiciones.

A. Teoría de Debye-Hückel

El postulado básico de esta teoría es, que cada ión puede considerarse rodeado de una atmósfera iónica de signo contrario. Considerando un ion positivo simple en una solución diluída de un electrolito binario, éste estará rodeado tanto por iones cargados negativamente, como por iones cargados positivamente; pero a causa de la atracción y repulsión electrostática habrá más iones negativos cercanos al ion positivo central, que otros iones positivos. Este desbalance de cargas alrededor del ion central es la atmósfera iónica, que ejerce una fuerza de atracción al ion central.

La atmósfera iónica ocasiona que exista un potencial al punto del espacio ocupado por el ion central al cual rodea. - El ion central posee una cierta cantidad de energía debida al trabajo gastado en cargarse a este potencial.

Este exceso de energía poseído por los iones, debido a estar rodeados por atmósferas iónicas, parece ser la causa de la desviación de las soluciones de sales del comportamiento ideal.

Según la ley limitante de Debye-Hückel, aplicable a soluciones diluídas, el grado de desviación de un ion con respecto al comportamiento ideal en un solvente dado es ocasionado por la fuerza iónica de la solución y por las valencias de los iones presentes. Esto es independiente de la naturaleza química

ca de los iones. La definición de fuerza iónica de una solución, I , es:

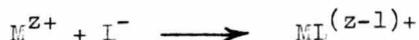
$$I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2$$

B. Formación de complejos y constantes de equilibrio.

Quando la solución es muy diluída, el grado de asociación entre los iones puede expresarse y calcularse en términos de la ley de Debye-Hückel. Pero debido a las suposiciones asumidas al proponer dicha teoría, esto se justifica solamente si no existe interacción entre las dos clases de iones, de tipo electrónico. En muchas ocasiones dicha interacción ocurre en algún grado y se pueden formar algunas series de asociaciones iónicas complejas. También puede ocurrir interacción electrónica entre iones metálicos y moléculas neutras presentes en la solución, esto nuevamente conduce a la formación de complejos.

Considerando un metal M de valencia z_+ en una solución que contiene un anión L de valencia z_- . En el caso general L es conocido como un ligando y los complejos se forman paso a paso. Cada paso es controlado por una constante de equilibrio en la forma que sigue:

Para $z_- = 1$



$$K_1 = \frac{[ML^{(z-1)+}]}{[M^{z+}][L^-]}$$



$$K_2 = \frac{[ML_2^{(z-2)+}]}{[ML^{(z-1)+}][L^-]}$$

.

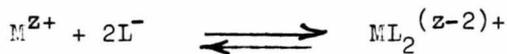
.

.



$$K_n = \frac{[ML_n^{(z-n)+}]}{[ML_{n-1}^{(z-n+1)+}][L^-]}$$

El número máximo de iones de L que pueden acomplejarse con M^{z+} es n, y n es el número de coordinación de M^{z+} . Una constante compuesta de equilibrio, β , se define como sigue:



$$\beta_2 = \frac{[ML_2^{(z-2)+}]}{[M^{z+}][L^-]^2}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2$$

En general:

$$\beta_m = K_1 K_2 K_3 \dots K_m$$

Si el ligando es una molécula no cargada, amoniaco, por ejemplo, se establece el equilibrio en la misma forma pero la carga de cada ion complejo es z_+ .

Los factores que controlan las cantidades absoluta y relativa de cada especie que contiene al metal, así como la cantidad de ligandos libres presentes en la solución son:

- I Los valores de todas las constantes de equilibrio
- II La concentración total del metal, $M(t)$, en todas las formas presentes.
- III La concentración total del ligando $L(t)$
- IV La relación de esas dos concentraciones y
- V El coeficiente de actividad de cada especie que toma parte en el equilibrio.

Con una concentración total constante del ion metálico - en la solución, al incrementarse la concentración total del - ligando, partiendo de cero, se forma primero el complejo ML . Al aumentar la concentración de L , se formará el complejo ML_2 y así seguirá hasta formar los complejos más grandes.

El grado de formación de un complejo ML_m se define como:

$$\alpha_{ML_m} = \frac{[ML_m]}{[M(t)]}$$

pero si están presentes complejos polinucleares, es decir, - complejos que contienen más de un átomo metálico en cada ion o molécula, la concentración de cada uno, debe multiplicarse por el número de átomos metálicos contenidos en él.

El número promedio de ligando, \bar{n}_L , se define como:

$$\bar{n}_L = \frac{[L(t)] - [L]}{[M(t)]}$$

esto es, la concentración total del ligando combinado en complejos dividida entre la concentración total del metal, y tiene particular importancia cuando se miden constantes de equilibrio.

Cuando se escriben ecuaciones químicas representando el equilibrio, convencionalmente se ignora la solvatación de las especies que toman parte. En soluciones acuosas los iones metálicos están fuertemente hidratados, y el ligando puede considerarse en muchos casos como reemplazante de moléculas de agua en las posiciones de coordinación alrededor del átomo metálico. Por ejemplo, el ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tiene cuatro grupos amoniaco acomodados en las cuatro esquinas de un cuadrado con el átomo de cobre en el centro, siendo la molécula planar. - Los grupos amoniaco pueden considerarse como reemplazantes sucesivos de moléculas de agua en las mismas posiciones.

Algunas clases de ligandos pueden ocupar dos posiciones de coordinación, y son conocidos como ligandos bidentados, -

tal es el caso de la etilendiamina $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, y de los iones sulfato y carbonato. Estos dos últimos aniones pueden tomar también un átomo de hidrógeno en uno de los dos centros reactivos y pasar a ser iones bicarbonato y bisulfato, que son monodentados.

C. Magnitud de las constantes de equilibrio

Recientemente se ha progresado en forma considerable en la medición, sistematización, interpretación y explicación de los valores de las constantes de equilibrio para la formación de complejos en solución. Los metales han podido clasificarse en dos grupos principales, el primero está formado por los metales que dan complejos más estables con elementos tales como el oxígeno, nitrógeno o flúor, y el segundo por los que dan complejos más estables con elementos como el fósforo, arsénico, azufre, cloro, etc. Esta división y las regularidades encontradas en el comportamiento dentro de cada grupo, son causadas por la clase de electrones y orbitales disponibles en el ion metálico y en el ligando para formar la unión química que dará la estabilidad del complejo. Existe otro factor también muy importante, que es el número de posiciones de coordinación que ocupa el ligando. La estabilidad de un complejo formado por un ligando bidentado es considerablemente mayor de la que se esperaría por comparación con un complejo equiva

lente formado por un ligando monodentado químicamente similar.

La constante de equilibrio se relaciona con el cambio de energía libre estándar de la reacción, ΔG° , por la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

y ésta es controlada por los cambios de entalpia y entropia estándar, ΔH° , y ΔS° respectivamente.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

El cambio de entalpia estándar es una medida del cambio en el contenido de calor de los reactivos y productos cuando se forma el complejo, y está determinado por la clase de unión química formada por el ion metálico y el ligando. En el caso de un ligando monodentado simplemente cargado, el valor de $-\Delta H^{\circ}$, se encuentra usualmente entre +5 y -5 kcal/mol para cada paso, pero cuando se forman uniones fuertemente covalentes, puede ser tan grande como -20 kcal/mol.

El cambio en la entropia estándar en la formación del complejo, a diferencia del cambio de entalpia, es sensible a la estructura del medio del complejo. En soluciones acuosas de electrolitos, ΔS° es usualmente positivo. Este hecho más bien inesperado se debe a la desorganización de la estructura del agua alrededor del complejo. El cambio de entropia positivo resultante de esta desorganización es usualmente mucho ma-

yor que el cambio de entropía negativo debido a la entropía traslacional del ion metálico y del ligando separados, que se convierte a las contribuciones de entropía vibracional y rotacional del complejo. Si el ligando está negativamente cargado, la neutralización de la carga durante la formación del complejo reduce el número de iones en el sistema, lo que afecta el cambio de entropía, como también la reducción neta en el número de moléculas de agua coordinadas. Esto tiene por resultado un gran cambio de entropía positivo, que da un complejo más estable.

La asociación de un ion metálico con un ligando monodentado no cargado, no reduce el número de iones presentes en el sistema y hay poca reorientación de las moléculas de agua. En este caso cuando se forma el complejo ocurre un cambio de entropía positivo relativamente pequeño o aún un cambio negativo.

El valor de ΔS^0 es generalmente el factor solo más importante que controla la estabilidad del compuesto complejo.

Por datos obtenidos se puede observar que las entropías estándar de formación de cationes en soluciones acuosas tienden a ser más positivas al aumentar la temperatura; mientras que los valores para aniones llegan a ser más negativos. Así en general, parece que al aumentar la temperatura, es más positivo el cambio de entropía en la formación del complejo y por tanto más estable éste último.

CONDUCTANCIA Y SU MEDICION

 El fenómeno de paso de corriente eléctrica através de - conductores electrolíticos está caracterizado por el movimiento de materia, es decir, por el movimiento de partículas mayores que los electrones, a diferencia de la conductancia metálica en la que sólo se involucra el movimiento de electrones. Los conductores electrolíticos difieren además de los metálicos, en que sus transportadores de electricidad tienen ambas cargas, positiva y negativa. En una solución de cloruro de sodio en agua, por ejemplo, una parte de la corriente es mantenida por el movimiento de los iones sodio en una dirección positiva y otra parte es debida a los iones cloruro viajando en dirección negativa.

Con la excepción de metales disueltos en metales y algunos otros casos excepcionales, las soluciones conductoras son conductores electrolíticos. Muchas sales sólidas poseen conductividad electrolítica, especialmente a temperaturas elevadas. Además es una característica de las sales y óxidos fundidos y de las mezclas de sales fundidas. 

A. Conductancia específica.

La conductancia, K , de un conductor de electricidad es - el recíproco de su resistencia eléctrica, R , esto puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$K = 1/R$$

La resistencia de una substancia homogénea de área transversal uniforme A, y longitud l, puede encontrarse de la ecuación:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

En esta ecuación el término, ρ , es una constante llamada resistencia específica. Esta constante, que es característica de cada substancia bajo condiciones físicas dadas, es numéricamente igual a la resistencia entre dos lados opuestos de un cubo unitario (usualmente un centímetro cúbico) de la substancia.

Puesto que la conductancia es el recíproco de la resistencia, sus valores pueden considerarse como medidas de la facilidad relativa con la que puede pasar la electricidad através de conductores. Combinando las dos ecuaciones anteriores tenemos:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = l \frac{A}{l^2}$$

En esta ecuación, l, es la conductancia específica. De acuerdo con la fórmula, la conductancia de un conductor de sección transversal uniforme es directamente proporcional a el área de dicha sección e inversamente proporcional a la longitud del conductor, y también directamente proporcional a la

constante L , que siendo el recíproco de la resistencia específica, es una propiedad del conductor. Los valores de las conductancias son registrados en los recíprocos de ohms (algunas veces llamados mhos). La conductancia específica de una sustancia es entonces, la conductancia entre lados opuestos de un centímetro cúbico del material.

Sdo. H. H. H.

→ B. Conductancia molar y conductancia equivalente ←

Una cantidad muy usada en cálculos y en tablas de constantes, es la conductancia molar Λ_m . Puede calcularse de la conductancia específica L , y de la concentración, C , del soluto, la cual se expresa normalmente en moles por litro de solución, por medio de la fórmula:

$$\Lambda_m = 1000 \frac{L}{C}$$

→ La conductancia molar es, físicamente, la conductancia de la cantidad de solución que contiene una mol de soluto cuando se mide entre electrodos paralelos que están separados un centímetro y una área suficientemente grande para incluir el volumen necesario de solución. La conductancia molar es numéricamente igual a el número de amperes que pasaría a través de una celda si se aplicara una diferencia de potencial de un volt en los electrodos, excluyendo los efectos debidos a polarización. La conductancia equivalente, , es la conductancia de una solución que contiene un gramo equivalente de soluto -

bajo las condiciones definidas arriba, y se obtiene de la ecuación:

$$\Delta = \frac{1000 I}{c}$$

En la cual c es la concentración en equivalentes. Para soluciones que contienen solamente iones univalentes, las conductancias molar y equivalente tienen los mismos valores.

