

## Tesis de Posgrado

# Obtención electrolítica del amarillo de cromo

Berdicever, Mauricio

1950

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Berdicever, Mauricio. (1950). Obtención electrolítica del amarillo de cromo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0640\\_Berdicever.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0640_Berdicever.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Berdicever, Mauricio. "Obtención electrolítica del amarillo de cromo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0640\\_Berdicever.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0640_Berdicever.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

"OBTENCION ELECTROLITICA DEL AMARILLO DE CROMO"

*Exlib: 670*

T E S I S

Para optar al título de Doctor en Química  
presentada por:

MAURICIO BERDICEVER

1 9 5 0

"Año del Libertador General San Martín"



PADRINO DE TESIS

DR. CARLOS GINI LACORTE

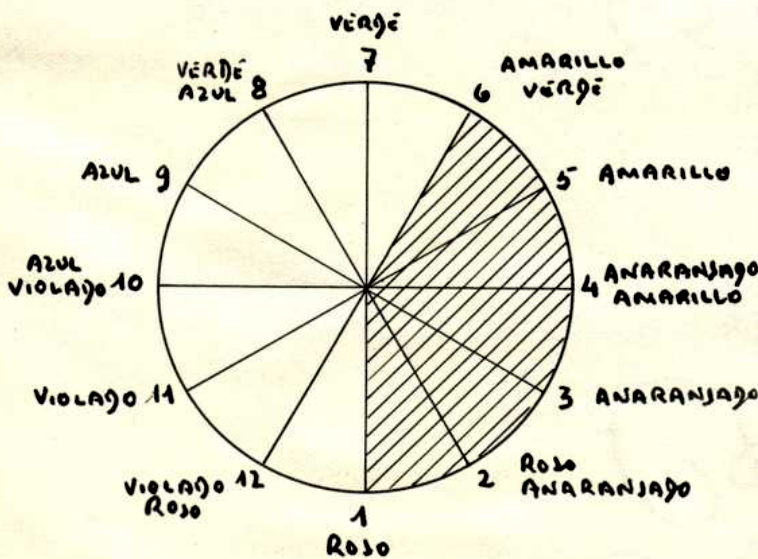
Profesor titular de la Cátedra de  
Química Industrial

IMPORTANCIA DEL AMARILLO CROMO COMO PIGMENTO

Considerando la clasificación de Ostwald de los colores, en su círculo cromático centesimal el amarillo puro corresponde al 00, el anaranjado al 17 y el rojo puro al 25. Estos colores pueden corresponder al cromato de plomo, ya en su forma pura, ya mezclado con otros compuestos insolubles de plomo. Así para obtener el color correspondiente al 00 deberá estar mezclado el cromato de plomo con una cierta cantidad de sulfato de plomo y para obtener el rojo correspondiente al 25 el sulfato de plomo está reemplazado por molibdato de plomo.

Entre estos dos límites hay una gama de colores que corresponden a los cromatos de plomo puros de color amarillo y a los cromatos de plomo básicos cuyos colores tienden al anaranjado. A estos se limitará el presente trabajo.

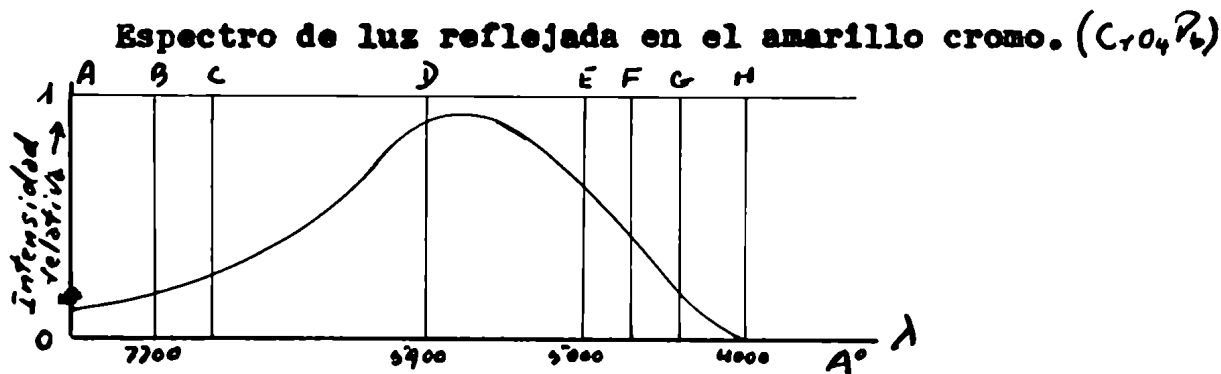
Si ahora se considera la clasificación de Chevreul que permite definir 72 colores francos, la posibilidad de obtener pigmentos



de diferentes colores con los cromatos de plomo según el esquema abarca 5 de los 12 sectores principales o sea más de la tercera parte.

De aquí se deduce la gran importancia de los cromatos de plomo, pues además de tener estos colores, tienen las propiedades de pigmento como ser, por ejemplo, poder colo-

rativo y opacidad.



Hasta la fecha no ha sido posible sustituirlo por otros pigmentos amarillos, salvo con respecto a alguna de sus propiedades. Así por ejemplo el cromato de zinc es de mayor firmeza a la acción de la luz y como pigmento en pinturas anticorrosivas es superior, pero es más difícil de trabajar en los molinos refinadores de pintura, como también difícil de obtener en otro tono que no sea el amarillo azufre, es también de mayor costo y soluble en el agua. Las lacas de colorantes orgánicos fijadas sobre bases inorgánicas (hidrato de aluminio, blanco fijo, etc.) como ser del tipo naftol, bencidina, quinoleína, etc. y los pigmentos orgánicos del tipo hansa, monolito, etc., si bien presentan poder colorativo superior, mayor brillantez y son más livianos, son inferiores en opacidad, pues la mayoría son semitransparentes, y además de costo mayor. Finalmente entre los amarillos de cualidades superiores al de cromo está el amarillo de cadmio ( $\text{CdS}$ ) que debido a su costo elevado se utiliza para la preparación de pinturas artísticas.

Los óxidos de hierro, ya sean naturales o artificiales, si bien de costo menor, en cuanto a sus propiedades como pigmento, son inferiores en poder colorativo y limpieza de tono.

El amarillo cromo, en cambio, presenta la desventaja de la alterabilidad de su tono por la acción de la luz, que se atribuye a

una reacción fotosintética de reducción de  $\text{CrO}_4^{=}$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Los tonos amarillos limón y amarillo mediano pasan después de cierto tiempo a un color marrón verdoso y el tono anaranjado a un tono ocre. También presenta la desventaja de pardearse por la acción del ácido sulfhídrico (formación de  $\text{PbS}$ ), lo que impide su utilización en la fabricación de pinturas para fábricas o zonas industriales, y de pinturas que contengan pigmentos con sulfuros (por ej. litopon).

De lo expuesto se deduce que el amarillo cromo no ha podido ser sustituido por otros pigmentos amarillos para la preparación de pinturas amarillas y verdes, salvo en casos especiales o para preparar pinturas de calidad inferior, (por ej.: pinturas a base de cal en las cuales se utilizan los ocre naturales o los ferrites artificiales).

Lo mismo puede decirse de las tintas de imprenta en las cuales prácticamente con exclusividad se utiliza el amarillo cromo para fabricar las tintas amarillas y verdes.

Dada la gran aplicación del amarillo cromo, llama la atención que los métodos de obtención industriales no hayan cambiado desde que se comenzó a utilizar el amarillo cromo.

En este trabajo se estudiará el método electrolítico que presenta la ventaja de utilizar plomo metálico directamente en lugar de óxido de plomo y ácido para formar la sal de plomo, a partir del cual se precipitará el cromato de plomo que constituye el método de precipitación generalmente utilizado en la industria.

#### RECOPIACION DE LOS METODOS DE FABRICACION

En primer lugar se tiene el método de precipitación direc-

ta del amarillo cromo, producido cuando se añade a una solución de sal de plomo otra solución que contenga el ión cromato, y que el medio sea apropiado.

Como sal de plomo se emplea preferentemente el acetato o el nitrato, pero también puede usarse el acetato básico, el cloruro, el oxiclорuro, el carbonato, el carbonato básico (albayalde), y el sulfato.

El ión cromato de la solución precipitante estará contenido en los cromatos o bicromatos alcalinos que se utilizan, generalmente adicionado de otro agente tal, como el ácido sulfúrico, un sulfato alcalino, hidróxido alcalino, o molibdato, todo de acuerdo al tono que se desea obtener.

Algunos fabricantes además adicionan otros compuestos, generalmente estas adiciones se efectúan durante la molienda del pigmento. Estos compuestos complementarios en realidad disminuyen el valor del pigmento como ser la baritina, el blanco fijo, el carbonato de calcio precipitado, el caolín, el hidrato de aluminio, etc. Se supone que el tricloruro de antimonio en pequeña proporción aumenta la fijeza a la acción de la luz, es decir hace al amarillo cromo más estable a la intemperie.

La tecnología es sencilla y consiste en disolver el óxido de plomo en la solución acuosa del ácido nítrico o acético dentro de una tina de madera provista de agitador y serpentín de vapor. Lo mismo se hace con el bicromato alcalino y los otros componentes. Luego se pasa la solución de la sal de plomo a la tina de precipitación que es una tina de gran tamaño, también con agitador. Y agitando la solución de la sal de plomo se añaden los demás reactivos. El amarillo cromo precipitado se lava por decantación con agua, y luego

se filtra, seca y muele.

Si bien la fabricación no ofrece mayores dificultades, no sucede lo mismo en cuanto a la posibilidad de obtener la constancia de las propiedades del pigmento y a sus cualidades, es difícil obtener sucesivamente pigmentos del mismo color y tono, como también es difícil obtener pigmentos de tono claro que tengan mucho poder colorativo, ya que éste depende fundamentalmente del contenido de cromato de plomo.

Puede resumirse diciendo que se debe precipitar con soluciones diluídas y a temperaturas bajas, agitando enérgicamente para poder obtener precipitados finos y de tonos claros.

Para obtener uniformidad en las propiedades del producto se citan las reglas de Wagner y Keidel Farben Ztg 1925/6:

Debe mantenerse constante:

- 1) La temperatura a la cual se precipita.
- 2) El tiempo en el cual se lleva a cabo.
- 3) El arte y manera de como se realiza el lavado y terminado.

Debe también tenerse en cuenta que el exceso de bicromato oscurece el amarillo cromo y que el contacto excesivo con el agua de lavado lo vuelve esponjoso.

Ultimamente se han patentado procesos que tienden a una mayor economía en la elaboración y que consisten por una parte en utilizar plomo metálico directamente, por ejemplo partiendo del proceso Carter en el cual se obtiene carbonato de plomo por la corrosión del plomo metálico dentro de un tambor giratorio al cual se inyecta ácido acético y ácido carbónico. Al carbonato de plomo así obtenido



se lo suspende en agua y a esta suspensión se añaden las soluciones de bicromatos alcalinos, etc. Por otra parte se ha buscado evitar el uso del ácido o por lo menos parte del mismo, del necesario para formar la sal de plomo soluble, estos procesos utilizan una suspensión acuosa de óxido de plomo (litargirio) muy finamente molido y perfectamente oxidado, el cual se suspende en agua mediante una agitación muy enérgica. También a estos métodos corresponde el uso del oxiclорuro de plomo del cual se forma agitando una suspensión de litargirio en una solución muy concentrada de sal común (ClNa), cuando se ha formado el oxiclорuro se diluye y se neutraliza el HONa formado con HCl, luego de lo cual se añaden los agentes precipitantes.

Finalmente se tiene la conjunción de estos dos factores, uso directo de plomo metálico y formación de la sal soluble sin necesidad de ácido en el método electrolítico.

Entre los nuevos procesos químicos son importantes los siguientes: Patente U.S. Nº 2.044.244. Reacción ión-cromato 16 de junio, 1936. Se efectúa una suspensión de litargirio en agua y se añade 0,5 a 5 % de un ácido capaz de solubilizar el equivalente de plomo; mientras se agita enérgicamente se va añadiendo una solución de  $\text{CrO}_3$ , así precipita  $\text{PbCrO}_4$  y se pone en libertad el agente intermediario que vuelve a disolver  $\text{PbO}$ , ésto continúa hasta que se ha disuelto y vuelto a precipitar todo el plomo. Debe tenerse cuidado que el añadido de precipitante no exceda el  $\text{PbO}$  que se va solubilizando.

Otro método similar es el siguiente:

Patente U.S. Nº 2.173.457. Producción de cromato de plomo, etc. 19 de setiembre, 1939.

En esta patente se parte también de PbO, pero se utiliza su pequeña solubilidad en H<sub>2</sub>O:



El ión Pb<sup>++</sup> es precipitado al añadir la solución de bicromatos y ácido sulfúrico de acuerdo a la siguiente reacción:



Como en la patente anterior el añadido de los reactivos debe ser controlado en forma tal que no exceda la solubilización del PbO, para ello durante el transcurso de la operación el medio debe estar siempre alcalino.

Otro método importante muy reciente es un proceso de Du Font que se lleva a cabo en forma continua. Se utiliza una solución acuosa de nitrato de plomo y otra de cromato de sodio y sulfato de sodio, ambas soluciones se hacen llegar conjuntamente en forma continua y controlada a un tanque de reacción de tamaño reducido y de éste se extrae continuamente el amarillo cromo precipitado para pasarlo a otros tanques donde por ajuste del pH y temperatura se produce la uniformidad del tamaño de las partículas. A continuación el amarillo cromo es filtrado por una centrífuga continua y la pasta separada es lavada con agua en un tanque provisto con agitador y luego vuelto a filtrar por otra centrífuga continua de donde pasa la pasta a un secadero del tipo de cinta transportadora que atraviesa el horno. En esta forma la operación que normalmente dura varios días se reduce a dos horas que abarca el período comprendido desde la precipitación del amarillo cromo hasta su envasamiento.

