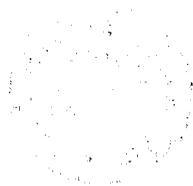


UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**LAS PILAS ALCALINAS DEL SISTEMA
OXIDO DE MERCURIO - CINC.**



**T E S I S
PARA OPTAR POR EL TITULO DE
QUIMICO**

HERIBERTO RAMOS COTS

MEXICO, 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.

CON GRATITUD Y CARINO A MIS QUERIDOS PADRES.

AL ESFUERZO DE MI ESPOSA ROSA MARCELA.

A MIS HERMANOS.

A LA FAMILIA AGUILAR.

FAMILIA HIDALGO

FAMILIA DEL VILLAR.

CON GRATITUD A INDUSTRIAS P. R. MALLORY, S.A.
QUE ME HICIERON POSIBLE LA REALIZACIÓN DE MI
TRABAJO, EN ESPECIAL AL ING. JOSE R. ROLZ C.

CON AGRADECIMIENTO A LOS PROFESORES QUE
ME DIRIGIERON Y ASESORARON EN ESTE TRABAJO,
CON TODO MI RESPETO.

DR. JAVIER GARFIAS AYALA.

Q. F. B. SRA. ARACELI SANCHEZ DE CORRAL.

ING. ALBERTO OBREGON PEREZ.

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I

Generalidades.

CAPITULO II

Sección Experimental
Primera Parte
Segunda Parte

CAPITULO III

Conclusiones

CAPITULO IV

Bibliografía

INTRODUCCION.

La Tesis que presento al H. Jurado y que titulo como:

"LAS PILAS ALCALINAS DEL SISTEMA OXIDO DE MERCURIO-CINC"

Tiene una doble finalidad y por lo tanto el trabajo de investigación que realicé, también consta de dos partes experimentales:

La primera se refiere al estudio de comparación entre las pilas alcalinas óxido de mercurio-cinc con otros sistemas que detallo;

La segunda es la que tiene como finalidad hacer un estudio comparativo entre la calidad del óxido de mercurio nacional con el que se obtiene de importación y además, precisar si su comportamiento puede - permitir suplir éste por el que se obtiene en la fabricación nacional.

C A P I T U L O I

GENERALIDADES

Generalidades sobre las pilas eléctricas:

NOMENCLATURA:

Suele darse el nombre de "batería" al conjunto de cierto número de pilas ó elementos idénticos; pero algunas veces se utiliza éste término para designar una sola pila. El término "Pila" fué el nombre que se le dió al primer aparato productor de corriente eléctrica por reacción química inventado por Volta.

FUNCION:

La función de las pilas primarias es la conversión de Energía Química en Eléctrica.

SUB-DIVISION:

Las pilas se subdividen en primarias ó no regenerativas, término este que se utiliza, por que las partes que reaccionan químicamente tienen que renovarse ó reemplazarse; y en secundarias a las que se les suele dar el nombre de acumuladores, siendo sus reacciones - reversibles en grado importante; se restablecen las - condiciones químicas después de una descarga parcial ó completa invirtiendo el sentido de la corriente, esto

es, enviando una corriente eléctrica externa al interior de la pila para cargarla. Esta distinción es de índole industrial, pues pila como la Daniell es reversible en alto grado, si bien presenta ciertas desventajas de orden práctico que impiden su empleo como acumuladores.

FUERZA ELECTROMOTRIZ:

La fuerza electromotriz ó diferencia de potencial es la que tiende a hacer circular la corriente eléctrica a través de un circuito. La diferencia de potencial origina una tendencia de la corriente eléctrica a circular, del punto de potencial más elevado al de potencial más bajo. La medida numérica de la diferencia de potencial es el trabajo realizado sobre la unidad de cantidad de electricidad para hacerla pasar del punto de potencial más bajo al de potencial más alto, su unidad es el voltio.

FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA PILA:

La fuerza electromotriz de una pila, resulta de la combinación de dos sistemas de electrodos, uno de elevado potencial positivo u oxidante y otro de fuerte potencial negativo o reductor, puede determinarse por la tabla de potenciales de electrodo. La fuerza electromotriz de esta pila será entonces, igual a la diferencia de los dos potenciales correspondientes a los electrodos.

Considerando que el sistema de electrodos y sus reacciones resultantes son reversibles, la fuerza electromotriz de una pila se puede calcular partiendo de la ecuación de Gibbs Helmholtz. $\Delta F - \Delta H = T \left(\frac{d(\Delta F)}{dT} \right)_P$

F = Energía libre del sistema

H = Entalpía

T = Temperatura del sistema

P = Presión del sistema

H, T y P son características del estado del sistema

La fuerza electromotriz teórica puede determinarse por los calores de reacción de las materias de la pila. Sin embargo, en la práctica, jamás los sistemas de electrodos se comportan como absolutamente reversibles. Teóricamente pueden establecerse numerosos sistemas, sin embargo la mayoría de ellos resultan impracticables por varias razones, tales como: costo elevado, actividad química del material anódico ó tendencia a la pasividad.

HISTORIA

Poco después de haber estallado la Segunda Guerra Mundial, el ejército Norteamericano acudió al Dr. Samuel Ruben con un problema urgente: el 90 % de las pilas comunes de zinc-carbon (o pilas secas propiamente dichas)

que se enviaban al Sur del Pacífico, se estropeaban al poco tiempo; se necesitaba un nuevo tipo de energía - portátil que resistiera al calor y a la humedad de la selva y que hiciera funcionar equipos portátiles, pudiendo así suministrar con muy poco volúmen un elevado número de ampere/horas.

La solución del Dr. Samuel Ruben fué una pila, que los peritos habían declarado imposible de fabricar. La anterior batería ó pila seca, se fabricaba con materiales que reaccionaban entre sí, así se generaban gases especialmente en los climas cálidos. Ruben llegó a la conclusión de que lo que hacía falta era una nueva combinación electroquímica y así discurrió una mezcla equilibrada de elementos químicos propios para batería (mezcla que incluía una novedosa combinación de mercurio y grafito), de modo que la reacción que se operase entre ellos resultara insignificante., y luego la encerró en un vaso de acero impermeable al aire. Como un año después de que el Dr. Ruben había empezado a estudiar el - problema, el ejército dispuso la fabricación de las pilas selladas de mercurio. En ultramar servían para dar energía eléctrica a los emisores-receptores de radio - portátiles, a los detectores de minas y otros aparatos de comunicación.

La pila de óxido de mercurio-cinc inventada por el Dr. Samuel Ruben no sólo era inalterable por la temperatura, la humedad, la gravedad y la aceleración, si no que además duraba cinco tiempos más que la de cinc-carbón y conservaba íntegro el voltaje durante su almacenamiento por años.

Después de la Segunda Guerra Mundial vino el desarrollo de la miniaturización de los audífonos para los sordos, de esta manera se pudieron obtener una gran variedad de tamaños y capacidades que fueran aprovechables con el desarrollo de los transistores teniendo entonces éstas pilas una gran aceptación.

USOS:

Se emplean para la producción intermitente de pequeñas cantidades de energía eléctrica, para suministrar energía a los relojes de pulsera electrónicos, las cámaras fotográficas automáticas, para los disparos de luz, en grabadoras portátiles, rasuradoras y relojes sin cordón, en sistemas de señales, distribución de fases de los faros, redes telefónicas privadas de reducida extensión, emisoras y receptores de radio portátiles, señaladores o rastreadores de radio actividad y de rayos X, para radio sondeos y proyectiles dirigidos. En

el campo médico: su empleo en los audífonos para sordos, para hacer funcionar la caja vocal artificial mediante la cual puedan hablar las personas que han sufrido la -
hablación de las cuerdas vocales, para proporcionar corriente al estimulador eléctrico del corazón, que conectado directamente al corazón del paciente, obliga a los músculos cardíacos defectuosos a latir con ritmo -
normal.

ESTRUCTURA:

La estructura de una pila alcalina del sistema óxido de mercurio-cinc, corresponden a dos tipos de estructuras, las pilas planas y las pilas cilíndricas según -
sean las aplicaciones, se usan en las dos, las mismas materias primas, pero ensambladas en diferente forma.

La pila está constituida interiormente por un cátodo y un ánodo, (ver figuras correspondientes # 1 y 2) cuando se obtiene corriente de ella y actúa como manantial de energía, resulta que el borne positivo es la -
proyección del cátodo y el negativo la del ánodo.

El cátodo se obtiene de una mezcla de óxido de mercurio con grafito el cual es prensado en forma de tableta plana ó cilíndrica.

El ánodo es cinc amalgamado con mercurio en polvo y

también prensado en forma plana ó cilíndrica.

El electrolito es una solución de hidróxido de potasio con óxido de cinc. Entre el ánodo y el cátodo ó despolarizador va un separador de algodón no tejido - que debe de ser absorbente del electrolito, todo esto va ensamblado dentro de un recipiente de acero sellado y formando así la pila.