→ Influencia de la concentración en la conductancia equivalente. ←

→ Si se disuelve un gramo equivalente de una sal en una cantidad suficiente de solvente para formar un litro de solución, esta solución resultante tendrá, bajo condiciones físicas dadas, una conductancia equivalente definida. El valor de esta conductancia dependerá del número de iones cargados eléctricamente en la solución y de las movilidades, U , de esos iones, es decir, sus velocidades en un gradiente de potencial de un volt por centímetro. Más estrictamente hablando, las movilidades son los componentes de velocidad en la dirección de la fuerza eléctrica. El número y movilidad de los iones, varía de soluto a soluto y de solvente a solvente, y son influenciados además por otros factores como son la temperatura y la presión. Un cambio en estos factores, puede ocasionar cambios en el número de los iones presentes, o en las movilidades de esos iones, o en la naturaleza de los mismos, lo cual ocasionará cambios en la conductancia equivalente. Hasta el momento

no existen métodos para determinar cual de estos cambios está ocasionando la variación en la conductancia equivalente, es muy probable que en la mayoría de los casos todos estos cambios ocurran simultáneamente.

→ Los cambios más importantes de conductancia equivalente, han sido observados cuando las soluciones se diluyen o concentran manteniendo constantes las otras condiciones. A este respecto se ha reunido una gran cantidad de información.

El comportamiento general de las soluciones acuosas de sales y ácidos o bases fuertes es el siguiente: la conductancia equivalente, en un principio crece rápidamente al aumentar la dilución, después lo hace más lentamente aproximándose a lo que parece ser un valor límite máximo mientras que la dilución sigue aumentando. ← Recientemente Shedlovsky, indica sin embargo, que la conductancia equivalente de estas soluciones sigue aumentando a una velocidad continuamente decreciente, mientras la dilución es llevada a los valores más altos posibles experimentalmente.

Sin embargo se han encontrado comportamientos diferentes en otros solventes, como en el caso de una solución de Nitrato de Tetraisoamil Amonio en una mezcla al 95.99 % de dioxano y agua. En este caso, la conductancia equivalente decrece al aumentar la dilución, para pequeños valores de dilución, empezando después a aumentar.

En la explicación de estos fenómenos entra como factor -

importante la constante dieléctrica del solvente. Si es grande, como en el caso del agua, la atracción de las partículas de signo contrario es relativamente baja, y pueden ser separadas por la vibración térmica. Los electrolitos disueltos - en tales soluciones, poseen gran cantidad de iones, y su conductancia equivalente será relativamente grande. Por otro lado, si la constante del solvente es baja, las partículas con cargas opuestas se atraerán fuertemente y la vibración térmica sólo separará a una pequeña porción de ellas. En estos casos las porciones que permanecen ionizadas serán mayores a - altas diluciones, ya que la oportunidad que tiene un ion de encontrar a otro de signo opuesto es menor cuando hay más solvente. ~~Por esta razón~~, la conductancia equivalente generalmente aumenta con la dilución. En soluciones de solventes con constante dieléctrica muy baja, el fenómeno se complica probablemente por la presencia de complejos que envuelven a los iones y al electrolito sin disociar.

En la experiencia que estamos realizando, no obstante tener la presencia de complejos, la constante dieléctrica de nuestro solvente (agua) es bastante elevada, por lo cual no esperamos este efecto.

D. Sistemas de medición.

Varios sistemas de medición han sido desarrollados y son ampliamente usados para determinar la conductancia de soluciones. En las siguientes líneas aparece un breve desglosamiento de dichos sistemas:

Tipo electrodo

Fuente balanceado

Medidor de lectura directa

Tipo de inducción sin electrodo

Medidor de lectura directa

Fuente balanceado

Los instrumentos tipo electrodo y las celdas de electrodo convencionales, originalmente diseñados para mediciones de laboratorio, han sido aplicados exitosamente a muchos procesos de control industrial. Los métodos de inducción sin electrodo, desarrollados más recientemente, son particularmente adecuados para hacer frente a condiciones severas, difíciles - para los instrumentos de electrodo, tales como sólidos suspendidos, materiales altamente corrosivos o soluciones muy conductoras.

D.1. Instrumentos de medición tipo electrodo

Fuente balanceado

Las resistencias, y naturalmente las conductancias, pueden ser medidas en forma adecuada por medio de un puente de -

Wheatstone.

El medir la resistencia de un conductor metálico por este principio, en general no requiere precauciones especiales si se usa corriente directa. Con conductores electrolíticos el procedimiento no es tan simple. El conductor electrolítico cuya resistencia va a ser medida debe estar contenido en un recipiente en el que irán insertados electrodos que tengan conductancia metálica; ahora bien, cualquier corriente que pasa de un electrodo a un electrolito causa una reacción química. De esto se desprende que, a menos que se tomen precauciones especiales, la corriente usada para hacer la medición producirá cambios en la composición de la solución. Por ejemplo, si se quiere medir la resistencia de una solución acuosa de sal, el paso de la corriente continua ocasionará la formación de oxígeno y un ácido en un electrodo y de hidrógeno y una base en el otro. Estos cambios producen no sólo variaciones reales en la conductancia de las soluciones, sino que además generan potenciales en los electrodos, que invalidan las mediciones de conductancia. El término polarización es usado, no sólo para denotar los cambios químicos debidos a la electrólisis, sino que también a los potenciales de electrodo que resultan de estos cambios. Para eliminar las dificultades debidas a la polarización es usual utilizar corriente alterna en las determinaciones. De este modo la electrólisis producida por el flujo de corriente en dirección positiva en un instante, tiende a invertirse por el paso de corriente

en dirección negativa, y viceversa. Esta inversión de los efectos de polarización por el cambio de dirección de la corriente no ocurre, con todo, con cualquier tipo de electrodo. Es una práctica casi universal el uso de electrodos platinizados, es decir, cubiertos con un depósito de platino finamente dividido. Esto tiene el efecto de aumentar en gran forma la superficie efectiva del electrodo y además el material tiene un efecto catalítico en algunas de las reacciones electroquímicas involucradas. Obviamente, en este caso, el indicador de corriente, debe ser capaz de detectar pequeñas corrientes alternas.

El uso de corriente alterna en las mediciones, mientras que reduce en gran forma los efectos de polarización, como se discutió anteriormente, introduce varias complicaciones en las mediciones de conductividad. Para que no fluya corriente por el indicador, no es solamente necesario usar corrientes alternas u oscilantes para que se mantenga la relación entre las resistencias, sino que las reactancias de las diversas partes del circuito deben ajustarse también. Estas reactancias son debidas a inductancias y capacitancias en varias partes del circuito. Esto puede producir ondas a través del indicador de corriente, aún cuando las resistencias hayan sido ajustadas para satisfacer los requerimientos de la ecuación de equilibrio.

Medidor de lectura directa

Estos medidores de lectura directa difieren de los puen-

tes balanceados, en que no se registra una lectura nula durante la medición, sino más bien se produce un voltaje compensador proporcional a la conductancia de la celda y se muestra directamente en el medidor. Este tipo de instrumentos proporciona una indicación económica y continua de la conductividad, además poseen una salida en milivolts, para la operación de un registrador potenciométrico.

La exactitud debe expresarse como un porcentaje de la escala completa y está limitada por la constancia del voltaje de la celda suministrado por el regulador, y por la estabilidad del amplificador. El tiempo de respuesta es menor de un segundo, y el medidor regresa a cero en fallas de corriente. Las celdas y los compensadores de temperatura son los mismos que los usados en los instrumentos de tipo de puente balanceado, que se describen al final de esta sección.

D.2. Instrumentos de medición sin electrodo

Medidor de lectura directa.

En los últimos años, una gran cantidad de dificultades han complicado, al grado de hacer casi imposible, el uso de sistemas convencionales de electrodos en la operación exitosa del equipo común. Instrumentos de puente de Wheatstone y celdas convencionales de electrodo, originalmente diseñados para mediciones de conductividad de soluciones en laboratorio, han sido modificados en gran escala durante el curso de las década-

das pasadas y aplicados exitosamente a una gran cantidad de - problemas de control industrial. Sin embargo, en ciertas á---reas de aplicación, tales como en soluciones que contengan - gran cantidad de sólidos fibrosos o abrasivos o soluciones - muy conductoras o altamente corrosivas, el problema de servi- cio de la celda de conductividad y mantenimiento de los elec- trodos en buenas condiciones de trabajo, limitaba seriamente el uso del método. Un sistema de medición de conductividad - que elimina la necesidad de electrodos que hagan contacto con el líquido, extiende la aplicación de las mediciones de con- ductancia a áreas consideradas problemáticas.

En esencia, el sistema de medición de lectura directa - sin electrodos, mide la resistencia de un recipiente elíptico cerrado de solución, por el alcance de dos bobinas transforma doras a los extremos del recipiente. Para la construcción de este recipiente, debe usarse tubería no conductora o metálica recubierta de material no conductor.

Dos bobinas toroidales de una vuelta simple se encuen--- tran montadas en la tubería, una está conectada a un transmi- sor que suministra voltaje en el intervalo de alta audio fre- cuencia. La segunda bobina toroidal está conectada a un recep- tor que mide el voltaje de salida de este enrollamiento.

Puente balanceado

Para eliminar la dependencia de la exactitud de caracte-

rísticas del amplificador y variaciones de la fuente de voltaje, los elementos del circuito pueden ser rearrreglados en un circuito balanceado análogo al usual puente de Wheatstone, - que suministra una salida nula.

E. La celda de conductividad

E.1. La Celda de conductividad tipo electrodo

↓ La estructura básica de la celda de conductividad es simple, consiste típicamente en dos placas de metal o electrodos firmemente espaciados dentro de una cámara aislante que sirve para aislar una porción del líquido. *←* Este arreglo hace que la medición de resistencia sea prácticamente independiente del volumen de muestra y de la proximidad de las paredes del tanque o de la tubería. Los electrodos son casi siempre recubiertos por un depósito de platino negro esponjoso que, además de incrementar la superficie efectiva, reduce los efectos de polarización del paso de corriente entre ellos. El depósito de platino negro es relativamente fácil de hacer y resiste bien el ataque mecánico y químico.

↓ La selección de una celda de conductividad para la mayoría de las aplicaciones, debe hacerse en base de los requerimientos de servicio bajo tres factores principales: eléctrico, químico y mecánico. Los tres factores deben tomarse en consideración para obtener óptimos resultados. *↘*

Eléctrico

La teoría indica y la experiencia confirma, que existen límites prácticos de medición de resistencia electrolítica, - para una exactitud y sensibilidad deseada. Mientras mayores - sean los requerimientos, más angosto será el intervalo. El óp timo parece encontrarse entre 500 y 10 000 ohms. Para medicion es industriales y propósitos de control, en donde errores de más o menos 1 % pueden tolerarse, el intervalo es de 100 a - 100 000 ohms de resistencia medida. El primer criterio de sel ección de una celda, es que su constante sea tal que su medic ión caiga en este rango.

Cuando se miden altas resistencias electrolíticas, las - impedancias capacitivas en serie con la celda de conductivi-- dad son relativamente bajas y sin efecto significativo en la exactitud de la lectura de la resistencia, o en la agudeza - del balance nulo. Sin embargo, si se presentan capacitancias derivadas, como pueden encontrarse en embobinados largos, es- tas impedancias pueden afectar la lectura del puente y tambien ensanchan el balance nulo. Este efecto es mayor con mayores - frecuencias alimentadas al puente. Por otro lado, cuando se - miden bajas resistencias electrolíticas, la impedancia capacit iva en paralelo con la celda de conductividad tiene un efect o despreciable en las lecturas del puente. Como esta impedanc ia varía inversamente con la frecuencia, son deseables altas frecuencias del puente, cuando se miden bajas resistencias.

Mecánico

Existen factores muy significativos, como son: presión, temperatura, velocidad del flujo, tamaño de la tubería y la presencia de sólidos. Solamente cuando todos ellos son tomados en consideración, puede el usuario esperar un servicio largo y satisfactorio con un mínimo de mantenimiento. En donde la temperatura y la presión del sistema son mayores que la máxima clasificación de celdas obtenibles, es una práctica común desviar una muestra continua de líquido a través de un serpentin de enfriamiento adecuado para enfriarlo y condensarlo, y a través de una válvula de estrangulación para reducir la presión, y sólo entonces se lleva la muestra al contacto con la celda de conductividad.

Independientemente del nivel de temperatura al cual operará la celda de conductividad, se debe esforzar por mantener la temperatura tan constante como sea prácticamente posible, en función de la precisión. No controlado, este factor limita abrumadoramente la exactitud que abarca la medición. Un método conveniente de controlar la temperatura de las muestras es usar un gran exceso de agua de enfriamiento, lo que llevará la temperatura de la muestra a la temperatura del agua de enfriamiento, la cual es usualmente constante excepto por las variaciones de temporada. Aunque la conductividad de la solución está influenciada por la presión, la magnitud del efecto es despreciable a presiones ordinarias.