OBTENCION ELECTROLITICA

Debe citarse como método de fabricación análogo, el que corresponde a la obtención electrolítica del albayalde. Este proceso es muy similar al método que se ha de ensayar, por cuanto generalmente se trata de disolver el Pb que constituye el ánodo y precipitar el compuesto en la misma celda de electrólisis.

Por ello a continuación se enumerarán las principales patentes de obtención de albayalde electrolítico y las particularidades que las distinguen. Estas patentes constituirán la base del trabajo a efectuarse, junto con las patentes similares de obtención electrolítica de amarillo cromo.

U.S., Nº 1.845.713, 16/2/932: "Método para producir albayalde".

Celda bifluida, anolito con mayor porcentaje de bicarbonato de sodio que el catolito.

U.S., Nº 589.801, 7/9/897: "Proceso para fabricar albayalde". Solución de sal de amonio, se burbujea  $\text{CO}_2$  en el electrolito.

U.S., Nº 1.308.948, 8/7/919: "Método para producir sales de plomo".

Consiste en pasar una corriente eléctrica de un ánodo de Pb a un cátodo, a través de un electrolito capaz de formar una solución de una sal de Pb, e introduciendo en el catolito un ácido capaz de dar un precipitado insoluble con el Pb cuando penetra el anolito, (pasa por un diafragma).

U.S., Nº 555.232, 25/2/896: "Proceso de fabricación de albayalde por electrólisis".

Electroliza con una solución de  $\text{NO}_3\text{Na}$ , la solución de  $(\text{NO}_3)_2$   $(\text{Pb})_2$  formada se separa de la celda de electrólisis para las operaciones ulteriores.

Patente australiana del 6 de julio de 1928: "Producción electrolítica de albayalde".

Ambos electrodos son de Pb, se cambia la polaridad cada 15 minutos, siendo el electrodo una solución diluída de bicarbonato de sodio.

U.S., N° 6.755.555, 4/6/901: "Producción electrolítica de albayalde".

El electrolito es una solución de un cloruro alcalino. El cloruro de Pb formado se oxida a oxiclорuro, el cual es carbonatado.

Es similar a la anterior una patente suiza que utiliza una solución de sal común al 1% y cuyos electrodos cambian de polaridad intermitentemente.

U.S., N° 627.002, 13/6/899: "Proceso para producir albayalde por medio de electrólisis".

Utiliza una solución de 0,3 a 3% de clorato de sodio, potasio u amonio y una proporción de carbonato de sodio, potasio u amonio que es aproximadamente la 5a. parte de la anterior; se inyecta  $\text{CO}_2$  continuamente en la celda de electrólisis. Tanto el ánodo como el cátodo son de Pb.

Resumiendo: el método de obtención electrolítica del albayalde queda definido por la planta industrial actualmente en funcionamiento, que trabaja en la siguiente forma: utiliza como electrolito una solución acuosa de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  al 4 %, la temperatura es de 40° C., los ánodos son de plomo y los cátodos de hierro, separados por un diafragma de lona. El líquido se carbonata fuera de la celda de

electrólisis en torres ad-hoc.

El voltaje es de  $3\frac{1}{2}$  volt., el gasto de corriente por Ton. de albayalde obtenido de 500 Kwh. y el rendimiento de corriente es de 97 %.

Puede también citarse como método de fabricación análogo, la obtención del amarillo de cadmio. En este proceso también se utiliza celda bifluída; el ánodo es una barra de cadmio y el electrolito una solución de un sulfuro alcalino; el cátodo es de acero, en el compartimento catódico se suspende SFe como fuente de S quedando Fe finamente dividido como subproducto; el SCd precipita en el compartimento anódico. El voltaje es de 0,2 a 0,5 volt.

No se conoce ninguna planta industrial que utilice este método.

Para poder determinar la posibilidad de la electrólisis a efectuar, o sea la obtención de amarillo cromo por electrólisis, se han visto los métodos similares como ser los de albayalde y de amarillo cadmio, procesos muy similares por cuanto en ambos casos se solubiliza el metal anódico y luego se lo precipita bajo la forma del compuesto a obtener. Esto es lo que se ha de hacer ya que se disolverá el Pb del ánodo y se lo precipitará como  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ .

En casi todos los casos estudiados esta electrólisis se hace en celdas bifluídas. Una excepción importante la constituye la patente alemana Nº 230826 que luego se verá con mayor detenimiento por ser la primer patente de obtención de amarillo de cromo electrolítico: en su parte correspondiente a la obtención de albayalde reivindica el uso de un cátodo reticulado relleno de  $\text{PbO}$  cuyo objeto es absorber el  $\text{HONa}$  que se va formando durante la electrólisis. El electrolito es una solución del 1 al 2 % de  $\text{ClNa}$  con un pequeñísimo por-

centaje de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .

A continuación se cita la patente Brit. Nº 374.684 del 16/6/932 para la obtención electrolítica de amarillo cromo: la solución contiene un ácido libre como, por ejemplo, ácido acético u ácido clorhídrico y una sal cuyo anión debe contener cromo, como  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ; el ánodo es SPb (galena) y el cátodo de Pb o grafito. Es de comprender que este método no es viable por cuanto el ánodo se recubriría rápidamente de S y se aislaría, impidiendo el paso de la corriente eléctrica.

Patente Nº 230.826, alemana, de Berta Huick, del 1909. Describe la obtención de amarillo cromo de la siguiente manera: el ánodo es de Pb blando, el cátodo es un reticulado de Pb blando o Pb duro relleno de CPb. Este cátodo está colocado dentro de un marco de madera revestido de lona. El electrolito es una solución al 1½ % de 95 partes de  $\text{ClO}_3\text{Na}$  y 5 partes de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ . Durante la electrólisis debe añadirse solución de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ .

U.S., Nº 1.006.389 de Carl Luckow, de 1911. Describe/de *la obtención* amarillo cromo exactamente de la misma manera que la patente anterior de Berta Huick no habiendo ninguna diferencia con respecto a ésta.

Antes de continuar con las experiencias a efectuar es interesante consignar la observación de Zerr und Rübencamp en su libro "Manual de fabricación de pinturas", edición alemana, y que dice textualmente: "Luckow, Redlich y Huick experimentan la obtención de amarillo cromo por vía electrolítica, pero no logran ningún resultado útil prácticamente".

En el libro de F. Foerster se describe la obtención del amarillo cromo por electrólisis, como también en el de A.J.Allmand, posterior a aquél. En ambos casos se aconseja usar  $\text{ClO}_3\text{Na}$  como elec-

trolito y añadir  $\text{CrO}_3$  durante la electrólisis.

Posteriormente aparecen dos patentes en 1941 y 1943 de la International Smelting and Refining Co., en las cuales se usa, en una,  $\text{NO}_3\text{Na}$ , y en la otra  $\text{CH}_3\text{COONa}$  como electrolito. Reivindican 15-30 amperes por pié cuadrado y un Ph en el ánodo mayor de 8,5.

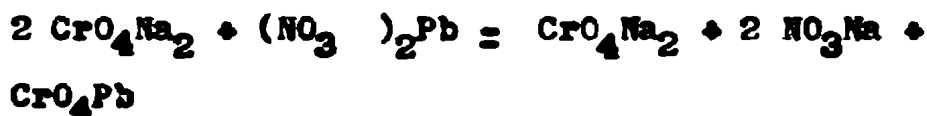
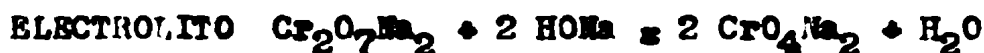
Como se vé son muchas las divergencias en cuanto al electrolito que puede utilizarse como también el método a seguir.

EXPERIENCIAS A EFECTUAR

De lo expuesto es evidente que lo que se trata de conseguir es alejar el HONa del ánodo, ya sea reteniéndolo en el catolito por medio de una membrana porosa o absorbiéndolo sobre el cátodo. En el primer caso se presenta la dificultad de usar dos líquidos electro-líticos cuyas composiciones son diferentes y cuya constancia es esencial para la buena marcha del proceso y en el segundo caso se presenta la necesidad de tener que sacar los cátodos continuamente y regenerarlos.

En este trabajo, para evitar la necesidad de la membrana o del cátodo poroso y para poder efectuar un trabajo de laboratorio donde son evidentes las dificultades de llevar a reducido tamaño una celda bifluida o con cátodos poroso, se intenta realizar la electrólisis obviando la dificultad del HONa en una forma más sencilla y que consiste en neutralizar el mismo a medida que se va formando con  $\text{CrO}_3$  y en tal forma ir suministrando al mismo tiempo el ión  $\text{CrO}_4^{2-}$  necesario para la precipitación del amarillo cromo.

La teoría propuesta para la electrólisis es la siguiente:





Cuando todo el  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  inicial ha pasado a  $\text{CrO}_4\text{Na}_2$ , comienza a acumularse  $\text{HONa}$  en el electrolito y precipita:  $(\text{HO})_2\text{Pb}$



En este momento comenzará a aumentar el pH y se comenzará a añadir la solución acuosa de  $\text{CrO}_3$ :



Suponiendo correcta la teoría propuesta y la forma de llevar a cabo la electrólisis, queda por determinar cuales son las condiciones óptimas para realizar la misma y verificar la teoría en base a los resultados obtenidos. Aparte de la faz electrolítica debe estudiarse el compuesto obtenido bajo el punto de vista de su utilización como pigmento.

Para determinar las condiciones de electrólisis se hará una serie de experiencias que consistirán en electrolizar entre electrodos de plomo a soluciones acuosas de las siguientes sales:

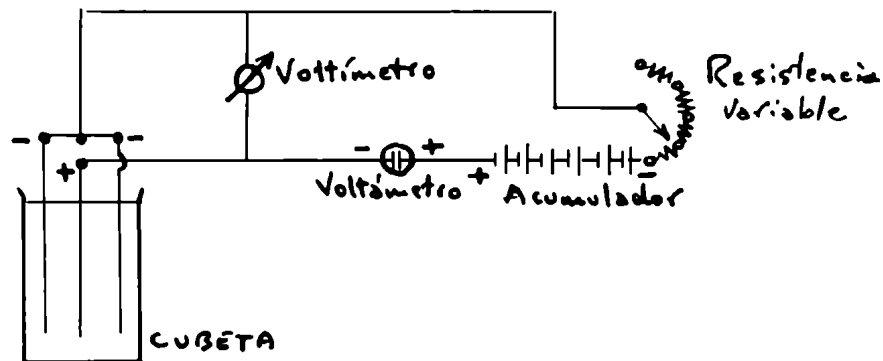
Nitrato, acetato y clorato de sodio.

Se han elegido estas por ser sus aniones capaces de dar sales solubles de plomo, condición importante para evitar la formación de una capa de sal poco soluble sobre el ánodo, capa que aumentaría la resistencia al paso de la corriente e impediría continuar la electrólisis. Además se ha de variar la temperatura, ésta disminuye la resistencia del electrolito y aumenta la solubilidad de la sal de plomo, pero deberá verse la influencia sobre el compuesto obtenido (ya se ha citado la influencia de la temperatura en el color del amarillo cromo).

La duración de la electrólisis ha de ser la suficiente como para ver la variación de los factores durante la misma y obtener una cantidad de compuesto que permita determinar el rendimiento de la corriente en forma práctica y efectuar sobre la muestra los ensayos necesarios.