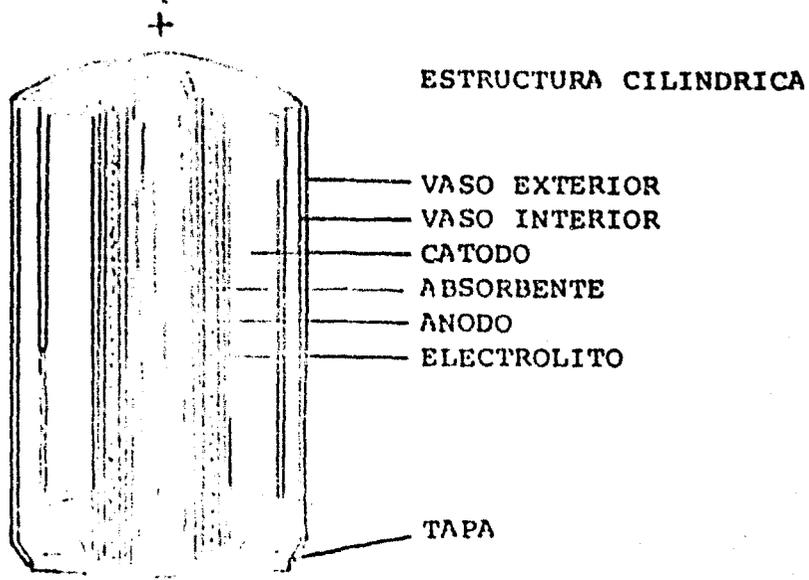


FIG. # 1 PILA ALCALINA DE $HgO-Zn$

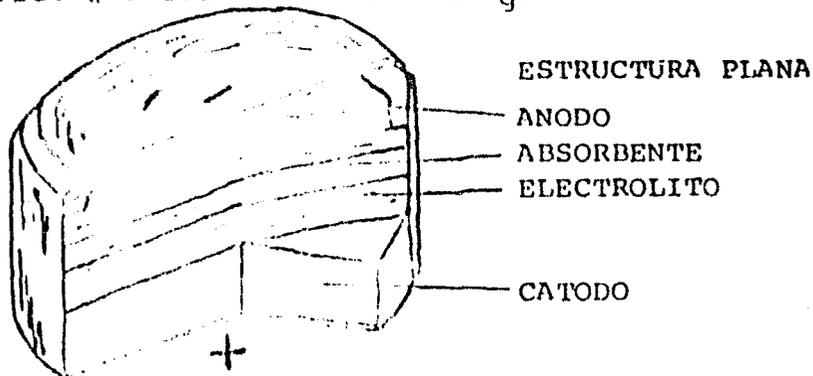


FIG. # 2 PILA ALCALINA DE $HgO-Zn$

REACCION QUIMICA DE LA PILA:

Un electrodo reversible consiste en un estado oxidado y uno reducido y la reacción que se produce en un electrodo cuando forma parte de una pila en funcionamiento es oxidación, es decir; estado reducido \rightarrow estado oxidado + n electrones ó bién reducción, es decir estado oxidado + n electrones \rightarrow estado reducido; Por lo tanto puede observarse fácilmente que en una pila reversible que consiste en dos electrodos reversibles, se puede mantener una corriente de electrones y por lo tanto un flujo de corriente si se produce oxidación en un electrodo y reducción en el otro electrodo.

Una simple descripción de la acción de un material anódico generando un flujo de corriente en la pila es el siguiente:

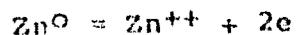
Cuando un circuito se conecta entre un metal oxidable (el ánodo) y un electrodo de un compuesto reducible (el cátodo), el equilibrio establecido en la superficie del ánodo se perturba.

Si bajo la influencia del potencial establecido por la ionización del material del ánodo éstos iones positivos fluyen hacia el cátodo o desplazan esos iones en el

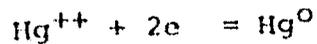
electrolito los cuáles tienen más bajo potencial de descarga en el cátodo, entonces la concentración de iones en el cátodo llega a ser lo suficientemente importante para establecer una polarización ó un gradiente de potencial.

El cátodo es capaz de descargar los cationes por reacción y se mantiene así, un flujo continuo de corriente.

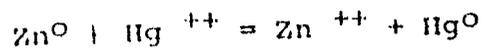
En el proceso químico se incluye la oxidación de el ánodo, se oxidan átomos de cinc metálico para formar iones cinc en solución es decir:



En el otro electrodo debe de haber la reducción del cátodo, es decir los iones mercúricos del óxido mercúrico se reducen a átomos de mercurio.



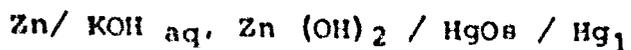
Por consiguiente la reacción completa en la pila, obtenida por adición de las reacciones de cada uno de los electrodos es:



Como para cada átomo de cinc (o mercurio) que toma parte en la reacción, intervienen dos electrones, todo el proceso tal como se escribió, con las cantidades

expresadas en átomos gramo ó en iones gramo, se produce para el pasaje de dos faradios de electricidad.

Las pilas alcalinas que llevan el cinc en el ánodo y el óxido de mercurio en el cátodo que es lo básico en su sistema primario, puede ser expresado así:



y para la reacción de la pila para la descarga de dos faradios es:



Esto representa de una manera simplificada la transferencia electroquímica de un átomo de oxígeno desde un óxido (óxido mercúrico) del cátodo hasta el ánodo, con la característica general de los potenciales de cada uno en proporción de la energía libre que implica los cambios. La convención "práctica" que se emplea para pilas que producen corriente es llamar polo "negativo" al electrodo en el que el proceso es oxidación cuando la pila produce corriente; el electrodo "positivo" es aquel en el cual la reducción es el proceso espontáneo. La razón de esta convención es que la oxidación está acompañada por la liberación de electrones, de modo que el metal del

electrodo adquiere una carga "negativa", análogamente el electrodo de reducción adquirirá una carga "positiva" puesto que cede electrones.

Conversión de Energía Química a Energía Eléctrica:

La conversión de la Energía Química en Energía Eléctrica puede ser expresada en términos de la Energía Libre de los reactantes. (ΔF)

Siendo posible identificar el trabajo eléctrico realizado en una pila reversible con la variación de energía libre que acompaña a la transformación química.

La energía libre ΔF de una reacción química es la máxima capacidad aprovechable de trabajo, la cual se puede obtener desde el estado inicial al estado final de los reactantes.

El trabajo realizado en la pila es igual al producto de la Fuerza Electro Motriz por la cantidad de electricidad que circula. Si la F. E. M. de una pila reversible es E volts y la transformación que se produce en la que corresponde al pasaje de N Faradios, es decir $N.F.$ coulombios, el trabajo eléc-

trico realizado por el sistema es por consiguiente $N F E$ volt coulomb ó joule int. El aumento correspondiente de energía libre es igual al trabajo eléctrico realizado en el sistema por lo tanto se puede escribir:

$$\Delta F = - N f E$$

N = valencia

E = fuerza electromotriz de la pila

f = Constante de Faraday (96,500 Coulombs)

Para el caso de las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc:

$N = 2$

$E = 1.345$ volt

$f = 96,500$ coulombs

$$\Delta F = - 2 \times 96,500 \times 1.345 \text{ volt coulombs}$$

$$\Delta F = - 279,850 \text{ volt - coulombs}$$

Para transformar a calorías (definidas) lo multiplicamos por 0.2390 y obtenemos:

$$\Delta F = - 279,850 \times 0.2390 \text{ calorías}$$

$$\Delta F = - 6,688 \text{ calorías}$$

Por que un volt - coulomb es igual a un joule y un joule es igual a $\frac{1}{4.1833} = 0.2390$ calorías (definidas).

El hecho de identificar la variación de energía libre de una reacción química con el trabajo eléctrico realizado cuando se produce la reacción en una pila reversible, se puede justificar experimentalmente, por medio de la ecuación de Gibbs - Helmholtz:

$$\Delta F = \Delta H + T \left(\frac{d(\Delta F)}{dT} \right)_p$$

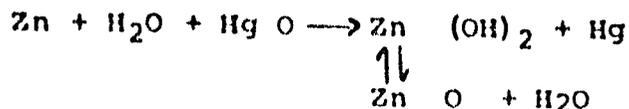
donde ΔH es la variación de calor que acompaña a la reacción en la pila; si se reemplaza ΔF por $-NfE$ el resultado es:

$$\begin{aligned} -NfE &= \Delta H - NfT \left(\frac{dE}{dT} \right)_p \\ \Delta H &= -Nf \left(E - T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p \right) \end{aligned}$$

Esta ecuación relaciona la energía eléctrica, es igual a la energía química.

$$\Delta H = -NfE$$

Cálculo de la Fuerza Electro Motriz de las pilas -
alcalinas del sistema óxido de mercurio-cinc.



Esta reacción puede ser interpretada dentro del potencial de la pila que implica la suma algebraica de los potenciales medios del ánodo y del cátodo.

El aumento de energía libre ΔF que acompaña - a la reacción con las sustancias reaccionantes y los productos, se puede expresar la energía libre molar ΔF de una sustancia en cualquier estado, en función de su actividad Q_a , en dicho estado ΔF queda expresado por:

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln Q_a \quad (I)$$

ΔF° es la variación de energía libre cuando todas las sustancias que intervienen en la reacción de la pila están en sus estados normales.

Q_a es el cociente arbitrario de reacción en función de las actividades.

