

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA INCORPORADA A LA U.N.A.M.
=====

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS,
=====

OBTENCION ELECTROLITICA DEL MANGANESO.-
=====

TESIS .-

Que para obtener el Título -
do Ingeniero Químico, - --
presenta:

FERNANDO SANTIAGO GOYA DIEGO.

México, D.F.

1968.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO INICIAL ASIGNADO:

PRESIDENTE: -- RODOLFO CORONA DE LA VEGA. --

V O C A L. -- ELISEO MARTIN DEL CAMPO. --

SECRETARIO: _ _ _ _ _
ALBERTO OBREGON PEREZ.

TESIS DESARROLLADA EN: Laboratorio.-

SUSTENTANTE: _ _ _ _ _
FERNANDO SANTIAGO GOYA DIEGO

ASESOR DEL TEMA: _ _ _ _ _

I N D I C E .-
- - - - -

Pag. Num.

CAPITULO I.-	GENERALIDADES .- - - - -	1
CAPITULO II.-	ELECTROLISIS .- - - - -	11
CAPITULO III.-	OBTENCION DEL MANGANESESO .- - - -	29
CAPITULO IV.-	CONDICIONES DE OPERACION DE LA - CELDA ELECTROLITICA.- - - - -	35
	B I B L I O G R A F I A .- - - -	58

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-c-

MARY TERIE.-

=====

C A P I T U L O I

GENERALIDADES.-

El manganeso es un metal que se encuentra en un 0.1% de la corteza terrestre, muy repartido, por lo cual es muy difícil hallar depósitos grandes; lo contienen también, algunas aguas ferruginosas, los minerales de fierro y las cenizas de algunas plantas como té y tabaco.

La pirolusita, mineral de Mn., fué mencionada por primera vez, por Plinio; en la Edad Media se lo cita como Magnesia Negra y como Magnes a la magnezita; Braunstein fué el nombre con que la denominó Basilio Valentín, incluyendo con dicho nombre, a todo mineral de Mn., recibe este nombre, debido a los fabricantes antiguos de vidrio, ya que decoloraban sus vidrios coloreados, ésto, en realidad, se debía al óxido de fierro que contenía.

En 1740, al hacer estudios sobre la pirolusita, se indicó que contenía un metal nuevo; Ghan, en 1774 logró el aislamiento del Mn., reduciendo el MnO_2 con carbón. En escala industrial, fué preparado el ferromanganeso por Tieger, en 1863.

Los principales productores de metal Mn: Rusia, Unión Sudafricana, Ghana y la India.

El mineral más frecuente es la pirolusita, aunque también se explotan la hausmanita, braunita, etc.

PIROLUSITA: MnO_2 . Contiene un 50% aproximadamente de Mn.- Cristaliza en el sistema rómbico, formando prismas cortos o agujas largas, compactas y con hendiduras azul oscuro a negro claro.

BRAUTITA: $MnCO_3$. Cristalina en el sistema tetragonal; su color varía de negro pardusco a negro de hierro; muchas variedades contienen barita y ácido silícico.

PSILOBLANCO: $Mn_2O_3 \cdot H_2O + BaO$. Contiene de 45 a 50% de Mn; es negro de hierro a negro azulado, muy brillante. El bario puede estar sustituido por potasio.

MANGANITA: $Mn_2O_3 \cdot H_2O$. Contiene entre el 54 y 58% de Mn. Cristalina en el sistema rómbico, en forma de cristales alargados de color gris acero a negro de hierro.

HAUSEMANITA: Mn_3O_4 . Contiene un 36% aproximadamente de Mn. sus cristales son pirámides tetragonales, compactas, de color negro de hierro, intenso y brillante.

RODOSKOSITA: $MnCO_3$

RODONITA: $MnSiO_3$.

ALABANDITA: MnS

MAURICITA: MnS_2 .

POLIANITA: Variedad de la pirolusita pero más dura.

DIALOGITA: $MnCO_3$.

ESPUMA de Mn. ó Mn. pardo: $MnO + Mn_2O_3$. El Mn. puede estar sustituido por barita, cal o potasa; es un mineral blando, de color negro y débil brillo, forma escamas parecidas a la espuma.

Minerales Secundarios: En los silicatos de rocas eruptivas se presenta en forma de óxido.

PROPIEDADES.-

Número atómico - - - - -	25
Peso atómico - - - - -	54.93
Punto de fusión- - - - -	1260°C
Punto de ebullición - - - - -	1900°C
Radio atómico - - - - -	1.18 A
Potencial de ionización - - - - -	7.43 V
Potencial electroódico normal Mn/Mn^{++} -	1.05 V
Densidad aproximada - - - - -	8.
Calor latente de fusión- - - - -	27.5
Calor específico (13°C a 27°C)- - - - -	0.1332

El mangenoso, es un metal brillante, duro y frágil, con --
tendencia a formar disoluciones sólidas entre metales, por lo --
que es capaz de formar aleaciones.

Debido a su potencial electroódico, es un metal muy reacti-
vo, que presenta varios estados de oxidación; 2, 3, 4, 6, y 7;-
el estado de oxidación de 3 es el menos frecuente.

Se disuelve en ácidos diluidos y es atacado por el agua, -
lentamente si es fría, sufriendo un ataque más rápido al admi--
nistrársele calor.

Todos sus óxidos son francamente ácidos, a excepción del -
hidróxido. Con ácido sulfúrico y calor, produce gases sulfuro-
sos; en atmósfera de nitrógeno o de amoníaco, se obtienen los -
nitruros de propiedades magnéticas. Si el porcentaje de C es -
alto, el metal es fácilmente atacado por la humedad del aire; -
el óxido de carbón reacciona con el metal, produciendo óxido --

manganeso y carbón.

Es sumamente electropositivo y no raya el vidrio; a temperatura ordinaria es paramagnético, como ánodo se comporta de modo normal, en electrólitos ácidos y neutros; se vuelve pasivo con los electrólitos básicos.

COMPUESTOS Y ALEACIONES.

COMPUESTOS .-

MnO : Óxido de manganeso. Es un sólido verde, punto de fusión de $1,650^{\circ}C$, insoluble en agua. Se oxida al aire dando Mn_2O_3 ; no lo reduce el hidrógeno. Se obtiene reduciendo óxidos superiores con hidrógeno molecular y calor, (ó CO), o bien calentando suavemente el carbonato $MnCO_3$.

$Mn(OH)_2$: Es un sólido de color rosa pálido. Se obtiene con disoluciones de sales de manganeso en álcalis.

MnO_2 : Dióxido de manganeso. Es un sólido negro, conductor de corriente, insoluble en agua. Se obtiene calentando el nitrato.

Mn_2O_7 : Anhídrido permangánico. Es un aceite de color pardo oscuro, que al congelarse da un sólido de color verde. Estalla a $70^{\circ}C$, y se descompone a $0^{\circ}C$. Es un poderoso agente oxidante. No se disuelve en agua.

MnX_2 : Halogenuros de Manganeso. Son cristales rosas; en disolución forman electrolitos fuertes. El yoduro de manganeso, es el único de los halogenuros que se descompone en caliente.

$MnCO_3$: Carbonato de manganeso. Es un sólido de color rosa pálido.

H_2MnO_3 : Acido Manganeso.

H_2MnO_4 : Acido mangánico.

MnO_4 : Acido permangánico. Se prepara en gran escala con potasa y bióxido de manganeso al aire, el manganato que se obtiene se oxida con ácido sulfúrico. Sus sales son inestables al calor. El ión manganeso es un buen agente catalizador de los procesos de oxidación producidos por el ión permangánico.

Mn_2O_3 : Es de un color pardo negruzco; da el color a la anatista.

Mn_3O_4 : Es un óxido de color rojo.

ALEACIONES .-

Manganina: 82.1% Cu; 15% Mn; 2.3% Ni y 0.6% Fe. Tiene una elevada resistencia eléctrica, su resistencia específica es de 43 microohms.

Aleación de Housler: Contiene Mn, Al y Cu; puede tener además, Sn, As, Sb y Bi. Tiene propiedades magnéticas y su resistencia mecánica es alta.

Bronce de manganeso: Es un bronce ordinario fundido, al que se le añade una aleación cupromanganesa; esta aleación consiste en 1 a 4% de Mn y 80 a 90% de Cu, siendo por lo general Zn el resto. Tiene una gran tenacidad y se parece mucho a la plata alemana.

.- Con Fe el Mn se alea en todas proporciones.

.- El Cu y el Mn dan aleaciones homogéneas después de calentarse debajo del punto de fusión. Son duras y maleables y tienen el aspecto de bronce.

- .- Con el Al, el manganeso no da aleaciones muy duras; existen dos tipos: la de Mendel, Al_7Mn_2 , que forma cristales blancos y la de Hendrichs, Mn_3Al .
- .- Aleaciones con Boro: Forma el Boro con el Mn., el MnB de propiedades magnéticas. Se obtiene en horno eléctrico.
- .- Con antimonio forma los antimonuros del Mn: $MnSb$ y $MnSb_2$. - El contenido mínimo de Sb es del orden del 10%. Sus propiedades magnéticas son buenas; es una aleación pirótica, superior que el Fe al Co.
- .- Con tungsteno, en proporciones de 12 a 60% de W; da lingotes duros y quebradizos de color gris acero.
- .- Con molibdeno, en proporciones del 12 al 29.6% de Mo. Es una aleación homogénea, dura y quebradiza.
- .- Con el Ni forma aleaciones que dan una curva de fusión continua a $1,030^{\circ}C$. El contenido de Mn es de 56%.
- .- Con plata de un 30 a 90% de Mn., no da soluciones sólidas, - sino que forma dos capas líquidas.
- .- Con Sn forma dos aleaciones: $SnMn_3$ y $SnMn$. Dependiendo de la proporción de manganeso, serán las características de la aleación.- Un contenido menor del 40%, forma aleaciones - - blandas y blancas; mayor del 45% de Mn, las aleaciones serán duras y quebradizas.
- .- Con fósforo forma los fosfuros : P_2Mn_3 (mezcla eutéctica) y P_2Mn_5 ambos, de propiedades magnéticas. Se obtienen pasando una corriente de H_2 sobre $MnCl_2$ en presencia de P.

Aleaciones previas.- Son aquéllas que se usan para introducir el Mn. en aleaciones definitivas. Contiene altos porcentajes

de Mn, unido a Cu, Sn y Zn; en algunas ocasiones lleva Cr.