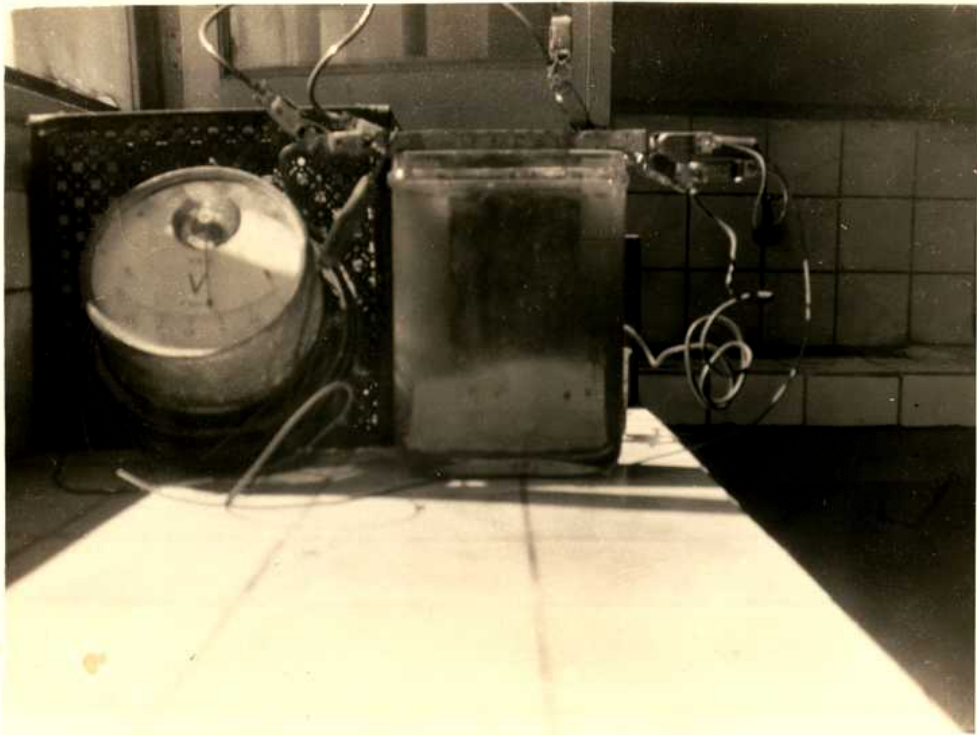
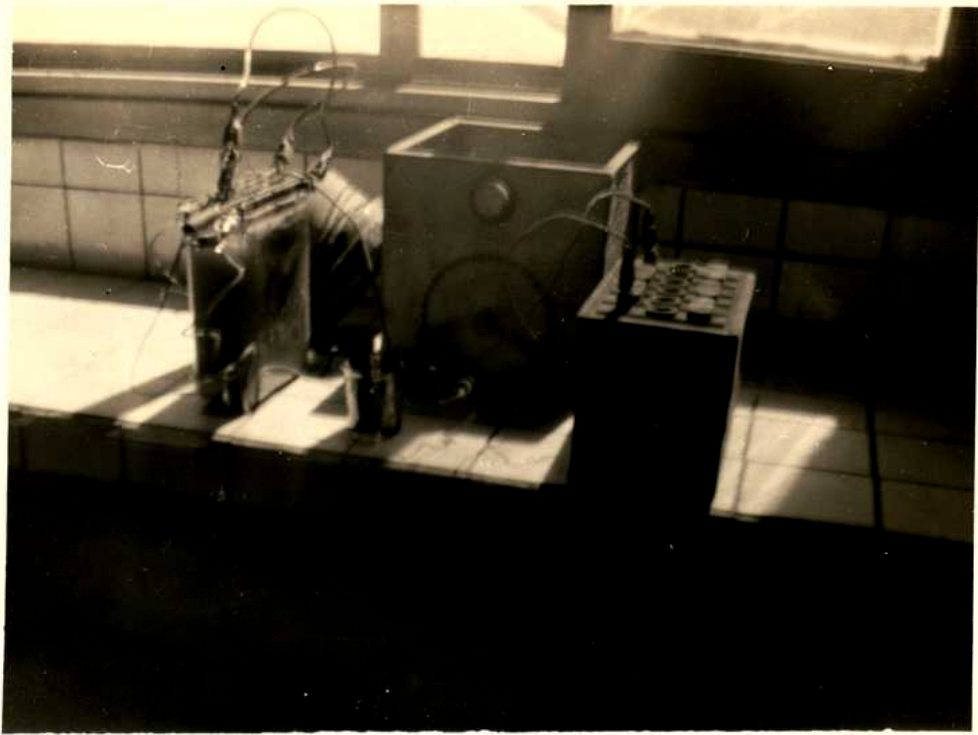
Además del cambio de los electrolitos se harán las electrólisis en cubetas de dos tamaños, una de 2 litros y otra de 3 aprox. Esto permitirá trabajar en el primer caso con un ánodo y en segundo con dos, teniendo entre electrodos una distancia de 1,5 a 2,5 cm.

El circuito para la electrólisis será el siguiente:



Se utilizará voltámetro de cobre por ser suficiente su exactitud para determinar la cantidad de corriente que pasa por la celda de electrólisis, con éste se evita tener que utilizar un amperímetro muy exacto y el rendimiento de corriente en la electrólisis se determina aplicando la 2ª Ley de Faraday, pesando el cobre depositado por cálculo se determina la cantidad de plomo que se debe disolver en el ánodo.

Ahora con respecto al compuesto obtenido, en primer lugar se hará una examen visual del mismo que se podrá complementar espasándolo con un vehículo adecuado. También se determinará el poder colorativo y el poder cubriente u opacidad. Lo mismo se hará con



un amarillo cromo de aproximadamente la misma composición y tono, obtenido por precipitación, que se preparará siguiendo las reglas ya enunciadas.

### Experiencias preliminares y preparación de las electrólisis.

Se preparó el circuito citado anteriormente y que puede verse en las fotografías, en la superior de derecha a izquierda: el acumulador de plomo de 12 Voltios, la resistencia variable, el voltímetro de cobre y la cubeta de electrólisis con sus electrodos. En la fotografía de abajo se ve la cubeta, dentro de la cual se distingue el líquido electrolítico y un electrodo (un cátodo), y el voltímetro utilizado, apoyado en la caja de la resistencia variable.

Pueden resumirse los ensayos preliminares efectuados de la siguiente manera:

- 1.- Utilizando como electrolito una solución de  $\text{NO}_3\text{Na}$  al 2,5 % y 0,25 %  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , comienza a desprenderse  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  del ánodo cuando se llega a 1,5 Voltios.
- 2.- Si se continúa electrólizando hasta alcalinidad mayor a pH 12, comienza a desprenderse  $\text{O}_2$  sobre el ánodo, aumenta el voltaje rápidamente y el ánodo se recubre de una capa de bióxido de plomo, y al final se interrumpe la electrólisis pues el voltaje llega a igualar el del acumulador. Durante este proceso es necesario ir quitando resistencias de la resistencia variable para permitir el paso de la corriente.
- 3.- Si se adiciona inicialmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al electrolito de manera que el pH sea menor de 4, al mismo tiempo que se desprende  $\text{CrO}_4\text{Pb}$

del ánodo, hay desprendimiento de  $O_2$  sobre el mismo y formación de  $PbO_2$ .

- 4.- Si en lugar de  $H_2SO_4$  se adiciona  $Na_2SO_4$ , aumenta el voltaje, llegando un momento en que no se prosigue la electrólisis.
- 5.- Se observa que a más de 2,5 V comienza a haber desprendimiento de  $O_2$  en el ánodo y formación de plomo esponjoso sobre el cátodo.

Las conclusiones a las que se llega de estos ensayos de orientación son:

- 1.- Que el voltaje durante la electrólisis será de 1,5 a 2,5 V.
- 2.- Que no podrá adicionarse ni  $H_2SO_4$ , ni sulfatos, pues interfieren con la electrólisis. Esto es de importancia en cuanto al compuesto a obtener, pues todos los amarillos cromos de tonos claros son mezclas de cromato y sulfato de plomo, por lo tanto variará la composición y con ella las propiedades químicas. Esta variación será tanto menor cuanto mayor sea el porcentaje de  $CrO_4Pb$ , por ello otro objeto a perseguir es obtener los compuestos precipitados con el porcentaje más alto posible, sin desmerecer sus propiedades de pigmento, para poder así comparar con los electrolitos en las condiciones más similares posibles.
- 3.- Se comprueba la formación de  $HONa$  durante la electrólisis puesto que si no se añade ningún ácido el electrolito se va alcalinizando y si el pH llega a 12 se desprende  $O_2$  en el ánodo. Esto se debe a:



4.- Se determina que debe trabajarse con valores definidos de pH para que la electrólisis se lleve a cabo sin inconvenientes y que los valores extremos son 4 y 12.

Establecidas las condiciones básicas se efectuaron las electrólisis cuyas planillas van a continuación, éstas contienen los siguientes datos:

#### Duración:

El tiempo que dura la electrólisis permite determinar la intensidad de la corriente conociendo la cantidad de corriente. También permite calcular el consumo de corriente eléctrica, dato que también se obtiene conociendo la cantidad de corriente eléctrica que ha pasado por la celda y la caída de potencial. Este dato es importante bajo un punto de vista práctico ya que da una idea acerca de la posibilidad de llevar el proceso a escala industrial.

De la intensidad de corriente calculada puede determinarse la densidad de corriente y con este valor se calcula el tamaño de la planta, de acuerdo a la producción a la cual se desee llegar.

#### Cantidad obtenida:

Para obtener este dato se filtró el líquido electrolítico por filtro de papel luego de determinada cada electrólisis. Se lavó el precipitado en el filtro con agua fría hasta que en el agua de lavado no había ión cromato (añadiendo una solución acuosa de acetato de plomo al 10 %). Se secó el precipitado en estufa a 50-60° C, y se pesó junto con el papel de filtro (previamente tarado) en balan-

za con precisión del miligramo.

Intensidad de corriente:

Obtenido por la relación entre la cantidad de corriente expresado en Amperhoras y el tiempo de la electrólisis en horas o fracción de horas.

Caída o diferencia de potencial:

Se refiere al que existe entre los electrodos únicamente, fué medido con un voltímetro AEG cuya escala es de 0 a 3 Voltios y graduado en décimas de voltio, con aproximación visual debido a la amplitud de la escala de 0,01 V. El voltímetro fué contrastado previamente con un aparato patrón Weston.

Densidad de corriente:

Esta se ha calculado en base a la superficie anódica por ser los ánodos de plomo los que se disuelven en la electrólisis.

Rendimiento de la corriente: Se incluye en el encabezamiento de la planilla por ser un dato sumamente importante desde el punto de vista electroquímico.

Electrolito:

Volumen: Las cubetas son de sección rectangular, por lo tanto se midió una vez el ancho y el largo, en ambas el ancho es de 8 cm., el largo de la de 2

lt es de 15 cm y de la de 3 lt. es de 17 cm. Antes de colocar los electrodos se midió la altura de líquido, variando en cada caso entre 13-15 cm y 17-20 cm respectivamente.

**Temperatura:** Se midió con termómetro de exactitud de 1° C.

**Composición:** La concentración de nitrato, acetato o clorato se determinó por pesada de la sal y disolución en agua, enrasando luego en un matraz aforado.

Para determinar el  $\text{CrO}_3$  se procedió de la siguiente manera:

Pipetear 25 ml de electrolito (filtrado), con pipeta aforada de doble enrase, pasar a frasco erlenmeyer de 250 ml que contiene 100 ml de agua destilada.

Acidificar con 5 ml de HCl concentrado, añadir 2 gr de IK y titular el  $\text{I}_2$  liberado con solución  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  0,1 N utilizando como indicador almidón y añadiendo éste casi al final de la titulación.

1 ml. sol.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  0,1 N equivale a 0,00333 gr  $\text{CrO}_3$ .

Se expresa el resultado en  $\text{CrO}_3$  dado que como se mide también el pH se sabe si está como ión  $\text{CrO}_4^{2-}$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

El pH se ha tomado con papeles indicadores pues el margen que permite la electrólisis no exige un método de determinación de mayor exactitud.

### Electrodos:

Los electrodos se han confeccionado cortándolos de una chapa de plomo duro, la compañía que suministra la misma certifica por



análisis que contiene como mínimo 99,98 % de plomo.

Voltámetro de cobre:

Es de los denominados de pesada puesto que lo que se determina es el aumento de peso del cátodo de la célula de electrólisis debido a la deposición del cobre de la solución de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , los electrodos son también de cobre. Como electrolito se utilizó una solución acuosa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  al 10 % y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 2 %, los electrodos de cobre electrolítico de 5 x 5 cm.

Cálculo de los equivalentes electroquímicos utilizados:

$$\sum = \frac{M \text{ ión gr}}{n \times 96500}$$

Para el  $\text{Pb}^{++}$   $\sum = \frac{207,22}{2 \times 96500} = 0,00107368 \text{ gr/Amper seg}$   
 $0,0010737 \times 3600 = 3,865 \text{ gr/Amphora}$

Para el  $\text{Cu}^{++}$   $\sum = \frac{65,37}{2 \times 96500} = 0,000329378 \text{ gr/Amper seg.}$   
 $0,000329378 \times 3600 = 1,1858 \text{ gr/Amphora}$

Para el  $\text{Na}^+$   $\sum = \frac{23}{96500} = 0,0002383 \text{ gr/Amper seg}$   
 $0,0002383 \times 3600 = 0,85788 \text{ gr/Amphora}$

Rendimiento de la corriente:

Las causas de la disminución son:

- 1) La separación de más de una sustancia en cada electrodo y que no se tiene en cuenta.

- 2) La pérdida mecánica de los productos de la electrólisis.
- 3) Reacciones secundarias en los electrodos.
- 4) Pérdidas de corriente y cortocircuitos.

Las causas 2) y 4) pueden descartarse puesto que se ha tomado todo el cuidado necesario para no perder compuesto durante las operaciones siguientes y de que los contactos estén bien.

Un primer cálculo se hace teniendo en cuenta únicamente la causa 3) y suponiendo que todo el compuesto obtenido está bajo la forma de  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , es decir relacionando la cantidad de compuesto obtenido con la cantidad de plomo que debiera haberse desprendido del ánodo.

El plomo contenido en el pigmento se calcula sabiendo que el mismo está formado por  $\text{PbCrO}_4$  y  $\text{Pb(OH)}_2$ , debido que los únicos aniones presentes en el electrolito que precipitan con el Pb son el  $\text{CrO}_4^-$  y el  $\text{HO}^-$ . El  $\text{PbCrO}_4$  se determina por análisis siguiendo el método que se describe a continuación.

Pesar 0,500 gr  $\pm$  0,2 mgr., disgregar con una solución concentrada de NaHo en un frasco erlenmeyer en frío, luego diluir con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada hasta 150 ml, acidular ligeramente con HCl concentrado, enfriando siempre, añadir 2 gr de KI y titular el  $\text{I}_2$  liberado con  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  0,1 N usando almidón añadido al final de la valoración como indicador.

$$1 \text{ ml } \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \text{ 0,1 N } = 0,01077 \text{ gr PbCrO}_4$$

Por diferencia se obtiene el  $\text{Pb(OH)}_2$ .

