

Tesis de Posgrado

Estudio de la acción de cloro sobre materiales de zinc

Szekasy, Nicolás

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Szekasy, Nicolás. (1956). Estudio de la acción de cloro sobre materiales de zinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0878_Szekasy.pdf

Cita tipo Chicago:

Szekasy, Nicolás. "Estudio de la acción de cloro sobre materiales de zinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0878_Szekasy.pdf

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estudio de la acción de cloro sobre
materiales de zinc.

Resumen de tesis
presentada por NICOLAS SZEKASY para optar
al título de Doctor en Química,
orientación aplicada hacia la Química Tecnológica.

873

Buenos Aires

1956

CONFIDA
ESTUDIO DE LA ACCIÓN DEL CLORO SOBRE
MATERIALES DE ZINC.

Resumen

El objeto del trabajo es atacar materiales de zinc con cloro gaseoso, separando este metal de los demás, variando las condiciones de temperatura, tiempo, corriente gaseosa y concentración del material atacado. Este método no es mencionado en las grandes enciclopedias de química industrial o inorgánica, y en todo el Chemical Abstracts hay pocas referencias al respecto, a pesar que puede tener importancia metalúrgica. Según Liddell: Handbook of Non-ferrous Metallurgy (N.Y. McGraw Hills, 1945) en método puede llegar a tener mucha aplicación, si el cloro se consigue a bajo precio y en cantidades grandes.

Los ensayos se hicieron con óxido de zinc puro, blendas cruda y tostada y barro Moore. La blenda proviene de la mina argentina más importante, Sierra de Aguilar, yacimiento cuya ley media es de 11% de plomo, 16% de zinc y 280 g/t de plata, y producción anual promedio de los últimos diez años de 40 mil toneladas de concentrado de zinc (+ 50% de contenido de zinc.). El barro Moore es el residuo que sale del filtro del mismo nombre después del tratamiento ácido que sufre la blenda tostada en la fabricación del zinc electrolítico. La blenda cruda contiene 49,1% de zinc, 7,8% de hierro, 3,6% de manganeso; la tostada 54,8%, 8,7% y 3,1% de los mismos elementos; el barro Moore 28,7%, 16,0% y 4,2%.

La finalidad es obtener la mayor cantidad posible de zinc y la menor posible de hierro y manganeso al estado soluble. Se hicieron cloraciones variando la temperatura de 400 a 800°C y el tiempo de 5 a 30 minutos. La corriente de cloro no necesitó ser modificada, ya que se produjo buena extracción con cantidades apenas superiores a las estequiométricas.


Para blenda tostada las temperaturas y tiempos óptimos son respectivamente de 600-700°C y 10-15'. Aunque a temperaturas y

POFNA.

tiempos mayores la extracción del zinc puede mejorar algo, la del hierro y manganeso lo hace mucho más apreciablemente; por esta razón no conviene aumentar estos variables. La selectividad es buena, pudiendo extraerse más del 90% del zinc original, y al mismo tiempo menos del 10% del hierro y manganeso.

En la blenda cuada esta selectividad es mucho menos buena, ya que aún a temperaturas menores se extrae bastante hierro y manganeso, teniendo la selectividad óptima a la temperatura más baja ensayada, 400°C. En este caso conviene usar alta temperatura o tiempo de ataque más largo, y efectuar de esta manera la cloración completa de todos los metales contenidos en la blenda.

Con el barro Moore solo se hicieron ensayos aislados, pero igual se pudo comprobar que existe una buena separación de zinc y hierro, a pesar de la cantidad relativa bastante alta de este último elemento con respecto al primero.


Nicolau Szekassy

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estudio de la acción de cloro sobre
materiales de zinc.

Tesis
presentada por NICOLAS SZEKASY para optar
al título de Doctor en Química,
orientación aplicada hacia la Química Tecnológica

-Tesis: 878

Buenos Aires
1956

A m i s p a d r e s .

Deseo expresar mi agradecimiento a los Doctores Horacio Margheritis y Roberto Recoder por su ayuda prestada en la obtención de algunos datos e instrumentos, como también a la firma Meteor S.A.I.C. por suministrar los materiales de zinc sobre los cuales se efectuaron las cloraciones.-

I N D I C E

I.	Generalidades PIEDRA	1
	Objeto de este trabajo, 1.- Reseña histórica, 1.- Datos termodinámicos, 7.-	
II.	Materiales de zinc.	14
	Estadísticas, 14.- Minerales de zinc principa les, 15.- Minas argentinas. Su ubicación. Mi nerales argentinos utilizables, 16.- Propieda des y usos del cloruro de zinc, 18.- Caracte rísticas de los materiales a usar. Su análi - sis, 20.-	
III.	Trabajos experimentales,	29
	Trabajos de control previos, 29.- Descripción del aparato, 30.- Estudio de los factores va riables, 31.-	
IV.	Conclusiones,	49
V.	Bibliografía,	50

I. GENERALIDADES

1. Objeto de esta trabajo.

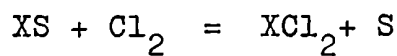
La finalidad propuesta es el ataque con cloro de minerales de zinc, separando este metal de los demás presentes, en especial del hierro y del manganeso. El problema fué planteado varias veces, pero nunca se resolvió con un resultado enteramente favorable. El año pasado Sieger y Fink publicaron un artículo en el Eng. Mining J. (155. 10. 1954.), donde en forma muy condensada describen el comportamiento de minerales estadounidenses bajo el efecto del cloro. La presente tesis trata de comprobar las afirmaciones hechas por esos autores, y aplicar los resultados a minerales argentinos.

2. Reseña histórica.

El cloro como reactivo metalúrgico se usó muy poco en los últimos años, aunque a fines del siglo XIX, y a principios del siglo XX se hicieron trabajos sobre el tema. Sin embargo es opinión de Liddell (D. Liddell: Handbook of Metallurgy, Mc Graw Hills, N.Y. 1945, pág. 517 y sig.) que si el cloro se consigue en cantidades grandes, y a bajo precio, tendrá interés su aplicación metalúrgica.

Métodos clorurantes se usaron originalmente para recuperar oro y plata. Ya en el siglo XVI un tratado "De la Pirotechnia" describe un tratamiento amalgamante de minerales de plata, mezclando el mineral tostado con solución de cloruro mercurico y de cloruro de sodio. En 1590 se empezó a aplicar el proceso Cazo en Bolivia a minerales de cobre. En este proceso el mineral forma una pulpa con solución de cloruro de sodio y se tuesta en un horno.

En países con adelanto industrial de Europa estos métodos fueron perfeccionados en el siglo XVIII, El proceso Born en Viena, el Cazo modificado en el norte de Hungría y otros en Sajonia son los de mayor importancia. El primer proceso con cloro gaseoso es el de Swinburne-Ashcroft (Liddell: Loc. cit.), patentado en 1897. Cloro gaseoso seco pasa bajo presión sobre mineral de sulfuro seco y pulverizado; el calor se obtiene directamente de la reacción fuertemente exotérmica. Regulando la cantidad del cloro, se mantiene una temperatura de 600 a 700° C. La reacción da un cloruro metálico y azufre:



A esa temperatura el azufre destila en la parte superior del recipiente, y los cloruros metálicos fundidos, con la ganga en suspensión, se retiran en la parte inferior. Los metales se recuperan por sustitución. Los cloruros fundidos van a un baño de plomo fundido el cual descompone los cloruros de metales preciosos, y los recupera como aleación de plomo. Los cloruros fundidos luego se tratan con zinc para recuperar el plomo, se disuelven en agua, se tratan con cloro para oxidar el manganeso y hierro. Luego se agrega óxido de zinc que precipita los óxidos de hierro y manganeso, los que se separan, junto a la ganga, por filtración. Todo el cloro original se combina eventualmente con el zinc, y el filtrado final es una solución de cloruro de zinc comercialmente puro. El cloro y el zinc se recuperan luego por electrólisis. El proceso es cíclico.

Baker y Burwell modificaron el proceso en 1904. La reacción se llevó a cabo en un molino a tubo, de porcelana, con bolitas de guija. El mineral tenía un reducido contenido de azufre y la temperatura no pasó de 100° C. El molino en su movimiento de giro rompe el mineral mediante las bolitas, exponiendo siempre nuevas superficies a la cloración.

Los primeros procesos mencionados por el Chemical Abstracts (C.A.) son los siguientes: uno con patente italiana de Guido Mojana (C.A. 1908, 2: 203 -) de 1906, y otro con patente de USA de Forland (C.A. 1914, 8: 315) de 1914. El primero obtiene zinc metálico de sustancias zíncicas a baja temperatura por acción de cloro en presencia de carbono u otras sustancias porosas. El segundo trata minerales de sulfuro de zinc, plomo, hierro, cobre, níquel, plata, arsénico, etc., con cloro gaseoso a temperatura tal que todos los metales menos plata, pasan a cloruros, algunos de los cuales volatilizan, Las sustancias volátiles (también cloruro de azufre) y el cloro residual pasan en contacto con una nueva cantidad de mineral a una temperatura tal que el cloruro de azufre forma cloruros a partir de los sulfuros (excepto plata), volatizando algunos de ellos que se condensan en fracciones separadas.

Sin embargo todos estos métodos no resultaron muy exitosos, debido a dificultades operatorias. El proceso Baker-Burwell fué desarrollado por Malm (C.A. 1916, 10: 1979), cuyo patente es de USA de 1915. Usa un molino a tubos dividido en tres compartimentos. El mineral seco, pulverizado se agrega al molino de un lado, en contracorriente con cloro gaseoso seco. La mayor parte de la cloración ocurre en el compartimento de descarga del mineral, donde entra el cloro, La temperatura es baja: 70° C. Se realiza el 50% de la cloración. Si se quisiera hacer la cloración completa en el molino, se debería elevar la temperatura encima del punto de fusión del azufre libre presente, que haría la carga muy pegajosa. Luego la carga pasa a un horno múltiple, donde la temperatura no debe pasar de 400° C. La mayor parte del cloruro férrico pasa a óxido. El cloro liberado completa la acción del mineral. Luego los cloruros formados se disuelven en una solución de cloruros de car-

gas anteriores. El cloruro de plomo se separa por insolubilidad.- Cuando la solución se satura, el oro, plata y cobre se separan con plomo metálico, el plomo que hubiera pasado a solución con zinc, y el hierro, manganeso y otras impurezas con óxido de zinc. Luego de filtrar se tiene una solución de cloruro de zinc.

Desde el método de Malm hasta octubre de 1955 hay en total 12 referencias, bastante espaciadas, sobre el tema en el Chemical Abstracts.

a. C. A. (1916, 10:1975) Ionides (Mining Sci. Press, 1916) describe cloración seca de minerales complejos. El mineral se seca y se desmenuza. Luego se trata con cloro en un molino a tubo y los metales pasan a cloruros. Si hay poco azufre, se calienta a 100-150° C para acelerar la reacción. Luego el mineral se tuesta en un horno de varios pisos, donde los dos superiores reciben el exceso de cloro y ácido clorhídrico por la descomposición del cloruro férrico. Los cloruros se disuelven, se filtra la ganga, se lava. La separación posterior es por solubilidad. Primero se lava con solución caliente de cloruro de ion cloruro que disuelve el cloruro férrico, cúprico y de zinc, la mayor parte de cloruro de plata y algo de cloruro de plomo. El segundo lavaje es similar, pero con solución más débil. El tercero se hace con solución concentrada, hirviendo de cloruro de sodio que disuelve el cloruro de plomo. Los ciclos repetidos del primer lavaje siguen hasta el punto de saturación del cloruro de plata o hasta que la solución de cloruro de zinc tenga 50%, cuando se refina. La refinación se hace por precipitación de un metal por otro según la serie electroquímica. El cloruro de zinc fundido se trata por electrólisis.

b. C.A. (1921, 15 : 2814): enuncia que la volatilización de metales como cloruros todavía está en escala experimental. Es un método bueno para minerales de cobre, plata, plomo y oro oxidados, y separa bien zinc del plomo. En sulfuros no puede hacer bien

la experiencia, si hay más de 5% de azufre. El zinc no se volatiliza en condiciones de oxidación. Las reacciones son probablemente reversibles, el cloruro se forma a baja temperatura, pero no se volatiliza inmediatamente. El proceso mejoró mucho para plata con la adición cloruro de calcio con cuatro moléculas de agua.

c. C.A. 1923, 17: 952, Maier (Eng.Mining J. Press): en experimentos de escala reducida el gas cloro reemplaza el oxígeno en minerales de zinc oxidados, sin agentes de reducción, dando un cloruro de zinc muy puro.

d. C.A. 1925, 19: 30, patente inglesa de Ashcroft de 1923: trata mineral de zinc con cloro o cloruro de azufre a 600-700° C, con adición de carbono, si hay mucho oxígeno. El arsénico, antimonio y estaño destilan como cloruros. En el material fundido se precipitan el hierro, plomo y plata, agregando zinc, formando una aleación de la cual luego se recuperan los metales. Azufre y cloruro de zinc pasan a un condensador, donde el azufre se condensa en la superficie de una solución de cloruro de zinc. Esta solución se mezcla intermitentemente con mineral fresco, secado y alimentado en el aparato de cloración. La solución en el condensador se va reemplazando por el líquido de lavaje de la aleación hierro-plomo. El zinc y el plomo se recuperan por electrólisis.

e. C.A. 1933, 27: 3902, J.O. Betterton: se bombea plomo junto con cloro a una cámara de reacción cerrada. Se produce un proceso exotérmico rápido a 660-750° F, quedando el cloruro de zinc formado en la superficie de plomo. El cloruro de zinc contiene finalmente cloruro de plomo, cloruro básico de plomo y plomo metálico.

f. C.A. 1935, 29: 7928, patente USA de Traphagen: se aplica cloro a una suspensión acuosa de mineral de zinc, liberándose azufre. La reacción se efectúa a la presión atmosférica y a una temperatura cercana al punto de ebullición.

g. C.A. 1936 30: 5916, Chizhikov en el Tzvetnye Metal:

estudia los efectos del cloro sobre sulfuros de plomo, zinc, cobre, hierro, y plata, óxidos y sulfatos de plomo y zinc de 100 a 800° C. Los sulfuros se transforman fácilmente en cloruros, no así los sulfatos. Para óxidos la temperatura buena de transformación es hasta 700° C, para sulfuros esa temperatura es menor,

h.C.A. 1937, 31: 2976: se estudia el efecto de cloro gaseoso sobre una mezcla de piritita tostada y cloruro de sodio a 1000° C. Se forman cloruros metálicos que luego se condensan.

i.C.A. 1943, 37: 3710, Urazov y Morozov en el Tsvetnye Metal: tratan minerales con cloro, extrayendo a 550° C el 98,9% del cobre, 100% del zinc y 87% del oro y plata. El hierro y el azufre requieren mucho cloro. Co tostación preliminar se elimina el azufre, y el hierro se hace más activo.

j. C.A. 1950, 44: 416, Rotinyan y Drozdov en Zhur. Obshch. ei Khim.: tratando minerales de sulfuro de plomo y zinc con cloro gaseoso a 300° C, la reacción aparece como un proceso puramente químico con el k de primer orden e igual a 0,020 min⁻¹ para cloruro de plomo y 0,013 min⁻¹ para cloruro de zinc.