Cuando la velocidad del flujo es extremadamente baja, es importante que la celda de conductividad sea seleccionada e instalada en una forma que asegure la circulación del líquido entre los electrodos. Por ejemplo, el tipo de celda de tornillo, debe introducirse en el dispositivo de sujeción en la tubería y montarse con el extremo abierto hacia el flujo.

La presencia de sólidos no disueltos en el sistema, debe implicar selección y localización especial de la celda de conductividad. En donde las velocidades son altas, los sólidos - incluidos aumentan el efecto de fricción. Para evitar la pérdida del platino negro de los electrodos, la celda debe colocarse en forma que evite el golpeteo directo del flujo en los electrodos, sino el montaje debe ser tal, que los sólidos puedan asentarse y muy eventualmente obturar la cámara de la celda. En donde hay bajas velocidades con sólidos presentes, la celda debe ser colocada contra el flujo, con el extremo abierto apuntando hacia abajo para evitar la acumulación de sólidos. Las celdas con gran espacio libre interno y vástago simple o con electrodos tipo nivelado, dan mejor servicio en sigtemas en donde hay tendencias de depósito fuertes.

Químico

El requerimiento de resistencia a la acción química, debe estar presente para escoger una celda construida de materiales adecuadamente resistentes. El problema se complica algunas veces, por los potenciales de corriente alterna que se

forman en el material del electrodo. Un ejemplo mostrará la -
necesidad de considerar este factor, es el caso de mediciones
en ácido clorhídrico fuerte. No obstante que el platino es -
considerado resistente para el servicio en este medio, los e-
lectrodos de platino que sufren corriente alterna de 60 Hz y
5 o 6 volts, desaparecen gradualmente. Para esta aplicación,
tampoco han sido satisfactorios los electrodos de Tantalio, -
ya que permiten la formación de una capa aislante de óxido.
Los electrodos de grafito resultan mejores, pero la única so-
lución genuinamente satisfactoria, es el uso de un instrumen-
to que suministre voltaje más bajo a los electrodos.

Mientras que los electrodos de níquel platinizado son -
muy satisfactorios para mediciones ocasionales de conductivi-
dades en soluciones diluídas de ácidos, servicio continuo en
un medio de esta naturaleza causará la disolución del níquel.
Los electrodos de platino, son más recomendados para estas a-
plicaciones.

E.2. La celda sin electrodo

En contraste con el tipo que lleva electrodo, la celda -
sin electrodos funciona mejor con resistencias de entrada del
orden de 10 a 1000 ohms. Estos bajos valores permiten el uso
de huecos relativamente anchos, y grandes espacios internos -
en el diseño de la celda, lo cual a su vez reduce errores de-

bidos a depósitos o formación de capas.

Se han usado ampliamente dos formas de celdas sin electrodo. Para inmersión en un gran volumen de solución, dos toroides flotando en un eje simple, suministran un ensamble con un paso cilíndrico, que, junto con el cuerpo de la solución externa, constituyen el recipiente de solución que da unión a los transformadores.

La constante de la celda es efectivamente gobernada por la relación de la longitud a la sección transversal del paso. Este tipo de celda ha sido usado con buenos resultados en mediciones de salinidad de agua de mar.

Si el uso de una tubería de paso angosto se ve complicado por el añadido de fibras suspendidas o sólidos que puedan obstruir el flujo del líquido, bajo ciertas circunstancias se pueden usar extremos metálicos de paso amplio conectados con alambre.

F. Compensación de temperatura

Ya que la conductividad de las soluciones varía con la temperatura, tanto como con la concentración del electrolito, es deseable relacionar las mediciones con una temperatura de referencia. El coeficiente de temperatura de conductancia de soluciones electrolíticas en agua es casi siempre positivo y de una magnitud de $1/2$ a $3\%/^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la naturaleza y concentración de los iones conductores. La función de la compensación de temperatura es corregir la conductividad medida, de la temperatura a la que está la celda a la temperatura de referencia. Un instrumento adecuadamente compensado de temperatura, leerá la conductividad a 25°C , sin importar la temperatura de la muestra.

El compensador de temperatura es un elemento esencial de los instrumentos de medición de conductividad. La única excepción común es en el caso de instrumentos de laboratorio con propósitos generales, donde debido a la amplia variedad de soluciones que pueden encontrarse, una compensación de temperaturas muy exacta es casi imposible. La exactitud de un sistema electrolítico conductivo se debe más a la exactitud de su compensador de temperatura, que a cualquier otro factor solo, y muchas veces, que de todos los otros factores combinados.

Un primer requisito para alta exactitud en mediciones de conductividad, es un buen acoplamiento entre el coeficiente -

de temperatura, de conductividad de la solución bajo prueba, y las características del compensador de temperatura. Una pequeña desviación multiplicada por un gran número de grados centígrados puede producir un error muy grande.

Un medio práctico de proveer la compensación de temperatura, es introducir dentro del circuito del puente, un elemento resistivo que cambie con la temperatura a la misma velocidad que la solución bajo prueba. En diferentes formas, ese brazo compensador del puente puede ser: 1) Un reóstato calibrado en temperaturas que requiere ajuste manual, 2) Una celda de conductividad de referencia, muestreando una solución de composición típica, con respuesta similar a los cambios de temperatura que el sistema bajo prueba, y, 3) Un termistor y un sistema resistivo fijo en buen contacto térmico con la solución que se prueba.

PARTE EXPERIMENTAL

A. Calibración

En términos generales, cuando se desea determinar la constante de una celda, se realizan mediciones de la misma, contra soluciones cuya conductividad específica es siempre conocida. En el presente trabajo, la constante de la celda utilizada es un dato proporcionado por el proveedor, no obstante, hemos decidido realizar algunas mediciones contra soluciones patrón de conductancia conocida, para determinar el error debido a condiciones de operación y comprobar la exactitud del equipo. Para este efecto utilizamos una solución de cloruro de potasio de concentración centésimo normal, ya que aunque tenemos datos de la conductividad de las soluciones de concentración normal y décimo normal, estos valores resultan excesivamente grandes para ser registrados por el equipo del cual disponemos. Las determinaciones fueron realizadas a las diferentes temperaturas encontradas en la literatura, para poder observar las diferencias.

A continuación incluimos una tabla de las conductancias de la solución patrón, bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración.

CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KCl
EN mhos cm^{-1}

Concentración	0°C	15°C	20°C	25°C
1.00 N	.06541	.09252	.10207	.11190
0.10 N	.00715	.01048	.01167	.01288
0.01 N	.00077	.00114	.00127	.00141

De esta tabla se obtuvieron los valores contra los cuales se realizó la calibración, los cálculos se efectuaron de la siguiente manera:

Considerando a la conductancia específica conocida como K, la conductancia leída como l, y la constante de la celda como C, tenemos la siguiente relación:

$$K \text{ (mhos cm}^{-1}\text{)} = C \text{ (cm}^{-1}\text{)} \times l \text{ (mhos)}$$

De esta relación podemos obtener el valor de la constante de la celda con la cual estamos trabajando.

Como se ha dicho antes, esta operación se hizo primordialmente como comprobación y posible corrección del valor de la constante, para asegurar la validez de los datos obtenidos.

En esta parte de la fase experimental, se observaron ciertos errores y fallas en la reproducibilidad de las lecturas, esto era debido a que el depósito de platino esponjoso en la

celda se encontraba muy deteriorado; al efectuar un nuevo depósito, siguiendo las instrucciones que se describen en la parte relativa a la celda de conductividad empleada, corregimos estos errores y pudimos, ahora si, comprobar la constante de la celda, que en este caso es de 1 cm^{-1} .

B. Preparación de soluciones

En la investigación que estamos realizando, deseamos establecer la influencia de la relación metal:amoníaco en la conductancia de los complejos bajo estudio. Por este motivo hemos optado por mantener la concentración del metal constante, e ir variando la cantidad de amoníaco presente en la solución.

En un principio, propusimos usar las concentraciones reales del proceso Sherritt-Gordon; pero la conductancia de las soluciones formadas resultaría excesiva para que la registrará nuestro equipo, ya que la constante de nuestra celda es pequeña y no permite lecturas de conductancias muy altas.

Posteriormente intentamos trabajar con soluciones centésimo normales, en este caso las lecturas cayeron en el máximo intervalo de medición del aparato, aun cuando estas mediciones se realizaron a 25°C , que es la temperatura mínima a la cual realizaremos experiencias. En función de esto y de que trabajando con soluciones menos concentradas se pueden obser-

var mejor los cambios en la conductancia al variar la relación metal:amoniaco, hemos decidido trabajar con soluciones 0.005 normales.

Para preparar las soluciones de complejos, partimos de soluciones acuosa de los sulfatos de níquel, cobre y cobalto, añadimos la cantidad de amoniaco necesaria para establecer la relación deseada y por último completamos el aforo, para no variar la concentración del metal.

Las cantidades de substancia necesarias para establecer las relaciones metal:amoniaco, fueron fijadas estequiométricamente a partir de las reacciones de formación del complejo.

C. Condiciones de medición

Para realizar la experiencia, hemos optado por observar el comportamiento de los complejos bajo estudio, a cuatro diferentes temperaturas: 25, 50, 75 y 90°C.

Estas temperaturas fueron seleccionadas, porque en varias etapas del proceso se trabaja con temperaturas de ese orden. Para cada una de ellas se ha construido una gráfica de conductancia contra relación metal:amoniaco, con las mediciones realizadas.

La relación metal:amoniaco afecta directamente la formación del complejo, ya que podemos considerar que las moléculas de amoniaco entran a reemplazar moléculas de agua que se encuentran ocupando los lugares de coordinación del metal, así

al variar la cantidad de amoniaco con relación a los átomos - del metal presentes, varía también la especie de complejo formado.

En el caso del Proceso Sherritt-Gordon, se procura mantener una relación de amonio libre a metal, de dos a uno. Resulta también importante para nuestro estudio, encontrar las diferencias de conductancia de estos metales en ausencia de amoniaco, con respecto a los complejos amoniacaes formados; por esta razón hemos incluido en cada gráfica, un punto determinado por la relación 1:0

En suma, las relaciones que hemos estudiado son las siguientes: 1:0, 1:0.5, 1:1, 1:2 y 1:3, como ya se dijo antes, se ha mantenido constante la concentración del metal y se ha estado variando la concentración de amoniaco.

Al formarse los complejos aparecen precipitados que dan a la solución una apariencia opalescente; debido a la agitación enérgica que se produjo para evitar la formación de gradientes de temperatura, no se permitió que dichos precipitados se asentaran.

D. Descripción y operación del equipo

Dado que el buen desarrollo del experimento, depende de un estricto control de las condiciones que han de estudiarse, es necesario trabajar con un buen equipo, tanto de medición - como de control.

En la presente sección se describe detalladamente cada uno de los aparatos empleados en la ejecución del experimento.

Dichos aparatos fueron:

- 1) Conductímetro Metrohm E 365 B
- 2) Celda de conductividad Philips PR 9514
- 3) Baño termostático con circulación externa
- 4) Recipiente de vidrio de doble pared.
- 5) Agitador magnético
- 6) Termómetro

D.1. Conductímetro Metrohm E 365 B

El conductímetro Metrohm E 365 B ha sido diseñado para seguir la evolución de las reacciones químicas por medio de mediciones de conductancia, así como para determinar cuantitativamente aniones, cationes, ácidos, bases y sustancias orgánicas, en base a titulaciones conductimétricas. Se pueden hacer mediciones de conductancias absolutas con una escala lineal, con ocho intervalos progresivos que cubren de 0 a 3 milimhos. El instrumento se calibra por medio de una resistencia interconstruida.

La alta sensibilidad y el amplio intervalo de compensación de la conductancia inicial, facilitan la detección de pequeños cambios en la conductancia

El uso de un rectificador sensible de fase, para eliminar los efectos de la reactancia capacitiva de la celda de medición, facilita la compensación y excluye resultados erróneos sin importar la frecuencia principal. Una luz de alarma se enciende si se sobrecarga el amplificador debido a excesos sobre la capacidad de medición de la celda.

El instrumento está provisto de entradas para conectar un registrador. La alta estabilidad efectiva, hace al instrumento independiente, en gran escala, de variaciones en el voltaje y la frecuencia principales.

En la figura 10 del apéndice, se incluye un esquema de las partes que componen a este aparato.