Calculando el Pb contenido en ambos compuestos se tiene el Pb que se ha disuelto en el ánodo. Se ha verificado el dato del Pb

////

calculado analizando el pigmento mediante el procedimiento de la ASTM que consiste en disolverlo en HCl, filtrar, pasar  $H_2S$  por el filtrado y pasar el PbS a  $PbSO_4$ , filtrar por Gooch, secar y pesar.

Comparando ambos métodos se ha encontrado que la diferencia es menor de 0,5 %, por lo tanto se puede utilizar el método indicado que a los fines prácticos es más rápido y sencillo.

Comprobación de los resultados obtenidos:

Servirá para ver si hay errores sistemáticos en los métodos y en los cálculos, y si la teoría propuesta es la correcta. Los índices tomados son el  $CrO_3$  y el NaHO.

Con respecto al  $CrO_3$  se calcula cuanto ha disminuido en el electrolito, y si el mismo corresponde al hallado en el precipitado.

El NaHO formado se calcula conociendo la cantidad de corriente que ha pasado por la célula de electrólisis y el equivalente electroquímico del Na. Por otro lado se calcula la cantidad necesaria de NaHO para neutralizar el  $CrO_3$  inicial, debe tenerse en cuenta que una molécula de  $Na_2Cr_2O_7$  al disolverse en  $H_2O$  forma una molécula de  $H_2CrO_4$ . Al valor hallado se le suma la cantidad de NaHO necesaria para neutralizar el  $CrO_3$  añadido durante la electrólisis y la necesaria para precipitar el  $Pb(OH)_2$  contenido en el precipitado. La suma de estos tres valores se compara con el obtenido por el cálculo electroquímico.

Electrólisis N° 1

Duración: 12 horas

Cantidad obtenida: 15,5 gr.

Intensidad de corriente: 1,6 Amper (por amperímetro); al final el amperaje disminuyó a 0.

Caida de potencial: inicial 2,05 Volt

final > 12 "

Rendimiento de corriente: No se pudo establecer

Electrolito

Volumen: 1500 ml

Temperatura: 15,5° C

Composición:  $\text{NO}_3\text{Na}$  20 gr/lt

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , en  $\text{CrO}_3$  2,6 gr/lt

Al comenzar pH 5,9

Al finalizar: concentración  $\text{HONa}$  0,25 gr/lt

$\text{CrO}_3$  1,065 "

Electrodos

Distancia entre positivo y negativo: 2,5 cm.

1 ánodo de plomo, superficie sumergida 10 x 11 cm

2 cátodos de plomo.

Voltámetro de cobre:

No se pudo establecer el peso de cobre depositado debido a que la mayor parte cayó en forma de polvo al fondo del vaso. Por ello se tuvo en cuenta la lectura en el amperímetro. Por otra par-

te las reacciones ocurridas en la celda de electrólisis han hecho innecesarias cualquier determinación exacta de la cantidad de corriente.

Rendimiento de la corriente

Debido a la formación de HONa en forma excesiva, se ha producido el desprendimiento de  $O_2$  sobre el ánodo. Este a su vez ha formado una capa de  $PbO_2$  que ha aumentado la resistencia y ha impedido el paso de la corriente lo cual se comprueba con el voltaje final tan elevado cuya medición ha salido de la escala del voltímetro utilizado.

Como no pudo establecerse el peso de esta capa no se puede determinar el peso del plomo que ha sido atacado sobre el ánodo y con ello el rendimiento de la corriente.

Es de notar que la alcalinización del electrolito ha hecho que el pigmento precipitado se oscureciera y que en la parte final de la electrólisis el pigmento adherido al ánodo se pusiera anaranjado.

Pigmento obtenido  $CrO_4Pb$  : 47,1 %

Comprobación de los resultados:

Puede verificarse unicamente la variación de  $CrO_3$ .

cantidad inicial:	3,900 gr
" final :	<u>1,597</u>
	2,303
15,5 gr x 0,471 =	7,300 gr $CrO_4Pb$

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 7,3 = \frac{100}{323,2} \times 7,3 = 2,260 \text{ gr CrO}_3$$

Diferencia: 0,043 gr

1,86 %

Electrólisis Nº 2

Duración: 60 minutos

Cantidad obtenida: 3,85 gr

Intensidad de corriente: 1,16 Amperes

Caida de potencial: 2,05 Voltios

Densidad de corriente: 58 Amper por m<sup>2</sup>

Rendimiento de la corriente

por formación de CrO<sub>4</sub>Pb: 55 %

por disolución de Pb anódico: 59,5 %

Gasto de corriente eléctrica por Kg obtenido: 0,617 kWh.

Electrolito

Volumen: 1500 ml

Temperatura: 18° C

Composición: NO<sub>3</sub>Na 15 gr/lit

Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>, en CrO<sub>3</sub> 2,25 gr/lit

Al comenzar pH 6,2

pH final 8,5 a los 60 minutos

Concentración final: CrO<sub>3</sub> 1,64 gr/lit

HONa 0,048 gr/lit

Electrodos: distancia 2,5 cm.

1 ánodo de plomo: sumergido 10 x 10 cm.

2 cátodos de plomo

Voltámetro de cobre:

peso inicial: 33,705 gr  
 " final : 35,095 "  
 1,385 "

$\text{Cu}^{++}$ : 1.1858 gr/Amper hora  $\frac{1,385}{1,1858} = 1,16$  Amperhora

$\text{Pb}^{++}$ : 3.865 gr/Amperhora  $3,865 \times 1,16 = 4,483$  gr Pb

$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 4,483 = 7,00$  gr

Rendimiento de la corriente:

$$\frac{3,85}{7,00} \times 100 = 55 \%$$

Pigmento obtenido:  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  74 %

Rendimiento en plomo:

$3,85 \times 0,74 = 2,85$  gr  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  1,82 gr Pb

$3,85 - 2,85 = 1$  gr  $(\text{HO})_2\text{Pb}$   $\frac{0,85}{2,67}$  " "

$$\frac{2,67}{4,483} \times 100 = 59,5 \%$$

Comprobación de los resultados obtenidos:

Con respecto al  $\text{CrO}_3$ :

cantidad inicial: 3,37 gr

" final :  $\frac{2,46}{0,91}$  "

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 2,85 = \frac{100}{323,2} \times 2,85 = 0,88 \text{ gr}$$

Diferencia: - 0,03 gr

en % : 3,3



Con respecto al Na:

Na: 0,858 gr Amperhora       $0,858 \times 1,16 = 0,995 \text{ gr}$   
HONa/Na . 0,995 = 40/23 . 0,995 = 1,730 gr HONa  
CrO<sub>3</sub> — 2 x HONa  
100 — 80  
3,37 — 1,344 gr  
2  
(HO)<sub>2</sub>Pb 1 gr .  $\frac{80}{241,2} \times 1 = 0,334 \text{ gr}$   
En el electrolito: 1,5 lt x 0,048 = 0,072 gr  
1,344 + 0,334 + 0,072 = 1,750 gr  
Diferencia: + 0,020 gr  
1,15 %

Electrólisis Nº 3

Duración: 2 horas 15 minutos

Cantidad obtenida: 9.51 gr

Intensidad de corriente: 0,824 Amperes

Caída de potencial: 2,05 Voltios

Densidad de corriente: 41,2 Amper por  $m^2$

Rendimiento de la corriente:

por formación de  $CrO_4Pb$ : 85 %

por disolución de Pb anódico: 86,6 %

Gasto de corriente eléctrica por Kg obtenido: 0,399 Kwh

Electrolito:

Volumen: 1560 ml

Temperatura: 18° C

Composición: 16,5 gr/lit  $NO_3Na$

$Cr_2O_7K_2$ , en  $CrO_3$ : 2,17 gr/lit

pH inicial 6,2, a los 40 minutos pH 7

" " 60 " " 8,5

Se añadió 5 ml sol.  $CrO_3$ , 9,3 %, bajó el pH a 7, a los 85 minutos

pH 8,5 " " " " " " " " " " 115 "

" " " " " " " " " " las 2 horas y 15 minutos pH 8,5.

Solución  $CrO_3$  añadido 15 ml al 9,3 %: 1.395 gr  $CrO_3$

Concentración final  $CrO_3$  : 1,3 gr/lit.

Electrodos: distancia 2 cm.

1 ánodo de plomo: sumergido 10 x 10 cm.

2 cátodos de plomo.

////

Voltámetro de cobre:

peso inicial      32,900 gr  
"    final      35,100 "  
                  2,200 "

$$\text{Cu}^{++}: 1,1858 \text{ gr/Amperhora} \frac{2,200}{1,1858} = 1,855 \text{ Amperhora}$$

$$\text{Pb}^{++}: 3,865 \text{ gr/Amperhora} \quad 3,865 \times 1,855 = 7,17 \text{ gr Pb}$$

$$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 7,17 = 11,2 \text{ gr.}$$

Rendimiento de la corriente

$$\frac{9,51}{11,2} \times 100 = 85 \%$$

Pigmento obtenido:       $\text{CrO}_4\text{Pb}$       93,02 %

Rendimiento en plomo:

$$9,51 \times 0,93 = 8,84 \text{ gr } \text{CrO}_4\text{Pb} \qquad 5,65 \text{ gr Pb}$$

$$9,51 - 8,84 = 0,67 \text{ " (HO)}_2\text{Pb} \qquad \frac{0,56}{6,21} \text{ " "}$$

$$\frac{6,21}{7,17} \times 100 = 86,6 \%$$

Comprobación de los resultados obtenidos

Con respecto al  $\text{CrO}_3$

cantidad inicial:      3,385 gr  
"    añadida:      1,395 "  
                  4,780 "  
"    final:      2,028 "  
                  2,752 "

////

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 8,84 = \frac{100}{323,2} \times 8,84 = 2,737$$

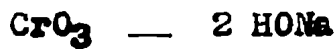
$$\text{Diferencia : - 0,015 gr} \\ 0,53 \%$$

Con respecto al Na:

$$\text{Na : 0,858 gr/Amperhora}$$

$$0,858 \times 1,855 = 1,59 \text{ gr}$$

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 1,59 = \frac{40}{23} \times 1,59 = 2,765 \text{ gr HONa}$$



$$100 \text{ — } 80 \qquad \qquad \qquad 100 \text{ — } 80$$

$$\text{inicial } \frac{3,385}{2} \text{ — } 1,354 \text{ gr} \qquad \text{añadido } 1,395 \text{ — } 1,11 \text{ gr}$$

$$(\text{HO})_2 \text{ Pb } \cdot 0,66 \text{ gr.} : \frac{80}{241,2} \times 0,66 = 0,22 \text{ gr}$$

$$1,354 + 1,11 + 0,22 = 2,686 \text{ gr}$$

$$\text{Diferencia : - 0,079}$$

$$2,86 \%$$

////

Electrólisis Nº 4

Duración: 60 minutos

Cantidad obtenida: 3,98 gr.

Intensidad de corriente: 0,877 Amperes

Caída de potencial: 1,95 Voltios

Densidad de corriente: 43,85 Amper por m<sup>2</sup>

Rendimiento de la corriente:

por formación de CrO<sub>4</sub>Pb : 75,2 %

por disolución de Pb anódico: 77,5 %

Gasto de corriente eléctrica por Kg obtenido: 0,43 kWh

Electrolito

Volumen: 1450 ml

Temperatura: 27° C.

Composición: NO<sub>3</sub>Na 15 gr/lit

CrO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, en CrO<sub>3</sub>: 1,3 gr/lit

Variación del pH durante la electrólisis:

Al comenzar pH 8,3

A los 5 minutos pH 8,5, añadido 5 ml solución

CrO<sub>3</sub> 9,3 % bajó pH a 6,8

A los 25 minutos pH 8,8, añadido 5 ml solución

" " bajó pH a 7

A los 45 minutos pH 8,5, añadido 5 ml solución

" " bajó pH a 6,8

A los 60 minutos pH 8,3

Solución CrO<sub>3</sub> añadido 15 ml al 9,3 %: 1,39 gr CrO<sub>3</sub>

Concentración final  $\text{CrO}_3$ : 1,64 gr/lit

Electrodos: distancia 2 cm

1 ánodo de plomo: sumergido 10 x 10 cm

2 cátodos de plomo, igual superficie sumergida cada una.

Voltímetro de cobre:

peso inicial: 39,400 gr

" final: 40,440 "

1,040 "

$\text{Cu}^{++}$  : 1,1858 gr/Amperhora

$$\frac{1,040}{1,1858} = 0,877 \text{ Amperhora}$$

$\text{Pb}^{++}$ : 3,865 gr/Amperhora

$$3,865 \times 0,877 = 3,39 \text{ gr Pb}$$

$$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 3,39 = 5,29 \text{ gr.}$$

Rendimiento de la corriente:

$$\frac{3,98}{5,29} \times 100 = 75,2 \%$$

Pigmento obtenido:  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ : 89,27 %

Rendimiento en plomo:

$$3,98 \times 0,893 = 3,55 \text{ gr } \text{CrO}_4\text{Pb}$$

$$2,25 \text{ gr Pb}$$

$$3,98 - 3,55 = 0,43 \text{ gr } (\text{HO})_2\text{Pb}$$

$$\frac{0,37}{2,62} \text{ " "}$$

$$\frac{2,62}{3,39} \times 100 = 77,5 \%$$

Comprobación de los resultados obtenidos con respecto a la teoría propuesta.