Cu mangánico (ó bronce de Mn)	\leq	30%
Sn mangánico	\leq	50%
Zn mangánico	\leq	20%

.- Cromo mangánico: 70% Mn y 30% Cr. La influencia en estas aleaciones tiene un carácter desoxidante. No tiene aplicaciones especiales.

.- Latón mangánico: (también llamado latón duro mangánico), es la sustitución del Zn del latón, por Mn, o bien, simplemente la adición.

Níquel Mangánico: Contiene de 70 a 96% de Ni y de 4 a 30% de Mn. Su punto de fusión es elevado; posee una gran resistencia eléctrica y a los agentes atmosféricos.

Metal delta: Es un latón especial, que contiene Zn-Cu, Fe y Mn; éstos, aumentan la resistencia mecánica. A veces, contiene algo de Pb y vestigios de P. La proporción más usada es: Cu- 55.5%; Zn-40-43%; Mn \leq 1.5%; Pb \leq 2%; Fe \approx 1%.

Bronce magnánico de Parson: Es un tipo de latón en diferentes proporciones: 56-60% de Cu; 37.5-41% de Zn; 1.5% Fe; 0.15% Mn; 0.7% Sn y Al \leq 0.5%.

Aleaciones magnéticas: Contiene Cu, Al y Mn. A medida que aumenta la proporción de Mn, su magnetismo es mayor, así como su fragilidad y no puede ser trabajada. Lo máximo que puede contener de manganeso, es del orden de 24%.

A P L I C A C I O N E S .-

En el comercio aparecen tres formas metalúrgicas:

a).- Ferromanganeso de bajo contenido de carbón:

80 - 85% Mn.

20 - 15% Fe.

< 1% C.

b).- Ferromanganeso normal:

70 - 82% Mn.

16 - 10% Fe.

6 - 8% C.

c).- Hierro especular o Spiegeleisen:

65 - 80% Fe.

30 - 15% Mn.

4.5% C.

El Ferromanganeso se utiliza para aceros especiales; el bióxido de manganeso, para la fabricación de pilas secas. Es indispensable para la fabricación del permanganato de potasio, para su uso en laboratorios químicos e industriales.

La manganina sirve para resistencias y alambres; el bronce de manganeso se aplica para virotillos de calderas de locomotoras, si contiene mas del 12% del Mn. se emplea para la construcción de barcos, debido a sus propiedades de gran dureza, mayor resistencia, puesto que mantiene constantes la estricción y el alargamiento.

El metal delta se emplea para soldados a presión por fusión y según su aplicación, varía la composición y elaboración.

Las amalgamas de Mn. se emplean para obtener de ellas el Mn por destilación, en corriente de H_2 puro, quedando el Mn en forma de polvo grisáceo.

El bronce de la debido a su tenacidad, se emplea para - -
accesorios de ferrocarril.

C A F I T U L C II

E L E C T R O L I S I S.

La electroquímica, ha sido definida clásicamente, como la ciencia que trata de los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica, y de la producción de electricidad, mediante la energía de las reacciones químicas. Sin embargo, industrialmente, los cambios químicos y físicos producidos por la corriente eléctrica, son los más importantes.

Las industrias electroquímicas pueden dividirse, en términos generales, en varias clases:

1o.- Las de naturaleza electrolítica, subdivididas a su vez:

a).- Las de electrobeneficio, de las que nos dan un ejemplo las industrias del manganeso y del cobre, en que éste último, se produce por lixiviación del mineral.

b).- Las de electrodisociación, como ocurre en el caso del cloro y de los álcalis.

c).- Las de electrorrefinado, en cuyo grupo están el níquel y el cobre.

d).- Las de electrodeposición, representadas por la galvanización y la galvanotécnica.

2o.- El grupo de las industrias de electrolito fundido, como aluminio y magnesio.

3o.- El grupo electrotérmico.

4o.- Los productos de hornos eléctricos, empleados para obtener altas temperaturas.

5o.- El grupo que se usa concretamente, para la transformación de energía química en eléctrica.

6o.- Oxidación y reducción electrolíticas, como el peróxido de

Hidrógeno y el óxido de manganeso.

7o.- Las industrias cuyo interés general y primordial, estriba en la acción de la corriente eléctrica al efectuarse reacciones y conversiones en fase gaseosa.

En el año de 1,807 Humphrey Davy, dió una memorable reunión sobre algunas de las reacciones químicas producidas por la corriente eléctrica. En tal conferencia, se demostró la descomposición de hidróxido de sodio por medios eléctricos; esta sesión, constituyó el nacimiento de la Electroquímica.

Más tarde, Davy produjo con baterías, mayores arcos voltaicos de más de una pulgada de longitud, entre fragmentos o "polos" de carbón vegetal; habló de polos negativos y positivos, según estuvieran conectados a los extremos de las baterías. Más adelante, Faraday, ayudante de Davy, empleó el término de "electrodo", como denominación general a los polos positivos y negativos de Davy.

Las chispas de los pequeños electrodos de Davy, ha tenido efecto de largo alcance; abarcan una décima parte de toda la industria química, y representa millones de pesos en productos a lo largo del año.

El desarrollo comercial de las industrias electroquímicas, en el grado de difusión y extensión con que las conocemos actualmente, contribuyendo a nuestra compleja civilización, cuenta menos de cincuenta años, pero la totalidad de su fundamento científico, se remonta a algo más de un siglo.

En 1,859, se produjo un notable avance: Planté mostró, el modo de almacenar la corriente eléctrica en su acumulador de --

plomo; pero fué treinta años después, cuando Wilson dió con el acumulador, cuando se originó así, esta formidable industria - de los tiempos actuales y sus productos derivados.

En 1,858, Leclanche fabricó su primera pila seca; ésta, - es una forma modificada y constituye la base de una gran industria. Elkington, en 1,859, dedujo de los trabajos efectuados en galvanoplastia por su familia, el proceso de fabricación del - cobre, en escala comercial por vía electroquímica. Unos años - después, Balbach y Thum, obtienen cobre electrolítico y fabri- can aparatos para refinar la plata.

En 1898, se construyó la central de Niágara, que propor- cionó corriente eléctrica barata para la electrólisis; en 1912 se hizo costeable explotar minerales de bajo contenido de co- bre, y en 1919, la química fué invadida por la electroquímica.

Poco a poco, se perfeccionaron sistemas y se encontraron - otros, hasta que en 1939, se obtuvo el manganeso electrolítico.

La segunda guerra mundial, trajo consigo un enorme desa- rrollo en este aspecto, obteniendo aluminio y magnesio, y lo- gró la intensificación de la investigación sobre otros metales de carácter bélico, desarrolló procesos electrolíticos para la obtención de antimonio, cobalto y cromo.

En la actualidad, la alimentación de energía eléctrica, - se hace mediante el uso de rectificadores de gran capacidad, - capaces de proporcionar fluido a la rama industrial de máximo consumo.

Si se sumergen dos láminas o dos alambres de platino, en una solución diluida de ácido sulfúrico y se conectan a dos -

polos de una batería, o con un manantial de corriente continua, se producirá una electrólisis. Podrá observarse que en la lámina de platino conectada al polo negativo de la batería, se desprende hidrógeno, en tanto, que la lámina conectada al polo positivo, desprende oxígeno. Las láminas reciben el nombre de -- electrodos, llamándose cátodo al electrodo negativo y ánodo al positivo.

Faraday descubrió, las relaciones cuantitativas entre la -- cantidad de electricidad que pasa a través de una solución y la -- cantidad de materia separada o precipitada en los electrodos, -- Estas relaciones están englobadas en dos relaciones o leyes fun -- damentales, y reciben el nombre del descubridor.

La primera ley establece, que los pesos de la sustancia o -- sustancias desprendidas en los electrodos, son directamente -- proporcionales a la cantidad de electricidad que atraviesa la -- solución. La segunda ley expresa, la relación fundamental en -- tre las cantidades de diferentes sustancias separadas en los -- electrodos, por una misma cantidad de electricidad, es decir, -- una cantidad de electricidad, separa en los electrodos, el mis -- mo número de equivalentes químicos de las diferentes sustancias. Al parecer, no hay excepciones a la segunda ley de Faraday; ó -- ta, se cumple a cualquier temperatura y para cualquier clase de -- disoluciones, y es además, independiente de la concentración -- del electrolito. Así mismo, también se cumple tanto para los -- conductores eléctricos sólidos, como en las sales fundidas.

En la práctica, para separar un equivalente químico, se -- necesita más de un faradio, lo cual no obedece a un fallo de -- las leyes de Faraday, sino a otras causas; pueden existir sepa --

raciones de más de una sustancia, en cada electrodo, sin que caiga en cuenta de ello; los productos de la electrólisis pueden sufrir alguna pérdida mecánica, así como también, pueden ocurrir en ellos reacciones secundarias.

Además, puede haber pérdida de corriente, cortos circuitos y pérdidas en forma de calor.

La razón de la cantidad teórica a la práctica que se requiere, se llama rendimiento de la corriente. La intensidad de la corriente dividida por el volumen sobre el cual actúa, recibe el nombre de concentración de la corriente.

Al estar en solución una sal, los iones que la corriente hace descargarse en los electrodos, sufren a menudo, ulteriores transformaciones, por ejemplo, el manganeso, al disociarse en el ánodo de su sal, sulfato de manganeso, forma bióxido de manganeso con los oxhidrilos que hay en solución. En estos casos, hay que distinguir los productos primarios de la electrólisis con los secundarios; no siempre es fácil determinar los productos primarios de la electrólisis, por que los fenómenos que se verifican junto a los electrodos son más simplificados de lo que a primera vista parece.

Según la teoría iónica, son electrolitos aquéllas sustancias que en mayor o menor grado, se hallan disociadas. Las sustancias fuertemente electrolíticas, como el hidróxido de potasio, presentan ya su disociación iónica muy avanzada, en soluciones regularmente diluídas. El grado de disociación electrolítico, depende también muy esencialmente del solvente; como solo los iones conducen la corriente eléctrica a través de los

electrolitos, son buenos conductores las sustancias fuertemente electrolíticas, y malos conductores los electrolitos débiles. Los electrolitos se designan también, como conductores de segunda clase, en los cuales, la conducción "metálica" no se hace por iones, sino por electrones.