Si E es la Fuerza Electro Motriz de la pila en consideración y $\Delta F = - nFE$.

Además si la F. E. M. de la pila reversible es E^0 cuando todas las sustancias que intervienen están en sus estados normales,

$$F^0 = nFE^0$$

Substituyendo F y F^0 por estos valores en la ecuación (I) y dividiendo por $-NF$ el resultado es:

$$E = E^0 - \frac{RT}{Nf} \ln Q_a \quad (\text{II})$$

El potencial está siempre expresado en voltios y como se sabe que F es 96,500 coulombios, el valor de R que es la constante del gas debe de estar dado en volt-coulomb es decir en joul $R = 8.312$ joul int/ grado mol. e introduciendo el factor 2.303 para convertir logaritmos neperianos de base e en logaritmos comunes ó de base 10 y finalmente a 25°C ó sea cuando $T = 298.16^\circ \text{K}$, y substituyendo en la ecuación (II).

$$E = E^0 - \frac{8.312 \times 298.16 \times 2.303}{n \times 96,500} \text{Log. } Q_a.$$

$$E = E^0 - \frac{0.05915}{n} \log. Q_a.$$

Siendo esta la ecuación para obtener el potencial de un electrodo.

El potencial de oxidación E^0 del material de un electrodo, es así mismo la medida de la tendencia de descargar iones dentro del electrolito.

En el proceso se genera una diferencia de potencial entre el material y el electrolito y se produce un equilibrio entre iones de la superficie del electrodo y los iones en solución.

El potencial medio de la pila de el ánodo de cinc es 1.317 voltios y el del cátodo es - 0.028 - voltios, la suma es 1.345 voltios.

$$E = E_{S_1} - E_{S_2}$$

CAPITULO II

SECCION EXPERIMENTAL

PRIMERA PARTE.

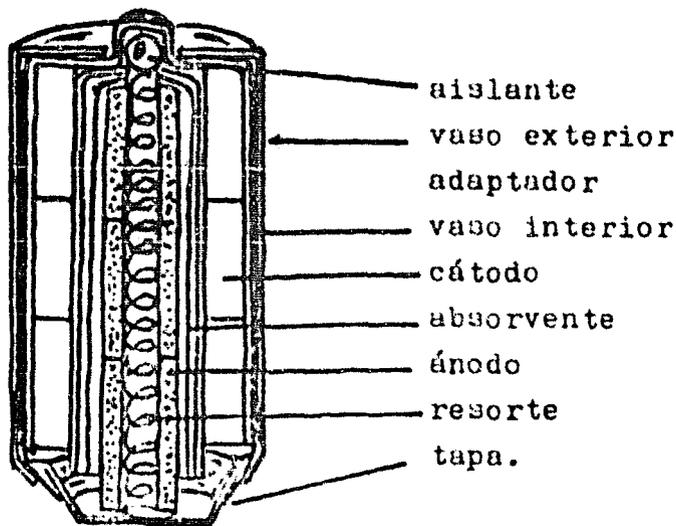
Comparación entre las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc y bióxido de manganeso-cinc y las pilas secas de cinc carbón.

El objeto es comparar las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc, con las pilas alcalinas de bióxido de manganeso (grado electrolítico) cinc y con las pilas secas comunmente llamadas de cinc-carbón, en las siguientes áreas: capacidad vati-horaria g y vatihoraria cc. a una temperatura más o menos constante de 21°C hasta 0.9 voltios como voltaje final.

Las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc, su descripción y funcionamiento se vió anteriormente.

Las pilas alcalinas de bióxido de manganeso cinc, se pueden describir someramente de la manera siguiente: el cátodo está compuesto de una proporción de 10 a 1 partes de bióxido de manganeso (grado electrolítico) respecto al gra

fita cuya mezcla se comprime quedando las pastillas en forma cilíndrica, el ánodo esta compuesto de cinc amalgamado con mercurio comprimido también en forma cilíndrica; En medio de esta pastilla va un resorte que hace contacto con la tapa siendo este el lado negativo. Entre el ánodo y el cátodo va un separador poroso de celulosa el cual contiene el electrolito.



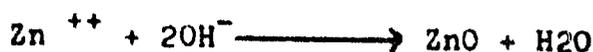
Tamaño AA

Fig. # 3 Pila Alcalina de MnO_2-Zn .

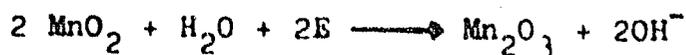
El electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio, todo esto dentro de un vaso de acero sellado.

Durante la descarga de la pila suceden las siguientes reacciones.

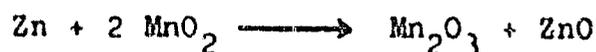
Anodo



Cátodo



La reacción completa se puede considerar de la siguiente manera:



Su voltaje en circuito abierto es de 1.50 - voltios aproximadamente.

Así mismo para operaciones a bajas temperaturas el electrolito alcalino presenta un punto de congelación también bajo comparado con el electrolito de las pilas secas.

Pilas Secas; llamadas así porque su electrolito queda contenido en una materia absorbente - que impide se vierta en cualquier posición que se ponga la pila, sin embargo no está realmente seca. También se le conoce por Leclanché ó pila de cinc-carbón.

Descripción; el ánodo es de cinc que generalmente sirve de recipiente a la pila.

El electrolito es una solución acuosa de - cloruro de amonio y cloruro de cinc que en parte se conserva en una materia absorbente y en parte en la mezcla de carbón triturado y bióxido de manganeso que viene siendo el cátodo ó despolarizante.

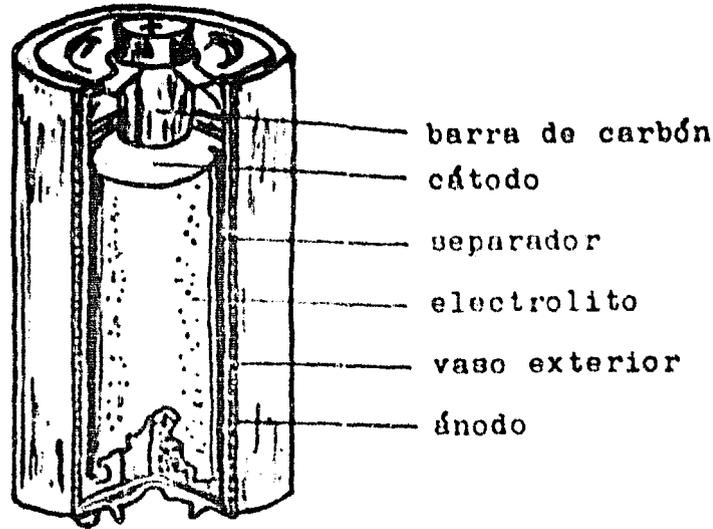
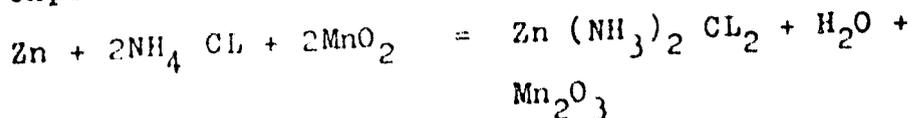


Fig. # 4 La pila seca.

El tejido que separa la mezcla despolarizante y el cinc ha de permitir la conducción electrolítica pero no la metálica, porque esta originaría un corto circuito interno.

En el eje de la pila o sea en medio, se encuentra una barra de carbón tan solo para conducir la corriente de la mezcla despolarizadora al polo positivo de la pila.

La reacción que se efectúa en la pila puede expresarse de la siguiente manera.



Para efectuar las comparaciones se tomaron las pilas de tamaño AA. Sus dimensiones son las siguientes; Altura 51 mm. y diámetro 13 mm., se escogió esta por ser el tamaño uno de los más comerciales y término medio o sea ni muy grandes - ni demasiado pequeños.

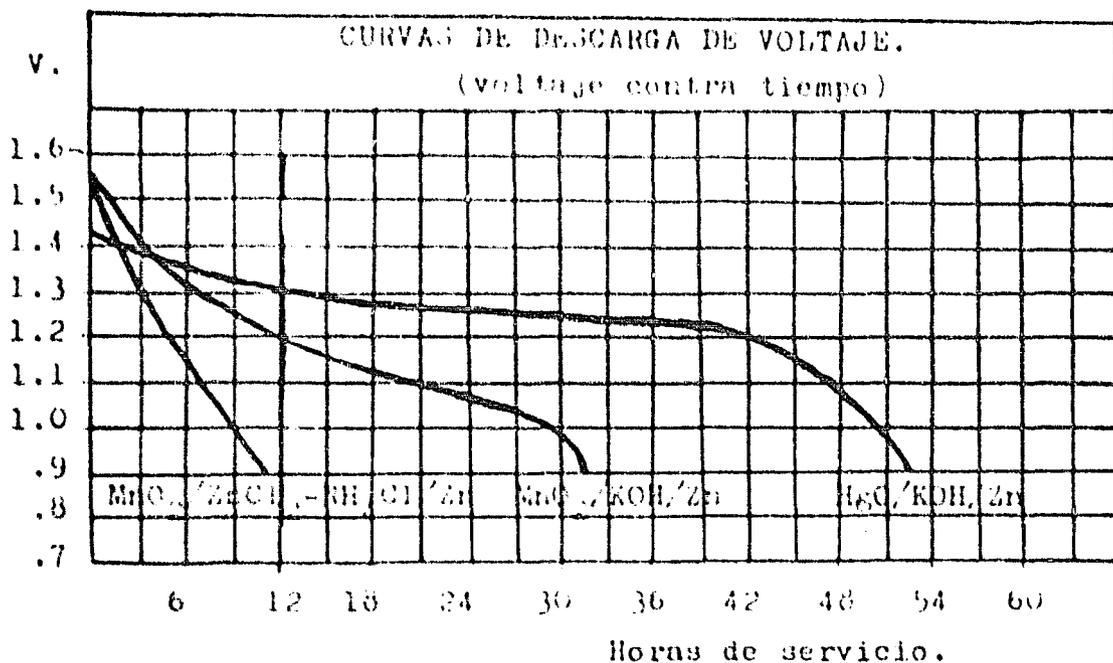
Las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc y bióxido de manganeso (electrolítico)-cinc tomadas para las pruebas fueron fabricadas por Mallory y las pilas secas fueron fabricadas por Eveready.