El aparato puede usar cualquiera de los siguientes voltajes: 110, 125, 220 y 250 y una frecuencia de 50 y 60 Hz; no obstante es importante ajustar el aparato al voltaje que se le va a suministrar.

Antes de usar el aparato por primera vez, o si ha sido movido de un lugar a otro hay que ajustar la aguja indicadora exactamente a cero.

Para encender el aparato: 1) se conecta el cable principal, 2) la compensación gruesa se coloca en la posición C + 0, 3) el interruptor de función se coloca en "0", 4) el interruptor principal se pone en "I"; se permite que se caliente el aparato durante 5 minutos

El intervalo de medición puede ser calibrado constantemente por medio de una resistencia estandar interconstruida.

Para proteger el indicador y el amplificador, se ha incluido una luz de alarma, que se enciende tan pronto como se haya sobrecargado el amplificador. Esto ocurre si la señal de entrada es demasiado grande; esto puede comprobarse porque la aguja indicadora se sale de la escala por el lado derecho, esto quiere decir que la sensibilidad que se pretende dar es demasiado alta y debe reducirse ajustando el intervalo de medición a una escala mayor. El hecho de que la aguja indicadora siga saliendo de la escala por la derecha aún cuando se esté usando la escala máxima, implica que la celda de medición tiene una resistencia demasiado baja y hay que sustituirla por una de constante mayor.

La celda de conductividad debe sumergirse hasta que el nivel del líquido sobrepase los orificios de entrada, por aproximadamente 1 cm. Como la conductividad de un electrolito es fuertemente dependiente de la temperatura, esta debe registrarse junto con los resultados obtenidos. Para evitar que los electrolitos muy conductores se calienten por el paso de la corriente, debe suministrarse una buena agitación. Dos mediciones hechas sucesivamente deben dar el mismo resultado.

D.2. Celda de conductividad Philips PR 9514

Esta celda posee una superficie de electorodo de platino montada en un material plástico conocido como Penton.

La celda tiene una constante de 1 cm^{-1} ($\pm 2 \%$).

La temperatura máxima de operación es de 100°C y la presión máxima es de 10 atm.

La resistencia de aislamiento entre los electrodos es superior a 1000 Megohms.

Los rangos de medición determinados para un error de impedancia máximo de 1 % son:

80 Hz (c/s)	10	300 microohms $^{-1}$ cm $^{-1}$
1000 Hz (c/s)	0.3.....	300 miliohms $^{-1}$ cm $^{-1}$

Para la limpieza de la celda, esta puede ser enjuagada con una solución 1 N de ácido nítrico. Las celdas deben guardarse húmedas en un dispositivo de referencia. Antes de ser usada, la celda debe ser colocada en agua por aproximadamente 48 horas.

La celda no resiste a algunos compuestos tales como: Agua Regia, Acido crómico, Fluor, Acido nítrico (100%), dióxido y trióxido de azufre, etc.

A otros compuestos los resiste a temperaturas inferiores a 25°C , ejemplo de ellos es: Agua de Bromo, ácido Fluorhídrico ácido Nítrico, etc.

Por último hay otros compuestos que resiste a temperaturas inferiores a 65°C , como son: Permanganato de Potasio (10%) Clo/roformo, benceno, peróxido de hidrógeno (90%), etc.

La superficie de electrodo de esta celda está constituida por un depósito de platino negro esponjoso, el cual además de incrementar significativamente la superficie efectiva, reduce los efectos de polarización provocados por el paso de corriente.

Para efectuar este depósito, en caso de que se hubiese removido, se procede de la siguiente manera:

1.- Se coloca la celda, sin la cubierta protectora en una solución 0.1 N de ácido clorhídrico y se conecta a una batería de 4.5 volts por aproximadamente 30 segundos. Ahora se invierten las conexiones y se vuelve a dejar actuar la batería por otros 30 segundos. Por ahora el platino negro no debe haber desaparecido por completo necesariamente.

2.- Se lava bien la celda en agua destilada.

3.- Se coloca la celda en el baño platinizante, el cual se prepara de la siguiente manera:

100 cm³ de agua destilada

2 gramos de ácido cloroplatínico

60 mg de acetato de plomo.

4.- Se conectan los dos electrodos al polo negativo de una batería de 4.5 volts.

5.- Ajustar a la celda una espiral o cilindro de platino. Esto último va conectado al polo positivo de la batería, por medio de una resistencia variable y un miliamperímetro. Aplicar corriente de 35 miliamperes durante 3 minutos.

6.- Se lava en agua destilada y se vuelve a colocar la -
cubierta protectora.

Este depósito es fácil de efectuar y tiene una regular -
resistencia a ser removido por medios químicos o mecánicos.

D.3. Baño termostático con circulación externa.

El sistema empleado para mantener el control sobre la -
temperatura de la solución bajo prueba, es debido a circula--
ción de agua a la temperatura de control. Para lograr esto, -
se ha empleado un baño termostático marca Colora, este baño -
posee dos resistencias como elementos de calefacción y una -
bomba que permite tener en movimiento el líquido que controlará
la temperatura. Una vez encendido el baño, posee cinco po-
siciones de control; en la primera se hecha a andar unicamen-
te la bomba, en la segunda, trabajan solamente las resisten--
cias con una potencia de 500 watts; es esta la posición que u
sualmente se utiliza para precalentar el baño. En las siguientes
tres posiciones se ponen a actuar simultáneamente las re-
sistencias y la bomba, habiendo diferencias unicamente en la
potencia, ya que en una se tienen 500, en otra 1 000 y en la
última 1 500 watts, lo cual nos permite un intervalo para elegir
la velocidad de calentamiento.

El sistema de control de temperatura del baño es bastan-
te sencillo, consta de un termómetro de control que va sumer-

gido en el líquido, este termómetro posee una imagen superior que queda a la vista del operador, en esta imagen se mueve una pequeña tuerca, hasta colocarla en la temperatura deseada. Esta tuerca maneja a un alambre de platino, el cual queda colocado en el termómetro real en la temperatura que indica la tuerca; al subir el mercurio del termómetro por la dilatación térmica y llegar a la temperatura de control, se pondrá en contacto con el alambre de platino, cerrando el circuito que interrumpe el paso de corriente para las resistencias, esto detiene el calentamiento haciendo que baje la temperatura, al bajar el mercurio, vuelve a abrirse el circuito iniciándose nuevamente el calentamiento. Este sencillo dispositivo de control nos permite una exactitud de ± 0.1 °C.

Cuando se requiere una temperatura de control inferior a la temperatura ambiente, es necesario el uso de un dispositivo de enfriamiento ajeno al baño, tal es el caso de un enfriador por medio de freón. En estos aparatos no existe un control de temperatura, sólo trabajan a una misma capacidad, por lo que se debe buscar el equilibrio a la temperatura deseada calentando el líquido con diferentes potencias.

D.4. Recipiente de vidrio

Las características con que cuenta este recipiente, que satisfacen nuestras necesidades, son las siguientes; doble pa

red, para permitir la circulación del líquido enviado por la bomba del baño termostático; una altura adecuada para permitir la correcta inmersión de la celda y del termómetro, sin peligro de ser golpeados por la barra del agitador magnético. El tapón de este recipiente, permite la entrada de la celda y del termómetro permaneciendo regularmente hermético.

D.5. Agitador magnético

Se incluyó el uso de este agitador dentro del equipo, para evitar la estratificación de concentraciones y gradientes de temperatura dentro de la solución bajo prueba; también es importante hacer notar, que de esta manera se evita el calentamiento del electrolito por el paso de la corriente eléctrica de medición.

D.6. Termómetro

Se utilizó un termómetro cuyo intervalo va de -10°C a -100°C , lo cual cubre las temperaturas que nos interesan en este trabajo. Este termómetro está graduado con exactitud de 1°C . Siempre fue colocado directamente junto con la solución bajo prueba.

RESULTADOS

Con los datos obtenidos por las mediciones realizadas, - hemos construido una serie de gráficas de conductancia contra relación metal:amoniaco, para cada uno de los complejos bajo estudio. Cada una de las gráficas representa la variación de la conductancia con respecto a cambios en la relación metal: amoniaco, a una temperatura dada. Estas gráficas aparecen en el segundo apéndice de este trabajo.

Como puede comprobarse analizando dichas gráficas, la - temperatura tiene una influencia directa sobre la conductancia, ya que al realizar las mediciones a mayores temperaturas se obtienen valores más altos de conductancia para las mismas relaciones metal:amoniaco.

Por otro lado, apreciamos ciertas diferencias en el comportamiento de los complejos al aumentar la temperatura, tal es el caso de las soluciones de cobre, que cambian de color y forman un precipitado de sulfuro de cobre. En la práctica del proceso Sherritt-Gordon, este precipitado es separado por filtración y aprovechado. Durante la experiencia, este precipitado apareció arriba de 75°C , pero obtuvimos datos del mismo - también a 90°C .

La presencia de amoniaco aumenta casi en forma linear, - la conductancia de los complejos

A continuación presento unas tablas con los valores obtenidos.

Tablas de resultados

Complejos de níquel a 25°C

Relación metal:amoniac	Conductancia en ohms ⁻¹ x 10 ⁻³
1:0	0.430
1:0.5	0.573
1:1	0.581
1:2	0.600
1:3	0.650

Complejos de níquel a 50°C

1:0	0.680
1:0.5	0.915
1:1	0.940
1:2	1.02
1:3	1.07

Complejos de níquel a 75°C

1:0	0.910
1:0.5	1.32
1:1	1.34
1:2	1.44
1:3	1.55

Complejos de níquel a 90°C

1:0	1.08
1:0.5	1.65
1:1	1.67
1:2	1.71
1:3	1.76

Complejos de cobalto a 25°C

1:0	0.490
1:0.5	0.620
1:1	0.635
1:2	0.660
1:3	0.680

Complejos de cobalto a 50°C

1:0	0.740
1:0.5	0.910
1:1	0.944
1:2	1.02
1:3	1.05

Complejos de cobalto a 75°C

1:0	1.07
1:0.5	1.47
1:1	1.52
1:2	1.59
1:3	1.64

Complejos de cobalto a 90°C

1:0	1.12
1:0.5	1.60
1:1	1.65
1:2	1.71
1:3	1.78

Complejos de cobre a 25°C

1:0	0.450
1:0.5	0.625
1:1	0.635
1:2	0.650
1:3	0.683

Complejos de cobre a 50°C

1:0	0.680
1:0.5	0.972
1:1	1.00
1:2	1.03
1:3	1.07

Complejos de cobre a 75°C

1:0	0.970
1:0.5	1.42
1:1	1.46
1:2	1.50
1:3	1.53

Complejos de cobre a 90°C

1:0	0.970
1:0.5	1.70
1:1	1.72
1:2	1.75
1:3	1.78

CONCLUSIONES

1.- Como puede observarse en las gráficas, el complejo acuoso tiene una conductividad notablemente menor que los complejos amoniacales, aun cuando la cantidad de amoniaco presente sea muy pequeña. Por otro lado, es interesante hacer notar que esta diferencia en las conductancias de los complejos se acentúan al aumentarse la temperatura.

2.- En general, los complejos de los tres metales estudiados presentan el mismo comportamiento; al empezar a hacer mediciones de soluciones en que aparece algo de amoniaco, la gráfica que aparece es practicamente una recta; por regla general la pendiente de esta recta aumenta al aumentar la temperatura, aunque se puede observar lo contrario en las mediciones realizadas a 90°C para los complejos de cobre y cobalto, aunque en estas condiciones se observó una cierta descomposición de los complejos.

3.- Para lograr una mayor adecuación con las condiciones del proceso, se sugiere hacer una nueva experimentación tendiente a construir una gráfica de conductancia contra la raíz cuadrada de la concentración de amoniaco, ya que la concentración del metal casi siempre se mantiene constante. De esta gráfica, normalmente recta, se puede obtener la conductividad molar límite, por extrapolación.

4.- Existe el equipo necesario para mantener el control, por mediciones de conductividad, de procesos del tipo del Proceso Sherritt-Gordon, es decir, medidores de lectura directa sin electrodos, especialmente diseñados para aplicación en soluciones muy conductivas y con presencia de sólidos.