Los electrodos son, aquéllas piezas de entrada y salida de la corriente de la celda, en los procesos electrolíticos. En la electrólisis con corriente continua, el electrodo unido al polo negativo se llama cátodo y el unido al polo positivo, ánodo. Estos nombres derivan de Faraday.

En el caso de masas fundidas, por ejemplo, en la electrólisis del aluminio, se usan electrodos de carbón, cortos y gruesos, estos electrodos se van gastando poco a poco, por lo que hay que conceder especial importancia a la pureza del carbón.

Los electrodos para fines electrotérmicos, se usan principalmente para evitar en lo que sea posible, la norma debida al fuego y a las altas temperaturas que alcanzan estos electrodos. Generalmente son de grafito.

Según el empleo, hay que distinguir varias clases de electrodos:

- a).- Electrodos para fines electrotérmicos.
- b).- Electrodos para electrólisis de sales fundidas.
- c).- Electrodos para descomposición de soluciones acuosas, entre las que hay que notar, los ánodos atacables o solubles y los ánodos inatacables o insolubles.

Puntos de vista generales, que deberán de tomarse en cuenta

ta, en la valoración de los distintos materiales para electrodos, en caso de sales fundidas:

- 1o.- Resistencia química.
- 2o.- Suficiente resistencia mecánica.
- 3o.- La mayor conductibilidad posible.
- 4o.- Adaptación cómoda.
- 5o.- Economía.

Con los electrodos de carbón, se presentan más dificultades en las conexiones, que en las formas metálicas, pues por razón de su consistencia moderada, no se pueden apretar muy fuerte los tornillos de enlace. En los electrodos de platino, por razones de economía, se funden los extremos de los alambres en tubitos de vidrio, después de haberles soldado automáticamente alambres de cobre para la conducción.

En algunos casos, como por ejemplo, para la formación electrolítica del cuerpo deseado, es necesario un potencial determinado entre los electrodos, la elección del material y la constitución de superficie para ellos; partiendo de dicho punto de vista, por ejemplo, para la obtención de sales de cerio, es preciso emplear como ánodo platino brillante, pues éste acusa una sobretensión anódica sumamente elevada.

En otros casos por el contrario, un material que posea una considerable sobretensión catódica o anódica, representaría un derroche de energía innecesario.

En la electrólisis de masas fundidas, se emplean electrodos cortos de carbón, que van sujetos a unas abrazaderas de las cuales penden.

En el afino electrolítico de metales, se acostumbra tomar como ánodo, placas de metal impuro y como cátodos, chapas delgadas del metal puro. El ánodo se va disolviendo y depositando en el cátodo el metal electrorrefinado; las impurezas, quedan en parte en el ánodo y el resto se asienta en el fondo, formando lodos, por lo que es necesario raspar los ánodos para separar los lodos y facilitar la conducción eléctrica.

En el afino electrolítico del zinc, deben emplearse, sin embargo, ánodos insolubles, siendo el recomendado el de peróxido de manganeso para la solución de sulfato de zinc, que habían escogido como electrolito, pues los ánodos de carbón, se desmoronaban en ella. Los electrodos de grafito en la campana de - - Aussig, duran varios años seguidos.

En el caso del sodio, el ánodo es de níquel, que se mantiene pasivo ante la acción de oxígeno, como cátodo hierro.

En otros casos, se usa el ánodo insoluble como en el caso del zinc, y del manganeso; se usaban electrodos de carbón, pero se impurificaban mucho, por lo que Griesheim inventó el método del diafragma, formando así, dos soluciones, la del ánodo anódico y la del cátodo catódico, impidiendo así, que el catódico ataque el ánodo y así tenga mayor duración.

Como material para los cátodos, se emplea casi siempre, - el hierro en los catódicos alcalinos; en las células de - - - - Griesheim, el recipiente del baño constituye al mismo tiempo, - el cátodo. En las células de Siemens-Williter, el cátodo horizontal está formado por una gruesa tela metálica de hierro, -- sobre la cual descansa el diafragma de asfalto.

En el caso de cloruros alcalinos, se solía usar el cátodo de mercurio, pero los costos de instalación y las pequeñas --- pérdidas del metal, hacen que en general, resulte poco económi- co. Con el empleo de un metal líquido, parecía que la disposi- ción horizontal era la más natural, sin embargo, también aquí se ha aplicado la disposición vertical,, que trae consigo, una complicación considerable en los aparatos, sin ofrecer vanta- - jas especiales.

Como es natural, en el procedimiento al mercurio, los apa- ratos en los cuales han de estar acoplados dos procesos separa- dos, la formación de amalgamas y su descomposición, nunca pue- den ser sencillos, y se tropezó en un principio, con grandes dificultades para disponer las células de manera que ambos -- procesos se efectuaran debidamente. Castner fué el primero en conseguirlo.

El plomo fundido se usa como cátodo, con un ánodo de gra- fito, en la obtención de sodio a partir de cloruro de sodio -- fundido.

Los cátodos de tántalo, dan muy buen resultado debido a -- su estabilidad, siendo solamente atacados por el ácido flur- - hídrico; presentándolo en forma de placa, se depositan perfec- tamente la plata, el platino, el zinc, el níquel y el antimo-- nio.

La producción de selenio y telurio, está enlazada a la - - electrorrefinación del cobre; ambos productos se extraen de -- los lodos formados en la refinación.

El titanio se obtiene a partir de su bióxido, sometido a electrólisis, con un baño fundido de cloruro de calcio.

Además de las reacciones en los electrodos, entre electrodos de metal y los iones metálicos, pueden presentarse electrodos gaseosos, como el hidrógeno, los halógenos y el oxígeno, - todos ellos capaces de ionizarse. Para electroactivar estos gases, lo mejor es hacerlos burbujear a través de un electrolito que contenga el ión de referencia habiendo anteriormente, sumergido una lámina de platino; los gases son solubles, o bien, son absorbidos por la lámina de platino, pudiendo entonces - - ionizarse.

Para muchos casos prácticos de la industria, se sustituye el electrodo de hidrógeno por el de quinhidrona; la base de este electrodo, la constituye una pieza de platino o de oro, - - exactamente igual a la empleada en el electrodo de hidrógeno, - pero la superficie del metal no recibe ni tiene recubrimiento. En su lugar, se disuelve en una solución, una reducida cantidad de quinhidrona (benzoquinhidrona), y dentro de ciertos límites de pH, el electrodo de la solución adquiere un potencial que está íntimamente ligado a la concentración de hidrógeniones de la solución. La quinhidrona es tan poco soluble en los ácidos, que solo se necesita una cantidad muy pequeña para saturar la solución.

Este tipo de electrodos, deja de ser recomendable para soluciones alcalinas, ya que la quinhidrona se disocia y oxida - en parte, variando el potencial del electrodo.

El electrodo de cristal consiste en un globo de vidrio de paredes delgadas, soplando en el extremo del tubo del mismo material, llenos enteraos de ácido clorhídrico, regulado para -

un π igual a la unidad. El terminal electródico, es un electrodo de quinhidrona, resulta de fácil preparación y además, es estable y reproducible; a las indicaciones referentes al π , dadas por el conjunto descrito, son resultados del acarreo directo a través del globo de vidrio, que es conductor. La diferencia de potencial, entre un electrodo y la solución a su alrededor, se denomina potencial electrodo.

Para medir estos potenciales, se usa la comparación del electrodo que se desea medir, con un patrón de medida; el potencial desconocido puede obtenerse mediante la ecuación, en la que la tensión de la pila, es igual a la diferencia de los potenciales de los electrodos que integran aquella.

Los electrodos patrones más comúnmente usados, son los normales y los decinormales de calomel, constituidos por una solución de cloruro de potasio saturada de cloruro mercuríco y mercurio libre. Tal es la llamada pila media o media pila. El potencial del electrodo normal de calomel, es de + 0,286 voltios, a 18^o C.

La conexión entre el electrodo que ha de medirse y el patrón, se establece mediante un puente de un electrolito de elevada conductividad, por ejemplo, el cloruro de potasio, para el caso del electrodo normal de calomel.

En todos los casos de electrólisis, hay reacciones secundarias afectos de resistencias óhmicas en los electrodos, en el electrolito y en todo punto o zona de unión o contacto entre los electrodos y sus elementos de conexión, o entre éstos y el electrolito. La cantidad teórica de energía eléctrica que es

necesaria para producir un equivalente, sería el valor de faradio multiplicado por la tensión teórica de descomposición; -- las unidades son el voltio-culombio o el voltio segundo.

La relación entre la energía teórica y la efectivamente necesaria expresada en tanto por ciento, es el rendimiento energético. La cantidad de energía empleada en la práctica, es siempre mayor a la teórica; si se divide en valor de ésta por la tensión precisa para obtener el valor del rendimiento de la tensión, el rendimiento energético podrá definirse como producto de ambos rendimientos, de la intensidad de la corriente y de la tensión.

En la construcción de los tanques para pilas electrolíticas, se usan: la madera, el acero y el hormigón, ya sin revestir, ya con revestimiento. Para el refinado electrolítico de metales, los tanques suelen ser de madera (pino palustre, y en algunos casos ciprés o sequoia) ó de hormigón.

A menudo, se revisten de plomo con un 6 u 8% de antimonio, o bien, asfalto, o algún plástico especial. Para las soluciones electrolíticas que contienen cloruros, no puede emplearse revestimiento de plomo. En algunos casos, los tanques han de ser de madera, impregnada con parafina; en la práctica se prefieren tanques de hormigón revestidos de colofonia de alquitrán, de brea de petróleo o de asfalto. Se concede suma importancia a la elección de la mezcla más indicada para el hormigón, a fin de conseguir su material muy denso. Los cementos empleados deben de ser de fraguado lento.

En la galvanostegia (para los baños de limpieza), y en --

las pilas de cloro, de sosa cáustica y de cloratos, se emplean tanques de hierro o de acero; en el caso de cloro se recurre - en gran escala, a combinaciones de acero y hormigón.

Para los trabajos de galvanostegia, es aplicable la madera en los tanques de mayores dimensiones, aunque se han generalizado mucho los de acero revestidos de caucho. En los pequeños, tienen aplicación los recipientes de cerámica; en el refinado de la plata, las pilas de Thun eran de este material, pero se ha ido reemplazando por hormigón revestido de resina.