A fin de observar las curvas de descarga y - compararlas, se graficó el voltaje contra el tiempo en dos tipos diferentes de descarga a una temperatura más ó menos constante de 21° C.

La primera prueba se hizo a descarga continua con una resistencia de 25 (Ω) ohms en los tres tipos de pila y los resultados fueron los siguientes ;

La descarga utilizada en la Fig. # 5 se puede considerar demasiado alta para las pilas secas, evidentemente por eso duraron 9 horas, hasta 0.9 voltios. Las pilas alcalinas de bióxido de manganeso-cinc dieron aproximadamente tres veces más - de servicio al mismo voltaje final y el resultado de las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc en su servicio en horas fue muy superior a los otros dos sistemas con una curva bastante tendida y plana hasta 1.10 voltios

Fig. # 5 Drenaje continuo con una resistencia de 25 ohms.



La segunda prueba se hizo también a descarga continua pero con una resistencia de 83 ohms, en los tres tipos de pila y los resultados fueron los siguientes a este tipo de descarga; las pilas de óxido de mercurio presenta la línea de descarga casi plana hasta 1.1 voltios paralela a las abscisas.

En la Fig. # 6 se aprecia también que la vida de las pilas secas ya no es tan notable la diferencia en comparación con las alcalinas de los otros dos tipos, en el caso de las de bióxido de manganeso (electrolítico) es dos tantos más y las pilas de óxido de mercurio es más ó menos tres veces más.

Fig. # 6 Drenaje continuo con una resistencia de 83 ohms. Tamaño de Pilas AA.

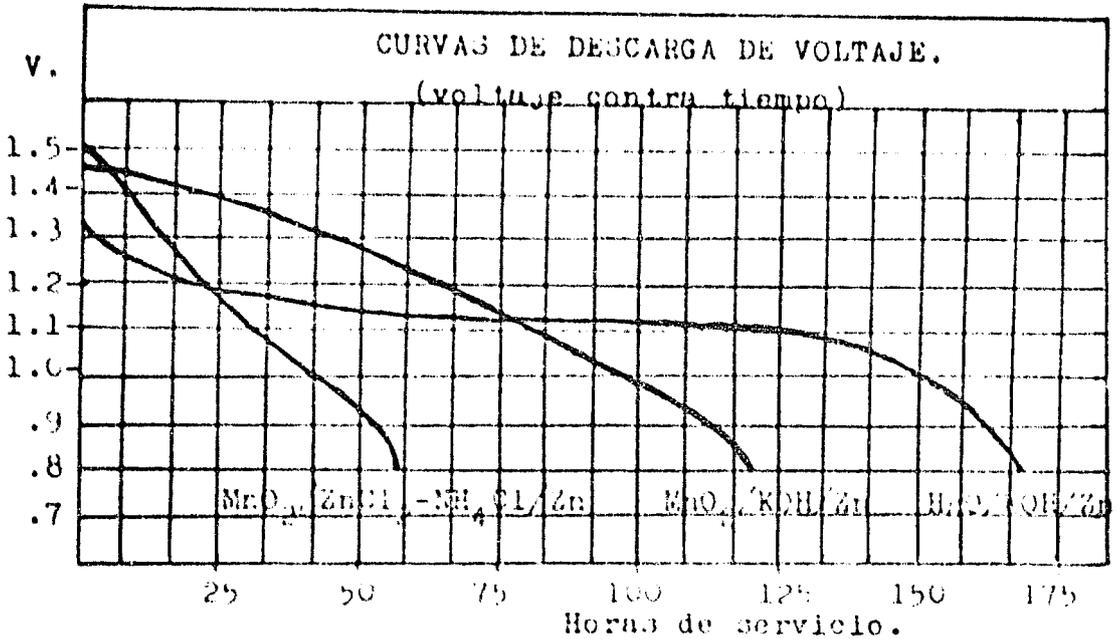
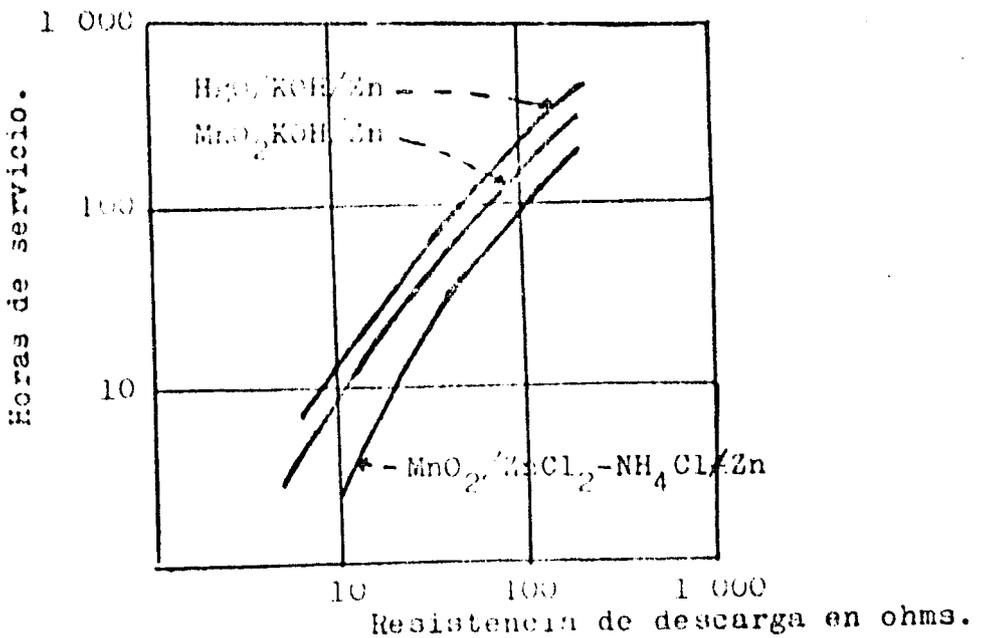


Fig. # 7 Resistencia de descarga contra tiempo en servicio, tomado de la pila AA voltaje final 0.9 V. a 21° C.



La Fig. # 7 nos demuestra la actuación de las características a 21° C respecto al servicio en horas contra el drenaje en los tres tipos de sistemas.

Comparando de otra manera los tres sistemas a 21° C, es la energía por unidad de peso (Figs. 8 y 9) y volumen (Figs. 10 y 11), los resultados fueron los siguientes:

Usando un voltaje final alto de 1.1 voltios Fig. # 8 el sistema alcalino de bióxido de manganeso dió los resultados más elevados en los tipos de descarga por debajo de las 10 hr.

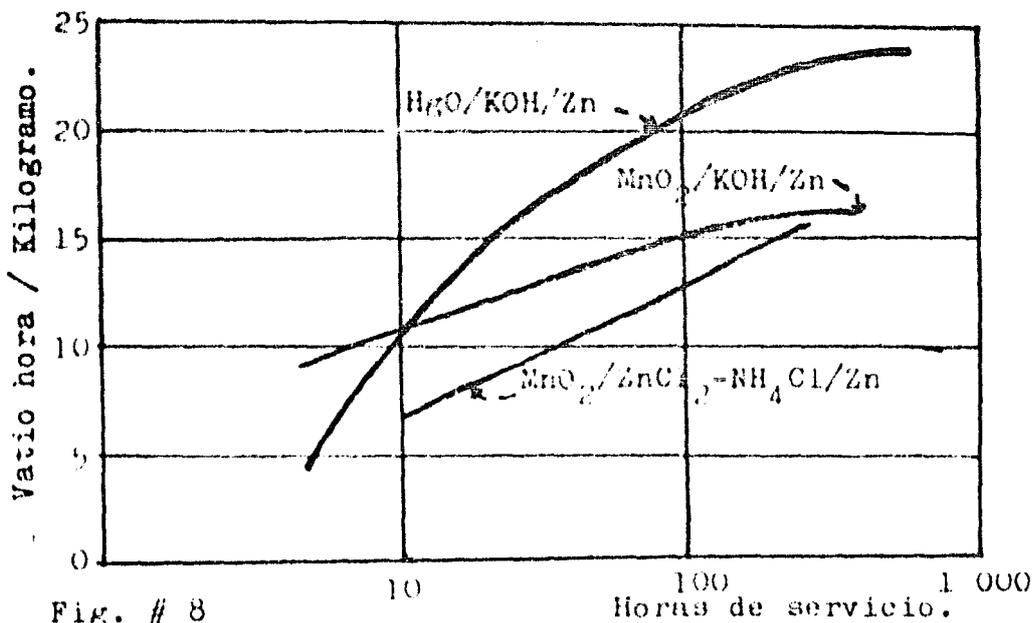


Fig. # 8

Vatio hora por kilo contra servicio en horas a 21° C y un voltaje final de 1.1 V. Tamaño de pila AA.