Con respecto al  $\text{CrO}_3$ :

cantidad inicial:	1,95 gr
" añadido:	<u>1,39 "</u>
	3,34 "
cantidad final:	<u>2,24 "</u>
utilizado:	1,10 "

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 3,55 = \frac{100}{323} \times 3,55 = 1,09 \text{ gr.}$$

$$\text{Diferencia : - 0,01 gr}$$

$$\text{en \% : - 0,91 "}$$

Con respecto al Na:

Na: 0,858 gr/Amperhora

$$0,858 \times 0,877 = 0,752 \text{ gr Na}$$

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 0,752 = \frac{40}{23} \times 0,752 = 1,308 \text{ gr HONa}$$

$\text{CrO}_3$	—	2 HONa	$\text{CrO}_3$ añadido: 1,39 gr
----------------	---	--------	---------------------------------

100	—	80
-----	---	----

1,39	—	1,112 gr HONa
------	---	---------------

$(\text{HO})_2\text{Pb}$	0,43 gr	—	2 HONa
--------------------------	---------	---	--------

241	—	80
-----	---	----

0,43	—	0,14 gr HONa
------	---	--------------

$$1,112 + 0,14 = 1,252 \text{ gr.}$$

- 36 -

Diferencia: - 0,056 gr HONa

en %: - 4,27

////



Electrólisis Nº 5

Duración: 1 hora 40 minutos

Cantidad obtenida: 9,540 gr

Intensidad de corriente: 1,182 Amperes

Caída de potencial: 2,00 Voltios

Densidad de corriente: 29,5 Amper por m<sup>2</sup>

Rendimiento de corriente:

por formación de CrO<sub>4</sub>Pb 80,37 %

" disolución de Pb 81,4 %

Gasto de corriente eléctrica por Kg obtenido: 0,413 kWh

Electrolito

Volumen: 3250 ml

Temperatura: 16° C

Composición: CH<sub>3</sub>COONa : 15,4 gr/lit

CrO<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> en CrO<sub>3</sub> : 1,99 gr/lit

Al comenzar pH 6,3

A la hora y 20 minutos pH 7,2, se añadieron 10 ml de solución de CrO<sub>3</sub> 9,3 %, pH bajó a 6,8.

A la hora y 40 minutos pH 7,2

Concentración final CrO<sub>3</sub> 1,46 gr/lit

Electrodos

Distancia entre electrodos 2 cm.

2 ánodos de plomo sumergidos c/u 10 x 10 cm.

3 cátodos de plomo

Voltámetro de cobre

peso inicial: 36.045 gr

" final: 38.370 "

2.335 "

$\text{Cu}^{++}$ : 1,1858 gr/Amperhora  $\frac{2,335}{1,1858} = 1,969$  Amperhora

$\text{Pb}^{++}$ : 3,865 gr/Amperhora  $1,969 \times 3,865 = 7,61$  gr Pb

$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 7,61 = 11,87$  gr.

Rendimiento de la corriente:

$$\frac{9,54}{11,87} \times 100 = 80,37 \%$$

Pigmento obtenido:  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  90,87 %

Rendimiento en plomo:

$9,54 \times 0,9087 = 8,681$  gr  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  5,56 gr Pb

$9,54 - 8,681 = 0,859$  gr  $(\text{HO})_2\text{Pb}$   $\frac{0,74}{6,20}$  " "

$$\frac{6,20}{7,61} \times 100 = 81,4 \%$$

Comprobación de los resultados obtenidos:

Con respecto al  $\text{CrO}_3$ :

Cantidad inicial: 6,46 gr

añadido:  $\frac{0,83}{7,39}$  "

Cantidad final: 4,75

2,64 "

////

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 8,681 = \frac{100}{323,2} \times 8,681 = 2,69 \text{ gr}$$

Diferencia: + 0,05 gr

1,9 %

Con respecto al Na:

$$\text{Na: } 0,858 \text{ gr/Amperhora } \quad 0,858 \times 1,969 = 1,69 \text{ gr}$$

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 1,69 = \frac{40}{23} \times 1,69 = 2,93 \text{ gr HONa}$$

$$\text{CrO}_3 \text{ — } 2 \text{ HONa}$$

$$100 \text{ — } 80$$

$$\text{inicial } \frac{8,46}{2} \text{ — } 2,584 \text{ gr}$$

$$\text{añadido } 0,93 \text{ — } 0,747 \text{ "}$$

$$\text{(HO)}_2\text{Pb } 0,859 \text{ — } \frac{0,296}{3,617} \text{ "}$$

Diferencia: 0,687 gr

23,5 %

### Electrólisis N° 6

Duración: 60 minutos

Cantidad obtenida: 3,15 gr

Intensidad de corriente: 0,623 Amperes

Caída de potencial: 2,00 Volt.

Densidad de corriente: 24 Amper por m<sup>2</sup>

Rendimiento de la corriente:

por formación de CrO<sub>4</sub> 83,7 %

por disolución Pb 87,2 %

Gasto de corriente eléctrica por Kg: 0,395 Kwh

### Electrolito

Volumen: 1800 ml

Temperatura: 16° C

Composición: CH<sub>3</sub>COONa 15,4 gr/lit

CrO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> en CrO<sub>3</sub> 1,46 gr/lit

Al comenzar pH 7,2

A los 10 minutos pH 8,5, añadido 5 ml sol. CrO<sub>3</sub> 9,3 %, bajó pH a 6,8.

A los 25 minutos pH 8,5, añadido 5 ml sol. CrO<sub>3</sub> 9,3 %, bajó pH a 7.

A los 60 minutos pH 8,3.

Solución CrO<sub>3</sub> añadido 10 ml al 9,3 % : 0,93 gr CrO<sub>3</sub>

Concentración final: 1,475 gr/lit.

Electrodos distancia 2,5 cm.

1 ánodo de plomo sumergido 13 x 10 cm.

2 cátodos de plomo.

Voltámetro de cobre:

peso inicial: 32.470 gr.

" final: 32.900 gr.

0.730 gr.

$\text{Cu}^{++}$ : 1.1858 gr/Amperhora  $\frac{0.730}{1.1858} = 0,623$  Amperhora

$\text{Pb}^{++}$ : 3.865 gr/Amperhora  $3.865 \times 0,623 = 2,41$  gr.

$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 2,41 = 3,76$  gr.

Rendimiento de la corriente

$\frac{3,15}{3,76} \times 100 = 83,8 \%$

Pigmento obtenido:  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  88,18 %

Rendimiento en plomo:

$3,15 \times 0,882 = 2,77$  gr  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  1,775 gr Pb

$3,15 - 2,77 = 0,38$  gr  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  0,328 " "

2,103 " "

$\frac{2,103}{2,41} \times 100 = 87,2 \%$

Comprobación de los resultados

Con respecto al  $\text{CrO}_3$ :

////

Cantidad inicial: 2,628 gr  
añadido: 0,93 "  
3,558 "  
Cantidad final: 2,65 "  
0,908 "

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 2,77 = \frac{100}{323,2} \times 2,77 = 0,86 \text{ gr}$$

Diferencia: - 0,048 gr  
5,3 %

Con respecto al Na:

Na : 0,858 gr/Amperhora 0,858 x 0,623 = 0,534 gr.

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 0,534 = \frac{40}{23} \times 0,534 = 0,93 \text{ gr}$$

CrO<sub>3</sub> — 2 HONa  
100 — 80  
0,93 — 0,747 gr  
(HO)<sub>2</sub>Pb 0,38 gr — 0,248 gr  
0,995

Diferencia: + 0,065  
7 %

Electrólisis Nº 7

Duración: 60 minutos

Cantidad obtenida: 3,83 gr.

Intensidad de corriente: 0,649 Amperes

Caída de potencial: 2,05 Voltios

Densidad de corriente: 24,7 Amper por  $m^2$

Rendimiento de corriente:

por formación de  $CrO_4Pb$  97,9 %

" disolución Pb 100 %

Gasto de corriente eléctrica por Kg obtenido: 0,343 KWh

Electrolito

Volumen: 1800 ml

Temperatura: 13° C

Composición:  $CH_3COONa$  15,4 gr/lt

$CrO$  y  $Na_2$ , en  $CrO_3$  2,08 gr/lt

pH inicial 6,4

A los 15 minutos pH 7,2, añadido 5 ml de  $CrO_3$  9,3 %, bajó  
pH a 6,2.

A los 45 minutos pH 7,8, añadido 5 ml de  $CrO_3$  9,3 % bajó  
pH a 6,9.

A los 60 minutos pH 7,4.

Solución  $CrO_3$  añadido 10 ml al 9,3 %: 0,93 gr  $CrO_3$ .

Concentración final  $CrO_3$  : 2.00 gr/lt.

Electrodos distancia 2,5 cm.

1 ánodo de plomo sumergido 13 x 10 cm

2 cátodos de plomo

Voltámetro de cobre

peso inicial: 41.670 gr

" final: 42.440 "

0,770 "

$\text{Cu}^{++}$ : 1,1858 gr/Amperhora  $\frac{0,770}{1,1858} = 0,649$  Amperhora

$\text{Pb}^{++}$ : 3,865 gr/Amperhora  $3,865 \times 0,649 = 2,508$  gr Pb

$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 2,508 = 3,913$  gr.

Rendimiento de la corriente:

$\frac{3,83}{3,913} \times 100 = 97,9 \%$

Pigmento obtenido:  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  92,15 %

Rendimiento en plomo

$3,830 \times 0,9215 = 3,529$  gr  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  2,262 gr Pb

$3,830 - 3,529 = 0,301$  gr  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  0,258 " "

2,520 " "

Diferencia para 100 % : + 0,012 gr teórico



Comprobación de los resultados obtenidos

Con respecto al  $\text{CrO}_3$ :

Cantidad inicial: 3,744 gr.

añadido: 0,93 "

4,674 "

Cantidad final: 3,600 "

1,074 "

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 3,529 = \frac{3,529 \times 100}{329,3} = 1,091$$

Diferencia: + 0,017

1,58 %

Con respecto al Na:

Na = 0,858 gr/Amperhora

0,858 x 0,649 = 0,557 gr Na

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 0,557 = \frac{40}{23} \times 0,557 = 0,969 \text{ gr HONa}$$

$\text{CrO}_3$  — 2 HONa

100 — 80

0,93 — 0,744 gr

0,301 gr  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  — 0,100 "

0,844 "

Diferencia: - 0,125 gr

12,85 %

Electrólisis N° 8

Duración: 40 minutos

Cantidad obtenida: 12,060 gr.

Intensidad de corriente: 3,08 Amperes

Caída de potencial: 2,00 Voltios

Densidad de corriente: 64,2 Amp./m<sup>2</sup>

Rendimiento de corriente:

por formación  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  : 97 %

por disolución de Pb anódico: 100 %

Gasto de corriente por Kg: 0,386 Kwh

Electrolito:

Volumen: 2720 ml

Temperatura: 32° C

Composición:  $\text{ClO}_3\text{Na}$  14,3 gr/lt

$\text{CrO}_3$  1,42 gr/lt

Al comenzar, pH menos de 4, hay desprendimiento de  $\text{O}_2$  sobre el ánodo.

A los 20 minutos pH 6,2

A los 40 minutos pH 7,5

Concentración final  $\text{CrO}_3$  0,041 gr/lt

Electrodos

2 ánodos de plomo, superficie sumergida 10 x 12 cm.

3 cátodos " "

Voltámetro de cobre

peso inicial: 42,430 gr

" final: 44,860 "

2,430 "

$\text{Cu}^{++} : 1,1858 \text{ gr/Amperhora} \quad \frac{2,430}{1,1858} = 2,049 \text{ Amperhora}$

$\text{Pb}^{++} : 3,865 \text{ gr/Amperhora} \quad 3,865 \times 2,049 = 7,92 \text{ gr}$

$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 7,92 = 12,365 \text{ gr}$

Rendimiento de la corriente

$\frac{12,060}{12,365} \times 100 = 97,6 \%$

Pigmento obtenido  $\text{CrO}_4\text{Pb} : 88,5 \%$

Rendimiento en plomo:

$12,060 \times 0,885 = 10,67 \text{ gr } \text{CrO}_4\text{Pb} \quad 6,83 \text{ gr.}$

$12,060 - 10,67 = 1,39 \text{ gr } (\text{HO})_2\text{Pb} \quad \frac{1,23}{8,06} "$

Diferencia para 100 % : + 0,04 gr.

Rendimiento teórico

Comprobación de los resultados obtenidos

Con respecto al  $\text{CrO}_3$

Cantidad inicial: 3,852 gr.

" final 0,111 "

3,741 "

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 10,67 = \frac{100}{323,2} \times 10,67 = 3,608 \text{ gr.}$$

Diferencia : - 0,133 gr  
3,56 %

Con respecto al Na:

$$\text{Na: } 0,858 \text{ gr/Amperehora} \quad 0,858 \times 2,049 = 1,758 \text{ gr}$$

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 1,758 = \frac{40}{23} \times 1,758 = 3,057 \text{ gr (HO)Na}$$

CrO <sub>3</sub>	—	2 HONa	
100	—	80	
3,741	—		= 2,993 gr
(HO) <sub>2</sub> Pb 1,39 gr	—		<u>0,454 "</u>
			3,447 "

Diferencia: + 0,390 gr  
12,7 %

Electrólisis Nº 9

Duración: 1 hora 20 minutos

Cantidad obtenida: 16.705 gr.

Intensidad de corriente: 2,264 Amper

Caída de potencial: 2,05 Voltios

Densidad de corriente: 47,1 Amper/m<sup>2</sup>

Rendimiento de la corriente:

por formación de  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  : 91,8 %

por disolución de Pb anódico: 100 %

Gasto de corriente por Kg : 0,371 KWh

Electrolito

Volumen: 2720 ml.