APENDICE I

FIGURAS IIUSTRATIVAS

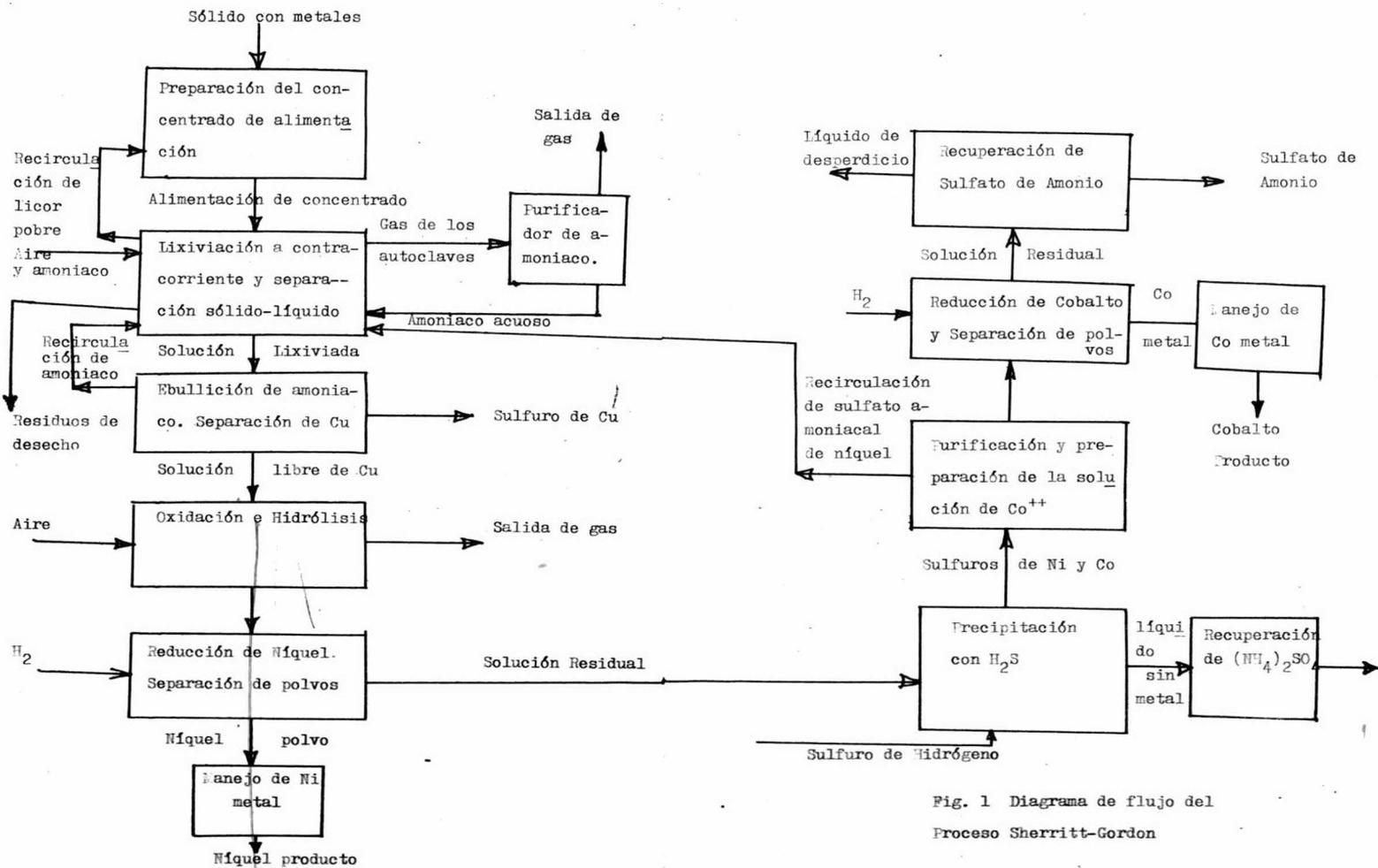


Fig. 1 Diagrama de flujo del Proceso Sherritt-Gordon

Panel Frontal

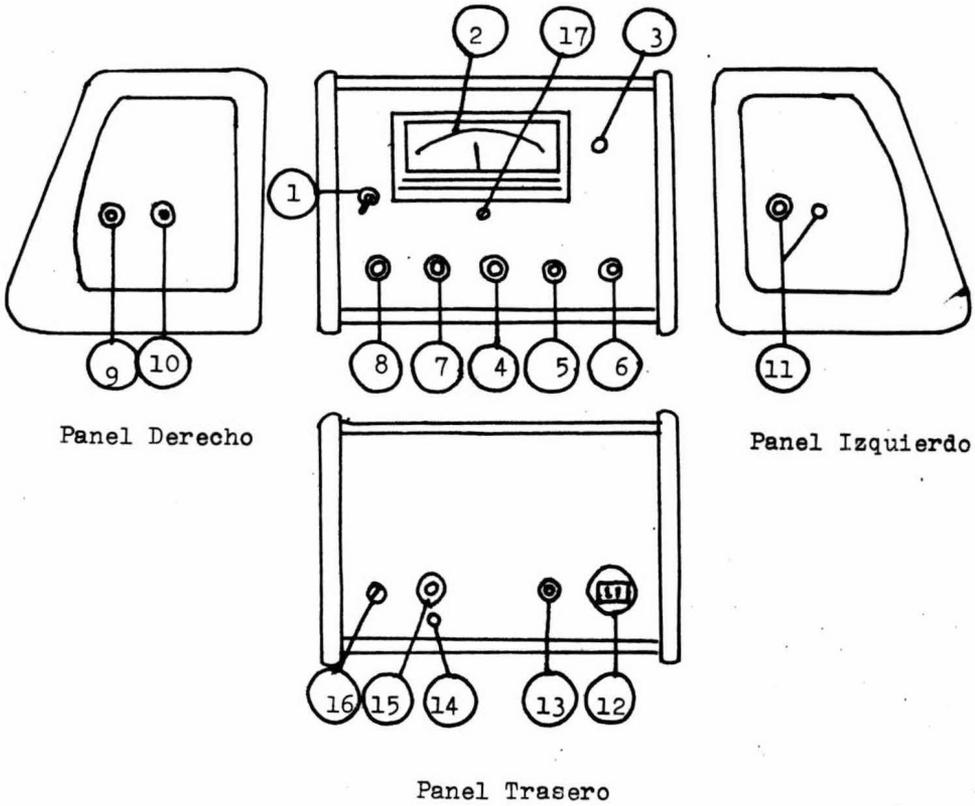


Fig. 30 Unidades de control del conductímetro Metrohm.

UNIDADES DE CONTROL

- 1.- Interruptor principal
- 2.- Indicador
- 3.- Luz de alarma
- 4.- Interruptor de función: Conductimetría (8 intervalos)
Calibración
Titulaciones por polarización
- 5.- Compensación gruesa para valores iniciales
- 6.- Compensación fina para valores iniciales
- 7.- Corriente de polarización. (8 intervalos)
- 8.- Ajuste de la sensibilidad para titulaciones por polarización.
- 9.- Calibración de los intervalos de conductimetría
- 10.- Ajuste del indicador de cero.
- 11.- Enchufes para la conexión de la celda de medición.
- 12.- Enchufe principal.
- 13.- Selector principal de voltaje con fusible.
- 14.- Enchufe a tierra.
- 15.- Enchufe para conexión de registrador potenciométrico
- 16.- Potenciómetro para ajustar las desviaciones del registrador.
- 17.- Tornillo para ajuste mecánico del indicador de cero.



Fig. 4 Conductímetro Metrohm.

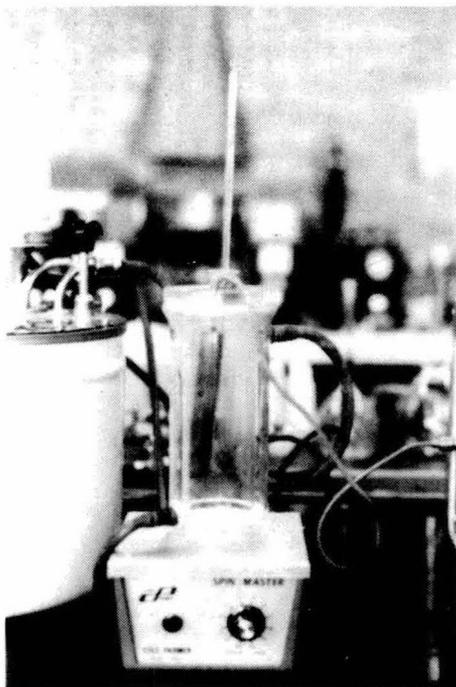


Fig. 5 Celda de Conductividad, recipiente de vidrio, agitador magnético y termómetro.

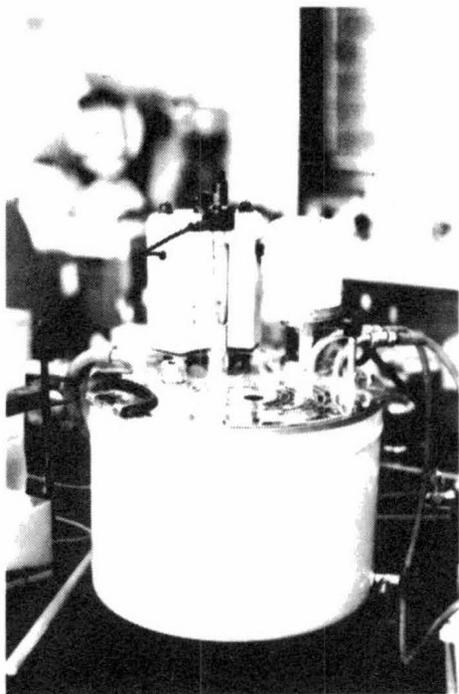
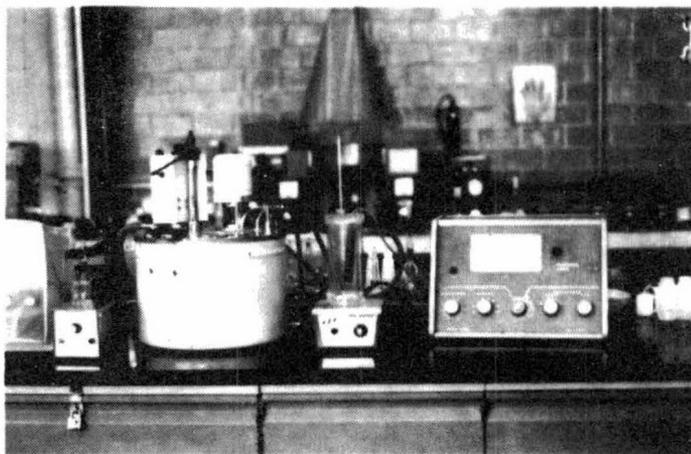


Fig. 6 Baño termos-
tático de circulación
externa colora.

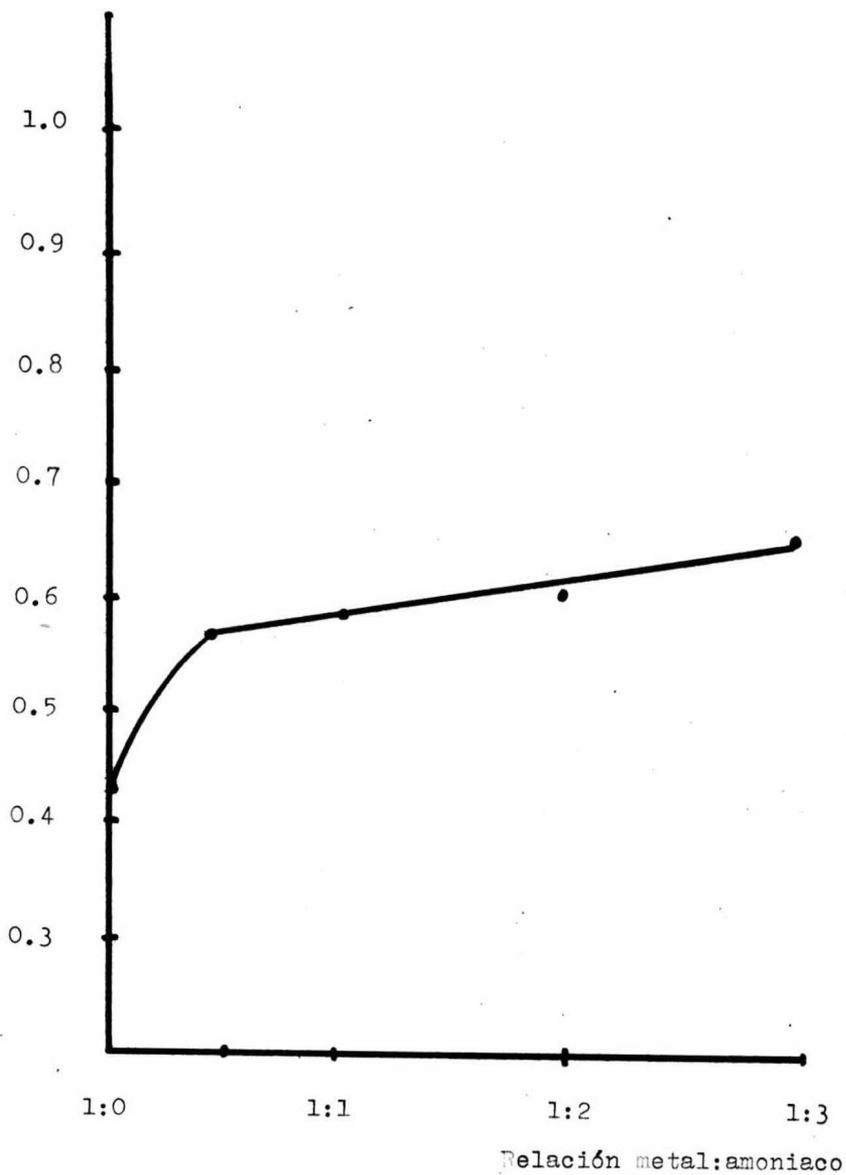
Fig. 7 Disposición del equipo.