En la pila de Wheeler, de cloro, se adoptan para algunas partes de ella, combinaciones de hormigón y de asfalto, En menor escala, se emplea la esteatita (se usa para las pilas de hipoclorito y para las cubiertas de cloro de Nelson).

Para la construcción de las pilas y su revestimiento, ha sido propuesto un hormigón de mástico (constituído por cuarzo triturado, y aglutinado por una materia asfáltica rígida), hormigón sulfurado y mezclas de carbón y azufre, o de carbón, azufre y arena, como materiales a prueba de ácidos y agua.

En uno de los casos más difíciles de corrosión, (en el de los cloruros ferrosos y férrico, usados en el método de Eustis-Perin de extracción de hierroO, el material del tanque era de hormigón impregnado de azufre fundido. Este género de mezclas, sólo pueden adoptarse cuando no se trabaja a más de 55 y 65°C; en ocasiones, para instalaciones pequeñas, se utilizan aparatos con revestimientos de materias plásticas sintéticas, empleándose la celuloide en la construcción de tambores de galvanostegia.

El vidrio se usa en pequeña escala, como en las baterías de acumuladores.

Los tanques revestidos de caucho son muy estimados en los trabajos de galvanostegia, para baños lo mismo ácidos que neutros: baños para decapar, soluciones ácidas de sales de zinc y de cobre, y soluciones de sales de níquel.

Al elegir y aplicar un revestimiento de caucho, importa mucho evitar aquellos "compuestos de caucho" que contienen -- ciertos componentes (derivados, por ejemplo, de los acolorados del caucho), que pueden ser extraídos por el baño. Un material de esta clase puede resultar muy perjudicial, cuando se trabaja con ciertas soluciones para el níquelado brillante; -- el revestido con caucho suele aplicarse a tanques de acero, ya sea con planchas de caucho (vulcanizado, o sin vulcanizar), -- que se fijan mediante cementos especiales, o también, por pulverización con inyectores, a fin de obtener un revestimiento -- sin juntas.

Un material de condiciones ideales debería satisfacer los requisitos siguientes: Ser adherentes, resistir al desgaste por rozamiento, aislar la electricidad, y soportar la acción de -- los baños alcalinos calientes que se dan para limpiar piezas, -- los baños ácidos y los de recubrimiento. Entre los que se emplean figuran: La nitrocelulosa y otras lacas, de ordinario -- pigmentadas; el caucho, aplicado por cementación, por pulverización o electrolíticamente; y los plásticos sintéticos entre -- los cuales figuran los compuestos de caucho y sus afines, así como varios plásticos transparentes. En algunas ocasiones, se intercalan cintas flexibles entre las capas sucesivas, para -- dar más solidez al conjunto y evitar que se agriete.

Al escoger el material de construcción de las pilas electrolíticas hay que tener en cuenta, cierto número de factores, como: El costo, la facilidad de construcción, la resistencia a las corrosiones, la duración del material del revestimiento empleado, el efecto sobre el baño, la resistencia a los cambios de temperatura o al ataque por las soluciones calientes, la facilidad de hallar dichos materiales y el personal capaz de aplicarlo

En el refino y obtención electrolítica de metales, el material más empleado es, de fijo, el hormigón con revestimiento de plomo, o de cualquier materia asfáltica. Los tanques construidos con hormigón de composición especial y enlucidos con pinturas asfálticas de gilsonita, han dado excelentes resultados por su duración; su costo es inferior al de los tanques con revestimiento de plomo.

En el caso de electrólisis de sales fundidas u hornos eléctricos, la caja es siempre, de plancha de acero o de fundición de hierro revestida interiormente de material refractario, cuya naturaleza y calidad, depende de las operaciones que ha de efectuar el horno. Dicho material, puede ser ácido (como la sílice en forma de ladrillos silíceos, o triturada, amasada con un aglutinante y apisonada en el horno mismo), o básico (de magnesi- ta, de dolomita o de cromita). Pueden emplearse también, otros varios materiales refractarios, como los de tipo arcilloso o aluminoso, y en casos especiales, de carburo de silicio. Para impedir grandes pérdidas de calor, pueden usarse materias aislantes, pero jamás se exponen éstas, al baño del horno.

La disponibilidad de los diafragmas adecuados, determina -

frecuentemente, el éxito o el fracaso de los procesos electrolíticos. Un buen diafragma, ha de tener suficiente resistencia y rigidez mecánicas para conservarse indeformable; ha de ser lo más inatacable posible por las soluciones o gases con que entrará en contacto, para reducir al mínimo los gastos de reparación y renovación y las perturbaciones del funcionamiento de la pila. El diafragma ha de oponer la menor resistencia posible.

Tratándose de líquidos alcalinos, se emplea a menudo, el amianto, en forma de plancha o tejido; el amianto en bruto, se obstruye con facilidad, pero si ha sido tratado antes, con ácido y cocido, o se lo ha sometido a un refinado, adquiere resistencia mecánica suficiente para ser fijado en su debida posición sin miedo a roturas, y ofreciendo además, una porosidad suficiente para no obstruirse.

En las pilas de cloro y de sosa cáustica, se emplean muchos diafragmas de amianto. En las pilas de cloro de Townsend, se usa como diafragma, una variante constituida por una mezcla de amianto, de óxido férrico y de hidróxido férrico coloidal; en cambio en la pila de cloro de Billiter, da muy buen resultado una mezcla de lana de amianto y sulfato bórico, extendida sobre una tela de amianto. En los electrolitos de líquido alcalino, se ha empleado, cemento Portland, al paso que, en algunas pilas de hidrógeno u oxígeno con filtro prensa, se utilizan telas metálicas de alambres de níquel o hierro, con mallas pequeñas, o placas con un gran número de agujeros pequeños. En la obtención del albayalde electrolítico, el tejido grueso de hilo constituye un diafragma satisfactorio.

Para electrolitos ácidos, se emplea lienzo de hilo, museli

lina o lona, si se trata de afinar el níquel; mayor resistencia que las fibras naturales, a los electrolitos ácidos o alcali---nos, ofrecen los hilos de resinas sintéticas en forma de teji---dos. Ejemplo de estas fibras artificiales, son las poliamidas - (nilón), las de poliacrilonitrilos (orlón), los copolímeros de vinilideno (sarán), y las de cloruro de vinilo (vinión). todas estas materias van teniendo más aplicación cada día, en susti---tución de los diafragmas de fibras naturales.

En algunos casos, como las baterías de automóviles, las láminas de madera que sirven para impedir los cortos circuitos en---tre placas contiguas, pueden considerarse también como diafragmas, y en la misma categoría, cabe incluir las esterillas de la---na de cristal.

En la electrólisis de sales fundidas, los diafragmas tie---nen escasa aplicación, salvo en el caso de la pila de Castner y en el de obtener sodio, en las que se emplean telas de alambre, ya sin revestir, ya revestidos de ladrillo o de carbón. Si no ---están ferrados, suele formarse en la práctica, un revestimiento eficaz, gracias a la capa fundida del electrolito, o del mate---rial sometido a fusión. Un ejemplo, es el de los hornos de alú---mina fundida, en el que el horno consiste en una caja de acero protegida por una capa de alúmina que reviste a aquélla.

C A P I T U L O I I I .

O B T E N C I O N D E L M A N G A N E S O . - -

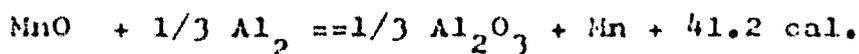
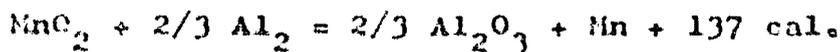
La historia del Mn. está íntimamente relacionada con la pirolusita, hasta 1740 no demostró Pott que ésta no contiene la menor cantidad de hierro. Además Kaim y Winterl en 1770 indicaron que la pirolusita debía contener un metal nuevo, - - - Scheele puso a claro de un modo completo en un trabajo clásico la naturaleza del mineral. Excitado por él, aisló Gahn en 1774 el metal Mn., a partir de su bioxido y carbón, reduciéndolo. John, en 1807, obtuvo un metal más puro.

El Mn., se obtiene a partir de sus óxidos, mediante la reducción ya sea con carbón en hornos eléctricos o altos hornos o con aluminio por el método aluminogénético.

La aluminotermia, consiste en hacer actuar un metal o aleación metálica de carácter reductor sobre un compuesto metálico, de tal manera, que la mezcla, puesta en ignición en un punto, continúa reaccionando por si misma, con producción de una elevada temperatura, con lo cual el elemento activo se oxida completamente, el metal reducido se separa como un rógulo homogéneo y se forma una escoria fluida. Lo característico de la reacción es que prosigue por si misma, sin que el conjunto de la mezcla sea puesto a la temperatura de reacción por aportación de calor externo. En la industria se usa casi exclusivamente el aluminio como reductor y como compuestos metálicos los óxidos.

Para utilizar industrialmente este procedimiento es necesario regular la reacción de manera que tanto la escoria como el metal estén bien fluidos y que, con todo, la marcha de la reacción sea suficientemente lenta para permitir que la adic--

ción del óxido y el Aluminio (termita) se verifique cómodamente, teniendo en cuenta diferentes artificios técnicos. En primer lugar, el grano del componente no debe ser demasiado grueso ni demasiado fino. Además, debe cuidarse de que todas las sustancias, y desde luego también el crisol, estén completamente secos, y aún los últimos vestigios de agua combinada químicamente se expulsarán, si conviene por enérgico encadenamiento. El elevado punto de fusión del aluminio se puede rebajar por adición de fundentes como cal, espato fluor, compuestos de sodio, etc., tal como se acostumbra en metalúrgica, y así se hace la escoria más fluida. Desde el punto de vista económico debe siempre intentarse el uso del óxido inferior, pues de esta manera precisa la cantidad menor de aluminio, con el manganeso, la diferencia entre MnO y MnO_2 es exactamente del 100%.



El calor de formación del óxido, no obstante, no basta para llegar a la reacción aluminotérmica, con el óxido superior la reacción es muy violenta. Por la mezcla de los óxidos en los dos grados de oxidación, se alcanza la velocidad de reacción deseada.

Así también se obtiene aleaciones de Mn_2 , interesantes por estar exentas de carbono tales como el manganeso -cromo, Manganeso - titánio, manganeso - boro, manganeso -silicio.