El sistema Zn-HgO empieza a mostrar su superioridad aproximadamente a las 10 horas y crece evidentemente en servicios altos.

Las pilas secas y las alcalinas de bióxido de manganeso se aproximan entre sí, cuando el servicio en tiempo se acerca a las 200 horas.

Cuando se usa un voltaje final de 0.9 voltios. Fig. # 9.

Vatio hora por kilo contra servicio en horas a 21° C y un voltaje final de 0.9 voltios. Tamaño de la pila AA.

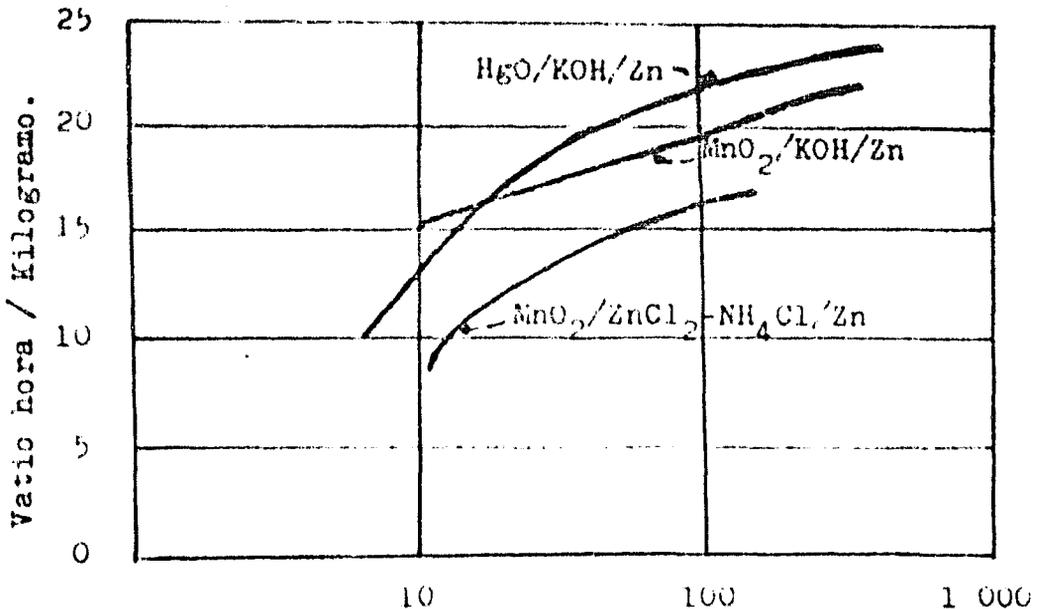


Fig. # 9

Horas de servicio.

Los resultados son los siguientes:

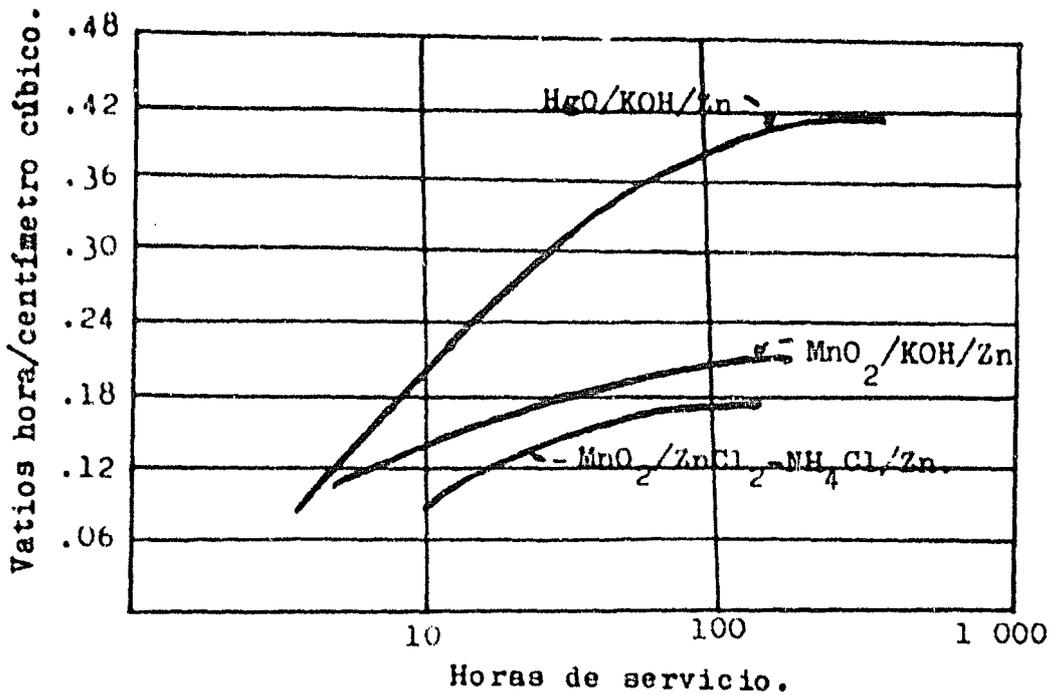
El sistema alcalino de bióxido de manganeso-cinc es el mejor abajo de las 15 horas de -

servicio en vatio hora/gramos como base y no tiende a aproximarse con la pila seca y como se puede apreciar arriba de las 15 horas sigue siendo superior el sistema alcalino de óxido de mercurio-cinc.

Al hacerse la gráfica de vatiohora/centímetro cúbico Fig. 10 y 11 se puede apreciar que el sistema alcalino de óxido de mercurio-cinc es superior a todos los tipos de descarga arriba de 10 horas a voltaje final elevado 1.1 voltios ó a voltaje final bajo 0.9 voltios. Esto se debe principalmente al factor de que el óxido de mercurio es mucho más denso que el bióxido de manganeso por lo tanto se puede empacar mayor cantidad de peso por volumen que en el caso del bióxido de manganeso.

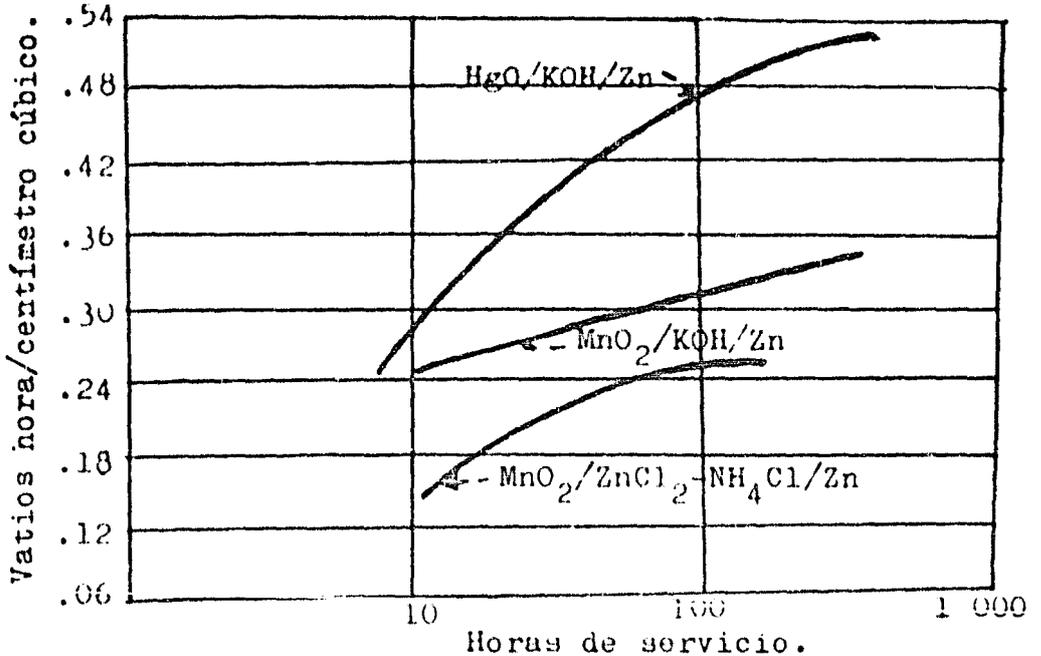
El área de aplicación donde las pilas alcalinas de bióxido de manganeso electrolítico, mostraron grandes ventajas, fué a temperaturas inferiores a 21° C. El sistema alcalino de óxido de mercurio-cinc se mostró muy pobre a bajas temperaturas de hecho en ciertas condiciones de descarga por ej. en tipos de 100 h. de duración hasta 0.9 voltios y a 21° C, con disminuir algunos grados la temperatura se vuelve crítico.