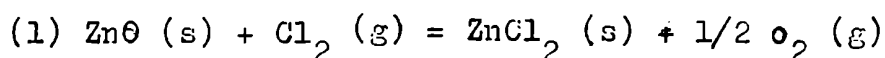
k.C.A. 1954, 47, 4393: Aravamuthan en Bull. India Sect. Electrochem. Soc. 2. N° 3: estudia tratamiento de minerales con cloro para recuperar plata, cobre, plomo, zinc, etc.

l.C.A. 1955, 49: 2965: Sieger y Fink en Eng. Mining J. 155 10 (1954): ensayos de laboratorio demuestran que concentrados de zinc tostados pueden ser clorados a 650-750° C, para separar zinc y plomo como cloruros volátiles, dejando manganeso y hierro sin clorar. Mezclando oxígeno con cloro, concentrados sulfurados de zinc y plomo pueden tratarse por cloración; el hierro no se clora si se mantiene la relación O:Cl mínima.

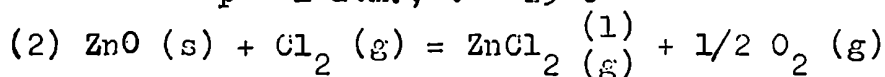
Las enciclopedias más conocidas, mencionadas en bibliografía (Gmélin-Kraut, Gmélin-Meyer, Mellor, Frémy, Pascal, Moissan, Guareschi y Ullmann), no mencionan el tratamiento de minerales de

3. Datos termodinámicos.

La reacción principal en el trabajo propuesto es la del cloro con el óxido de zinc. Se quiere probar termodinmicamente, si esta reacción es posible, y en el caso positivo, si un aumento de temperatura la favorece o no. Los cálculos se hacen entonces para:



$$p = 1 \text{ atm.}; t = 25^\circ\text{C}$$



$$p = 1 \text{ atm.}; t = 400^\circ\text{C}; t = 750^\circ\text{C}$$

Tabla 1.

Sustancia	M	$\Delta H(298)$ kcal/mol	G(298) Kcal/mol	S (298) cal/mol. $^\circ\text{K}$	q_f cal/g	q_v cal/g	t_f $^\circ\text{C}$	t_v $^\circ\text{C}$
ZnO (s)	81,4	-83,5	-76,19	10,4	-	-	-	-
ZnCl ₂ (s)	136,3	-99,55	- 88,81	25,9	41	210	283	722
Cl ₂ (g)	70,9	-	-	53,31	-	-	-	-
O ₂ (g)	32,0	-	-	49,03	-	-	-	-

Capacidades caloríficas: $c_p = a + bt + ct^2$

$$(\text{ZnO}) \quad a = 0,1149 \quad b = 0,0000267 t \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \quad (0 - 1300^\circ)$$

$$(\text{ZnCl}_2) \quad a = 0,133 \quad b = 0,000030 t \quad " \quad (0 - 365^\circ)$$

$$(\text{Cl}_2) \quad a = 0,122 \quad b = 0,0000022 t$$

$$(\text{O}_2) \quad a = 0,211 \quad b = 0,00000156 t \quad "$$

1. Cálculo de ΔH , ΔG , K para $t = 25^\circ\text{C}$; $p=1 \text{ atm.}$; reacción(1): ZnCl_2 (s).

$$\Delta H_{298} = - 99,55 - (-83,5) = - 16,1 \text{ kcal} = - 16100 \text{ cal}$$

(sin vaporización, ni fusión)

$$\Delta S_{298} = (25,9 + \frac{49,03}{2}) - (10,4 + 53,31) = - 13,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H - T\Delta S = - 16100 - (298)(- 13,3) = - 12137 \text{ cal}$$

$$\text{Confirmación: } \Delta G = \sum G_f - \sum G_i = - 88,8 - (-76,19) = - 12,61 \text{ kcal}$$

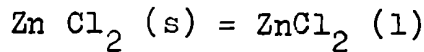
$$-\Delta G_{298} = RT \ln K$$

$$\log K = \frac{-\Delta G}{4,58 T} = \frac{12137}{4,58 \times 298} = 8,89$$

$$K = 7,76 \times 10^8$$

Si se toma $\Delta G = - 12610$ $\log K = 9,24$ $K = 1,70 \times 10^9$

2. Cálculo de ΔG , ΔH , K para $t = 400^\circ\text{C}$; $p = \text{latm}$;
reacción (2); ZnCl_2 (1)



$$S = \frac{q_f}{T} = \frac{41 \times 136,3}{(283+273)} = 10,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

$$\text{Empleando } c = a + bt + ct^2 \quad \Delta H_t^\circ = i_h + \Delta at + \frac{1}{2} \Delta b t^2 + \dots$$

multiplicando cada término por M respectivo

$$\text{ZnO: } a.M = 0,1149 \times 81,4 = 9,35 \quad bM = 0,0000267 \times 81,4 = 0,0022$$

$$\text{ZnCl}_2: \quad = 0,133 \times 136,3 = 18,1 \quad = 0,000030 \times 136,3 = 0,0041$$

$$\text{O}_2: \quad = 0,211 \times 32,0 = 6,75 \quad = 0,00000156 \times 32,0 = 0,00050$$

$$\text{Cl}_2: \quad = 0,122 \times 70,9 = 8,65 \quad = 0,0000022 \times 70,9 = 0,00016$$

$$\Delta a = (18,1 + \frac{1}{2} 6,75) - (9,35 + 8,65) = 3,47$$

$$\Delta b = (0,0041 + \frac{1}{2} 0,00050) - (0,0022 + 0,00016) = 0,0020$$

$$\Delta H_{298} = i_h + \Delta a t + \frac{1}{2} \Delta b t^2$$

$$- 16100 = i_h + (3,47 \times 25) + (\frac{1}{2} \times 0,0020 \times 25^2) =$$

$$= -16187 + (3,47 \times 400) + (\frac{1}{2} \times 0,0020 \times 400^2) = -14639 \text{ cal}$$

$$\Delta H_f = 41 \text{ cal} \times 136,3 = 5588 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{673 \text{ K}} = -14639 + 5588 = -9051 \text{ cal}$$

$$\Delta S_{298 \text{ K}} = I_s + \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T$$

$$I_s = -13,3 + (3,47 \times \ln 298) + (0,0020 \times 298) =$$

$$= -13,3 + 19,7 + 0,6 = 7,0$$

$$\Delta S_{673 \text{ K}} = 7,0 + (3,47 \times \ln 673) + (0,0020 \times 673) =$$

$$= 7 + 22,6 + 1,3 = 30,9 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta G_{673} = \Delta H - T \Delta S = -9051 - 673(30,9 + 10) = -36577 \text{ cal}$$

$$\log K = \frac{36577}{4,58 \times 673} = 11,86$$

$$K = 7,2 \times 10^{11}$$

3. Cálculo de ΔH , ΔG , K para $t = 750^\circ\text{C}$; $p = 1 \text{ atm.}$;

reacción (2); $\text{Zn Cl}_2 (\text{g})$

$$\Delta H_{750^\circ\text{C}} = -16187 + (3,47 \times 750) + (\frac{1}{2} \times 0,0020 \times 750^2) =$$

$$= -16187 + 2602,5 + 562,5 = -13022 \text{ cal}$$

$$\Delta H_f = 5588 \text{ cal}$$

$$\Delta H_v = 210 \times 136,3 = 28623 \text{ cal}$$

$$H_{1023 \text{ K}} = 21189 \text{ cal}$$

$$\Delta S_v = \frac{q_v}{T} = \frac{210 \times 136,3}{750 + 273} = \frac{28623}{1023} = 28,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$S_{1023 \text{ K}} = 7,0 + (3,47 \times \ln 1023) + (0,0020 \times 1023) = 33 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$G_{1023 \text{ K}} = 21189 - 1023(33 + 28 + 10) = -51444 \text{ cal}$$

$$\log K = \frac{51444}{4,576 \times 1023} = 11,20$$

$$K = 1,6 \times 10^{11}$$

Según los valores de K a las tres temperaturas, se ve que el aumento de temperatura favorece la reacción. El salto es enorme de 25°C a 400°C. De 400°C a 750°C se mantiene así constante, aunque disminuye ligeramente. El cálculo teórico no es perfecto en la práctica, porque se supone que todo el óxido de zinc está al estado líquido a 400°C y al estado vapor a 750°C, lo que puede ser una fuente de error. Sin embargo se puede suponer que si bien la conversión de óxido a cloruro de zinc no es mayor a 750°C que a 400°C, es mucho más rápida. La velocidad de reacción no se puede calcular, pero se puede aceptar por analogía con otras reacciones que considere usar una temperatura bastante alta. Las condiciones óptimas se determinarán prácticamente.

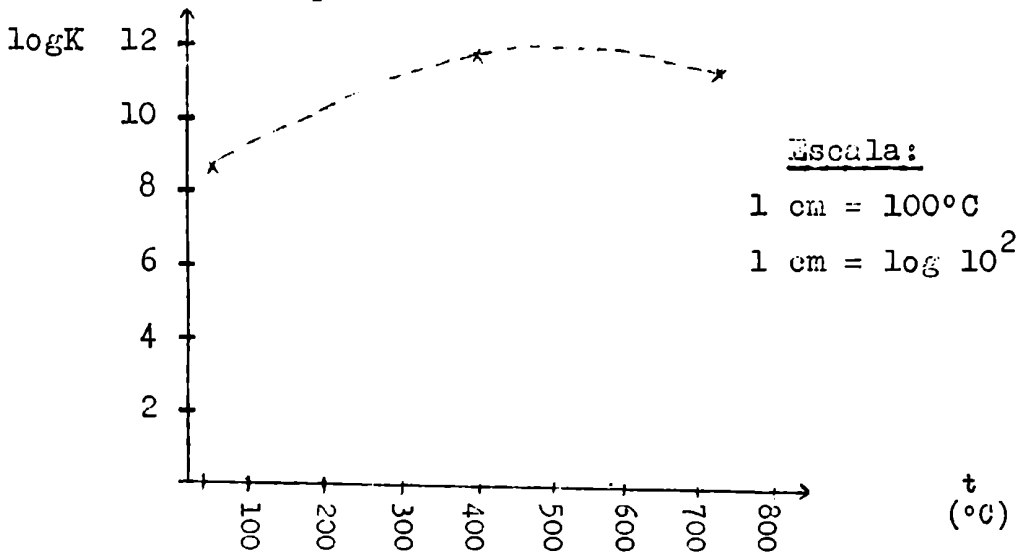


Gráfico 1.

No sólo el cloro actúa sobre el óxido de zinc, como agente clorante, sino también el cloruro férrico, una vez formado, según la siguiente reacción

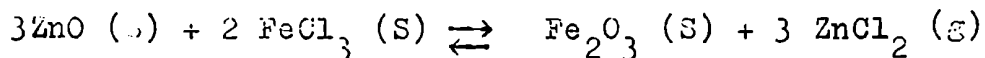


Tabla 2.

Sustancia	S ₂₉₈	ΔH	ΔH _f	ΔH _v	M
ZnO(s)	10,4	-83,5			81,4
ZnO(g)	54,1				
ZnCl ₂ (s)	25,9	-99,55		28,71	136,3
Fe ₂ O ₃ (s)	21,5	-198,5			159,7
FeCl ₃ (g)	35,3	-96,4	10,3	6,02	

La entropía del FeCl₃ (s) se calculó trazando la curva de Latimer para sales del tipo XR₃.

$$\Delta H_{298} = (-3 \times 99,6) + (-198,5) - (3 \times 83,5) - (-2 \times 96,4) = -54,0 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S_{298} = (3 \times 25,9 + 21,5) - (3 \times 10,4 + 2 \times 35,3) = -2,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

$$\Delta G_{298} = -54000 - (-2,6)(298) = -53225 \text{ cal}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$\log K = \frac{53225}{4,576 \times 298} = 39,03$$

$$K = 1,1 \times 10^{39}$$

Los valores de Δa y de Δb para ZnCl₂ y ZnO son conocidos; para Fe₂O₃ : a = 0,1548 ; b = 0,0000502; para FeCl₃ no hay datos, por esto se aplica la regla de Kopp: c_v = c_p = 6,2 n = 6,2 x 4 = 24,8 $\frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$

$$\Delta a = (3 \times 18,1) + (24,6) - (3 \times 9,4) - (2 \times 24,8) = 1,1$$

$$\Delta b = (3 \times 0,0041) + 0,008 - (3 \times 0,0022) = 0,014$$

$$\Delta H_{298} = I_H + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2$$

$$-54000 = I_H + (1,1 \times 298) + (\frac{1}{2} \times 0,014 \times 298^2)$$

$$I_H = - 54949$$

$$\Delta H_{973} = - 54949 + (1,1 \times 973) + (0,0014 \times 973^2) = -40625 \text{ cal}$$

$$\Delta S_{298} = I_s + \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T$$

$$- 2,6 = I_s + 1,1 \times 5,70 + 0,014 \times 298$$

$$I_s = - 13,0$$

$$\Delta S_{973} = - 13 + (1,1 \times 6,88) + (0,014 \times 973) = 8,2$$

$$\Delta G_{973} = \Delta H - T \Delta S = - 40625 - (973 \times 8,2) = -32465$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G_{973}}{R T}$$

$$\log K = \frac{32465}{4,576 \times 973} = 7,32$$

$$K = 2,1 \times 10^7$$

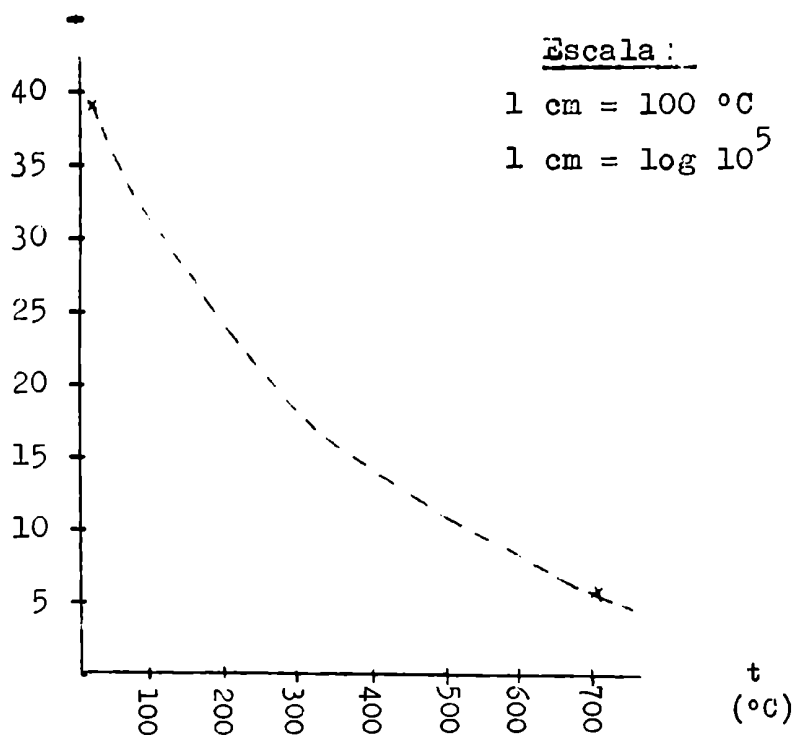


Gráfico 2.

Estos dos valores de K demuestran que a medida que aumenta la temperatura se forma más cloruro férrico. Por eso en la práctica hay que buscar la temperatura a la cual se extrae gran parte del zinc y lo menos posible de hierro, al estado de cloruros.