Temperatura: 24° C

Composición:  $\text{ClO}_3\text{Na}$ : 14,3 gr/lt.

$\text{CrO}_3$  1,26 "

pH inicial 5.

A los 40 minutos pH 7,5; se añaden 10 ml sol.  $\text{CrO}_3$  3,55 %  
bajó pH a 6,6.

A los 50 minutos pH 7,8; se añaden 10 ml sol.  $\text{CrO}_3$  3,55 %  
bajó pH a 6,7.

A los 56 minutos se añaden otros 10 ml sol.  $\text{CrO}_3$

pH final 6,8.

Concentración  $\text{CrO}_3$  final 0,24 gr/lt.

Electrodos distancia 2 cm.

2 ánodos de plomo, superficie sumergida 10 x 12 cm.

3 cátodos

Voltsómetro de cobre

pH inicial 39,120 gr.

" final 42,705 "

3,585 "

$\text{Cu}^{++}$  : 1,1858 gr/Amperhora  $\frac{3,585}{1,1858} = 3,022$  Amperhora

$\text{Pb}^{++}$  : 3,865 gr/Amperhora  $3,865 \times 3,022 = 11,68$  gr Pb

$\text{CrO}_4\text{Pb} = \frac{323,2}{207,2} \times 11,68 = 18,257$  gr.

Rendimiento de la corriente:

$\frac{16,705}{18,257} \times 100 = 91,8 \%$

Pigmento obtenido  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  : 78,9

$16,705 \times 0,789 = 12,193$  gr  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  7,81 gr Pb

$16,705 - 12,193 = 4,512$   $(\text{HO})_2\text{Pb}$  3,99 " "

11,80

Diferencia para 100 %:  $\rightarrow$  0,120 gr

Rendimiento teórico

Comprobación de los resultados obtenidos

Con respecto al  $\text{CrO}_3$ :

Cantidad inicial 3,427 gr

////

Cantidad añadida	1,065	gr
" final	<u>0,653</u>	"
	3,839	"

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{CrO}_4\text{Pb}} \times 12,193 = 3,774 \text{ gr}$$

Diferencia 0,065 gr  
1,7 ‰

Con respecto al Na:

$$\text{Na: } 0,858 \text{ gr/Amperhora} \quad 0,858 \times 3,022 = 2,593 \text{ gr}$$

$$\frac{\text{HONa}}{\text{Na}} \times 2,593 = \frac{40}{23} \times 2,593 = 4,51 \text{ gr.}$$

CrO <sub>3</sub>	—	2 HONa	
100	—	80	
4,492	—		= 3,59 gr
4,512 gr(HO) <sub>2</sub> Pb	—		= <u>1,54 "</u>
			5,13

Diferencia: + 0,62 gr  
13,8 ‰

CALCULO DEL VOLTAJE

El voltaje necesario para efectuar la electrólisis resulta de la suma de las siguientes:

- 1) El voltaje de descomposición del electrolito.
- 2) El voltaje necesario para vencer la resistencia óhmica del líquido electrolítico entre los electrodos.
- 3) La sobretensión que es necesario aplicar debido a la polarización producida por el desprendimiento de  $H_2$  sobre el cátodo de  $Pb$ .

1) Voltaje de descomposición del electrolito:

Se deduce de la 1ª ley de la termodinámica  $U = A - q$  siendo  $U$  la disminución de la energía interna.

$A$  el trabajo externo efectuado.

$-q$  el calor desprendido.

En el caso de la electrólisis efectuada, el valor de  $U$  se calcula a partir del calor de reacción del proceso químico y es negativo dado que la suma de los calores de formación de los reactivos es mayor que la suma de los calores de formación de los compuestos producidos, y será luego  $-Q$ , además como no hay variación en la temperatura durante la electrólisis queda:

$$-Q = A$$

Como  $A$  es el trabajo eléctrico recibido:  $A = nFE$ , y como  $-Q$  se calcula en calorías debe multiplicarse por el equivalen-

////



te eléctrico del calor  $J$  ( 1 cal = 4,182 Joules).

Luego:  $JQ = nFE$ , de donde  $E = \frac{JQ}{nF}$

2) Voltaje necesario para vencer la resistencia óhmica del electro-  
lito:

Se calcula a partir de la ley de Ohm:  $E = IR$   
la resistencia  $R = \rho l/s$ , siendo  $l$  la distancia entre los elec-  
trodos.

$s$  la superficie anódica  
 $\rho$  la resistencia específica o  
resistividad que es igual a  
la inversa de la conductividad  
específica.

En las tablas se encontró el valor de la conductividad equi-  
valente  $\Lambda$ , se calcula la conductividad específica de la fórmula  
 $\chi = v \cdot \Lambda$  siendo  $v$  el volumen en  $cm^3$  que contiene un equivalente gramo  
de sustancia.

Luego si se toma la concentración en miliequivalentes (  $e$   
en estas series en milimoles por ser los electrolitos monovalentes)  
por litro, la conductividad específica será:

$$\chi = \frac{\Lambda \cdot c}{1000}$$

3) Sobretensión necesaria debido a la polarización del  $H_2$ :

La polarización es producida por el electrodo gaseoso que  
se forma sobre el cátodo de plomo debido al desprendimiento del  $H_2$   
formado en la reacción química entre el Na y el  $H_2O$ . Como el poten-

cial de este electrodo se opone al de la electrólisis es necesario aplicar una cierta sobretensión. La polarización aumenta con la densidad de corriente y disminuye con la temperatura.

VALORES UTILIZADOS EN LOS CALCULOS DEL VOLTAJE

1)	Calor de formación Kcal	Calor de solución Kcal
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	234	+ 1,41
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	108,1	- 7,6
$(\text{ClO}_3)_2\text{Pb}$	----	----
$\text{CH}_3\text{COONa}$	170,3	+ 0,94
$\text{NO}_3\text{Na}$	112,4	- 5,0
$\text{ClO}_3\text{Na}$	86,7	- 5,6
$\text{HONa}$	101,9	+ 10,30
$\text{H}_2\text{O}$	68,4	

2)		Conductancia equivalente			
$\text{NO}_3\text{Na}$	t° C	5	100	200	c milimol/lit
	0	63,4	54,5	51,4	
	18	99,8	87,0	82,0	
	25	116,3	98,7	92,0	
$\text{CH}_3\text{COONa}$	t° C	5	100	200	c milimol/lit
	0	43,9	38	35,4	
	18	72,6	62	57,5	
	25	85,5	72,8	67,7	

$\text{ClO}_3\text{Na}$	$t^\circ\text{C}$	5	100	200	e milimol/lit
	0	58,9	51,3	48,3	
	18	92,8	80,8	76,4	
	25	108,8	94	88,3	
	35	132	113	106	

3) Sobretensión del  $\text{H}_2$  sobre el Pb a  $25^\circ\text{C}$ .

Amperes/cm <sup>2</sup>	Voltios
0,001	0,52
0,0025	---
0,005	1,06
0,02	1,13
0,05	1,168
0,1	1,179

////

CUADRO DE VALORES

Serie	NO <sub>3</sub> Na				CH <sub>3</sub> -COONa			ClO <sub>3</sub> Na	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Electrólisis No									
Intensidad de corriente Amper	1,6	1,16	0,824	0,877	1,1820	0,623	0,649	3,08	2,264
Densidad de corriente A/m <sup>2</sup>	--	58	41,2	43,85	29,5	24	24,7	64,2	47,1
Voltaje volt	2,05	2,05	2,05	1,95	2,00	2,00	2,05	2,00	2,05
Distancia entre electrodos cm	2,5	2,5	2	2	2	2,5	2,5	1,5	2
Rendimiento de corriente %	---	59,5	86,6	77,5	81,4	87,2	100	100	100
Gasto de corriente kWh/kg	--	0,617	0,399	0,43	0,413	0,395	0,343	0,3860	0,371
Temperatura °C	15,5	18	18	27	16	16	13	32	24

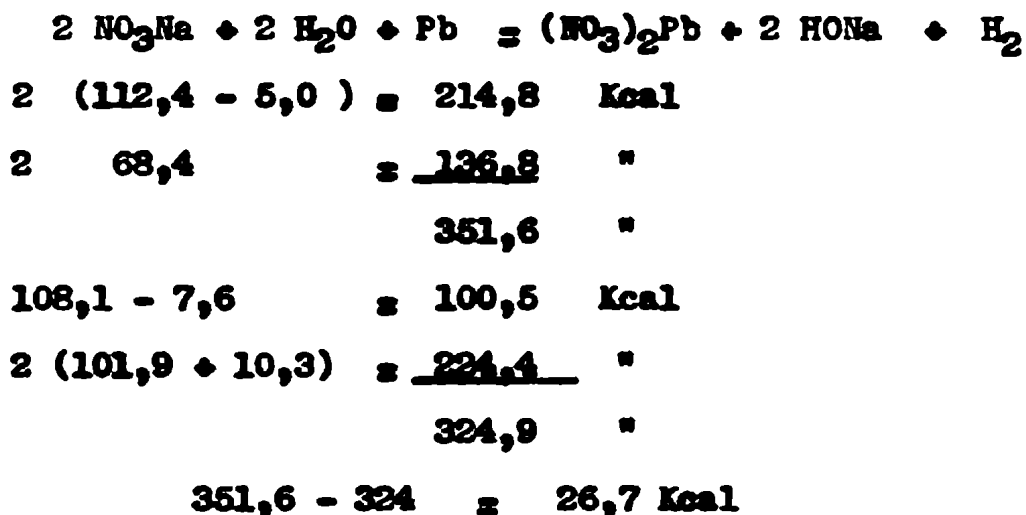
**Observaciones:** Las electrólisis 1 y 2 a los efectos de las comparaciones no se tendrán en cuenta, pues se ha permitido aumentar la alcalinidad fuera de los límites antes establecidos, para ver como disminuye el rendimiento de la corriente y se vuelve anaranjado el producto obtenido.

S Serie del NO<sub>3</sub>Na.

Se considera la electrólisis N° 3 por haber dado el mejor rendimiento de corriente en esta serie.

1) Voltaje de descomposición

La reacción química a considerar es la siguiente:



$$E = \frac{4,18 \times 26700}{2 \times 96500} = 0,581 \text{ voltios}$$

2) Resistencia óhmica

Datos de la electrólisis: Intensidad de corriente 0,824 amperes  
 Densidad " " 0,0041 Amper/cm<sup>2</sup>  
 Distancia entre electrodos: 2 cm  
 Superficie anódica: 200 cm<sup>2</sup>  
 Temperatura: 18° C.  
 Concentración del electrolito: 16,5 gr/lt.

16,5 gr NO<sub>3</sub>Na = 0,194 moles /lt ≈ 200 milimoles/lt

En la tabla:  $\lambda = 82 \Omega^{-1}$

$$\chi = \frac{82 \times 200}{108} = 0,0164 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$R = \frac{1}{0,0164} \times \frac{2}{200} = 0,61 \Omega$$

$$E = 0,824 \times 0,61 = 0,502 \text{ voltios}$$

### 3) Sobretensión

Según la tabla para una densidad de corriente de 0,005 Amper/cm<sup>2</sup> y a 25° C la sobretensión es de 1,06 voltios.

Como la sobretensión disminuye con el aumento de la temperatura, y como dicha variación para el H<sub>2</sub> sobre el Pb es de 1,6 milivoltios por grado, la sobretensión será:

$$1,06 + (7 \times 0,0016) = 1,0712 \text{ voltios}$$

Luego el voltaje o caída de potencial total será:

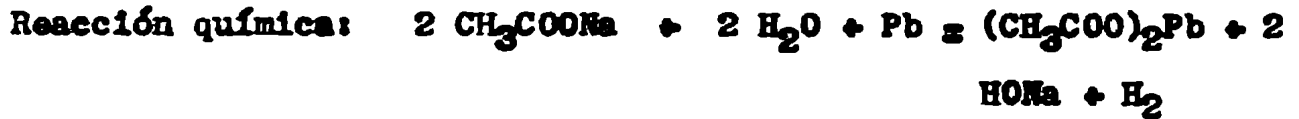
$$0,581 + 0,502 + 1,071 = 2,154 \text{ voltios}$$

Voltaje leído: 2,05 V. Diferencia: 0,1 V o sea el 5 %.

### Serie del CH<sub>3</sub>-COONa.

Como no hay datos en las tablas para la sobretensión que corresponde a las densidades de corriente resultantes en esta serie, se harán los cálculos de los voltajes de descomposición y de resistencia óhmica y por diferencia con el voltaje leído se deducirá cual ha sido la sobretensión. Se tomará como ejemplo la electrólisis N° 5, para tomar en las comparaciones las que tienen igual distancia entre electrodos.

1) Voltaje de descomposición.



$$\begin{aligned} 2 \times (170,3 + 0,94) &= 342,48 \text{ Kcal} \\ 2 \times 68,4 &= \underline{136,8} \text{ "} \\ &479,28 \text{ "} \\ 234 \div 1,41 &= 235,41 \text{ Kcal} \\ 2 (101,9 + 10,3) &= \underline{224,4} \\ &459,81 \end{aligned}$$

$$479,28 - 459,81 = 19,47$$

$$E = \frac{4,18 \times 19470}{2 \times 96500} = 0,421 \text{ voltios}$$

2) Resistencia ómica

Datos de la electrólisis: Intensidad de corriente 1,182 Amperes  
Densidad de corriente 0,00295 Amp/cm<sup>2</sup>  
Distancia entre electrodos: 2 cm  
Superficie anódica: 400 cm<sup>2</sup>  
Temperatura: 16° C  
Concentración del electrolito: 15,4 gr/lt

15,4 gr/lt = 0,188 moles/lt; hallando en la tabla la parte proporcional para la concentración de esta electrólisis y para 18° C resulta:

$$\Lambda = 58 \Omega^{-1}$$

$$\kappa = \frac{58 \times 188}{106} = 0,0109 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



$$R = \frac{1}{0,0109} \cdot \frac{2}{400} = 0,458 \Omega$$

$$E = 1,182 \times 0,458 = 0,543 \text{ voltios}$$

Sumando ambos valores:  $0,421 + 0,543 = 0,964$  voltios

El voltaje leído en el voltímetro fué de 2,00 voltios, luego por diferencia la sobretensión será de 1,036 voltios.