Fig. # 10



Vatio hora por centímetro cúbico contra servicio en horas a 21° C y un voltaje final de 1.1 voltios. Tamaño de pila AA.

Fig. # 11



Vatio hora por centímetro cúbico contra servicio en horas a 21° C y un voltaje final de 0.9 voltios. Tamaño de pila AA.

La Fig. (12) muestra como es dependiente de la temperatura el sistema al igualar a los 5° C y es evidente que las pilas alcalinas de bióxido de manganeso-cinc no dependen de la temperatura tanto como las de óxido de mercurio-cinc.

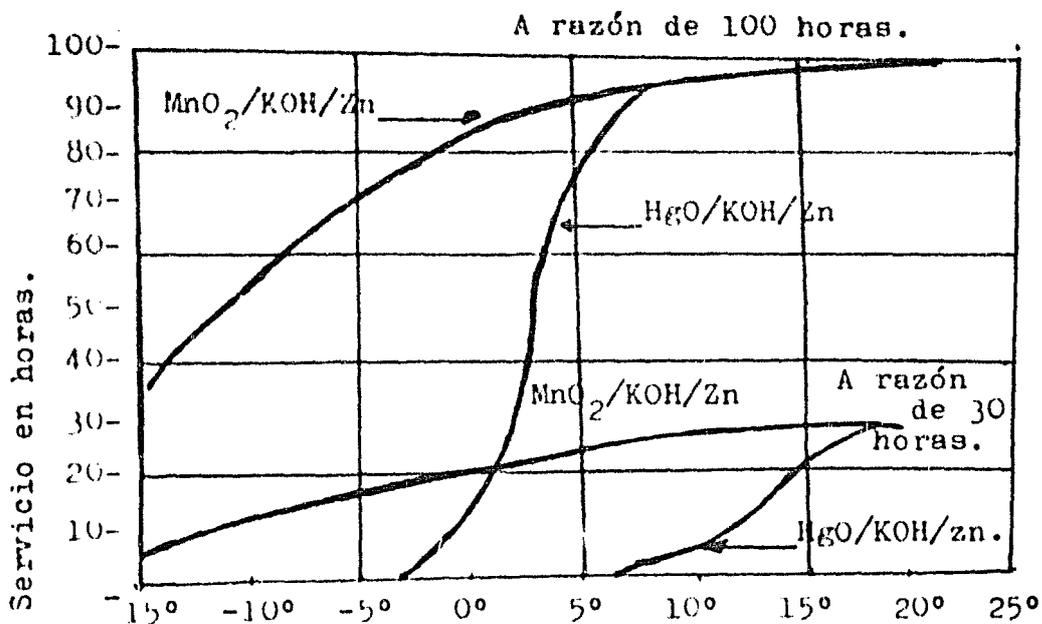


Fig. # 12 Temperatura en ° C
Efecto de la temperatura sobre el servicio de las pilas tamaño AA a razón de 100 horas y 30 horas hasta 0.9 V.

SEGUNDA PARTE EXPERIMENTAL:

El Oxido Mercuríco rojo mexicano comparado con el obtenido en Estados Unidos para usarse - en la fabricación de las pilas alcalinas del sistema óxido de mercurio-cinc.

Hay dos tipos de óxido mercuríco; uno de color amarillo en polvo y otro de color rojo en polvo, el de color rojo es el que se usa para la fabricación de las pilas, por que es de una densidad mayor que el amarillo el cuál es amorfo.

El Oxido Mercuríco rojo ciertamente le da mayor densidad a la pastilla y así puede uno obtener mayor energía por unidad de volumen, como este tipo de pilas tienen aplicaciones definidas, es muy importante tener la cantidad correcta de energía aprovechable.

El tamaño de la partícula es muy importante con respecto a las operaciones de mezclado, amartillado y apastillado, además deben de ser uniformes en tamaño por que en caso contrario al no poderse apastillar uniformemente, al efectuarse la reacción dentro de la pila durante su descarga, el mercurio resultante se forma en glóbulos y al no estar uniforme el apastillado, esto puede dar lugar a que se formen charcos de mercurio que se transformen en senderos los cuáles causan cortos circuitos internos, lo cuál descarga la pila dejándola inservible.

La pureza del óxido mercuríco rojo que se va a utilizar para la fabricación de las pilas es crítica por que algún elemento extraño puede formar gas y como la pila va sellada se a - bomba lo cuál hace algunas veces que el voltaje baje por que el contacto entre el electrodo y - la terminal sea interferido, además tienden a - gotearse ó a romperse durante su almacenaje ó peor aún durante su uso. Esto es importante de anotar por que este tipo de pila alcalina es co - nocida por su estabilidad de voltaje durante su uso en diferentes aplicaciones que ya fueron men - cionadas anteriormente.

Por las causas mencionadas para poder fabri - car las pilas alcalinas del sistema óxido de mer - curio-cinc en México aprovechando el óxido mercurí - rico rojo mexicano tenemos que basarnos en las - especificaciones de la Compañía Mallory.

A) Requerimientos Físicos:

Color- anaranjado rojizo.

Forma- en polvo.

Promedio del tamaño de la partícula- 7.0
a 12.0 micrones.

Tamaño máximo de la partícula-50.0 micro -
nes.

Densidad mínima- 60 g/pulg.³

B) Requerimientos Químicos:

El óxido mercuríco debe de estar uniforme en su composición y libre completamente de cualquier cuerpo extraño, debe de tener un mínimo de pureza de óxido mercuríco rojo de - 99.5 % .

Los límites máximos de impurezas son los siguientes:

Residuos de ignición-	0.1 %
Cloruros	0.1 %
Sulfatos	0.01%
Hierro	0.02%
Nitratos.	(ausente)

Para determinar la densidad se usa un scott volumétrico y para el promedio del tamaño de la partícula una cribadora Fisher.

El método de análisis químico que se siguió fué el siguiente:

Determinación de HgO.

Se toma la muestra que va a ser analizada y se seca a 110° C hasta peso constante, se toman aproximadamente 0.4 g. de la muestra secada, se disuelven en una mezcla de 10 c.c. de agua destilada y 5 c.c. de ácido nítrico concentrado y se diluye aproximadamente hasta 150 c.c. Se añaden 2 c.c. de una solución de sulfato férrico

amoniacal y se titula con tiocianato de amonio 0.1 normal. Un c.c. de tiocianato de amonio 0.1 normal es equivalente a 0.01083 g. de HgO.

$$\% \text{ de HgO} = \frac{\text{ml titulados} \times 0.01083 \times 100}{\text{peso de la muestra.}}$$

-Sulfato férrico amoniacal:

Se disuelven 8.0 g. de sulfato férrico amoniacal en 100 c.c. de agua destilada.

-Tiocianato de amonio 0.IN:

Se disuelven 7.612 g. de tiocianato de amonio en 100 c.c. de agua destilada en un frasco aforado de 1 litro, se le agrega agua destilada hasta la marca y se estandariza con mercurio puro.

-Residuos de Ignición:

Se calientan hasta ignición 5 g. de HgO y no deben de pasar de 0.005 g. el resultante de los residuos.

Determinación de Cloruros (0.10)

Caliente 2 g. de HgO rojo con 5 c.c. de agua y 1 c.c. de ácido nítrico hasta que se disuelva y diluya con 30 c.c. de agua. Agregue 4 c.c. de ácido fórmico y 8 c.c. de hidróxido de amonio, hasta oír que comienza la efervescencia, calentar en baño maría durante 30 minutos ó hasta que la solución esté clara.

Filtre y lave con agua hasta 40 c.c. divida el fil

trado en dos porciones de 20 c.c. cada una. Separe una porción para pruebas sub-secuente. Si una de las porciones de 20 c.c. se enturbia un poco esto es producto de que la solución contiene 1.0 mg. de iones cloruros.

El control de la solución de cloruros puede hacerse de la siguiente manera:

Disolver .151 g. NH_4Cl (grado reactivo ó Q.P.) en agua, completando hasta un litro en un frasco volumétrico de a litro.

El blanco es hecho de la siguiente manera:

En un tubo de ensaye de 25 c.c. introduzca 10. c.c. de una solución conocida de cloruros, agregue 1.5 c.c. de ácido fórmico y 2 c.c. de hidróxido de amonio y 4 c.c. de ácido nítrico y 1 c. c. de nitrato de plata, complete hasta la marca con agua destilada.

Compare la turbidez de este tubo con el tubo de la muestra.

Sulfatos (0.01 %)

Evapore la porción de 20 c. c. del filtrado de la muestra de cloruros hasta 10 c.c. Filtre si es necesario. Agregue a este filtrado con una pipeta 0.5 c.c. de ácido clorhídrico normal y 1 c. c. de cloruro de bario en solución. Cualquier enturbiamiento resultante que no sea muy grande es producida por sulfatos.

La solución conocida de sulfatos se puede hacer de la siguiente manera:

Disolver .0363 g. de sulfato de potasio en agua y complete hasta un litro en franco volumétrico 5 c.c. de esta solución contiene 10 mg. de sulfatos. Use el mismo volumen de la muestra.