Bibliografía sobre datos termodinámicos

- O. Hougen - K.M. Watson : Chemical Process Principles . Part II. (Thermodynamics). J. Wiley ed. New York 1947. Capítulo XVI. pág. 701 y sig.
- W.Lange: Die Thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde. Springer Verlag-Berlin (1949)
- Ch. Awetissjan: Grundlagen der Metallurgie (deutsche Übersetzung), Verlag W. Knapp. Halle, 1951) Cap. XIX.
- K.Kelley: Contributions to the data on theoretical Metallurgy(1932 - 1937) (Recopilación y selección de datos por Allison Butts en "Metallurgical Problems. Mc. Graw Hill. N.York,1943).
- D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag 2. Auflage. Berlin (1949).
- Latimer: J.Am-Chem.Soc. 43 ,818 (921).
- Kelley I.: The entropies of inorganic substances: Bull Bureau of Mines 350 (1932); 394 (1935); 434 (1941).
-

II MATERIALES DE ZINC

1. Estadísticas.

a. Producción mundial de zinc.

Los datos se refieren a la producción en toneladas; las fuentes son Ullmann: Enzyklopädie der Chemie. (Berlin, 1940), para los valores entre 1800 y 1931; el Statistical Yearbook de la UN (Lake Success, 1949) para los datos entre 1932 y 1947, y Yearbook of the American Bureau of Metal Statistics (New York, 1954), de 1948 a 1953.

Tabla 3.

	En toneladas métricas		En miles de toneladas
1800-1808	1400	1922	708
1809-1815	3764	1923	948
1816-1820	4121	1924	1004
1821-1825	33329	1925	1134
1826-1830	42807	1926	1235
1831-1835	42212	1927	1318
1836-1840	77755	1928	1408
1841-1845	133634	1929	1457
1846-1850	202077	1930	1405
1851-1855	297529	1931	999
1856-1860	417165	1932	767
1861-1865	494842	1933	971
1866-1870	605651	1934	1150
1871-1875	705154	1935	1294
1876-1880	1059284	1936	1402
1881-1885	1424207	1937	1554
1886-1890	1609252	1938	1510
1891-1895	1897779	1939	1552
1896-1900	2276768	1940	1560
1901-1905	2917475	1941	1650
1906-1910	3762300	1942	1700
1911	902100	1943	1750
1912	974600	1944	1550
1913	1000800	1945	1198
1914	888300	1946	1300
1915	833500	1947	1475
1916	977900	1948	1705
1917	922600	1949	1817
1918	836200	1950	1918
1919	648100	1951	2074
1920	714300	1952	2194
1921	437400	1953	2315

Con el transcurso de los años la producción de zinc de los cinco continentes, expresado en tanto por ciento fué la siguiente:

Tabla 4.

	1900-13	1926-30	1931-36	1937-42	1943-48	1948-53
Europa	69	48	51	39	28	40
América	31	46	42	51	63	52
Australia	0	4	4	5	6	4
Asia	0	2	2	4	2	3
Africa	0	0	1	1	1	1
	100	100	100	100	100	100

b. Producción argentina de zinc (Yearbook of the Am. B. of Met. Stat.):

Tabla 5.

1946	2000 toneladas de	2000 lbs.
1947	2900	"
1948	1766	"
1949	2922	"
1950	8300	"
1951	9500	"
1952	9500	"
1953	12800	"

2. Minerales de zinc principales.

En la tierra el elemento zinc existe en un 0,004% (Gmelin-Meyer: Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig-Berlin, 1924, Tomo 32). Según Henglein (Grundriss der chemischen Technik, Karlsruhe,

Su mineral más importante es la blenda o esfalerita: es tetraédrico regular, translúcido, marrón a negro, de brillo grasoso. Dureza: 3-4 en la escala Mohs. No conduce la electricidad. Su modificación hexagonal es la wurtzita.

Algunos otros minerales de importancia son:

- a. Carbonatos: espato de zinc o smithsonita (ZnCO_3); hipozinkita ($x \text{Zn(OH)}_2 + \text{ZnCO}_3$).
- b. Oxidos: zinkita (ZnO); franklinita (óxido de Zn, Mn, Fe).
- c. Silicatos: willemita (ZnSiO_4), troostita ($\text{Fe, Mg, Zn, Mn}_2 (\text{SiO}_4)$); vidrio de zinc ($\text{ZnSiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), calamina ($\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$).
- d. Fosfatos: hopeita ($\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
- e. Sulfatos: vitriolo de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); dietrichita ($6\text{ZnO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$); melanterita ($\text{Zn, Cu, Fe} \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- f. Vanadatos: descloizita ($\text{R}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{R(OH)}_2$); eusynchita ($\text{R}_3\text{V}_2\text{O}_8$); cuprodescloizita (con contenido de cobre), donde R significa un metal bivalente: Zn, Pb, etc.

3. Minas argentinas. Su ubicación. Minerales argentinos utilizables

(Victorio Angelelli: Recursos minerales de la República Argentina, Bs. As., 1950, pág. 397 y sig.): los minerales de zinc son paragenéticos con los de plomo y plata, y por eso se los encuentra asociados. En la Argentina el zinc existe casi exclusivamente en forma de blenda, excepto algunas regiones de la zona de oxidación. Existe smithsonita (ZnCO_3) en la antigua mina "Solitaria" (hoy "Helvecia") en La Rioja, donde se asocia a calamina ($\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$), silicato observado asimismo en la mina "Pumahuasi" y en otros de la región de Jujuy y la goslarita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) encontrada en las minas de cobre de Capiillitas en Catamarca.

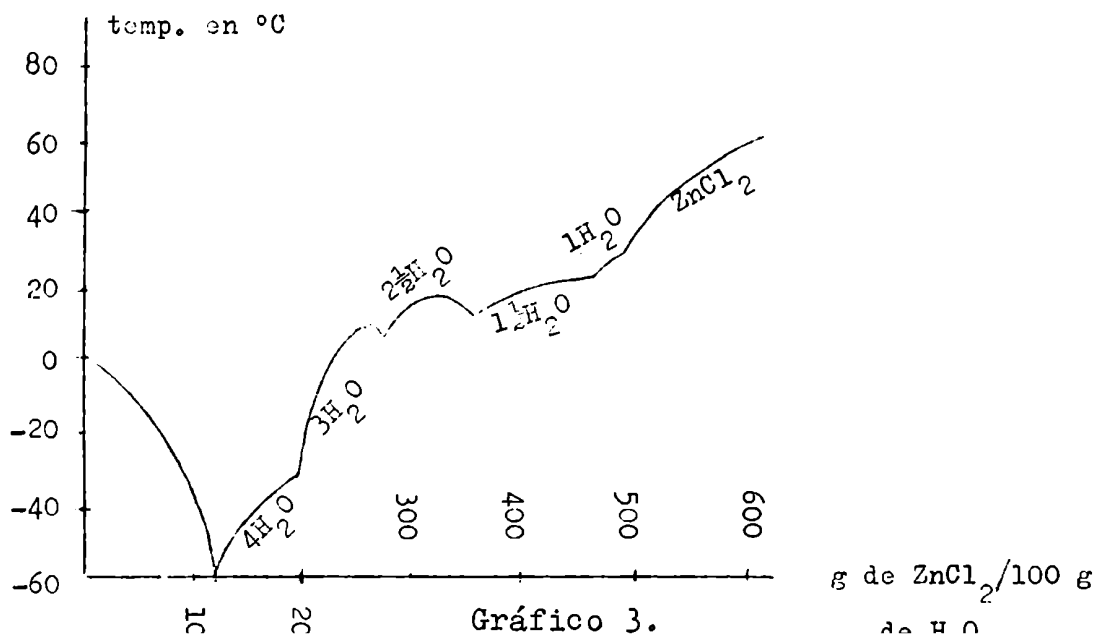
Las minas de blenda principales son: "Los Ratones" de Catamarca (1,38-15,66% de zinc); El Guaico, La Argentina y San Martín en Córdoba, más ricos en plomo que en zinc (0,38-7,42%); Caldera, Tigre y Cerro Negro en La Rioja (blenda no muy rica); Paramillo de Uspallata y Las Picazas en Mendoza (0,4-8,6% de zinc), "La Flor" en la misma provincia (con 6-10,75%); "La Concordia" en Salta (4-5% de zinc); Sierra de Tontal, Salado, Castaño Viejo y "San Jorge" en San Juan; "Estancia", "Fortuna" "Los Amigos" (muy pobres en zinc: 0,7%) y Los Cóndores (el zinc se encuentra junto a yacimientos de wolframita) en San Luis; "Lago Fontana" en Comodoro Rivadavia (6-8% de zinc); "Angela" y "Santa Máxima" en Chubut Mahuida en Neuquén; "María" y Valcheta en Río Negro. Métodos modernos de explotación hay solamente en Concordia, El Salado y Las Picazas, pero sin producción grande. En Castaño Viejo está en construcción un concentrador con todos los adelantos técnicos actuales. Por lo demás, especialmente en el Sur es primitiva la explotación y concentración de minerales, y ocurre sólo en escala reducida.

Por esto casi todas las minas anteriores revisten poca importancia, ya que la producción no es muy grande en ninguna de ellas, y la blenda está muy mezclada con galena, calcopirita, pirita, baritina, cuarzo y otros. Los yacimientos más importantes son los de Jujuy, en especial el de la Sierra de Aguilar, el principal del país, de donde procede también la muestra de la tesis. Sus minerales son galena argentífera (es también el yacimiento de plomo más grande de los conocidos hasta ahora), blenda y pirita, en proporciones variables, según la distancia que media entre los cuerpos mineralizados y el centro de actividad ígnea. Se distinguen dos tipos de blenda: una oscura ("Marmotita"), rica en hierro, y otra clara. Entre los minerales de la ganga pueden mencionarse: Calcita, cuarzo, rodanita, granates, zoisita, wollastonita, etc. Según datos de la "Engineering and Mining Journal" (enero 1947, pág. 55). las reservas totales de este yacimiento a fines de 1946 eran de

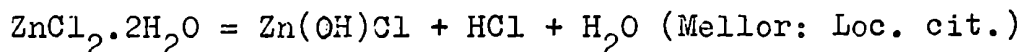
9.071.220 toneladas (aseguradas 1.814.420 t; probables 7.256.800t) con las siguientes leyes medias: 11% de plomo, 16% de zinc y 280 g/t de plata. Luego de la concentración llega a un tenor de 49-56% de Zn, 2-3% de plomo y 170-260 g/t de plata. Durante el período 1936-48 se produjeron 464.089 t. de concentrados de zinc, siendo el año de máxima producción de este período 1940, con 66.359 t. producidas.

4. Propiedades y usos del cloruro de zinc.

El cloruro de zinc es un polvo blanco o blanco grisáceo, de punto de fusión variable, según su grado de humedad. Es muy higroscópico, delicuescente, inodoro, venenoso, con gusto astringente, metálico. Forma hidratos con 1, 1,5, 2,5 3 y 4 moléculas de agua (Ver gráfico de solubilidad de cloruro de zinc). Según Pascal en el "Traité de la chimie minérale" (1932) no forma hidrato con dos moléculas de agua, Gmélin-Meyer (Loc. cit.) discuten la posible existencia de este compuesto, y J.W. Mellor en "A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry", lo considera como el hidrato común.



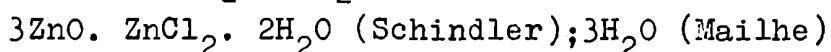
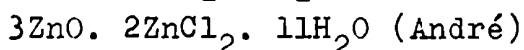
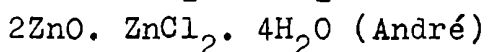
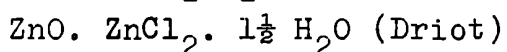
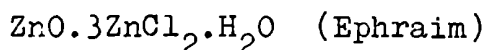
La sal anhidra no puede obtenerse del hidrato, porque se forma un cloruro básico y ácido clorhídrico:



La sal anhidra cristaliza en soluciones ácidas encima de 28°C y es metaestable en soluciones muy concentradas a temperaturas más bajas. Es muy soluble en agua, soluble en alcohol etílico, metílico e isoamílico, éter libre de agua, acetona absoluta, glicerina, piridina y muchos otros productos orgánicos.

Su peso específico es de 2,907 a 25°/4°, calor específico 0,1362 (Pascal: Loc. cit.), índice de refracción 1,687 (Perry: Chemical Engineers' Handbook, 1950), calor de formación (Zn + HCl) en estado cristalino de 416,6 Kilojoules (= 99,5 Kcal/mol) y (Zn+Cl₂) 98,4 Kcal/mol (Critical Tables, 1927). Los puntos de fusión y de ebullición varían según los autores, ya que es difícil obtener un cloruro de zinc perfectamente libre de humedad. Las variaciones son especialmente notables en los puntos de fusión 262°C (Icilio Guareschi: Nuova Enciclopedia di Chimica, Torino, 1906-27), 283°C (Perry: Loc. cit.) 265°C (Gmelin: Loc. cit.) y 366°C (Chemiker Taschenbuch, Berlin, 1937). Los puntos de ebullición varían en los mismos autores de 720 a 732°C. La densidad de vapor teórica es 4,70 en la práctica se obtuvo: 4,53 a 891°C y 4,61 a 907°C (Pascal: Loc. cit.). La viscosidad es 51 a 262°C y 35 a 301°C (Henri Moissan: Traité de chimie minérale).

El cloruro de zinc evaporado con óxido de zinc da oxiclорuros o cloruros básicos. Los principales son los siguientes (Gmelin-Meyer: Loc. cit.):



4	$\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(André, Driot)
5	$\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Ferrot)
5	$\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	(André)
6	$\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Kane); $10\text{H}_2\text{O}$ (André, Kane)
8	$\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(André)
9	$\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(Habermann)
9	$\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(Schindler)
11	$\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnCl}_2$	(Sordelli)

El cloruro de zinc es empleado en farmacia; es cáustico y puede producir quemaduras profundas. Pero en pasta con almidón o yeso se aplica en enfermedades cutáneas. Su solución diluída es astringente, antiséptica, desinfectante y desodorante. Se usa para preservar madera, en solución o en emulsión con aceite de alquitrán de madera. Puede reemplazar al hidróxido de sodio en la mercerización del algodón. Es muy reactivo como agente condensante en reacciones orgánicas, donde también se utiliza como catalizador en general. Disuelve la caseína, dando pelo artificial. Forma cloruros dobles con álcalis y otros metales. El cloruro de zinc amoniacal remueve los óxidos de las superficies metálicas. El oxiclорuro se usa en cementos dentales, como pigmento, y como fundente en soldaduras.

5. Características de los materiales a usar. Su análisis.

En las experiencias se utilizaron cuatro sustancias: óxido de zinc, blenda tostada, blenda cruda y barro Moore. Este barro es el residuo que sale del filtro Moore después del tratamiento, ácido que sufre la blenda tostada en la fabricación del zinc electrolítico.

El óxido de zinc era de tipo sello blanco, con un contenido en óxido de zinc de 99,8-99,9%, lo que consideré a efectos del

análisis como 100%. Las blendas y el barro Moore son polvos de color pardo-grisáceo, de grano bastante uniforme a la vista, en especial la blenda tostada. Los análisis químicos y granulométricos se detallan a continuación.

a. Análisis químico.

Tabla 6.

Análisis por elementos %		
	Blenda cruda	Blenda tostada
Zn	49,1	54,8
Fe	7,8	8,7
Pb	2,0	2,76
Mn	3,6	3,1
Cu	0,47	0,71
Ca	0,42	0,97
Mg	0,14	0,59
Cd	0,20	0,15
S	32,11	2,68
Si	1,56	2,45
O	3,15	22,62
Otros (As, Sb, Ge, Co, Ni, In, Ga, etc.)	<u>0,35</u>	<u>0,40</u>
	100,90	99,93

Análisis por componentes.