APENDICE II

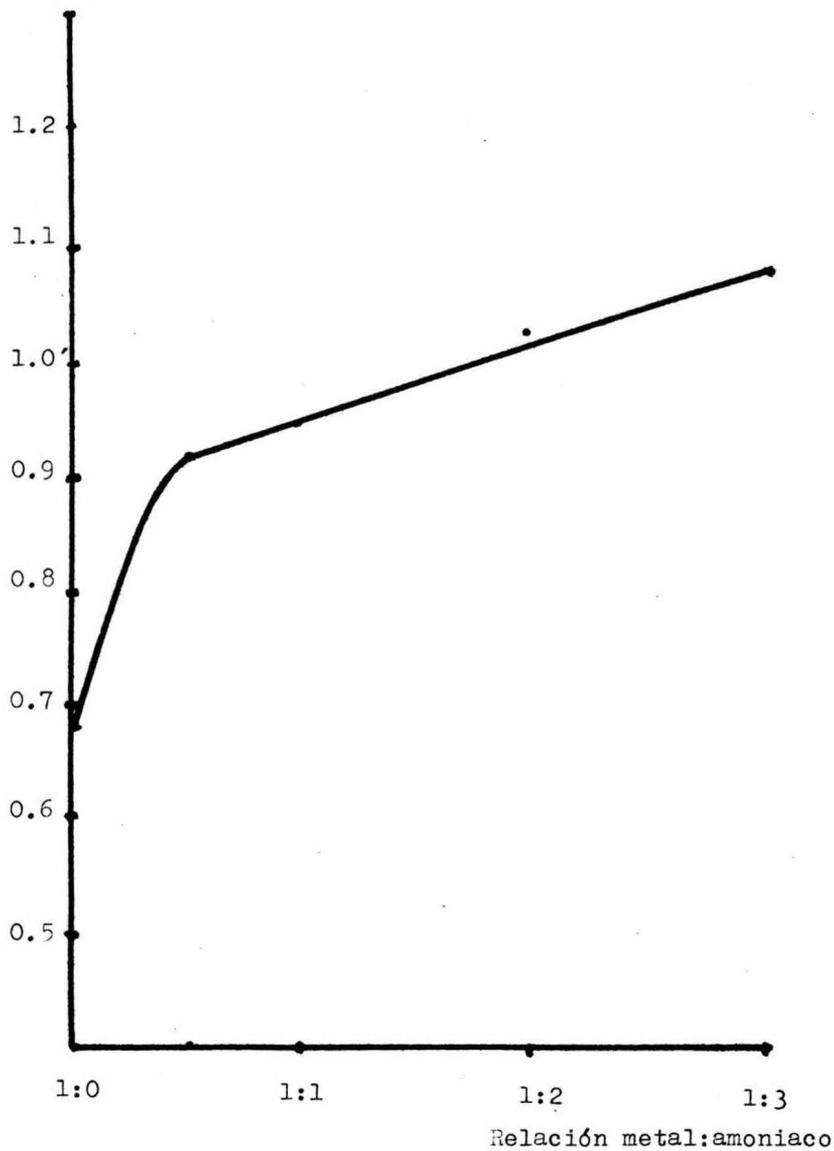
GRAFICAS DE RESULTADOS

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



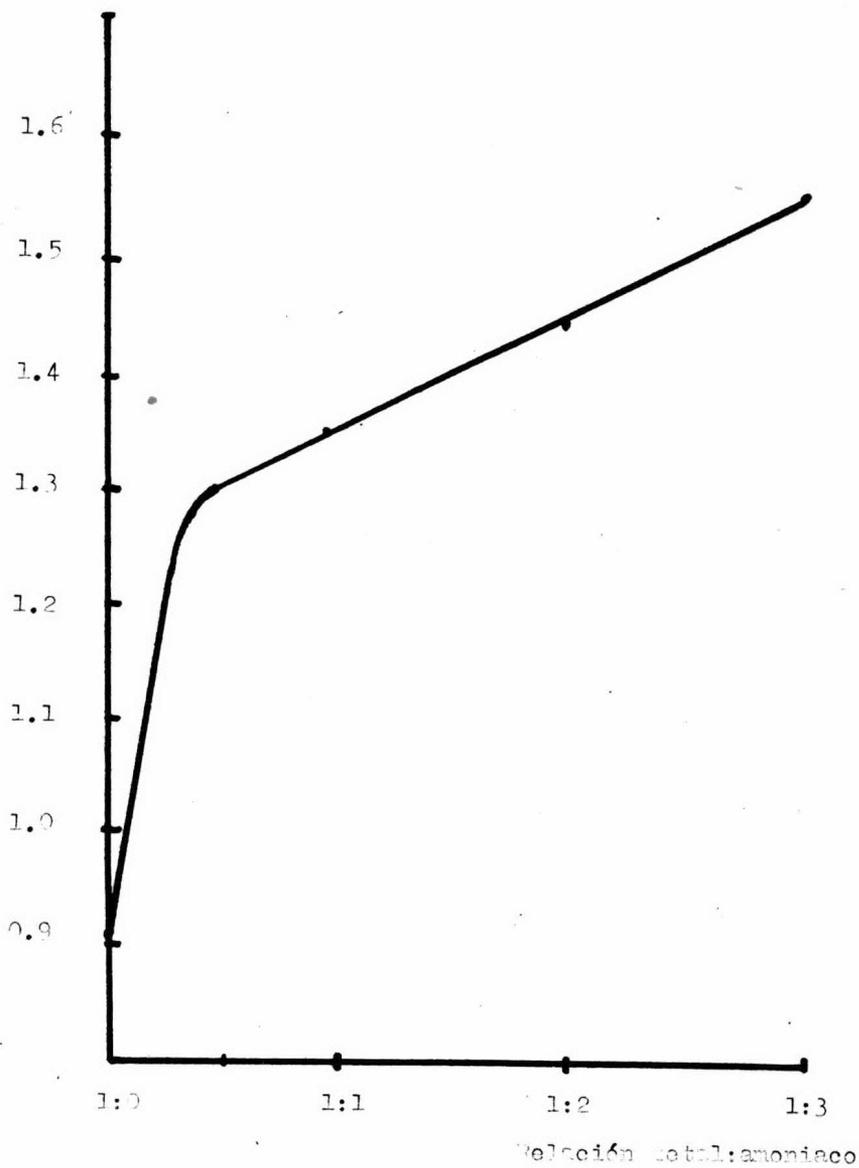
Conductancia vs relación metal:amoniacco para
complejos amoniacales de níquel a 25°C .

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



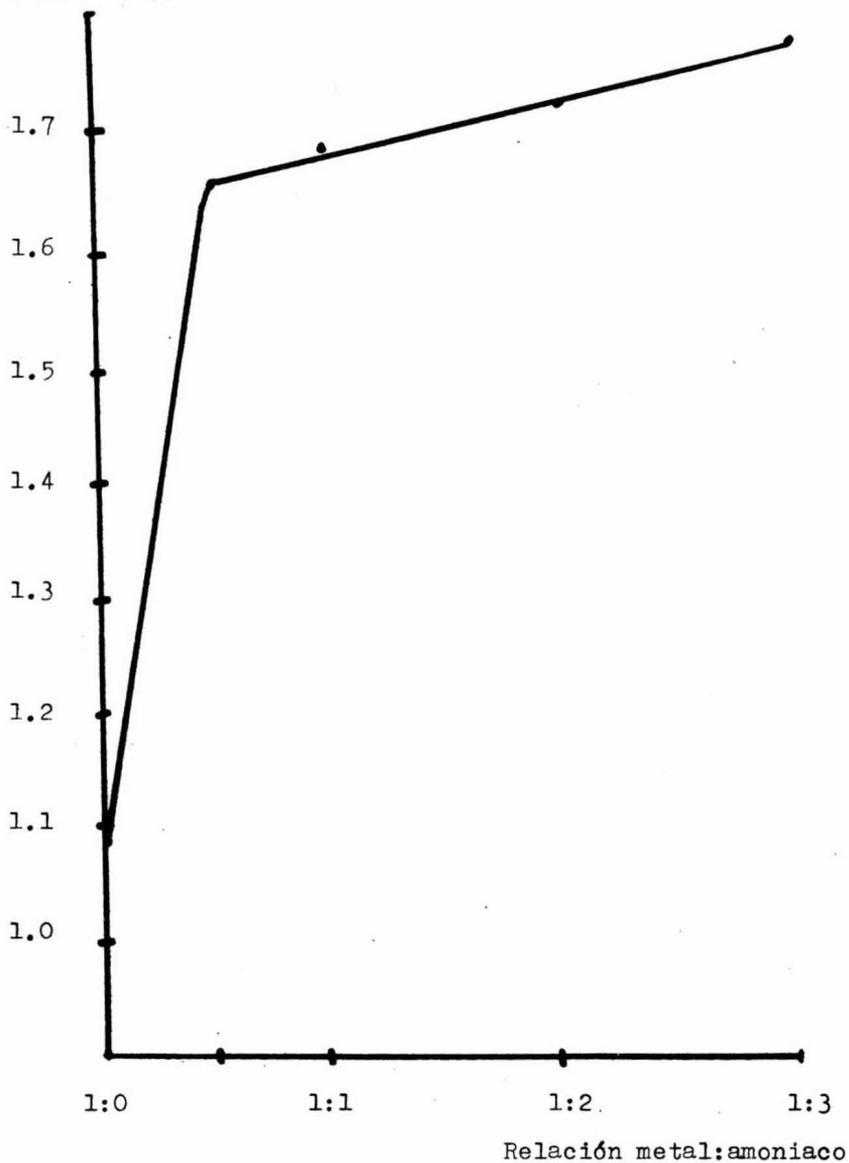
Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacales de níquel a 50°C

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



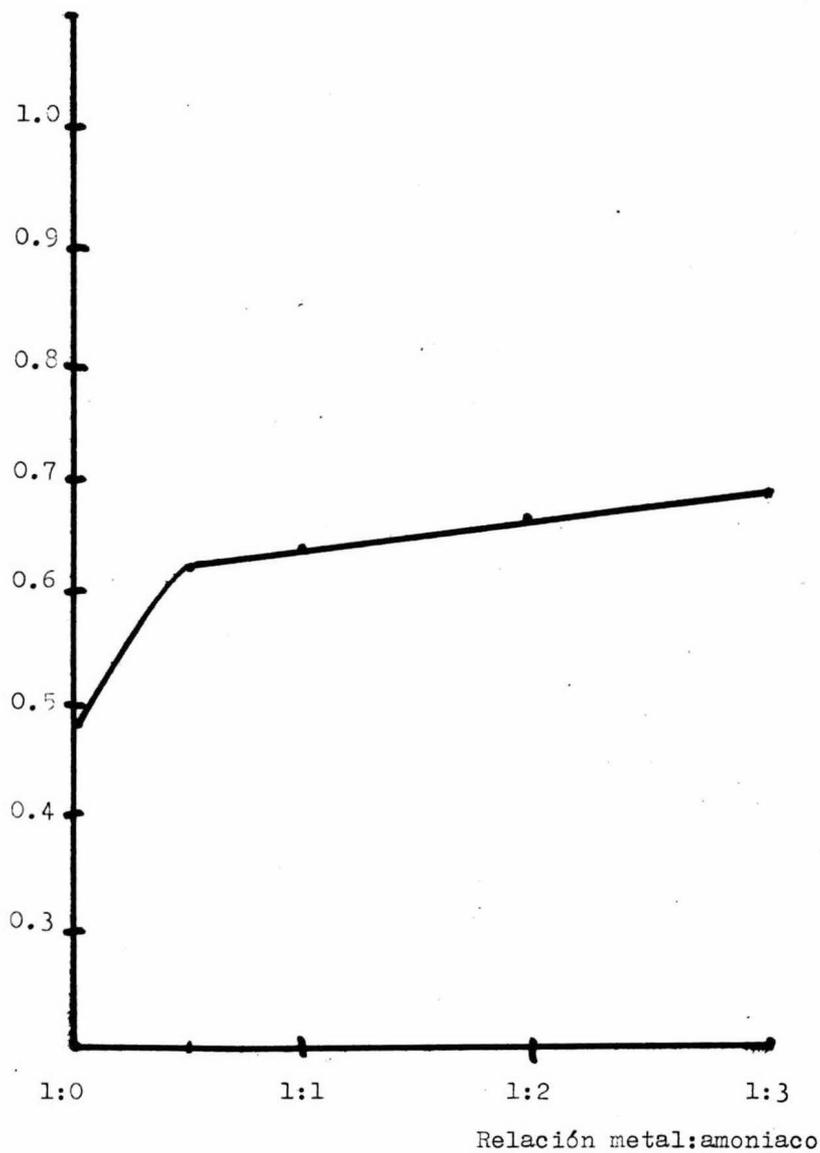
Conductancia vs relación metal:aniónico para
complejos amoniacales de níquel a 75°C