Mientras que los metales exentos de carbono se emplean principalmente en las industrias del hierro y del acero, el empleo principal del manganeso obtenido por aluminotermia se en-

cuentra en la industria del cobre y la de los bronce, las cuales se han apropiado el uso en gran escala del manganeso oxento de carbono. Tiene una pureza del 97% y el resto está formado por silicio y aluminio junto con 1% de hierro. El metal, muy quebradizo, que se puede triturar muy facilmente con martillo, presenta con frecuencia en la fractura hermosos colores de irización. Funde a unos 1245°C. El metal oxento de carbono resiste indefinidamente la acción del aire, mientras que el que contiene carbono, con hasta 20% de carburo de manganeso, pronto queda reducido a polvo. Por esta razón, el manganeso puro se puede alea- r fácilmente con los otros metales sin dar cenizas y en cambio, el manganeso o ferro manganeso carburados las producen siempre en gran cantidad, pues el cobre no puede disolver ni el carbono ni el carburo. El manganeso oxento de carbono es un excelente desoxidante para elcobre, bronce y niquel.

La obtención por medio de altos hornos, da un manganeso im- puro, con altas proporciones de hierro y carbono.

Correspondiendo a su finalidad, el alto horno debe llevar a cabo, el siguiente trabajo metalúrgico:

1o.- Reducción de los óxidos.

2o.- Fusión del metal.

3o.- Fusión de la ganga (formación de escorias); no debe pensarse en separaciones netas entre estas tres operaciones, sino que se involucran entre ellas.

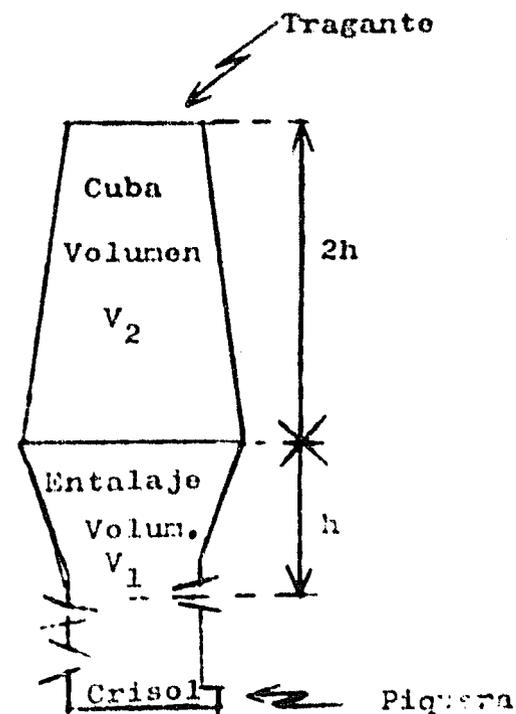
4o.- Además, en altohorno deben producirse las cantidades de calor necesarias para elevar la temperatura, y ejecutar el trabajo metalúrgico.

La particularidad del proceso, consiste en que se emplea - carbón como fuente de calor y como agente reductor, en la reducción de los óxidos, el carbono no interviene solo en forma elemental, sino también, combinado como monóxido de carbono.

Esta función metalúrgica y térmica, se verifica en el alto horno, según el principio de contracorriente.

El alto horno, se llena por su abertura superior llamada - "tragante", alternativamente con mineral y combustible (carbón de coque), mientras que el aire es introducido bajo presión, por la parte inferior. En la misma medida en que se va quemando el carbón reduciéndose el mineral y fundiéndose las demás sustancias, va descendiendo la carga.

Las masas fundidas, fundición y escorias, se reúnen en la parte más baja del horno y se disponen allí en capas, según su peso específico.



ALTO HORNO.-

Con determinados intervalos de tiempo, se da salida a la fundición y a las escorias por aberturas especiales. El aire introducido, quema el carbono, y los gases formados se mueven hacia arriba, cediendo en este movimiento, su calor a la carga que se mueve en sentido contrario, y abandonan fácilmente el horno, por una conducción especial que los lleva a los puntos en que han de tener una nueva aplicación.

En el crisol del horno, se reúnen la fundición, y las escorias, y desde él se les da salida a diferentes intervalos; el metal aquí obtenido, tiene carbono y monóxido de carbono disueltos, entre un 6 y 7%, silicio de 0.5 a 1.5% y manganeso de 50 a 70%, fósforo de 0.07 a 0.1%, azufre de 0.01 a 0.02%, el resto es de hierro.

Como la reducción del manganeso es más difícil que la del hierro, esta última estará en la práctica, terminada antes de que aquélla, haya adquirido una extensión considerable. Una parte del manganeso quedará sin reducir en la escoria y en realidad, en tanta mayor cantidad cuanto más ácida sea ésta. Por tal razón, con objeto de favorecer la reducción del manganeso, se emplean escorias muy básicas y gran cantidad de combustible. A pesar de ello, no es posible conseguir que la fundición contenga más de las dos terceras partes del contenido total del manganeso de la carga; el resto pasa a la escoria.

De este modo se pueden obtener el hierro especular (menos del 20% de contenido de manganeso) y el ferromanganeso (contenido de manganeso, mayor del 20%).

Aparte de estas obtenciones, se encuentra la electrolítica de la que se habla a continuación.

C A P I T U L O IV.

CONDICIONES DE OPERACION DE LA CELDA

ELECTROLITICA.

El manganeso electrolítico es un producto del beneficio de minerales por la vía eléctrica; cuando dichos minerales no son solubles en ácido sulfúrico, hay que prepararlos previamente por métodos de reducción. El manganeso que contengan será extraído por lixiviado, con una solución de ácido sulfúrico, que forma parte del electrolito de las celdas. La solución resultante del lixiviado, que se habrá enriquecido en manganeso y disminuido en ácido sulfúrico, es depurada cuidadosamente y una vez graduada, se lleva a las celdas.

Este electrolito debe ser preparado cuidadosamente para que el depósito y el funcionamiento de la celda, sean óptimos.

En la producción de manganeso electrolítico, la forma del depósito del metal, es de gran importancia en la eficiencia del proceso, en la pureza del metal y en la facilidad con que el depósito pueda ser separado del cátodo.

Si el depósito es granular, forma nudos radiales como coliflor y el electrolito no es fácilmente despojado del manganeso; también en esta forma, el metal no se separa fácilmente del cátodo. En el proceso, el metal es separado, doblando o golpeando de lado el cátodo, si el depósito es granular, al doblar el cátodo se rompería.

Otra dificultad encontrada en el árbol, es que algunos nudos pueden desarrollarse mucho más extendidos sobre la superficie del cátodo, lo cual en muchos casos, puede ser una dificultad mecánica para remover los cátodos. Los nudos pueden ser rotos e perdidos durante el manejo, decreciendo el metal recuperado.

La influencia del tiempo en la deposición es grande, y las arborescencias aumentan considerablemente el tiempo, bajando marcadamente la eficiencia del proceso.

Como ya se mencionó, la formación granulosa del cátodo una vez iniciada, llega a auto-propagarse, ésto puede ser permitido siempre y cuando el volúmen del metal depositado en todo el cátodo, se aproxime a un rectángulo, por lo tanto, cualquier -- aditivo que permita la formación de árboles a determinado nivel del depósito que éste parezca liso, tenderá a incrementar -- la eficiencia del proceso electrolítico.

En algunos casos, las arborescencias crecen tanto que forman corto circuito con el ánodo, bajando la eficiencia y poniendo en peligro el rectificador.

Antiguamente, se usaban como aditivos en muchos procesos, varios compuestos orgánicos como gomas o glúcidos, para prevenir la formación de estructuras nodulares, pero estos compuestos no son de igual eficiencia en todos los procesos.

Al añadir al electrolito un agente escogido, se alarga el tiempo de deposición, para así simplificar y mejorar la eficiencia del proceso de electrolisis y reduce la frecuencia de -- renovación de cátodo, despojarlo, prepararlo y reincorporarlo a la celda.

El depósito de manganeso mejora en pureza, fragilidad, dureza, espesor y, por lo tanto, mayor facilidad de manejo.

El manganeso es uno de los metales que es difícil obtención electrolítica, debido a su tendencia a formar depósitos -- irregulares y árboles, Prácticas anteriores para el electrodepó

nito del manganeso, duraban de veinticinco a treinta horas; se intentó alargar el tiempo del depósito y como consecuencia degeneró la calidad del metal y se hizo inaceptable.

Con buenos aditivos en el electrolito, el tiempo de depósito puede ser prolongado de dos a cuatro veces más que el tiempo sin aditivo.

Un electrolito formado esencialmente de $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ y K_2SO_4 sirve como agente alizador. La presencia de cantidades específicas de sulfato de potasio en el electrolito, tienen un efecto definido sobre el carácter del manganeso depositado; por la adición de otra cantidad de sulfato de potasio, el metal depositado es alterado, este hecho hace posible el incremento del tiempo del depósito. La inclusión de sulfato de potasio en el electrolito, hace posible en algunos casos, obtener depósitos. El manganeso duro se obtiene en períodos de setenta y dos horas a noventa y seis, período apreciablemente mayor como se observa, posiblemente debido a la adición de un agente aditivo.

Una pequeña cantidad de SO_2 adicionada a la celda de alimentación, estabiliza la solución e incrementa la eficiencia de corriente.

Más específicamente, se ha encontrado que adicionando entre un decigramo ó un gramo por litro, disminuye la precipitación de compuestos de manganeso.

La acidez del electrolito debe encontrarse entre un pH de 4 a 6; ya que si llega a estar menos ácido, en el ánodo hay precipitación de manganeso, probablemente debida a la formación en exceso de hidróxido de amonio; esta precipitación disminuye -

en parte, por la adición de SO_2 .

El incremento de sulfato de potasio en la celda de alimentación como se observa en la Tabla I, permite al operador, aumentar el tiempo de depósito en un 50% sin desperdicios de la eficiencia de la corriente; esto también nos equivale a un depósito de 50% más grueso y de mejor apariencia al final de setenta y dos horas.

Para la misma eficiencia de corriente, el espesor del depósito es directamente proporcional al tiempo; por lo tanto, se tendió a alargar el tiempo, ya que fue compatible con la producción de depósitos densos, teniendo un mínimo de estructuras nodulares. La tabla I, nos muestra que a las 48 horas, no fué uniformemente bueno el depósito, hasta que el sulfato de potasio llegó a 20 g/l, en la celda de alimentación. El límite superior de 70 G/l fué escogido por el límite de solubilidad en una solución esencialmente libre de sodio, pero conteniendo sulfatos de manganeso y amonio en cantidades normal.