Tabla 7.

Blenda cruda

Componentes	Zn	Fe	Pb	Mn	Cu	Ca	Mg	Cd	S	Si	O
ZnSO ₄	0,07								0,03		0,06
ZnS	49,03								23,99		
FeS ₂		3,26							3,70		
FeS		2,03							1,20		
PbS			2,0						0,38		
CdS								0,2	0,06		
MnS				3,6					2,09		
CuFeS ₂		0,41			0,47				0,47		
FeO		2,10									0,60
MgSO ₄							0,14		0,19		0,38
CaSiO ₃						0,42				0,21	0,39
SiO ₂										1,35	1,72
	49,1	7,8	2,0	3,6	0,47	0,42	0,14	0,2	32,11	1,56	3,15

Tabla 8

Blenda tostada.

Compon.	Zn	Fe	Pb	Mn	Cd	Cu	Mg	Ca	Si	S	O
ZnSO ₄	0,36								.	0,18	0,36
ZnS	3,84									1,88	
ZnO	42,10										10,33
2ZnO	8,50	6,50									5,20
Fe ₂ O ₃											
CuSO ₄						0,71				0,35	0,71
MgO							0,59				0,36
PbSO ₄			1,75							0,27	0,54
PbO			1,01								0,08
MnO ₂				3,1							1,22
CaO.SiO ₂								0,97	0,7		1,10
SiO ₂									1,75		1,90
CdO					0,15						0,02
Fe ₂ O ₃		1,85									0,80
	54,80	8,70	2,76	3,1	0,15	0,71	0,59	0,97	2,45	2,68	22,62

Tabla 9.

Análisis por elementos de Barro Moore.	
Zn	28,7%
Fe	16,0%
Mn	4,2%
Pb	4,1%
Ca	1,2%
Cu	0,4%
Mg	0,1%
S	8,5%
SiO ₂	7,4%
Oxígeno y no determinado	El resto a 100%

Del contenido total de zinc la cantidad soluble en agua es despreciable en el caso de las blendas cruda y tostada (0,07 y 0,4% respectivamente), pero en el caso del barro Moore esta cantidad es de 9,3%, y debe ser tenida en cuenta para el análisis.

b. Análisis granulométrico.

Se hizo según el sistema de Tyler, con tamices de alambre de cobre hasta malla 200, y tamices de soda encima de este valor de malla. Los valores obtenidos para las blendas y barro Moore están en la tabla 10. y en los gráficos 4 a 9.

Nº Tamiz Tyler	Tuz de malla mm.	Blenda cruda			Blenda tostada			Barro Moore		
		Re- cha zo %	Acumulados		Re- cha zo %	Acumulados		Re- cha zo %	Acumulados	
			Recha zo %	Cer- nido %		Recha zo %	Cer- nido %		Recha zo %	Cer- nido %
10	1,651	5,2	5,2	94,8	0,2	0,2	99,8	13,1	13,1	86,9
14	1,168	2,6	7,8	92,2	0,4	0,6	99,4	5,6	18,7	81,3
24	0,701	5,9	13,7	86,3	1,5	2,1	97,9	15,1	33,8	66,2
35	0,417	4,8	18,5	81,5	7,5	9,6	90,4	19,7	53,5	46,5
48	0,295	0,5	19,0	81,0	1,3	10,9	89,1	3,8	57,3	42,7
65	0,208	10,1	29,1	70,9	8,3	19,2	80,8	15,1	72,4	27,6
100	0,147	14,2	43,3	56,7	14,1	33,3	66,7	5,9	78,3	21,7
150	0,104	28,1	71,4	23,6	15,3	48,6	51,4	11,0	89,3	10,7
200	0,074	13,2	84,6	15,4	1,6	50,2	49,8	5,2	94,5	5,5
270	0,053	11,6	96,2	3,8	19,5	69,7	30,3	2,0	96,5	3,5
400	0,033	2,1	98,3	1,7	8,3	78,0	22,0	1,1	97,3	2,4
< 400		1,7	100,0	---	22,0	100,0	--	2,4	100,0	--

Análisis granulométrico.

Blenda cruda.

%

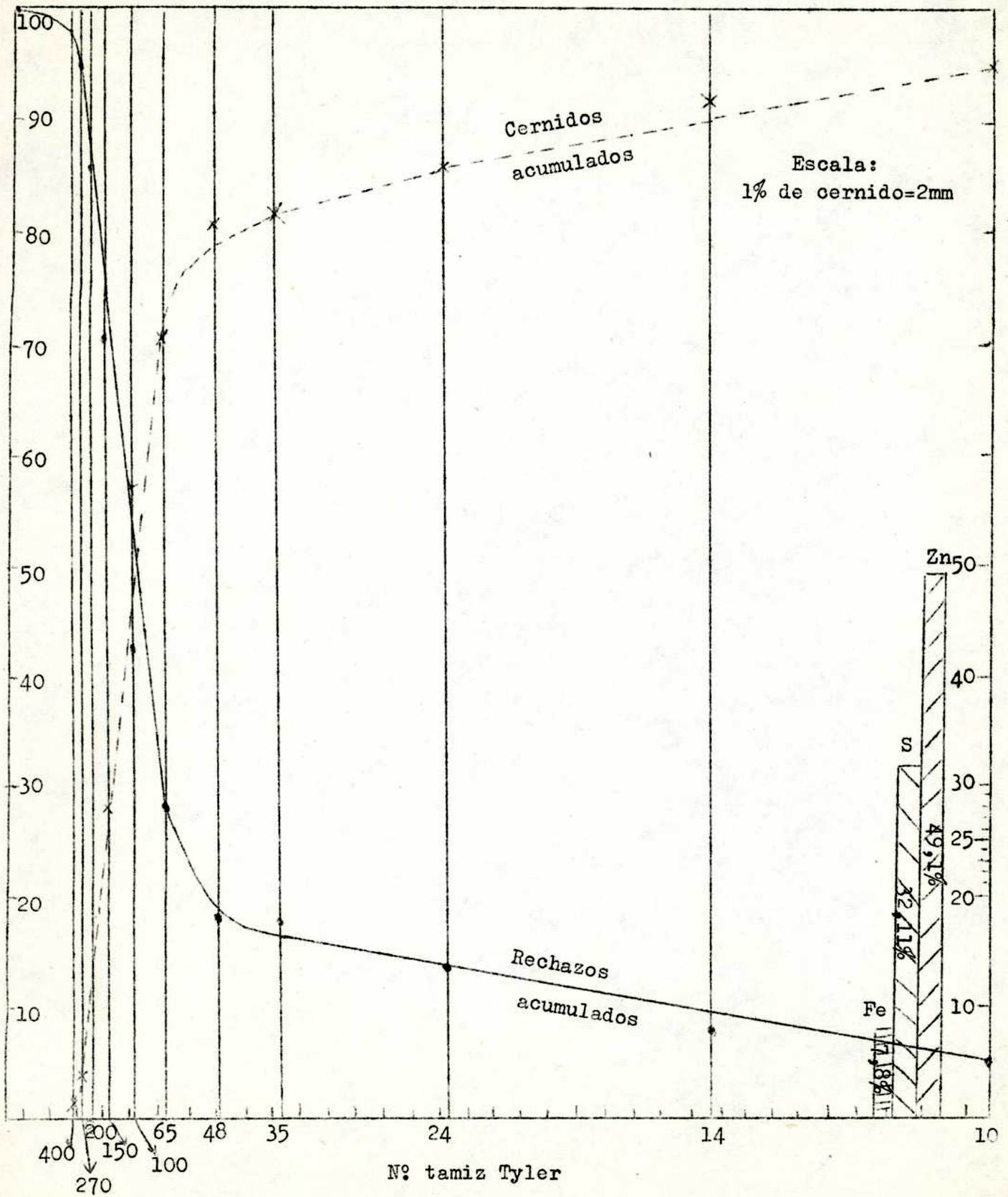


Gráfico 4.

Blenda tostada.

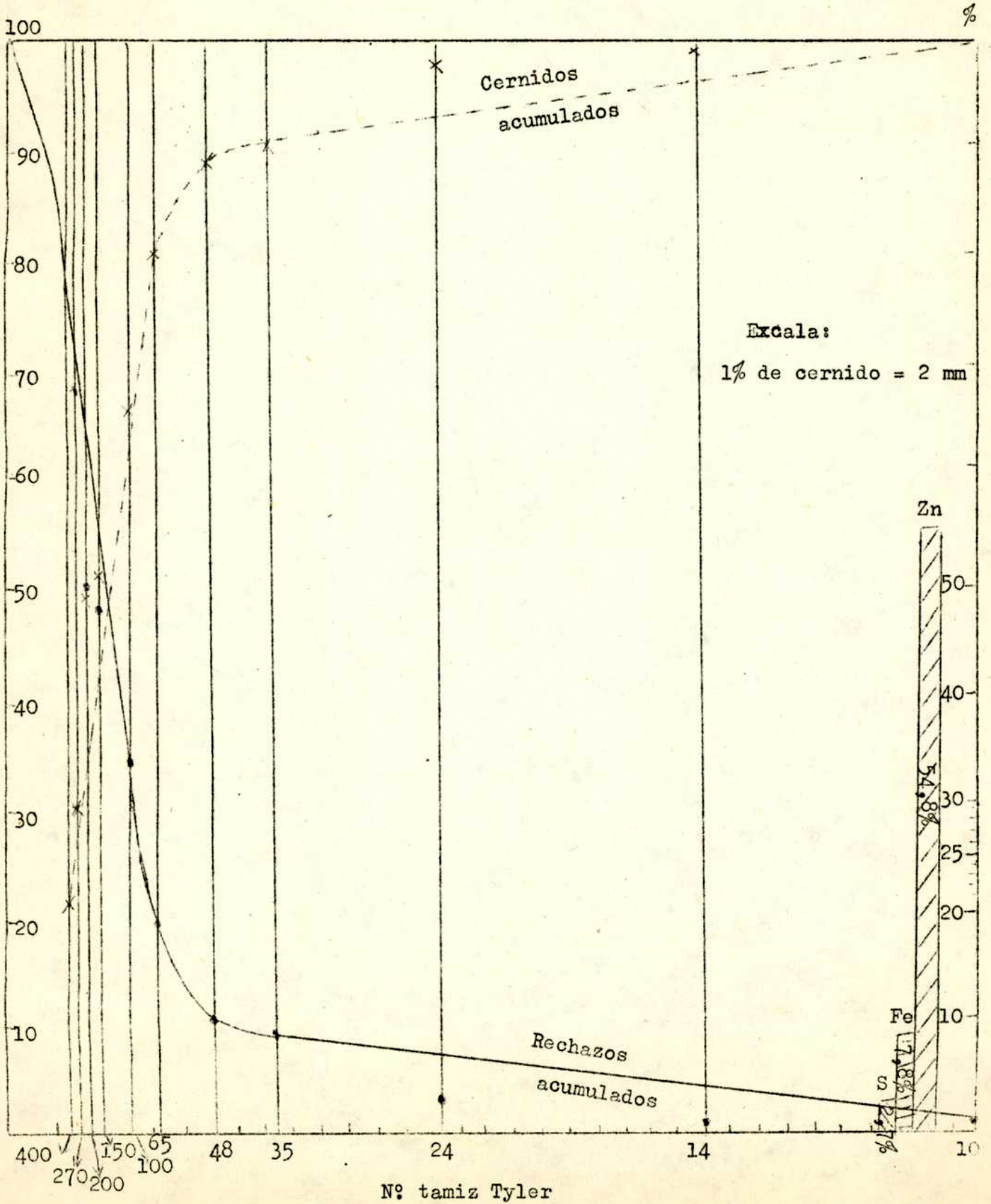


Gráfico 5.

Barro Moore.

%

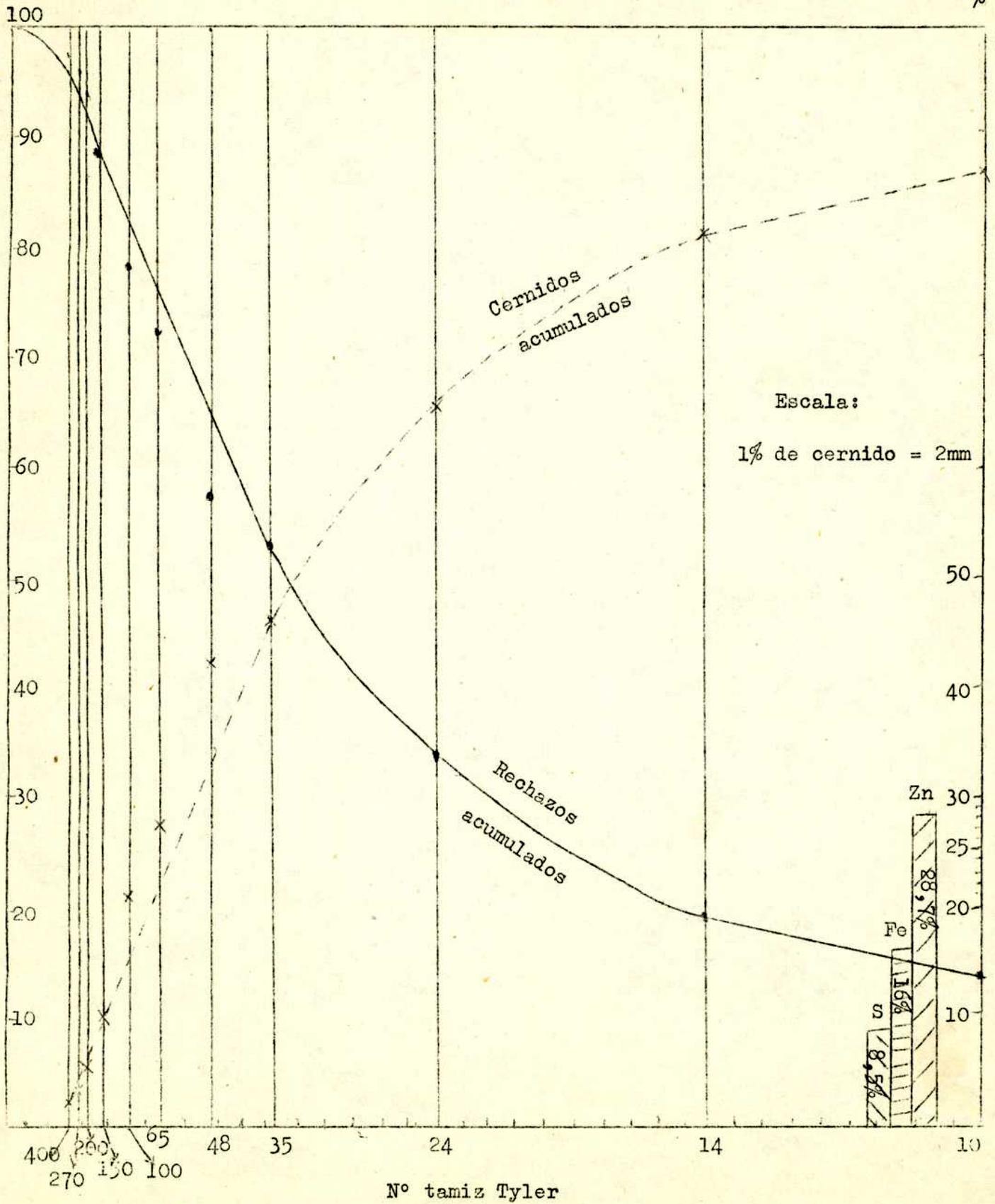
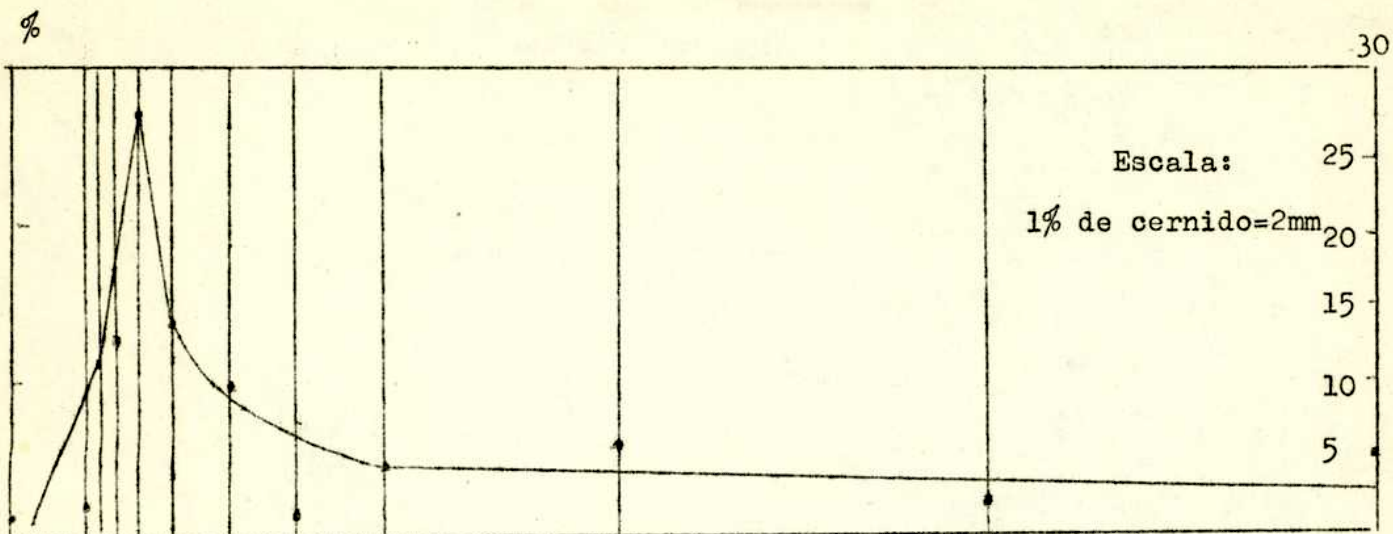