Conductancia en
ohms⁻¹ x 10⁻³



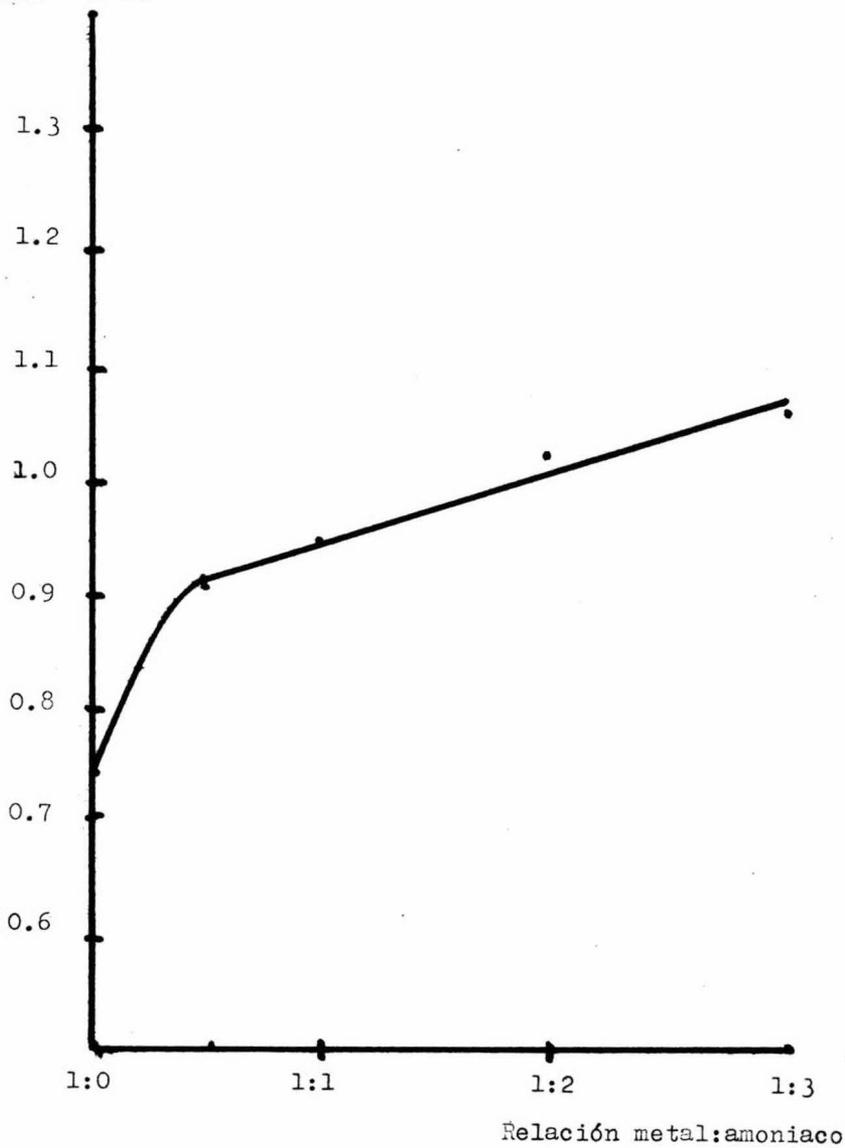
Conductancia vs relación metal:amoniaco para
complejos amoniacales de níquel a 90°C.

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



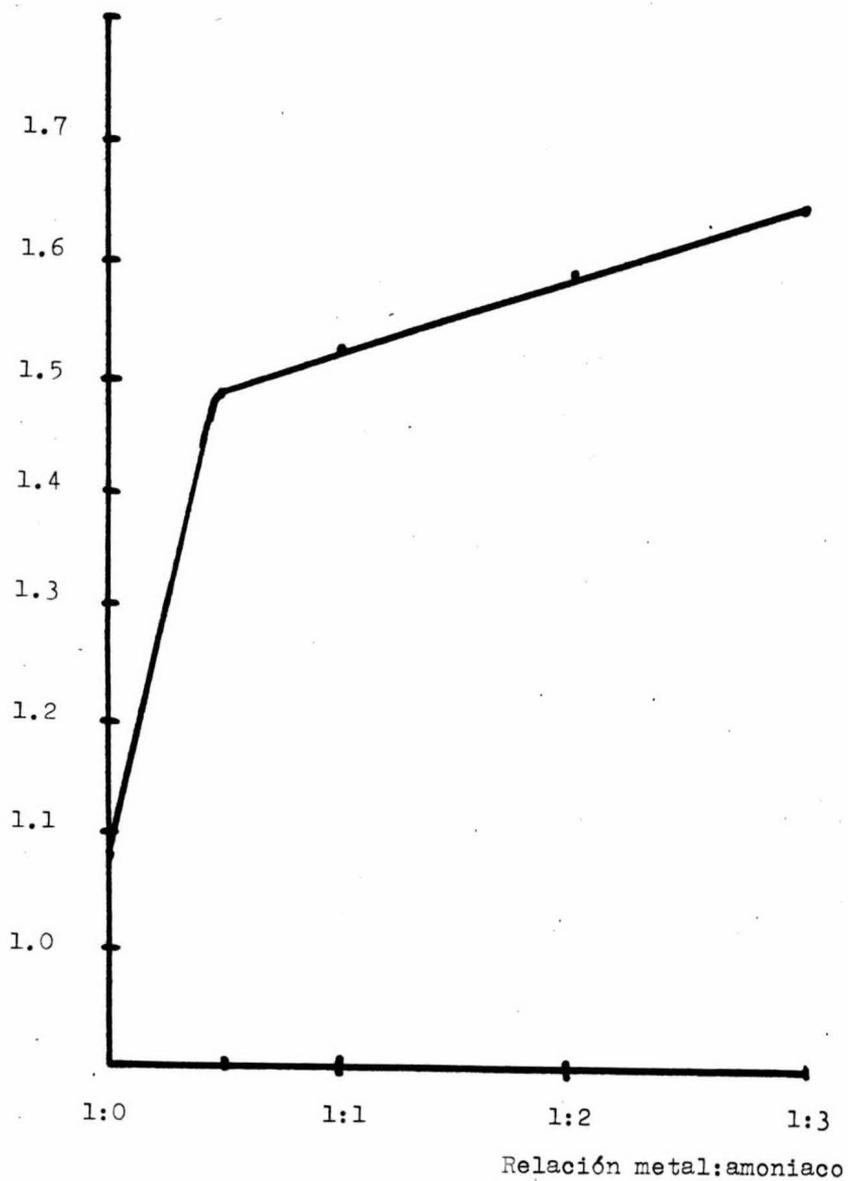
Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacales de cobalto a 25°C

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



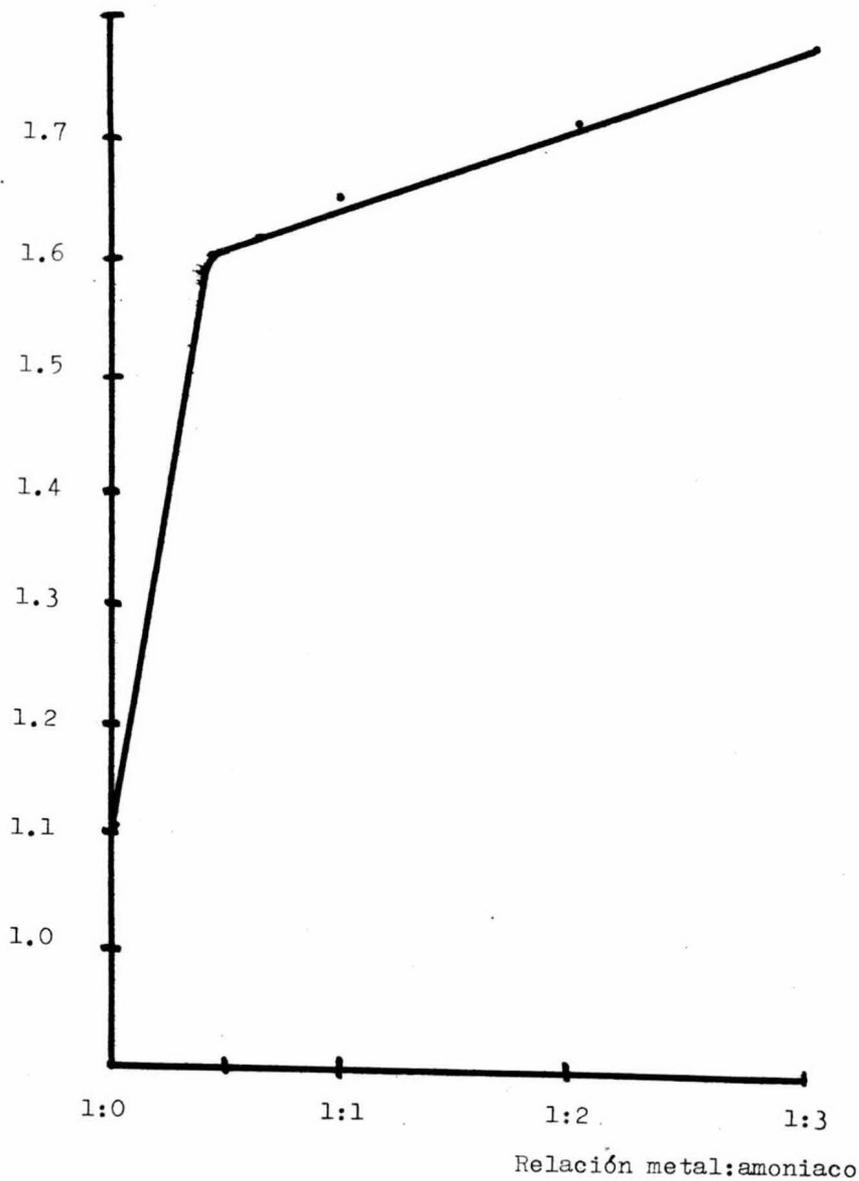
Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacaes de cobalto a 50°C