La Oficina de Minas de los Estados Unidos, reporta que, en la electrólisis del manganeso, por cada tres partes de manganeso producido como metal catódico, hubo una parte de manganeso precipitada en los ánodos. Esta cantidad constituye un serio problema, no solamente en las condiciones de operación, sino en un aumento considerable del costo del manganeso electrolítico.

De lo anterior, se nota la importancia de escoger el ánodo indicado, el cual nos impida la precipitación del manganeso; esta clase de ánodo, podría definitivamente abatir el precio del manganeso.

T A B L A - - - I.-

PRUE- BA No.	$\frac{g}{l}$ Hn.	en_celda K	de K_2SO_4	alimentación (M ₄) ₂ SO ₄	Eficiencia de corriente	Tiempo del pósito Horas	Apariencia.
1.-	31	1.48	3.3	115	61	48	Generalmente buena pero - nodular.
2.-	31	1.72	3.8	118	61		Buona.
3.-	30	2.32	3.8	114	62		Superficie - áspera.
4.-	34	3.60	8.0	120	63	48	Buona
5.-	34	6.20	13.8	132	62	48	Forma nódulos
6.-	34	6.50	14.5	137	61	48	Buona pero no dular.
7.-	(l)	8.00	17.8	136	61	48	Buona.
8.-	35	8.50	19.00	133	65	48	Muy buena.
9.-	31	9.75	21.8	133	62	72	Gruoso pero base nodular
10.-	(l)	10.7	23.8	128	64	72	Buona
11.-	33	10.8	24.0	125	63	72	Buona
12.-	32	11.4	25.4	123	63	72	Buona
13.-	31	11.0	24.5	129	63.5	72	Buona

(l).- No Medido.

El proceso es ahora operado con diafragma de tela que se-- para el ánodo del cátodo, la razón de esto es, que el manganeso puede no ser depositado en soluciones de alta calidad.

O S M O S I S .- Es llamada ósmosis, al proceso de igualación de concentración de dos soluciones a través de membranas semipermiables, que se dejan atravesar por el disolvente, pero

no por la sustancia disuelta.

El nivel de la solución desciende hasta igualar la presión hidrostática con la presión osmótica; ésta, tratándose de soluciones diluidas, es proporcional a la concentración de la solución.

Según Van't Hoff, las moléculas disueltas en un líquido, -- están sometidas a las mismas leyes que las moléculas gaseosas -- en el espacio, poniendo la presión osmótica en lugar de la presión del gas.

Cuando una solución está separada de agua por medio de una membrana, y se establece una igualdad de concentraciones por -- ambos lados, se llama diálisis. Así, la ósmosis viene a representar un caso límite de diálisis. Relacionada enteramente con la ósmosis, pero distinta por su esencia, es la Electroósmosis.

Puede haber dos casos de electroósmosis:

- 1.- Electroforesis: cuando las partículas de arcilla se mueven con respecto a la solución, o
- 2.- Electroendósmosis: La solución se mueve con respecto a las partículas de barro; se presenta cuando el barro se halla en forma de diafragma.

En la electroósmosis, las cargas aparecen debido a la diferencia de potencial; la acción se ejerce ordinariamente, de modo que la fase dispersa absorba preferentemente uno de los iones del electrolito y el agente de dispersión al otro ión, de modo que la fase dispersa recibe carga contraria de la del -- agente dispersivo (la solución.) Bajo el influjo de una dife--

rencia de potencial, deben por lo tanto, ocurren corrimientos de materia ponderable, como los de iones en soluciones electrolíticas. Tales reacciones iónicas de superficie, ocurrirán más intensamente en sistemas cuya carga se halla especialmente desarrollada con respecto a la masa, por ejemplo, en las suspensiones y emulsiones, y en capilares y diafragmas (pueden éstos ser considerados como sistemas de capilares).

Según lo dicho, puede caracterizarse la electroósmosis como la electroquímica de los sistemas de dos fases con gran superficie.

Produciéndose las cargas eléctricas, se pueden comprender los fenómenos de electroósmosis, debido a la adsorción de iones a los agregados de la fase dispersa, por los conceptos fundamentales de la teoría de los iones. Pero las proporciones cuantitativas no pueden determinarse con antelación.

Hasta hoy no se conoce para la electroósmosis una ley, análoga a la de Faraday, referente a la relación cuantitativa entre cantidad de corriente por un lado, y cantidad de suspensión por otro; no obstante, se ha reconocido que los iones se hallan adsorbidos en muy grandes agregados, y así unidos, se comportan como enormes iones complejos, de suerte que intensidades proporcionalmente muy pequeñas, separan electroosmóticamente grandes cantidades del sistema disperso.

Por otra parte, se comprende que al hacer pasar los líquidos a través de diafragmas, que no sólo presentarán resistencia mecánica, sino también eléctrica, exigirán potenciales relativamente elevados para que ocurran con velocidad mensurables.

Las leyes que se han establecido en la electroósmosis, - más importantes, son:

- 1.- "Con un material de diafragma dado, la altura a que puede ser elevado un líquido, es proporcional a la fuerza electrotrix".
- 2.- "El volumen líquido hecho pasar a través del diafragma, es proporcional al salto de potencial líquido-diafragma, a la constante dieléctrica del líquido y a la intensidad de corriente, e inversamente proporcional a la conductibilidad específica y al rozamiento interno del líquido. Las mismas proporciones rigen para la velocidad con que las -- partículas suspendidas avanzan en el agente de dispersión.

De estas leyes fundamentales resulta que la acción electroosmótica disminuye con gran conductibilidad del líquido, es decir, en presencia de grandes concentraciones electrolíticas debe ceder mucho; la electrólisis, (no enteramente separable de la electroósmosis), significa energía perdida en sentido electroosmótico.

Si se quieren producir las acciones electroosmóticas más -- energéticas, deben elegirse la concentración y naturaleza del -- electrolito de manera que la adsorción de iones en la fase dispersa permita el salto de potencial mayor posible en la superficie límite, sin que la conductibilidad específica de la totalidad del líquido aumente demasiado.

Estos electrolitos apropiados son al mismo tiempo, todos -- aquellos que promueven el estado de coloide; así, los cuerpos negativos aumentan su superficie mediante hidroxiliones y pasan

así al estado de solución coloidal.

Esta carga hace pues las suspensiones más susceptibles de separación electroosmótica; por otra parte, en los trabajos con diafragmas de material negativo, el paso del agua al cátodo es favorecido especialmente por la reacción debilmente alcalina.

En resumen, en la electroósmosis una fuerza electromotriz determinada, produce la perturbación del equilibrio de los iones cargados con cargas contrarias, adsorbidos en la superficie de separación entre fase sólida y líquida, y así, da lugar a un corrimiento relativo de ambas fases.

Los diafragmas negativos, impulsan con especial eficacia - los álcalis hacia el cátodo; en cambio, los ácidos como el agua son apenas conducidos a través de diafragmas negativos al ánodo. Si se logra con auxilio de diafragmas liberar de iones las soluciones, la electroósmosis favorece tanto al efecto electrolítico puro como a los fenómenos de diálisis.

D I A F R A G M A .- Los diafragmas son tabiques porosos - de separación de sustancias para dificultar la difusión entre - dos soluciones.

Los buenos diafragmas deben tener los poros uniformes y lo suficientemente pequeños para dificultar el paso a las sustancias que han de retenerse; deben ser, además, bastante resistentes mecánica y químicamente y poderse limpiar y renovar con facilidad, y también, para fines electroquímicos se requiere que el diafragma ofrezca la menor resistencia posible a la corriente eléctrica. Cuanto más finos son los poros de un diafragma, - tanto más fácilmente se obstruye; cuanto más gruesos son, tanto

mejor resisten la presión lateral y también su resistencia. En cuanto a soportar las acciones químicas se refiere, los materiales empleados no deben sufrir, prácticamente, ninguna frente a ácidos como álcalis. El material más usado, el asbesto como aglutinante y rellenos adecuados, es gradualmente destruido por los ácidos; tampoco se ha encontrado ningún cemento que hasta hoy resista a los ácidos. Le Blanc ha aplicado un diafragma resistente a los ácidos, y consta de una masa cocida finamente porosa cuyos componentes son: 25% de alúmina y 75% de óxido de silicio (SiO_2), y se pueden fabricar en forma de láminas.

Para determinar la resistencia que un diafragma opone a la corriente eléctrica, se ve la pérdida de tensión que origina uno de estos diafragmas intercalado en una cuba electrolítica. Para que la medida esté libre de reparos, se deben utilizar electrodos de igual tamaño que el diafragma y la lámina de éste, debe de estar ajustada a la cuba. Le Blanc encontró por este procedimiento, para sus diafragmas ya mencionados, que una lámina de 5 mm., de espesor, con una corriente de 300 amperios/metro cuadrado, originaba un descenso de tensión de 0.17 voltios.

Para calcular el volumen de los poros, se coloca bajo agua una muestra ya pesada, se extrae el aire y se pesa de nuevo; el aumento de peso de la cantidad de agua aprisionada y con ella, el espacio ocupado por los poros. Los angostos canales formados por la unión de unos poros con otros, obedecen a las leyes de capilaridad.

A causa de la gran superficie que la totalidad de los poros ofrece, a menudo presentan en los diafragmas, fenómenos de

adsorción. La adsorción, desempeña un papel importante, sobre todo en el paso de coloides a través de los diafragmas; por ella, las partículas coloidales pueden ser retenidas en su paso, aún cuando su tamaño sea menor que el diámetro de los poros. No obstante, según Freundlich, con suspensiones coloidales puede despreciarse el influjo de la adsorción.

También, los electrolitos pueden sufrir alteraciones a su paso por el diafragma, así, por ejemplo, a consecuencia de que unos iones son adsorbidos con preferencia a otros, pueden quedar algo más básicos o más ácidos.

Si el ánodo no permite la precipitación del manganeso, se pueden suprimir los diafragmas y en lugar de poner una alimentación por celda, con lo cual disminuye el costo de las celdas -- considerablemente.

En un proceso en que el metal es depositado de una solución, usando ánodos insolubles, la solución de materiales que pueden ser usados en los ánodos es reducida; hay dos reacciones principales en los ánodos, las cuales podrían ocurrir en detrimento del proceso.