El blanco es hecho de la siguiente manera:

Evaporar 1.5 c.c. de ácido fórmico y 2 c.c. de hidróxido de amonio hasta secarse sobre un baño maría, disuelva el residuo y añada 5 c. c. de la solución conocida y añada agua hasta completar la medida de 10 c.c. Trate esta solución con los mismo volúmenes de ácido clorhídrico normal y cloruro de bario en solución como en la muestra.

Determinación de Hierro (0. 2%):

Calcine 5 g. de HgO rojo en un crisol de porcelana. Agregue bisulfato de sodio a las cenizas y funda sobre una flama moderada hasta que el líquido fundido sea claro. Enfríe la mezcla. Tome la fusión y diluya con agua caliente hasta 50 c.c. Tome 10 c.c. de esta solución y diluya hasta 40 c.c., agregue 3 c.c. de ácido clorhídrico y 3 c.c. de tiocianato de amonio en solución. El color rojo producido no debe de ser tan fuerte como el de referencia el cuál contiene 0.2 miligramos de hierro que han sido adicionados en el mismo volumen de ácido clorhídrico y tiocianato de amonio como en la

muestra, la solución conocida se hace de la siguiente manera:

Disuelva 0.1405 g. de sulfato férrico amoniacal en agua llenando hasta un litro, 10 c.c. de esta solución contienen 0.2 miligramos de hierro.

Nitratos:

Mezcle un gramo de óxido de mercurio rojo con 5 c.c. de agua destilada y agregue 2 c.c. de ácido sulfúrico, enfríe la mezcla y con cuidado agregue 2 c.c. de la solución probada de sulfato ferroso hasta que se separen las capas; la zona café no se desarrolla hasta la línea de contacto.

La solución probada de sulfato ferroso se prepara así:

Se disuelven 8 g. de sulfato ferroso en - agua y se diluye hasta 100 c.c .

ANALISIS DEL HgO DE FABRICACION NACIONAL.

Peso de la muestra.	0.4009 g.	0.4015 g.
c.c. usados	36.90	38.02
% de HgO	99.4	99.6
Promedio.	99.5	

Calcinación.

Peso de la muestra mas el crisol	21.5350 g.
Peso del crisol	16.5030 g.
Peso de la muestra	5.0302 g.
Peso de las cenizas mas el crisol.	16.5036 g.
Peso del crisol	16.5030 g.
Peso de las cenizas	0.0006 g.
% de las cenizas.	0.01
Densidad en volumen	54.6 g./pulg. ³
Tamaño de la partícula	9.0 micrones
Cloruros	Ausentes
Sulfatos	Ausentes
Nitratos	Ausentes
Hierro	0.01 %

Viendo que los resultados del análisis químico hecho al óxido mercuríco rojo de fabricación nacional estaban dentro de las especificaciones de la Compañía - Mallory y con respecto a los resultados físicos lo único que variaba era la densidad; que en vez de tener una densidad mínima de 60 g./pul³, se obtuvo con el óxido - mercuríco rojo de fabricación nacional una densidad de 54.6 g./pul³. Para ver en que podría afectar esta variante se hizo una prueba de vida de descarga continua con diferentes resistencias 1o. a 250 ohms, 2a. a 500 - ohms y 3a. a 625 ohms hasta 0.9 voltios como voltaje - final.

Para esto se hicieron pruebas de vida en un tamaño de pila que es la RM-675 que es la más usual en los audífonos de sordera y por ser la pila alcalina de óxido de mercurio-cinc que más se vende en México con respecto al tamaño dentro de éste tipo de pilas.

Para tener control sobre una sola variante que es la de la densidad diferente entre el óxido mercuríco rojo de fabricación nacional y la del óxido mercuríco rojo hecho en Estados Unidos, se utilizaron los mismos - componentes a excepción del óxido mercuríco rojo para - fabricar las pilas por analizar.

Al fabricar el cátodo de la pila con el óxido mercuríco rojo de fabricación nacional si se pudo obtener el peso del cátodo, respecto al volúmen quedó dentro de las tolerancias que marca la especificación que son de $\pm 1\%$. Quizás esto se debió a la presión tan grande a la que se apantillan los cátodos, porque la diferencia entre las densidades de los dos tipos de óxidos mercurícos era de 10%. Una vez obtenidos los cátodos con pesos iguales y sus volúmenes dentro de la especificación de ese tipo de pila (RM-675), los de fabricación nacional y los de fabricación extranjera (Estados Unidos) se procedió a la prueba de vida, que consistió en una descarga continua hasta un voltaje final de 0.9 - voltios.

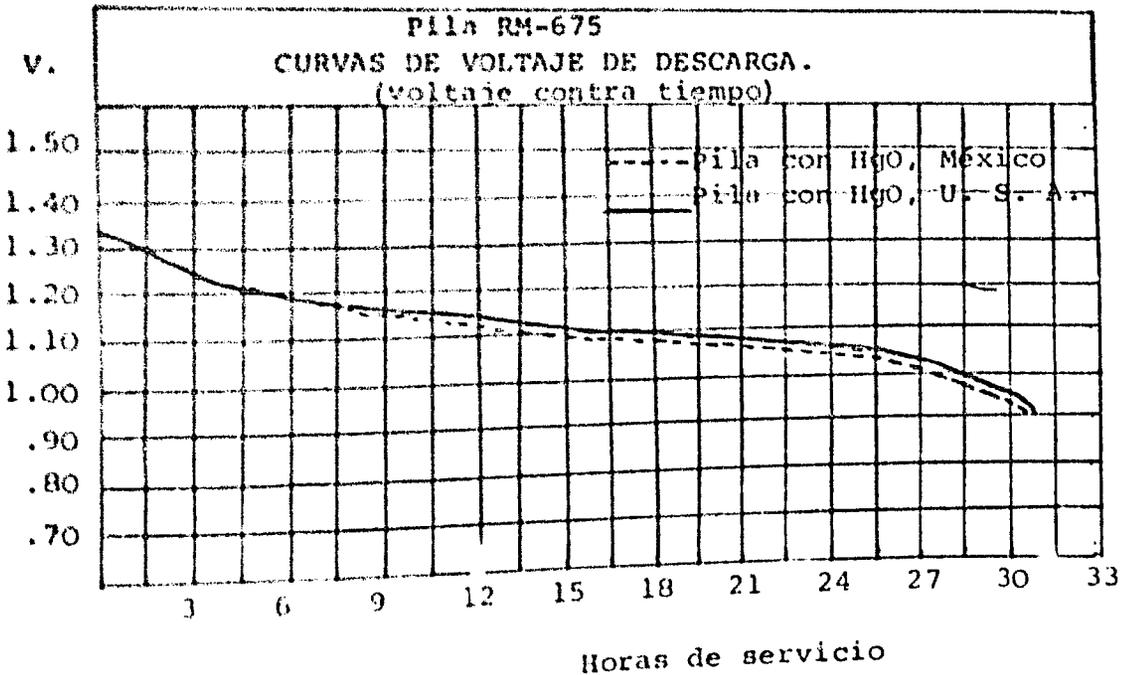
Se consideró hasta 0.9 voltios porque a un voltaje inferior a éste ya no funciona bién en el tipo de audífono en que se use esta pila.

El resultado de la primera prueba que se hizo con una resistencia de 250 ohms a descarga contínua hasta 0.9 voltios. (Ver Fig. # 13) fué el siguiente; los dos tipos diferentes de pilas una con óxido mercuríco mexicano y la otra con óxido mercuríco de Estados Unidos, empezaron con el mismo voltaje inicial y a las ocho ho-

ras de servicio se fué un poco más abajo el voltaje de la pila que contenía el óxido mercurio mexicano y duró media hora menos a su vez al finalizar la prueba a los 0.9 voltios.

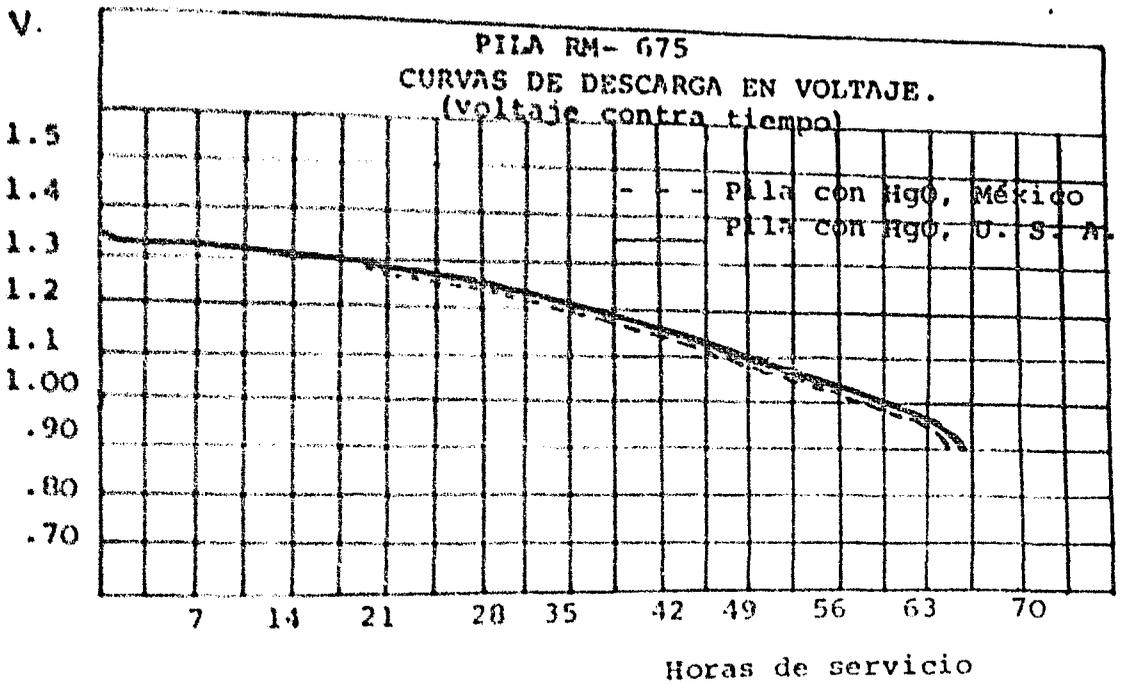
Fig. # 13

Descarga continua a 21°C con una resistencia de - 250 ohms y un voltaje final de 0.9 voltios.