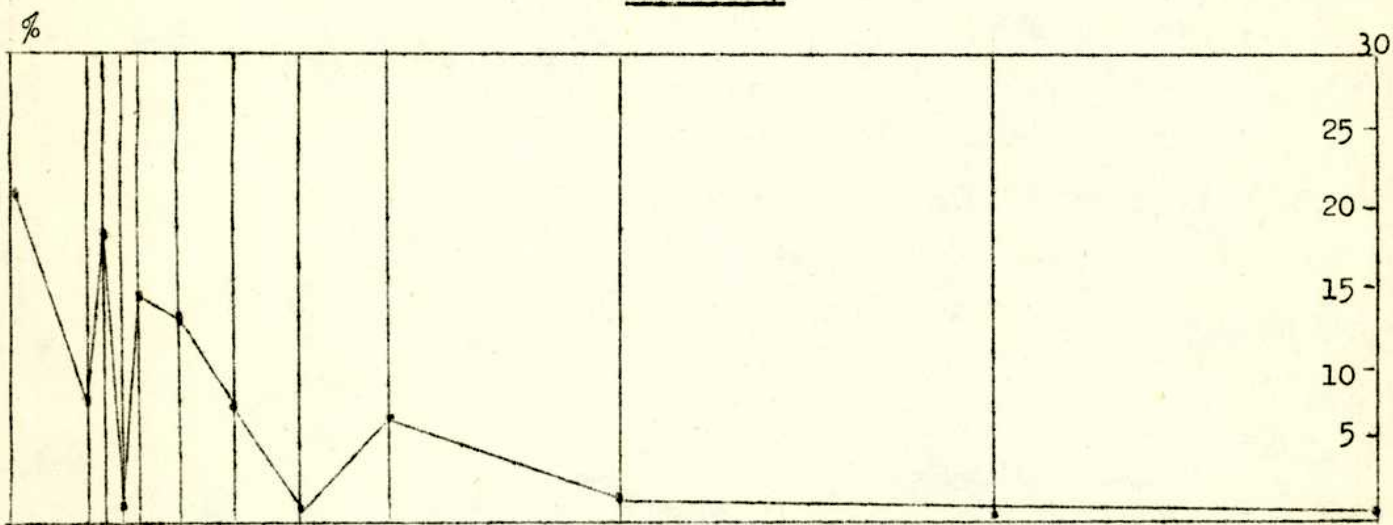
Gráfico 6

Curvas diferenciales de rechazo.



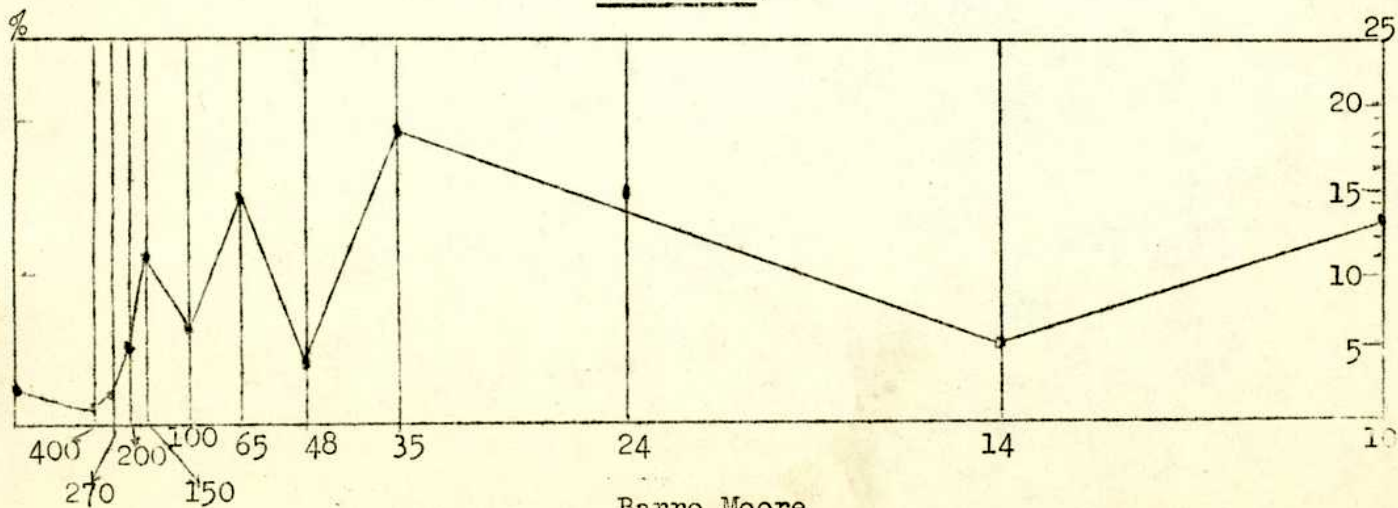
Blenda cruda

Gráfico 7.



Blenda tostada

Gráfico 8.



Barro Moore

Gráfico 9.

III. TRABAJOS EXPERIMENTALES.

I. Trabajos de control previos.

El pirómetro utilizado se controló con dos termocuplas diferentes que dieron iguales temperaturas en las mismas condiciones. Una de estas termocuplas fué utilizada en todas las experiencias. La exactitud de ésta fué todavía constatada dentro de este rango con conos de Seger, a 620 y a 815°C, correspondiendo su fusión a las temperaturas mencionadas. Sin embargo se puede suponer en las experiencias un error de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, por oscilaciones de la temperatura durante el lapso de 5-30 minutos que duraron los ataques.

La velocidad de pasaje de cloro por el aparato fué determinada por burbujeo en vaselina líquida pura, una vez que el cloro pasó por el tubo Dreschel con ácido sulfúrico. Los resultados eran los siguientes:

Tabla 11

Tiempo	Núm. de burbujas	ml desplazados
30"	50	19,5
25"	50	20,0
25"	50	20,0
25"	50	19,5
27"	50	20,0
25"	50	19,5
Prome- dio.	50	19,75

Se hizo otra experiencia con mayor velocidad de pasaje, pasando 100 burbujas en 28 segundos, desplazando 39,5 ml, lo que demuestra que hay una correspondencia exacta entre número de burbujas y ml de cloro que pasan.

Según esta relación a 100 burbujas le corresponden 39,5 ml - 52,5 mg de cloro en condiciones normales, En las experiencias en general pasaron alrededor de 250 burbujas por minuto, lo que equivale aproximadamente a 0,16 g/min. Esta cantidad no es muy superior a la teórica -estequiométricamente- lo que demuestra la facilidad de la reacción, sin necesidad de gran exceso de cloro. En el caso de los ensayos que duraron solamente 5', fué necesario aumentar la velocidad de burbujeo, para poder llegar a la cantidad necesaria de cloro según la relación estequiométrica.

En todas las experiencias se usó la misma balanza (con una precisión aproximada de medio miligramo), la misma pipeta de 50 ml y la misma bureta de 50 ml, controlados por el método usual de química analítica.

Para las determinaciones de hierro y manganeso se usó una solución de permanganato de potasio, cuyo título se comprobó, según el método más común, con oxalato de sodio, resultando exactamente 0,1 normal. El zinc se determinó con ferrocianuro de potasio, cuyo título se estableció con solución de zinc puro en ácido clorhídrico. Además se necesitaron: solución sulfúrica de difenilamina (1g de indicador en 100 ml de ácido sulfúrico conc.), una solución de lavaje para los óxidos de hierro y manganeso (100 g de cloruro de amonio, 50 ml de amoníaco y agua hasta un litro), una solución Zinnermann-Reinhardt, y una solución recién preparada de cloruro estano para la reducción del hierro férrico. Todas las demás drogas utilizadas fueron las comunes de laboratorio.

2. Descripción del aparato.

El aparato Utilizado fué el siguiente: un tubo de cloro de 5 kg (1) con válvula reductora (2) se conecta por un tubo de goma reforzada (3) a un tubo de vidrio que va a un frasco Dreschel (4) con ácido sulfúrico concentrado (5), donde se hace el recuento de burbujas. El cloro así deshidratado pasa al tubo de cuarzo (6).

Este se encuentra en un horno de gas circular (10), y contiene las navecillas de porcelana (7) con la carga. Al lado en la misma posición hay otro tubo de cuarzo (6') igual con la termocupla (8) en su interior. Los extremos del primer tubo se cierran con tapones de amianto (11), atravesados por tubos de vidrio, en el interior de los cuales circula el cloro. El tubo de salida va a un Erlenmeyer (12) con agua para retener el cloruro de zinc y otros cloruros que pasan y luego se conecta a un frasco lavador con solución de hidróxido de potasio (13) que fija el cloro remanente. La termocupla en el segundo tubo tiene su punta a la altura de la navecilla en el primer tubo, y se conecta a un pirómetro (9) por medio de dos cables.

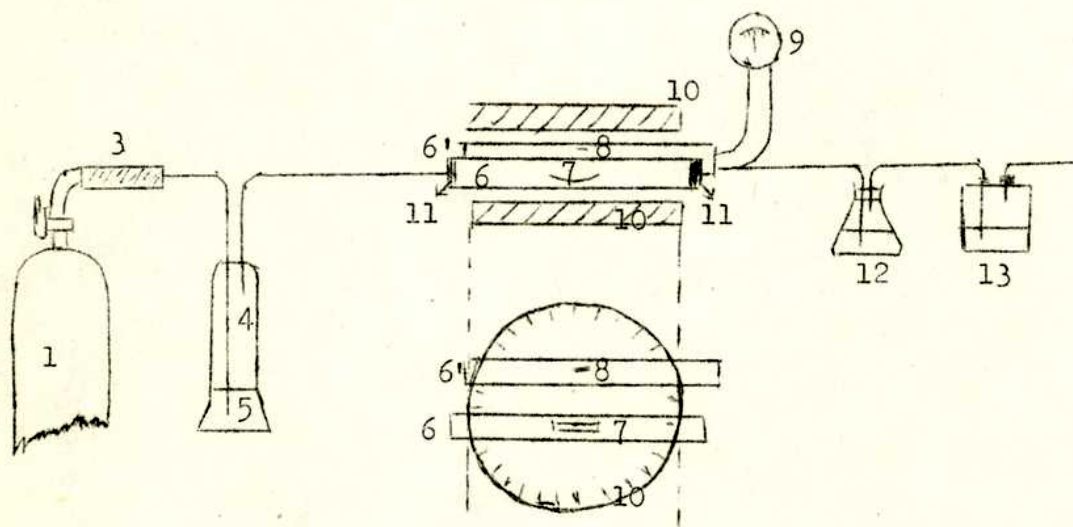


Fig. 1.

3. Estudio de las factores variables.

Los primeros ensayos se hicieron con óxido de zinc puro, para comprobar los efectos del cloro en ausencia de otros metales y ganga. Luego con Blenda cruda, tostada y barro Moore, es decir con materiales de un contenido de zinc variable: un 80,3% de zinc en el óxido, alrededor de 50% en las blendas y aproximadamente 25-30% en el barro, La concentración del gas no necesitó ser modificada,

contrariamente a lo supuesto en el planteo de la tesis, debido a que se obtuvieron buenos resultados con cantidades casi estequiométricas. Sin embargo para ver si el aumento de la concentración del cloro aumenta el porcentaje del zinc extraído, se hicieron dos ensayos - a temperaturas menores- (con blenda tostada y barro Moore con exceso de cloro, sin que el resultado mejorara apreciablemente. Por esas razones lo más importante es el estudio de la influencia de la variación del tiempo y de la temperatura de ataque en cada una de las diversas muestras tratadas. Las temperaturas varían de 400 a 800°C, y los tiempos de 5 a 30 minutos.

Para determinar el tanto por ciento de los metales extraídos, se usó la sustancia remanente en la navicilla y el resultado obtenido de este análisis se restó de la cantidad original. Se tuvo que proceder de esta manera por la imposibilidad técnica de recoger totalmente los cloruros volatilizados. Esto ocurre en parte, porque algo de cloruro de zinc se condensa en seguida al salir del tubo de cuarzo, antes de llegar al Erlenmeyer, y por otra parte es difícil condensar y disolver la totalidad del cloruro de zinc en agua, sin aplicar un precipitador eléctrico.

En los ensayos con cloruro de zinc se usaron 1,5 g de muestra, en los de las blendas 2,5 g, y en el caso del barro Moore 4 g para tener aproximadamente la misma cantidad inicial de zinc en todas las experiencias.

a. Métodos de Análisis.