La diferencia de temperatura influye como se ha visto en 1,6 milivoltios por grado, en este caso debe restarse del valor hallado para colocarlo en la tabla, y el valor resultante para una densidad de corriente de  $0,00295 \text{ amp/cm}^2$  será de 1,022 voltios.

### Serie del $\text{ClO}_3\text{Na}$

No se puede hacer el cálculo del voltaje de descomposición en la misma forma que en los casos anteriores pues no hay en las tablas el valor que corresponde al calor de formación del  $(\text{ClO}_3)_2\text{Pb}$ , por lo tanto se procederá en forma similar a la serie anterior. En éste se determinará el voltaje de descomposición del electrolito, restando del leído en el voltímetro la suma de los que corresponden al potencial necesario para vencer la resistencia óhmica más la sobretensión.

Tomando como ejemplo la electrólisis N° 9, se tienen los siguientes datos:

Intensidad de corriente:	2,264 amperes
Densidad de corriente:	$0,00471 \text{ amp/cm}^2$
Distancia entre electrodos:	2 cm.
Superficie anódica:	$480 \text{ cm}^2$
Temperatura:	$24^\circ \text{ C.}$

Concentración del electrolito: 14,3 gr/lt = 0,134 moles/lt

Hallando la parte proporcional para esta concentración, en la tabla para una temperatura de 25° C, será  $\Lambda = 92,5 \Omega^{-1}$

$$\chi = \frac{92,5 \times 134}{100} = 0,0124 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$R = \frac{1}{0,0124} \frac{2}{480} = 0,336 \Omega$$

$$E = 2,264 - 0,336 = 0,761 \text{ voltios}$$

La sobretensión será la que corresponde a una densidad de corriente de 0,005 amp/cm<sup>2</sup> o sea 1,06 voltios a 25° C.

$$\text{Sumando: } 0,761 + 1,06 = 1,821 \text{ voltios}$$

Voltaje de descomposición del electrolito: 0,229 voltios.

RESUMEN DE LOS VALORES OBTENIDOS

	$\text{NO}_3\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{ClO}_3\text{Na}$
Voltaje de descomposición	0,581	0,421	0,229
" para resistencia óhmica	0,502	0,543	0,761
Sobretensión	1,071	1,036	1,06
Rendimiento de la corriente	86,6	81,4	100
Densidad de corriente $\text{A/m}^2$	41,2	29,5	47,1

Si se observa el resumen anterior se verá que la densidad de corriente más elevada ha correspondido a la serie del  $\text{ClO}_3\text{Na}$ . Esto permite un mejor aprovechamiento de las cubas de electrólisis, factor muy importante para el cálculo económico.

La solubilidad en agua a  $18^\circ \text{C}$  del clorato de plomo es cinco veces mayor que el nitrato y tres veces más que el acetato de plomo, esta es la razón por la cual el ánodo ha estado en esta serie más limpio durante la electrólisis y ha sido disminuído una resistencia que es el cromato de plomo formado sobre el ánodo, el cual se aleja únicamente cuando se agita el líquido en las otras series. En cambio en este caso al estar descubierto el ánodo el voltaje vence únicamente la resistencia del electrolito, y aumentando el voltaje aumenta proporcionalmente el amperaje de acuerdo con la ley de Ohm. Esto no ha ocurrido en las otras dos series en las cuales parte del voltaje se ha utilizado en vencer esta resistencia adicional. Como <sup>no</sup> se conoce el valor de ésta por ser muy variable en el cálculo se ha tomado como resistencia únicamente la del electrolito.

De acuerdo a los resultados obtenidos, desde el punto de vista electroquímico el clorato de sodio como sal electrolítica para

la obtención de compuestos insolubles de plomo (generalizando), entre ellos el cromato de plomo presenta ventajas sobre el nitrato y el acetato de sodio por cuanto:

- 1.- El compuesto intermediario de plomo es más soluble.
- 2.- Da mayor rendimiento de corriente en general.
- 3.- El voltaje necesario para la electrólisis en sí es menor.
- 4.- Consecuencia de lo anterior es que la densidad de corriente a igual voltaje es mayor.

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PIGMENTOS

### Pigmentos:

sólidos insolubles en el medio al cual se agregan y que comunican a éste la sensación de color. En principio cualquier sustancia que posea suficiente absorción de luz selectiva y que pueda ser reducido a polvo impalpable puede ser utilizado como pigmento.

El color puede expresarse por las proporciones que contenga de los 3 colores primarios del espectro: rojo, amarillo y azul.

Los pigmentos además deberán poseer las siguientes cualidades:

### Poder colorativo:

Para ensayarlo se utilizan las pastas de teñido, blanca para los pigmentos de color y negra para los pigmentos blancos.

### Figura:

Depende del tamaño, forma, y dureza de las partículas. Infiuye la finura sobre el color, poder colorativo y rendimiento en opacidad de las pinturas.

### Poder cubriente u opacidad:

Depende de la relación que existe entre los índices de refracción del pigmento y del vehículo, cuanto mayor la diferencia mayor será la opacidad. Como la luz incidente se refleja en las superficies, aumentará con el número de superficies que dependen del número de partículas. Luego también influye el tamaño de las partículas en la opacidad, ésta será tanto mayor, cuanto mayor sea la finura; pero el límite inferior del tamaño de las partículas será el de la longi-

tud de onda de la luz incidente, o sea aproximadamente 0,5 micrones, partículas más finamente molidas no cubren.

Absorción de aceite:

Depende del tamaño y finura de las partículas; es de importancia práctica para la preparación de pinturas.

Composición química:

Los pigmentos deben ser estables e inertes con respecto al vehículo y superficies sobre las cuales se extienden. Las impurezas en la composición del pigmento generalmente afectan estas propiedades; las más importantes son las sales solubles en agua, la alcalinidad o la acidez que resulta.

Durabilidad:

Resistencia a la luz y a la atmósfera. Es muy variable y depende en gran parte del pigmento de que se trate.

Toxicidad:

Depende de la composición química y de la solubilidad en el organismo. Es de importancia industrial<sup>y</sup> de la salud.

Normas de calidad para el amarillo cromo.

BSI Nº 282, revisado en 1938.

Estado: seco, polvo blando

Composición: Debe estar constituido por compuestos insolubles de plomo.

Partículas gruesas: No mayor de 1 %.

////

Material volátil: No mayor de 1 %.

Sales solubles en agua: No mayor de 1½ %, estas sales no deben tener una acidez o alcalinidad mayor de 0,1 % expresado en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectivamente.

Absorción de aceite, color y poder colorativo: deben ser iguales al de la muestra.

ASTM D 211-42 T 1942

5 tipos	I.- Primrose chrome yellow	(verdoso amarillento)
	II.- Lemon	" " (limón)
	III.- Medium	" " (mediano)
	IV.- Light	" orange (naranja claro)
	V.- Dark	" " (naranja oscuro)

		I	II	III	IV	V
HCrO <sub>4</sub> mínimo	%	50	68	93	60	55
Soluble en agua, máx.	%	1	1	1	1	, 1
Otras sustancias insolubles, exceptuando el Plomo	%	8	8	7	3	3
Humedad y materia volátil	%	1	1	1	1	1
Partículas mayores sobre tamiz 44 micrones	%	1	1	1	1	1

Colorantes orgánicos: no debe contener.

A los efectos de comparar los pigmentos obtenidos por ambos procesos, esta comparación debe efectuarse con respecto a las propiedades que dependen fundamentalmente del método de obtención. Por ello, si se considera la norma inglesa: el estado, la finura, la ma-

teria volátil, las sales solubles en agua, y en parte la absorción de aceite, dependen del tratamiento posterior del pigmento. Así el estado y la materia volátil depende del secado, el estado y la finura de la molienda, las sales solubles del lavado, y la absorción de aceite depende en gran parte de la molienda pues cuanto más finas las partículas mayor es la absorción.

Quedan por lo tanto como propios del método: la composición, el color, el poder colorativo, y la opacidad.

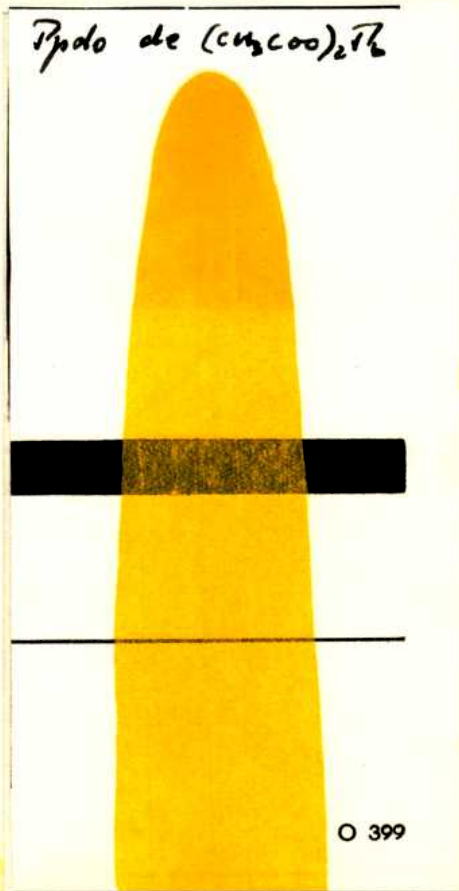
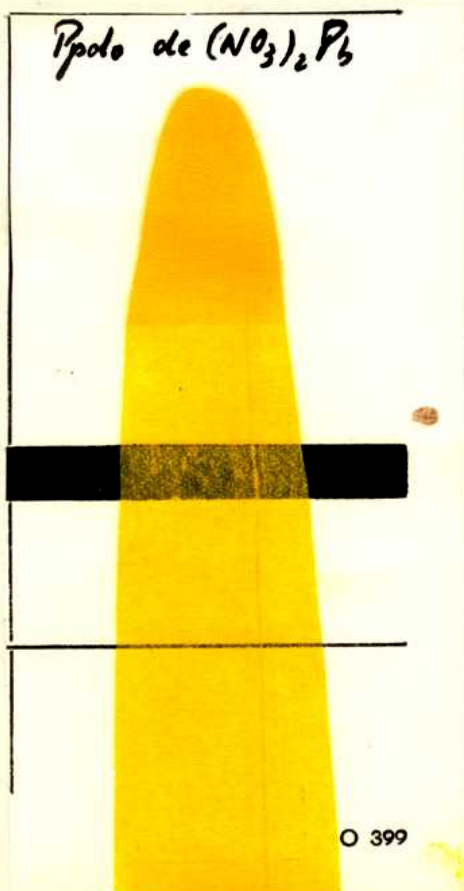
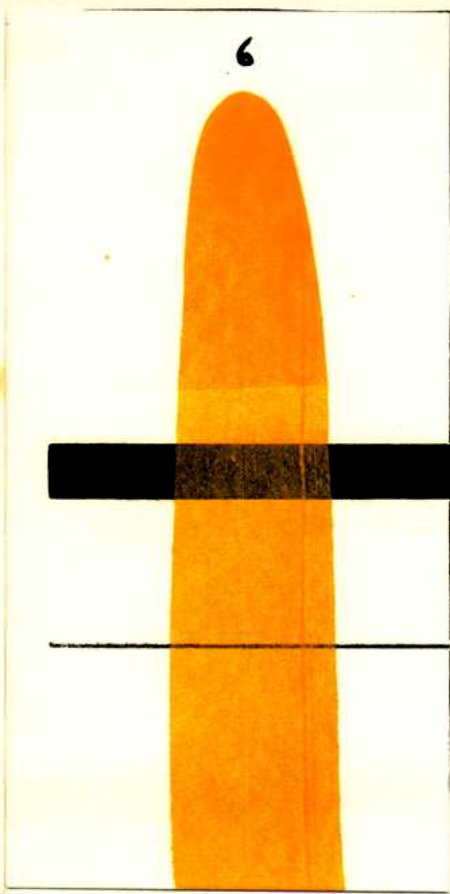
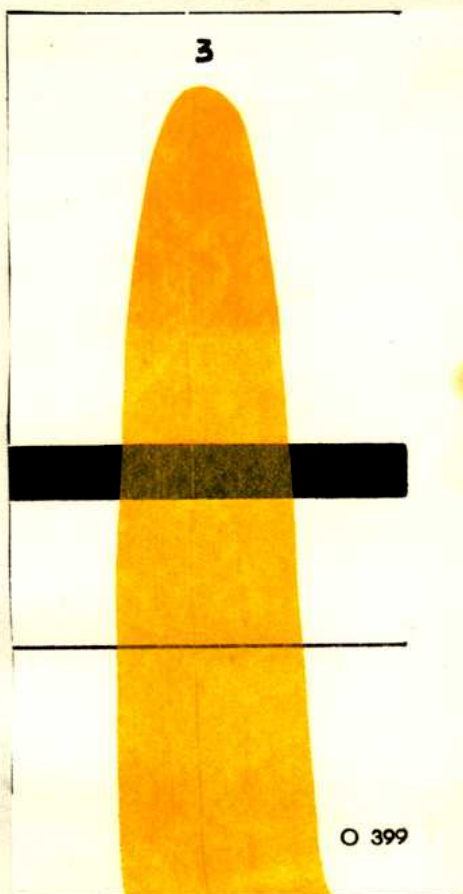
Si se considera la norma ASTM, se puede prescindir lo que se refiere a otras sustancias insolubles que no sean del plomo y de que no haya colorantes orgánicos.