Gráfica de la segunda prueba que se realizó con una resistencia de 500 ohms a descarga continua hasta 0.9 voltios. a 21°C.

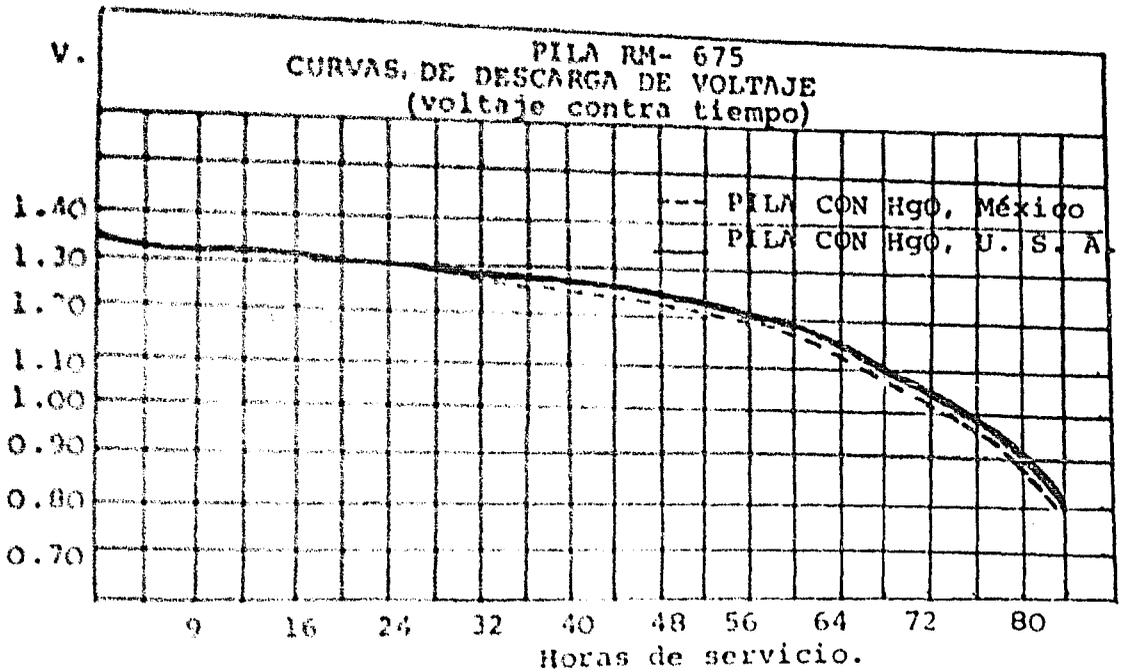
Fig. # 14



Resultado de ésta prueba: Los dos tipos diferentes de estas pilas una con óxido mercúrico mexicano y la otra con óxido mercúrico de Estados Unidos se observó que empezaron con el mismo voltaje inicial, pero como a las veinte horas de servicio se bajó un poco el voltaje de la pila que contenía el óxido mercúrico mexicano y duró una hora menos a su vez al finalizar la prueba a los 0.9 voltios.

Gráfica de la tercera prueba que se realizó con una resistencia de 625 ohms a descarga continua hasta 0.9 voltios, a 21°C.

Fig. # 15.



Resultado de esta prueba: Los dos tipos diferentes de éstas pilas una con óxido mercúrico mexicano y la otra con óxido mercúrico de Estados Unidos se observó que empezaron con el mismo voltaje inicial pero como a las 30 horas de servicio se bajo un poco el voltaje de la línea de horas de servicio de la pila que contenía el óxido mercúrico mexicano y durante una hora menos a su vez al finalizar la prueba a los 0.9 voltios.

C A P I T U L O I I I

CONCLUSIONES.

En este capítulo se resumen las conclusiones y observaciones de mayor interés entre las comparaciones - descritas anteriormente.

Las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc tienen una superior capacidad en razón del volúmen y peso en comparación con los otros dos tipos de pilas analizadas.

No necesita recuperación, es decir que tiene la misma capacidad en descargas intermitentes que en descargas continuas.

Su comportamiento es bueno arriba de 15°C en cambio a menos de 5°C bajan mucho sus horas de servicio al descargarlas siendo a éstas temperaturas ó inferiores muy superiores las pilas alcalinas de bióxido de manganeso-cinc. La curva de voltaje de descarga casi es paralela a la línea de las abaisas en las pilas alcalinas de óxido mercurio-cinc en comparación con los otros dos - tipos de pila.

El voltaje inicial libre de carga es más bajo (1.35 - voltios) en las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc

que en las de bióxido de manganeso-cinc (1.50 voltios) y que las pilas secas (1.55 voltios), pero a las pocas horas de estarlas descargando se igualan los voltajes, pero finalmente se conserva mas estable y superior el voltaje de las pilas de óxido de mercurio-cinc.

Costo de las pilas al público; las de más bajo costo son las pilas secas, las pilas alcalinas de bióxido de manganeso-cinc y las de óxido de mercurio-cinc; el costo aumenta según el tamaño de la pila, mientras mas grande mayor es la diferencia, variando desde dos veces hasta más o menos siete veces, esto es en las de bióxido de manganeso-cinc, porque en las de óxido de mercurio-cinc, varían desde dos veces hasta más ó menos treinta veces, ésto es debido al costo tan alto de la materia prima.

Muchas veces el precio no importa cuando se necesita un buen voltaje de referencia para los aparatos científicos de medición de mucha exactitud ó bién cuando el espacio que queda para colocar la pila dentro del aparato ej. audifonos ó cámaras; es muy reducido y se necesitan suficientes miliamperes horas para no tener que reemplazar muy seguido.

Basándose en los datos obtenidos experimentalmente en la comparación óxido rojo de mercurio de fabricación nacional y el de Estados Unidos en cuanto a pureza

estamos dentro de las especificaciones de la Compañía Mallory.

En cuanto a las especificaciones físicas, la densidad está abajo del mínimo que marca la especificación, lo cual se observó al hacerse las pruebas de vida que duraron en poco menos las pilas fabricadas con óxido rojo de mercurio mexicano que las fabricadas con óxido rojo de mercurio de Estados Unidos.

La variación en horas de duración fué tan pequeña de más ó menos 1.5 % en los tres tipos diferentes de - descargas, con lo cual sí se puede utilizar en la fabricación de las pilas alcalinas de óxido de mercurio-cinc.

Y para igualar la calidad del óxido rojo de mercurio en cuanto a la densidad el de México con el de Estados Unidos, sugiero que es cuestión de obtener - una partícula más fina al pasarlo por una malla de - mayor número de agujeros, aumentando de esta manera la densidad hasta llegar a la especificación.

CAPITULO IV

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- ARTHUR J. VOGUEL.
QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA.
EDITORIAL KAPELUSZ.
2A. EDICION (1960).
- 2.- C. L. MANTELL.
INGENIERIA ELECTROQUIMICA.
EDITORIAL REVERTE, S.A.
4A. EDICION (1962).
- 3.- H. A. LIEMHAFSKY E. J. CAIRNS
FUEL CELLS AND FUEL BATTERIES
JOHN WILEY AND SONS, INC. NEW YORK.
(1967).
- 4.- J. WINGER.
18 TH. ANNUAL POWER SOURCES CONFERENCE.
PSC PUBLICATIONS COMMITTEE (1964).
- 5.- JOHN H. FERRY.
MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO.
U. T. E. H. A. (1959).
- 6.- L. A. RUBIO FELIPE.
ELECTROQUIMICA
EDITORIAL TECNOS., S.A. (1953)
- 7.- SAMUEL GLASSTONE.
ELEMENTOS DE FISICOQUIMICA
EDITORIAL MEDICO QUIRURGICA.
1A. EDICION (1952).
- 8.- SAMUEL RUBEN .
THE ELECTRONICS OF MATERIALS
THE FORBES-MERRILL COMPANY INC.
1A. EDICION (1964).
- 9.- ARCHIVO MALLORY BATTERY CO.
- 10.- CHEMICAL ABSTRACTS.
(1956-1967).
- 11.- JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.
(1968)