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



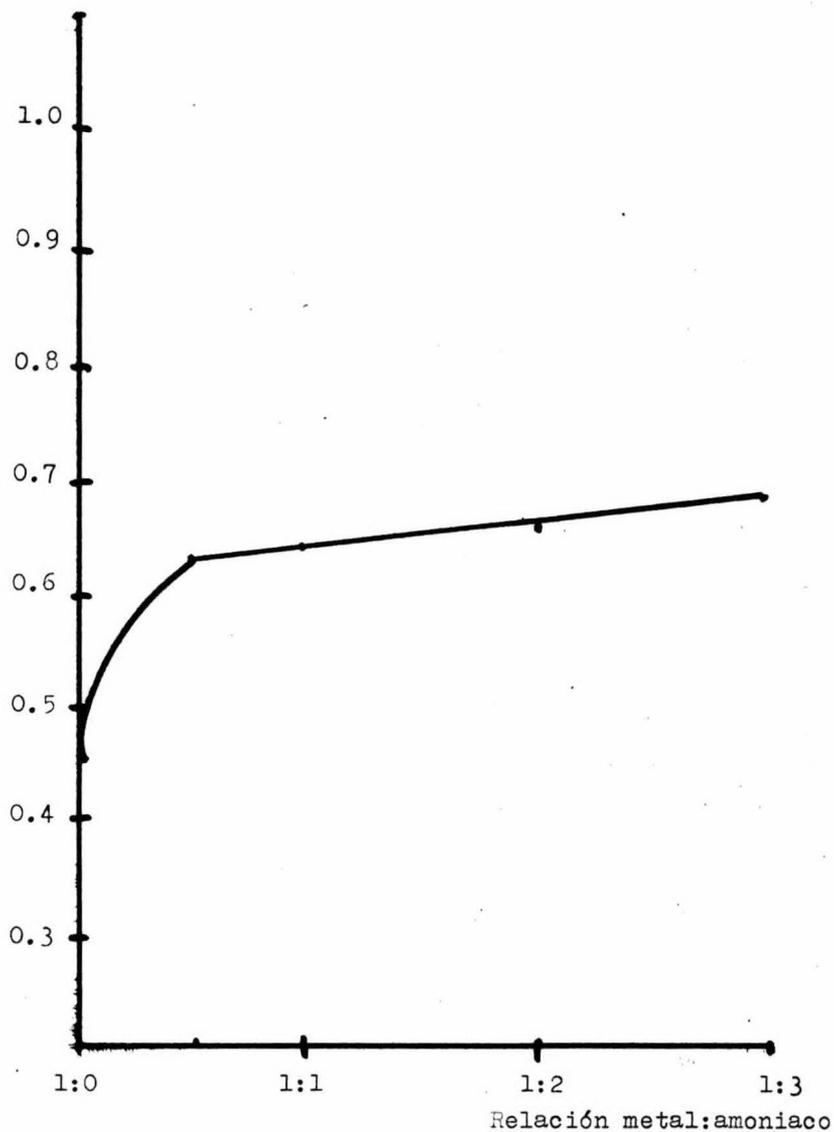
Conductancia vs relación metal:amoniaco para
complejos amoniacales de cobalto a 75°C.

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



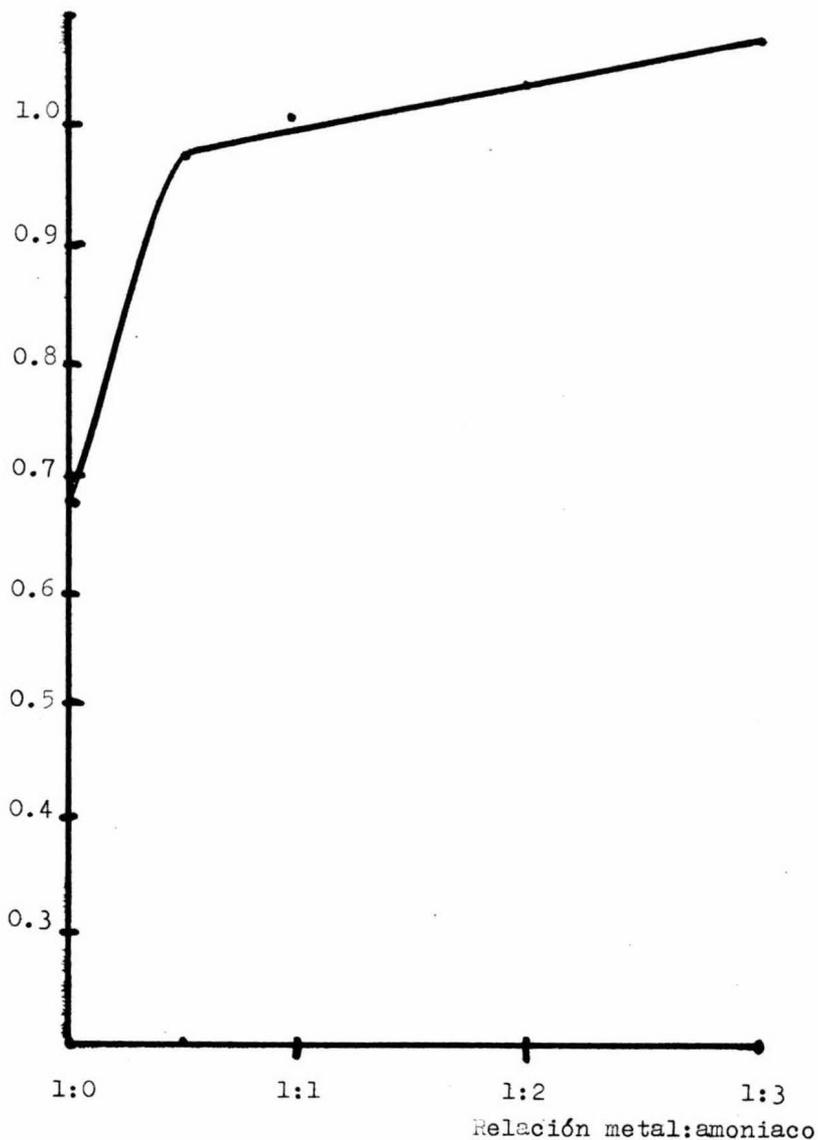
Conductancia vs relación metal:amoniaco para
complejos amoniales de cobalto a 90°C .

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



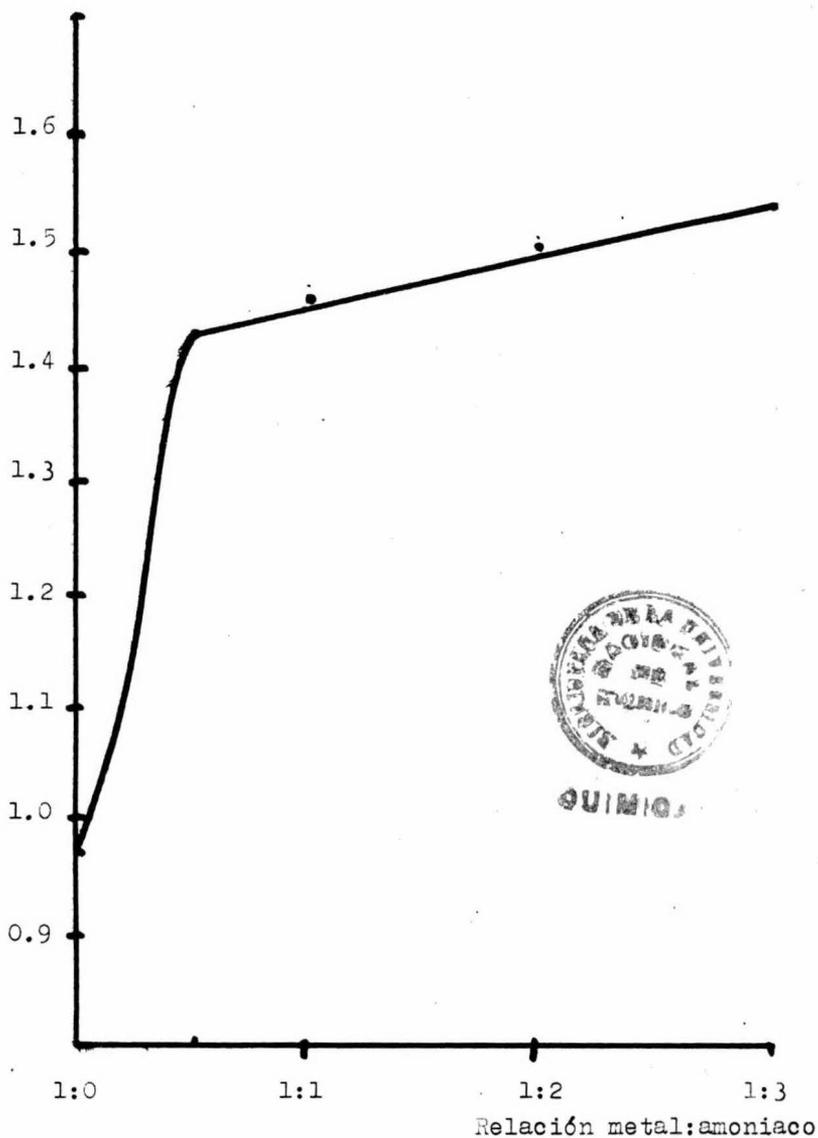
Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacales de cobre a 25°C

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



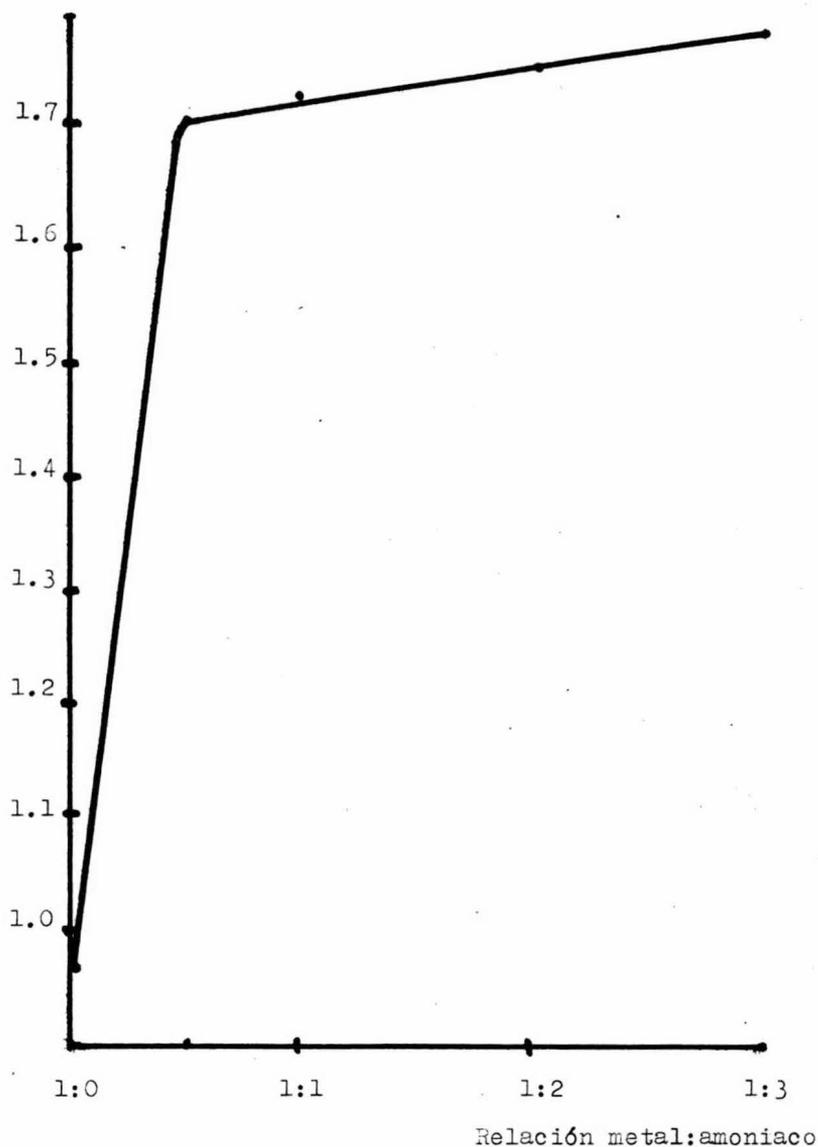
Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacaes de cobre a 50°C

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacaes de cobre a 75°C

Conductancia en
 $\text{ohms}^{-1} \times 10^{-3}$



Gráfica conductancia vs relación metal:amoniaco
para complejos amoniacaes de cobre a 90°C

BIBLIOGRAFIA

- 1.- BURKIN, A. R. "The chemistry of Hydrometallurgical processes" Ed. E. & F. N. Spon, Ltd. London 1966.
- 2.- DENARO, A. R. "Elementary Electrochemistry" second edition. Ed. Butterworth & Co Ltd. London, 1971.
- 3.- LARSEN, E. M. "Transitional elements" first edition Ed. W. A. Benjamin, inc. New York, 1965.
- 4.- MacINNES, D.A. "The principles of electrochemistry" Ed. Dover Publications, inc. New York, 1961.
- 5.- Rosenthal, R. "Solution Conductivity Handbook" Ed. Beckman Instruments Inc. New Jersey.
- 6.- Reychler, A. Bull. soc. chim. Belg. **28**, 215, 227 (1914)
- 7.- Scientific and process instruments division. Beckman Bulletin 7101 (Laboratory electrolytic conductivity equipment) U. S. A.