El método de análisis es muy simple para el óxido de zinc, La cantidad remanente en la navicilla se disuelve en ácido clorhídrico y se pasa aun vaso de precipitación de 250 ml. Se neutraliza con amoníaco, se agregan 15 ml de ácido sulfúrico al 30%, 10 g de cloruro de amonio, diluyendo a 100-150 ml. Se agregan aún unos cristales de ferricianuro de potasio y dos gotas de la solución

sulfúrica de difenilamina. Se calienta a 60°C y se titula con ferrocianuro de potasio hasta que el color azul pase a verde amarillento. Para ver mejor el color azul, es conveniente agregar unas gotas de la solución de ferrocianuro antes del ferricianuro y el indicador. El color verde amarillento tiene que persistir por 20" .- (Kolthoff y Sandell: Química Analítica cuantitativa, Buenos Aires, 1952, pág. 692).

En un caso la superficie del óxido remanente en la navecilla se humedeció, lo que demostró que quedó algo de cloruro de zinc no volatilizado. Como éste ya es zinc extraído, no debe ser tenido en cuenta para el análisis. Por esto el contenido de la navecilla se tomó con agua, se filtró, desechando el filtrado que contuvo el zinc soluble. El papel con el óxido de zinc retenido se incineró, analizando posteriormente lo que quedó en el crisol por el método anteriormente descripto.

Para las blendas y el barro Moore el análisis es mucho más complicado. Los autores coinciden que para hacer una disgregación completa hay que efectuar el ataque con agua regia. Se agregan 30 ml de ácido clorhídrico y 10 ml de ácido nítrico concentrados, y se calienta hasta que el ataque sea completo. Algunas veces se observan puntos negros sin disolver que desaparecen completamente al repetir el ataque. Queda insoluble la sílice. Se deja enfriar, y se agregan con cuidado 30 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta hasta aparición de humos sulfúricos, y se mantiene así por lo menos dos horas. Hay que tener especial cuidado con las salpicaduras (lo que se evitó utilizando aparatos Kjeldahl cerrados para este ataque), y además debe asegurarse muy bien la eliminación del ácido nítrico, porque representaría una interferencia en la volumetría del zinc por su carácter oxidante frente a la solución de ferrocianuro de potasio. Luego se deja enfriar, se añade agua destilada lentamente hasta un volumen total de 200 ml. Se calienta a

ebullición, tratando de evitar salpicaduras. Si al diluir se sintiera el olor de vapores nitrosos, se debe llevar otra vez a humos sulfúricos con una cantidad nueva de ácido sulfúrico. Luego de la dilución quedan insolubles la sílice y el sulfato de plomo. Se filtra con papel de poro fino, recogiendo el líquido en un matraz de 250 ml. El residuo sobre el filtro se lava con ácido sulfúrico 1 M, la concentración que corresponde a una mínima solubilidad del sulfato de plomo.

El residuo que queda sobre el papel de filtro no tiene interés, ya que no se propuso la determinación de plomo en los ensayos. La solución del matraz se lleva a volumen, y se toman partes alícuotas para la determinación del hierro, manganeso y zinc. Se toman dos porciones de 50 ml que se transfieren a vasos 250 ml. Se calienta a ebullición, se alcaliniza con amoníaco concentrado, añadiendo 4-5 gotas de agua de bromo concentrada. Precipita así el hierro y el manganeso, quedando en solución en forma de complejo el cobre y el zinc. Se hierve hasta total eliminación del bromo, aproximadamente media hora. Se filtran los dos precipitados, recogiendo los dos filtrados en sendos vasos de precipitación de 250 ml. Se lava con la solución de lavaje. Uno de los precipitados se usa para la determinación del hierro y el otro para la de manganeso. En ambos casos se disuelve con ácido clorhídrico al 5%. Los filtrados se recogen en Erlenmeyer de 250 ml. Para determinar el hierro, se reduce en caliente el hierro férrico con cloruro de estanio hasta desaparición del color amarillo y una o dos gotas en exceso, se enfría y se agrega cloruro mercurioso para oxidar el exceso de cloruro estanoso a estánico, cuidando de no agregar demasiado cloruro mercurioso, porque en este caso éste pasaría a mercurio metálico negro, en lugar de cloruro mercurioso blanco, causando inexactitud en la titulación posterior. Finalmente se añaden 20 ml de una solución de Zimmermann-Reinhardt (150 ml de ácido fosfórico + 150 ml de ácido sulfúrico + 80 g de sulfato de manganeso y agua hasta un li-

tro) y se titula con solución de permanganato de potasio n/10. Se obtiene así el dato del hierro. En la solución anterior la finalidad del ácido fosfórico es llevar en complejo el hierro férrico que se va formando, y el manganeso previene o disminuye la oxidación de los cloruros que podría ser fuente importante de error.

El líquido del otro Erlenmeyer se calienta y se neutraliza con óxido de zinc p.a., de manera que quede una porción de óxido de zinc sin disolver. Se enfría y se titula con permanganato de potasio. Se obtiene de esta manera el dato de manganeso.

Las dos soluciones provenientes de filtrar los precipitados de hierro y manganeso se neutralizan con ácido clorhídrico justo hasta punto neutro, agregando entonces un pequeño exceso de ácido. Se llevan a ebullición y se añaden unos cristales de tiosulfato de sodio. Se cubren los vasos con vidrio de reloj y se deja hervir media hora. Se filtra el sulfuro de cobre precipitado, recogiendo los filtrados en vasos de 250 ml. Se agrega agua de bromo concentrada, para oxidar el exceso del tiosulfato, se hierve hasta eliminación completa del bromo y se recoge en matraces aforados de 100 ml. La titulación de ambas soluciones permite obtener el resultado de zinc por duplicado. En los casos que supuestamente hubo poco zinc en la muestra a analizar, se juntaron las dos soluciones, operación indicada en cada caso particular. La titulación del zinc se hace con ferrocianuro por el método ya descrito.

Esta valoración debe efectuarse siempre en las mismas condiciones, ya que precipita un ferrocianuro doble de zinc y potasio, cuya composición varía según la concentración de las sales amoniacales, acidez, temperatura, velocidad de agregado de reactivo, etc. El método entonces es bueno, si se trabaja en condiciones comparativas. Nitratos, agentes oxidantes en general y otros metales deben estar ausentes. Cuando se emplea difenilamina en presencia de cloruro de amonio y ácido clorhídrico deben reunirse las siguientes condiciones: temperatura 60° C, acidez 3 ml de ácido por cada

200 ml y velocidad de agregado lenta. El indicador interno actúa de la siguiente manera: a medida que precipita el ferrocianuro doble, eliminando el zinc del sistema, el potencial de oxidación va aumentando hasta el punto final, donde da un salto y hace desarrollar un cambio de color en el indicador redox.

Estimación de los errores analíticos del método de análisis de zinc (comunicación privada del Dr. R. Recoder):

a. Pesada	$\pm 0,0006$ g
b. Disgregación HCl-HNO ₃ (falta de solubilidad)	-0,0005 g
c. Evaporación H ₂ SO ₄	-0,0006 g
d. Lavado ppdo, PbSO ₄ , SiO ₂	-0,0001 g
e. Separación Fe-Mn (adsorción)	-0,00012 g
f. Valoración de Zn: 1- por no eliminar Cd	+0,0004 g
2) error solución patrón	$\pm 0,0003$ g
	<hr/>
Suma de errores positivos	+0,0013 g
Suma de errores negativos	-0,00222 g

En las blendas se pesa 2,5 g de muestra que se ataca con ácido y cuyo líquido se lleva a 250 ml. Para la valoración se toman 50 ml es decir la quinta parte de la pesada: 0,500 g. Luego para el dato final debe multiplicarse por 200.

$$e_+ = + 0,0013 \times 200 = + 0,26$$

$$e_- = - 0,00222 \times 200 = - 0,444$$

Según esto los errores máximo y mínimo por ciento son: + 0,3 y - 0,4 %, aproximadamente. Se observa que inciden más los errores por defecto que por exceso. Luego para los análisis efectuados sobre una misma muestra, pueden aceptarse como diferencias máximas en término medio $\pm 0,4\%$ o sea lo que equivale a una diferencia máxima del 0,8% entre los resultados.

b. Parte experimental

OXÍDO DE ZINC.

En todos los ensayos se pesaron 1,5 g de material, cuyo contenido en óxido de zinc se supone del 100%. Se hicieron dos series

de ensayos. En la primera el tiempo de ataque se mantuvo constante (10'), variando la temperatura de 500 a 800°C. En la segunda la temperatura se mantuvo constante (700°C), variando el tiempo de 5 a 30 minutos. (Gráficos 10 y 11). Para la titulación se usó una solución de ferrocianuro de potasio, de la cual cada ml corresponde a 5,03 g de zinc = 6,26 g de óxido de zinc. La corriente de cloro era igual en todos los casos menos uno: 230-270 burbujas por minuto (= 0,14-0,17 g por minuto). En el caso del ataque que duró 5' esa corriente fué elevada a 350 burbujas (=0,22 g) por minuto, para llegar a la relación estequiométrica.

Ejemplo de cálculo:

Temperatura: 500°C; tiempo: 10'; se toman 50 ml de los 250 a los que se lleva la solución para la titulación. Se gastaron 39,0 ml; $\frac{39,0 \times 6,26 \times 100 \times 5}{1,500} = 81,4\%$; esta es la cantidad que quedó en la navecilla sin atacar. Por consiguiente el óxido de zinc que pasó al estado soluble en estas condiciones es de 18,6%.

Tabla 12;

Ml de ferrocianuro	Temperatura °C	Tiempo min.	% de ZnO remanente.	% de ZnO extraído
39,0(50/250)	500	10	81,4	18,6
30,5 "	550	10	63,4	36,6
22,5	600	10	47,0	53,0
4,4	650	10	9,2	91,8
14,6(250/250)	700	10	6,1	93,9
3,2 "	800	10	1,3	98,7

Oxido de zinc

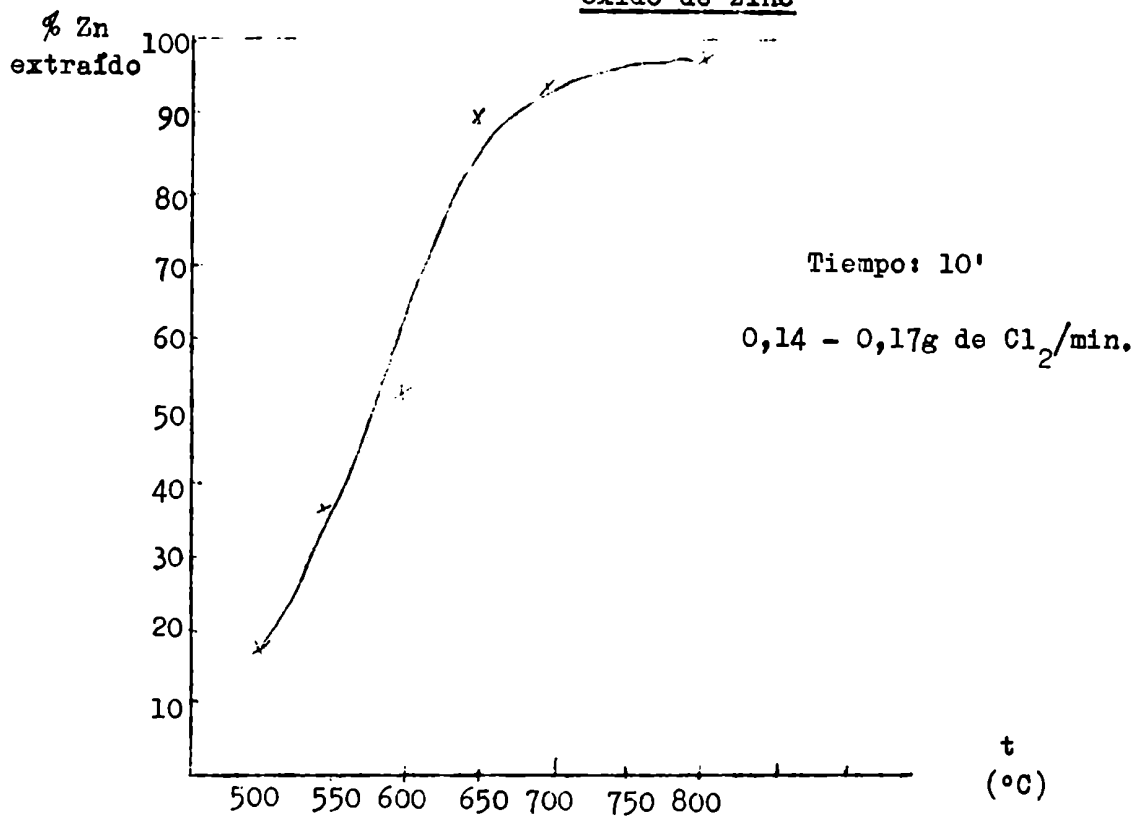


Gráfico 10.

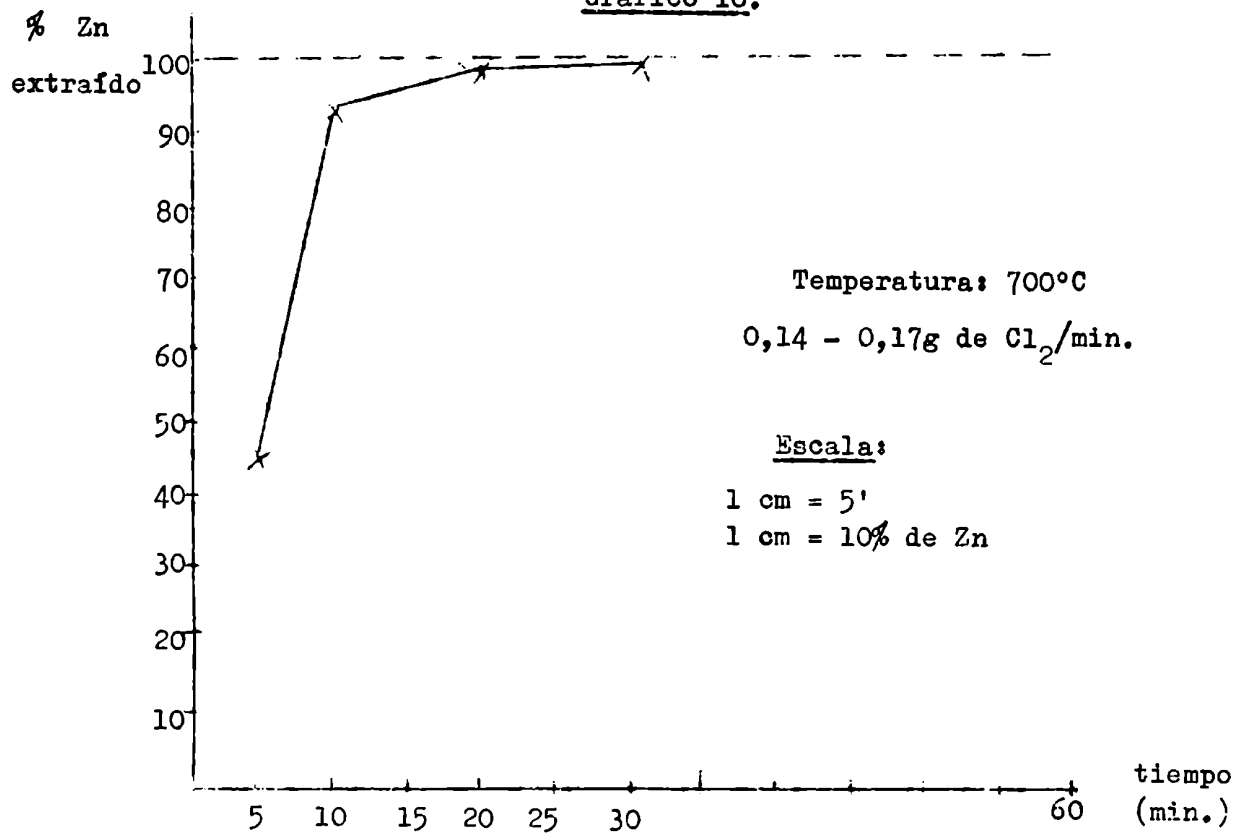


Gráfico 11.