La primera consideración especial, es la insolubilidad del ánodo, es muy bueno reunir ánodos de plomo en soluciones de sulfato, a pesar de que no reúne la segunda condición cuando se usa en el proceso de electrólisis del manganeso. Cuando una solución de sulfato de manganeso y de amonio está electrolizada, usando ánodos de plomo, gran cantidad de manganeso se vuelve insoluble, generalmente como bióxido de manganeso.

Un ánodo que opera satisfactoriamente, pero tiene una corta

vida, representa un gasto.

Das aleaciones han eliminado, sobre todo, la formación de bióxidos de manganeso en el ánodo; la primera, de relativamente bajo costo y fácil de preparar, es insoluble y minimiza la formación del bióxido. Está formada por plomo-plata y en trabajos de investigación sobre un largo período, ha sido probada su adaptabilidad al proceso. La segunda, de preparación más difícil y costo más elevado comparativamente, tiene igual duración a la corrosión, pero logra evitar casi totalmente, la precipitación del bióxido de manganeso. Está formada por: plomo, estaño y antimonio; o, plomo, estaño y zinc; o plomo, estaño antimonio cobalto y plata.

La teoría del procedimiento con diafragma parece sencilla a primera vista; en los electrodos hay que contar por lo pronto con la descarga del ión sulfato, al diafragma impide casi por completo la difusión en la cámara anódica del álcali, cuyo efecto, por lo demás, queda destruido más o menos por la electroósmosis que impulsa el líquido de la cámara anódica a la catódica, pero el líquido, a consecuencia de la elevada constante dieléctrica del agua se carga positivamente (con respecto a la mayoría de los materiales de los diafragmas), obra con tanta más energía como mayor es la pérdida de tensión en el diafragma, y por lo tanto, mayor es la densidad de la corriente a través de éste.

Por lo tanto, como por otra parte, el nivel de la cámara catódica se establece más alto, resulta una corriente en sentido contrario, la que casi siempre contrarresta la influencia de acción

osmótica, es mayor al aumentar su porosidad y también al elevarse al mismo tiempo, la cantidad de álcali producida, es decir, cuanto mayor es la intensidad de la corriente.

Como es natural, el diafragma es consecuencia de la escasa sección transversal de los poros aumenta la resistencia de la célula, y con ella la tensión total que es preciso emplear.

El volúmen de los poros en centésimas partes del volúmen total del diafragma, es relativamente pequeño, La densidad de corriente en el diafragma, no debe pasar de 0.2 amp/cm^2

El diafragma que resultó mejor por su duración, facilidad de manejo y costo, fué el de fibra de vidrio, tejido con seis hilos por centímetro para que no se obstruya y sea necesario limpiar. La duración normal fué de tres a cuatro semanas.

La primera de estas aleaciones, forma una mezcla eutéctica, aproximadamente de 2 a 2 y $1/2$ % de plata y el resto de plomo; una cierta cantidad de compuesto de manganeso se forma inicialmente en el ánodo. El propósito de esta aleación, es usar plata en una concentración cercana al punto eutéctico. -- Experiencias anteriores, demuestran que altas proporciones de plata son indeseables, puesto que el costo de la plata aumentaría considerablemente el proceso, si excediera de una proporción del 3%; en tanto que, porcentajes deseables de plata, dan resultados deseables.

Durante las cuatro primeras horas, el manganeso fué precipitado en el ánolito en forma de bióxido; al final de este lapso, la superficie del ánodo fué cubierta con una película

azul-negra sobre la cual una capa más oscura se empieza a -- formar. Esta capa incrementa la conservación y rendimiento -- del ánodo.

Como fué operada la celda, hubo muy poca formación de -- bióxido en el ánodo, pero después del primer día, el anolito fué muy claro. Comparando con otros ánodos empleados bajo -- idénticas condiciones, los ánodos de plomo-plata, permitie-- ron una eficiencia de corriente satisfactoria y que pudo ser mantenida.

Otra prueba se hizo con un ánodo de 2 1/2% de plata y se obtuvieron los mismos resultados, particularmente en la baja formación de bióxido de manganeso.

La segunda aleación, es recomendada por Fink y Kolodmy -- y más adelante por Mantell. Este tipo de aleación impide ca-- si totalmente la formación de bióxido; como ánodo soluble, se ha observado que la pérdida de algún constituyente por solubi-- lidad en el electrolito, perjudica seriamente, no solo a la -- estructura del ánodo, sino también a su funcionamiento catalí-- tico.

Esto ha sido observado, a causa de la poca deterioración de ciertos constituyentes. En el uso de ánodos que contienen plomo, estaño, y cobalto, una película adherente es formada -- en la superficie, como la cubierta de ciertos óxidos comple-- jos de plomo, estaño antimonio y cobalto. Esta cubierta actúa con un valor catalítico, acelerando la evolución del oxígeno y formación mínima del bióxido. Las propiedades deseadas de este ánodo dependen, en gran parte, de mantenerla cubierta --

sin rupturas; cuando durante el uso hay pérdida de cobalto y - estaño, esta capa es perturbada o rota, y su actividad catalí- tica en supresión de bióxido de manganeso, es grandemente -- perjudicada.

Ha sido descubierto, que esta estabilidad en el ánodo de- pende sobre todo, de ciertos contenidos críticos de cobalto y estaño. Si la proporción de éstos elementos excede los valo- res críticos, resulta una inestabilidad sobre la electrólisis acompañada por un empeoramiento de la estructura del ánodo, - así como, un menoscabo en el funcionamiento deseado de la cu- bierta catalítica.

Para el estaño máximo, cerca del 25%; para el cobalto, - el máximo es de 0.4%. El cobalto tiene un rango muy estrecho, de 0.2 a 0.4% y el estaño de 20 a 25%. La principal función - del antimonio es, actuar como tonificante; su proporción es - de 4 a 6%. El balance de la composición debe de ser de plomo, que puede estar impurificado con plata:

Cobalto -	0.2	a 0.4 %
Estaño -	20	a 25 %
Antimonio -	4	a 6 %

En vista de latendencia a oxidarse del cobalto, podría - cuidarse la formación del mismo, considerando que éste y los demás óxidos complejos, son esencialmente mantenidos a tra- véx de la vida del ánodo.

El Análisis del ánodo usado en las pruebas fue:

Plomo	-	73 %
Estañó	-	20.04 %
Antimonio	-	4.88 %
Plata	-	0.35 %
Cobalto	-	0.2-0.4 %

La forma del ánodo en la electrorrecuperación del manganeso, es también importante. Originalmente, se usaron ánodos laminados, encontrándose que la corrosión del ánodo era un serio problema; otros ánodos fueron laminados y perforados con un punzón, el resultado de esto, fué un ánodo en forma de reja; y si bien, esta estructura reduce la razón de corrosión, ésta no es uniforme, debido a la concentración del flujo de corriente, en torno a las porciones removidas (Agujeros) del ánodo laminado.

El ánodo provisto de barras cilíndricas, en posición vertical, están sustancialmente equidistantes una de otra, enlazando las cabezas en un conductor transversal.

Ha sido observado, que cuando se usan estos ánodos, la densidad de corriente del ánodo puede ser aumentada por un factor, cinco veces la obtenible, con ánodos en forma de láminas; también, todo contorno irregular sirve fuertemente como punto focal para eliminar las corrosiones en grado notable.

Se observa, que si la densidad de corriente es alta, la precipitación de dióxido de manganeso aumenta considerablemente y se desprende un gas, probablemente de hidrógeno.

El número de alimentaciones cuando se tiene diafragma es de importancia debido que si hay un derrame en cada ánodo

se impide que se tape el diafragma, aumentando así, la duración; también favorece a la uniformidad de las soluciones en la celda (anolito y catolito).

El hecho de añadir a la solución recomendada un aglutinante (silicato de sodio), que favorezca la formación del estado coloidal en la solución, mejoró el efecto del diafragma y el depósito no fué granular; mejoró también, al tener aplicación como aditivo.

Una pequeña cantidad de ácido clorhídrico (10 ml. 1/2 litro de solución), favoreció el funcionamiento general, ya que impidió la precipitación del hidróxido de manganeso, que entorpecía de una manera apreciable, el funcionamiento del diafragma obstruyendo los poros.

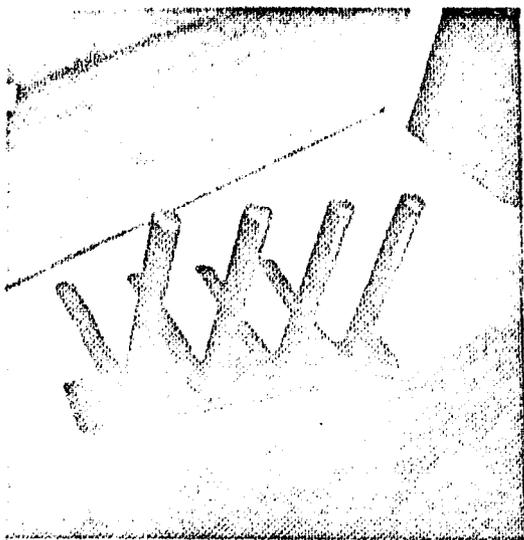
En la primera prueba, se utilizó un diafragma de esponja de porcelana, pero permitió un paso de solución muy lento, casi nulo, tapándose muy frecuentemente. Por estos motivos, se probó un nuevo diafragma; una tela de fibra de vidrio cerrada, la cual se descartó por la precipitación del bióxido del manganeso y su correspondiente obstrucción del diafragma, éste se tendría que limpiar constantemente y su duración sería muy baja.

La última prueba, que nos dió el diafragma definitivo, consistió en una fibra de vidrio de más aberturas, 6 hilos/cm el que dió buen resultado, facilidad de manejo, superior al de asbesto y una duración mayor a los anteriores.