Para la comparación se ha tomado una muestra representativa de cada serie de electrólisis, se han elegido las muestras que presentan mejor color y pureza de tono a simple vista aplastando el pigmento con una espátula de acero sobre un papel azul oscuro. Estas resultaron ser las que corresponden a las electrólisis Nos. 3, 6 y 9.

Muestra	3	electrolito	$\text{NO}_3\text{Na}$	93 %	$\text{CrO}_4\text{Pb}$
"	6	"	$\text{AcONa}$	88 "	"
"	9	"	$\text{ClO}_3\text{Na}$	79 "	"

Estas muestras se han comparado con otras dos obtenidas, una a partir de nitrato y otra de acetato de plomo, siguiendo las indicaciones vistas para obtener el mejor producto. Estas muestras fueron precipitadas en forma tal de contener 90 % de  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  (comprobado por análisis), el 10 % restante es  $\text{PbSO}_4$ .





Las muestras 3,6 y 9 fueron empastadas con espátula de acero sobre un vidrio con aceite de lino clarificado y luego espesado (producto que se conoce como barniz litográfico por ser utilizado en la fabricación de tintas de imprenta). Los pigmentos no contenían partículas que no se deshicieran fácilmente y han dado pastas uniformes sin necesidad de ejercer acción de molienda.

Una pequeña parte de la pasta se colocó sobre el papel de prueba y se extendió con una cuchilla de acero dejando una parte de mayor espesor.

Esta parte de mayor espesor se conoce como tono en masa. De la observación de estas pruebas resulta ser la muestra 3 la más amarillenta, esto es interesante pues es la de mayor porcentaje de  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , las otras dos muestras son de menor porcentaje y tienden a un tono más anaranjado.

Si se compara con respecto a los obtenidos por precipitación se verá que estos son más claros siendo más verdoso el obtenido de nitrato de plomo. Se deduce que teniendo todos prácticamente el mismo porcentaje de  $\text{PbCrO}_4$ , las cantidades crecientes de  $\text{Pb}(\text{HO})_2$  vuelven al pigmento más anaranjado y que los pigmentos obtenidos por electrolisis son más oscuros que los obtenidos por precipitación.

A su vez hay un carácter común en ambos métodos, que los obtenidos de nitrato de plomo son más verdosos que los de acetato de plomo y que los electrolíticos de clorato de plomo son como estos últimos.

Para el ensayo de poder colorativo se ha seguido el método siguiente: se preparó una pasta de teñido con 80 % de óxido de zinc sello blanco y 20 % de barniz litográfico. Se pesa de cada muestra 1 gr ± 1 mgr y se empasta con 20 gr de la pasta de teñido hasta in-

corporar todo el pigmento a la pasta. Luego se pasa esta pasta cinco veces por un molino de pinturas (tamaño de laboratorio) de tres rodillos de acero. En esta forma se asegura la exactitud y constancia en las operaciones.

A continuación se colocan las muestras a comparar sobre el papel de prueba y se extienden con una cuchilla de acero.

Además del poder colorativo puede compararse en forma aproximada el poder cubritivo ya que el papel tiene una gruesa raya negra sobre el cual se destaca el amarillo, de modo que cuanto más quede oculto el negro, o a la inversa cuanto más se destaque el amarillo mayor será la opacidad. También puede mirarse el papel a trasluz ya que como los extendidos se efectúan simultáneamente y con la misma presión de la cuchilla de acero queda igual espesor de trazo y la opacidad será mayor si deja pasar menos luz.

Extendido de las muestras 3, 6 y 9; el trazo de la muestra 3 es el que presenta mejor aspecto, el poder colorativo es superior al de las muestras 6 y 9, el tono es más amarillento y el poder cubriente también es mayor.

Extendido de la muestra 3 y muestra de la precipitación del nitrato de plomo; este es más amarillento y de tono más limpio, el poder cubriente es muy similar.

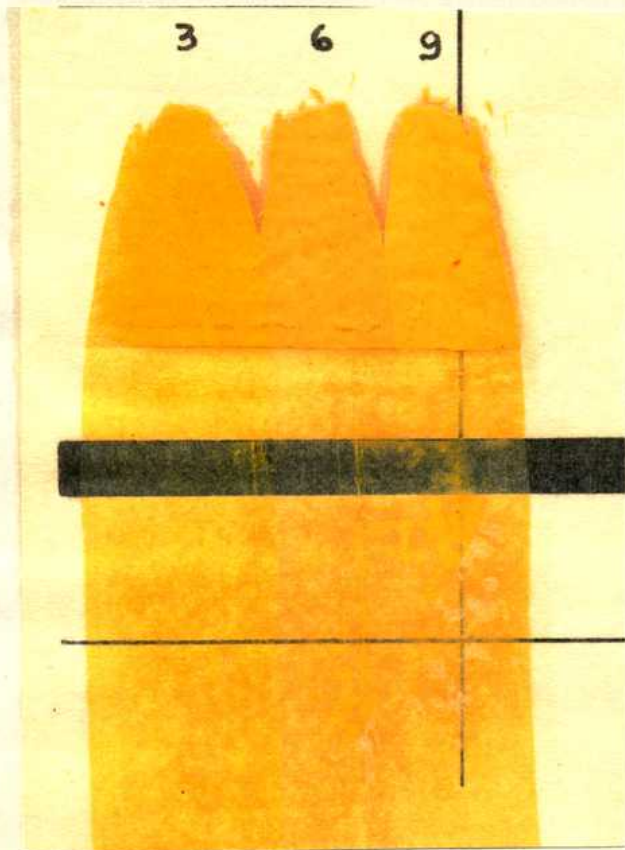
Muestra 9 y de nitrato de plomo: el poder colorativo de este último es mayor, su tono es más amarillento y limpio y el poder cubriente también es superior.

Muestra 6 y de precipitación del acetato de plomo; éste es más amarillento, el poder cubriente es similar.

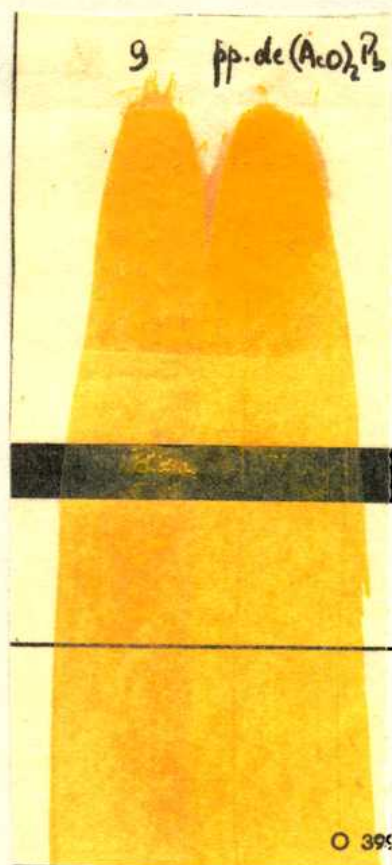
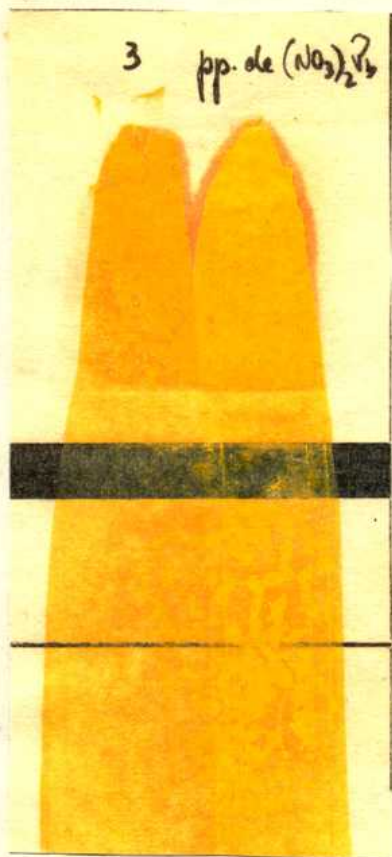
Muestra 9 y de acetato de plomo: éste es más amarillento y de tono más puro, el poder colorativo y el poder cubriente son si-

milares.

En resumen no hay mayor diferencia en la comparación del poder cubriente y del poder colorativo pero en cuanto a pureza de tónos los obtenidos por electrólisis son inferiores a los de precipitación.







## CONCLUSIONES

Desde el punto de vista electroquímico es preferible el empleo del clorato de sodio como electrolito.

El mejor pigmento se ha obtenido utilizando nitrato de sodio, pero la diferencia de calidad resultante no alcanza a compensar los resultados de la electrólisis, y probablemente se pueden igualar las calidades.

Las calidades obtenidas son inferiores en pureza de tono a las que corresponden al método de precipitación directa.

Desde el punto de vista económico-industrial el método electrolítico presenta la ventaja de partir de plomo metálico directamente, no es necesario utilizar ningún ácido ni sal para solubilizar al plomo, el costo que resulta del gasto de energía eléctrica para la disolución del plomo es muy pequeño (aproximadamente 0,4 KWH por kg). El costo de obtención del anhídrido crómico no aumenta la complejidad del problema ni modifica fundamentalmente el costo. Se puede obtener solamente un cromato de plomo puro o muy ligeramente básico, de modo que los tonos que resultan son limitados, en general de un amarillo mediano claro a un mediano oscuro.

Las condiciones de la electrólisis que deben seguirse son las siguientes: Celda de electrólisis monofluída con circulación de líquido o agitación continua.

Electrolito: Solución acuosa de  $\text{ClO}_3\text{Na}$  concentración 1,5 % aproximadamente. Se añade antes de electrolizar  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hasta tener una concentración expresada en  $\text{CrO}_3$  de 0,15% o sea la décima parte del  $\text{ClO}_3\text{Na}$ .

**pH:** Se mantendrá entre 7 y 8,5; añadiendo solución de  $\text{CrO}_3$  o disolviendo el mismo en el líquido electrolítico si el sistema es con circulación del líquido. Es decir después de pasar por los filtros y dejar el amarillo cromo y antes de volver a la celda de electrólisis se ajusta el pH y al mismo tiempo se regulariza la concentración de iones  $\text{CrO}_4 =$  .

**Voltaje entre electrodos:** 2,00 a 2,05 voltios

**Densidad de corriente:** 50 amperes/ $\text{m}^2$

**Rendimiento de la corriente:** > 95 %

**Gasto de la corriente:** 0,400 kWh/kg

**Temperatura:** 20-25° C.

**Electrodos:** Anodos de plomo fundidos.

Cátodos de plomo laminados que no se renuevan.

Distancia entre positivo y negativo: 1,5 - 2 cm.

-----



BIBLIOGRAFIA

- W. A. KOHLER - Electrochemistry-Applications  
H. J. CREIGHTON - Electrochemistry-Principles  
C. L. MANTELL - Industrial electrochemistry  
H. DANNEKEL - Electroquímica pág. 168-197  
H. HEATON - Outlines of paint technology  
M. TOCH - The chemistry and technology of paints pág. 70-71  
ZERR UND RUBENCAMP HANDBUCH DER FARBENFABRIKATION - pág. 351-367  
J. W. MELLOR - Inorganic and theoretical chemistry  
tomo 2 pág. 356 tomo 11 pág. 290-298  
G. GINI LACORTE - Química Industrial 1ª parte 398-418  
E. CALVET - Química General - Inorgánica 2º pág. 1011-1020  
" " " " " 1031-1032  
MUSPRATT - Química Industrial Moderna tomo 9 pág. 23-26  
ULMANN - Enzyklopedie der technischen chemie - tomo 3 386-394  
J. SENTER - Fisicoquímica pág. 151-2 233-46 334-87  
HER-LUNGE D'ANS - Métodos de análisis químico industrial  
2º tomo 2a. parte pág. 290-2  
5º " " 2a. " " 1087-90  
J. S. FERNANDEZ Y E. E. GALLONI - Trabajos prácticos de física pág. 357  
F. FOERSTER - Electrochemie wasseriger losungen pág. 562  
A. J. ALLMAND - The principles of applied electrochemistry pág. 466  
M. DE KAY THOMPSON - Theoretical and applied electrochemistry  
J. J. MATELLO - Protective and decorative coatings - vol. 2 pág. 277-80  
J. S. REMINGTON - Pigments pág. 106-115  
P. KRAIS - Werkstoffe tomo 1 pág. 257-9  
J. C. SMITH - Manufacture of paint pág. 188-90

M. MEYER Y P. BONOMI - Colores y Barnices - pág. 82-86

A. S. T. M. Standards

CHEMICAL ABSTRACTS

CHEMICAL ENGINEERING - March 1949

HODGMAN - Handbook of Chemistry and Physics

HUTTE - Manual del Ingeniero Químico

LANDOLT-BORNSTEIN - tomo 2 pág. 1072

INTERNATIONAL CRITICAL TABLES - tomo 5 pág. 183  
" 6 " 340



-----  
-----  
-----  
-----