Tabla 13.

ml de ferrocianuro	Temperatura °C	Tiempo min.	% de ZnO remanente	% de ZnO extraído
26,5 (50/250)	700	5	55,2	44,8
14,6 (250/250)	700	10	6,1	93,9
2,5 (250/250)	700	20	1,05	98,95
0,2 "	700	30	0,1	99,9

8. Blenda tostada.

En todos los ensayos se pesaron 2,5 g de material, con contenidos de zinc de 54,8%, de hierro de 8,7% y de manganeso de 3,1%. Estos porcentajes expresados en peso son:

$$54,8 \times 2500 = 1370 \text{ mg de Zn en } 2,5 \text{ g de blenda}$$

$$8,7 \times 2500 = 217,5 \text{ mg de Fe en } 2,5 \text{ g de blenda}$$

$$3,1 \times 2500 = 77,1 \text{ mg de Mn en } 2,5 \text{ g de blenda}$$

En la primera serie de ensayos el tiempo de ataque se mantuvo constante (15'), variando la temperatura de 400 a 800°C. En la segunda serie se mantuvo constante la temperatura (700°C), variando el tiempo de 5 a 30 minutos. La corriente de cloro fué igual que en el caso del óxido de zinc. Se usó la misma solución para la titulación del zinc que en el caso del óxido de zinc; para titular el hierro y el manganeso se usó una solución de permanganato de potasio n/10 sin factor. Cada ml de esta solución equivale a 5,584 mg de hierro o a $5,584 \times 0,2984 = 1,666$ mg de manganeso (0,2984 es un factor empírico aconsejado por el circular 26 del National Bureau of Standards). Para titular hierro y manganeso se toman 50 de 250 ml por eso el resultado se multiplica por 5; en el caso del zinc se tomó cantidad variable, según el tanto por ciento del zinc en la muestra remanente: 50 de 100 ml (el resultado se multiplica por 5×2): 100 ml (el resultado se multiplica por 5); en algunos casos - cuan-

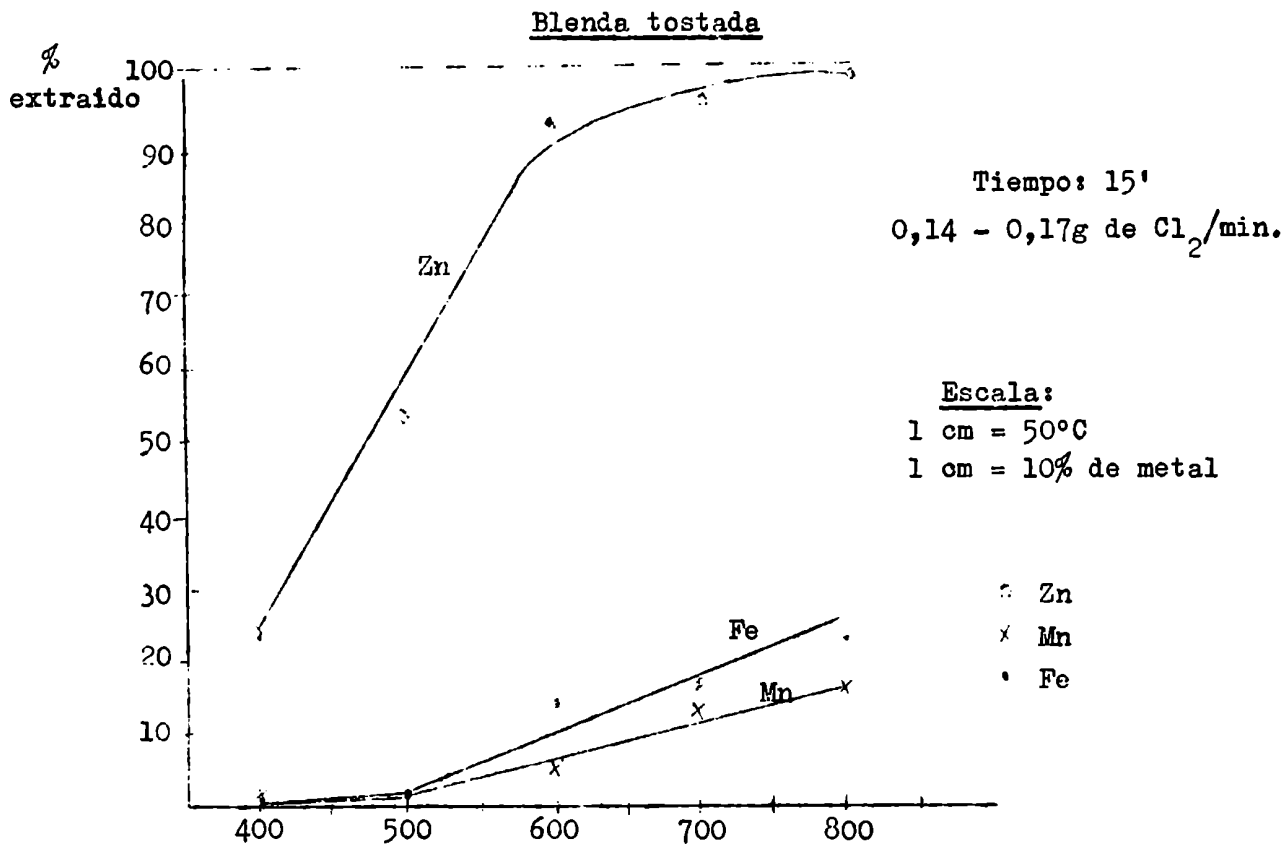


Gráfico 12.

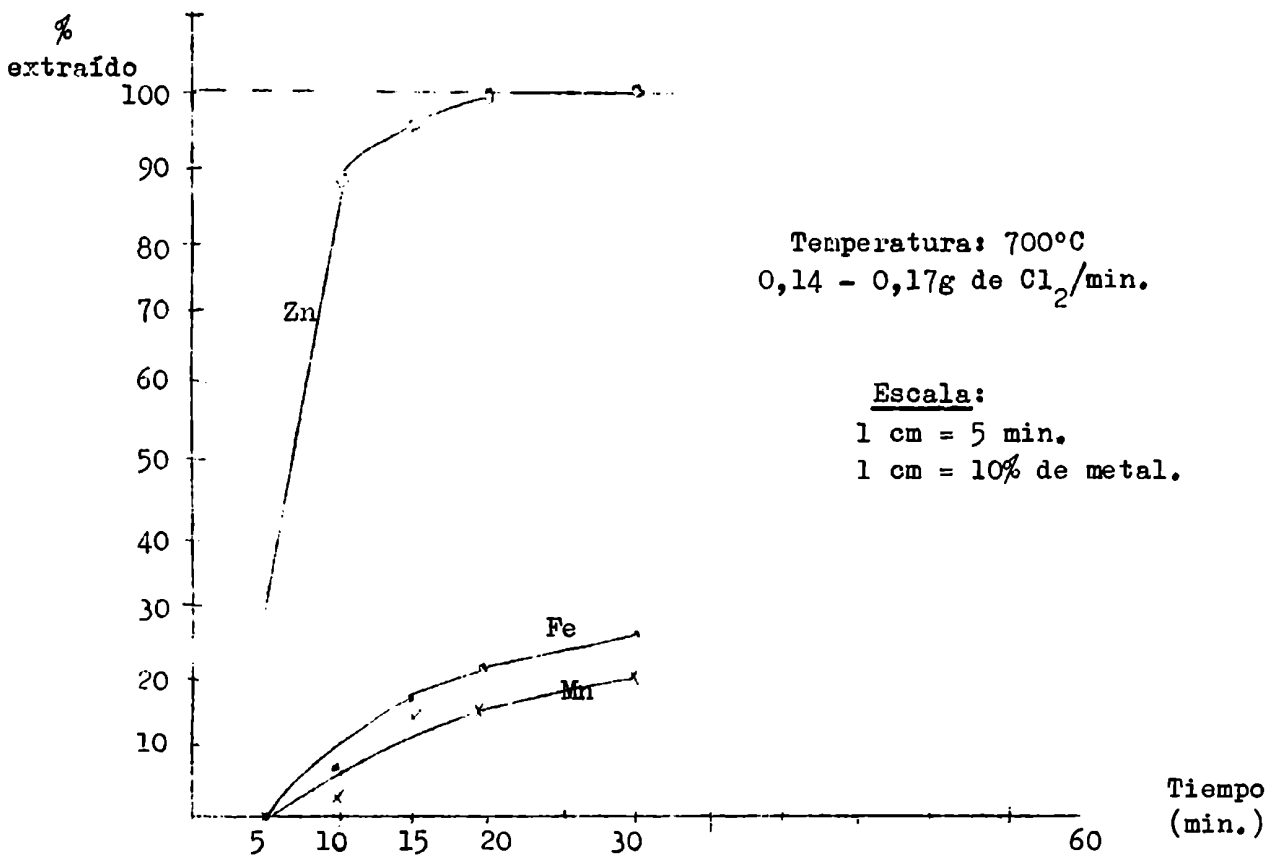


Gráfico 13.

do hubo muy poco zinc - se juntaron las dos soluciones, provenientes de las titulaciones del hierro y del manganeso, lo que equivale a tomar 100 de los 250 ml originales (el resultado se multiplica por 2,5).

Ejemplo de cálculo:

Temperatura: 400°C; tiempo: 15'; 50 ml tomados de los 250 ml originales para hierro y manganeso; 50 ml tomados de los 100 ml a los que se llevó la solución que contiene el zinc.

Fe: ml de permanganato: 7,8

$$\frac{5,584 \times 7,8 \times 5 \times 100}{217,5} = 100,9\%$$

No pasó nada a FeCl_3 soluble.

Mn: ml de permanganato: 9,2

$$\frac{1,666 \times 9,2 \times 5 \times 100}{77,1} = 99,5\%$$

Pasó a cloruro de manganeso soluble 0,5%

Zn: ml de ferrocianuro de potasio: 20,5

$$\frac{5,03 \times 20,5 \times 5 \times 2 \times 100}{1370} = 75,3\%$$

Pasó a cloruro de zinc soluble: 24,7%.

Primera serie de ensayos (tiempo constante :15'):

Tabla 14.

Temp. °C	Ml KMnO_4	% Fe extr.	Ml KMnO_4	% Mn extr.	Ml $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	% Zn extr.
400	7,8	0	9,2	0,5	20,5(50/100)	24,7
500	7,7	1,2	-	-	13,0 "	52,3
600	6,7	13,9	8,8	5,0	4,4(100/100)	91,9
700	6,5	16,6	8,0	13,6	2,6 "	95,3
300	6,0	23,0	7,8	15,7	1,7 " x2	98,4

Segunda serie de ensayos (temperatura constante:700°C):

Tabla 15.-

Tiempo min.	Ml KMnO_4	% Fe extr.	Ml KMnO_4	% Mn extr.	Ml $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	% Zn extr.
5	7,8	0	9,25	0,1	20,1(50/100)	26,2
10	7,2	7,6	9,0	2,8	11,7(100/100)	88,3
15	6,5	16,6	8,0	13,6	2,6 "	95,3
20	6,2	20,4	7,8	15,7	0,1 " x 2	99,9
30	5,8	25,6	7,4	20,1	- "	100,0

Ø Blenda .cruda.

En todos los ensayos se pesaron 2,5 g de material , con contenido de zinc de 49,1% de hierro de 7,8% y de manganeso de 3,6%.

Estos porcentajes expresados en peso son:

$$49,1 \times 2500 = 1227,5 \text{ mg de zin en } 2,5 \text{ g de blenda}$$

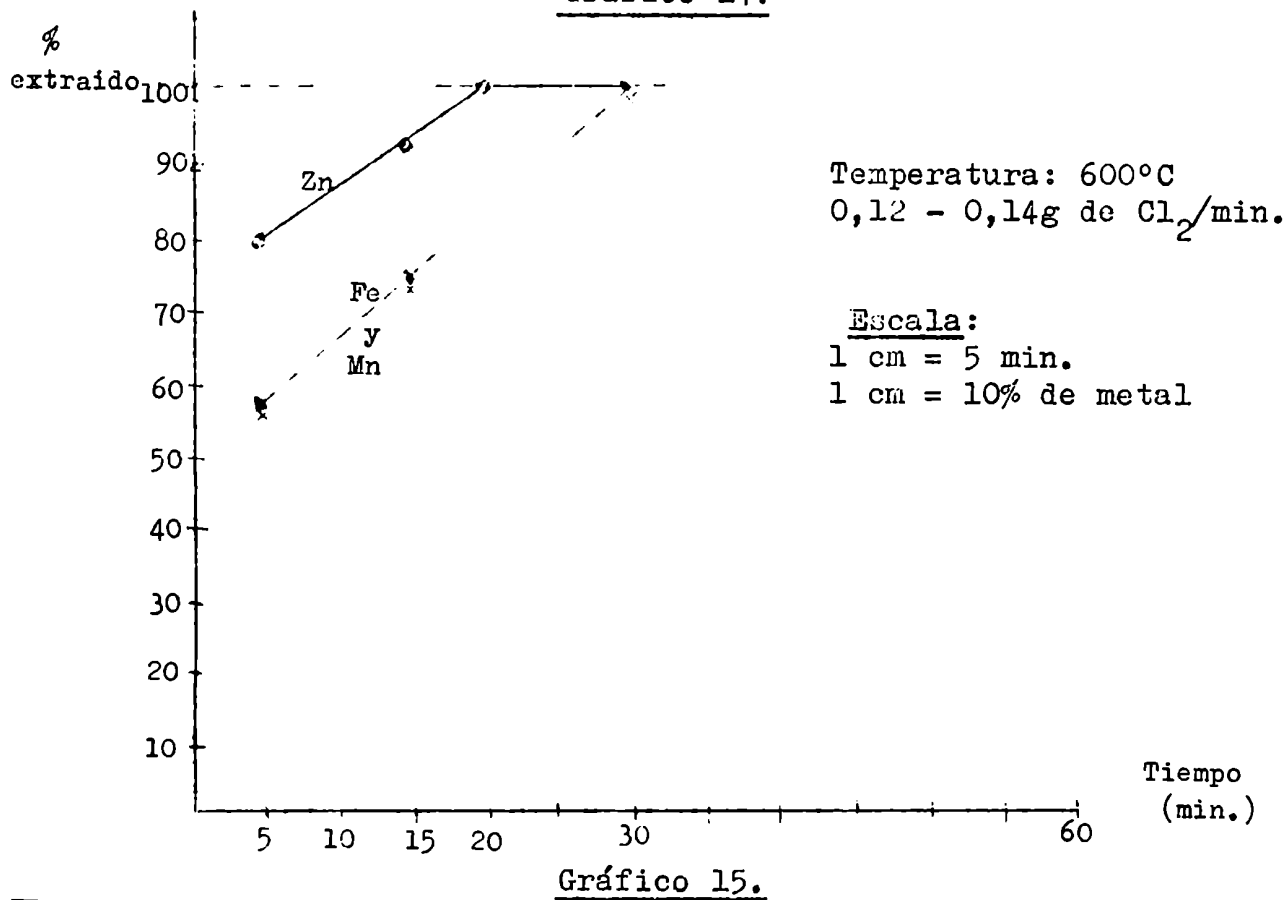
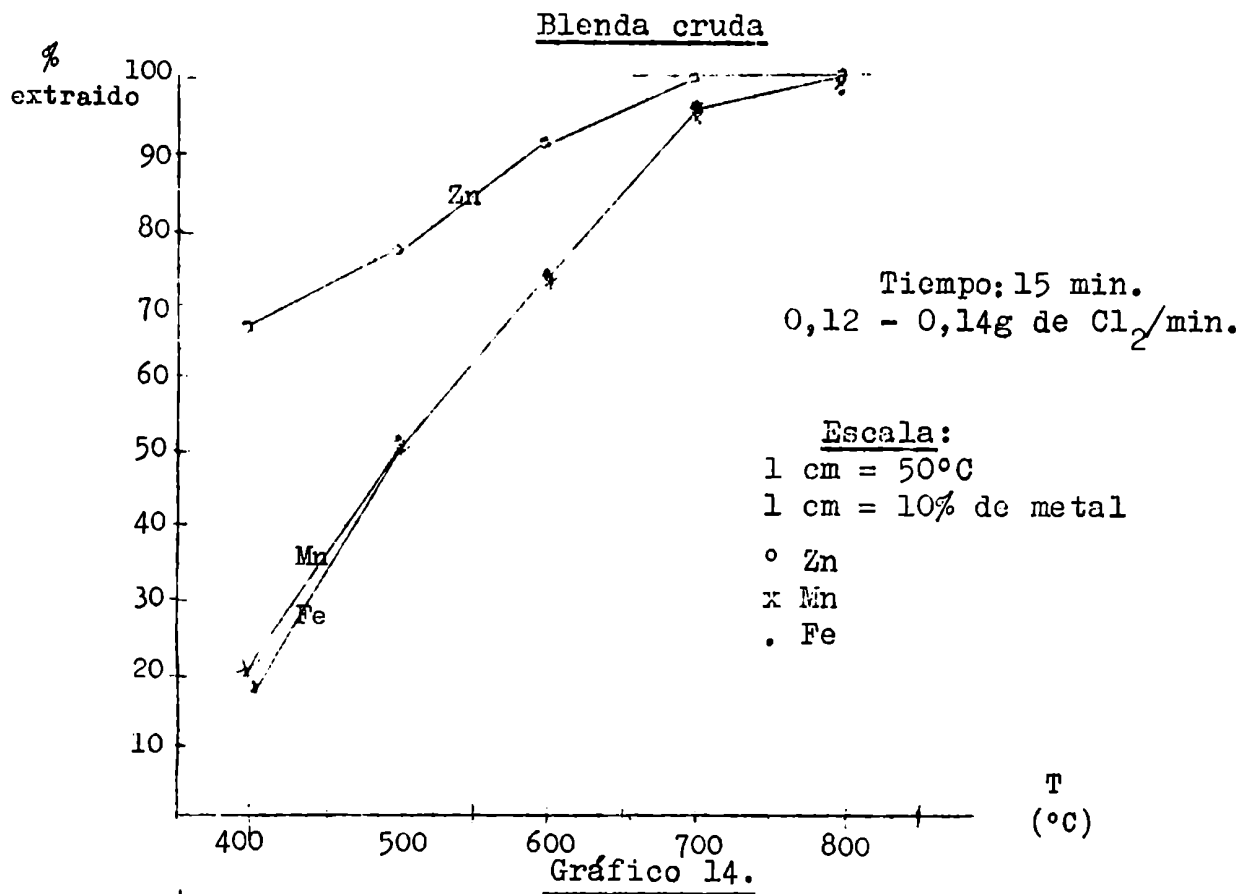
$$7,8 \times 2500 = 185 \text{ mg de hierro en } 2,5 \text{ g de blenda}$$

$$3,6 \times 2500 = 90 \text{ mg de manganeso en } 2,5 \text{ g de blenda}$$

En la primera serie de ensayos el tiempo de ataque se mantuvo constante (15'), variando la temperatura de 400 a 800°C. En la segunda serie se mantuvo constante la temperatura (600°C), variando el tiempo de 5 a 30'. Para las titulaciones de zinc, hierro y manganeso se usaron las mismas soluciones que en el caso de la blenda tostada, procediendo en general de la misma manera durante los análisis.

Ejemplo: de cálculo:

Temperatura: 500 C; tiempo: 15'; 50 ml tomados de los 250 originales para hierro y manganeso; los 100 ml totales tomados para la titulación de zinc.



Fe: ml de permanganato: 3,3

$$\frac{5,584 \times 3,3 \times 100 \times 5}{185} = 49,8\%$$

Pasó a cloruro férrico soluble 50,2%.

Mn: ml de permanganato: 5,6

$$\frac{1,666 \times 5,6 \times 5 \times 100}{90} = 51,8\%$$

Pasó a cloruro de manganeso soluble 48,2%

Zn: ml de ferrocianuro: 6,4

$$\frac{5,3 \times 6,4 \times 5 \times 100}{1227,5} = 13,1\%$$

Pasó a cloruro de zinc soluble 86,9%

Primera serie de ensayos (tiempo constante: 15'):

Tabla 16.

Temp. °C	Ml $KMnO_4$	% Fe extr.	Ml $KMnO_4$	% Mn extr.	Ml $K_4Fe(CN)_6$	%Zn extr.
400	5,4	18,5	8,6	20,4	16,0 (100/100)	67,2
500	3,3	50,2	5,6	48,2	6,4 "	86,9
600	1,7	74,4	3,0	73,3	4,0	91,8
700	0,2	97,0	0,4	96,3	- " x 2	100,0
800	0,2	98,6	0,2	99,1	- "	100,0

En los últimos ensayos (a 800°C y a 30' respectivamente) se tomaron 100 de los 250 ml para cada análisis, es decir dos veces la cantidad normal, para aumentar la exactitud en presencia de cantidades muy pequeñas de metales.

Segunda serie de ensayos (temperatura constante: 600°C):

Tabla 17

Tiempo min.	Ml $KMnO_4$	% Fe extr.	Ml $KMnO_4$	% Mn extr.	Ml $K_4Fe(CN)_6$	% Zn extr.
5	2,8	57,8	4,6	57,3	10,3 (100/100)	78,9
15	1,7	74,4	3,0	73,3	4,0 "	91,8
20	0,9	86,4	2,0	81,5	-- " x 2	100,0
30	0,1	99,3	0,2	99,1	-- "	100,0

δ. Barro Moore.

Se hicieron dos ensayos, pesando en cada caso 4 g de material. El contenido de zinc es de 28,7% y de hierro de 16%, lo que expresado en peso es:

$$28,7 \times 4000 = 1148 \text{ mg de zinc en 4 g de barro}$$

$$16,0 \times 4000 = 640 \text{ mg de hierro en 4 g de barro.}$$

El primer ensayo se hizo a 700°C y por 10'. Ml de permanganato gastados para titular hierro: 9,6; ml de ferrocianuro para titular zinc: 0.

$$\frac{5,584 \times 9,6 \times 5 \times 100}{640} = 41,9\%$$

Pasó a cloruro férrico soluble 58,1%

Pasó a cloruro de zinc soluble: 100%.

El segundo ensayo se hizo a 500°C y durante 15'. Ml de permanganato para titular hierro: 22,8; ml de ferrocianuro para titular zinc: 11,2.

$$\frac{5,584 \times 22,8 \times 5 \times 100}{640} = 98,8\%$$

Pasó a cloruro férrico soluble 1,2%.

$$\frac{5,03 \times 11,2 \times 5 \times 100}{1148} = 24,5\%$$

Pasó a cloruro de zinc soluble 75,5%.

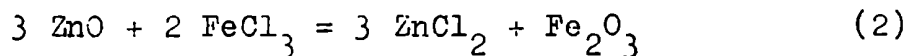
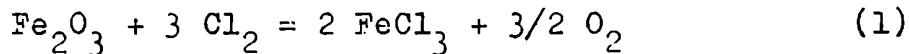
c. Discusión de los resultados.

El ataque con cloro pudo realizarse con éxito sobre los cuatro materiales propuestos. A mayores temperaturas y tiempos, respectivamente, correspondió una mayor extracción de cada uno de los metales. Pero esto no significa que la temperatura o tiempo óptimos sean necesariamente los más elevados ensayados. En el caso del óxido de zinc la extracción a 650°C es casi tan buena como a 800, y en un tiempo de 10' se obtiene un resultado muy cercano al que se llega en 30'. Por esto no vale la pena aumentar la temperatura encima de 800°C, y el tiempo encima de 10-15', ya que el pequeño aumento en el rendimiento de extracción no compensaría el me.

yor gasto.

En el caso de la blenda tostada ocurre aproximadamente lo mismo. Pero en este caso no conviene aumentar la temperatura y tiempo anteriores no solo por razones económicas, sino también porque a más alta temperatura o tiempo más largo la extracción del zinc apenas mejora, pero la del hierro y manganeso aumenta apreciablemente, que es lo que justamente se quiere evitar. Pero en las condiciones óptimas puede extraerse más del 90% del zinc y menos del 10% de hierro y manganeso. Esto quiere decir que la relación original Zn/Fe ($54,8/8,7 = 6,3$) se aumentó a más de 40, extrayendo gran parte del zinc.

En el caso de la blenda cruda en cambio la cloración es menos selectiva, y ya a más bajas temperaturas se extrae mucho hierro y manganeso. Una posible explicación a este diferente comportamiento es que en la blenda tostada los metales están al estado de óxidos, y ocurrirían las siguientes reacciones:



ya que el cloruro férrico tiene una acción clorante aún más fuerte que el mismo cloro. Por esta razón, mientras haya bastante óxido de zinc, ocurre la reacción (2), no permitiendo que se transforme mucho óxido a cloruro. En cambio en la blenda cruda, donde los metales están al estado de sulfuros, la reacción ocurre casi por igual con los sulfuros de zinc, hierro y manganeso, no produciéndose la transformación (2).

En la blenda cruda el hierro y manganeso se extraen idénticamente en todos los casos; en la tostada en cambio en hierro se extrae algo más que el manganeso. En el barro Moore la extracción es muy buena a 500°C y 15', porque al lado de muy poco hierro se obtiene gran parte del zinc al estado soluble. Como en este caso la cantidad relativa de hierro con respecto al zinc es mucho mayor que en el caso de las blendas, la relación Zn/Fe aumenta en mayor proporción que en aquéllas.

Variaciones de la relación Zn/Fe en los ensayos efectuados:

Tabla 18.

Blenda tostada			Blenda cruda		
Original		6,30			6,28
15'	400°	-			235,6
	500°	284,0			10,9
	600°	41,7			7,8
	700°	36,1			6,5
	800°	26,9			6,4
700°	5'	-	600°	5'	8,37
	10'	73,2		10'	-
	20'	30,9		20'	7,29
	30'	24,6		30'	6,34

En el barro Moore la relación original es de 1,79; en el ensayo a 700°C y 10' esta relación aumenta a 4,28; en el ensayo a 500°C y 15' a 112,8.

Naturalmente no es suficiente obtener una relación alta, porque al mismo tiempo la extracción de zinc tiene que ser también alta para que el resultado sea aceptable. Por esto el ensayo a 600°C es mejor que el de 500°C para la blenda tostada, porque aunque la relación Zn/Fe es muy superior (284 y 41,7 respectivamente), en el segundo caso, el tanto por ciento del zinc extraído es mucho menor (52,3 y 91,9% respectivamente).

En el barro Moore para obtener un resultado mejor, conviene más aumentar el tiempo de ataque que la temperatura. A mayor temperatura se extrae todo el zinc, pero también mucho hierro, a menor temperatura y durante más tiempo sólo muy poco hierro pasa al estado soluble, pero gran parte de zinc lo hace, mejorando enormemente la relación Zn/Fe, muy alta en la sustancia original, por la gran cantidad de hierro presente.

Completando el trabajo de tesis anterior es propósito del autor proseguir las investigaciones del ataque combinado de cloro y oxígeno, como trabajo de carácter privado. En este caso el azufre de la blenda cruda se recupera como anhídrido sulfuroso en lugar del cloruro, y puede utilizarse mejor para la fabricación del ácido sulfúrico, contribuyendo al mejoramiento económico del método.

IV. CONCLUSIONES

- 1.- El cloro ataca bien los materiales de zinc.
- 2.- Cuidando las condiciones de temperatura y tiempo, hay buena selectividad.
- 3.- La cloración es mucho más selectiva en la blenda tostada, donde puede extraerse más del 90% del zinc y al mismo tiempo menos del 10% del hierro y del manganeso, aumentando la relación en pesos original Zn/Fe de 6,3 a más de 40.
- 4.- En la blenda cruda la selectividad es mucho menor, aun a temperaturas menores se extrae mucho hierro y manganeso, pero a alta temperatura o con tiempo de ataque más largo puede hacerse una cloración completa de todos los metales de la blenda.
- 5.- En ambos casos el método puede ser base de un ataque industrial de minerales de zinc, quizás como ataque selectivo si se hiciera con blenda tostada y ataque completo en el caso de la blenda cruda. Ventajas del método podrían ser el corto tiempo de ataque y la pequeña cantidad de cloro necesaria, pero el problema sería el trabajar con una sustancia tan tóxica y corrosiva como el cloro.
- 6.- En el barro Moore, a pesar que la relación Zn/Fe es mucho menor por la gran cantidad de hierro presente, se puede obtener también una separación bastante buena, lo que podría servir para la recuperación industrial del zinc.

V. BIBLIOGRAFIA

- L. Gmélín-Kraut: Handbuch der anorganischen Chemie (Heidelberg, 1875)
- L. Gmélín-Meyer: Handbuch der anorganischen Chemie (Leipzig, 1933)
- F. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie (Berlin, 1940)
- Edmond Fremy: Encyclopédie chimique (Paris, 1882-89)
- Frémy-Pelouze: Traité de chimie générale, industrielle et agricole.
- Paul Pascal: Traité de chimie minérale (1932)
- Henri Moissan: Traité de chimie minérale (Paris, 1904)
- Icilio Guareschi: Nuova enciclopedia di chimica (Torino, 1906-27)
- J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry
- Perry: Chemical Engineers' Handbook (1950)
- Henglein: Grundriss der chemischen Technik (Karlsruhe, 1949)
- Donald Liddel: Handbook of Non-ferrous Metallurgy (McGraw Hills, New York, 1945)
- Victorio Angelelli: Recursos minerales de la República Argentina (Buenos Aires, 1950)
- Critical Tables (1927)
- O. Hougen-K.M. Watson: Chemical Process Principles (J. Wiley, New York, 1947)
- W. Lange: Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde (Springer Verlag - Berlin, 1949)
- Ch. Awetissjan: Grundlagen der Metallurgie (deutsche Übersetzung; Verlag Knapp, Halle, 1951)
- K. Kelley: Contributions to the data on theoretical metallurgy (McGraw Hills, New York, 1943)
- D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer Verlag, Berlin, 1949)
- Kolthoff-Sandell: Química Analítica Cuantitativa (Buenos Aires, 1952)
- Scott: Standard Methods of Analysis (Furman, 1948)
- Yearbook of the American Bureau of Metal Statistics (New York, 1954)

Statistical Yearbook (Lake Success, 1949)

Chemical Abstracts

Latimer: J. An. Chem. Soc.

Kelley: The entropies of inorganic substances Bull. Bureau of
Mines.

Nicolás

Geekary

M. J. Margherita