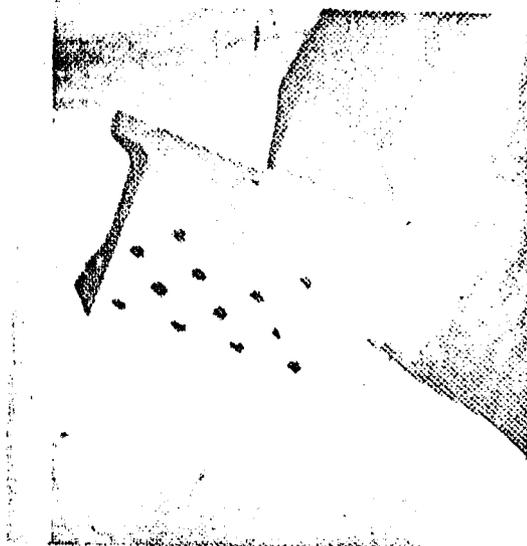
Se hizo una prueba adicional, sin el diafragma, lo que -

nos permitió acercar los electrodos, aumentando así el número de éstos por celda, aumentando su voltaje al haber menor resistencia; se obtuvo un depósito bueno, liso, duro y sin desprendimiento del depósito.

La Tabla III nos ilustra las pruebas experimentales realizadas:



CATODO EN FORMA DE BARRAS



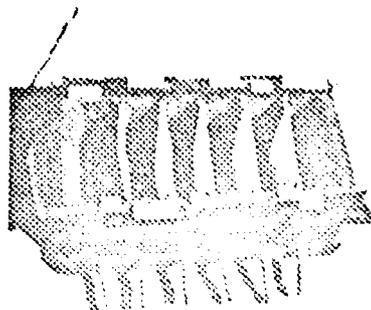
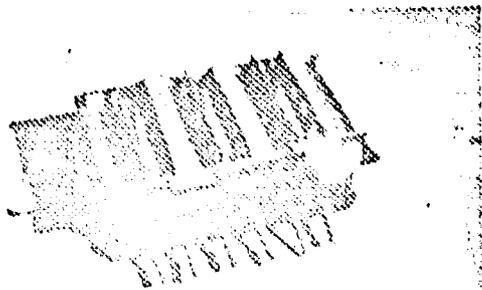
CATODO EN FORMA DE LAMINA PERFORADA.

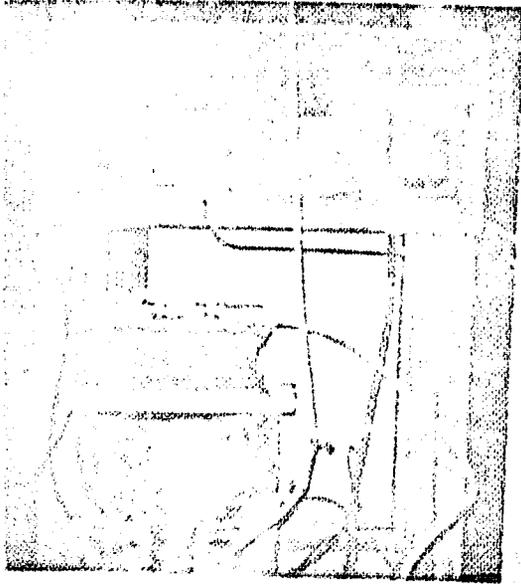


ELECTRODOS.

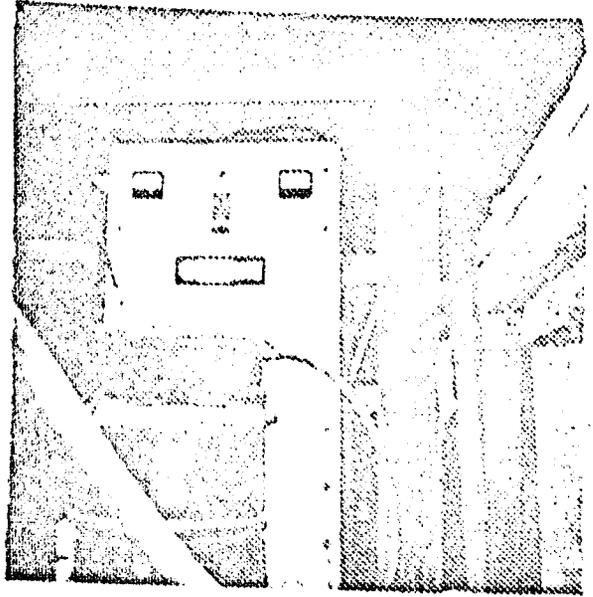
VISTA COMPLETA DE LA CELDA ELECTROLITICA

COLOCACION DE LOS DIAFRAGMAS EN LA CELDA.

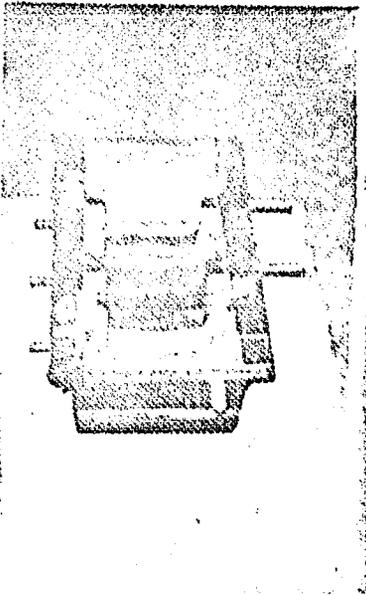




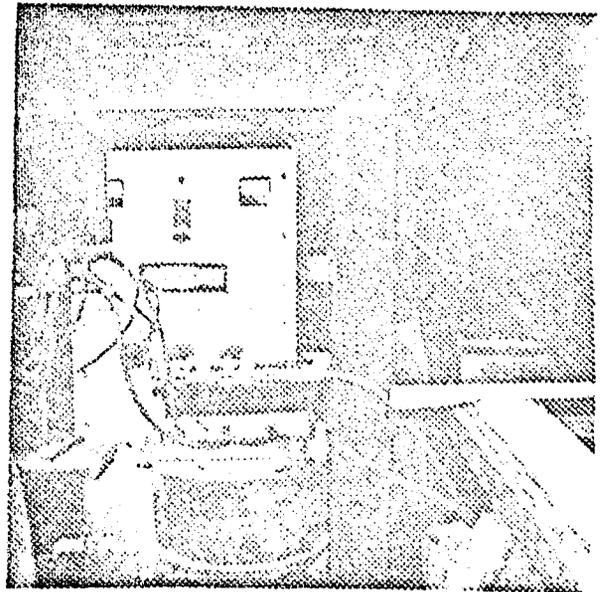
PRUEBA 1 y 2



PRUEBA 3, 4, 5.



LISTA DE LA CELDA CON
PARA ALIMENTACION POR CATODO.



PRUEBA 6, 7, 8

T A B L A III

PRUEBAS EXPERIMENTALES.

PRUEBA No.	COMPOSICION -- ANODO	DIAFRAGMA -- MA.	ALIBRE TACION -- CELDAS	ELECTROLITO	G/I.	DEPOSITO.	
				MnSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	
1.-	Pb 99% Ag 1%	Esfonja de porcelana	1	82	130	19	No hubo, por obstrucción de diafragma.
2.-	Pb 99% Ag 1%	Fibra de vidrio cerrada.	1	82	130	19	Pobre
3.-	Pb 99% Ag 1%	Fibra de vidrio abierta	3	82	130	19	Pobre precipitación de MnO ₂
4.-	Pb 73% Sn 20.04% Sb-4.88% Ag-0.35% Co-0.2 a ta. 0.4%	Fibra de vidrio abierta.	3	82	130	15	Nodular, Casi sin precipitación.
5.-	Idem.	Idem.	3	82	100	20	Bueno.
6.-	Idem	Idem	1	82	130	19	Mejoró el depósito.
7.-	Idem	Idem	1	82	130	19	Muy bueno (1)
8.-	Idem.	Sin Diafragma.	1	82	130	19	Muy bueno.

(1).- Se añadió silicato de sodio para aumentar la acción electrosmótica del diafragma, y ácido clorhídrico, para evitar la precipitación de hidróxido de manganeso.

La temperatura en las pruebas finales fué superior a la ambiente; 50°C . El pH del anolito se conservó entre 1 y 2 y el del catolito entre 8 y 9. El anodo usado en estas pruebas, fué el recomendado por Carosella, en forma de barras cilíndricas y el cátodo fué de acero inoxidable. La densidad de corriente se conservó a 40 amperos/pié cuadrado.

B I B L I O G R A F I A .-

- 1.- CALCULO DE UNA PLANTA PARA EL BENEFICIO DEL MINERAL ALABANDITA.- Aguilar Galicia, Alberto.
- 2.- ELECTROQUIMICA.- Dassler, Adoff.- Editorial U.T.E.R.A. México 1962.
- 3.- REDUCCION DE MINERALES DE MANGANESO CON Co EN LECHOS -- FLUIDIFICADOS.- Hernández Lara, Gustavo Leopoldo.
- 4.- INGENIERIA ELECTROQUIMICA.- Mantoll, C.E.- Editorial -- Reverte. México 1962 4a. Edición.
- 5.- BENEFICIO DEL MINERAL ALABANDITA.- Moriega, Isidoro.
- 6.- MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO.- Perry, J.- Editorial - --- U.T.E.R.A.- México 1959. 4a. Edición.-
- 7.- PRESION OSMOTICA - TENSION DE DILUCION - SERIE DE TENSIONES.- Posa L-Juncal.- Editorial Patria, S.A. México.-
- 8.- Chemical Abstracts. 1940 - 1966.
- 9.- Chemistry & Industry.- 1952 -1955
- 10.- Bulletins Research Institute Mineral Dressing Met. 1952 - 1953 Tohoku University.
- 11.- Journal American Chemical Society. 1957.
- 12.- Journal of the Electrochemical Society.- Baltimore.- --- 1950.-
- 13.- ANODES FOR ELECTROWINNING OF MANGANESE.- Carosella Mi-- chael.- Patento U.S. 2,766, 198.

- 14.- ELECTROLYTIC MANGANESE.- Carosolla Michael.- Patente
U.S. 2 750, 336.
- 15.- PRODUCTION OF MANGANESE.- Carosolla Michael.- Patente
U.S. 2, 766, 197.-
- 16.- ANODES FOR ELECTROWINNING OF MANGANESE.- Godso, A.R.-
Patente U.S. 2, 723, 230.
- 17.- ELECTROLYTIC MANGANESE.- Jacobs, James H.- Patente U.S.
2, 805, 196.-
- 18.- ELECTROLYTIC PREPARATION OF MANGANESE.- Sakowsky, Wal-
tor J.- Patente U.S. 2, 810, 685.-